



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS DE BENZOTIADIAZOL  
(BTD) COMO BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN PARA EL DESARROLLO DE  
SÓLIDOS ORGÁNICOS ORDENADOS**

**T E S I S**

**PARA OPTAR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA**

**M. en C. ANA LILIA JIMÉNEZ URIAS**

**TUTORA: DRA. MARIA DEL PILAR CARREÓN CASTRO  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., AGOSTO, 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

---

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente	Dra. Alicia Negrón Mendoza	Instituto de ciencias Nucleares, UNAM
Vocal	Dr. José Manuel Saniger Blesa	ICAT, UNAM
Vocal	Dra. Margarita Rivera Hernández	Instituto de Física, UNAM
Vocal	Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva	ICAT, UNAM
Secretario	Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina	Instituto de Química, UNAM

## **SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

Laboratorio de Nanopelículas  
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

## **NOMBRE DEL TUTOR**

Dra. María del Pilar Carreón Castro  
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

## **SUSTENTANTE**

M. en C. Ana Lilia Jiménez Urias.

---

## AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Nacional Autónoma de México
- Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM
- A la Dra. María del Pilar Carreón Castro, por todo el gran apoyo y cariño que me brindó durante mi doctorado.
- Al CONACYT por la beca otorgada, Número de Becario 303614.
- A las integrantes de mi Comité Tutor, Dra. Margarita Rivera Hernández y Dra. Lioudmila Fomina, por el gran apoyo que me otorgaron durante todo mi doctorado.
- A los miembros del jurado por el tiempo invertido y su disposición para concluir este ciclo.
- Al Dr. Rafael Omar Arcos, por todo el apoyo me brindó para que el proyecto se realizara.
- A la laboratorista, Ing. Socorro Cruz por el apoyo otorgado durante mi estancia en el laboratorio.
- Al Sr. Martín Cruz Villafañe por el apoyo otorgado.
- Al grupo de Nanopelículas del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.
- Todas aquellas personas que me encontraron en este camino, por las que están y las que dejaron de estar.

---

*A mi madre  
y a todas las personas a las que llamo familia.*

---

El trabajo desarrollado en esta tesis se encuentra contenido en el siguiente artículo:

Ana Jiménez-Urias, Alejandra Zaavik Lugo-Aranda, Montserrat Miranda-Olvera, Norberto Farfán, Rosa Santillán, Rafael Arcos-Ramos, María del Pilar Carreón-Castro, “Synthesis and characterization of dumbbell-like BTD-based derivatives to engineer organic building blocks in solid-state”, *Journal of Molecular Structure*, **2018**, *1153*, 34-41.

---

<b>ÍNDICE</b>	<b>Página</b>
Abstract	1
Resumen	2
<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>6</b>
Estado del arte	7
<b>2.1. Conductividad eléctrica</b>	<b>9</b>
<b>2.1.1. Teoría de bandas</b>	<b>9</b>
<b>2.1.2. Clasificación de los materiales por su conductividad</b>	<b>11</b>
<b>2.1.3. Materiales semiconductores</b>	<b>12</b>
<b>2.1.3.1. Semiconductores inorgánicos</b>	<b>12</b>
<b>2.1.3.2. Semiconductores orgánicos</b>	<b>13</b>
<b>2.1.3.3. Materiales moleculares</b>	<b>15</b>
<b>2.1.3.4. Materiales moleculares amorfos.</b>	<b>15</b>
<b>2.1.3.5. Materiales moleculares cristalinos</b>	<b>16</b>
<b>2.1.3.6. Materiales moleculares como cristales líquidos.</b>	<b>16</b>
<b>2.1.4. Interacciones supramoleculares</b>	<b>17</b>
<b>2.1.4.1. Interacciones de apilamiento <math>\pi</math>-<math>\pi</math></b>	<b>18</b>
<b>2.1.4.2. Interacciones del tipo par libre<math>\cdots\pi</math></b>	<b>18</b>
<b>2.1.5. Materiales semiconductores como portadores de carga.</b>	<b>19</b>
<b>2.1.5.1. Semiconductores tipo-p</b>	<b>20</b>
<b>2.1.5.2. Semiconductores tipo-n</b>	<b>21</b>
<b>2.2. Compuestos heterocíclicos como semiconductores</b>	<b>22</b>
<b>2.2.1. Compuestos derivados de benzotiadiazol (BTD).</b>	<b>25</b>
<b>3. Justificación</b>	<b>30</b>
<b>4. Objetivos</b>	<b>33</b>
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>35</b>
<b>5.1. Síntesis y caracterización de los compuestos derivados de BTD</b>	<b>36</b>
<b>5.2. Estudios de absorción UV/Vis y excitaciones electrónicas por TDDFT.</b>	<b>38</b>

