



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS BASADOS EN  
FRAGMENTOS DE BENZO[c]-1,2,5-TIADIAZOL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA DE ALIMENTOS

P R E S E N T A:

ANGÉLICA ESTEFANÍA AGUILAR NAVA



CIUDAD DE MÉXICO, 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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>	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
<b>Secretario:</b>	Dr. Rafael Omar Arcos Ramos
<b>Primer Suplente:</b>	Dra. Martha Menes Arzate
<b>Segundo Suplente:</b>	Dr. Juan Gómez Dueñas

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

**Angélica Estefanía Aguilar Nava**

## **AGRADECIMIENTOS**

A los proyectos DGAPA-PAPIIT (**IN-206018**, **IN-116716**) por los recursos económicos otorgados.

# DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS BASADOS EN FRAGMENTOS DE BENZO[c]-1,2,5-TIADIAZOL

CONTENIDO	Página
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Química supramolecular e ingeniería de cristales aplicada a ciencia de materiales	5
2.2. Materiales semiconductores	7
2.2.1. Polímeros semiconductores orgánicos	10
2.2.2. Moléculas pequeñas como semiconductores orgánicos sólidos	11
2.2.3. Moléculas donadoras	13
2.2.3.1 Colorantes	13
2.2.3.2 Acenos fusionados	15
2.2.3.3 Oligotiofenos	16
2.2.3.4 Derivados de trifenilamina	17
2.2.4. Moléculasceptoras	18
2.2.4.1 Fullerenos	18
2.2.4.2 Perilendiimidias	19
2.3. Derivados de BTB	20
3. Objetivo del proyecto	24
4. Justificación, diseño y propuesta de síntesis	25
4.1 Diseño de bloques de construcción	26
4.2 Propuesta de síntesis	27
5. Resultados y discusión	28
5.1 Síntesis y caracterización	28
5.2 Caracterización fotofísica	37

6. Conclusiones	44
7. Perspectivas	45
8. Referencias	46
9. Anexo I. Parte experimental	53
9.1 Instrumentos y reactivos	53
9.2 Síntesis de 3a,4a-di(piridin-4-il)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol <b>6</b>	54
9.3 Síntesis de 3a,4a-bis(4-butoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol <b>7</b>	55
9.4 Síntesis de 3a,4a-bis(3,5-dimetoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol <b>8</b>	56
10. Anexo II. Espectroscopia (RMN <sup>1</sup> H, RMN <sup>13</sup> C, FTIR-ATR, UV-Vis)	57

<b>Figura</b>	<b>Pie de figura</b>	<b>Página</b>
1	Movimiento de huecos en un semiconductor orgánico	7
2	Diagrama de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes	9
3	Moléculas semiconductoras orgánicas	13
4	Estructuras de familias de colorantes	14
5	Estructura de ZnPc y de CuPc	14
6	Estructura del BODIPY	15
7	Ejemplos de un acenos	16
8	Ejemplos de estructuras de oligotiofenos	17
9	Estructura de la trifenilamina	17
10	Estructura del fullereno C <sub>60</sub>	19
11	Estructuras básicas de perilenos y perilendiimidias	20
12	Estructura y numeración del benzo[c]-1,2,5-tiadiazol. a) Derivado de BTD para uso en celdas solares. b) Derivado de BTD con función anticancerígena. c) Derivado de BTD para uso en electrónica orgánica.	21
13	Empaquetamiento del 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol	23
14	Interacciones entre heteroátomos presentes en el 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol	23
15	Espectro RMN <sup>1</sup> H [300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ] (δ, ppm) para el compuesto <b>6</b>	29
16	Espectro RMN <sup>13</sup> C [75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ] (δ, ppm) para el compuesto <b>6</b>	30

17	Espectro RMN $^1\text{H}$ [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) para el compuesto <b>7</b>	32
18	Espectro RMN $^{13}\text{C}$ [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) para el compuesto <b>7</b>	33
19	Espectro RMN $^1\text{H}$ [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) para el compuesto <b>8</b>	35
20	Espectro RMN $^{13}\text{C}$ [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) para el compuesto <b>8</b>	36
21	Espectro de absorción compuesto 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol <b>1</b> en $\text{CHCl}_3$	38
22	Espectro de absorción compuesto 3a,4a-di(piridin-4-il)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol <b>6</b> en $\text{CHCl}_3$	39
23	Espectro de absorción compuesto 3a,4a-bis(4-butoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol <b>7</b> en $\text{CHCl}_3$	40
24	Espectro de absorción compuesto 3a,4a-bis(3,5-dimetoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol <b>8</b> en $\text{CHCl}_3$	41
25	Espectro de absorción de los compuestos <b>1</b> , <b>6</b> , <b>7</b> y <b>8</b>	42
26	Disoluciones (en $\text{CHCl}_3$ ) de los compuestos <b>1</b> , <b>6</b> , <b>7</b> y <b>8</b> bajo lámpara de luz UV (365 nm).	43



## ESQUEMAS Y TABLAS

<b>Esquema/Tabla</b>	<b>Pie de Esquema/Tabla</b>	<b>Página</b>
Tabla 1	Propiedades foto-físicas de los compuestos sintetizados	37
Esquema 1	Propuesta de síntesis de derivados de BTB	27
Esquema 2	Síntesis de 3a,4a-di(piridin-4-il)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol ( <b>6</b> )	28
Esquema 3	Síntesis de 3a,4a-bis(4-butoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol ( <b>7</b> )	31
Esquema 4	Síntesis de 3a,4a-bis(3,5-dimetoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol ( <b>8</b> )	34

## GLOSARIO

<b><i>Band gap</i></b>	Diferencia energética que existe entre un orbital molecular ocupado de mayor energía y un orbital molecular desocupado de menor energía; o bien, diferencia energética entre banda de valencia y banda de conducción.
<b>BHJ</b>	<b><i>(Bulk heterojunction)</i></b> Heterounión en bulto: interfaz que se produce entre dos capas o regiones de semiconductores diferentes.
<b>Desplazamiento batocrómico</b>	Fenómeno que ocurre cuando la absorción de una sustancia se desplaza hacia longitudes de onda más grandes o de menor energía por efecto del disolvente o por la presencia de distintos sustituyentes.
<b>Desplazamiento Hipsocrómico</b>	Fenómeno que se da cuando la longitud de onda de absorción de una sustancia se desplaza hacia longitudes de onda menores por efecto del disolvente o a causa de sus sustituyentes.
<b>Excitón</b>	Sistema ligado de un par de portadores de carga.
<b>FTIR</b>	<b><i>(Fourier Transform Infrared)</i></b> Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.
<b>Herringbone</b>	Arreglo en forma de esqueleto de pescado.
<b>HOMO</b>	<b><i>(Highest occupied molecular orbital)</i></b> Orbital molecular ocupado de más alta energía.
<b>Hopping</b>	Salto intermitente universal para la difusión de una superficie molecular en una interfaz.
<b>HRMS</b>	<b><i>(High Resolution Mass Spectrometry)</i></b> Espectrometría de masas de alta resolución.
<b>LUMO</b>	<b><i>(Lowest unoccupied molecular orbital)</i></b> Orbital molecular desocupado de más baja energía.
<b>OFETs</b>	<b><i>(Organic field-effect transistor)</i></b> Transistor de efecto de campo orgánico

<b>OLEDs</b>	<b>(Organic light-emitting diode)</b> Diodo orgánico emisor de luz
<b>OPV</b>	<b>(Organic photovoltaics)</b> Celdas fotovoltaicas orgánicas.
<b>OSC</b>	<b>(Organic solar cell)</b> Celda solar orgánica
<b>PCE</b>	<b>(Power conversion efficiency)</b> Eficiencia de conversión de energía
<b>Arquitectura Push-pull</b>	Moléculas orgánicas conjugadas funcionalizadas con grupos donores y aceptores, que favorecen procesos de transferencia de carga intramolecular.
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear.
<b>DRX</b>	<b>(Difracción de Rayos-X)</b> Técnica eficaz para el análisis cualitativo y cuantitativo de materiales.

# DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS BASADOS EN FRAGMENTOS DE BENZO[c]-1,2,5-TIADIAZOL

## 1. INTRODUCCIÓN

La demanda de nuevos materiales con propiedades electrónicas modulables ha estimulado una amplia investigación en el desarrollo de materiales orgánicos, con brechas energéticas bajas valencia/conducción, ya sea como materiales donadores de electrones, o bien, como materiales electroaceptores más eficientes. Por lo tanto, es esperable que, a través del diseño de materiales basados en moléculas orgánicas con alta movilidad de cargas, así como con mejores ajustes de niveles energéticos y perfiles de absorción, se puedan desarrollar semiconductores más eficientes para su uso en dispositivos optoelectrónicos que mejoren de manera significativa su rendimiento.

En este sentido, el diseño y síntesis de moléculas orgánicas conjugadas con propiedades semiconductoras es un área de gran crecimiento durante los últimos años [1-3]. Estos materiales han sido utilizados en microscopía fluorescente de barrido láser [4], como limitadores ópticos [5], como almacenadores de datos ópticos en 3D [6], así como en microfabricación [7]. Por lo anterior, una gran variedad de cromóforos orgánicos han sido sintetizados con el objetivo de modular sus niveles de energía. En particular, moléculas orgánicas conjugadas que incorporan en su estructura arquitecturas donador-aceptor (D-A) han probado ser eficientes en la disminución de las brechas energéticas valencia/conducción en materiales semiconductores [8]. Un diseño que ha resultado exitoso para la construcción de unidades funcionales pequeñas se basa en la combinación de fragmentos electroaceptores (como benzotiadiazol (BTD) o dicetopirrolpirrol (DPP)) a través de sistemas  $\pi$ -conjugados con fragmentos electrodonadores (tiofeno, benzoditiofeno (BDT), ditienosilol (DTS), indacenoditiofeno (IDT), silafluoreno (SFL), fluoreno (FL) o carbazol (CZ)) [9-11].

En estado sólido, la mayoría de los materiales orgánicos presentan interacciones supramoleculares débiles que permiten brechas energéticas estrechas, lo cual favorece las interacciones entre los portadores de carga (hueco/electrón) necesarias para producir una movilidad de cargas eficiente [12-13]. Las propiedades eléctricas de un material orgánico generalmente se encuentran en el intervalo de semiconducción (1-3 eV). Estas dependen en gran medida de la pureza y del orden molecular presente en dicho material; por ello, se considera que todos los semiconductores orgánicos son capaces de exhibir ambos comportamientos de conducción: tipo-p (aceptor: portador de electrones) y tipo-n (donador: portador de huecos) [14-17]. Un ejemplo interesante son los derivados de benzo[c]-1,2,5-tiadiazol, los cuales se pueden combinar con grupos electrodonadores y electroaceptores con el objetivo de modular sus propiedades electrónicas. Estos derivados presentan perfiles extensos de absorción y emisión, amplios desplazamientos de Stokes, elevados rendimientos cuánticos de fluorescencia, así como una respuesta luminiscente de gran intensidad [18]; por lo anterior, diversos derivados de BTD han sido utilizados como unidades de repetición de redes orgánicas covalentes porosas [19], colorantes para absorción de dos fotones (TPA) [20], marcadores fluorescentes para imagen celular [21], y semiconductores orgánicos sólidos en dispositivos optoelectrónicos [22].

Con el objetivo de aumentar el orden molecular para así modificar las propiedades fotofísicas en semiconductores orgánicos sólidos, es necesario comprender la estructura molecular y las interacciones no covalentes que gobiernan su auto ensamblaje en forma de materiales en distintas fases de materia condensada. Por lo anterior, en el presente trabajo se describe el diseño, síntesis y caracterización de materiales supramoleculares basados en derivados de benzo[c]-1,2,5-tiadiazol con diferentes arquitecturas moleculares (D-A-D y A-A-A); los cuales a partir de interacciones no covalentes se podrán auto-ensamblar en materiales semiconductores orgánicos. La síntesis de los derivados de BTD se llevó a cabo mediante reacciones de acoplamiento tipo Suzuki. La caracterización de éstos se realizó mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  (1D) en solución, espectrometría de masas de alta

resolución y mediante espectroscopia infrarroja (FTIR). La caracterización de sus propiedades electrónicas se realizó mediante espectroscopía UV/Vis en disolución.

## 2. ANTECEDENTES

La posibilidad de diseñar entidades discretas basadas en moléculas orgánicas como componentes de diversos dispositivos moleculares ha fomentado un gran interés en nuevos campos de investigación, donde se involucran enfoques multidisciplinarios utilizando como punto de partida común a la química de materiales. Esta área científica, de acuerdo a la IUPAC, comprende la aplicación de la química al diseño, síntesis, caracterización, procesamiento, comprensión y aplicación de los materiales, particularmente de aquellos que tengan propiedades físicas útiles o potencialmente útiles.

Actualmente, diversos materiales han tenido un gran impacto en nuestra vida, entre ellos, los polímeros convencionales que consisten principalmente en largas cadenas moleculares, los cuales se han utilizado ampliamente en las tecnologías e industrias contemporáneas debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y/o electrónicas. Sin embargo, en tales sistemas, al mantenerse unidos mediante enlaces covalentes, la respuesta ante un estímulo externo no es homogénea debido a su falta de orden, además de que no resultan reciclables. No obstante, los materiales supramoleculares, los cuales se definen como materiales cuyos componentes se unen a través de interacciones no covalentes y/o dinámicas reversibles, les permite ser reciclables y con una respuesta eficiente ante estímulos externos. En vista de la naturaleza dinámica y reversible de las interacciones no covalentes, los materiales supramoleculares muestran las propiedades poliméricas tradicionales, además de poseer nuevas estructuras y funciones diferentes a sus contrapartes unidas de forma covalente [23].

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

De acuerdo con Jean M. Lehn, una supramolécula es una entidad organizada y compleja que se crea a partir de la asociación de dos o más especies químicas a través de fuerzas intermoleculares [24]. Las estructuras supramoleculares no sólo son el resultado de interacciones aditivas sino también cooperativas, siendo sus propiedades diferentes que las que presenta cada componente individualmente. La química supramolecular estudia a los agregados moleculares y los enlaces intermoleculares que los producen; se conoce como “*la química más allá de la molécula*”, e involucra el estudio de sistemas en los cuales la característica más importante es que se mantienen unidos reversiblemente por interacciones no covalentes; entre estas interacciones encontramos: interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, enlaces de halógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , fuerzas atractivas de van der Waals, así como efectos hidrófobicos y solvatofóbicos [25].

De manera general, la química supramolecular se basa en el reconocimiento molecular, el auto-ensamble y la auto-organización entre las entidades que establecen las interacciones no covalentes. De esta manera, si las moléculas poseen una funcionalización química apropiada, serán capaces de reconocerse y auto-ensamblarse por medio de interacciones no covalentes, para posteriormente auto-organizarse en un sistema supramolecular más complejo con arquitecturas y estructuras bien definidas [26].

Dentro de la química supramolecular existen diversos campos especializados, como la ingeniería de cristales, que está orientada a la construcción de materiales cristalinos funcionales, a partir de moléculas o iones, unidos por interacciones no covalentes. La ingeniería de cristales se define como el estudio de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino, por un lado, y de cómo se aplica dicho entendimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades fisicoquímicas deseadas. Esta subdisciplina de la química supramolecular se dedica



a la síntesis de compuestos en estado sólido, con estructuras y propiedades específicas, como lo son: electrónicas [26a], ópticas [26b], magnéticas [26c], catalíticas [26d], entre otras.

Se considera que la ingeniería de cristales trabaja en tres niveles [27]:

- Racionalización de interacciones no covalentes que ensamblan a las moléculas en estado sólido.
- Uso de ese entendimiento para diseñar sistemas que interactúen en formas específicas.
- Desarrollo de materiales supramoleculares con características específicas dependiendo de su aplicación.

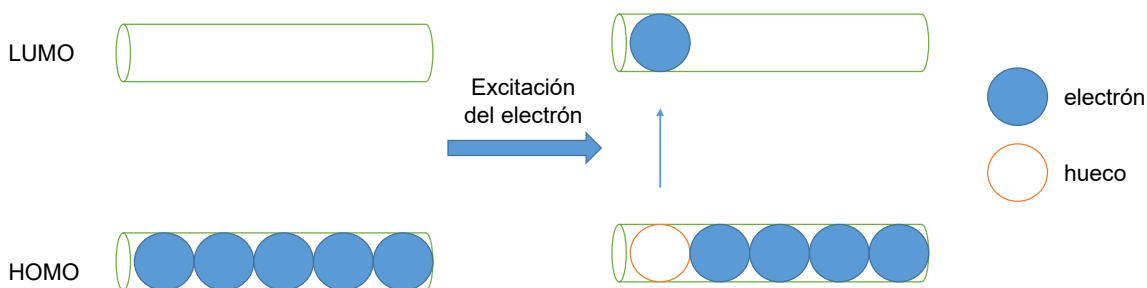
El desarrollo de la química supramolecular y la ingeniería de cristales ha permitido que éstas sean aplicadas dentro de la química de los materiales; ya sea mediante el estudio de la estructura de materiales, intentando comprender como se encuentran constituidos desde un enfoque atómico (cómo están organizados los átomos que forman a los materiales), o a partir de su estructura cristalina (dependiendo de la agrupación del material en estado sólido para dar una forma definida o patrón). De igual manera, se encarga del estudio de las propiedades de los materiales, dependiendo de su estructura atómica, estructura cristalina y su microestructura; así como del comportamiento del material bajo estímulos físicos (luz, gravedad, corriente eléctrica), estímulos químicos (cómo se comporta cuando está en contacto de sustancias químicas) y propiedades mecánicas (cómo se comporta el material cuando se aplican fuerzas externas). Con base en lo anterior, la ciencia de materiales busca establecer relaciones estructura/propiedades con el objetivo de evaluar el procesamiento de los materiales en aplicaciones específicas [28-29].

## 2.2. Materiales semiconductores

La conductividad electrónica se define como la capacidad que presenta un material de permitir el paso de electrones (flujo de cargas) a través de su estructura. Este fenómeno físico surge cuando un fotón incide en un material generando un par electrón/hueco (excitón), el cual podrá difundirse de forma aleatoria en cualquier dirección (Figura 1). Cuando se encuentran en contacto materiales orgánicos con diferente band gap, el par electrón/hueco se puede disociar dando como resultado electrones y huecos (portadores de carga) libres.

