



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DESARROLLO DE MATERIALES SUPRAMOLECULARES  
USANDO CROMÓFOROS ORGÁNICOS COMO BLOQUES  
DE CONSTRUCCIÓN**

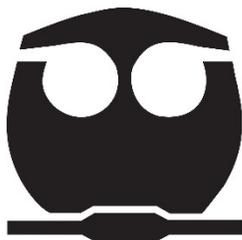
TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

DAVID ABRAHAM VEGA ZAVALA



CIUDAD DE MÉXICO, 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

<b>Presidente:</b>	Q. Reina García Sánchez
<b>Vocal:</b>	M. en C. Nayeli López Balbiaux
<b>Secretario:</b>	Dr. Rafael Omar Arcos Ramos
<b>1er. Suplente:</b>	Dr. Aldo Arellano Hernández
<b>2do. Suplente:</b>	Dr. José Oscar Humberto Pérez Díaz

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

---

### **Asesor**

Dr. Rafael Omar Arcos Ramos

---

### **Sustentante**

David Abraham Vega Zavala

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el apoyo económico (folio: 273822, clave del proyecto: IA100722, “Desarrollo de materiales moleculares multifuncionales: auto-ensamble controlado mediante apilamiento de cromóforos orgánicos”).

Agradezco a mi familia que siempre me ha apoyado en mis decisiones y demostrado su cariño en todo momento. Mis padres que fueron pacientes en este largo proceso de trabajo y a quienes les debo lo que soy ahora. Mis hermanos Didier y Alex, por estar ahí para escucharme y que de ellos aprendo a ser mejor persona.

Agradezco a Shaina Cuellar, Mariana Ponce, Eliseo Vázquez, y mis demás compañeros del laboratorio de nanopelículas. Han sido un gran apoyo en mi vida y me han enseñado muchas cosas. Espero haber tenido un gran impacto en ustedes, pues ustedes han tenido un gran impacto en mi vida. Les deseo los mejores éxitos en su vida esperando que sigamos trabajando juntos en el futuro.

Agradezco al Dr. Rafael Omar Arcos Ramos por ser mi asesor y por aceptarme en este proyecto. Agradezco que siempre haya sido paciente conmigo, por las pláticas que tuvimos, y por ayudarme siempre que lo necesitaba.

Agradezco al Dr. Mauricio Maldonado quien me apoyo con toda la parte de los cálculos teóricos. Gracias por siempre estar dispuesto a explicarme y a resolver mis dudas.

Agradezco a mis abuelos Ramona, David, Pedro y Teresa. Llevo siempre conmigo los recuerdos que me obsequiaron. Espero un día, poder devolver todo lo que me han aconsejado. Siempre están en mi corazón y espero que sepan que los recuerdo con una sonrisa.

## Índice de contenido

1	Introducción .....	1
2	Antecedentes .....	3
2.1	<b>Estado del arte de los materiales supramoleculares</b> .....	3
2.2	<b>Materiales Supramoleculares</b> .....	3
2.2.1	Química Supramolecular .....	4
2.2.2	Química anfitrión-huésped .....	4
2.2.3	Auto-ensamble .....	5
2.2.4	Auto-ensamble en estado sólido .....	6
2.2.5	Aplicaciones de la química supramolecular .....	7
2.3	<b>Interacciones no-covalentes</b> .....	9
2.3.1	Interacciones Ion-Ion .....	9
2.3.2	Interacciones Ion-Dipolo .....	9
2.3.3	Interacciones dipolo-dipolo .....	10
2.3.4	Enlace de hidrógeno .....	11
2.3.5	Interacciones catión- $\pi$ y anión- $\pi$ .....	13
2.3.6	Interacciones $\pi$ - $\pi$ .....	13
2.3.7	Fuerzas de van der Waals .....	14
2.4	<b>Orgánica Electrónica</b> .....	15
2.4.1	Celdas fotovoltaicas orgánicas .....	15
2.4.2	Transistores de efecto de campo .....	16
2.4.3	Diodos orgánicos emisores de luz .....	16
2.5	<b>Semiconductores orgánicos</b> .....	17
2.6	<b>Brecha energética (band-gap)</b> .....	18
2.6.1	Sistemas push-pull .....	20

<b>2.7</b>	<b><i>Bloques de construcción</i></b> .....	21
2.7.1	<b><i>Cromóforo</i></b> .....	21
<b>2.8</b>	<b><i>Derivados de Benzotiadiazol (BTD)</i></b> .....	22
3	Hipótesis .....	24
4	Objetivo.....	25
<b>4.1</b>	<b><i>Objetivos particulares</i></b> .....	25
5	Resultados y discusión .....	26
<b>5.1</b>	<b><i>Diseño de cromóforos orgánicos basados en BTD</i></b> .....	26
<b>5.2</b>	<b><i>Síntesis y caracterización de los cromóforos orgánicos derivados de BTD</i></b>	27
5.2.1	<b><i>Cálculos teóricos de los bloques de construcción basados en derivados de BTD</i></b> .....	31
5.2.2	<b><i>Caracterización de los derivados de BTD</i></b> .....	38
6	Conclusiones .....	58
7	Perspectivas .....	59
8	Referencias.....	61
9	Parte experimental.....	66
10	ANEXO .....	71
<b>10.1</b>	<b><i>Resultados teóricos de los cálculos con DFT</i></b> .....	71

## Índice de figuras

Figura 1 Química anfitrión-huésped .....	5
Figura 2 Auto-ensamble .....	6
Figura 3 Sintón supramolecular .....	7
Figura 4 Reconocimiento de la D-Glucosa .....	8
Figura 5 Interacciones ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo .....	10
Figura 6 Interacciones primarias (enlace de hidrógeno).....	11
Figura 7 Interacciones secundarias (enlace de hidrógeno) .....	12
Figura 8 Interacciones $\pi$ - $\pi$ .....	14
Figura 9 Efecto de una OPV .....	16
Figura 10 Efecto de un OLED .....	17
Figura 11 Efecto de los enlaces $\pi$ -conjugados en el band-gap .....	19
Figura 12 Moléculas push-pull .....	20
Figura 13 Representación del [2,1,3]-benzotiadiazol.....	22
Figura 14 Estructuras cristalinas de algunos derivados de BTD.....	23
Figura 15 Moléculas push-pull con BTD.....	23
Figura 16 Bloques de construcción con arquitecturas D-A y D-A-D derivados de BTD .....	27
Figura 17 Esquema de reacción Suzuki para los derivados de BTD <b>1a</b> .....	28
Figura 18 Esquema de reacción Suzuki para los derivados de BTD <b>1b</b> .....	29
Figura 19 Geometría $S_0$ optimizada para <b>3a</b> .....	32
Figura 20 Geometrías optimizadas para <b>3e</b> .....	34
Figura 21 Geometrías optimizadas para <b>3j</b> .....	34
Figura 22 Diagrama de Jablonski.....	37
Figura 23 RMN de $^1\text{H}$ de <b>1a</b> .....	39
Figura 24 RMN de $^{13}\text{C}$ de <b>1a</b> .....	39
Figura 25 RMN HSQC de <b>1a</b> .....	40
Figura 26 RMN HMBC de <b>1a</b> .....	40
Figura 27 RMN de $^1\text{H}$ de <b>1b</b> .....	41
Figura 28 RMN de $^{13}\text{C}$ de <b>1b</b> .....	42
Figura 29 RMN HSQC de <b>1b</b> .....	43

Figura 30 RMN HMBC de <b>1b</b> .....	43
Figura 31 RMN de $^1\text{H}$ de <b>3a</b> .....	44
Figura 32 RMN de $^{13}\text{C}$ de <b>3a</b> .....	45
Figura 33 RMN HSQC de <b>3a</b> .....	45
Figura 34 RMN HMBC de <b>3a</b> .....	46
Figura 35 IR de <b>3a</b> .....	47
Figura 36 RMN de $^1\text{H}$ de <b>3c</b> .....	48
Figura 37 RMN de $^{13}\text{C}$ de <b>3c</b> .....	48
Figura 38 RMN de $^1\text{H}$ de <b>3k</b> .....	49
Figura 39 RMN de $^{13}\text{C}$ de <b>3k</b> .....	50
Figura 40 RMN de $^1\text{H}$ de <b>3e</b> .....	51
Figura 41 RMN de $^{13}\text{C}$ de <b>3e</b> .....	52
Figura 42 RMN HSQC de <b>3e</b> .....	53
Figura 43 RMN HMBC de <b>3e</b> .....	53
Figura 44 RMN apilados de $^{13}\text{C}$ de <b>3e</b> y <b>3k</b> .....	54
Figura 45 RMN apilados de $^{13}\text{C}$ de <b>3e</b> y <b>3c</b> .....	54
Figura 46 IR de <b>3e</b> .....	55
Figura 47 RMN de $^1\text{H}$ de <b>3h</b> .....	56
Figura 48 RMN de $^{13}\text{C}$ de <b>3h</b> .....	57
Figura 49 IR de <b>3h</b> .....	58
Figura 50 Geometrías optimizadas para <b>3a</b> .....	71
Figura 51 Geometría $S_0$ optimizada para <b>3a</b> .....	71
Figura 52 Geometrías optimizadas para <b>3d</b> .....	72
Figura 53 Geometría $S_0$ optimizada para <b>3d</b> .....	72
Figura 54 Geometrías optimizadas para <b>3e</b> .....	73
Figura 55 Geometría $S_0$ optimizada para <b>3e</b> .....	73
Figura 56 Geometrías optimizadas para <b>3h</b> .....	74
Figura 57 Geometría $S_0$ optimizada para <b>3h</b> .....	74
Figura 58 Geometrías optimizadas para <b>3i</b> .....	75
Figura 59 Geometría $S_0$ optimizada para <b>3i</b> .....	75
Figura 60 Geometrías optimizadas para <b>3j</b> .....	76

Figura 61 Geometría S <sub>0</sub> optimizada para <b>3j</b> .....	76
Figura 62 Geometrías optimizadas para <b>3f</b> .....	77
Figura 63 Geometría S <sub>0</sub> optimizada para <b>3f</b> .....	77

### Índice de Tablas

Tabla 1 Propiedades de los enlaces de hidrógeno .....	12
Tabla 2 Rendimientos de aislamiento de las reacciones .....	31
Tabla 3 Ángulos diedros de los derivados de BTD (S <sub>0</sub> ) .....	33
Tabla 4 Ángulos diedros de los derivados de BTD (S <sub>1</sub> ) .....	35
Tabla 5 ΔG teóricas de las transiciones electrónicas .....	36
Tabla 6 Resultados teóricos de absorción y emisión .....	37

### GLOSARIO

**BTB:** [2,1,3]-benzotiadiazol

**CI:** Conversión Interna

**CIS:** Cruce Intersistemas

**DFT:** Density Functional Theory

**HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital

**ICT:** Intramolecular Charge Transport

**IR:** Espectroscopia Infrarroja

**LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**OFETs:** Organic Field Effect Transistor

**OLEDs:** Organic Light Emitting Diode

**OPVs:** Organic Photovoltaic Cell

**RMN:** Resonancia Magnética Nuclear

**TD-DFT:** Time Dependent-Density Functional Theory

**TMS:** Tetrametilsilano

**FTIR-ATR:** Espectroscopia infrarroja

**HRMS:** Espectrometría de masas

## 1 Introducción

Actualmente existe una crisis climática en la cual el uso consciente de los recursos naturales es de gran importancia. De las diferentes propuestas, una de la más reconocible es la producción de energía por medio de celdas solares. De estas, su desarrollo ha alcanzado el punto en donde existe el uso de compuestos orgánicos como materiales semiconductores. A diferencia de su contraparte inorgánica los semiconductores orgánicos han mostrado diversas ventajas<sup>1</sup>, por ejemplo, su bajo costo de producción y consumo energético. Los semiconductores orgánicos también presentan flexibilidad, son ópticamente transparentes y tienen un tiempo de respuesta rápida.

De los diversos compuestos orgánicos utilizados como componentes de dispositivos optoelectrónicos existen dos propuestas principales: los polímeros, y las moléculas orgánicas de bajo peso molecular. De ambas, las moléculas orgánicas pequeñas poseen características que las hacen más atractivas en comparación a los polímeros<sup>1</sup>. Al tratarse de sustancias de bajo peso molecular, presentan mayor procesabilidad y no requieren de un proceso complejo de purificación. Además, se ha encontrado que al poseer arquitecturas tipo *push-pull* (D- $\pi$ -A), se promueve el transporte de carga interno debido a la redistribución de la densidad electrónica<sup>2</sup>.

Esta estrategia ha sido exitosa debido a que también favorece la disminución de la brecha energética (*band-gap*) entre los orbitales HOMO-LUMO, lo cual es uno de los factores directamente relacionado con las propiedades electrónicas y ópticas del semiconductor. Al combinar la arquitectura con el auto-ensamble de las moléculas, se beneficia la comunicación que hay entre los fragmentos electro-aceptores y electro-donadores influenciando de forma directa en anchos de banda (*band-gap*) más estrechos y con un mejor transporte de cargas.

Entre los diversos cromóforos orgánicos utilizados para el diseño de bloques de construcción, los derivados de [1,2,3]-benzotiadiazol (BTD) se encuentran entre los compuestos más promisorios para el desarrollo de materiales con aplicaciones en orgánica electrónica. Este tipo de compuestos tienen características muy

relevantes, entre las que podemos enlistar: (i) perfiles extensos de absorción y emisión; (ii) propiedades luminiscentes, (iii) y alta estabilidad química. En la literatura se encuentran diversos trabajos donde se utilizan derivados de BTB como fragmento electro-aceptor en semiconductores orgánicos<sup>3</sup>.

En el presente trabajo se sintetizaron compuestos orgánicos basados en el núcleo de 4,7-dibromo-[1,2,3]-benzotiadiazol (BTB), utilizando diferentes cromóforos electro-donadores para la creación de estructuras con arquitectura tipo D-A-D (*push-pull*). Los derivados de BTB se caracterizaron mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y 2D, espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR), espectrometría de masas (HRMS), además de cálculos teóricos para determinar las geometrías optimizadas (DFT y TD-DFT).

## **2 Antecedentes**

### **2.1 Estado del arte de los materiales supramoleculares**

Los materiales supramoleculares son sólidos funcionales donde el agregado de las moléculas que los constituyen refleja las propiedades originales de estas, como son: la forma, polarizabilidad, carga eléctrica, así como las interacciones atractivas y repulsivas que pueden establecer entre sí. El agregado supramolecular resultante del auto-ensamble de las moléculas se encuentra unido a través de interacciones no covalentes, como: enlaces de hidrógeno, enlaces de halógeno, interacciones iónicas, enlaces de coordinación, fuerzas de van der Waals e interacciones hidrofóbicas y solvatofóbicas. Por lo anterior, estos materiales presentan propiedades no convencionales como son: auto-reparación, flexibilidad y alta sensibilidad a estímulos externos<sup>4</sup>. La investigación y desarrollo de los materiales supramoleculares ha tenido una variedad de aplicaciones las cuales se pueden dividir en tres áreas: ciencias biomédicas, tecnologías de la información y ciencias ambientales.

De entre muchas áreas científicas, los materiales supramoleculares han sido utilizados para el desarrollo de tecnologías basadas en orgánica electrónica de manera más barata y sencilla; ejemplo de esto son los transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs, *Organic Field Effect Transistor*), celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs, *Organic Photovoltaic Cell*) o diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs, *Organic Light Emitting Diode*). En las ciencias ambientales, estos han sido utilizados para identificar sustancias contaminantes por medio de moléculas afines a otra molécula de interés, además para contener sustancias químicas usando redes cristalinas, así como para purificar mezclas de diferentes sustancias químicas que se encuentran en el agua o el aire.

### **2.2 Materiales Supramoleculares**

A lo largo de la historia el uso de diferentes materiales ha sido de gran importancia para el ser humano. Desde el uso de piel animal en prendas o de fibras naturales

para crear cuerdas, al uso de minerales como el hierro, han permitido el desarrollo y crecimiento de la humanidad durante el paso de los años. Actualmente con el avance de la tecnología y el desarrollo de la investigación se afrontan problemas más complejos, como el remplazo de los componentes electrónicos a base de materiales inorgánicos por materiales orgánicos. Llevar esto a cabo requiere del diseño inteligente del material, ya que este debe poseer las características adecuadas para poder desempeñarse, y para eso, a través del diseño basado en principios de química supramolecular han favorecido el desarrollo de materiales orgánicos con propiedades semiconductoras.

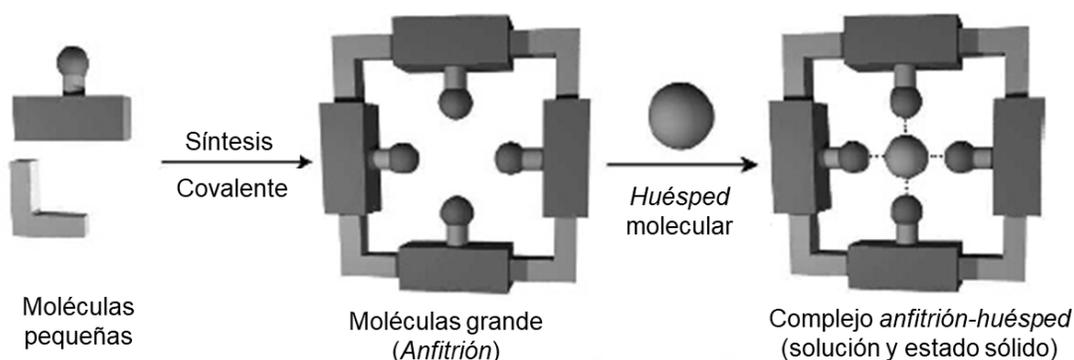
### **2.2.1 Química Supramolecular**

La química supramolecular es un área de la química encargada del estudio de sistemas que abarcan el agregado de iones o moléculas unidos por interacciones no-covalentes, entre las que destacan: interacciones electroestáticas, puentes de hidrógeno, fuerzas repulsivas y efectos solvofóbicos<sup>5</sup>. De manera general, la química supramolecular está enfocada en dos tipos de procesos: huésped-anfitrión y auto-ensamble. La diferencia que existe entre ambas se basa principalmente en el tamaño y forma de las especies involucradas.

### **2.2.2 Química anfitrión-huésped**

En la *química anfitrión-huésped* la especie de mayor tamaño se le denomina *anfitrión* y es capaz de envolver a la especie más pequeña la cual se le denomina *huésped*. De manera particular, el *anfitrión* es aquel ion o molécula cuyos sitios activos convergen en el complejo, mientras que el *huésped* es aquel ion o molécula cuyos sitios activos divergen en el complejo<sup>6</sup>. Un sitio activo es aquella región del *anfitrión* o *huésped* la cual es del tamaño, geometría y naturaleza química adecuado para dar lugar al reconocimiento molecular mediante el establecimiento de interacciones no-covalentes (figura 1)<sup>7</sup>. Por ejemplo, moléculas con átomos donadores enlaces de hidrógeno tendrán la tendencia de enlazarse de

forma selectiva con aquellas moléculas que contenga sitios capaces de aceptar enlaces de hidrógeno. La química de complejos (metal-ligando) o la catálisis enzimática (enzima-sustrato) es uno de los casos donde se encuentra este proceso.

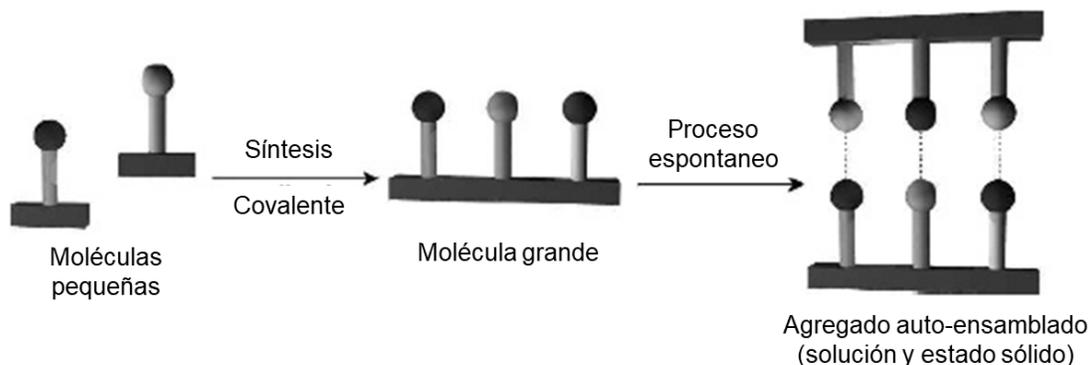


Adaptado de *Core Concepts in Supramolecular Chemistry* (p. 2), por J. W. Steed, et. al, 2007, Illustrated

Figura 1 Química anfitrión-huésped

### 2.2.3 Auto-ensamble

El *auto-ensamble* es un proceso de asociación espontáneo y reversible de cada una de las especies que forman el agregado, el cual se encuentra unido vía interacciones no-covalentes (figura 2). Además, es cinéticamente rápido, replicable y tiende a formar la estructura termodinámicamente más estable. Es por esta razón, que este tipo de sistemas tienen la característica de corregir errores durante el ensamble, ya que, al ser procesos reversibles, los componentes del sistema se encuentran en constante asociación y disociación hasta dirigirse al agregado que es energéticamente más estable. Un ejemplo bien conocido es la estructura helicoidal del ADN la cual se sostiene por medio de interacciones de enlaces de hidrógeno y apilamientos  $\pi$ - $\pi$ .

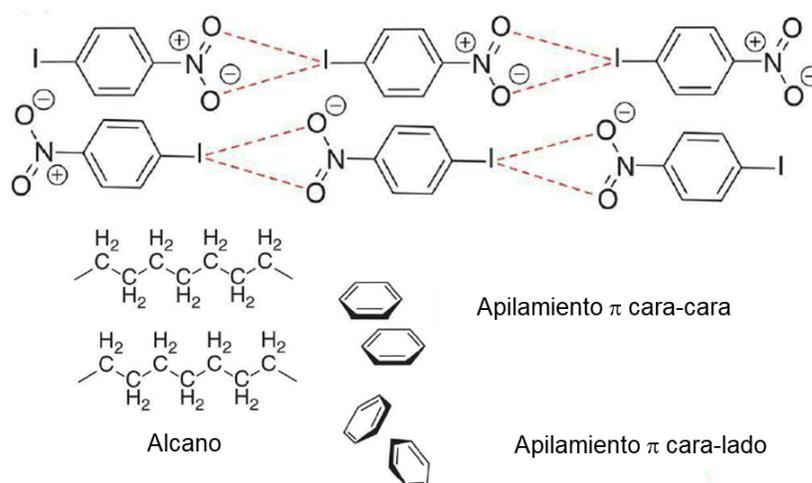


Adaptado de *Core Concepts in Supramolecular Chemistry* (p. 2), por J. W. Steed, et. al, 2007, Illustrated

Figura 2 Auto-ensamble

#### **2.2.4 Auto-ensamble en estado sólido**

La química supramolecular se puede realizar tanto en disolución como en estado sólido. Particularmente, en estado sólido, el auto-ensamble es un proceso de cristalización donde se lleva a cabo el reconocimiento entre moléculas o iones para formar arreglos unidos por interacciones no covalentes. A diferencia del auto-ensamble en disolución, en la cristalización la adición de moléculas u otros agregados es más favorable y rápida que la disociación de estas, lo cual provoca la aparición de una estructura ordenada de mayor dimensionalidad (monocristal). Esto hace que el proceso sea irreversible y que dependa de las condiciones en las cuales se realice la cristalización lo cual puede resultar en la obtención de diferentes estructuras cristalinas (polimorfismo).



Adaptado de Supramolecular Chemistry (p. 778), por J. W. Steed, et. al, 2022, Wiley

*Figura 3 Sintón supramolecular*

Para que el auto-ensamble ocurra, las moléculas o iones deben ser equivalentes entre sí con el propósito de establecer interacciones no-covalentes fuertes. En el cristal, el motivo de unión entre moléculas se define como un sintón supramolecular, el cual se encuentra repetido a lo largo de todo el agregado. Este reconocimiento que ocurre en el agregado supramolecular se debe a los diferentes grupos funcionales que se encuentran dentro de las moléculas, sirviendo de ejemplo el esquema presentado en la figura 3.<sup>5,8</sup>

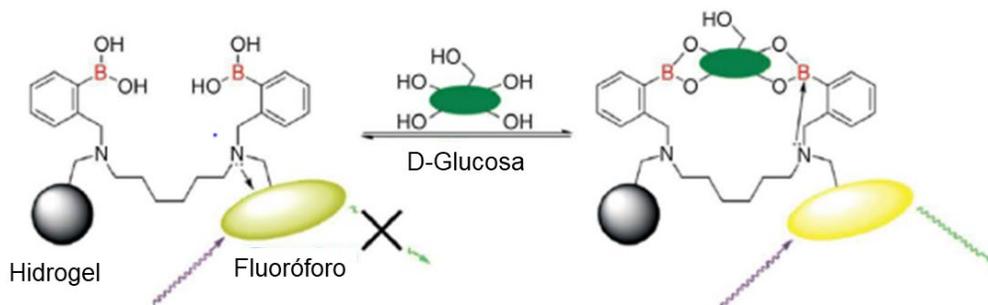
### **2.2.5 Aplicaciones de la química supramolecular**

Un material supramolecular es aquel el cual se encuentra conformado de moléculas o iones que forman agregados o redes unidas por interacciones no-covalentes, lo cual le confiere propiedades físicas y químicas diferentes a las de las entidades discretas que lo conforman. A continuación, se presentan algunos ejemplos sobre el desarrollo de este tipo de materiales en diferentes áreas.

Empezando por el área médica, se ha encontrado que un uso popular de los materiales supramoleculares es la detección y reconocimiento de moléculas específicas. Un primer ejemplo es la detección de cáncer de próstata que David

Parker desarrolló. Esta prueba se basa en la formación de complejos de europio los cuales reconocen los aniones citrato en las células lo cual es similar a la química *anfitrión-huésped*<sup>10,17</sup>.

Dentro del mismo contexto de los sensores biológicos Tony James desarrolló un método para la detección selectiva de glucosa en la sangre a base de ácidos fenilborónicos con grupos metil-amino en posición *orto*<sup>11,17</sup>. Como se observa en la figura 4, los grupos hidroxilo de la glucosa reconocen los ácidos borónicos de la molécula que funciona como anfitrión. Esto permite que se seleccione de forma selectiva a la glucosa en lugar de otras moléculas químicas presentes en la sangre.



Adaptado de *Supramolecular Chemistry* (p. 141), por J. W. Steed, et. al, 2022, Wiley

*Figura 4 Reconocimiento de la D-Glucosa*

El uso de  $\beta$ -ciclodextrinas sustituidas es común en el área farmacéutica, ya que la solubilidad no se ve afectada cuando se enlazan con otra molécula. También, poseen una cavidad que tiene el tamaño adecuado para transportar la mayoría de los medicamentos<sup>12,17</sup>. Sin embargo, su uso no solo se limita a esta parte, Harada y colaboradores han trabajado en el desarrollarlo de una serie de hidrogeles poliméricos funcionalizados con  $\beta$ -ciclodextrinas los cuales presentan la propiedad de auto-regenerarse<sup>13</sup>. La auto-regeneración de este material se debe a una de las características principales de los sistemas supramoleculares. Al tratarse de sistemas en equilibrio donde las especies se encuentran en constante unión y disociación, permite que se vuelvan a ensamblar al sufrir algún daño.

