



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE DERIVADOS ESTEROIDE-BTD.
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS
PROPIEDADES ÓPTICAS.**

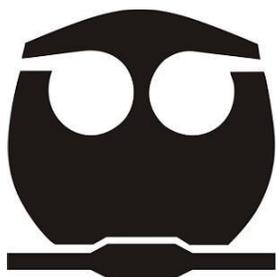
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

DANIELA SOFÍA RUIZ DEANCE



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

Vocal: Q. Reina Sánchez García

Secretario: Dr. Rafael Omar Arcos Ramos

Primer Suplente: Dra. Martha Aguilar Martínez

Segundo Suplente: Dr. José Óscar Humberto Pérez Díaz

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

Asesor

Dr. Rafael Omar Arcos Ramos



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Daniela Ruiz Deance', is written over a horizontal line. The signature is stylized and somewhat cursive.

Sustentante

Daniela Sofía Ruiz Deance

Agradecimientos

Proyecto PAPIIT (**IA100722**): Desarrollo de materiales moleculares multifuncionales: auto-ensamble controlado mediante apilamiento de cromóforos orgánicos.

Proyecto PAPIME-PE100915, Taller de Ciencias para Jóvenes 2015.

Lista de abreviaturas

BTD: 2,1,3-benzotiadiazol

DSSC: *Dye-Sensitized Solar Cells* (Celdas solares sensibilizadas con colorante)

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier)

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital molecular ocupado de más energía)

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital molecular desocupado de más baja energía)

OLED: *Organic Light-Emitting Diode* (Diodo Orgánico de Emisión de Luz)

OPV: *Organic Photovoltaic Solar Cells* (Celdas Solares Orgánicas Fotovoltáicas)

QY: Rendimiento cuántico de fluorescencia

NMR: *Nuclear Magnetic Resonance* (Resonancia Magnética Nuclear, RMN)

THF: Tetrahidrofurano

UV-VIS: espectroscopía del rango UV a Visible (100-700 nm)

Índice de contenido

Agradecimientos	3
1. Abstract	9
2. Introducción.....	9
3. Antecedentes	10
3.1. Estado del arte.....	11
3.2. Química supramolecular e ingeniería de cristales	11
3.4. Aplicaciones de materiales supramoleculares	14
3.5. Semiconductores orgánicos.....	14
3.6. Bloques de construcción orgánicos	16
3.7. Propiedades ópticas: absorción y emisión.....	18
3.8. Síntesis orgánica	25
4. Justificación.....	26
5. Objetivos	28
5.1. Objetivo general.....	28
5.2. Objetivos particulares	28
5.3. Hipótesis	28
6. Desarrollo experimental.....	29
6.1. Espectroscopia UV-VIS	29
6.2. Espectrofotometría de fluorescencia.....	31
6.3. Rendimiento cuántico de fluorescencia	33
6.4. FTIR (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier).....	35
6.5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	36
6.6. Material y equipos.....	39
7. Resultados y discusión.....	39

7.1. Metodología general de síntesis	39
7.2. Síntesis y caracterización de derivados BTD-esteroide.....	41
7.3. Propiedades ópticas: absorción, fluorescencia y rendimiento cuántico de fluorescencia.....	45
8. Conclusiones.....	53
9. Perspectiva.....	53
10. Referencias.....	54
11. Anexo A	57

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de DSSC. ¹⁶	15
Figura 2. Esqueleto de los esteroides con numeración y asignación alfabética de anillos.	16
Figura 3. Estructura química del 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol y el benzotiadiazol.17	
Figura 4. Bandas de ondas electromagnéticas.	18
Figura 5. Esquema de estructura de bandas.	20
Figura 6. Ejemplo de gráfica obtenida con ley de Lambert-Beer-Bouguer.	23
Figura 7. Ejemplo de solvatocromismo. ⁸	25
Figura 8. Mecanismo de reacción Sonogashira.	26
Figura 9. Ejemplo de gráfica obtenida por espectrofotometría UV-VIS.	30
Figura 10. Diagrama de un espectrofotómetro UV-VIS.	30
Figura 11. Ejemplo de gráfica obtenida por espectrofotometría de fluorescencia.	32
Figura 12. Diagrama de un espectrofotómetro de fluorescencia.	33
Figura 13. Ejemplos de modos vibracionales.	35
Figura 14. Ejemplo de gráfica obtenida por espectroscopía.	36
Figura 15. Ejemplo de espectro obtenido para RMN 1H.	38
Figura 16. Diagrama de un espectrofotómetro de RMN.	38
Figura 17. Ruta de síntesis de los derivados BTD-esteroide	42
Figura 18. Perfiles de emisión a diferentes concentraciones de THF-Agua. (1) MES-BTD (2) D2-BTD (3) ETT-BTD.	51
Figura 19. Espectros de ¹³ C-NMR y ¹ H-NMR de MES-BTD.	57
Figura 20. Espectros de ¹³ C-NMR y ¹ H-NMR de D2-BTD.	58
Figura 21. Espectros de ¹³ C-NMR y ¹ H-NMR de ETT-BTD.	58

Índice de gráficas

Gráfica 1. Cálculo de rendimiento cuántico.	34
Gráfica 2. FTIR de los compuestos de interés.	44
Gráfica 3. Perfiles de absorción de MES-BTD a 3.32x10 ⁻⁴ M.	47
Gráfica 4. Perfiles de emisión de MES-BTD a 3.32 x10 ⁻⁶ M.	48

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades ópticas de los derivados BTD-esteroide.....	46
------------------------------------------------------------------	----

1. Abstract

The present work covers the synthesis and characterization in solution of three potential organic supramolecular semiconductors. Each of them consists of a BTB nucleus paired with a steroidal backbone at each side. The reason of choice for the BTB rests on a molecule widely used in optoelectronics due to their high Stokes shift, highly polarized properties that lead to highly ordered molecular interactions (i.e. crystals), stable fluorophores as derivatives, easy synthesis and storage, among others. Each side was paired with steroids with the objective to analyze the changes that such addition would cause in the optical properties.

It was found that such molecules present a high Stokes shift (especially in methanol, where all molecules present Stokes shifts above 100 nm) and a high fluorescence quantum yield in fluorescence, indicating that most of the photons absorbed are emitted via fluorescence. In addition, all molecules lacked solvatochromism indicating the inexistence of a second stable state. These properties are favorable and open the path to explore the same properties in solid state in order to use them in optoelectronic devices in the near future as low-cost, efficient alternatives.

2. Introducción

Para el año 2040, se calcula que el mundo necesitará un 30 % de energía adicional a la que se consume actualmente, por lo que es urgente encontrar nuevas formas de energía que ofrezcan ventajas sobre las ocupadas hoy día. En particular, los dispositivos opto-electrónicos tienen un rol importante dentro de nuestra sociedad, ya que se encuentran presentes en diversos aspectos de nuestra vida cotidiana. Un ejemplo importante se observa en las celdas solares: producen energía de manera sustentable disminuyendo de forma paulatina la dependencia a combustibles fósiles, así como la disminución en los costos de producción de luz.

La mayor parte de los materiales que dominan el mercado de la opto-electrónica están basados en compuestos inorgánicos. Aunque su funcionamiento es eficiente en la mayoría de los dispositivos, tienen como desventaja lo complicado de su obtención, así

como su alta toxicidad e incremento de residuos. Por lo anterior, el uso de compuestos orgánicos o híbridos ha incrementado a lo largo de los últimos años, ya que tienen como ventajas metodologías de síntesis relativamente simples, mayor flexibilidad y modulación de sus propiedades de acuerdo a las necesidades específicas de cada dispositivo. Sin embargo, aún existe la frontera de la eficiencia y durabilidad con respecto a los materiales inorgánicos. Es por eso por lo que en las últimas décadas se han investigado gran variedad de compuestos con el objetivo de, eventualmente, implementarlos a nivel industrial.

La nueva generación de pantallas planas utilizadas en celulares, autos y computadoras está basada en OLEDs;¹ de igual manera, se está explorando el uso de semiconductores orgánicos para la obtención y almacenamiento de energía solar para su uso en aplicaciones a nivel industrial.² En este sentido, los materiales poliméricos y supramoleculares han surgido como buenos candidatos para estos usos; particularmente, los materiales supramoleculares basados en bloques de construcción orgánicos o híbridos no presentan polidispersidad como en los polímeros. Al ser materiales unidos por interacciones no-covalentes se favorece una mejor procesabilidad, lo cual se puede reflejar en un mejor rendimiento. De igual manera, son materiales ligeros con bajos consumos de energía tanto en su procesamiento como en su funcionamiento.

3. Antecedentes

La ciencia de materiales es un área multidisciplinaria encargada del estudio de los materiales así como de las relaciones existentes entre su estructura y propiedades;³ dentro de las múltiples áreas involucradas en la ciencia de materiales, la química de materiales es la encargada de la búsqueda y desarrollo de metodologías de síntesis para la obtención eficiente de materiales procesables, funcionales y estructurales.

3.1. Estado del arte

La creciente necesidad de obtener materiales eficientes para aplicaciones cada vez más complejas ha favorecido la interacción de la ciencia y química de materiales con otras áreas científicas. En particular, a través de la aplicación de principios de química supramolecular e ingeniería de cristales, ha sido posible diseñar sistemas y/o materiales con propiedades interactivas capaces de responder a diferentes estímulos externos, dando soluciones a las diversas necesidades de las aplicaciones de la ciencia de materiales.

Al tener control sobre el tipo de interacciones presentes en un material, es posible favorecer la reversibilidad y sensibilidad a estímulos externos, brindando novedosas funciones que no se encuentran presentes en materiales tradicionales, lo cual ha aumentado el potencial de acción de los materiales supramoleculares.⁴ Los ensamblajes supramoleculares responden a las condiciones externas con un cambio estructural y funcional. Por ejemplo, la exposición a un aumento de energía puede ocasionar un reajuste de las interacciones no covalentes, resultando en un nuevo arreglo supramolecular estable con características funcionales distintas al arreglo original.⁵ La adaptabilidad de los bloques de construcción para producir agregados altamente ordenados con el objetivo de controlar sus propiedades de interés ha permitido el desarrollo de materiales funcionales cada vez más inteligentes.

3.2. Química supramolecular e ingeniería de cristales

La rápida expansión en química supramolecular durante los últimos 25 años ha resultado en la síntesis de sistemas inorgánicos, orgánicos e híbridos con una amplia diversidad estructural. La química supramolecular estudia sistemas que involucran agregados de moléculas/iones unidos por interacciones no covalentes, entre las que podemos enlistar: interacciones electrostáticas, enlace de hidrógeno, interacciones π - π , interacciones de dispersión y efectos hidrofóbicos o solvatofóbicos. Estos arreglos o agregados se componen de entidades discretas inorgánicas, orgánicas o híbridas que producen redes extendidas organizadas.⁶ Dependiendo del tipo de agregado

supramolecular, esta rama científica divide sus objetos de estudio en dos procesos fundamentales: huésped-anfitrión y de auto-ensamble.⁷ La primera estudia moléculas “anfitrionas” capaces de reconocer moléculas “huésped” a través del reconocimiento molecular, mientras que la segunda estudia la asociación espontánea y reversible de dos o más componentes para formar un agregado más grande.

Dado que las manifestaciones más ordenadas en estado sólido de moléculas unidas por enlaces no covalentes son los cristales, éstos son un ejemplo ideal de un agregado supramolecular.⁸ La ingeniería de cristales, al igual que la química supramolecular, pretende modificar las propiedades fisicoquímicas de sólidos cristalinos mediante el diseño molecular basado en interacciones no covalentes como las mencionadas anteriormente, con un énfasis en enlaces de hidrógeno y enlaces de coordinación. En ambas áreas se utiliza el término sintón, el cual se define como una unidad estructural que puede ser ensamblada por operaciones sintéticas en las que se involucran interacciones intermoleculares. En otras palabras, son bloques de construcción que contienen la información necesaria para la formación de arreglos supramoleculares a través interacciones intermoleculares. La ventaja de considerar las estructuras en términos de sintones ayuda a la simplificación en descripción de propiedades y simulación computacional.⁹

A través de la aplicación de principios de química supramolecular es posible diseñar sistemas y/o materiales con propiedades interactivas capaces de responder a las necesidades de la ciencia de materiales. Al controlar el tipo de interacciones no covalentes se favorece la reversibilidad y sensibilidad a estímulos externos, brindando nuevas funciones y aumentando el potencial de acción de los materiales supramoleculares.⁴ Los ensambles supramoleculares responden a las condiciones externas con un cambio estructural y funcional; por ejemplo, la exposición a un aumento de energía, puede ocasionar un reajuste en los enlaces no covalentes, resultando en un nuevo arreglo supramolecular estable con características funcionales distintas al arreglo original.⁵

3.3. Propiedades de materiales supramoleculares

Una de las principales ventajas de los agregados supramoleculares es la posibilidad de ajustar de una forma precisa las propiedades de interés dependiendo de la aplicación. El reconocimiento molecular se encuentra en la base de la química supramolecular: la estructura y propiedades que exhibe una única molécula son distintas a aquellas demostradas por los agregados moleculares. Las interacciones no covalentes forman entidades completamente distintas que no pueden ser deducidas sumando las propiedades de las moléculas individuales. Por lo anterior, la funcionalización de los bloques de construcción es de vital importancia, ya que gracias al ajuste de las propiedades de estas entidades discretas, es posible construir agregados supramoleculares capaces de conducir electricidad, que respondan a la luz y que manipulen la información fotónica para el procesamiento de información.

Los agregados moleculares con propiedades luminiscentes ofrecen grandes ventajas en comparación con los bloques de construcción que los conforman, estos suelen exhibir rendimientos cuánticos más altos, mayor estabilidad y mejor ajuste de sus propiedades ópticas.¹⁰ En cuestiones de electrónica, la conducción principalmente se realiza mediante acoplamientos intermoleculares débiles con una orientación definida, siendo esta superposición orbital crítica para la determinación de la movilidad de cargas del material. Una forma de controlar la orientación y el tipo de interacciones se utilizan grupos funcionales o unidades capaces de favorecer interacciones de apilamiento- π , enlaces de hidrógeno o fuerzas electrostáticas. En particular, los enlaces de hidrógeno son de particular interés debido a la posibilidad de combinarlos en arreglos complejos para lograr secuencias específicas, aparte de que estas interacciones no suelen absorber en la región visible del espectro, permitiendo el apilamiento- π sin perder las propiedades deseadas para su uso en dispositivos optoelectrónicos.¹¹

3.4. Aplicaciones de materiales supramoleculares

El estudio de materiales supramoleculares conjunta varias áreas de estudio debido a lo multidisciplinario de sus aplicaciones, entre las que se destacan la biológica y electrónica orgánica. En el área biológica, el estudio de la química supramolecular es de gran importancia debido al reconocimiento molecular que rige a las reacciones enzimáticas y de transferencia de electrones existentes en sistemas biológicos. La introducción de materiales supramoleculares provee nuevos caminos para la generación de procesos en migración celular, interacción con proteínas, células y órganos. El uso más común para materiales bio-funcionales son los hidrogeles. A diferencia de los hidrogeles poliméricos, éstos son susceptibles a estímulos externos permitiendo su movilidad y reconstrucción debido a las interacciones no covalentes que los rigen. Otra de las ventajas es la eliminación de catalizadores no bio-compatibles para su estabilidad.¹² En la electrónica molecular, la construcción de materiales supramoleculares tiene un gran potencial a nivel industrial debido a que los procesos de transferencia energética y almacenamiento, pueden dar pie a la fabricación de dispositivos más pequeños y baratos en comparación con la tecnología actual basada en silicio.^{13,14} Algunos de sus usos incluyen la generación de OLEDs, OPVs y DSSC.¹⁵ Las celdas solares sensibilizadas con colorante absorben radiación electromagnética y, a diferencia de otras celdas solares, utilizan un colorante orgánico sobre otro material para permitir la propagación de los electrones generados. Los materiales utilizados en la actualidad son semiconductores a base de TiO_2 , y de manera general, existe un proceso de transferencia de un electrón desde el colorante hasta el TiO_2 . Para favorecerlo, el nivel HOMO del colorante se posiciona debajo del potencial químico del par redox, mientras el nivel LUMO se posiciona encima del borde de la banda de conducción del TiO_2 .

