



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Síntesis y caracterización de moléculas con alto potencial para su uso
en celdas orgánicas fotovoltaicas”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Luis Daniel Sifuentes Vázquez

Tutor: Dr. Gustavo Alberto García de la Mora[†]
Faculta de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Septiembre 2020



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.

Sección agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por todo su apoyo durante este proceso.

A CONACYT por la beca otorgada para realizar estos estudios, con número de becario 273646

Al proyecto CONACYT/SENER con número 245754 por los recursos asignados para la realización de este proyecto.

Al departamento de química orgánica y de química inorgánica de la Facultad de Química por permitirme realizar mis estudios contando con su apoyo.

A los sinodales que revisaron y compartieron su conocimiento en la escritura de este documento:

- Dra. Laura María Gasque Silva (Presidenta)
- Dr. José de Jesús García Valdés (Vocal)
- Dra. María del Pilar Carreón Castro (Vocal)
- Dr. José Gustavo Ávila Zárraga (Vocal)
- Dra. Susana Porcel García. (Secretaria)

A mi comité tutor por apoyarme semestre tras semestre y brindarme los conocimientos y la guía que me permitió alcanzar mi objetivo final:

- Dr. Gustavo Alberto García de la Mora[†]
- Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar
- Dra. Susana Porcel García
- Dr. Francisco Yuste López

Al Dr. Gustavo Alberto García de la Mora[†] quien fue mi tutor desde la licenciatura y que me acompañó en gran parte de este proyecto y que me mostró como convertirme en un gran profesional. Le agradezco por ser mi amigo y estar siempre ahí para guiarme por el camino correcto que me ha permitido llegar hasta donde estoy.

Al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar por acompañarme en la etapa final de mi proyecto y cobijarme con sus conocimientos y mostrarme que existen muchas formas de lograr un objetivo, además de todos sus consejos, aportaciones, recomendaciones que no solo me hicieron crecer como profesional sino también como ser humano.

Al Dr. Carlos Amador Bedolla por la realización de los estudios teóricos que se presentan.

Al Dr. Rubén Alfredo Toscano por la adquisición de los espectros de rayos X.

Al Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez por la adquisición de los espectros de resonancia magnética nuclear.

Al M en I Víctor Hugo Lemus Neri por la adquisición de los experimentos de análisis elemental.

Al M en C Everardo Tapia Mendoza por la adquisición de los experimentos de espectrometría de masas.

A la Q. Georgina Duarte Lisci por la adquisición de los experimentos de espectrometría de masas.

A la Dra. Martha Magdalena Flores Cuellar y al M en C Karl Mario García Ruiz por la ayuda y orientación en el trazo de las imágenes.

A Gumaro Viacobo Flores por siempre apoyarme con todo lo que estuvo en sus manos yendo más allá de su deber.

A la M en C Margarita Romero Ávila, quién sin tener ninguna responsabilidad, siempre compartió su conocimiento, alegrías, recursos y experiencias de la manera más cálida posible para que pudiera completar toda mi formación como doctor.

Al Dr. Adrián Vázquez Sánchez por mostrarse como un apoyo fuerte siempre que había alguna duda y por ayudarme y orientarme cuando no podía encontrar el camino.

Al Dr. Carlos Antonio Rius Alonso, quién sin ser mi tutor, se mostró como un gran amigo y me ayudó compartiendo conmigo sus recursos y conocimientos para que pudiera llegar al objetivo.

Al Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez y al Dr. Ricardo Jorge Cárdenas Pérez, por ser mis mentores y mis modelos a seguir en este mundo de las espectroscopias, por permitirme aprender de ellos y siempre estar dispuestos a compartirme el vasto conocimiento que poseen.

A la M en C Martha Yolanda Gonzalez Quezada por ayudarme con el desarrollo del proyecto al compartirme siempre sus experiencias e ideas.

A la Q. Ivonne Grillasca Rangel por compartir conmigo tantas experiencias y ayudarme a crecer desde que estudiaba la licenciatura.

Al Dr. Eduardo Martínez González por todo su gran apoyo en el desarrollo de este proyecto, así como por todos los consejos personales y profesionales que me permitieron lograr mi objetivo.

A mi madre, quien siempre ha estado conmigo apoyándome en las buenas y en las malas, orientándome y dándome las fuerzas que me faltan y la claridad para seguir por este camino llamado vida, este logro es tan tuyo como mío.

A mi padre, quien a través de los años me ha enseñado como ser una buena persona y que nunca ha dudado en apoyarme y motivarme para seguir adelante.

A mi hermana, que a través de su compañía y cariño me ha dejado en claro que siempre se puede seguir y que hay una razón para hacer las cosas bien siempre.

A mi mejor amigo, el M en C Everardo Tapia Mendoza por todo su tiempo, alegrías y tristezas compartidas en este largo camino que he recorrido y sobre todo por su amistad brindada a través de todos estos años. Ese congreso ha sido la mejor experiencia de la vida.

A la M en C Laura Elizabeth Rivera Méndez por todo su gran apoyo al escucharme, cuidarme y compartirme todo su conocimiento y sabiduría y por no dejar que me diera por vencido antes de llegar a la meta.

A la Q.F.B Gloria García Ramírez por todo su apoyo en los momentos críticos y por brindarme tu sincera amistad desde que era muy pequeño.

Al Q.A Juan Carlos Hernández Chacón por tu amistad y tu apoyo en mi desarrollo desde tiempos remotos.

A mis grandes amigos que he tenido el gusto de conocer y que me ayudaron en toda esta etapa con sus consejos, risas y buenas vibras: Mayté Valverde, Mayra León, Ahmed, Miguel, Juan Martínez (Juanma), Alberto Colín, Juan Vargas. Gracias por todo.

A mis estimados y queridos estudiantes: Frida Reyes, Javier Flores, Valeria Brena y Laura Rivera. Ustedes me han permitido crecer como profesor y como tutor. Es un privilegio poder verlos crecer.

El trabajo fue realizado bajo la tutoría del Dr. Gustavo Alberto García de la Mora, quien lamentablemente falleció en marzo de 2019, por lo que se asignó como signatario al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar para autorizar la presentación de este documento. El trabajo se realizó en el laboratorio 206 y 215 de la unidad de posgrado, edificio B, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM.

Firma del Signatario

Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar.

Como producto de la investigación realizada se publicó un artículo en una revista indexada. El artículo lleva por título:

“Experimental and Theoretical Exploration of Aryl Substituent Effects on the Electronic Properties of Asymmetric 4,7-Di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole Compounds”

Autores: Luis Daniel Sifuentes-Vázquez, Eduardo Martínez-González, Rubén A. Toscano, Rubén Gaviño, Jorge Cárdenas, Carlos Antonio Rius-Alonso, Carlos Amador-Bedolla, Gustavo Alberto García de la Mora & Víctor Manuel Ugalde Saldívar.

DOI:10.1080/10406638.2020.1749858

Fecha de publicación en línea: 13 de abril de 2020

Revista: Polycyclic Aromatic Compounds. Factor de impacto: 1.237 (2018)

“S.T.A.R.S”

Némesis

“Y....aunque sea imposible ganar, nunca me rendiré”

Índice

Sección agradecimientos.....	2
Índice	7
Resumen de las abreviaturas	9
RESUMEN	11
Abstract	12
Capítulo I “INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES”	13
INTRODUCCIÓN.....	13
ANTECEDENTES	16
1.2.1 Celdas solares orgánicas.....	16
1.2.2 Desarrollo dirigido de nuevos materiales.	20
1.2.3 Evaluación de las propiedades de los compuestos.	24
1.3 Estrategia de síntesis de materiales policíclicos aromáticos.	29
1.4 Desarrollo dirigido de nuevos materiales.	35
CAPÍTULO II “OBJETIVO Y PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO”	37
2.1 OBJETIVO.....	37
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
2.3 PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO	38
CAPÍTULO III “SECCIÓN EXPERIMENTAL”	41
3.1 Materiales y equipos	41
3.1.1 Materiales y equipos empleados para la síntesis.....	41
3.1.2 Materiales y equipos empleados en las determinaciones de absorción electrónica en disolución.	42
3.1.2 Materiales y equipos empleados para las mediciones electroquímicas.....	42
3.1.4 Equipo y refinamiento utilizado para la determinación de rayos X.	43
3.2 Síntesis.....	44
CAPÍTULO IV “RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS”	49
4.1 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE LA PARTE DEFICIENTE DE ELECTRONES.....	49
4.2 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE LA PARTE RICA DE ELECTRONES.....	51
4.3 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPUESTOS OBJETIVO	56
4.4 ASIGNACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NUEVOS COMPUESTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NO SIMÉTRICOS SINTETIZADOS.....	70

4.4.1 4-(5-(fenil)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)2,1,5-benzotiadiazol (19a).....	70
4.4.2 4-(5-(naftalen-1-il)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (19b)	72
4.4.3 4-([2,2-bitiofen]-5-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (19c).....	73
4.4.4 4-(5-(furan-2-il)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (19d)	74
4.4.5 4-(5-(piridin-3-il)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (19e).....	76
CAPÍTULO V “DETERMINACIÓN Y DISCUSIÓN DE LAS PROPIEDADES IMPORTANTES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPUESTOS”	78
5.1 ESTUDIOS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR.....	78
5.2 SELECCIÓN DE LOS DISOLVENTES PARA LOS ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS	82
5.3 ESTUDIOS POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS	85
5.4 ESTUDIOS POR MÉTODOS COMPUTACIONALES	90
5.5 ANÁLISIS DE LOS EFECTOS ESTRUCTURALES EN LAS PROPIEDADES ESTUDIADAS	93
CAPÍTULO VI “CONCLUSIONES”	101
CAPÍTULO VII “Bibliografía”	103
CAPÍTULO VIII “Anexos”	110
8.1 Espectroscopia de absorción molecular.....	110
8.2 Voltamperometría cíclica	118
8.3 Espectroscopia y espectrometría estructural	126
Glosario	135
Artículo.....	137

Resumen de las abreviaturas

Abreviatura	Significado	Abreviatura	Significado
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía	CSO	Celda solar orgánica
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía	MA	Masa de aire
PCBM	Éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C ₆₁ -butírico	J_{sc}	Corriente de corto circuito
CSOBH	Celda solar orgánica de heterounión de bulo	PCE	Porcentaje de conversión energética
PELH	Proyecto de energía limpia de Harvard	CT	Estado de transferencia de carga
V_{oc}	Potencial de circuito abierto	FF	Factor de llenado
eV	Electronvolts	TCI	Transferencia interna de carga
h	Constante de Planck	c	Velocidad de la luz
λ	Longitud de onda	U.A	Unidades de absorbancia
ε	Coeficiente de extinción molar	A	Absorbancia
l	Longitud de paso óptico	E_{ox}^{on-set}	Potencial <i>on-set de oxidación</i>
E_{Fc⁺-Fc⁰^{SHE}}	Diferencia de potencial entre el electrodo de hidrógeno y el par ferricinio/ferroceno.	E_{red}^{on-set}	Potencial <i>on-set de reducción</i>

E_{SHE}^{Ref}	Energía absoluta del electrodo normal de hidrógeno.	V	Volts
Eg	Valor de energía de la brecha energética	GAP	Brecha energética
μA	Microamperes	D-A-D	Modelo escalera donador-aceptor-donador
Fc⁺-Fc^o	Par ferricinio-ferroceno	J	Constante de acoplamiento
MHz	MegaHertz	ppm	Partes por millón
PCP	Placas cromatográficas preparativas	c.c.f.	Cromatografía en capa fina
R_F	Frente de referencia	DFT	Teoría del funcional de la densidad
B3LYP	Beck,3-parameter, Lee-Yang-Parr	I	Intensidad de corriente
IR	Espectroscopia infrarroja	ATR	Reflectancia total atenuada
RNM	Resonancia nuclear magnética	TMS	Tetrametilsilano
THF	Tetrahidrofurano	DMF	N,N-dimetilformamida
NBS	N-bromosuccinimida	NIS	N-iodosuccinimida
TTBP	Tetrafluoroborato de tri- <i>tert</i> -butilfosfonio	AcOH	Ácido acético
Xantphos	4,5-Bis(difenilfosfino)-9,9 dimetilxanteno	n-BuLi	n-Butillitio
DMSO	Dimetilsulfóxido	DMA	N,N-dimetilacetamida
OMs	Metansulfonilo		

RESUMEN

La transición hacia un modelo de energía limpia y renovable es inevitable debido a los efectos del cambio climático. En respuesta a esto, en años recientes ha surgido un creciente interés en aprovechar la energía solar. Las celdas solares que trabajan con base en materiales inorgánicos presentan algunas desventajas; por lo que el desarrollo de nuevos materiales orgánicos permitirá construir dispositivos de mejores características y de menor costo. Sin embargo, esta investigación se ha visto limitada por la gran cantidad de estructuras químicas posibles, para la mayoría de las que se desconocen sus propiedades electrónicas; lo que a menudo genera ensambles de dispositivos de conversión de energía poco eficientes, debido a que no se realizan estudios fundamentales previos.

Teniendo en consideración esta premisa, en el presente trabajo se realizó la síntesis de cinco nuevos compuestos policíclicos, aromáticos, conjugados, no simétricos, empleando una ruta que aprovecha la reacción reportada por Suzuki-Miyaura. Para la obtención de estas sustancias novedosas, se presentan nuevas condiciones de reacción y una ruta sintética que resultó dentro de las más eficientes para lograr acoplamiento tipo C-C. Las estructuras sintetizadas fueron seleccionadas de un estudio teórico derivado del proyecto de energía limpia de Harvard, dicho estudio se fundamenta en el modelo de Sharber, que analiza la viabilidad de uso de los materiales para el desarrollo de posibles celdas solares orgánicas.

Finalmente, a los compuestos se les determinaron las propiedades ópticas y electroquímicas, además de realizar cálculos teóricos que permitieron obtener información estructural relevante. El conjunto de toda esta información se analizó con la idea de sugerir el posible efecto en el porcentaje de conversión energética de los parámetros determinados HOMO, LUMO y el valor de brecha energética. El análisis estructural de uno de los compuestos permitió entender el efecto que un ángulo de torsión presenta en este último valor.

Abstract

The transition toward the use of clean and renewable energy model is inevitable due to the effects of climate change. In response to this, in recent years there has been a growing interest in harnessing solar energy. Solar cells that work with inorganic materials present some disadvantages; reason why the development of new organic materials will allow to build devices with better characteristics and lower cost. However, this research has been limited by the large number of possible chemical structures, for most of which their electronic properties are unknown; which often results in the assembly of inefficient energy conversion devices, because no prior fundamental studies are performed.

Taking this premise into consideration, the present work synthesized five new conjugated, non-symmetric polycyclic aromatic structures, using a synthetic route which takes advantages from the reaction reported by Suzuki-Miyaura. To obtain these novel structures, new reaction conditions are presented and the synthetic pathway was among the most efficient to achieve C-C cross-couplings. The synthesized structures were selected from a theoretical study derived from the Harvard clean energy Project, which is based on the Sharber's model, which analyzes the feasibility of using the materials for the development of possible organic solar cells.

Finally, optical and electrochemical properties were determined for the compounds and in addition theoretical calculations were performed in order to obtain relevant structure information. All these information was analyzed with the idea of suggesting the possible effect on the percentage of energy conversion of the determined parameters HOMO, LUMO and gap. A structural analysis of one of the compounds allowed us to understand the effect that a torsion angle produces on the energy gap

Capítulo I “INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES”

INTRODUCCIÓN

El calentamiento global es un suceso que ha cobrado una gran relevancia en los últimos años debido a las consecuencias que genera. Dicho evento se ve acelerado por la emisión de contaminantes y gases de efecto invernadero que se producen como resultado de la actividad humana.¹ Por esto múltiples grupos de trabajo se han dado a la tarea de desarrollar actividades que sean más amigables con el medio ambiente; entre ellas la generación de energía limpia a partir de fuentes renovables es un reto global que debe atenderse de inmediato. Entre éstas se encuentran la eólica, hídrica, geotérmica, marítima y solar, siendo esta última una de las fuentes más prometedoras ya que no depende de relieves especiales para generarse.²

Debido a la importancia de la energía solar, se han desarrollado amplios estudios con el objetivo de desarrollar dispositivos que puedan transformar la energía luminosa en eléctrica (celdas solares), las que, a pesar de representar una alternativa muy atractiva, poseen un problema fundamental: el rendimiento en el porcentaje de conversión energética (PCE) que aún es muy bajo.³ Las celdas solares actuales pueden clasificarse en dos grandes grupos de acuerdo a los materiales con los que han sido fabricadas: orgánicas e inorgánicas.^{4,5} Hasta el año 2017, los mejores dispositivos formados por materiales con base en el silicio cristalino, alcanzaron un PCE de hasta 26.7 %, ⁴ razón por la que se realiza una intensa investigación con el objetivo de aumentar la eficiencia de estos arreglos, para alcanzar la meta de lograr que esta fuente de energía se transforme en una alternativa real al uso de combustibles fósiles, al permitir que el costo en la energía producida sea igual o menor que el que se obtiene a partir de sus competencias no renovables.³

Actualmente, las celdas basadas en materiales inorgánicos poseen el mayor PCE por lo que han sido ampliamente explotadas.³⁻⁵ No obstante, presentan desventajas importantes, entre las que se encuentran los altos costos en su producción,

frecuentemente su proceso de fabricación genera una gran cantidad de contaminantes, además de que no son fácilmente moldeables y tienen pesos altos; razones por las que se vuelven inviables para ser instaladas en diferentes espacios.⁵ Es por ello que, como una opción para superar estas desventajas, se exploran materiales de naturaleza orgánica para elaborar celdas solares.

Las celdas solares basadas en materiales orgánicos, presentan la ventaja de ser más baratas en su fabricación, ser fácilmente modelables, se sintetizan a partir de materiales que generan un menor impacto medio ambiental que sus contrapartes inorgánicas, además de ser flexibles y mucho más ligeras.^{4,5,6} Sin embargo, la gran desventaja es su baja capacidad para transmitir la corriente eléctrica; por lo que presentan valores de PCE mucho menores con respecto a sus contrapartes inorgánicas, siendo de 17.3% el máximo alcanzado, hasta 2018.⁷

Teniendo en cuenta las múltiples ventajas que ofrecen las celdas solares basadas en materiales orgánicos, en los últimos años se ha desarrollado una intensa investigación con el objetivo de encontrar nuevas sustancias para estos dispositivos, a partir de los que se obtengan porcentajes de conversión energética similares a los que exhiben los dispositivos inorgánicos y así contribuir a generar alternativas viables para la producción de energías limpias y renovables.

En este trabajo se presenta un esfuerzo para contribuir a la comprensión de las principales propiedades que permiten aumentar el valor del PCE en materiales donadores que conforman a estos dispositivos. En una primera etapa se sintetizaron 5 nuevos compuestos formados por moléculas policíclicas, aromáticas, conjugadas, no simétricas, empleando una estrategia de formación de enlaces C-C que explota una estrategia basada en la reacción de Suzuki-Miyaura. Como resultado se presentan nuevas condiciones para realizar esta reacción, las que se pueden considerar entre las más eficientes actualmente para lograr estos acoplamientos. La selección de las moléculas con las que se trabajó, se fundamenta en un estudio teórico extenso desarrollado por la universidad de Harvard⁸, lo que representa un avance significativo en la búsqueda de nuevos candidatos con potencial para funcionar en estos dispositivos.

Una vez sintetizados los compuestos deseados, se determinaron sus propiedades a través de 2 técnicas experimentales y se realizaron cálculos teóricos para lograr la comprensión de las relaciones que exhiben los diferentes anillos aromáticos con las propiedades ópticas y electroquímicas de los sistemas para finalmente relacionarlas con las capacidades que podrían exhibir los dispositivos en celdas solares orgánicas.

ANTECEDENTES

1.2.1 Celdas solares orgánicas.

Con base en lo anteriormente mencionado, el desarrollo de nuevos materiales para su uso en celdas solares orgánicas (CSO), ha sido ampliamente estudiado en los últimos años. Existen diferentes tipos de arquitecturas con las que se construyen las CSO (las que se discuten más adelante); sin embargo, el fenómeno responsable de la conversión de la energía luminosa en eléctrica, se realiza en la capa activa de estos dispositivos. Con el objetivo de lograr mejorar la eficiencia de estos artefactos, es necesario conocer el fenómeno a través del cual opera esta parte esencial.

La capa activa está compuesta por dos materiales semiconductores de naturaleza orgánica: un aceptor y un donador. El donador es el responsable de coleccionar la luz solar y provocar la formación de una especie llamada excitón, que es un par hueco-electrón eléctricamente neutro que se forma al generar una transición de un electrón desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) hasta el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) y que posee una vida media de nanosegundos y una energía de asociación de entre (0.25-1.0) eV. El siguiente paso consiste en la disociación del par hueco-electrón; debido a que la energía térmica que proporciona el medio ambiente es mucho más baja (~ 0.0025 eV) que la energía que se requiere para que ocurra este fenómeno, la única forma en la que puede presentarse espontáneamente esta disociación es debido al potencial químico que se adquiere en la interfase de las especies donador-aceptor.⁷ Si la energía entre estas especies es favorable, el electrón se transfiere desde el LUMO del donador hasta el LUMO del aceptor y el hueco permanece en el material donador, provocando así la disociación del excitón. Aún después de este fenómeno, el electrón y el hueco sufren una atracción coulombica significativa, conocida como estado de transferencia de carga (CT) o par geminal, que se vuelve despreciable solo después de que la distancia entre el hueco y el electrón es mayor que el radio de captura coulombico, conocido también como radio de Onsager.^{9,10} Este último, es la distancia que determina la interacción coulombica que tiene el mismo valor

que la energía térmica del medio. Si el dispositivo no es capaz de transportar las cargas hasta los electrodos, los huecos y electrones se recombinarán liberando la energía en forma luminosa; por lo que es necesario que una vez que se forma el par geminal los materiales orgánicos permitan el flujo de las cargas a través de ellos, antes de que ocurra la recombinación de estas especies y se pierda el fenómeno fotoeléctrico. El movimiento de cargas a través de estos materiales es un fenómeno conocido como “brincoteo” (hopping) electrónico.¹⁰ Debido a las altas constantes dieléctricas que presentan los materiales orgánicos, si este transporte de cargas a través del material no es eficiente, muchos de los electrones-huecos generados se vuelven a recombinar, lo que disminuye la eficiencia de una celda solar orgánica.¹⁰ En la figura 1, se presenta un esquema del funcionamiento general de la capa activa de una celda solar orgánica.

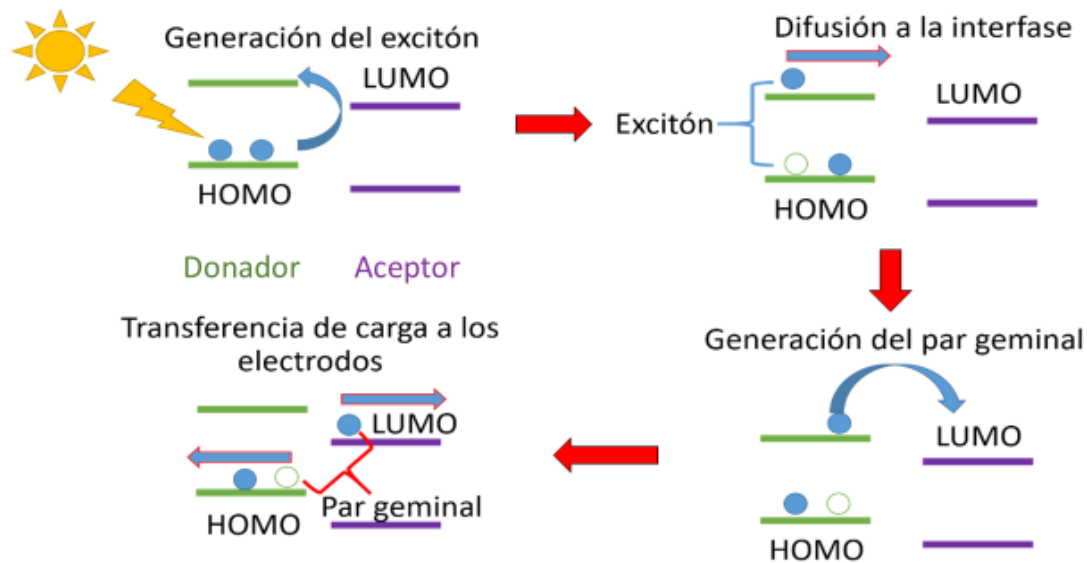


Figura 1: Representación esquemática del funcionamiento de la capa activa de una celda solar, se esquematizan en color verde los niveles asociados con el donador mientras que en morado los del aceptor. En la primera parte se representa la excitación de los electrones para formar al excitón, el que debe migrar hasta la interfase donde se genera el par geminal y finalmente sea recolectado por los electrodos del dispositivo generando el fenómeno fotoeléctrico.

Para caracterizar la eficiencia con la que un dispositivo trabaja, es común emplear una luz que simule la radiación solar y que tiene las siguientes características: 1000

W/m² bajo una masa de aire (AM) de 1.5.¹¹ A partir de emplear estas condiciones de luz, se puede caracterizar a una celda con los siguientes parámetros:¹⁰

- Corriente de corto circuito (J_{sc}), se define como la corriente que se obtiene cuando el potencial externo impuesto es 0 V. Se relaciona con parámetros experimentales como las bandas prohibidas pequeñas, grandes coeficientes de absorción de las fases activas, pequeñas separaciones de fases y grandes movilidades de carga.
- Potencial de circuito abierto (V_{oc}), se define como la diferencia de potencial que se obtiene cuando la densidad de corriente externa es de 0 A. Se relaciona en principio con las diferencias entre las funciones de trabajo de los electrodos y el sistema. Si el sistema puede formar un contacto óhmico, está relacionado directamente con la diferencia de los niveles HOMO-LUMO que forman el par donador-aceptor de la capa activa del dispositivo.
- Factor de llenado (FF), representa la dependencia de la corriente de salida con el campo interno del dispositivo y se relaciona con la capacidad para mover las diferentes cargas que se generan a través del dispositivo.

Al medir todos estos parámetros, es posible determinar el PCE que un dispositivo ofrece de acuerdo con la ecuación 1:

$$PCE = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} * 100\% \dots\dots\dots (1)$$

Donde el P_{in} representa la potencia de la corriente de entrada con la que se prueba el dispositivo.

Con el objetivo de maximizar el PCE de una celda solar, han sido realizados diferentes arreglos que contienen a la capa activa. Inicialmente en 1986 el grupo de *Tang*,¹² diseñó el primer modelo de celdas solares de 2 capas, sin embargo, estas CSO tenían un muy bajo porcentaje de conversión de energía, debido entre otras cosas a la distancia existente entre la zona donde se genera el excitón y la zona de disociación de éste. Con el objetivo de lograr diseñar nuevos materiales orgánicos

que funcionen en la creación de CSO más eficientes, el grupo de Yu¹³ a mediados de los años 90's introdujo un nuevo tipo de celdas conocidas como celdas de heterounión de bulto (CSOBH, en inglés denominadas *Bulk heterojunction cells*), las que resolvían este problema al presentar una sola capa activa donde los componentes (donador y aceptor) estaban mezclados (figura 2).

Entre las ventajas que ofrecen las CSOBH, una de las más importantes, es la transferencia ultrarrápida de carga (~ 40 fs),^{14,15} que permitió una disminución en la pérdida de eficiencia debida a la recombinación y emisión de energía luminosa, elevando así el porcentaje de conversión de energía, por lo que se ha hecho de este tipo de dispositivos los más atractivos para su aplicación y que ha desembocado en una amplia investigación de estos sistemas.

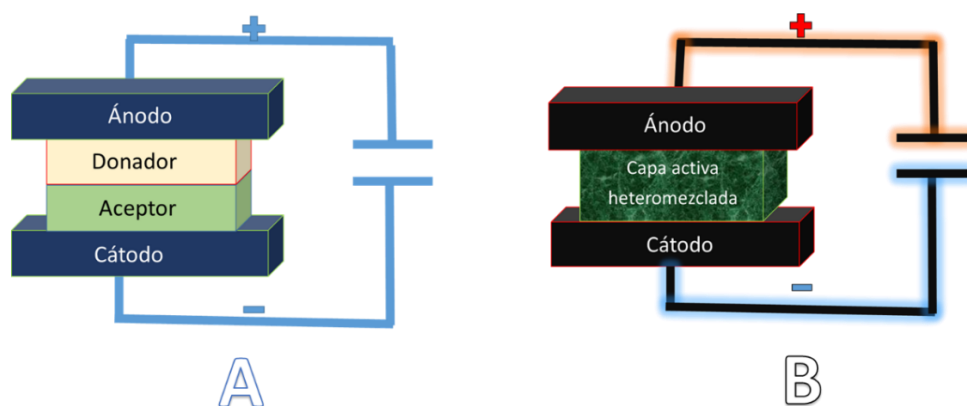


Figura 2: Esquema de diferentes arreglos que puede presentar una CSO. En la parte A, se muestra un modelo de bicapa desarrollada por Tang, mientras que la parte B se muestra el arreglo de una CSOBH.

En particular las capas de heterounión que forman al emplear como materiales donadores a diferentes polímeros orgánicos y como materiales aceptores a diferentes derivados del fullereno, han mostrado una gran compenetración en la capa activa, que se traduce en mejores separaciones de carga, mayor cantidad de pares geminales formados, logrando que se obtengan buenos PCE.¹⁶ Sin embargo, se ha descrito que debido a que estos dispositivos exhiben un pobre V_{oc} al someterse a medición en las condiciones sugeridas, no se puede obtener un alto porcentaje de conversión energética.^{11,16}

1.2.2 Desarrollo dirigido de nuevos materiales.

Los fenómenos a través de los que el V_{oc} se modifica en una celda compuesta por un fullereno y diferentes polímeros de naturaleza orgánica no son del todo claros, no obstante, en 2006 el grupo de Sharber,¹⁷ exhibió un trabajo en donde, de forma semiempírica encontró una ecuación (2) para lograr predecir el V_{oc} que exhibirá una capa activa dentro de una CSOBH.

$$V_{oc} = \frac{|E^{Donador\ HOMO}| - |E^{PCBM\ LUMO}|}{e} - 0.3 [V] \dots \dots \dots (2)$$

Donde e representa la carga fundamental del electrón.

Como se puede notar, la ecuación 2, es únicamente función del nivel HOMO del donador y el valor de LUMO del éster metílico del ácido [6,6]-fenil- C_{61} -butírico, PCBM (figura 3) empleado como aceptor modelo en este estudio y que posee un valor de energía para el nivel LUMO de -4.3 eV.¹⁷ Se escogió el PCBM como parte aceptora debido a que en múltiples estudios ha demostrado ser ideal como parte aceptora.

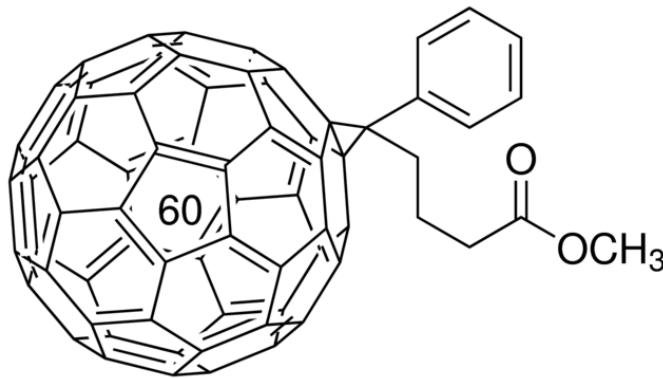


Figura 3:¹⁸ Éster metílico del ácido [6,6]-fenil- C_{61} -butírico (PCBM) empleado en el estudio descrito por Sharber.¹⁷

Cabe destacar que, de forma teórica, este modelo propone encontrar sistemas de polímeros donadores que permitan la obtención de dispositivos con hasta 10 % de PCE. Más aún, este mismo modelo propone predecir el PCE que se tendría en un

dispositivo al realizar diferentes variaciones en los valores de HOMO y LUMO de un nuevo polímero que se ocupe como material donador. Al resolver la ecuación (2), empleando como valor de LUMO -4.3 eV para el PCBM y los diferentes valores de gap de los polímeros estudiados, el grupo de Sharber generó un diagrama en el que se grafica LUMO y valor de gap del material donador, de donde se obtienen las eficiencias estimadas (figura 4). Con base en esta aportación, Sharber logró proponer una guía para el diseño de nuevos materiales donadores que pudieran servir para lograr maximizar el PCE en estos dispositivos, facilitando la síntesis dirigida de nuevos materiales.

Con base en este trabajo, el grupo de Aspuru-Guzik⁸ presentó un estudio teórico de alto impacto en el que tomó como fundamento el modelo semiempírico realizado por Sharber para generar el que, hasta ese momento, resultó ser el estudio computacional más extenso, al probar 2.3 millones de posibles candidatos para ser empleados como materiales donadores en la capa activa dentro de CSO de tipo heterounión de bulto.

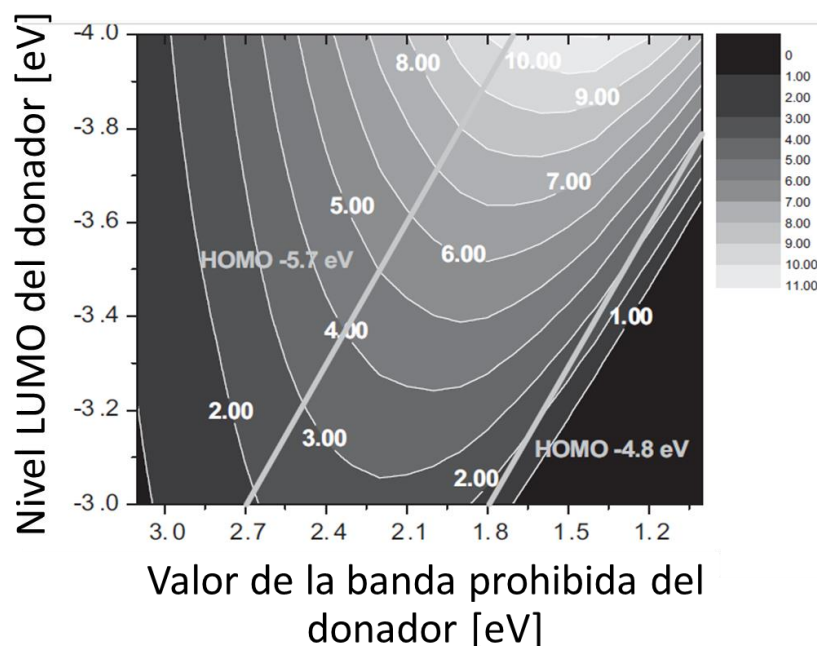


Figura 4: Esquema que representa como varía la eficiencia de un dispositivo CSOBH en función de las propiedades del donador empleando como aceptor PCBM. Tomado de la referencia 17.

Debido a la naturaleza del “brincoteo” electrónico a través del que se transportan las cargas en los compuestos orgánicos, los mejores sistemas encontrados para generar estos nuevos materiales están conformados por anillos aromáticos π -conjugados, fusionados o que contienen heteroátomos diversos que facilitan la conducción de las cargas a través de los diversos candidatos,¹⁹ los que se llamarán núcleos base en lo subsecuente. Además de identificar a los sistemas con mayores posibilidades de generar materiales con PCE elevados, el proyecto de energía limpia de Harvard (PELH),⁸ localizó a los núcleos base entre los candidatos propuestos que poseen un PCE > 10 % y que se presentan con mayor frecuencia en los más prometedores. Como ejemplo de estos núcleos base, en la figura 5 se presentan algunos esquemas de las estructuras que fueron seleccionadas como una base adecuada para la obtención de los mejores compuestos de acuerdo con este estudio.

De entre los núcleos base que encontró el PELH se encuentran anillos aromáticos que, de acuerdo con su naturaleza electrónica, pueden ser considerados como aceptores, es decir que son pobres en densidad electrónica, como el benzotiadiazol o la piridotiadiazolopiridina (figura 5) y algunos que pueden ser considerados como donadores, debido a la alta densidad electrónica que poseen como lo son el tiofeno o el 1-H silol.

De acuerdo con múltiples datos que existen en la literatura, un buen material donador suele estar constituido de sistemas donadores-aceptores alternados, lo que permite tener bajos valores de gap que son apropiados para utilizarse en este tipo de dispositivos.^{20,21} Se ha propuesto que este tipo de arreglos son los que funcionan de mejor forma debido a que la primera transición asociada con la formación del excitón dentro de la molécula donadora puede ocurrir a través de un fenómeno interno de transferencia de carga (TCI).²²

Este fenómeno es viable cuando sobre una parte específica de una molécula existe una cantidad importante de densidad electrónica y en otra parte una deficiencia importante de densidad electrónica. Para poder visualizar este fenómeno, se espera

que el nivel HOMO se encuentre distribuido sobre una parte específica del compuesto y el nivel LUMO se encuentre distribuido sobre otra parte del mismo.

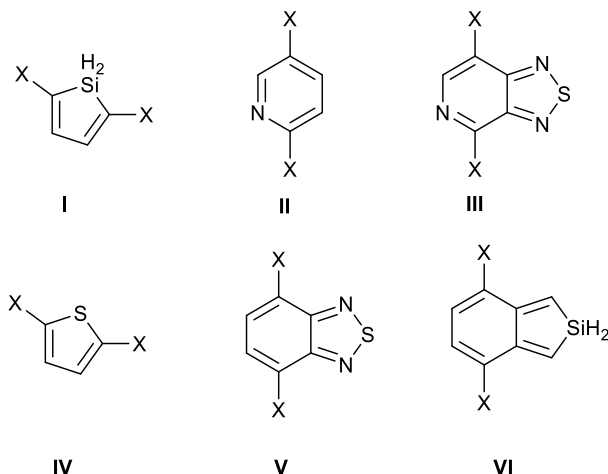


Figura 5: Ejemplos de núcleos base con alta incidencia estadística de moléculas con mayor posibilidad de funcionar como donadores de acuerdo con el PELH. El núcleo I representa al 1*H*-silol, el II al de piridina, el III al de piridotiadiazolopiridina, el IV al de tiofeno, el V al de benzotiadiazol y el VI al de 2*H*-benzo[*c*]silol.

En diferentes referencias se han presentado como núcleos base de compuestos empleados como donadores en el PELH, los compuestos que se muestran en la figura. Por ejemplo, en el trabajo desarrollado por el grupo de Wang²⁰ se muestra un polímero compuesto, basado en derivados de tiofeno (como unidad donadora), que de acuerdo con el PELH es un núcleo base con alta probabilidad de funcionar en este tipo de polímeros y quinoxalina (como unidad aceptora). Se determinó que para este polímero los valores de HOMO y LUMO fueron de -5.7 eV y -3.3 eV respectivamente, mientras que el dispositivo que empleó este polímero como parte donadora en una CSO y PCBM como unidad aceptora, alcanzó un PCE de hasta el 6%, con un $V_{oc} = 0.9$ V y un gap de 1.7 eV (figura 6).

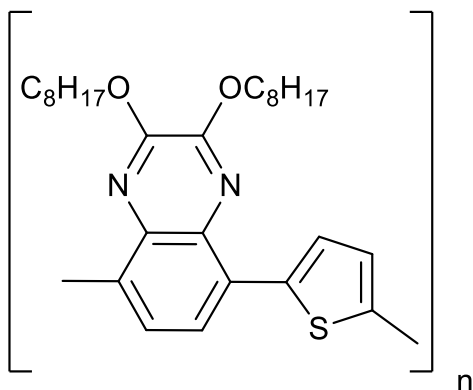


Figura 6: Estructura Donador-Aceptor (D-A) del polímero sintetizado por el grupo de Wang¹⁹ que alcanzó un PCE del 6%.

Como se puede observar en este trabajo, no solo hace falta seleccionar de forma adecuada al núcleo base donador (tiofeno), sino que se debe emplear un núcleo base aceptor apropiado para generar un PCE elevado. De acuerdo con el PELH, buenos candidatos para actuar como núcleos bases aceptores pueden considerarse el benzotriazol (**V**, figura 5), la benzotriazolopiridina (**III**, figura 5) o la piridina (**II**, figura 5), además del tiofeno.

1.2.3 Evaluación de las propiedades de los compuestos.

De acuerdo con lo que se describió en la sección 1.2.1, los parámetros importantes que determinan la capacidad de un nuevo material para funcionar dentro de CSO está relacionada directamente con su valor de brecha energética (gap), y los valores de energía del nivel HOMO y LUMO. Derivado de la importancia de estas propiedades, es importante describir las diversas formas en las que experimentalmente es posible medir estas propiedades en un material.

1.2.3.1 Aproximación óptica.

Un método descrito en la literatura que se ha empleado con el objetivo de determinar el valor de la brecha energética (gap) que posee un compuesto, es el que se obtiene

a partir del espectro de absorción electrónico que presenta en disolución una sustancia. De este espectro se determina el valor de energía conocido como “*on-set*”, que representa el valor en donde un compuesto inicia a absorber fotones del medio y que se relaciona con la diferencia de energía asociada a los niveles HOMO-LUMO en un semiconductor orgánico y que corresponde con la energía necesaria para formar al excitón en la molécula.^{21,23} Una vez que se obtiene el valor de la longitud de onda donde ocurre esta absorción, se aplica la ecuación 3, lo que permite obtener directamente el valor de energía asociada con esta transición.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots(3)$$

Donde **E** representa el valor de la energía, **h** el valor de la constante de Planck, **c** la velocidad de la luz y **λ** el valor de la longitud de onda asociado a la transición *on-set* determinada a partir del experimento de absorción molecular.

En la figura 7 se ejemplifica la forma de obtener el valor de longitud de onda *on-set* para un experimento realizado por esta técnica.

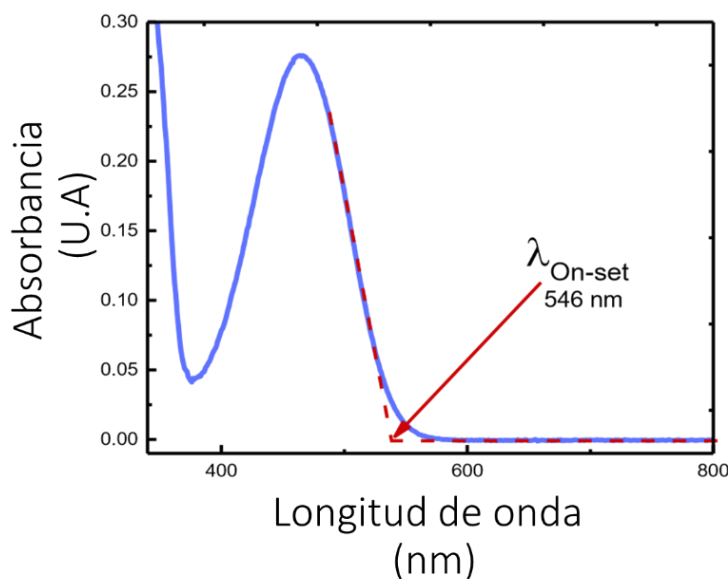


Figura 7: Esquema de la determinación de la longitud de onda asociada con el valor de la brecha energética obtenido a partir de los valores *on-set* en un experimento de UV-Vis en disolución.

Otro dato importante que también se obtiene de estos experimentos, corresponde al valor del coeficiente de extinción molar ($\epsilon_{\lambda_{max}}$) determinado en la longitud de onda

de máxima absorción en la región del visible para cada compuesto. Dado que el material aceptor en la capa activa de una celda es un derivado de fullereno, de los que se sabe que absorben muy pocos fotones en esta región del espectro electromagnético, es un requisito indispensable para los nuevos candidatos que tengan valores elevados de $\epsilon_{\lambda_{max}}$ que faciliten la generación de excitones, con lo que aumenta el número de cargas que se generen y de esta forma el PCE. Para lograr determinar este parámetro, se puede aplicar la ley de Lambert-Beer,²⁴ empleando la ecuación 4.

$$A = \epsilon * c * l \dots\dots\dots(4)$$

Donde **A** representa la absorbancia, ϵ el coeficiente de extinción molar, **l** la longitud de paso óptico de la celda y **c** la concentración de la especie estudiada.

Con base en esto, es posible observar que, si se traza una curva de calibración para los compuestos en su valor de λ_{max} , empleando una celda de paso óptico de 1 cm, a partir de la pendiente asociada con dicha curva, será posible obtener el valor de $\epsilon_{\lambda_{max}}$.

1.2.3.2 Aproximación electroquímica para la determinación de los valores de energía asociados con el nivel HOMO y LUMO.

Pese a que los experimentos de absorción molecular en disolución permiten conocer el valor de la brecha energética y de $\epsilon_{\lambda_{max}}$, que posee un material, estos presentan una fuerte limitación relacionada con las propiedades importantes de los compuestos: no permiten medir los valores de energía de los niveles HOMO y LUMO experimentales que tiene cada sustancia. Debido a esta limitación, no se puede emplear el diagrama desarrollado por Sharber para predecir la eficiencia que tendría un nuevo compuesto en una CSO (figura 4). Es por ello que, con el objetivo de complementar la caracterización de un nuevo candidato para determinar su viabilidad de funcionar en la capa activa de una CSO es necesario aplicar una aproximación a partir de mediciones electroquímicas. Como se muestra en la figura 8, se puede aproximar el estado que adquiere una molécula después de absorber un fotón (**B**) a partir de la excitación luminosa **A** o a partir de medir la energía del

compuesto en su estado reducido **C** y en su estado oxidado **D**. Empleando la técnica de voltamperometría cíclica se determina el valor energético de estos dos últimos estados, los que se relacionan con el valor de energía de los niveles LUMO y HOMO respectivamente.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se determinan los valores de potencial *on-set* donde ocurre la primera reducción y la primera oxidación. No obstante, debido a que por esta técnica solo es posible medir una diferencia de potencial, esta debe ser descrita frente a una sustancia de referencia; normalmente se emplea en disolventes no acuosos al par ferroceno-ferricinio. Una vez obtenida esta diferencia de potencial, con base en las ecuaciones 5 y 6, se determina el valor energético del nivel LUMO y del nivel HOMO.

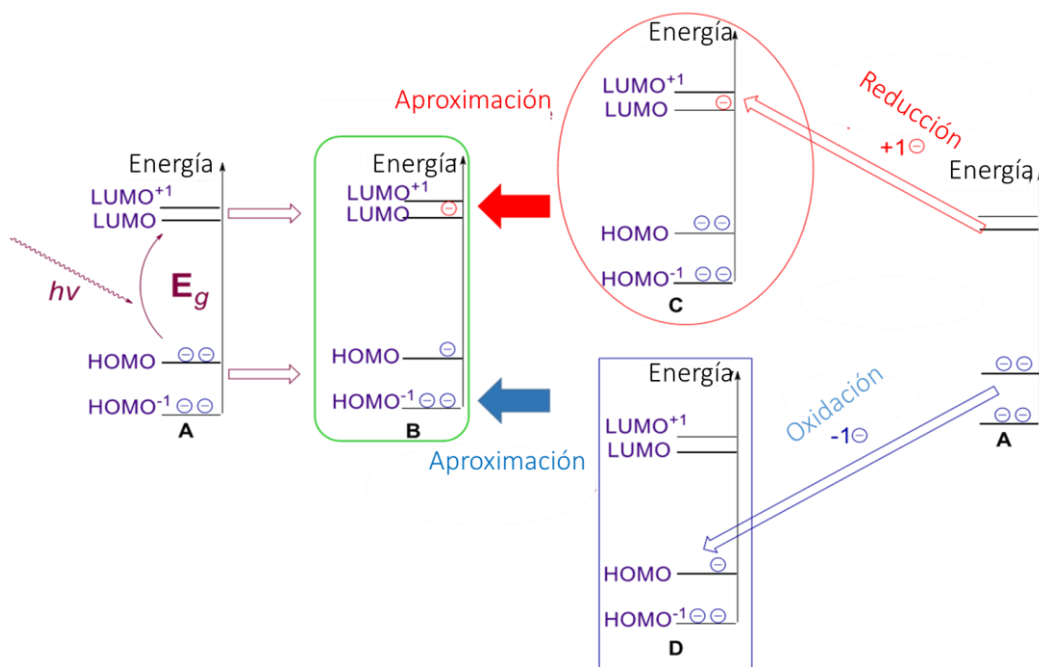


Figura 8: Representación de las aproximaciones experimentales que se pueden emplear para determinar el valor de energía de brecha energética y de energía de los niveles HOMO y LUMO en un compuesto. La letra **A** representa al compuesto en su estado basal mientras que la letra **B**, representa al estado excitado. Las **C** y **D** representan a los productos de la reducción y oxidación respectivamente que sufre un compuesto y que pueden ser determinados a través de voltamperometría cíclica.

$$\text{HOMO (eV)} = E_{ox}^{on-set} - E_{Fc^+ - Fc^o}^{Ref} \dots \dots \dots (5)$$

$$\text{LUMO (eV)} = E_{red}^{on-set} - E_{Fc^+-Fc^0}^{Ref} \dots\dots\dots (6)$$

Donde E_{ox}^{on-set} representa el potencial *on-set* de oxidación determinado en el voltamperograma obtenido en sentido anódico, E_{red}^{on-set} el potencial *on-set* de reducción determinado en el voltamperograma obtenido en sentido catódico y $E_{Fc^+-Fc^0}^{Ref}$ representa el valor de energía absoluta del par ferricinio-ferroceno que se obtiene al resolver la ecuación 7.

$$E_{Fc^+-Fc^0}^{Ref} = E_{SHE}^{Ref} - E_{Fc^+-Fc^0}^{SHE} \dots\dots\dots(7)$$

De donde E_{SHE}^{Ref} representa la energía absoluta del electrodo estándar de hidrógeno determinada en cada disolvente y $E_{Fc^+-Fc^0}^{SHE}$ representa el valor de la diferencia de potencial del par ferricinio-ferroceno en cada disolvente empleado con respecto al par H⁺/H₂, por ejemplo en acetonitrilo se acepta como valor 0.624 V.²⁵

En la figura 9 se muestra un ejemplo de la forma en la que puede ser determinado el valor del potencial *on-set* en un voltamperograma que previamente describió el grupo de Lopez-Mayorga.²⁶ Como puede notarse, se emplea el primer valor reducción y resolviendo las ecuaciones previamente descritas se puede obtener el nivel LUMO del compuesto.