### **2.3 Interacciones no-covalentes**

A diferencia de las interacciones covalentes, las interacciones no covalentes se generan debido a atracciones y repulsiones electroestáticas que existen en las moléculas, debido a la distribución de la densidad electrónica en su estructura. En contraste con las interacciones covalentes su fuerza es mucho menor y por lo tanto dependen fuertemente de la dirección en la cual se da la interacción. A pesar de ser más débiles, la cooperación de cada una de las diferentes fuerzas permite generar el agregado supramolecular.

Conocer la variedad de interacciones no-covalentes que se pueden encontrar en un agregado es de gran importancia para entender la química supramolecular. Desde puentes de hidrógeno, interacciones ion-dipolo, hasta fuerzas de van der Waals los sistemas supramoleculares pueden presentar una o más de estas fuerzas. Saber que caracteriza a cada una de ellas proporciona una mayor claridad sobre el agregado y sobre sus propiedades.

#### **2.3.1 Interacciones Ion-Ion**

Estas interacciones se producen debido a la atracción electroestática que existe entre dos especies químicas que poseen carga. Este tipo de interacciones siguen la ley de Coulomb, donde la intensidad de repulsión o atracción se debe al valor de las dos cargas y a la distancia que existe entre ambas. Su energía de enlace es equiparable a un enlace covalente ( $100\text{-}350\text{ kJmol}^{-1}$ ).<sup>16</sup> La figura 5a presenta un ejemplo con la molécula del cloruro de tetrabutilamonio en la cual el catión de sodio puede formar la interacción desde cualquier posición, por lo que el enlace no depende de la dirección en la que se da la atracción.

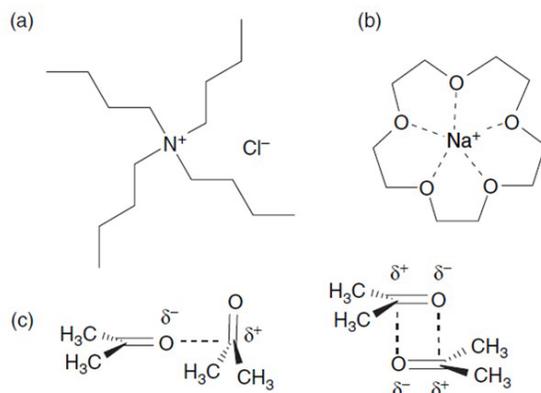
#### **2.3.2 Interacciones Ion-Dipolo**

Estas interacciones se deben a fuerzas de atracción electroestáticas, donde el enlazamiento se da entre una especie química con carga y una especie química

que posee un momento dipolar (dipolo). El dipolo se forma debido a que uno o más átomos los cuales forman parte de la molécula tienen mayor electronegatividad provocando una redistribución de la densidad electrónica. A diferencia de las interacciones ion-ion, este tipo de enlazamiento es direccional, por lo que la fuerza con la que las especies interactúan depende de que se encuentren en la alineación óptima además del ángulo en el cual el dipolo se alinea con el ion. Los valores de energía de enlace dependen del tamaño del ion con el cual el dipolo interactúa ( $50\text{-}200\text{ kJmol}^{-1}$ )<sup>16</sup>. Los complejos de éteres de corona son un buen ejemplo de las interacciones ion-dipolo (figuras 5b).

### 2.3.3 Interacciones dipolo-dipolo

Las interacciones dipolo-dipolo se basan en fuerzas de atracción electrostáticas, siendo más débiles que las ion-ion y ion-dipolo ( $4\text{-}15\text{ kJmol}^{-1}$ ).<sup>16</sup> También son direccionales, por lo que la alineación del dipolo determinará qué tan fuerte es la interacción. En general existen dos casos sobre cómo se alinea el dipolo, el primero siendo que se acomode hacia uno de los polos de una molécula cercana, y el segundo es el acomodo opuesto de dos dipolos. Las moléculas orgánicas que contienen el grupo carbonilo son ejemplo de este tipo de interacciones como tal es el caso de las cetonas (figuras 5c).



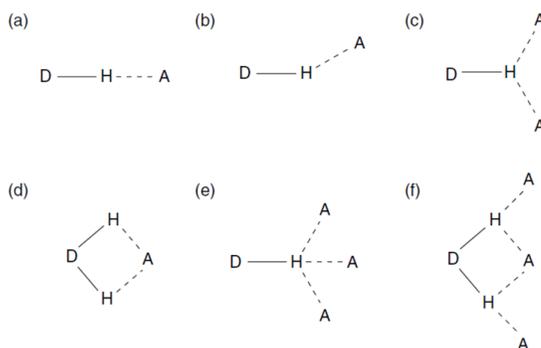
Adaptado de *Core Concepts of Supramolecular Chemistry* (p. 18), por J. W. Steed, et. al, 2007, Illustrated. a) Cloruro de tetrabutilamonio b) Complejo corona éter c) Acetona

Figura 5 Interacciones ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo

### 2.3.4 Enlace de hidrógeno

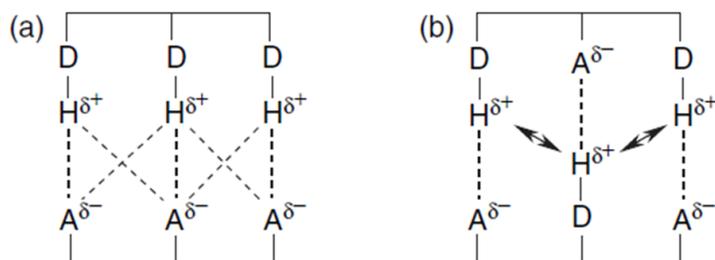
El enlace de hidrógeno se puede considerar un caso especial de interacciones dipolo-dipolo. Esta interacción consiste en un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo electronegativo (donador, D) y que se enlaza con otro átomo que posea un par de electrones libres (aceptor, A). La fuerza del enlace depende del tipo de átomo electronegativo al cual está unido el hidrógeno además del medio donde se presenta la interacción (4-60 kJmol<sup>-1</sup>). Átomos como oxígeno y nitrógeno son lo suficientemente electronegativos (con respecto al átomo de carbono) para funcionar como donadores o aceptores, aun así, hidrógenos unidos a átomos de carbono pueden llegar a formar enlaces de hidrógeno no clásicos.

La geometría que puede tomar este tipo de interacciones se presenta en las figuras 6 y 7. En la figura 6 se representa lo que son las interacciones primarias, esto se debe a la interacción directa que existe entre el donador y aceptor del enlace. Por otro lado, la figura 7 representa las interacciones secundarias en los grupos vecinos también participan en el enlace de hidrógeno. El cómo se encuentren acomodados los grupos vecinos puede aumentar, o debilitar el enlace. Lo que determina la fuerza de un puente de hidrógeno es su geometría y el tipo de aceptor y donador que están involucrados.



Adaptado de *Core Concepts of Supramolecular Chemistry* (p. 20), por J. W. Steed, et. al, 2007, Illustrated

*Figura 6 Interacciones primarias (enlace de hidrógeno)*



Adaptado de *Core Concepts of Supramolecular Chemistry* (p. 20), por J. W. Steed, et. al, 2007, Illustrated

*Figura 7 Interacciones secundarias (enlace de hidrógeno)*

La tabla 1 presenta una clasificación con base a la fuerza del enlace de hidrógeno. Empezando por el enlace de hidrógeno fuerte (10-161 kJ/mol), se caracteriza por tener un carácter similar al covalente, en donde su geometría es prácticamente lineal por lo que el ángulo del enlace es cercano a 180°. Cuando se considera de fuerza moderado (16-60 kJ/mol) este tipo de enlaces tienden a estar más desviados (130-180°), lo cual provoca que el ángulo de la interacción sea más pequeño y la distancia del enlace mayor. Finalmente, los enlaces débiles (<12 kJ/mol) presentan una mayor desviación de tal modo que la dirección de la interacción se puede dar de forma paralela (90-150°). Observando la tabla 1 se puede concluir que conforme se disminuye la fuerza de la interacción, mayor es la distancia que existe entre el grupo donador y aceptor con respecto al hidrógeno que participa en el enlace.

*Tabla 1 Propiedades de los enlaces de hidrógeno*

Interacción/propiedad	Fuerte	Moderado	Débil
D-H...A	Principalmente Covalente	Principalmente electroestático	Electrostático
energía de enlace (kJ/mol)	60-161	16-60	<12
Distancia de enlace (Å)			
D...H	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2

H•••A	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Angulo de enlace (°)	175-180	130-180	90-150

Adaptado de *Supramolecular Chemistry* (p. 104), por J. W. Steed, et. al, 2022, Wiley

### **2.3.5 Interacciones catión- $\pi$ y anión- $\pi$**

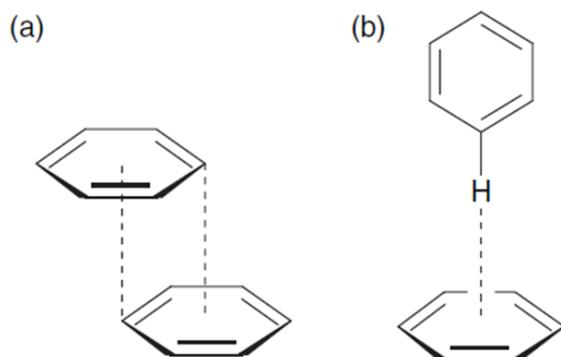
De manera general, diversos metales de transición tienden a formar complejos con dobles ligaduras, así como compuestos aromáticos, aunque en sentido estricto no pueden considerarse interacciones debido a la participación de los orbitales  $d$  semivacíos. Sin embargo, para el caso de metales alcalinos y alcalinotérreos esto si se presenta (catión- $\pi$ ), la estabilidad de la interacción dependerá en gran medida de los sustituyentes del anillo aromático, siendo más favorable cuando se encuentran grupos electro-donadores.

En el caso de interacciones anión- $\pi$ , aunque inicialmente se podría pensar que existe una repulsión entre el anión y el compuesto aromático al ser cargas similares, esto es posible cuando se tienen grupos electro-atractores unidos al anillo aromático generando una deficiencia de densidad de electronica.<sup>18</sup>

### **2.3.6 Interacciones $\pi$ - $\pi$**

Las interacciones de apilamiento- $\pi$  ocurren comúnmente en anillos aromáticos debido a la atracción electroestática de la nube de electrones  $\pi$  con la red  $\sigma$  positivamente cargada de una molécula vecina. Existen diversas formas en las cuales pueden interaccionar estos anillos aromáticos: cara-cara y cara-borde (figura 8, incisos a y b respectivamente). En la primera de ellas, como su nombre lo indica, los anillos se encuentran traslapados uno sobre otro sin estar totalmente empalmados debido a la repulsión electrónica. Por otro lado, las interacciones cara-borde se consideran una clase especial de enlace de hidrógeno muy débil, ya que los átomos de hidrógeno al tener una ligera deficiencia de densidad

electrónica se sienten atraídos hacia las nubes ricas en electrones de moléculas vecinas.



Adaptado de *Core Concepts of Supramolecular Chemistry* (p. 23), por J. W. Steed, et. al, 2007, Illustrated

Figura 8 Interacciones  $\pi$ - $\pi$

### 2.3.7 Fuerzas de van der Waals

Las fuerzas de van der Waals son interacciones débiles que surgen por la fluctuación de la nube electrónica entre dos especies químicas cercanas que favorece la creación de una atracción electrostática (dipolo inducido-dipolo inducido). Para que esta interacción exista, se debe tomar en cuenta la polarizabilidad de las moléculas; es decir, que tan susceptibles son a deformar su densidad electrónica. Al ser interacciones no direccionales, su aprovechamiento en el diseño de la química *anfitrión-huésped* no es de gran relevancia.

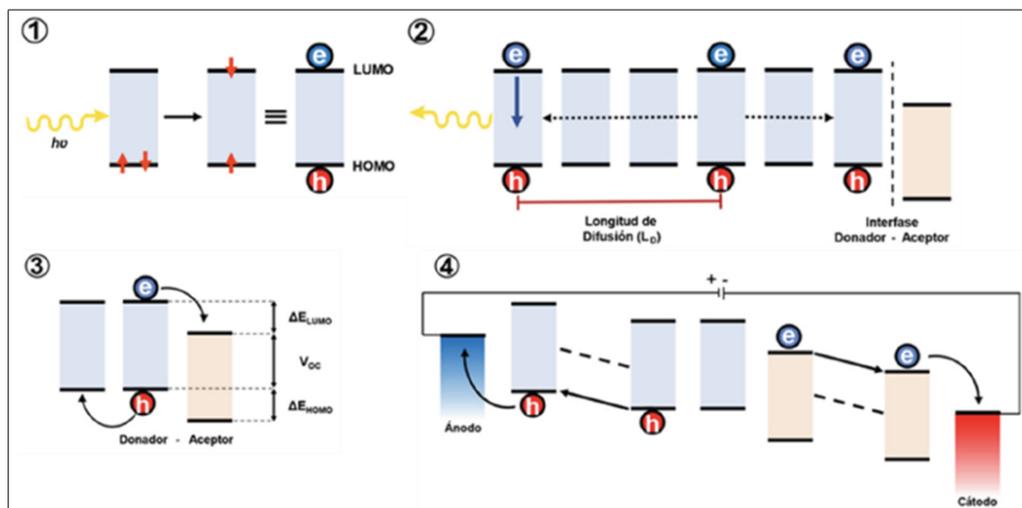
Las fuerzas de van der Waals se forman por dos factores principales: la interacción de London (dispersión) y la interacción de intercambio-repulsión. La interacción de London es la atracción resultante de la fluctuación de la densidad electrónica entre moléculas cercanas. Por otro lado, la interacción de intercambio-repulsión, define la forma en la que las moléculas se acomodan y el balance de las interacciones de London, las cuales pierden fuerza conforme las distancias interatómicas incrementan.

## **2.4 Orgánica Electrónica**

En la década de los 70's, una serie de estudios hechos por Greene, et al. (1975) reveló que el nitruro de azufre polimérico (SNx) presentaba superconductividad a bajas temperaturas.<sup>5</sup> Años después, el trabajo en conjunto de Heeger, et al. (2000) fue merecedor del premio nobel de química por el desarrollo de polímeros conductores.<sup>6</sup> Gracias a estos estudios se inició la investigación de diferentes moléculas orgánicas con el objetivo de explotar sus propiedades electrónicas, así como el estudio de la relación que existe entre su estructura con sus propiedades ópticas y electrónicas. Durante las últimas décadas, la electrónica orgánica ha traído a nuestra vida cotidiana diversos dispositivos electrónicos basados en materiales orgánicos con propiedades semiconductoras.

### **2.4.1 Celdas fotovoltaicas orgánicas**

El ejemplo más característico de la aplicación de materiales orgánicos con propiedades electrónicas son las llamadas celdas fotovoltaicas (OPVs). Estas basan su funcionamiento en una capa semiconductor ubicada entre dos electrodos (ánodo y cátodo). El proceso de generación de energía se muestra en la figura 9 y consiste en la absorción de luz para la generación de un excitón dentro del fragmento donador, donde posteriormente ocurre su difusión a la interfase donador-aceptor. Al estar en la interfase, el paso siguiente es la disociación del excitón y su transporte a lo largo de la estructura del material semiconductor. Finalmente, los electrodos son los que reciben las cargas correspondientes produciendo el flujo de corriente.



Tomado de *Una Introducción a la Electrónica Orgánica* (p. 8), por C. Garcias-Morales, et. al, 2022, Educación Química, 33(2)

Figura 9 Efecto de una OPV

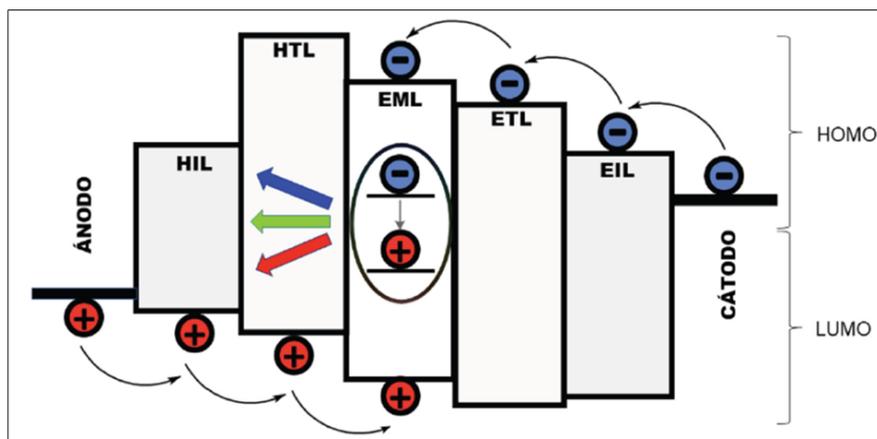
#### 2.4.2 Transistores de efecto de campo

Un transistor de efecto campo es un dispositivo capaz de amplificar y dirigir señales eléctricas en un circuito. Está constituido por tres componentes principales: una capa semiconductor orgánica, una capa dieléctrica y los electrodos (compuerta y de origen). Al ser posible modificar la estructura de una molécula mediante la adición de grupos funcionales y cadenas alquílicas se hace factible producir compuestos más solubles, los cuales se pueden incorporar de mejor manera en películas delgadas más ordenadas; tomando lo anterior en cuenta, al compararse con transistores a base de silicio, los dispositivos orgánicos tienen la ventaja de menor costo en términos de producción.

#### 2.4.3 Diodos orgánicos emisores de luz

Los diodos orgánicos emisores de luz son dispositivos basados en semiconductores orgánicos, los cuales como su nombre lo indica, emiten luz cuando se les excita con una corriente eléctrica. Su estructura consiste en una

interfase en donde se encuentra el semiconductor orgánico rodeado de dos electrodos (ánodo y cátodo). El proceso de emisión de luz comienza cuando al inyectar cargas en la molécula estas se mueven por los orbitales HOMO y LUMO hasta producir un excitón, el cual se emite en forma de luz (figura 10).



Tomado de *Una Introducción a la Electrónica Orgánica* (p. 12), por C. Garcias-Morales, et. al, 2022, Educación Química, 33(2)

Figura 10 Efecto de un OLED

## 2.5 Semiconductores orgánicos

Un material semiconductor es aquel capaz de permitir el paso de corriente eléctrica (hueco, electrón o ambos) bajo ciertas condiciones. En el contexto de la orgánica electrónica, los materiales que tienen esta capacidad contienen estructuras químicas con dobles enlaces conjugados. Este tipo de materiales se pueden clasificar en dos tipos: polímeros y moléculas  $\pi$ -conjugadas de bajo peso molecular. En el primer caso, los polímeros son estructuras de gran tamaño que surgen por la repetición de unidades denominadas monómeros, presentan buena estabilidad química y son de fácil obtención. Poseen propiedades mecánicas deseables que les facilita ser incorporados en películas delgadas con gran flexibilidad; sin embargo, por su tamaño resultan poco solubles por lo que su procesamiento y purificación suele ser compleja. En adición, presentan una gran polidispersidad por lo que en ocasiones sus propiedades pueden variar.

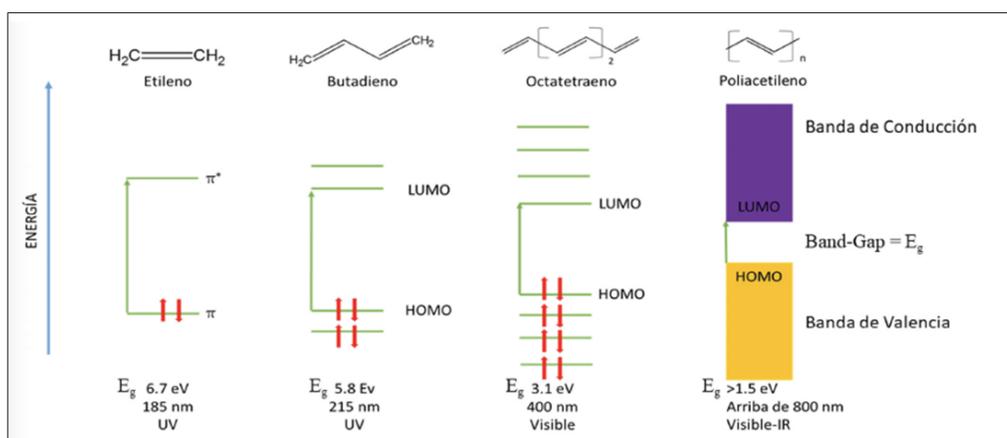
Por otro lado, las moléculas  $\pi$ -conjugadas de bajo peso molecular tienen forma y estructura molecular definida. Por lo anterior, resultan más solubles en una amplia gama de disolventes orgánicos, lo que favorece su purificación y procesamiento en diversas formas agregadas sólidas además de que sus propiedades no suelen variar. Aunque este tipo de semiconductores orgánicos presentan ventajas en comparación a sus contrapartes poliméricas, no cuentan con las propiedades mecánicas de estos, lo cual en ocasiones afecta su rendimiento en dispositivos optoelectrónicos.

De manera general, ambos tipos de semiconductores orgánicos muestran ventajas en comparación con semiconductores inorgánicos basados en silicio, ya que son de fácil fabricación a bajos costos con menor contaminación, altamente procesables, además de ser transparentes, lo que los hace ideales para ser utilizados sobre superficies como el vidrio. La funcionalización de sus estructuras permite modificar sus propiedades con el objetivo de modificar su procesabilidad, rendimiento y eficiencia en aplicaciones de orgánica electrónica. Sin embargo, tienen como desventaja principal sus períodos cortos de vida, ya que se degradan con mayor rapidez que los semiconductores inorgánicos.

## **2.6 Brecha energética (*band-gap*)**

El *band gap* o brecha energética se define como la energía necesaria para promover un electrón desde el orbital HOMO hasta el orbital LUMO. Para explicar la conducción de electrones en los compuestos orgánicos se toma como base la teoría de los orbitales frontera. El orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) se define como el orbital molecular ocupado de mayor energía donde se encuentran los electrones de valencia. En un sistema  $\pi$ -conjugado la suma de los orbitales HOMO da lugar a una zona conocida como banda de valencia. Por el otro lado, el orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) se define como el orbital molecular desocupado de menor energía que al encontrarse vacío puede albergar electrones. Además, si los orbitales LUMO se encuentran en la misma orientación se puede llevar a una deslocalización, lo cual permite la conducción de

electrones. De igual forma que los orbitales HOMO, la suma de orbitales LUMO da a lugar a una banda de conducción. Al aumentar el número de enlaces  $\pi$ -conjugados en una molécula también aumenta el número de orbitales moleculares; dichos orbitales de se encuentran confinados en un intervalo de energía casi continuo disminuyendo la brecha energética (figura 11).



Tomado de *Una Introducción a la Electrónica Orgánica* (p. 5), por C. Garcias-Morales, et. al, 2022, Educación Química, 33(2)

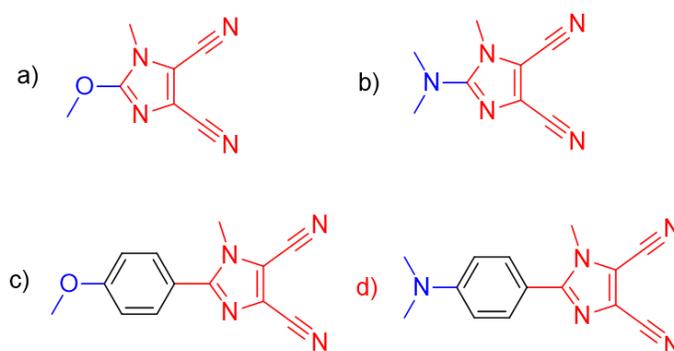
Figura 11 Efecto de los enlaces  $\pi$ -conjugados en el band-gap

La brecha energética (*band gap*) se puede modular a través de cinco diferentes contribuciones fisicoquímicas. La primera de ellas se puede realizar a través de la extensión del sistema  $\pi$ -conjugado, lo cual suele favorecer la disminución del *band-gap*. La segunda contribución está relacionada con la desviación de la planaridad de la molécula, ya que la alineación de los orbitales es necesaria para el transporte de cargas entre las bandas de valencia y conducción. Otra forma de modular esta brecha es la inclusión de estructuras aromáticas, ya que este valor disminuye al contar con diferentes estructuras quinoides donde se presentan diversas formas de deslocalización electrónica. La cuarta contribución son los efectos inductivos electrónicos que provocan los grupos funcionales dentro de la molécula, moléculas con fragmentos electro-donadores y electro-aceptores favorecen la disminución del band gap al fortalecer el efecto *push-pull* provocando la redistribución de la densidad electrónica. Finalmente, la quinta contribución depende del acomodo de las moléculas al agregarse en formas sólidas. Tomando

en cuenta estas contribuciones es posible diseñar moléculas orgánicas que posean valores de brecha energética estrechos.

### 2.6.1 Sistemas push-pull

Una arquitectura *push-pull* se presenta en moléculas orgánicas que contienen grupos electro-donadores y electro-aceptores unidos mediante un sistema  $\pi$ -conjugado, con el propósito de redistribuir la densidad de electrones a lo largo de la molécula hasta el grado de producir una separación de cargas. La interacción entre estos grupos funcionales se conoce como transporte de carga intramolecular (*intramolecular charge transport*, ICT), lo cual da origen a un nuevo orbital molecular de baja energía. Los grupos electro-donadores típicos son grupos funcionales que poseen electrones no-compartidos, como: -OH, -NH<sub>2</sub>, -OR, -NR<sub>2</sub>, el grupo alquilo o algunos heterociclos.<sup>21</sup> Por el lado de los grupos electro-aceptores encontramos a: -NO<sub>2</sub>, -CN, -CHO, además de algunos heterociclos como es el benzotiazol y el imidazol.



Nota: a) y b) arquitectura D-A; c) y d) arquitectura D- $\pi$ -A; donador color azul, aceptor color rojo, puente  $\pi$  color negro

Adaptado de *Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules* (p. 58828), por F. Bureš, 2014, Royal Society of Chemistry, 4(102)

Figura 12 Moléculas push-pull

Las moléculas con arquitecturas *push-pull* tienen la característica de poder tomar diferentes geometrías, entre las que podemos destacar: lineal (D- $\pi$ -A), cuadrupolar (D- $\pi$ -A- $\pi$ -D o A- $\pi$ -D- $\pi$ -A) y octupolar ((D- $\pi$ )<sub>3</sub>-A) o (A- $\pi$ )<sub>3</sub>-D)<sup>22</sup>. La figura 12

presenta algunos ejemplos de moléculas orgánicas con arquitecturas *push-pull*, en dichas estructuras se varía tanto el grupo donador como el puente  $\pi$  que conecta ambos grupos.

## **2.7 Bloques de construcción**

En el área de semiconductores orgánicos, se considera que un material tiene este comportamiento cuando su brecha energética se encuentra en el intervalo de 1.5 a 5.0 eV.<sup>20</sup> Para asegurar que este valor caiga dentro de dicho intervalo, se deben considerar diversos aspectos para el diseño de moléculas orgánicas  $\pi$ -conjugadas de bajo peso molecular, como son: extensión del sistema  $\pi$ -conjugado, planaridad de las moléculas, estructuras con arquitecturas *push-pull* (inclusión de grupos electro-donadores y electro-aceptores unidos a través de un sistema  $\pi$ -conjugado), la estabilidad de las estructuras aromáticas y el acomodo de las moléculas en estado sólido.