3.5. Semiconductores orgánicos

Los semiconductores son materiales cuya brecha energética entre las bandas de valencia y conducción se encuentra lo suficientemente cerca para facilitar el transporte

de electrones entre estas. Por lo tanto, son capaces de controlar el flujo de carga, una propiedad sumamente útil en dispositivos electrónicos. Los semiconductores orgánicos son materiales con estas características que adicionalmente proporcionan los beneficios físicos y mecánicos de los materiales orgánicos. Sus propiedades son fácilmente modificables al momento de su síntesis, logrando alterar su capacidad de absorción/emisión de luz, así como el nivel de conducción energética dependiendo de los estímulos externos-luz, temperatura, corriente-. De manera general, los estímulos externos promueven a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando tras sí un “hueco” o carga positiva.

Los semiconductores orgánicos representan un nuevo campo de aplicación de la electrónica orgánica, ya que se tratan de materiales inocuos para la salud humana, biodegradables y con posibilidad de ajuste de sus propiedades ópticas. Las ventajas que presentan sobre los semiconductores inorgánicos son el bajo costo, fácil síntesis y procesamiento, así como flexibilidad; dado que poseen niveles de energía discretos, el transporte de carga depende de los portadores de carga para transitar de una molécula a otra.

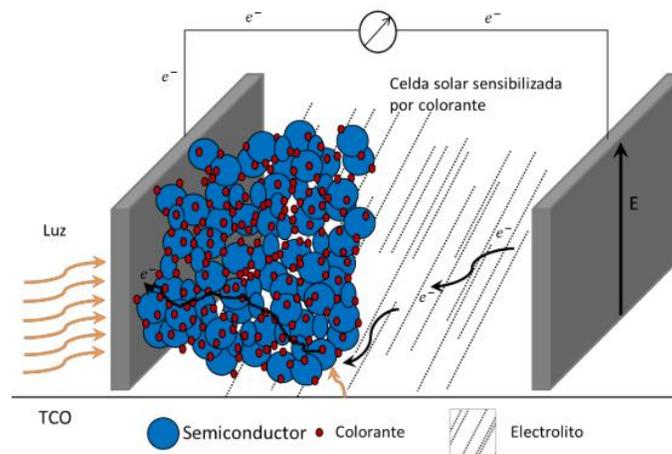


Figura 1. Esquema de DSSC.¹⁶

3.6. Bloques de construcción orgánicos

3.6.1. Esteroides y derivados

La clasificación de esteroides hace referencia a todos los compuestos cuyo esqueleto se compone del ciclopentanoperhidrofenantreno, compuesto de cuatro anillos fusionados, tres de ellos de seis miembros. Para mayor facilidad, a cada uno de sus anillos se asigna una letra como se observa en la siguiente (Figura 2). Son derivados metabólicos de los terpenos. Son moléculas biológicas sumamente comunes, asociadas a procesos físicos, químicos y biológicos en los seres vivos.¹⁷ Son de gran interés debido a la amplia variedad existente, su importancia biológica y aplicaciones farmacológicas. Algunos ejemplos de esteroides conocidos son la testosterona y el estrógeno, ambas hormonas relacionadas al desarrollo de las funciones sexuales.

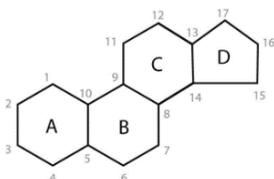


Figura 2. Esqueleto de los esteroides con numeración y asignación alfabética de anillos.

El uso de moléculas biológicas en la ciencia de materiales como compuestos huésped ha sido estudiada con anterioridad para aplicaciones biomédicas- liberación de fármacos, sensores, monitoreo¹⁸- debido a la biocompatibilidad presentada. El núcleo rígido que caracteriza a los esteroides puede ser combinado con gran variedad de grupos funcionales con el objetivo de cambiar su polaridad a voluntad. Su principal atractivo radica en la facilidad de síntesis, disponibilidad y bajo costo.¹⁹

Desde el punto de vista supramolecular, son deseables debido a sus propiedades quirales, interacción cooperativa y caras anfífilas. Se ha observado que los esteroides

tienden a formar estructuras supramoleculares ordenadas -usualmente en forma de panal de abejas o dobladas sobre las moléculas huésped-²⁰ con quiralidad triaxial dependiendo del grupo funcional, lo cual es útil para la formación de agregados altamente ordenados.

3.6.2. Benzotiadiazol y derivados

El 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) está compuesto por un anillo de benceno fusionado a 1,2,3-tiadiazol. Se presenta como un sólido incoloro y altamente soluble en solventes orgánicos. Es una molécula plana y se considera una base débil. El compuesto que se utiliza como intermediario para sintetizar los derivados de BTD es el 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (Figura 3).

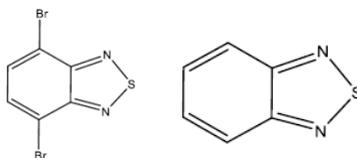


Figura 3. Estructura química del 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol y el benzotiadiazol.

El anillo de BTD se considera un electro-donador fuerte que facilita procesos de estabilización por transferencia intramolecular de carga. Asimismo, es un compuesto altamente estable, una ventaja al momento del almacenamiento a temperatura ambiente. Los derivados de BTD usualmente son fluoróforos estables, con desplazamientos de Stokes grandes. Asimismo, el tipo de interacciones intermoleculares que suceden en la mayoría de sus derivados (tales como interacciones $\pi-\pi$) permiten la formación de estructuras cristalinas con un alto grado de ordenamiento. Usualmente se excitan en la región de luz visible,²¹ y tienen valores altos de energía en el nivel LUMO lo cual se refleja en su band-gap, lo que indica que existe una conductividad alta de electrones debido a la estabilidad de la molécula en el estado excitado.²² Los derivados de BTD con estructuras π -extendidas son de gran interés debido a que presentan propiedades deseables en compuestos fluorescentes, como lo

son desplazamientos de Stokes grandes (100-140 nm), ϵ largos (10000-23000) y altos rendimientos cuánticos de fluorescencia.

3.7. Propiedades ópticas: absorción y emisión

Las propiedades ópticas hacen referencia a las interacciones de un material con la radiación electromagnética, la cual se define como el conjunto de ondas, tanto eléctricas como magnéticas, que oscilan en planos perpendiculares, propagándose por el medio. Dependiendo de la longitud de onda, frecuencia y energía, se clasifican en bandas (Figura 4).

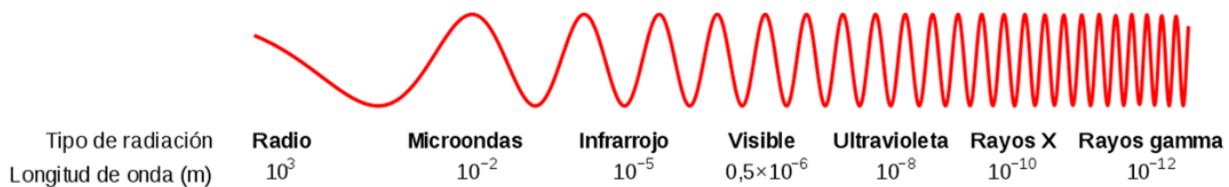


Figura 4. Bandas de ondas electromagnéticas.

Las propiedades derivadas de la interacción de dichas ondas con el medio son diversas, destacando las siguientes:

- Refracción: este fenómeno causa una disminución en la velocidad de las ondas, lo que causa una curvatura en la luz.
- Reflexión: fenómeno en el cuál la onda cambia de dirección al cambiar de medio de propagación.
- Absorción: ocurre durante la propagación si la frecuencia de la luz es resonante con las frecuencias de transición de los átomos presentes en el medio, lo que causa que el haz sea atenuado. Depende fuertemente del medio.
- Luminiscencia: se refiere al proceso de emisión de luz espontánea por átomos excitados.

- **Dispersión:** es el fenómeno en el que la luz cambia de dirección e incluso frecuencia derivada de la interacción con el medio. Tiene el mismo efecto atenuante que la absorción. Puede ser elástica-si la frecuencia no cambia- o inelástica-si cambia durante el proceso-.
- **Difracción:** se define como la desviación de ondas al moverse alrededor de un obstáculo o a través de una abertura.

Los fenómenos de difracción, reflexión y refracción son explicados por medio del principio de Huygens-Fresnel:

*“Todo punto de un frente de onda inicial puede considerarse como una fuente de ondas esféricas secundarias que se extienden en todas las direcciones con la misma velocidad, frecuencia y longitud de onda que el frente de onda del que proceden.”*²³

3.7.1. Band-gap (brecha energética)

Todo electrón liberado se encuentra asociado a un hueco y al ser liberado, un electrón vecino ocupará el lugar que se acaba de dejar, y así sucesivamente. Esto genera un flujo de cargas resultando en corriente eléctrica. Para lograr el movimiento de electrones es necesario entender la teoría de bandas. En dicha teoría, se describe la estructura electrónica de un material en términos de bandas energéticas. Se consideran dos bandas: la banda de valencia (ocupada por los electrones de valencia) y la banda de conducción (ocupada por los electrones libres, responsables de la conducción de la corriente eléctrica). Cuando un electrón adquiere suficiente energía, salta de la banda de valencia a la de conducción. El término “band-gap” hace referencia a la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción.

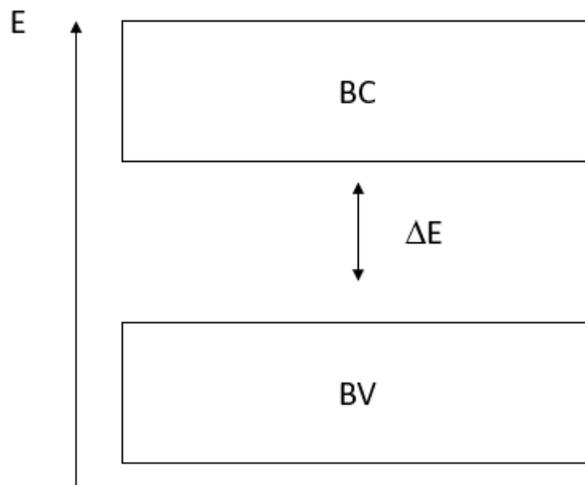


Figura 5. Esquema de estructura de bandas.

ΔE hace referencia a la diferencia energética entre dos orbitales. La molécula sólo absorberá energía si la energía de los fotones iguala la diferencia de energía entre dos orbitales. Se obtiene de la siguiente relación:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

Dónde:

h es la constante de Planck, la cual se refiere a la energía que un cuanto utiliza (6.626×10^{-34} J/s)

c es la velocidad de la luz en el vacío (3×10^8 m/s)

λ es λ_{\max}

Esta ecuación demuestra que la energía de los fotones cambia de forma inversamente proporcional a la longitud de onda y se utiliza para la cuantificación de energía de los fotones.

3.7.2. Desplazamiento de Stokes

El desplazamiento de Stokes es la diferencia energética de un sistema entre su máximo de absorción y su máximo de emisión. Se puede medir en longitud de onda, unidades de frecuencia o energía. Ocurre debido a la relajación de un sistema (molécula o átomo); al absorber un fotón, el sistema entra a un estado excitado y una forma de volver a su estado basal es emitiendo un fotón (perdiendo energía). Por el contrario, si el fotón emitido posee una mayor cantidad de energía que el absorbido, se denomina desplazamiento de anti-Stokes. La diferencia entre absorción y emisión se da debido a que el fotón emitido tiene una menor energía a la del fotón absorbido. Este último fenómeno ocurre debido a la utilización de energía adicional que puede provenir de calor u otro fotón excitado durante el proceso de luminiscencia.²⁴

Una de las causas de la variación de desplazamientos es el tipo de solvente utilizado. La distorsión de las propiedades dieléctricas del solvente al adicionar el soluto y la polaridad del solvente son factores importantes para considerar.²⁵ Ambos fenómenos modifican la energía libre de reorganización y consecuentemente varía el desplazamiento. Cuando el sistema entra al estado de excitación su momento dipolar cambia, usualmente el estado excitado es mucho más polar que el basal. Las moléculas del solvente realinean sus momentos dipolares con el nuevo estado excitado hasta que alcanzan la relajación vibracional, estabilizando la energía del estado excitado en una mayor medida que con el basal, logrando que la diferencia energética entre ambos estados sea menor y el desplazamiento de Stokes mayor.

3.7.3. Absorbancia

La absorbancia se refiere a la cantidad de luz absorbida por la muestra y se define como la relación logarítmica entre la intensidad de luz incidente en la muestra y la intensidad transmitida a través de ésta. Depende de la concentración de la muestra.

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$$

Dónde:

A es la absorbancia (u.n.)

I/I_0 es la transmitancia (u.n.)

La transmitancia hace referencia a la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra (I) y la cantidad de luz que incidió sobre ella (I_0). Da una medida física entre la relación de intensidad incidente y transmitida. Dado que no es una relación lineal se asume una relación logarítmica inversa. Para optimizar la funcionalidad de dispositivos optoelectrónicos, es indispensable una absorbancia alta dentro del rango UV-Vis.

3.7.4. Coeficiente de extinción molar

El coeficiente de extinción molar (ϵ) hace referencia a qué tan fuerte una sustancia absorbe la luz a una longitud de onda dada por concentración molar. Dicho de otra forma, es la medida de la probabilidad de una transición electrónica. Un coeficiente de extinción molar de 0 a cierta longitud de onda indica que nada de luz fue absorbida en esa longitud de onda específica. La manera más común de calcularla es utilizando la ley de Lambert-Beer-Bouguer, que establece la siguiente relación:

$$A = \epsilon * l * C$$

Dónde:

A es la absorbancia (u.n.)

l es longitud de celda (cm)

ϵ es el coeficiente de extinción molar ($M^{-1}cm^{-1}$)

c es la concentración (M)

El coeficiente de extinción molar es constante para un compuesto a una temperatura y longitud de onda constantes, por lo que para su obtención es necesario graficar los datos de absorbancia contra distintas concentraciones.

