



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**Desarrollo de materiales supramoleculares basados en bloques  
de construcción de benzo[c][1,2,3]tiadiazol**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA DE ALIMENTOS

P R E S E N T A:

ERIKA GUADALUPE GODÍNEZ CONTRERAS



Ciudad Universitaria, CD. MX., 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

<b>Presidente:</b>	M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
<b>Vocal:</b>	Dra. Martha Menes Arzate
<b>Secretario:</b>	Dr. Rafael Omar Arcos Ramos
<b>Primer Suplente:</b>	Dra. Cristina del Carmen Jiménez Curiel
<b>Segundo Suplente:</b>	M. en C. Adrian Vázquez Sánchez

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Nanopelículas del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Rafael Omar Arcos Ramos y la asesoría técnica de la M. en C. Rosalba Montserrat Miranda Olvera.

---

Asesor

**Dr. Rafael Omar Arcos Ramos**

---

Asesor técnico

**M. en C. Rosalba Montserrat  
Miranda Olvera**

---

Sustentante

**Erika Guadalupe Godínez Contreras**

## AGRADECIMIENTOS

Al proyecto DGAPA-PAPIIT: 1N-206018

# DESARROLLO DE MATERIALES SUPRAMOLECULARES BASADOS EN BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN DE BENZO[c][1,2,3]TIADIAZOL

Índice de contenido	Página
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Química supramolecular e ingeniería de cristales aplicada a ciencia de materiales.	4
2.2. Semiconductores orgánicos sólidos.	5
2.2.1. Polímeros semiconductores.	8
2.2.2. Semiconductores orgánicos sólidos (moléculas pequeñas).	10
2.2.3. Moléculas donadoras.	13
2.2.3.1. Colorantes	14
2.2.3.2. Acenos fusionados	16
2.2.3.3. Oligotiofenos	16
2.2.3.4. Derivados de trifenilamina	17
2.2.4. Moléculas aceptoras.	17
2.2.4.1. Derivados de fullerenos	19
2.2.4.2. Perilendiimidias	19
2.2.4.3. Moléculas ambipolares	20
2.3. Derivados de BTD.	21
3. Objetivo del proyecto.	24
3.1. Objetivos particulares	24
4. Justificación, diseño y propuesta de síntesis.	25
4.1. Justificación	25
4.2. Diseño y propuesta de síntesis	26
4.2.1. Reacción de Suzuki	28
4.2.2. Reacción de Sonogashira	29

5. Resultados y discusión.	30
5.1. Síntesis y caracterización	30
5.2. Caracterización foto-física	45
6. Conclusiones.	55
7. Perspectivas	56
8. Referencias	57
9. Anexo I. Parte experimental	63
9.1. Instrumentos y reactivos	63
9.2. Parte experimental	64
9.2.1. Síntesis de 4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (3)	64
9.2.2. Síntesis de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diil)bis(N,N-dimetilanilina) (5b)	65
9.2.2.1. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,3]tiadiazol-4-Il)-N,N-dimetilanilina (5a)	66
9.2.3. Síntesis de 4,7-bis(dibenzo[b,d]furan-4-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (7)	66
9.2.4. Síntesis de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diilbis(etine-2,1-diil))dianilina (9)	68
10. Anexo II. Espectroscopia de los compuestos sintetizados ( <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C, RMN, SXRD, HRMS).	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pie de figura	Página
1	Interacciones de enlaces de hidrógeno presentes en materiales supramoleculares.	4
2	Efecto fotovoltaico en una celda solar orgánica.	6
3	Diagrama de orbitales HOMO-LUMO.	7
4	Moléculas donadoras.	13
5	Absorción de diferentes BODIPYs dependiendo sus sustituyentes.	15
6	Moléculas aceptoras.	18
7	Ejemplos representativos de moléculas donadoras y aceptoras.	21
8	Estructura básica de los derivados de BTB y numeración de sus átomos.	23
9	Empaquetamiento de 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,3-tiadiazol.	26
10	Espectro de FTIR-ATR compuesto 3.	31
11	Espectro de RMN $^1\text{H}$ [500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 3.	32
12	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ [125.77 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 3.	33
13	Espectro de RMN $^1\text{H}$ [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 5a.	34
14	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 5a.	35
15	Espectro de FTIR-ATR compuesto 5b.	36
16	Espectro de RMN $^1\text{H}$ [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 5b.	37
17	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 5b.	38
18	Espectro de FTIR-ATR compuesto 7.	39
19	Espectro de RMN $^1\text{H}$ [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 7.	40
20	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 7.	41
21	Espectro de FTIR-ATR compuesto 9.	42
22	Espectro de RMN $^1\text{H}$ [500 MHz, acetona- $\text{d}_6$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 9.	43
23	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ [125.77 MHz, acetona- $\text{d}_6$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 9.	44
24	Cambio en coloración de los derivados de BTB.	45
25	Perfil de absorción de 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,3-tiadiazole (1) ( $\text{CHCl}_3$ ).	47
26	Perfil de absorción de 4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (3) ( $\text{CHCl}_3$ ).	48

27	Perfil de absorción de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diil)bis(N,N-dimetilanilina) (5b) (CHCl <sub>3</sub> ).	49
28	Perfil de absorción de 4,7-bis(dibenzo[b,d]furan-4-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (7) (CHCl <sub>3</sub> ).	50
29	Perfil de absorción de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diilbis(etine-2,1-diil))dianiline (9) (CHCl <sub>3</sub> ).	51

---

## ÍNDICE DE ESQUEMAS Y TABLAS

Esquema/Tabla	Pie de Esquema/Tabla	Página
Tabla 1	Valores de banda prohibida para distintos tipos de materiales.	6
Tabla 2	Ejemplos de polímeros conductores.	9
Tabla 3	Ejemplos de semiconductores orgánicos sólidos.	11
Tabla 4	Propiedades foto-físicas de los compuesto sintetizados.	52
Esquema 1	Propuesta de síntesis de derivados de BTB (3, 5, 7, 9).	28
Esquema 2	Síntesis de 4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (3).	30
Esquema 3	Síntesis de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diil)bis(N,Ndimetilanilina) (5b).	33
Esquema 4	Síntesis de 4,7-bis(dibenzo[b,d]furan-4-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (7).	38
Esquema 5	Síntesis de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diilbis(etine-2,1-diil))dianilina (9).	41

---



## GLOSARIO

- **Band-gap:** Es la diferencia de energía entre el orbital molecular ocupado de más alta energía y el orbital molecular desocupado de más baja energía.
- **Coefficiente de extinción molar:** Medida de la cantidad de luz absorbida por una molécula en disolución.
- **Efecto batocrómico:** Fenómeno que se da cuando la longitud de onda de absorción de una sustancia se desplaza hacia longitudes de onda mayores (hacia el rojo) por efecto del disolvente o a causa de sus sustituyentes.
- **Efecto fotovoltaico:** Fenómeno físico que consiste en la conversión de luz solar en energía eléctrica capaz de impulsar los electrones despididos del material semiconductor a través de un circuito exterior.
- **Efecto hipsocrómico:** Fenómeno que se da cuando la longitud de onda de absorción de una sustancia se desplaza hacia longitudes de onda menores (hacia el azul) por efecto del disolvente o a causa de sus sustituyentes.
- **Excitón:** Se trata de una cuasipartícula formada por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulombiana. Se da únicamente en semiconductores y aislantes.
- **Fluorescencia:** Fenómeno de luminiscencia que se da cuando un fotón excita un átomo o molécula para que esta pase a un estado excitado y al regresar a su estado basal emita en forma de fotones.
- **HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital):** Nombre que se le da al orbital ocupado de más alta energía.
- **LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital):** Hace referencia al orbital molecular desocupado de más baja energía.
- **Óptica no lineal:** Rama de la óptica. Describe el comportamiento de las interacciones material-luz donde el principio de superposición no se puede aplicar.
- **Rendimiento cuántico:** Relación entre el número de moléculas que emiten fluorescencia respecto al número total de moléculas excitadas.



# DISEÑO DE MATERIALES SUPRAMOLECULARES BASADOS EN BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN DE BENZO[c]-1,2,3-TIADIAZOL

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, diversos dispositivos electrónicos se encuentran constituidos por componentes orgánicos debido a que resultan más baratos, durables, flexibles, ópticamente transparentes, y con consumos de energía bajos en comparación con sus contrapartes inorgánicas.<sup>1</sup> Debido a lo anterior y a la posibilidad de disminuir el tamaño de diversos componentes, durante la última década se han explorado y desarrollado diversos materiales avanzados para aplicaciones optoelectrónicas, entre los que podemos encontrar: puntos cuánticos,<sup>2</sup> moléculas orgánicas,<sup>3</sup> nanotubos de carbono,<sup>4</sup> nanocables,<sup>5</sup> y moléculas pequeñas o átomos aislados.<sup>6-10</sup>

Particularmente, diversas moléculas orgánicas pequeñas han mostrado eficiencias de foto-conversión equivalentes a las mostradas por diversos polímeros en dispositivos monocapa.<sup>11-13</sup> En este contexto, el desarrollo de moléculas pequeñas con arquitecturas moleculares donador-aceptor (D-A) como unidades de repetición de materiales poliméricos o sistemas aislados, han probado disminuir de forma eficiente los valores de *band-gap* en materiales semiconductores.<sup>14</sup> El diseño de unidades funcionales de bajo peso molecular se basa en la combinación de fragmentos electro-donadores [tiofeno, benzoditiofeno (BDT), ditienosilol (DTS), indacenoditiofeno (IDT), silafluoreno (SFL), fluoreno (FL), carbazol (CZ), entre otros], con fragmentos electro-aceptores [benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (BTD), dicetopirrolpirrol (DPP)], a través de sistemas  $\pi$ -conjugados.<sup>15-17</sup>

De forma general, los materiales orgánicos presentan interacciones de Van der Waals que resultan en anchos de banda (brechas energéticas) electrónicos más estrechos, así como entre interacciones fuertes entre los portadores de carga y la red, además de una alta susceptibilidad a la formación de defectos, y una fuerte dependencia a procesos que tienen lugar en la interfase con dieléctricos. Por lo mismo, las propiedades de conducción de estos materiales abarcan el intervalo de

aislantes a superconductores, siendo la gran mayoría de ellos de carácter semiconductor. Dentro de este contexto, los derivados de BTB han recibido una gran atención no sólo por su actividad biológica relevante; ya que estos compuestos presentan propiedades foto-físicas de gran interés, actúan como grupos electroaceptores,<sup>18</sup> presentan perfiles extensos de absorción y emisión, cuentan con amplios desplazamientos de Stokes, sus rendimientos cuánticos de fluorescencia son elevados y muestran una respuesta luminiscente de gran intensidad.<sup>19</sup> La posibilidad de controlar estas propiedades mediante la funcionalización racional de su estructura molecular básica, ha permitido a estos derivados ser aplicados como marcadores fluorescentes para imagen celular,<sup>20</sup> colorantes para absorción de dos fotones,<sup>21</sup> bloques de construcción de redes orgánicas covalentes y redes metal-orgánicas,<sup>22-23</sup> y como semiconductores orgánicos sólidos.<sup>24</sup>

Con el objetivo de manipular el auto-ensamble de moléculas orgánicas, para de esta manera manipular las propiedades foto-físicas de materiales moleculares en fases de materia condensada, es necesario comprender la estructura molecular y las posibles interacciones intra- e intermoleculares causantes de su organización en estado sólido (monocristales, policristales, sólidos amorfos, películas delgadas). Por lo anterior, en el presente trabajo se describe el diseño, síntesis y caracterización de materiales semiconductores orgánicos utilizando derivados de BTB como bloques de construcción. El diseño consistió en el desarrollo de bloques de construcción del tipo D-A-D utilizando derivados de benzo[*c*][1,2,3]tiadiazol, los cuales a partir de uniones covalentes y supramoleculares se podrían auto-ensamblar en materiales semiconductores orgánicos. La síntesis de los derivados de BTB se llevó a cabo mediante reacciones de acoplamiento tipo Suzuki y Sonogashira. La caracterización de los mismos se realizó mediante RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (1D y 2D) en solución, espectrometría de masas de alta resolución y espectroscopia infrarroja.

## **2. ANTECEDENTES. MATERIALES SUPRAMOLECULARES.**

A través del desarrollo de la química supramolecular se ha demostrado que es posible auto-ensamblar sistemas moleculares pequeños con estructuras bien definidas mediante el uso de interacciones no-covalentes (enlace de hidrógeno, enlace de halógeno, enlaces de coordinación, entre otras); esto ha permitido desarrollar agregados moleculares de compuestos orgánicos con aplicaciones en diferentes ramas de la ciencia de materiales.

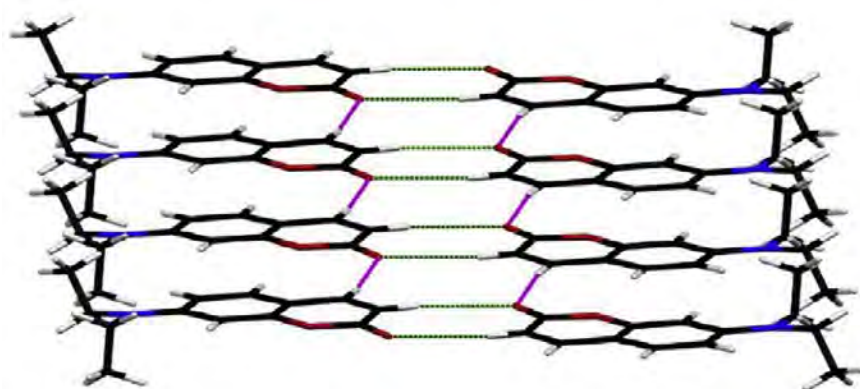
El avance en el desarrollo de nuevos materiales ha tenido un gran impacto en nuestra vida. En este sentido, los polímeros convencionales, compuestos principalmente por cadenas moleculares largas, fueron los primeros en ser utilizados en tecnologías e industrias debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas. Sin embargo, dichos materiales se encuentran unidos por enlaces covalentes, lo que genera ciertas desventajas, como el que no sean reciclables así como cambios indeseables de las propiedades de los materiales cuando se encuentran bajo la presencia de estímulos externos. Por otro lado, existen materiales dinámicos donde sus componentes se encuentran enlazados a través de conexiones reversibles no-covalentes, conocidos como materiales supramoleculares; por lo tanto, poseen ventajas como la de ser reciclables y con gran capacidad de respuesta a estímulos externos. Por lo anterior, las interacciones no covalentes reversibles permiten el desarrollo de materiales supramoleculares sensibles a los estímulos a nivel fundamental.<sup>25</sup>

Los materiales poliméricos presentan ciertas desventajas cuando se exponen de forma prolongada a condiciones ambientales; particularmente, sufren degradación estructural de consideración por abrasión, impacto, estrés mecánico y térmico. Para contrarrestar lo anterior, se han desarrollado materiales supramoleculares capaces de repararse a sí mismos cuando se dañan, lo que puede mejorar significativamente su durabilidad y tiempo de vida útil y, en consecuencia, reducir la demanda de recursos y limitar el impacto ambiental. El auto-ensamble supramolecular constituye una estrategia de atractiva para el diseño de dichos materiales auto-reparables.<sup>26</sup>

La extensión de los conceptos y las características de la química supramolecular ha abierto nuevas perspectivas en la ciencia de los materiales, ya que define un campo basado en la implementación explícita de interacciones intermoleculares y procesos de reconocimiento para controlar la agregación, organización y propiedades de los conjuntos supramoleculares a medida que surgen de sus componentes a través de la auto-ensamble. Dicho fenómeno es espontáneo pero dirigido, siendo de gran interés para el diseño supramolecular, la síntesis y la ingeniería de materiales innovadores que presentan propiedades novedosas.<sup>27</sup>

## 2.1. Química supramolecular e ingeniería de cristales aplicada a ciencia de materiales.

La química supramolecular es un área de la química relativamente nueva, diversos autores la describen como *“la química más allá de la molécula”*, ya que ésta consiste en el estudio de moléculas o iones unidos por interacciones no covalentes; entre estas interacciones encontramos: interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno (Figura 1), enlaces de halógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , interacciones de dispersión y efectos hidrofóbicos o solvofóbicos.<sup>28-29</sup>



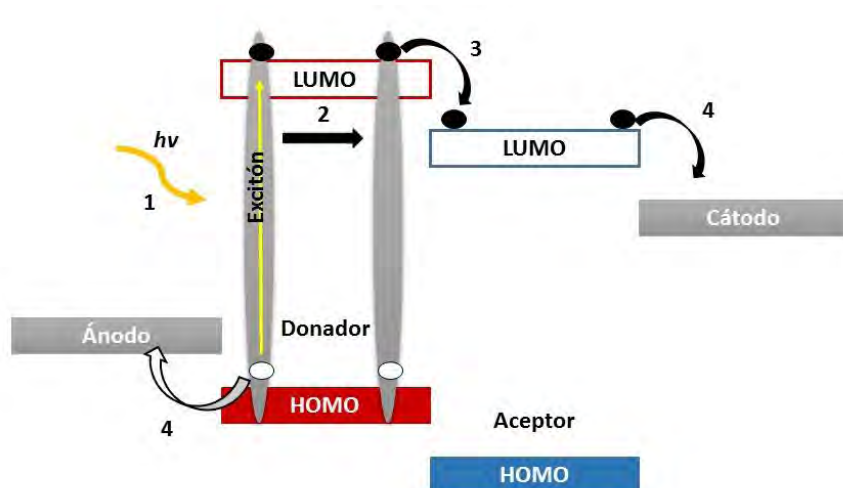
**Figura 1.** *Interacciones de enlaces de hidrógeno presentes en materiales supramoleculares.*

La química supramolecular se basa en procesos de auto-ensamble y reconocimiento molecular, lo que ha permitido la construcción de estructuras de gran complejidad con relevancia en el área de la biología y en el área de ciencia de materiales. En este mismo contexto, la ingeniería de cristales procede de la química supramolecular, y se encarga del estudio y comprensión de las interacciones no-covalentes dentro de sólidos cristalinos para su posterior aplicación en el diseño racional de nuevos materiales sólidos.<sup>28</sup> Su principal objetivo es el control y predicción de la organización supramolecular de unidades de construcción previamente diseñadas, esto con la finalidad de modificar las propiedades físicas y químicas de los materiales desarrollados.<sup>30-31</sup>

El desarrollo de la química supramolecular y la ingeniería de cristales ha permitido que éstas sean aplicadas dentro de la ciencia de materiales, para la obtención de materiales con propiedades únicas para llevar a cabo funciones específicas,<sup>32</sup> ya que estas dependerán del arreglo geométrico de los componentes moleculares, y que a su vez se puedan modular dependiendo del conjunto de interacciones no covalentes de corto y largo alcance.

## **2.2. Semiconductores orgánicos sólidos.**

La conducción electrónica es un fenómeno físico que surge cuando un fotón incide en una unidad orgánica generando un par electrón/hueco (excitón) el cual podrá difundirse de forma aleatoria en cualquier dirección. Sin embargo, al encontrarse en contacto directo dos diferentes materiales orgánicos con diferentes orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO), será posible disociar al par electrón/hueco generando un electrón y un hueco libres; para que lo anterior suceda se requiere que uno de los materiales posea un potencial de ionización (donador) y el otro tenga una gran afinidad electrónica (aceptor) (Figura 2).<sup>33</sup>



**Figura 2.** Efecto fotovoltaico en una celda solar orgánica. 1) Fotoexcitación del donante para generar un excitón (par de electrón/hueco). 2) Difusión del excitón a la interfaz donador-aceptor (D-A). 3) Disociación de excitones unidos en la interfaz D-A para formar un par de electrón/hueco 4) Transporte y recolección del portador de carga libre en los electrodos.

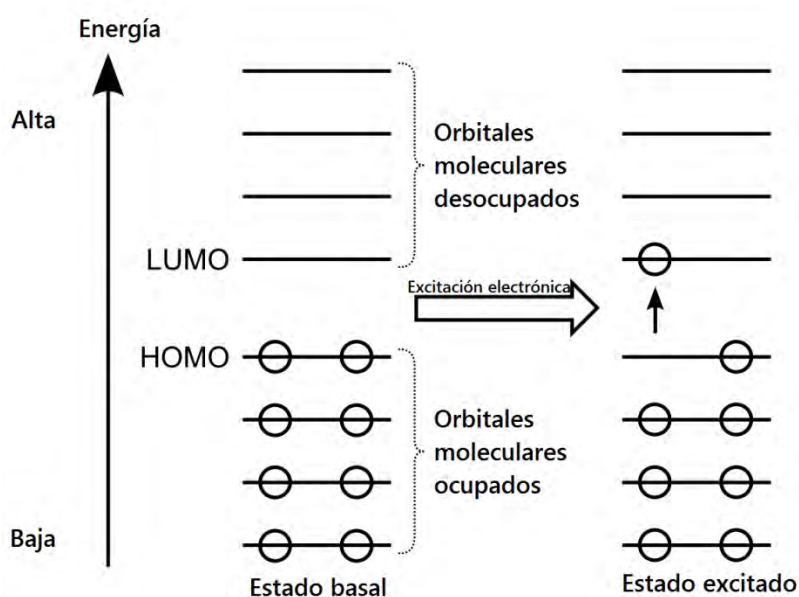
Con base en la teoría de bandas, un material en estado sólido se caracteriza por ordenar sus estados electrónicos en bandas de energía, creando así una brecha energética entre la banda totalmente poblada de electrones (banda de valencia) y la banda totalmente des poblada de electrones (banda de conducción). Con respecto a la diferencia de energía entre las banda de valencia y banda de conducción, esta energía será grande cuanto más aislante sea un material y más pequeña cuanto más carácter conductor tenga (Tabla 1).

Material	Brecha energética (eV)
Conductor	< 1.0
Semiconductor	1.0 - 3.0
Aislante	> 3.0

**Tabla 1.** Valores de banda prohibida para distintos tipos de materiales



Particularmente, en materiales semiconductores orgánicos en estado sólido, los electrones ubicados en la banda de valencia se pueden promover a su correspondiente banda de conducción, produciendo de esta manera un par de transportadores de cargas electrón-hueco, los cuales pueden ser recolectados por electrodos metálicos. La función trabajo de electrodos metálicos, y los valores de energía orbital-frontera de semiconductores moleculares son requisitos básicos para el transporte eficiente y recolección de cargas; mientras que el nivel HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) representa el carácter donador de electrones de un sistema orgánico), su homólogo aceptor se encuentra incorporado dentro del nivel LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), ambos representados en la Figura 3.<sup>34</sup>



**Figura 3.** Diagrama de orbitales HOMO-LUMO

En estados fundamentales, el nivel LUMO de una molécula se encuentra desocupado, al momento de proveer la energía necesaria para excitar un electrón en un orbital HOMO, éste se puede promover a un orbital LUMO vacío. Por lo anterior la conductividad de un semiconductor orgánico dependerá de la facilidad

con la que un electrón pueda pasar del orbital HOMO al orbital LUMO. A la diferencia de energía entre ambos orbitales se le conoce como energía de banda prohibida o band gap, esta se define como la energía mínima necesaria en los fotones para generar el efecto fotovoltaico en un material.