El proceso de conducción se puede explicar de la siguiente manera:

- Los electrones absorben fotones. Esta absorción dependerá del band gap del material y de su coeficiente de extinción molar.
- Cuando la energía es absorbida, el electrón pasa de un estado basal a uno excitado, formando un portador libre (en semiconductores orgánicos se forma un excitón).
- El excitón se disocia para formar portadores libres de carga, lo cual sucede en la interfaz entre materiales con distinta afinidad electrónica.
- El transporte de carga se da cuando el electrón y el hueco se mueven a través de los materiales [30].

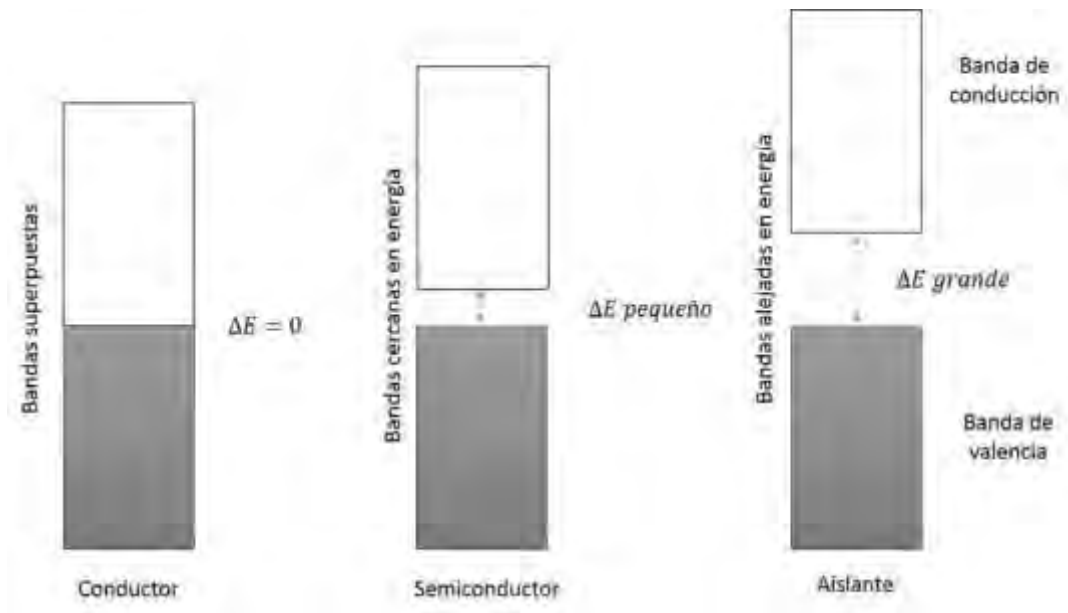


**Figura 1:** Movimiento de huecos en un semiconductor orgánico.

En este contexto, existen diferentes materiales que dependiendo a la diferencia de energía entre bandas de valencia/conducción (*band gap*), se clasifican en: conductores ( $\Delta e < 1\text{eV}$ ), semiconductores ( $\Delta e 1\text{-}3\text{ eV}$ ) y aislantes ( $\Delta e > 3\text{eV}$ ) [31a]. Cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales moleculares (los niveles de energía más altos) es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independiente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas.

- La banda de valencia (BV): La banda de valencia de un sólido se define como la banda de energía más externa ocupada por algún electrón cuando el sólido se encuentra en estado fundamental.
- La banda de conducción (BC): La banda de conducción se define como la banda de menor energía en la que existen niveles energéticos vacíos cuando el sólido se encuentra en estado fundamental [31b].

Para que un material sea buen conductor debe haber poca o ninguna separación entre la BC y la BV (incluso encontrarse traslapadas), de manera que los electrones puedan moverse indistintamente entre ambas. Cuando la separación entre bandas es grande el material se comportará como un aislante. En ocasiones, la separación entre bandas permite la promoción de solo algunos electrones entre las mismas, en estos casos el material se comportará como un semiconductor (Figura 2) [32].



**Figura 2:** Diagrama de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Los materiales semiconductores inorgánicos, por ejemplo, los que están basados en silicio o germanio, presentan ciertas desventajas respecto a los orgánicos como: procesamiento costoso, difícil degradación y en algunos casos elevada toxicidad, En cambio, los semiconductores orgánicos, como el rubreno y el pentaceno, han llamado la atención ya que presentan características favorables por sus propiedades electrónicas fácilmente ajustables, además de ser de bajo peso molecular, flexibles, de fácil procesamiento y ópticamente transparentes [33].

Los semiconductores orgánicos están fabricados a partir de moléculas conjugadas y ricas en electrones  $\pi$ . Esto se debe a que enlaces- $\pi$  son energéticamente accesibles para el transporte de cargas, además de que favorecen la deslocalización electrónica sobre un sistema  $\pi$ -conjugado. Lo anterior da lugar a la conducción electrónica en una molécula; sin embargo, la deslocalización también facilita el transporte de carga entre moléculas debido a que existe una mejor distribución espacial de la carga deslocalizada con los estados electrónicos de las moléculas adyacentes [34].

Algunas moléculas orgánicas en estado sólido pueden ser utilizadas como materiales orgánicos semiconductores; en estos materiales debe existir un potencial de ionización (donador) y afinidad electrónica (aceptor) adecuados. Para conseguir una separación de cargas eficiente, es necesario que el HOMO y el LUMO del material donador sean superiores en energía a los del material aceptor. Si la diferencia es pequeña, será difícil conseguir la disociación del excitón, mientras que si está es grande, se desaprovechará una gran cantidad de energía. Por lo tanto, la conductividad de un semiconductor orgánico dependerá de la facilidad con la que un electrón pueda pasar de un orbital HOMO a un orbital LUMO entre materiales donadores y aceptores [35].

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

Un polímero es un compuesto conformado por unidades básicas de repetición o monómeros, constituidos principalmente por átomos de carbono e hidrógeno, además de otros elementos como el nitrógeno, azufre y oxígeno. Los polímeros generalmente presentan características de materiales aislantes, ya que presentan una banda de valencia llena y una de conducción vacía, y éstas se encuentran separadas por una diferencia energética grande [36].

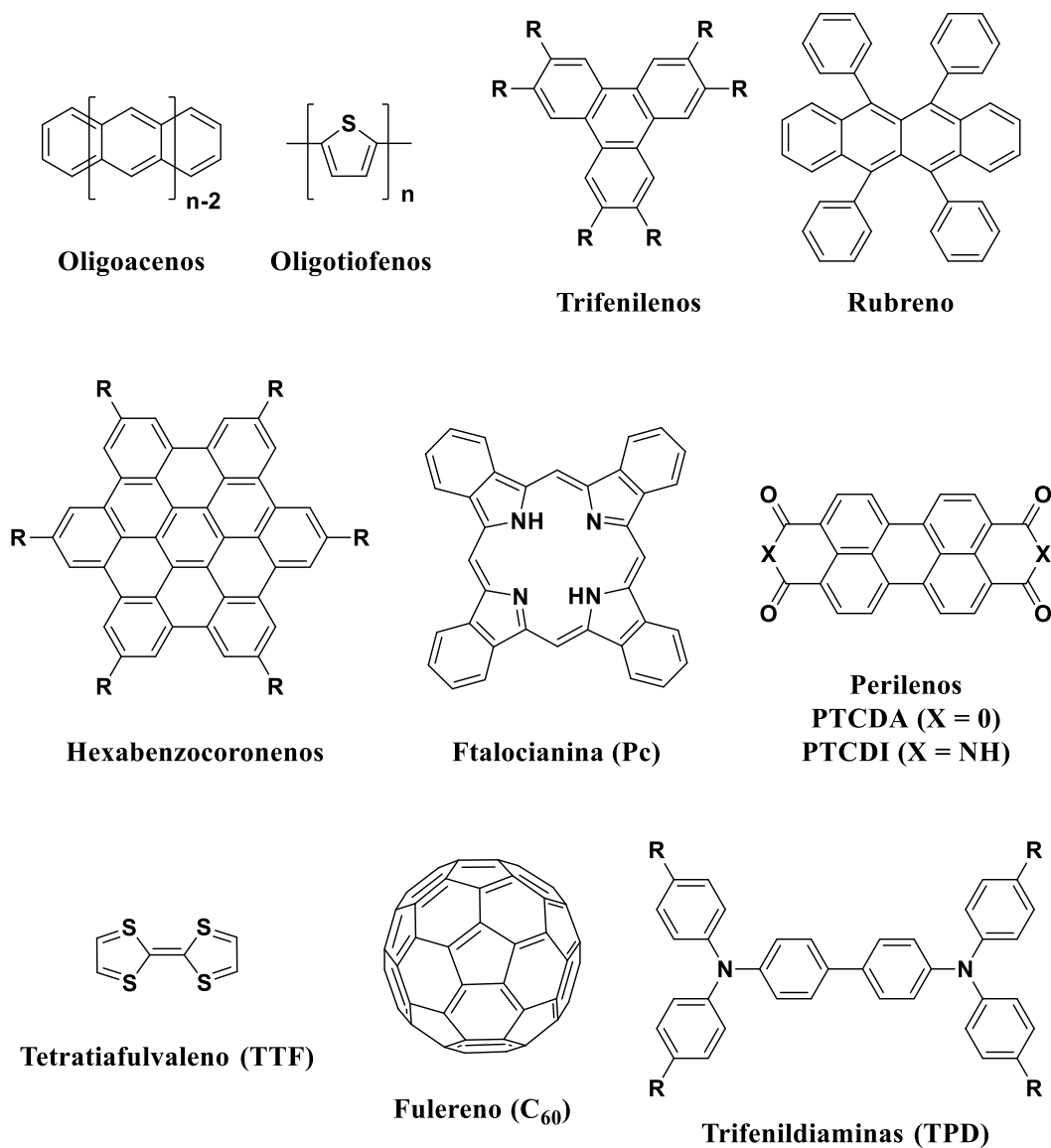
En este contexto, Shirakawa, Heeger y MacDiarmid demostraron que, tal y como ocurre con los materiales semiconductores inorgánicos, los polímeros pueden ser dopados mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos que modifiquen sus propiedades físicas y químicas. Un ejemplo de este efecto se presentó cuando aumentaron la conductividad del poliacetileno ( $\sim 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) hasta siete órdenes de magnitud con respecto al material sin dopar, al oxidar láminas del polímero con vapores de  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$  o  $\text{Cl}_2$  [37].

Para que un polímero pueda presentar la capacidad de conducir electricidad, este debe presentar ciertas características:

- Debe contar con un sistema de enlaces sencillos y dobles alternados (sp-sp<sup>2</sup>), es decir un esqueleto  $\pi$ -conjugado.
- Se pueden adicionar (por reducción) o remover (por oxidación) electrones para que al aplicar un potencial eléctrico los electrones de los enlaces  $\pi$  se puedan mover a lo largo de la cadena polimérica. Al proceso de oxidar o reducir al polímero se le conoce como dopado [38].

### **2.2.2. Moléculas pequeñas como semiconductores orgánicos sólidos**

En la actualidad, se ha explorado el auto-ensamble en materiales supramoleculares de diversas entidades discretas basadas en compuestos orgánicos, las cuales se encuentran unidas a través de interacciones no covalentes. Estos materiales presentan características que los hacen atractivos para su uso en diversas aplicaciones, entre las que podemos mencionar: degradabilidad, memoria de forma, bajo costo, auto-reparación, reciclabilidad y sensibilidad a estímulos externos [39]. De entre las posibles aplicaciones de este tipo de materiales basados en moléculas orgánicas pequeñas auto-ensambladas se encuentra el comportamiento semiconductor, debido en gran medida a la posibilidad de modificar las propiedades electrónicas de éstas mediante funcionalización química. Algunos ejemplos de moléculas estudiadas como semiconductores se encuentran en la Figura 3.



**Figura 3:** Moléculas semiconductoras orgánicas.

Estructuralmente, los semiconductores orgánicos basados en sistemas  $\pi$ -conjugados pueden modificarse fácilmente para ajustar sus propiedades ópticas y electrónicas [40]. Un diseño que ha resultado exitoso en el desarrollo de moléculas orgánicas pequeñas como semiconductores se basa en el uso de arquitecturas donador-aceptor unidos de forma covalente a través de un sistema  $\pi$ -conjugado (D- $\pi$ -A). Con estas arquitecturas se han desarrollado compuestos semiconductores

útiles para el transporte de carga en transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs) [41], como tintes de recolección de luz en celdas solares orgánicas (OSC), como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) [42], y como cromóforos o sondas en detectores y sensores [43].

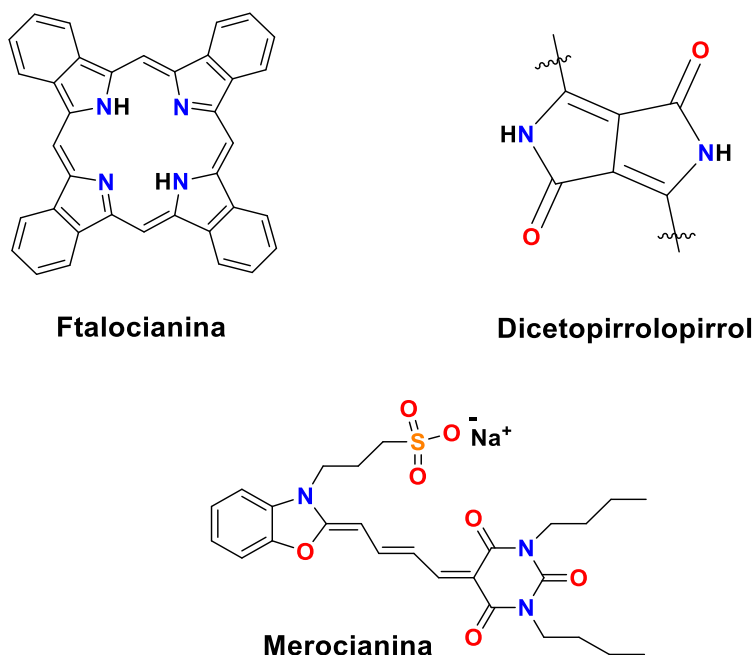
### **2.2.3. Moléculas donadoras**

De manera general, los materiales semiconductores se pueden clasificar con base al tipo de carga que transportan, ya sean electrones o huecos. Los semiconductores tipo-p son aquellos que donan electrones y transportan huecos [44]. Estos semiconductores deben presentar diversos requisitos ópticos, eléctricos y de estabilidad para poder ser utilizados. Algunas propiedades de este tipo de materiales son: presentan movilidad de huecos, cuentan con baja afinidad electrónica y son ricos en electrones. Ejemplos de moléculas donadoras representativas son: colorantes, acenos fusionados, oligotiofenos y moléculas basadas en trifenilamina [45].

#### **2.2.3.1. Colorantes**

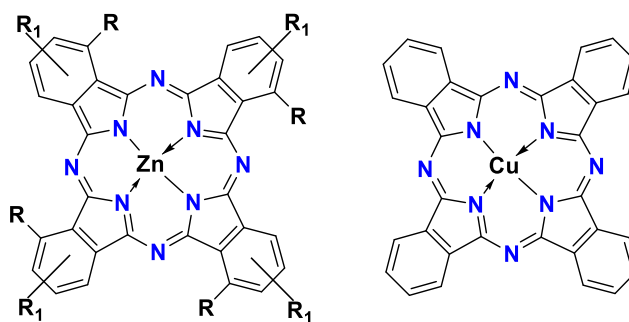
Diversas familias de colorantes han sido de gran utilidad en aplicaciones optoelectrónicas debido a que resultan de fácil funcionalización en comparación con los polímeros semiconductores. El uso de estos compuestos en el campo de la electrónica orgánica se da principalmente en los transistores de efecto de campo orgánico. Entre las clases principales de tintes y pigmentos industriales, se encuentran las ftalocianinas (PC), subftalocianinas (SubPc), merocianinas (MC), esculinas (SQ), dicetopirrolpirroles (DPP), BODIPYs, isoíndigos (ID), perilendiimidias (PDI) y quinacridonas (QD) (Figura 4). Debido a que muchos de los colorantes presentan una excelente estabilidad térmica, fotoquímica y se sintetizan fácilmente, tienen un potencial alto para aplicaciones en el área de la electrónica orgánica.





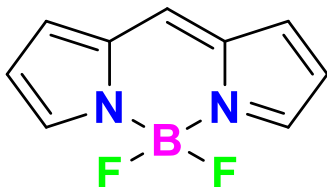
**Figura 4:** Estructuras de familias de colorantes.

En los derivados de ftalocianinas, es posible modificar sus propiedades ópticas, eléctricas y su apilamiento- $\pi$  en estado sólido a partir de la funcionalización química de la periferia de la molécula, así como por la coordinación con metales [46]. Aunque se han usado muchos complejos metálicos de ftalocianinas en dispositivos fotovoltaicos orgánicos, las CuPc y ZnPc han sido las más efectivas en este sentido (Figura 5); ya que éstas muestran una mayor longitud de difusión del excitón en comparación con otras ftalocianinas [47].



**Figura 5:** Estructuras de ZnPc y de CuPc.

Los BODIPY's son compuestos que contienen un núcleo de dipirrometeno coordinado a un átomo de boro disustituido con dos átomos de flúor (Figura 6). Estos compuestos representan una clase muy versátil de colorantes para aplicaciones en óptica no lineal. Entre sus propiedades se encuentran, la planaridad, alta conjugación, que generalmente poseen espectros de absorción en la región visible del espectro electromagnético ( $\lambda_{\text{max}} = 500\text{-}545\text{ nm}$ ), altos coeficientes de extinción molar ( $40000\text{-}110000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ), y la mayoría son compuestos fluorescentes con un alto rendimiento cuántico de fluorescencia (60-90%) [48].