---

5.3. Análisis estructural de los derivados de BTB 4-5.	42
5.4. Análisis de las superficies de Hirshfeld de los derivados de BTB 4-5.	45
6. Conclusiones	48
7. Parte experimental	51
7.1. Materiales	52
7.2. Síntesis de prop-2-ino-1,1,1,-tritolbenceno (2).	52
7.3. Síntesis de 4,7-bis(4-bromofenil)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol (6).	53
7.4. Procedimiento general para las reacciones de acoplamiento de Sonogashira.	54
7.4.1. 4,7-bis(3,3,3-trifenilprop-1-il)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol (4).	54
7.4.2. 4,7-bis((trifenilsilil)etnil)benzo[c]-1,2,5-tiadiazol (5).	54
7.4.3. 4,7-bis(4-(3,3,3-trifenilprop-1-in-1-il)fenil)benzo[c]-1,2,5-tiadiazol (7).	55
7.4.4. 4,7-bis(4-(trifenilsilil)etnil)fenil)benzo[c]-1,2,5-tiadiazol (8).	55
7.5. Cálculos teóricos	55
7.6. Estudios de difracción de Rayos-X de monocristal	56
8. Referencias	58
9. Anexos	65
10. Publicación	72



---

<b>Índice de figuras</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 1</b> Conductividad eléctrica de algunos materiales	9
<b>Figura 2</b> Representación esquemática de la formación de un orbital molecular a partir de los orbitales atómicos de dos átomos.	10
<b>Figura 3</b> Representación gráfica de la teoría de bandas.	10
<b>Figura 4</b> Ejemplos de semiconductores orgánicos con altas movilidades de carga.	14
<b>Figura 5</b> Ejemplos de materiales cristalinos utilizados en dispositivos optoelectrónicos.	16
<b>Figura 6</b> Representación de las interacciones presentes en un arreglo supramolecular	18
<b>Figura 7</b> Tipos de apilamientos presentes en sistemas aromáticos a) cara-cara, b) cara-borde y c) desplazado cara-cara.	18
<b>Figura 8</b> Ejemplos de moléculas pequeñas tipo-p.	20
<b>Figura 9</b> Ejemplos de moléculas orgánicas pequeñas tipo-n.	21
<b>Figura 10</b> Compuestos heterocíclicos utilizados como bloques de construcción de materiales orgánicos.	22
<b>Figura 11</b> Arreglo cristalino de DBBTD con estructura laminar debida al apilamiento- $\pi$ que establecen las moléculas entre sí.	23
<b>Figura 12</b> Estructura básica del núcleo de BTD.	24
<b>Figura 13</b> Teñido selectivo de ADN con derivados de BTD neutros	26
<b>Figura 14</b> Derivados de BTD con arquitecturas D-A-D.	26
<b>Figura 15</b> La inclusión de átomos de flúor sobre el anillo de BTD modifica la absorción de los polímeros en comparación con los derivados no fluorados	28
<b>Figura 16</b> Estructuras moleculares de los compuestos derivados de BTD <b>4</b> , <b>5</b> , <b>7</b> y <b>8</b> .	36
<b>Figura 17</b> Perfiles de absorción de los derivados de BTD en $\text{CHCl}_3$ y tolueno: a) <b>4</b> , b) <b>5</b> , c) <b>7</b> , y d) <b>8</b> .	39