En las últimas décadas, se han investigado materiales *push-pull* con arquitecturas donador- $\pi$ -aceptor, conformados por un grupo donador de densidad electrónica unido a un grupo aceptor deficiente en electrones mediante un espaciador  $\pi$ -conjugado, en los cuales el acoplamiento electrónico para el par electrón-hueco resulta de la mezcla de los orbitales frontera de dos moléculas donador/aceptor más cercanas con los orbitales de la molécula aceptor/donador, lo que facilita el transporte de carga a través de dicho material.<sup>35</sup>

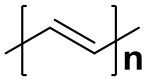
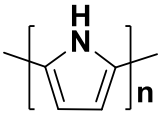
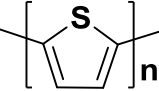
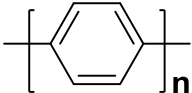
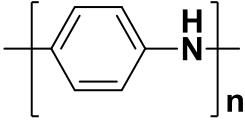
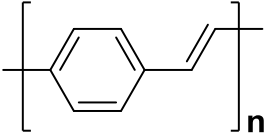
El nivel HOMO en un sistema *push-pull* se localiza mayoritariamente sobre la unidad donadora de densidad electrónica y el espaciador de la molécula, mientras que el nivel LUMO se encuentra en la parte aceptor. Debido a esta estructura tan particular, es posible observar una transferencia de carga intramolecular desde el donador hasta el aceptor, lo que favorece la separación de cargas, y genera una inyección eficiente de electrones en la banda de conducción del semiconductor.<sup>36</sup> En este tipo de materiales las propiedades semiconductoras pueden modificarse funcionalizando una entidad discreta  $\pi$ -conjugada con grupos electroattractores y electrodonadores, ya que esto modifica la energía de la banda prohibida (*band gap*).

### **2.2.1. Polímeros semiconductores.**

Los polímeros son una familia de materiales con características aislantes; sin embargo, durante finales del siglo pasado se descubrió que ciertos polímeros orgánicos eran capaces de conducir electricidad bajo ciertas condiciones. Heeger, MacDiarmid y Shirakawa, demostraron que el poliacetileno dopado era capaz de conducir electricidad a niveles análogos a los de un metal,<sup>37</sup> labor por la que

fueron galardonados con el Premio Nobel de Química 2000. Este trabajo abrió las puertas a la ciencia de materiales para el desarrollo de polímeros semiconductores y sus posibles usos. Los dispositivos que utilizan este tipo de polímeros tienen varias ventajas, tales como peso ligero, flexibilidad mecánica, fabricación de bajo costo y viabilidad de área extensa.<sup>38</sup>

No todos los polímeros orgánicos poseen la capacidad de conducir electricidad, para que esto suceda deben poseer ciertas características estructurales, una de ellas es la conjugación, es decir, que cuenten con un sistema de enlaces sencillos y dobles alternados a lo largo de su cadena principal,<sup>39</sup> estos compuestos poseen carbonos con hibridación  $sp$  y  $sp^2$  que forman una densidad de electrones  $\pi$  deslocalizados lo cual favorece su comportamiento semiconductor.<sup>40</sup>

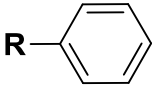
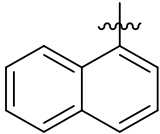
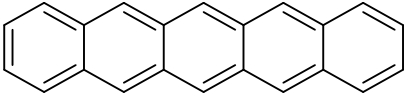
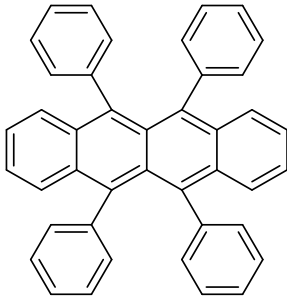
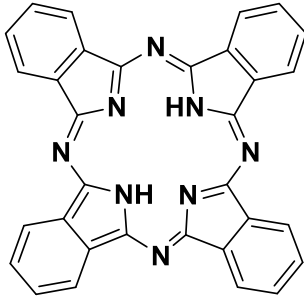
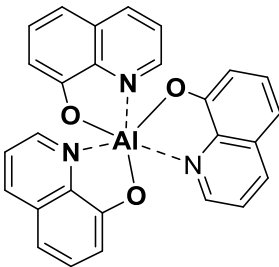
Polímero	Unidad de repetición
Poliacetileno	
Polipirrol	
Politiofeno	
Poli(parafenileno)	
Polianilina	
Poli(parafenilvinileno)	

**Tabla 2.** Ejemplos de polímeros conductores.

Si además el polímero es sometido a un proceso de dopado (proceso de oxidación o reducción del polímero), su conductividad puede alcanzar los valores de un conductor metálico.<sup>41</sup> En la tabla 2 se muestran algunos ejemplos de polímeros conductores más estudiados, en ellos puede apreciarse la alternancia entre enlaces sencillos y dobles lo cual confiere la característica semiconductor. Los polímeros orgánicos semiconductores han sido utilizados como “plásticos electrónicos” aplicados en celdas solares, transistores de efecto de campo orgánico (OFETs), diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs), sensores, entre otros. Lo anterior debido a su bajo costo de fabricación (en comparación con los semiconductores inorgánicos) y su flexibilidad.<sup>42</sup>

### **2.2.2. Semiconductores orgánicos sólidos (moléculas pequeñas).**

Una clase especial de semiconductores orgánicos sólidos son aquellos que se conocen como materiales supramoleculares, una familia de polímeros constituidos por unidades monoméricas de bajo peso molecular que se mantienen unidas por interacciones reversibles no-covalentes, capaces de presentar procesos de auto-ensamble reversibles, espontáneos y continuos bajo condiciones específicas. Los semiconductores orgánicos pueden dividirse en dos clases principales de materiales, moléculas pequeñas y polímeros, la tabla 3 muestra ejemplos de semiconductores orgánicos. Debido a la naturaleza dinámica y reversible de las interacciones no-covalentes, los materiales supramoleculares tienen la capacidad de adaptarse a cualquier entorno; a su vez poseen diversas propiedades, como degradabilidad, memoria de forma y auto-reparación.<sup>25</sup>

Molécula	Estructura
Fenilos sustituidos	
Naftilos	
Pentacenos	
Rubrenos	
Ftalocianinas	
Aluminio tris-(8-hidroxiquinolina)	

**Tabla 3.** Ejemplos de semiconductores orgánicos sólidos.

Los materiales supramoleculares al encontrarse unidos por enlaces no covalentes son reciclables y con sensibilidad a responder a estímulos externos.<sup>25</sup> Estos materiales pueden utilizar monómeros con dos sitios de unión capaces de

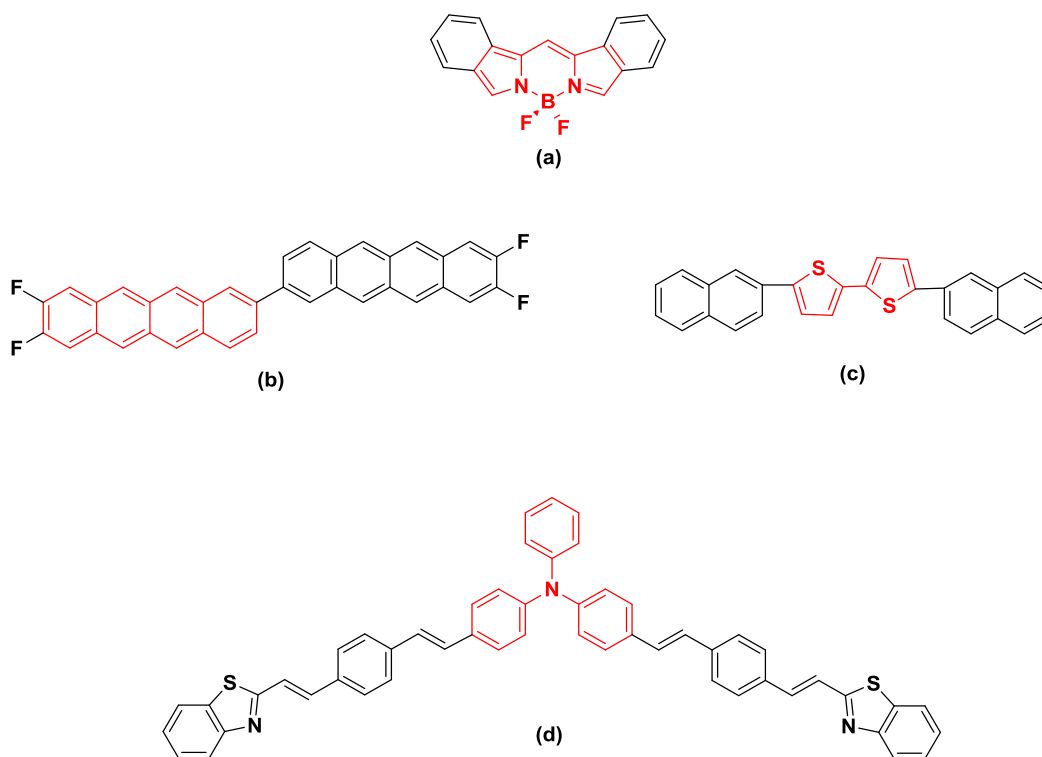
establecer enlaces de hidrógeno para producir arquitecturas lineales que emulan a las que se obtienen con polímeros de cadena principal convencionales; mientras que materiales que utilizan monómeros con tres o más sitios de unión producen redes porosas extendidas, las cuales pueden usarse como base para disolventes de gelificación, encapsulación controlada, liberación de fármacos y de moléculas biológicamente activas.<sup>43</sup>

El avance hacia el uso de entidades discretas, en comparación a los polímeros convencionales (materiales mayoritariamente amorfos), para aplicaciones en electrónica se debe al orden molecular (cristalinidad) que éstos presentan, y consecuentemente a las elevadas movilidades de transportadores de carga. Estos requisitos son indispensables para la fabricación de transistores, en concreto para los transistores de efecto campo orgánicos (OFETs).<sup>44</sup> En la actualidad, derivados que contienen fenilos y naftilos se usan comúnmente en dispositivos emisores de luz orgánicos (OLEDs), mientras que los pentacenos han sido utilizados en transistores. En la actualidad una de las moléculas transportadoras de electrones en OLEDs y dispositivos relacionados es el aluminio tris-(8-hidroxiquinolina) (Alq<sub>3</sub>).<sup>45</sup>

Dentro del diseño de semiconductores orgánicos cristalinos también se encuentra el desarrollo de moléculas basadas en arquitecturas donador-aceptor, unidos de forma covalente a un sistema  $\pi$ -conjugado (D- $\pi$ -A), ya que estas estructuras moleculares han sido ampliamente utilizadas en el desarrollo de diodos orgánicos de emisión de luz, óptica no lineal, electrónica molecular y fotónica.<sup>46</sup> Las moléculas *push-pull* (donador- $\pi$ -aceptor) presentan un fenómeno de transferencia de carga intramolecular debido a que poseen grupos electroattractores y grupos electrodonadores. La combinación de grupos donadores y aceptores ofrece ventajas prácticas en comparación con materiales unimoleculares, entre las que podemos destacar: (i) formación de cristales de complejos de D- $\pi$ -A con estructuras densamente empaquetadas, (ii) reducción de impurezas y defectos durante el proceso de auto-ensamblaje, y (iii) formación de arquitecturas  $\pi$ -apiladas que magnifican el transporte de carga.<sup>35</sup>

### 2.2.3. Moléculas donadoras.

Los semiconductores orgánicos moleculares pueden ser clasificados en dos tipos, como materiales de transporte de hueco o de transporte de electrones (tipo p o n, respectivamente). Los semiconductores tipo-p son aquellos que pueden ser utilizados como donantes de electrones en sistemas *push-pull*. Aunque deben poseer diversos requisitos ópticos, eléctricos y de estabilidad, como lo es la alta movilidad del hueco (es decir, la distancia sobre la que se transportan los huecos por segundo bajo el campo eléctrico de la unidad), ricos en electrones, baja afinidad electrónica, además de excelente estabilidad química y térmica.<sup>47</sup> Algunas moléculas donantes representativas son los colorantes, acenos fusionados, oligotiofenos y moléculas basadas en trifenilamina (Figura 4).



**Figura 4.** Ejemplos de moléculas donadoras: a) derivado de BODIPY con efecto batocrómico, b) ditetraceno, derivado de acenos con uso como semiconductor en electrónica orgánica, c) 5,5-bis (naft-2-il)-2,20-bitiofeno, derivado de oligotiofeno utilizado como bloque de construcción para OFETs. d) derivado de trifenilamina para celdas solares.

Comúnmente, las moléculas donadoras en estado excitado deben cumplir con los siguientes requerimientos:

- i) Poseer altos rendimientos cuánticos en estado excitado, debido a que en ese estado es donde ocurre la transferencia de carga.
- ii) Transportar de manera eficiente los huecos generados en su estructura al ceder el electrón.
- iii) Ser lo suficientemente energéticos para que puedan donar la energía (electrón) al aceptor.
- iv) Tiempo de vida largo para que pueda donar la energía antes de regresar a su estado basal.<sup>48</sup>

#### **2.2.3.1. Colorantes.**

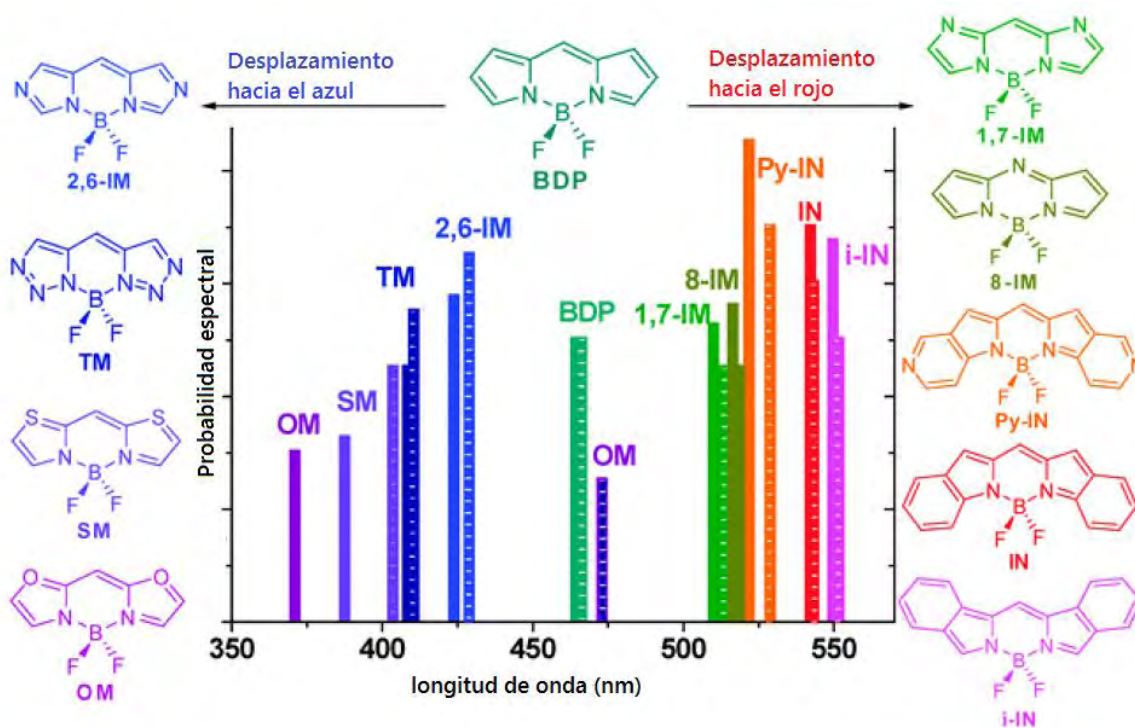
Los colorantes y pigmentos orgánicos constituyen una gran clase de productos industriales. El uso de estos compuestos en el campo de la electrónica orgánica se da especialmente en los transistores de efecto de campo orgánicos. Entre las clases principales de tintes y pigmentos industriales, se encuentran las ftalocianinas, perilen- y naftalen- diimidaz, dicetopirrolopirroles, escuarainas y merocianinas. En particular, debido a que muchos de estos colorantes demuestran una excelente estabilidad térmica y fotoquímica, son accesibles mediante protocolos sintéticos sencillos, por lo que tienen un potencial alto para aplicaciones comerciales en el área de electrónica orgánica.<sup>49</sup>

Dentro de los colorantes también se encuentra los dipirrometenos de boro (BODIPYs), los cuales representan una clase muy versátil de colorantes funcionales para aplicaciones en óptica no lineal.<sup>50</sup> Los derivados de BODIPY presentan propiedades fotofísicas interesantes, como son: perfiles intensos de fluorescencia ( $\lambda_{\text{max}}$  500-545 nm), altos rendimientos cuánticos de fluorescencia (60-90 %), altos coeficientes de extinción molar (40,000 a 110,000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>),



fotoestabilidad y absorción en la región visible del espectro electromagnético, por dichas propiedades han utilizado en biosensores, transistores orgánicos y diodos orgánicos emisores de luz.<sup>51-52</sup>

Los BODIPYs presentan efectos hipsocrómicos y batocrómicos, dependiendo de sus sustituyentes; es decir, un efecto hipsocrómico tendrá lugar cuando sus sustituyentes provoquen un desplazamiento hacia el azul (longitud de onda más baja), mientras que un efecto batocrómico se presentará si los sustituyentes generan un desplazamiento de la absorción hacia el rojo (longitud de onda más alta) (Figura 5).



**Figura 5.** Los perfiles de absorción de diferentes BODIPYs varían dependiendo de los sustituyentes presentes en su estructura.

### 2.2.3.2. Acenos fusionados.

Los acenos, son estructuras formadas por anillos de benceno unidos entre sí de forma lineal (Figura 3). Los materiales basados en acenos, como lo son el tetraceno (cuatro anillos fusionados), el pentaceno (cinco anillos fusionados) y sus derivados, se encuentran entre los semiconductores orgánicos más ampliamente estudiados para aplicaciones optoelectrónicas. El sistema de electrones  $\pi$ -deslocalizado que caracteriza estas moléculas las convierte en excelentes transportadores de carga.<sup>53</sup>

Recientemente, estas moléculas han recibido atención por sus propiedades electrónicas. Uno de los aspectos más atractivos de los acenos es la rápida evolución de las propiedades a medida que aumenta la longitud del oligómero, por ejemplo, un aceno tendrá un *band gap* menor que cualquier otro hidrocarburo con un número idéntico de anillos aromáticos. Una serie de propiedades electrónicas importantes se escalan con el tamaño del aceno y la disminución de la energía de reorganización, desafortunadamente, el aumento de la longitud del aceno también conduce a una disminución significativa de la estabilidad.<sup>54</sup>

### 2.2.3.3. Oligotiofenos.

Son cadenas poliméricas de tiofeno, compuesto heterocíclico constituido por cuatro átomos de carbono y un átomo de azufre. Los oligotiofenos se encuentran entre los semiconductores orgánicos más prominentes para aplicaciones en electrónica orgánica debido a sus excelentes propiedades ópticas, óxido-reducción, auto-ensamble y de transporte.<sup>55</sup>

Las moléculas donadoras derivadas de acenos y oligotiofenos pueden formar fácilmente complejos con fullerenos debido a sus sistemas  $\pi$ -conjugados

extendidos, fuerte capacidad electrodonadora, y las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ .<sup>35</sup>

#### **2.2.3.4. Derivados de trifenilamina (TPA).**

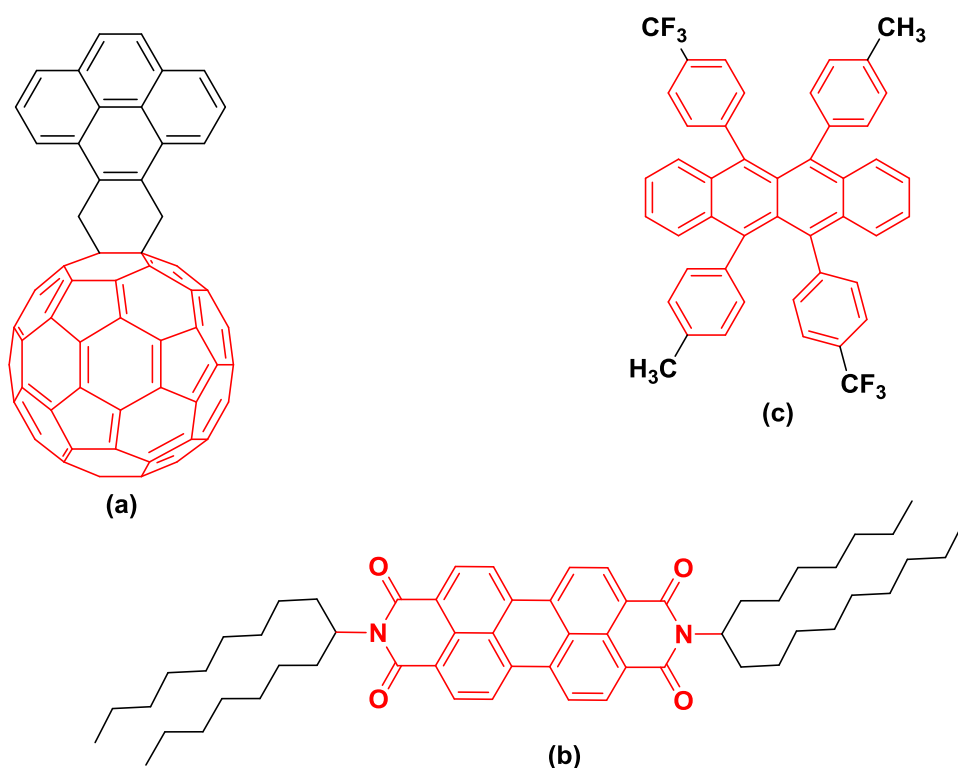
La trifenilamina está constituida por tres anillos de benceno unidos a un átomo central de nitrógeno. Tanto la TPA como sus derivados han sido ampliamente utilizados para la síntesis de materiales optoelectrónicos y electroactivos debido a su buena capacidad de donación y transporte de electrones. Los derivados de TPA favorecen la recolección de energía solar, transferencia de carga intramolecular, presentan además buena estabilidad y movilidad del portador de carga.<sup>56</sup>

La movilidad de electrones/huecos en compuestos orgánicos desordenados está influenciada por varios factores, entre los que destacan: la geometría molecular, las impurezas y los defectos. La estabilidad de estos compuestos en forma de películas delgadas en condiciones ambientales puede afectar significativamente el transporte de carga. La estabilidad en condiciones ambientales depende de los niveles de energía HOMO/LUMO. Los materiales con altos niveles HOMO son propensos a la oxidación, haciéndolos menos estables, sin embargo, en las moléculas de TPA, la presencia de nitrógeno deficiente de electrones y doble enlace C=N, disminuye el nivel de energía HOMO, lo que conduce a una mejor estabilidad.<sup>57</sup>

#### **2.2.4. Moléculas aceptoras.**

Las moléculas tipo-n (Figura 6) son aquellas que poseen la capacidad de transportar electrones. Existen ciertas características deseables que se aplican a

todo el espectro de moléculas transportadoras de electrones. Éstos incluyen alta movilidad, alta afinidad electrónica, facilidad de síntesis, estabilidad del material bajo condiciones de procesamiento y operación, estabilidad de fase y la capacidad de inyectar y recolectar cargas de manera efectiva en las interfases. Las moléculas transportadoras de electrones deberían ser deficientes en electrones, si bien las moléculas transportadoras de electrones tienden a ser deficientes en electrones, esta característica no tiene necesariamente un impacto en la movilidad de un material. La deficiencia de electrones tiene un fuerte impacto en la inyección de cargas en el electrodo, ya que los materiales "deficientes en electrones" con orbitales moleculares de más baja energía desocupados (LUMO) de relativamente baja energía pueden reducirse más fácilmente que otros materiales ricos en electrones.