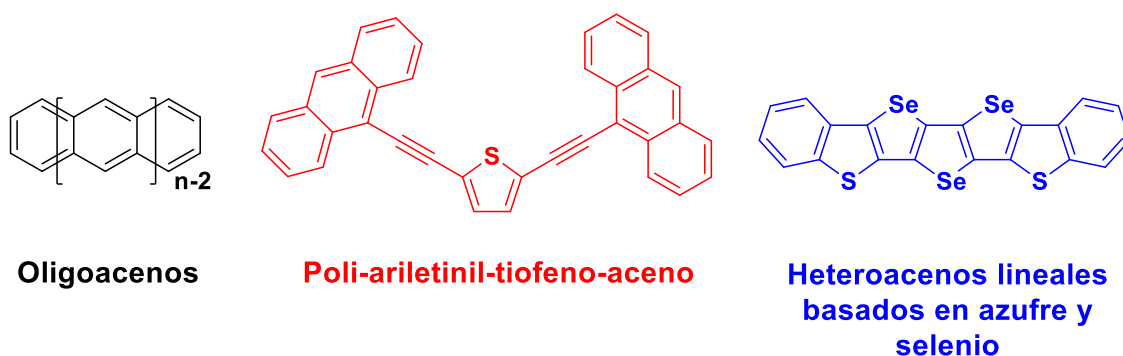
**Figura 6:** Estructura básica del núcleo de BODIPY.

#### 2.2.3.2. Acenos fusionados

Los sistemas  $\pi$ -conjugados fusionados constituyen una clase de materiales de gran importancia para la electrónica molecular [49–52]; esto se debe en gran medida a que poseen esqueletos rígidos y planos sin desorden conformacional, los cuales generan estructuras densamente empaquetadas en estado sólido; requerimientos estructurales necesarios para alcanzar una alta movilidad de portadores de carga. Adicionalmente, presentan estructuras electrónicas únicas, que los hacen candidatos ideales en un amplio espectro de aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas, incluyendo OFETs [53–56] y OLEDs [57].

Los acenos, son estructuras formadas por anillos aromáticos unidos entre sí de forma lineal y se encuentran entre los semiconductores orgánicos más ampliamente estudiados. En este contexto, los heteroacenos resultan de gran interés (Figura 7) [58-62], ya que la presencia de los heteroátomos modifica la estructura electrónica,

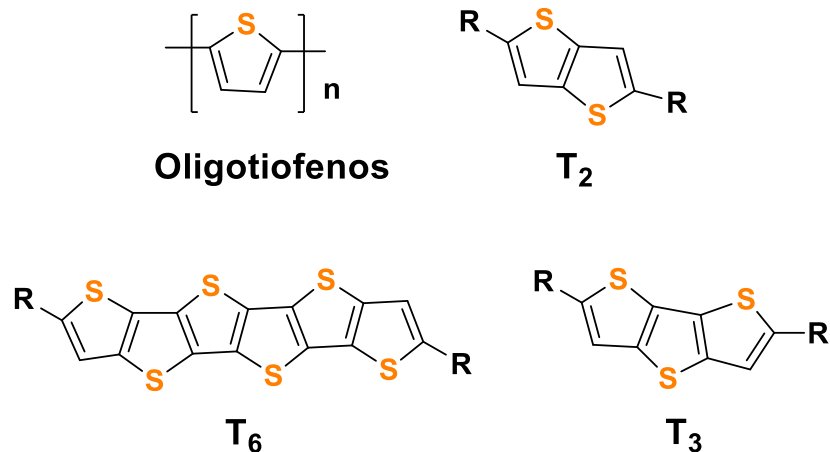
así como su organización en estado sólido [63]. Los acenos fusionados presentan carácter quinoide, por lo cual sus niveles de energía HOMO-LUMO suelen ser estrechos. En estado sólido, las estructuras cristalinas de estos derivados se encuentran dominadas por interacciones- $\pi$  *borde-a-cara* (*edge-to-face*) entre enlaces C-H de la periferia de una molécula y los planos- $\pi$  (centroides) de moléculas vecinas, produciendo arreglos en forma de espiga [64].



**Figura 7:** Ejemplos de acenos.

### 2.2.3.3. Oligotiofenos

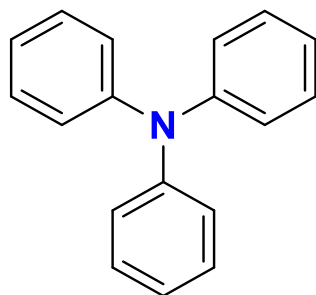
Los oligotiofenos son cadenas poliméricas de tiofeno (Figura 8); en estado sólido éstos favorecen estructuras  $\pi$ -apiladas *cara-a-cara* (*face-to-face*), siendo las interacciones de los átomos de azufre las que ejercen un papel dominante [65]. Los oligotiofenos resultan materiales de gran interés debido a que es posible sintetizarlos a partir de metodologías sencillas y se encuentran entre los semiconductores orgánicos más importantes debido a que presentan excelentes propiedades ópticas, de óxido-reducción, auto-ensamble y de transporte [66]. Una característica presente en los oligotiofenos es su marcada tendencia a producir estructuras cristalinas, lo que permite establecer relaciones estructura-propiedad desde el punto de vista electrónico [67]. Algunos ejemplos son:  $\alpha$ -tertiofeno ( $T_3$ ),  $\alpha$ -sextiofeno ( $T_6$ ).



**Figura 8:** Ejemplos de estructuras de oligotiofenos.

#### 2.2.3.4. Derivados de trifenilamina

La trifenilamina (TPA) (figura 9) se ha considerado como una unidad prometedora para materiales semiconductores orgánicos debido a su eficiente transporte de huecos y capacidad de donación de electrones en el desarrollo de OLEDs [68]. Las moléculas pequeñas basadas en TPA, incluyendo sistemas *push-pull* con TPA como grupo terminal, así como moléculas en forma de estrella con TPA como núcleo han sido ampliamente investigados para su aplicación en OPVs [69].



**Figura 9:** Estructura de la trifenilamina.

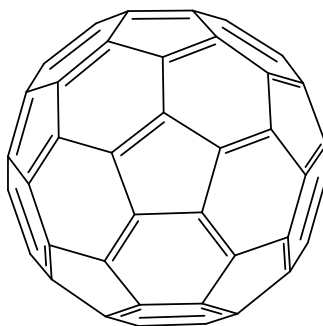
Diversas modificaciones estructurales sobre el núcleo de TPA se han llevado a cabo con el objetivo de modular sus propiedades físicas, químicas y ópticas en compuestos con transferencia electrónica. La introducción de grupos (RO-) y aromáticos a dicha unidad han sido útiles para el ajuste de sus niveles de energía. De igual manera, la introducción de grupos espaciadores ricos en electrones produce desplazamientos batocrómicos en el espectro de absorción de estos derivados, lo cual mejora la recolección de luz y la fotocorriente generada en dispositivos fotovoltaicos [70-71]. Un aspecto de vital importancia presente en los derivados de TPA se basa en su estructura en forma de hélice (no plana), lo cual evita la agregación en fases de materia condensada [72].

#### **2.2.4. Moléculasceptoras**

A medida que el desarrollo de materiales con moléculas donadoras ha ido en aumento, incluidos los polímeros y las moléculas pequeñas, el PCE (eficiencia de conversión de energía) de las OPV ha alcanzado más del 8 %. Sin embargo, las investigaciones dedicadas a materiales aceptores son mucho menores que la de los donadores. Hasta ahora, los compuestos más estudiados son los fulerenos y sus derivados, aunque los aceptores no basados en fullereno han atraído una atención creciente en los últimos años [73-74].

##### **2.2.4.1. Fulerenos**

Los fulerenos son una familia de moléculas tridimensionales conformadas únicamente por átomos de carbono que contienen huecos dentro de su estructura esférica (Figura 10), presentan interacciones intermoleculares débiles, lo que hace que se encuentren rotando libremente a temperatura ambiente, tal como sucede en cristales plásticos [75]. El C<sub>60</sub> se comporta como un aceptor de electrones (acepta hasta seis electrones en disolución); por lo tanto, el fullereno y sus derivados han sido ampliamente investigados como materiales de transporte de electrones, principalmente en OFETs y dispositivos fotovoltaicos [76].

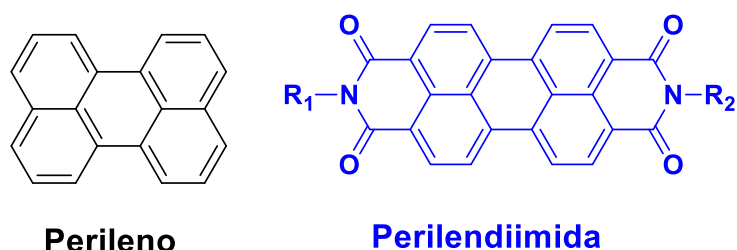


**Figura 10:** Estructura del fullereno C<sub>60</sub>.

Los fullerenos presentan las siguientes características y usos: su estructura y dureza permiten la fabricación de nuevos materiales sólidos en forma de películas (fulenitas). Dependiendo de con que elemento se combinen, pueden actuar como aislantes, conductores o superconductores; cambian sus propiedades bajo la acción de la luz ultravioleta, lo cual puede ser utilizado en fotolitografía, y tienen propiedades de superconducción eléctrica a temperaturas desde 10 a 14 °K [77].

#### **2.2.4.2. Perilendiimidias**

Los perilenos son moléculas aromáticas policíclicas formadas por la fusión de dos naftalenos en posiciones C1 y C8. Sus derivados más interesantes son las perilendiimidias (Figura 11) [78], las cuales presentan propiedades fisicoquímicas interesantes, como: alta fluorescencia, excelente estabilidad térmica, química y fotoquímica. Las perilendiimidias (PDI) son moléculas apolares [79], presentan elevados rendimientos cuánticos de fluorescencia, debido a su estructura plana forman cristales fácilmente. Su gran absorción en el visible, su alta movilidad electrónica y su versatilidad hace que sean una de las moléculas más interesantes para el estudio de transferencia electrónica foto-inducida [80]. El núcleo de PDI puede ser funcionalizado en diferentes posiciones, lo cual permite obtener una gran versatilidad química con este tipo de compuestos. La introducción de sustituyentes sobre las imidas favorece su solubilidad en disolventes orgánicos comunes, mientras que la introducción de sustituyentes en el núcleo de perileno modifica las propiedades fotofísicas del sistema.



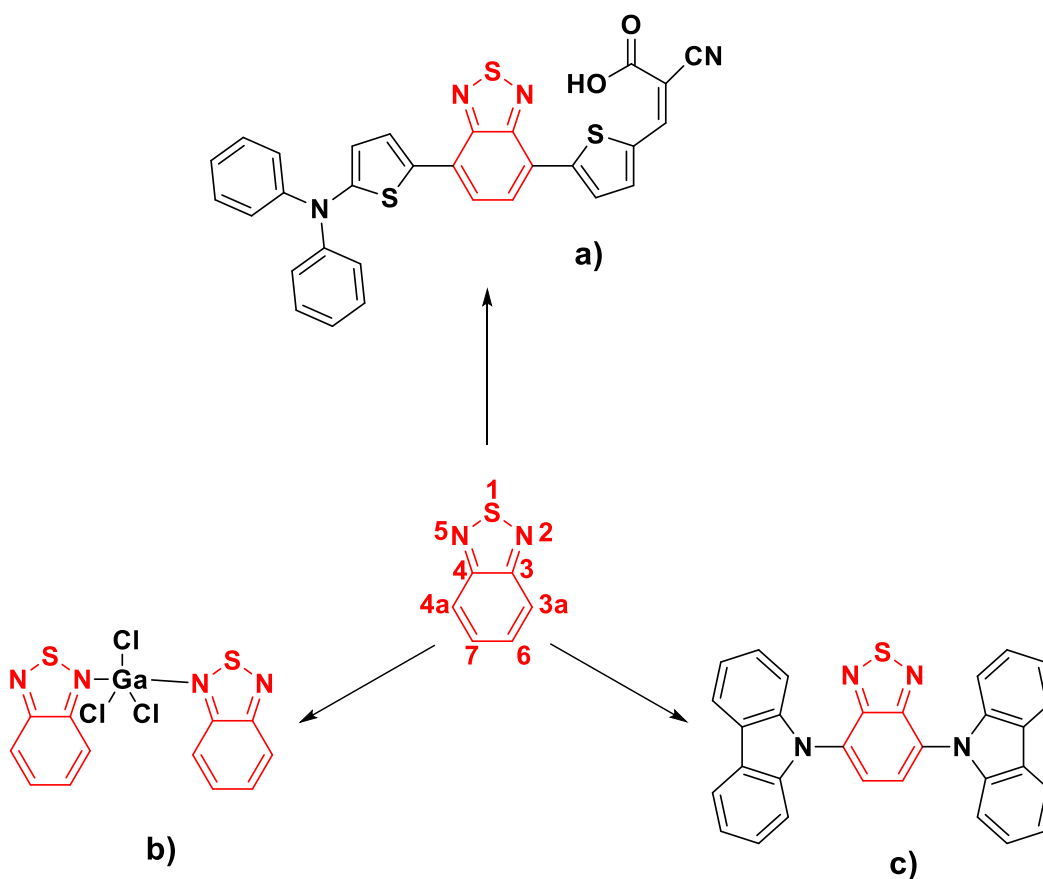
**Figura 11:** Estructuras básicas de perilenos y perilendiimidas.

### 2.3. Derivados de BTB

La implementación de diferentes arquitecturas moleculares donador-sistema  $\pi$ -aceptor en semiconductores orgánicos ha permitido mejoras en el transporte de carga (huecos y electrones). En las estructuras de tipo D-A, el carbazol, tiofeno y sus derivados comprenden la mayoría de los grupos electrodonadores, mientras que el dicetopirrolpirrol, perilendiimida, y benzotiadiazol son representativos de las unidades electroceptoras reportadas en la literatura [81-83].

El benzotiadiazol es una molécula orgánica heterocíclica (Figura 12), la cual debido a la presencia del átomo de azufre en su estructura presenta diversas propiedades físicas y químicas de gran interés, entre las que podemos encontrar: coeficientes de absorción elevados, rendimientos cuánticos de fluorescencia altos, así como marcados efectos solvatocrómicos. Estas propiedades les permiten que sean utilizados como marcadores y sondas fluorescentes [84].

Los compuestos que contienen el anillo de benzotiadiazol (BTB) han recibido mucha atención en los últimos años debido a su extensa actividad biológica, ya que han sido utilizados como: fungicidas [85], herbicidas [86], antibacterianos [87], crecimiento y protección de las plantas y regulación génica [88]. Incluso se ha demostrado que los derivados de BTB pueden actuar como potentes agentes anti-VIH y anticancerígenos [89].



**Figura 12:** Estructura y numeración del benzo[*c*]-1,2,5-tiadiazol. a) Derivado de BTD para uso en celdas solares. b) Derivado de BTD con función anticancerígena. c) Derivado de BTD para uso en electrónica orgánica.

Por otra parte, los derivados de BTD se encuentran entre los núcleos más importantes en la química de los compuestos luminiscentes [90-91]. Sus derivados normalmente poseen varias características deseables las cuales los hacen aptos para actuar como materiales supramoleculares, tales como:

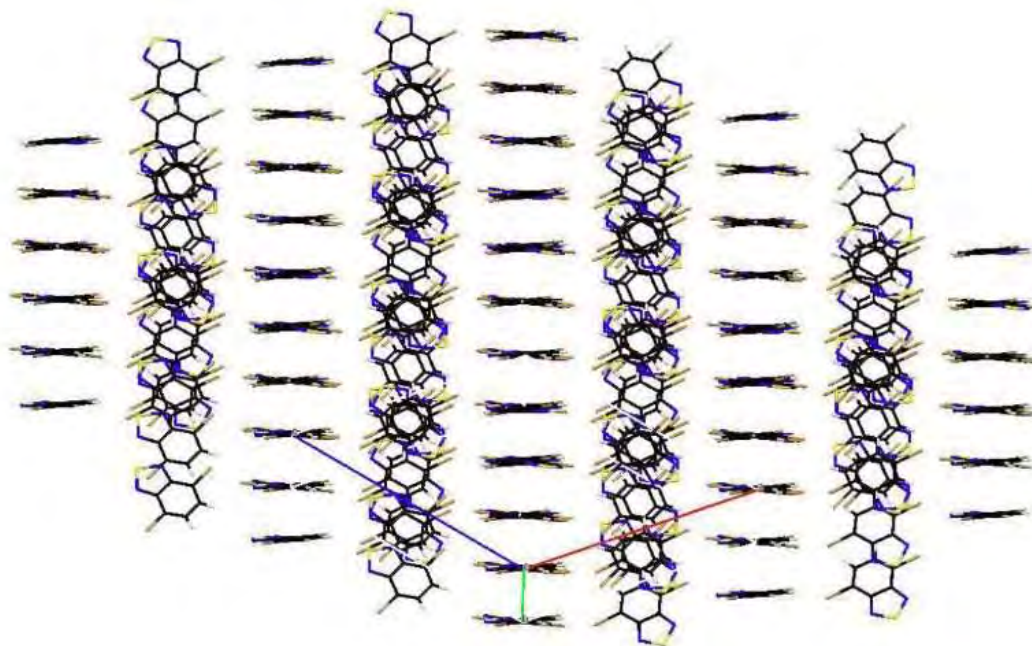
- Son normalmente fluoróforos eficientes. [92]
- Los derivados de BTD generalmente producen estructuras cristalinas, las cuales muestran interacciones supramoleculares, tales como heteroátomo-heteroátomo e interacciones  $\pi$ - $\pi$ . [93]



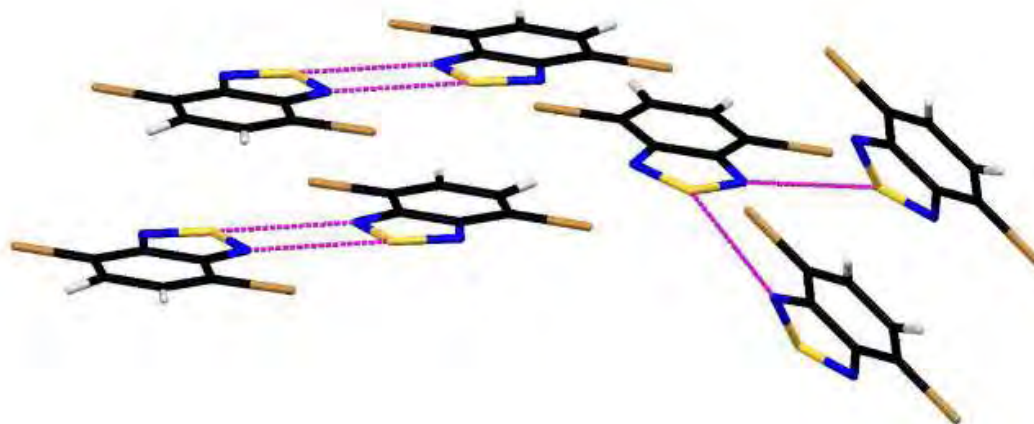
- Sus propiedades foto-físicas se pueden modificar funcionalizando las diferentes posiciones del heterociclo.