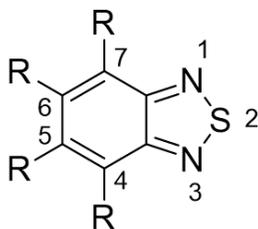
Este último factor resulta de gran importancia en el desarrollo de semiconductores orgánicos, ya que la presencia de interacciones de apilamiento- $\pi$  suele ser vital para su funcionamiento semiconductor.<sup>21</sup> Es por eso, que el diseño de moléculas que actúen como bloques de construcción es de gran importancia, ya que esto determina las propiedades que presentará el material.

### **2.7.1 Cromóforo**

Un cromóforo es el átomo o grupo de átomos dentro de una molécula responsable de darle su color característico, pues son capaces de absorber cierta parte del espectro de luz visible. Dentro de los cromóforos se incluyen, los enlaces dobles carbono-carbono, el grupo azo (N=N), el grupo tio (C=S), o el grupo nitro (N=O).<sup>32</sup> Muchos de los pigmentos utilizados hoy en día son en esencia cromóforos orgánicos con un sistema  $\pi$  conjugado.

## 2.8 Derivados de Benzotiadiazol (BTD)

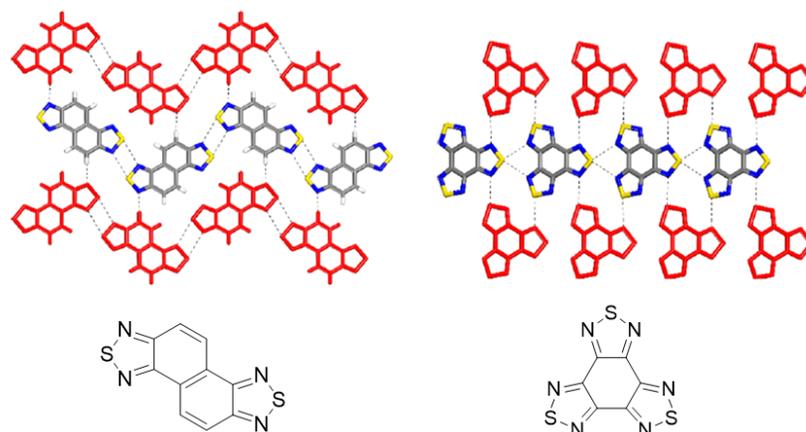
Entre la gran variedad de moléculas orgánicas utilizadas como bloques de construcción, el [2,1,3]-benzotiadiazol (BTD) y sus derivados han llamado la atención por poseer características que se consideran deseables para el desarrollo de materiales con aplicación en la electrónica orgánica (figura 13). Los compuestos que contienen el anillo de BTD, poseen características atractivas que les dan un potencial uso en diferentes áreas, por ejemplo, se ha investigado su uso como fungicidas, herbicidas, para el crecimiento de cultivos, reconocimiento molecular e incluso como agente contra el VIH.<sup>23-26</sup>



Adaptado de *2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecule* (p. 228), por B. A. D. Neto et al., 2013, *European Journal of Chemistry*, 2013(2)

Figura 13 Representación del [2,1,3]-benzotiadiazol

El núcleo de BTD tiene la capacidad de actuar como un grupo electro-atractor fuerte, lo cual la hace ideal como unidad aceptora de electrones para moléculas con arquitectura *push-pull*. Es un fluoróforo eficiente y estable, por lo que también es posible su uso en la creación de compuestos luminiscentes.<sup>26</sup> Debido a su alta polaridad los compuestos con esta unidad tienden a formar arreglos bien ordenados, con diferentes interacciones intermoleculares como el apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , interacciones dipolo-dipolo y entre heteroátomos<sup>27</sup> (figura 14).



Adaptado de *Molecular Organization of 2,1,3-Benzothiadiazoles in the Solid State* (p. 5037), por S. Langis-Barsetti et al., 2013, *The Journal of Organic Chemistry*, 82(10)

Figura 14 Estructuras cristalinas de algunos derivados de BTD

Además, los derivados de BTD poseen una alta afinidad electrónica (EA) y un alto potencial de reducción, los cuales son un factor importante en el desarrollo de materiales electroluminiscentes. Se sabe que en moléculas con sistemas  $\pi$ -conjugados extendidos, el nivel de los orbitales HOMO y LUMO está definido por su afinidad electrónica (EA) y su potencial de ionización (IP) <sup>28</sup>. La figura 15 presenta algunos ejemplos encontrados en la literatura de moléculas orgánicas con arquitectura *push-pull*, usando al BTD como núcleo electro-aceptor de electrones.

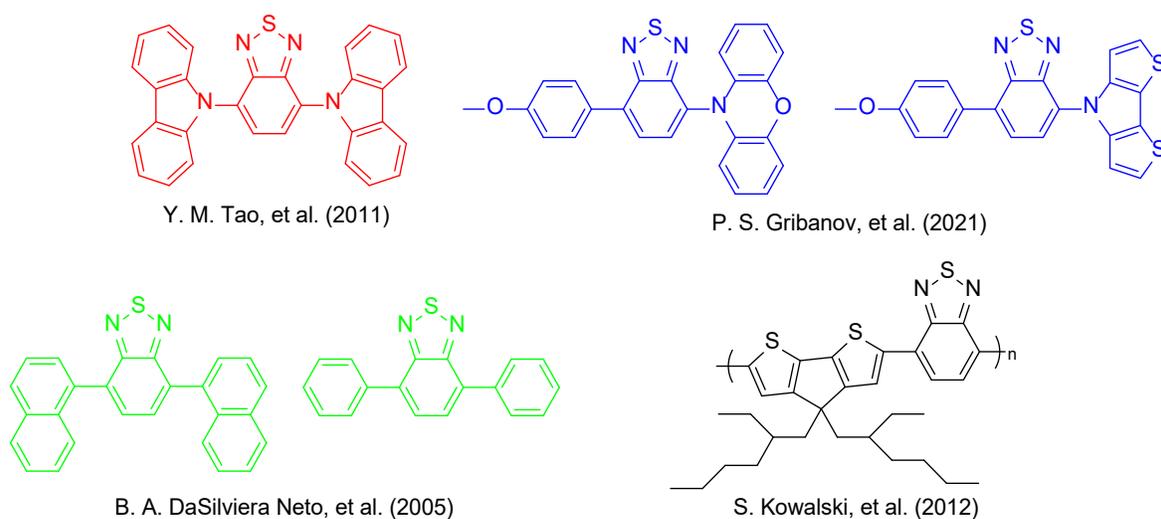


Figura 15 Moléculas *push-pull* con BTD

### 3 Hipótesis

En el presente trabajo se plantea el desarrollo programado de una serie de bloques de construcción basados en derivados de BTB con diferentes arquitecturas moleculares *push-pull* (D- $\pi$ -A- $\pi$ -D: donador-sistema  $\pi$ -conjugado-aceptor-sistema  $\pi$ -conjugado-donador), modificando la naturaleza del donador y la extensión del sistema  $\pi$ -conjugado.

La elección de esta arquitectura molecular *push-pull* tiene como objetivo el favorecer la transferencia de carga intramolecular (ICT: *Intramolecular charge transfer*) lo cual deberá disminuir la brecha energética (*band-gap*) tanto de las entidades discretas como del agregado supramolecular, esperando que el intervalo de energía se encuentre en el esperado para un semiconductor orgánico. Por otro lado, el uso del núcleo de BTB tiene un doble objetivo, en primera instancia fungir como grupo electro-atractor, además de ser la entidad que controle el auto-ensamble de las moléculas a través de interacciones primarias (enlace de hidrógeno o dipolares) que sean capaces de favorecer interacciones secundarias de apilamiento- $\pi$ . Lo anterior, producirá arreglos supramoleculares ordenados donde sea posible transportar cargas (electrones o huecos) a lo largo de su nanoestructura.

## **4 Objetivo**

- ❖ Desarrollar materiales supramoleculares usando cromóforos orgánicos como bloques de construcción.

### **4.1 *Objetivos particulares***

- ❖ Diseñar derivados de BTB con arquitecturas D-A-D como bloques de construcción de materiales supramoleculares.
- ❖ Sintetizar derivados de BTB con arquitecturas D-A-D como bloques de construcción de materiales supramoleculares.
- ❖ Caracterizar derivados de BTB con arquitecturas D-A-D como bloques de construcción de materiales supramoleculares.
- ❖ Evaluar las propiedades de derivados de BTB con arquitecturas D-A-D como bloques de construcción de materiales supramoleculares.

## 5 Resultados y discusión

### 5.1 Diseño de cromóforos orgánicos basados en BTB

El diseño de las moléculas se basó en el desarrollo de bloques de construcción derivados de BTB con arquitecturas moleculares D- $\pi$ -A- $\pi$ -D (cuadrupolar) (figura 16); para ello, se ocuparon diferentes grupos electro-donadores (D) unidos a través de un sistema  $\pi$ -conjugado al núcleo de BTB (A: electro-aceptor), lo anterior con el objetivo de evaluar la capacidad de modificar la transferencia de carga intramolecular dependiendo. En adición, se incrementó la longitud del sistema  $\pi$ -conjugado mediante la inclusión de fenilos en posiciones C-4 y C-7 del núcleo de BTB. En ambos casos, las modificaciones estructurales tienen como objetivo la disminución de la brecha energética tanto de las entidades moleculares como del agregado supramolecular a través de incrementar el área de apilamiento- $\pi$ , creando de esta manera, diferentes vías por las cuales se pueden transportar las cargas (electrones o huecos).

Los grupos electro-donadores utilizados se eligieron de acuerdo su capacidad de establecer interacciones de apilamiento- $\pi$ , en el caso del fluoreno para incrementar su área apilable, mientras que en el caso de los fenilos sustituidos con cadenas alquílicas (nBuO- y nBu-) se buscó además aprovechar su capacidad de producir cristales líquidos (interdigitación de las cadenas) y su mayor solubilidad para una mejor procesabilidad. Otra variación importante en el diseño de las moléculas fue la inclusión de dos grupos electro-aceptores diferentes unidos al BTB. Al hacer esto se busca combinar las propiedades que trae cada donador a la molécula y al mismo tiempo sirviendo como un comparativo contra las moléculas simétricas (un solo tipo de donador). Esta estrategia se aplicó tanto para el BTB, como para el BTB con un sistema  $\pi$ -extendido.

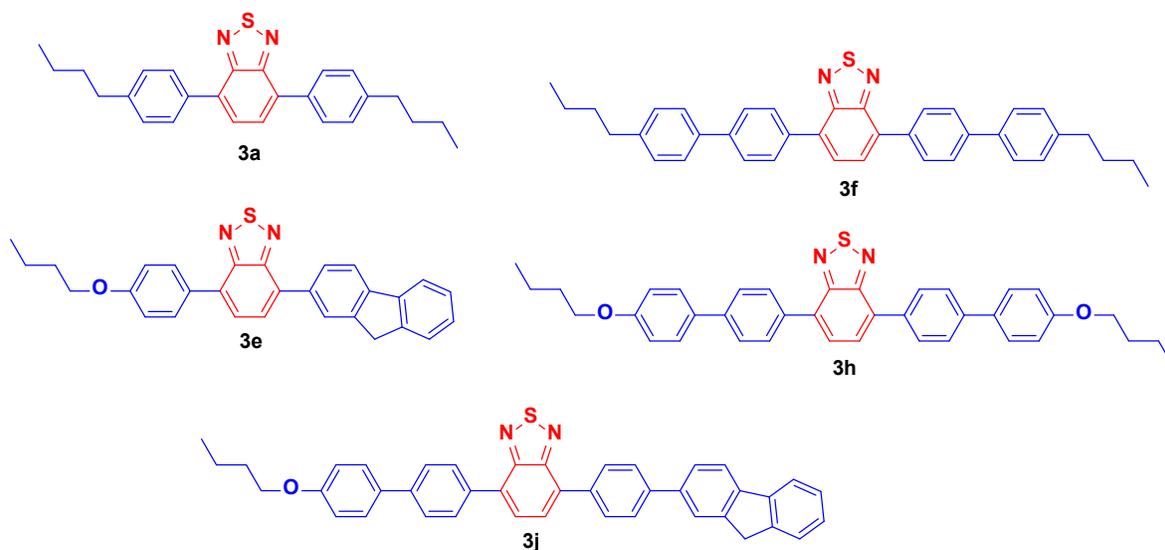


Figura 16 Bloques de construcción con arquitecturas D-A y D-A-D derivados de BTD

## 5.2 Síntesis y caracterización de los cromóforos orgánicos derivados de BTD

Los bloques de construcción basados en derivados de BTD se obtuvieron a partir de reacciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura (figura 17-18). Este tipo de reacciones se utilizan para producir enlaces carbono-carbono entre ácidos borónicos y haluros orgánicos, utilizando un catalizador de paladio (0) en conjunto con una base inorgánica, en este trabajo fue  $K_2CO_3$ . Esta metodología tiene las ventajas de trabajar a condiciones de reacción no tan severas, además de que es posible remover con facilidad los subproductos inorgánicos de la reacción<sup>33</sup>. De igual manera, existe una amplia disponibilidad comercial de ácidos borónicos.

El mecanismo más aceptado para la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura, consiste en tres pasos principales. (i) La adición oxidativa del haluro de arilo al catalizador cambiando el estado de oxidación de Pd(0) a Pd(II), además de la formación del complejo *trans*. (ii) La adición del fragmento R al complejo proveniente del ácido borónico (transmetalación) debido a su reacción con la base utilizada ( $K_2CO_3$ ), seguido de la (iii) eliminación reductiva que conlleva la formación del producto regenerando el catalizador a su estado de oxidación inicial.

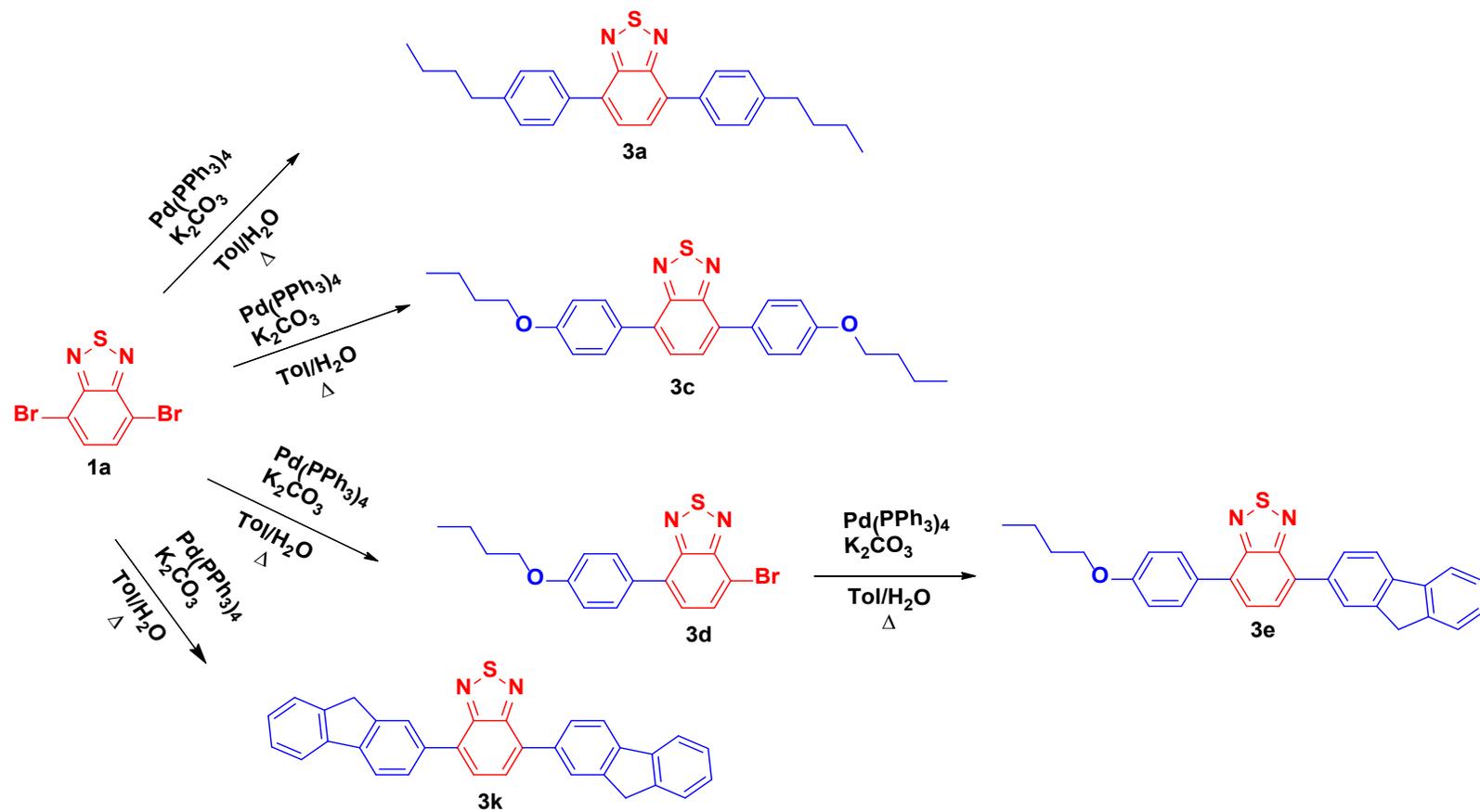


Figura 17 Esquema de reacción Suzuki para los derivados de BTD 1a

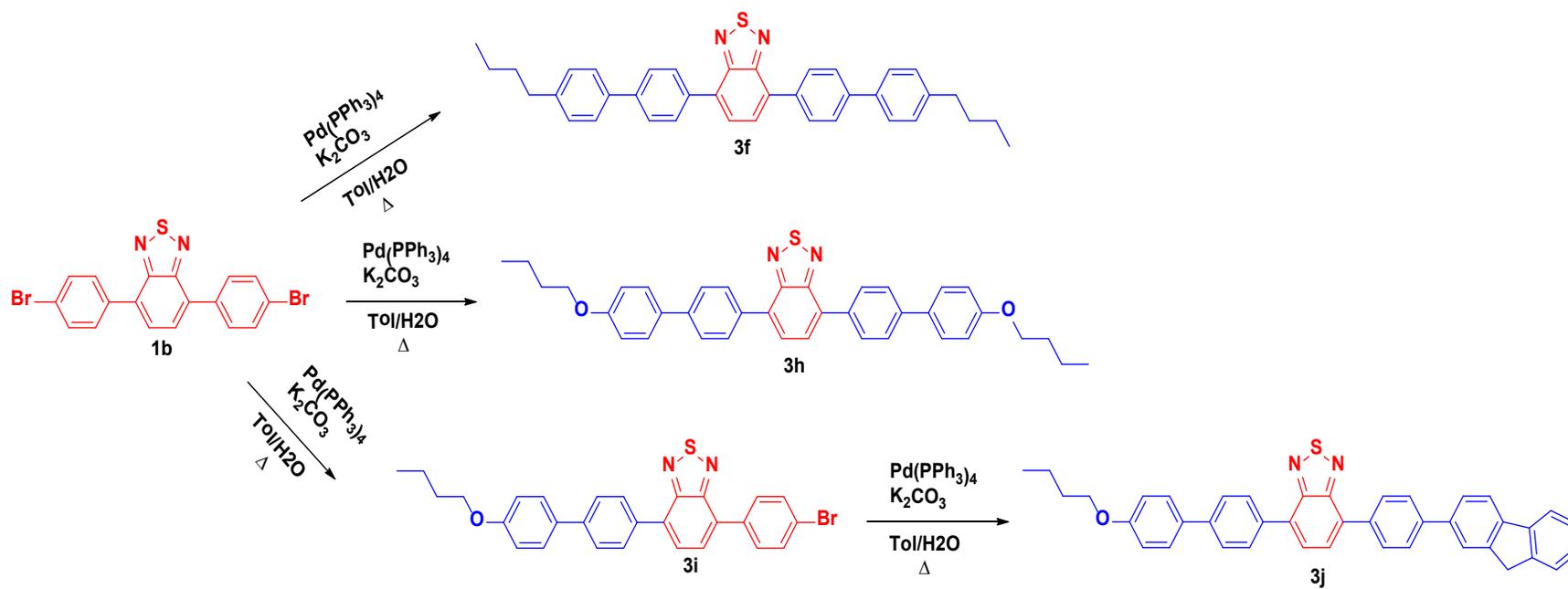


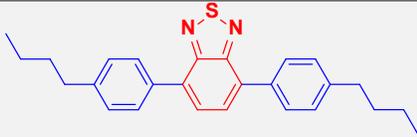
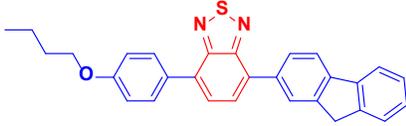
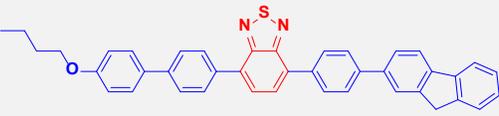
Figura 18 Esquema de reacción Suzuki para los derivados de BTB 1b

Los compuestos obtenidos se aislaron y purificaron mediante cromatografía en columna, seguido de un proceso de recristalizaciones sucesivas por par de disolventes. Dentro del grupo de trabajo, existe una serie de derivados de BTB (**3c** y **3k**) los cuales presentaron buenas propiedades ópticas y electrónicas para funcionar como semiconductores orgánicos. Se encontró que la inclusión de cadenas alifáticas como el butoxido no solo favorece a la procesabilidad del material, sino, además influye en el auto-ensamble del arreglo lo cual valida el diseño de los nuevos bloques de construcción.

En la tabla 2 se presentan los rendimientos para los compuestos caracterizados por RMN, IR, y HRMS. En la tabla se presenta también el estado de agregación de los derivados, donde por ejemplo el compuesto **3a** resultó ser un aceite de color verde que resulta ser soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos del laboratorio (hexano, cloroformo, acetona, metanol, etc). Esta es una característica deseable pues demuestra la procesabilidad que tiene el material y que es consecuencia de la interacción que existe entre las cadenas alifáticas de butilo (interdigitación). Adicionalmente, en la columna final del lado derecho de la tabla 2 se plasman los resultados de ion molecular (HRMS) para varios de los compuestos de BTB.

Para corroborar la obtención de los compuestos se realizó su caracterización mediante Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y en 2D) y espectroscopia infrarroja por la técnica de Reflectancia Total Atenuada usando muestras sólidas (FTIR-ATR).

Tabla 2 Rendimientos de aislamiento de las reacciones

Derivado	Estructura	Rendimiento	Apariencia	Ion molecular [M <sup>+</sup> +H <sup>+</sup> ]
3a		85.85%	Aceite color verde	401.102
3e		71.19%	Sólido color amarillo	449.098
3j		87.27%	Sólido color amarillo	
3h		42.21%	Sólido color amarillo	
3f		73.15%	Sólido color amarillo	

### 5.2.1 Cálculos teóricos de los bloques de construcción basados en derivados de BTB.

Inicialmente, para evaluar el diseño de los bloques de construcción basados en derivados de BTB con arquitecturas moleculares D- $\pi$ -A- $\pi$ -D usando diferentes grupos electro-donadores, se realizaron cálculos de química cuántica mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT: Density Functional Theory) y Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT: Time-Dependent Density Functional Theory). Se utilizó como método de cálculo el funcional  $\omega$ B97X-D, ya que resulta de gran utilidad para explorar la excitación de un electrón de la

molécula, en combinación con dos sets de funciones base (def2-SVP y def2-TZVP) bajo el ambiente de Gaussian 16.<sup>34</sup>

En primera instancia, se realizó la optimización de las geometrías para cada uno de los compuestos, de tal forma que se obtuviera la estructura de menor energía potencial (frecuencias de vibración iguales a cero o positivas) para tres diferentes estados electrónicos: (i) estado basal ( $S_0$ ), (ii) primer estado excitado ( $S_1$ ), (iii) y triplete ( $T_1$ ). Esto se realizó con el objetivo de comparar la evolución electrónica dentro de la estructura de las moléculas para cada uno de estos estados. De manera general, en el estado basal ( $S_0$ ) los fenilenos en posiciones C-4 y C-7 se encuentran fuera del plano del núcleo de BTD. Ejemplo de lo anterior es la molécula **3a** (figura 19). El ángulo diedro obtenido en el derivado **3a** para los anillos de fenilo con respecto al núcleo de BTD es  $\theta = 39.19^\circ$ .

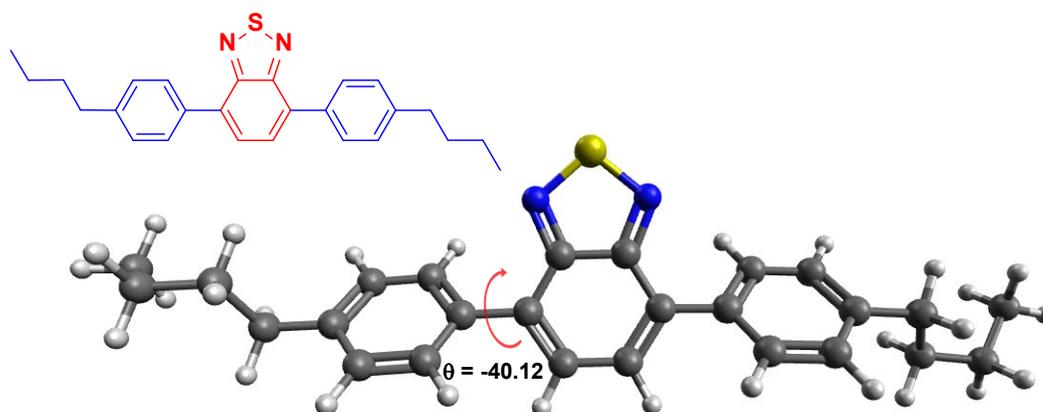


Figura 19 Geometría  $S_0$  optimizada para **3a**

Para los otros derivados de BT, los ángulos diedros obtenidos se encuentran condensados en la tabla 3. Para cada una de las moléculas se obtuvieron valores similares de desviación fuera del plano con respecto al núcleo de BT. En el caso de aquellos derivados que poseen un sistema  $\pi$ -conjugado extendido, se incluyeron los ángulos diedros que existen entre los anillos de fenilo y los ángulos entre el anillo de fenilo con el heterociclo de fluoreno. Para ambos casos, las desviaciones fuera del plano resultaron ser muy parecidas entre sí. Para entender esto de forma más clara, los tres tipos de ángulos que podemos tener en la molécula son los siguientes: (i) entre el anillo de fenileno con BT (ángulo  $\theta$ ), (iii)

entre el fluoreno con BTB o entre los anillos de fenileno (ángulo  $\theta'$ ), (iii) entre el anillo de fenileno con fluoreno (ángulo  $\theta''$ ).

Tabla 3 Ángulos diedros de los derivados de BTB ( $S_0$ )

Molécula	3a	3d	3e	3f	3h	3i	3j
$\theta$	-40.12	38.70	38.82	40.07	-39.35	39.39	39.51
$\theta'$	-	-	-39.78	38.14	-37.34	-37.09	38.42
$\theta''$	-	-	-	-	-	-	37.28

Cuando se lleva a cabo la transición del estado basal ( $S_0$ ) al primer estado excitado ( $S_1$ ) se encontró que las moléculas tienden a planarizar su estructura (figura 20). Esto sucede posiblemente para poder favorecer una mayor conjugación cuando se excita la molécula por la incidencia de un fotón. Uno de los requisitos indispensables para el diseño de semiconductores orgánicos, es el utilizar sistemas  $\pi$ -conjugados con arquitecturas *push-pull* para disminuir la brecha energética entre orbitales moleculares o entre las bandas de valencia y conducción.