**Figura 6.** Ejemplos de moléculasceptoras: a) derivado de fullereno con estructura push-pull, b) derivado de perilendiimida con utilidad en celdas solares, c) derivado de rubreno con carácter ambipolar.

En general, la extensión lineal de los sistemas- $\pi$  aumenta tanto el HOMO como el orbital LUMO, haciendo que la molécula sea más fácil de oxidar y más fácil de reducir. Esto se ha empleado para fabricar los llamados materiales ambipolares en los que se pueden inyectar tanto huecos como electrones y, en algunos casos, pueden mostrar movilidades razonables para ambos.<sup>58</sup>

#### **2.2.4.1. Derivados de fullerenos.**

Los fullerenos son la tercera forma más estable del carbono, precedida por el diamante y el grafito. Estos compuestos orgánicos se encuentran formados por ciclohexanos y ciclopentanos fusionados. En general estas moléculas son excelentes candidatas para sistemas *push-pull*, en especial el fullereno C<sub>60</sub> dado lo siguiente: i) absorbe luz en la región visible (400-750 nm), ii) es un excelente aceptor de electrones, dado que puede aceptar hasta seis electrones reversiblemente, iii) tienen un alto grado de deslocalización de carga, iv) debido a sus estructura esférica y rígida posee gran estabilidad.<sup>59-60</sup>

#### **2.2.4.2. Perilendiimidias (PDI).**

Las perilendiimidias están formadas por un núcleo de perileno (constituido por cinco anillos aromáticos fusionados) y un grupo imida en cada extremo de la molécula. Exhiben una gran absorción entre el visible y la región del infrarrojo cercano, son térmica, química y fotoquímicamente estables. Diversas moléculas de PDI se han usado en celdas solares de heterounión como materiales aceptores debido a sus propiedades electrónicas y su mejor cosecha de la luz solar respecto a los fullerenos.<sup>61</sup>

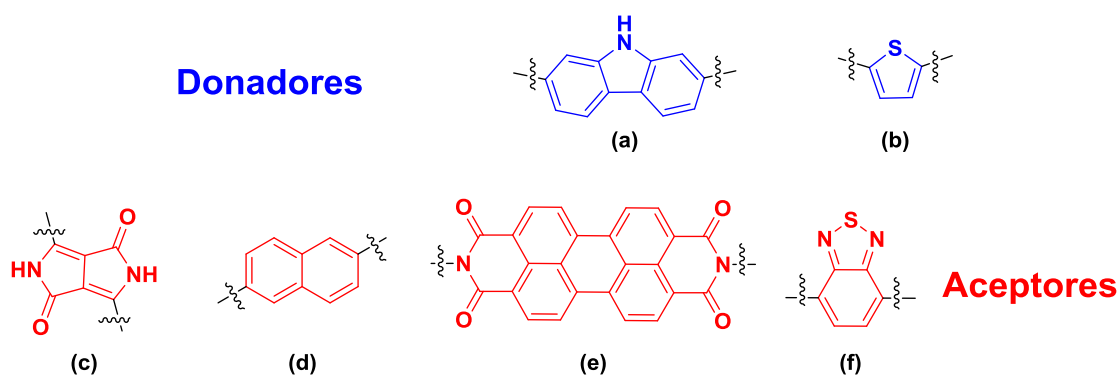
Algunos derivados de PDI se han utilizado como moléculasceptoras, ya que sus núcleos coplanares  $\pi$ -conjugados facilitan interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$ , además de tener el potencial de establecer enlaces de hidrógeno a través de sus átomos de oxígeno, lo que permite adaptar los modos de empaquetamiento de éstas para ajustar su estructura electrónica para la distribución de carga.<sup>35</sup> Las propiedades fotofísicas y de óxido-reducción de las PDI se pueden modificar fácilmente introduciendo sustituyentes en las imidas o sobre el núcleo perileno.

### **2.2.4.3. Moléculas ambipolares.**

Se conoce como moléculas ambipolares aquellas que son capaces de transportar tanto electrones como huecos. Para materiales ambipolares, tanto los portadores de carga de huecos como de electrones podrían ser inyectados y transportados. En principio, un concepto similar de diseño molecular para materiales orgánicos de tipo-n también es aplicable para el desarrollo de materiales ambipolares, mientras que a excepción de la disminución de los niveles de LUMO con grupos de extracción de electrones, los niveles de materiales HOMO también deberían ser apropiados para la inyección de huecos, que es para el transporte equilibrado de electrones y huecos. Hasta la fecha, se han realizado varios intentos para desarrollar semiconductores ambipolares de alto rendimiento. Los ejemplos más exitosos se construyen a partir de bloques de construcción de tipo p, como el pentaceno, mediante la incorporación de diferentes números de sustituyentes de halógeno (como -F y -Cl) o átomos de nitrógeno en diferentes posiciones del núcleo aromático. Con base en la literatura, el transporte ambipolar prevalece cuando las moléculas tienen niveles de HOMO de 4 a 5,6 eV y niveles de LUMO de 3,15 eV.<sup>62</sup>

### 2.3. Derivados de BTB

En los últimos años, el diseño de moléculas *push-pull* como materiales semiconductores orgánicos ha generado un gran interés debido a sus altos rendimientos de conversión y eficiencia. En las estructuras del tipo D-A, los derivados de carbazol y tiofeno comprenden la mayoría de los electrodonadores, mientras que el dicetopirrolpirrol, naftaleno, perilendimida y benzotiadiazol son representativos de unidades aceptoras de electrones reportadas en la literatura (Figura 7).<sup>63</sup>



**Figura 7.** Ejemplos representativos de moléculas donadoras y aceptoras:  
a) carbazol, b) Tiofeno, c) dicetopirrolpirrol, d) naftaleno, e) perilendimida y  
f) benzotiadiazol

Entre las propiedades químicas y fotofísicas más importantes del BTB se encuentran las siguientes:

- I. El anillo de BTB posee una fuerte capacidad de atracción de electrones y facilita los procesos de estabilización de transferencia de carga intramolecular.
- II. Los derivados de BTB tienen propiedades altamente polarizadoras que conducen a interacciones intermoleculares, como contactos entre

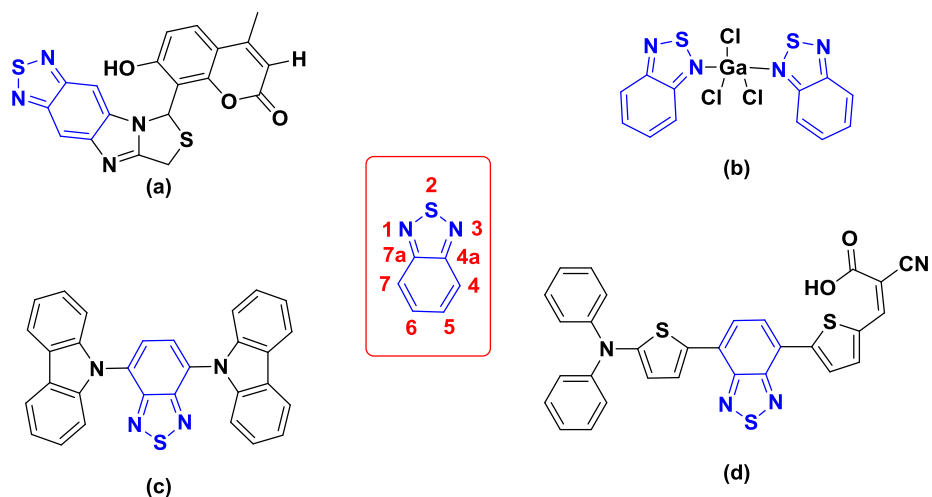
heteroátomos e interacciones  $\pi$ - $\pi$ , por lo que generalmente forman estructuras cristalinas bien ordenadas.

III. Los compuestos de BTD pueden almacenarse (puros o en solución) durante años a temperatura ambiente, lo cual indica que son compuestos estables.

IV. Los derivados de BTD generalmente se excitan en la región de luz visible.<sup>20</sup>

Los derivados de benzotiadiazol (BTB) han recibido mucha atención durante la última década dados sus efectos biológicos (antivirales, antibacterianos, fungicida y control del crecimiento vegetal) (Figura 8). Las propiedades fotofísicas de los derivados de BTB, han permitido su aplicación como sondas fluorescentes para imagen celular, su uso como tintes fluorescentes de absorción de dos fotones (TPA), derivados de quimioluminiscencia electrogenerados, materiales orgánicos optoelectrónicos, COF's (estructuras orgánicas covalentes) mesoporosos y MOF (semiconductores de estructura organometálica), también como conductor de electrones fusionado con acenos.<sup>64</sup>





**Figura 8.** Estructura básica de los derivados de BTD y numeración de sus átomos.

a) Derivado de BTD con actividad antifúngica, b) derivado de BTD con función anticancerígena, c) derivado de BTD con aplicación en electrónica orgánica, d) derivado de BTD con aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorantes.

### **3. OBJETIVO DEL PROYECTO**

Síntesis y caracterización de derivados de BTB con arquitecturas donador-aceptor (D-A) como bloques de construcción de materiales supramoleculares con posibles propiedades semiconductoras.

#### **3.1. Objetivos particulares.**

- a) Síntesis de derivados de BTB mediante reacciones de acoplamiento C-C del tipo Suzuki y Sonogashira.
- b) Caracterización de los derivados de BTB mediante técnicas espectroscópicas (RMN en disolución, FTIR) y por espectrometría de masas.
- c) Evaluación de las propiedades foto-físicas de los derivados de BTB en disolución.

## 4. JUSTIFICACIÓN, DISEÑO Y PROPUESTA DE SÍNTESIS

### 4.1. Justificación

Actualmente los semiconductores orgánicos siguen siendo de vital importancia en el desarrollo y construcción de nuevos materiales con aplicaciones en electrónica orgánica. El diseño de moléculas basadas en arquitecturas moleculares donador-aceptor-donador (D-A-D) ha resultado una aproximación exitosa en el desarrollo de dichos materiales, ya que al encontrarse alternados dichos fragmentos existe una disminución energética entre las bandas de valencia y conducción, lo cual se refleja en la obtención de semiconductores más eficientes.

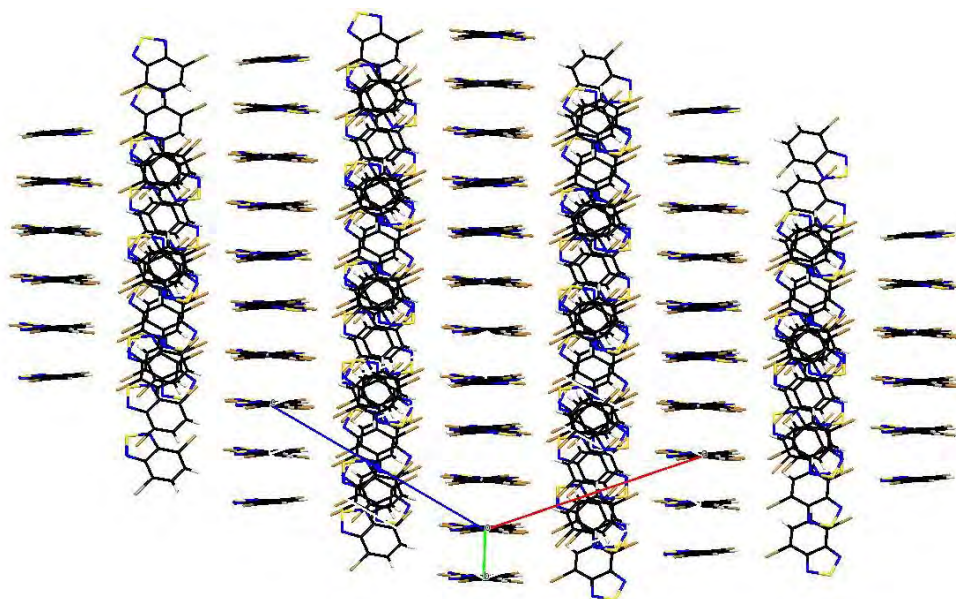
En este contexto, diversos derivados de BTB han sido utilizados como sondas fluorescentes para marcaje celular debido a lo modulable de sus propiedades fotofísicas; en adición, este tipo de compuestos heterociclos muestran una marcada tendencia a producir muestras cristalinas con arreglos supramoleculares  $\pi$ -apilados densamente empaquetados, características deseables para mejorar la comunicación electrónica intermolecular en semiconductores orgánicos sólidos.

Por lo anterior, el presente proyecto representa el punto de partida para el desarrollo de materiales supramoleculares con propiedades semiconductores utilizando derivados de BTB como bloques de construcción. Para ello, se planteó una metodología sintética accesible que permita obtener derivados que sean fácilmente procesables en disolución, además de ser económicamente y ambientalmente amigable. La elección de los diferentes fragmentos donadores se hizo con el objetivo de modificar las propiedades fotofísicas del núcleo central de BTB, así como para el incremento de la superficie apilable de estos bloques de construcción. El desarrollo de tecnologías para la generación de energías limpias a través de la construcción de dispositivos optoelectrónicos tendrá un impacto social, así como ambiental, al ayudar a la reducción de las emisiones de gases invernadero. Trabajos como este podrán ayudar a generar conciencia sobre la necesidad de comenzar a desarrollar tecnologías basadas en energías renovables.

## 4.2. Diseño y propuesta de síntesis

El diseño de los bloques de construcción derivados de BTB se basa en la funcionalización de las posiciones C-4 y C-7 del benzotiadiazol con grupos electrodonadores, ésto con el objetivo de modular la comunicación electrónica hacia el núcleo de BTB, ya sea incrementado la fuerza del donador, o bien, favoreciendo la coplanaridad entre los fragmentos donador-aceptor para extender la conjugación; buscando adicionalmente, incrementar la posible superficie apilable de los sistemas.

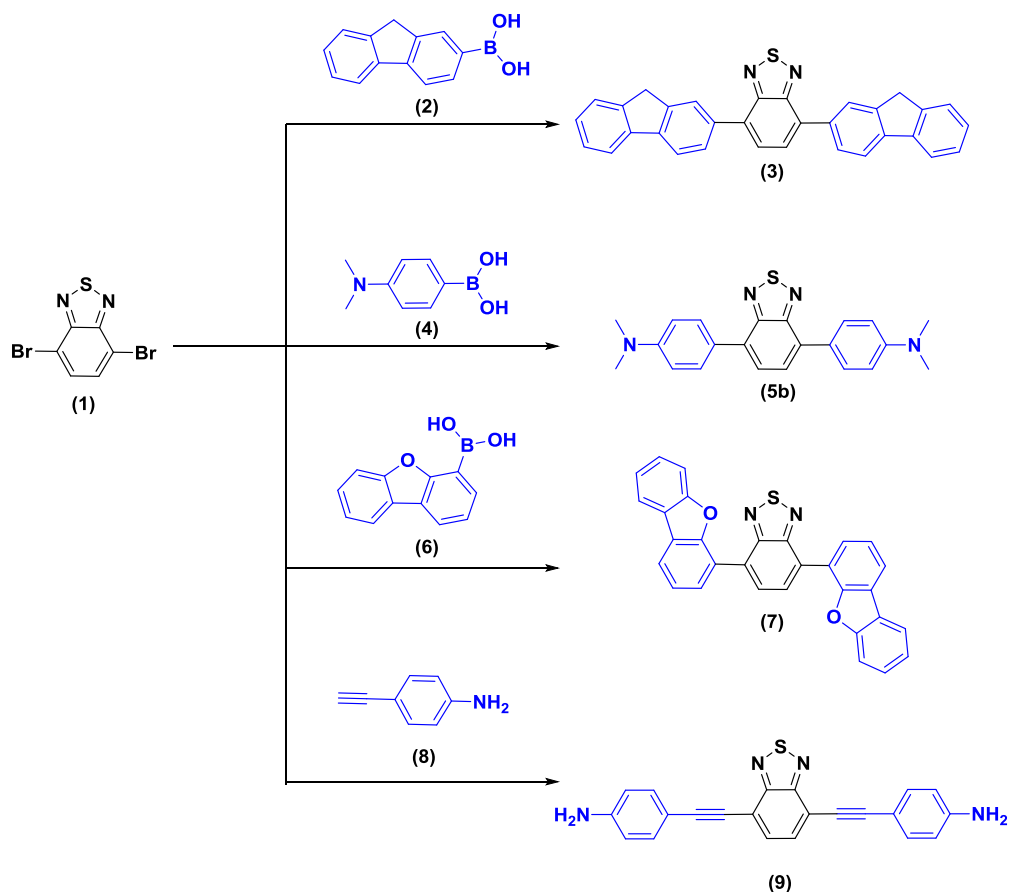
La razón por la cual se utilizó el núcleo de BTB como estructura de partida se debió al comportamiento que presenta este heterociclo orgánico en estado sólido, ya que su presencia en diferentes derivados conlleva a la obtención de muestras cristalinas. Particularmente, la estructura molecular del 4,7-dibromobenzo[*c*]-1,2,3-tiadiazol muestra una marcada reducción en las distancias de enlace C-C y C-N, sugiriendo un cierto carácter quinoide del anillo, lo cual representa una característica deseable para promover la transferencia de carga intramolecular. Además, las interacciones más importantes dentro de su arreglo cristalino son del tipo heteroátomo-heteroátomo y heteroátomo- $\pi$  ( $S \cdots N$ ,  $S \cdots \pi$ ), que a su vez favorecen arreglos  $\pi$ -apilados densamente empaquetados (Figura 9).<sup>66</sup>



**Figura 9.** *Empaquetamiento de 4,7-dibromobenzo[*c*]-1,2,3-tiadiazol.*

La funcionalización de las posiciones C-4 y C-7 del núcleo de BTB con fragmentos donadores producirá bloques de construcción con arquitecturas moleculares D-A-D, lo cual se verá reflejado en un aumento de la absorción en comparación con el derivado de BTB de partida. La inclusión de anillos de fenilo y grupos alquino se hace con el objetivo de aumentar la superficie de apilamiento, además de extender la conjugación hacia el grupo de BTB. La inclusión de información supramolecular que ayude a orientar el auto-ensamble de los bloques de construcción, además de la posibilidad de modular las propiedades fotofísicas de estos variando la funcionalización, permitirá el desarrollo de materiales supramoleculares que presenten la propiedad de semiconducción.

En el presente proyecto se propone la síntesis de bloques de construcción derivados de BTB funcionalizados con fluoreno, *N,N*-dimetilaniolina, dibenzofurano y 4-etinilaniolina; a partir del 4,7-dibromobenzotiadiazol (**1**). El compuesto (**1**) se hará reaccionar con los ácidos borónicos (**2**, **4**, **6**) en condiciones de acoplamiento tipo Suzuki para obtener los derivados de BTB (**3**, **5b**, **9**). Para el caso del derivado (**9**), se propone la reacción de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira entre (**1**) y la 4-etinilaniolina (**8**), lo cual se encuentra representado en el esquema 1.



**Esquema 1. Propuesta de síntesis de derivados de BTD (3, 5b, 7, 9)**

#### 4.2.1. Reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura.

La reacción de Suzuki-Miyaura es un acoplamiento catalizado por Pd entre un organoborano y un haluro/triflato orgánico para producir enlaces C-C; siendo uno de los métodos más generales y poderosos para realizar este tipo de transformaciones.<sup>67</sup> Esta reacción presenta diversas ventajas, entre las que podemos destacar: condiciones suaves de reacción con elevados porcentajes de conversión, disponibilidad comercial de diversos ácidos borónicos (los cuales son menos tóxicos en comparación con otros compuestos organometálicos), los sub-productos inorgánicos se pueden remover fácilmente del medio de reacción, los materiales de partida toleran una gran variedad de grupos funcionales y no se

afectan por la presencia de agua, la reacción generalmente es estéreo- y regioselectiva.<sup>68-70</sup>

#### **4.2.2. Reacción de Sonogashira.**

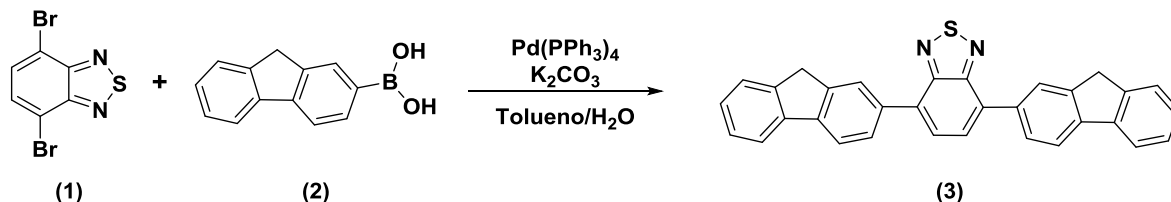
La reacción catalizada por Cu-Pd entre alquinos terminales con haluros de arilo/vinilo, para formar enlaces C(sp)-C(sp<sup>2</sup>), se conoce como acoplamiento cruzado de Sonogashira. En esta metodología es posible utilizar CuBr o CuI como co-catalizadores, los disolventes y reactivos no se requieren totalmente secos (aunque la desgasificación previa ayuda a mantener la actividad del catalizador de Pd) y es posible utilizar bases orgánicas como disolvente. Presenta diversas ventajas, entre las que podemos mencionar: la reacción es fácilmente escalable (> 100 g), la reacción es estereoespecífica (la información estereoquímica de los sustratos se preserva en los productos), el orden de reactividad de los haluros de arilo/vinilo es I>OTf>Br>>Cl, por lo que es posible realizar acoplamientos selectivos variando únicamente la temperatura.<sup>71</sup>

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Síntesis y caracterización

Los bloques de construcción derivados basados en BTD se obtuvieron a partir de reacciones de acoplamiento tipo Suzuki y Sonogashira en rendimientos moderados a buenos. La obtención de los derivados de BTD se confirmó mediante técnicas espectroscópicas, tales como RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) y FTIR-ATR; así como espectrometría de masas de alta resolución (ESI-TOF).