---

---

<b>Figura 18</b>	Excitaciones principales (TDDFT) de los derivados de BTB <b>4-5</b> y <b>7-8</b> .	41
<b>Figura 19</b>	a) Estructura cristalina del compuesto <b>4</b> con su correspondiente celda unitaria, b) interacciones- $\pi$ entre moléculas adyacentes de BTB y c) arreglo supramolecular encontrado para el compuesto <b>4</b>	43
<b>Figura 20</b>	a) Estructura cristalina del derivado de BTB <b>5</b> con su correspondiente celda unitaria; interacciones tipo- $\pi$ presentes en el arreglo cristalino y c) arreglo supramolecular encontrado para el compuesto <b>5</b>	44
<b>Figura 21</b>	Superficies de Hirshfeld y gráficos-2D de huellas para los derivados de BTB: a) <b>4</b> , y b) <b>5</b> .	46

## ÍNDICE DE TABLAS Y ESQUEMAS

		<b>Página</b>
<b>Esquema 1</b>	Esquema de reacción para la obtención de los compuestos derivados de benzotiadiazol (compuestos <b>4</b> , <b>5</b> , <b>7</b> y <b>8</b> ).	35
<b>Tabla 1</b>	Datos de absorción UV-Vis de los derivados de BTB <b>4-5</b> y <b>7-8</b>	38
<b>Tabla 2</b>	Datos cristalográficos de los derivados de BTB <b>4</b> y <b>5</b> .	56

---

## Glosario

---

<b>BTD</b>	Benzotiadiazol
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deutrado
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo
<b>COF</b>	Red mesoporosa orgánica
<b>DBBTD</b>	4,7-dibromobenzotiadiazol
<b>DFT</b>	Teoría funcional de la densidad
<b>EA</b>	Afinidad electrónica
<b>EITF</b>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
<b>EMAR</b>	Espectrometría de masas de alta resolución
<b>FETs</b>	Transistor de efecto campo
<b>FTIR</b>	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
<b>FTIR-ATR</b>	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier utilizando reflectancia total atenuada
<b>HOMO</b>	High Occupied Molecular Orbital
<b>HRMS</b>	Espectrometría de masas de alta resolución
<b>ICT</b>	Transferencia intramolecular de carga
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>LED</b>	Diodo emisor de luz
<b>LUMO</b>	Low Unoccupied Molecular Orbital
<b>MOF</b>	Red metal-orgánica
<b>OFETs</b>	Transistores orgánicos de efecto campo
<b>OLED</b>	Diodo orgánico de emisión de luz
<b>OPVs:</b>	Organic PhotoVoltaics
<b>PI</b>	Potencial de Ionización
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Resonancia Magnética Nuclear de protón
<b>TDDFT</b>	Teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión

---

<b>Tg</b>	Temperaturas de transición
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TPA</b>	Absorción de dos fotones
<b>UV/Vis</b>	Ultravioleta/Visible

---

## ABSTRACT

A new family of BTD-derivatives was synthesized and characterized by using solution NMR, FTIR and HRMS. In this work, BTD-central cores were supported on trityl type fragments in order to evaluate the influence of these bulky groups prone to aggregation through interdigitation phenomena in the consolidation of ordered solids. Structural variation between BTD-derivatives was selected by introducing aromatic phenyl rings at positions C-4 and C-7 of the BTD central core in order to increase the stackable surface of the featured compounds. Two new crystal structures were obtained and solved in the monoclinic  $C 2/c$  and  $P 2_1/c$  space groups. Both crystalline arrays are dominated by  $C-H \cdots \pi$  and  $\pi$ -stacking interactions, desirable features for the bottom-up construction of highly polarizable organic molecular crystals. This family of BTD-derivatives with dumbbell-like architectures could be useful as scaffolds for self-assembled crystalline materials such as organic semiconductors.