Diversos polímeros que contienen unidades BTB se han utilizado ampliamente como compuestos luminiscentes en OLEDs, celdas solares, cristales líquidos, colorantes, celdas fotovoltaicas, transporte de carga, dispositivos electroópticos, cables moleculares y otros [94-97]. Las propiedades de polímeros semiconductores se ven directamente afectadas por las propiedades moleculares del BTB [98]. Por lo tanto, los derivados de BTB de tamaños moleculares mucho menor al de un polímero (unidades discretas u oligómeros) podrían desempeñar un papel de gran relevancia en aplicaciones optoelectrónicas [99-100].

Al analizar la estructura cristalina del derivado 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol y las interacciones presentes en este (Figura 13), se observa una disminución de las distancias de enlace C-C y C-N, lo que indica un cierto carácter quinoide. De igual manera, es posible determinar que las interacciones no covalentes dominantes en el empaquetamiento cristalino son del tipo S $\cdots$ N, S $\cdots$  $\pi$  y C-H $\cdots$ N (Figura 14), que en combinación con enlaces de halógeno Br $\cdots$ Br, producen arreglos supramoleculares  $\pi$ -apilados densamente empaquetados [101].



**Figura 13:** Empaquetamiento del 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol



**Figura 14:** Interacciones entre heteroátomos presentes en el 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol

### 3. OBJETIVO DEL PROYECTO

Diseñar, sintetizar y caracterizar bloques de construcción basados en benzo[c]-1,2,5-tiadiazol, que sean capaces de auto-ensamblarse en materiales supramoleculares los cuales podrán ser utilizados como posibles semiconductores orgánicos.

#### Objetivos particulares:

- Diseñar bloques de construcción basados en el núcleo de benzo[c]-1,2,5-tiadiazol.
- Sintetizar y caracterizar de los compuestos derivados de benzo[c]-1,2,5-tiadiazol, mediante espectroscopia (RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , FTIR) y espectrometría de masas.
- Explorar de los perfiles de absorción de los derivados de BTD por espectroscopia UV/Vis en disolución.

#### 4. JUSTIFICACIÓN, DISEÑO Y PROPUESTA DE SÍNTESIS

En años recientes, la demanda de semiconductores orgánicos ha ido incrementando, ya que estos son importantes para el desarrollo y la construcción de materiales para aplicaciones optoelectrónicas. Lo anterior ha provocado un gran interés en investigar y desarrollar nuevos materiales basados en moléculas orgánicas con brechas energéticas bajas, de fácil obtención, y con una buena procesabilidad. Por lo anterior, se han sintetizado diversas moléculas orgánicas conjugadas con arquitecturas moleculares donador-aceptor-donador (D-A-D) y donador-sistema  $\pi$ -aceptor (D- $\pi$ -A) ya que han resultado ser útiles como materiales semiconductores debido a que presentan una disminución de las brechas energéticas valencia-conducción.

Este proyecto presenta el estudio de tres derivados de BTB, cuya síntesis se realizó mediante reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki; esto debido a que con esta metodología es posible obtener derivados que puedan ser fácilmente procesables, sin necesidad de condiciones drásticas de reacción, además de que los reactivos utilizados están comercialmente disponibles y no resultan tóxicos.

Para dos de los derivados se eligieron fragmentos donadores diferentes, mientras que para el tercero se eligió un fragmento aceptor, esto con el objetivo de modificar las propiedades foto-físicas del BTB, además de determinar los cambios que se presentan cuando se tienen arquitecturas moleculares D-A-D (variando la fuerza del grupo electrodonador) y A-A-A (combinación de diferentes unidades electroceptoras).

De manera general, se espera que los bloques de construcción se auto-ensamblen (mediante interacciones no covalentes) en forma de materiales supramoleculares (en estado sólido); se espera que estos materiales presenten un comportamiento semiconductor que les permita el transporte de huecos o electrones. En adición, se espera que la funcionalización química de sus estructuras básicas permita un mejor

ajuste de sus niveles energéticos, además que presenten perfiles extensos de absorción con altos coeficientes de absorción molar, que se obtengan fácilmente a gran escala, que presenten una procesabilidad mejorada para su incorporación en dispositivos, y que en estado sólido muestren extensas áreas de contacto que permitan la obtención de arreglos  $\pi$ -apilados.

#### **4.1. Diseño de bloques de construcción**

Los bloques de construcción derivados de BTB podrán actuar como materiales supramoleculares semiconductores en estado sólido; esto se debe a la capacidad del anillo de BTB para establecer interacciones de apilamiento- $\pi$  en sus empaquetamientos cristalinos, lo cual resulta de gran utilidad para incrementar la transferencia de carga intermolecular necesaria para que se favorezca el transporte de cargas a través de la estructura del material. La sustitución sobre el anillo de BTB se realizará en las posiciones 3a y 4a con grupos electrodonadores diferentes (anillos aromáticos con sustituyentes RO-), y un electroaceptor (piridina), esto con el objetivo de modificar las propiedades que presenta el BTB, como son: su perfil de absorción, coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) y el band gap óptico (HOMO/LUMO).

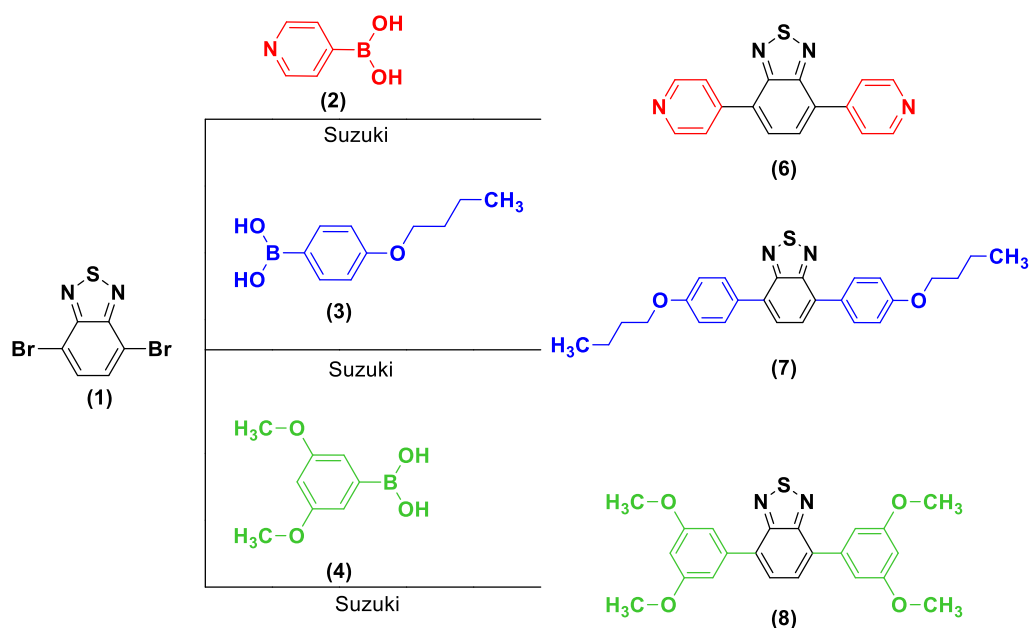
En cuanto a los grupos electrodonadores, como son el 4-butoxifenil y el 3,5-dimetoxifenil, poseen cadenas alifáticas en su estructura. Esto conferirá solubilidad a los derivados lo que facilitará su aplicación y procesamiento. Con respecto al fragmento de piridina, el cual se trata de un grupo electroaceptor menos eficiente que el BTB (arquitectura A-A-A), se espera que modifique la deslocalización electrónica intramolecular con respecto a los bloques de construcción con arquitecturas moleculares D-A-D.

Se esperaría que los bloques de construcción derivados de BTB muestren un cambio significativo en sus propiedades fotofísicas en comparación con el núcleo de BTB. En adición, la inclusión de diferentes sustituyentes permitirá aumentar la

superficie de apilamiento, lo que ayudará a modular su auto-ensamble en materiales supramoleculares semiconductores en estado sólido.

#### 4.2. Propuesta de síntesis

Para la obtención de los bloques de construcción derivados de BTD se propone el uso de reacciones de doble acoplamiento C-C tipo Suzuki entre los ácidos borónicos (2, 3, 4) y el 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol (1) (Esquema 1).



**Esquema 1:** Propuesta de síntesis de derivados de BTD.

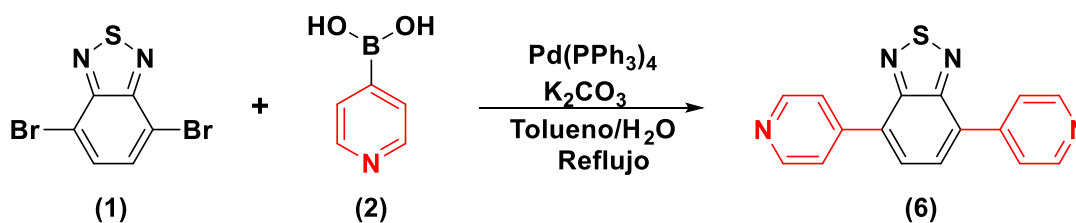
El uso de una metodología de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura se debe en gran medida a que presenta diversas ventajas en comparación con otras metodologías similares. Entre estas, podemos destacar que esta reacción utiliza ácidos borónicos que se encuentran en su mayoría disponibles comercialmente. Además, éstos presentan una alta selectividad, estabilidad y no son tóxicos. Los subproductos inorgánicos que se obtienen se pueden eliminar fácilmente en medios acuosos, lo cual hace factible su uso a gran escala. Presentan una extensa versatilidad química; es posible utilizar agua como disolvente, y de manera general, no se requieren condiciones drásticas de reacción.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Síntesis y caracterización

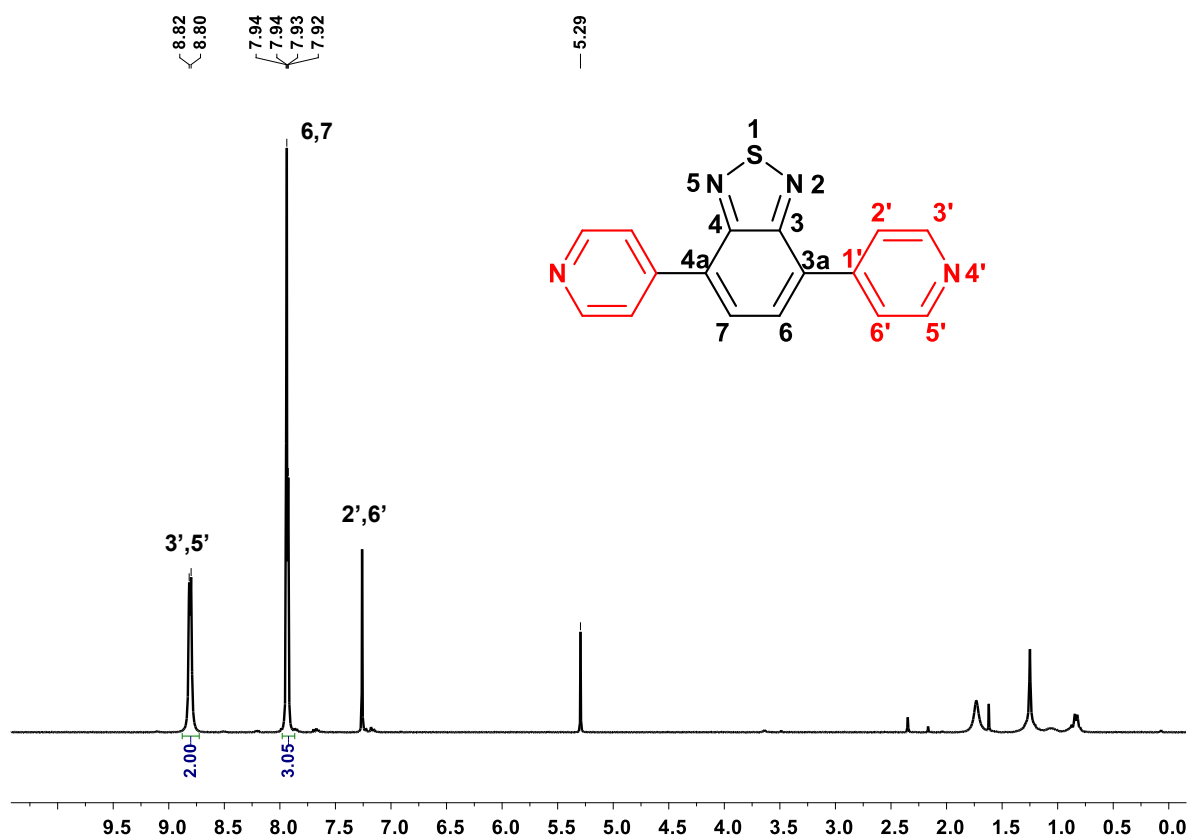
Los bloques de construcción basados en BTD se obtuvieron en rendimientos moderados a buenos. La obtención de los derivados de BTD se confirmó mediante RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), FTIR y espectrometría de masas de alta resolución (ESI-TOF).

La síntesis del derivado **6** se realizó a partir del 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol **1** y el ácido 4-piridinil borónico **2** (Esquema 2). El compuesto se obtuvo como un sólido cristalino color amarillo en 66 % de rendimiento. Para confirmar la obtención del compuesto se realizó su caracterización mediante espectrometría de masas de alta resolución, donde se encontró el ion molecular protonado  $[\text{M}^+ + \text{H}^+] = 290.3409$  (calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S}$ ), el cual coincide con el peso molecular esperado para el derivado **6**.



**Esquema 2:** Síntesis de 3a,4a-di(piridin-4-il)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol **6**.

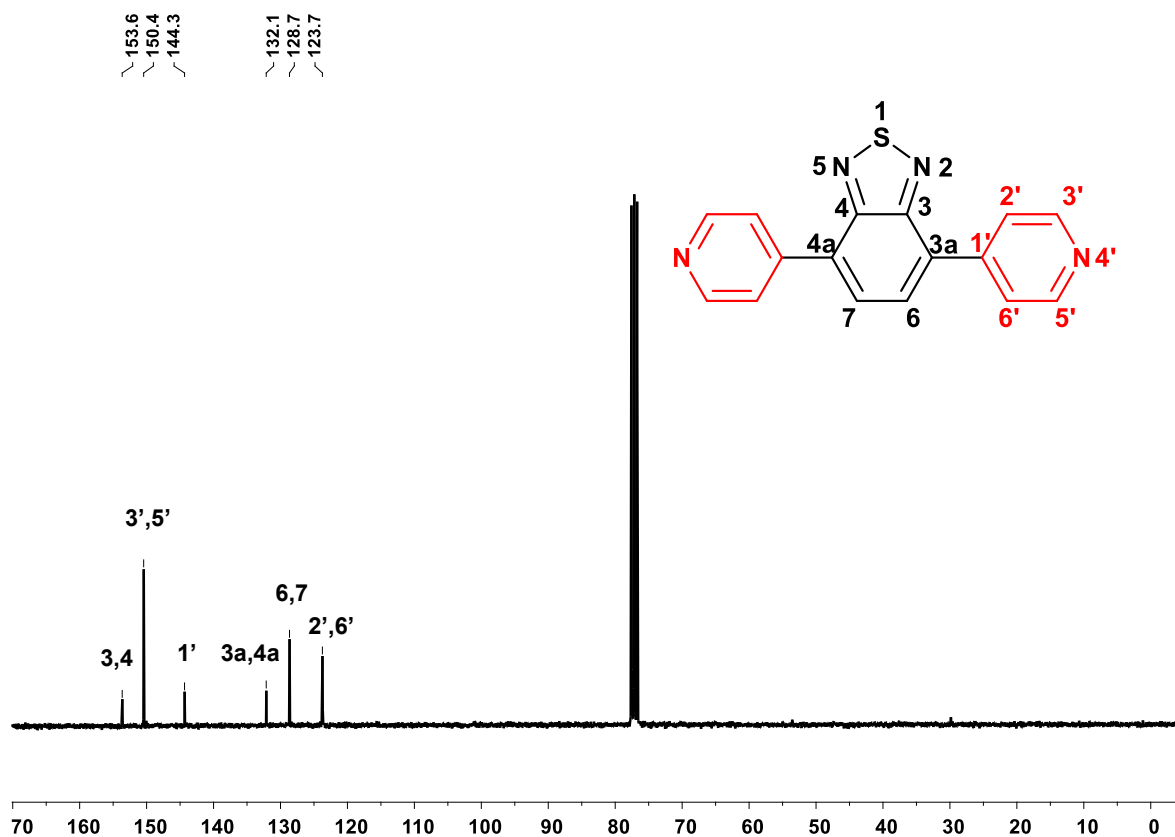
En el espectro de FTIR del compuesto (Anexo 2), se identificaron los modos vibracionales del enlace  $-\text{C}-\text{C}-$  en  $1220\text{ cm}^{-1}$ , del enlace  $-\text{C}-\text{N}-$  en  $1070-1050\text{ cm}^{-1}$ , así mismo se observaron las vibraciones de enlace  $-\text{C}-\text{C}-$  y  $-\text{C}-\text{H}-$  entre  $1881-1874\text{ cm}^{-1}$ . De igual forma, el derivado de BTD se caracterizó mediante RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en disolución. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 15), se observó una señal simple correspondiente a los hidrógenos del anillo de BTD ( $\delta = 7.94\text{ ppm}$ , H 6/7), así mismo se observaron dos señales correspondientes al fragmento de piridina en  $\delta = 8.81\text{ ppm}$  (H-3') y  $\delta = 7.93\text{ ppm}$  (H-2').