Cabe destacar, que esta técnica también permite establecer el valor de brecha energética que presenta un compuesto, el que se establece a través de la ecuación 8:

$$Eg \text{ (eV)} = E_{ox}^{on-set} - E_{red}^{on-set} \dots\dots\dots(8)$$

Donde **Eg** representa el valor de la brecha energética.

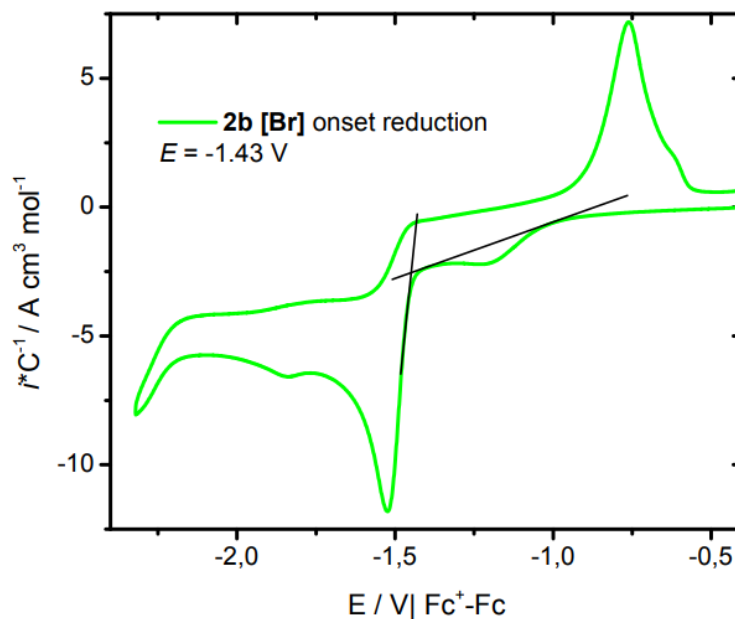


Figura 9: Esquema gráfico de la determinación del valor de potencial *on-set* de reducción descrito por el grupo de Lopez-Mayorga en el que se emplea la primera reducción para determinar el valor asociado de potencial con el valor de energía del nivel LUMO. *Imagen tomada de 26.*

1.3 Estrategia de síntesis de materiales policíclicos aromáticos.

Debido a que los materiales que conforman la parte donadora de la capa activa son núcleos aromáticos y que para la síntesis de estos compuestos existe un gran número de posibles reacciones descritas, es importante discutir las estrategias de síntesis más eficientes que se han presentado para la obtención de estos nuevos materiales con el objetivo de encontrar la estrategia más apropiada para este trabajo.

De forma general, diversos trabajos relacionados con acoplamientos carbono-carbono de naturaleza sp^2 entre diferentes anillos aromáticos han sido ampliamente descritos en la literatura y toman como base, típicamente, el uso de un halogenuro de arilo y un compuesto organometálico, los que reaccionan entre sí con la ayuda de un catalizador. Dichas sustancias, en su mayoría son derivadas de paladio, aunque se ha descrito cada vez más en la literatura el uso de compuestos con base en níquel.

La figura 10 esquematiza la forma general en la que estos compuestos reaccionan para lograr los acoplamientos C-C. Cabe destacar que, dependiendo de la naturaleza del compuesto organometálico, la reacción presenta diferentes nombres en honor a las contribuciones que diversos científicos realizaron para su desarrollo. Por ejemplo, cuando el compuesto organometálico es un arilborano, la reacción se conoce como acoplamiento de Suzuki-Miyaura, cuando es un arilestanano se le nombra acoplamiento de Stille, cuando el sustrato se trata de un arilmagnesiano la transformación toma el nombre de acoplamiento de Kumada, por citar solo algunos ejemplos. La naturaleza del carbono sp^2 presente en el halogenuro de arilo, así como la reactividad que exhibe el compuesto organometálico, limitan cada una de las etapas del proceso catalítico (figura 10) lo que vuelve a este tipo de reacciones sumamente versátil y con un alto valor en la creación de acoplamientos C-C de naturaleza sp^2 .

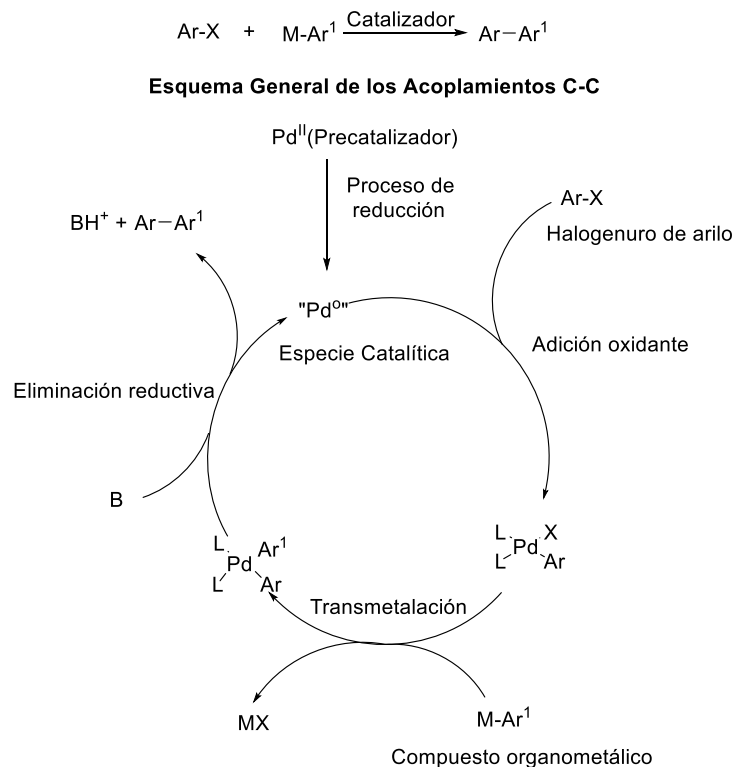


Figura 10: Esquema general de las reacciones de acoplamiento C-C realizadas empleando catalizadores con base en paladio. El primer paso consiste en emplear una fuente de paladio que genere una forma activa en estado de oxidación 0. Esta especie catalítica sufrirá una adición oxidante por parte del

halogenuro de arilo, seguida de una transmetalación y finalmente el acoplamiento C-C se realizará a partir de una eliminación reductiva, ayudada por una base que regenera al catalizador.

Por ejemplo, en el trabajo que presentan Chaurasia y colaboradores²⁷ (figura 11) para la formación de pigmentos para celdas solares orgánicas, se muestra la obtención de diferentes derivados que contienen como unidad aceptora a la tiadiazolopiridina (III, figura 5) y que emplea diferentes unidades donadoras, entre ellas el tiofeno, realizando los acoplamientos clave a través de una estrategia basada en una reacción tipo Stille para la formación de los enlaces C-C, obteniendo rendimientos de buenos a excelentes en sus diferentes síntesis, aprovechando que el halogenuro de arilo se encontraba en el precursor sintético deficiente en electrones (tiadiazolopiridina) mientras que el precursor sintético rico en densidad electrónica se encontraba en los anillos con mayor densidad electrónica (tiofeno, furano) (figura 11). Cabe destacar que, en este trabajo, el núcleo base pudo hacerse reaccionar selectivamente en la posición α al nitrógeno debido a que este carbono es el que presenta la mayor deficiencia electrónica y por tanto es el más reactivo hacia la reacción de Stille.

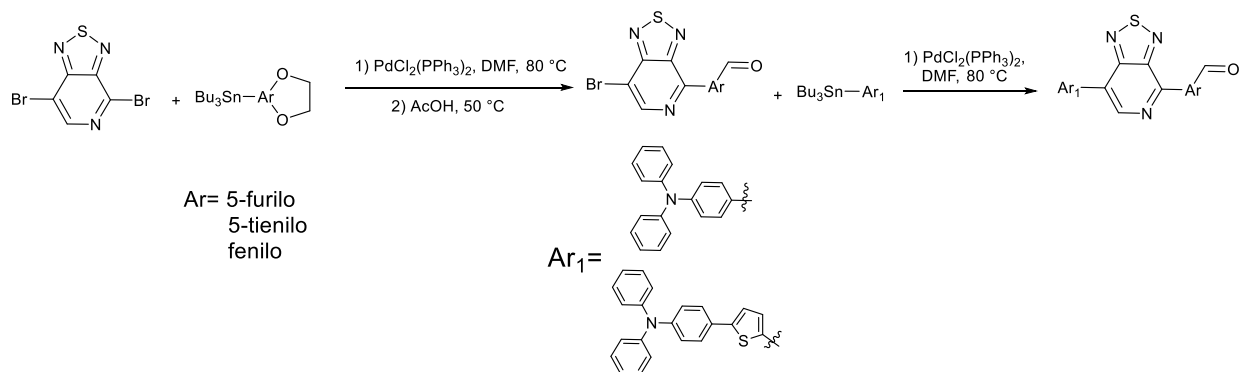


Figura 11: Acoplamientos C-C desarrollados por el grupo de Chaurasia y colaboradores en el que se aprovecha una reacción tipo Stille para lograr la formación de los enlaces C-C entre el núcleo deficiente de electrones (III) y diferentes sistemas aromáticos.

Por otra parte, en el trabajo que presentan Melucci y colaboradores²⁸ en la formación de nuevos compuestos con posible aplicación en materiales para CSO, nuevamente se exhibe una estrategia de acoplamiento C-C en la que la formación

de los diferentes compuestos sintetizados se realizó empleando diversos organoestanoanos derivados de tiofeno y como contraparte bromuros de arilo, mientras que el catalizador que se utilizó fue $\text{Pd}[\text{AsPh}_3]_4$, aprovechando nuevamente una estrategia tipo Stille en su acoplamiento clave, logrando rendimientos de reacción que van desde el 43 % y hasta el 80 % (figura 12). Destaca en este trabajo, el acoplamiento realizado entre la especie deficiente de electrones, benzotiadiazol (**V**, figura 5), y los derivados organoestanoanos (**A**, figura 12), implicó un reto importante debido al impedimento estérico que presentaban estos últimos compuestos.

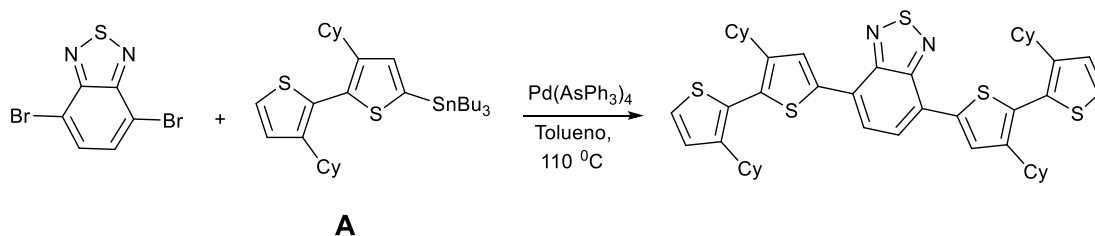


Figura 12: Ejemplo de la estrategia de síntesis realizada por el grupo de Melucci empleando la reacción de Stille. En la figura, el Cy representa ciclohexano.

Otro ejemplo que muestra variantes de este acoplamiento es el que presenta el grupo de Sun y colaboradores,²⁹ en él exhiben la preparación de un bromuro de 2-tienilmagnesio como compuesto organometálico y 4,7-dibromo-[2,1,3]-c-benzotiadiazol como halogenuro de arilo, empleando Ni(dppp)Cl_2 como catalizador y obteniendo un rendimiento moderado del 67 % (figura 13). Este ejemplo, se muestra que la reactividad del anillo se incrementa hacia la transmetalación al promover una mayor cantidad de densidad de carga en el carbono del enlace C-Mg, lo que permite obtener al producto en rendimientos moderados, aun empleando un catalizador con base en níquel.

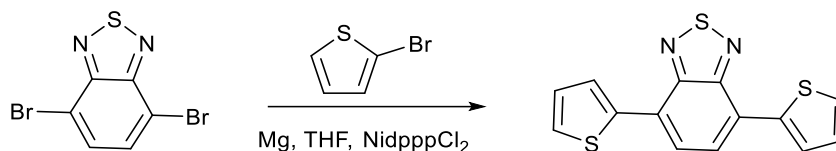


Figura 13: Estrategia de acoplamiento C-C seguida por el grupo de Sun en la que el organomagnesiano que se forma *in-situ* puede acoplarse al benzotriazol a través de una reacción tipo Kumada.

Una reacción que merece especial atención y que se debe mencionar es la que lleva por nombre Suzuki-Miyaura y que se presenta como una variación de este tipo de acoplamientos en la que se emplea como sustrato organometálico un compuesto organoborano. Una de las ventajas sustanciales que ofrece frente a otras transformaciones similares es que los compuestos organometálicos son más estables al oxígeno y al agua que en otro tipo de acoplamientos, por ejemplo, en la reacción de Negishi donde se ocupan como sustratos compuestos organozincados, que tienden a ser pirofóricos. Además de esto, los organoboranos también ofrecen la ventaja de ser compuestos orgánicos de baja toxicidad en comparación con los que se emplean en otras reacciones de naturaleza similar, como los organoestanoanos que se emplean en el acoplamiento tipo Stille.³⁰

Una gran desventaja que ocurre en este tipo de sustratos es que el organoborano presenta propiedades ácido-base, y en su forma ácida, presenta una muy baja reactividad hacia la transmetalación, para aumentar la reactividad de este tipo de sustratos se requiere la cuaternización del átomo de boro, por lo que el uso de una base de Lewis que promueva la formación de un boronato (base conjugada) *in-situ*, permite más fácilmente la etapa de transmetalación indispensable en el proceso catalítico (figura 14). Múltiples ejemplos de diversas bases se han descrito en la literatura, desde aquellas que se consideran niveladas en los disolventes que se emplean (tal como el ⁻OH en disolventes acuosos) hasta las que son tipo Lewis como el anión F⁻.^{30,31} La reactividad del compuesto organoborado, depende de las condiciones de R y R₁, por lo que la selección de la base que se empleará depende fuertemente de estas características en el compuesto por acoplar, sin embargo, los mejores resultados se obtienen cuando el compuesto organometálico se encuentra enlazado al sustrato orgánico con mayor densidad electrónica.

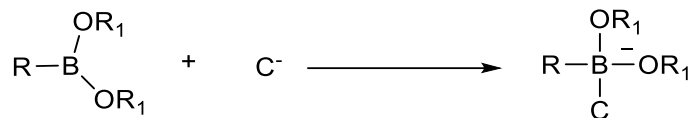


Figura 14: Formación de la especie activa en la transmetalación de los compuestos derivados de boro para el acoplamiento carbono-carbono. C⁻ representa una base de Lewis, mientras que R representa la parte orgánica del compuesto y R₁ puede ser -H o una cadena alquílica.

Un ejemplo exitoso del uso de esta estrategia en la formación de polímeros con aplicación en CSO se muestra en el trabajo realizado por Onk y colaboradores,³² donde la síntesis de los polímeros funcionales que presentan se hizo a través de una estrategia de reacción tipo Suzuki-Miyaura, empleando un éster borónico como compuesto organometálico que estaba enlazado a un sistema de fluoreno, lo que representa al núcleo más rico en electrones de entre los reactantes empleados, ya que su contraparte bromada constaba de un sistema donador-aceptor-donador (D-A-D) compuesto por anillos de selenofeno como núcleos ricos en electrones y un núcleo de benzotriazol como núcleo deficiente de electrones. En este ejemplo, se usó como base auxiliar al carbonato de potasio en una disolución acuosa lo que provee iones ⁻OH al sistema, la selección adecuada de este reactivo en conjunto con el catalizador de paladio (Pd₂dba₃) permitió obtener una polimerización con resultados aceptables de hasta el 29 % de rendimiento. La figura 15 ilustra el procedimiento anteriormente descrito.

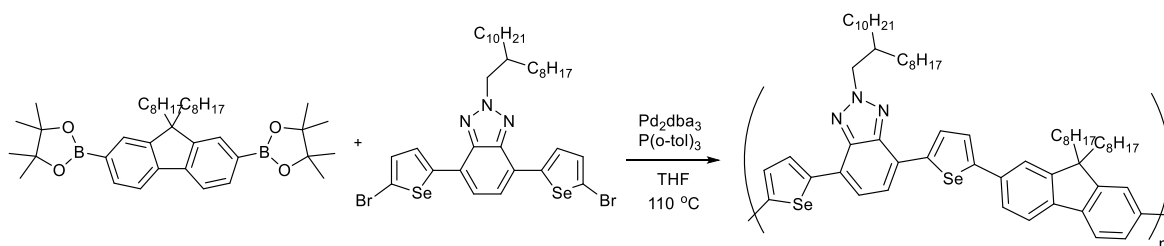


Figura 15: Representación del acoplamiento tipo Suzuki que realizó el grupo de Onk para lograr la formación de polímeros de tipo D-A-D con posible aplicación para CSO.

En general, la elección del método de síntesis adecuado para generar la formación de diferentes enlaces C-C se basa principalmente en la reactividad del grupo saliente en el arilo empleado para generar el proceso de adición oxidativa (recordando que -OMs > -I > -Br > -Cl como grupos salientes), la estabilidad y

facilidad para preparar los diferentes compuestos organometálicos que funcionan como reactantes, la base auxiliar que se empleará, así como la elección del catalizador. Finalmente, se tiene que considerar que el sistema de disolventes seleccionados debe ser compatible con los sustratos que se ocupen en la reacción que se va a realizar.

1.4 Desarrollo dirigido de nuevos materiales.

Teniendo como premisa la gran cantidad de núcleos base que, de acuerdo con el PELH, podrían estar presentes en polímeros con un elevado PCE, es importante resaltar que no siempre los modelos propuestos funcionan de forma esperada.

El efecto que tiene la cantidad de anillos que conforman a los monómeros a partir de los que está conformado un polímero que funcionará como la parte donadora en la capa activa de una CSO, así como sus propiedades no han sido del todo comprendidas. En algunos casos, incrementar el número de anillos ricos en electrones en el monómero conlleva a obtener valores más bajos de energía de la brecha energética,³³ mientras que, en otros trabajos se ha demostrado que el incrementar el número de unidades ricas en electrones promueve el fenómeno contrario.³⁴

Además, existe poca información acerca de cómo las variaciones en la naturaleza electrónica de los diferentes anillos donadores y aceptores promueve cambios que se observan en el valor de la brecha energética. El fundamento de estas variaciones, no es del todo claro, ya que no se ha descrito se producen como consecuencia de la modificación en los valores de energía del nivel HOMO, LUMO o de ambos.

Es importante mencionar que existe un número considerable de trabajos que describen la importancia de aumentar la compenetración de la parte donadora con la parte aceptora (derivado de fullereno) añadiendo a los polímeros cadenas alquílicas que permitan aumentar su solubilidad y procesabilidad para generar los dispositivos deseados.³⁵⁻³⁷ Sin embargo, este tipo de trabajos no permite identificar

la geometría que se presentaría en el polímero en ausencia de dichos aditivos y si es que estos provocan un cambio estructural importante.

Derivado de esto, se propone que el estudio de las propiedades de moléculas orgánicas pequeñas que satisfagan el requisito de ser compuestos policíclicos aromáticos en un modelo donador-aceptor donador (D-A-D), a partir de los que se pueda observar las variaciones que diferentes núcleos producirán en las principales propiedades (HOMO, LUMO, valor de brecha energética, $\epsilon_{\lambda_{max}}$ y geometría), que permitirá una mejor comprensión y posterior diseño de polímeros con mejores valores de PCE. Debido a que en la literatura se ha mostrado un número importante de polímeros basados en el núcleo base benzotiadiazol,^{28,29,34,36,37} (V, figura 5) se ocupará como modelo de estudio a esta molécula con diferentes anillos donadores para la síntesis de derivados que permitan entender este fenómeno.

CAPÍTULO II “OBJETIVO Y PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO”

2.1 OBJETIVO

Realizar la síntesis de una familia de compuestos orgánicos pequeños, policíclicos, aromáticos, no simétricos, a partir de reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura, basadas en un modelo D-A-D, empleando el núcleo base benzotiadiazol como unidad aceptora, a partir de las que se aumentará la comprensión de los cambios en sus propiedades electrónicas (HOMO, LUMO, valor de brecha energética, $\epsilon_{\lambda_{max}}$ y geometría), para determinar a los mejores candidatos que pudieran funcionar en la parte donadora de una CSO, de acuerdo con el modelo descrito por Sharber.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar la síntesis y caracterización estructural de un nuevo conjunto de compuestos orgánicos policíclicos, aromáticos, conjugados, no simétricos, que cumplan con el modelo D-A-D-R, empleando una estrategia basada en la reacción de Suzuki-Miyaura para evaluar sus propiedades ópticas y electroquímicas.
- Determinar las principales propiedades relacionadas con la capacidad de los compuestos (HOMO, LUMO, valor de brecha energética, $\epsilon_{\lambda_{max}}$ y geometría) para funcionar como precursores de polímeros de acuerdo con el modelo de Sharber.
- Establecer una correlación entre las principales propiedades medidas y los fenómenos estructurales y electrónicos provistos por cada una de las nuevas estructuras, con el objetivo de determinar a los mejores candidatos para ser empleados como material donador en una CSO.

2.3 PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO

Para lograr cumplir el objetivo, se ha planteado seleccionar un conjunto de compuestos que presenten la propiedad de ser D-A-D. Para el núcleo deficiente de electrones (A), se escogió al benzotiadiazol debido a que en la literatura se muestra un número importante de polímeros basados en este compuesto (figura 5). Teniendo definida esta parte de las nuevas sustancias propuestas para el estudio, en la figura 16 se presenta el esquema de los compuestos objetivo a sintetizar. Se escogió al núcleo de tieno-[3,4]bistiofeno como entidad rica en electrones (D) ya que es un derivado del tiofeno (figura 5) que también funciona como unidad donadora (D) y que de acuerdo con el PELH, tiene amplias posibilidades de funcionar en este tipo de materiales. Se propone el estudio de una familia de sustancias en la que solo se incremente en un anillo aromático la longitud del sistema policíclico aromático, para generar así un conjunto de compuestos no simétricos, con el objetivo de determinar claramente el efecto que proveen cada uno de estos sustituyentes en las propiedades electrónicas de interés.

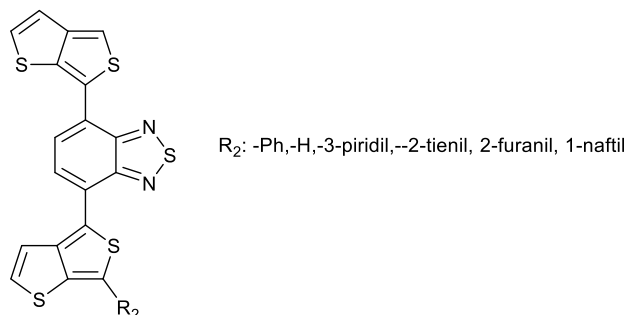


Figura 16: Esquema de las moléculas que se proponen para estudiar sus propiedades electrónicas relacionadas al funcionamiento de una CSO.

Para cubrir este objetivo, se propuso como primera etapa desarrollar un análisis retrosintético, que se planteó de acuerdo con la figura 17.

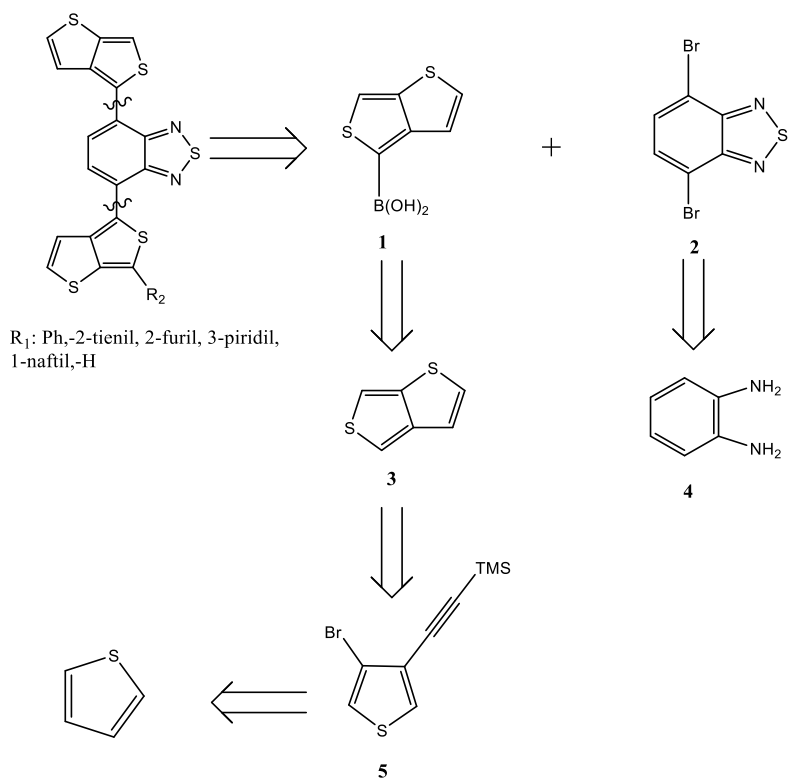


Figura 17: Se presenta el análisis retrosintético realizado para la síntesis de los compuestos modelo por estudiar. En una primera etapa, se muestra la desconexión sugerida entre las entidades de tieno-[3,4]bistiofeno y de benzotriazol, lo que lleva a la formación de los equivalentes sintéticos **1** y **2**. Posteriormente a través de una serie de intercambios de grupo funcional, se plantea que las materias primas de partida puedan ser la *o*-fenilendiamina y el tiofeno.

A partir del análisis, se plantea la desconexión de los enlaces C-C de los núcleos base de benzotriazol y tieno-[3,4]bistiofeno, para generar a los equivalentes sintéticos **1** y **2**. Cabe resaltar que la asignación del compuesto organoborado se realizó en el anillo de tieno-[3,4]bistiofeno debido a que representa la parte del sistema con una mayor densidad electrónica, lo que permitirá más fácilmente realizar la transmetalación clave en el acoplamiento C-C; mientras que la asignación del sistema sobre el que debe ocurrir la adición oxidante del metal que funcione como catalizador fue asignado al anillo de benzotriazol, ya que este es el compuesto que presenta una menor densidad de carga sobre los átomos de carbono, por lo que esta etapa del ciclo catalítico podrá ocurrir más fácilmente.

Para abordar la estrategia de síntesis de **1**, se propone un intercambio de grupo funcional, lo que muestra que este compuesto puede obtenerse a partir del intermediario **3**. Dicho compuesto, con otro intercambio de grupo funcional, permite observar que la síntesis puede iniciar con el tiofeno, que se considera una materia prima comercialmente disponible.

Por otra parte, para el análisis del equivalente sintético **2**, se observa que, si se realiza un intercambio de grupo funcional, es posible obtener dicha sustancia a partir de *o*-fenilendiamina, que, al igual que el tiofeno, es una materia prima comercialmente disponible. A partir de este análisis se determinó que los compuestos propuestos eran sintéticamente viables y se procedió a realizar la obtención de las moléculas objetivo.

CAPÍTULO III “SECCIÓN EXPERIMENTAL”

3.1 Materiales y equipos

3.1.1 Materiales y equipos empleados para la síntesis

La *o*-fenilendiamina se obtuvo de Jassen Chimica y se recristalizó de agua 2 veces antes de utilizarse. Cuando el periodo entre la recristalización y el uso excedió un mes, se volvió a recristalizar. El 2,1,3-benzotiadiazol y el 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol se sintetizó de acuerdo con un procedimiento descrito en la literatura.³⁸ El ácido 2-furanilborónico, 3-piridilborónico y el 1-naftilborónico se adquirieron de Sigma-Aldrich y se emplearon en la síntesis sin ninguna purificación adicional. Se sintetizaron bajo procedimientos previamente descritos en la literatura los siguientes compuestos: el ácido 2-tienilborónico³⁹, el ácido fenilborónico⁴⁰, el 3,4 dibromotiofeno,⁴¹ el trimetil((4-metiltiofen-3-il)etnil)silano⁴² y el tieno[3,4-*b*]tiofeno⁴³.

El resto de los disolventes y reactivos se adquirieron de Sigma-Aldrich Merck Millipore y Química Rique. Todos los disolventes fueron destilados antes de ser empleados. Para el uso de éter y THF siempre se realizó su secado sobre sodio empleando benzofenona como indicador y posteriormente se destiló y colectó sobre malla molecular de 5 Å. Se realizaron todos los acoplamientos C-C tipo Suzuki y tipo Sonogashira bajo atmósfera de nitrógeno.

Los espectros de RNM se adquirieron en un espectrómetro Bruker Digital Advance, a 300 MHz usando CDCl₃ como disolvente. Los desplazamientos químicos se presentan en ppm (δ) referidos al TMS, los valores de *J* están expresados en Hz. Se empleó la siguiente lista de abreviaciones: s = singulete, d = doblete, t = triplete y m = multiplete.

3.1.2 Materiales y equipos empleados en las determinaciones de absorción electrónica en disolución.

Se realizaron los experimentos de espectroscopia de absorción molecular electrónica (UV-Vis) en un instrumento PerkinElmer PDA UV/Vis Lambda 465. Para determinar el coeficiente de extinción molar (ϵ), se trazaron curvas de calibración en los valores de longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) en la región del visible. Para realizar esta tarea, se preparó una disolución madre de concentración aproximada 1×10^{-4} mol L⁻¹ y a partir de ella se prepararon cuando menos 5 disoluciones estándar, de las que se les adquirió el espectro de absorbancia. Empleando el valor de λ_{max} , se trazó la curva de calibración y después de generar una regresión lineal tipo I, que asume que la fuente de errores es despreciable en los valores calculados para las diferentes concentraciones. A partir de la pendiente asociada con la curva se determinó el valor de $\epsilon_{\lambda_{max}}$. Los espectros obtenidos se exhiben en la sección de anexos (figuras 40-54).

3.1.2 Materiales y equipos empleados para las mediciones electroquímicas

Los experimentos realizados de voltamperometría cíclica, se realizaron en un Potenciostato-Galvanostato marca CH Instruments, modelo CHI760, empleando una configuración estándar de 3-electrodos, usando los tres disolventes descritos en el texto (DMA, acetona y acetonitrilo) debido a la solubilidad de los nuevos compuestos, así como con su comportamiento electroquímico y NBu₄PF₆ en concentración 0.1 mol L⁻¹ como electrolito soporte. Se utilizaron como electrodos de trabajo y auxiliar carbón vítreo¹ y una cinta de platino respectivamente. Los experimentos se realizaron con una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹, debido a que esta es la velocidad de barrido que se emplea comúnmente para este tipo de determinaciones²⁶. En cada uno de los disolventes empleados se determinó el potencial de media onda asociado con el par ferricinio/ferroceno (Fc⁺-Fc⁰), bajo las condiciones previamente descritas empleando como electrodo de referencia al par

¹ Se seleccionó al electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo debido que convencionalmente para este tipo de determinaciones es el electrodo que presenta mejores resultados.

AgCl/Ag inmerso en una disolución de concentración 0.1 mol L^{-1} de NBu_4PF_6 . Para todos los compuestos estudiados, se realizaron las mediciones en disoluciones de concentraciones cercanas al $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y para cada uno se adquirieron 3 voltamperogramas barriendo en sentido anódico y 3 de estos barriendo en sentido catódico. Entre cada experimento se pulió y lavó el electrodo antes de comenzar un nuevo barrido. Los valores empleados para determinar el valor de la energía absoluta del par H^+/H_2 se tomaron a partir de lo descrito por Trasatti para el cálculo de esta propiedad en cada disolvente estudiado.⁴⁰ Los voltamperogramas obtenidos se exhiben en la sección de anexos (figuras 55-70).²

3.1.4 Equipo y refinamiento utilizado para la determinación de rayos X.

La difracción de rayos X se adquirió utilizando un difractómetro Bruker D8 Venture (radiación $\text{Mo-K}\alpha$, monocromador de grafito, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Los parámetros de la celda se obtuvieron con intensidades detectadas en dos lotes de 12 cuadros, de acuerdo con lo que se acepta para la adquisición de estos espectros. El número de cuadros y parámetros fueron establecidos teniendo en consideración la simetría Laue. Las intensidades únicas detectadas para todos los cuadros fueron utilizadas para refinar los parámetros de las celdas utilizando el programa SAINT.⁴¹ Las redundancias sustanciales en los datos permitieron generar correcciones de absorción empíricas para ser aplicadas usando múltiples mediciones de reflexiones equivalentes con el programa SADABS.⁴² Se determinó el grupo espacial de las ausencias sistemáticas, y estas fueron confirmadas con la resolución exitosa de la estructura. La estructura fue resuelta con el programa de resolución SHEIXS⁴³ utilizando métodos directos y resuelto con el paquete de refinamiento en SHEIXL a través de la minimización por el método de mínimos cuadrados.³

² Debido a la inestabilidad que presentan los compuestos en disolución, para realizar los estudios de electroquímica, se empleaban los compuestos recién sintetizados. Si las determinaciones eran apropiadas, se debía sintetizar nuevamente a los compuestos para realizar los estudios electroquímicos.

³ La determinación de la estructura de rayos X la realizó como colaboración a este trabajo el Dr. Rubén Alfredo Toscano.

3.2 Síntesis

Tetrabromotiofeno: Se entregaron 5 mL (62.4 mmol) de tiofeno en un matraz de fondo redondo que contenía 120 mL de $\text{HBr}_{(\text{ac, conc})}$ y se colocó en agitación a 0 °C. En un embudo de presión compensada, se vertieron 15.5 mL de Br_2 en 100 mL de $\text{HBr}_{(\text{ac, conc})}$ y se adicionaron lentamente a la emulsión formada por el tiofeno en el matraz. Al término de la adición se colocó a reflujo la reacción por un periodo de 8 h. Terminado este tiempo, se permitió que el sistema alcanzara temperatura ambiente y se filtró sobre vidrio sinterizado. El sólido resultante se pesó obteniéndose una masa de 25.20 g que se recristalizó empleando etanol como disolvente, del que recuperaron 23.14 g de un sólido cristalino blanco lo que representa un rendimiento del 93 %.

Reutilización del disolvente: Se encontró que al realizar la metodología previamente descrita empleando 10 % de disolvente nuevo y una disolución acuosa del disolvente recuperado [8:2] no afecta el rendimiento de la reacción. *Todos los datos encontrados concuerdan con la literatura.*⁴⁴

4,7-di(tiofen-2-il)-benzo[c][2,1,5]tiadiazol (**15**): Se colocaron 0.32 g (1 mmol) de 4,7-dibromo-2,1,5-benzotiadiazol, 0.42 g (3.3 mmol) de ácido tien-2-il borónico, 4.80 g (14.6 mmol) de carbonato de cesio en un matraz de fondo redondo de dos bocas, posteriormente se entregaron 10 mL de CH_2Cl_2 y 10 mL de N,N-dimetilacetamida (DMA). El sistema se desoxigenó burbujeando N_2 , después esto, se vertieron 4 mL de agua y se volvió a burbujear N_2 . Posteriormente, se adicionaron 76.8 mg (0.26 mmol) de tetrafluoroborato de tri-*tert*-butilfosfonio (TTBP) y 76.4 mg (0.13 mmol) de $\text{Pd}(\text{dba})_2$, y se colocó el sistema bajo atmósfera de N_2 . La reacción se llevó a 60 °C durante 1 h, al término de esta la cromatografía en capa fina (c.c.f.) mostró el fin de la misma. Entonces, se esperó a que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se adicionó agua. La fase orgánica se lavó 6 veces con agua, el residuo se secó empleando Na_2SO_4 anhidro y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en acetona y posteriormente se precipitó empleando agua. El sólido se recuperó por filtración obteniéndose 0.30 g (0.92 mmol, 92 % rendimiento) de un sólido naranja rojizo. En las figuras 81-84 de la sección de anexos, se

presentan los espectros obtenidos para la caracterización de este compuesto (espectros de infrarrojo (IR), resonancia nuclear magnética de ^1H y ^{13}C (RNM- ^1H y RNM- ^{13}C) y espectro de masas (EM)).

RNM- ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.12 (dd, $J = 3.5$ Hz, 0.92 Hz, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.46 (dd, $J = 5.08$ Hz, 0.99 Hz, 1H), 7.22 (dd, $J = 5.08$ Hz, 3.7 Hz).

RNM- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ ; 158.8 (C), 139.35 (C), 128.01 (CH), 127.49 (CH), 126.74 (CH), 125.98 (C), 125.69 (CH), $[\text{M}^+/\text{Z}]$: 300.00, Anal. Calc. (%) para $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_3$: C, 56.0; H, 2.7; N, 9.3; S, 32.0. Encontrado: C, 56.1; H, 2.7; N, 9.8; S, 31.5%.

Técnica general para la síntesis de los compuestos finales (**19a-19e**)

El 4,7-di(tiofen-2-il)-benzo[*c*][2,1,5]tiadiazol (1 eq) se disolvió en una mezcla 1:1 de CH_2Cl_2 y ácido acético. La mezcla se cubrió de la luz y la N-bromosuccinimida (1.3 eq) se adicionó en pequeñas porciones a lo largo de 1 hora. Después de esto, la mezcla de reacción se añadió a una disolución de $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ac})}$ y se verificó el pH, cuando este se encontró en un valor superior al 6, la fase acuosa se lavó 3 veces empleando CH_2Cl_2 , posteriormente la fase orgánica se lavó con $\text{NaCl}_{(\text{ac},\text{sat})}$, se secó empleando Na_2SO_4 anhidro y la fase orgánica se evaporó a presión reducida. El crudo de esta reacción se utilizó en la siguiente etapa sin realizar alguna purificación. Este residuo se disolvió en una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMA}/\text{H}_2\text{O}$ (4.5/4.5/1) y se colocó en un matraz de fondo redondo de dos bocas. Posteriormente 2 equivalentes del ácido borónico correspondiente y 4 equivalentes de carbonato de cesio se adicionaron y la mezcla se desoxigenó al burbujear N_2 . Después de esto se adicionaron 5 % mol de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ y 10 % mol de TTBP a la mezcla de reacción, la que se colocó bajo atmósfera de N_2 y se llevó a 60 °C por 1 h. Al finalizar este tiempo, la c.c.f. reveló la desaparición de los intermediarios 4-(5-bromotiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol (figura 28, **17**) y 4,7-bis(5-bromotiofen-2-il)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol (figura 28,**18**), por lo que se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y entonces se adicionó agua. La fase orgánica se lavó 3 veces con agua, 1 vez con salmuera y se secó utilizando Na_2SO_4 anhidro para finalmente retirar el disolvente a presión reducida.

El crudo de reacción se purificó empleando c.c.f. utilizando una mezcla de hexano:CH₂Cl₂ [8:2] para obtener los productos deseados, con excepción del compuesto **19e**, el que se purificó por cromatografía en columna empleando un sistema hexano:CH₂Cl₂ [7:3].

4-(5-(fenil)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)2,1,5-benzotiadiazol (**19a**). En las figuras 85-87 de la sección de anexos se presentan los espectros obtenidos (IR, RNM-¹H, RNM-¹³C) para la caracterización de este compuesto.

RNM-¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.13-8.11 (m, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.73-7.70 (m, 2H), 7.47-7.40 (m, 4H), 7.35-7.29 (m, 1H), 7.21 (dd, *J* = 5.1 Hz, 3.7 Hz, 1H).

RNM-¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm) δ; 152.70 (C), 152.56 (C), 145.61 (C), 139.38 (C), 138.62 (C), 134.13 (C), 128.97 (CH), 128.63 (CH), 128.03 (CH), 127.85 (CH), 127.50 (CH), 126.81 (CH), 125.93 (C), 125.84 (CH), 127.84 (CH), 125.82 (CH), 125.34 (CH), 124.08 (CH). [M+H⁺] (APCI): Calculada 377.0200 Encontrada: 377.0096: Anal. Calc. (%) para C₂₀H₁₂N₂S₃: C, 63.8; H, 3.2; N, 7.4; S, 25.6%. Encontrado: C, 64.5; H, 3.8; N, 7.6; S, 22.9%.

4-(5-(naftalen-1-il)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol. (**19b**) En las figuras 88 y 89 de la sección de anexos, se presentan los espectros obtenidos para la caracterización de este compuesto (RNM-¹H, RNM-¹³C).

RNM-¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.38 (dt, *J* = 9.4 Hz, 3.5 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 3.85 Hz, 1H), 8.13 (dd, *J* = 3.4 Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.95-7.87 (m, 4H), 7.69 (dd, *J* = 7.1 Hz, 1.1 Hz, 1H), 7.56-7.51 (m, 3H), 7.47 (dd, *J* = 5.1 Hz, 1.1 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.22 (dd, *J* = 5.2 Hz, 3.6 Hz, 1H).

RNM-¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ; 152.69 (C), 152.61 (C), 143.4 (C), 139.52 (C), 139.41 (C), 134.1 (C), 133.96 (C) 132.15 (C), 131.68 (C), 128.7 (CH), 128.49 (CH), 128.44 (CH), 128.13 (CH), 128.04 (CH), 127.95 (CH), 127.53 (CH), 127.22 (C), 126.83 (CH), 126.62 (CH), 126.13 (CH), 125.83 (CH), 125.75 (CH), 125.47 (CH), 125.32 (CH). Anal. Calc. (%) para C₂₄H₁₄N₂S₃: C, 67.6; H, 3.3; N, 6.6; S, 22.6%. Encontrado: C, 66.1; H, 3.9; N, 6.5; S, 19.7%.

Datos cristalográficos: Se presentan en la tabla 9 (página 94).

4-([2,2-bitiofen]-5-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (**19c**) En las figuras 90 y 91 de la sección de anexos se presentan los espectros obtenidos para la caracterización de este compuesto (RNM-¹H, RNM-¹³C).

RNM-¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.12 (dd, $J = 3.7$ Hz, 1.0 Hz, 1H), 8.03 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.46 (dd, $J = 5.0$ Hz, 1.0 Hz, 1H), 7.31-7.26 (m, 3H), 7.21 (dd, $J = 5.2$ Hz, 3.7 Hz, 1H), 7.07 (dd, $J = 5.1$ Hz, 3.6 Hz, 1H).

RNM-¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ ; 152.63 (C), 152.45 (C), 139.36 (C), 138.78 (C), 138.03 (C), 137.25 (C), 128.24 (CH), 128.01 (CH), 127.98 (CH), 127.51 (CH), 126.82 (CH), 125.91 (C), 125.75 (CH), 125.62 (C), 125.20 (CH), 124.83 (CH), 124.55 (CH), 124.05 (CH). Anal. Calc. (%) para C₁₈H₁₀N₂S₄: C, 56.5; H, 2.6; N, 7.3; S, 33.5%. Encontrado: C, 57.3; H, 3.2; N, 8.2; S, 29.8%.

4-(5-(furan-2-il)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (**19d**) En las figuras 92 y 93 de la sección de anexos se presentan los espectros obtenidos para la caracterización de este compuesto (RNM-¹H, RNM-¹³C).

RNM-¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.13 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.88 (s, 2H), 7.46 (m, 2H), 7.35 (d, $J = 5.1$ Hz, 3.9 Hz, 1H), 7.22 (dd, $J = 4.8$ Hz 3.9 Hz, 1H), 6.63 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 6.50 (dd, $J = 3.3$ Hz, 1.8 Hz, 1H).

RNM-¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ ; 152.64 (C), 152.48 (C), 149.26 (C), 142.26 (CH), 139.36 (C), 137.85 (C), 134.88 (C), 128.10 (CH), 128.01 (CH), 127.49 (CH), 126.81 (CH), 125.89 (C), 125.77 (CH), 125.68 (C), 125.17 (CH), 123.32 (CH), 111.91 (CH), 105.83 (CH). Anal. Calc. (%) para C₁₈H₁₀N₂OS₃·5H₂O: C, 47.3; H, 4.4; N, 6.1; S, 21.0; O, 21.0%. Encontrado: C, 49.3; H, 3.2; N, 6.5; S, 16.4; O, 24.8%.

4-(5-(piridin-3-il)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (**19e**). En las figuras 94-96 de la sección de anexos se presentan los espectros obtenidos para la caracterización de este compuesto (IR, RNM-¹H, RNM-¹³C).

RNM-¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.98 (s, 1H, br), 8.56 (s, 1H, br), 8.09 (d, 3.74 Hz, 1H), 8.03 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 7.74 Hz, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.44 (d, *J* = 5.14 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.32 (m, 1H), 7.19 (dd, *J* = 5.10 Hz, 3.74 Hz).

RNM-¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ; 152.42 (C), 152.33 (C), 148.55 (CH), 146.77 (CH), 141.29 (C), 139.78 (C), 139.17 (C), 132.67 (CH), 128.35 (CH), 127.98 (CH), 127.65 (CH), 126.91 (CH), 126.16 (C), 125.48 (CH), 125.42 (CH), 125.19 (C), 124.96 (CH), 123.75 (C). [M⁺/Z] (APCI): Calc. 378.0100 Encontrado: 378. 0144

CAPÍTULO IV “RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS”

4.1 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE LA PARTE DEFICIENTE DE ELECTRONES

Con el objetivo de cubrir el primer objetivo específico y una vez establecido el análisis retrosintético que se planteó en la figura 16, se diseñó la ruta de síntesis del equivalente sintético **2**. Se realizó este procedimiento de acuerdo con lo que se muestra en la figura 18.

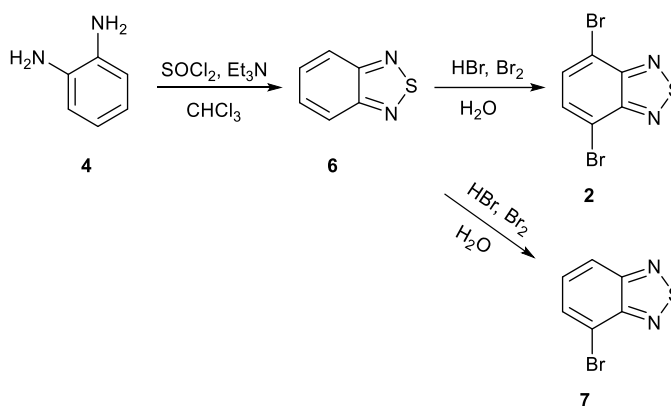


Figura 18: Ruta plateada para la obtención del equivalente sintético **2** a partir de la materia prima comercial o-fenilendiamina. En la figura se muestra la obtención del subproducto **7** que se estudió en el presente trabajo.

Como se puede observar en la figura 18, se planteó el uso de o-fenilendiamina, sustancia que se hace reaccionar con cloruro de tionilo en presencia de trietilamina empleando como disolvente cloroformo. Previamente a obtener estas condiciones, se intentó realizar la síntesis empleando tolueno, punto de ebullición (p.e) 110 °C como disolvente. Se observó durante el transcurso de la reacción que, empleando este último disolvente a reflujo, se desarrolla una coloración muy oscura, que muestra que la temperatura de la reacción que se empleó fue muy elevada. Con base en esta observación se realizó una modificación realizando el procedimiento en cloroformo (61 °C), con lo que se logró obtener el producto deseado (**6**) con un rendimiento de reacción del 73 % después de una purificación por arrastre de vapor.

Es importante notar que el control de la temperatura es el paso crítico en esta reacción, ya que la extrusión de la molécula de agua que se desprende del sistema para dar origen al anillo de benzotiadiazol, depende fuertemente de esta condición. Asimismo, como mostraron los experimentos, una temperatura muy elevada provoca una descomposición del intermediario de reacción que no permite una obtención adecuada del benzotiadiazol.

Otra etapa que limita el rendimiento de esta reacción es la purificación a través de arrastre de vapor. Debido a esto, se realizó la siguiente reacción empleando el producto crudo obtenido (sin pasar por el arrastre de vapor) y se encontraron rendimientos similares en la dibromación del sustrato **4b**. Es por ello que para esta metodología desarrollada se propone emplear al producto de la reacción de formación de **6** sin purificar ya que no se encontró diferencia en el siguiente paso de síntesis.

Posterior a esta parte, se exploró la dibromación del compuesto **6**. Se estudió la posibilidad de generar al compuesto **7**, con el objetivo de determinar más adelante el monoacoplamiento de diferentes anillos. De acuerdo con la hipótesis planteada en la síntesis de **7**, la adición del bromo al anillo de benzotiadiazol debía estar regida por un mecanismo de S_EAr , por lo que si se controlaban las condiciones de reacción se podría obtener a **7** de forma aceptable. Sin embargo, al realizar la reacción se encontró que si se ocupan cantidades de bromo que van entre los 1.0 y los 1.5 equivalentes no se forma **7** como producto mayoritario. También se observó que si la adición del Br_2 no se hace cuando la temperatura de la mezcla de reacción ha alcanzado el reflujo del $HBr_{(ac, conc)}$ se obtienen mezclas complejas de compuestos, observadas por c.c.f. Estas observaciones indican que el comportamiento de esta transformación compete entre una reacción de naturaleza mediada por un mecanismo de tipo S_EAr con un mecanismo de adición-eliminación, estas observaciones son congruentes con lo que previamente Pilgram describió.³⁸ Con base en esto, se confirma que el carácter aromático en el núcleo de benzotiadiazol no sea tan elevado como en otros compuestos como lo son los derivados de

benceno y en consecuencia la energía de resonancia que puede presentar este compuesto es más baja en comparación con los mismos.

Afortunadamente, la obtención de **2** se obtuvo con buenos rendimientos en tiempos cortos de reacción (2 h de refluxo con 90% de rendimiento). Cabe destacar que todos los pasos que se desarrollaron evitaron el uso de métodos cromatográficos para la purificación de los compuestos, ya que pudieron ser purificados por recristalización, lo que vuelve viable estos procedimientos de síntesis para su posible escalamiento en el futuro.