El derivado de BTD (**3**) se obtuvo a partir de la reacción de acoplamiento de Suzuki entre el 4,7-dibromobenzotiadiazol (**1**) y el ácido 2-fluorenbórico (**2**) como un sólido amarillo cristalino en rendimiento moderado (65 %). La confirmación de la obtención del producto se realizó mediante espectrometría de masas de alta resolución, donde se encontró un ion molecular (465.1412,  $[\text{M}^+ + \text{H}^+]$ ) que corresponde al peso esperado para el compuesto (calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}$ , 465.1419).



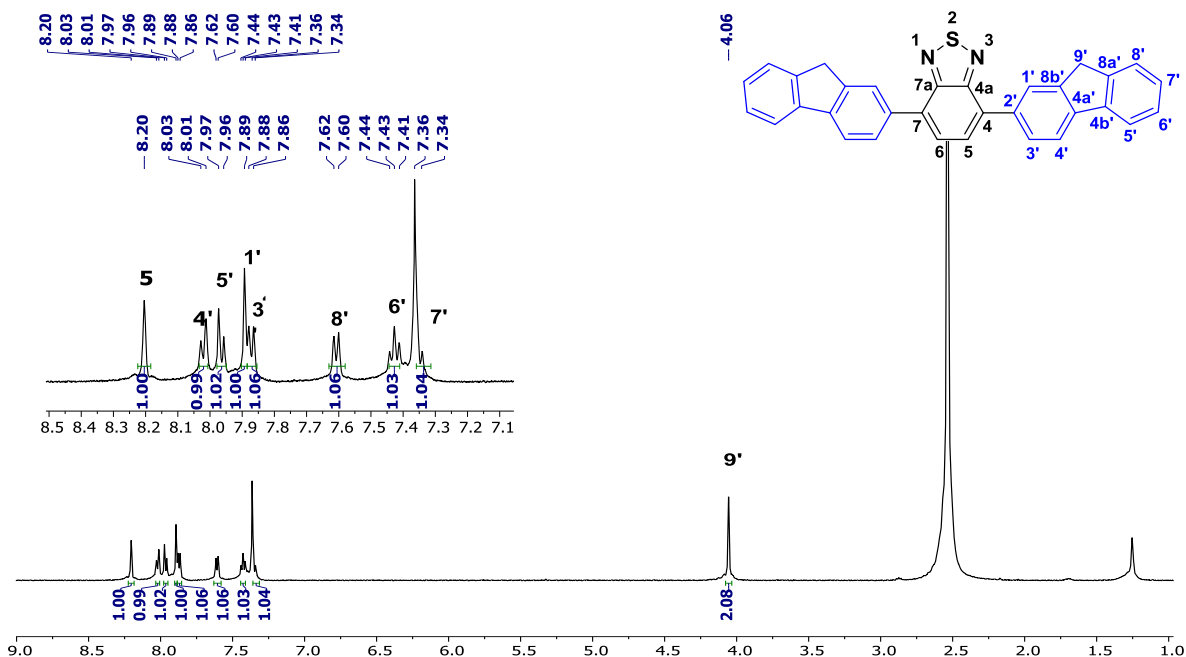
**Esquema 2.** Síntesis de 4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (**3**)

En el espectro IR del derivado (**3**) se encontraron las bandas características del metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) del fluoreno ( $1449\text{ cm}^{-1}$ ), así como las debidas a las vibraciones  $-\text{C}-\text{C}-$  y  $-\text{C}-\text{H}-$  aromáticas del fluoreno entre  $3123-3037\text{ cm}^{-1}$  (Figura 10).



**Figura 10. Espectro de FTIR-ATR compuesto 3**

Debido a que se trata de una molécula simétrica, las señales encontradas en resonancia magnética nuclear en disolución ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) corresponden a la mitad de la molécula. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 11), se observó una señal simple ( $\delta = 8.2$  ppm) correspondiente a los hidrógenos (H-5/6) del anillo de BTB; también se encontraron las señales correspondientes a los fragmentos del fluoreno, siendo la más característica la señal simple ( $\delta = 4.06$  ppm) correspondiente a los hidrógenos del metileno,  $-\text{CH}_2-$ , (H-9).



**Figura 11.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  [500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto **3**

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 12), se observaron las señales correspondientes al anillo de BTB en  $\delta = 126.8$  (C-5), 126.9 (C-4) y 143.6 ppm (C-4a), lo cual es un indicativo de la sustitución en las posiciones C-4 y C-7. De la misma manera se encontraron todas las señales correspondientes al fragmento de fluoreno, ejemplo de ello es la señal en  $\delta = 37.0$  ppm, la cual pertenece al  $-\text{CH}_2-$  del fluoreno.

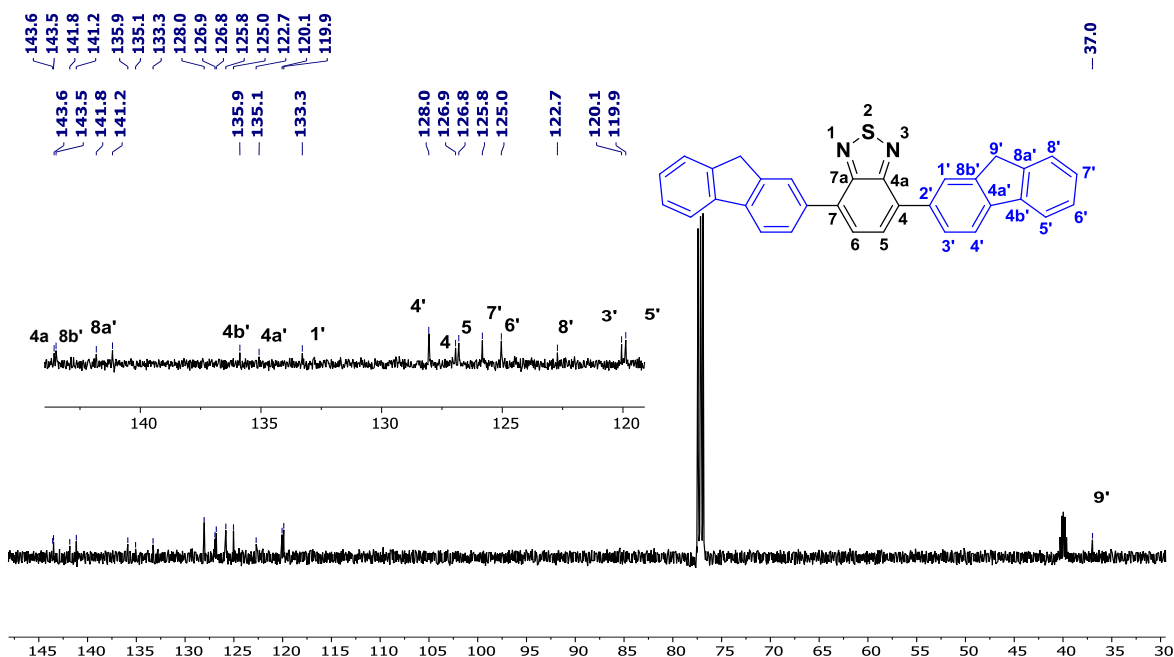
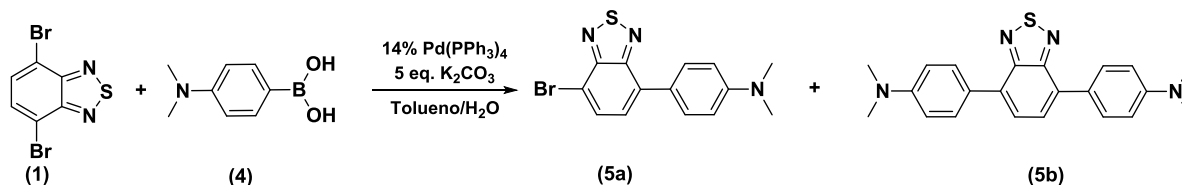


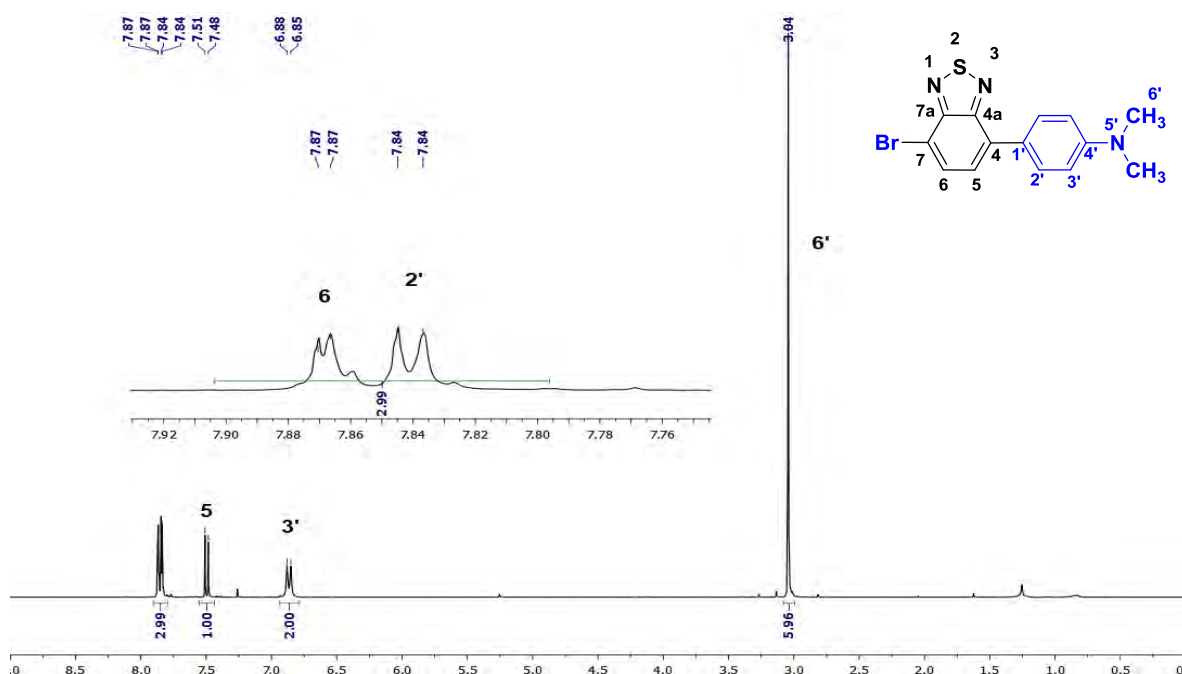
Figura 12. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  [125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto **3**

Los derivados de BTD (**5a** y **5b**) se obtuvieron a partir de la reacción de acoplamiento de Suzuki entre el 4,7-dibromobenzotiadiazol (**1**) y ácido-4-(dimetilamino)fenil borónico (**4**) como un sólido anaranjado y un sólido rojo, ambos cristalinos en rendimientos moderados (60 % y 27 %) respectivamente. La confirmación de la obtención del compuesto **5b** se obtuvo mediante espectrometría de masas de alta resolución, donde se encontró un ion molecular (375.1654,  $[\text{M}^+ + \text{H}^+]$ ) perteneciente al peso esperado para el compuesto ( $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{S}$ , 375.1651).



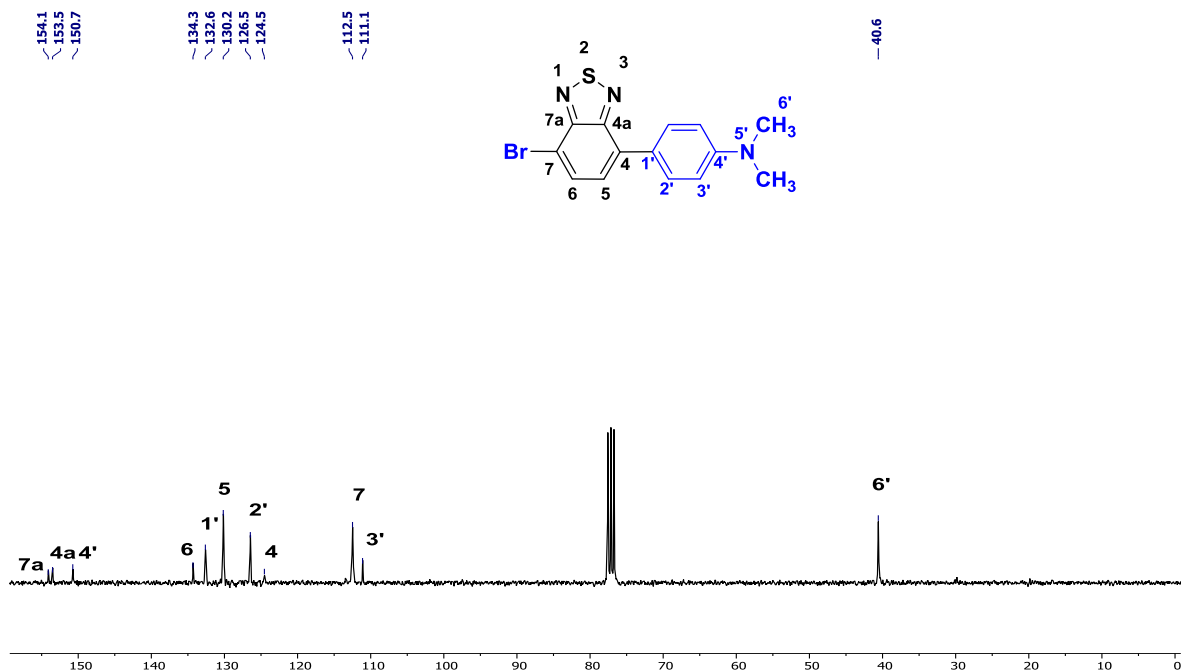
Esquema 3. Síntesis de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diil)bis(N,N-dimetilanilina) (**5b**)

Mayoritariamente se obtuvo el compuesto monoacoplado (**5a**) debido a que durante la reacción, probablemente el Pd se coordina al N lo que no permite que se lleve a cabo el segundo ciclo catalítico. Esto podría solucionarse con el uso de otro catalizador de Pd o una mayor porción de catalizador. El compuesto monoacoplado se caracterizó por RMN  $^1\text{H}$  observándose en  $\delta = 7.51\text{-}7.48$  ppm una señal doble perteneciente al H-5 del anillo de BTB, se observa también la señal de H-6 ( $\delta = 7.87$  ppm) y por último una señal simple ( $\delta = 3.04$  ppm) característica de los hidrógenos del metilo,  $-\text{CH}_3$ , (H-6') (Figura 13).



**Figura 13.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ , ppm) compuesto **5a**

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 14), se observaron las señales correspondientes al anillo de BTB en  $\delta = 112.5$  (C-7), 124.5 (C-4), 130.2 (C-5), 134.3 (C-6), 153.5 (C-4a) y 154.3 ppm (C-7a) lo que refleja la monosustitución del anillo. Se encontraron todas las señales correspondientes al fragmento de fenildimetilamino, característica de ello es la señal en  $\delta = 40.6$  ppm, la cual pertenece al  $-\text{CH}_3$ .

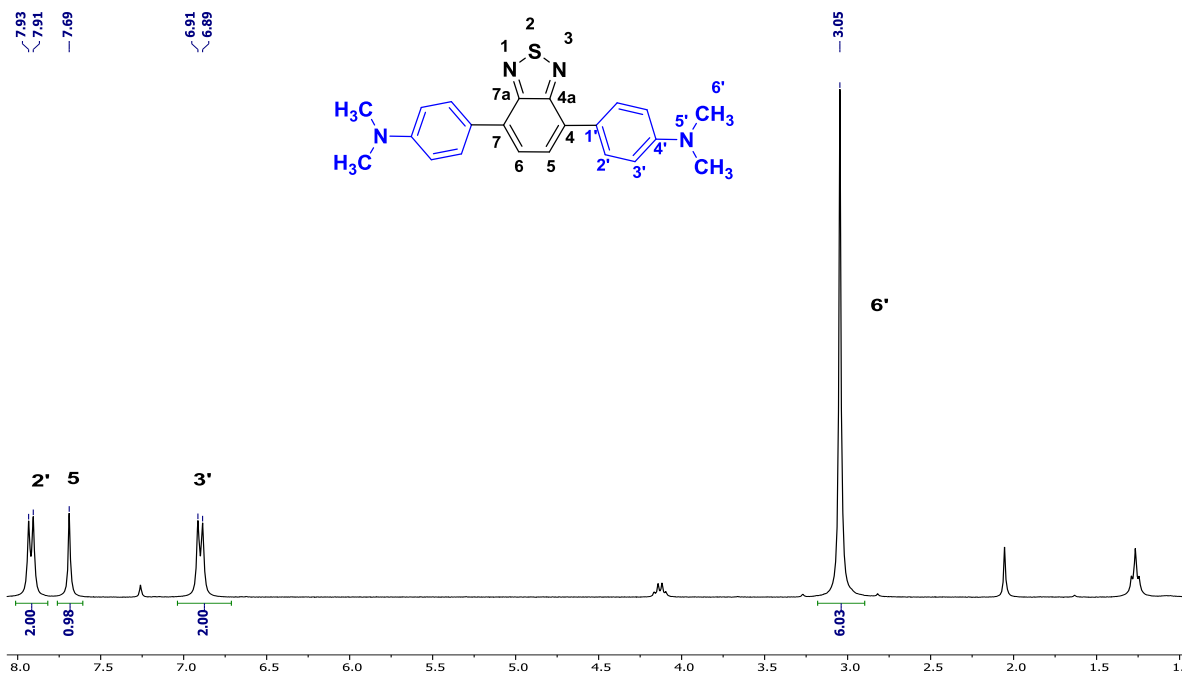


**Figura 14.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ , ppm) compuesto **5a**

En el espectro IR para el compuesto (**5b**) se encontraron las bandas características del  $-\text{CH}_3$  del fenildimetilamino ( $2915\text{ cm}^{-1}$ ), al igual que las vibraciones  $-\text{C}-\text{N}-$  de la unión fenilo y amina en  $1366$  y  $1281\text{ cm}^{-1}$  (Figura 15).

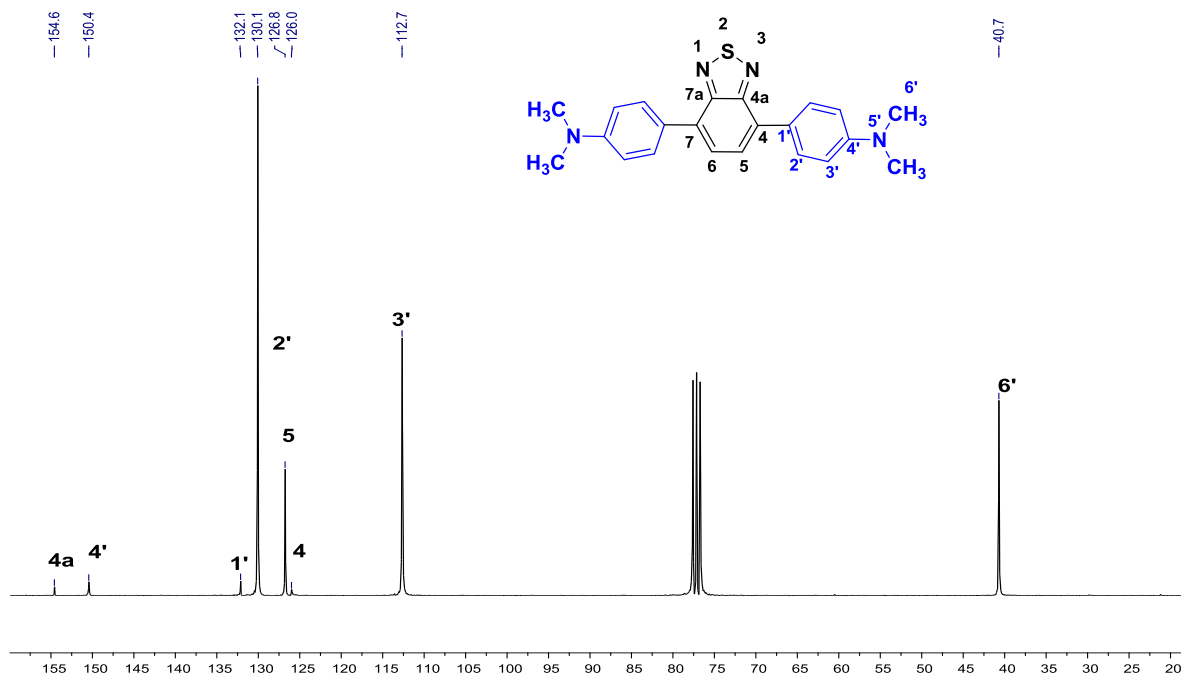
**Figura 15. Espectro de FTIR-ATR del compuesto 5b**

Al igual que el derivado (**3**) se trata de una molécula simétrica, por lo que las señales presentes en resonancia magnética nuclear en disolución ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) corresponden únicamente a la mitad de la molécula. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 16), se observó una señal simple ( $\delta = 7.69$  ppm) correspondiente a los hidrógenos (H-5/6) del anillo de BTB; de igual manera se encontraron las señales correspondientes a los fragmentos del fenildimetilamino, siendo característica la señal simple ( $\delta = 3.05$  ppm) correspondiente a los hidrógenos del metilo (H-6').