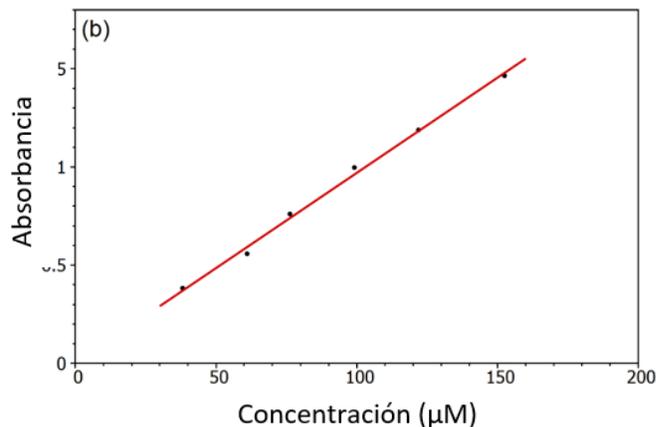


Figura 6. Ejemplo de gráfica obtenida con ley de Lambert-Beer-Bouguer.

Como se observa en la Figura 6, la gráfica presenta un comportamiento lineal de $y=mx+b$. Modificando la ecuación (1) se obtiene que la pendiente es igual a:

$$m = \varepsilon * l$$

Es importante recalcar que la Ley Lambert-Beer-Bouguer se invalida con concentraciones elevadas.

3.7.5. Rendimiento cuántico de fluorescencia

En fluorescencia, el rendimiento cuántico hace referencia al número de fotones emitidos sobre los absorbidos por la molécula. ²⁶

$$\varphi = \frac{\text{fotones emitidos}}{\text{fotones absorbidos}}$$

Asimismo, se define como la fracción de fluoróforos en estado excitado que decaen por fluorescencia.

$$\varphi_f = \frac{k_f}{k_f + \sum k_{nr}}$$

Dónde:

φ_f es el rendimiento cuántico

k_f es la constante de fluorescencia

k_{nr} es la constante para el resto de los procesos de relajación no radiativos

Para obtenerla, se necesita medir las densidades ópticas del fluoróforo y de la referencia a la longitud de onda de excitación para posteriormente calcular para cada uno de ellos la suma de las intensidades de fluorescencia en el espectro de emisión. El rendimiento cuántico se mide comparando la intensidad de fluorescencia de dicha molécula con una molécula de referencia con un rendimiento cuántico conocido. Compuestos fluoróforos con un alto rendimiento cuántico usualmente emiten alta fluorescencia, dado que demuestra la eficiencia de dicho fluoróforo para convertir la excitación de sus electrones en fluorescencia.

3.7.6. Solvatocromismo

Los cromóforos son compuestos orgánicos e híbridos que absorben luz en longitudes de onda dentro del espectro visible (380-780 nm). Como consecuencia, son los responsables del color en los materiales. En este tipo de materiales, es posible observar un cambio en el máximo de absorción o emisión del espectro del soluto inducido por el solvente utilizado. Este efecto se denomina efecto solvatocrómico. Es reversible y ocurre debido a las diferencias en la energía de solvatación en el estado basal y el excitado. El estado excitado, que es más polar que el estado inicial, presenta una mayor estabilidad en solventes más polares. Este tipo de sistemas requieren una menor cantidad de energía para su excitación. Existen dos tipos de efecto solvatocrómico (Figura 7): ²⁷

- Solvatochromismo positivo: Corresponde a un cambio batocrómico (a la región roja del espectro) cuando existe un aumento en la polaridad del solvente, por lo tanto, aumenta su λ_{\max} y disminuye ΔE . Ocurre con transiciones $\pi-\pi^*$.
- Solvatochromismo negativo: Corresponde a un cambio hipsocrómico (hacia la región azul del espectro) cuando aumenta la polaridad del solvente, aumentando su ΔE y disminuyendo su λ_{\max} .^{28,16}

El solvatochromismo es una propiedad relevante para la construcción de interruptores moleculares (moléculas que tienen dos estados estables).

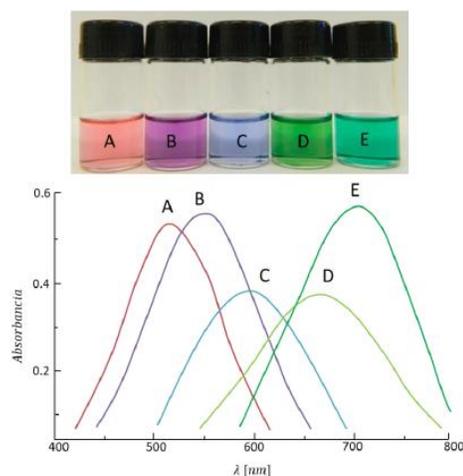


Figura 7. Ejemplo de solvatochromismo.⁸

3.8. Síntesis orgánica

3.8.1. Reacción de Sonogashira

También llamada la reacción de Sonogashira-Hagihara, fue reportada por primera vez en 1975,²⁹ la cual consiste en el acoplamiento cruzado de haluros de arilo o vinilo. Usualmente ocurre en presencia de un catalizador de paladio, un co-catalizador de

cobre y una base. La reacción se considera la versión catalítica del acoplamiento Castro-Stephens, no requiere condiciones extremas, dado que se puede realizar a temperatura ambiente o ligeramente encima de ella; en vez de utilizar acetiluro de cobre-sensible a los cambios bruscos y explosivo, se ocupa CuI; además de mostrar tolerancia a la utilización de distintos tipos de grupos permite la utilización de sustratos complejos.³⁰

El mecanismo sigue el camino de adición oxidativa-eliminación reductiva. Comienza con la generación de Pd⁽⁰⁾ desde un complejo Pd^(II) por la reducción del sustrato alquino. Posteriormente, el Pd⁽⁰⁾ pasa por adición oxidativa con el haluro de vinilo o arilo para continuar con la transmetalación por el acetiluro de cobre (I). Finalmente, el catalizador se regenera (Figura 8).

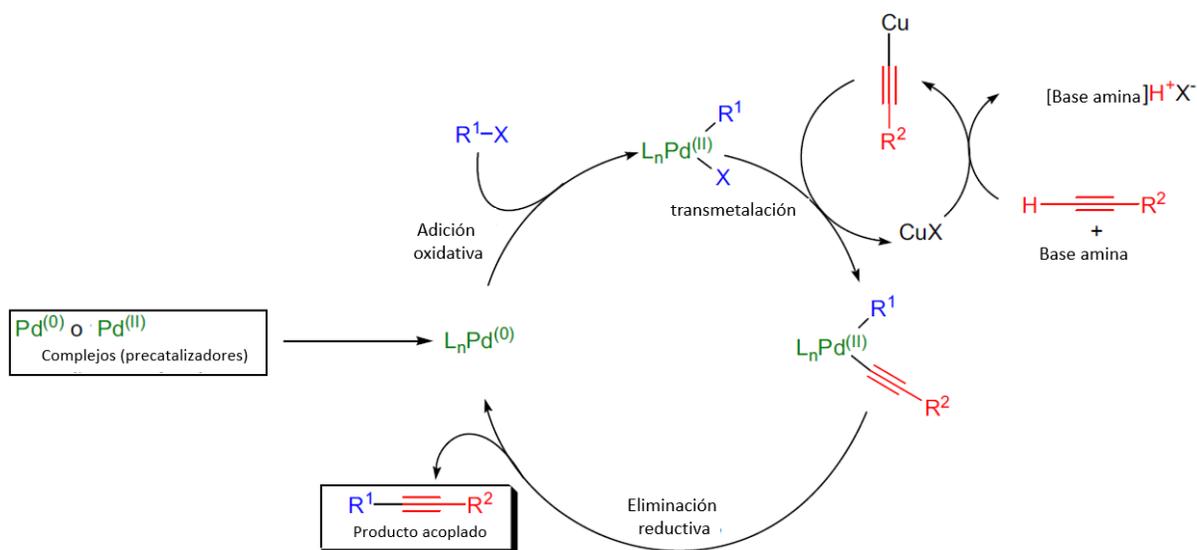


Figura 8. Mecanismo de reacción Sonogashira.

4. Justificación

En la actualidad, un amplio número de dispositivos opto-electrónicos utilizan semiconductores orgánicos con arquitecturas *push-pull*. Este diseño ha resultado exitoso debido a que la combinación de fragmentos aceptores y donadores mejora los procesos de transporte de carga, además de disminuir las brechas energéticas entre

las bandas de valencia y conducción. Los materiales semiconductores pueden ser poliméricos o moleculares/supramoleculares, y como su nombre lo indica, conducen electrones o huecos inyectados en un electrodo, y los propaga a través de su estructura. Estos últimos son atractivos dado que no presentan una gran polidispersidad; por lo tanto, es posible ajustar sus potenciales óxido-reducción así como sus niveles electrónicos mediante el diseño de las unidades que los conforman.

El BTB es un compuesto ampliamente explotado para su uso en dispositivos optoelectrónicos, así como en aplicaciones biológicas. Su importancia radica en la versatilidad ofrecida; la deficiencia electrónica que presenta aunado a que es posible modular sus propiedades debido a la adición de grupos funcionales (principalmente en las posiciones 4,7) permite la síntesis de una amplia variedad de bloques de construcción orgánicos. Los derivados de BTB ofrecen una alternativa prometedora en el área de la electrónica debido a su bajo costo, fácil síntesis y amplia variedad de estructuras. Es común observar su acoplamiento con otros grupos funcionales debido a su utilización como moléculas D-A-D o D-A. Otra de las ventajas presentadas es su relativa facilidad de síntesis y costo en comparación con otros bloques de construcción.

Por otro lado, la naturaleza anfifílica de los esteroides puede ser explotada en aplicaciones biomédicas, en gran parte debido a su reconocimiento biológico. Al igual que el BTB, presentan gran versatilidad con la adición de distintos grupos funcionales. Una de las ventajas presentadas por los esteroides en la ciencia de materiales es su ajustabilidad en cuanto a propiedades debido a la variedad de grupos funcionales que se pueden enlazar a su estructura básica,¹⁹ logrando que sean bloques de construcción deseables. Aunque los esteroides se han usado previamente para el ensamblaje de bloques de construcción ²⁰, hasta el momento no se ha reportado una combinación estructural D-A-D junto con el benzotiadiazol.

5. Objetivos

5.1. Objetivo general

Desarrollar derivados BTD-esteroide como posibles bloques de construcción de materiales con aplicación en orgánica electrónica.

5.2. Objetivos particulares

- Diseñar bloques de construcción basados en benzotiadiazol (BTD) utilizando diferentes esqueletos esteroidales.
- Síntesis de derivados de BTD-esteroide mediante reacciones de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira.
- Caracterización de derivados de BTD-esteroide mediante RMN (^1H , ^{13}C , 2D), espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) y espectrometría de masas de alta resolución.
- Evaluación de las propiedades ópticas (absorción y emisión) de los derivados de BTD-esteroide.

5.3. Hipótesis

La incorporación de un núcleo de BTD sobre una estructura esteroideal permitirá mantener las propiedades ópticas típicas de este tipo de derivados mejorando su capacidad de reconocimiento molecular y auto-ensamble. Lo anterior permitirá obtener formas agregadas sólidas que muestren propiedades ópticas no presentadas por los derivados esteroidales de forma aislada, esto dará pie a continuar con los estudios correspondientes en estado sólido para evaluar tanto el comportamiento semiconductor como sus posibles aplicaciones en orgánica electrónica.

6. Desarrollo experimental

6.1. Espectroscopia UV-VIS

El fundamento de la espectroscopia de absorción radica en la capacidad de las moléculas de absorber energía de esta sección del espectro electromagnético, la cual depende de su estructura atómica y condiciones del medio. En particular, se miden las longitudes de onda dentro del rango UV-VIS, las cuales poseen una mayor energía de radiación que ronda los 200-400 nm (UV) y 400-700 nm (visible). La interacción en este rango de longitudes de onda causa que la molécula estudiada pasa por transiciones electrónicas: al absorber dicha radiación, uno o más de los electrones se promueve de un orbital de baja energía a uno de alta.³¹

La absorción de longitudes de onda depende de la brecha energética entre los orbitales de un compuesto, los cuales se encuentran determinados por su estructura. Una molécula con enlaces simples absorbe a longitudes de ondas cortas y una molécula con enlaces más complejos (por ejemplo, enlaces π) absorbe a longitudes de onda con menos energía. Si se tiene una molécula con gran cantidad de enlaces P seguidos, la brecha energética entre estos orbitales disminuye, logrando que los electrones pasen a su estado de mayor energía con un menor impulso (una longitud de onda más larga, menos energética) para transiciones de $\pi-\pi^*$. Las gráficas obtenidas (Figura 9) por medio de la espectrofotometría UV-VIS grafican absorbancia contra longitud de onda, mostrando picos que apuntan hacia arriba en los lugares en los que la muestra presentó absorbancia.

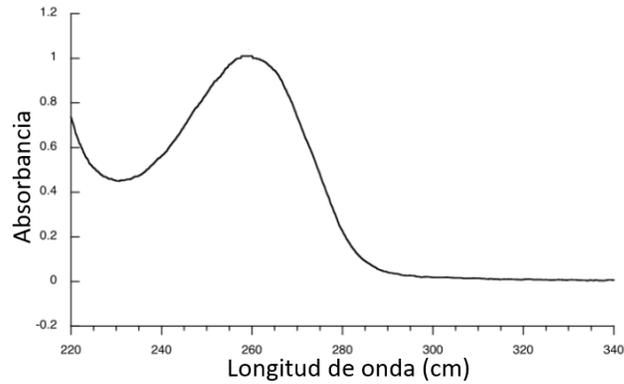


Figura 9. Ejemplo de gráfica obtenida por espectrofotometría UV-VIS.

Cualquier espectrofotómetro cuenta con los siguientes instrumentos:

1. Fuente de energía radiante. Usualmente una lámpara de deuterio y tungsteno
2. Monocromador. Se encarga de la selección de la radiación a una determinada longitud de onda, suelen ser prismas o redes de difracción.
3. Compartimiento para muestra. El material suele ser una celda de cuarzo o sílice fundido con alto grado de pureza.
4. Detector de luz y amplificador para convertir las señales luminosas en señales eléctricas.
5. Sistema de lectura de datos.

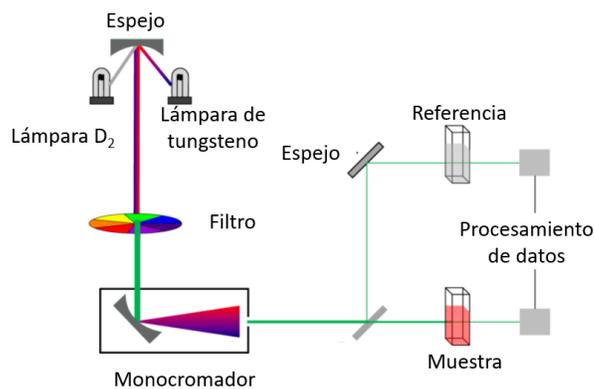


Figura 10. Diagrama de un espectrofotómetro UV-VIS.