4.2 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE LA PARTE RICA DE ELECTRONES

Para obtener al equivalente sintético **1**, se diseñó una estrategia de síntesis que se muestra en la figura 19, como se puede observar en dicha figura, la materia prima de partida es el tiofeno, sustancia altamente disponible y de costo moderado.

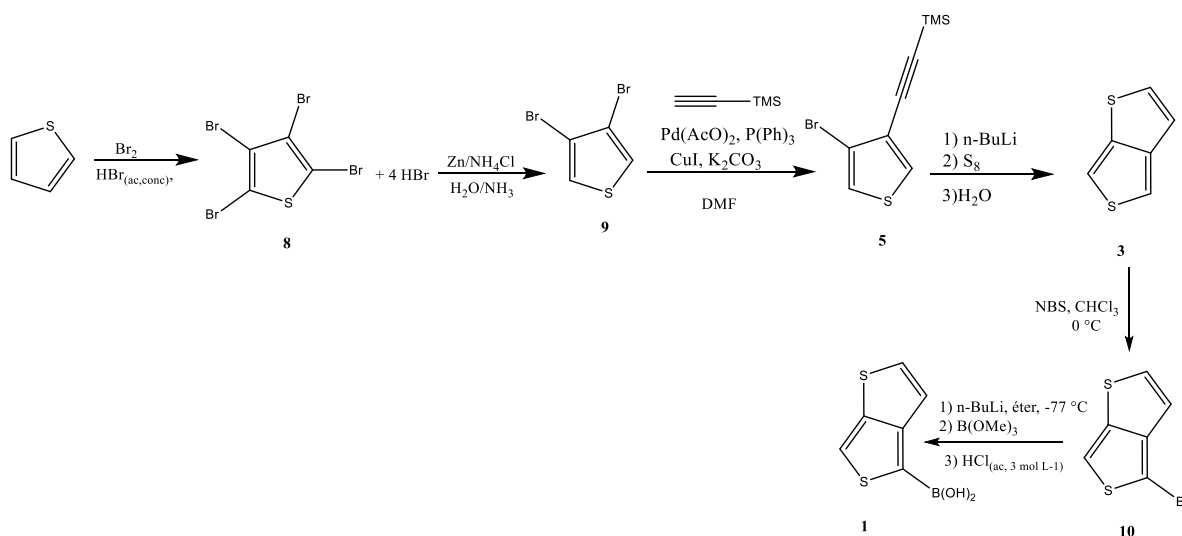


Figura 19: Ruta propuesta para la obtención del equivalente sintético **1**, que representará la parte rica en electrones de nuestros compuestos. En la figura se describe en una primera etapa la tetrabromación del tiofeno seguida de un proceso de reducción selectiva mediada por zinc. Posteriormente se presenta la obtención de **5** a partir de una reacción tipo Sonogashira, para concluir con el cierre del sistema bicíclico **3**, el que se proyecta pueda ser monobromado y funcionalizado para obtener **1**.

La síntesis se inició explorando la tetrabromación del tiofeno, para lo que se utilizó $\text{HBr}_{(\text{ac,conc})}$ como disolvente y bromo elemental como agente electrofílico. Se

lograron determinar las mejores condiciones de reacción, bajo las que se obtuvo un rendimiento del 93%. Cabe destacar que se producen como subproductos 4 mol de $\text{HBr}_{(g)}$, por cada mol del compuesto **8** que se sintetiza. Fue entonces del interés del grupo de trabajo, encontrar una metodología que fuera accesible, por lo que, al notar este fenómeno se propuso que el crudo de reacción se filtrara al vacío y el filtrado se volviera a emplear como disolvente en nuevos procesos de síntesis. Se observó que añadiendo solo 10% de $\text{HBr}_{(ac,conc)}$ nuevo, al filtrado de la reacción y empleando este nuevo sistema como disolvente en una reacción posterior, se obtenían rendimientos equivalentes que al utilizar disolvente nuevo, por lo que se considera que esta podría ser una aplicación para la síntesis a gran escala del precursor **8**.

Posteriormente, se estudiaron las condiciones óptimas para obtener al precursor **9** a partir de la materia prima previamente sintetizada de acuerdo con lo descrito en la literatura.⁴¹ La reacción de obtención de **9** arrojó un rendimiento del 80%, este valor se consideró satisfactorio para el procedimiento.

Para continuar con la obtención de **1**, se estudió el acoplamiento tipo Sonogashira entre el etiniltrimetilsilano y el compuesto **9** con el objetivo de sintetizar al compuesto **5**.⁴⁰ Se exploró el uso de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador de la reacción y se observó que si este se preparaba *in-situ*, a partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y PPh_3 , se tenía un rendimiento moderado de la reacción (58%), mientras que si esta reacción se intentaba empleando directamente al $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ el rendimiento bajaba hasta 30%. Por lo que, en las condiciones de trabajo, se prefirió preparar *in-situ* el catalizador que utilizar alguno que ya hubiese sido preparado.

En la siguiente etapa del proceso de síntesis, se realizó la obtención del equivalente sintético **3** de acuerdo con lo descrito en la literatura.⁴² El rendimiento en crudo de este compuesto fue del 40%. Una característica que el producto sintetizado mostró, fue una rápida degradación pese a ser resguardado en atmósfera inerte, a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y en ausencia de luz. Al terminar de realizar el proceso de síntesis, se obtiene un aceite café claro que rápidamente se transforma en un líquido negro que al monitorearse por c.c.f., revela la aparición de una mezcla compleja de productos.

Debido a este fenómeno observado, se intentó trabajar con el crudo de reacción para obtener a **10**. Sin embargo, al adicionar N-bromosuccinimida (NBS) a la mezcla que contenía a **3**, no se obtuvo el producto deseado, en cambio, se obtuvo un sólido negro brillante que probablemente corresponda al producto de polimerización radicalaria del compuesto **3**.

Al no poderse preparar el compuesto **10** de forma selectiva, se realizaron 2 intentos de modificar la estructura **3** con el objetivo de lograr que fuera más estable para su posterior funcionalización, tal y como se muestra en la figura 20.

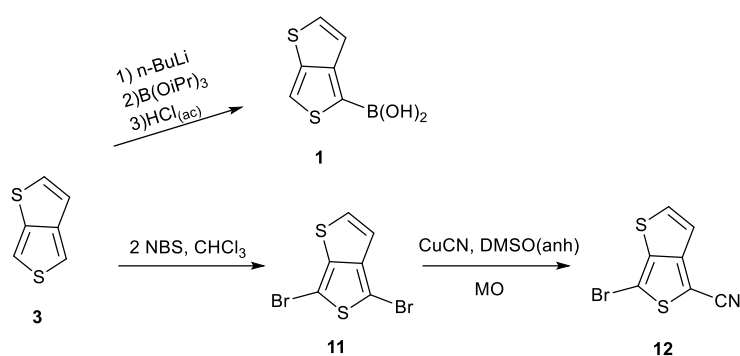


Figura 20: Esquema de las reacciones intentadas para lograr estabilizar el núcleo deseado **3** para su posterior acoplamiento C-C.

En un primer intento, se decidió cambiar la monobromación en la posición 2 del anillo de tiofeno por una litiación directa aprovechando las propiedades ácidas de este protón, seguida de la reacción de borilación y posterior hidrólisis del éster borónico. Al realizar esta reacción, se encontró que el producto se descomponía en compuestos sumamente olorosos obteniendo una mezcla de más de dos sustancias. Como resultado de estos experimentos, se determinó que esta metodología no era viable para la obtención de un derivado de **3**.

Como segunda estrategia, se probó reproducir lo que previamente se había descrito en la literatura y realizar la doble bromación del compuesto **3**.⁴⁸ Como resultado, se obtuvo un sólido inestable, que en un principio es blanco, pero posteriormente se transforma en un sólido negro similar al que se obtiene como producto de descomposición de **3**. Al adquirir la RNM-¹H del crudo de la reacción de obtención de **11** se alcanzó a distinguir la presencia de dicho compuesto, por lo que se decidió

intentar estabilizar este compuesto realizando una reacción de Rossenmund Von-Braun en el anillo recién halogenado con el objetivo de aislar a **12**, que se esperaba fuera estable. Al realizar el procedimiento de síntesis, se obtuvo una mezcla compleja de al menos 5 productos (observados por c.c.f.) de la reacción de sustitución del bromuro, por lo que se descartó este método sintético para la obtención de **12**.

Debido a las observaciones experimentales que se realizaron del intermediario **3**, es posible afirmar que este núcleo base propuesto, no se trata de un sistema aromático adecuado para trabajar como donador en las estructuras deseadas, ya que exhibe una muy alta reactividad que lo vuelve poco estable en las condiciones atmosféricas debido a su reactividad con especies radicalarias como el oxígeno. En la figura 21 se presenta la propuesta del mecanismo de polimerización que ocurre para el núcleo **3** en presencia de oxígeno. Se sugiere que la estructura **3** posea 2 estructuras birradicales resonantes que permitan la localización de un radical en la posición 2 de uno de los anillos de tiofeno. A partir de esto, se propone una reacción de radicales entre esta sustancia y el oxígeno triplete, lo que provoca la formación del intermediario **3c**, que rápidamente regenera la aromaticidad del sistema al generar al hidroperóxido **3d**. Esta nueva especie, se propone que posea una alta reactividad frente al compuesto de partida **3**, ya que podría reaccionar con las formas resonantes **3a** o **3b**, para generar el intermediario **3e** que rápidamente reacciona con el radical peróxido que se desprende de la reacción anterior y puede regenerar la aromaticidad del intermediario **3e** para producir el producto **3f**, quien nuevamente puede realizar este procedimiento, por lo que se produce una descomposición por la formación de múltiples oligómeros derivados de **3**. Este mismo mecanismo permite explicar la descomposición observada para las reacciones de funcionalización intentadas sobre la estructura base.

Con base en estos experimentos realizados sobre el núcleo base que formaría la parte donadora de nuestro sistema D-A-D, se observó que dada su elevada reactividad derivada de la deslocalización interna que se presenta por la ayuda de los dos átomos de azufre que contiene el biciclo, esta estructura no sería adecuada

en la síntesis de los nuevos compuestos objetivos (figura 16) que se habían propuesto. Esta afirmación se hace, ya que se espera que estas nuevas estructuras no presenten una estabilidad adecuada para lograr realizar los estudios necesarios para determinar las principales propiedades de las moléculas orgánicas pequeñas.

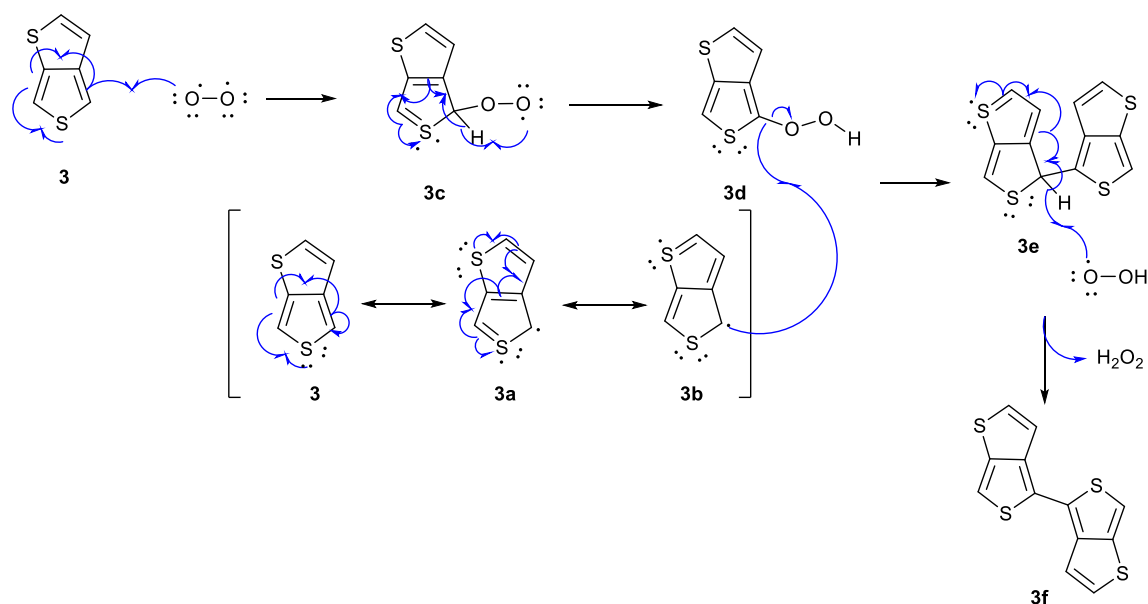


Figura 21: Mecanismo de reacción propuesto para explicar la descomposición de los derivados de **3** y la formación de diferentes oligómeros. En la figura se ejemplifica la reacción de radicales propuesta que ocurre en presencia de oxígeno y la posición 2 de la sustancia **3**.

Sin embargo, con base en estas mismas observaciones, se propuso que la presencia del átomo de azufre es deseable en los sistemas donadores de los nuevos compuestos ya que la deslocalización electrónica deberá de ser similar a la que se observa para el intermediario **3**. Es por esto, que se decidió realizar una modificación en el núcleo rico en electrones que formara parte de los compuestos, para lograr mantener la estabilidad de los mismos y que las propiedades donadoras no se vieran afectadas.

Debido a las complicaciones expuestas, se decidió intercambiar el núcleo base de tieno-[3,4]bistiofeno por un núcleo sencillo de tiofeno. Se decidió realizar este

cambio debido a que este compuesto se considera un buen candidato de acuerdo con el PELH y presenta un átomo de azufre en su estructura interna, además de que se ha empleado en estructuras similares por otros grupos en este tipo de dispositivos con PCE aceptables^{49,50}. Derivado de esto, en la figura 22 se presentan las nuevas estructuras tomando en consideración el aprendizaje relacionado con los experimentos previos, en los que se observó la formación de probables productos de oligomerización, los que se obtuvieron como sólidos poco solubles al realizar las reacciones anteriormente planteadas y los múltiples productos observados por cromatografía en capa fina al monitorear las reacciones de derivatización descritas. Es importante destacar que las nuevas estructuras propuestas mantienen la condición de ser no simétricas, en las que únicamente se varía sobre núcleo principal D-A-D (tiofeno-benzotiadiazol-tiofeno) un sistema π aromático, lo que sigue permitiendo que se pueda estudiar el efecto de cada anillo en estos sistemas.

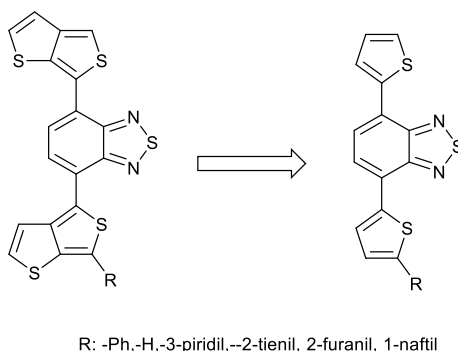


Figura 22: Modelo de nuevas estructuras propuestas para el estudio con base en las observaciones experimentales realizadas en la síntesis del núcleo de tieno-[3,4]bistiofeno.

4.3 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPUESTOS

OBJETIVO

Una vez que se definieron los nuevos compuestos objetivo, se generó una nueva ruta de síntesis (figura 23). Se inició con el estudio de la reacción de acoplamiento carbono-carbono que se utilizaría en la construcción de estos intermediarios. Dadas

las múltiples estrategias que se pueden seguir para lograr este propósito, se decidió intentar generar las moléculas objetivo haciendo uso de la reacción de Suzuki-Miyaura por ser la que implica una menor toxicidad en los sustratos que se emplean. Es por esto que se utilizó como reacción modelo la síntesis del intermediario **15** para estudiar las condiciones que se deberían de utilizar para lograr este objetivo (ejemplificada en la figura 24). En la tabla 1 se muestran las diversas condiciones que se emplearon en esta investigación.

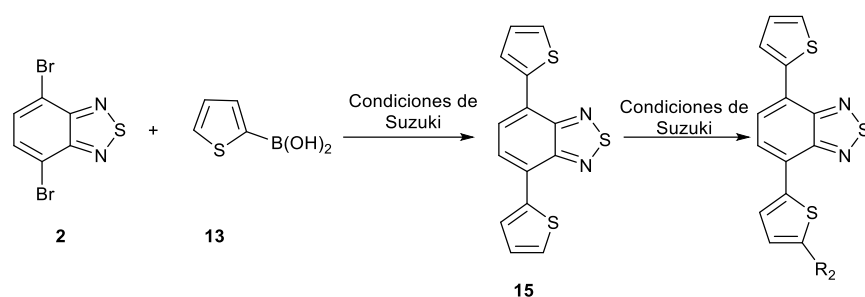


Figura 23: Esquema de la nueva ruta de síntesis propuesta para las moléculas objetivo deseadas.

Los primeros esfuerzos realizados, se tomaron siguiendo las condiciones que previamente se habían intentado en la reacción tipo Sonogashira para la obtención de **5** (figura 19) en condiciones de síntesis *in situ* del catalizador, así como adicionándolo de forma externa. Los resultados mostraron una reactividad insuficiente para lograr el acoplamiento de los dos heterociclos de tiofeno, por lo que se procedió a aumentar la reactividad del catalizador al intercambiar el ligante por una fosfina bidentada (xantphos), sustancia que previamente ya se describió en la formación de un catalizador más reactivo.⁵¹

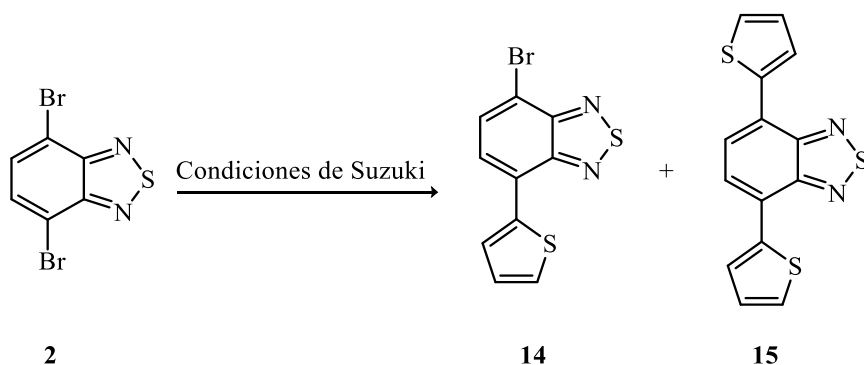


Figura 24: Productos obtenidos del acoplamiento realizado para estudiar las mejores condiciones para la reacción tipo Suzuki.

Tabla 1: Condiciones de estudio realizadas para lograr la formación de **14** que emplean la estrategia de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura. ^a Se emplearon como disolventes tolueno/benceno/metanol/agua. ^b Se emplearon como disolventes CH₂Cl₂/DMA/H₂O.

Entrada	Catalizador	Tiempo de reacción	Base	Temperatura (°C)	Observaciones
1	Pd(OAc) ₂ / PPh ₃	5 h	K ₂ CO ₃	70	Se obtienen mezclas de los productos 2 , 14 y 15 .
2	Pd(PPh ₃) ₄	5 h	K ₂ CO ₃	70	Se obtienen mezclas de los productos 2 , 14 y 15 .
3	Pd(OAc) ₂ / Xantphos	5 h	Cs ₂ CO ₃	70	Se obtiene mezclas de los productos 14 y 15 .
4^a	Pd ₂ dba ₃ / TTBP	2 h	Cs ₂ CO ₃	70	Se obtiene mayoritariamente el producto 15 .
5^b	Pd ₂ dba ₃ / TTBP	1 h	Cs ₂ CO ₃	60	Únicamente se aísla el producto 15 .

En estas condiciones se logró agotar la materia prima, aunque la presencia de **14** dificultaba la obtención del compuesto objetivo **15** ya que su purificación es complicada debido a la similitud en las propiedades de físicas de ambos compuestos. Para resolver esta situación, se aumentó la reactividad del catalizador al intercambiar una fosfina aromática por una fosfina alquílica (entradas 3 y 4, tabla 1) y se logró convertir mayoritariamente al compuesto **2** en la molécula objetivo, tal y como lo describe el grupo de Heiskanen.⁴⁸ No obstante, la c.c.f. mostró que aún existía una pequeña cantidad del compuesto **14**, sin embargo, se examinaron los resultados de generar un cambio en los disolventes de la reacción, lo que permitió que se pudiera aislar al compuesto **15** sin necesidad del uso de una columna cromatográfica con excelente rendimiento (93%). Las modificaciones de la reacción de Suzuki para la obtención de este sustrato se consideran óptimas y representan

una notable opción de acuerdo con la literatura que se encuentra disponible para la síntesis de **15**. En la tabla 2 se resume una lista de diversos autores que han descrito la obtención de este mismo intermediario a través de la reacción de Suzuki.

Tabla 2: Resumen de los trabajos descritos en la literatura para la obtención de **15** incluido el que se exhibe en este trabajo.

Grupo de trabajo	Rendimiento obtenido	Tiempo de reacción	Fecha de publicación	Condiciones particulares
Carrow y colaboradores⁴⁹	95 %	1 h	2016	Se empleó un catalizador derivado de fosfinas sustituidas con grupos adamantanos.
Beverina y colaboradores⁵⁰	87 %	2 h	2017	Se empleó un sistema de micelas que permitió el acoplamiento en presencia de oxígeno y a temperatura ambiente.
Makata y colaboradores⁵¹	81 %	15 h	2004	La reacción se realizó a 85 °C, empleando Pd(PPh ₃) ₄ y el producto se obtuvo sin utilizar columna cromatográfica.
Patel y colaboradores⁵²	80 %	20 h	2019	La reacción se realizó en un catalizador soportado en polianilina.
Trabajo actual	93 %	1 h	2020	Se empleó la modificación al trabajo descrito por Heiskanen ³⁹ . Se obtuvo sin utilizar columna cromatográfica.

A partir de la tabla 2 es posible notar que las condiciones descritas permiten obtener un rendimiento que se ubica entre los 3 más altos reportados hasta el momento, siendo de 93 % mientras que el más alto se sitúa en 95 %; la bondad que aporta esta nueva metodología es que no se presenta el uso de sistemas catalíticos de difícil acceso, como las fosfinas sustituidas con grupos adamantano que se exhiben en el trabajo del grupo de Carrow.⁴⁹ Las nuevas condiciones encontradas, además

permiten sintetizar al compuesto **15** sin hacer uso de aditamentos especiales como algunos surfactantes similares a los que describen Beverina y colaboradores⁵⁰ y que al igual que en el caso del grupo de Makata⁵¹ evita el uso de sistemas cromatográficos en la purificación del compuesto. Finalmente, se debe destacar que los datos experimentales revelan tiempos muy cortos de reacción (1 h), mientras que otros grupos como el de Patel,⁵² presentan trabajos donde se exhiben tiempos de reacción de hasta 20 h.

De entre toda la espectroscopia adquirida para caracterizar a este compuesto (ver sección de anexos figuras 81 a 84), en la figura 25 se presenta el espectro de RNM-¹H para el compuesto **15**.

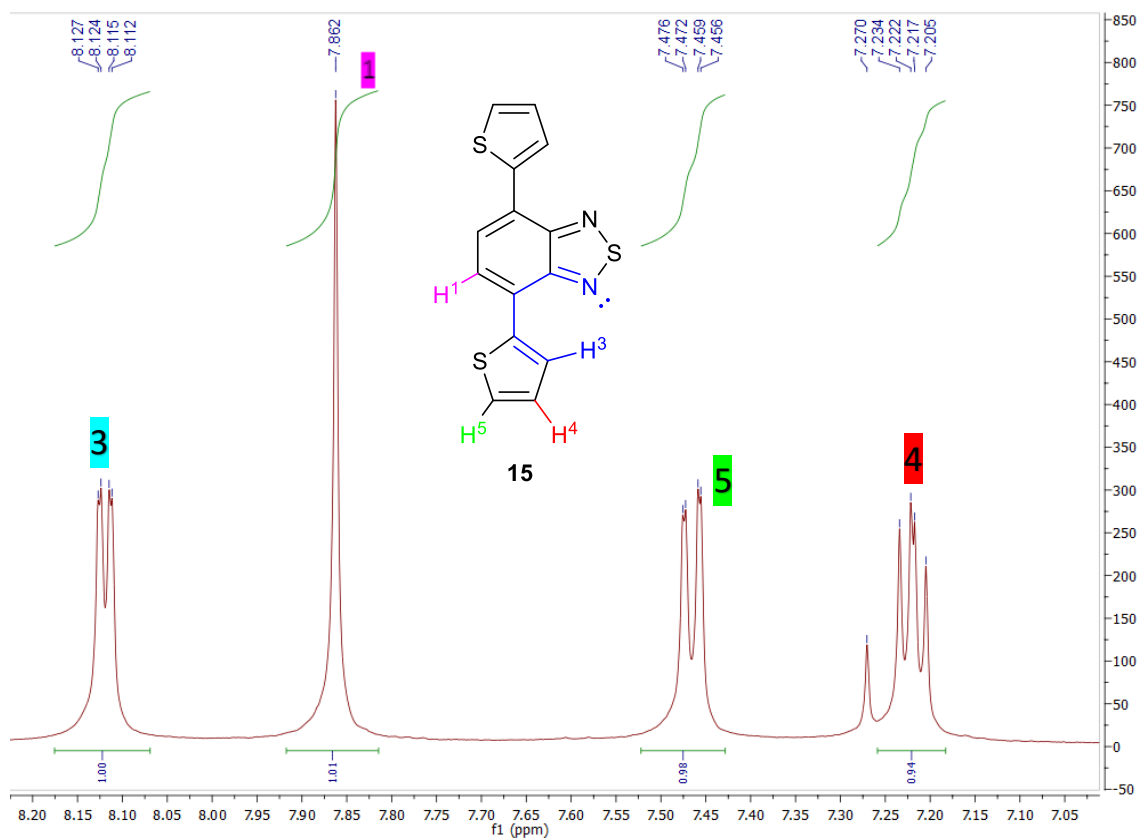


Figura 25: Espectro de RNM-¹H asociado con el compuesto **15** adquirido a 300 MHz. Se representa en azul el hidrógeno que se ve afectado por el par de electrones libre del nitrógeno presente en el benzotiadiazol, esta señal presenta un desplazamiento químico de 8.12 ppm, mientras que la señal correspondiente al hidrógeno **4** que no se ve afectado aparece en una posición típica para este tipo de compuestos en 7.22 ppm.

Al observar el espectro de RNM- ^1H se confirma la identidad del compuesto **15**, ya que al ser un compuesto simétrico solo se observan 4 señales correspondientes a los diferentes hidrógenos observables en la resonancia. En la figura 25 se presenta la asignación de las señales con cada uno de los grupos de hidrógenos presentes en la molécula. Para realizar estas asignaciones se comenzó con los hidrógenos presentes en el núcleo de benzotiadiazol que se presentan como un singulete en una posición de 7.90 ppm, posteriormente se determinó que la señal doble de doble con desplazamiento químico de 8.12 ppm es la que corresponde al grupo de hidrógenos marcados como 3, ya que presenta una $J = 3.5$ Hz con el grupo de protones marcado como 4 y una $J = 0.9$ Hz con el grupo de protones 5 a 4 enlaces de distancia. La señal doble de dobles que se presenta en 7.46 ppm corresponde al grupo de hidrógenos marcados como 5, ya que la J de 5.08 Hz que muestra corresponde al acoplamiento con los protones marcados como 4 y la J de 0.99 Hz que exhibe es la de la interacción con los hidrógenos señalados como 3. Finalmente, la última señal indicada como 4 se debe al grupo de protones marcados con el mismo número, ya que tiene las dos constantes de acoplamiento más grandes (5.08 Hz y 3.7 Hz) y que son congruentes con la interacción entre ellos y sus grupos de protones vecinos 3 y 5.

Un fenómeno importante es el que se observa con la señal doble de dobles que posee un desplazamiento químico de 8.12 ppm y que corresponde al hidrógeno de la posición 3 del anillo de tiofeno (representada en color azul), ya que se encuentra a campo más bajo de lo que comúnmente se observa para estos sistemas, en donde presenta un desplazamiento de 7.09 ppm. Además de esto, también se observa que la señal del hidrógeno que se encuentra en la posición 4 (representado en color rojo en la figura 25) del anillo de tiofeno no presenta un cambio a campo bajo tan marcado al encontrarse en 7.22 ppm. Este cambio únicamente en la posición de la señal correspondiente al hidrógeno 3, se puede explicar a través de la geometría que presenta el sistema en disolución, en la que dicho hidrógeno se encuentra formando un ángulo diedro de 0° entre éste y uno de los átomos de nitrógeno del núcleo de benzotiadiazol. Esto provoca que el par libre de electrones del nitrógeno desproteja a este protón y en consecuencia se observe un desplazamiento químico

a campo muy bajo (representado en color azul dentro de la figura 25). Esta observación permite corroborar que este es un buen sistema para estudiar las propiedades de los compuestos deseados, ya que se necesita que exista una planaridad en los compuestos orgánicos para que se presenten los fenómenos fotoeléctricos de interés.

Una vez obtenido el intermediario **15**, se realizó el estudio de las condiciones necesarias para funcionalizar a este compuesto con el objetivo de emplear una reacción tipo Suzuki que permitiera obtener el conjunto de moléculas objetivo deseadas (figura 26). Debido a que el sistema **15** está conformado por 3 anillos aromáticos π con disposición relativa D-A-D, se realizó un estudio para determinar si en la posición 5 de uno de los anillos de tefeno podía colocarse un grupo saliente (bromo) que pudiera ser empleado como agente oxidante en la reacción de Suzuki. Asimismo, se estudió colocar en esta misma posición al ácido borónico que funcionaría como material para la transmetalación y determinar posteriormente la mejor forma para desarrollar el acoplamiento de interés.

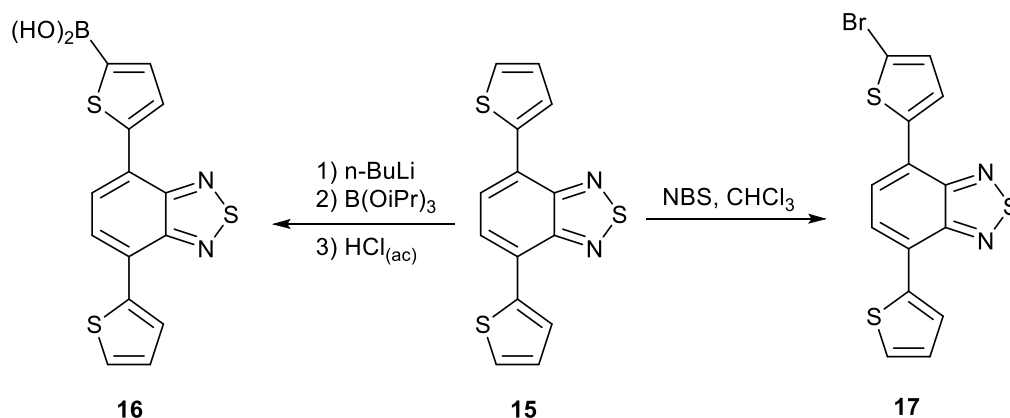


Figura 26: Esquema de reacciones propuestas para la funcionalización de **15**, con el objetivo de emplearlas en la etapa final de la síntesis de los compuestos objetivo.

Al intentar realizar la reacción de formación de **16**, se adicionó n-BuLi a una disolución de **15** en éter dietílico, se observó un cambio en la coloración de la reacción, lo que indica que la formación del anión en la posición ácida del sistema **15** ocurre favorablemente, ya que al entrar en resonancia el anión que se forma, este provoca el cambio físico observado. Desafortunadamente, al realizar la adición

del triisopropilborato seguido de la hidrólisis en medio ácido no se logró obtener a **16**. Por el contrario, se recuperó la materia prima **15**, lo que indica que el anión que se forma producto de la reacción ácido-base entre **15** y el n-butillitio se estabiliza dentro del sistema π conjugado, ya que esta estructura cuenta con 6 formas resonantes que contribuyen al híbrido de resonancia y que provoca que esta especie posea una baja nucleofilia para atacar al isopropilborato. Este fenómeno indicó una buena selección del sistema D-A-D, al poder generar una deslocalización efectiva de la carga negativa sobre el sistema del benzotiadiazol como se muestra en la figura 27, también indica que no es apropiado colocar al reactivo que sufrirá la transmetalación en el anillo de tiofeno, debido a que esta especie no se espera que sea tan reactiva hacia este tipo de reacciones.

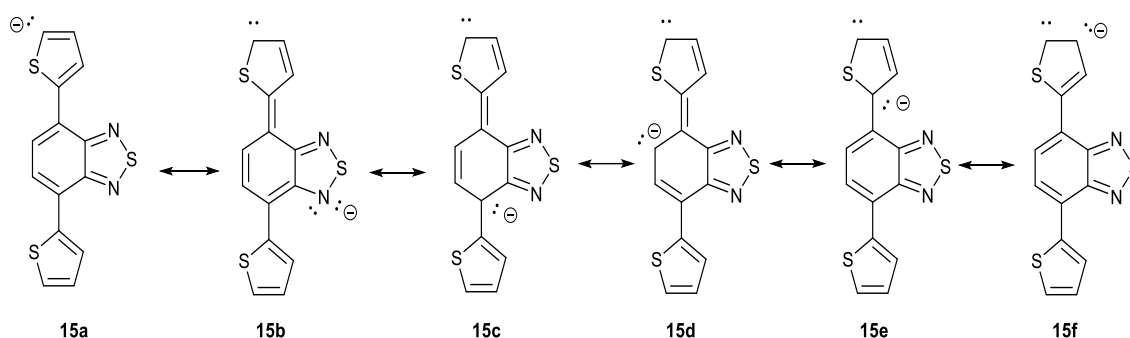


Figura 27: Formas resonantes que se generan cuando se trata al compuesto **15** con n-BuLi y que se proponen que explique la estabilidad de este anión hacia la S_N2 . Como se puede observar en la figura, la carga negativa se deslocaliza a través de todo el sistema aromático.

Por otra parte, la exploración de la monobromación requerida para la formación de **17** se siguió de acuerdo con el protocolo descrito por el grupo de trabajo de Kim.⁵³ Sin embargo, al realizarla se encontró como problema principal la formación de productos de polimerización y de **18**, de acuerdo con lo que se muestra en la figura 28. Con el objetivo de disminuir el proceso de polimerización y la formación del compuesto indeseado **18**, se estudiaron las mejores condiciones para la formación de **17** de acuerdo con lo que se muestra en la tabla 3. La formación de los diferentes

compuestos se determinó a través de realizar cromatoplasacas en donde se distingue la señal correspondiente al compuesto monohalogenado y dihalogenado.

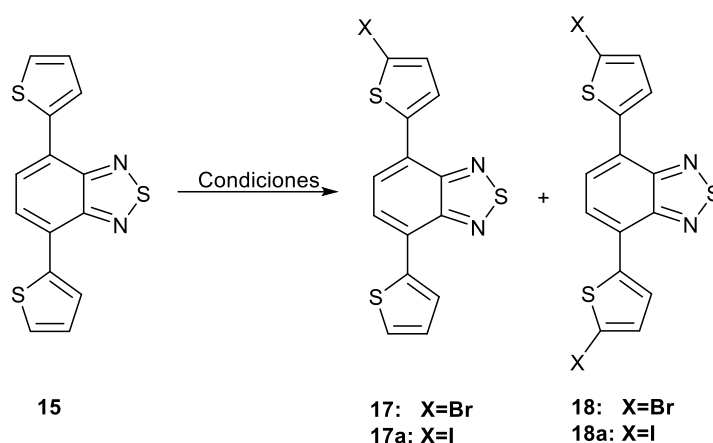


Figura 28: Resultados de la reacción de halogenación del compuesto **15** en diferentes condiciones. No se logró encontrar un procedimiento que permitiera obtener en rendimientos y purezas adecuadas al compuesto **17/17a**.

De acuerdo con lo que se muestra en la tabla 3, las mejores condiciones que se encontraron para lograr realizar la síntesis del intermediario **17** son en las que se usan 1.3 equivalentes de NBS (tabla 3, entrada V), ya que se logró consumir por completo la materia prima. La formación del compuesto **18** puede explicarse debido a que el efecto a larga distancia en la reactividad hacia la SE_{Ar} que ejerce el halógeno en la primera sustitución es despreciable, por lo que la reactividad del producto **17** y la materia prima **15** es muy similar, lo que hace que siempre se obtenga una cantidad apreciable de **18**.

Por otro lado, la aparición de sólidos rojos en la reacción que mostraron no ser solubles en ningún disolvente probado y que presentan emisión al revelarlos bajo luz ultravioleta de onda larga y corta, sugiere que ocurre la formación de posibles oligómeros obtenidos en la preparación de este compuesto. Se observó que estos compuestos insolubles aumentaban en cantidad y mermaban el rendimiento de la reacción cuando esta última se realizaba por periodos prolongados de tiempo. Para explicar esta observación, se propone que intermediario **17** sufra reacciones de auto condensación como se muestra en la figura 29

Tabla 3: Condiciones estudiadas para la síntesis de **17**. En todos los casos, el tiempo de reacción fue de 1 h a partir de la última adición del agente halogenante. Cuando el agente fue NBS, se recristalizó antes de ser empleada en estos experimentos. En el caso de la NIS, se empleó sin realizar una purificación previa.

Reacción	Reactantes	Disolventes	Condiciones	Observaciones
I	1 eq NBS	CH ₂ Cl ₂ /AcOH	Ausencia de luz, adición en 5 porciones de la NBS cada 10 minutos	Presencia de 15, 17 y 18 . Formación del producto de polimerización.
II	1 eq NBS	CHCl ₃ /AcOH	Ausencia de luz, adición en 5 porciones de la NBS cada 10 minutos	Presencia de 15, 17 y 18 . Formación del producto de polimerización.
III	1.2 eq NBS	CH ₂ Cl ₂ /AcOH	Ausencia de luz, adición en 5 porciones de la NBS cada 10 minutos	Presencia de 15, 17 y 18 . Formación del producto de polimerización.
IV	1.2 eq NBS	CH ₂ Cl ₂ /AcOH	Ausencia de luz, se disolvió la NBS en diclorometano y se adicionó en disolución por un periodo de 2 h	Presencia de 15, 17 y 18 . Formación del producto de polimerización.
V	1.3 eq NBS	CH ₂ Cl ₂ /AcOH	Ausencia de luz, adición en 5 porciones de la NBS cada 15 minutos	Presencia de 17 y 18 . Formación del producto de polimerización.
VI	1.2 eq NIS	CH ₂ Cl ₂ /AcOH	Ausencia de luz, adición en 5 porciones de la NBS cada 10 minutos	Presencia de 15, 17a y 18a . Formación del producto de polimerización.
VII	1.2 eq Br ₂	AcOH	Se preparó una disolución de Br ₂ en ácido acético y se adicionó a 0°C por un periodo de 20 minutos	Presencia de 15, 17 y 18 . Formación del producto de polimerización.

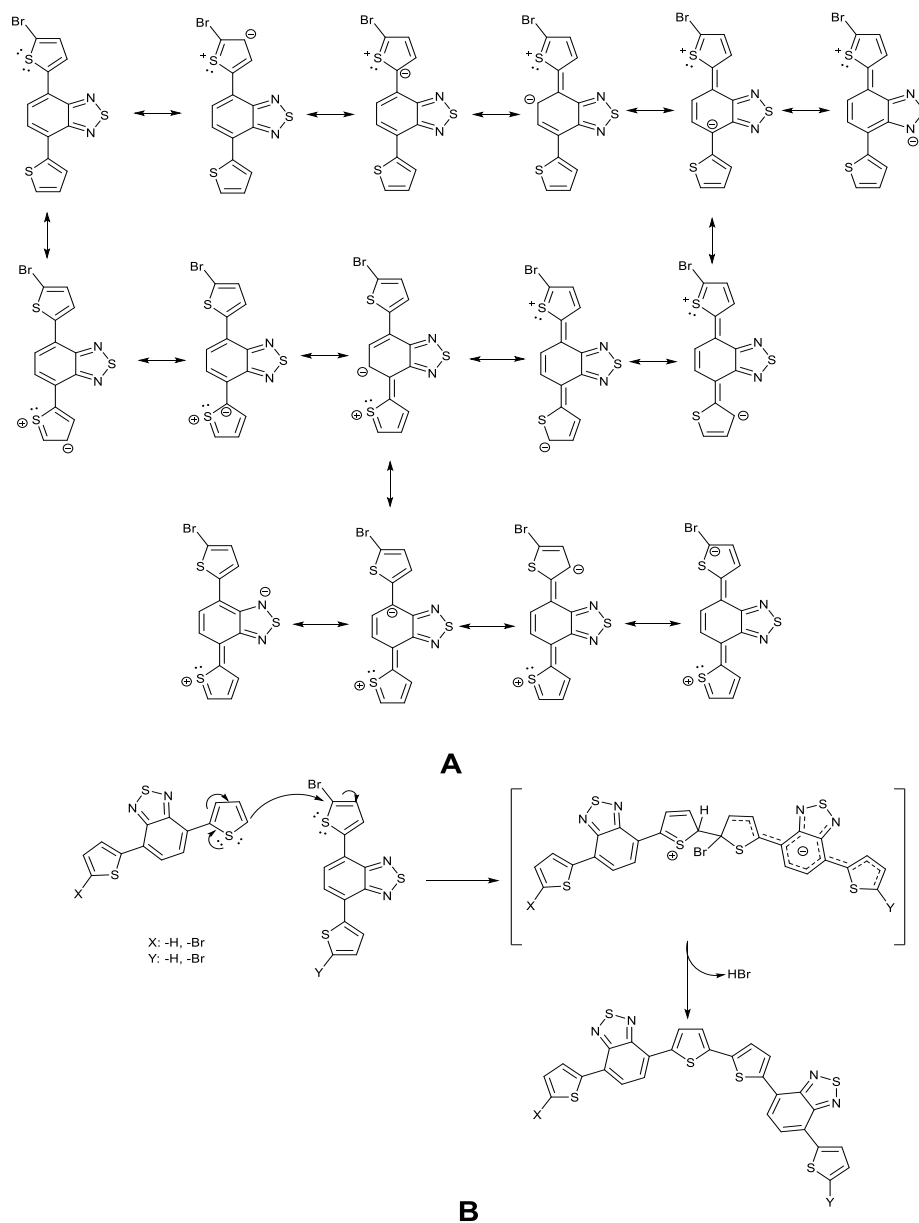


Figura 29: En la parte **A** se representan las formas resonantes que contribuyen al híbrido de resonancia del compuesto **17**. En la parte **B**, se esquematiza el mecanismo propuesto para la formación de los diferentes oligómeros observados.

En la parte **A** de la figura 29, se representan las formas resonantes que contribuyen al híbrido de resonancia **17**; como se puede notar existen múltiples estructuras que promueven una carga positiva adyacente al carbono que esta enlazado al bromo, por lo que vuelven a este centro susceptible de recibir ataques nucleofílicos. Por otra parte, se propone que exista una densidad electrónica elevada en la posición

5' del anillo de tiofeno que no posee bromo, lo que permite que esta región del compuesto pueda realizar ataques nucleofílicos.

Con base en esta información, se propone un mecanismo que explica la formación de los posibles oligómeros, donde se aprovechen estas diferentes localizaciones electrónicas para promover el ataque de la materia prima **15** o del compuesto **17** sobre alguno de los productos de la reacción dejando un intermediario de reacción que es de baja energía, debido a su capacidad para deslocalizar la carga negativa a través de todo el sistema π , para finalizar con la eliminación de una molécula de HBr y terminar el proceso de condensación. Este proceso se puede repetir en diferentes proporciones y con los diferentes sustratos, explicando la formación de los posibles diferentes oligómeros rojos observados.

Es importante destacar que debido a que no se encontró una condición que inhibiera la formación de **18** y que debido a que al realizar la separación de **17** y **18** a través del uso de placas cromatográficas preparativas (PCP) se obtenía una alta formación de los oligómeros y un muy bajo rendimiento de la reacción, se procedió a hacer la siguiente reacción tipo Suzuki con el crudo obtenido de esta primera etapa, para la formación de las moléculas objetivos finales de acuerdo con lo que se muestra en la figura 30.

Como se puede observar en esta figura, al realizar este proceso siempre se obtienen las estructuras que contienen 4 sistemas aromáticos (**19**) y 5 sistemas aromáticos (**20**) como producto de la formación de los enlaces C-C de las estructuras **17** y **18** con los diferentes organoborados utilizados. Es importante destacar que nuestras condiciones para el acoplamiento fueron óptimas ya que a través de la c.c.f. no se observaron rastros de **17** y **18** al finalizar la reacción de acoplamiento. Sin embargo, debido a que se decidió realizar el estudio de los sistemas aromáticos en ausencia de cadenas laterales y grupos funcionales, la polaridad que exhibieron los sistemas de 4 anillos aromáticos que contenían como sustituyente a los grupos fenilo, 1-naftilo, 2-tienilo, 2-furanilo fue muy similar a la que presentaron sus análogos con 5 sistemas aromáticos, por lo que la purificación solo se pudo realizar a través del uso de PCP, con excepción del compuesto que tiene

por sustituyente al grupo 3-piridilo, ya que la polaridad que le confiere este nuevo heterociclo al sistema permitió su purificación a través del uso de columna cromatográfica.

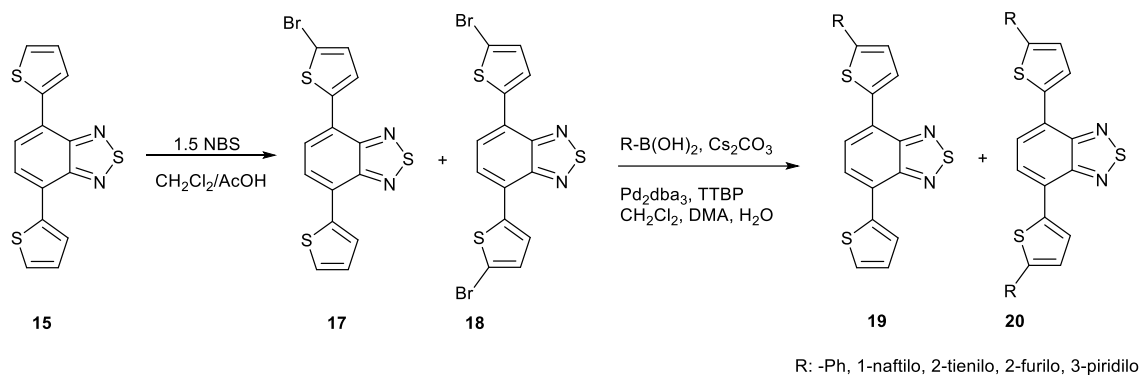


Figura 30: Esquema de síntesis seguido para la obtención de las moléculas objetivo. Como se puede ver, en la mezcla final de la reacción se obtuvieron siempre a **19** y **20** y debido a la polaridad similar que exhiben al no contener grupos funcionales o cadenas laterales se recurrió a la separación a través del uso de PCP.

Finalmente, para resumir el trabajo realizado, en la figura 31 se presentan los 5 nuevos sistemas π -conjugados con arquitectura D-A-D para ser estudiados. Todas las nuevas estructuras policíclicas aromáticas no simétricas fueron caracterizadas por RNM-¹H, RNM-¹³C, análisis elemental y en algunos casos fue posible obtener la espectrometría de masas y la espectroscopia infrarroja, los datos completos se presentan en la sección experimental y los espectros se colocan en la sección de anexos. La obtención de estos compuestos permitió alcanzar el primer objetivo: Realizar la síntesis y caracterización estructural de un nuevo conjunto de compuestos orgánicos policíclicos, aromáticos, conjugados, no simétricos, que cumplan con el modelo D-A-D-R, empleando una estrategia basada en la reacción de Suzuki-Miyaura para evaluar sus propiedades ópticas y electroquímicas.