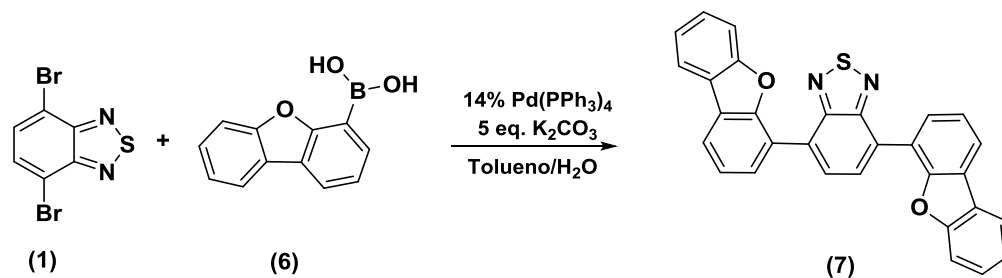
**Figura 16.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto **5b**

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 17), se tienen las señales correspondientes al anillo de BTB en  $\delta = 126.0$  (C-5), 126.8 (C-4) y 154.6 ppm (C-4a), lo cual es un indicativo de la disustitución del anillo en las posiciones C-4 y C-7. De igual manera se encontraron todas las señales pertenecientes al fragmento de fenildimetilamino, como ejemplo la señal en  $\delta = 40.7$  ppm, perteneciente a los  $-\text{CH}_3$  terminales de la molécula.



**Figura 17.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  [125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto **5b**

En cuanto al derivado de BTD (**7**) se obtuvo partiendo de la reacción de acoplamiento de Suzuki entre el 4,7-dibromobenzotiadiazol (**1**) y ácido-4-dibenzofuran borónico (**6**) como un sólido amarillo cristalino en rendimiento (38%).



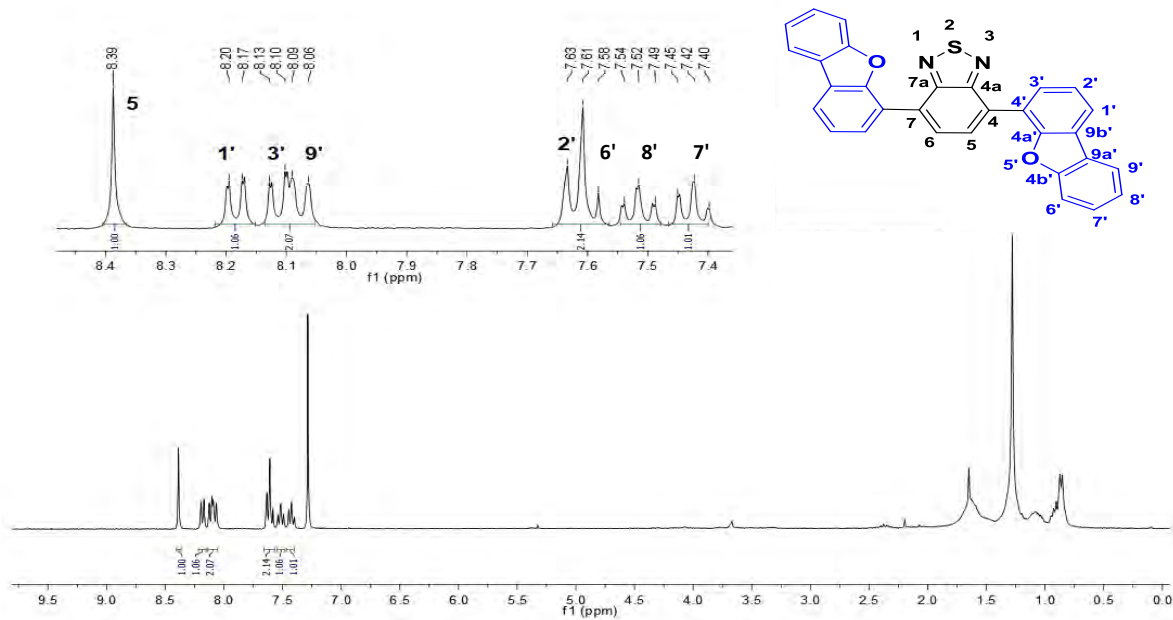
**Esquema 4.** Síntesis de 4,7-bis(dibenzo[b,d]furan-4-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (**7**)

En el espectro IR para el compuesto (**7**) se encontraron las bandas características de vibraciones de flexión asimétrica en el plano de los  $-\text{CH}_2-$  propia de los anillos de benceno ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ), además del balanceo de los  $-\text{CH}_2-$  unidos al oxígeno central del dibenzofurano ( $738\text{ cm}^{-1}$ ) (Figura 18).



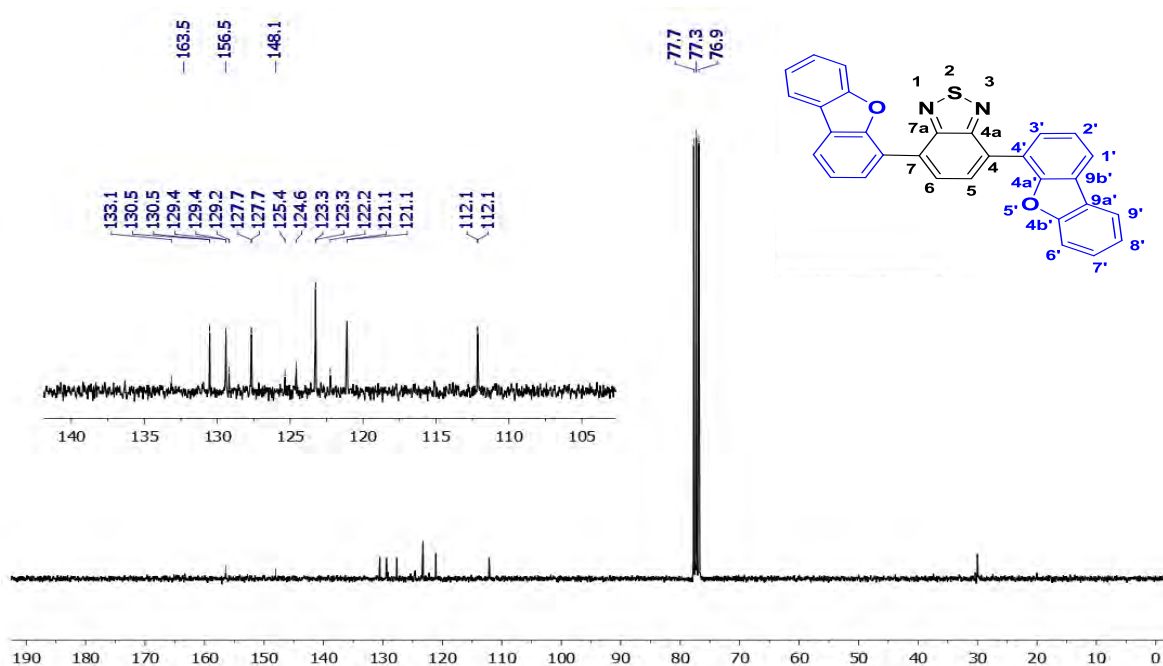
**Figura 18.** *Espectro de FTIR-ATR compuesto 7*

Al tratarse el derivado **7** de una molécula simétrica las señales presentes en resonancia magnética nuclear en disolución ( $^1\text{H}$ ) representan a la mitad de la molécula. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 19), se presenta una señal simple ( $\delta = 8.36$  ppm) correspondiente a los hidrógenos (H-5/6) del núcleo de BTD; de la misma manera se encontraron las señales pertenecientes a las fracciones de dibenzofurano, siendo referente a dicho fragmento una señal triple ( $\delta = 7.42$  ppm) correspondiente al hidrógeno del metileno del fenilo de la periferia de la molécula (H-7').



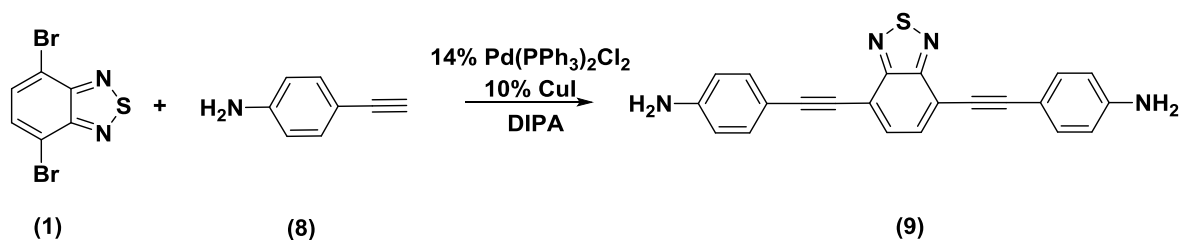
**Figura 19.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ , ppm) compuesto **7**

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 20), se tienen las señales pertenecientes al anillo de BTB en  $\delta = 129.2$  (C-4), 129.4 (C-5) y 156.5 ppm (C-4a), lo cual es un indicativo de la disustitución del anillo. El resto de las señales corresponde a los carbonos del fragmento de dibenzofurano.



**Figura 20.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ , ppm) compuesto **7**

El derivado de BTD (**9**) se obtuvo a partir de la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre el 4,7-dibromobenzotiadiazol (**1**) y 4-etinilanilina (**8**) como un sólido rojo oscuro cristalino con un rendimiento alto (76%). La confirmación de la obtención del derivado **9** se obtuvo por medio de espectrometría de masas de alta resolución, donde se encontró un ion molecular (367.1015,  $[\text{M}^+ + \text{H}^+]$ ) perteneciente al peso esperado para el compuesto ( $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{S}$ , 367.1011).

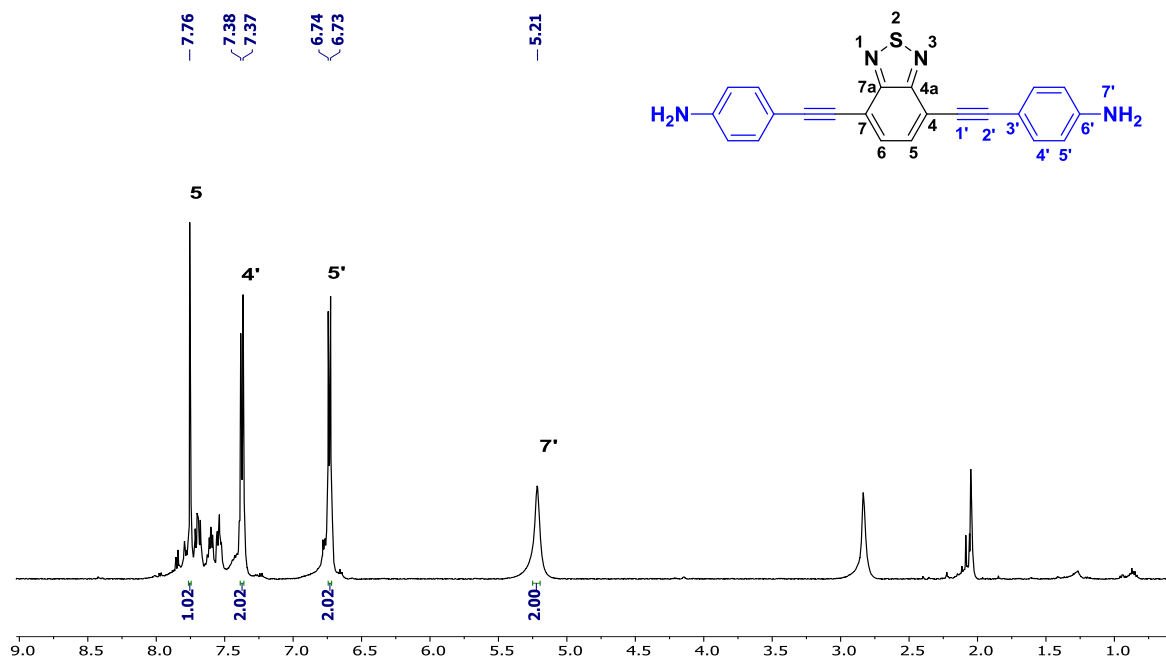


**Esquema 5.** Síntesis de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diilbis(etine-2,1-diil))dianilina (**9**)

En el espectro IR para el derivado (**9**) se encontraron las bandas características del estiramiento  $\text{-NH}_2$  de la anilina ( $3365\text{ cm}^{-1}$ ), igualmente es posible observar el estiramiento  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  en  $2199\text{ cm}^{-1}$  (Figura 21).

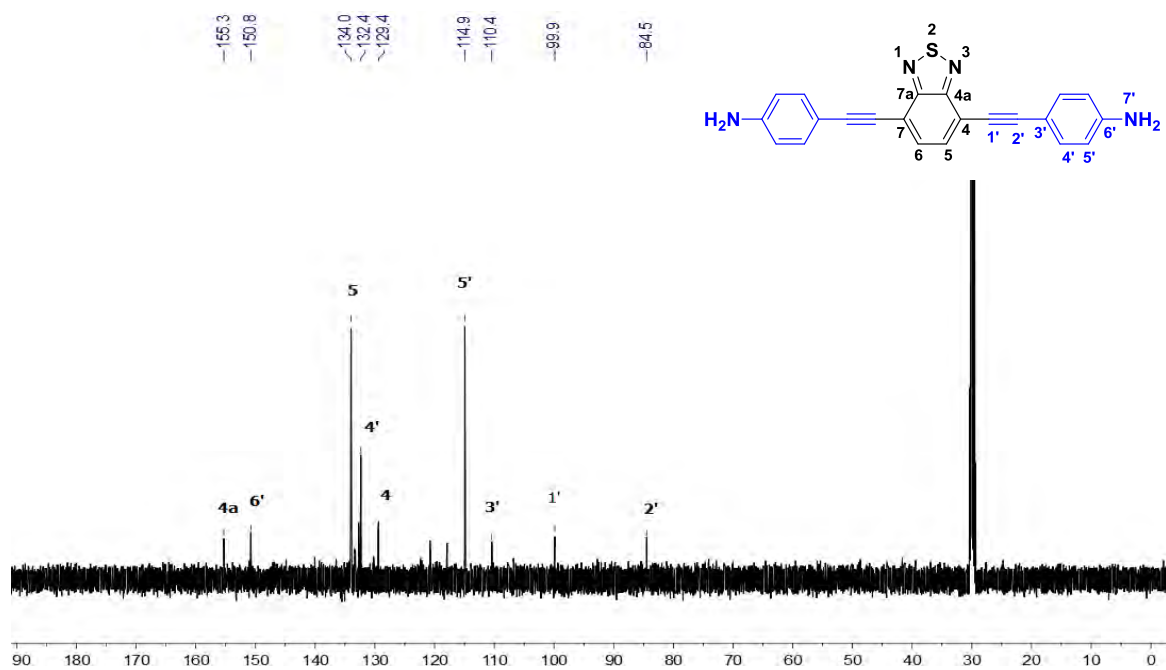
**Figura 21.** *Espectro de FTIR-ATR compuesto 9*

De la misma manera, el derivado (**9**) es una molécula simétrica, por ello las señales presentes en resonancia magnética nuclear en disolución ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) representan únicamente a la mitad de la molécula. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 22), se observó una señal simple ( $\delta = 7.76\text{ ppm}$ ) que corresponde a los hidrógenos (H-5/6) del núcleo de BTB; igualmente se encontraron las señales correspondientes a las fracciones de etinilanilina, siendo característica la señal simple ( $\delta = 5.21\text{ ppm}$ ) correspondiente a los hidrógenos de la amina (H-7').



**Figura 22.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  [500 MHz, acetona- $d_6$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto **9**

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 23), es posible observar las señales correspondientes al anillo de BTB en  $\delta = 129.4$  (C-4), 134.0 (C-5) y 155.3 ppm (C-4a), lo cual es muestra de la sustitución en las posiciones C-4 y C-7. Fue posible encontrar todas las señales correspondientes al fragmento de etinilanilina, siendo las más características las señales en  $\delta = 84.5$  (C-2') y 99.9 (C-1') ppm, las cuales pertenecen al enlace alquino  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  de la etinilanilina.



**Figura 23.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  [125.77 MHz, acetona- $d_6$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 9.

## 5.2. Caracterización foto-física

Para el desarrollo de semiconductores orgánicos eficientes, se requiere que estos presenten perfiles de absorción intensos y altos coeficientes de absorptividad molar; ya que es necesario que estos capturen la mayor cantidad de fotones para de esta manera obtener la energía necesaria para la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción lo cual se da en estado sólido, así como entre orbitales frontera HOMO/LUMO lo que sucede en disolución.

La inclusión de fragmentos donadores sobre el anillo del BTB modificó la brecha energética HOMO/LUMO; teniendo como consecuencia un cambio en las propiedades foto-físicas. De forma cualitativa, se observó un cambio en la coloración de los compuestos sintetizados en comparación con el dibromobenzotiadiazol (posición 1 de izquierda a derecha) cuando estos se encontraban en disolución, indicativo de un cambio de sus propiedades foto-físicas (figura 24).



**Figura 24.** Cambio en coloración de los derivados de BTB.  
(Dibromobenzotiadiazol, compuesto **7**, compuesto **3**, compuesto **9**  
y compuesto **5b**)

Al analizar el espectro de absorción del dibromobenzotiadiazol, se encontró una longitud máxima de absorción  $\lambda_{\text{max}} = 356 \text{ nm}$ , debido en gran medida a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  del anillo de BTB; por lo que a partir de dicha  $\lambda_{\text{max}}$  se puede calcular el valor de band gap o brecha energética (Ecuación 1), que corresponde a 3.48 eV. (Figura 25)

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} = \frac{(4.1357 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}) \times (2.998 \times 10^{17} \frac{\text{nm}}{\text{s}})}{\lambda(\text{nm})} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda(\text{nm})} \dots\dots\dots (1)$$

Utilizando la ecuación de Lambert Beer ( $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ ) se calculó el coeficiente de extinción molar para el 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,3-tiadiazol, obteniendo un valor de  $\epsilon = 3424.7092 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Que es un valor mayor, en comparación con un anillo de triazol el cual ha sido utilizado en algunos derivados con uso en electrónica orgánica y que posee un coeficiente de extinción molar de  $580 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>72-73</sup>



**Figura 25.** *Perfil de absorción de 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,3-tiadiazol (1) (CHCl<sub>3</sub>)*

La inclusión de fragmentos de fluoreno en el compuesto **3** produjo un desplazamiento batocrómico de la  $\lambda_{\text{max}}$  (421 nm) en comparación con la del BTD dibromado; lo cual confirma que la funcionalización de las posiciones C-4 y C-7 del núcleo de BTD modifica la absorción de este heterociclo (Figura 26). Para el valor de  $\lambda_{\text{max}}$  (421 nm) corresponde una energía de brecha energética de 2.95 eV. Lo que sugiere una menor energía para la promoción de electrones de un estado basal a un estado excitado. El coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ), es un valor menor en comparación al BTD dibromado ( $1439.1369 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), lo que refiere que el derivado de fluoreno como unidad discreta es menos eficiente en cuanto a absorción de energía. Sin embargo, el objetivo es analizar el compuesto en estado

sólido, por lo que al encontrarse la molécula en conjunto dicha propiedad debe aumentar resultando en una mayor eficiencia de absorción.

**Figura 26.** *Perfil de absorción de 4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (3) (CHCl<sub>3</sub>)*

La funcionalización del núcleo de BTD con *N,N*-dimetilanilina modificó de igual manera la absorción de este último; en su espectro de absorción se observó un desplazamiento batocrómico ( $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ ) (Figura 27). La absorción del derivado **5b** se ve aumentada debido a una mayor conjugación en la molécula dada por los grupos fenilo así como por la presencia de un mejor grupo donador (inclusión del grupo dimetilamino). El valor de  $\lambda_{\text{max}}$  (470 nm) corresponde a un valor de band gap de 2.64 eV, menor al del BTD, confirmando que la sustitución del núcleo disminuye la energía de brecha energética, permitiendo una mejora en

la transición electrónica. El valor de  $\epsilon = 4719.3650 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  encontrado para el compuesto **5b**, es mayor al del BTB dibromado, por lo que la molécula absorbe una mayor cantidad de fotones, dicha capacidad en estado sólido se espera se vea magnificada y pueda ser aprovechada en el desarrollo del material.

**Figura 27.** *Perfil de absorción de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diil)bis(N,N-dimetilanilina) (5b) (CHCl<sub>3</sub>)*

El derivado de BTB **7** que como sustituyentes posee unidades de dibenzofurano, indujo un desplazamiento batocrómico de la  $\lambda_{\text{max}}$  (395 nm) en comparación con la del dibromobenzotiadiazol (Figura 28), esta corresponde a un valor de band gap de 3.14 eV, valor que ya no es tan distante al band gap del BTB (3.48 eV). El coeficiente de extinción molar para el derivado **7** es de  $2206.6033 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , un valor menor al del heterociclo de partida, lo que indica una menor eficiencia en cuanto a la absorción de dicho derivado. Lo anterior se puede adjudicar a la falta de coplanaridad en la molécula dado la presencia de enlaces sencillos en su

estructura que permiten la rotación de la unión D-A, lo que dificulta la separación de carga en ella.

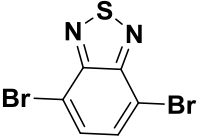
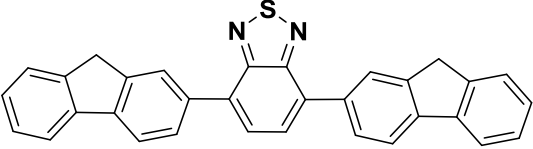
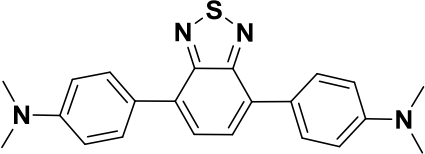
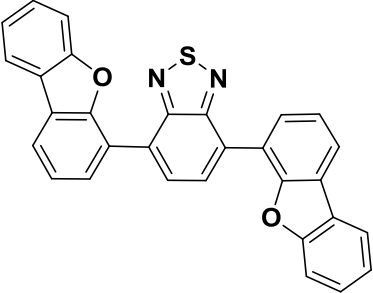
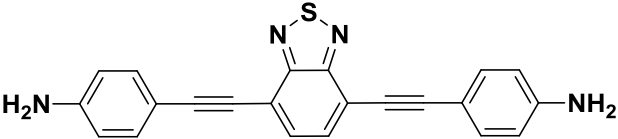
**Figura 28.** Perfil de absorción de 4,7-bis(dibenzo[b,d]furan-4-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (**7**) (CHCl<sub>3</sub>)

Para el derivado **9**, el cual contiene unidades de etinilanilina sobre el núcleo de BTD, se observó de igual manera un desplazamiento batocrómico de la  $\lambda_{\max}$  (453 nm) en comparación con la del BTD (Figura 29). El valor anterior de  $\lambda_{\max}$  corresponde a un valor de banda prohibida de 2.74 eV, lo que genera como resultado una mayor eficiencia en la deslocalización electrónica promovida principalmente por la co-planaridad entre los constituyentes de la molécula. El coeficiente de extinción molar encontrado para el compuesto **9** fue de 5127.1416 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, siendo el mayor de todos; el aumento de la absorción en la molécula

discreta favorecerá la promoción de electrones entre orbitales frontera y en estado sólido generará promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

**Figura 29.** *Perfil de absorción de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diilbis(etine-2,1-diil))dianiline (9) (CHCl<sub>3</sub>)*

Todos los derivados de BTD muestran un cambio (desplazamiento batocrómico) en su absorción comparados con el dibromobenzotiadiazol (tabla 4); lo anterior confirma que el diseño de los bloques de construcción resultó exitoso con respecto a la modulación de las propiedades foto-físicas, requisito necesario para estudiar su comportamiento como semiconductores en estado sólido. La combinación de fragmentos aceptores (núcleo de BTD) con diferentes fragmentos donadores (fluoreno, dimetilamino, etinilanilina, dibenzofurano) en arquitecturas moleculares D-A-D mejora la deslocalización electrónica en las entidades discretas.