Para la preparación de disoluciones madres se utilizaron matraces aforados de 5 mL para cada uno de los solventes seleccionados. Se determinó que las concentraciones de las soluciones madres serían Utilizando la siguiente ecuación:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Dónde:

C_1 , C_2 son las concentraciones inicial y final, respectivamente

V_1 , V_2 son los volúmenes inicial y final, respectivamente

Se determinaron las fracciones de solución madre a tomar para obtener las concentraciones deseadas para distintos solventes (tolueno, cloroformo, diclorometano, acetona, metanol y THF y una mezcla de THF con agua a distintas proporciones). Antes de iniciar las mediciones se esperaron 15 minutos para el correcto calentamiento del equipo. Posteriormente se realizaron las calibraciones necesarias y se midieron las muestras en orden ascendente de concentración, lavando las celdas a utilizar entre cada muestra.

6.2. Espectrofotometría de fluorescencia

Cuando una molécula es sometida a ondas electromagnéticas en el rango ultravioleta o visible (180-780 nm) absorbe un fotón, causando que un electrón pase a un estado excitado. Posteriormente, ocurrirá un proceso de relajación posterior a la absorción del fotón puede ocurrir en tres formas distintas: desactivación colisional, fosforescencia o fluorescencia. El primero ocurre cuando la molécula excitada transfiere el exceso de energía a otras moléculas con las que colisiona que no presentaron emisión de fotones. La fosforescencia ocurre cuando el electrón pasa de un estado triplete del estado singlete excitado, emitiendo un fotón al regresar del estado triplete más bajo al estado singlete basal. Finalmente, la fluorescencia consiste en el regreso del electrón del estado excitado singlete al estado basan de singlete acompañado de la emisión de un fotón de baja energía (en comparación con el fotón absorbido). Esta pérdida energética se debe a la relajación vibracional ocurrida durante el estado excitado.

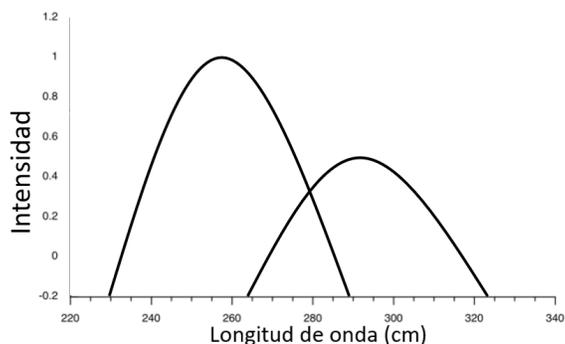


Figura 11. Ejemplo de gráfica obtenida por espectrofotometría de fluorescencia.

El espectrofotómetro de fluorescencia mide la luz fluorescente emitida por una muestra a distintas longitudes de onda posterior a la iluminación con una lámpara de xenón. Aunque dependiendo del modelo pueden variar sus componentes, los esenciales son los siguientes:

1. Fuente de energía radiante. Usualmente una lámpara de xenón (300-1300 nm).
2. Monocromador. Se encarga de la selección de la radiación a una determinada longitud de onda, suelen ser prismas o redes de difracción.
3. Compartimiento para muestra. El material suele ser una celda de cuarzo o sílice fundido con alto grado de pureza. A diferencia de las celdas utilizadas para emisión, éstas deben tener los cuatro lados pulidos para reducir la cantidad de luz dispersada.
4. Monocromador. Se encarga de la filtración de la emisión.
5. Detector de luz y amplificador para convertir las señales luminosas en señales eléctricas.
6. Sistema de lectura y grabado de datos.

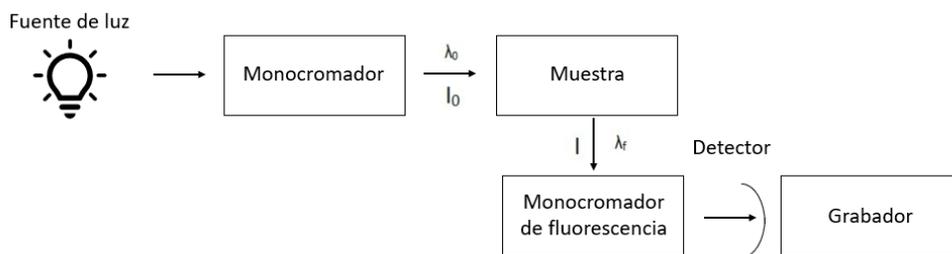
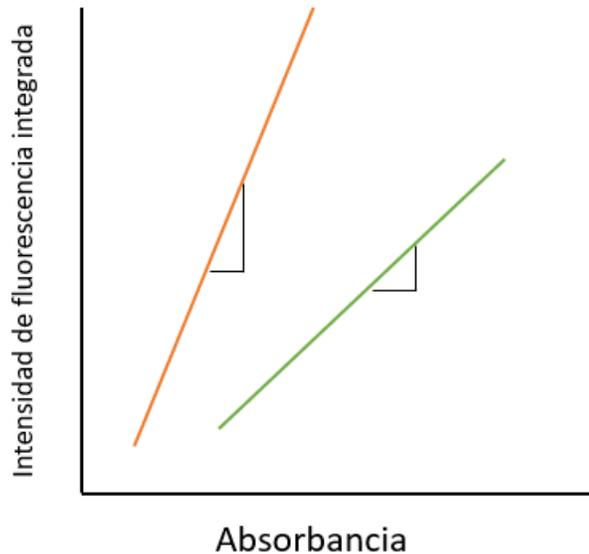


Figura 12. Diagrama de un espectrofotómetro de fluorescencia.

Se utilizaron las mismas disoluciones que en la caracterización por UV-VIS. De igual forma, se esperaron 15 minutos para el calentamiento de las lámparas y se midieron las muestras en orden ascendente de concentración. Para los cálculos de rendimiento cuántico (ϕ_{FL}) se utilizó sulfato de quinina en H_2SO_4 al 0.1 M como estándar, utilizando solventes grado HPLC.

6.3. Rendimiento cuántico de fluorescencia

Para el cálculo del rendimiento cuántico, se utilizaron las mediciones de absorción y emisión de los tres compuestos más la referencia, la cual fue sulfato de quinina en disolución de H_2SO_4 0.1 M. Una vez obtenidos los espectros de todos los compuestos, se calculó la intensidad de fluorescencia integrada (área bajo la curva) y se realizó una gráfica como la siguiente.



Gráfica 1. Cálculo de rendimiento cuántico.

Una vez obtenidas las pendientes de la referencia y los compuestos, se utiliza la siguiente ecuación para el cálculo del rendimiento cuántico por utilización de estándar:

$$\Phi_X = \Phi_{st} \left(\frac{m_x}{m_{st}} \right) \left(\frac{n_x}{n_{st}} \right)^2$$

Dónde:

Φ_x es el rendimiento cuántico

Φ_{st} rendimiento cuántico del estándar

m_x es la pendiente

m_{st} es la pendiente del estándar

n_x es el índice de refracción del solvente utilizado en el compuesto (en este caso, cloroformo)

n_{st} es el índice de refracción del solvente utilizado en el estándar (H_2SO_4 0.1 M)

6.4. FTIR (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) es un tipo de espectroscopia que consiste en emitir radiación de infrarrojos hacia la muestra. Parte de la radiación es absorbida y la otra parte la atraviesa, resultando en una señal. Los enlaces moleculares no son estáticos: por el contrario, se encuentran constantemente en movimiento y se denominan modos vibracionales. Si la molécula se expone a radiación electromagnética de la misma frecuencia que su vibración, la absorberá bajo ciertas condiciones, resultando en que la molécula se mueva a un estado energético vibracional más alto. En otras palabras, la amplitud de la vibración aumenta mientras la frecuencia se mantiene.

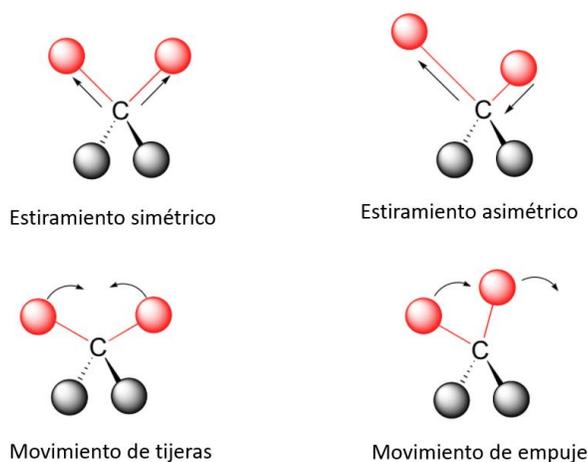


Figura 13. Ejemplos de modos vibracionales.

La frecuencia vibracional se encuentra determinada por el tipo de vibración, la fuerza del enlace, las masas atómicas y la electronegatividad, los cuales se ven reflejados en las gráficas que resultan de la espectrofotometría infrarroja. La espectroscopía infrarroja registra la cantidad de energía absorbida por las moléculas al pasar un haz de luz dentro de la región infrarroja del espectro electromagnético (0.7-300 μm). Dado que cada grupo funcional tiene distinta absorción, este tipo de caracterización ayuda a identificar los grupos funcionales que forman a una molécula.

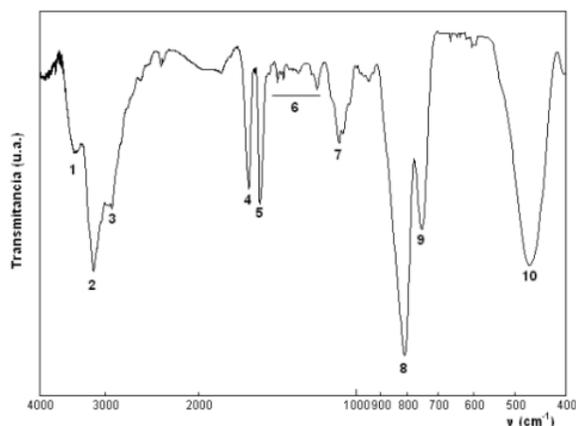


Figura 14. Ejemplo de gráfica obtenida por espectroscopía.

Para la toma de mediciones, se realizaron barridos de calibración con el objetivo de eliminar el ruido de fondo. Posteriormente se adicionó pequeña cantidad de compuesto sobre el cristal de tal forma que lo cubriera por completo, para después ejercer presión del 50%.

6.5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN por sus siglas en inglés) funciona bajo el principio básico de que ciertos núcleos existen en estados de spin específicos cuando se exponen a un campo magnético externo. El equipo observa las transiciones entre los estados de spin dentro de su ambiente químico.

Principalmente se utiliza para la identificación de estructuras moleculares, monitorear reacciones e incluso estudiar el metabolismo en las células.³²

De acuerdo con la ecuación:

$$\mu = \gamma S$$

Dónde:

μ es el momento magnético

S es el spin

γ es el valor del spin

La espectroscopía por RMN depende del spin intrínseco del núcleo (S). Si γ es igual a 0, el spin del núcleo tendría un momento magnético de 0, por lo que no aparecería en la espectroscopía RMN. En presencia de un campo magnético externo para un núcleo con un spin diferente de 0, habría dos tipos de spin presentes ($-\gamma S$ y $+\gamma S$). La diferencia energética de ambos spines se representa con la siguiente ecuación:

$$E = \mu B/I$$

Dónde

E es la energía

μ es el momento magnético

B es el campo magnético aplicado

I es el spin del núcleo

Dicha diferencia energética es medida por los equipos de RMN. Dado que depende del tipo de spin y que cada núcleo posee un spin distinto, la RMN puede diferenciar entre diferentes elementos e isótopos. Sin embargo, la especificidad que maneja tiene como desventaja que usualmente detecta un isótopo en cada medición, siendo los más comunes la medición de los isótopos ^1H y ^{13}C por su spin impar observable en las mediciones y su amplia presencia en los compuestos.

Cabe aclarar que la frecuencia absorbida de cualquier nucleó no es constante. La cantidad de electrones alrededor del mismo crean fenómenos de protección dónde el campo magnético es atenuado debido al ambiente químico de cada átomo de hidrógeno o carbono, según sea el caso. La diferencia por el ambiente químico se conoce como desplazamiento químico y se observa en un espectro en forma de líneas desplazadas.

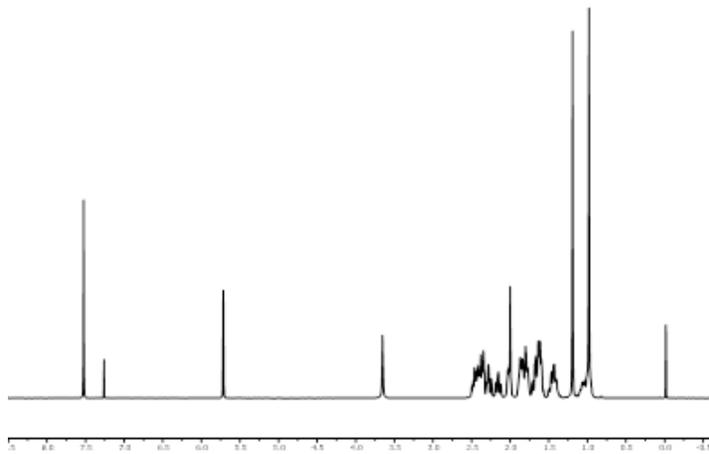


Figura 15. Ejemplo de espectro obtenido para RMN 1H.

El funcionamiento del equipo consiste en un generador de ondas magnéticas de la frecuencia de ondas de radio (el cual consiste en imanes hechos con bobinas superconductoras), un receptor y amplificador para modular el rango de ondas necesarias para la prueba, un lugar para poner la muestra y la consola.

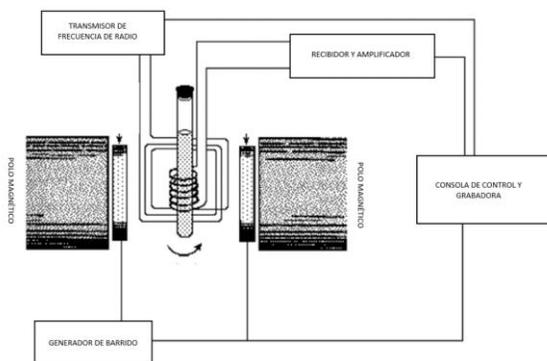


Figura 16. Diagrama de un espectrofotómetro de RMN.

6.6. Material y equipos

El 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI and iPr₂NH fueron comprados de proveedores comerciales y utilizados como se recibieron. Los solventes orgánicos utilizados fueron de grado HPLC. El tetrahidrofurano (THF) se destiló con benzofenona-sodio en atmósfera de nitrógeno. Las reacciones fueron monitoreadas mediante cromatografía en capa fina en placas de sílica gel adquiridas previamente (ALUGRAM SIL G/UV254) reveladas por exposición a una lámpara de UV254. Las columnas cromatográficas fueron realizadas con sílica gel (malla de 230-240) como fase estacionaria.