Comparando los diferentes compuestos con núcleo de BTB con respecto a los que contienen un sistema  $\pi$ -conjugado extendido, las geometrías de los primeros derivados presentan una mayor planaridad en el primer estado excitado con respecto a los que son más grandes en tamaño. Observando las transiciones de las geometrías (en las figuras 20 y 21) entre moléculas similares (compuestos **3e** y **3j**) se encontró que los sistemas  $\pi$ -conjugados extendidos con grupos fenileno y fluoreno siguen presentando una desviación con respecto al plano de los anillos de fenilo unidos al BTB. Esto puede indicar que la planarización de la molécula en los sistemas  $\pi$ -conjugados extendidos solo ocurre en los fragmentos más cercanos al BTB.

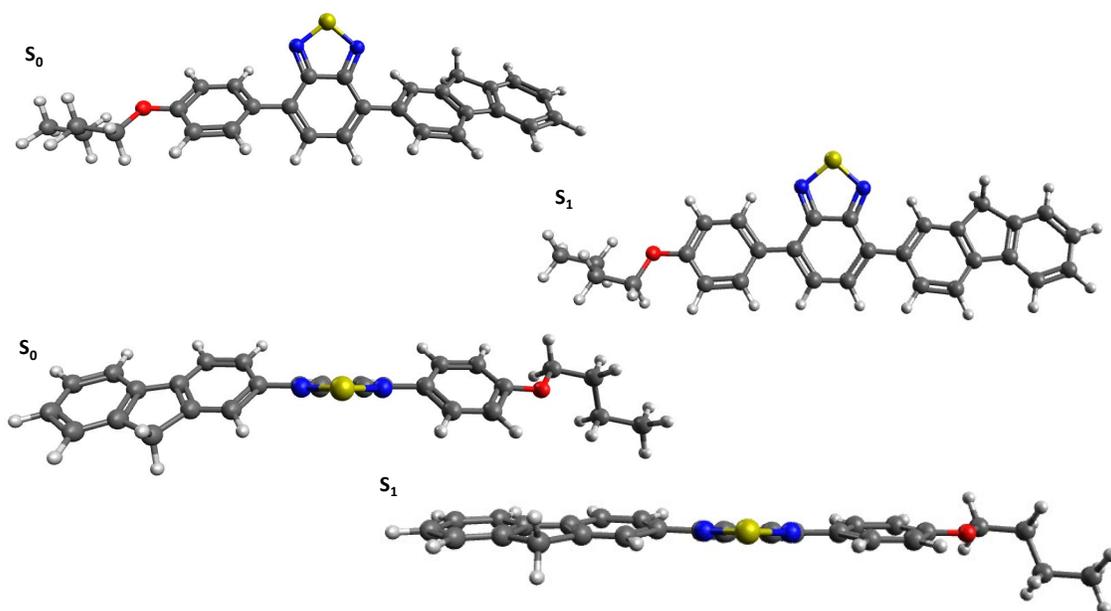


Figura 20 Geometrías optimizadas para 3e

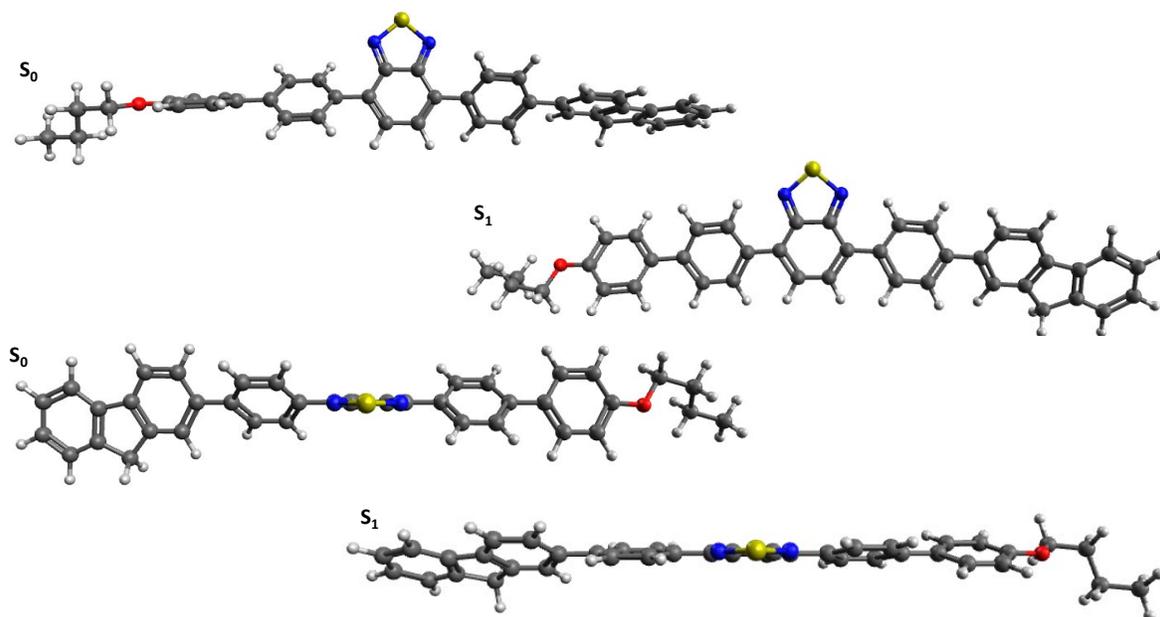


Figura 21 Geometrías optimizadas para 3j

En la tabla 4 se proporcionan los ángulos diedros de los derivados de BTB, con la diferencia de que están referidos a la molécula cuando se encuentra en su primer estado excitado. Utilizando la información contenida en la tabla 3 y 4, se reafirma la tendencia de los derivados de BTB a planarizar su estructura al hacer la transición a un estado excitado, pues los ángulos de desviación con respecto al

plano del núcleo de BTB se minimizan con tal de favorecer la coplanaridad entre los fragmentos. Las moléculas con el sistema  $\pi$ -conjugado extendido solo presentan este fenómeno en los anillos de fenilo conectados al núcleo de BTB pues aún existe cierta desviación entre los anillos de fenileno y el anillo de fenilo con el heterociclo del fluoreno.

Tabla 4 Ángulos diedros de los derivados de BTB ( $S_1$ )

Molécula	3a	3d	3e	3f	3h	3i	3j
$\theta$	-14.36	0.78	10.93	-7.87	-9.39	-6.73	-7.74
$\theta'$	-	-	-12.86	31.34	-29.29	-27.52	31.00
$\theta''$	-	-	-	-	-	-	28.74

Los resultados anteriores nos indican que existe una deslocalización electrónica sobre la estructura de los diferentes derivados de BTB, esto debería reflejarse en brechas energéticas más pequeñas, así como en un auto-ensamble controlado debido a la separación de cargas (arreglos columnares y/o laminares anti-paralelos unidos mediante la interdigitación entre las cadenas alquílicas).

Para verificar que las geometrías optimizadas sean coherentes, se analizaron que sus frecuencias vibracionales fueran positivas o iguales a cero. La determinación de frecuencias nos permitió llegar al mínimo de energía (a través de la determinación de las funciones de partición vibracional, rotacional y traslacional), además de obtener las energías de Gibbs de los tres estados electrónicos para cada una de las geometrías optimizadas.

La diferencia de energía de Gibbs entre diferentes transiciones electrónicas se encuentra desglosada en la tabla 5. Para el caso de la transición del estado basal al primer estado excitado los valores del  $\Delta G$  son positivos, esto nos indicó que para excitar a las moléculas se requiere de cierta energía, de tal forma que la molécula excitada presenta una mayor energía libre con respecto al estado basal. Por otro lado, el analizar las transiciones entre el primer estado excitado y el

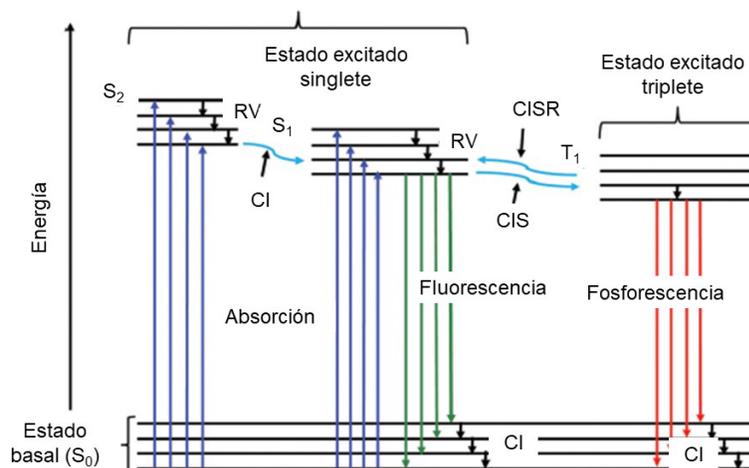
tripleto los valores de  $\Delta G$  son negativos; la energía libre de Gibbs del estado tripleto es mayor con respecto al primer estado excitado, lo que nos indicó que será más favorable tener una transición  $S_0-S_1$  que una  $T_1-S_1$ .

Tomando en cuenta el signo, el proceso en cual se pasa del estado tripleto al primer estado excitado se encuentra favorecido ya que ocurre de forma espontánea; de entre la familia de compuestos, el derivado **3e** es el que presentó una menor  $\Delta G$  de transición, lo cual podría favorecer un posible un entrecruzamiento entre sistemas (ISC: Intersystem crossing), mecanismo por el cual una molécula cambia su estado de espín.

Tabla 5  $\Delta G$  teóricas de las transiciones electrónicas

Molécula	3a	3d	3e	3f	3h	3i	3j
$\Delta G$ (kJ/mol) ( $S_0-S_1$ )	40	39	40	35	39	36	35
$\Delta G$ (kJ/mol) ( $T_1-S_1$ )	-276	-	-121	-271	-268	-124	-271

Estos resultados se pueden entender mejor manera a través del diagrama de Jablonski (figura 22); nuestros compuestos son capaces de absorber la energía de un fotón para promover la transición de un electrón del estado basal al primer estado excitado, siendo posible emitir esa energía de forma radiativa (fluorescencia o fosforescencia), una característica típica de derivados de BTB. Dentro del contexto del proyecto, aunque resultan interesantes estas propiedades de luminiscencia, el objetivo primordial de nuestras moléculas es que puedan promover electrones a estados excitados de manera eficiente.



Adaptado de *Solid-state emissive organic chromophores: design, strategy and building blocks* (p. 800), por Bera, M. K., Pal, P. & Malik, S. , 2020, *Journal of Materials Chemistry C*, 8(3)

Figura 22 Diagrama de Jablonski

Con las geometrías optimizadas para cada uno de los derivados de BTB, se determinó la transición vertical entre el estado basal al estado excitado mediante TD-DFT, lo que nos permitió obtener las transiciones electrónicas que se pueden presentar en cada compuesto, esto es, evaluar tanto la absorción como la emisión en las moléculas.

Tabla 6 Resultados teóricos de absorción y emisión

Molécula	3a	3d	3e	3f	3h	3i	3j
$\lambda_{\max}$ de absorción (nm)	365	363	378	367	372	364	370
$\lambda_{\max}$ de emisión (nm)	504	490	533	520	526	513	526
$\Delta$ Stokes	139	127	156	154	155	149	156

Los resultados obtenidos del cálculo con TD-DFT se encuentran condensados en la tabla 6; de forma general, se predice que las moléculas absorberán en longitudes de onda cercanas al violeta (400 nm) y emitirán en longitudes cercanas al verde-amarillo (510-550 nm). Comparando los valores obtenidos con

compuestos similares en la literatura<sup>35</sup>, se reportaron valores de absorción y emisión en cloroformo para derivados de BTB alrededor de 382-413 nm, y 491-534 nm, respectivamente. Tomando en cuenta esto, nuestro método de cálculo TD-DFT produce resultados consistentes y cercanos a valores experimentales; sin embargo, aún es necesario realizar la caracterización experimental de las moléculas para determinar qué tan acertados fueron los cálculos. Adicionalmente se encontró que la mayoría de las moléculas presentan buenos desplazamientos de Stokes (diferencia entre la  $\lambda_{\text{max}}$  emisión y  $\lambda_{\text{max}}$  absorción), siendo el derivado **3d** el de valor más bajo. Esto implica que la energía que absorben las moléculas se libera principalmente de forma emitiva (fluorescencia o fosforescencia).

### **5.2.2 Caracterización de los derivados de BTB**

Con el objetivo de tener un punto de comparación para los diferentes bloques de construcción basados en derivados de BTB, se comenzó con la caracterización de ambas materias primas. Para el caso del núcleo de BTB **1a**, en el espectro de RMN <sup>1</sup>H (figura 23), se encontró una señal simple ubicada en  $\delta = 7.73$  ppm, la cual se pudo asignar a los hidrógenos 5 y 6.

En el espectro de RMN <sup>13</sup>C (figura 24); se encontraron tres señales diferentes pertenecientes al BTB. Para realizar la asignación su asignación, se utilizaron los espectros en 2D en HSQC (figura 25) para encontrar correlaciones heteronucleares (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C). La señal ubicada en  $\delta = 132.4$  ppm mostró una correlación con el hidrógeno de  $\delta = 7.73$  ppm. Con esta información se puede realizar la asignación del C-5/6 a la señal de  $\delta = 7.73$  ppm.

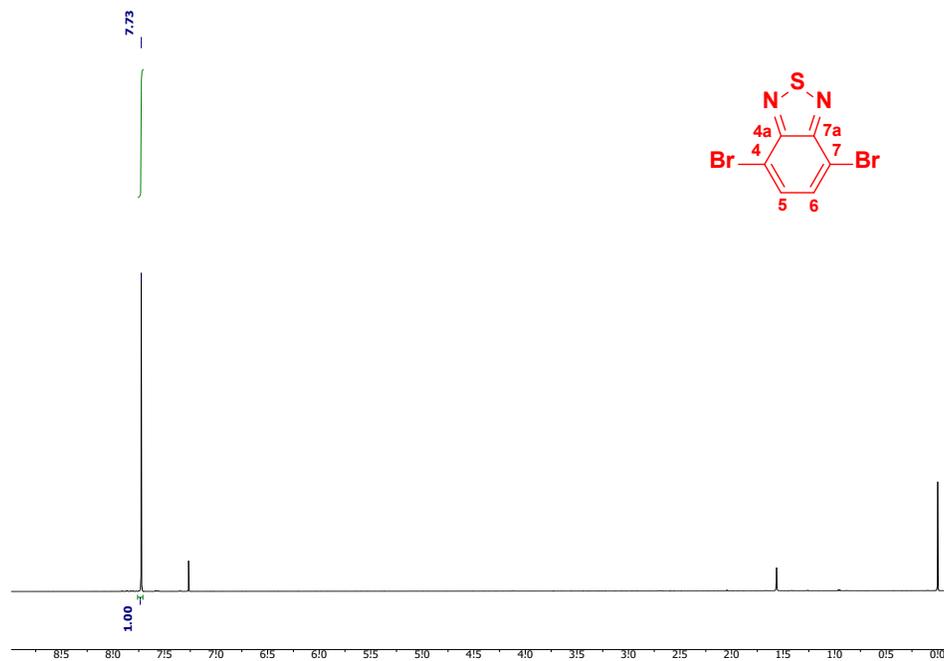


Figura 23 RMN de  $^1\text{H}$  de 1a

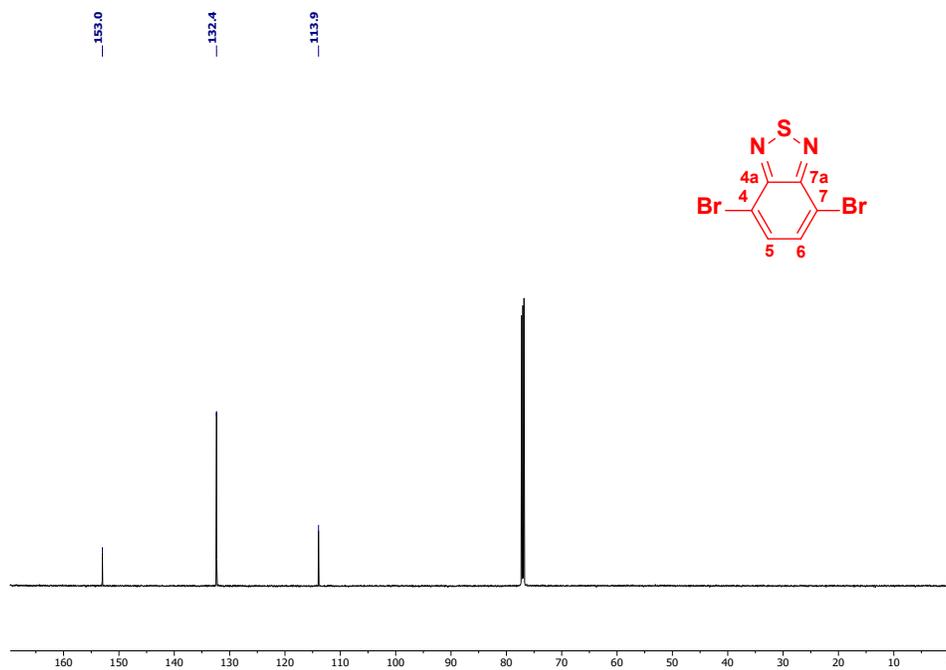


Figura 24 RMN de  $^{13}\text{C}$  de 1a

Las dos señales faltantes, corresponden a los carbonos cuaternarios en la molécula, y para realizar su asignación se utilizó el espectro en 2D en HMBC (figura 26). Con lo anterior, fue posible determinar que la señal en  $\delta = 113.9$  ppm corresponde a los carbonos C-4/7, mientras que la señal en  $\delta = 153.0$  ppm se corresponde a los carbonos C-4a/7a.

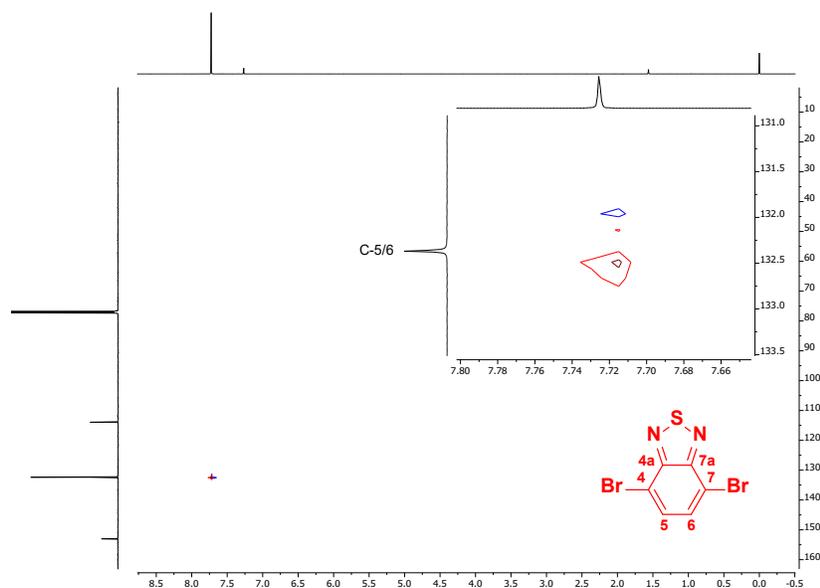


Figura 25 RMN HSQC de **1a**

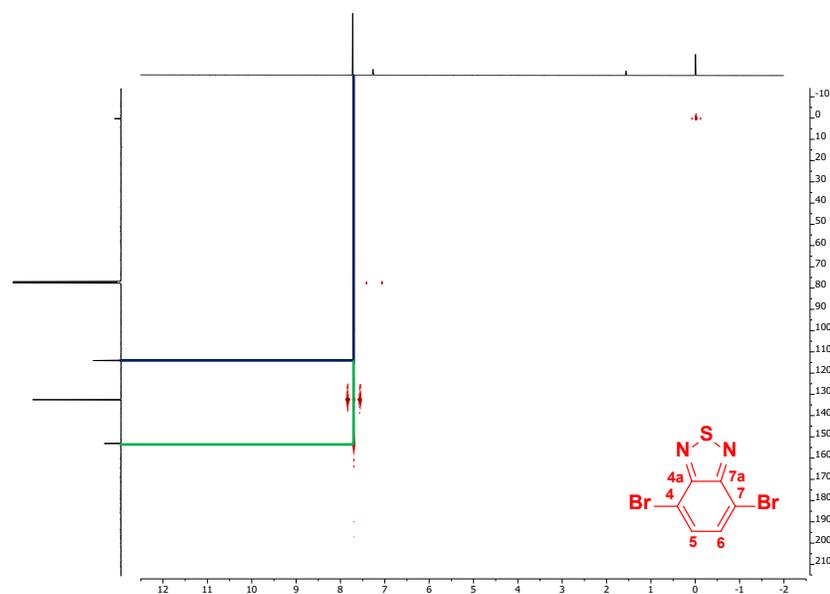


Figura 26 RMN HMBC de **1a**

Una modificación estructural propuesta en el diseño de las moléculas es la extensión del sistema  $\pi$ -conjugado. Para llegar a eso, se realizó la síntesis del derivado **1b**. Este compuesto se obtiene a partir de una metodología de dos pasos; en primera instancia, el 4,7-dibromobenzotiadiazol se hizo reaccionar con ácido fenilborónico en condiciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura; posteriormente se realizó una reacción de bromación para dar lugar al compuesto **1b**.

La obtención del compuesto **1b** se verificó mediante RMN. En comparación con el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del derivado **1a**, en el caso de **1b**, se observó la presencia de dos nuevas señales. En este caso (figura 27), la señal simple en  $\delta = 7.77$  ppm se asignó a los hidrógenos H-5/6. Mientras que las señales dobles en  $\delta = 7.68$  y 7.86 ppm, se asignaron a los hidrógenos H-2'/6' y H-3'/5'.

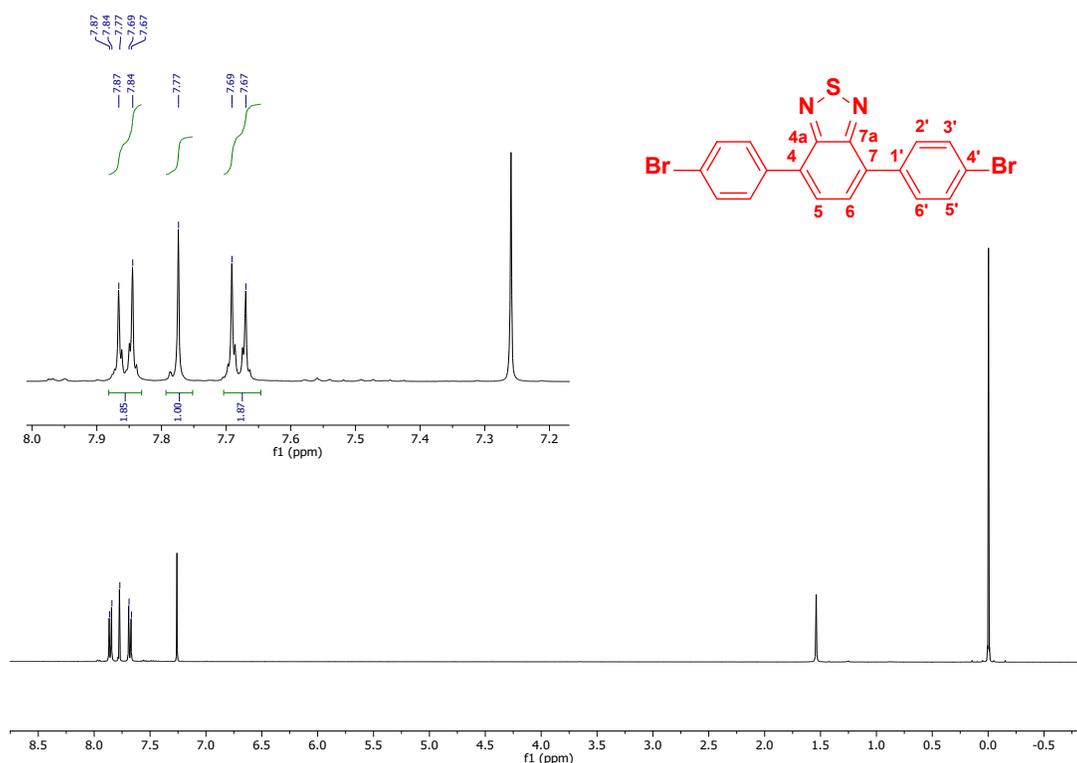


Figura 27 RMN de  $^1\text{H}$  de **1b**

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 28), se encontraron siete señales, lo cual corresponde con el número de carbonos de la molécula. Para realizar su asignación se hizo uso de espectros HSQC (figura 29). A través de las correlaciones heteronucleares ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ), se encontró que la señal en  $\delta = 127.9$  ppm corresponde a los carbonos C-5/6, mientras que las señales en  $\delta = 131.8$  y  $130.7$  ppm se asignaron a los carbonos C-3'/5' y C-2'/6' respectivamente.

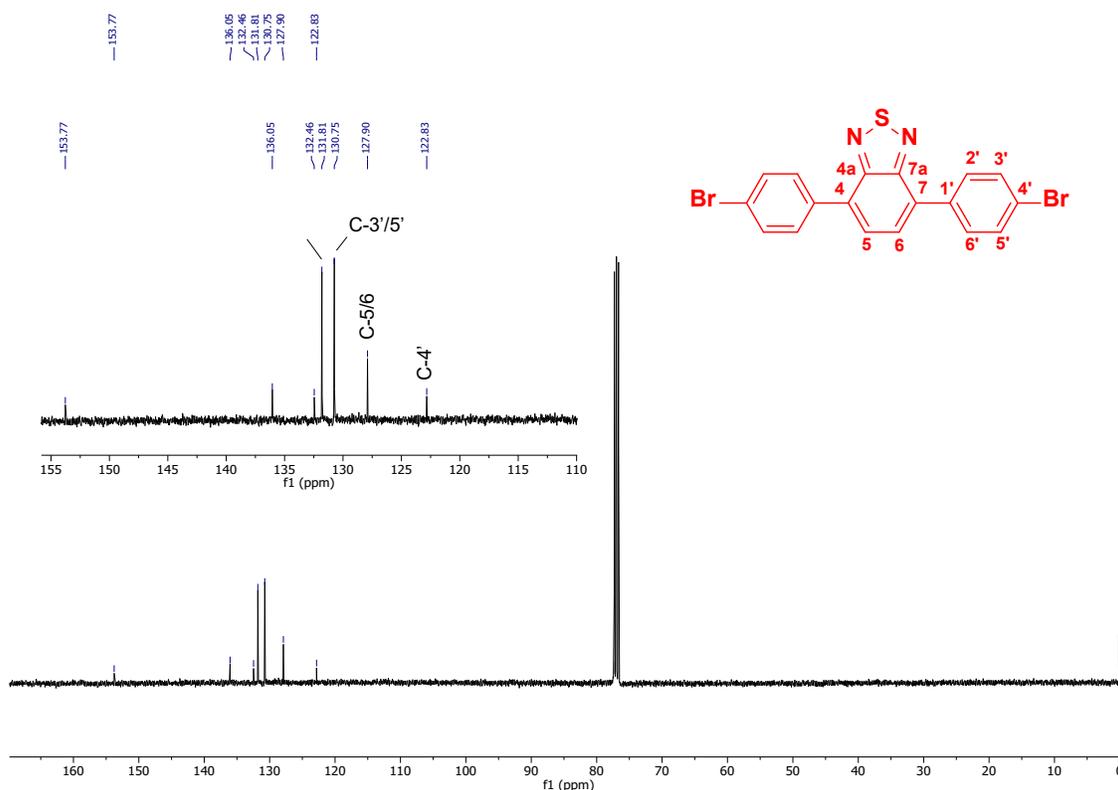


Figura 28 RMN de  $^{13}\text{C}$  de **1b**

Para asignar las señales de carbono restantes, se recurrió al espectro HMBC (figura 30). Con base en la información proporcionada por del espectro, se determinó que las señales en  $\delta = 153.7$  y  $136.1$  ppm corresponden a los carbonos cuaternarios C-4a/7a y C-4/7. Utilizando las señales de hidrógeno de los anillos de fenilo, en combinación con los espectros HSQC y HMBC, se determinó que las señales en  $\delta = 132.5$  y  $122.8$  ppm, corresponden a los carbonos C-2'/6' y C-4'.