---

## RESUMEN

Una nueva familia de derivados de BTD se sintetizó y caracterizó mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en disolución, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (EITF) y espectrometría de masas de alta resolución (EMAR). En este trabajo, los núcleos centrales de BTD fueron soportados en fragmentos tipo tritilo con el objetivo de evaluar la influencia de estos grupos voluminosos propensos a agregarse en sólidos ordenados a través del fenómeno de interdigitación. La variación estructural entre los derivados de BTD se realizó mediante la introducción de anillos aromáticos de fenilo en las posiciones C-4 y C-7 del nucleó central de BTD con el fin de aumentar la superficie apilable de los compuestos aquí presentados. Se obtuvieron dos nuevas estructuras cristalinas que se resolvieron en los grupos espaciales monoclinicos  $C 2/c$  y  $P 2_1/c$ . Ambos arreglos cristalinos estuvieron dominados por interacciones  $C-H \cdots \pi$  y apilamiento- $\pi$ , características deseables para la construcción ascendente (*bottom-up*) de cristales moleculares orgánicos altamente polarizables. Esta familia de derivados de BTD con arquitecturas en forma de mancuerna podría ser útil como andamios para la construcción de materiales cristalinos auto-ensamblados, como son los semiconductores orgánicos.

---

# *Introducción*

---

Los derivados de benzotiadiazol (BTD) han recibido una gran atención durante la última década debido a sus sorprendentes propiedades biológicas (antiviral, antibacterial, promotoras del crecimiento vegetal)<sup>1-5</sup> y electrónicas (aceptor de electrones fuerte<sup>6-7</sup> y carácter luminiscente).<sup>8-9</sup> Diversos compuestos que contienen al fragmento de BTD se han utilizado en combinación con diferentes sistemas  $\pi$ -conjugados; particularmente, los derivados de BTD disustituídos en posiciones C-4 y C-7 con sistemas- $\pi$  han resultado candidatos promisorios para diversas aplicaciones debido a su accesibilidad sintética a través de metodologías de acoplamiento mediadas por metales.<sup>10-11</sup> En este sentido, las propiedades fotofísicas características de los derivados de BTD han permitido aplicarlos como sondas fluorescentes para imagen celular en forma de puntos poliméricos orgánicos,<sup>12-14</sup> pigmentos con absorción de dos fotones (TPA),<sup>15</sup> derivados quimioluminiscentes electrogenerados,<sup>16</sup> materiales orgánicos optoelectrónicos,<sup>17</sup> redes mesoporosas orgánicas (COFs),<sup>18</sup> redes metal-orgánicas (MOFs),<sup>19</sup> y así como conductores de electrones en forma de azaacenos fusionados con pirenos.<sup>20-22</sup>

En este contexto, diversos cromóforos orgánicos que han sido soportados sobre moléculas  $\pi$ -conjugadas han servido en varias aplicaciones de electrónica orgánica.<sup>23-28</sup> Sin embargo, sólo algunos bloques de construcción orgánicos han sido explorados en esta área; entre otros, podemos encontrar: quinoxalinas, bencimidazoles, benzotiadiazoles (BTD), y ciertos tipos de polímeros.<sup>29-32</sup> De manera general, estos bloques de construcción presentan algunas características interesantes, como son: altos potenciales de reducción y afinidad electrónica, además de que sus niveles energéticos HOMO/LUMO (los cuales dependen de la afinidad electrónica y potencial de ionización) se pueden modular a través de funcionalización química. De igual manera presentan una amplia reproducibilidad y versatilidad sintética, solubilidad elevada lo cual permite que pueden ser incorporados fácilmente en películas delgadas, y dependiendo el tipo de funcionalización se pueden auto-ensamblar en sólidos ordenados.

Generalmente, los materiales orgánicos exhiben interacciones débiles de van der Waals las cuales dan lugar a valores altos en las brechas energéticas entre las bandas valencia-



conducción, interacciones fuertes entre los portadores de carga y la red debido a las constantes dieléctricas bajas, una alta susceptibilidad a la formación de defectos, y a una fuerte dependencia de los procesos que tienen lugar en la interfaz con dieléctricos. Para manipular el auto-ensamble de moléculas orgánicas, y de esta manera modular las propiedades fotofísicas de los materiales moleculares en diferentes fases de materia condensada, es necesario comprender como la estructura molecular puede establecer interacciones intra- e intermoleculares que controlen su organización en estado sólido (monocristales, sólidos policristalinos y amorfos, o películas delgadas).