Los espectros de ¹H, ¹³C y 2D-RMN se obtuvieron en un equipo de 400 MHz Varian VRMNS. El solvente utilizado fue CDCl₃. El equipo utilizado para la espectrometría infrarrojo fue Perkin Elmer Spectrum 400 con muestras sólidas utilizando Reflectancia Atenuada Total. Los puntos de fusión fueron medidos con Electrothermal 9100 y se encuentran sin corrección. Los espectros de masa de alta resolución fueron adquiridos con un espectrómetro Agilent G1969A. Los estudios de absorción se realizaron en un equipo de espectrofotometría UV-VIS Lambda 35 Perkin Elmer, mientras que los estudios de emisión de fluorescencia se ejecutaron en un espectrómetro LS55 Perkin Elmer de fluorescencia. Para el procesamiento de los datos se utilizó el software *Origin Pro-8*®.

7. Resultados y discusión

7.1. Metodología general de síntesis

A una solución previamente desgasificada de 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol (1.0 mmol), 17 α -etinilesteroides (2.0 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.1 mmol), CuI (0.3 mmol) en THF anhidro (50 mL) se le adicionó iPr₂NH (1.5 mL) en atmósfera de argón. La mezcla de reacción se calentó hasta alcanzar la temperatura de reflujo por 4 horas.

Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente para realizar una extracción con solución CH₂Cl₂ y una solución saturada de NH₄Cl dos veces. La porción orgánica fue secada con Na₂SO₄ y el solvente fue eliminado con evaporación a vacío. Los productos crudos fueron purificados por cromatografía en columna de sílica gel utilizando una mezcla de hexano/ácido acético como fase móvil. Este procedimiento se repitió con cada materia prima.

7.1.1. MES-BTD

El compuesto se obtuvo como un sólido amarillo (0.63 g, 84 %). Punto de fusión: 222.4-223.1 °C. ¹H-RMN [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.56 (s, 2H, H-24), 7.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-1), 6.70 (dd, *J* = 8.7, 2.7 Hz, 2H, H-2), 6.63 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H, H-4), 3.77 (s, 6H, CH₃-20), 3.40 (br, 2H, HO-17), 0.98 (s, 6H, CH₃-18). ¹³C-RMN [100.25 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 157.4 (C-3), 154.5 (C-25), 138.0 (C-5), 132.7 (C-10), 132.0 (C-24), 126.4 (C-1), 116.7 (C-23), 113.8 (C-4), 111.5 (C-2), 101.6 (C-21), 81.7 (C-22), 80.5 (C-17), 55.2 (CH₃-20), 49.9 (C-14), 48.0 (C-13), 43.6 (C-9), 39.5 (C-8), 39.1 (C-16), 33.2 (C-12), 29.9 (C-6), 27.3 (C-7), 26.6 (C-11), 23.0 (C-15), 13.0 (CH₃-18). HRMS (ESI-TOF) calculado para C₄₈H₅₃N₂O₄S-H₂O: 735.3614, encontrado: 735.3616.

7.1.2. D2-BTD

El compuesto se obtuvo como un sólido amarillo (0.64 g, 88 %). Punto de fusión: 176.4-179.8. Se descompone encima de 200°C. ¹H-RMN [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.63 (s, 2H, H-23), 5.63-5.54 (m, 4H, H-2, H-3), 2.35 (br, 2H, HO-17), 0.94 (s, 6H, CH₃-18), 0.79 (s, 6H, CH₃-19). ¹³C-RMN [100.25 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 154.6 (C-24), 132.2 (C-23), 126.0 (C-2/C-3), 116.9 (C-22), 101.8 (C-20), 81.7 (C-21), 80.7 (C-17), 53.8 (C-9), 51.0 (C-14), 47.7 (C-13), 41.6 (C-5), 39.9 (C-16), 39.2 (C-10), 36.5 (C-8), 34.9 (C-1), 33.3 (C-12), 31.5 (C-7), 30.4 (C-6), 28.8 (C-4), 23.5 (C-15), 20.8 (C-11), 13.2 (CH₃-18), 11.9 (CH₃-19). HRMS (ESI-TOF) Calculado para C₄₈H₆₀N₂O₂S-H₂O: 711.4700, encontrado: 711.4749.

7.1.3. ETT-BTD

El compuesto se obtuvo como un sólido amarillo (85 %). Punto de fusión 194.8-195.9 °C. ¹H-RMN [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.53 (s, 1H, H-23), 5.72 (s, 1H, H-4), 3.65 (br, 1H, HO-17), 1.19 (s, 3H, CH₃-19), 0.98 (s, 3H, CH₃-18). ¹³C-RMN [100.25 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 199.7 (C-3), 171.4 (C-5), 154.2 (C-24), 132.2 (C-23), 124.0 (C-4), 116.8 (C-22), 101.5 (C-20), 81.8 (C-21), 80.3 (C-17), 53.6 (C-9), 50.4 (C-14), 47.6 (C-13), 39.1 (C-16), 38.8 (C-10), 36.4 (C-8), 35.8 (C-1), 34.1 (C-2), 33.0 (C-6), 32.9 (C-12), 31.7 (C-7), 23.4 (C-15), 20.9 (C-11), 17.5 (CH₃-19), 13.1 (CH₃-18). HRMS (ESI-TOF) calculado para C₄₈H₅₆N₂O₃S-H₂O: 740.4407, encontrado: 740.4401.

7.2. Síntesis y caracterización de derivados BTD-esteroide

La obtención de los derivados BTD-esteroide se realizó mediante reacciones dobles de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira entre el 4,7-dibromobenzotiadiazol (1) y los derivados esteroidales (2-3) usando Pd(PPh₃)₂Cl₂ como catalizador y CuI como co-catalizador. Los compuestos MES-BTD (**84 %**), D2-BTD (**85 %**) y ETT-BTD (**88 %**) se obtuvieron en buenos rendimientos, en todos los casos se produjo el producto de mono-acoplamiento en rendimientos inferiores al 5 %.

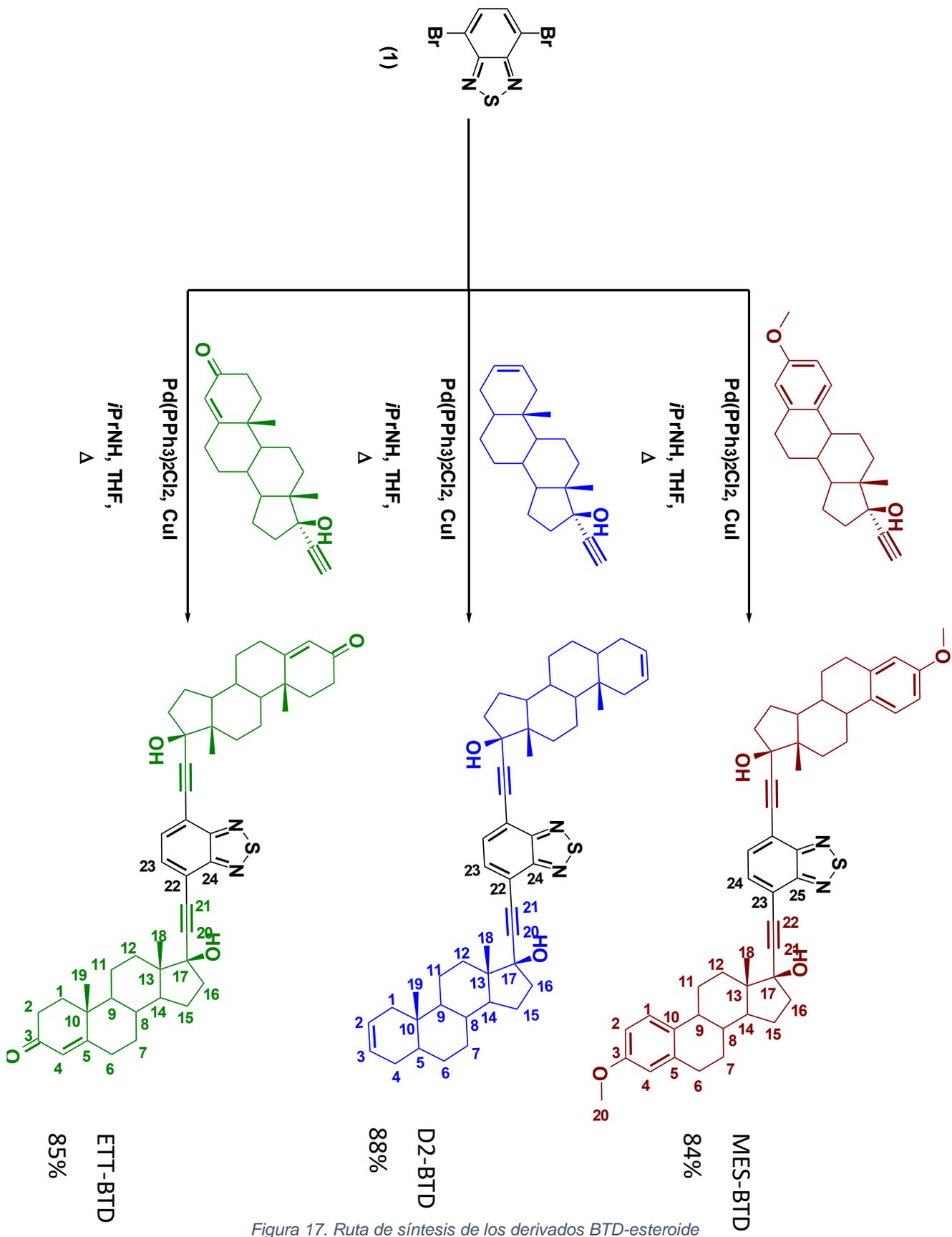
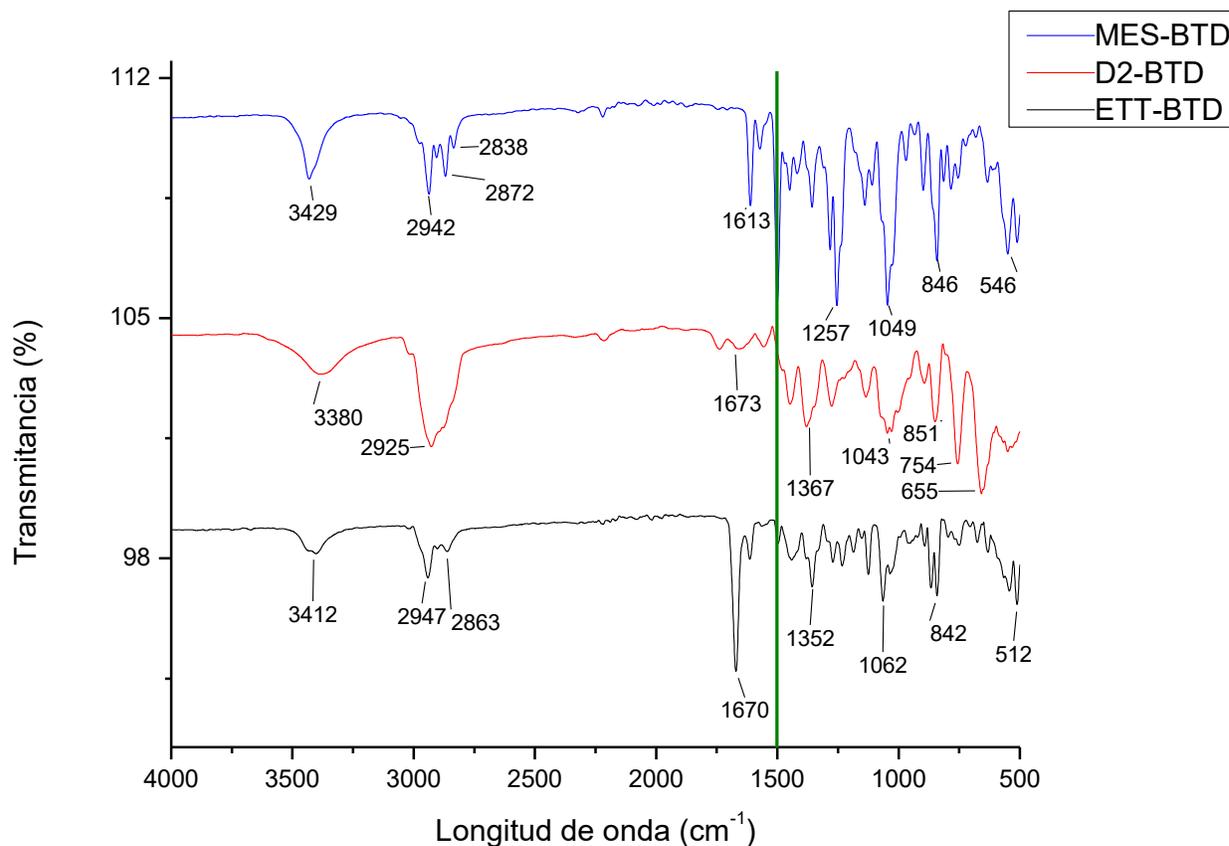


Figura 17. Ruta de síntesis de los derivados BTd-esteroide

La obtención de los derivados BTD-esteroide se confirmó mediante resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , 2D) (Anexo A) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier usando muestras sólidas mediante reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).

En el espectro ^1H -NMR de MES-BTD se observó una señal simple en $\delta = 7.56$ ppm que en combinación con las señales en $\delta = 132.0$, 154.5 y 116.7 ppm del espectro de ^{13}C -NMR confirmaron la presencia del núcleo de BTD. De la misma manera, para los espectros ^1H -NMR de D2-BTD y ETT-BTD se encontraron señales simples en $\delta = 7.63$ ppm (el cual fue correlacionado con señales en $\delta = 154.6$, 132.2 y 116.09 ppm en el espectro ^{13}C -NMR) y $\delta = 7.5$ ppm (el cual fue correlacionado con señales en $\delta = 154.5$, 132.2 y 116.8 ppm en el espectro ^{13}C -NMR) respectivamente, con lo que se confirma la presencia del bloque de BTD en los tres compuestos sintetizados.

En el espectro ^{13}C -RMN del MES-BTD, es posible confirmar que la estructura del esteroide no sufrió ningún cambio, ya que se observó C-20 en $\delta = 81.8$ ppm así como las señales del anillo aromático en $\delta = 126.5$, 111.6 , 157.6 y 118.9 ppm, las cuales se complementan con las obtenidas en el espectro de ^1H -NMR en $\delta = 7.20$, 6.69 y 6.62 ppm. Para D2-BTD, se observó la señal del enlace doble (C2-C3) en $\delta = 126$ ppm en el espectro de ^{13}C -NMR, la cual se complementó con señales en el espectro de ^1H -NMR en $\delta = 5.63$ - 5.54 ppm. En ETT-BTD se observó el carbonilo de C-3 en $\delta = 199.7$ ppm del espectro ^{13}C -NMR. Para los tres compuestos, se observó el grupo hidroxilo unido a C-17 como señales simples en $\delta = 3.40$, 2.45 y 3.65 correspondientes a MES-BTD, D2-BTD y ETT-BTD respectivamente.