Es importante destacar que los nuevos compuestos no son estables en disolución, ya que las disoluciones que se preparan empleando como solutos a los nuevos compuestos, después de un periodo prolongado de tiempo, exhiben la formación de sólidos de color rojizo similares a los que se obtienen cuando se realiza la bromación del sustrato **15**, por lo que se presume que sean oligómeros que se forman de

manera similar a lo que previamente se ha descrito. Cabe resaltar que se observó, que las estructuras cuyos sustituyentes son 2-tienilo y 2-furanilo son las que requieren menores tiempos para exhibir este fenómeno. Esta observación sugiere que la capacidad para estabilizar radicales es más elevada para estas moléculas que para el resto de los análogos sintetizado, lo que indica un fenómeno electrónico interesante relacionado con estas estructuras

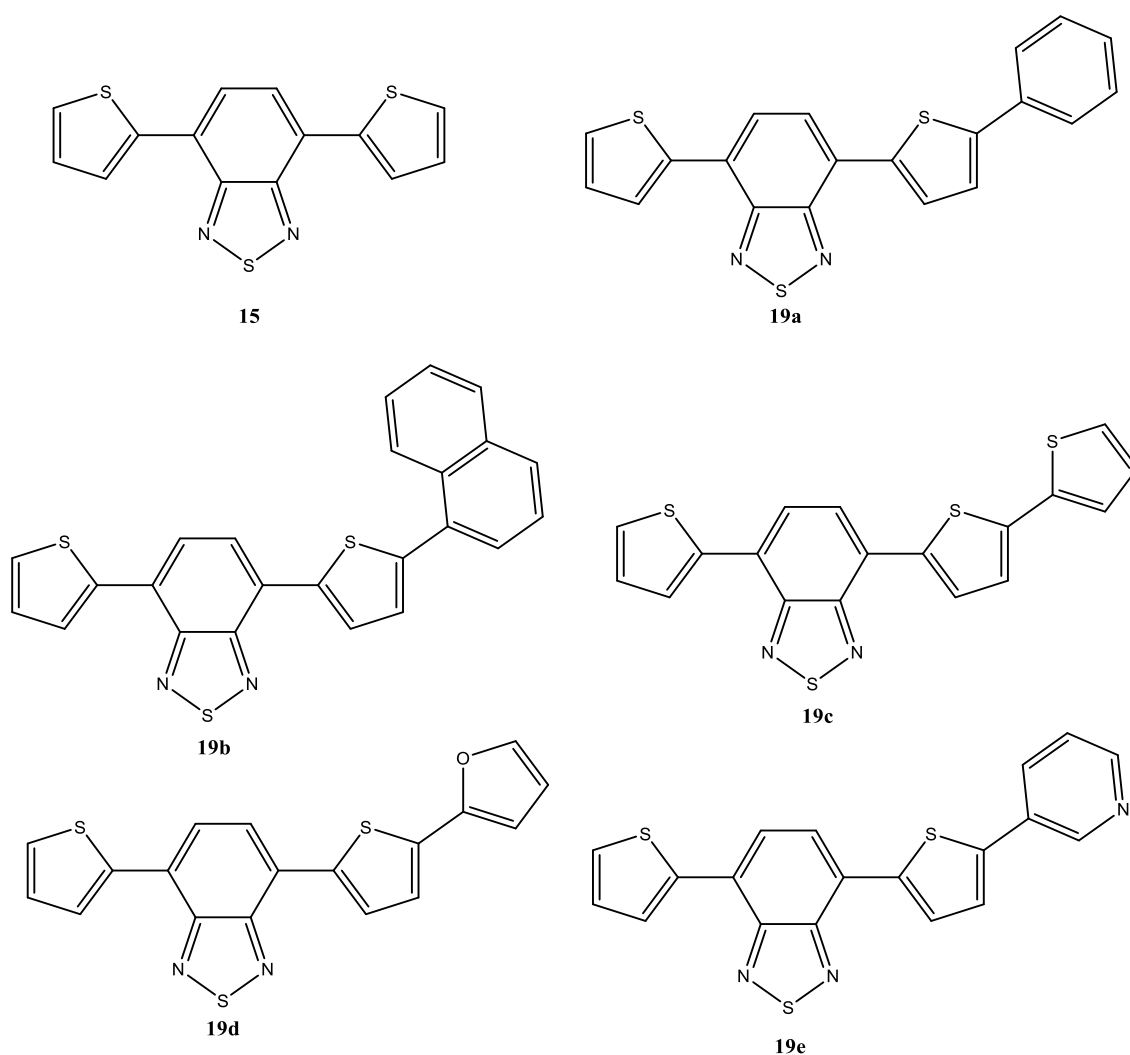


Figura 31: Representación de las nuevas estructuras sintetizadas a partir del compuesto **15** para lograr realizar el estudio de las arquitecturas D-A-D. Las nuevas estructuras no simétricas fueron caracterizadas por métodos espectroscópicos y en algunos casos espectrométricos que permitieron su plena identificación estructural.

4.4 ASIGNACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NUEVOS COMPUESTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NO SIMÉTRICOS SINTETIZADOS

Debido a que todas las estructuras son no simétricas y derivadas de la estructura **15**, cada una de ellas se caracterizó principalmente a través de la RNM-¹H, RNM-¹³C y en algunos casos se complementó con EM, análisis elemental y espectroscopia de rayos X.

4.4.1 4-(5-(fenil)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)2,1,5-benzotiadiazol (19a)

En la figura 32, se exhiben los espectros de RNM-¹H para este compuesto y la comparación con respecto al compuesto base **15**, con el objetivo de apreciar las diferencias significativas que produce la introducción de un anillo de fenilo en la posición 5' en uno de los tiofenos del sistema.

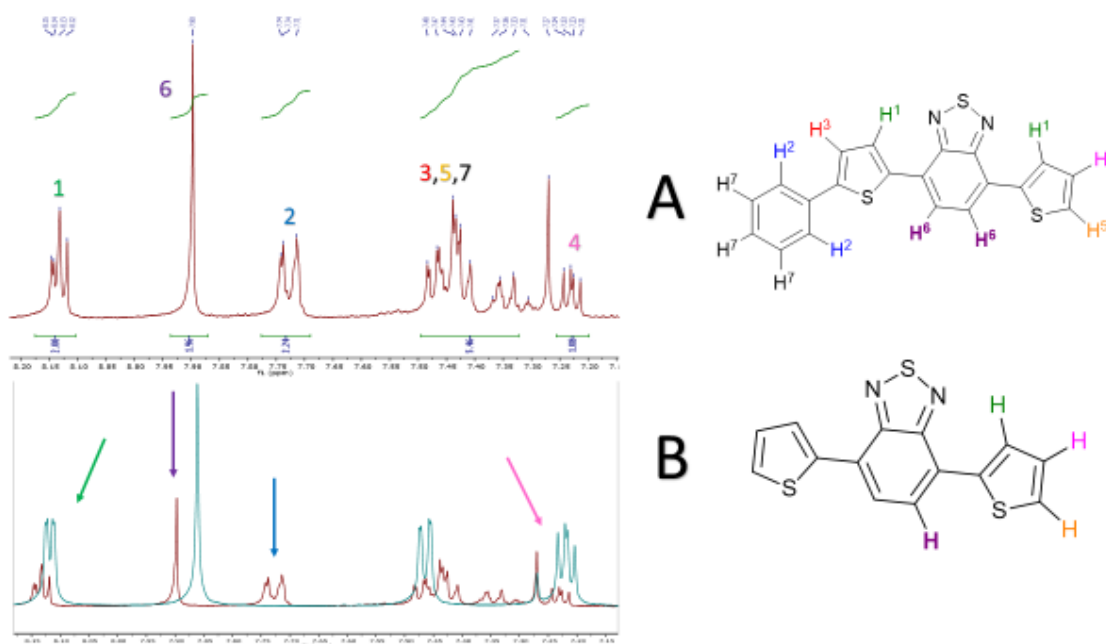


Figura 32: En la sección **A** se presenta el espectro de RNM-¹H correspondiente al compuesto **19a** adquirido en CDCl₃. En la sección **B** se presenta el espectro de protón para la estructura base **15** (representado en azul) y para el nuevo compuesto sintetizado (representado en rojo).

En la figura 32 sección **A**, se observa que los protones marcados con el número 1 dentro del esqueleto del compuesto **19a** aparecen en 8.1 ppm debido a la presencia

de los átomos de nitrógeno del benzotiadiazol que ejercen un fenómeno de desprotección (tal como ocurre en la estructura **15**), sin embargo, en la estructura no simétrica se observan 2 señales traslapadas para estos dos hidrógenos, mientras que en el compuesto **15** solo se observa una señal debido a la simetría del compuesto (flecha verde, sección **B**).

Con respecto a los hidrógenos presentes en la subunidad de benzotiadiazol, pese a que la molécula no es simétrica, se presentan como un singulete con desplazamiento químico de 7.90 ppm, esto indica que el efecto de introducir un nuevo anillo de benceno en la estructura no provoca que el entorno químico de los hidrógenos se vuelva diferente y por lo tanto no se observa multiplicidad. No obstante, el desplazamiento químico de estos hidrógenos se ve afectado presentando un $\Delta\text{ppm}=0.04$ ppm con respecto a la estructura base **15** (flecha morada, sección **B**), lo que refleja una desprotección de estos hidrógenos que se debe al incremento en la corriente anular que circula sobre el sistema, con lo que se puede asumir un aumento de la densidad electrónica de la nube pi en el sistema.

Una confirmación de la introducción del anillo de fenilo, se puede observar en la señal que se presenta en 7.72 ppm y que corresponde a los hidrógenos del anillo de benceno marcados como 2 en la figura (flecha azul, sección **B**).

Por otro lado, la señal doble de dobles correspondiente al hidrógeno marcado con el número 4 en la figura 32 se presenta de la misma forma que en el espectro de la estructura base **15**, que refleja que uno de los anillos de tiofeno se presenta monosustituido en la posición 2 (flecha rosa, sección **B**); confirmando así que en uno de los tiofenos presentes en **15** se introdujo un anillo de benceno en la posición 5'.

Como complemento a esta identificación, las señales múltiples entre 7.49 ppm y 7.27 ppm se atribuyen al resto de los protones en el sistema. Para complementar la identificación en el espectro de RNM-¹³C se encontraron 10 señales de carbono tipo metino que son congruentes con la estructura propuesta, además de que en el análisis de espectrometría de masas se encontró la masa esperada para este

compuesto (el resto de los análisis se presentan en la sección de anexos, figuras 85-87).

4.4.2 4-(5-(naftalen-1-il)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (19b)

En la figura 33, se exhibe el espectro de RNM-¹H para este compuesto

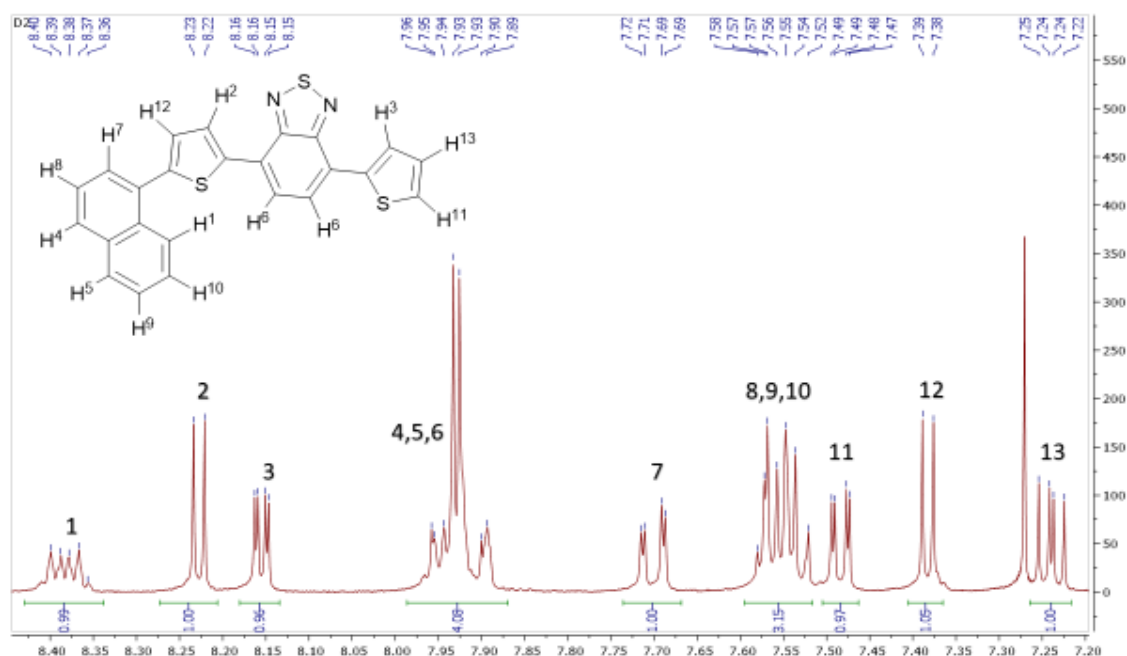


Figura 33: Se presenta el espectro de RNM-¹H correspondiente al compuesto **19b** adquirido a 300 MHz en CDCl₃. En este espectro, se pueden distinguir las señales correspondientes al núcleo base **15** y la incorporación del sustituyente 1-naftilo.

Se asignó la señal en 8.38 ppm al hidrógeno 1 mostrado en la estructura que exhibe un desplazamiento a campo bajo debido a la desprotección que provoca el átomo de azufre presente en el anillo adyacente de tiofeno. Posteriormente, las señales de los protones marcados como 2 y 3 exhiben que el compuesto es asimétrico, ya que representan los protones 3 y 3' de los anillos de tiofeno de **15**, los que para este compuesto se presentan con diferente desplazamiento químico y diferente multiplicidad. Posteriormente, la señal del hidrógeno 7 muestra un desplazamiento químico hacia campo bajo considerable, esto se debe al efecto que ejerce el núcleo base sobre este hidrógeno en el anillo de 1-naftilo. Finalmente, al igual que en la estructura **19a**, la señal asignada al protón 13 que se presenta como doble de

dobles con un desplazamiento químico de 7.22 ppm, muestra que existe un anillo de tiofeno en el que no se sustituyó al grupo 1-naftilo, corroborando la presencia de un sistema policíclico aromático no simétrico.

Para complementar la identificación en el espectro de RNM-¹³C se encontraron 14 señales de carbono tipo metino que son congruentes con la estructura propuesta, además de que en el análisis de difracción de rayos X se confirmó la identidad propuesta para este compuesto. (el resto de los análisis se presentan en la sección de anexos, figuras 88-89).

4.4.3 4-([2,2-bitiofen]-5-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (**19c**)

En la figura 34 se muestra el espectro de RNM-¹H adquirido a 300 MHz para el compuesto **19c**.

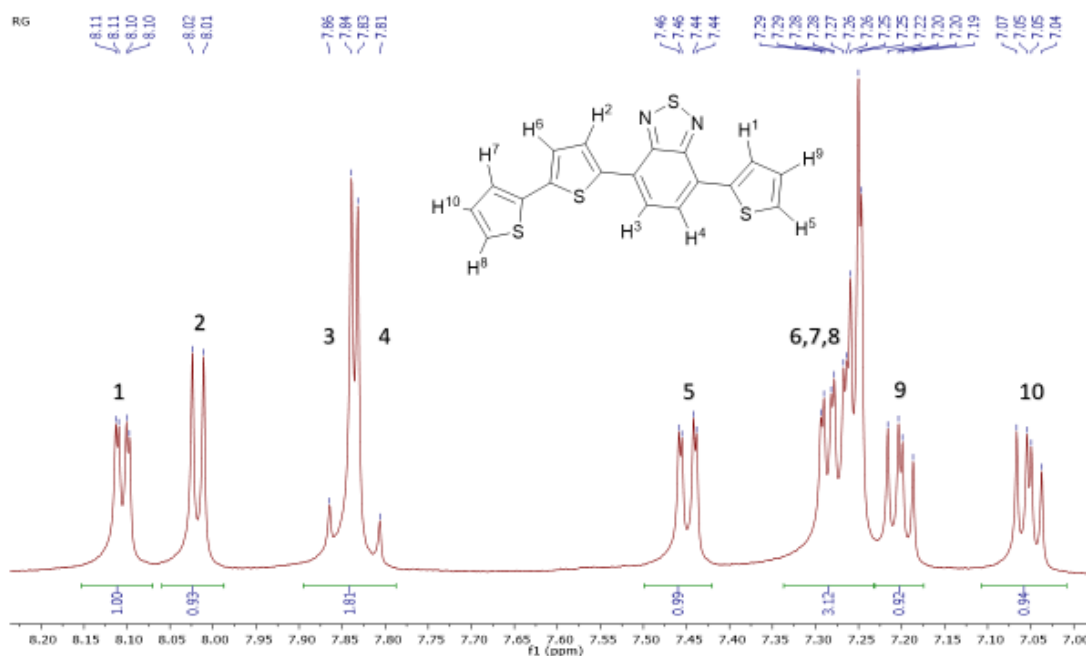


Figura 34: Se presenta el espectro de RNM-¹H correspondiente al compuesto **19c** adquirido a 300 MHz en CDCl₃, en el que se pueden distinguir las señales correspondientes al núcleo base **15** y la incorporación del sustituyente 2-tienilo.

A partir de la figura 34 se puede observar que los hidrógenos marcados como 1 y 2 presentan la evidencia de que la estructura base **15** se transformó en una estructura

no simétrica y al igual que en el caso de los compuestos anteriores, es posible ver cómo los hidrógenos adyacentes al átomo de nitrógeno se diferencian y presentan un desplazamiento diferente. Es interesante observar que, para este compuesto, los protones en el sistema de benzotiadiazol si se diferencian y presentan multiplicidad debido a la introducción de un anillo de tiofeno en el sistema (señales marcadas como 3 y 4 en la figura). Una confirmación de la incorporación de este sustituyente se presenta con la señal doble de dobles que tiene un desplazamiento químico en 7.07 ppm ya que indica que el sistema cuenta con dos anillos diferentes de tiofeno monosustituídos en la posición 2.

Para complementar la identificación en el espectro de RNM-¹³C se encontraron 10 señales de carbono tipo metino que son congruentes con la estructura propuesta, además de que en el análisis elemental mostró ser adecuado para confirmar la estructura del compuesto. (el resto de los análisis se presentan en la sección de anexos, figuras 90-91).

4.4.4 4-(5-(furan-2-il)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (**19d**)

En la figura 35 se muestra el espectro de RNM-¹H adquirido a 300 MHz para el compuesto **19d**.

Al igual que en el caso de las moléculas anteriormente descritas, se observan las dos señales para los hidrógenos marcados como 1 y 2 en desplazamientos químicos diferentes 8.13 ppm y 8.08 ppm respectivamente y que es evidencia de que se sustituyó en la posición 5' de uno de los anillos de tiofeno al sustituyente 2-furanilo.

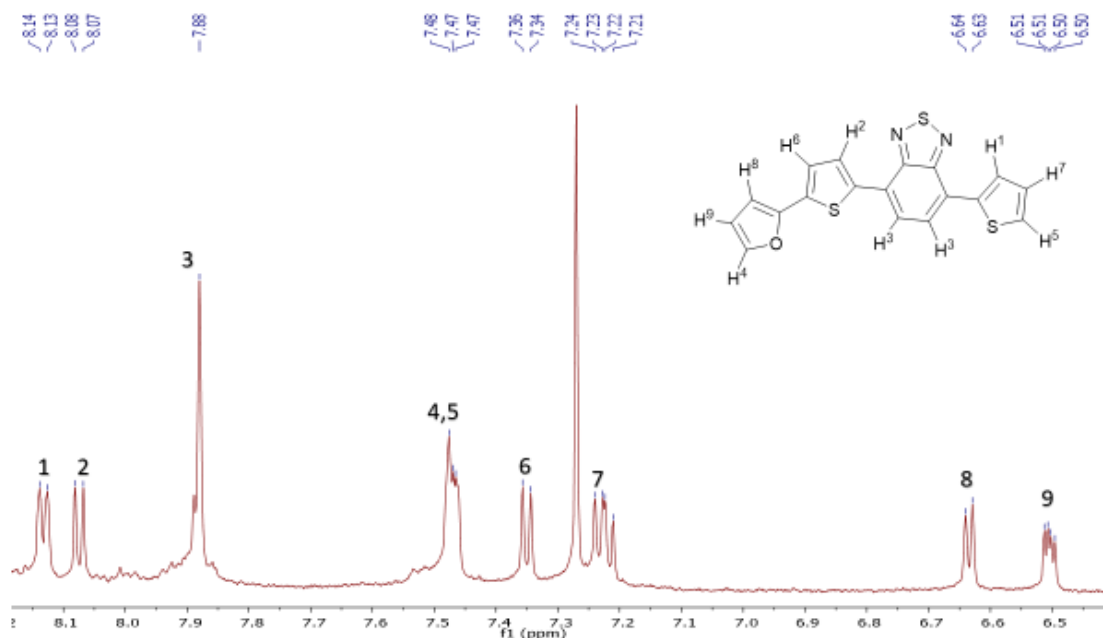


Figura 35: Se presenta el espectro de RNM- ^1H correspondiente al compuesto **19d** adquirido a 300 MHz en CDCl_3 , en donde se pueden distinguir las señales correspondientes al núcleo base **15** y la incorporación del sustituyente 2-tienilo.

A diferencia de lo que ocurre con el compuesto **19c** en este caso los hidrógenos marcados como 3 que están en el anillo de benzotiadiazol no se diferencian por la presencia del anillo de furano ya que ambos se presentan como una señal simple con desplazamiento de 7.88 ppm.

Para confirmar la identidad del sustituyente, los hidrógenos 8 y 9 mostraron la evidencia de la presencia de un anillo de furano, ya que los desplazamientos químicos que presentan son típicos para este sustituyente en las posiciones marcadas en la figura. Más aún, la señal de 9 que se presenta en 6.50 ppm como un doble de dobles con J de 3.3 Hz y 1.8 Hz indica que el anillo de furano se encuentra monosustituido en la posición 2 de este anillo.

Una evidencia importante que confirmó esta estructura se presentó en el espectro de RNM- ^{13}C (figura 36) ya que se pueden identificar las señales que pertenecen a los carbonos del heterociclo de furano. Las señales que se presentan a campo bajo corresponden a los carbonos marcados con el número 1 y 4 que se encuentran en posición α al oxígeno dentro del heterociclo. Por otro lado, los carbonos de los

metinos que se encuentran marcados como 2 y 3 se presentan claramente en 111.91 ppm y 105.83 ppm con lo que confirman la introducción de un anillo de furano y de esta manera confirman la identidad del compuesto.

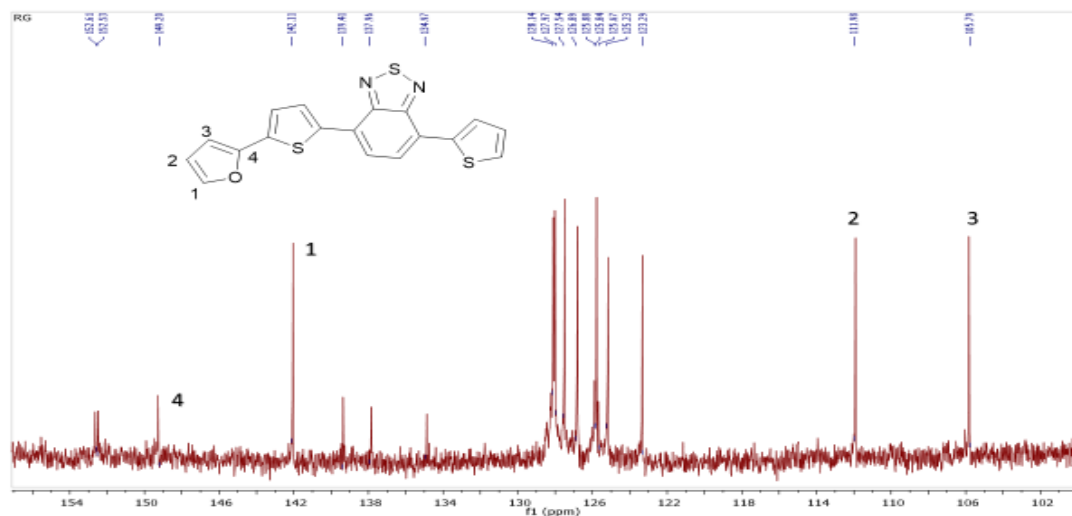


Figura 36: Se presenta el espectro de RNM-¹³C correspondiente al compuesto **19d** adquirido a 75 MHz en CDCl₃, en el que se resaltan las señales correspondientes al anillo de furano.

4.4.5 4-(5-(piridin-3-il)tiofen-2-il)-7-(tiofen-2-il)-2,1,5-benzotiadiazol (**19e**)

En la figura 37 se muestra el espectro de RNM-¹H adquirido a 300 MHz para el compuesto **19e**.

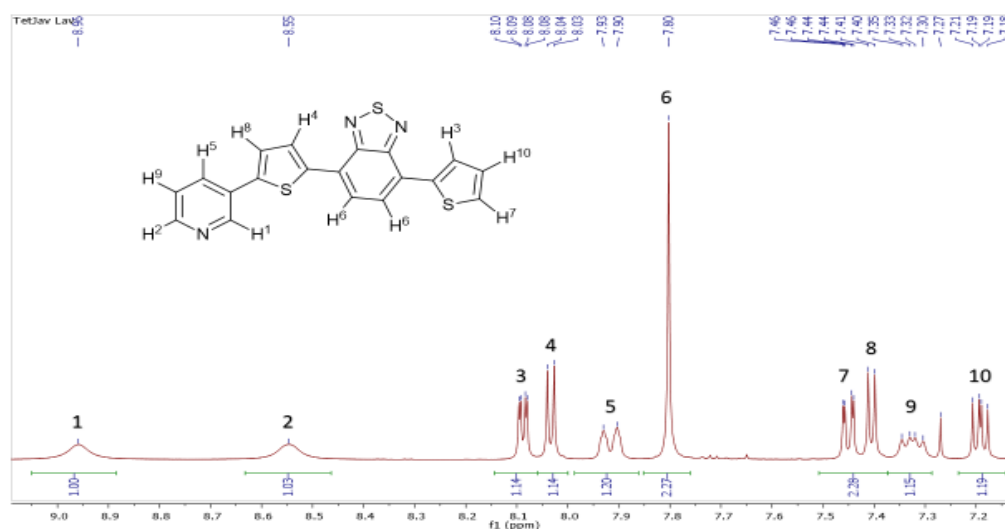


Figura 37: Se presenta el espectro de RNM-¹H correspondiente al compuesto **19e** adquirido a 300 MHz en CDCl₃, en el que se puede distinguir las señales correspondientes al núcleo base **15** y la incorporación del sustituyente 3-piridilo.

Para confirmar la estructura propuesta se asignaron las señales del compuesto **19e** en el espectro de RNM-¹H. Las señales a campo más bajo corresponden a los hidrógenos en posición α al átomo de nitrógeno representados con los números 1 y 2 dentro de la estructura. Estas señales indican la presencia de un anillo de piridina y en conjunto con el doblete que se presenta con desplazamiento de 7.91 ppm confirman que se trata de este anillo con una monosustitución en la posición 3. Nuevamente se observa, como en el resto de las estructuras anteriores, el cambio en la simetría del compuesto base **15** con los protones 3 y 4 ya que presentan una separación adecuada que se observa en el espectro y en el caso de este compuesto, se pueden observar todas las señales correspondientes a la estructura base debido a que se presentan desplazamientos químicos lo suficientemente separados para ser completamente identificadas.

Finalmente, para complementar la identificación se obtuvo el espectro de RNM-¹³C y la espectrometría de masas que mostraron ser congruentes con el esqueleto propuesto para esta molécula. El resto de los espectros se presentan en la sección de anexos, figuras 94-96.

CAPÍTULO V “DETERMINACIÓN Y DISCUSIÓN DE LAS PROPIEDADES IMPORTANTES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPUESTOS”

Con la finalidad de cubrir el segundo objetivo específico y una vez que se sintetizaron las estructuras que se muestran en la figura 30, se procedió a realizar el estudio de las propiedades relevantes a través de métodos ópticos en disolución y de métodos electroquímicos.

Debido a la importancia de comparar los resultados experimentales obtenidos por ambas técnicas, el primer paso consistió en investigar los disolventes adecuados para realizar las mediciones. Debido a que las ventanas electroquímicas son diferentes en cada disolvente que se emplea, fue necesario determinar los disolventes apropiados para realizar los experimentos electroquímicos y posteriormente utilizar estos mismos disolventes para realizar los estudios ópticos. Las mediciones realizadas para seleccionar a los disolventes apropiados (acetonitrilo, acetona y DMA) se presentan en la sección 5.2.

5.1 ESTUDIOS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR

Los experimentos de espectroscopia de absorción molecular se realizaron en disolución empleando los disolventes compatibles (acetonitrilo, acetona y DMA) para realizar estudios electroquímicos (sección 5.2)⁴. Para realizar estas determinaciones, se trazaron los gráficos de absorbancia como función de la longitud de onda con el objetivo de determinar el máximo de absorción de menor energía y determinar a partir de estos valores el coeficiente de extinción molar (ϵ). En la figura 38 se muestra un ejemplo de los espectros obtenidos en acetona para el compuesto **19a**. Para este compuesto se determinó un máximo de absorbancia en la región del visible en 460 nm, así que se determinó el valor de inicio de absorción relacionado con este máximo (figura 38, sección **A**) y se determinó el

⁴ En la sección experimental se presenta la forma de la preparación de las disoluciones empleadas.

valor de energía de brecha asociado con este valor de energía a partir del uso de la ecuación 3. Posteriormente se adquirieron los espectros de absorción molecular a distintas concentraciones (figura 38, sección **B**) y a partir de los valores de absorbancia de cada uno de los espectros se trazó una curva de calibración, empleando una regresión lineal tipo I, la que asume que los errores en las concentraciones son despreciables. De la ecuación de la recta obtenida, empleando la ley de Lambert-Beer se obtiene el valor de $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ a partir de la pendiente de dicha ecuación.

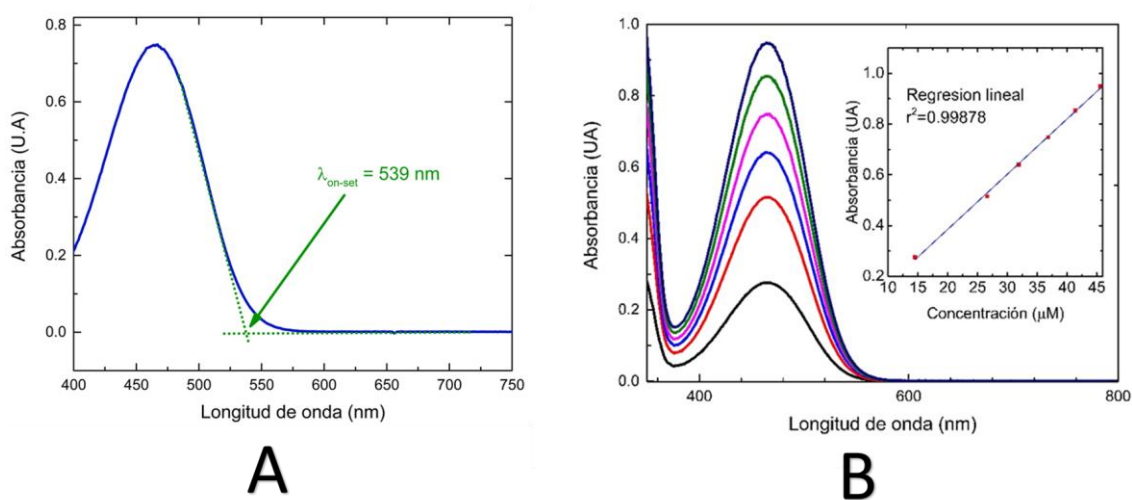


Figura 38: Se presenta el espectro de absorción molecular de **19a** en una disolución de acetona. En la parte **A** se esquematiza la forma de determinar el valor de longitud de onda *on-set*. En la parte **B** se presentan los espectros obtenidos a diferentes concentraciones y la curva de calibración asociada a los valores de absorbancia como función de la concentración para determinar el valor de $\epsilon_{\lambda_{\max}}$.

De la misma forma en que se obtuvieron los resultados para esta molécula, se realizó el análisis para todos los nuevos compuestos sintetizados y se obtuvieron los valores de $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ y gap en cada uno de los disolventes, en la sección de anexos (figuras 50-64) se presentan todos los gráficos obtenidos para los compuestos.

Es importante resaltar que, como criterio de calidad para generar la regresión lineal, todas las curvas obtenidas se trazaron empleando cuando menos 5 puntos, lo que implica un 95 % de confianza en la regresión y que la linealidad de todas las regresiones obtenidas fue aceptable siendo el coeficiente de determinación (r^2)

mayor a 0.99 en todos los casos estudiados. Los resultados obtenidos de los compuestos en los tres diferentes disolventes se presentan en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados de las determinaciones realizadas por el método de UV-Vis a los nuevos compuestos. Estudios realizados en ^aacetona, ^bMeCN y ^cDMA.

Compuesto	Valor óptico de gap [eV]	λ_{max} [nm]	$\epsilon_{\lambda_{max}}$ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]
15	2.42	438 ^a	1.38x10 ⁴
	2.46	444 ^b	1.20x10 ⁴
19a	2.30	460 ^a	1.58x10 ⁴
	2.32	464 ^b	2.18x10 ⁴
	2.26	474 ^c	1.87x10 ⁴
19b	2.33	455 ^a	0.80x10 ⁴
	2.34	456 ^b	1.78x10 ⁴
	2.29	465 ^c	1.65x10 ⁴
19c	2.23	472 ^a	1.90x10 ⁴
	2.27	476 ^b	2.24x10 ⁴
	2.21	483 ^c	1.77x10 ⁴
19d	2.24	463 ^a	1.36x10 ⁴
	2.25	472 ^b	1.69x10 ⁴
	2.20	481 ^c	0.74x10 ⁴
19e	2.33	460 ^a	2.22x10 ⁴
	2.30	457 ^b	1.44x10 ⁴
	2.33	466 ^c	1.41x10 ⁴

A partir de los datos experimentales, se observó que las nuevas estructuras sintetizadas (**19a-19e**) exhibieron valores de coeficientes de extinción molar del mismo orden de magnitud que la que posee el compuesto **15**. Los valores obtenidos están en concordancia con los que se han descrito por otros autores para este tipo

de estructuras y muestran que son apropiados para cosechar fotones de la luz en cantidad apropiada.^{54,55}

Además de esto, en la tabla 4 se observa que el valor de λ_{max} asociado con cada uno de los compuestos es una función del disolvente (columna 3, tabla 4); más aún, se puede observar que estos valores máximos sufren un desplazamiento batocrómico cuando se emplea como disolvente a la DMA, por ejemplo, se observa un $\Delta\lambda_{max}$ de 14 nm (compuestos **19a** y **19d**) cuando se cambia de acetona a DMA. Se relacionó el cambio en este desplazamiento con una menor energía para lograr la transición entre el estado basal y el estado excitado, por lo que se propone que en este último estado, se genere una polarización interna de la molécula que puede ser mejor estabilizada en la medida que la polaridad del disolvente aumente, por lo que en todos los casos la menor λ_{max} se obtiene siempre en DMA.

Es posible notar que, para todos los nuevos compuestos sintetizados, existe una disminución considerable en la energía asociada con el valor del gap que presentan con respecto al valor obtenido para el trímero **15**, en la figura 39 se presenta el gráfico de absorbancia normalizada como función de la longitud de onda para todos los compuestos en acetona.

Es importante resaltar que el compuesto que tiene al 1-naftaleno como sustituyente (**19b**) presenta un mayor valor de gap con respecto al compuesto que tiene como sustituyente un anillo de benceno (**19a**) (2.33 eV para **19b** y 2.30 eV para el compuesto **19a**, tabla 4). Este resultado resulta inesperado ya que el primer compuesto presenta dos anillos hidrocarbonados aromáticos que pueden ampliar la conjugación de los electrones del sistema π y en consecuencia, se esperaba que presentaran un valor más bajo del gap que su análogo **19a**, que tiene como sustituyente un solo anillo hidrocarbonado (benceno). Este resultado nos confirma que además de la conjugación que brindan los sustituyentes existe otro fenómeno que controla la capacidad para generar las transiciones en las estructuras sintetizadas.

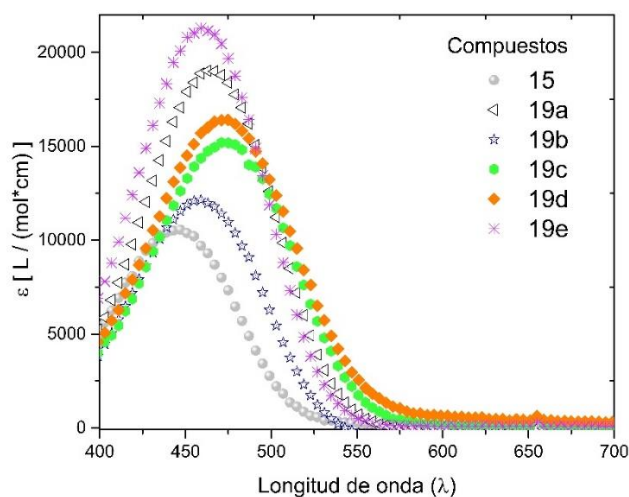


Figura 39: Se presenta la gráfica de los espectros de absorción molecular en acetona de las diferentes estructuras.

También se puede observar que en el caso de las estructuras cuyos sustituyentes son anillos heterocíclicos aromáticos de cinco miembros **19c** y **19d** el cambio en el valor del gap con respecto a **15** (0.19 eV y 0.18 eV respectivamente) es mayor que en aquellas que los sustituyentes son anillos aromáticos hidrocarbonados **19a** y **19b** (0.12 eV y 0.09 eV respectivamente). Sin embargo, el cambio que se produce cuando se introduce un heterociclo de 6 miembros es similar al que se obtiene con anillos hidrocarbonados (**19e**, 0.09 eV), esta observación permite proponer que para lograr disminuir el valor de gap sobre la estructura base, es mejor extender la conjugación sustituyendo anillos con alta riqueza electrónica (como el furano **19d** o el tiofeno **19c**) que extender la conjugación con anillos con poca densidad electrónica (piridina **19e**).

5.2 SELECCIÓN DE LOS DISOLVENTES PARA LOS ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

Se determinó que para que un disolvente fuera apropiado para realizar los estudios de voltamperometría cíclica, éste debía de poder disolver a los compuestos de interés en una concentración cercana a 1×10^{-4} mol L⁻¹, disolver a un compuesto iónico en concentración cercana al 0.1 mol L⁻¹, que posea un dominio de electroactividad lo suficientemente grande para poder realizar las determinaciones

a través de la técnica de voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos y que se pudiera conseguir en pureza suficiente para generar líneas base confiables. En la tabla 5 se presenta el resumen de los sistemas que se estudiaron.

Tabla 5: Resumen del estudio de diferentes disolventes para la determinación de los sistemas apropiados para realizar los experimentos de voltamperometría cíclica de los nuevos compuestos.

Disolvente	Electrolito soporte	Observaciones
CHCl₃	(n-Bu) ₄ NPF ₆	Dominio de electroactividad muy corto. No apto.
CH₂Cl₂	(n-Bu) ₄ NPF ₆	Dominio de electroactividad corto. Muy volátil por lo que presenta dificultades para mantener la concentración. No apto.
Acetato de etilo	(n-Bu) ₄ NPF ₆	No se logran concentraciones 0.1 mol/L de electrolito soporte. No apto.
Tolueno	(n-Bu) ₄ NPF ₆	No se logran concentraciones 0.1 mol/L de electrolito soporte. No apto.
DMA	(n-Bu) ₄ NPF ₆	Buen dominio de electroactividad, electrolito soporte en concentraciones adecuadas. Candidato para hacer determinaciones.
THF	(n-Bu) ₄ NPF ₆	Buen dominio de electroactividad y electrolito soporte en concentraciones adecuadas. Sin embargo, debido a que comercialmente se vende con un estabilizador, este interfiere en las señales de electroquímica. No apto.
Acetona	(n-Bu) ₄ NPF ₆	Buen dominio de electroactividad, electrolito soporte en concentraciones adecuadas. Candidato para hacer determinaciones.
1,2 dicloroetano	(n-Bu) ₄ NPF ₆	Buen dominio de electroactividad y electrolito soporte en concentraciones adecuadas. No obstante, el disolvente empleado era de una pureza R.A, y se observó que contiene alguna impureza que es activa en electroquímica. No apto.
MeCN	(n-Bu) ₄ NPF ₆	Buen dominio de electroactividad, electrolito soporte en concentraciones adecuadas. Candidato para hacer determinaciones.

Es importante destacar que para cada sistema que se estudió, se realizaron 3 voltamperogramas en sentido catódico y 3 en sentido anódico. En la figura 40 se presenta un ejemplo del dominio de electroactividad encontrado para los disolventes que muestran una solubilidad adecuada para los analitos. Como se puede observar, el 1,2-dicloroetano y el THF presentan impurezas activas que no permiten seleccionarlos como disolventes para realizar el estudio, mientras que la acetona, la DMA y el acetonitrilo presentan una línea base adecuada para realizar los estudios.

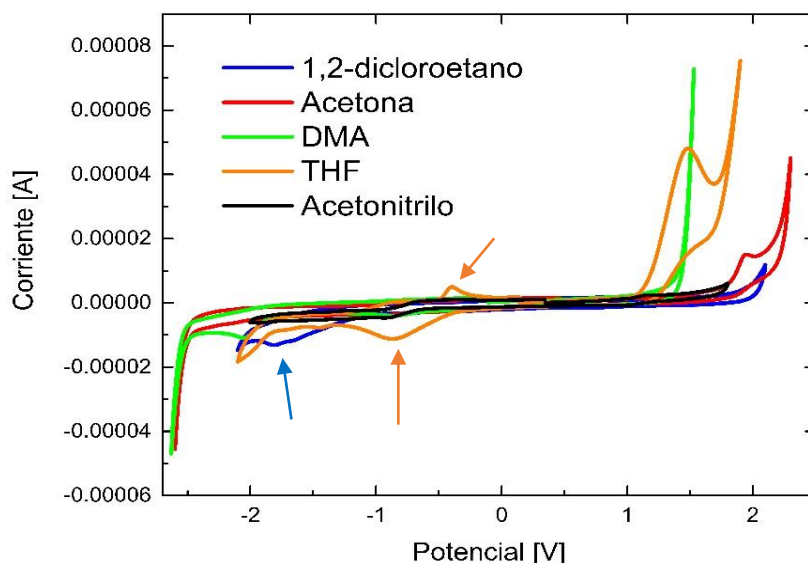


Figura 40: Se presentan los dominios de electroactividad medidos para diferentes disolventes, con el objetivo de determinar a los mejores candidatos para realizar el estudio. Las flechas representan las señales de las impurezas presentes en los diferentes disolventes (naranja-THF y azul 1,2-dicloroetano) que no permitieron emplearlos en las determinaciones.

Se verificó también el valor del potencial de una referencia interna (ferricinio/ferroceno) para emplearlo en la corrección de los valores que se determinaron en cada una de las mediciones de los compuestos estudiados. En la figura 41 se presenta el gráfico adquirido para esta referencia interna en los disolventes seleccionados como candidatos para realizar las determinaciones.

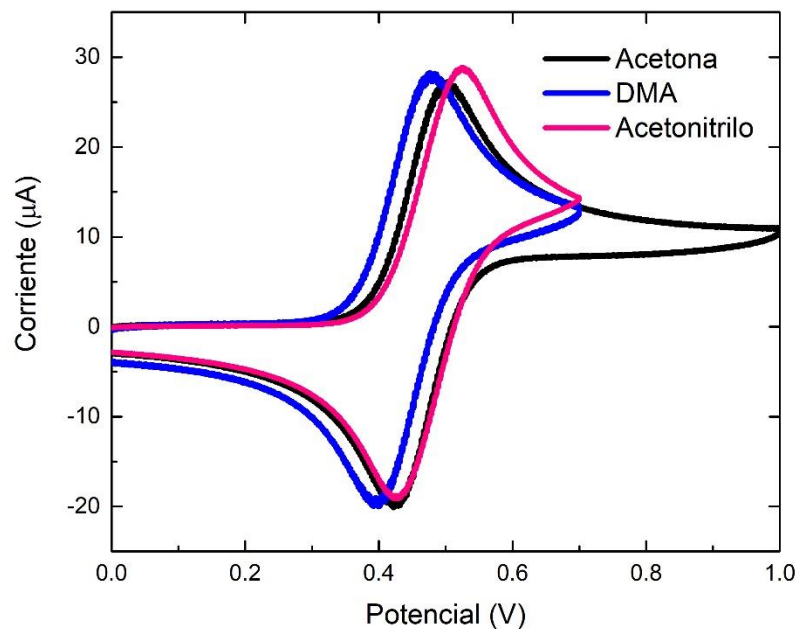


Figura 41: Se exhiben los voltamperogramas normalizados asociados con el material de referencia (ferroceno) adquiridos en los diferentes disolventes a una velocidad de 0.2 V/s.

A partir de la tabla 5, se puede observar que los sistemas adecuados para realizar los estudios fueron: el MeCN, la acetona y la DMA, siendo de entre estos 3 disolventes la DMA es el compuesto en el que se obtuvo una solubilidad mayor de los compuestos sintetizados.

5.3 ESTUDIOS POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Una vez que se realizaron los estudios de espectroscopia de absorción molecular, se procedió a evaluar las características de los compuestos por la técnica de voltamperometría cíclica para determinar los valores de gap y determinar el valor de energía de los niveles HOMO y LUMO para los nuevos compuestos con el objetivo de utilizar estos valores en el gráfico descrito por Sharber.

Estas determinaciones se realizaron en los tres disolventes empleados en la técnica anterior. Los voltamperogramas a partir de los que se realizaron las determinaciones se presentan en los anexos de este trabajo. A partir de estos valores se empleó la

aproximación “*on-set*” y con base en ello se obtuvieron los resultados. En los casos en los que existieron pequeñas señales antes de la onda de reducción o absorción, estas fueron atribuidas a fenómenos de preabsorción al electrodo y se despreció su efecto para el cálculo de los valores de “*on-set*”. Un ejemplo de estas determinaciones se muestra en la figura 42 para el compuesto **19a** en acetona.

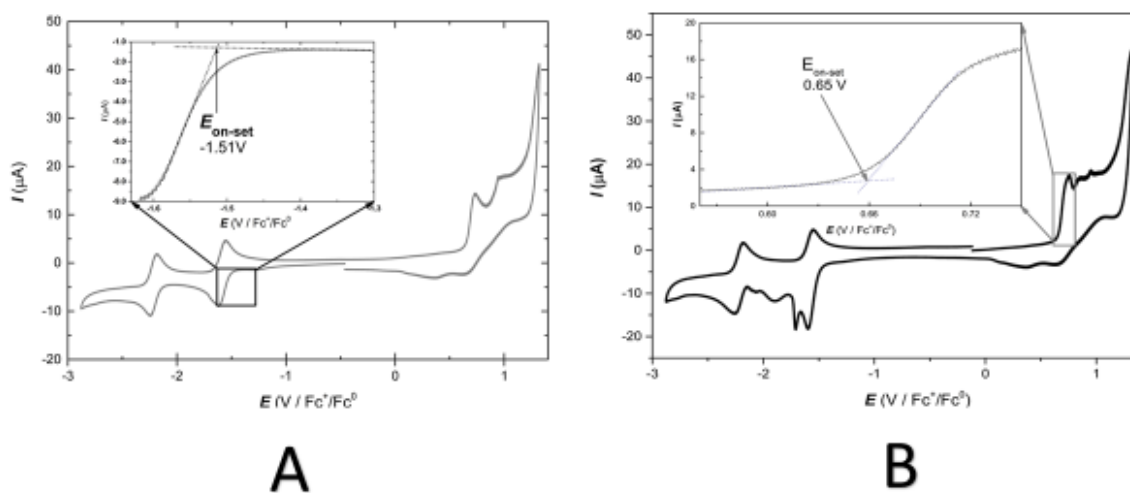


Figura 42: En la sección **A** se muestra el voltamperograma determinado para el compuesto **19a** en sentido catódico, a partir del que se determinó el valor del E_{red}^{on-set} . Por otra parte, en la sección **B** se presenta el voltamperograma obtenido en sentido anódico, a partir del cual se determinó el valor de E_{ox}^{on-set} .

Como se puede ver en la figura 42, del voltamperograma en sentido catódico se determinó el valor de E_{red}^{on-set} , mientras que a partir del experimento en sentido anódico se obtuvo el valor de E_{ox}^{on-set} para el compuesto **19a**. Posteriormente, resolviendo las ecuaciones 5, 6 y 7 se determinaron los valores de HOMO, LUMO y gap para este compuesto. Este mismo trabajo se realizó para todas las estructuras en los tres disolventes empleados; los voltamperogramas restantes se presentan en la sección de anexos (figuras 65-80). En la tabla 6 se exhiben los resultados de estas determinaciones en acetona.

Con base en los resultados que se exhiben en la tabla 6, se puede afirmar que la tendencia en los valores de gap obtenidos por esta técnica, es la misma que se observa a partir de la técnica de espectroscopia de absorción molecular, resultando que el compuesto control **15** es el que presenta el valor más elevado de gap (2.28 eV) y el compuesto **19d** (2.01 eV) el que presenta el menor valor de gap. Además

de esto nuevamente se observa que el valor de gap asociado con el compuesto **19b** (2.26 eV) es superior al que se observa para el compuesto **19a** (2.23 eV), por lo que se confirma un fenómeno no esperado para el sustituyente 1-naftilo.

Tabla 6: Resultados experimentales de la caracterización por voltamperometría cíclica en acetona para los compuestos sintetizados.

Compuesto	Valor de gap electroquímico [eV]	Valor de energía del nivel HOMO [eV]	Valor de energía del nivel LUMO [eV]
15	2.28	-5.41	-3.13
19a	2.23	-5.42	-3.19
19b	2.26	-5.45	-3.19
19c	2.09	-5.25	-3.16
19d	2.01	-5.22	-3.21
19e	2.29	-5.37	-3.08

Al comparar los valores de gap que se presentan en la tabla 6 para los diversos compuestos con respecto a los que se presentan en la tabla 4, se puede distinguir que aquellos datos que provienen de las determinaciones realizadas a través del método electroquímico, siempre son menores que los que se presentan por el método óptico. Sin embargo, esta diferencia entre los resultados responde a la aproximación que se realiza por ambas técnicas, siendo la que proviene de la electroquímica la que tiende a subestimar el valor de gap obtenido.

Aunque los resultados de esta aproximación presentan esta tendencia con respecto los valores adquiridos por la aproximación óptica, a partir de utilizar las ecuaciones 5, 6 y 7, permiten calcular los valores energéticos de los niveles HOMO y LUMO. Dado que el valor de gap corresponde a la diferencia en energía entre estos dos niveles dentro de una molécula, el análisis de las tendencias que presenten estos resultados dentro de los nuevos compuestos reveló características estructurales importantes.

Al analizar el valor de los niveles HOMO dentro de las diferentes estructuras, se observa que con respecto a la referencia (compuesto **15**, -5.41 eV) existe un fenómeno interesante, ya que los compuestos cuyos sustituyentes son anillos aromáticos hidrocarbonados exhiben un valor menor de HOMO [**19a** (-5.42 eV), **19b** (-5.45 eV)], mientras que cuando los sustituyentes son anillos heterocíclicos, el valor es mayor [**19c** (-5.25 eV), **19d** (-5.22 eV), **19e** (-5.37 eV)]. En particular, cuando los sustituyentes son anillos heterocíclicos aromáticos, el cambio es mayor que con otro tipo de sistemas, siendo máximo cuando el grupo es el 2-furanilo ($\Delta\text{HOMO} = 0.19$ eV). Esta característica muestra que la introducción de estos anillos permite aumentar la energía asociada al nivel donde se encuentran los electrones del nivel HOMO en el compuesto, por lo que es posible afirmar que estos grupos funcionales permiten que la oxidación del compuesto ocurra a menores valores de potencial y puede sugerir que la introducción de estos sustituyentes en los compuestos producirá que aumenten la capacidad para soportar cargas positivas (producto de la oxidación) que se generen en el proceso de formación de los pares geminales, con lo que se espera sea más fácil realizar la colección de carga hacia los electrodos al aumentar el tiempo de recombinación de estos. Los resultados también exhiben que la introducción de un sistema deficiente en electrones (grupo 3-piridilo) en **19e**, provoca un aumento en el valor de energía del HOMO ($\Delta\text{HOMO} = 0.04$ eV), aunque menos importante que el que se observa para los heterociclos de 5 miembros, sugiriendo que la presencia de anillos heterocíclicos contribuye a aumentar el valor de esta propiedad en los sistemas que se estudien. Esta hipótesis se corrobora al observar que la introducción de anillos aromáticos hidrocarbonados (**19a** y **19b**) no provoca un cambio importante en el valor del nivel HOMO con respecto a **15** (-5.41 eV para la referencia y -5.42 eV para **19a** y -5.45 eV para **19b**). Esta última observación revela que la extensión en el número de sistemas aromáticos que componen a la parte donadora no provoca cambios en el valor del HOMO y, por el contrario, la naturaleza de los anillos aromáticos que se ocupen para extender la conjugación determina mayoritariamente los cambios en esta propiedad.