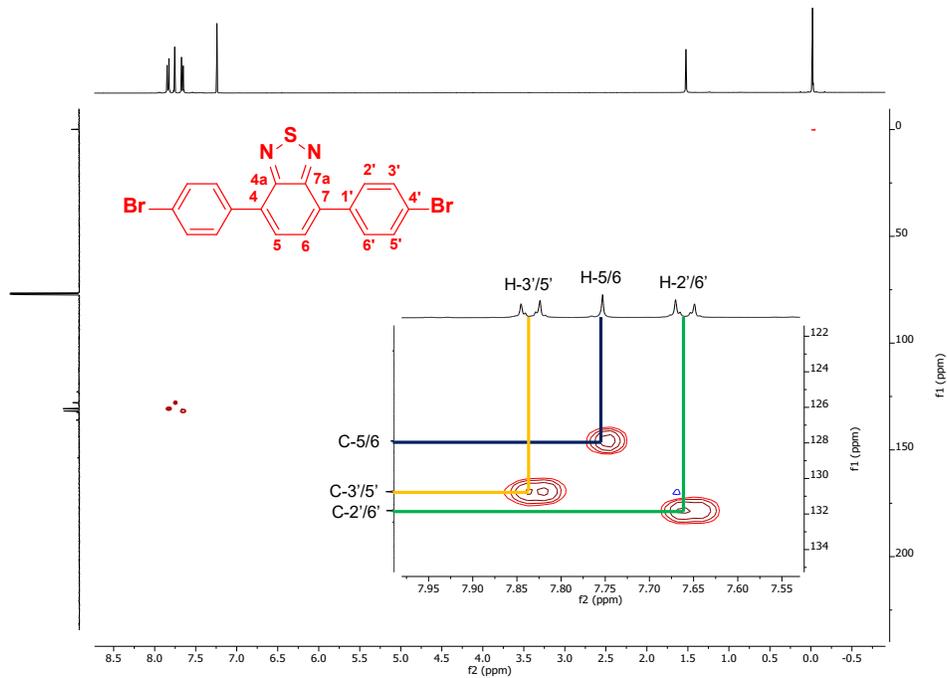


Figura 29 RMN HSQC de **1b**

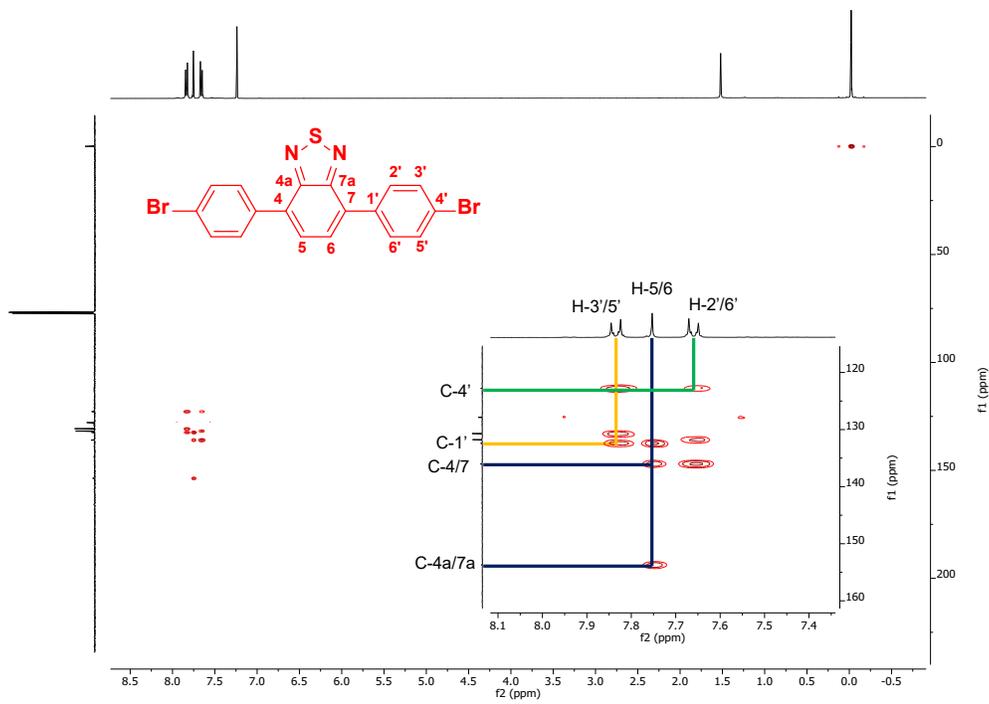


Figura 30 RMN HMBC de **1b**

Habiendo confirmado la estructura de las materias primas, se procedió a verificar la obtención de los bloques de construcción basados en derivados de BTB mediante RMN y FTIR-ATR. Para el compuesto **3a**, el cual tiene como grupos donadores 4-butilfenilos, en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 31) se observaron nuevas señales con respecto a la materia prima **1a**. Las señales en  $\delta = 0.96$  (H-10'), 1.42 (H-9'), 1.68 (H-8') y 2.71 (H-7') ppm se asignaron a la cadena de butilo, la señal simple en  $\delta = 7.76$  ppm se asignó a los hidrógenos H-5/6, mientras que las señales dobles en  $\delta = 7.36$  y 7.78 ppm se asignaron a los hidrógenos H-2'/6' y H-3'/5'.

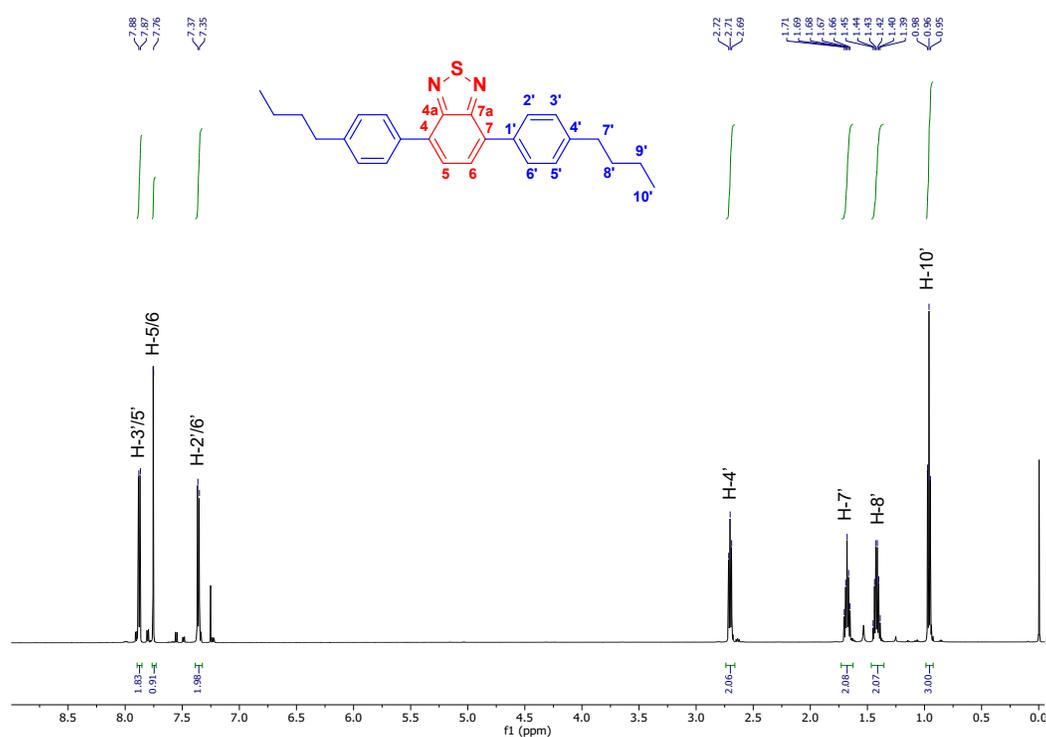


Figura 31 RMN de  $^1\text{H}$  de **3a**

La asignación de las señales encontradas en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (figura 32), se hizo con ayuda de los espectros en 2D en HSQC (figura 33) y HMBC (figura 34). Con base en las correlaciones heteronucleares ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) del espectro HSQC, se pudo asignar los carbonos de la cadena de butilo en  $\delta = 35.58$  (C-7'), 33.65 (C-8'), 22.53 (C-9') y 14.07 (C-10') ppm. De igual manera, se encontraron tres señales para las correlaciones de los hidrógenos del BTB y de los fenilos con los

átomos de carbono a los que se encuentran unidos en  $\delta = 127.9$  ppm (BTD) y  $\delta = 128.8$  y  $129.2$  ppm (C-2'/6' y C-3'/5', respectivamente).

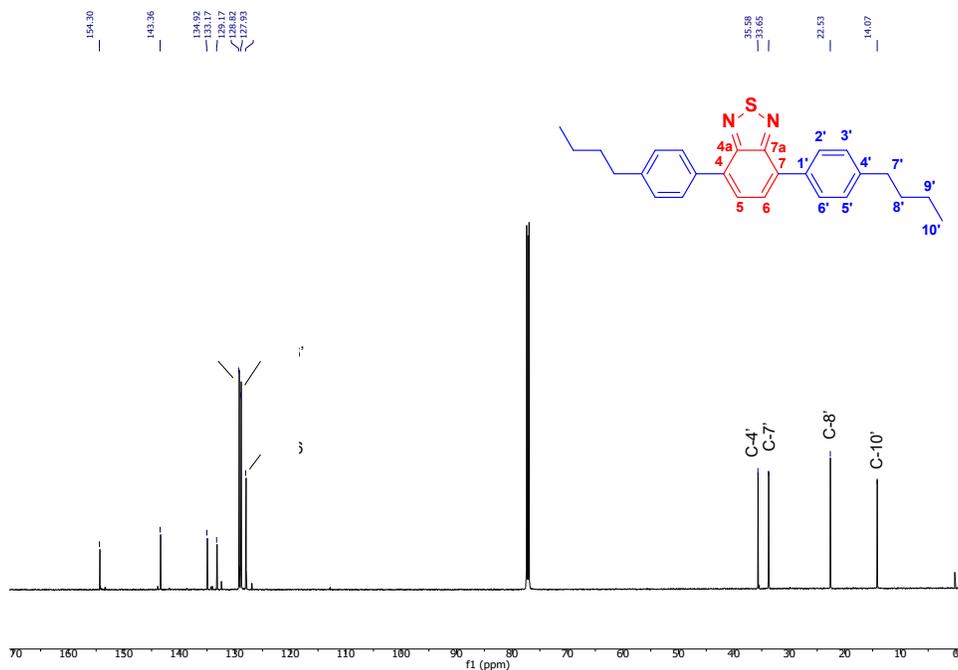


Figura 32 RMN de  $^{13}\text{C}$  de **3a**

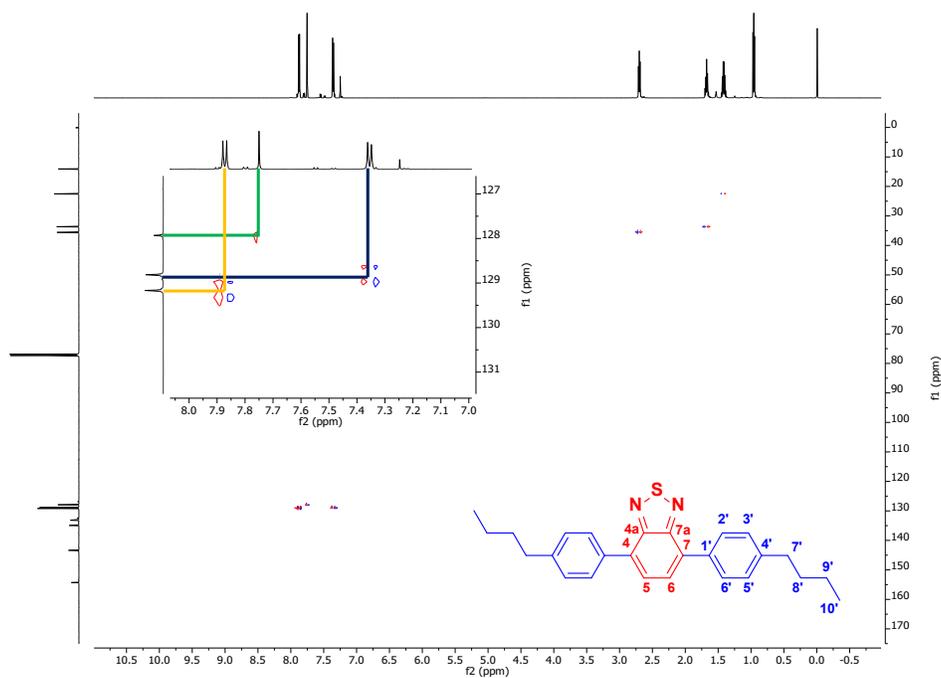


Figura 33 RMN HSQC de **3a**

Para la asignación de las señales de carbono cuaternarios, se hizo con ayuda del espectro HMBC (figura 34). Con ayuda de la señal del BTD, se pudo determinar que las señales en  $\delta = 134.9$  (C-4/7) y  $154.3$  (C-4a/7a) ppm corresponden a los carbonos de este. Mientras que las señales en  $\delta = 133.2$  (C-1') y  $143.36$  (C-4') ppm, corresponden al fenileno.

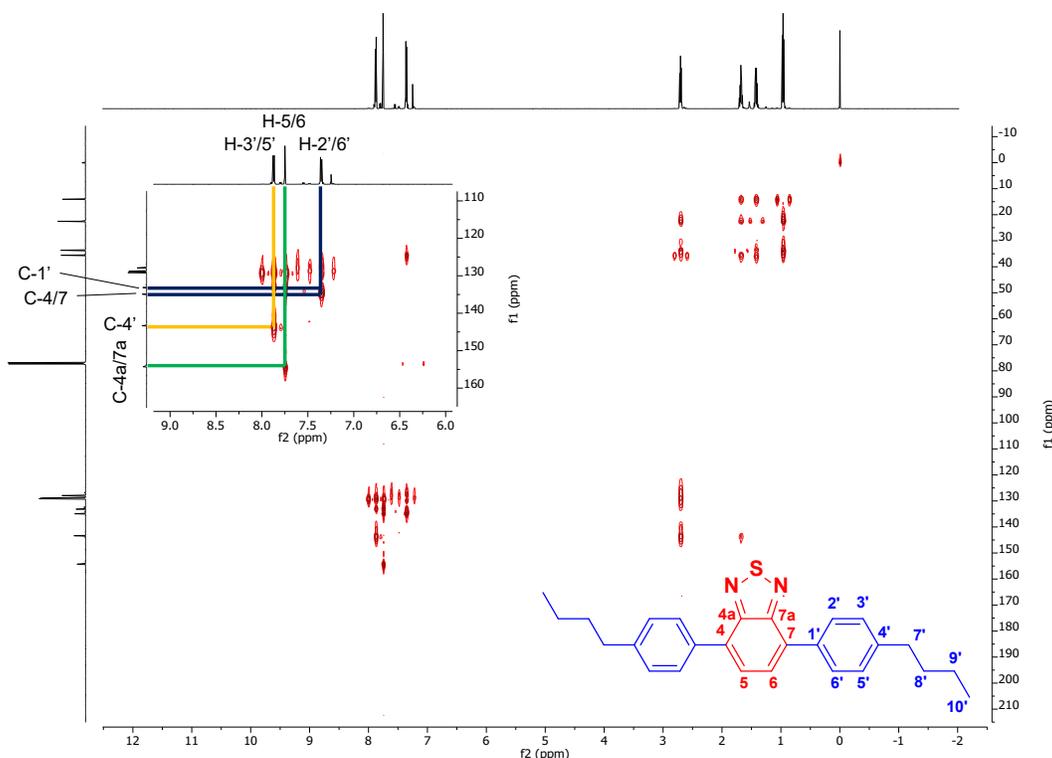


Figura 34 RMN HMBC de **3a**

En el espectro FTIR de **3a** (figura 35), se encontraron nuevas señales en comparación con el espectro de **1a**, las cuales correspondieron a la inclusión de las vibraciones de enlace C-H de la cadena de butilo así como de los anillos de fenileno, en la región de  $\nu = 3027\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$ . Así mismo, se observó la presencia de las bandas de vibración de los enlaces C-N y el enlace N-S entre  $\nu = 1611\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu = 894\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Esto último confirma la presencia del núcleo de BTDA dentro de la molécula.

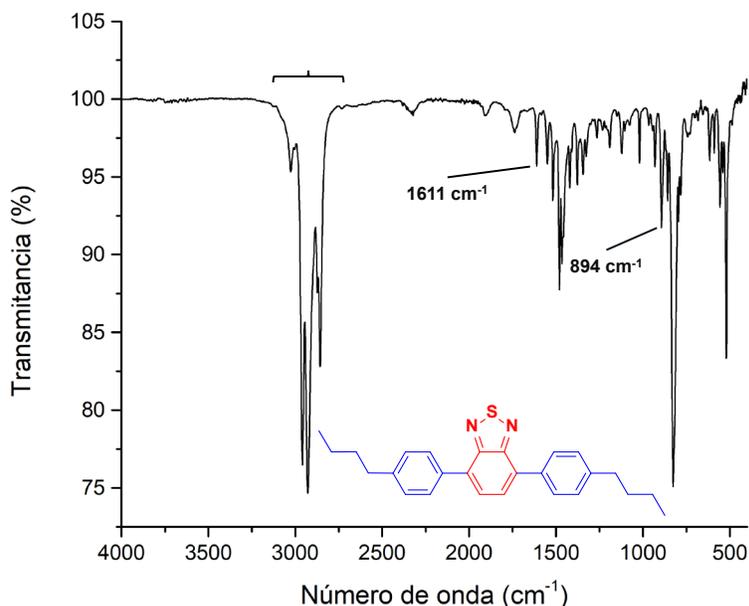


Figura 35 IR de **3a**

Para el derivado **3c**, ya ha sido caracterizado y analizado el equipo de trabajo. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **3c** (figura 36) se asignaron las señales correspondientes a la cadena de butilo en  $\delta = 1.01$  (H-11'), 1.53 (H-10'), 1.82 (H-9') y 4.06 (H-8') ppm. Para las señales dobles en  $\delta = 7.01$  (H-3'/5') y 7.91 (H-2'/6') ppm se determinó que provienen de los hidrógenos de los anillos de los fenilenos. Por último, la señal simple en  $\delta = 7.71$  (H-5/6) ppm pertenece a los hidrógenos del núcleo de BTB.

En el espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  de **3c** se observan 10 nuevas señales con respecto a la materia prima **1a** (figura 37). Para la cadena alquílica, las señales correspondientes se asignaron a los picos que aparecen en  $\delta = 13.89$  (C-11'), 19.29 (C-10'), 31.34 (C-9') y 67.80 (C-8') ppm, siendo este último el carbono conectado al átomo de oxígeno. Para el BTB se determinó que las señales que aparecen en  $\delta = 127.25$ , 129.77 y 154.21 ppm, corresponden a los carbonos C-4/7, C-5/6 y C-4a/7a, respectivamente. Para las señales faltantes en el espectro se concluyó que provienen de los carbonos de los anillos de fenilo, siendo los picos en  $\delta = 114.64$ , 130.44, 132.33 y 159.35 ppm los carbonos C-3'/5', C-2'/6', C-1' y C-4'.

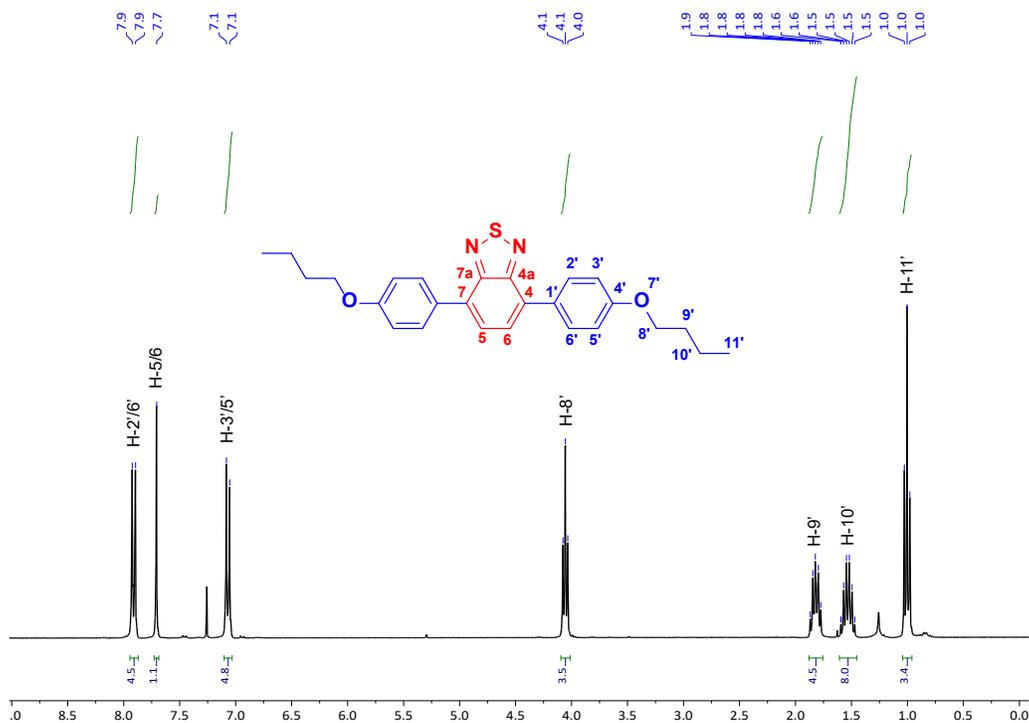


Figura 36 RMN de  $^1\text{H}$  de 3c

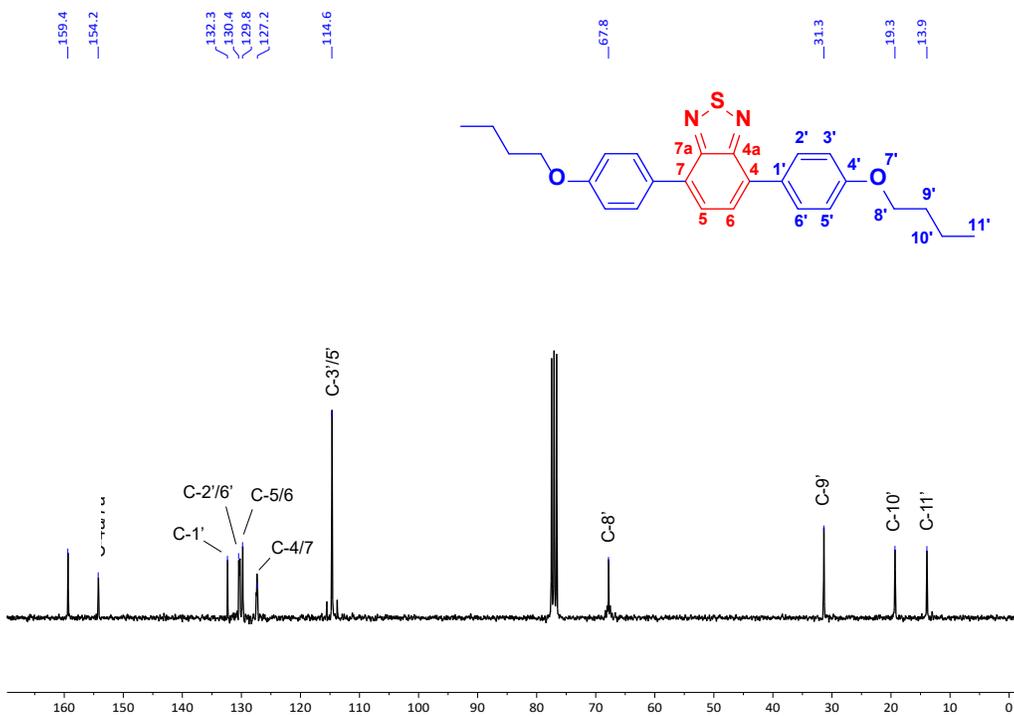


Figura 37 RMN de  $^{13}\text{C}$  de 3c

En el espectro RMN de  $^1\text{H}$  de **3k** (figura 38), además de las señales correspondientes al núcleo de BTB se presentaron nuevas señales correspondientes al fluoreno. Para las señales simples en  $\delta = 4.06$ , 7.92 y 7.76 ppm se determinó que corresponden a los hidrógenos H-9' y H-1' provenientes del fluoreno, y los hidrógenos H-5/6 del BTB. Además, los hidrógenos H-6' y H-7' del fluoreno se observaron cómo señales triples para los desplazamientos en  $\delta = 7.47$ -7.39 y 7.39-7.31 ppm respectivamente. Finalmente, para las cuatro señales dobles restantes en  $\delta = 7.62$ -7.60 , 7.92-7.85 , 7.97 y 8.02 ppm se asignaron a los hidrógenos H-8', H-3', H-5' y H-4'.