Gráfica 2. FTIR de los compuestos de interés.

En la Gráfica 2 se encuentran los espectros de los derivados BTD-esteroide. Para fines de simplicidad, se dividieron los espectros desde de 4000-1500 cm^{-1} y de 1500-500 cm^{-1} para identificar claramente los grupos funcionales presentes en las estructuras de los compuestos y la región de *huella digital*. Al comparar todos los espectros de los derivados BTD-esteroide con otros compuestos de benzotiadiazol reportados en la literatura^{33,34}, se encontró que presentan picos característicos de BTD en las regiones de 1610-1675 (correspondiente al C-24) y 840-855 cm^{-1} . En el espectro MES-BTD los que se encuentran dentro del rango de 2850-2890 cm^{-1} corresponden a los metilos unidos al éter (C-20), mientras que la otra señal dentro del intervalo de metilos corresponde a C-18. En el espectro de D2-BTD se observó una señal ancha en el mismo rango que hacer referencia a C-18 y C-19, mientras que en ETT-BTD se

observaron dos señales haciendo referencia a los mismos carbonos en dicha molécula. Asimismo, en la región de 3450-3350 se observan señales en los tres compuestos pertenecientes al enlace hidroxilo del del C-17.

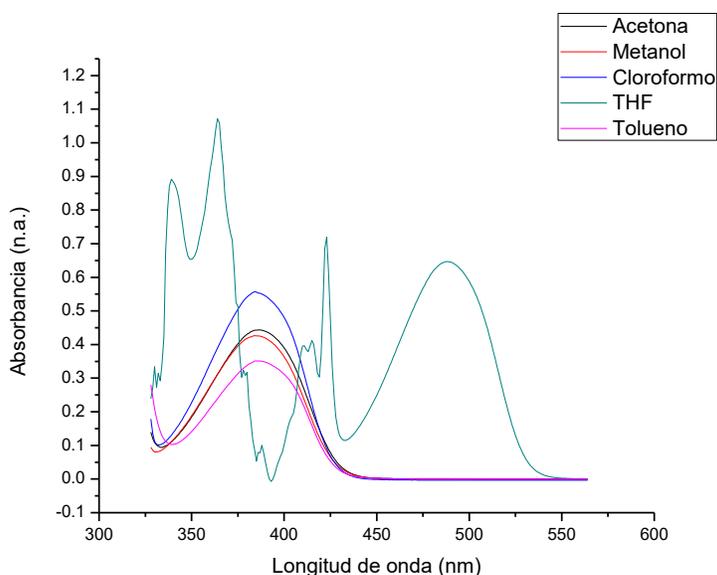
7.3. Propiedades ópticas: absorción, fluorescencia y rendimiento cuántico de fluorescencia

Los semiconductores orgánicos requieren de perfiles de absorción intensos y altos coeficientes de absorción molar así como buenos desplazamientos de Stokes, ya que es necesario que capturen la mayor cantidad de fotones para así obtener la energía necesaria para el movimiento electrónico entre las bandas de valencia y conducción. Las propiedades ópticas de los derivados de BTB-esteroide se exploraron en diferentes solventes, con el objetivo de evaluar su comportamiento conforme varía la polaridad del medio, los datos más importantes se encuentran condensados en la Tabla 1.

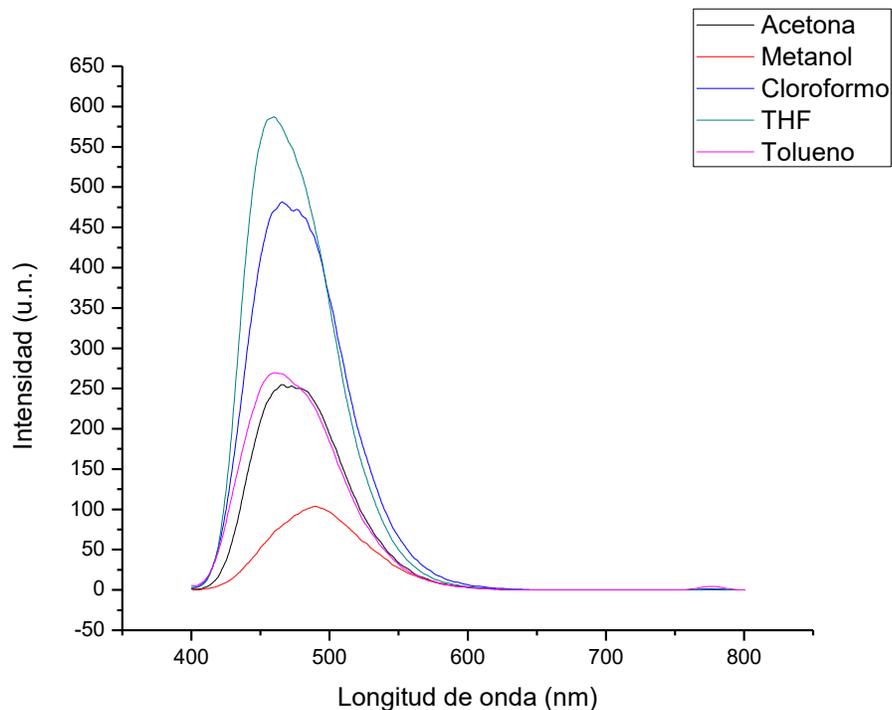
Tabla 1. Propiedades ópticas de los derivados BTD-esteroide.

MES-BTD						
	<i>THF</i>	<i>Metanol</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Acetona</i>	<i>Cloroformo</i>	QY % (Φ)
$\lambda_{\max \text{ abs}}$	488	386	387	387	385	78%
$\lambda_{\max \text{ emi}}$	462	493	463	470	478	
ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	19458.48	12770.03	10559.44	13364.74	16651.20	
ΔE (eV)	2.54	3.21	3.21	3.21	3.22	
D. Stokes (nm)	-26	106.5	76	83	93	
ETT-BTD						
	<i>THF</i>	<i>Metanol</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Acetona</i>	<i>Cloroformo</i>	QY % (Φ)
$\lambda_{\max \text{ abs}}$	388	386	386	387	386	82%
$\lambda_{\max \text{ emi}}$	460	491	462	473	477	
ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	14575.472	13066.120	12552.432	15722.925	14074.635	
ΔE (eV)	3.20	3.21	3.21	3.21	3.21	
D. Stokes (nm)	71.5	105	75.5	85.5	90.5	
D2-BTD						
	<i>THF</i>	<i>Metanol</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Acetona</i>	<i>Cloroformo</i>	QY % (Φ)
$\lambda_{\max \text{ abs}}$	389	386	385	387	386	81%
$\lambda_{\max \text{ emi}}$	462	493	466	476	482	
ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	24115.22	13031.32	18593.83	15878.53	10499.33	
ΔE (eV)	3.19	3.21	3.22	3.21	3.21	
D. Stokes (nm)	73	106.5	80.5	88.5	95.5	

Al analizar los perfiles de absorción de MES-BTD en diferentes solventes (Gráfica 3), no se observó ningún efecto solvatocrómico, la longitud máxima de absorción se encontró entre $\lambda_{\text{max}} = 385\text{-}387\text{ nm}$, la cual se debe a transiciones electrónicas tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ del núcleo de BTD, valores desplazados hacia el rojo en comparación con la absorción del BTD;³⁵ en todos los casos se encontraron buenos valores de coeficiente de extinción molar, en el rango de 10,000-20,000, siendo el mayor para THF. En cuanto a los perfiles de emisión de fluorescencia (Gráfica 4), la longitud máxima de emisión se encontró entre $\lambda_{\text{max}} = 462\text{-}493\text{ nm}$, esto se reflejó en un desplazamiento de Stokes positivo a excepción de THF, que presentó un desplazamiento de anti-Stokes, indicio de que existió un aumento de energía previo derivado de otra fuente, la cual pudo haber sido calor u otro fotón. En el resto de los solventes, se observa que el mayor desplazamiento de Stokes se encuentra en el metanol, resultado coherente debido a que es el solvente con mayor polaridad entre los utilizados, lo cual demuestra que los solventes con alta polaridad alinean sus dipolos con el dipolo del fluoróforo en cuestión, ayudando a su estabilización energética que da como consecuencia una emisión de mayor longitud de onda. Finalmente, se obtuvo un rendimiento cuántico de fluorescencia de 78 %, el cual se considera alto en comparación con otros rendimientos observados de derivados de BTD.

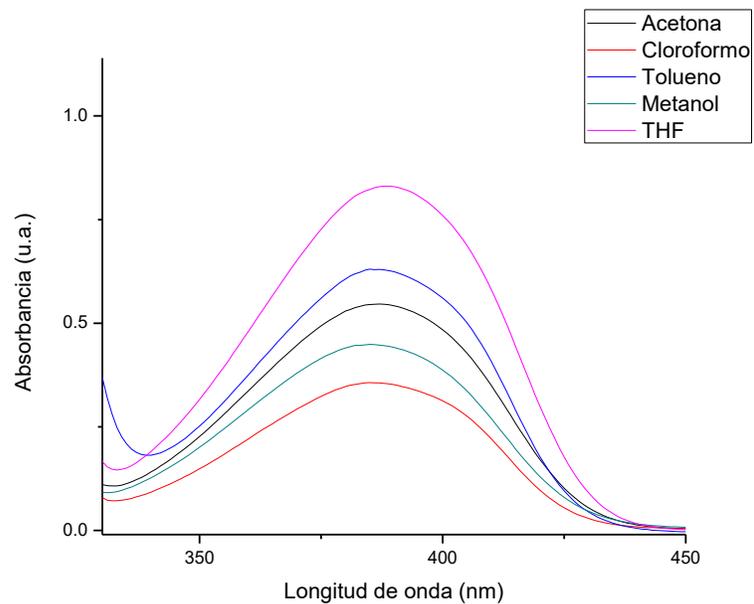


Gráfica 3. Perfiles de absorción de MES-BTD a $3.32 \times 10^{-4} \text{ M}$.

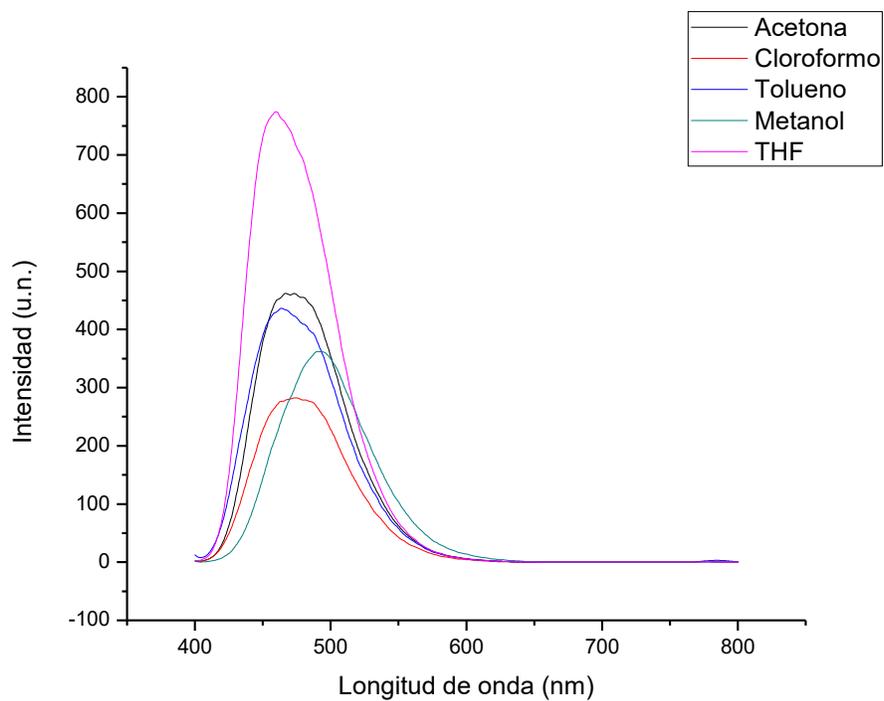


Gráfica 4. Perfiles de emisión de MES-BTD a $3.32 \times 10^{-6} M$.

Para D2-BTD tampoco se observó un efecto solvatocrómico, la longitud máxima de absorción (Gráfica 5) se encontró entre $\lambda_{\max} = 386-389 \text{ nm}$, la cual se debe a transiciones electrónicas tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ del núcleo de BTB. Sus desplazamientos de Stokes fueron positivos y varían entre 73-106.5 nm, siendo el mayor para metanol. Los coeficientes de extinción molar presentan valores favorables debido a su magnitud, siendo equiparables e incluso mayores a otros encontrados en literatura con compuestos de BTB (10,000-15,000),²¹ aunque ligeramente menores en comparación con los del MES-BTD. De igual forma que en la absorción, sólo se encontró una banda que corresponde a la longitud máxima de emisión entre $\lambda_{\max} = 462-493 \text{ nm}$, siendo nuevamente en metanol donde se observó el mayor desplazamiento hacia el rojo. El rendimiento cuántico obtenido fue de 81%.

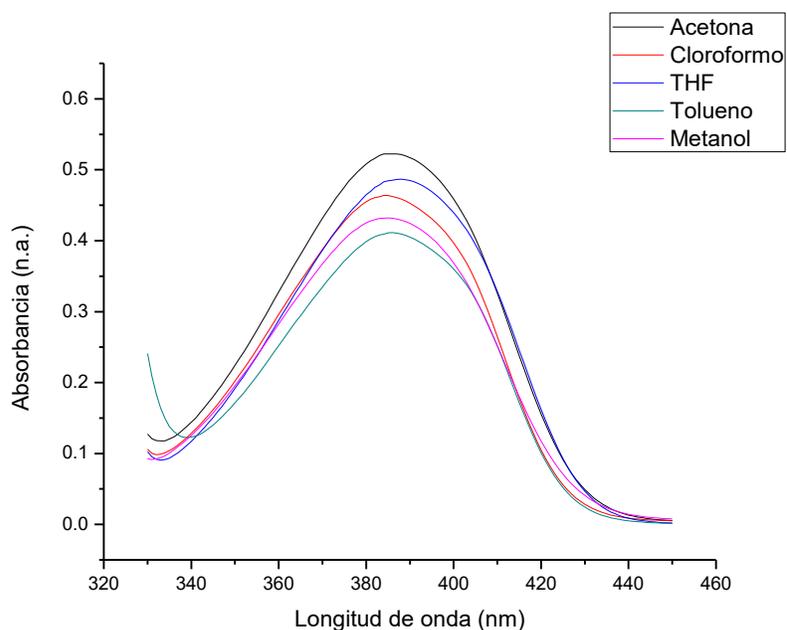


Gráfica 5. Perfil de absorción de D2-BTD a $3.43 \times 10^{-5} M$.