En años recientes, las moléculas con forma de mancuerna han sido utilizadas en el diseño, síntesis y caracterización dinámica de cristales anfidinámicos, los cuales están constituidos por componentes moleculares idóneos para crear una red rígida ordenada en combinación con elementos estructurales que sean capaces de experimentar un movimiento rotacional interno.<sup>33-34</sup> Sin embargo, una característica común en estos sistemas es la aparición del fenómeno de interdigitación entre sus componentes a través de interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  y de apilamiento- $\pi$ ,<sup>35</sup> una propiedad estructural interesante que puede aplicarse en el desarrollo de semiconductores orgánicos sólidos.

Por lo anterior, en el presente trabajo exploramos el auto-ensamble de derivados de BTB con arquitecturas moleculares en forma de mancuerna, utilizando la interdigitación como estrategia para la construcción ascendente (*bottom-up*) de sólidos ordenados. Los derivados de BTB se sintetizaron en buenos rendimientos a partir de reacciones de acoplamiento de Sonogashira entre los fragmentos tipo tritilo y los núcleos de BTB. La obtención de los mismos se confirmó mediante RMN en disolución de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier utilizando reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia UV/Vis, espectrometría de masas de alta resolución (HRMS), y difracción de rayos X de monocristal. En adición, las excitaciones electrónicas de los derivados de BTB estudiados se describieron con la ayuda de cálculos TDDFT.

---

# *Antecedentes*

---

**Estado del arte.**

Durante los últimos cincuenta años, los semiconductores basados en silicio y arseniuro de galio, así como los aislantes de dióxido de silicio y los metales como el aluminio y cobre han sido la columna vertebral de la industria electrónica. Es por ello, que ha habido un esfuerzo considerable en la investigación en electrónica orgánica para mejorar las propiedades semiconductoras, conductoras y de emisión de luz de compuestos orgánicos (polímero, oligómeros) e híbridos (orgánicos-inorgánicos) a través de técnicas novedosas tanto en la síntesis como el auto-ensamblaje. Las mejoras en rendimientos, así como en la capacidad de procesar estos materiales a bajas temperaturas en grandes áreas de plástico o papel han creado tecnologías únicas hoy en día.

La electrónica orgánica es un campo que deriva de la ciencia de materiales enfocado al diseño, síntesis, caracterización y aplicación de moléculas pequeñas (o polímeros) con propiedades electrónicas modulables (como la conductividad) en la construcción de dispositivos <sup>36-38</sup>. En este sentido, aunque existen pautas generales, la mayoría de las reglas de diseño que definen la estructura química de los semiconductores orgánicos varían de manera considerable con los métodos de disposición y el tipo de fabricación. Es por ello que se requiere de materiales procesables en disolución (los cuales contengan sustituyentes que permitan su solubilidad), así como de procesos de transporte de cargas eficientes (o alta movilidad de los portadores de carga), además de que estos tengan brechas energéticas bajas, conformaciones moleculares planas, apilamientos  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares muy estrechos, y alta cristalinidad en forma de películas delgadas <sup>39</sup>.