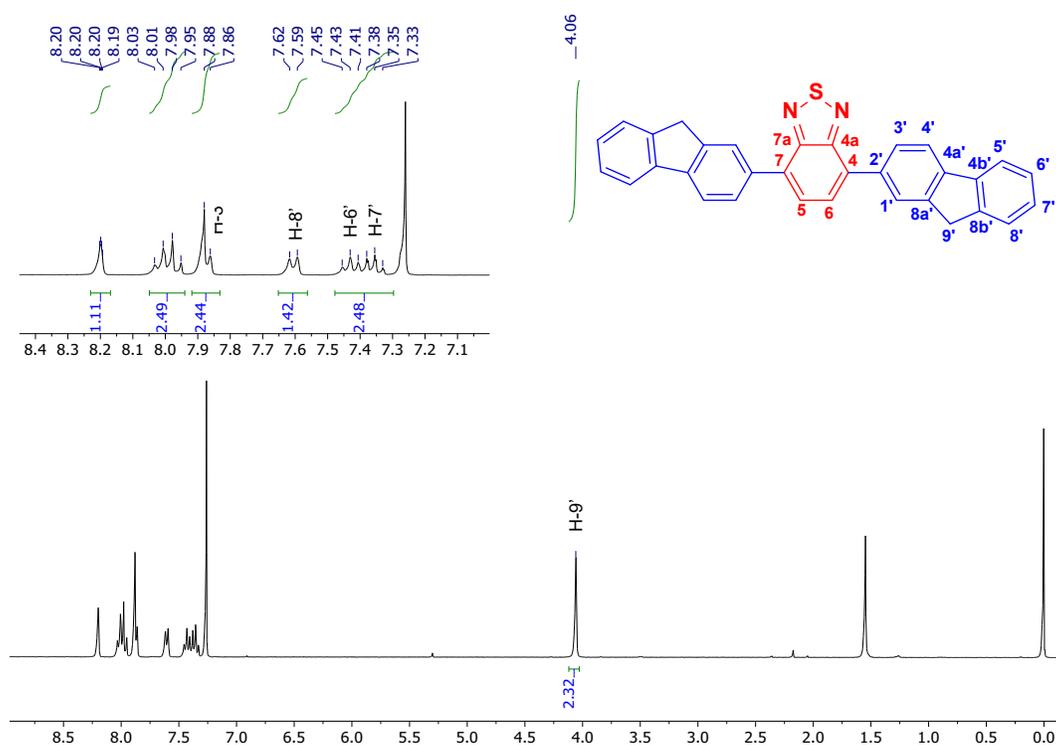


Figura 38 RMN de  $^1\text{H}$  de **3k**

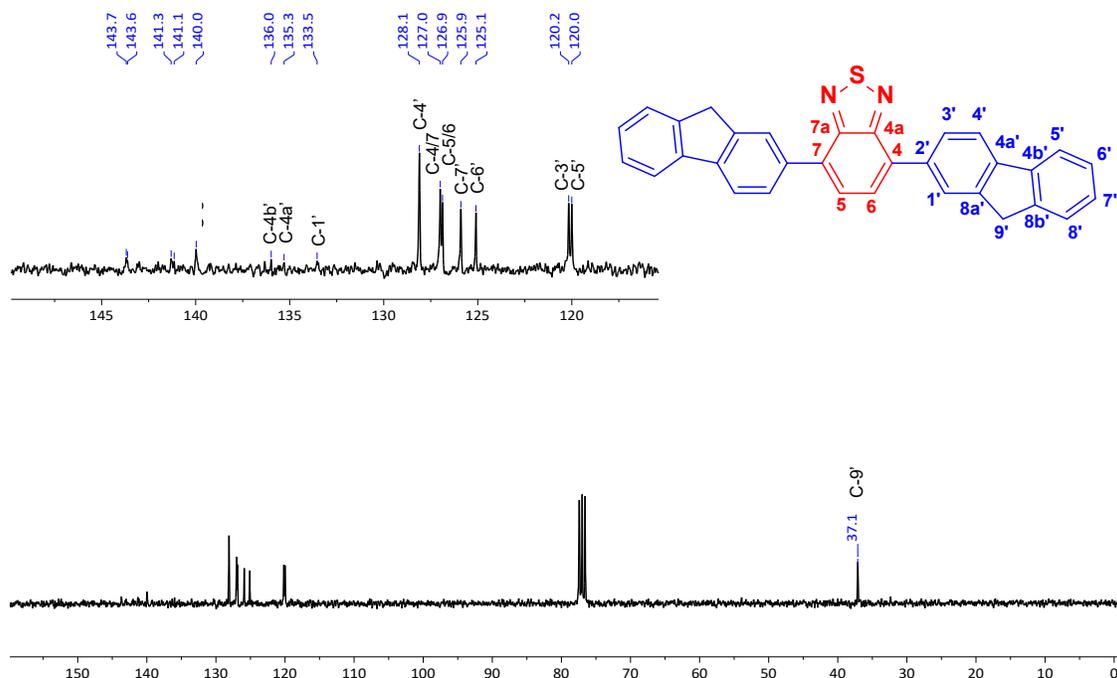


Figura 39 RMN de  $^{13}\text{C}$  de **3k**

En el espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 39) de **3k**, se encontraron un total de 14 señales. Para los carbonos provenientes del fluoreno se determinó que sus señales correspondientes se encuentran en  $\delta = 37.10$  (C-9'), 120.00 (C-5'), 120.16 (C-3'), 125.10 (C-6'), 1125.90 (C-7'), 128.10 (C-4'), 133.54 (C-1'), 135.30 (C-4a'), 135.98 (C-4b'), 139.97 (C-8'), 141.14 (C-8a'), 142.30 (C-8b') y 144.32 (C-8') ppm. Por el lado del núcleo de BTB sus señales correspondientes en  $\delta = 126.87$ , 126.99 y 143.69 ppm son respectivamente los carbonos C-5/6, C-4/7 y C-4a/7a.

En el caso del compuesto **3e**, este bloque de construcción combina dos diferentes grupos electro donadores: fluoreno y 4-butoxifenileno, por lo que su síntesis requirió la obtención de los correspondientes productos de monoacoplamiento. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 40), se observaron las señales múltiples de la cadena de butilo unida a oxígeno en  $\delta = 1.01$  (H-10'), 1.53 (H-9'), 1.83 (H-8') y 4.3 (H-7') ppm. La señal del metileno del fluoreno apareció como un doble en  $\delta = 3.98$  (H-9'') ppm<sup>34-35</sup>; los hidrógenos del BTB se encontraron como una señal simple en  $\delta = 7.71$  (H-5/6) ppm, mientras que los hidrógenos del fenileno se encontraron como señales dobles-dobles en  $\delta = 7.07$  (H-2'/6') y 7.92 (H-3'/5') ppm. Las

hidrógenos correspondientes al fragmento de fluoreno se encontraron como señales múltiples, de acuerdo a lo reportado previamente en la literatura.<sup>40</sup>

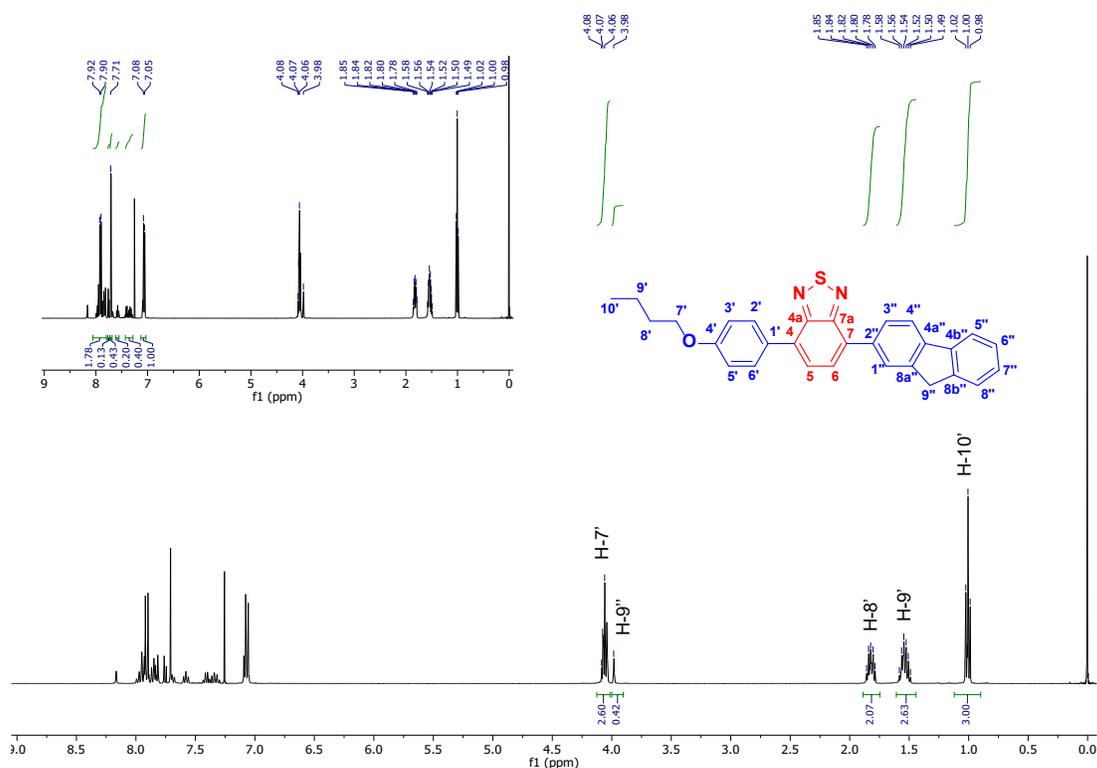


Figura 40 RMN de <sup>1</sup>H de **3e**

En el espectro RMN de <sup>13</sup>C para **3e** (figura 41), se presentaron varias señales nuevas de carbono con base a la materia prima **1a**. Haciendo uso del espectro en 2D en HSQC (figura 42) y utilizando las correlaciones heteronucleares (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C), se logró realizar la asignación de los carbonos de la cadena de butilo en  $\delta = 13.86$  (C-10'), 13.28 (C-9'), 31.34 (C-8'), y 67.82 (C-7'). De la misma forma, por medio de la correlación de los hidrógenos del metileno del fluoreno se encontró que se encuentran unidos al átomo de carbono correspondiente a la señal en  $\delta = 37.11$  (C-9'') ppm.

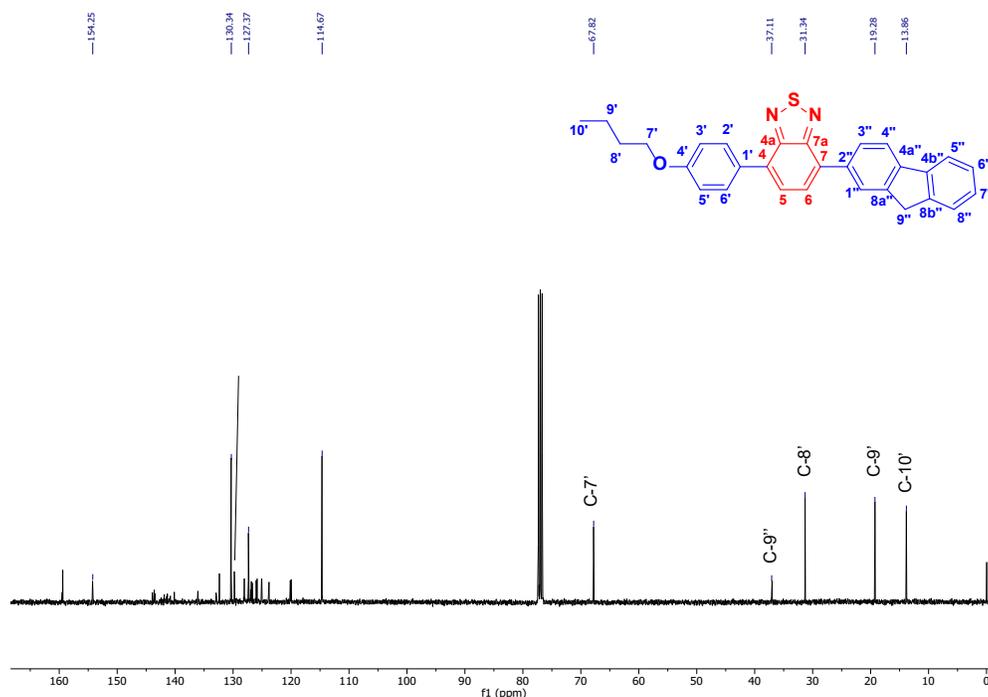


Figura 41 RMN de  $^{13}\text{C}$  de **3e**

Por otro lado, con las señales de los hidrógenos de los fenilenos, del BTB, y con el uso de los espectros HSQC y HMBC (figura 43) se trató de determinar las señales faltantes de carbono. Para las señales en  $\delta = 114.67$  (C-2'/6'), 127.37 (C-5/6) y 130.34 (C3'/5') ppm se encontró que correspondían a los carbonos correspondientes a los fenilenos y el BTB. Además, con estas mismas señales de hidrógeno se identificaron las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios en  $\delta = 129.8$  (C-1'), 154.28 (C-4a/7a) y 159.4 (C-4/7) que forman parte del BTB y conectan al heterociclo con los fenilos.

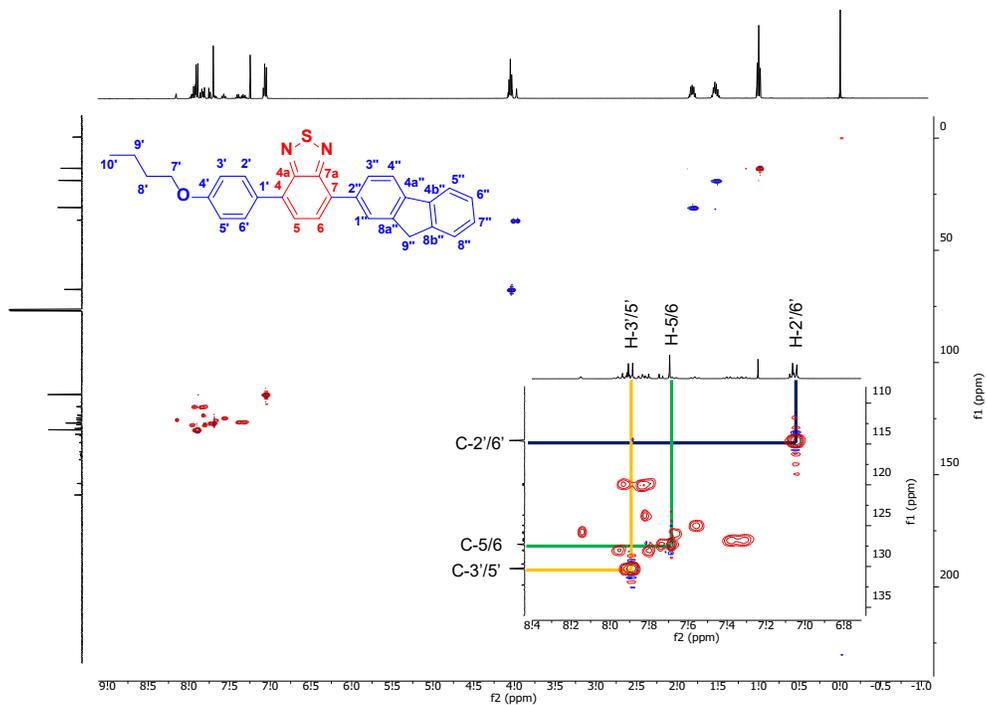


Figura 42 RMN HSQC de **3e**

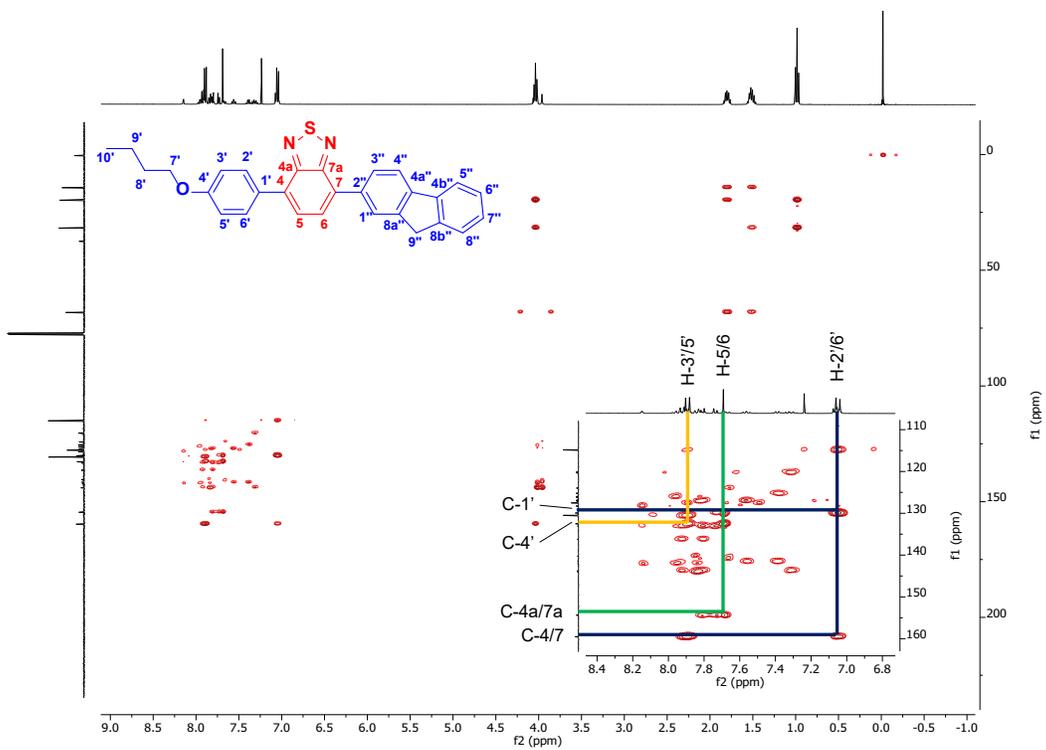


Figura 43 RMN HMBC de **3e**

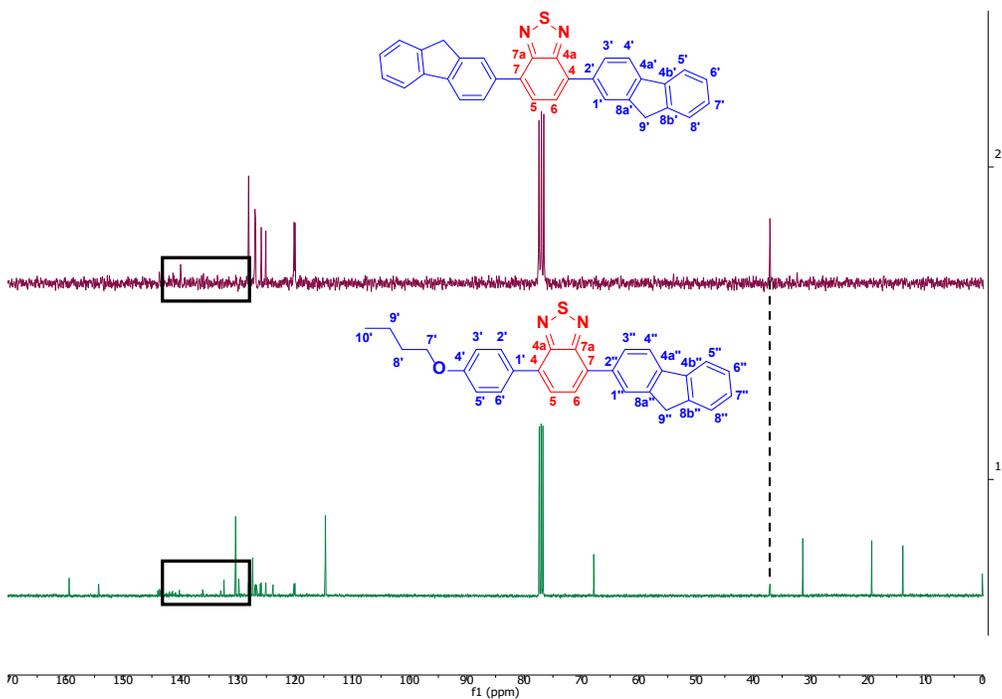


Figura 44 RMN apilados de  $^{13}\text{C}$  de **3e** y **3k**

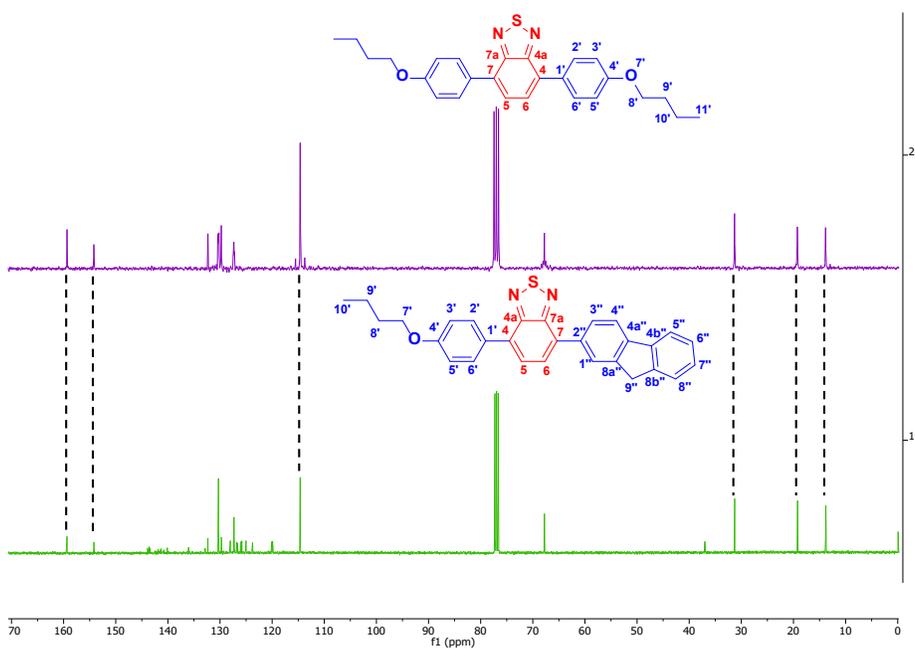


Figura 45 RMN apilados de  $^{13}\text{C}$  de **3e** y **3c**

La figura 44 presenta los espectros apilados de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los derivados **3e** y **3k**. El propósito de apilar ambos espectros es observar cómo en el espectro del derivado asimétrico **3e** se encuentran las señales de carbono del heterociclo de fluoreno, así como las señales de carbono del grupo 4-butoxifenilo (figura 45). Puesto que en los resultados del compuesto **3e** hay señales de carbono adicionales a las esperadas, resulta difícil asignar de forma inequívoca todas las señales que corresponden al derivado.

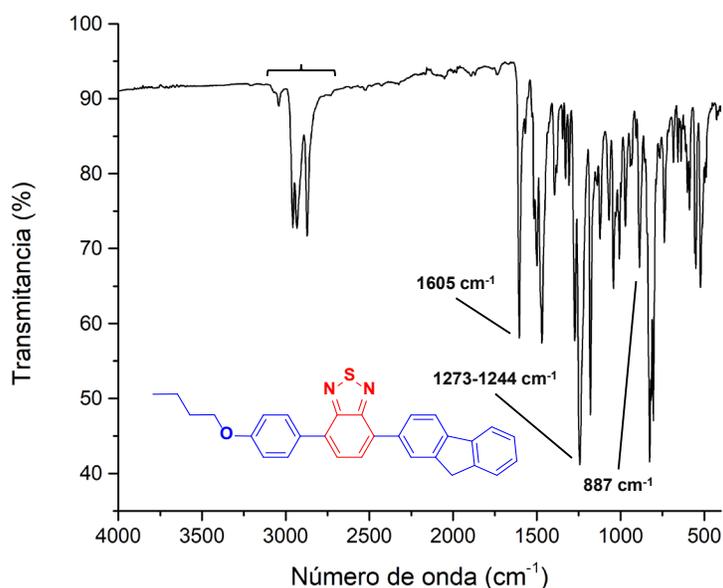


Figura 46 IR de **3e**

Los resultados del espectro FTIR para el derivado **3e** (figura 46) mostraron la aparición de nuevas señales correspondientes a los grupos 4-butoxifenilo y 2-fluoreno. En el espectro se identificaron las bandas de estiramiento de los enlaces C-H para la cadena de butilo, el anillo de fenileno y el heterociclo de fluoreno alrededor de  $\nu = 3041\text{-}2873 \text{ cm}^{-1}$ . Además, de forma similar al derivado **3a** se observó la presencia de las bandas de vibración del enlace carbono-nitrógeno, y nitrógeno-azufre correspondientes al núcleo de BTB ( $\nu = 1605$  y  $887 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente). Adicionalmente, se identificó la banda de vibración del enlace carbono-oxígeno alrededor de los  $\nu = 1273\text{-}1244 \text{ cm}^{-1}$ .

El compuesto **3h** contiene un sistema  $\pi$ -conjugado extendido el cual conecta los grupos electro-donadores al núcleo de BTB; su obtención se confirmó mediante

RMN y FTIR. En el caso del espectro RMN  $^1\text{H}$  (figura 47), se encontraron ocho diferentes señales; cuatro de ellas fácilmente asignables a la cadena de butilo en  $\delta = 3.99$  (H-13'), 1.77 (H-14'), 1.51 (H-15') y 0.98 (H-16') ppm. Por otro lado, las señales del núcleo de BTD extendido se encontraron en  $\delta = 7.86$  (H-3'/5'), 7.77 (H-5/6) y 7.68 (H-2'/6') ppm, en concordancia con lo encontrado previamente para la materia prima **1b**. Las señales del fragmento donador se encontraron en  $\delta = 7.46$  (H-9'/11') y 6.95 (H-8'/12') ppm.

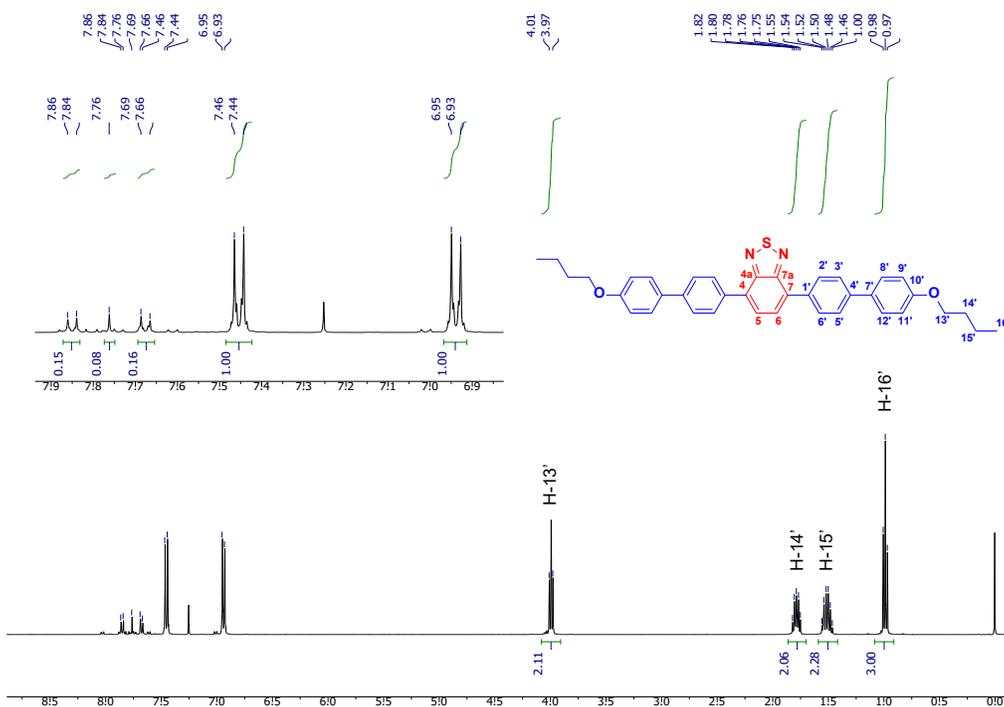


Figura 47 RMN de  $^1\text{H}$  de **3h**

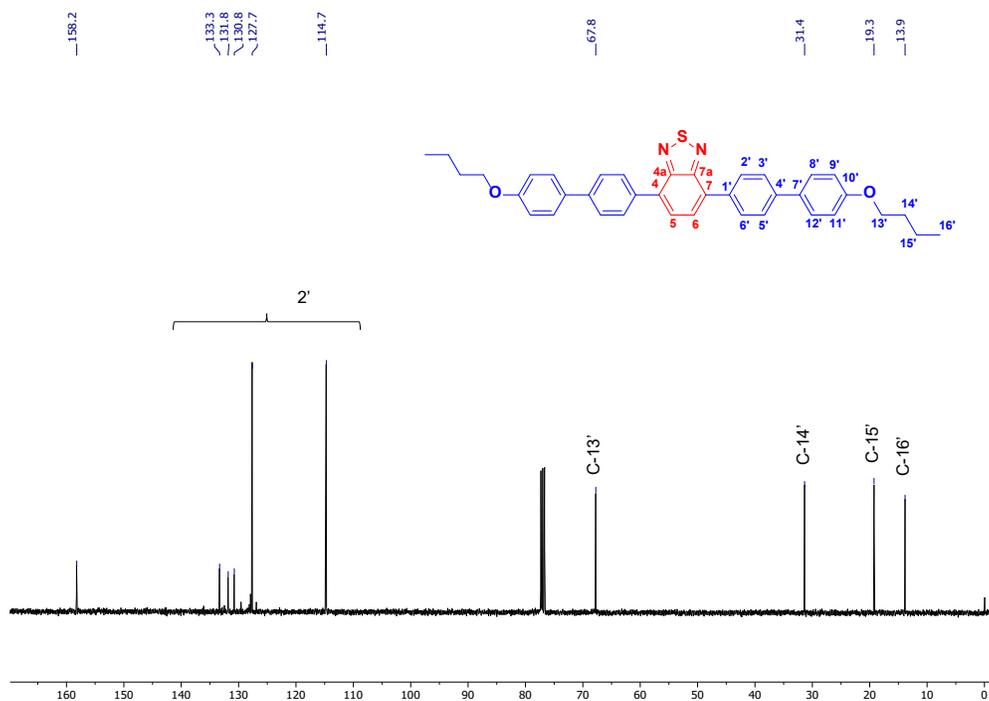


Figura 48 RMN de  $^{13}\text{C}$  de **3h**

Los resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el derivado **3h** (figura 48) mostraron varias señales nuevas con respecto a las ya vistas para la materia prima **1b**. Se logró identificar las señales que aparecen en  $\delta = 67.78$  (H-13'), 31.38 (H-14'), 19.28 (H-15'), 13.87 (H-16') ppm que corresponden a los carbonos de la cadena de butilo. Además, la señal en  $\delta = 158.25$  (C-4a/7a) ppm se asignó a los carbonos unidos al átomo de nitrógeno del BTB. Debido que existe una gran cantidad de señales en la zona  $\delta = 140-110$  ppm, se llegó a la conclusión de que el compuesto no se encuentra completamente puro. Además, al no contar con los espectros 2D para determinar de forma más precisa los carbonos de la molécula, no se puede asignar de forma inequívoca se señal correspondiente.