**Figura 15:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) para el compuesto **6**.

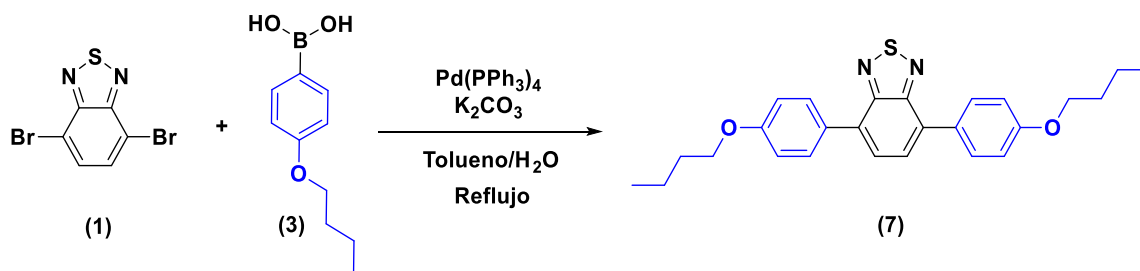
En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se observaron seis señales (Figura 16), tres de ellas debidas al núcleo BTB  $\delta = 153.6$  ppm (C 3/4), 132.1 ppm (C 3a/4a) y 128.7 ppm (C 6/7); y las tres señales restantes correspondientes al fragmento de piridina en  $\delta = 150.4$  ppm (C 3'/5'), 144.3 ppm (C 1') y 123.7 ppm (C 2'/6').





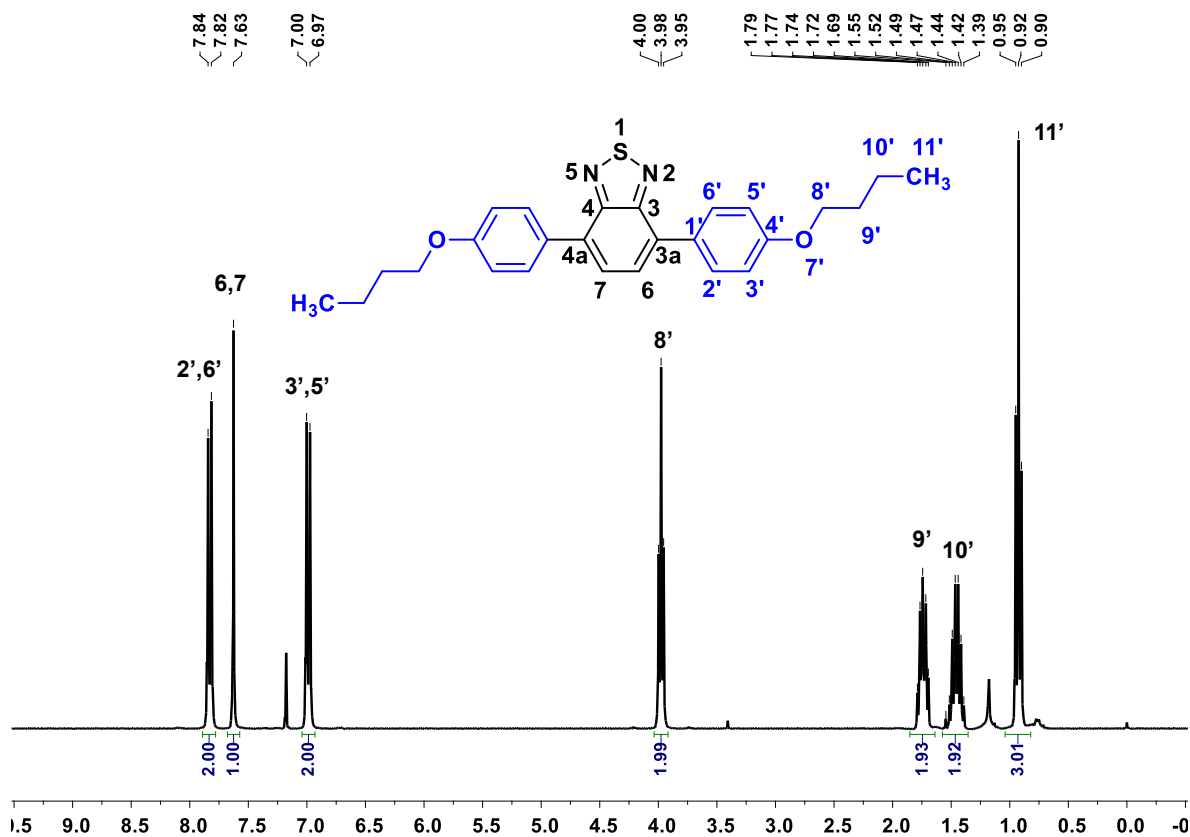
**Figura 16:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) para el compuesto **6**

La síntesis del derivado **7** se realizó a partir del 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol **1** y el ácido 4-butoxifenil borónico **3** (Esquema 3), dando como resultado un sólido cristalino de color amarillo en 82% de rendimiento. La confirmación de la obtención del compuesto se obtuvo mediante espectrometría de masas de alta resolución, donde se encontró un ion molecular protonado  $[\text{M}^+ + \text{H}^+] = 433.1958$  (calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ) correspondiente al peso molecular esperado del derivado **7**.



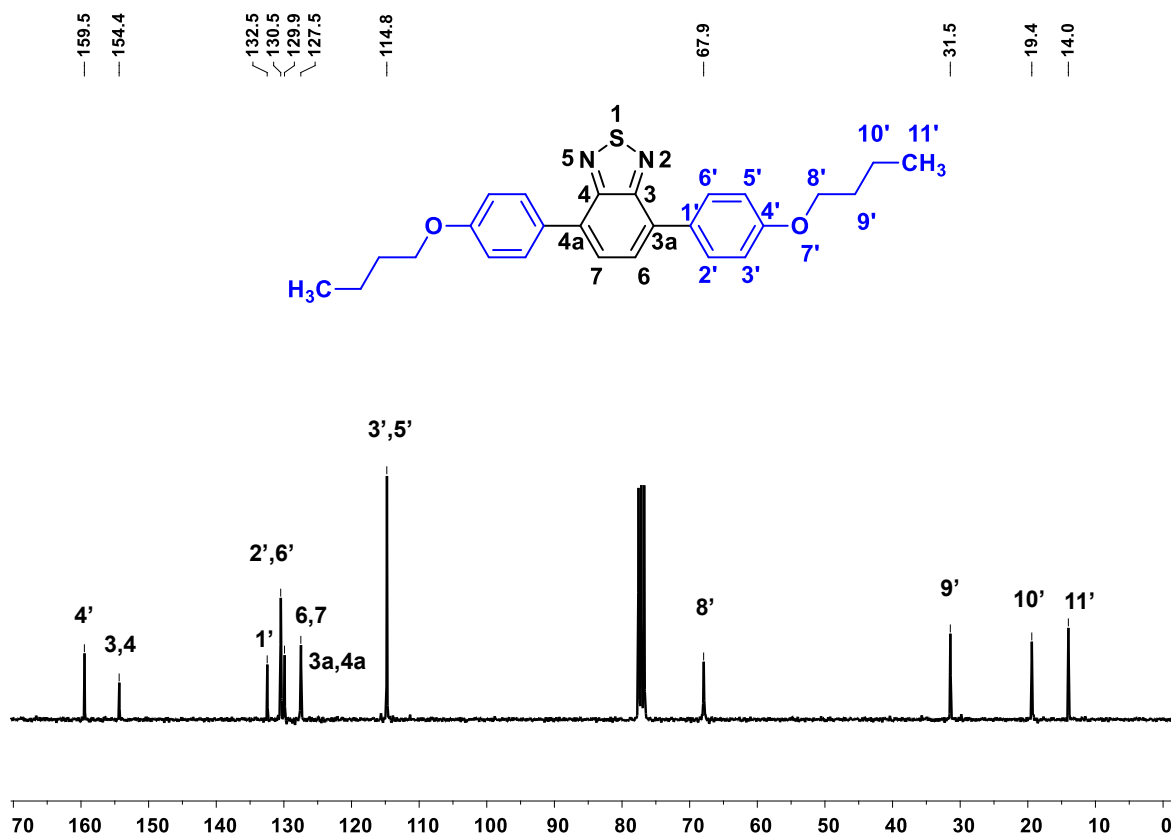
**Esquema 3:** Síntesis de 3a,4a-bis(4-butoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol **7**.

En el espectro de FTIR del compuesto **7** (Anexo 2), se identificaron los modos vibracionales de enlace  $\text{-C-C-}$  y  $\text{-C-H-}$  en  $3005 \text{ cm}^{-1}$ , en  $1067$  para las vibraciones del  $\text{-C-O-}$  del butoxifenil, y la señal esperada para una cadena alifática  $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$  cuando  $n \geq 4$  se encuentra en un valor de  $725 \text{ cm}^{-1}$ . En cuanto al espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 17), se observó una señal simple para los hidrógenos del BTD ( $\delta = 7.63$  ppm, H 6/7); también se encontraron las dos dobles señales del anillo aromático 1,4-disustituido en  $\delta = 7.84$  (H 2'/6', 8.6 Hz) y  $\delta = 7.00$  (H 3'/5', 8.7 Hz); de la misma manera se pudieron asignar las cuatro señales de la cadena alifática en  $\delta = 3.98$  ppm (H 8'),  $\delta = 1.79$  (H 9'),  $\delta = 1.55$  (H10'); y por último  $\delta = 0.95$  ppm (H 11') la cual pertenece a los hidrógenos de los metilos terminales  $\text{-CH}_3$ .



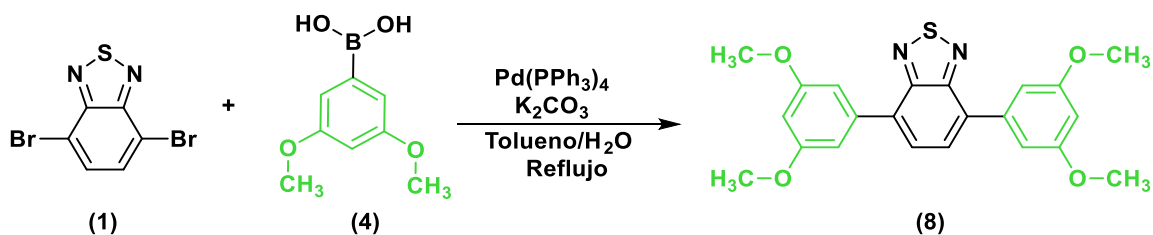
**Figura 17:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm) para el compuesto 7

En el espectro de RMN <sup>13</sup>C se observaron once señales (Figura 18); tres señales para el BTB en δ = 154.4 ppm (C 3/4), 129.9 ppm (6/7) y 127.5 ppm (3a/4a). Mientras que para el anillo aromático 1,4-disustituido se asignaron en δ = 159.5 (C-4'), 132.5 (C-1'), 130.5 (C-2'/6'), 114.8 (C-3'/5'), 67.9 (C-8'), 31.5 (C-9'), 19.4 (C-10') y 14.0 (C-11').



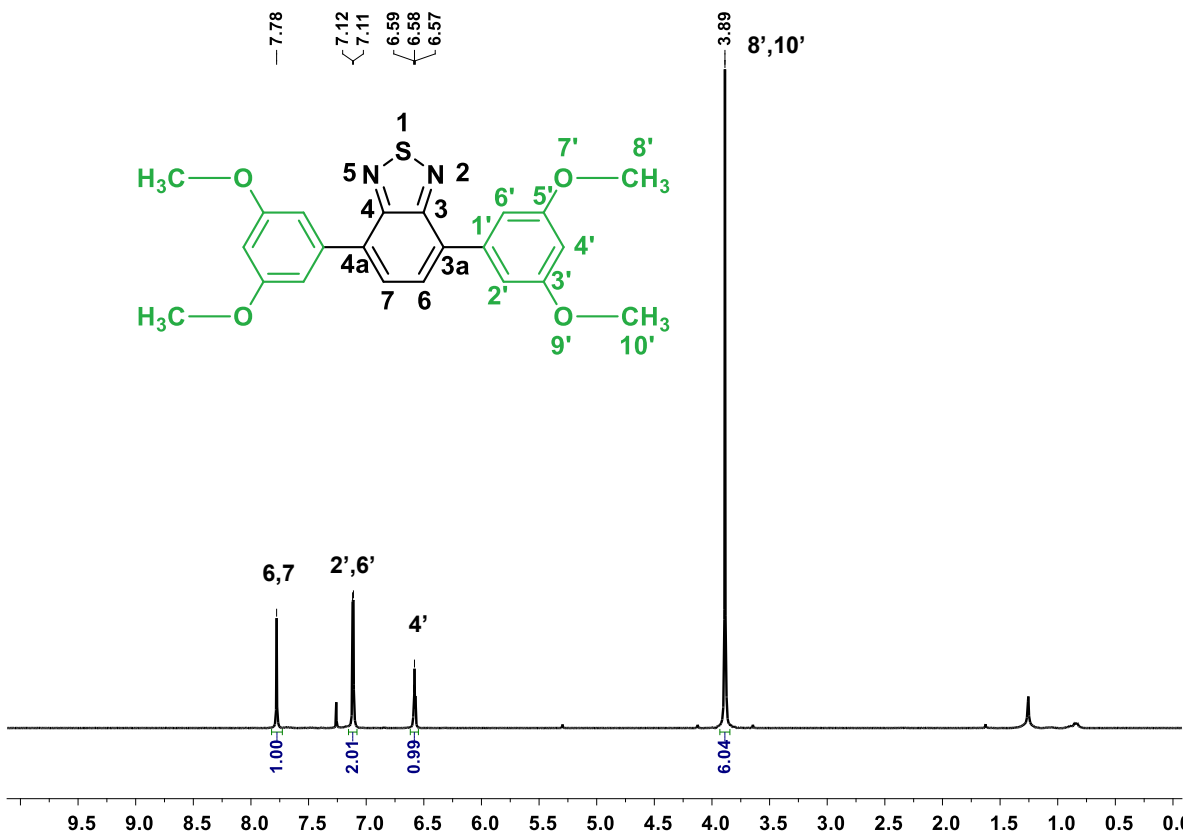
**Figura 18:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) para el compuesto **7**

El derivado **8** se obtuvo a partir de la reacción del 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol **1** y el ácido 3,5-dimetoxifenil borónico **4** como un sólido cristalino de color amarillo con un 70% de rendimiento (Esquema 4). La confirmación de la obtención del compuesto **8** se obtuvo mediante espectrometría de masas de alta resolución donde se encontró el ion molecular protonado  $[\text{M}^+ + \text{H}^+] = 409.1132$  (calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ) correspondiente al peso molecular esperado para el derivado **8**.



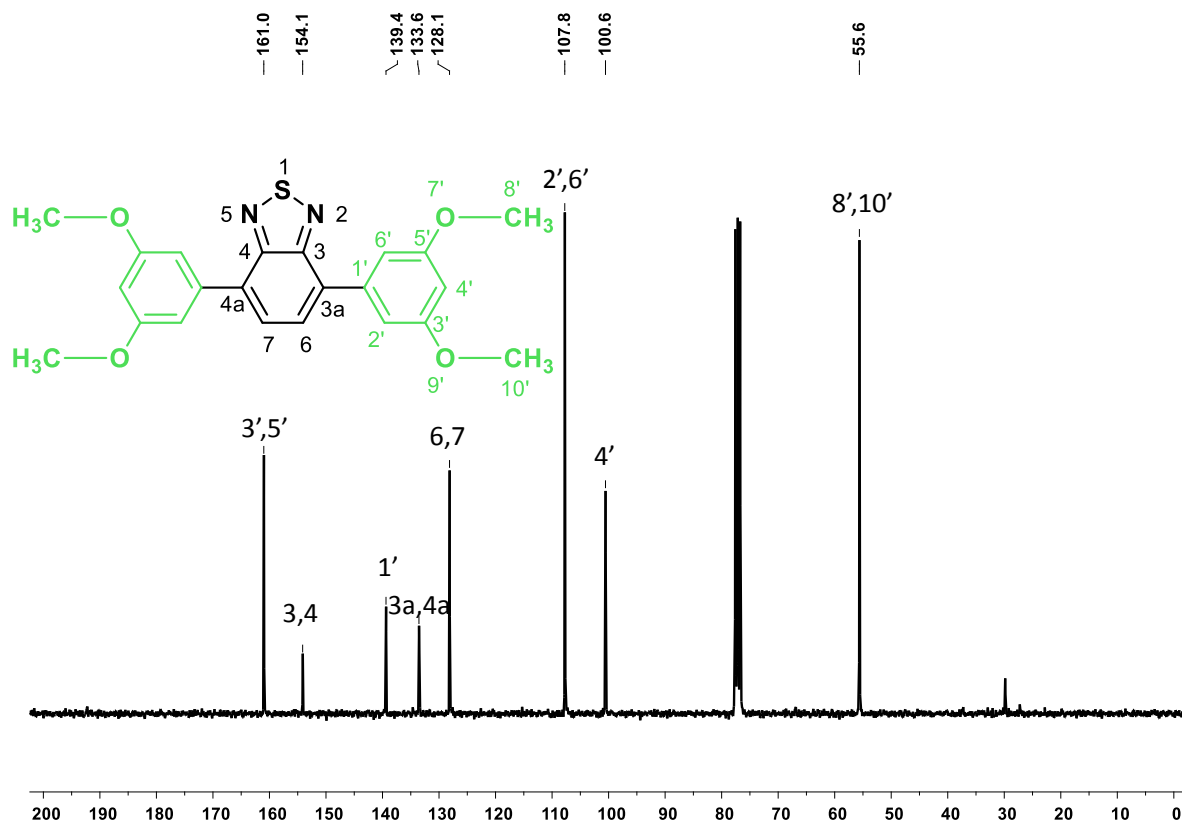
**Esquema 4:** Síntesis de 3a,4a-bis(3,5-dimetoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol **8**

En el espectro de FTIR (Anexo 2), se identificaron los modos vibracionales del enlace  $\text{-C-C-}$  y  $\text{-C-H-}$  en  $2998 \text{ cm}^{-1}$  y  $1062 \text{ cm}^{-1}$  para las vibraciones de  $\text{-C-O-}$ . En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 19) se observó una señal simple correspondiente al núcleo de BTD ( $7.78 \text{ ppm}$ , H 6/7), así como las del anillo aromático trisustituido en  $\delta = 7.12 \text{ ppm}$  (H 2'/6') y  $6.58 \text{ ppm}$  (H 4'); de la misma manera se observó una señal simple debida a los metilos del dimetoxifenil en  $\delta = 3.89 \text{ ppm}$  (H 8'/10').