	<b>Compuesto</b>	$\lambda_{\text{max}}$ abs (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E$ HOMO- LUMO (eV)
1		356	3424.7092	3.48
3		421	1439.1369	2.95
5		470	4719.3650	2.64
7		395	2206.6033	3.14
9		453	5127.1416	2.74

**Tabla 4.** *Propiedades foto-físicas de los compuestos sintetizados*

En los perfiles de absorción de los bloques de construcción obtenidos, se observaron bandas anchas e intensas debidas a la promoción de electrones entre orbitales frontera, posiblemente transiciones del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ , en dichas

transiciones se requieren de mayor o menor energía en comparación con el núcleo de BTD. El coeficiente de extinción molar es único para cada compuesto ( $\epsilon$ ), y entre más alto sea mayor es la absorción de fotones que tiene la molécula.

El derivado de BTD **9** mostró el coeficiente de extinción molar más alto ( $5127.1416 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), esto debido principalmente a la extensión del sistema  $\pi$ -conjugado que presenta en su estructura. Con un coeficiente de extinción molar relativamente cercano ( $4719.3650 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra el compuesto **5b**, que posee una estructura similar al compuesto **9**, pero que a diferencia de este no tiene una conjugación tan efectiva. Por último para el derivado **3**, el cual tiene un valor de  $\epsilon = 1439.1369 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , menor en comparación al núcleo de dibromobenzotiadiazol: que de la misma manera al compuesto **5b** se debe a que la conjugación no es óptima; considerando además de que es un donador más débil en comparación con los donadores con grupos aminas es esperable este comportamiento en cuanto a su absorción, pero al tratarse de anillos fusionados esto invita a pensar que en estado sólido el compuesto será capaz de apilarse fácilmente reflejándose en un incremento de la absorción.

El derivado **3** presenta un band gap óptico muy próximo a 3.0 eV, provocado por la presencia de un par de enlaces sencillos (en comparación con el derivado **9**) que crea cierto grado de rotación entre los componentes de la molécula, por ello que al no ser completamente plana la estructura, la deslocalización electrónica a lo largo de la molécula se ve reducida; en unión a esto en la molécula se da un efecto de donación por efecto inductivo, es decir se genera un desplazamiento electrónico sucesivo en los enlaces covalentes, siendo este efecto menos eficiente en la transferencia de carga en comparación con el efecto de resonancia.

De los cuatro derivados, el que posee un valor de banda prohibida mayor es el derivado **7**, y además posee un coeficiente de extinción inferior al del BTD, esto dado que en la molécula no existe conjugación efectiva por la falta de coplanaridad en ella, lo que disminuye la eficiencia en cuanto a separación de carga. A pesar de de ello, se espera que al haberse incrementado el sistema de apilamiento  $\pi$  con la presencia de los anillos fusionados, en estado sólido el

material magnifique sus propiedades en cuanto a la banda prohibida banda de valencia/conducción para que esté presente propiedades semiconductoras.

De los compuestos sintetizados, los que presentaron un menor valor de band gap fueron los compuestos **5b** y **9** de 2.64 y 2.74 eV, respectivamente, una característica común en ambos compuestos es que se tiene que el donador posee un grupo amino, lo que lo provoca un efecto de donación por resonancia en ambos, promoviendo la deslocalización electrónica intramolecular, el derivado **5b** además de un efecto de resonancia también influye en él un efecto inductivo dado los metilos terminales; en cambio en el compuesto **9** la presencia de alquinos extiende el sistema  $\pi$ -conjugado generando una estructura plana la cual permite una deslocalización electrónica eficiente al encontrarse coplanares los fragmentos de la molécula, razones por las cuales la energía de band gap óptico es menor al dibromo BTB. Por ello que el mejor candidato sea considerado el derivado **9**.



## 6. CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron cuatro compuestos derivados de BTB con estructura D-A-D.

Los compuestos **3**, **5b**, **7** y **9** fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  y FTIR.

La absorción en disolución de los derivados de BTB se estudió a partir de espectroscopia UV-Visible. La introducción de diferentes fragmentos donadores en el núcleo de BTB produjo un cambio significativo en la absorción con respecto a este.

Ya que un material semiconductor requiere de valores de coeficiente de extinción molar grandes y una eficiente deslocalización electrónica, propiedades que los compuestos sintetizados poseen, estas podrán ser aprovechadas al momento que dichas moléculas se auto-ensamblen en estado sólido preferentemente en forma de arreglos supramoleculares  $\pi$ -apilados densamente empaquetados.

Particularmente, el compuesto **9** que contiene alquinos que ayudan a extender el sistema  $\pi$ -conjugado generando una estructura plana la cual permite una deslocalización electrónica eficiente al encontrarse coplanares los fragmentos de la molécula, lo cual a su vez aumenta la superficie apilable del mismo; por lo tanto, representa el mejor candidato para ser utilizado como bloque de construcción de materiales supramoleculares semiconductores.

## 7. PERSPECTIVAS

Evaluación del comportamiento en estado sólido de los bloques de construcción derivados de BTB; esto consiste en la búsqueda de muestras cristalinas que permitan evaluar que tan exitoso fue el diseño con respecto al auto-ensamble de estos en forma de materiales supramoleculares  $\pi$ -apilados densamente empaquetados.

Evaluación de la absorción en estado sólido; estudiar la absorción de estos derivados de BTB cuando se encuentren en forma de sólidos cristalinos o en forma de películas delgadas, esperando que la absorción incremente en comparación con los resultados de disolución. También, con estos datos será posible determinar de manera experimental la brecha energética entre la banda de valencia y conducción de los mismos, para así tener un indicio más claro del posible comportamiento semiconductor de los mismos.

## 8. REFERENCIAS

- [1] M.V. Jacob, *Electronics*, **2014**, 3, 594-597.
- [2] R. Schreiber, J. Do, E.M. Roller, T. Zhang, V.J. Schüller, P.C. Nickels, J. Feldmann, T. Liedl, *Nat. Nanotechnol.*, **2014**, 9, 7478.
- [3] C.H. Lee, T. Schiros, E.J. Santos, B. Kim, K.G. Yager, S.J. Kang, S. Sunwoo Lee, J. Yu, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, E. Kaxiras, C. Nuckolls, P. Kim, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 2812-2817.
- [4] T. Takahashi, Z. Yu, K. Chen, D. Kiriya, C. Wang, K. Takei, H. Shiraki, T. Chen, B. Ma, A. Javey, *Nano Lett.*, **2013**, 13, 5425-5430.
- [5] K.S. Park, B. Cho, J. Baek, J.K. Hwang, H. Lee, M.M. Sung, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 4776-4784.
- [6] C. Rolin, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 103, 041911.
- [7] M.K. Robb, S.Y. Ku, F.G. Brunetti, C.J. Hawker, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, 51, 1263-1271.
- [8] P. Hanggi, *Nat. Mater.*, **2011**, 10, 6-7.
- [9] J. Shinar, *Nat. Mater.*, **2012**, 11, 664-664.
- [10] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernández, J. Shim, J. Meyer, A.J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T.M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.L. Bredas, S.R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen, *Science*, **2012**, 336, 327-332.
- [11] L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 12633-12665.
- [12] B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G. Long, X. Yang, H. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 3886-3893.
- [13] W. Ma, G. Yang, K. Jiang, J.H. Carpenter, Y. Wu, X. Meng, T. McAfee, J. Zhao, C. Zhu, C. Wang, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, 5, 1501400.

- [14] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan, *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 5293.
- [15] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1719-1730.
- [16] W. Ni, X. Wan, M. Li, Y. Wang, Y. Chen, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 4936-4950.
- [17] H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 607-632.
- [18] P. Zhou, Z.G. Zhou, Y. Li, X. Chen, J. Qin, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 3495-3501.
- [19] J.Y. Chen, Y.C. Chiu, C.C. Shih, W.C. Wu, W.C. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 15039-15048.
- [20] B.A. Neto, P.H. Carvalho, J.R. Correa, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 1560-1569.
- [21] T. Ishi-I, N. Nakamura, T. Mine, S. Imamura, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 1042-1043.
- [22] M. Dogru, A. Sonnauer, S. Zimdars, M. Doblinger, P. Knochel, T. Bein, *Cryst. Eng. Comm*, **2013**, *15*, 1500-1502.
- [23] C. Song, Y. He, B. Li, Y. Ling, H. Wang, Y. Feng, R. Krishna, B. Chen, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 12105-12108.
- [24] A. Marco, D. Cortizo-Lacalle, C. Gonzalvez, M. Olano, A. Atxabal, X. Sun, M. Melle-Franco, L.E. Hueso, A. Matero-Alonso, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 10754-10757.
- [25] X. Yan, F. Wang, B. Zheng, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 6042-6065.
- [26] L. Zhan-Ting, W. Li-Zhu, **2015**, Hydrogen Bonded Supramolecular Materials. Berlín: Springer, 185-227.

- [27] K. Matyjaszewski, M. Möller, **2012**, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Amsterdam: Elsevier, xix-xx.
- [28] J. Steed, D. Turner, K. Wallace, **2007**, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. Inglaterra: Wiley, 1-3.
- [29] J. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, 11, 49-57.
- [30] G. R. Desiraju, **2003**, *Crystal engineering: a textbook*. Singapore. World Scientific, 1-3.
- [31] A. Dorazco, **2006**, Cu(II) un reto en ingeniería de cristales. Construcción de cadenas 1D y macrociclos. México: Universidad Nacional Autónoma De México, 1-3.
- [32] W. Callister, **2007**, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Barcelona: Reverté, 1-5.
- [33] J. Tadeo, **2012**, Síntesis de dendrones conjugados con potencial aplicación como materiales fotovoltaicos. México: Universidad Nacional Autónoma De México, 1-20.
- [34] H. Moon, R. Zeis, E.J. Borkent, C. Besnard, A.J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z.N. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15322-15323.
- [35] J. Zhang, W. Xu, P. Sheng, G. Zhao, D. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50, 1654-1662.
- [36] R. Pérez, **2016**, Diseño, síntesis y estudio de nuevos sistemas push-pull para su aplicación en dispositivos solares. España: Universidad de Zaragoza, 40-48.
- [37] S. Hideki, E. Louis, A. MacDiarmid, C. Chiang, A. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 0, 578-580.
- [38] R. Ocaya, A. Al-Sehemi, A. Al-Ghamdi, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, *Journal of Alloys and Compounds*, **2017**, 702, 520-530.

- [39] A. Longoria. **2009**, Síntesis enzimática de polímeros intrínsecamente conductores. México: Universidad Nacional Autónoma de México, 3-10.
- [40] J. Angulo, **2017**, Estudio de la viabilidad de materiales derivados de 3-(4-aryl-1,2,3-triazol-1-yl)-cumarina para su utilización como parte de la capa activa en una celda solar orgánica. México: Universidad Nacional Autónoma de México, 18-29.
- [41] A. G. MacDiarmid, *Angew Chem Int Ed Engl.*, **2001**, 40, 2581-2590.
- [42] F. Jaramillo, *Scientia et Technica* Año XIII, **2007**, 36, 53-58.
- [43] J. Tian, L. Chen, D. Zhang, Y. Liu, Z. Li, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 6351-6362
- [44] R. Ponce, **2008**, Semiconductores Orgánicos basados en Oligotiofenos Tetracianosustituidos: Estudio Espectroscópico, Electroquímico y Teórico. España: Universidad de Málaga, 10-13.
- [45] A. Rockett, **2008**, *The Materials Science of Semiconductors*. Estados Unidos: Springer, 414-427.
- [46] L. Yao, S. Zhang, R. Wang, W. Li, F. Shen, B. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2119-2123.
- [47] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 4245–4272.
- [48] D. Reinhoudt, **1996**, *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Vol. 10, Oxford: Elsevier.
- [49] M. Gsänger, D. Bialas, L. Huang, M. Stolte, F. Würthner, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 3615–3645.
- [50] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1184-1201.

- [51] E. Rocha, **2016**, Síntesis y caracterización de derivados del 17-etinilestradiol acoplados a BODIPY y 2,2':6',2''-terpiridinas con potenciales aplicaciones de óptica no lineal. México: Universidad Nacional Autónoma de México, 14-1
- [52] A. Ojida, T. Sakamoto, M. Inoue, S. Fijishima, G. Lippens, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6543-6548.
- [53] F. Zhang, C. Melzer, A. Gassmann, H. Seggern, T. Schwalm, C. Gawrisch, M. Rehahn, *Organic Electronics*, **2013**, 14, 888–896.
- [54] J. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452 – 483.
- [55] C. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. Wienk, R. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1679 –1683.
- [56] K. Rajavelu, P. Rajakumar, *Organic Electronics*, **2018**, 56, 192–200.
- [57] J. Fernandes, C. Swetha, E. Appalnaidu, K. Navamani, V. Jayathirtha, M. Satyanarayan, G. Umesh, *Organic Electronics*, **2017**, 47, 24-34.
- [58] J. Anthony, A. Facchetti , M. Heeney , S. Marder , X. Zhan, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3876–3892.
- [59] D. Guldi, K. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5744-5745.
- [60] H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Akoi, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1996**, 263, 545.
- [61] E. Kozma, D. Kotowski, F. Bertini, S. Luzzati, M. Catellani, *Polymer*, **2010**, 51, 2264-2270.
- [62] K. Zhou, H. Dong, H. Zhang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 22448-22457.
- [63] H. Kim, M. Reddy, H. Kim, D. Choj, C. Kim, S. Seo, *Chem Plus Chem.*, **2017**, 82, 742 – 749

- [64] A. Jiménez-Urias, A. Lugo-Aranda, M. Miranda-Olvera, N. Farfán, R. Santillan, R. Arcos-Ramos, M. Carreón-Castro, *Journal of Molecular Structure*, **2018**, 1153, 34-41.
- [65] M. Tomura, Y. Yamashitall, Z. Kristallogr. NCS, **2003**, 218, 555–556.
- [66] Y.Tao, H.Li, Q. Xu, Y.Zhu, L. Kang, Y. Zheng, J. Zuo, X. You. *Synthetic Metals*, **2011**, 161, 718–723.
- [67] J. Menendez, A. Moreno. **2017**. *Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas*. Ecuador: Ed. Universidad Técnica de Cotopaxi.
- [68] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 83-90.
- [69] J. García. *Educ. Quím.*, **2011**, 22, 69-71.
- [70] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. M'Barki, *Organometallics*, **1995**, 14, 38-48.
- [71] G. Evano, N. Blanchard, M. Toumi, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 3054-3131.
- [72] I. Kuehr. **2005**. Degradación fotocatalítica de imidazol, triazol y pirrol utilizando TiO<sub>2</sub> y luz UV. Venezuela: Universidad Simon Bolivar. 38.
- [73] M. Ichikawa, S. Fujimoto, Y. Miyazawa, T. Koyama, N. Yokoyama, T. Miki, Y. Taniguchi. *Organic Electronics*, **2008**, 9, 77–84



## 9. ANEXO I. Parte experimental

### 9.1. Instrumentos y reactivos

Para la síntesis de los compuestos, se utilizaron compuestos de la marca Sigma Aldrich y sin purificación previa. Los disolventes empleados se adquirieron de proveedores comerciales, de los cuales únicamente el hexano se purificó mediante una destilación fraccionada. El seguimiento de las reacciones se realizó mediante cromatografía en capa fina utilizando placas de sílice, se emplearon como reveladores una lámpara de luz ultravioleta de 254 nm y 365 nm.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Electrothermal 9200 utilizando capilares de vidrio y no se encuentran corregidos.

Los experimentos de RMN en solución se obtuvieron en equipos Bruker Avance 300 y Bruker Avance III 500, a 25 °C utilizando  $\text{CDCl}_3$  y acetona- $\text{d}_6$  como disolventes. Los desplazamientos químicos se describen en partes por millón (ppm) utilizando como referencia la señal residual del disolvente, las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se reportaron en Hz. La multiplicidad de las señales se informó de la siguiente manera: simple (s), doble (d), doble-doble (dd), triple (t), múltiple (m).

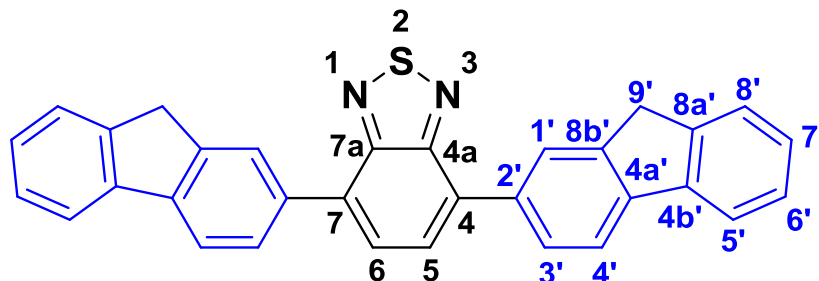
Los espectros de masas de alta resolución fueron adquiridos en un espectrómetro Agilent G1969A usando las técnicas de ionización por rociado electrónico (ESI) o por ionización química a presión atmosférica (APCI), con un detector de tiempo de vuelo (TOF).

Los espectros de IR fueron realizados usando un espectrómetro Perkin Elemer, Spectrum Two.

Las mediciones de UV/VIS se obtuvieron con un espectrómetro Perkin Elemer, Lambda 35.

## 9.2. Parte experimental

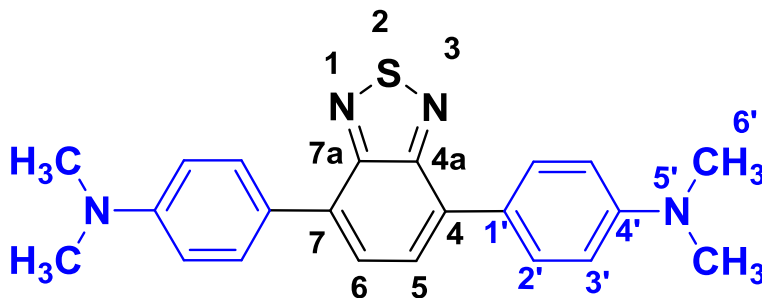
### 9.2.1. Síntesis de 4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (3)



A un matraz que contiene 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,3-tiadiazol (0.588 g, 2.0 mmol), ácido fluoren-2-borónico (0.9242 g, 4.4 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.0324 g, 0.028 mol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.1056 g, 8.0 mmol) se adicionó tolueno/agua (55:5) bajo atmosfera de argón. Finalizada la adición, la mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo hasta consumo total de las materias primas. El avance de la reacción se realizó mediante cromatografía de capa fina. Al término de la reacción, se enfrió a temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a sequedad a presión reducida. El residuo sólido que se obtuvo se disolvió en CHCl<sub>3</sub> (200 mL), se lavó con agua (2 x 50 mL) y una solución saturada de NaCl (2 x 50 mL). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y el disolvente fue evaporado a sequedad. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando gel de sílice como fase estacionaria, y mezclas de hexano/acetato de etilo a gradiente como fase móvil. Lo que permitió la obtención del compuesto **3** (0.60 g, 65 %) como un sólido cristalino amarillo. Punto de fusión: 281-283 °C. FTIR-ATR ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3123, 3037, 1449, 1396, 1003, 899, 858, 821, 768, 730, 679, 578, 516, 455. RMN <sup>1</sup>H [500 MHz, CDCl<sub>3</sub>] ( $\delta$ , ppm): 8.20 (s, 1H, H-5), 8.03-8.01 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, H-4'), 7.97-7.96 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, H-5'), 7.89 (s, 1H, H-1'), 7.88-7.86 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H-3'), 7.62-7.60 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1H, H-8'), 7.44-7.41 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H, H-6'), 7.34 (s, 1H, H-7'), 4.06 (s, 2H, H-9'). RMN <sup>13</sup>C [125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>] ( $\delta$ , ppm): 143.6 (C-4a), 143.5 (C-8b'), 141.8 (C-8a'), 141.2 (C-2'), 135.9 (C-4b'), 135.1 (C-4a'), 133.3 (C-1'), 128.0 (C-4'), 126.9 (C-4), 126.8 (C-5), 125.8 (C-7'), 125.0 (C-6'), 122.7 (C-8'), 120.1 (C-

3'), 119.9 (C-5'), 37.0 (C-9') .  $\lambda_{\max}$  (nm): 421. Band gap óptico (eV): 2.95. EMAR (ESI-TOF): calculado para  $C_{32}H_{21}N_2S$ , 465.1419. Encontrado para 465.1421 [ $M^+ + H^+$ ] (error: 0.2900 ppm).