Al analizar por separado los valores de energía relacionados con el nivel LUMO, se observa que la mayoría de los sustituyentes provocan una disminución en este valor, lo que sugiere que el extender el número de anillos aromáticos que componen al material donador facilita la reducción del mismo al lograr disminuir la energía necesaria para provocar que el compuesto adquiera un electrón. Una observación importante es que el compuesto **19e** presenta un comportamiento diferente al aumentar el valor de energía en 0.05 eV con respecto a **15**. Este fenómeno permite proponer que para el modelo de estudio que se seleccionó (D-A-D) la introducción de un anillo aromático deficiente de electrones como el 3-piridilo, que produce la formación de un sistema A-D-A-D, provoca en el nivel LUMO un incremento en su energía al promover que la reducción sea más difícil.

Más aún, el cambio que se produce en el resto de las estructuras es similar en magnitud (0.06 eV para **19a** y **19b**, 0.03 eV para **19c** y 0.08 eV para **19d**), por lo que se propone que si no se altera el sistema D-A-D, el nivel LUMO disminuye en energía al extender la conjugación provista por la introducción de más anillos aromáticos en los compuestos de interés. Nuevamente se puede observar que el cambio en el valor de gap producido cuando el sustituyente sea el grupo 1-naftilo (estructura **19b**) sea igual al que se observa cuando el sustituyente es un grupo fenilo (estructura **19a**), ya que el grupo 1-naftilo puede promover una mayor deslocalización electrónica que la que provee el grupo fenilo, por lo que nuevamente los resultados evidencian la presencia de algún otro fenómeno que permita explicar esta observación.

Finalmente, es importante resaltar que la naturaleza del anillo aromático que se introduzca, parece no mostrar una tendencia en los cambios que se observan para el nivel LUMO, ya que la sustitución de 2 anillos heterocíclicos de 5 miembros, **19c** y **19d**, no exhibe una relación con los cambios que se producen en esta propiedad, como sí ocurre en el caso del nivel HOMO. Este fenómeno sugiere que la modulación del valor de energía del nivel LUMO depende de la extensión en el sistema π de los compuestos y no de la naturaleza de los sustituyentes π -aromáticos

introducidos, siempre y cuando en estos permanezca la condición del modelo D-A-D.

Con estos resultados, concluimos el segundo objetivo: Determinar las principales propiedades relacionadas con la capacidad de los compuestos (HOMO, LUMO, valor de brecha energética, $\epsilon_{\lambda_{max}}$ y geometría) para funcionar como precursores de polímeros de acuerdo con el modelo de Sharber.

5.4 ESTUDIOS POR MÉTODOS COMPUTACIONALES

Con el objetivo de brindar una comprensión completa de los fenómenos involucrados en las propiedades medidas, se realizó un estudio computacional⁵ empleando el programa Q-Chem,⁵⁶ con una aproximación provista por DFT con un funcional B3LYP y un conjunto de base cc-PVTZ. A partir de estos cálculos, se obtuvieron los valores de energía de gap, HOMO, LUMO, así como la forma de estos últimos orbitales para todos los nuevos compuestos. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de los valores de energía de gap, HOMO y LUMO calculados empleando el programa Q-Chem 4.2, bajo el método de DFT empleando un funcional B3LYP y un conjunto base cc-PVTZ.

Compuesto	Valor de gap calculado [eV]	Valor de HOMO calculado [eV]	Valor de LUMO calculado [eV]
15	2.69	-5.52	-2.83
19a	2.56	-5.42	-2.86
19b	2.64	-5.47	-2.83
19c	2.48	-5.33	-2.86
19d	2.48	-5.31	-2.83
19e	2.62	-5.55	-2.94

⁵ Los resultados teóricos que se presentan, se realizaron con la colaboración del Dr. Carlos Amador Bedolla.

A partir de los valores de la tabla 8, es posible observar que los resultados de valor de energía de gap se encuentran sobreestimados con respecto a los valores que se obtuvieron de forma experimental tanto por el método óptico como por el método electroquímico. Este resultado es esperado ya que el usar el método de DFT tiende a sobreestimar el resultado para el valor del LUMO, lo que como consecuencia provoca un aumento en el valor de la energía del gap tal y como previamente ya lo ha descrito el grupo de Aspuru-Gusik;⁵⁷ sin embargo el cálculo del nivel HOMO es exacto por este método.

Pese a este error sistemático que se comete al utilizar este sistema de cálculo, la tendencia en las propiedades es similar a la que se obtiene de forma experimental, por lo que estos resultados permiten lograr elucidar los fenómenos involucrados en las propiedades que se miden de las nuevas estructuras.

Tabla 8. Resultados de los valores de energía de gap estimados por diferentes técnicas. Los valores obtenidos a partir de los cálculos teóricos muestran una sobreestimación con respecto a los valores obtenidos experimentalmente.

Compuesto	Valor de gap calculado [eV]	Valor de gap estimado por electroquímica [eV]	Valor de gap estimado por métodos ópticos [eV]
15	2.69	2.28	2.42
19a	2.56	2.23	2.30
19b	2.64	2.26	2.33
19c	2.48	2.09	2.23
19d	2.48	2.01	2.24
19e	2.62	2.29	2.33

Como resultado de estos cálculos realizados, en la figura 43 se representa los valores calculados de gap y para los niveles HOMO⁻¹, HOMO, LUMO y LUMO⁺¹, así como la representación de estos últimos. En esta figura se puede observar que la distribución, tanto del orbital HOMO como del orbital LUMO, es uniforme dentro de

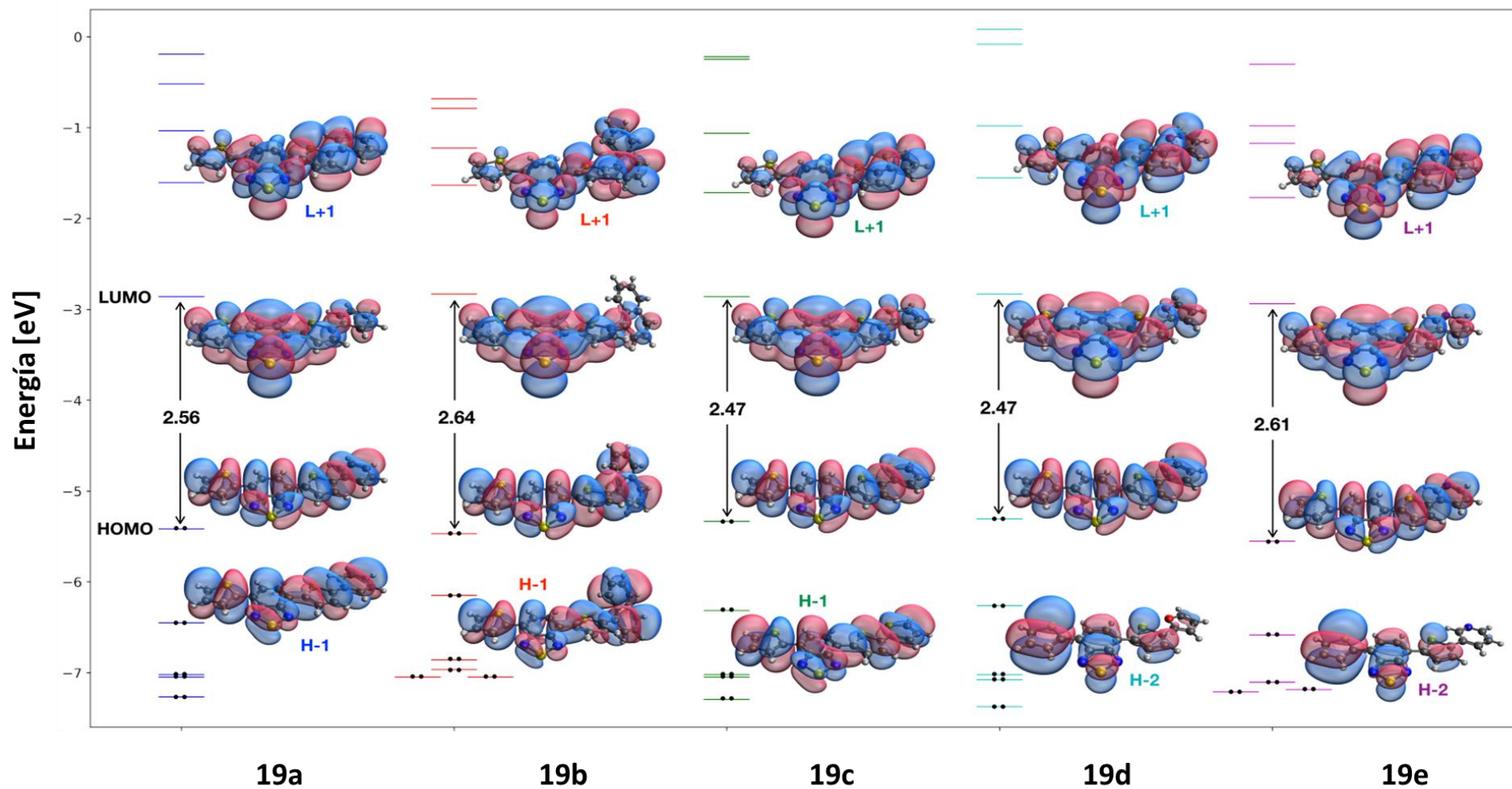


Figura 43: Representación de los orbitales moleculares HOMO⁻¹, HOMO, LUMO y LUMO⁺¹ para los nuevos compuestos sintetizado

todo el compuesto, con lo que se puede descartar que la primera transición que ocurre dentro del compuesto se deba a un fenómeno de transferencia de carga interna, el que se genera cuando existe una localización específica de estos orbitales en la molécula, está descrito para otras estructuras similares.^{22,48}

5.5 ANÁLISIS DE LOS EFECTOS ESTRUCTURALES EN LAS PROPIEDADES ESTUDIADAS

Con el objetivo de determinar el fenómeno responsable de provocar los desplazamientos batocrómicos observados para los compuestos en los diferentes disolventes, en la figura 44 se presenta la geometría calculada de menor energía para todos los compuestos y el momento dipolar interno que se genera para cada uno de los compuestos.

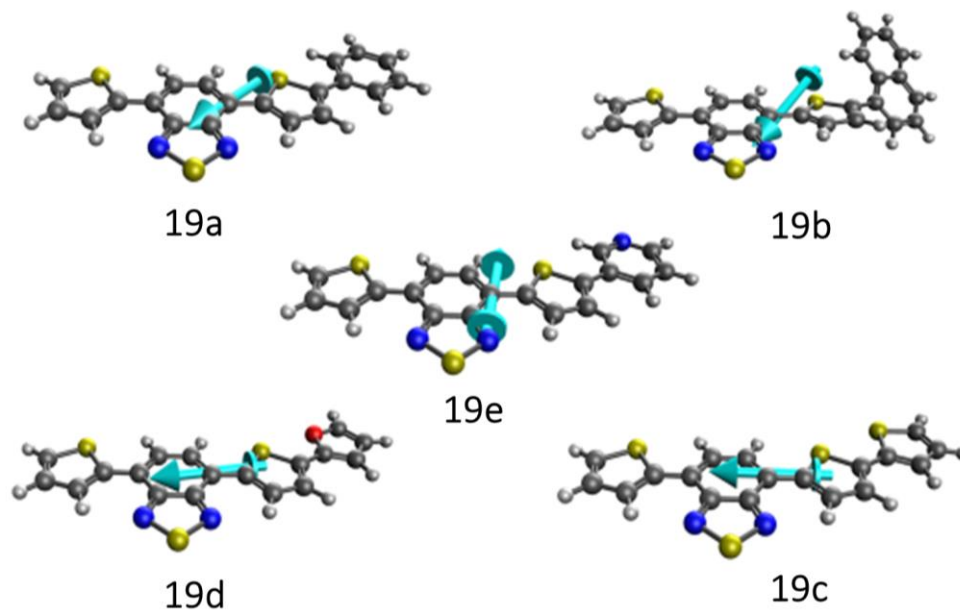


Figura 44: Esquemización de las geometrías de las moléculas sintetizadas de menor energía. Se observa que el ángulo diedro para todos los compuestos entre el tiofeno y el anillo sustituyente es de 0° , excepto para el compuesto **19b**, en el que se calculó que este valor sea de 54.2° . La flecha en azul representa el vector del momento dipolar asociado con cada uno de los compuestos.

Como se puede observar en la figura 44, las estructuras en las que el sustituyente contiene un heterociclo de 5 miembros, poseen un momento dipolar paralelo al plano de la nube π del sistema, lo que indica que existe una buena resonancia dentro del compuesto. Más aún, se puede notar que el vector que representa a esta propiedad en las estructuras cuyo sustituyente es un compuesto aromático hidrocarbonado, se encuentra dirigido hacia la parte de los nitrógenos del benzotiadiazol, lo que promueve que estos compuestos presenten una conjugación de los electrones en el sistema π menos efectiva que sus análogos previamente mencionados, lo que se ve traducido en un mayor valor de gap, al no permitir un traslape de orbitales tan efectivo como en el caso del compuesto **19e**.

Finalmente, para el compuesto **19e**, es posible notar que este vector se encuentra en dirección opuesta a los nitrógenos del benzotiadiazol, comportamiento contrario a los compuestos **19a** y **19b**, por lo que este cambio abrupto en el momento dipolar, se atribuye a la naturaleza del anillo de 3-piridilo, ya que éste sustrae densidad electrónica del sistema principal por efectos inductivos. Esta observación permite asumir que este compuesto será el que presente una mayor polaridad, como se confirma en c.c.f. al poseer un R_F más bajo que el resto de las nuevas estructuras en un sistema con la misma fuerza eluyente, lo que refleja que este compuesto es el que presenta una mayor interacción con los disolventes y menor interacción con moléculas de su mismo tipo.

Al observar la geometría calculada que presentan las nuevas sustancias puras sintetizadas, se observó que en la mayoría de ellas se presenta una planaridad dentro de todo el compuesto, sin embargo, la representación de **19b** muestra que el existe un ángulo diedro de 54.2° entre el sustituyente 1-naftilo y uno de los anillos de tiofeno de la estructura base. Esta importante desviación de la planaridad, tiene como consecuencia que el traslape de la nube π del anillo de naftaleno con el resto del compuesto no sea tan eficiente y en consecuencia no puede generar una conjugación efectiva a lo largo de todo el sistema, lo que se ve reflejado en una mayor energía de gap asociada con este anillo aromático con respecto al resto de las estructuras (figura 45).

Para corroborar esta hipótesis, se decidió realizar la cristalización de este compuesto y adquirir la espectroscopia de rayos X para determinar la geometría real de este compuesto en el estado sólido.

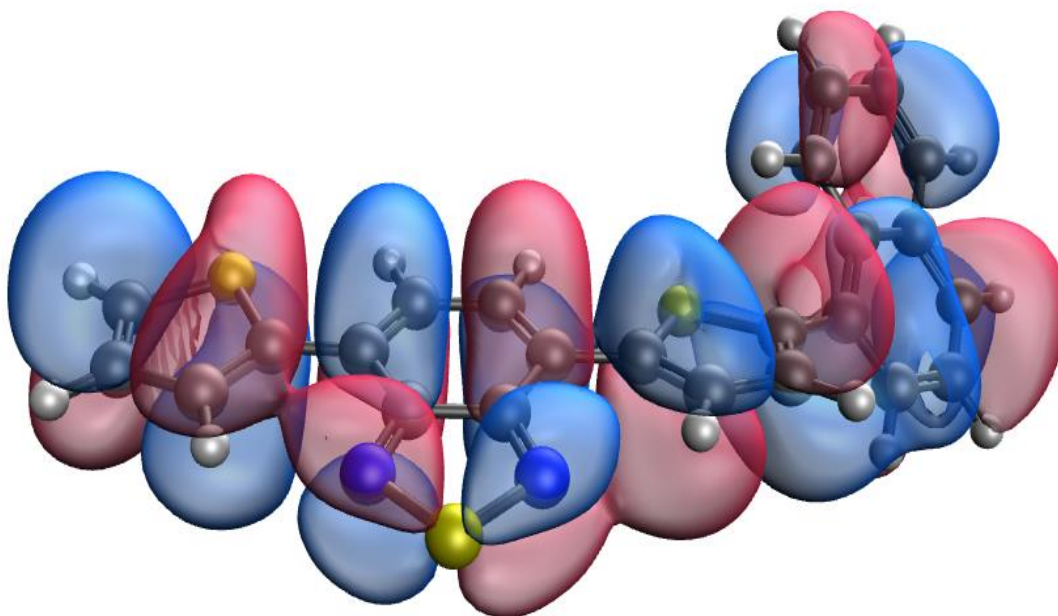


Figura 45: Representación de la geometría de menor energía para el compuesto **19b**. Se observa un ángulo diedro entre el grupo 1-naftilo y la molécula de 54.2° y un traslape poco efectivo de la nube π del naftilo con el resto del compuesto.

Los resultados cristalográficos se presentan en la tabla 9 y la representación de la estructura se presenta en la figura 46.

Al realizar este experimento, se encontró que el ángulo diedro que establece el grupo 1-naftilo y el resto de la estructura es de 47.8° , con lo que se corroboran los resultados del cálculo realizado (ángulo diedro de 54.2°). Además de esto, se encontró que la estructura cuenta con 2 partes planas y que dentro de las estructuras del cristal no hay apilamientos de tipo $\pi \cdots \pi$ o interacciones de tipo $C-H \cdots \pi$, observando únicamente un desorden de orientación, ya que el único accidente en la topología, se observa en el grupo 2-tienilo enlazado al C-7 $0.815(3)$ para la parte principal y $0.185(3)$ para la parte minoritaria. Se distingue que el único tipo de

interacción intermolecular que se encuentra presente dentro del cristal es de tipo Van der Waals (figura 47). Esta última observación permite proponer que esta desviación de la planaridad limita la capacidad de esta nueva estructura de generar interacciones de tipo supramolecular (como lo podrían ser apilamientos tipo π) al no mostrar distancias intermoleculares apropiadas en el empaquetamiento cristalino.

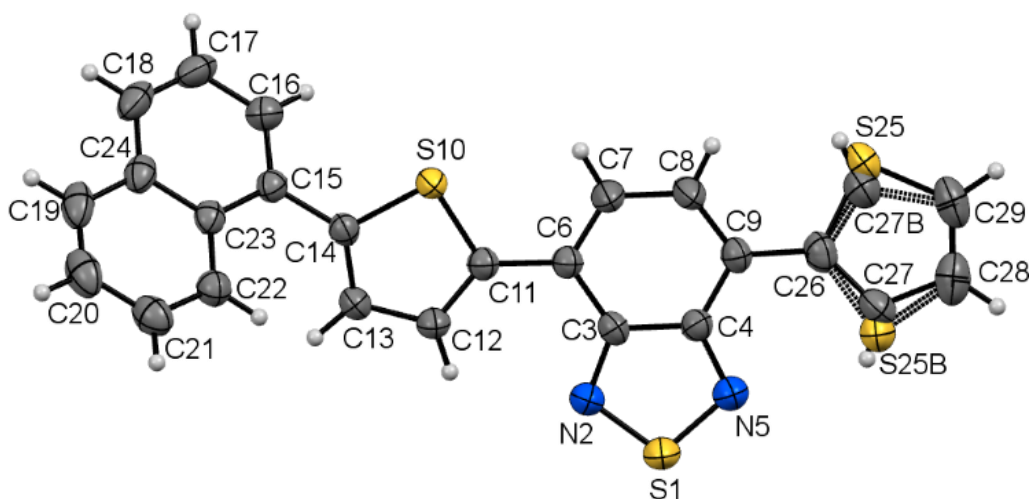


Figura 46: Representación de la estructura del compuesto **19b**, elipsoides térmicos con 50 % de probabilidad.

Con base en estas observaciones, es posible explicar que el comportamiento inesperado del compuesto **19b** sea una consecuencia de la geometría que adopta al tener un anillo aromático que ejerce un impedimento estérico fuerte. Por otro lado, al observar el resto de las moléculas (figura 44) se destaca que estas son planas, por lo que son capaces de generar un traslape efectivo de los orbitales π de cada uno de los sistemas que componen a los compuestos. Sin embargo, es importante hacer notar que las estructuras **19c** y **19d**, tienen anillos que pueden donar densidad electrónica al sistema. Más aún, el momento dipolar en dichas estructuras es paralelo al sistema π en toda la molécula, por lo que se propone una deslocalización más efectiva que tiene como resultado una disminución considerable en el valor observado de gap.

Tabla 9: Resultados cristalográficos obtenidos por difracción de rayos X de monocristal del compuesto 19b

Cristal	19b
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₁₄ N ₂ S ₃
Masa molar	426.55
Color, forma	Rojo, aguja
Dimensiones del cristal (mm)	0.071 x 0.138 x 0.402
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /n
Z	4
a (Å)	3.9516(4)
b (Å)	32.632(3)
c (Å)	14.6143(15)
α (°)	90
β (°)	91.643(3)
γ (°)	90
Intervalos de adquisición	-5 ≤ h ≤ 5, -46 ≤ k ≤ 45, -20 ≤ l ≤ 20
Temperatura (K)	298
Volumen (cm³)	1883.7(3)
D_{calc} (Mg m⁻³)	1.504
Radiación	Mo Kα (λ=0.71073 Å)
Coefficiente de absorción (μ) (mm⁻¹)	0.408
Corrección por absorción	Integración
F (000)	880.0
Intervalo θ para la recolección de datos (°)	2.33-29.97
Reflexiones observadas	37616
Reflexiones independientes	5530 (0.1229)
Datos/restricciones/parámetros	5530/110/281
Máximos desplazamientos/errores	0.00
Calidad en el ajuste F²	1.019
Índices finales de R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ =0.0510, wR ₂ =0.1039
Índices R (todos los datos)	R ₁ =0.1010, wR ₂ =0.1229
Parámetro de estructura absoluta	N/A
Coefficientes de extinción	N/A
Máxima diferencia entre picos y hueco (e Å⁻³)	0.345 y -0.304

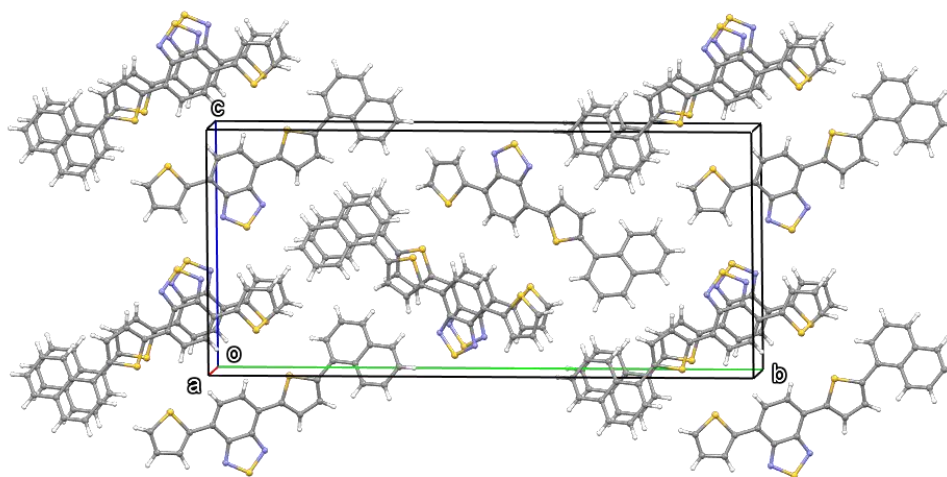


Figura 47: Empaquetamiento de la red cristalina para el compuesto **19b** visto a través del eje α .

Para entender este fenómeno, es importante destacar que solo los anillos heterocíclicos aromáticos de 5 miembros, presentan estas propiedades, por lo que se propone que los heteroátomos dentro del compuesto sean los responsables de este fenómeno al deslocalizar uno de los pares de electrones y generar una resonancia que permite que exista una contribución importante al híbrido de resonancia, en el que la carga negativa se situó en los átomos de nitrógeno del benzotiadiazol, lo que permite disminuir la energía del sistema y en consecuencia tener valores de gap más bajos. En la figura 48 se esquematiza una de las formas resonantes (**A1**) en las que se puede observar la distribución de la carga negativa en el átomo de nitrógeno del núcleo de benzotiadiazol para los compuestos **19c** y **19d**.

Esta misma propuesta permite entender que la introducción en el sistema de un anillo de 3 piridina produzca una disminución en el valor del gap (por efecto de la conjugación), pero que esta sea de menor magnitud que los análogos con furano y tiofeno, ya que, el par de electrones presente en el nitrógeno del anillo de piridina no está involucrado en la aromaticidad de dicho sistema y por lo tanto no se deslocaliza la carga a través de todo el compuesto como si ocurre con los análogos **19c** y **19d**. Además de esto, este anillo posee la característica de retirar densidad

electrónica dado el efecto inductivo que ejerce el átomo de nitrógeno, por lo que no permite que una deslocalización tan efectiva sobre el núcleo de benzotiadiazol, lo que se ve reflejado en su momento dipolar.

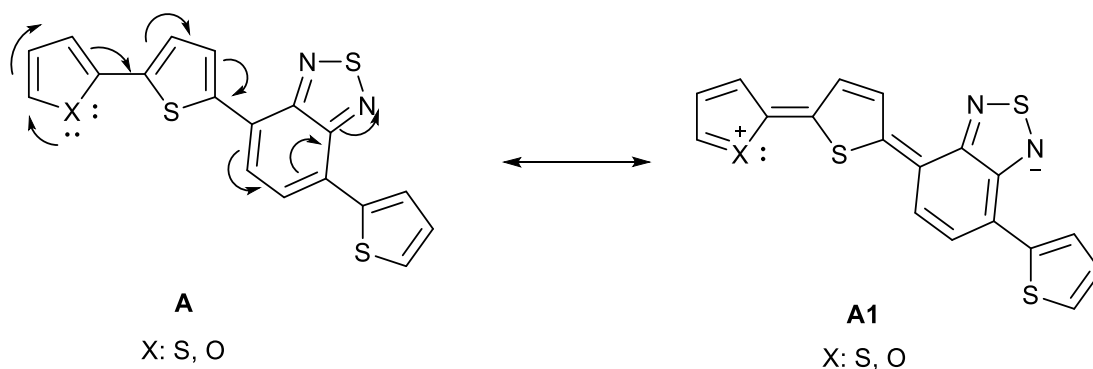


Figura 48: Representación de dos estructuras resonantes y que componen al híbrido de resonancia en las estructuras mostradas donde se aprecia el fenómeno de resonancia promovido por el heteroátomo de los grupos sustituyentes en el sistema.

Finalmente empleando los resultados experimentales se procedió a predecir, de entre las nuevas moléculas, a las que podrían funcionar como mejores candidatas de acuerdo con lo que se planteó en el modelo de Sharber. De acuerdo con lo que se muestra en la figura 4, es necesario conocer los valores de gap del donador, así como sus valores de energía HOMO y LUMO para poder estimar cuales serían los que presentan las mejores eficiencias. Al interpolar los datos que se obtuvieron por los métodos electroquímicos en este diagrama (figura 49), se puede observar que todas nuestras estructuras podrían alcanzar eficiencias entre el 3% – 4%, siendo la que presenta el mayor valor de eficiencia teórica la estructura **19d**. Esta última información se debe a que, pese a que tienen valores de gap aceptables para este tipo de materiales, sus valores de nivel LUMO no son lo suficientemente bajos como para lograr aumentar la eficiencia propuesta. Sin embargo, a partir de los experimentos realizados, es posible asumir que este valor puede disminuirse al aumentar el número de anillos que forman al sistema, por lo que se propone que la polimerización de los compuestos sintetizados llevaría a moléculas con una posibilidad de adquirir PCE mayores al 4 %. En particular las estructuras **19c** y **19d** pueden generar polímeros fácilmente a través de reacciones electroquímicas, por

lo que estas son las moléculas que consideramos tienen una mayor probabilidad de polimerizarse para formar materiales donadores con PCE mayores al 4 %.

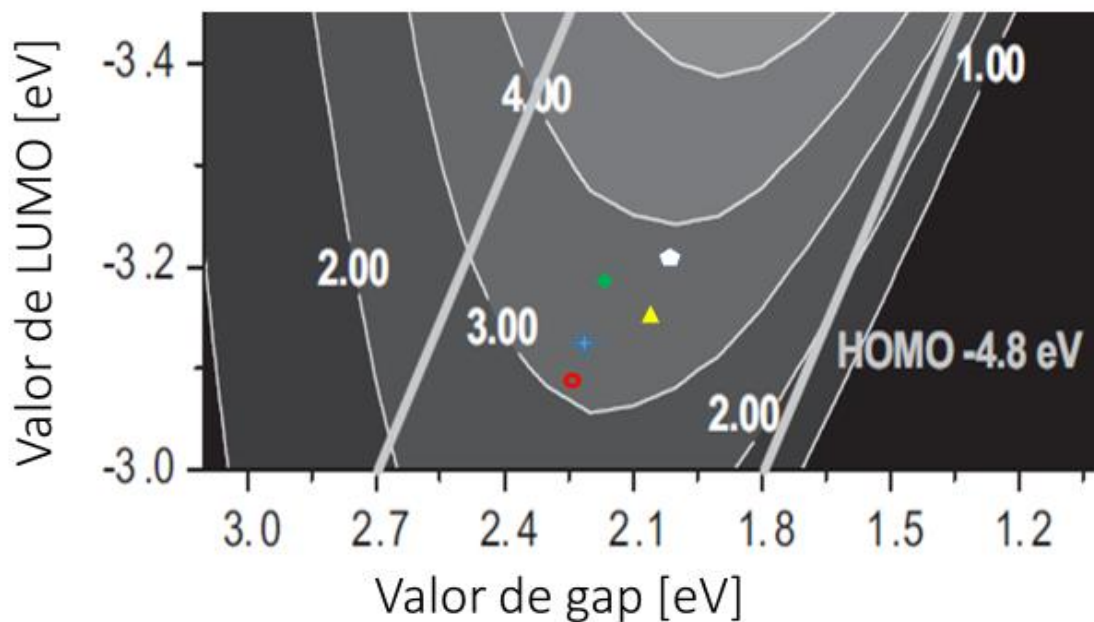


Figura 49: Se muestra la interpolación hecha en el diagrama de Sharber empleando los datos obtenidos a partir de la técnica de electroquímica para las nuevas estructuras. En la figura se representa con una estrella azul a la estructura **19a**, con un rombo verde a la estructura **19b**, con un triángulo amarillo a la estructura **19c**, con un pentágono blanco a la estructura **19d** y con un círculo rojo a la estructura **19e**.

Después de realizar este análisis, se cubre el tercer objetivo: Establecer una correlación entre las principales propiedades medidas y los fenómenos estructurales y electrónicos provistos por cada una de las nuevas estructuras, con el objetivo de determinar a los mejores candidatos para ser empleados como material donador en una CSO.

CAPÍTULO VI “CONCLUSIONES”

Se desarrolló la síntesis de 5 nuevas estructuras derivadas de la molécula base **15**, tomando como guía el modelo de energía limpia de Harvard, las que cumplen con la condición de ser materiales policíclicos aromáticos no simétricos y que responden al modelo D-A-D.

Con respecto a la síntesis realizada, se encontró un conjunto de condiciones novedosas para realizar la síntesis de Suzuki-Miyaura. Dichas condiciones cumplen con tener rendimientos excelentes y tiempos cortos de reacción. Como resultado de aplicar estas condiciones en la metodología de síntesis descrita, se lograron obtener cinco nuevas sustancias puras policíclicas, aromáticas, no simétricas, que presentaron una arquitectura R-D-A-D.

Una vez realizada la síntesis de los nuevos compuestos, se evaluaron las propiedades ópticas empleando 3 disolventes diferentes. A partir de los datos de $\epsilon_{\lambda_{max}}$ obtenidos para los diferentes compuestos, se considera que pueden absorber fotones de la luz solar en cantidad suficiente para plantear su uso como donadores para la construcción de materiales empleados en CSO. Se observó que este valor es dependiente de los disolventes y que el valor de λ_{max} de absorción de los compuestos presentaba desplazamientos batocrómicos al incrementar la polaridad, lo cual está relacionado con el momento dipolar que exhiben cada uno de los nuevos compuestos y no con un fenómeno de transferencia interna de carga como ha sido descrito para otras estructuras similares.

Por otro lado, se obtuvieron los valores de gap para los nuevos compuestos en los que se encontró un resultado excepcional para el compuesto **19b**. Con la ayuda de la estructura de rayos X y los cálculos teóricos realizados se pudo atribuir esta anomalía en la conducta a la geometría del compuesto, la cual presenta un ángulo diedro entre el sustituyente y la estructura base de 47.8° en el estado sólido mientras que los cálculos predijeron un ángulo de 54.2° .

Se encontró que los pares de electrones libres que permiten una deslocalización de carga hacia el benzotiadiazol presente en las estructuras, permiten que se obtengan menores valores de gap (estructuras **19c** y **19d**), siendo ésta una característica electrónica importante para modificar esta propiedad.

Se estableció que las variaciones en los niveles HOMO de los compuestos se debe mayoritariamente a la naturaleza de los anillos aromáticos que se introducen para extender la conjugación, siendo los anillos con capacidad donadora los que elevan más el valor energético de esta propiedad y los anillos aromáticos hidrocarbonados los que elevan menos esta propiedad (-5.22 eV para **19d** mientras que para **19b** es de -5.45). Asimismo, se estableció que el nivel LUMO se ve principalmente modulado por la extensión en la longitud del sistema de estudio. Por lo que este conocimiento en la modulación de los valores de HOMO y LUMO permitirá diseñar mejores compuestos en el futuro en función de las necesidades electrónicas requeridas para los materiales semiconductores orgánicos.

Finalmente, a partir de la determinación de estas propiedades y empleando el modelo desarrollado por Sharber, fue posible predecir que la eficiencia de un dispositivo compuesto por alguno de estos materiales donadores y el PCBM como parte aceptora, presentarían valores entre el 3 % y el 4 % (figura 49).

CAPÍTULO VII “Bibliografía”

- 1 Shaftel H., 2020, *The causes of the climate change*. Recuperado de: <https://climate.nasa.gov/causes/>. Consultado por última vez 15-05-2020.
- 2 Ritchie H., Roser, M., 2020, *Renewable Energy*. Recuperado de <https://ourworldindata.org/renewable-energy>. Consultado por última vez 15-05-2020.
- 3 Awasthi A., Shukla A-K., Manohav M., Dundariya C., Shukla K.N., Porwal P., Richhariya G., “*Review on sun tracking technology in solar PV system*”, Energy reports, **2020**, 6, 392.
- 4 Yoshikawa K., Kawasaki H., Yoshida W., Irie T., Konishi K., Nakano K., Uto T., Adachi D., Kanematsu M., Uzu H., Yamamoto K., “*Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%*”, Nature Energy, **2017**, 2, 17032.
- 5 Vary M., Perny M., Kusko M., Firicky E., “*Organic Semiconductor for solar cells-an overview*”, Electroenergetika, **2011**, 4, 14.
- 6 Burke D., Lipomi D., “*Green chemistry for organic solar cells*”, Energy & Enviromental Science, **2013**, 6, 2053.
- 7 Meng L., Zhang Y., Wan X., Li C., Zhang X., Wang Y., Ke X., Xiao Z., Ding L., Xia R., Yip H-L., Cao Y., Chen Y., “*Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency*”, Science, **2018**, 361, 1094.
- 8 Hachmann J., Olivares-Amaya R., Jinich A., Appleton A., Blood-Forsythe M., Seress L., Román-Salgado C., Trepte K., Atahan-Evrenk S., Er S., Shrestha S., Mondal R., Sokolov A., Bao Z., Aspuru-Guzik A., “*Lead candidates for high-performance organic photovoltaics from high-throughput quantum chemistry – the Harvard Clean Energy Project*”, Energy & Enviromental Science, **2014**, 7, 698.
- 9 Clarke T., Durrant J., “*Charge Photogeneration in Organic Solar Cells*”, Chemical Reviews, **2010**, 110, 6736.

- 10 Choy W. (2013) "*Organic Solar Cells. Materials and Device Physics*", Springer.
- 11 Shrotriya V., Li G., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y., "*Accurate measurement and characterization of organic solar cells*", Advanced Functional Materials, **2006**, 15, 2016.
- 12 Tang C., "*Two layer photovoltaic cells*", Appl Phys Lett, **1986**, 48, 183.
- 13 Yu G., Yao J., Hummelen J., Wudi F., Heeger A., "*Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*", Science, **1995**, 270, 1789.
- 14 Sariciftci N., Smilowitz L., Heeger A., Wudl F., "*Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to a Buckminsterfullerene*", Science, **1992**, 258, 1474.
- 15 Brabec C., Zerza G., Sariciftci N., Cerullo G., DeSilvestri S., Luzatti S., Hummelen J., "*Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction in real time*", Chemical Physics Letters, **2001**, 340, 232.
- 16 Schilinsky P., Waldauf C., Brabec C., "*Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors*", Applied Physics Letters, **2002**, 81, 3885.
- 17 Scharber M., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A., Brabec C., "*Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10% Energy-Conversion Efficiency*", Advanced Materials, **2006**, 18, 789.
- 18 Figura recuperada de Sigma-Aldrich, 2020. Recuperado de: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/684449?lang=es®ion=MX>
- Consultado por última vez el 02-08-2020
- 18 Hachmann J., Olivares-Amaya R., Jinich A., Appleton A., Blood-Forsythe M., Seress L., Román-Salgado C., Trepte K., Atahan-Evrenk S., Er S., Shrestha S.,

Mondal R., Sokolov A., Bao Z., Aspuru-Guzik A., “Lead candidates for high-performance organic photovoltaics from high-throughput quantum chemistry – the Harvard Clean Energy Project”, Energy & Environmental Science, **2014**, 7, 698.

19 Misra M., Adrienko D., Baumeier D., Faulon J-P., Lieliefeld A., “Toward Quantitative Structure-Property Relationships for Charge Transfer Rates of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon”, Journal of Chemical Theory Computation, **2011**, 7, 2549.

20 Wang E., Hou L., Wang Z., Hellstöm S. Zhang F., Inganäs O., Andersson M., “An Easily Synthesized Blue Polymer for High-Performance Polymer Solar Cells”, Advanced Materials, **2010**, 22, 5240.

21 Zhang M., Guo X., Wang X., Wang H., Li Y., “Synthesis and Photovoltaic Properties of D-A Copolymers Based on Alkyl-Substituted Indacenodithiophene Donor Unit”, Chemistry of Materials, **2011**, 23, 4264.

22 Carlson E., Riel A., Dahl B., “Donor-acceptor biaryl lactones: pH induced molecular switches with intramolecular charge transfer modulation”, Tetrahedron Letters, **2012**, 53, 6245.

23 Marsouk S., Heinrich B., Lévêque P., Leclerc N., Khiari J., Méry S., “Phtalocyanine-based dumbbell-shaped molecule: Synthesis, structure and charge transport studies”, Dyes and Pigments, **2018**, 154, 282

24 IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. 2da edición (libro dorado). Compilado por A. D McNaught y A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).

25 Flores-Leonar, M.; Moreno-Esparza, R.; Ugalde-Saldívar, V.; Amador-Bedolla, C.; “Further insights in DFT calculations of redox potential for iron complexes: The ferrocenium/ferrocene system”, Computational and Theoretical Chemistry **2017**, 1099, 167.

26 Lopez-Mayorga B., Sandoval-Chavez C., Carreón-Castro P., Ugalde-Saldívar V., Cortés-Guzmán F., Lopez-Cortes J., Ortega-Alfaro M., “Ferrocene amphiphilic

D- π -A dyes: Synthesis, redox behavior and determination of band gaps", New Journal Chemistry, **2018**, 42, 6101.

27 Chaurasia S., HSU C., Chou H-H., Lin J., "Synthesis, optical and electrochemical properties of pyridal[2,1,3]thiadiazole based organic dyes for dye sensitized solar cells", Organic Electronics, **2014**, 15, 378.

28 Melucci M., Favaretto L., Zanelli A., Cavallini M., Bongini A., Maccagnani P., Ostoja P., Derue G., Lazzaroni R., Barbarella G., "Thiophene-Benzothiadiazole Co-Oligomers: Synthesis, Optoelectronic Properties, Electrical Characterization and Thin-Film Patterning", Advanced Functional Materials, **2010**, 20, 445.

29 Sun X., Xu X., Qiu W., Yu G., Zhang H., Gao X., Chen S., Song Y., Liu Y., "A non-planar pentaphenylbenzene functionalized benzo[2,1,3]thiadiazole derivative as a novel red molecular emitter for non-doped organic light-emitting diodes", Journal of Materials Chemistry, **2008**, 18, 2709.

30 Maluenda I., Navarro O., "Recent Developments in the Suzuki-Miyaura reaction: 2010-2014", Molecules, **2015**, 20, 7528.

28 Liu L., Dong Y., Pang B., Ma J., "[Bmim]PF₆-promoted Ligandless Suzuki-Miyaura Coupling Reaction of Potassium Aryltrifluoroborates in Water", Journal of Organic Chemistry, **2014**, 79, 7193.

29 Onk I., Hizalan G., Cevher S., Hacıoglu S., Toppare L., Cirpan A., "Multipurpose selenophene containing conjugated polymers for optoelectronic applications", Journal of Macromolecular Science, Part A, **2017**, 54, 133.

30 Garnier F., Yassar A., Hajlaoui R., Horowitz G., Deloffre F., Servet B., Ries S., Alnot P., "Molecular Engineering of Organic Semiconductors: Design of Self-Assembly Properties in Conjugated Thiophene Oligomers", Journal of the American Chemical Society, **1993**, 115, 8716.

31 Cansu-Ergun E., Akbayrak M., Akdag A., Önal A-M., "Effect of Thiophene Units on the Properties of Donor Acceptor Type Monomers and Polymers Bearing

Thiophene-Benzothiadiazole-Scaffolds”, Journal of Electrochemical Society, **2016**, 163, G153.

32 Karakus M., Balan A., Baran D., Toppare L., Cirpan A., “*Electrochemical and optical properties of solution processable benzotriazole and benzothiadiazole containing copolymers*”, Synthetic Metals, **2012**, 16, 279.

33 Jeon Y., Kim T., Kim J.-J., Hong J.-I., “*Vacuum-depositable thiophene-and benzothiadiazole-based donor materials for organic solar cells*”, New Journal Chemistry, **2015**, 39, 9591.

34 Farré Y., Raissi M, Fihey A., Pellegrin Y., Blart E., Jacquemin D., Odobel F., “*Synthesis and properties of new benzothiadiazole-based push-pull dyes for p-type dye sensitized solar cells*”, Dyes and Pigments, **2018**, 148, 154.

35 Pilgram K, Zupan M, Skiles R, “*Bromination of 2,1,3-benzothiadiazoles*” Journal of Heterocyclic Chemistry, **1970**, 7, 629.

36 Collins G., Burrell A., Scott S., Officer D., “*Toward Functionalized Conducting Polymers: Synthesis and Characterization of Novel β -(Styryl)terthiophenes*”, Journal of Organic Chemistry, **2003**, 68, 8974.

37 Yuan M., Chen L., Wang J., Chen S., Wang K., Xue Y., Yao G., Luo Z., Zhang Y., “*Transition-Metal-Free Synthesis of Phenanthridinones from Biaryl-2-oxamic Acid under Radical Conditions*”, Organic Letters, **2015**, 17, 346.

38 Punidha S., Sinha J., Kumar A., Ravikanth M., “*First Triazole-Bridged Unsymmetrical Porphyrin Dyad via Click Chemistry*”, Journal of Organic Chemistry, **2007**, 73, 323.

39 Brandsma L., Verkruijsse H., “*An alternative Synthesis of Thieno[3,4-b]Thiophene*”, Synthetic Communications, **1990**, 20, 2275.

40 Trasatti S., “*The absolute electrode potential: an explanatory note*”, Pure & Applied Chemistry, **1986**, 58, 955.

41 Bruker. SAINT (V8.38A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2018).

- 42 Sheldrick, G. M. SADABS, Version 2016/2. University of Göttingen, Germany, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA (2018).
- 43 Sheldrick G., "A short history of SHELX", Acta Crystallographica, **2008**, A64, 112.
- 44 Araki K., Endo H., Masuda G., Ogawa G., "Bridging Nanogap Electrodes by In Situ Electropolymerization of a Bis(terthiophenylphenantroline)ruthenium Complex", Chemical European Journal, **2004**, 10, 3331.
- 45 Patra A., Wijsboom Y., Leitus G., Bendikov M., "Tuning the Band Gap of Low-Band-Gap Polyselenophenes and Polythiophenes: The effect of the heteroatom", Chemistry of Materials, **2011**, 23, 896.
- 46 Li P., Tong H., Ding J., Xie J., Wang L., "Small molecules based on 2,7-carbazole for efficient solution-processed organic solar cells", Journal of Materials Chemistry A, **2013**, 1, 8805.
- 47 Takacs C., Sun Y., Welch G., Perez L., Liu X., Wen W., Bazan G., Heeger A., "Solar Cell Efficiency, Self-Assembly, and Dipole-Dipole Interactions of Isomorphous Narrow-Band-Gap Molecules", Journal of American Chemical Society, **2012**, 134, 16597.
- 48 Heiskanen J., Vivo P., Saari N., Hukka T., Kastinen T., Kaunisto K., Lemmetyinen H., Hormi O., "Synthesis of Benzothiadiazole Derivatives by Applying C-C Cross-Couplings", Journal of Organic Chemistry, **2016**, 81, 1535.
- 49 Chen L., Ren P., Carrow P., "Tri(1-adamantyl)phosphine: Expanding the Boundary of Electron-Releasing Character Available to Organophosphorus Compounds", Journal of American Chemical Society, **2016**, 138, 6392.
- 50 Mattiello S., Rooney M., Sanzone A., Brazzo P., Sassi M., Beverina L., "Suzuki-Miyaura Micellar Cross-Coupling in Water, at Room Temperature, and under Aerobic Atmosphere", Organic Letters, **2017**, 19, 654.
- 51 Kato S., Matsumoto T., Ishi-I T., Thiemann T., Shigeiwa M., Gorohmaru H., Maeda S., Yamashita Y., Makata S., "Strongly red-fluorescent novel donor- π -bridge-

acceptor- π -bridge-donor (D- π -A- π -D) type 2,1,3-benzothiadiazoles with enhanced two-photon absorption cross-sections”, Chemical Communications, **2004**, 20, 2342.

52 Patel H., Bhanvadia V., Mande H., Zade S., Patel A., “*Benzochalcogendiazole-based conjugated molecules: investigating the effects of substituents and heteroatom juggling*”, Organic & Biomolecular Chemistry, **2019**, 43, 9467.

53 Kim J., Choi H., Lee J., Kang M-S., Song K., Kang S., Ko J., “*A polymer gel electrolyte to achieve $\geq 6\%$ power conversion efficiency with a novel organic dye incorporating a low-band-gap chromophore*”, Journal of Materials Chemistry, **2008**, 18, 5223.

54 Li Y., Scudiero L., Ren T., Dong W-J., “*Synthesis and characterizations of benzothiadiazole-based fluorophores as potential wavelength shifting materials*” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2012**, 231, 51.

55 Paramasivam M., Gupta A., Raynor A., Bhosale S., Bhanuprakash K., Rao V., “*Small band gap D- π -A- π -D benzothiadiazole derivatives with low-lying HOMO levels as potential donors for applications in organic photovoltaics: a combined experimental and theoretical investigation*”, RSC Advances, **2014**, 4, 35318.

56 Shao Y., Gan Z., Head-Gordon M., et. al., “*Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package*”, Molecular Physics, **2015**, 184.

57 Lopez S., Sanchez-Lengeling B., Soares J., Aspuru-Guzik A., “*Design Principles and Top Non-Fullerene Acceptor Candidates for Organic Photovoltaics*”, Joule, **2017**, 1, 857.

CAPÍTULO VIII “Anexos”

8.1 Espectroscopia de absorción molecular

En la presente sección se exhiben los espectros de UV-Vis adquiridos para los nuevos compuestos (**19a-19e**) en los tres disolventes seleccionados. Asimismo, se presentan las curvas de calibración en los máximos locales relacionados con la absorción de la radiación electromagnética en la región del visible para obtener, a partir del valor de la pendiente, el coeficiente de extinción molar. El método escogido fue la regresión lineal tipo I y se solicitó un mínimo de 5 puntos para garantizar un 95 % de confiabilidad y un coeficiente de determinación >0.99 para garantizar un buen ajuste a la Ley de Lambert-Beer.