Finalmente, los resultados de la caracterización del compuesto **3h** por FTIR-ATR (figura 49). De la serie de bandas encontradas, las más destacadas son la aparición de las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H para los metilenos de la cadena de butoxi alrededor de  $\nu = 3044-2872$   $\text{cm}^{-1}$ . Al igual que en los casos anteriores, se identificó las vibraciones correspondientes al enlace carbono-

nitrógeno y nitrógeno azufre del núcleo de BTD ( $\nu = 1605\text{-}1569$  y  $886\text{ cm}^{-1}$ ). Finalmente, dentro del espectro FTIR se encontró además las vibraciones correspondientes al enlace carbono-oxígeno ( $\nu = 1273\text{-}1245\text{ cm}^{-1}$ ).

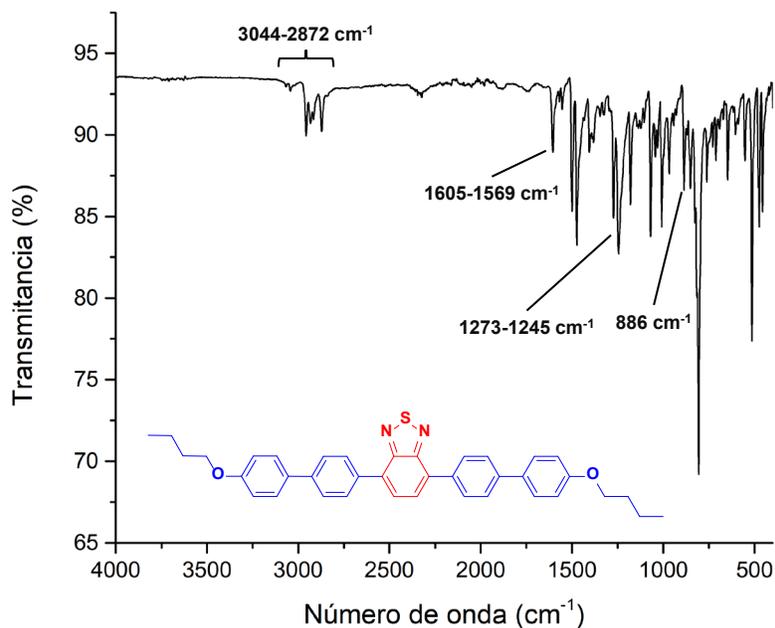


Figura 49 IR de **3h**

## 6 Conclusiones

En el presente trabajo, se comenzó con el desarrollo programado de derivados de BTB, con arquitecturas D-A-D, como bloques de construcción de materiales supramoleculares.

A través de cálculos teóricos de DFT y TD-DFT se evaluó el diseño propuesto, determinando que estos poseen las propiedades ópticas y electrónicas necesarias para que los materiales que formen actúen como semiconductores orgánicos. Las geometrías que adoptaron las moléculas al realizar su transición del estado basal a un estado excitado demostraron que existe una deslocalización electrónica en su estructura, lo cual produce una separación de cargas, aspecto necesario para asegurar un posible transporte de cargas (electrón-hueco). En adición, esta separación de cargas puede ser un factor de especial relevancia al evaluar su

auto-ensamble controlado en estado sólido. Los derivados **3a**, **3d**, y **3e** fueron los que presentaron una mejor estabilización en toda su estructura, a comparación de los derivados que poseen un sistema  $\pi$ -conjugado extendido. Para cada uno de los derivados de BTB se encontró que la transición de su estado basal a un primer estado excitado es la más favorable, pues la energía libre de Gibbs del estado triplete es mayor a la del estado excitado. Se encontró una gran posibilidad de entrecruzamiento de sistemas en el compuesto **3e** asimétrico. Además, el método de cálculo seleccionado ha demostrado ser el adecuado, pues ha sido consistente con resultados reportados en la literatura.

Derivado de lo anterior, se procedió a realizar la síntesis y caracterización de derivados BTB con arquitecturas D-A-D variando los fragmentos donadores y la extensión del sistema  $\pi$ -conjugado en rendimientos moderados. Para ello, se propuso el uso del acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura como metodología de síntesis, ya que presenta diversas ventajas en comparación con metodologías de síntesis tradicionales. Se encontró que la inclusión de las cadenas alifáticas como fragmento donador permiten además de generar transferencia de carga en la molécula, modificar la procesabilidad de los diferentes derivados. A pesar de que todos los derivados de BTB presentaron buena solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos utilizados en el laboratorio, el compuesto **3a** destacó por su alta procesabilidad. La caracterización mediante RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , 2D) y FTIR confirmó la obtención de los diferentes derivados de BTB.

## 7 Perspectivas

El presente proyecto tiene como objetivo principal el desarrollo programado de materiales supramoleculares usando cromóforos orgánicos como bloques de construcción, para su posterior evaluación como semiconductores orgánicos. El presente trabajo, engloba el diseño, síntesis y caracterización de derivados BTB con arquitecturas D-A-D variando los fragmentos donadores y la extensión del sistema  $\pi$ -conjugado.

De acuerdo con lo encontrado al momento, estamos realizando la optimización de los procesos de aislamiento y purificación para obtener una mayor cantidad de los diferentes derivados, ya que se requiere para realizar la caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas de estos, tanto en disolución como en estado sólido. De igual manera, será necesario evaluar la procesabilidad de los derivados de BTB con el objetivo de encontrar diferentes fases agregadas sólidas (monocristal, sólidos cristalinos y películas delgadas).

De momento, se volvió a realizar la purificación de los compuestos **3e** y **3h** para su caracterización por RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y 2D) y FTIR buscando terminar de asignar las señales correspondientes a cada uno de sus espectros. Así mismo, los cálculos con DFT para el derivado **3f** siguen en desarrollo pues están contemplados dentro del plan de trabajo del proyecto.

## 8 Referencias

- (1) Jacob, M. (2014). Organic Semiconductors: Past, Present and Future. *Electronics*, 3(4), 594-597. <https://doi.org/10.3390/electronics3040594>
- (2) Garcias-Morales, C., Estrada Flores, S. L., Mirón Velázquez, R. S., Pérez Berumen, C. M. & De la Cruz Duran, F. N. (2022). Una introducción a la Electrónica Orgánica. *Educación Química*, 33(2), 3. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2022.2.79879>
- (3) Neto, B. A. D., Lapis, A. A. M., da Silva Júnior, E. N. & Dupont, J. (2012). 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013(2), 228-255. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201201161>
- (4) Busseron, E., Ruff, Y., Moulin, E. & Giuseppone, N. (2013). Supramolecular self-assemblies as functional nanomaterials. *Nanoscale*, 5(16), 7098. <https://doi.org/10.1039/c3nr02176a>
- (5) Steed, J. W., Turner, D. R. & Wallace, K. J. (2007). *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry (Illustrated)*. Wiley.
- (6) Cram, D. J. (1986). Preorganization? From Solvents to Spherands. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25(12), 1039-1057. <https://doi.org/10.1002/anie.198610393>
- (7) Koshland, D. E. (1995). The Key–Lock Theory and the Induced Fit Theory. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33(2324), 2375-2378. <https://doi.org/10.1002/anie.199423751>
- (8) Steed, J. W. & Atwood, J. L. (2022). *Supramolecular Chemistry (3rd ed.)*. Wiley.
- (9) Greene, R. L., Street, G. B. & Suter, L. J. (1975). Superconductivity in Polysulfur Nitride (SN)<sub>x</sub>. *Physical Review Letters*, 34(10), 577-579. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.34.577>
- (10) *The novel Prize in Chemistry 2000*. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>

- (11) Yu, J., Parker, D., Pal, R., Poole, R. A. & Cann, M. J. (2006). A Europium Complex That Selectively Stains Nucleoli of Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 128(7), 2294-2299. <https://doi.org/10.1021/ja056303g>
- (12) Crane, B. C., Barwell, N. P., Gopal, P., Gopichand, M., Higgs, T., James, T. D., Jones, C. M., Mackenzie, A., Mulavisala, K. P. & Paterson, W. (2015). The Development of a Continuous Intravascular Glucose Monitoring Sensor. *Journal of Diabetes Science and Technology*, 9(4), 751-761. <https://doi.org/10.1177/1932296815587937>
- (13) Loftsson, T. & Brewster, M. E. (2010). Pharmaceutical applications of cyclodextrins: basic science and product development. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 62(11), 1607-1621. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2010.01030.x>
- (14) Nakahata, M., Takashima, Y., Yamaguchi, H. & Harada, A. (2011). Redox-responsive self-healing materials formed from host-guest polymers. *Nature Communications*, 2(1). <https://doi.org/10.1038/ncomms1521>
- (15) Veits, G. K., Carter, K. K., Cox, S. J. & McNeil, A. J. (2016). Developing a Gel-Based Sensor Using Crystal Morphology Prediction. *Journal of the American Chemical Society*, 138(37), 12228-12233. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06269>
- (16) Oh, H., Yaraghi, N. & Raghavan, S. R. (2015). Gelation of Oil upon Contact with Water: A Bioinspired Scheme for the Self-Repair of Oil Leaks from Underwater Tubes. *Langmuir*, 31(19), 5259-5264. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00676>
- (17) Amabilino, D. B., Smith, D. K. & Steed, J. W. (2017). Supramolecular materials. *Chemical Society Reviews*, 46(9), 2404-2420. <https://doi.org/10.1039/c7cs00163k>
- (18) Rosokha, Y. S., Lindeman, S. V., Rosokha, S. V. & Kochi, J. K. (2004). Halide Recognition through Diagnostic "Anion- $\pi$ " Interactions: Molecular Complexes of Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, and I<sup>-</sup> with Olefinic and Aromatic  $\pi$

- Receptors. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(35), 4650-4652. <https://doi.org/10.1002/anie.200460337>
- (19) Andreetti, G. D., Ungaro, R. & Pochini, A. (1979). Crystal and molecular structure of cyclo{quater[(5-t-butyl-2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]} toluene (1: 1) clathrate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 22, 1005. <https://doi.org/10.1039/c39790001005>
- (20) Bronstein, H., Nielsen, C. B., Schroeder, B. C. & McCulloch, I. (2020). The role of chemical design in the performance of organic semiconductors. *Nature Reviews Chemistry*, 4(2), 66-77. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0152-9>
- (21) Bera, M. K., Pal, P. & Malik, S. (2020). Solid-state emissive organic chromophores: design, strategy and building blocks. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(3), 788-802. <https://doi.org/10.1039/c9tc04239c>
- (22) Bureš, F. (2014). Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules. *RSC Adv.*, 4(102), 58826-58851. <https://doi.org/10.1039/c4ra11264d>
- (23) Gozzo, F. (2003). Systemic Acquired Resistance in Crop Protection: From Nature to a Chemical Approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(16), 4487-4503. <https://doi.org/10.1021/jf030025s>
- (24) Geetha, H. & Shetty, H. (2002). Induction of resistance in pearl millet against downy mildew disease caused by *Sclerospora graminicola* using benzothiadiazole, calcium chloride and hydrogen peroxide—a comparative evaluation. *Crop Protection*, 21(8), 601-610. [https://doi.org/10.1016/s0261-2194\(01\)00150-8](https://doi.org/10.1016/s0261-2194(01)00150-8)
- (25) Chimirri, A., Grasso, S., Monforte, P., Rao, A., Zappalà, M., Monforte, A., Pannecouque, C., Witvrouw, M., Balzarini, J. & De Clercq, E. (1999). Synthesis and Biological Activity of Novel 1H,3H-Thiazolo[3,4-a]Benzimidazoles: Non-nucleoside Human Immunodeficiency Virus Type 1 Reverse Transcriptase Inhibitors. *Antiviral Chemistry and Chemotherapy*, 10(4), 211-217. <https://doi.org/10.1177/095632029901000405>

- (26) Neto, B. A. D., Lapis, A. A. M., da Silva Júnior, E. N. & Dupont, J. (2012b). 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013(2), 228-255. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201201161>
- (27) Langis-Barsetti, S., Maris, T. & Wuest, J. D. (2017). Molecular Organization of 2,1,3-Benzothiadiazoles in the Solid State. *The Journal of Organic Chemistry*, 82(10), 5034-5045. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02778>
- (28) DaSilveira Neto, B. A., Lopes, A. S., Ebeling, G., Gonçalves, R. S., Costa, V. E., Quina, F. H. & Dupont, J. (2005). Photophysical and electrochemical properties of  $\pi$ -extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles. *Tetrahedron*, 61(46), 10975-10982. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.08.093>
- (29) Tao, Y. M., Li, H. Y., Xu, Q. L., Zhu, Y. C., Kang, L. C., Zheng, Y. X., Zuo, J. L. & You, X. Z. (2011). Synthesis and characterization of efficient luminescent materials based on 2,1,3-benzothiadiazole with carbazole moieties. *Synthetic Metals*, 161(9-10), 718-723. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.01.020>
- (30) Gribanov, P. S., Lypenko, D. A., Dmitriev, A. V., Pozin, S. I., Topchiy, M. A., Asachenko, A. F., Loginov, D. A. & Osipov, S. N. (2021). Synthesis and optical properties of novel unsymmetrically substituted benzothiadiazole-based luminophores. *Mendeleev Communications*, 31(1), 33-35. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.009>
- (31) Kowalski, S., Allard, S. & Scherf, U. (2012). Synthesis of Poly(4,4-dialkyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-alt-2,1,3-benzothiadiazole) (PCPDTBT) in a Direct Arylation Scheme. *ACS Macro Letters*, 1(4), 465-468. <https://doi.org/10.1021/mz300093w>
- (32) Picollo, M., Aceto, M., & Vitorino, T. (2019). UV-Vis spectroscopy. *Physical sciences reviews*, 4(4). <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>

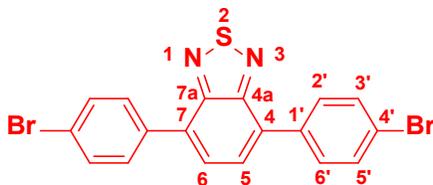
- (33) Kurti, L., & Czako, B. (2005). *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier Gezondheidszorg.
- (34) Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- (35) Miranda-Olvera, M., Arcos-Ramos, R., Maldonado-Domínguez, M., Salmon, L., Molnár, G., Bousseksou, A., & del Pilar Carreón-Castro, M. (2022). Design and synthesis of benzothiadiazole-based molecular systems: self-assembly, optical and electronic properties. *New Journal of Chemistry*, 46(11), 4992-5001. <https://doi.org/10.1039/d1nj04559h>
- (36) Pretsch, E., Bühlmann, P., & Badertscher, M. (2020). *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. Springer Publishing.

## 9 Parte experimental

### Procedimiento general para la síntesis de derivados de BTD

En un matraz de fondo redondo fueron adicionados 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol, el correspondiente ácido borónico y catalizador tetrakis (trifenilfosfina) paladio (0). La mezcla fue colocada al vacío durante 1 h y después purgada con argón. Posteriormente, se adicionó gota a gota tolueno (100 mL) y carbonato de potasio en 2.5 mL de agua mediante una jeringa. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo durante 16 – 24 h. Pasado el tiempo de reacción y observando mediante cromatografía en capa fina la ausencia de materias primas, se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente fue evaporado a presión reducida. El sólido resultante se disolvió en cloroformo (fase orgánica), y se lavó con una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl (2 x 100 mL), salmuera (2 x 100 mL) y agua destilada (1 x 100 mL); la fase orgánica recuperada se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y el disolvente fue evaporado a presión reducida. El sólido obtenido fue purificado mediante cromatografía en columna y recristalizaciones sucesivas.

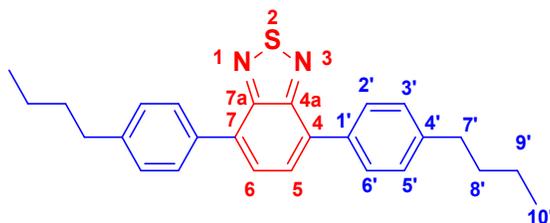
### 4,7-bis(4-bromofenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (1b)



Para la obtención de **1b** se utilizaron **1a** (1.47 g, 5 mmol), ácido fenilborónico (1.22 g, 10 mmol), tetrakis (trifenilfosfina) paladio(0) (0.381 g, 0.33 mmol) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.12 g, 20 mmol). Después, se realizó una bromación con Br<sub>2</sub> (18.88 g, 6.052mL, 118 mmol), I<sub>2</sub> (0.07g, 0.27mmol) en cloroformo, donde al final se obtuvo un sólido amarillo cristalino (0.5948 g, 29.91%). FTIR-ATR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3070, 3045, 1591, 1555, 806. RMN <sup>1</sup>H [400 MHz, Cloroformo-d] (δ, ppm): 7.86 (d, J=8.6 Hz, 1H, H-3', H-5'), 7.77 (s, 1H, H-5, H-6), 7.68 (d, J=8.6 Hz, 1H, H-2', H-6'). RMN <sup>13</sup>C [400

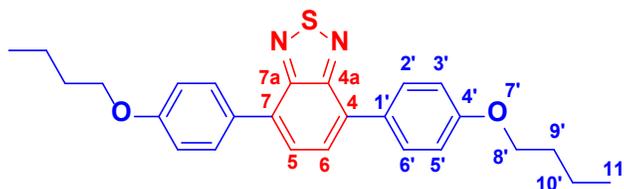
MHz, Cloroformo-d] ( $\delta$ , ppm): 153.77 (C-4a, C-7a), 136.05 (C-4), 132.46 (C-1'), 131.81 (C-2', C-6'), 130.75 (C-3', C-5'), 127.90 (C-5, C-6), 122.83 (C-4').

#### 4,7-bis(4-butilfenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (3a)



Para la obtención de **3a** se utilizaron **1a** (0.59g, 2 mmol), ácido 4-butilfenilborónico (0.71g, 4 mmol), tetrakis (trifenilfosfina) paladio(0) (0.08g, 0.07 mmol) y  $K_2CO_3$  (0.28g, 2 mmol), se obtuvo un aceite de color verde (92.2 mg, 11.52%). FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3025, 2958, 2928, 2858, 1612. RMN  $^1H$  [400 MHz, Cloroformo-d] ( $\delta$ , ppm): 7.88 (d,  $J=8.24$  Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.76 (s, 1H, H-5, H-6), 7.36 (d,  $J=7.9$  Hz, 2H, H-2', H-6'), 2.71 (t,  $J=7.75$  Hz 2H, H-7'), 1.68 (p,  $J=7.6$  Hz, 2H, H-8'), 1.42 (h,  $J=7.4$  Hz, 2H, H-9'), 0.96 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H, H-10'). RMN  $^{13}C$  [400 MHz, Cloroformo-d] ( $\delta$ , ppm): 154.30 (C-4a, C-7a), 143.36 (C-4'), 134.92 (C-4, C-7), 133.17 (C-1'), 129.17 (C-3', C-5'), 128.82 (C-2', C-6'), 127.93 (C-5, C-6), 35.58 (C-7'), 33.65 (C-8'), 22.53 (C-9'), 14.07 (C-10').

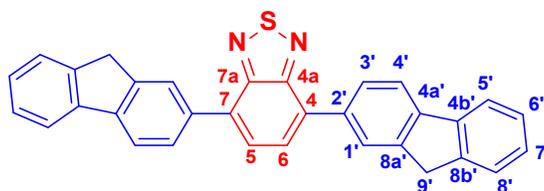
#### 4,7-bis(4'-butoxifenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (3c)



Sólido amarillo cristalino (82 %). Punto de fusión ( $^{\circ}C$ ): 128.4 – 132.9. FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2957, 2927, 1605, 1517, 1465, 1252, 1177, 971, 826, 524. RMN  $^1H$  [300 MHz, Cloroformo-d] ( $\delta$ , ppm): 7.91 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.71 (s, 1H, H-5, H-6), 7.07 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H-3', H-5'), 4.06 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H, H-8'), 1.82 (p,  $J =$

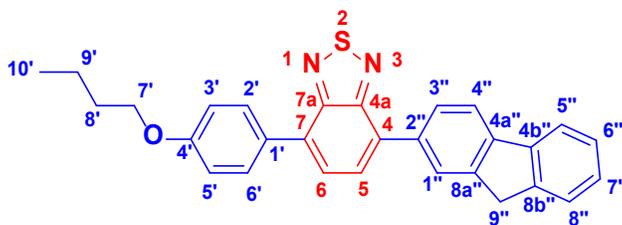
6.5 Hz, 2H, H-9'), 1.53 (h, J = 7.4 Hz, 2H, H-10'), 1.01 (t, J = 7.4 Hz, 3H, H-11'). RMN <sup>13</sup>C [75 MHz, Cloroformo-d] (δ, ppm): 159.35 (C-4'), 154.21 (C-4a, C-7a), 132.33 (C-1'), 130.44 (C-2', C-6'), 129.77 (C-5, C-6), 127.25 (C-4, C-7), 114.64 (C-3', C-5'), 67.80 (C-8'), 31.34 (C-9'), 19.29 (C-10'), 13.89 (C-11'). HRMS (ESI-TOF): calculado para C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 433.19497. Encontrado para 433.19499 [M + H<sup>+</sup>] (error: 0.03 ppm).

#### 4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (3k)



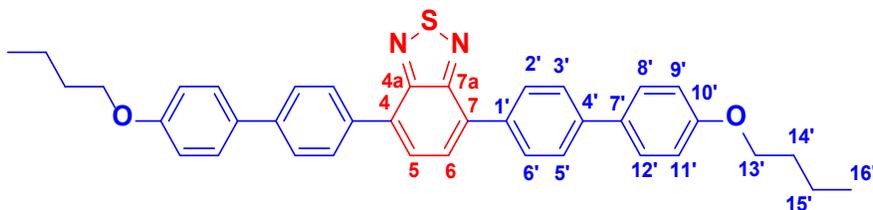
Sólido amarillo cristalino (85 %). Punto de fusión (°C): 290.6 – 294.6. FTIR-ATR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3038, 2009, 1955, 1606, 1546, 1452, 1395, 824, 738, 517. RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, Cloroformo-d] (δ, ppm): 8.20 (s, 1H, H-5, H-6), 8.02 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-4'), 7.97 (d, J=8.1 Hz, 1H, H-5'), 7.92 (s, 1H, H-1'), 7.92-7.85 (d, J=7.5 Hz, 1H, H-3'), 7.62-7.60 (d, J=7.0 Hz, 1H, H-8'), 7.47-7.39 (t, 1H, H-6'), 7.39-7.31 (t, 1H, H-7'), 4.10 (s, 2H, H-9'). RMN <sup>13</sup>C [75 MHz, Cloroformo-d] (δ, ppm): 143.69 (C-4a, C-7a), 143.62 (C-2'), 142.30 (C-8b'), 141.14 (C-8a'), 139.97 (C-8'), 135.98 (C-4b'), 135.30 (C-4a'), 133.54 (C-1'), 128.10 (C-4'), 126.99 (C-4, C-7), 126.87 (C-5, C-6), 125.90 (C-7'), 125.10 (C-6'), 120.16 (C-3'), 120.00 (C-5'), 37.10 (C-9'). HRMS (ESI-TOF): calculado para C<sub>32</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>S, 465.14254. Encontrado para 465.14210 [M + H<sup>+</sup>] (error: 0.94 ppm).

#### 4-(4-butoxifenil)-7-(9H-fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (3e)



Para la obtención de **3e** se utilizaron **3d** (0.63g, 1.74 mmol), el ácido 2-fluorenbórico (0.32, 1.74 mmol), tetrakis (trifenilfosfina) paladio(0) (0.14g, 0.12 mmol) y  $K_2CO_3$  (0.49g, 3.49 mmol), se obtuvo un sólido amarillo cristalino (0.069g, 8.8%). FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3039, 2959, 2931, 2871, 1605. RMN  $^1H$  [400 MHz, Cloroformo-d] ( $\delta$ , ppm): 7.92 (d, 2H, H-3', H-5'), 7.71 (s, 1H, H-5, H-6), 7.07 (d, 2H, H-2', H-6'), 4.30 (t, 2H, H-7'), 3.98 (s, 2H, H-9''), 1.83 (p, 2H, H-8'), 1.53 (h, 2H, H-9'), 1.01 (t, 3H, H-10'). RMN  $^{13}C$  [400 MHz, Cloroformo-d] ( $\delta$ , ppm): 159.40 (C-4, C-7), 154.25 (C-4a/7a), 130.34 (C-3', C-5'), 129.80 (C-1'), 127.37 (C-5, C-6), 114.67 (C-2', C-6'), 67.82 (C-7'), 37.11 (C-9''), 31.34 (C-8'), 19.28 (C-9'), 13.86 (C-10').

#### 4,7-bis(4'-butoxi-[1,1'-bifenil]-4-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (**3h**)



Para la obtención de **3h** se utilizaron de **1b** (0.67g, 1.5 mmol), ácido 4-butoxifenilborónico (0.58, 3 mmol), tetrakis (trifenilfosfina) paladio(0) (0.24g, 0.21 mmol) y  $K_2CO_3$  (0.42g, 3 mmol), se obtuvo un sólido verde cristalino (0.3703g, 42.2%). FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3047, 2958, 2929, 2873, 1606. RMN  $^1H$  [400 MHz, Cloroformo-d] ( $\delta$ , ppm): 7.86 (d, 2H, H-3', H-5'), 7.77 (s, 1H, H-5, H-6), 7.68 (d, 2H, H-2', H-6'), 7.46 (d, 2H, H-9', H-11'), 6.95 (d, 2H, H-8', H-12'), 3.99 (t 2H, H-13'), 1.77 (p, 2H, H-14'), 1.51 (h, 2H, H-15'), 0.98 (t, 3H, H-16'). RMN  $^{13}C$  [400 MHz,

Cloroformo-d] ( $\delta$ , ppm): 158.25 (C-4a, C-7a), 67.78 (C-13'), 31.38 (C-14'), 19.28 (C-15'), 13.87 (C-16').