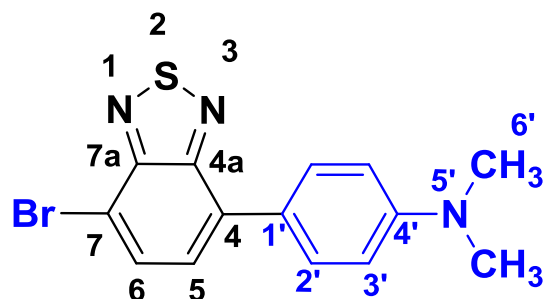
### 9.2.2. Síntesis de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diil)bis(N,N-dimetilanilina) (5b)



A un matraz que contiene 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,3-tiadiazol (0.588 g, 2.0 mmol), ácido-4-(dimetilamino)fenil borónico (0.726 g, 4.4 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  (0.323 g, 0.28 mmol), se adicionó tolueno (28 mL) baño ultrasónico y atmosfera de argón. Se adiciono agua (2 mL) que contenían disueltos  $K_2CO_3$  (1.382 g, 10.0 mmol). Finalizada la adición, la mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo hasta consumo total de las materias primas. El avance de la reacción se realizó mediante cromatografía de capa fina. Al término de la reacción, la mezcla de reacción se lavó con una solución saturada de  $NH_4Cl$  (50 mL) y solución saturada de  $NaCl$  (50 mL). La fase orgánica se secó con  $Na_2SO_4$  anhidro y el disolvente se evaporó a sequedad. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando gel de sílice como fase estacionaria, y mezclas hexano/acetato de etilo a gradiente como fase móvil. Lo que permitió la obtención del compuesto **5b** (0.2 g, 27 %) como un sólido cristalino color rojo. Punto de fusión: 206-208 °C. FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2915, 1740, 1611, 1529, 1480, 1442, 1366, 1231, 1203, 1063, 888, 852, 810, 733, 521. RMN  $^1H$  [300 MHz,  $CDCl_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 7.93-9.91 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, H-2), 7.69 (s, 1H, H-1), 6.91-6.89 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, H-3), 3.05 (s, 6H, H-4). RMN  $^{13}C$  [125.77 MHz,  $CDCl_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 154.6 (C-4a), 150.4 (C-4'), 132.1 (C-1'), 130.1 (C-2'), 126.8 (C-5), 126.0 (C-4), 112.7 (C-3'), 40.7 (C-6').  $\lambda_{\max}$

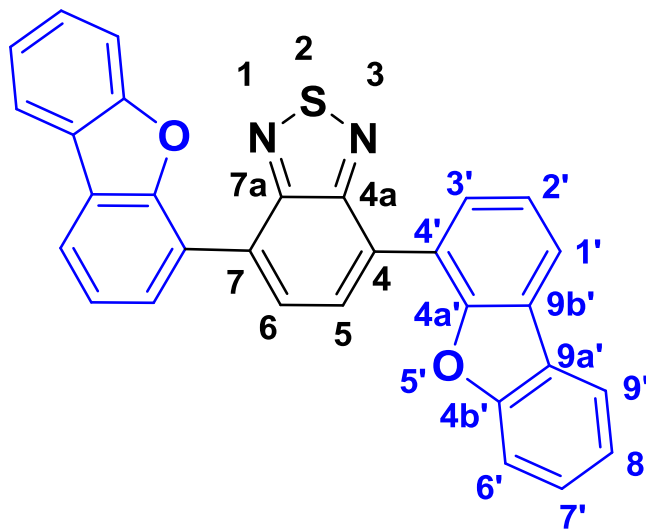
(nm): 470. Band gap óptico (eV): 2.64. EMAR (ESI-TOF): calculado para  $C_{22}H_{23}N_4S$ , 375.1651. Encontrado para 375.1654 [ $M^+ + H^+$ ] (error: 0.7996 ppm).

### 9.2.2.1. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,3]tiadiazol-4-Il)-N,N-dimetilanilina (5a)



Compuesto **5a** (0.44 g, 60 %) sólido cristalino color naranja. Punto de fusión: 176-177 °C. RMN  $^1H$  [300 MHz,  $CDCl_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 7.90 – 7.80 (m, 3H, H-6/2'), 7.50 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-5), 6.87 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H-3'), 3.04 (s, 6H, H-6'). RMN  $^{13}C$  [75 MHz,  $CDCl_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 154.1 (C-7a), 153.5 (C-4a), 150.7 (C-4'), 134.3 (C-6), 132.6 (C-1'), 130.2 (C-5), 126.5 (C-2'), 124.5 (C-4), 112.5 (C-7), 111.1 (C-3'), 40.6 (C-6').

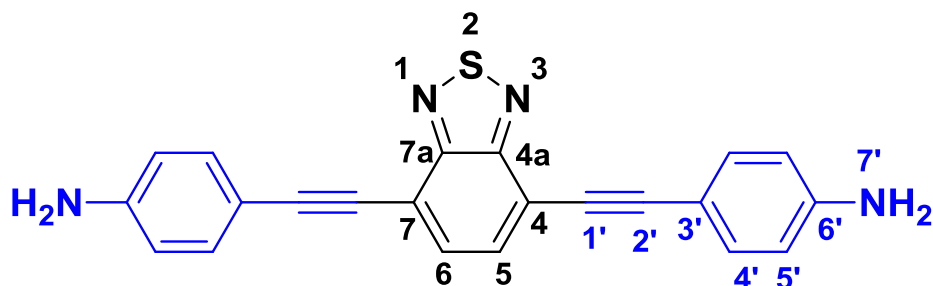
### 9.2.3. Síntesis de 4,7-bis(dibenzo[b,d]furan-4-Il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (7)



A un matraz que contiene 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,3-tiadiazol (0.294 g, 1.0 mmol), ácido-4-dibenzofuran borónico (0.424 g, 2.0 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  (0.162 g,

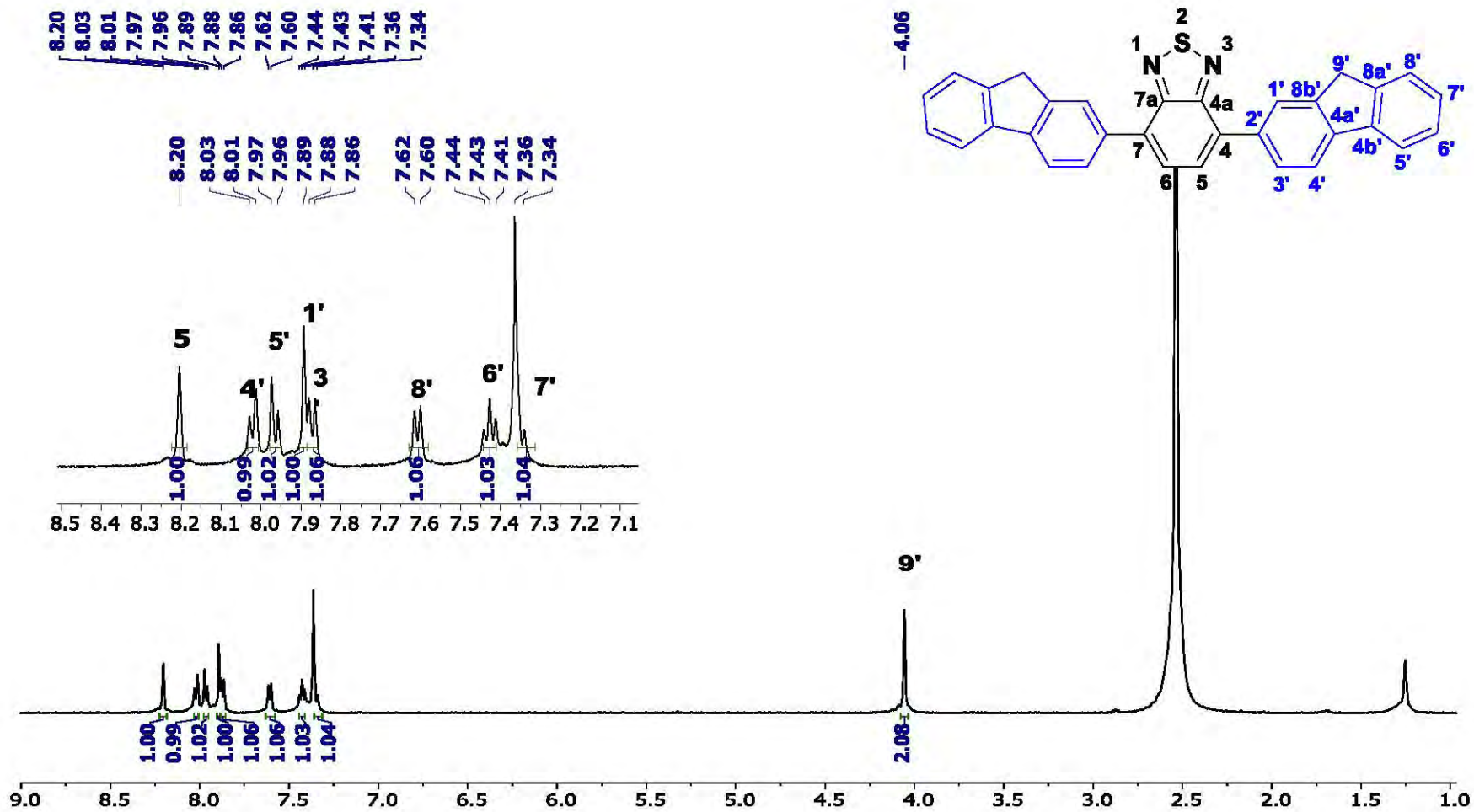
0.14 mmol), se adicionó tolueno (24 mL). Posteriormente se adicionó una disolución de  $K_2CO_3$  (0.691 g, 5.0 mmol) en 1 mL de  $H_2O$  en baño ultrasónico y atmosfera de argón. Finalizada la adición, la mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo hasta consumo total de las materias primas. El avance de la reacción se realizó mediante cromatografía de capa fina. Al término de la reacción, la mezcla de reacción se lavó con una solución saturada de  $NH_4Cl$  (30 mL) y solución saturada de  $NaCl$  (30 mL). La fase orgánica se secó con  $Na_2SO_4$  anhidro y el disolvente se evaporó a sequedad. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando gel de sílice como fase estacionaria, y mezclas hexano/acetato de etilo a gradiente como fase móvil. Lo que permitió la obtención del compuesto **7** (0.178 g, 38%) como un sólido cristalino color amarillo. Punto de fusión: 288-290 °C. FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1450, 1419, 1261, 1186, 854, 825, 738, 514. RMN  $^1H$  [300 MHz,  $CDCl_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 8.39 (s, 1H, H-5), 8.18 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-1'), 8.10 (dd,  $J = 11.5, 8.0$  Hz, 2H, H-3', H-9'), 7.61 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.51 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H-8'), 7.44 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H, H-7'). RMN  $^{13}C$  [75 MHz,  $CDCl_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 163.49, 156.46, 148.05, 133.15, 130.52, 130.52, 129.40, 129.40, 129.19, 127.66, 127.66, 125.36, 124.58, 123.26, 123.26, 122.25, 121.08, 121.08, 112.14, 112.14, 77.72, 77.30, 76.88.  $\lambda_{max}$  (nm): 395 Band gap óptico (eV): 3.14

#### 9.2.4. Síntesis de 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diilbis(etine-2,1-diil))dianiline (9)

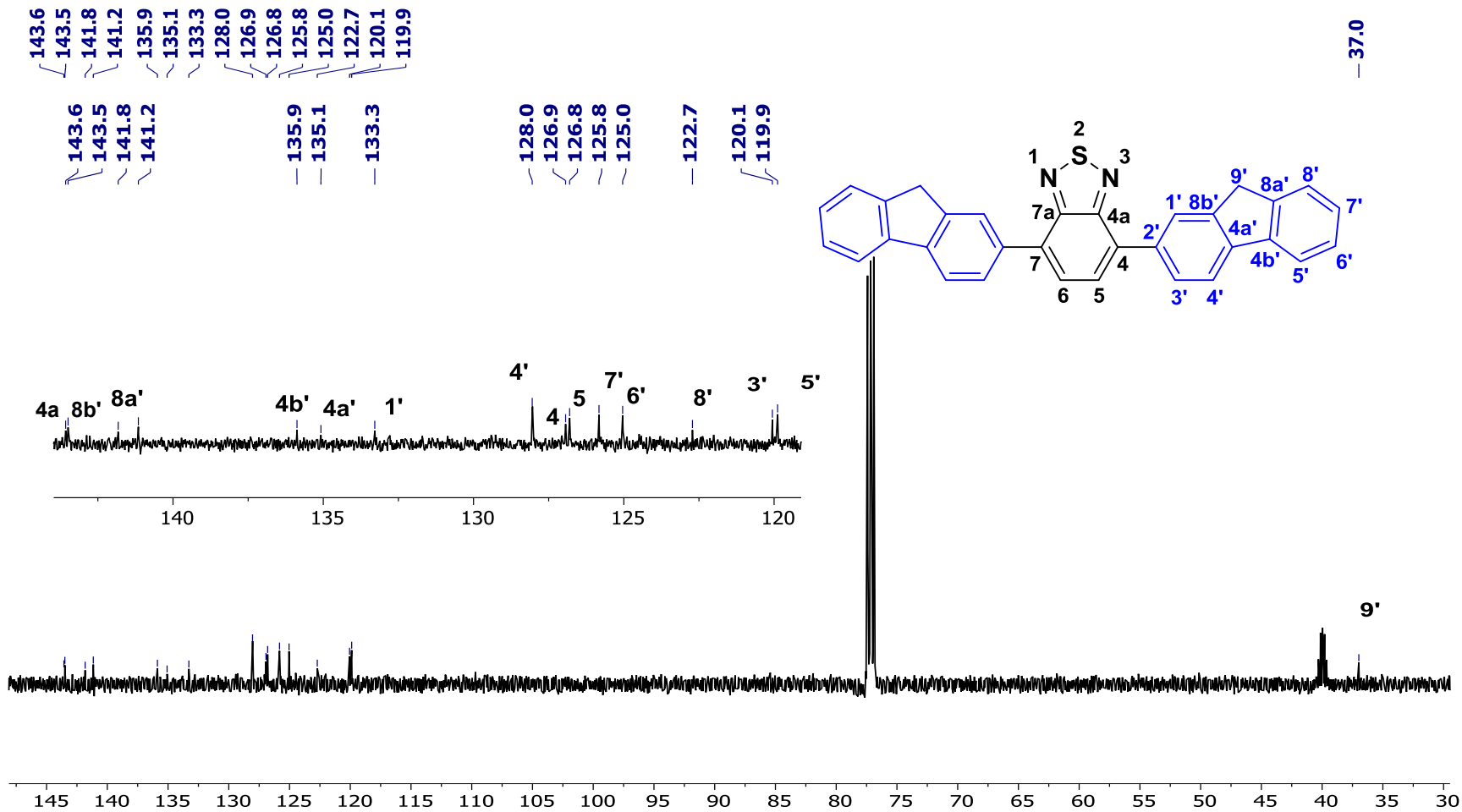


Se colocó a vacío un matraz que contenía 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,3-tiadiazole (0.882 g, 3.0 mmol), 4-etinilanilina (0.702 g, 6.0 mmol), CuI (0.114 g, 0.6 mol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.210 g, 0.3 mmol), se agregó DIPA (5 mL) bajo atmosfera de argón y agitación magnética. Se llevó la mezcla de reacción a temperatura de reflujo hasta el consumo total de las materias primas. El avance de la reacción se realizó mediante cromatografía de capa fina. Al término de la reacción, el disolvente fue evaporado a sequedad. El residuo sólido que se obtuvo se lavó con una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl (50 mL), se filtró y se lavó con agua (50 mL). El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando gel de sílice como fase estacionaria, y hexano/acetato de etilo como fase móvil. Lo que permitió la obtención del compuesto **9** (0.790 g, 76 %) como un sólido cristalino color rojo oscuro. Punto de fusión: 196-199 °C. FTIR-ATR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3462, 3365, 2199, 1601, 1516, 1296, 1168, 888, 825, 533. RMN <sup>1</sup>H [500 MHz, acetona-d<sub>6</sub>] (δ, ppm): 7.76 (s, 1H, H-5), 7.38-7.37 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H-4'), 6.74-6.73 (d, J = 8.6, 2H, H-5'), 5.21 (s, 2H, H-7'). RMN <sup>13</sup>C [125.77 MHz, acetona-d<sub>6</sub>] (δ, ppm): 155.3 (C-4a), 150.8 (C-6'), 134.0 (C-5), 132.4 (C-4'), 129.4 (C-4), 114.9 (C-5'), 110.4 (C-3'), 99.9 (C-1'), 84.5 (C-1'), 84.5 (C-2'). λ<sub>max</sub> (nm): 453. Band gap óptico (eV): 2.74. EMAR (ESI-TOF): calculado para C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>S, 367.1011. Encontrado para 367.1015 [M<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>] (error: 0.7004 ppm).

### 10. ANEXO II. Espectroscopia de los compuestos sintetizados

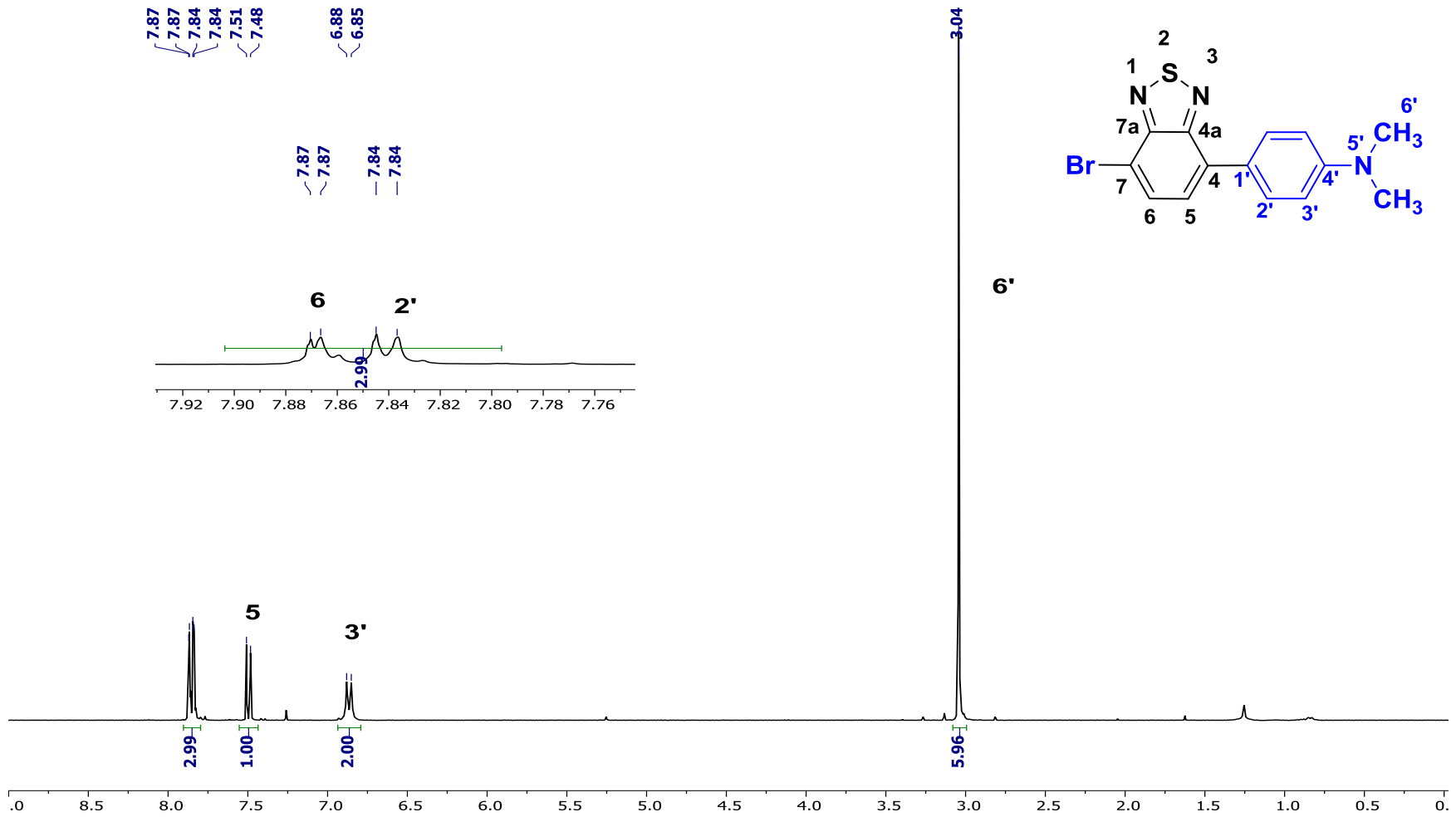


Espectro RMN 1H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (**3**)



Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (3)





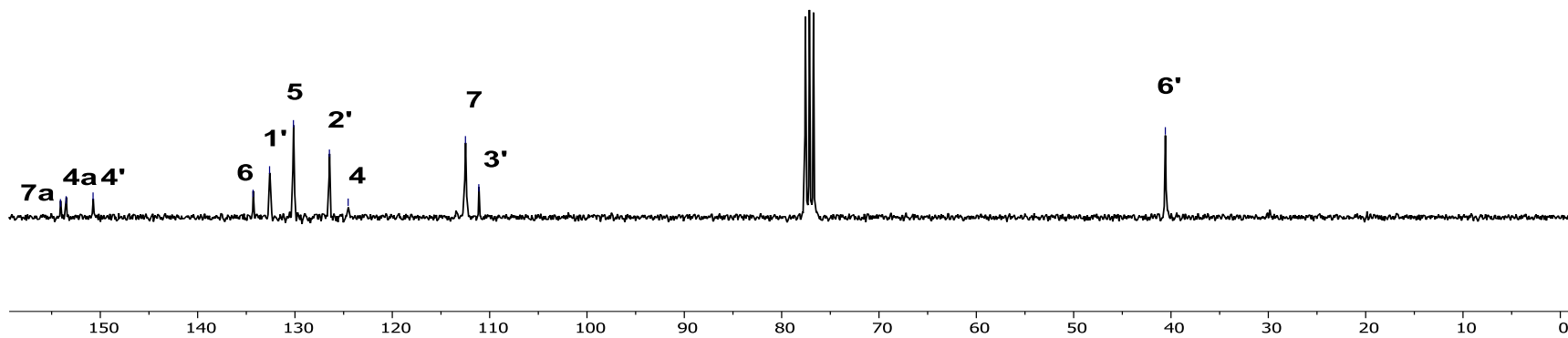
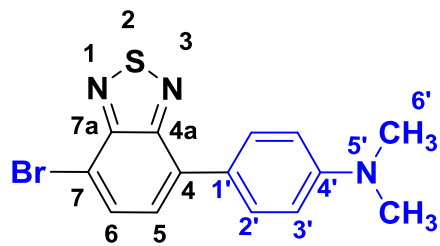
Espectro RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 4-(7-bromobenzo[c][1,2,3]tiadiazol-4-yl)-N,N-dimetilanilina (**5a**)