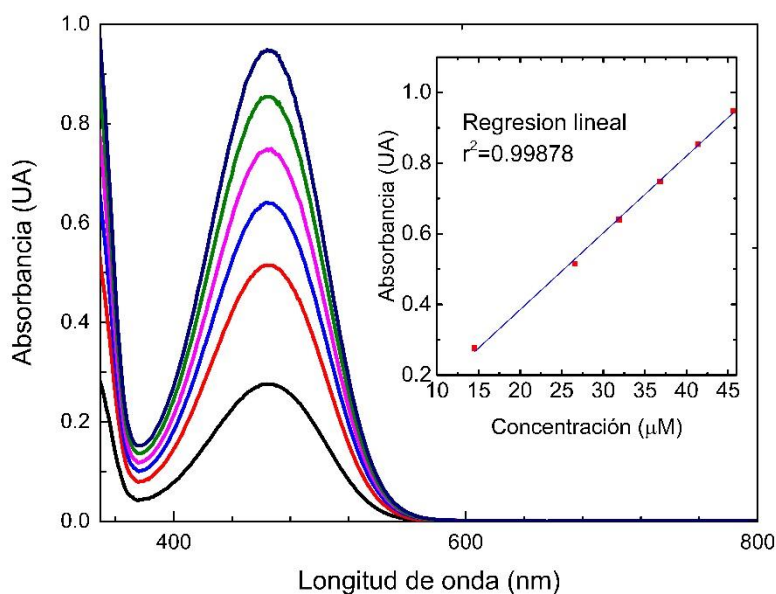


Figura 50: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19a** en acetona. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (460 nm).

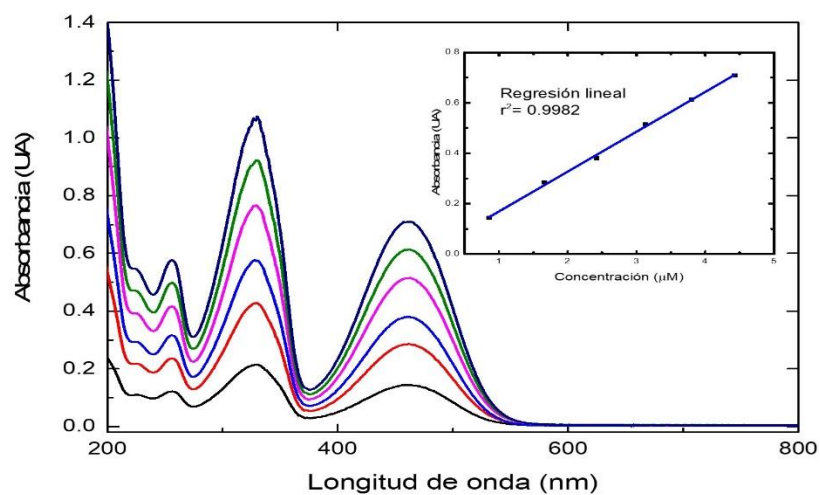


Figura 51: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19a** en acetonitrilo. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (464 nm).

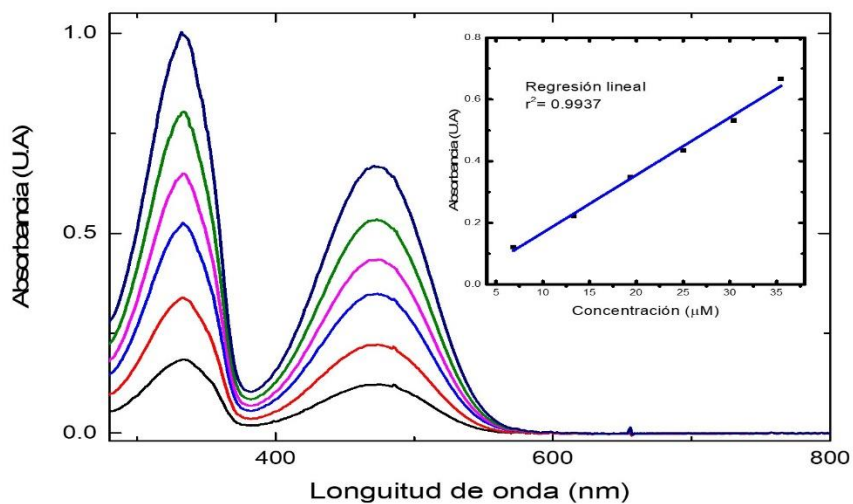


Figura 52: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19a** en DMA. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (474 nm).

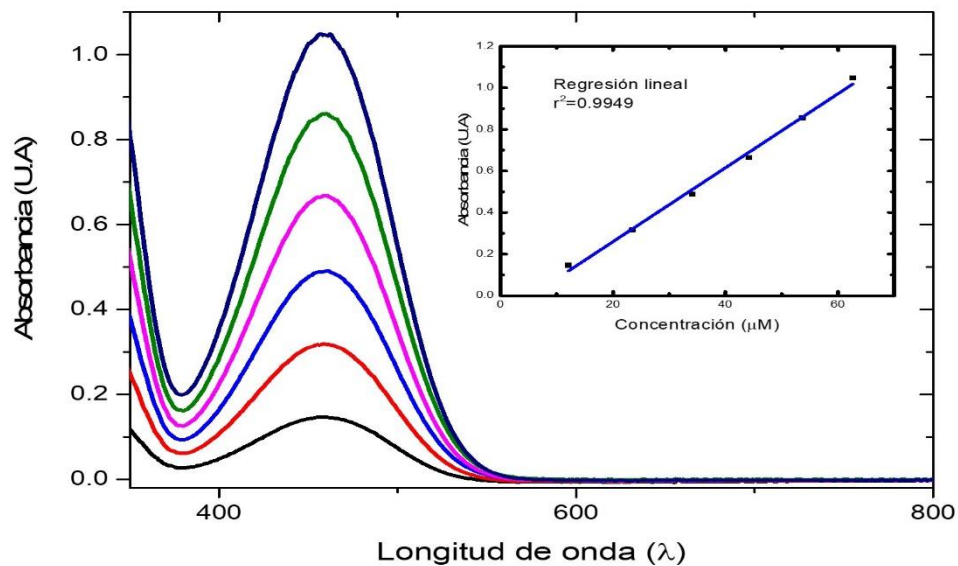


Figura 53: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19b** en acetona. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (455 nm).

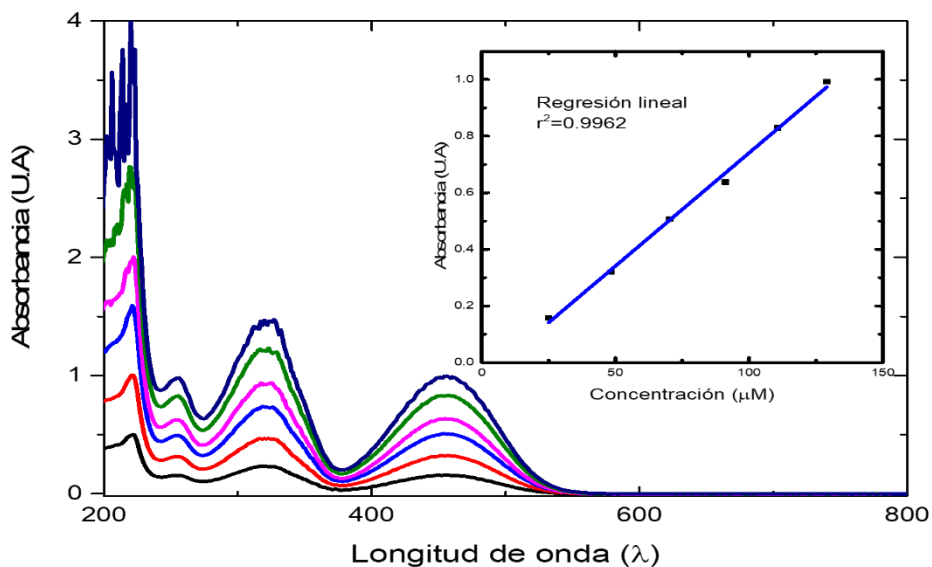


Figura 54: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19b** en acetonitrilo. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (456 nm).

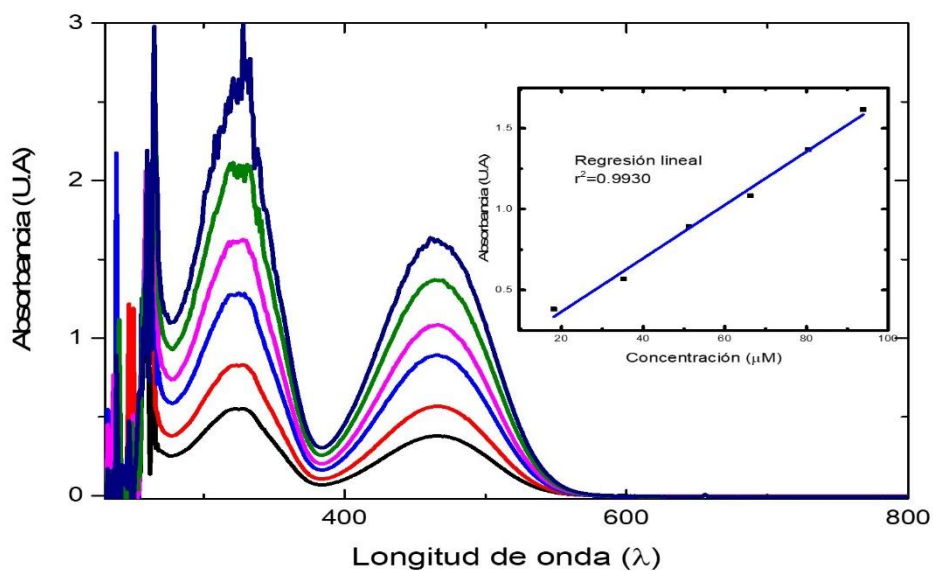


Figura 55: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19b** en DMA. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (465 nm).

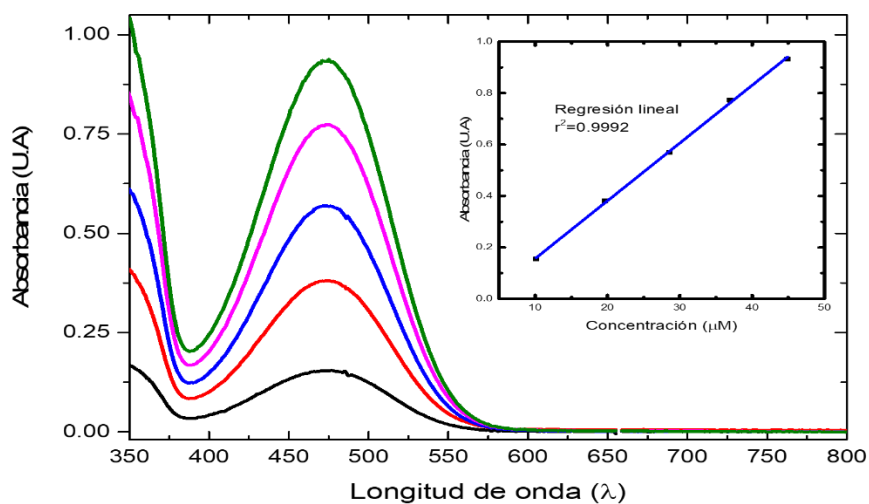


Figura 56: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19c** en acetona. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (472 nm).

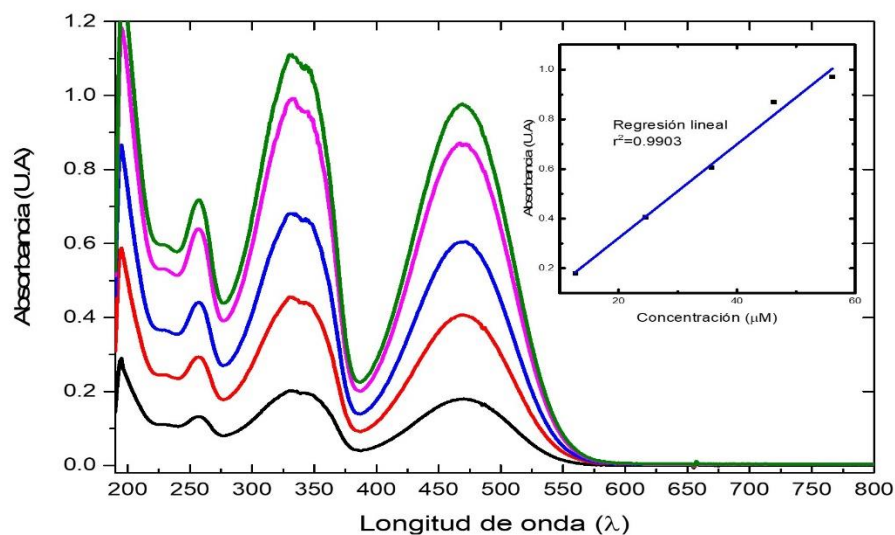


Figura 57: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19c** en acetonitrilo. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (476 nm).

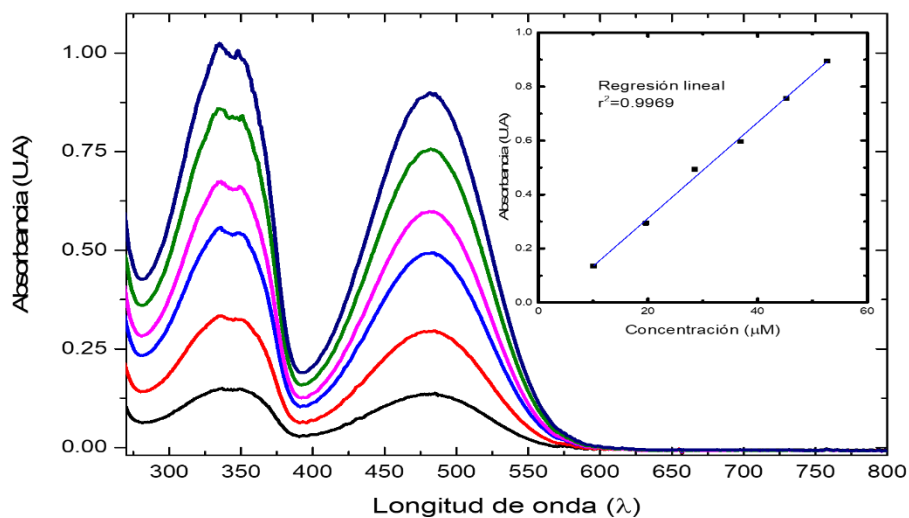


Figura 58: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19c** en DMA. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (483 nm).

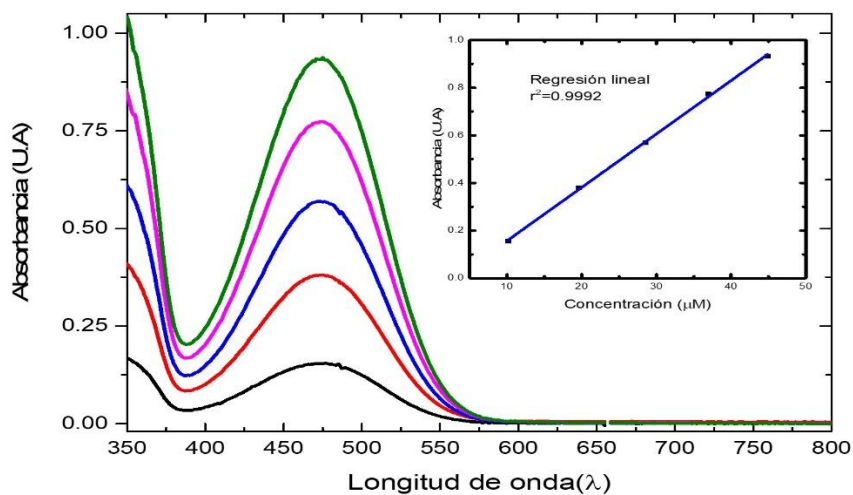


Figura 59: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19d** en acetona. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (463 nm).

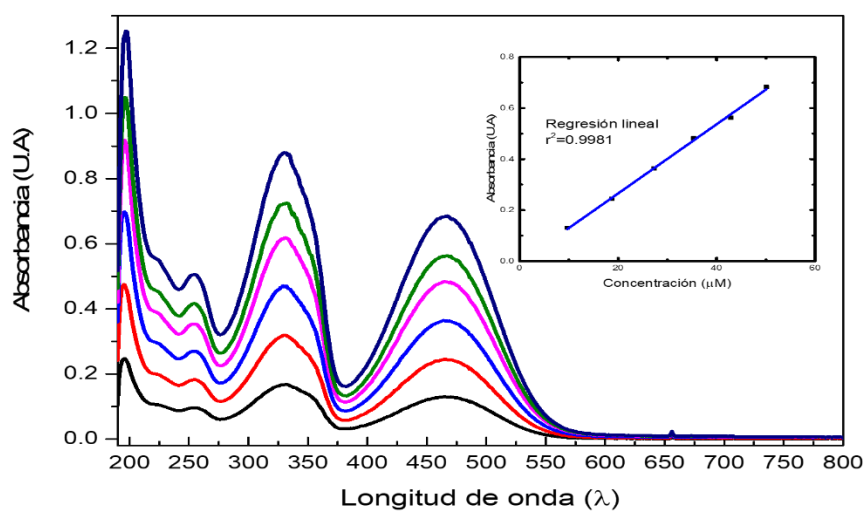


Figura 60: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19d** en acetonitrilo. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (472 nm).

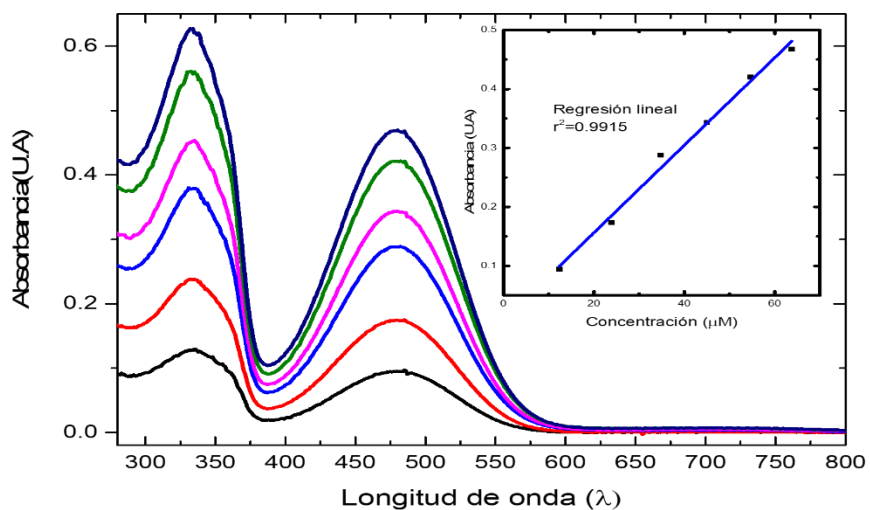


Figura 61: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19d** en DMA. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (481 nm).

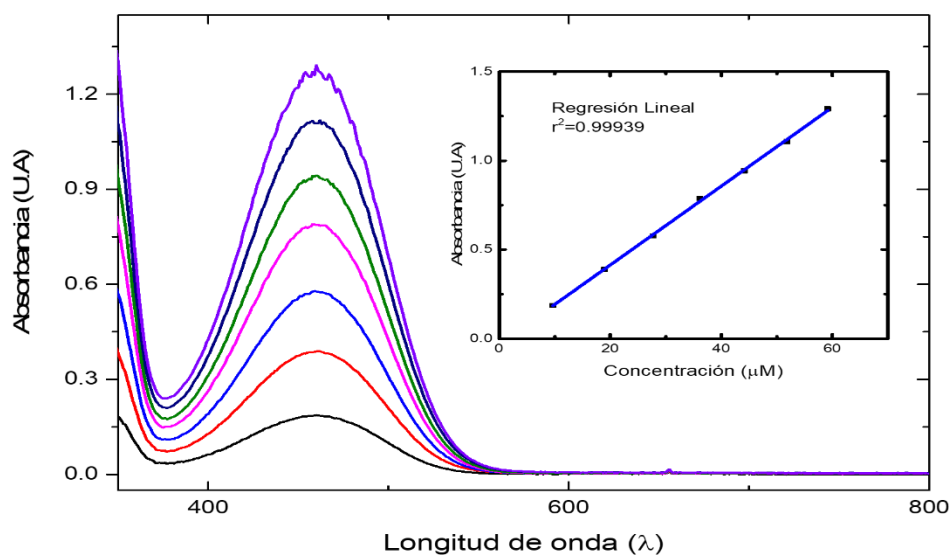


Figura 62: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19e** en acetona. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (460 nm).

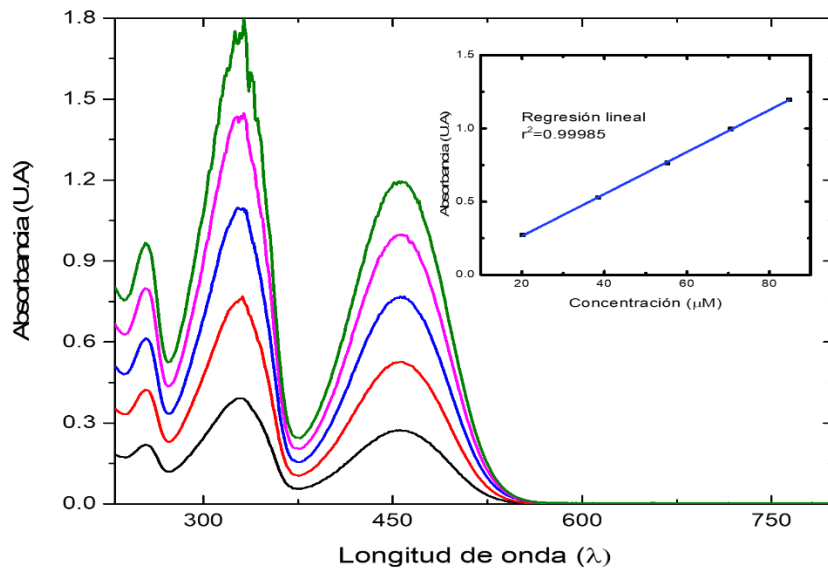


Figura 63: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19e** en acetonitrilo. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (457 nm).

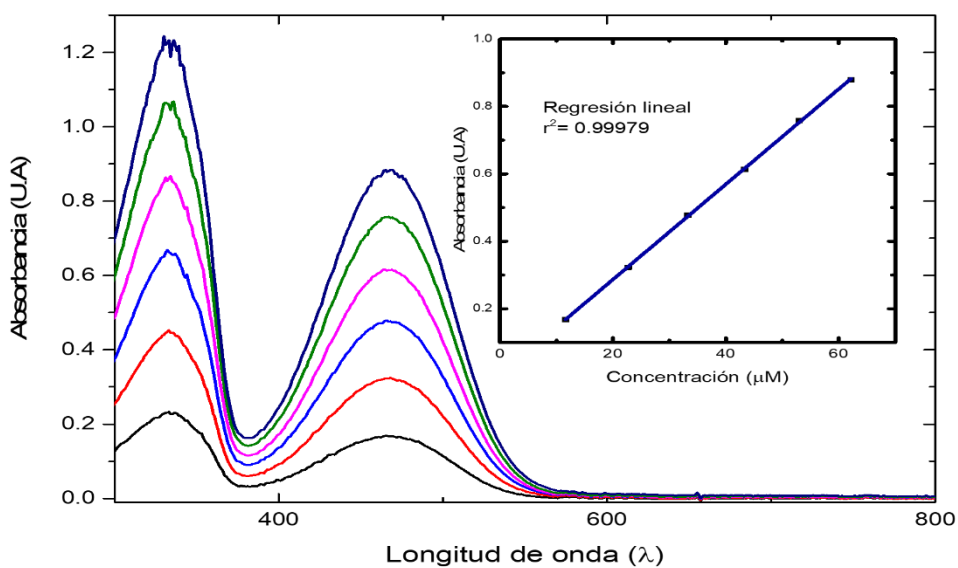


Figura 64: Espectro de absorción molecular empleado para determinar el valor de gap para el compuesto **19e** en DMA. Con el objetivo de determinar el coeficiente de extinción molar se trazó la curva de calibración en el máximo local de absorbancia (466 nm).

8.2 Voltamperometría cíclica

En la presente sección se exhiben los voltamperogramas obtenidos en los 3 diferentes disolventes seleccionados para las sustancias sintetizadas. Todos los experimentos se realizaron por triplicado, en la figura 53 y 54 se muestra un ejemplo para el compuesto **19a** de cómo se adquirieron los voltamperogramas. Para las figuras 55-68 se presenta solo un voltamperograma, tanto en sentido catódico como anódico para la estructura señalada en el disolvente indicado. Todos los voltamperogramas se presentan corregidos frente a la referencia interna, ferricinio/ferroceno.

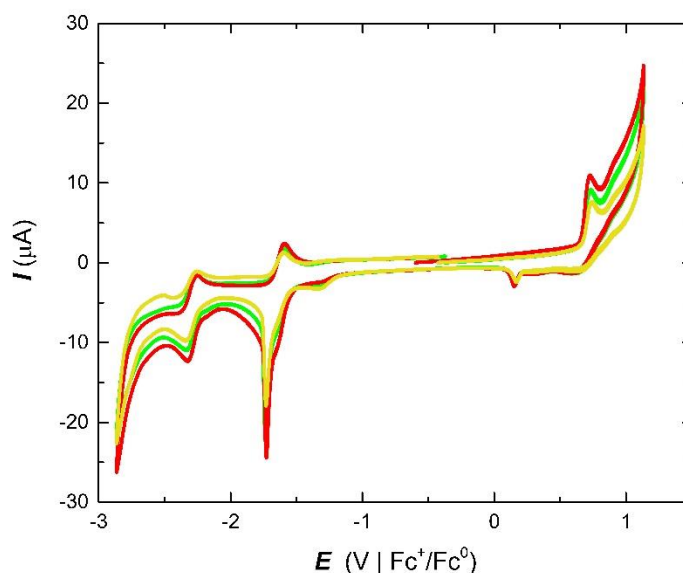


Figura 65: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de oxidación del compuesto **19a** en una concentración de 10^{-4} empleando acetona y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron en dirección positiva con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y el valor de energía asociado con el nivel HOMO. Los valores de energía fueron referenciados con el potencial absoluto de la referencia interna.

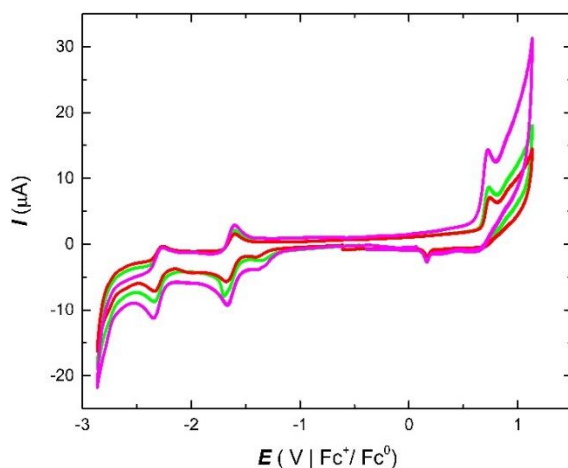


Figura 66: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción del compuesto **19a** en una concentración de 10^{-4} empleando acetona y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron en dirección negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{red}}$ y el valor de energía asociado con el nivel LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

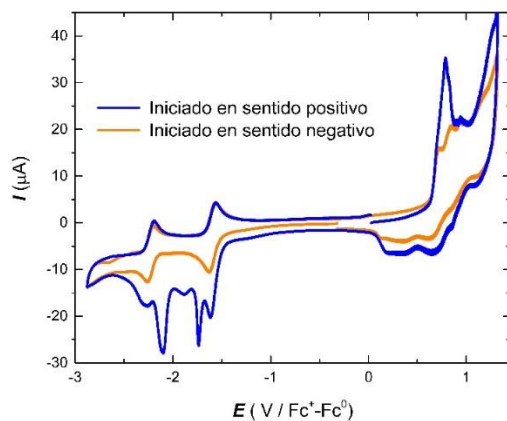


Figura 67: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19a** en una concentración de 10^{-4} empleando acetonitrilo y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

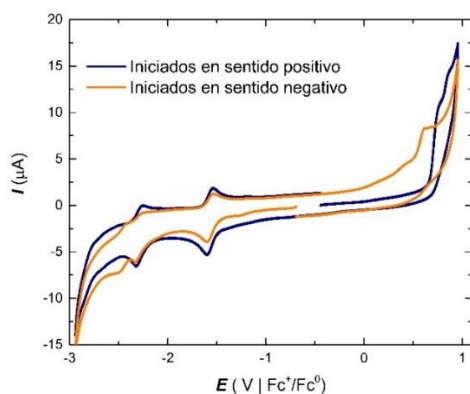


Figura 68: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19a** en una concentración de 10^{-4} empleando DMA y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

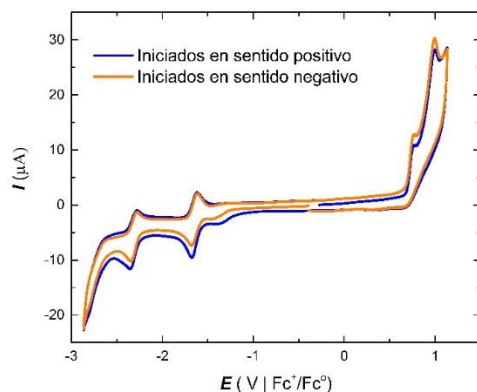


Figura 69: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19b** en una concentración de 10^{-4} empleando acetona y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

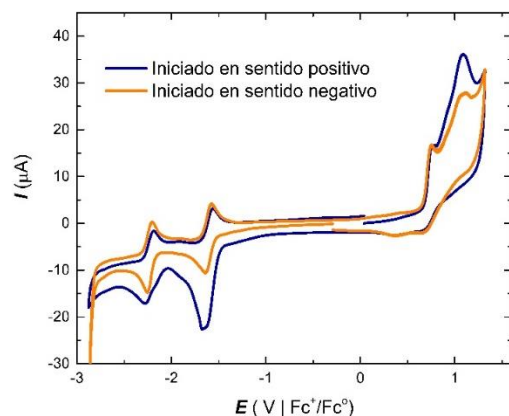


Figura 70: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19b** en una concentración de 10^{-4} empleando acetonitrilo y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

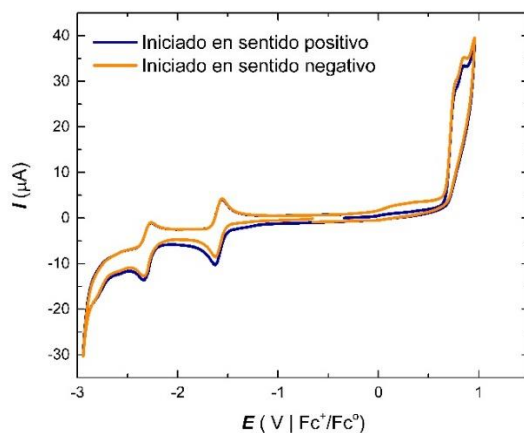


Figura 71: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19b** en una concentración de 10^{-4} empleando DMA y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

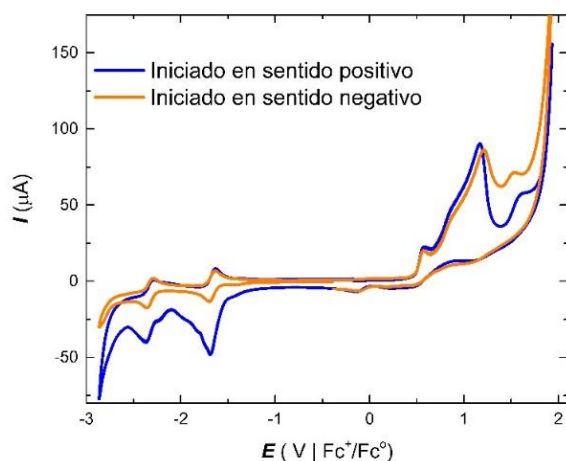


Figura 72: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19c** en una concentración de 10^{-4} empleando acetona y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

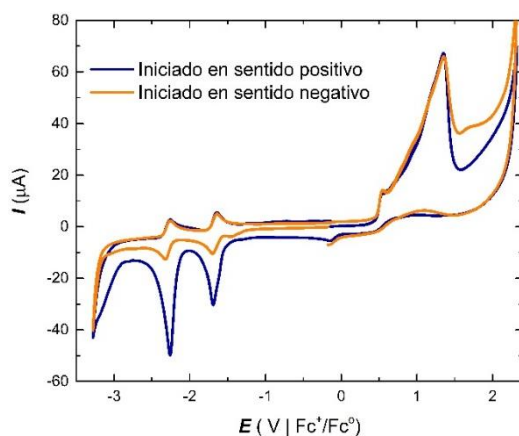


Figura 73: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19c** en una concentración de 10^{-4} empleando acetonitrilo y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

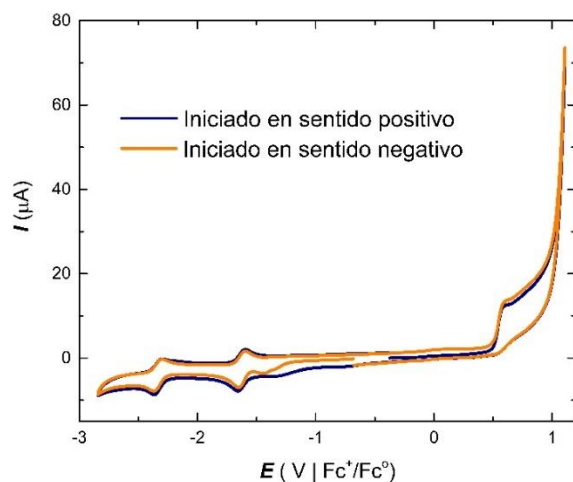


Figura 74: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19c** en una concentración de 10^{-4} empleando DMA y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

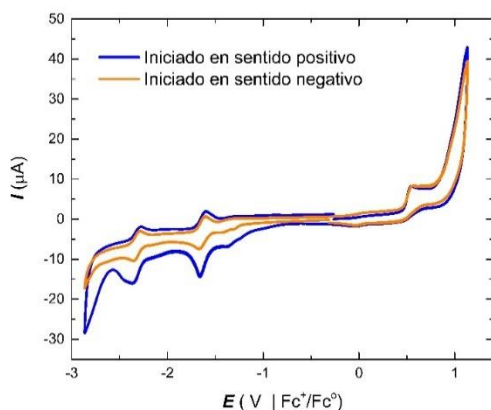


Figura 75: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19d** en una concentración de 10^{-4} empleando acetona y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

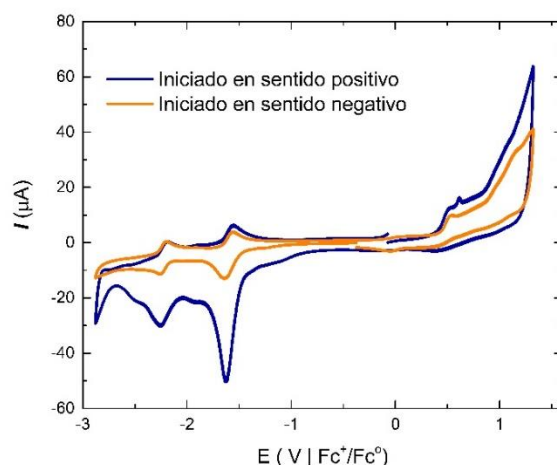


Figura 76: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19d** en una concentración de 10^{-4} empleando acetonitrilo y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

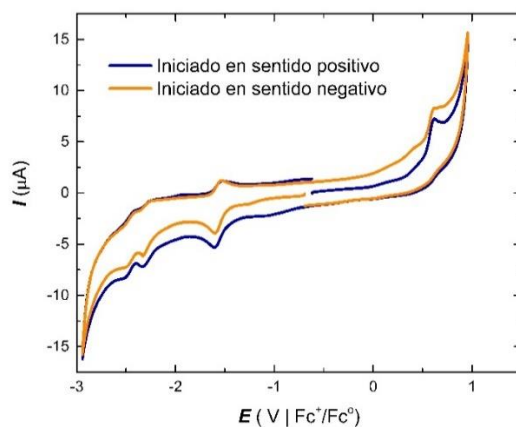


Figura 77: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19d** en una concentración de 10^{-4} empleando DMA y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

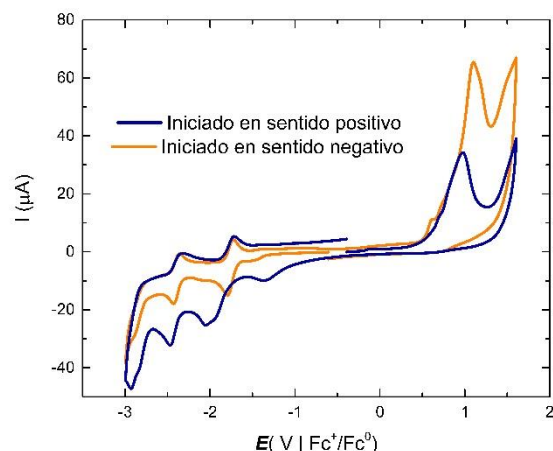


Figura 78: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19e** en una concentración de 10^{-4} empleando acetona y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

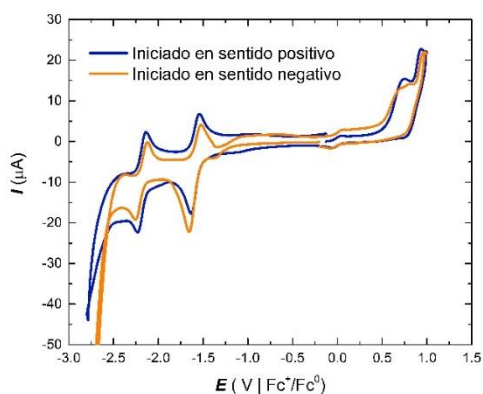


Figura 79: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19e** en una concentración de 10^{-4} empleando acetonitrilo y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

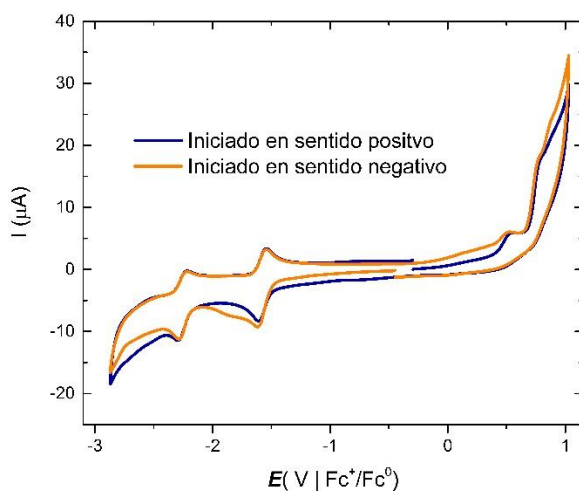


Figura 80: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el proceso de reducción y oxidación del compuesto **19e** en una concentración de 10^{-4} empleando DMA y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como disolvente y electrolito soporte respectivamente. Se realizó a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los experimentos se iniciaron tanto en dirección positiva como negativa con el objetivo de determinar el potencial $\text{On-set}_{\text{ox}}$ y $\text{On-set}_{\text{red}}$ respectivamente y el valor de energía asociado con el nivel HOMO y LUMO. Los valores de energía fueron establecidos con el potencial absoluto de la referencia interna.

8.3 Espectroscopia y espectrometría estructural

En la presente sección se exhiben los experimentos de espectroscopia estructural realizados a los nuevos compuestos sintetizados (**19a-19e**) y la información del compuesto **15** a partir del que se determinó la pureza con la que fue sintetizado evitando el uso de cromatografía en columna. Los datos adquiridos para este compuesto corresponden a los descritos en la literatura para esta sustancia.

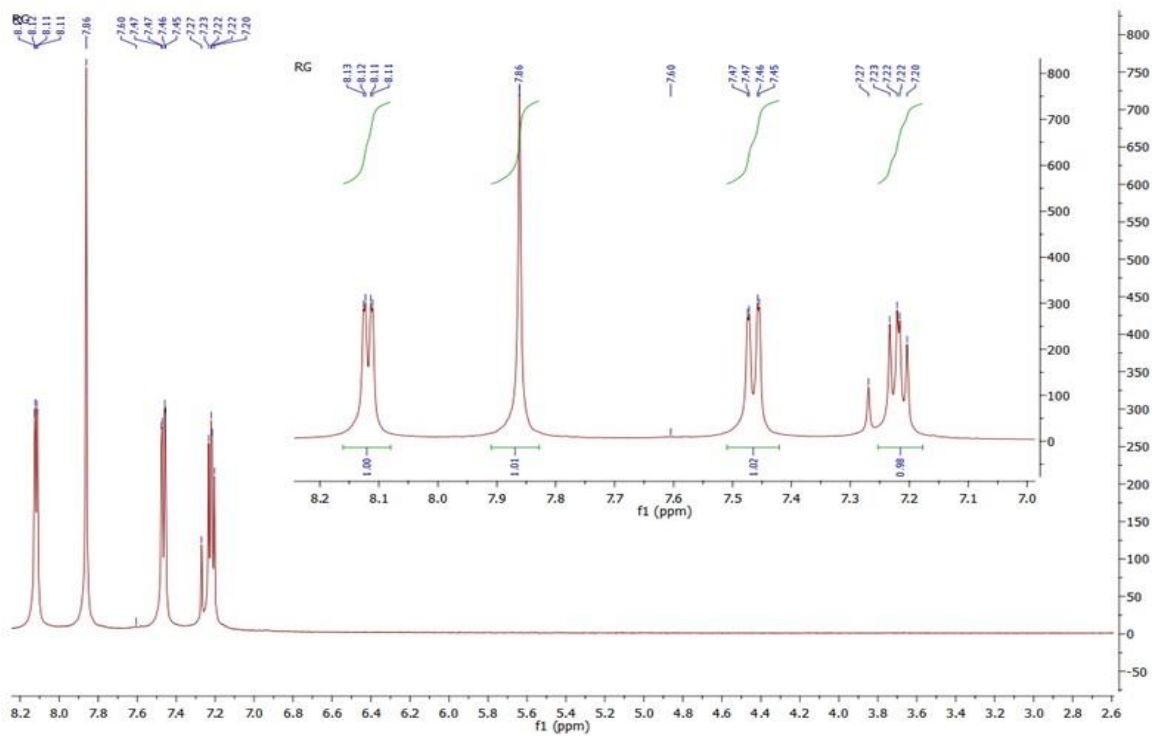


Figura 81: Se muestra el experimento de RNM- ^1H adquirida a 300 MHz para el compuesto **15** en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

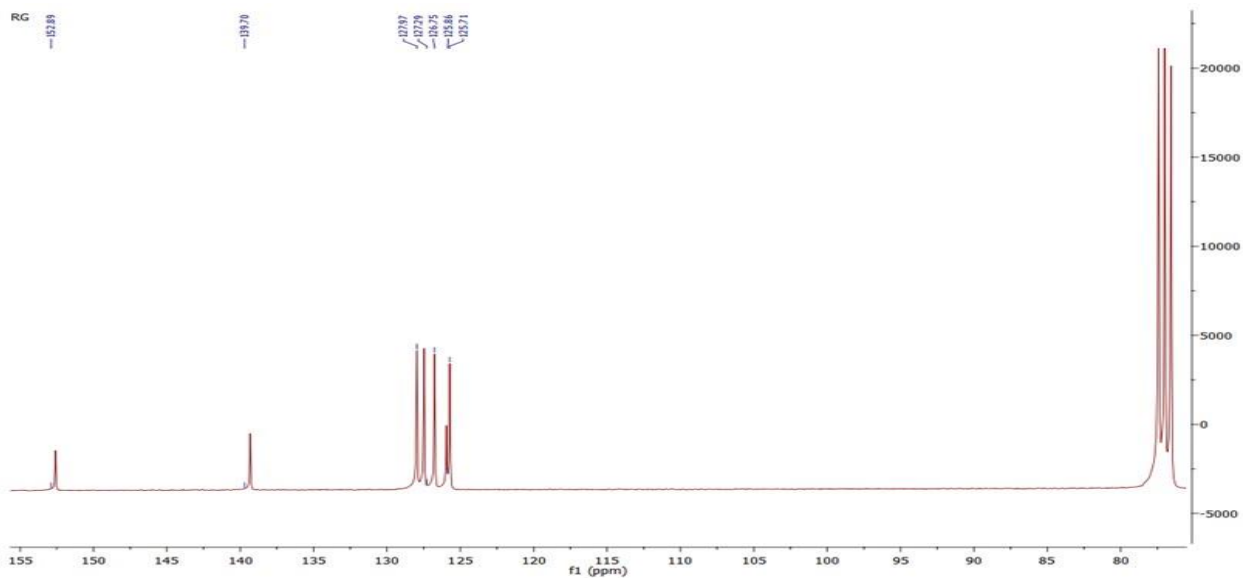


Figura 82: Se muestra el experimento de RNM- ^{13}C adquirida a 75 MHz para el compuesto **15** en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

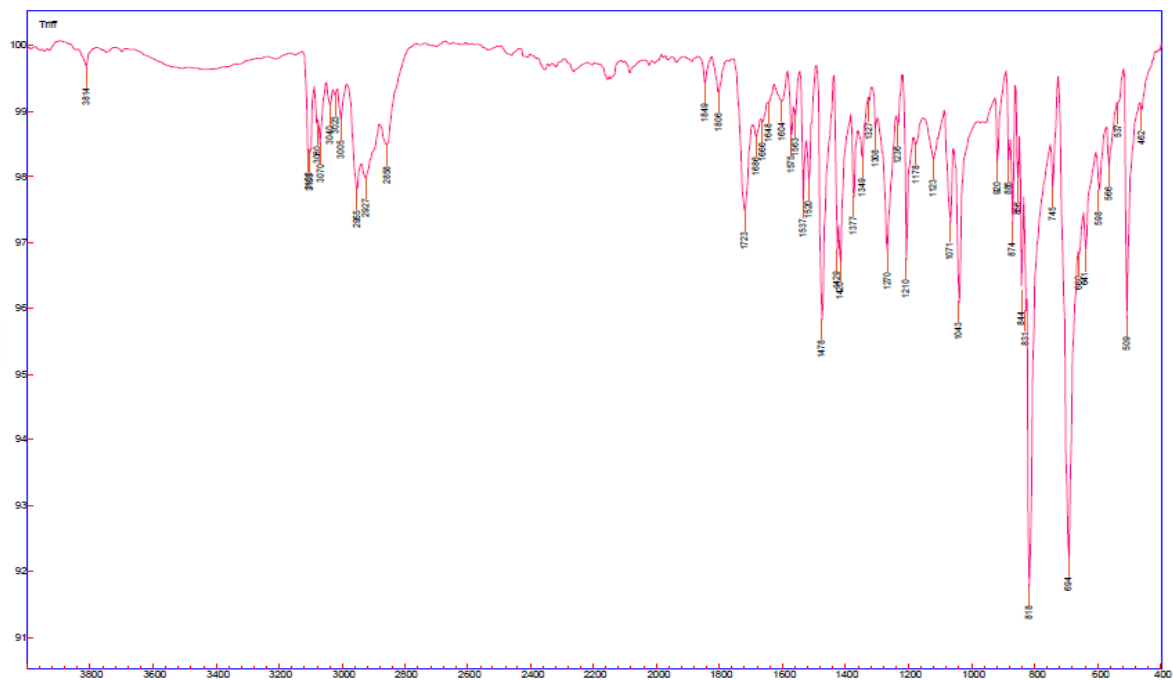


Figura 83: Se muestra el experimento de IR por ATR para el compuesto **15**.

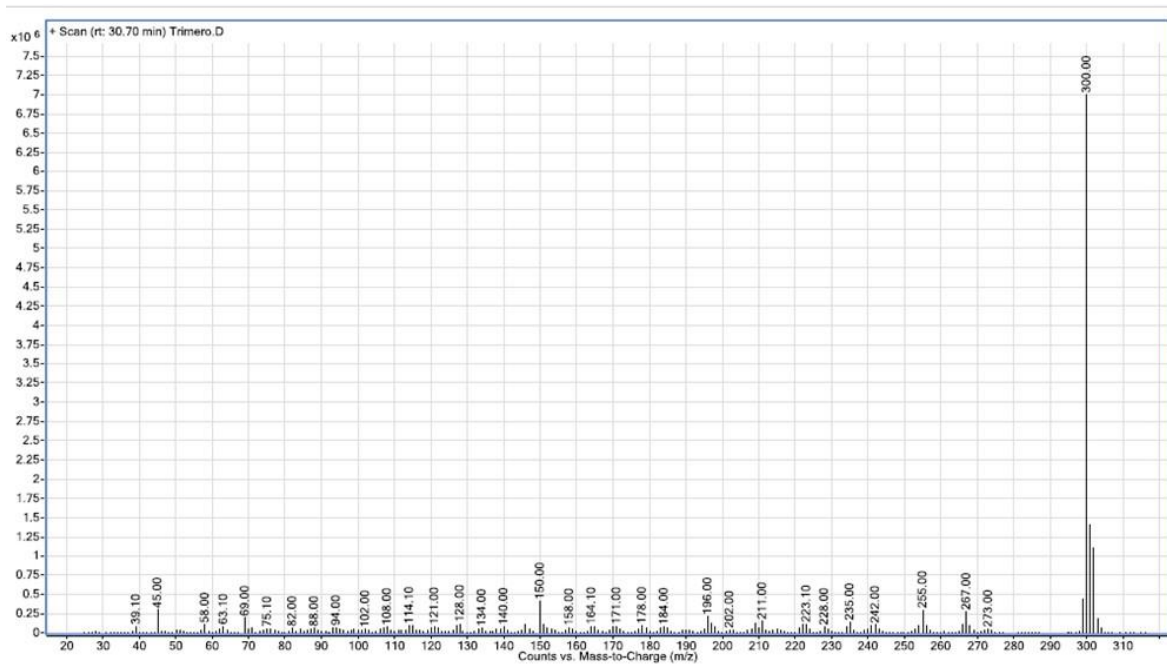


Figura 84: Espectrometría de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto **15**.