**Figura 19:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm) para el compuesto **8**

En el espectro de RMN <sup>13</sup>C se observaron ocho señales (Figura 20), tres de ellas del BTB en δ = 154.1 ppm (C 3/4) y 133.6 ppm (C 3a/4a) y 128.1 ppm (C 6,7); mientras que las cinco restantes fueron asignadas al anillo aromático trisustituido en δ = 161.0 ppm (C-3'/5'), 139.4 ppm (C-1'), 107.8 ppm (C-2'/6'), 100.6 ppm (C-4'), y en δ = 55.6 ppm para los -CH<sub>3</sub> terminales de la molécula (C-6'/8').

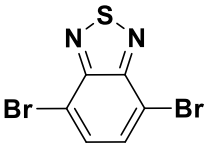
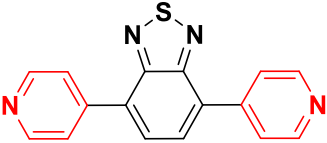
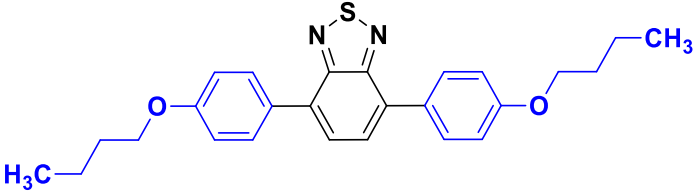
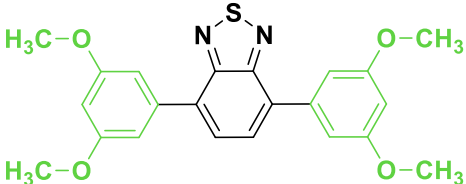


**Figura 20:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) para el compuesto **8**

## 5.2. Caracterización fotofísica

Para poder desarrollar semiconductores orgánicos, es necesario contar con materiales supramoleculares que presenten perfiles intensos de absorción, altos valores de coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) y un valor de band gap HOMO/LUMO pequeño (entre 1-3 eV). Si el valor de coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) del compuesto es grande, este absorbe mayor cantidad de fotones. Por otro lado, si el valor de band gap (eV) es pequeño se requiere menos energía para poder promover los electrones de un estado basal a uno excitado.

Por lo anterior, se realizó un análisis de absorción cuantitativo tanto para el derivado **1** como para los bloques de construcción basados en BTD **6-8** utilizando  $\text{CHCl}_3$  como disolvente. Los datos espectroscópicos más relevantes se encuentran condensados en la Tabla 1.

Compuesto	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E$ (eV)
	359	3423.7	3.46
	363	1347.7	3.42
	418	3187.3	2.96
	391	2151	3.17

**Tabla 1:** Propiedades foto-físicas de los compuestos sintetizados



Al analizar el espectro de absorción del 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol **1**, este presentó una longitud máxima de absorción en  $\lambda_{\max} = 359$  nm (Figura 21). Así mismo, se determinó un band gap óptico de 3.46 eV y un coeficiente de extinción molar de  $\varepsilon = 3423.7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . En comparación con el valor reportado para el triazol  $\varepsilon = 580 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [102], un semiconductor orgánico ampliamente utilizado, esta materia prima presenta un coeficiente de extinción molar mayor.

**Figura 21:** Espectro de absorción del compuesto 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol **1**

En el compuesto **6** la introducción del fragmento de piridina en posiciones C-3a y C-4a del fragmento de BTB produjo un desplazamiento batocrómico ( $\lambda_{\max} = 363$  nm) con respecto a la longitud máxima del derivado bromado (Figura 22). Para este compuesto se determinó un band gap óptico de 3.42 eV, y un coeficiente de extinción molar de  $\varepsilon = 1347.7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Estos parámetros son menores en

comparación con el material de partida, lo cual indica que se requiere una menor energía para promover electrones entre orbitales moleculares.

**Figura 22:** Espectro de absorción del compuesto 3a,4a-di(piridin-4-il)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol **6**

En el espectro de absorción del compuesto **7** (Figura 23), la introducción de los anillos aromáticos sustituidos con grupos nBuO resultó en un marcado desplazamiento batocrómico de la absorción máxima ( $\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$ ), en comparación con los bloques de BTD **1** y **6**. El band gap que se determinó para este compuesto fue de 2.96 eV, mientras que su coeficiente de extinción molar fue de  $\epsilon = 3187.3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Estos valores indican que la inclusión de grupos donadores en las

posiciones C-3a y C-4a del núcleo de BTB produce un cambio significativo de las propiedades fotofísicas de este.

**Figura 23:** Espectro de absorción del compuesto 3a,4a-bis(4-butoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol **7**

Para el caso del derivado **8**, el cual contiene anillos sustituidos con grupos MeO, en su espectro se observó un desplazamiento batocrómico de su longitud máxima de absorción ( $\lambda_{\text{max}} = 391 \text{ nm}$ ) menos pronunciado con respecto al derivado **7** (Figura 24). Para este compuesto se calculó un band gap óptico de 3.17 eV, así como un coeficiente de extinción molar de  $\varepsilon = 2151 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Estos valores, aunque son buenos en comparación con los de los derivados **1** y **6**, son ligeramente menores que los presentados por el compuesto **7**, lo que nos indicó que la inclusión de

sustituyentes nBuO (en posición *para* con respecto al BTB) es mejor que la inclusión de grupos MeO (en posiciones *meta* con respecto al BTB).

**Figura 24:** Espectro de absorción del compuesto 3a,4a-bis(3,5-dimetoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol **8**

Para que un material se considere semiconductor, se requiere que esté presente bandas anchas e intensas en sus espectros de absorción, valores de band gap bajos y coeficientes de extinción molar altos. En los espectros de absorción de los bloques de construcción de BTB (Figura 25), se observaron cambios en sus longitudes máximas de absorción con respecto a la que presentó el material de partida. La inclusión de fragmentos donadores y aceptores sobre el anillo de BTB

produce una disminución de la diferencia energética entre orbitales moleculares, lo que haría factible la promoción de electrones entre estos.

**Figura 25:** Espectro de absorción de los compuestos **1**, **6**, **7** y **8**

De manera general, la implementación de arquitecturas moleculares D-A-D, como en el caso de los compuestos **7** y **8**, resultó más efectiva en modificar las propiedades fotofísicas del núcleo de BTD en comparación con el derivado **6**, el cual contiene una arquitectura A-A-A.

Los derivados que poseen un grupo electrodonador presentaron un valor de band gap HOMO/LUMO menor al que presenta el 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol, lo cual significa que requieren menos energía para la promoción de electrones. Por lo tanto, se espera que en estado sólido esta propiedad se vea magnificada y se favorezca el carácter semiconductor del material. El derivado **6** presentó un valor de

band gap HOMO/LUMO similar al que presenta el 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol. Con esto puede decirse que la sustitución del anillo no generó cambios significativos en sus propiedades foto-físicas. Sin embargo, se espera que en estado sólido se favorezca un empaquetamiento  $\pi$ -apilado, dando como resultado una mejor transferencia de carga intermolecular favoreciendo sus características semiconductoras. A pesar de que los tres derivados presentan coeficientes de extinción molar menores al que presenta el 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol, al encontrarse en estado sólido se espera que las moléculas en conjunto absorban una mayor cantidad de energía, la cual podrá utilizarse en la promoción de electrones en el material.

Como se mencionó anteriormente, los derivados del BTD sintetizados presentaron cambios en sus propiedades fotofísicas dependiendo la funcionalización realizada sobre el núcleo de BTD. Una forma de poder observar cualitativamente los cambios presentados en los derivados del 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol es mediante el cambio de coloración de las disoluciones de los derivados en comparación con este último, lo cual se encuentra ejemplificado en la Figura 26.



**Figura 26:** Disoluciones (en  $\text{CHCl}_3$ ) de los compuestos **1**, **6**, **7** y **8** bajo lámpara de luz UV (365 nm).

## 6. CONCLUSIONES

Se diseñaron y sintetizaron dos compuestos derivados de BTB con arquitecturas moleculares D-A-D, y uno con arquitectura molecular A-A-A, en rendimientos moderados a buenos.

Los derivados de BTB sintetizados se caracterizaron mediante RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  en disolución, FTIR y espectrometría de masas.

De acuerdo a los perfiles de absorción de los derivados de BTB, la inclusión de diferentes fragmentos donadores y aceptores sobre el núcleo de BTB produjo un cambio en la absorción que este presenta.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los derivados **7** y **8** presentan las características electrónicas y estructurales ideales para explorar su posible comportamiento semiconductor.

## **7. PERSPECTIVAS**

Determinación y estudio de los perfiles de absorción de los derivados de BTB en estado sólido; con base en estos resultados se podría obtener el band gap valencia/conducción, valor con el cual se podría establecer el posible comportamiento semiconductor.

Exploración y obtención de muestras cristalinas de los bloques de construcción de BTB, con esta información será posible evaluar el diseño de las moléculas a través del análisis y comprensión de los arreglos supramoleculares obtenidos, para así determinar si el diseño molecular elegido es el ideal para favorecer el comportamiento semiconductor del material.

Determinar la movilidad de cargas de los materiales basados en bloques de construcción de BTB.



## 8. REFERENCIAS

- [1] C.L. Chochos, N. Tagmatarchis, V.G. Gregoriou. *RSC Adv.*, **2013**, 3, 7160-7181.
- [2] S. Das, F. Herrmann-Westendorf, F.H. Schacher, E. Tauscher, U. Ritter, B. Dietzek, M. Presselt. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 21512-21521.
- [3] O.V. Kozlov, Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, B. Flament, Y. Olivier, R. Lazzaroni, J. Cornil, S.A. Ponomarenko, M.S. Pschenichnikov. *Adv. Optical Mater.* **2017**, 5, 1700024.
- [4] H.M. Kim, B.H. Jeong, J.Y. Hyon, M.J. An, M.S. Seo, J.H. Hong. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 4246-4247.
- [5] Y. Morel, A. Irimia, P. Najechalski, Y. Kervella, O. Stephan, P.L. Baldeck. *J. Phys. Chem.*, **2001**, 114, 5391-5396.
- [6] S. Kawata, Y. Kawata. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1777-1788.
- [7] C.N. LaFratta, J.T. Fourkas, T. Baldacchini, R.A. Farrer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 6238-6258.
- [8] 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.
- [9] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1719-1730.
- [10] W. Ni, X. Wan, M. Li, Y. Wang, Y. Chen, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 4936-4950.
- [11] H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules, Chem. Rev.*, **2012**, 45, 607-632.
- [12] A.C. Arias, J.D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay, A. Salleo, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 3-24.
- [13] H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2643-2666.
- [14] K.P. Goetz, D. Vermeulen, M.E. Payne, C. Kloc, L.E. McNeil, O.D. Jurchescu, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 3065-3076.
- [15] Y.S. Chung, N. Shin, J. Kang, Y. Jo, V.M. Prabhu, S.K. Satija, R.J. Kline, D.M. DeLongchamp, M.F. Torney, M.A. Loth, B. Purushothaman, J.E. Anthony, D.Y. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 412-415.
- [16] J.W. Ward, K.P. Goetz, A. Obaid, M.M. Payne, P.J. Diemer, C.S. Day, J.E. Anthony, O.D. Jurchescu, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 105, 083305.

- [17] M. Abbas, A. Pivrikas, E. Arici, N. Tekin, M. Ullah, H. Sitter, N.S. Sariciftci, J. *Phys. D*, **2013**, *46*, 495105.
- [18] J.Y. Chen, Y.C. Chiu, C.C. Shih, W.C. Wu, W.C. Chen, J. *Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 15039-15048.
- [19] M. Dogru, A. Sonnauer, S. Zimdars, M. Doblinger, P. Knochel, T. Bein, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 1500-1502.
- [20] T. Ishi-I, N. Nakamura, T. Mine, S. Imamura, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 1042-1043.
- [21] B.A. Neto, P.H. Carvalho, J.R. Correa, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 1560-1569.
- [22] A.B. 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.
- [23] F.W. Lichtenthaler, "100 Years Schlüssel-Schloss-Prinzip – What Made Emil Fischer Use This Analogy?" *Angew. Chem. Int.* **1994**. Ed., *33*, 2364
- [24] J. W. Steed, D. R. Turner, and K. Wallace, *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*: John Wiley & sons, **2007**.
- [25] A. Antelo Queijo, *Arquitecturas supramoleculares generadas por nuevos derivados de ciclodextrinas y ácidos biliares*: Univ. Santiago de Compostela, **2008**.
- [26] Xuzhou Yan, Feng Wang, Bo Zheng, Feihe Huang. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 6042–6065.
- [27] a) Lehn, J. –M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 1304; b) Sharma, U. V. K., *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 617.
- [28] a) Tan, Y.; Chen, H.; Zhang, J.; Liao, S.; Diab, J.; Fu, Z., *Cryst Eng Comm*, **2012**, *14*, 5137; b) Andruh, M.; Branzea, D. G.; Gheorghea R.; Madalana, A. M.; *Cryst Eng Comm*, **2009**, *11*, 2571; c) Moulton, B.; Lu, J.; Hajndl, R.; Hariharan, S.; Zaworotko, M. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2821; d) Wang, C.; Falkowski, J. M.; Ma, L.; Lin, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132* 15390.
- [29] E. V. Basiuk, J. G. Lara, and V. A. Basiuk, "Química supramolecular de los compuestos obtenidos por la combinación entre los macrociclos poliaza y los ácidos aromáticos," *J. Mex. Chem. Soc.*, **2000**. Vol. *44*, no. 4, pp. 289-293.

- [30] E. R. T Tiekink, J. J. Vittal. John Wiley. *Frontiers in Crystal Engineering*. Editores & Sons: Chichester, **2006**.
- [31] a) Brammer, L., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 476. b) *Introduction to Energy Bands* [En línea]. Disponible en: [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/energy\\_band\\_intro.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/energy_band_intro.php)  
Consultado el 18 de Agosto de 2018.
- [32] Hewitt, Paul G. 1999, *Física Conceptual*. Addison Wesley Longman, México.
- [33] C. A. Di, Y. Q. Liu, G. Yu, D. B. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1573.
- [34] J. M. Albella, J. M. Martínez-Duart, F. Agulló-Rueda. **2005**, *Fundamentos de microelectrónica, nanoelectrónica y fotónica*, Ed. Pearson.
- [35] Coropceanu, V. Silbey, R. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 926.
- [36] J. Zhang, W. Xu, P. Sheng, G. Zhao, D. Zhu, *Acc. Chem. Rev.*, **2017**, 50, 1654–1662.
- [37] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater*, **2002**, 14, 99.
- [38] A. Longoria. **2009**, *Síntesis enzimática de polímeros intrínsecamente conductores*. México: Universidad Nacional Autónoma de México, 3-10.
- [39] M. Mas-Torrent and C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 827.
- [40] J. L. Segura, N. Martín and D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 31.
- [41] Q. Wang and D. Ma, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2387.
- [42] F. Nourmohammadian, T. Wu and N. R. Branda, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 10954.
- [43] D. T. Mcquade, A. E. Pullen and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2537.
- [44] Y. Shirota and H. Kageyama, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 953.
- [45] Yuze Lin, Yongfang Li, Xiaowei Zhan, *Chem. Rev.*, **2012**, 41, 4245–4272
- [46] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. *Chem. Soc. Chem. Commun*, **1977**, 578.
- [47] Lin Yuze, Li Yongfang, Zhan Xiaowei. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 4245–4272.
- [48] Haugland R., *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, 10th ed., Molecular Probes: Eugene, OR, **2005**.

- [49] M. O. Senge, M. Fazekas, E. G. A. Notaras, W. J. Blau, M. Zawadzka, O. B. Locos and E. M. Ni Mhuircheartaigh, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2737.
- [50] Y. Terao, H. Sasabe and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 103515.
- [51] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 183.
- [52] T. Stubinger and W. Brutting, *J. Appl. Phys.*, **2001**, *90*, 3632.
- [53] P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 126.
- [54] J. G. Xue, S. Uchida, B. P. Rand and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 3013.
- [55] S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 4218.
- [56] J. G. Xue, S. Uchida, B. P. Rand and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 5757.
- [57] J. G. Xue, B. P. Rand, S. Uchida and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 66
- [58] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-206.
- [59] U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853-1864.
- [60] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267-1300.
- [61] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4945.
- [62] H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359- 369.
- [63] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117.
- [64] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. A. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482-9483.
- [65] J. Jacob, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, M. Gaal, E. J. W. List, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240-8245.
- [66] W. Schroth, E. Hintzsche, H. Viola, R. Winkler, H. Klose, R. Boese, R. Kempe, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 401-408.
- [67] a) Y. Mazaki, K. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1992**, *2*, 761-764; b) N. Sato, Y. Mazaki, K. Kobayashi, T. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1992**, *2*, 765-770.
- [68] K. Xiao, Y. Q. Liu, T. Qi, W. Zhang, F. Wang, J. H. Gao, W. F. Qiu, Y. Q. Ma, G. L. Cui, S. Y. Chen, X.W. Zhan, G. Yu, J. G. Qin, W. P. Hu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13281-13286.