154.1  
153.5  
150.7

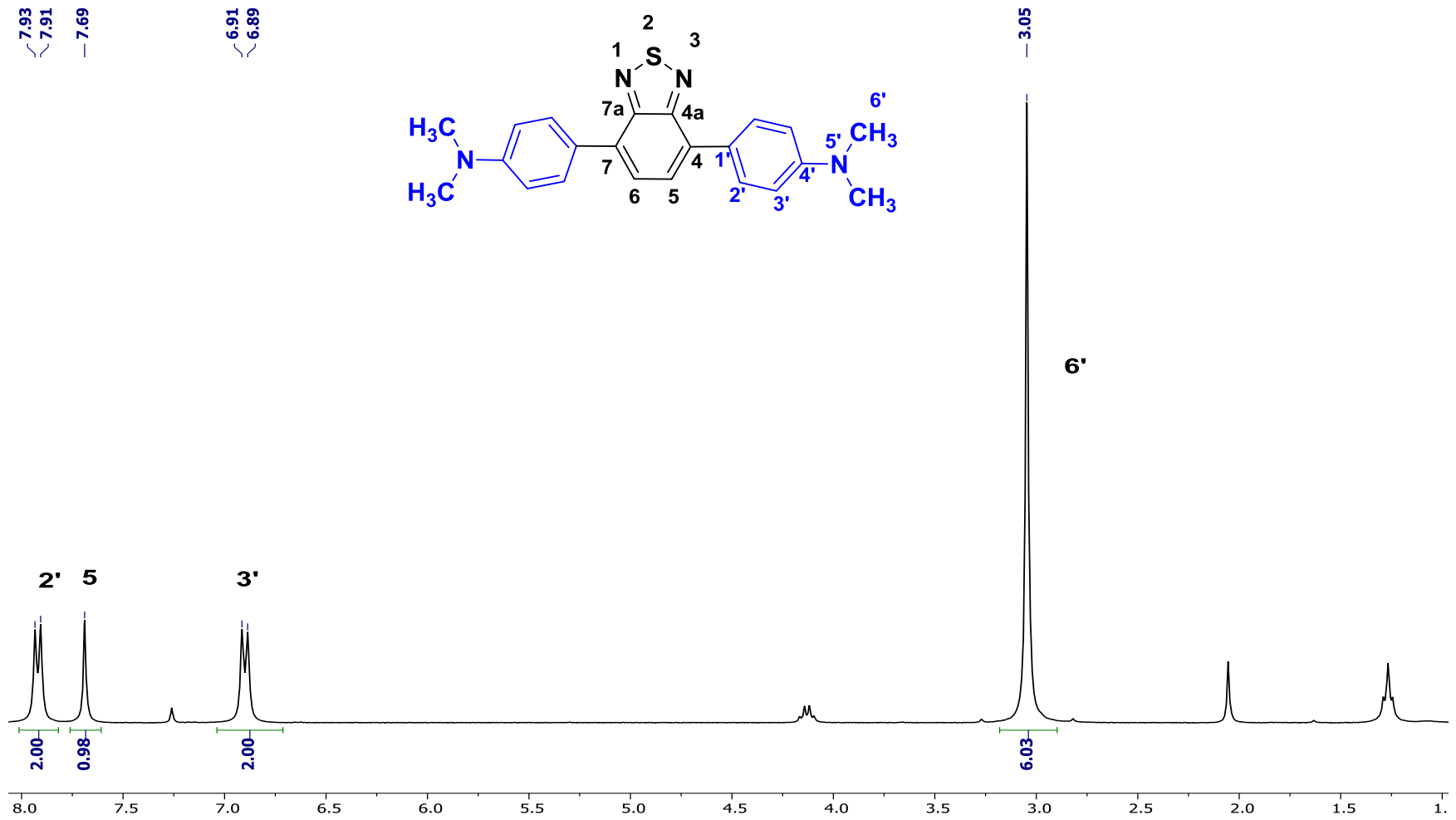
134.3  
132.6  
130.2  
126.5  
124.5

112.5  
111.1

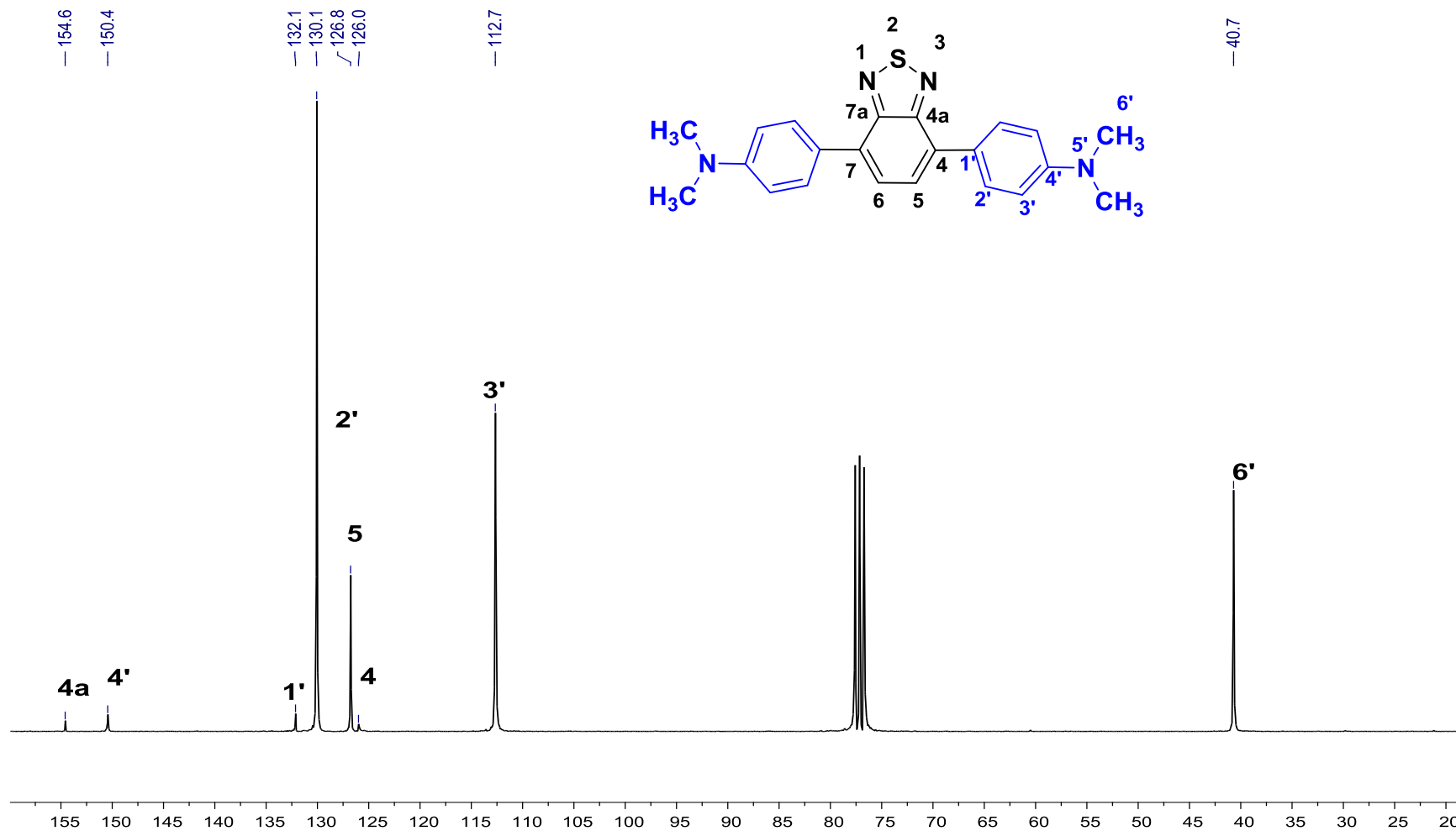
40.6



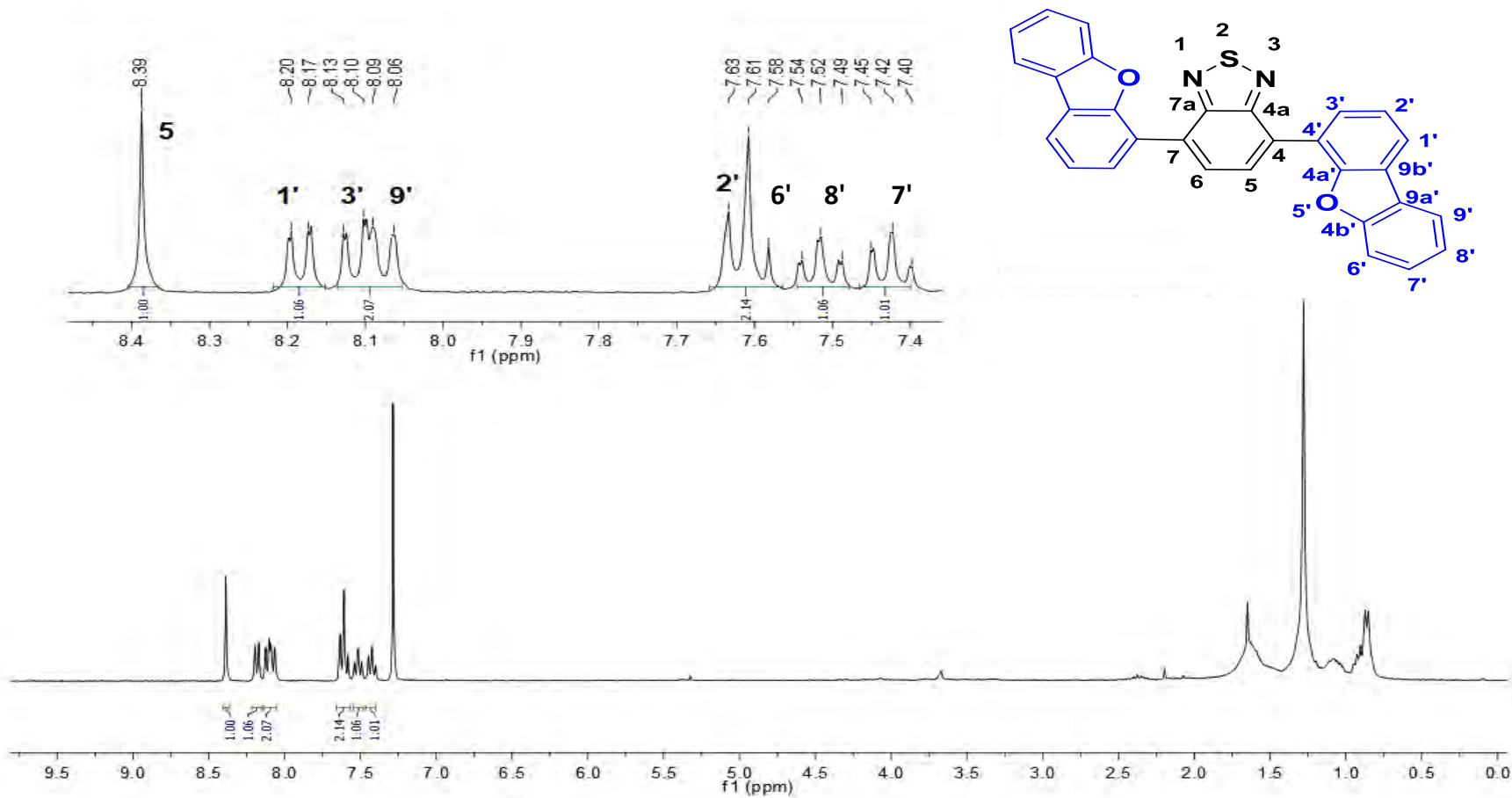
Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 4-(7-bromobenzo[c][1,2,3]tiadiazol-4-yl)-N,N-dimetilanilina (**5a**)



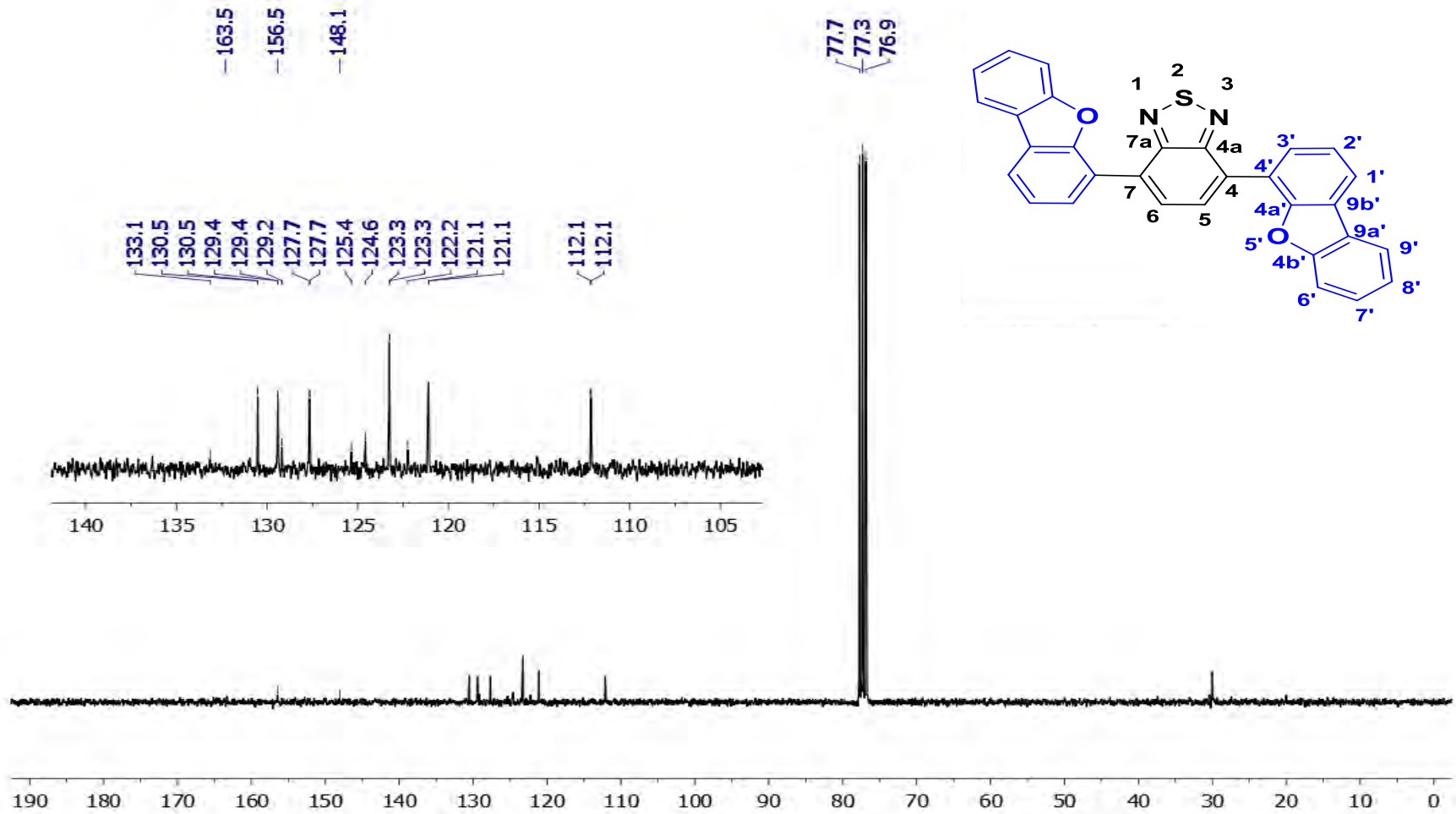
Espectro RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diil)bis(N,N-dimetilanilina) (**5b**)



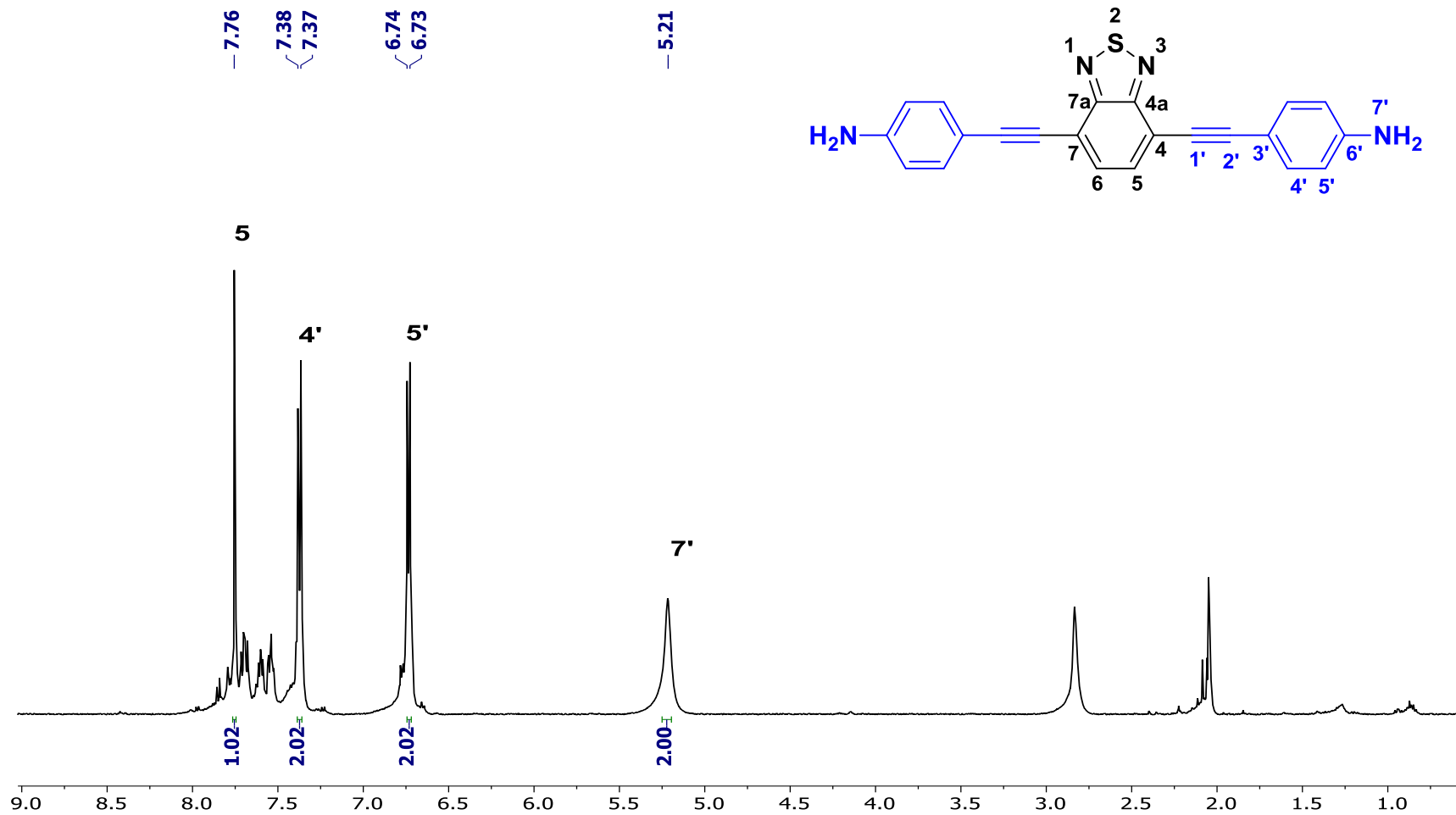
Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diil)bis(N,N-dimetilanilina) (**5b**)



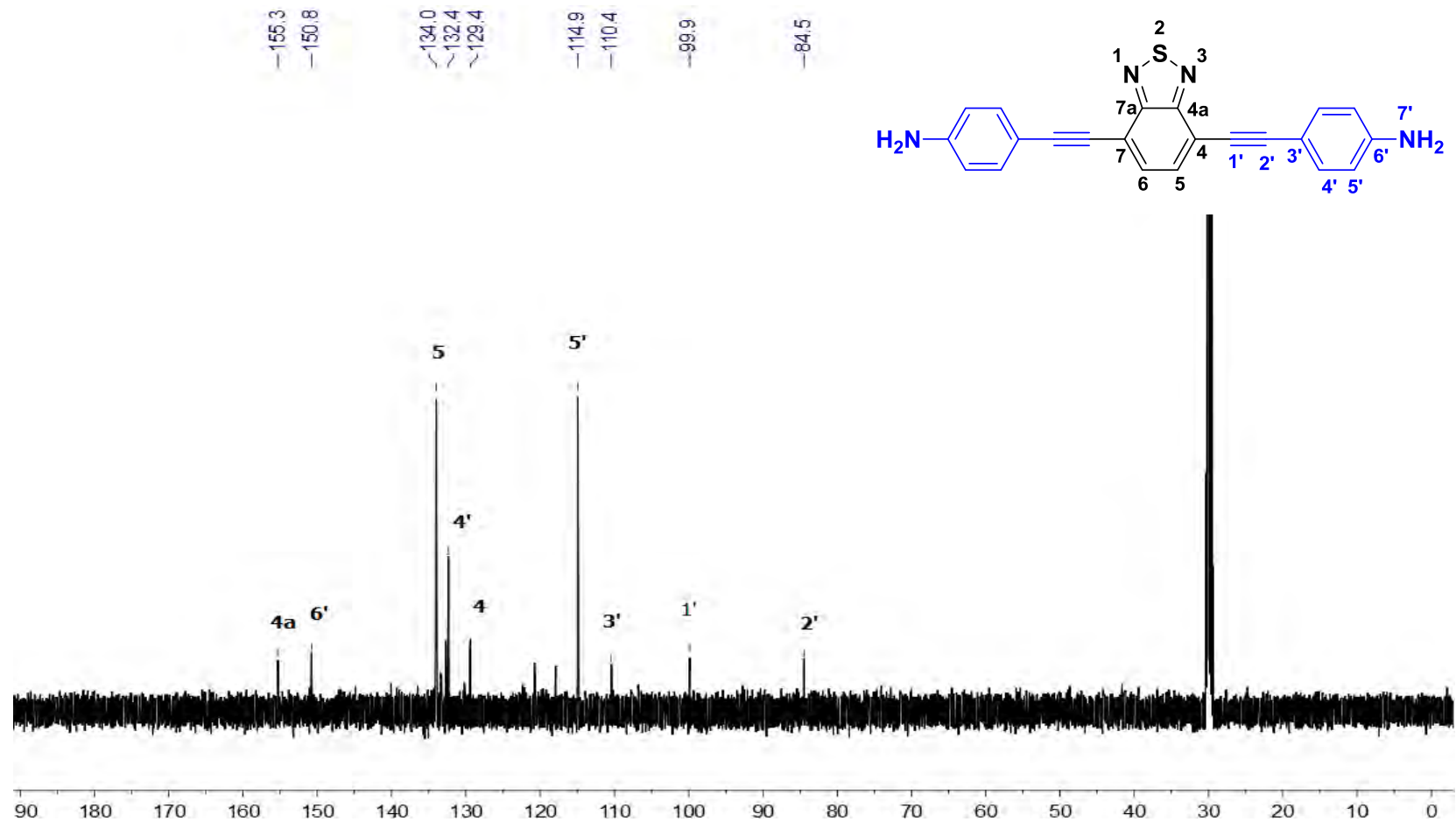
Espectro RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 4,7-bis(dibenzo[b,d]furan-4-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (**7**)



Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 4,7-bis(dibenzo[b,d]furan-4-il)benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (**7**)



Espectro RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, acetona- $\text{d}_6$ ) 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diilbis(etine-2,1-diil))dianilina (**9**)



Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (125.77 MHz, acetona- $d_6$ ) 4,4'-(benzo[c]-1,2,3-tiadiazol-4,7-diilbis(etine-2,1-diil))dianilina (**9**)