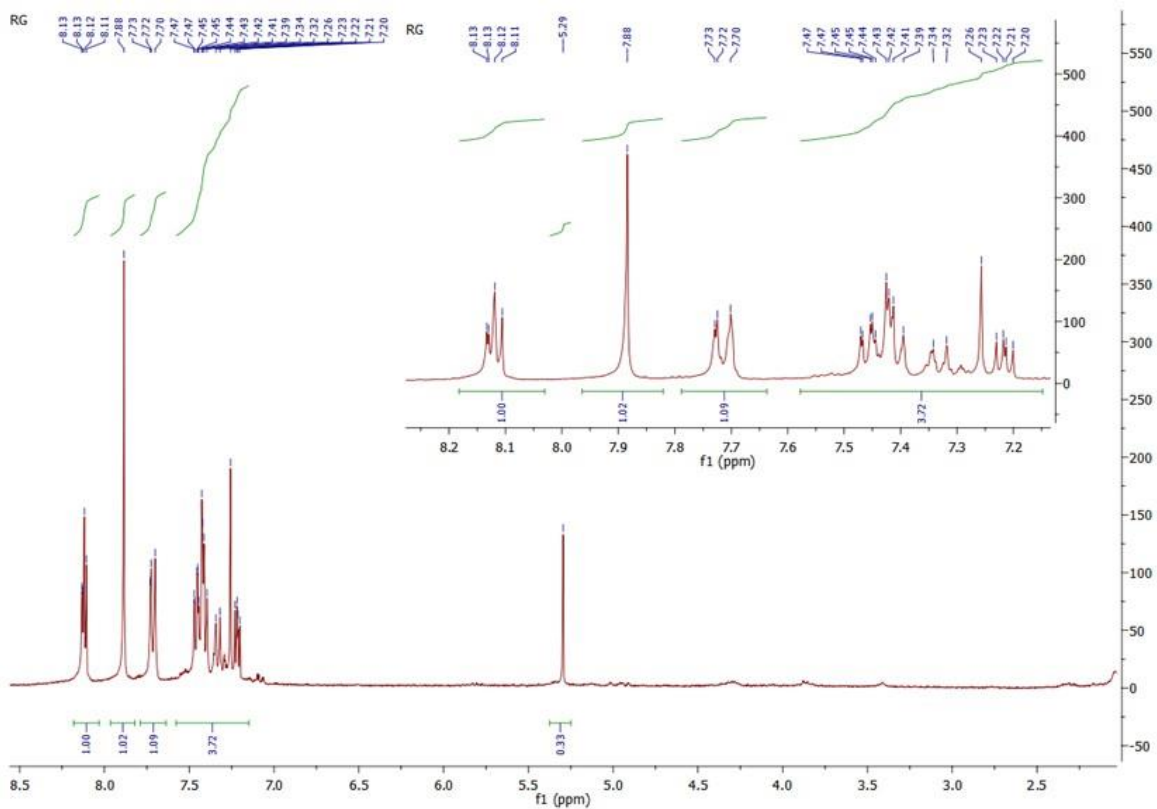


Figura 85: Se muestra el experimento de RNM- ^1H adquirida a 300 MHz para el compuesto **19a** en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

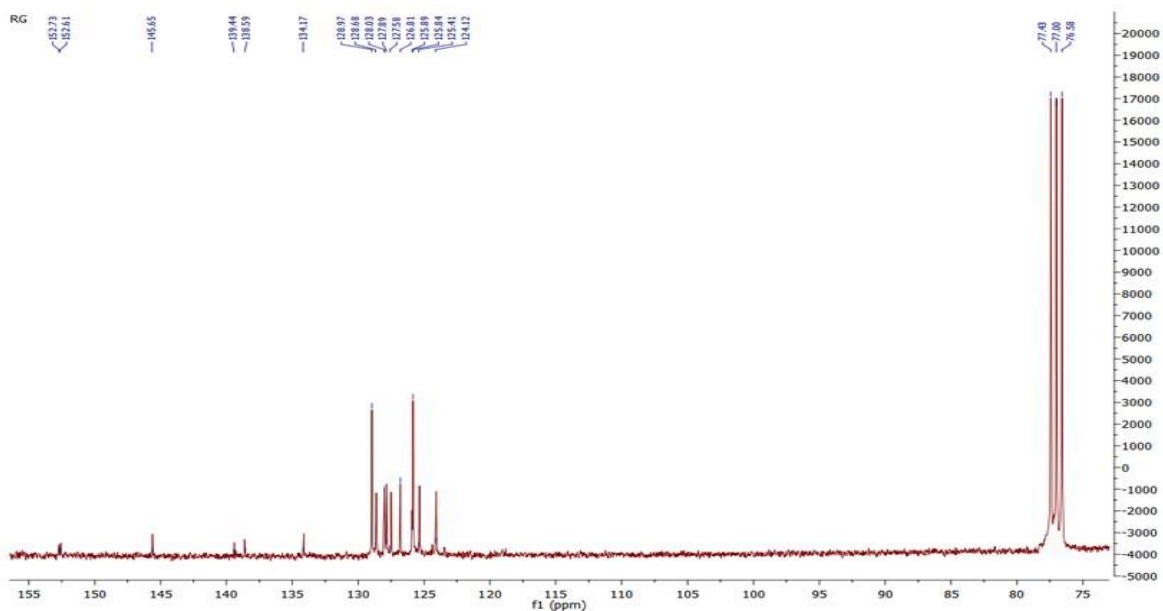


Figura 86: Se muestra el experimento de RNM- ^{13}C adquirida a 75 MHz para el compuesto **19a** en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

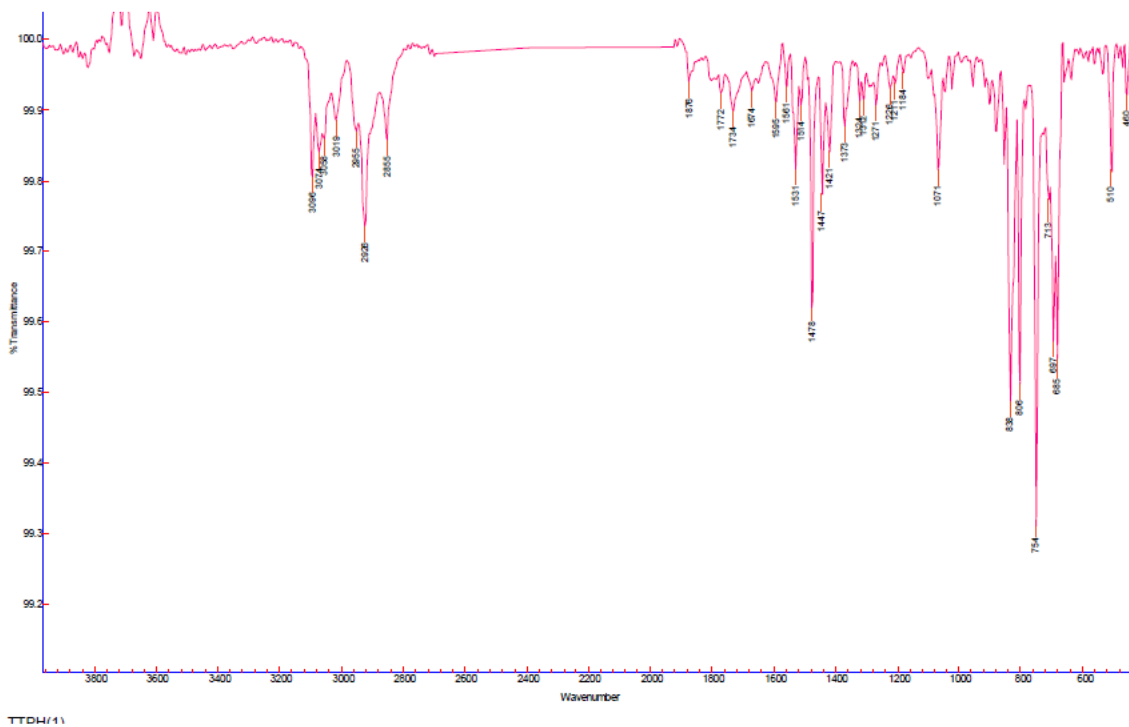


Figura 87: Se muestra el experimento de IR por ATR para el compuesto **19a**.

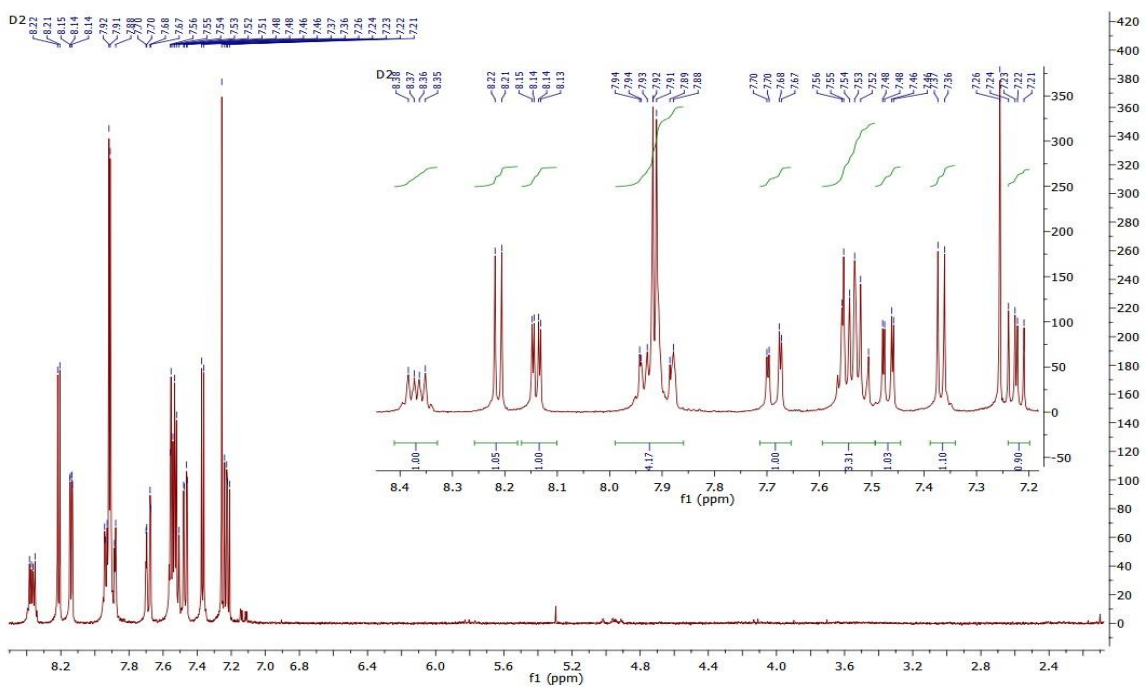


Figura 88: Se muestra el experimento de RNM-¹H adquirida a 300 MHz para el compuesto **19b** en CDCl₃. Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

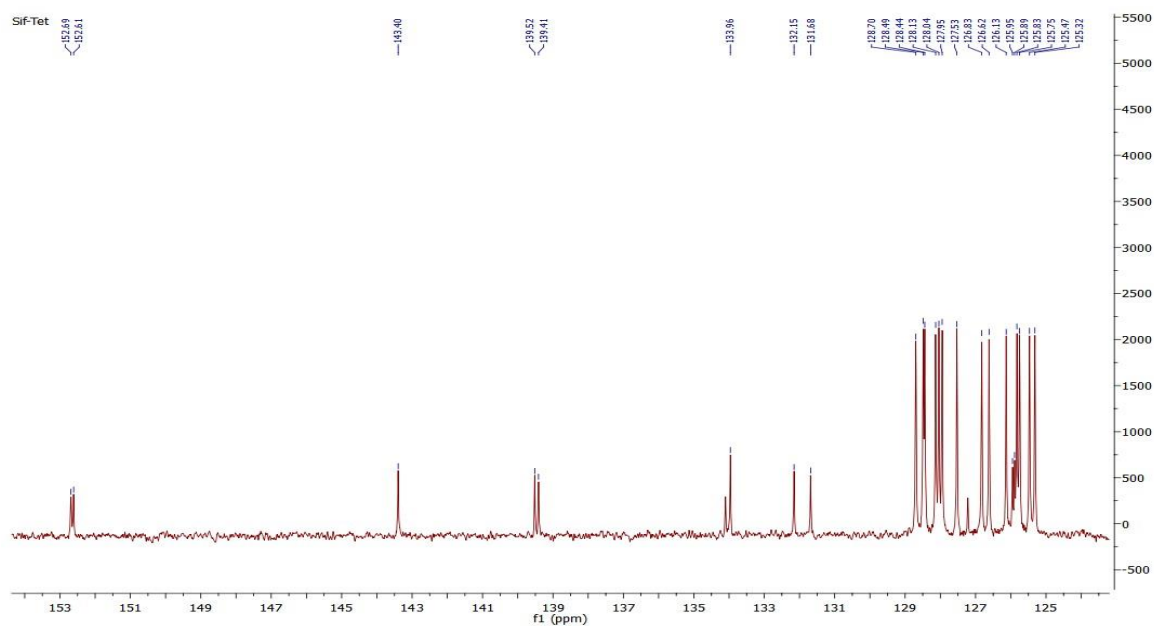


Figura 89: Se muestra el experimento de RNM- ^{13}C adquirida a 75 MHz para el compuesto **19b** en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS

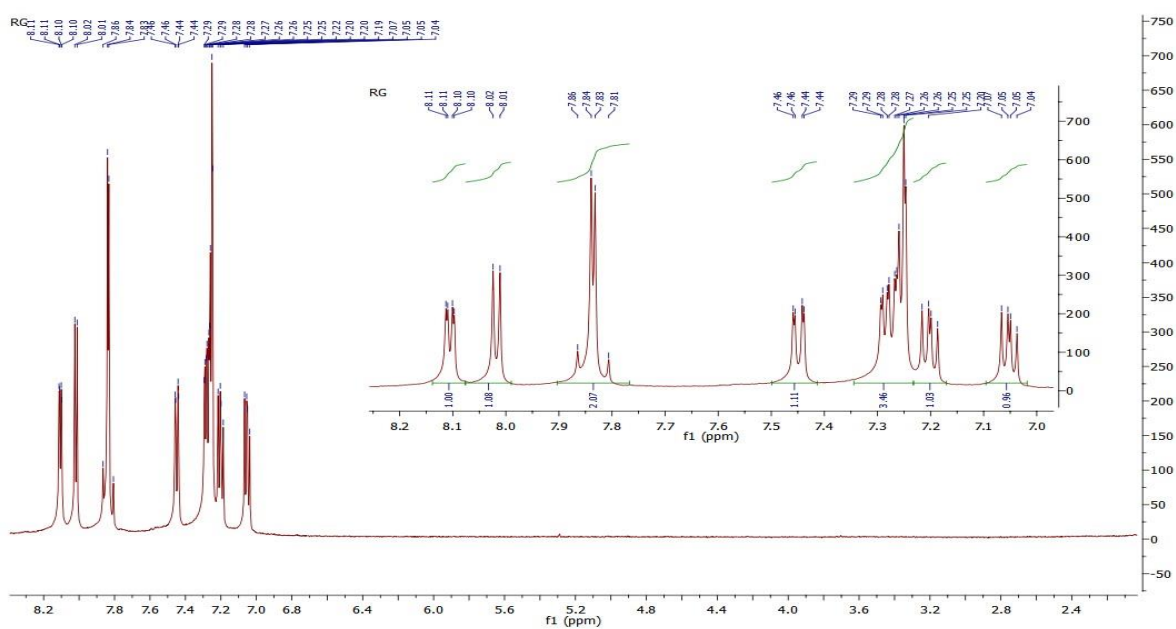


Figura 90: Se muestra el experimento de RNM- ^1H adquirida a 300 MHz para el compuesto **19c** en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

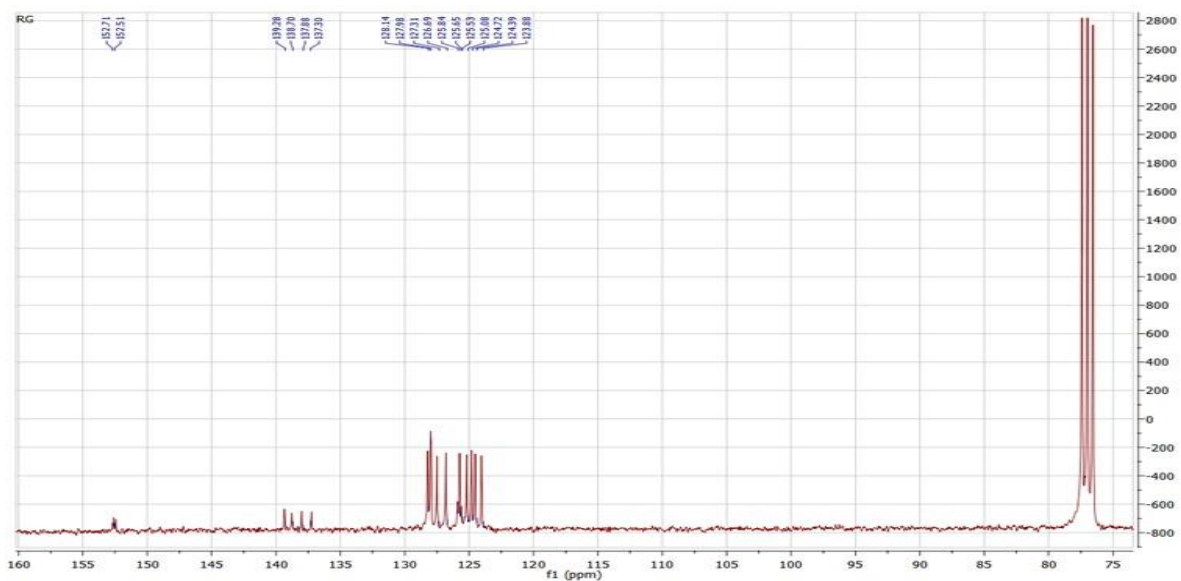


Figura 91: Se muestra el experimento de RNM- ^{13}C adquirida a 75 MHz para el compuesto **19c** en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

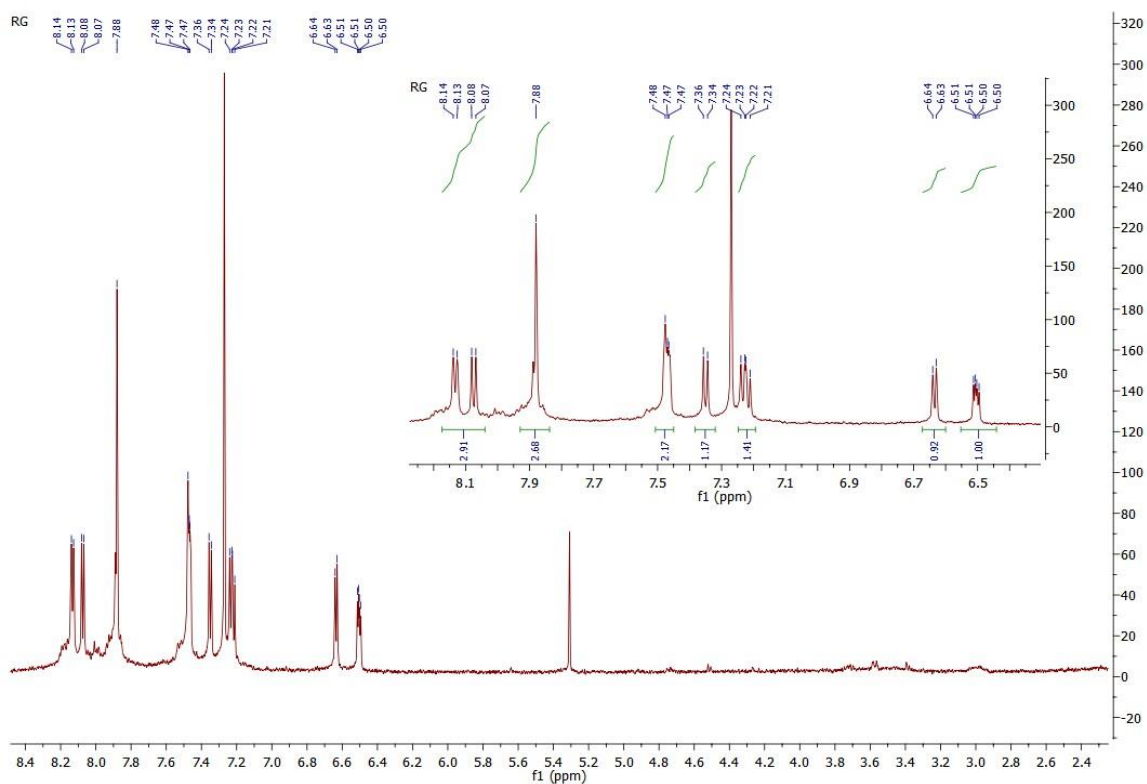


Figura 92: Se muestra el experimento de RNM- ^1H adquirida a 300 MHz para el compuesto **19d** en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

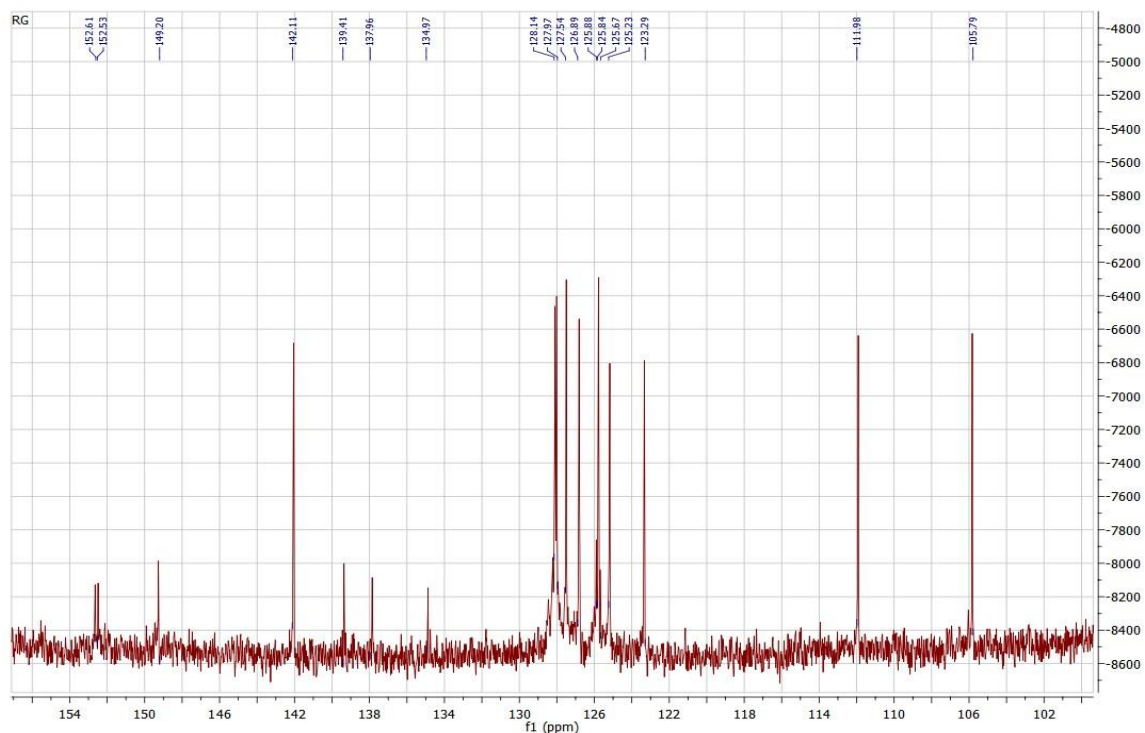


Figura 93: Se muestra el experimento de RNM- ^{13}C adquirida a 75 MHz para el compuesto **19d** en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

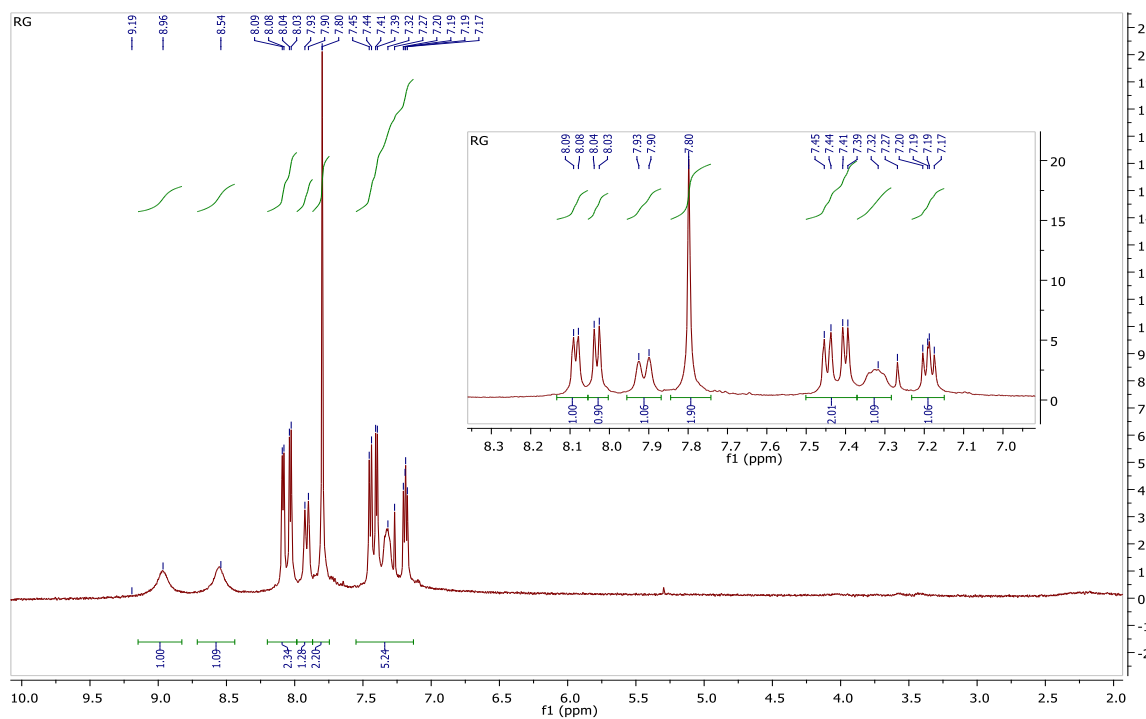


Figura 94: Se muestra el experimento de RNM- ^1H adquirida a 300 MHz para el compuesto **19e** en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

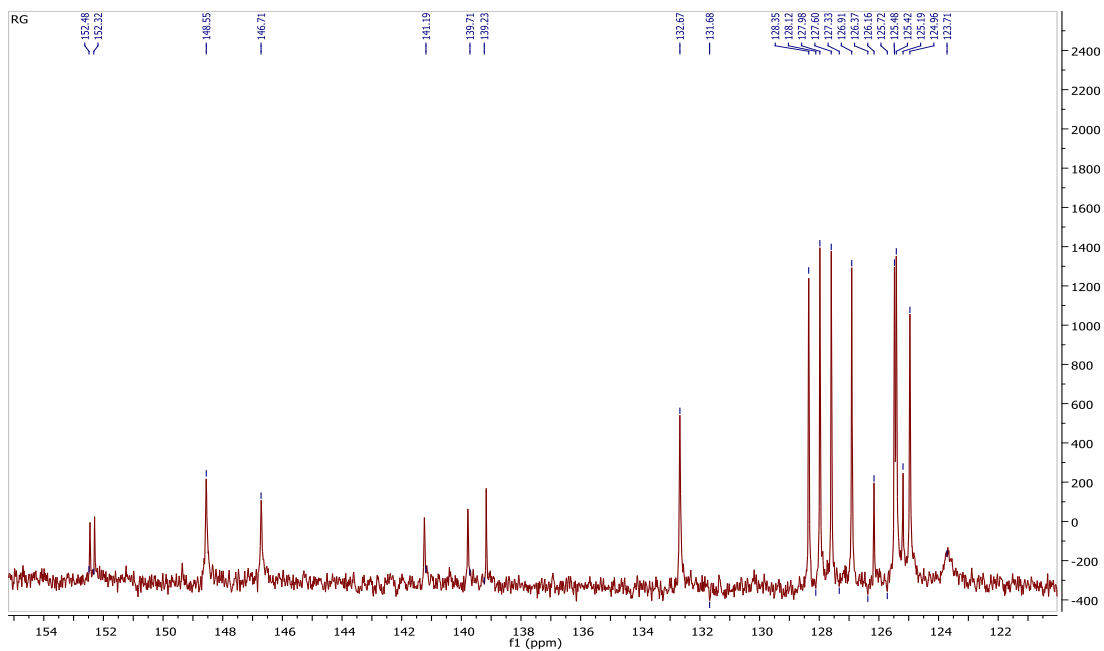


Figura 95: Se muestra el experimento de RNM-¹³C adquirida a 75 MHz para el compuesto **19e** en CDCl₃. Los desplazamientos químicos se muestran empleando como referencia TMS.

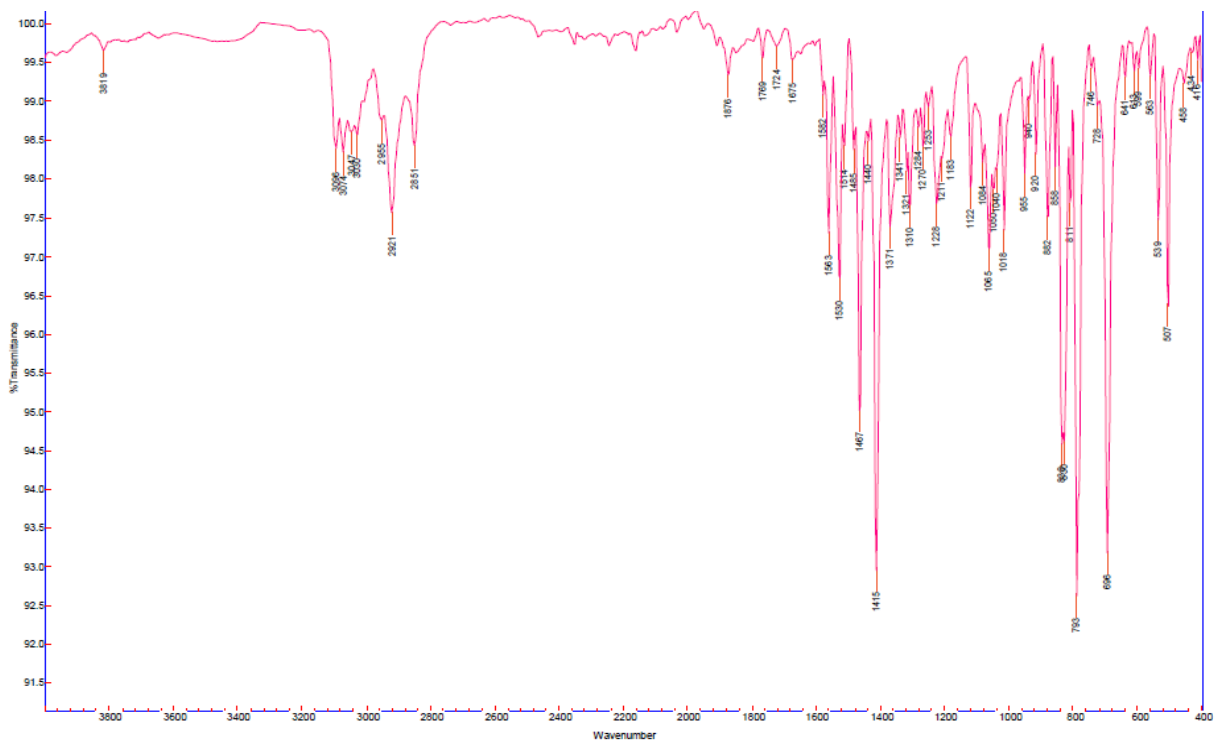


Figura 96: Se muestra el experimento de IR por ATR para el compuesto **19e**.

Glosario

HOMO: Orbital molecular ocupado de mayor energía presente en una molécula

LUMO: Orbital molecular desocupado de menor energía presente en una molécula.

Capa activa: Parte de una celda solar donde se realiza la absorción de fotones y generación de cargas.

Función de trabajo: Es el trabajo termodinámico mínimo para remover un electrón desde un sólido hasta un punto inmediato del vacío fuera de la superficie del sólido.

Banda prohibida: Intervalo de valores de energía donde no existen estados electrónicos permitidos.

Coefficiente de absorción: Es una medida de la cantidad en el decremento de la intensidad de la radiación electromagnética que pasa a través de una sustancia.

Movilidad de carga: Es una medida que caracteriza la velocidad con la que se mueve un electrón en un material conductor o semiconductor cuando se aplica un campo eléctrico externo.

Contacto óhmico: Es la unión de dos conductores que poseen un comportamiento lineal para la función intensidad-potencial (I-V) tal como lo describe la ley de Ohm.

Campo interno del dispositivo: Campo eléctrico que se genera en una celda solar cuando hay una carga moviéndose a través de ella.

Modelo D-A-D: Modelo en el que un donador orgánico utilizado en una celda solar posee un sistema de anillos aromáticos con alta densidad electrónica (D)-poca densidad electrónica (A)- alta densidad electrónica (D).

Regresión lineal tipo I: Regresión lineal basada en un modelo estadístico en el que se asume que la contribución en los datos que dan origen a la regresión, poseen un error en los valores del eje x despreciable frente al error que aportan los valores en el eje y. Este modelo permite hacer uso del método de mínimos cuadrados para generar la regresión lineal.

Análisis retrosintético: Es una técnica empleada para planear el desarrollo de una síntesis orgánica. Consiste en transformar una molécula objetivo en estructuras más simples sin importar los reactivos que se requieran para lograr la reacción.

Sintón: Especie química que se produce al realizar la desconexión de un enlace dentro de un análisis retrosintético.

Equivalente sintético: Sustancia química estable que posee las propiedades de un sintón que no puede ser obtenido por ser inestable.

Artículo

Como producto de la investigación realizada se publicó un artículo en una revista indexada. El artículo lleva por título:

“Experimental and Theoretical Exploration of Aryl Substituent Effects on the Electronic Properties of Asymmetric 4,7-Di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole Compounds”

Autores: Luis Daniel Sifuentes-Vázquez, Eduardo Martínez-González, Rubén A. Toscano, Rubén Gaviño, Jorge Cárdenas, Carlos Antonio Rius-Alonso, Carlos Amador-Bedolla, Gustavo Alberto García de la Mora & Víctor Manuel Ugalde Saldívar.

DOI:10.1080/10406638.2020.1749858

Fecha de publicación en línea: 13 de abril de 2020

Revista: Polycyclic Aromatic Compounds. Factor de impacto: 1.237 (2018)



El artículo publicado se presenta a continuación.


Experimental and Theoretical Exploration of Aryl Substituent Effects on the Electronic Properties of Asymmetric 4,7-Di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole Compounds

Luis Daniel Sifuentes-Vázquez, Eduardo Martínez-González, Rubén A. Toscano, Rubén Gaviño, Jorge Cárdenas, Carlos Antonio Rius-Alonso, Carlos Amador-Bedolla, Gustavo Alberto García de la Mora & Victor Manuel Ugalde-Saldivar

To cite this article: Luis Daniel Sifuentes-Vázquez, Eduardo Martínez-González, Rubén A. Toscano, Rubén Gaviño, Jorge Cárdenas, Carlos Antonio Rius-Alonso, Carlos Amador-Bedolla, Gustavo Alberto García de la Mora & Victor Manuel Ugalde-Saldivar (2020): Experimental and Theoretical Exploration of Aryl Substituent Effects on the Electronic Properties of Asymmetric 4,7-Di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole Compounds, *Polycyclic Aromatic Compounds*, DOI: [10.1080/10406638.2020.1749858](https://doi.org/10.1080/10406638.2020.1749858)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/10406638.2020.1749858>

 View supplementary material 

 Published online: 13 Apr 2020.

 Submit your article to this journal 

 View related articles 

 View Crossmark data 



Experimental and Theoretical Exploration of Aryl Substituent Effects on the Electronic Properties of Asymmetric 4,7-Di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole Compounds

Luis Daniel Sifuentes-Vázquez^a, Eduardo Martínez-González^a, Rubén A. Toscano^b, Rubén Gaviño^b, Jorge Cárdenas^b, Carlos Antonio Rius-Alonso^a, Carlos Amador-Bedolla^a, Gustavo Alberto García de la Mora^{a†}, and Victor Manuel Ugalde-Saldivar^a

^aFacultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, CDMX, Mexico; ^bInstituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, CDMX, Mexico

ABSTRACT

By introducing phenyl, 1-naphthyl, 2-thienyl, 2-furanyl and 3-pyridyl rings into 4,7-di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole structure **2**, five new asymmetric derivatives were prepared. For these compounds, HOMO/LUMO and gap energy levels were estimated by UV-Vis and cyclic voltammetry experiments in aprotic solvents. The results showed significant effects of aryl groups on gap data, where this parameter was mainly tuned by changes in the HOMO level of structure **2**. These properties were examined also by electronic structure calculations and the estimations obtained described the experimental trends. Quantum chemical modeling exhibited homogeneous distribution of HOMO and LUMO energy levels in all studied compounds and suggest that planarity in the system is crucial to diminish the gap. The calculations also explain that, a conformational change (predicting a 54.2° dihedral angle between the 1-naphthyl substituent and the rest of the molecule) was responsible for the unexpected increase in gap of compound bearing a 1-naphthyl substituent; the latter phenomenon was corroborated by X-Ray information, which reveals a dihedral angle of 46.8°.

ARTICLE HISTORY

Received 5 February 2020
Accepted 28 March 2020

KEYWORDS

4,7-Di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazoles; conformation analysis; electronic structure; substituent effects; theoretical/experimental determinations

Introduction

2,1,3-benzothiadiazole compound derivatives have received much attention in recent years because of their important applications in chemistry and biochemistry.¹⁻⁵ Some of these compounds have biological activity and many of them are prescribed as a muscle relaxant.^{2,3} In the case of 4,7-di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole compound derivatives, they have been widely synthesized and incorporated into polymers and small oligomers for designing solar cells,² luminescent materials, field-effect transistors, biosensors, organic sensitizers,⁶ π -conjugated dendrimers,⁷ light-emitting diodes,⁸ fluorescent dyes⁹ and electrochromic materials.^{10,11} Such small oligomers offer some advantages compared to polymers: they are mono-dispersed in nature with well-defined chemical structures and are synthetically well reproducible.^{12,13} These materials function transferring electrons and therefore, a complete understanding of the factors modulating their electronic properties (including gap, HOMO and LUMO energy levels) is desirable for designing systems with more specific applications.

CONTACT Victor Manuel Ugalde Saldivar  vmus@unam.mx  Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510, CDMX, Mexico.

[†]Died in March 23, 2019.

 Supplemental data for this article is available online at <https://doi.org/10.1080/10406638.2020.1749858>.

In compound 4,7-di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole, fine tuning of electronic properties is possible due to intramolecular interactions between the base structure and some aromatic substituents.¹⁴ For that reason, this molecular structure has been widely used for designing oligomers, polymers and monomers of specific gap values.^{12,13,15,16} Such electronic modulations can be experimentally examined by employing optical and electrochemical techniques. For example, the first tool provides information about the band gap of the material and can also be used as evidence for an ongoing electron transfer process within the material. This information can also be complemented with cyclic voltammetry experiments, from which approximations to HOMO and LUMO energy levels are obtained.¹⁷

Taking into account structure 4,7-di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole, its band gap can be reduced either by lowering the LUMO and/or raising the HOMO energy levels of the system.¹³ As these levels are dependent on the chemical structure nature of the system, many authors have introduced aromatic substituent groups (e.g., phenyl, naphthyl, thiophene, furan and pyridine rings, among others) into monomeric or polymeric systems to modulate the gap.^{6–9,13,19–22} For instance, the gap of a benzothiadiazole decreased 0.45 eV by introducing four thiophene subunits in such structure.^{18,19} However, in other cases, an inverse effect was detected (the gap value shifted in the opposite direction).^{1,13,14,21} It has been shown that introducing thiophene units into the skeleton of some monomers enhances the conjugation with increasing thiophene length, nevertheless an inverse trend is detected for their corresponding polymers.²³ There are many ways of modulating the electronic properties of a molecule, however, finding the ideal band gap can be tricky.

Much 4,7-di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole molecular systems are quite complex, with multiple aromatic subunits connected to its structure and in different positions. The investigation of well-defined simpler model systems is important for elucidating the physical principles controlling the reactivity of small fragments. Subsequently, these physical principles can be used to explain and design more complex systems. In this respect, and because of its important applications in chemistry, studies of the incorporation of simple aromatic subunits into 4,7-di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole compound, could provide relevant information on how these substituents affect the electronic properties in the system, including gap values, HOMO and LUMO energy levels. To estimate the difference in properties coming from different base structures of the synthesized compounds, 5 different types of rings were chosen whose structures vary from aromatic substituents with one and two six-membered rings (phenyl, -naphthyl), to heterocyclic five-membered aromatic rings (2-thienyl, 2-furanyl). Also, we included a six-membered heterocyclic aromatic substituent (3-pyridyl), to compare their corresponding responses. The introduction of one aryl ring into this base structure automatically leads to the creation of an asymmetrical molecule and therefore, modifications to conventional synthetic routes must be performed to obtain mono arylated compounds, because these typical strategies favor obtaining diarylated ones.^{6,24–28}

From the above comments, much effort has been devoted to understanding aromatic substituent effects on the electronic properties of symmetric benzothiadiazole structures. In this work, and as part of the efforts to understand how simple aromatic subunits affects HOMO/LUMO and band gap energy levels of 4,7-di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole compounds, a new family of its asymmetric aryl derivatives were synthesized and studied by UV/Vis and cyclic voltammetry, using typical phenyl, naphthyl, thiophene, furan and pyridine rings as model substituents. The effect of such substituents on the electronic properties of the base structure are discussed on the basis of electronic structure calculations and X-Ray information.

Materials and methods

Reagents

O-phenylenediamine was obtained from Jassen Chimica and recrystallized from water before being used. 2,1,3 benzothiadiazole, 4,7-dibromo-2,1,3 benzothiadiazole were synthesized according

to the previous descriptions.²⁹ All the boronic acids employed in the synthesis were obtained from Sigma-Aldrich and used without previous purification.

All solvents and other reagents were obtained from Sigma-Aldrich, Merck Millipore and Quimica Rique. All solvents were distilled before being used. Ether and tetrahydrofuran (THF) were dried and distilled before use over sodium using benzophenone as indicator. All the Suzuki cross coupling reactions were made under N₂ atmosphere. NMR spectra were recorded on a Bruker Digital Advance spectrometer, at 300 MHz using CDCl₃ as solvent. Chemical shifts are given in ppm (δ) relative to TMS, and *J* values are given in Hz. The following abbreviations are used: s = singlet, d = doublet, t = triplet and m = multiplet. UV-Vis were recorded on a Perkin Elmer PDA UV/Vis Lambda 465 instrument. To determine the molar extinction coefficient (ϵ), calibrations curves were elaborated at the maximum absorption wavelength measured (λ_{max}). For this purpose, we prepared a stock solution of nearly 1×10^{-4} mol L⁻¹ and from this stock six standards were prepared to read at the photometer. From the λ_{max} determined we plotted the calibration curve and after a linear regression from the slope $\epsilon_{\lambda_{max}}$ was obtained.

Cyclic voltammetry (CV) experiments were carried out in a CH Instruments Model CHI760 Potentiostat-Galvanostat, with a standard three-electrode configuration, using three different aprotic solvents with 0.1 mol L⁻¹ NBu₄PF₆, as a supporting electrolyte, due to adequate solubility and optimal electrochemical window to observe the first reduction signal before the solvent proton reduction. A glassy carbon electrode and a platinum wire were used as working and auxiliary electrodes, respectively, with a scan rate of 100 mV s⁻¹. Half-wave potential of ferrocenium/ferrocene ion couple (Fc⁺-Fc^o) was measured under mentioned conditions, using an AgCl/Ag^o reference electrode immersed into 0.1 mol L⁻¹ of tetrabutylammonium chloride (Bu₄NCl) solution. For all studied compounds, the measurements were made from solution nearly 1×10^{-4} mol L⁻¹ and for each one three voltammograms scanning in anodic direction and three in cathodic direction were acquired. This procedure was repeated for each solvent in the absence of analyte. All CVs are included as figures in the [supplementary information](#) (Figures SI-16 to SI-31).

Synthesis

4,7-di(thiophen-2-yl)-benzo[*c*][2,1,5]thiadiazole (2): 4,7-dibromo-2,1,5benzotiadiazole (0.3228 g, 1 mmol), 2-thienyl boronic acid (0.4179 g, 3.3 mmol), cesium carbonate (4.7689 g, 14.6 mmol) were placed in a round bottom two necked flask, then 10 mL of CH₂Cl₂ and 10 mL of N,N-dimethylacetamide (DMA) were added, after that, the reaction mixture was deoxygenated using N₂ and 4 mL of water were added. Later on, tritertbutylphosphonium tetrafluoroborate (TTBP-HBF₄) (76.8 mg, 0.26 mmol) and bis (dibenzylideneacetone)palladium(0) (Pd(dba)₂) (76.4 mg, 0.13 mmol) were added. The reaction mixture was kept under N₂ atmosphere and warmed to 60 °C. After 1 h, thin layer chromatography revealed the end of the reaction. Then, the reaction mixture was allowed to reach room temperature and water was added. The organic layer was washed 6 times with water and then dried employing anhydrous Na₂SO₄, and the solvent evaporated under reduced pressure. Residue was dissolved in acetone and then precipitated adding water, after filtering we obtained 0.2988 g (91.95% yield) of a reddish solid (Figures SI-33 to SI-35 exhibit the spectroscopic experiments).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.12 (dd, *J* = 3.5 Hz, 0.92 Hz, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.46 (dd, *J* = 5.08 Hz, 0.99 Hz, 1H), 7.22 (dd, *J* = 3.7 Hz, 5.08 Hz); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ : 158.8 (C), 139.35 (C), 128.01 (CH), 127.49 (CH), 126.74 (CH), 125.98 (C), 125.69 (CH), [M⁺/Z]: 300.00, Anal. Calc. (%) for C₁₄H₈N₂S₃: C, 56.0; H, 2.7; N, 9.3; S, 32.0. Found: C, 56.1; H, 2.7; N, 9.8; S, 31.5%.

General technique for synthesis of the final products (4–8)

4,7-di(thiophen-2-yl)-benzo[*c*][2,1,5]thiadiazole (1 eq) was solved in a mixture (1:1) of CH₂Cl₂ and acetic acid. The mixture is covered from the light and N-bromosuccinimide (NBS, 1.3 eq)

was added in portions for 1 h. After that, reaction mixture was poured into a solution of Na_2CO_3 . When pH was above 6, the mixture was extracted with CH_2Cl_2 three times and the organic phase washed with brine, dried with Na_2SO_4 anhydrous and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude mixture was used in the next step without further purification. The crude was dissolved in a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMA}/\text{H}_2\text{O}$ (4.5/4.5/1) in a two necked flask. Then, 2 eq of the corresponding boronic acid and 4 eq of Cs_2CO_3 were added, and the reaction mixture was deoxygenated. After that, 5% mol of $\text{Pd}(\text{dba})_2$ and 10% $\text{TTBP}\cdot\text{HBF}_4$ were added and the reaction mixture was set under N_2 atmosphere and then taken to 60°C for 1 h. After this time, TLC revealed the total disappearance of the starting materials, so reaction mixture was allowed to reach room temperature and then water was added. The organic phase was washed 3 times with water, dried with anhydrous Na_2SO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure.

The crude mixture was purified by PTLC using Hexane: CH_2Cl_2 (8:2) to obtain the desired products.

4-(5-(phenyl)thiophen-2-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,5-benzothiadiazole (4) (Figures SI-36 to SI-37 exhibit the spectroscopic experiments).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.13–8.11 (m, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.73–7.70 (m, 2H), 7.47–7.40 (m, 4H), 7.35–7.29 (m, 1H), 7.21 (dd, $J = 5.1$ Hz, 3.7 Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 152.70 (C), 152.56 (C), 145.61 (C), 139.38 (C), 138.62 (C), 134.13 (C), 128.97 (CH), 128.63 (CH), 128.03 (CH), 152 127.85 (CH), 127.50 (CH), 126.81 (CH), 125.93 (C), 125.84 (CH), 127.84 153 (CH), 125.82 (CH), 125.34 (CH), 124.08 (CH). $[\text{M} + \text{H}^+]$ (APCI): Calculated 377.0200 Found: 377.0096: Anal. Calc. (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3$: C, 63.8; H, 3.2; N, 7.4; S, 25.6%. Found: C, 64.5; H, 3.8; N, 7.6; S, 22.9%.

4-(5-(naphthalen-1-yl)thiophen-2-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,5-benzothiadiazole (5) (Figure SI-38 exhibit the spectroscopic experiments). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.38 (dd, $J = 6.5$ Hz, 3.5 Hz, 1H), 8.20 (d, $J = 3.85$ Hz, 1H), 8.13 (dd, $J = 3.4$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.95–7.87 (m, 4H), 7.69 (dd, $J = 7.1$ Hz, 1.1 Hz, 1H), 7.56–7.51 (m, 3H), 7.47 (dd, $J = 5.1$ Hz, 1.1 Hz, 1H), 7.37 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.22 (dd, $J = 5.2$ Hz, 3.6 Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ : 152.69 (C), 152.61 (C), 143.4 (C), 139.52 (C), 139.41 (C), 134.1 (C), 133.96 (C) 132.15 (C), 131.68 (C), 128.7 (CH), 128.49 (CH), 128.44 (CH), 128.13 (CH), 128.04 (CH), 127.95 (CH), 127.53 (CH), 127.22 (C), 126.83 (CH), 126.62 (CH), 126.13 (CH), 125.83 (CH), 125.75 (CH), 125.47 (CH), 125.32 (CH). Anal. Calc. (%) for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_3$: C, 67.6; H, 3.3; N, 6.6; S, 22.6%. Found: C, 66.1; H, 3.9; N, 6.5; S, 19.7%.