## 10 ANEXO

### 10.1 Resultados teóricos de los cálculos con DFT

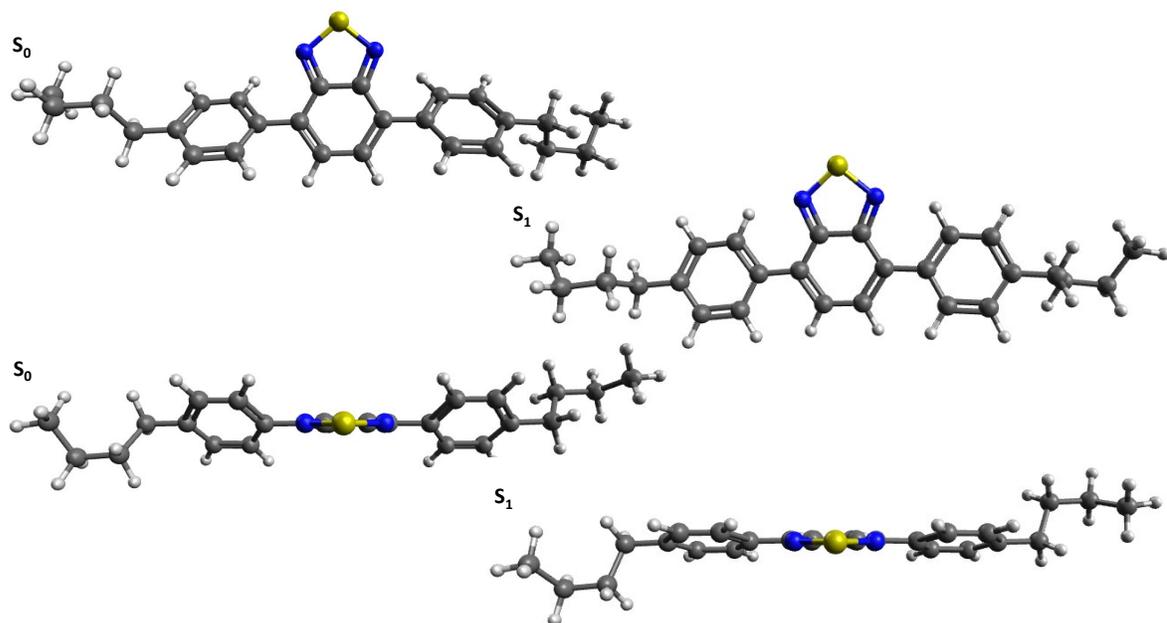


Figura 50 Geometrías optimizadas para 3a

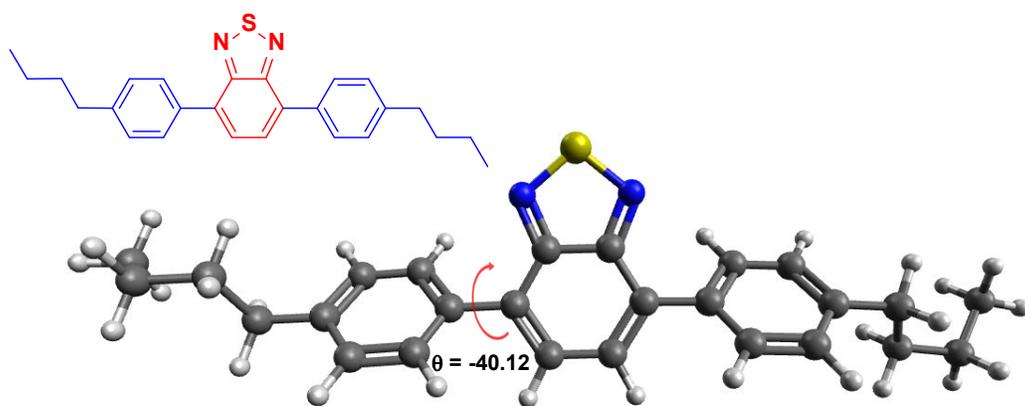


Figura 51 Geometría  $S_0$  optimizada para 3a

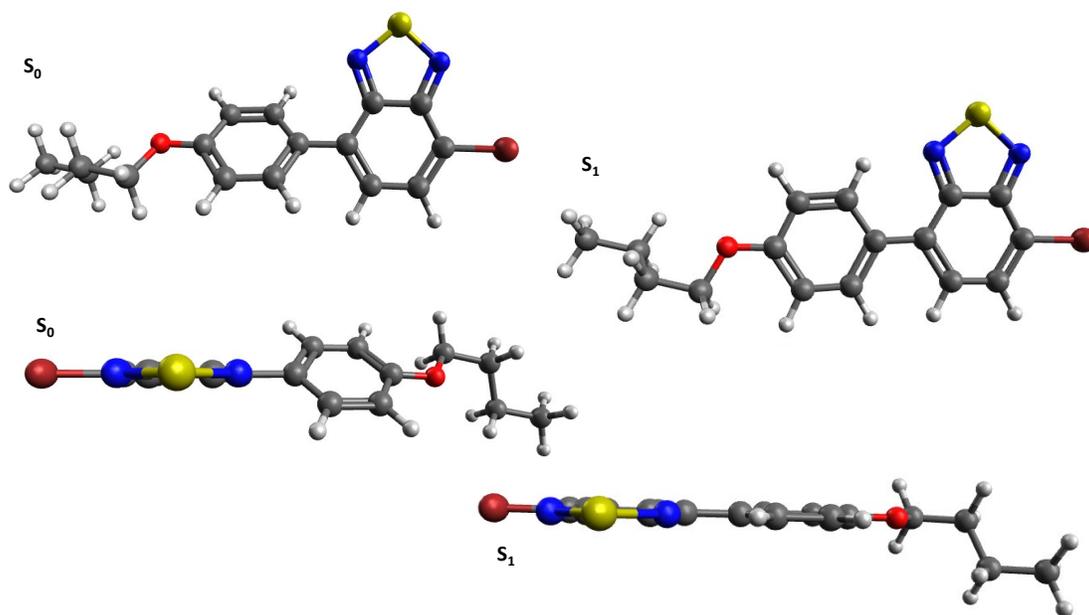


Figura 52 Geometrías optimizadas para 3d

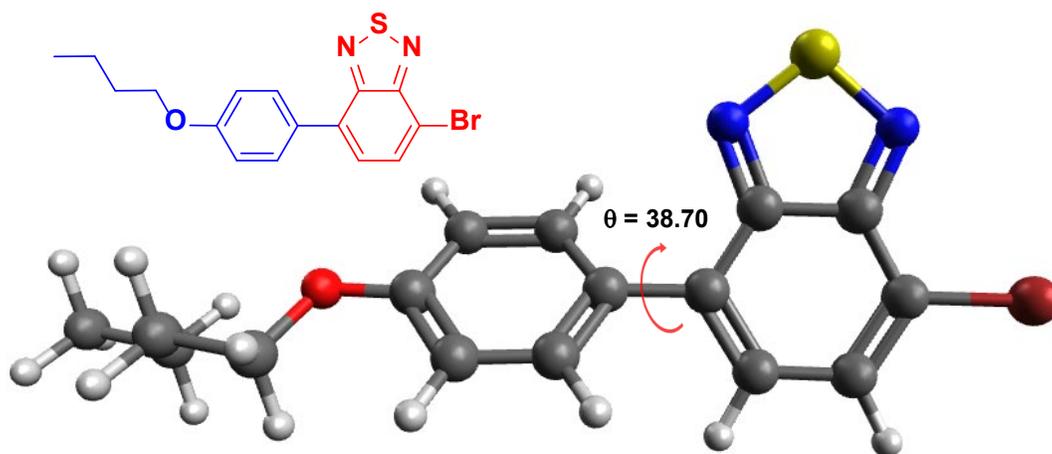


Figura 53 Geometría  $S_0$  optimizada para 3d

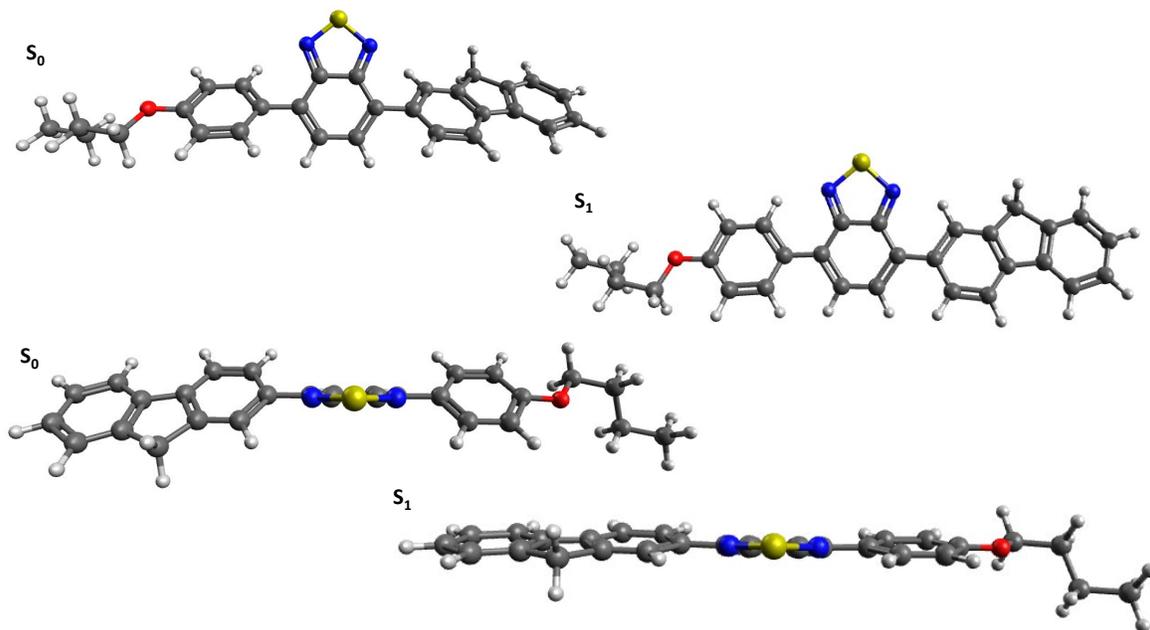


Figura 54 Geometrías optimizadas para 3e

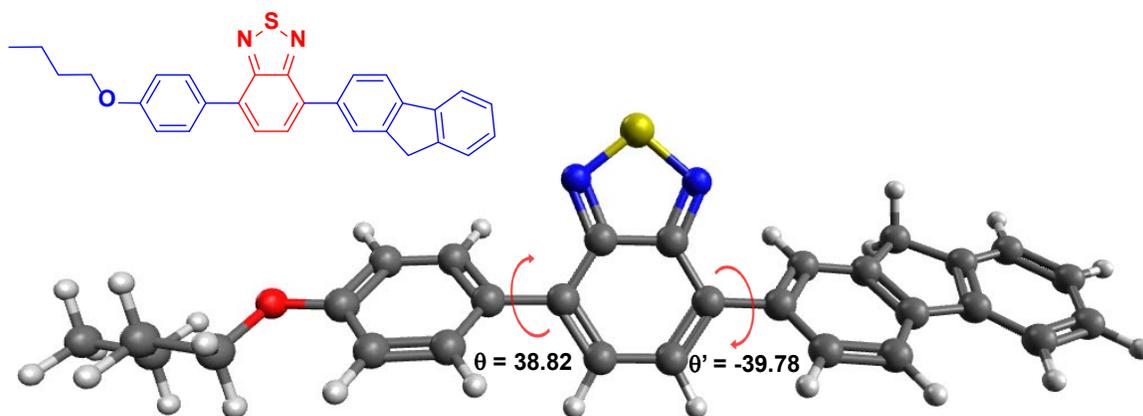


Figura 55 Geometría  $S_0$  optimizada para 3e

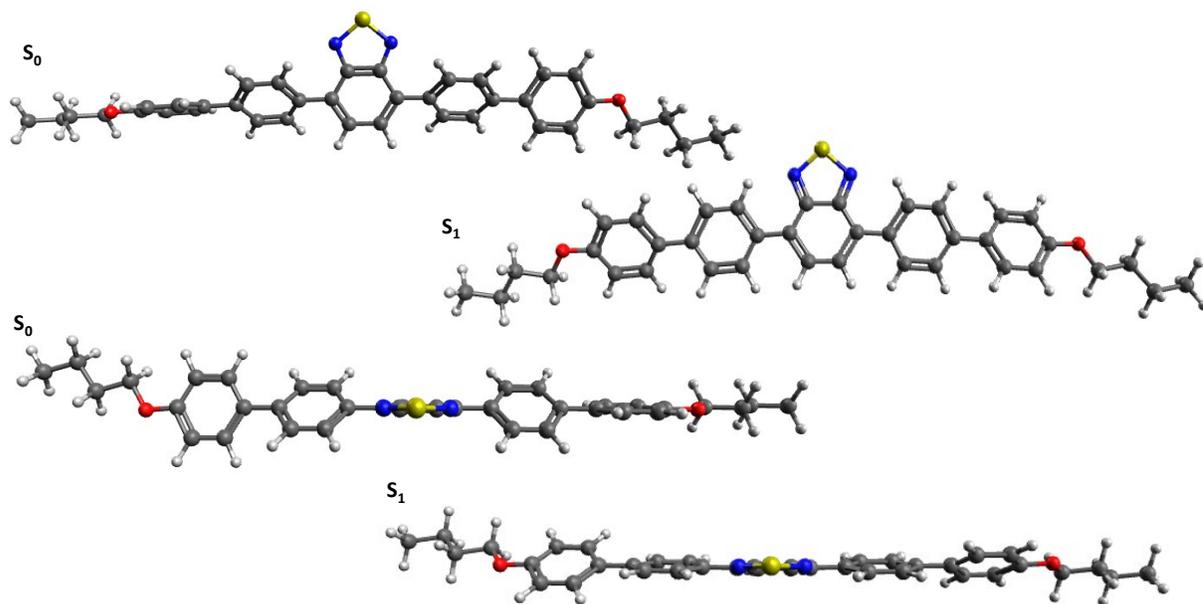


Figura 56 Geometrías optimizadas para 3h

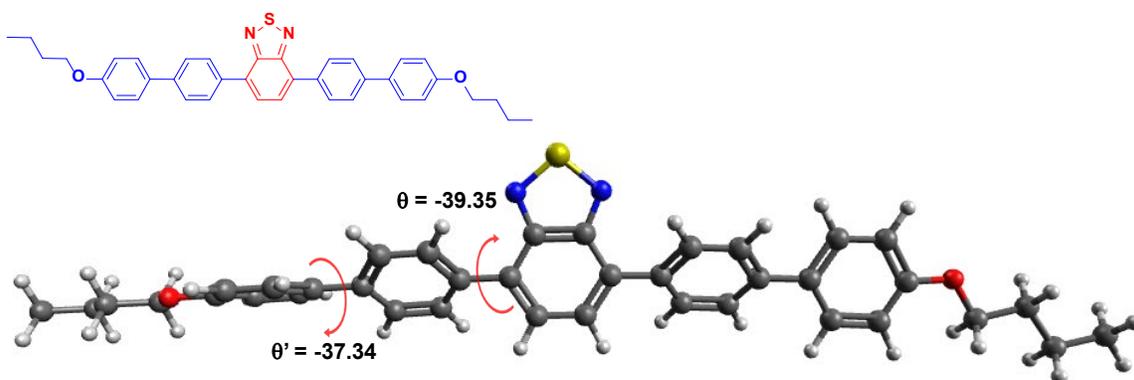


Figura 57 Geometría  $S_0$  optimizada para 3h

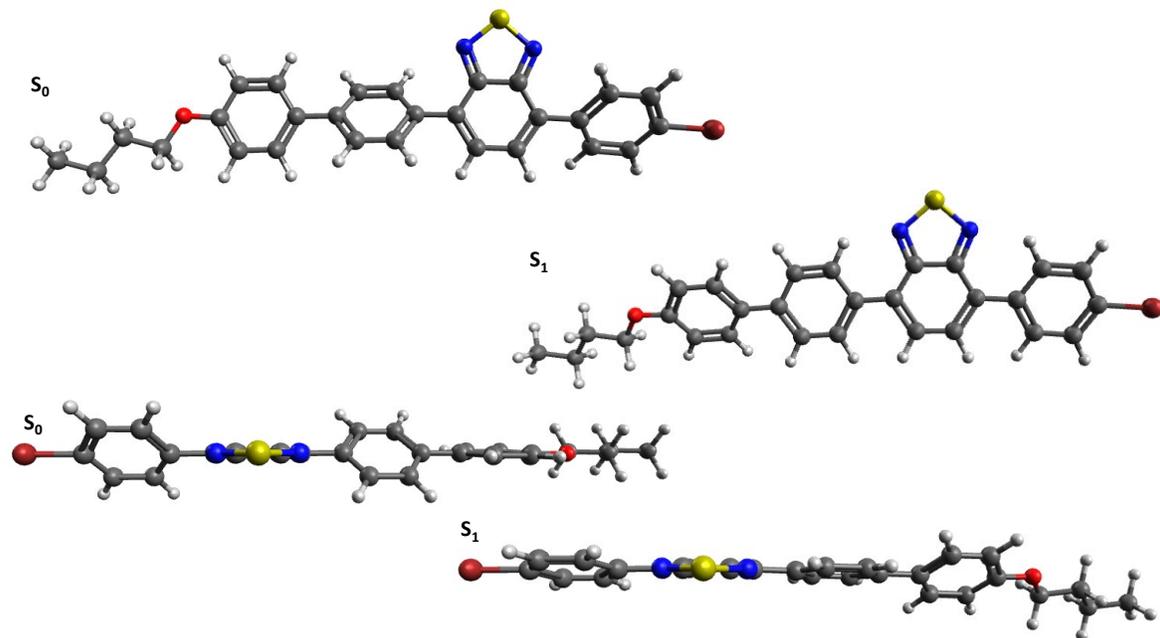


Figura 58 Geometrías optimizadas para 3i

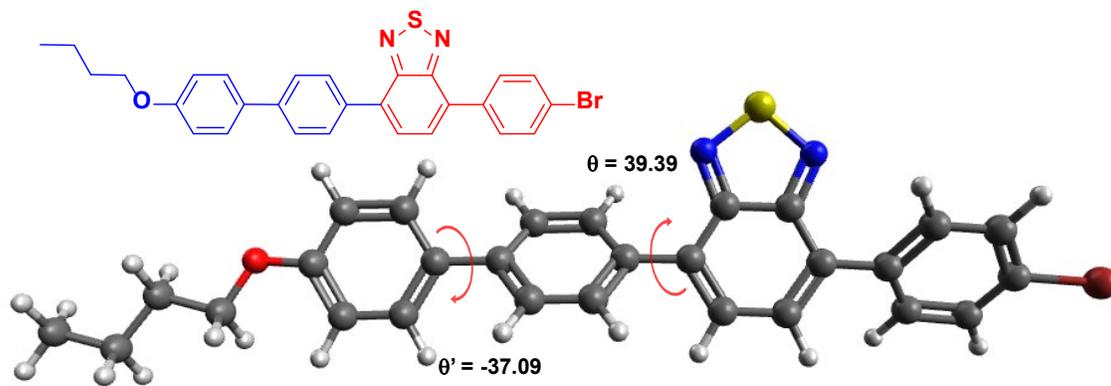


Figura 59 Geometría  $S_0$  optimizada para 3i

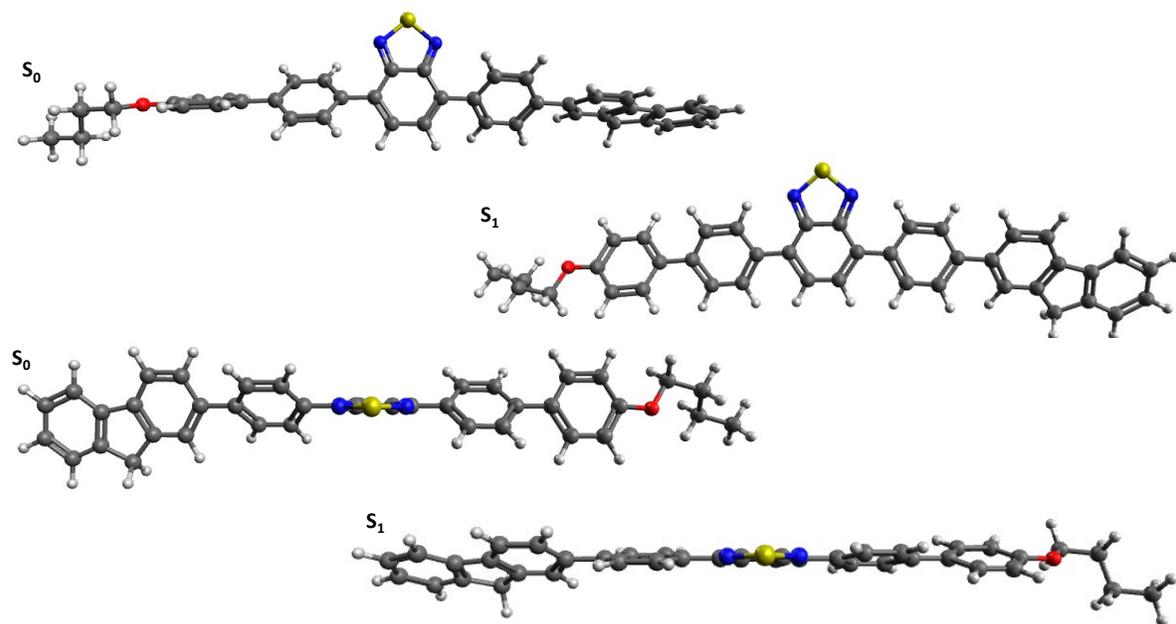


Figura 60 Geometrías optimizadas para 3j

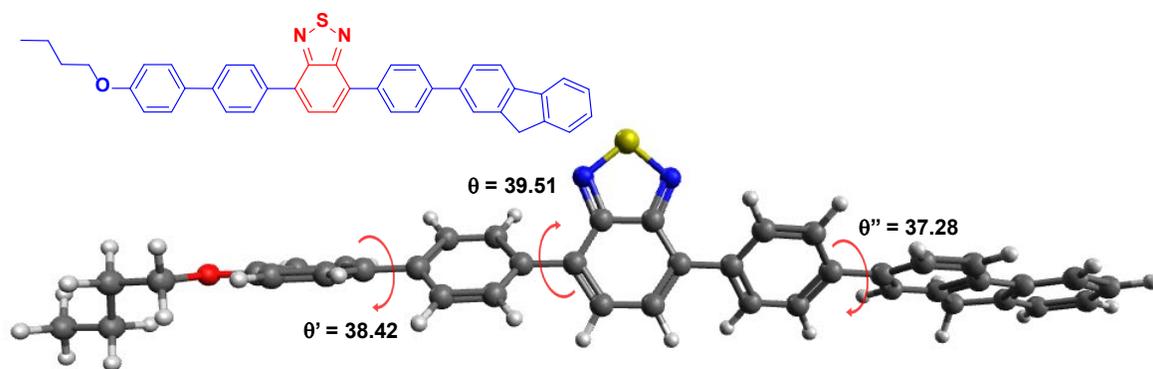


Figura 61 Geometría  $S_0$  optimizada para 3j

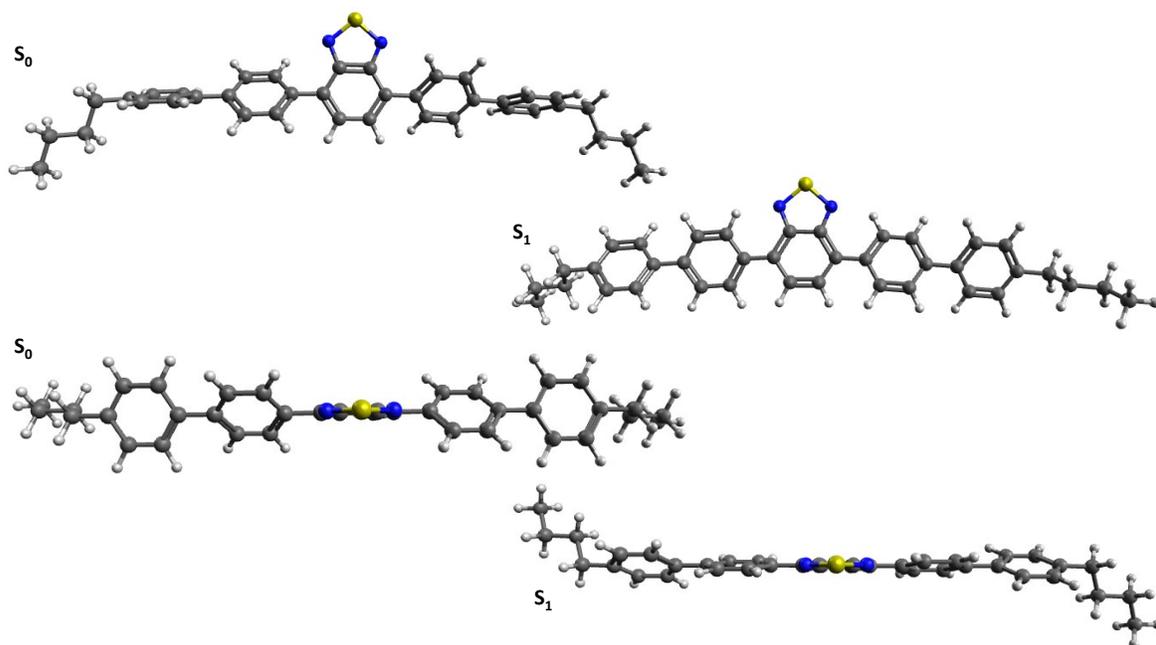


Figura 62 Geometrías optimizadas para 3f

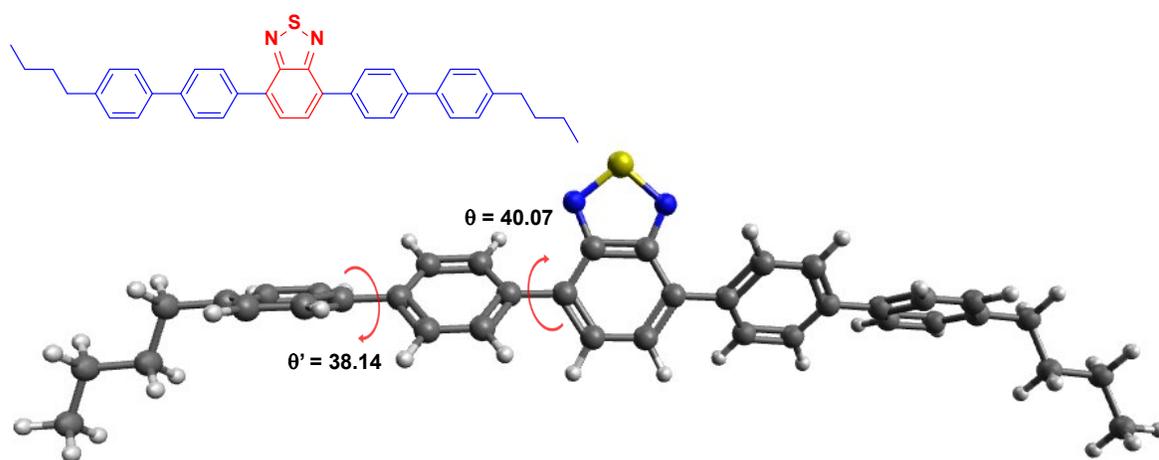


Figura 63 Geometría  $S_0$  optimizada para 3f