- [69] (a) P. Bäuerle, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 102; (b) P. Bäuerle, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 879.
- [70] D. Fichou, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 571.
- [71] M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J. T. López Navarrete, J. M. Raimundo, P. Blanchard, J. Roncali, *J. Mol. Struct. Theochem*, **2004**, *709*, 187.
- [72] M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J. T. López Navarrete, J. M. Raimundo, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 3670.
- [73] J. Kürti, P. R. Surján, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9865.
- [74] H. Higuchi, T. Nakayama, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2363.
- [75] Li, G., Jiang, K. J., Li, Y. F., Li, S. L., Yang, L. M. Efficient Structural Modification of Triphenylamine-Based Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112* (2), 11591-11599.
- [76] Hagberg, D. P., Yum, J. H., Lee, H. J., De Angelis, F., Marinado, T. Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130* (19), 6259-6266.
- [77] Jiang, Z., Chen, Y., Yang, C., Cao, Y., Tao, Y. A Fully Diarylmethylene-Bridged Triphenylamine Derivative as Novel Host for Highly Efficient Green Phosphorescent OLEDs. *Org. Lett.*, **2009**, *11* (7). 1503-1506.
- [78] Y. He and Y. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 1970.
- [79] Sobolev, A. N., Belsky, V. K., Romm, I. P., Chernikova, N. Y., & Guryanova, E. N. Structural investigation of the tri aryl derivatives of the Group V elements. IX. Structure of tri phenylamine, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N. *Acta Cryst. Section C: Struct. Chem.*, **1995**, *41*(6). 967-971.
- [80] K. Vasilievna, Oxana; M. Ortiz, Ubaldo. La estructura del Fullerenos C<sub>60</sub> y sus aplicaciones, **2002**, 475-479.
- [81] L. Ye, S. Zhang, L. Huo, M. Zhang, J. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1595–1603.
- [82] X. Zhang, Z. Ma, Y. Yang, X. Zhang, X. Jia, Y. Wei, *J. Mater. Chem. C*. **2014**, *2*, 8932–8938.
- [83] X. Guo, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8943–9021.

- [84] P. Dutta, J. Kim, S. H. Eom, W.-H. Lee, I. N. Kang, S.-H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2012**, *4*, 6669–6674.
- [85] Rives, G. Joaquin. Síntesis y caracterización de derivados de perilenodiimida para la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales con N-grafeno. **2017**, 1-36.
- [86] Huang, C.; Barlow, S.; Marder, R. S., *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386-2407.
- [87] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53
- [88] V. Coropceanu , J. Cornil , D. A. da Silva , Y. Olivier , R. Silbey , J. L. Bredas , *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- [89] S. Mataka, K. Takahashi, T. Imura, M. Tashiro, *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, *19*, 1481–1488.
- [90] F. Gozzo, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 4487–4503.
- [91] T. Balasankar, M. Gopalakrishnan, S. Nagarajan, *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40*, 728–731.
- [92] A. Rocher, C. Dumas, J. M. Cock, *Gene* **2005**, *344*, 181–192.
- [93] Y. Yamashita, M. Tomura, K. Imaeda, *Chem. Commun.* **1996**, 2021–2022.
- [94] A. Chimirri, S. Grasso, M. Monforte, A. Rao, M. Zappala, A. M. Monforte, C. Pannecouque, M. Witvrouw, J. Balzarini, E. De Clercq, *Antiviral Chem.* **1999**, *10*, 211–217.
- [95] Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Mukai, T. Miyashi, *Angew. Chem.* 1988, *100*, 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 434–435.
- [96] J. Chen, W. Wang, M. A. Reed, A. M. Rawlett, D. W. Price, J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1224–1226.
- [97] K. R. J. Thomas, J. T. Lin, M. Velusamy, Y. T. Tao, C. H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 83–90.
- [98] T. Suzuki, H. Fujii, Y. Yamashita, C. Kabuto, S. Tanaka, M. Harasawa, T. Mukai, T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3034–3043.
- [99] a) M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6791–6792; b) Y. Yamashita, K. Suzuki, M. Tomura, *Synth. Met.* **2003**, *133*, 341–343.

- [100] C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 570–578.
- [101] T. Yamamoto, Q. Fang, T. Morikita, *Macromolecules* **2003**, 36, 4262–4267.
- [102] Katritzky, A. Rees, C. *Comprehensive heterocyclic chemistry*. Vol. 5. Pergamon Press. Gran Bretaña, **1984**. Pp. 345-351.

## **9. ANEXO I. Parte experimental**

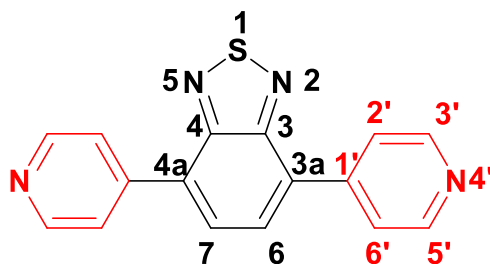
### **9.1. Instrumentos y reactivos**

Para la obtención de los bloques de construcción derivados de BTD se utilizaron materias primas comercialmente disponibles. Los disolventes empleados fueron grado reactivo, el hexano se purificó mediante destilación fraccionada. El monitoreo del avance de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina utilizando placas de gel de sílice, utilizando como relevadores una lámpara de luz ultravioleta con longitudes de onda de 254 y 365 nm, además de yodo.

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 III 400 y Bruker 500, a 25 °C utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. 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), 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.

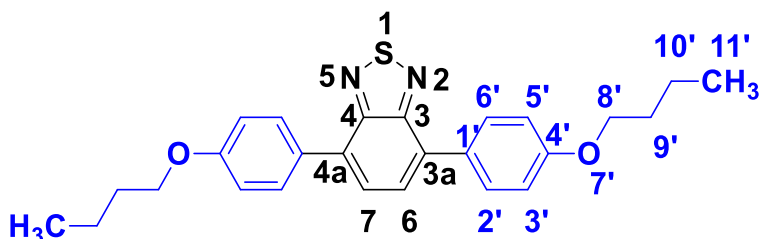


## 9.2 Síntesis de 3a,4a-di(piridin-4-il)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol **6**



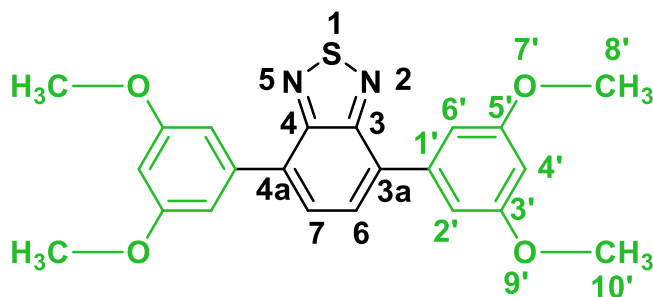
En un matraz bola de fondo redondo se colocaron ácido 4-piridinilborónico (0.135 g, 1.1 mmol), 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol (0.168 g, 0.5 mmol),  $K_2CO_3$  (0.276 g, 2.1 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  (0.08 g, 0.07 mmol) a vacío durante un día. Posteriormente, se adicionó una disolución tolueno:MeOH:H<sub>2</sub>O (15:4:1 mL) en baño ultrasónico y atmosfera de argón. La mezcla de reacción se sonicó y desgasificó durante 1h por ciclos de 20 minutos. Finalmente, la mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo durante 8 h bajo agitación magnética. El monitoreo de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina. Al término de la reacción, esta se enfrió a temperatura ambiente, el precipitado formado se filtró a vacío y se lavó con hexano. La purificación del producto crudo se realizó mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y mezclas hexano/acetona (a gradiente hasta 80:20) como fase móvil. El compuesto **6** se obtuvo como un sólido cristalino amarillo (**0.104 g, 66%**). Punto de fusión: 249-251 °C. FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1220, 1070-1050, 1881-1874, 815. EMAR (ESI-TOF): Calculado para  $C_{16}H_{11}N_4S$ , 290.3465. Encontrado, 294.3406 [ $M^+ + H^+$ ] (error 2.0320 ppm). RMN  $^1H$  [500 MHz,  $CDCl_3$ ]: 8.81 (d, 2H, H3'/5'), 7.94 (s, 2H, H6/7), 7.93 (d, 2H, H2'/6'). RMN  $^{13}C$  [125.77 MHz,  $CDCl_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 153.6 (C-3/4), 150.4 (C-3'/5'), 144.3 (C-1'), 132.1 (C-3a/4a), 128.7 (C-6/7), 123.7 (C-2'/6'). UV/Vis [ $CHCl_3$ ] ( $\lambda_{max}$ , nm): 363; band gap óptico  $\Delta E = 3.42$  eV;  $\epsilon = 1347.7$   $M^{-1}cm^{-1}$ .

### 9.3 Síntesis de 3a,4a-bis(4-butoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol 7



En un matraz bola de fondo redondo se colocaron ácido 4-butoxifenil borónico (0.426 g ,2.20 mmol), 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol (0.293 g, 1.0 mmol),  $K_2CO_3$  (0.552 g, 4 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  (0.162g, 0.014 mmol) a vacío durante un día. Posteriormente, se adicionó una disolución tolueno:MeOH:H<sub>2</sub>O (15:4:1 mL) en baño ultrasónico y atmosfera de argón, la mezcla de reacción se sonicó y desgasificó durante 1h por ciclos de 20 minutos. Finalmente, la mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo durante 3 h bajo agitación magnética. El monitoreo de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina. Al término de la reacción, esta se enfrió a temperatura ambiente, el precipitado formado se lavó con una disolución tolueno:  $NH_4Cl$  (50:20 mL). La purificación del producto crudo se realizó mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y mezclas hexano/acetona (a gradiente hasta 90:10) como fase móvil. El **7** se obtuvo como un sólido cristalino amarillo (**0.556g, 82%**). Punto de fusión: 130-132 °C. FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1254, 1067, 826, 725. EMAR (ESI-TOF): calculado para  $C_{26}H_{29}N_2O_2S$ , 433.1958. Encontrado para 433.1988 [ $M^+ + H^+$ ] (error: 0.6925 ppm). RMN  $^1H$  [500 MHz,  $CDCl_3$ ]: 7.84 (d, 2H, H2'/6'), 7.63 (s, 2H, H6/7), 7.00 (d, 2H, 3'/5'), 4.00-3.95 (t, 2H, H8'), 1.79-1.69 (m, 2H, H9'), 1.55-1.39 (m, 2H, H10'), 0.95-0.90 (t, 3H, H11'). RMN  $^{13}C$  [125.77 MHz,  $CDCl_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 159.5 (C-4'), 154.4 (C-3/4), 132.5 (C-1'), 130.5 (C-2'/6'), 129.9 (C-6/7), 127.5 (C-3a/4a), 114.8 (C-3'/5'), 67.9 (C-8'), 31.5 (C-9'), 19.4 (C-10'), 14.0 (C-11'). UV/Vis [ $CHCl_3$ ] ( $\lambda_{max}$ , nm): 418; band gap óptico  $\Delta E = 2.96$  eV;  $\epsilon = 3187.3$   $M^{-1}cm^{-1}$ .

#### 9.4 Síntesis de 3a,4a-bis(3,5-dimetoxifenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol **8**



En un matraz bola de fondo redondo se colocaron ácido 3, 5-dimetoxifenil borónico (0.400 g, 2.20 mmol), 3a,4a-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol (0.293 g, 1.0 mmol),  $K_2CO_3$  (0.691 g, 5 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  (0.162g, 0.014 mmol) a vacío durante un día. Posteriormente, se adicionó una disolución tolueno:MeOH:H<sub>2</sub>O (24:5:1 mL) en baño ultrasónico y atmosfera de argón, la mezcla de reacción se sonicó y desgasificó durante 1h por ciclos de 20 minutos. Finalmente, la mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo durante 3 h bajo agitación magnética. El monitoreo de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina. Al término de la reacción, esta se enfrió a temperatura ambiente, el precipitado formado se lavó con una disolución tolueno:  $NH_4Cl$  (50:20 mL). La purificación del producto crudo se realizó mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y mezclas hexano/acetato de etilo (a gradiente hasta 95:5) como fase móvil. El compuesto **8** se obtuvo como un sólido cristalino amarillo (**0.035g, 70%**). Punto de fusión: 133-134°C. FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1242, 1062, 1734, 821, 798. EMAR (ESI-TOF): calculado para  $C_{22}H_{21}N_2O_4S$ , 409.1147. Encontrado para 409.1132 [ $M^+ + H^+$ ] (error: 0.3666 ppm). RMN  $^1H$  [500 MHz,  $CDCl_3$ ]: 7.78 (s, 2H, H6/7), 7.12 (d, 1H, H2'/6'), 6.58 (t, 1H, H4'), 3.89 (s, 3H, H8'/10'). RMN  $^{13}C$  [75.5 MHz,  $CDCl_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 161.0 (C-3'/5'), 154.1 (C-3/4), 139.4 (C-1'), 133.6 (C-3a/4a), 128.1 (C-6/7), 107.8 (C-2'/6'), 100.6 (C-4'), 55.6 (C-8'/10'). UV/Vis [ $CHCl_3$ ] ( $\lambda_{max}$ , nm): 391; band gap óptico  $\Delta E = 3.17$  eV;  $\epsilon = 2151$  M $^{-1}cm$ .

## 10. ANEXO II: Espectroscopía de compuestos sintetizados

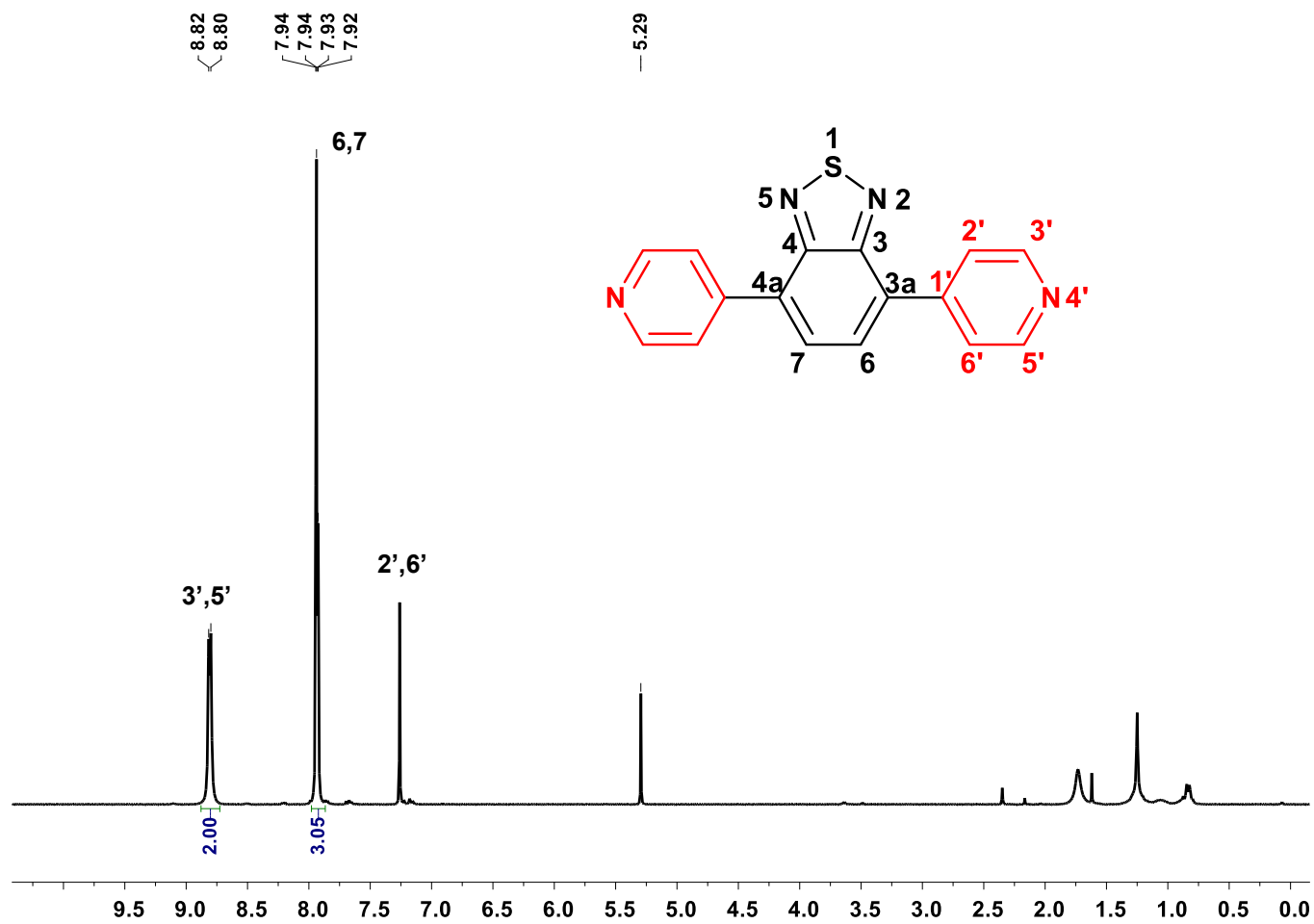
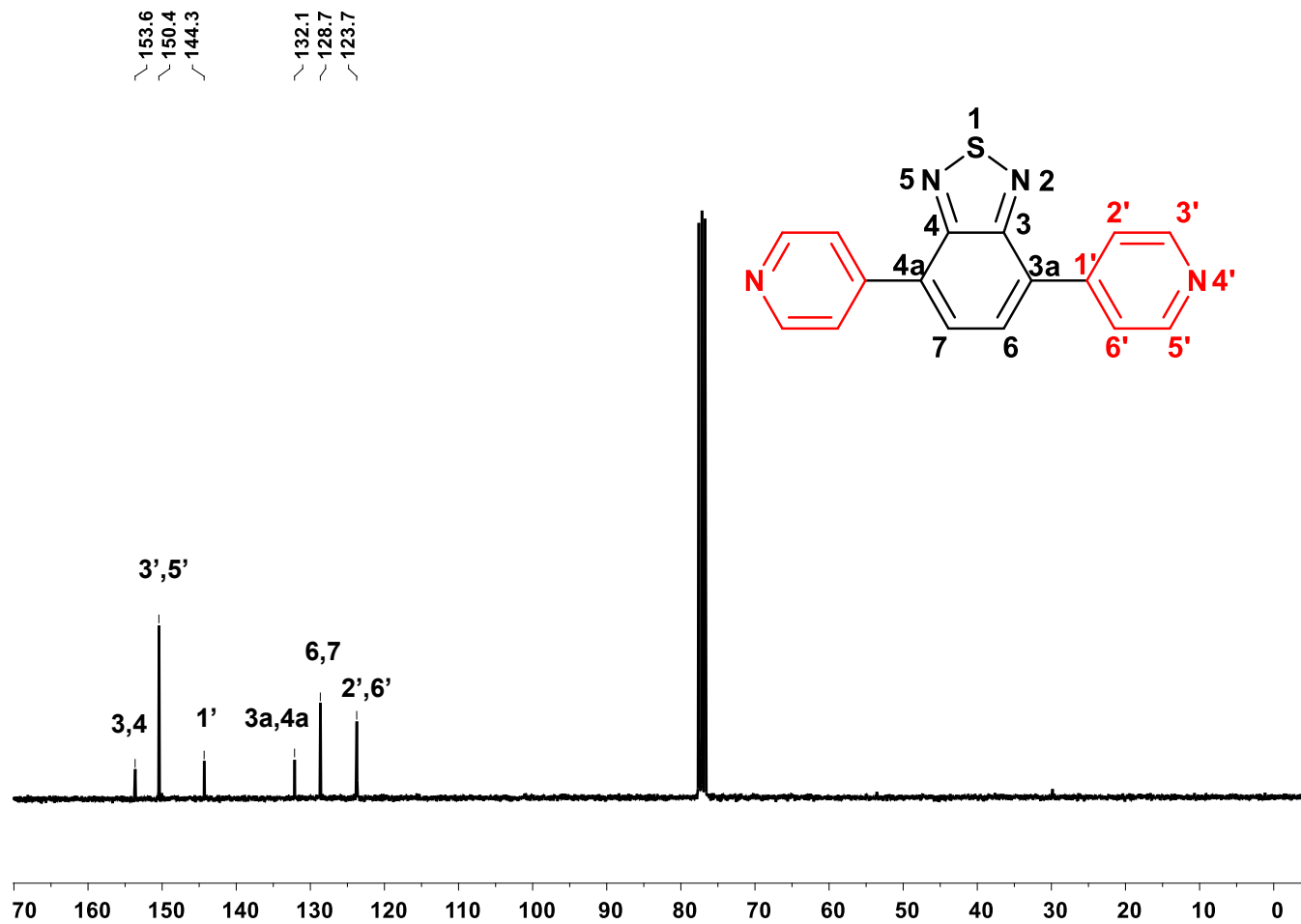