4-([2,2-bithiophen]-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,5-benzothiadiazole (6) (Figure SI-39 exhibit the spectroscopic experiments). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.12 (dd, $J = 3.7$ Hz, 1.0 Hz, 1H), 8.03 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.46 (dd, $J = 5.0$ Hz, 1.0 Hz, 1H), 7.31–7.26 (m, 3H), 7.21 (dd, $J = 5.2$ Hz, 3.7 Hz, 1H), 7.07 (dd, $J = 5.1$ Hz, 3.6 Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ : 152.63 (C), 152.45 (C), 139.36 (C), 138.78 (C), 138.03 (C), 137.25 (C), 128.24 (CH), 128.01 (CH), 127.98 (CH), 176 127.51 (CH), 126.82 (CH), 125.91 (C), 125.75 (CH), 125.62 (C), 125.20 (CH), 124.83 (CH), 124.55 (CH), 124.05 (CH). Anal. Calc. (%) for $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_4$: C, 56.5; H, 2.6; N, 7.3; S, 33.5%. Found: C, 57.3; H, 3.2; N, 8.2; S, 29.8%.

4-(5-(furan-2-yl)thiophen-2-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,5-benzothiadiazole (7) (Figure SI-40 exhibit the spectroscopic experiments). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.13 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.88 (s, 2H), 7.46 (m, 2H), 183 7.35 (d, $J = 5.1$ Hz, 3.9 Hz, 1H), 7.22 (dd, $J = 4.8$ Hz 3.9 Hz, 1H), 6.63 (d, $J = 3.3$ Hz, 184 1H), 6.50 (dd, $J = 3.3$ Hz, 1.8 Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ : 152.64 (C), 152.48 (C), 149.26 (C), 142.26 (CH), 139.36 (C), 137.85 (C), 134.88 (C), 128.10 (CH), 128.01 (CH), 187 127.49 (CH), 126.81 (CH), 125.89 (C), 125.77 (CH), 125.68 (C), 125.17 (CH), 123.32 (CH), 111.91 (CH), 105.83 (CH). Anal. Calc. (%) for $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C, 47.3; H, 4.4; N, 6.1; S, 21.0; O, 21.0%. Found: C, 49.3; H, 3.2; N, 6.5; S, 16.4; O, 24.8%.

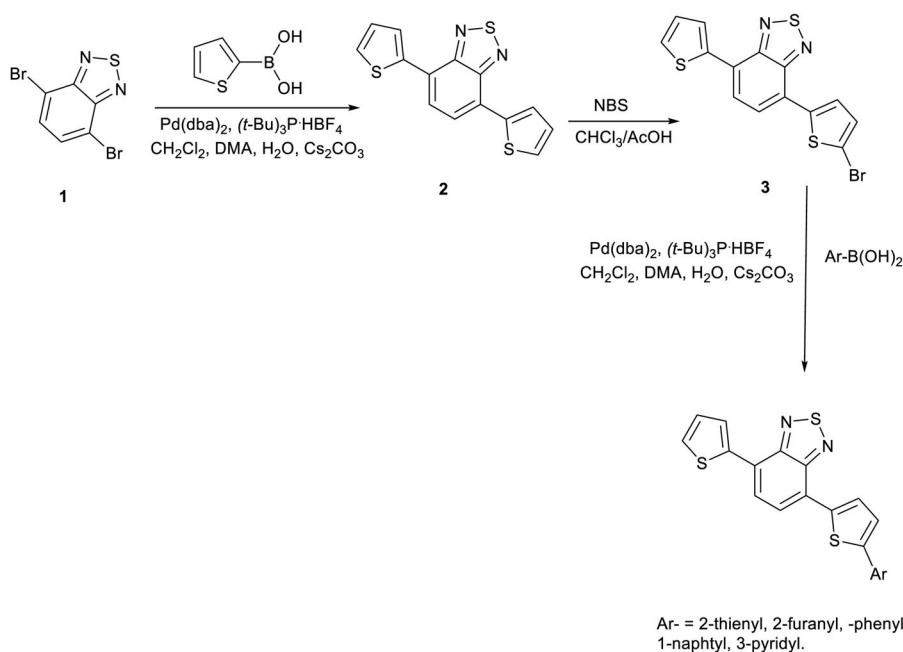
Table 1. X-Ray data obtained for the compound **5**.

Crystal	5
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₄ N ₂ S ₃
Formula mass	426.55
Color, habit	Red, needle
Crystal dimensions (mm)	0.071 × 0.138 × 0.402
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Z</i>	4
<i>a</i> (Å)	3.9516(4)
<i>b</i> (Å)	32.632(3)
<i>c</i> (Å)	14.6143(15)
α (°)	90
β (°)	91.643(3)
γ (°)	90
Collection ranges	$-5 \leq h \leq 5$, $-46 \leq k \leq 45$, $-20 \leq l \leq 20$
Temperature (K)	298
Volume (cm ³)	1883.7(3)
<i>D</i> _{calcd} (Mg m ⁻³)	1.504
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorption coeff. (μ) (mm ⁻¹)	0.408
Absorption correction	Integration
<i>F</i> (000)	880.0
θ range for data collection (°)	2.33–29.97
Observed reflections	37616
Independent reflections	5530 (0.1229)
Data/restraints/parameters	5530/110/281
Maximum shifts/errors	0.00
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.019
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0510, <i>wR</i> ₂ = 0.1039
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1010, <i>wR</i> ₂ = 0.1229
Absolute structure parameter	N/A
Extinction coefficients	N/A
Largest diff. peaks and hole (e Å ⁻³)	0.345 and –0.304

4-(5-(pyridin-3-yl)thiophen-2-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,5-benzothiadiazole (**8**) (Figures SI-41 to SI-42 exhibit the spectroscopic experiments). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.98 (s, 1H, br), 8.56 (s, 1H, br), 8.09 (d, 3.74 Hz, 1H), 8.03 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 7.74 Hz, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.44 (d, *J* = 5.14 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.32 (m, 1H), 7.19 (dd, *J* = 5.10 Hz, 3.74 Hz). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ ; 152.42 (C), 152.33 (C), 148.55 (CH), 146.77 (CH), 141.29 (C), 139.78 (C), 139.17 (C), 132.67 (CH), 128.35 (CH), 127.98 (CH), 127.65 (CH), 126.91 (CH), 126.16 (C), 125.48 (CH), 125.42 (CH), 125.19 (C), 124.96 (CH), 123.75 (C). [M⁺/Z] (APCI): Calc. 378.0100 Found: 378. 0144. Crystal data is presented on Table 1.

X-Ray diffraction studies

Diffraction data were taken using a Bruker D8 Venture diffractometer (Mo-K α radiation, graphite monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å). The cell parameters were obtained with intensities detected on two batches of 12 frames. The number of settings and frames has been established taking in consideration the Laue symmetry of the. Unique intensities detected on all frames using SAINT program³⁰ were used to refine the values of the cell parameters. The substantial redundancy in data allows empirical absorption corrections to be applied using multiple measurements of equivalent reflections with the SADABS program.³¹ Space group was determined from systematic absences, and they were confirmed by the successful solution of the structure. The structure was solved with the ShelXS³² structure solution program using Direct Methods and refined with the ShelXL³² refinement package using Least Squares minimization.



Scheme 1. Synthetic pathway used to obtain five new asymmetric 4,7-bis-(2-thienyl)-1,2,5[c]benzothiadiazole compound derivatives

Results and discussion

Synthesis of new asymmetric 4,7-bis(2-thienyl)-1,2,5[c]benzothiadiazole compound derivatives

By introducing phenyl, 1-naphthyl, 2-furyl, 2-thienyl and 3-pyrididyl substituents to compound **2** at position 5' of a thienyl ring, five new asymmetric compound derivatives were obtained. The synthetic pathway used is represented in **Scheme 1** and detailed below.

The starting reagent 4,7-dibromo-benzothiadiazole compound **1** was prepared according to literature.²⁹ For getting the skeleton **2**, a Suzuki-Miyaura cross coupling strategy, with the conditions suggested by Heiskanen,³³ was employed. However, we decided to use Pd(dba)₂ as a catalyst instead of Pd₂(dba)₃ and CH₂Cl₂ as a cosolvent in the system, which resulted in a greater solubility of **1** in this solvent than in toluene, milder reaction conditions (60 °C), and a very short reaction time (1 h). With these modifications, the compound **2** was obtained in 93% yield and its purification avoided the use of a typical chromatography column, in a similar way to that happens when bisbenzothiadiazole derivatives are synthesized by Jacob's procedure.¹⁹ The reported yields and reaction times to prepare **2** range from 34% for 15 h³⁴ to 95% for 1 h.³⁵

Continuing with the synthesis, compound **2** underwent a monohalogenation process by using the suggested Kim's strategy.⁶ Subsequently, the resulting monohalogenated product **3** was used now as starting material in Suzuki-Miyaura cross coupling reactions with different arylboronic acids, the latter species contained desired substituents, following the above commented procedure which involves our modifications (represented in **Scheme 1**). The new prepared **2** compound derivatives are exemplified in **Figure 1**, which were characterized by NMR-¹H, NMR-¹³C and in some cases by MS and IR spectroscopy (see supporting information, Figures SI-33 to SI-42).

Modulation of the optical properties by substituents

In order to discuss electronic properties, we performed UV/Vis experiments for new synthesized compounds in three different solvents. The detected spectroscopic behavior is exemplified in

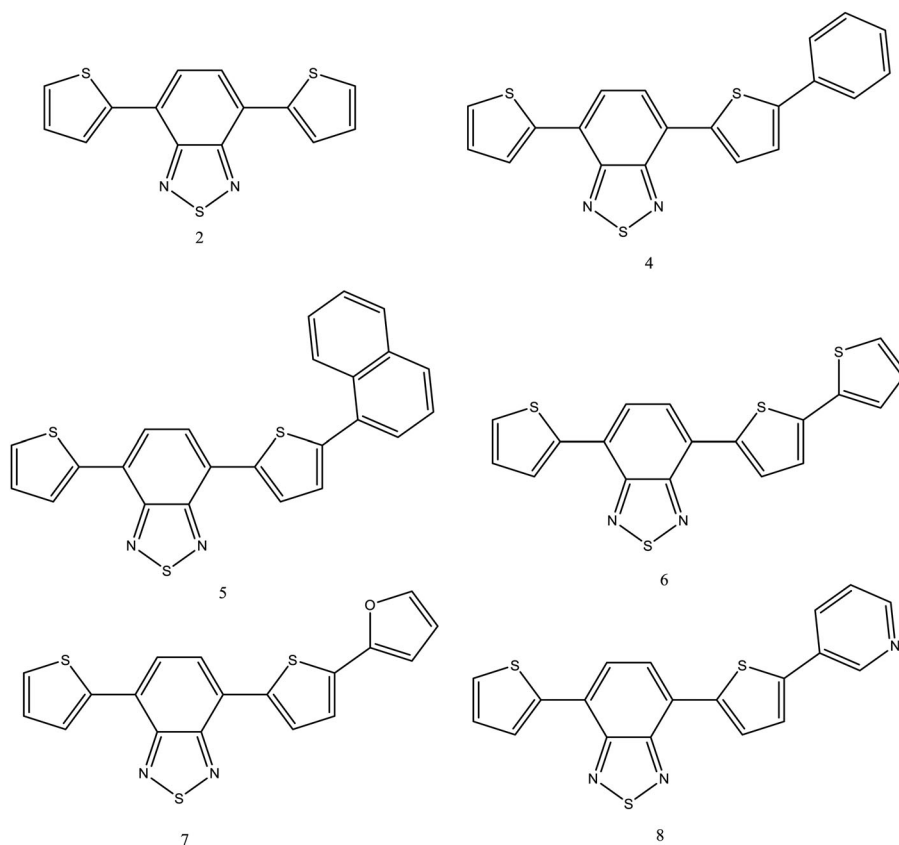


Figure 1. Chemical structure of new synthesized 2 derivative compounds.

Figure 2 with the results obtained for all molecules studied in acetone. The rest of experiments are presented in the [supplementary information](#) (Figures SI-1 to SI-15). All spectra exhibited typical absorption bands related to the donor-acceptor character of 4,7-bis(2-thienyl)-1,2,5[c]benzothiadiazole compound derivatives.^{14,36} From each obtained spectrum in solvents used, we estimated the on-set value by finding the wavelength in which each material starts to absorb. With these data and by applying [Eq. \(1\)](#), gap values were calculated.

$$E_g(\text{eV}) = hc/\lambda \quad (1)$$

Where c is the speed of light in vacuum, h is the Planck constant and λ is the wavelength. From the same experiments, the molar extinction coefficient ϵ was evaluated at the maximum absorption wavelength (λ_{max}) of each spectrum and considering the Lambert-Beer law.³⁷ The obtained results are compiled on [Table 2](#), they show that $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$ values are within the order of magnitude of those reported in the literature for these kinds of compounds.³⁶

Compared to λ_{max} of compound **2** (438 nm in acetone), all new synthesized compounds exhibit a red shift because their λ_{max} values (460 nm for **4**, 455 nm for **5**, 472 for **6**, 463 nm for **7**, and 460 nm for **8**, considering acetone as solvent) are located at lower energies. This bathochromic shift is related to the ability of aromatics substituents to delocalize charges by resonance, which extend electronic conjugation into structure **2**, revealing an advantage of structural modifications. Although 1-naphthyl substituent has a greater resonant energy than phenyl group, we were surprised by the lower red shift in the spectrum of compound bearing the first aryl group (**5**) than the corresponding to compound containing the second one (**4**) (see [Table 2](#)). This effect

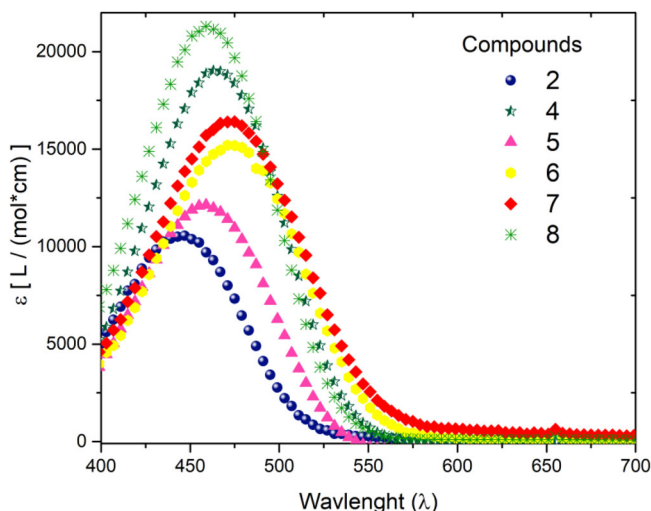


Figure 2. Electronic absorption spectra for compounds **2** (spheres), **4** (stars), **5** (triangles), **6** (circles), **7** (rhombus), and **8** (asterisk). The spectra were obtained from acetone solutions $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ of each compound and divided by employed concentration to obtain ϵ values.

was also detected by increasing the solvent polarity (following the next increasing order: CH_3CN , acetone and DMA), because the systems **4**, **6**, **7** and **8** exhibited a greater solvatochromic effect than compound **5**. In other words, this behavior suggests that 1-naphthyl group decreases the global ability of asymmetric 4,7-bis (2-thienyl)-1,2,5[c]benzothiadiazole structure to stabilize charge by resonance.

Aryl substituents also modify the optical gap values of skeleton **2** (Table 2). Such values range from 2.20 eV to 2.46 eV, and they are in the appropriate range (between 1.5 and 5.5 eV) for applications in OLED devices.³⁸ Continuing with the analysis, all new synthesized compounds exhibited lower gap values compared to skeleton **2**, which suggest that the extension in conjugation decreases the energy of the first excitation state. From the set of compounds studied, 2-furanyl and 2-thienyl groups provided the lowest optical gap values (2.23 eV for **6** and 2.24 eV for **7**). Nevertheless, compound containing 1-naphthyl substituent (**5**) exhibited a large gap value (2.33 eV) compared to compound **4** (2.29 eV), which bears a phenyl group; so, it is thought that this increase in gap is also a consequence of the limiting electronic resonance effect of 1-naphthyl group on the base structure **2**, discussed above.

Specific aryl substituent effects on the HOMO and LUMO levels

In the previous section, aryl substituent effects on the gap data of compound **2** derivatives were discussed. The design of more selective and efficient electronic devices requires the knowledge of specific properties controlling such gap data.¹³ As this parameter is mainly dependent on the HOMO and LUMO energy levels of the molecule, we performed cyclic voltammetry experiments (using acetone as solvent because of its lower dielectric constant as compared to acetonitrile and DMA) for new synthesized compounds with the aim to estimate both levels, following the procedure reported by Cansu-Ergun.²³ The voltammetric behavior detected is exemplified in Figures 3 and 4 with responses obtained for compound **4**. The remainder voltammograms are compiled in the [supplementary information](#) section (Figures SI-16 to SI-31).

All the studied compounds exhibited a first reversible wave (illustrated for compound **4** in Figure 3) associated with one-electron reduction reactions to form radical anions, and a first irreversibly adsorptive signal (illustrated for compound **4** in Figure 4) related to one-electron

Table 2. Summary of electronic properties of compounds studied by UV/Vis experimentation.

Compound	Optical gap value (eV)	λ_{\max} (nm)	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$ ($\frac{L}{mol \cdot cm}$)
2	2.42	438 ^a	1.38×10^4
	2.46	444 ^b	1.20×10^4
	2.30	460 ^a	1.58×10^4
4	2.32	464 ^b	2.18×10^4
	2.26	474 ^c	1.87×10^4
	2.33	455 ^a	0.80×10^4
5	2.34	456 ^b	1.78×10^4
	2.29	465 ^c	1.65×10^4
	2.23	472 ^a	1.90×10^4
6	2.27	476 ^b	2.24×10^4
	2.21	483 ^c	1.77×10^4
	2.24	463 ^a	1.36×10^4
7	2.25	472 ^b	1.69×10^4
	2.20	481 ^c	0.74×10^4
	2.33	460 ^a	2.22×10^4
8	2.30	457 ^b	1.44×10^4
	2.33	466 ^c	1.41×10^4

Employed solvents are ^a acetone, ^b CH₃CN and ^c DMA.

oxidation reaction, in which the electrogenerated material is strongly attached to the electrode.^{39,40} This finding is similar to an investigation of Cansu-Ergun,^{23,41} and could be related to an electrochemical polymerization process. In future works, potential imposed experiments to our synthesized compounds will be performed. With an adequate surface characterization of the working electrode used for the experiment, our proposal could be validated.

To continue with the analysis, we estimated the cathodic on-set_{red} potential (E_{red}^{on-set}) and the anodic on-set_{ox} potential (E_{ox}^{on-set}) values from voltammograms obtained for the reduction (Figure 3) and the oxidation (Figure 4) processes of compound 4, respectively. Using Eq. (2), the electrochemical gap (Eg) values were calculated from difference of potential values.

$$Eg \text{ (eV)} = E_{ox}^{on-set} - E_{red}^{on-set} \quad (2)$$

To determine accurately the HOMO and LUMO energy levels, the on-set potential values were referenced to half wave potential of the coupled ferrocinium/ferrocene ($Fc^+ - Fc^0$),⁴² as is indicated by Eqs. (3) and (4):

$$HOMO \text{ (eV)} = E_{ox}^{on-set} - E_{Fc^+ - Fc^0}^{Ref} \quad (3)$$

$$LUMO \text{ (eV)} = E_{red}^{on-set} - E_{Fc^+ - Fc^0}^{Ref} \quad (4)$$

Where $E_{Fc^+ - Fc^0}^{Ref}$ is the absolute energy value of the $Fc^+ - Fc^0$ couple, which is calculated as follows (Eq. (5)):

$$E_{Fc^+ - Fc^0}^{Ref} = E_{SHE}^{Ref} - E_{Fc^+ - Fc^0}^{SHE} \quad (5)$$

Where E_{SHE}^{Ref} represents literature data of absolute energy for standard hydrogen electrode (SHE) in the specific solvent used and $E_{Fc^+ - Fc^0}^{SHE}$ is the value accepted in CH₃CN for $E_{Fc^+ - Fc^0}$ (0.624 V vs SHE).⁴³ These parameters were estimated for all studied compounds and are concentrated on Table 3.

The results obtained are consistent with those obtained by spectroscopic experiments: the lowest gap values (Table 3) correspond to compounds 6 and 7 and the highest for 5 and 8 ones. Therefore, it is possible to analyze differences between HOMO and LUMO energy levels. Taking into account compound 2, if a π -deficient 3-pyridil group (compound 8, with a low ability to stabilize charge by resonance) is incorporated in its structure, the LUMO level increases in 0.05 eV, while the other studied aryl substituents diminish this value in at least 0.03 eV (referred to compound 6). The HOMO level is affected by the ring nature of each molecule, in other words, compounds bearing hydrocarbon aromatic (4 and 5) and pyridyl rings (8) have similar HOMO levels

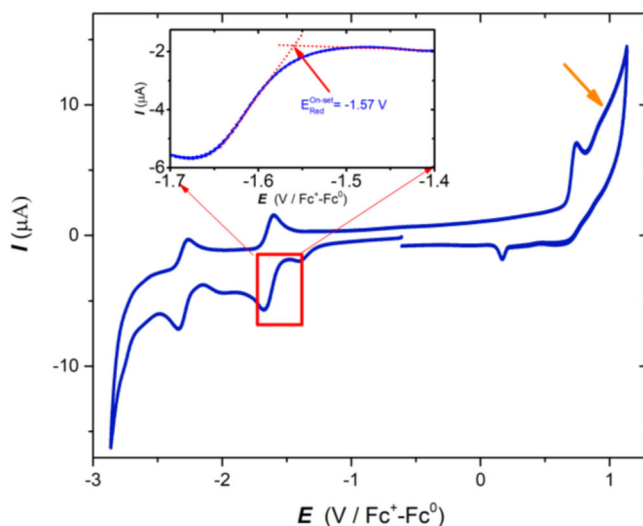


Figure 3. Cyclic voltammogram for the reduction process of 10^{-4} mol L $^{-1}$ compound **4** in acetone with 0.1 mol L $^{-1}$ of NBu $_4$ PF $_6$ as solvent electrolyte, $\nu = 100$ mVs $^{-1}$, WE: GC (3 mm diameter). The experiment was initiated in the negative direction in order to determine the on-set $_{red}$ potential associated to the LUMO level.

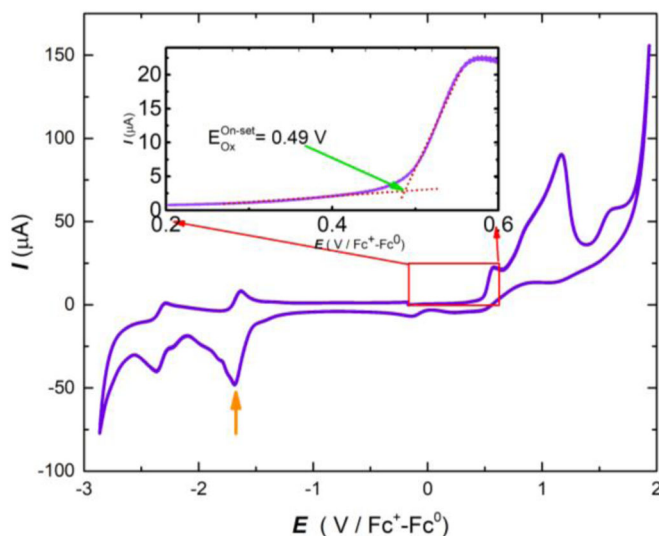


Figure 4. Cyclic voltammogram for the oxidation process of 10^{-4} mol L $^{-1}$ compound **4** in acetone with 0.1 mol L $^{-1}$ of NBu $_4$ PF $_6$ as solvent electrolyte, $\nu = 100$ mVs $^{-1}$, WE: GC (3 mm diameter). The experiment was initiated in the positive direction in order to determine the on-set $_{ox}$ potential associated to the HOMO level. The energy values are referred to absolute potential.

than the base structure **2** (Table 3). On the other hand, the latter structure increases its energy in 0.16 eV and 0.19 eV, with the incorporation of five membered aromatic heterocyclic rings in its structure, related to compounds **6** and **7**, respectively.

Based on this, structural information is required to fully understand the factors controlling the gap values, HOMO and LUMO energy levels of new synthesized compounds.

Structural effects determining electronic properties

To understand the factors modulating the electronic properties of studied systems, electronic structure calculations were performed using Q-Chem suite 4.2⁴⁴ within the framework of DFT

Table 3. Summary of main absolute energy values determined for new compounds by CV experiments, using acetone as solvent.

Compound	Transport gap value (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
2	2.28	−5.41	−3.13
4	2.23	−5.42	−3.19
5	2.26	−5.45	−3.19
6	2.09	−5.25	−3.16
7	2.01	−5.22	−3.21
8	2.29	−5.37	−3.08

with B3LYP functional and cc-pVTZ basis set. HOMO and LUMO energy levels and dipolar moments were obtained from the optimized ground state geometry of studied molecules (Figure 5). The results obtained are compiled on Table 4.

From Figure 5, it is shown that aryl substituents have significant effects also on both, value and direction of the dipole moment. For systems bearing 2-furanyl and 2-thienyl groups, the dipole moment is located on the plane formed by the four aromatic rings, which may explain that these compounds have the lowest gap values and the most important λ_{\max} displacements by solvent interactions. It can be highlighted that calculated HOMO energy levels are quite similar from those estimated by electrochemical experiments (Table 3). However, the well-known overestimation of the LUMO levels—as virtual electronic states—in a DFT calculation results in a predicted gap which are slightly higher than those obtained by experimentation. This phenomenon has been previously detected and widely discussed in reference.⁴⁵

By looking at the optimized geometry of compounds **6** and **7**, with the lowest gap values, planar chemical structures were detected as result to 0° in the values of dihedral angle, between the thienyl or furanyl substituents and the 4,7-di(thiophen-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole ring system (see Figure 5). Furthermore, we notice that only these substituent groups (compared to the ones of the other systems studied), possess a free electron pair involved in the system's aromaticity, and due to planarity of compounds **6** and **7**, the electrons have the possibility to delocalize charge through all π -conjugated structure, as represented in Scheme 2. So, it is proposed that planarity and free electron pair in compounds **6** and **7** is essential to lower the gap of our asymmetric synthesized compounds, by improving the electron delocalization. Planar structures were detected even for compounds **4** and **8**, but in the first system lacks free electron pair and in the second one (referred to compound **8**), its free electron pair is not delocalized through the system, resulted in higher gaps (2.56 eV for each one) (Table 5).

In order to visualize the charge distribution of our synthesized compounds, representations of HOMO and LUMO energy levels of compounds **2**, **4–8** were placed on Figure 6.

The representations exhibit a homogeneous distribution of HOMO and LUMO energy levels in all structures. This behavior rules out an internal charger transfer phenomenon for our studied species, which in comparison is different to an investigation reported for symmetrical 4,7-di(thiophen-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole derivatives.⁴⁶ Finally, calculations for structure **5**, which has the higher gap value (see Figure 7), show an important deviation from planarity due to steric hindrance that 1-naphtyl group provides, which generated a dihedral angle of 54.2°. Similar effects were detected by Bundgaard and Krebs,²¹ upon adding sidechains to a benzothiadiazole derivative, in which a steric hindrance affected the coplanarity of the system and hence, the band gap of the molecule increased. It is proposed that deviations in planarity are the main factors limiting the electronic properties of new synthesized 4,7-di(thiophen-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole compound derivatives. To validate the predictive character of calculations, which reveals a loss in planarity for compound **5**, we focused on obtaining a crystal structure of such compound and analyzed it by X-ray experiments.

The crystal structure determined by X-ray diffraction shows that in solid state the whole molecule is not planar, however, we can identify two planar portions, one corresponding to the 4,7-

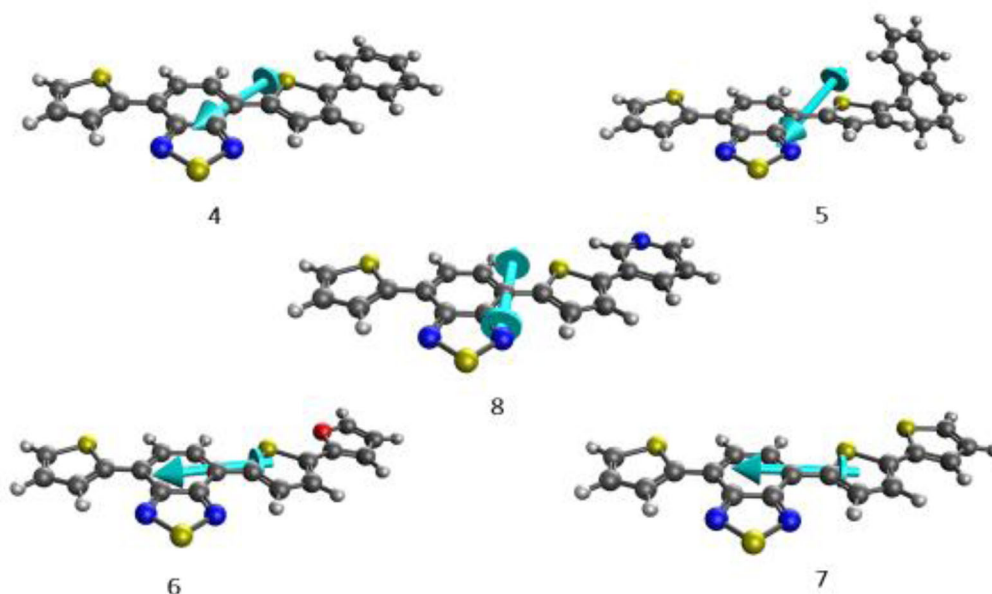
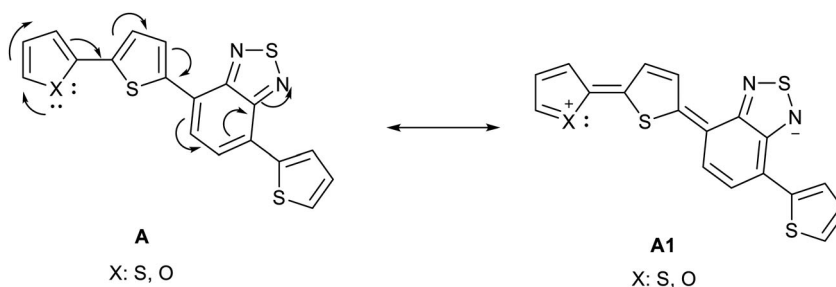


Figure 5. It is shown the images for the five new molecules synthesized; the blue arrow represents the dipolar moment for all the compounds. The dihedral angles values for these planar chemical structures are $^{\circ}0$ for all of them except for structure 5, which exhibit a dihedral angle of 54.2° between the 1-naphthyl group and the rest of the compound.

Table 4. Summary of main properties calculated using Q-Chem suite 4.2 (B3LYP functional and cc-pVTZ basis set), including gap values, HOMO and LUMO energy levels.

Compound	Gap value calculated (eV)	HOMO calculated (eV)	LUMO calculated (eV)
2	2.69	-5.52	-2.83
4	2.56	-5.42	-2.86
5	2.64	-5.47	-2.83
6	2.48	-5.33	-2.86
7	2.48	-5.31	-2.83
8	2.62	-5.55	-2.94



Scheme 2. Representation of the proposed resonant chemical structure of compounds 6 and 7.

di(thiophene-2-yl)-benzo[*c*][2,1,5]thiadiazole moiety and the other one to the 1-naphthyl substituent making a dihedral angle of $46.79(8)^{\circ}$ (Figure 8), without any $\pi \cdots \pi$ or C-H $\cdots \pi$ close contacts which exclude stacking and/or non-classical H-bonds in the crystal, being the orientational disorder, the only topological accident observed for the 2-thienyl attached to C-7, 0.815(3) main part and 0.185(3) minor part. The crystal packing is entirely due to van der Waals interactions (Figure SI-43).

Table 5. Summary of the gap values obtained by quantum chemical modeling and by two experimental techniques.

Compound	Theo gap (eV)	Opt gap (eV)	Transp gap (eV)
2	2.69	2.42	2.28
4	2.56	2.29	2.23
5	2.64	2.32	2.26
6	2.48	2.24	2.09
7	2.48	2.23	2.01
8	2.62	2.34	2.29

Theo gap represents the energy estimated by quantum chemical modeling, Opt gap represent the energy determined by average UV-Vis on-set values of three different solvents and Transp gap is the transport gap value obtained by cyclic voltammetry experiments (in acetone).

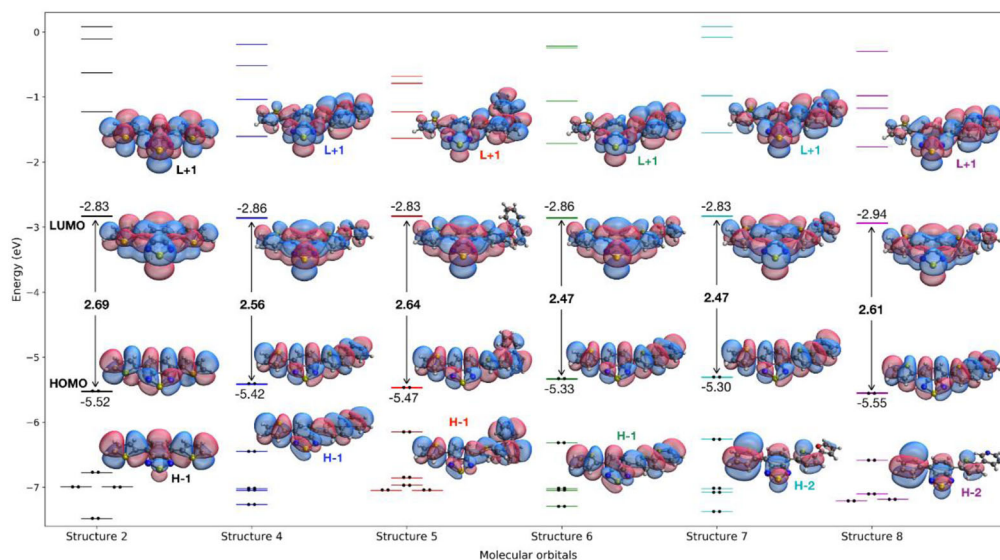


Figure 6. HOMO⁺, HOMO-LUMO, LUMO⁻, representation for all the new synthesized compounds. It could be noticed that the distribution of both, HOMO and LUMO levels, is uniform among all the rings for all the new compounds, so there is no internal charge transfer associated to the first energy excitation.

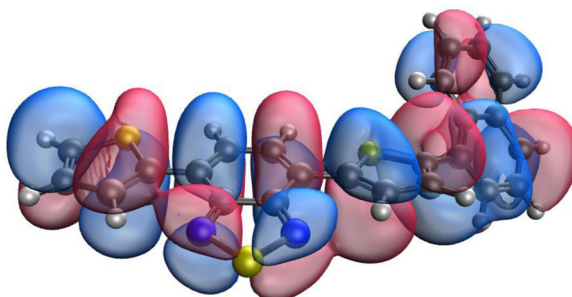


Figure 7. Constant surface of HOMO calculated for optimized geometry of 5. There is a dihedral angle of 54.2° between the 1-naphthyl and the 4,7-di(thiophen-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole ring system.

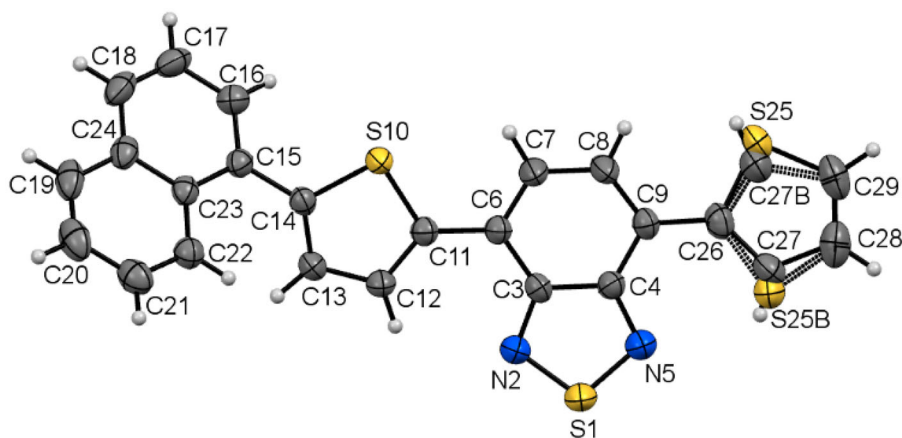


Figure 8. Perspective view of compound 8, thermal ellipsoids with 50% probability.

Conclusions

The synthesis of new asymmetric 4,7-di(thiophene-2-yl)-benzo[*c*][2,1,5]thiadiazole compound **2** derivatives is presented; phenyl, 1-naphthyl, 2-thienyl, 2-furanyl and 3-pyridyl are their substituent groups. For these compounds, experimental and calculated gap, HOMO and LUMO energy levels were determined finding comparable values. Small differences between LUMO level of derivatives were detected. However, the HOMO level was strongly dependent on the nature of each aryl substituent group. This level increases in 0.16 eV and 0.19 eV by introducing -2-thienyl and 2-furanyl substituents into compound **2**, respectively.

In general, new synthesized compounds have lower gap values than the base structure **2**. Quantum chemical modeling exhibited homogeneous distribution of HOMO and LUMO energy levels in all studied compounds and suggest that planarity in the system is crucial to diminish the gap. The calculations revealed also that, a conformational change (predicting a 54.2° dihedral angle between the 1-naphthyl substituent and the rest of the molecule) was responsible for the unexpected increase in gap of compound bearing a 1-naphthyl substituent; the latter phenomenon was corroborated by X-Ray information, which reveals a dihedral angle of 46.8°.

Acknowledgments

Authors thank DGTIC-UNAM for computational resources provided under project LANCAD-UNAM-DGTIC-022. The authors would like to thank the technical assistance provided by Gonzalez-Quezada M. (MS), Tapia-Mendoza E. (MS), Flores-Leonar M. (PhD), Romero-Avila M. (MS), García-Ruiz K. (MS), Rivera-Mendez L. (MS) and Vazquez-Sanchez A. (PhD), to Klain M. for spelling suggestions. For EA determinations authors thank to technician Lemus V. (USAI). We want to thank to CONACYT for the PhD grant extended to L.D.S.V. (273646). V.M.U.S thanks DGAPA for a PASPA national grant sabbatical stay.

Disclosure statement

The authors declare no relevant interest to disclose.

Funding

This research was partially funded by CONACyT-SENER-Fondo de Sustentabilidad Energética under project 245754.

References

1. Y. Liu, H. Lai, H. Zhong, E. Xu, J. Du, Y. Li, and Q. Fang, "New Low Bandgap Molecules Based on Ethylene-Separated Benzothiadiazoles: Synthesis and Bandgap," *Tetrahedron Letters* 51, no. 33 (2010): 4462–5.
2. S. Langis-Barsetti, T. Maris, and J. Wuest, "Molecular Organization of 2,1,3-Benzothiadiazoles in the Solid State," *The Journal of Organic Chemistry* 82, no. 10 (2017): 5034–45.
3. D. Gil and C. Wilkinson, "Structure-Activity Relationships of 1,2,3-Benzothiadiazole Insecticide Synergists as Inhibitors of Microsomal Oxidation," *Pesticide Biochemistry and Physiology* 7, no. 2 (1977): 183–93.
4. J. Zhang, W. Chen, A. Rojas, E. Jucov, T. Timofeeva, T. Parker, S. Barlow, and S. Marder, "Controllable Direct Arylation: Fast Route to Symmetrical and Unsymmetrical 4,7-Diaryl-5,6-Difluoro-2,1,3-Benzothiadiazole Derivatives for Organic Optoelectronic Materials," *Journal of the American Chemical Society* 135, no. 44 (2013): 16376–9.
5. T. Sukhikh, D. Ogienko, D. Bashirov, N. Kurat'Eva, A. Smolentsev, and S. Konchenko, "Controllable Direct Arylation: Fast Route to Symmetrical and Samarium, Europium and Gadolinium Complexes with 4-(2,1,3-Benzothiadiazol-Ylamino)Pent-3-en-2-Onates," *Russian Journal of Coordination Chemistry* 45, no. 1 (2019): 30–5.
6. J. Kim, H. Choi, J. Lee, M.-S. Kang, K. Song, S. Kang, and J. Ko, "A Polymer Gel Electrolyte to Achieve $\geq 6\%$ Power Conversion Efficiency with a Novel Organic Dye Incorporating a Low-Band-Gap Chromophore," *Journal of Materials Chemistry* 18, no. 43 (2008): 5223–9.
7. J.-L. Wang, Y. Zhou, Y. Li, and J. Pei, "Solution-Processable Gradient Red-Emitting π -Conjugated Dendrimers Based on Benzothiadiazole as Core: Synthesis, Characterization, and Device Performances," *The Journal of Organic Chemistry* 74, no. 19 (2009): 7449–56.
8. A. Thangthong, N. Prachumrak, T. Sudyoadsuk, S. Namuangruk, T. Keawin, S. Jungstittiwong, N. Kungwan, and V. Promarak, "Muti-Triphenylamine-Functionalized Dithienylbenzothiadiazoles as Hole-Transporting Non-Doped Red Emitters for Efficient Simple Solution Processed Pure Red Organic Light-Emitting Diodes," *Organic Electronics* 21, no. 117 (2015): 117–25.
9. X. Zhang, R. Yamaguchi, K. Moriyama, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-I, T. Thiemann, and S. Mataka, "Highly Dichroic Benzo-2,1,3-Thiadiazole Dyes Containing Five Linearly π -Conjugated Aromatic Residues, with Fluorescent Emission Ranging from Green to Red, in a Liquid Crystal Guest-Host System," *Journal of Materials Chemistry* 16, no. 8 (2006): 736–40.
10. Ö. Celikbilek, M. İcli-Özkut, F. Algi, A. Önal, and A. Cihaner, "Donor-Acceptor Polymer Electrochromes with Cyan Color: Effect of Alkyl Chain Length on Doping Processes," *Organic Electronics* 13, no. 1 (2012): 206–13.
11. M. İc li, M. Pamuk, F. Algi, A. M. Önal, and A. Cihaner, "Donor-Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance," *Chemistry of Materials* 22, no. 13 (2010): 4034–44.
12. M. Jayakannan, P. Van Hal, and R. Janssen, "Synthesis and Structure-Property Relationship of New Donor-Acceptor-Type Conjugated Monomers and Polymers on the Basis of Thiophene and Benzothiadiazole," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 40, no. 2 (2002): 251–61.
13. A. Mishra and P. Bäuerle, "Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology," *Angewandte Chemie International Edition* 51, no. 9 (2012): 2020–67.
14. J. Pina, J. S. de Melo, D. Breusov, and U. Scherf, "Donor-Acceptor-Donor Thienyl/Bithienyl-Benzothiadiazole/Quinoxaline Model Oligomers: Experimental and Theoretical Studies," *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, no. 36 (2013): 15204–13.
15. M. İcli and C. Us, "Expanding the Realm of Soluble Narrow Band Gap Polymers with a Benzobisthiadiazole Derivative," *Macromolecules* 49, no. 8 (2016): 3009–15.
16. E. Bundgaard and F. Krebs, "Low-Band-Gap Conjugated Polymers Based on Thiophene, Benzothiadiazole, and Benzobis (Thiadiazole)," *Macromolecules* 39, no. 8 (2006): 2823–31.
17. M. Abdulrazzaq, M. İcli, G. Gokce, S. Ertan, E. Tutuncu, and A. Cihaner, "A Low Band Gap Polymer Based on Selenophene and Benzobis (Thiadiazole)," *Electrochimica Acta* 249, no. 20 (2017): 189–97.
18. F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, and P. Alnot, "Molecular Engineering of Organic Semiconductors: Design of Self-Assembly Properties in Conjugated Thiophene Oligomers," *Journal of the American Chemical Society* 115, no. 19 (1993): 8716–21.
19. P. Anant, N. Lucas, and J. Jacob, "A Simple Route toward the Synthesis of Bisbenzothiadiazole Derivatives," *Organic Letters* 10, no. 24 (2008): 5533–6.
20. E. Bundgaard and F. Krebs, "Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, no. 11 (2007): 954–85.
21. S. Shaheen, C. Brabec, S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. Hummelen, "2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells," *Applied Physics Letters* 78, no. 6 (2001): 841–3.
22. M. Karakus, A. Balan, D. Baran, L. Toppare, and A. Cirpan, "Electrochemical and Optical Properties of Solution Processable Benzotriazole and Benzothiadiazole Containing Copolymers," *Synthetic Metals* 162, no. 1–2 (2012): 79–84.

23. E. Cansu-Ergun, M. Akbayrak, A. Akdag, and A.-M. Önal, "Effect of Thiophene Units on the Properties of Donor Acceptor Type Monomers and Polymers Bearing Thiophene-Benzothiadiazole-Scaffolds," *Journal of the Electrochemical Society* 163, no. 10 (2016): G153–G158.
24. Y. Jeon, T. Kim, J.-J. Kim, and J.-I. Hong, "Vacuum-Depositible Thiophene-and Benzothiadiazole-Based Donor Materials for Organic Solar Cells," *New Journal of Chemistry* 39, no. 12 (2015): 9591–5.
25. M. Paramasivam, A. Gupta, A. Raynor, S. Bhosale, K. Bhanuprakash, and V. Rao, "Small Band Gap D- π -A- π -D Benzothiadiazole Derivatives with Low-Lying HOMO Levels as Potential Donors for Applications in Organic Photovoltaics: A Combined Experimental and Theoretical Investigation," *RSC Advances* 4, no. 67 (2014): 35318–31.
26. Y. Farré, M. Raissi, A. Fihey, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, and F. Odobel, "Synthesis and Properties of New Benzothiadiazole-Based Push-Pull Dyes for p-Type Dye Sensitized Solar Cells," *Dyes and Pigments* 148 (2018): 154–66.
27. F. Teixeira, C. Rangel, and A. Teixeira, "New Azaheterocyclic Aromatic Diphosphonates for Hybrid Materials for Fuel Cell Applications," *New Journal of Chemistry* 37, no. 10 (2013): 3084–91.
28. M. İcli-Özkut, H. Ipek, B. Karabay, A. Cihaner, and A. Önal, "Furan and Benzochalcogenodiazole Based Multichromic Polymer via a Donor-Acceptor Approach," *Polymer Chemistry* 4, no. 8 (2013): 2457–616.
29. K. Pilgram, M. Zupan, and R. Skiles, "Bromination of 2,1,3-Benzothiadiazoles," *Journal of Heterocyclic Chemistry* 7, no. 3 (1970): 629–33.
30. Bruker, *SAINT (V8.38A)* (Madison, WI: Bruker AXS Inc., 2018).
31. G. M. Sheldrick, *SADABS, Version 2016/2* (Madison, WI: Bruker-AXS, 2018).
32. G. Sheldrick, "A Short History of SHELX," *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 64, no. 1 (2008): 112–22.
33. J. Heiskanen, P. Vivo, N. Saari, T. Hukka, T. Kastinen, K. Kaunisto, H. Lemmetyinen, and O. Hormi, "Synthesis of Benzothiadiazole Derivatives by Applying C-C Cross-Couplings," *The Journal of Organic Chemistry* 81, no. 4 (2016): 1535–46.
34. A. Saeki, S. Yoshikawa, M. Tsuji, Y. Koizumi, M. Ide, C. Vijayakumar, and S. Seki, "A Versatile Approach to Organic Photovoltaics Evaluation Using White Light Pulse and Microwave Conductivity," *Journal of the American Chemical Society* 134, no. 46 (2012): 19035–42.
35. L. Chen, P. Ren, and P. Carrow, "Tri(1-Adamantyl)Phosphine: Expanding the Boundary of Electron-Releasing Character Available to Organophosphorus Compounds," *Journal of the American Chemical Society* 138, no. 20 (2016): 6392–5.
36. Y. Li, L. Scudiero, T. Ren, and W.-J. Dong, "Synthesis and Characterizations of Benzothiadiazole-Based Fluorophores as Potential Wavelength Shifting Materials," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 231, no. 1 (2012): 51–9.
37. D. C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo* (Barcelona, Spain: Editorial Reverté, 1999).
38. B. A. DaSilveira Neto, A. S. Lopes, G. Ebeling, R. S. Gonçalves, V. E. U. Costa, F. H. Quina, and J. Dupont, "Photophysical and Electrochemical Properties of π -Extended Molecular 2,1,4-Benzothiadiazoles," *Tetrahedron* 61, no. 46 (2005): 10975–86.
39. E. Carlson, A. Riel, and B. Dahl, "Donor-Acceptor Biaryl Lactones: pH Induced Molecular Switches with Intramolecular Charge Transfer Modulation," *Tetrahedron Letters* 53, no. 46 (2012): 6245–9.
40. R. Wopschall and I. Shain, "Effects of Adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography," *Analytical Chemistry* 39, no. 13 (1967): 1514–27.
41. E. Cansu-Ergun, "Covering the More Visible Region by Electrochemical Copolymerization of Carbazole and Benzothiadiazole Based Donor-Acceptor Type Monomers," *Chinese Journal of Polymer Science* 37, no. 1 (2019): 28–35.
42. S. Trasatti, "The Absolute Electrode Potential: An Explanatory Note," *Pure and Applied Chemistry* 58, no. 7 (1986): 955–66.
43. M. Flores-Leonar, R. Moreno-Esparza, V. Ugalde-Saldívar, and C. Amador-Bedolla, "Further Insights in DFT Calculations of Redox Potential for Iron Complexes: The Ferrocenium/Ferrocene System," *Computational and Theoretical Chemistry* 1099 (2017): 167–73.
44. Y. Shao, Z. Gan, E. Epifanovsky, A. T. B. Gilbert, M. Wormit, J. Kussmann, A. W. Lange, A. Behn, J. Deng, X. Feng, et al., "Advances in Molecular Quantum Chemistry Contained in the Q-Chem 4 Program Package," *Molecular Physics* 113, no. 2 (2015): 184–215.
45. W. Song, L. Gao, T. Zhang, J. Huang, and J. Su, "[1,2,4]Triazolo[1,5-*a*]Pyridine Based Host Materials for High-Performance Red PhOLEDs with External Quantum Efficiencies over 23%," *Journal of Luminescence* 206 (2019): 386–92.
46. S. Lopez, B. Sanchez-Lengeling, J. Soares, and A. Aspuru-Guzik, "Design Principles and Top Non-Fullerene Acceptor Candidates for Organic Photovoltaics," *Joule* 1, no. 4 (2017): 857–70.