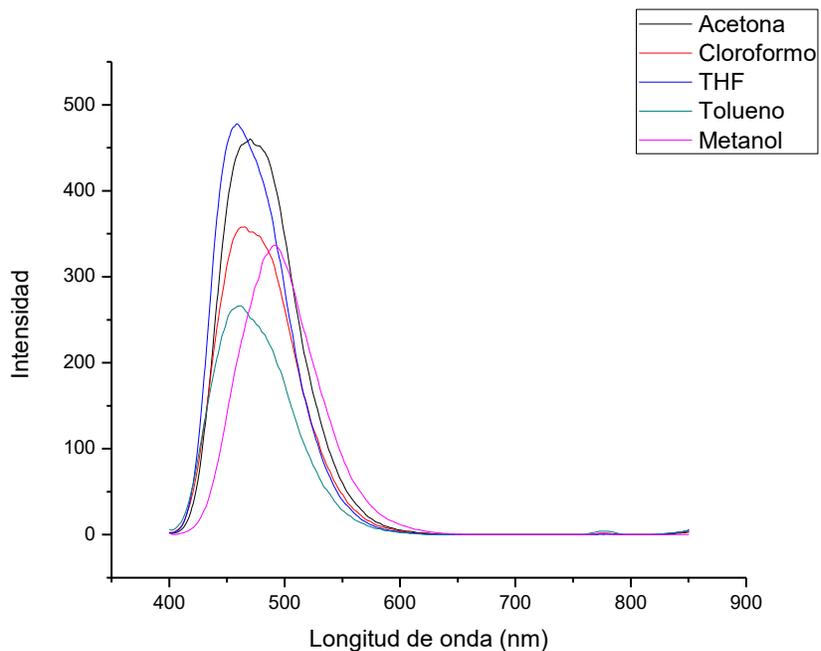


Gráfica 6. Perfil de emisión de D2-BTD a $3.43 \times 10^{-6} M$.

Al analizar los perfiles de absorción en diferentes solventes de ETT-BTD, no se observó ningún efecto solvatocrómico. La longitud máxima de absorción (Gráfica 7) se encontró entre $\lambda_{\max} = 386-388$ nm, la cual nuevamente se puede atribuir a transiciones electrónicas tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ del núcleo de BTD. De igual forma que en la absorción, sólo se encontró una banda correspondiente a la longitud máxima de emisión (Gráfica 8) entre $\lambda_{\max} = 462-491$ nm, siendo nuevamente en metanol donde se observó el mayor desplazamiento hacia el rojo. Todos los desplazamientos de Stokes son positivos, siendo nuevamente en metanol el mayor desplazamiento. Los coeficientes de extinción molar son altos y varían entre 10499.33-24115.22, siendo el mayor para THF. El rendimiento cuántico fue de 82%.



Gráfica 7. Perfil de absorción de ETT-BTD a 3.30×10^{-5} M.



Gráfica 8. Perfil de emisión de ETT-BTD a 3.30×10^{-6} M

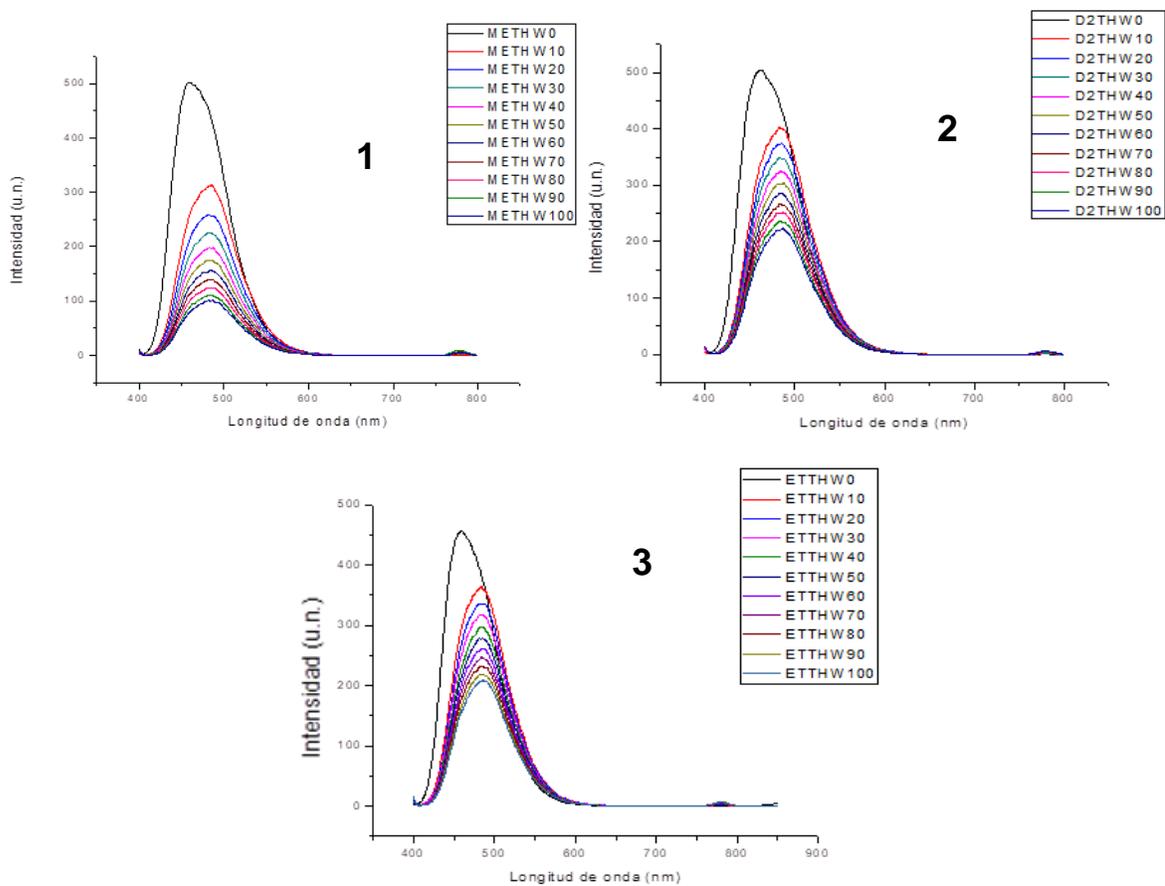


Figura 18. Perfiles de emisión a diferentes concentraciones de THF-Agua. (1) MES-BTD (2) D2-BTD (3) ETT-BTD. 51

En los tres compuestos se observaron DE entre 2.5-4 eV, un intervalo ideal en semiconductores orgánicos (los cuales se consideran ideales por debajo de 4 eV). El máximo desplazamiento de Stokes se presentó con metanol, esto se debe a que es el solvente más polar entre los utilizados, permitiendo que el momento dipolar del solvente, al alinearse con el momento dipolar del fluoróforo, se estabilice y logre tener un desplazamiento batocrómico. La unión de diferentes tipos de esteroides a un centro de BTD les confirió características ópticas no presentes con anterioridad, y logró un desplazamiento batocrómico en comparación con el BTD, lo cual es deseable para aumentar el almacenamiento de energía al acoplarlo con dispositivos optoelectrónicos. Asimismo, es importante recalcar que para lograr dicho objetivo es necesario una ampliación de la absorción. Los perfiles de absorción de todos los compuestos presentan máximo de absorción entre 380-400 nm, lo cual se atribuye a las transiciones $\pi-\pi^*$ del núcleo BTD.

Con el objetivo explorar si los compuestos son capaces de presentar emisión inducida por agregación, se realizaron experimentos adicionando diferentes proporciones de agua a disoluciones de THF (Figura 18). En todos los compuestos se observó una disminución en la intensidad de fluorescencia conforme se aumentó la cantidad de agua, lo cual se puede deber a dos factores: disminución en la concentración de los fluoróforos y la solvatación predominante del agua sobre los compuestos. En los tres compuestos se observó que existe un efecto solvatocrómico ligero que tiende al rojo. Las bandas de emisión se mantuvieron en la misma longitud de onda sin importar la cantidad de agua adicionada, lo que implica que se alcanzó un equilibrio en el estado excitado.

Al comparar los rendimientos cuánticos de los derivados BTD-esteroide, se encontró que MES-BTD presentó el menor QY 78%, mientras que el mayor fue para ETT-BTD con 82%, seguido de D2-BTD con 81%. Los tres QY se consideran altos, dado que para el uso en dispositivos optoelectrónicos se necesitan mayores de 70%.¹ Estos valores nos indican que, incluso a bajas concentraciones, la mayoría de los fotones absorbidos resultan en fotones emitidos por fluorescencia.

8. Conclusiones

A través de una metodología simple de síntesis, basada en reacciones de acoplamiento de Sonogashira, fue posible obtener los derivados BTD-esteroide en buenos rendimientos y con un alto grado de pureza. La incorporación de los fragmentos esteroideos sobre el núcleo de BTD modificó las propiedades ópticas (absorción y emisión) de las entidades por separado. Se comprobó que la incorporación del núcleo de BTD confirió propiedades ópticas a los bloques esteroideos, incluso aumentando las respuestas de absorción y emisión en comparación con aquellas del BTD. Por otro lado, se encontraron QY dentro del rango mostrado por otros derivados de BTD (70-99%).

En comparación con el benzotiadiazol, los derivados BTD-esteroide presentaron máximos de absorción y emisión a mayores longitudes de onda, desplazamiento hacia el rojo, lo cual se considera una condición favorable para su aplicación en almacenamiento electrónico. Ninguno de los derivados BTD-esteroide presentó una respuesta solvatocrómica, lo cual indica que no existe un estado excitado que se mantenga en equilibrio de acuerdo con la polaridad del medio. En adición, los compuestos mostraron desplazamientos de Stokes buenos, especialmente para el derivado MES-BTD.

9. Perspectiva

El presente trabajo representa la etapa inicial de un proyecto en el que se plantea el uso de derivados de BTD en orgánica electrónica. Los resultados obtenidos de la caracterización demuestran la viabilidad de síntesis y pureza de las moléculas, mientras que la subsecuente exploración de las propiedades ópticas en disolución presentó resultados favorables. El aumento o permanencia de las propiedades ópticas con respecto a los compuestos por separado abre la posibilidad de exploración de dichas propiedades en distintas formas agregadas sólidas, así como la procesabilidad e incorporación de estos en películas delgadas para su posterior estudio y aplicación.

10. Referencias

- (1) Wang, Z.; Peng, Z.; Huang, K.; Lu, P.; Wang, Y. Butterfly-Shaped π -Extended Benzothiadiazoles as Promising Emitting Materials for White OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (22), 6706–6713. <https://doi.org/10.1039/c9tc01059a>.
- (2) Roberts, J. D.; Caserio, M. C. Chapter 29. Polymers. *Basic Princ. Org. Chem.* **1977**, 1419–1459.
- (3) Ariga K.; Kunitake T. *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*; 2006.
- (4) Savyasachi, A. J.; Kotova, O.; Shanmugaraju, S.; Bradberry, S. J.; Ó'Máille, G. M.; Gunnlauugsson, T. Supramolecular Chemistry: A Toolkit for Soft Functional Materials and Organic Particles. *Chem* **2017**, *3* (5), 764–811. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2017.10.006>.
- (5) Liu, K.; Kang, Y.; Wang, Z.; Zhang, X. 25th Anniversary Article: Reversible and Adaptive Functional Supramolecular Materials: “Noncovalent Interaction” Matters. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (39), 5530–5548. <https://doi.org/10.1002/adma.201302015>.
- (6) Comprehensive Supramolecular Chemistry II | ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780128031995/comprehensive-supramolecular-chemistry-ii> (accessed 2022 -03 -29).
- (7) Steed, J. W.; Turner, D. R.; Wallace, K. J. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*; 2007.
- (8) Design, C.; Copyright, G. R. D.; Wiley, J. *Crystal Design : Structure and Function Editorial Board*; 2003; Vol. 7.
- (9) Gerhardt, W. W.; Weck, M. Investigations of Metal-Coordinated Peptides as Supramolecular Synthons. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (17), 6333–6341. <https://doi.org/10.1021/JO060395Q>.
- (10) Comerford, T. A.; Zysman-Colman, E. Supramolecular Assemblies Showing Thermally Activated Delayed Fluorescence. **2021**. <https://doi.org/10.1002/smsc.202100022>.
- (11) Li, M.; An, C.; Pisula, W.; Müllen, K. Cyclopentadithiophene-Benzothiadiazole Donor-Acceptor Polymers as Prototypical Semiconductors for High-Performance Field-Effect Transistors. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (5), 1196–1205. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00025>.
- (12) Zhou, J.; Li, J.; Du, X.; Xu, B. Supramolecular Biofunctional Materials. *Biomaterials* **2017**, *129*, 1. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2017.03.014>.
- (13) OMS. No Title <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/resistencia-a-los-antibióticos>.
- (14) Schenning, A. P. H. J.; Jonkheijm, P.; Hoeben, F. J. M.; Van Herrikhuyzen, J.;

- Meskers, S. C. J.; Meijer, E. W.; Herz, L. M.; Daniel, C.; Silva, C.; Phillips, R. T.; Friend, R. H.; Beljonne, D.; Miura, A.; De Feyter, S.; Zdanowska, M.; Uji-I, H.; De Schryver, F. C.; Chen, Z.; Würthner, F.; Mas-Torrent, M.; Den Boer, D.; Durkut, M.; Hadley, P. Towards Supramolecular Electronics. *Synth. Met.* **2004**, *147* (1–3), 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.06.038>.
- (15) Schlettwein, D. *Electronic Properties of Molecular Organic Semiconductor Thin Films*; 2001. <https://doi.org/10.1016/b978-012513904-5/50005-3>.
- (16) Rojas Torreblanca, F. Estudio Fotofísico de Derivados de BODIPYs Con Aplicación En Celdas Solares Orgánicas . Una Alternativa de Energía Renovable En Instalaciones Petroleras. *Tesis* **2019**.
- (17) University), W. R. (Michigan S. Steroids - Chemistry LibreTexts [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Lipids/Properties_and_Classification_of_Lipids/Steroids](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Lipids/Properties_and_Classification_of_Lipids/Steroids) (accessed 2022 -03 -05).
- (18) Schneider, H. J.; Agrawal, P.; Yatsimirsky, A. K. Supramolecular Complexations of Natural Products. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (16), 6777–6800. <https://doi.org/10.1039/c3cs60069f>.
- (19) Svobodová, H.; Noponen, V.; Kolehmainen, E.; Sievänen, E. Recent Advances in Steroidal Supramolecular Gels. *RSC Adv.* **2012**, *2* (12), 4985–5007. <https://doi.org/10.1039/c2ra01343f>.
- (20) Miyata, M.; Tohnai, N.; Hisaki, I. Crystalline Host-Guest Assemblies of Steroidal and Related Molecules: Diversity, Hierarchy, and Supramolecular Chirality. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (8), 694–702. <https://doi.org/10.1021/ar700017a>.
- (21) Neto, B. A. D.; Carvalho, P. H. P. R.; Correa, J. R. Benzothiadiazole Derivatives as Fluorescence Imaging Probes: Beyond Classical Scaffolds. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (6), 1560–1569. <https://doi.org/10.1021/ar500468p>.
- (22) Gudim, N. S.; Knyazeva, E. A.; Mihalchenko, L. V.; Golovanov, I. S.; Popov, V. V.; Obruchnikova, N. V.; Rakitin, O. A. Benzothiadiazole vs. Iso-Benzothiadiazole: Synthesis, Electrochemical and Optical Properties of d–a–d Conjugated Molecules Based on Them. *Molecules* **2021**, *26* (16). <https://doi.org/10.3390/molecules26164931>.
- (23) Miller, D. A. B. Huygens's Wave Propagation Principle Corrected. *Opt. Lett.* **1991**, *16* (18), 1370. <https://doi.org/10.1364/OL.16.001370>.
- (24) Zhu, X.; Su, Q.; Feng, W.; Li, F. Anti-Stokes Shift Luminescent Materials for Bio-Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (4), 1025–1039. <https://doi.org/10.1039/c6cs00415f>.
- (25) Mertz, E. L.; Tikhomirov, V. A.; Krishtalik, L. I. Stokes Shift as a Tool for Probing the Solvent Reorganization Energy. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (19), 3433–3442. <https://doi.org/10.1021/jp963042b>.
- (26) Ren, J. *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*.