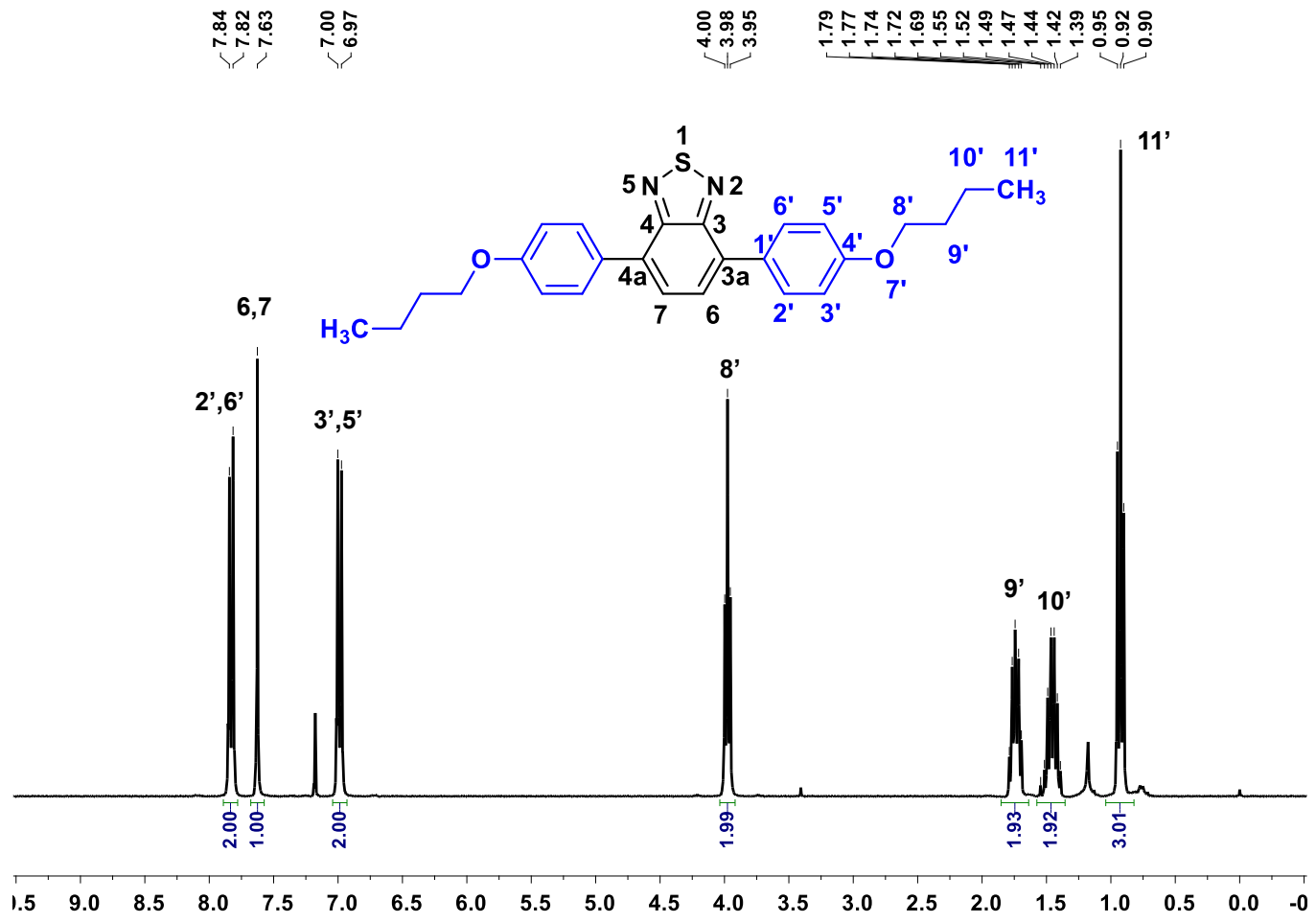
Figura 27: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto **6**



**Figura 38:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto **6**

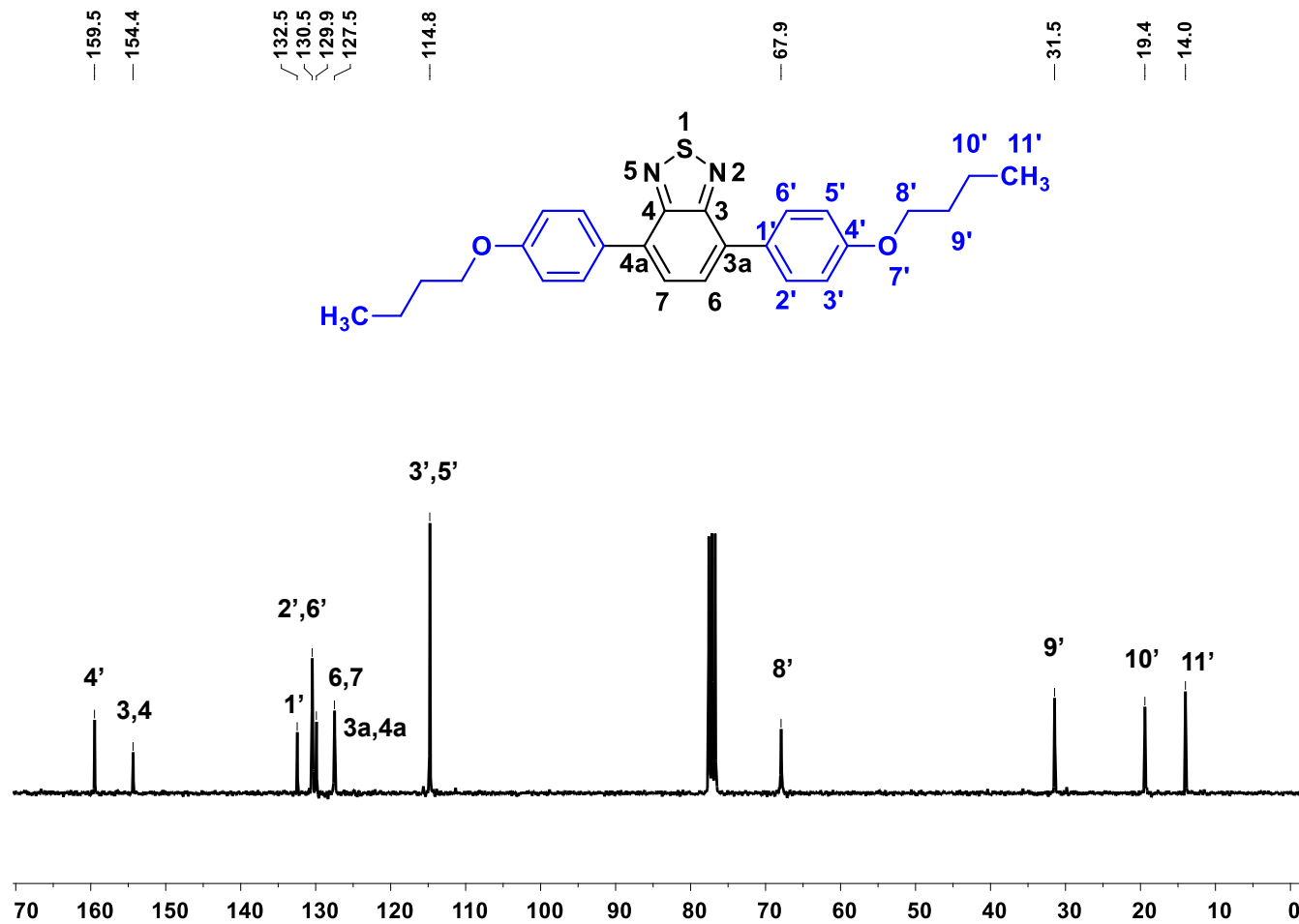
**Figura 29:** Espectro de FTIR compuesto **6**.

**Figura 30:** Espectros de absorción ( $\text{CHCl}_3$ ) del compuesto **6**



**Figura 31:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm) compuesto 7

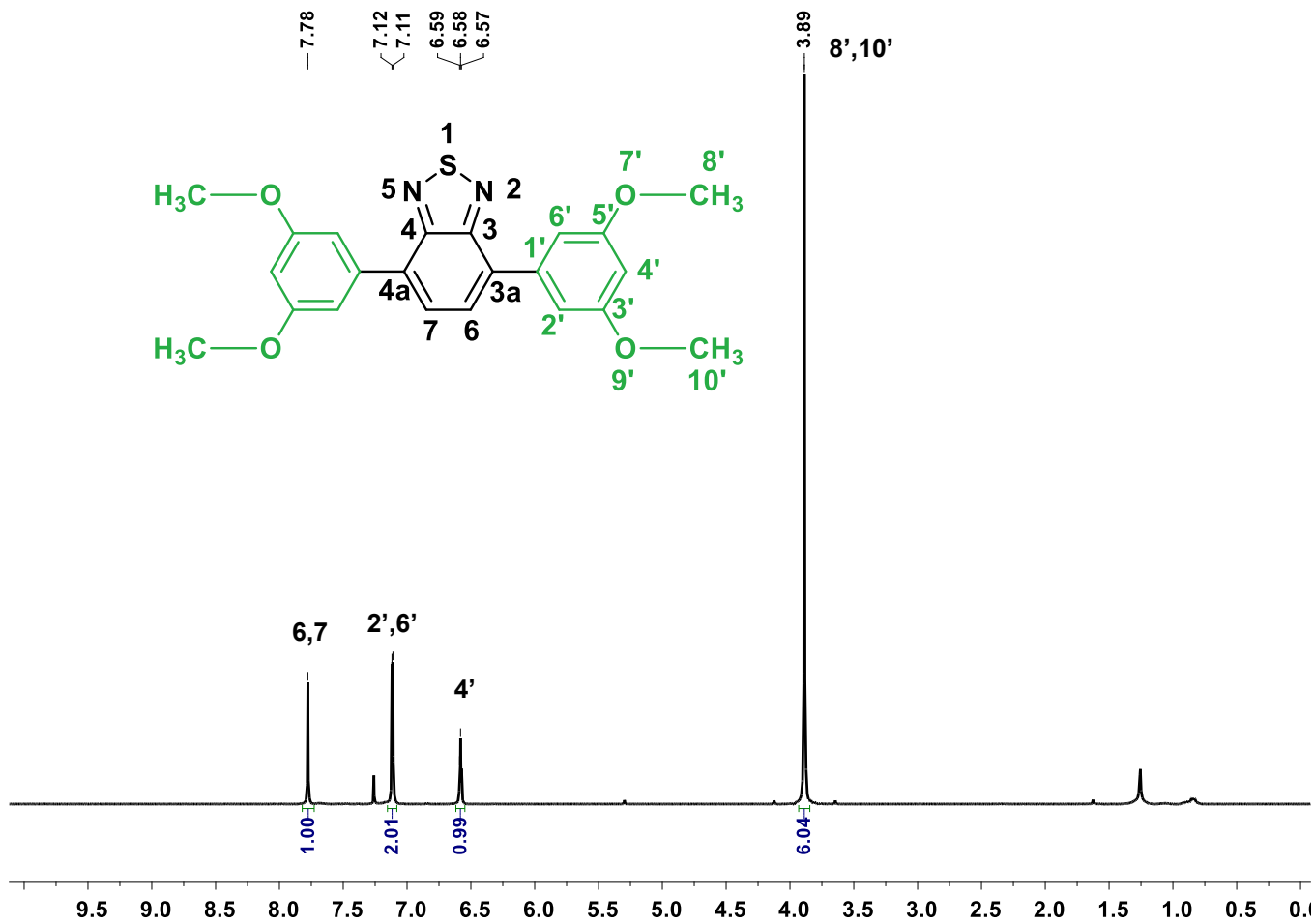




**Figura 32:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto 7

**Figura 33:** Espectro de FTIR compuesto 7

**Figura 34:** Espectros de absorción ( $\text{CHCl}_3$ ) del compuesto **7**



**Figura 35:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm) compuesto **8**

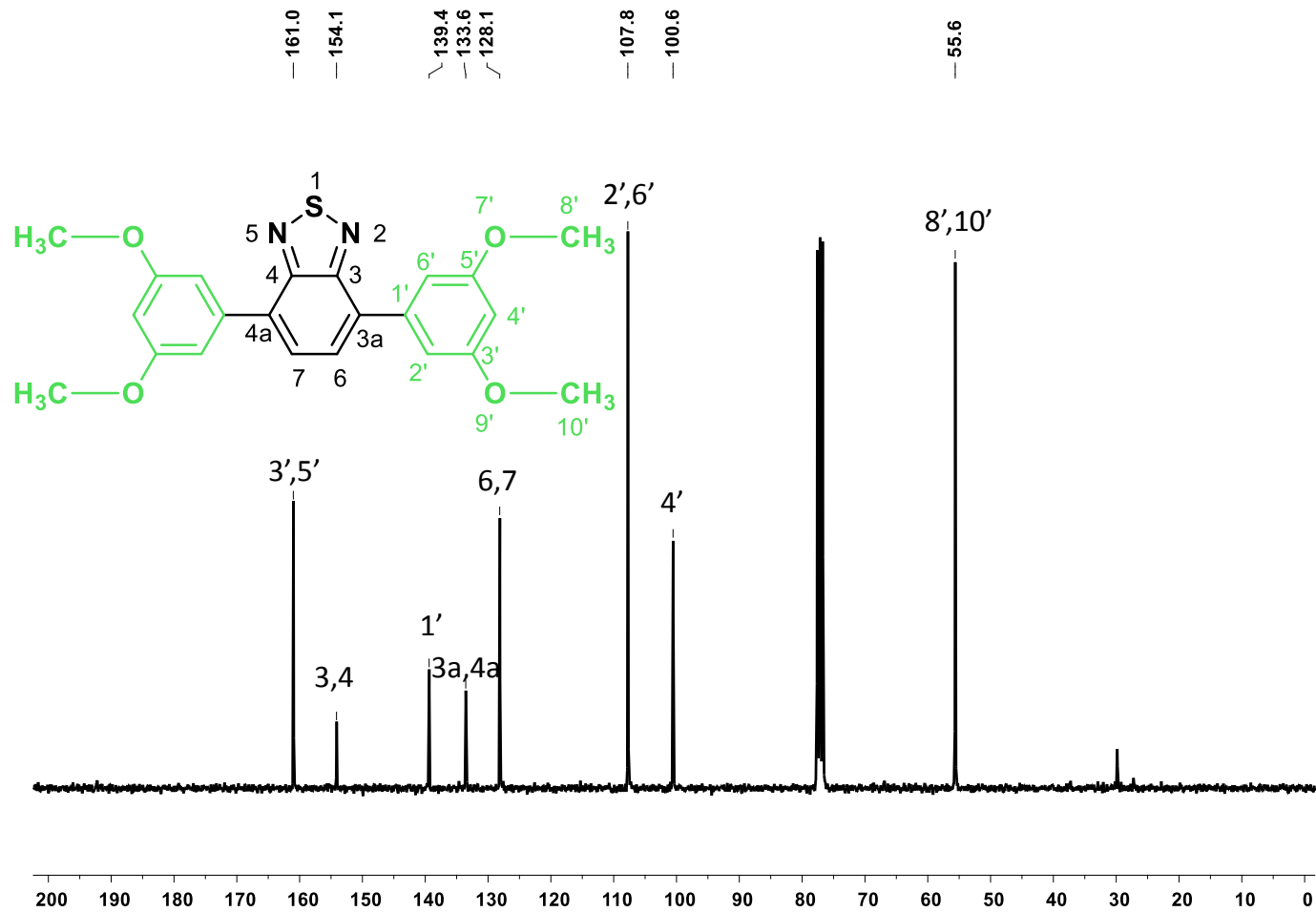


Figura 36: Espectro de RMN de <sup>13</sup>C [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm) compuesto 8

**Figura 37:** Espectro de FTIR compuesto 8

**Figura 38:** Espectros de absorción ( $\text{CHCl}_3$ ) del compuesto **8**