- (27) Smart Dyes for Medical and Other Textiles. 123–149. <https://doi.org/10.1533/9781845692933.1.123>.
- (28) Naito, K.; Miura, A. Photogenerated Charge Storage in Hetero-Langmuir-Blodgett Films. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (12), 5185–5192. <https://doi.org/10.1021/ja00065a034>.
- (29) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16* (50), 4467–4470. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)91094-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)91094-3).
- (30) Contents, T. O. F.; Text, S. *Strategic Application of Named Reactions in Organic Synthesis*; 2005.
- (31) Soderberg, T. Structure Determination I- UV-Vis and Infrared Spectroscopy, Mass Spectrometry - Chemistry LibreTexts [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_v2.0_\(Soderberg\)/04%3A_Structure_Determination_I-_UV-Vis_and_Infrared_Spectroscopy_Mass_Spectrometry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_v2.0_(Soderberg)/04%3A_Structure_Determination_I-_UV-Vis_and_Infrared_Spectroscopy_Mass_Spectrometry) (accessed 2022 -03 -05).
- (32) 4.7: NMR Spectroscopy - Chemistry LibreTexts [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/04%3A_Chemical_Speciation/4.07%3A_NMR_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/4.07%3A_NMR_Spectroscopy) (accessed 2022 -03 -01).
- (33) Sychalski, M.; Kukawka, R.; Krzesiński, W.; Spizewski, T.; Michalecka, M.; Poniatowska, A.; Puławska, J.; Mieszczakowska-Frać, M.; Panasiewicz, K.; Kocira, A.; Smiglak, M. Use of New Bth Derivative as Supplement or Substitute of Standard Fungicidal Program in Strawberry Cultivation. *Agronomy* **2021**, *11* (6), 1–2. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061031>.
- (34) Zhang, B.; Banal, J. L.; Jones, D. J.; Tang, B. Z.; Ghiggino, K. P.; Wong, W. W. H. Aggregation-Induced Emission-Mediated Spectral Downconversion in Luminescent Solar Concentrators. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2* (3), 615–619. <https://doi.org/10.1039/c7qm00598a>.
- (35) Jewell, R. *Ketotifen*; 2007; Vol. I. <https://doi.org/10.1016/B978-008055232-3.61986-5>.

11. Anexo A

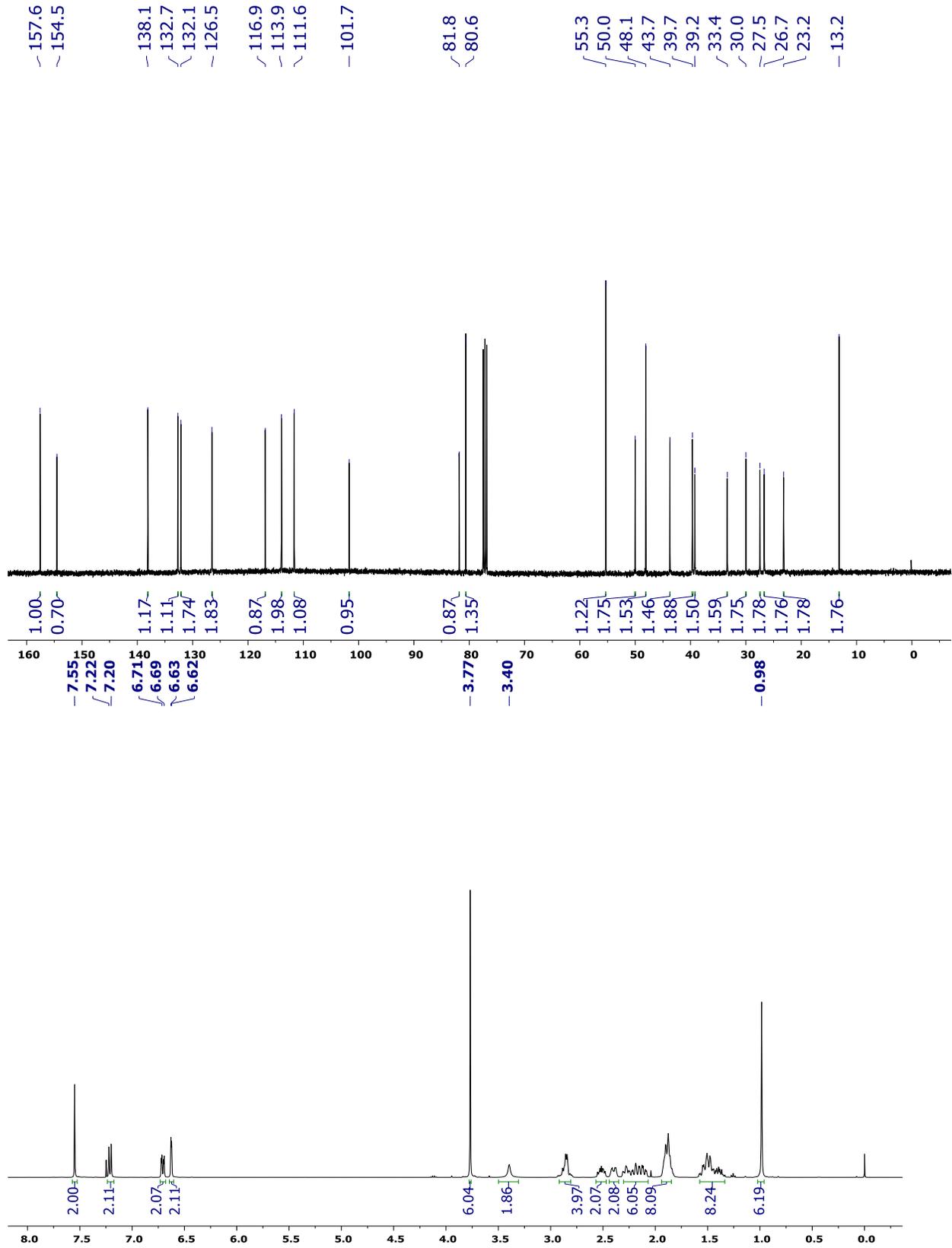


Figura 19. Espectros de ¹³C-NMR y ¹H-NMR de MES-BTD.

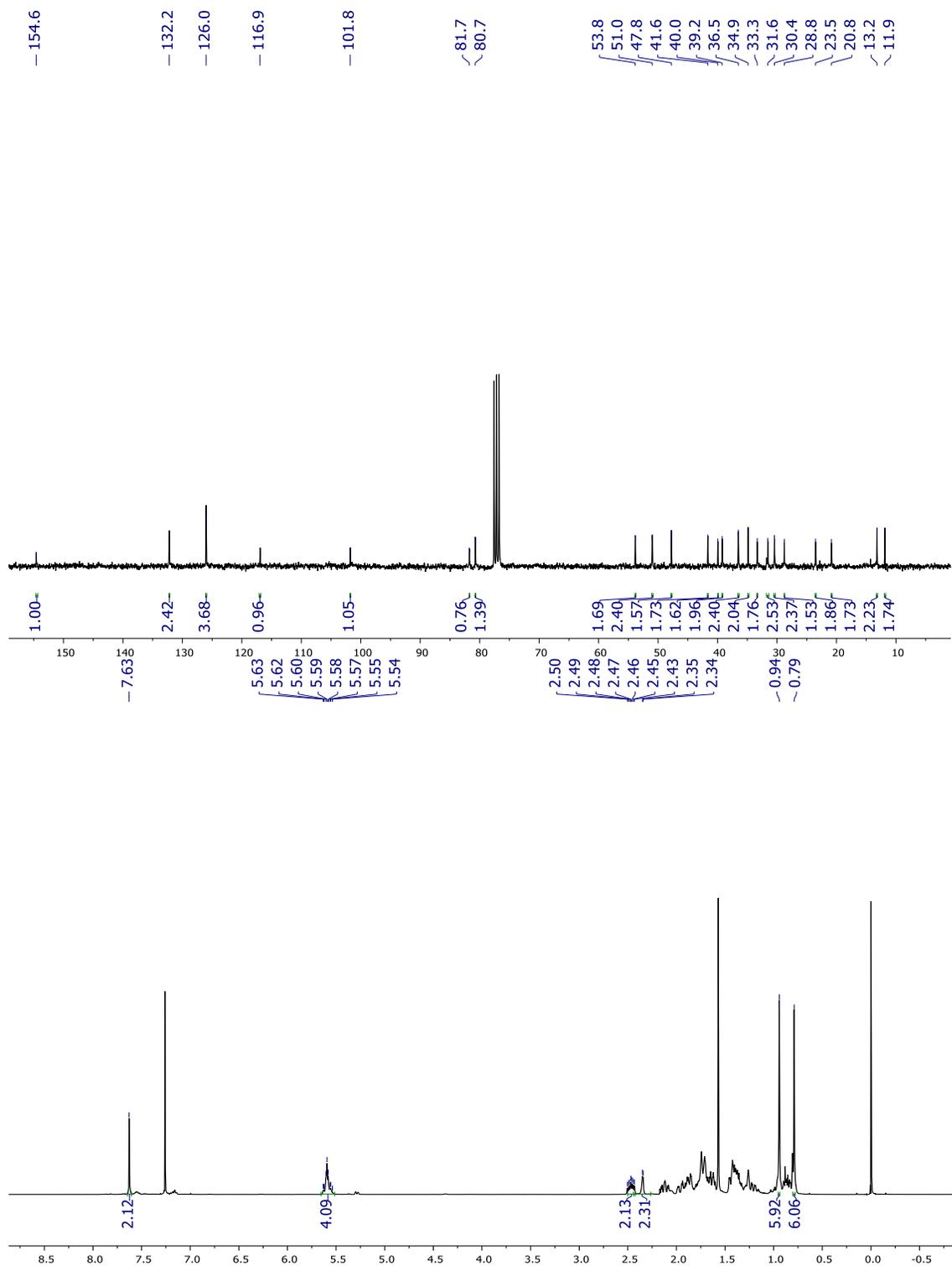


Figura 20. Espectros de ¹³C-NMR y ¹H-NMR de D2-BTD.

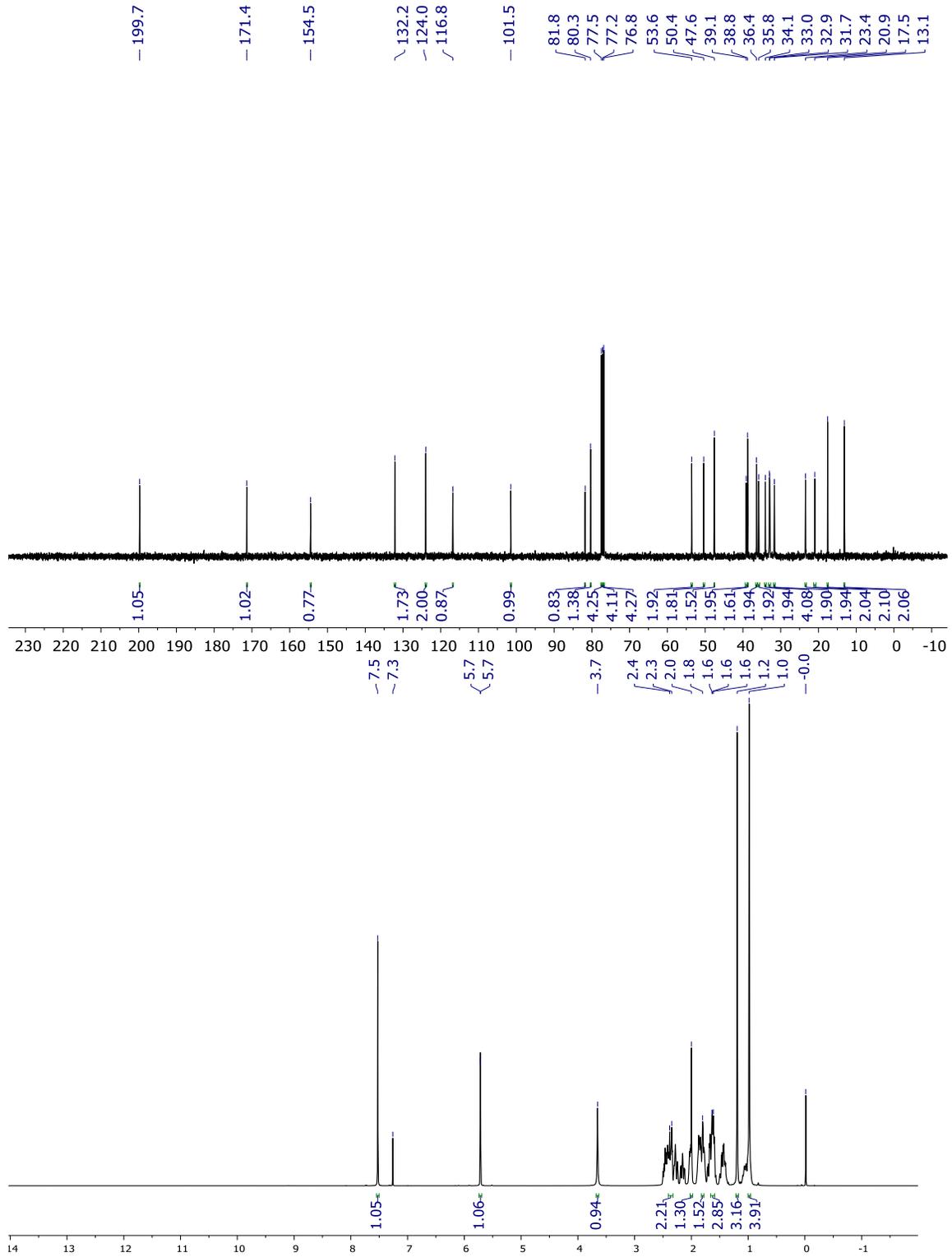


Figura 21. Espectros de ¹³C-NMR y ¹H-NMR de ETT-BTD.