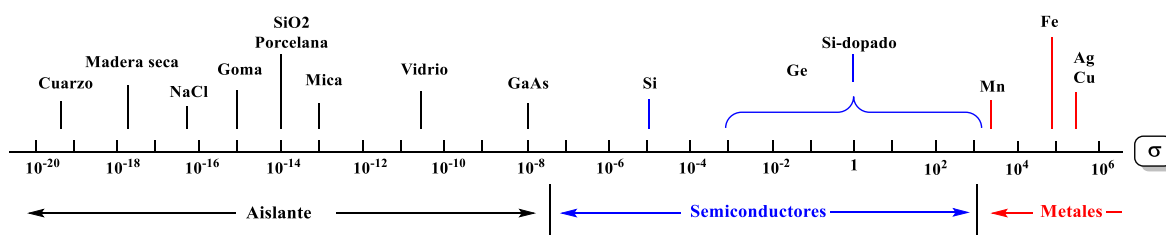
En la actualidad, existen diversos ejemplos de la presencia cada vez mayor de productos electrónicos orgánicos en nuestra vida cotidiana, desde pantallas para teléfonos inteligentes, fuentes de luz de color, celdas solares portátiles y hasta pantallas de televisión, por mencionar algunos. Aunque las moléculas y polímeros orgánicos semiconductores aún no logran competir con sus equivalentes inorgánicos en términos de rendimiento de transporte de carga y desarrollo industrial, estos presentan ventajas clave, como son: costos de producción bajos, métodos de síntesis versátiles, flexibilidad mecánica, facilidad de procesamiento a bajas

temperaturas, pesos reducidos, compatibilidad con una amplia gama de sustratos y modulación de sus propiedades electrónicas por funcionalización química.

El mayor reto al que se enfrentan las moléculas y polímeros orgánicos en este campo es la creación de estructuras electrónicas con altos rendimientos y homogéneas a nivel industrial (independientemente del tipo de material o aplicación). Si bien la industria de la electrónica ya ha logrado un enorme éxito con algunas estructuras electrónicas orgánicas, como las que se utilizan para construir teléfonos inteligentes basados en OLEDs, la mayoría de las estructuras electrónicas orgánicas se sintetizan en escala muy pequeñas, siendo la reproducibilidad en su construcción el mayor problema. Actualmente, el enfoque principal en investigación y desarrollo en electrónica orgánica se basa en tres tipos de aplicaciones existentes: pantallas e iluminación, transistores y celdas solares; aunque también existe la posibilidad de explorar nuevos ámbitos de uso electrónico. De hecho, la intención no es que la electrónica orgánica reemplace a los componentes electrónicos inorgánicos; ya que tanto moléculas y materiales orgánicos se usan a menudo en combinación con materiales de silicio. La visión a futuro en este campo es encontrar nuevos materiales que permitan que los productos electrónicos sean funcionales, accesibles, pero, sobre todo, sostenibles. Particularmente, se busca que los dispositivos electrónicos orgánicos sean más eficientes en cuestiones de uso de energía, que muestren una funcionalidad mayor a la que presentan los productos electrónicos basados en silicio, además de que en su fabricación se utilicen procesos más eficientes, en cuanto a recursos y energía que los métodos actuales <sup>40-45</sup>.

## 2.1. Conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica es la capacidad que presentan ciertos materiales para conducir la corriente eléctrica. Siendo esta propiedad, una forma en la cual se pueden clasificar los materiales como conductores, semiconductores o aislantes;<sup>46</sup> a temperatura ambiente esta propiedad abarca un amplio intervalo de magnitudes, lo cual se encuentra ilustrado en la figura 1.



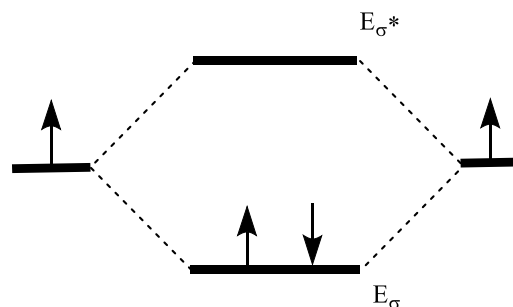
**Figura 1.** Conductividad eléctrica de algunos materiales.

### 2.1.1. Teoría de bandas.

Para explicar el comportamiento en estado sólido de materiales con base en su conductividad eléctrica, se desarrolló la teoría de bandas en 1930.<sup>47</sup> De manera experimental, el espectro de conductividades sugiere la existencia de un intervalo de energías que se requieren para que ocurra el fenómeno de conducción eléctrica. Los materiales semiconductores y aislantes suelen mostrar una conductividad activada térmicamente; mientras que los metales conductores disminuyen sus valores de conductividad conforme aumenta la temperatura.

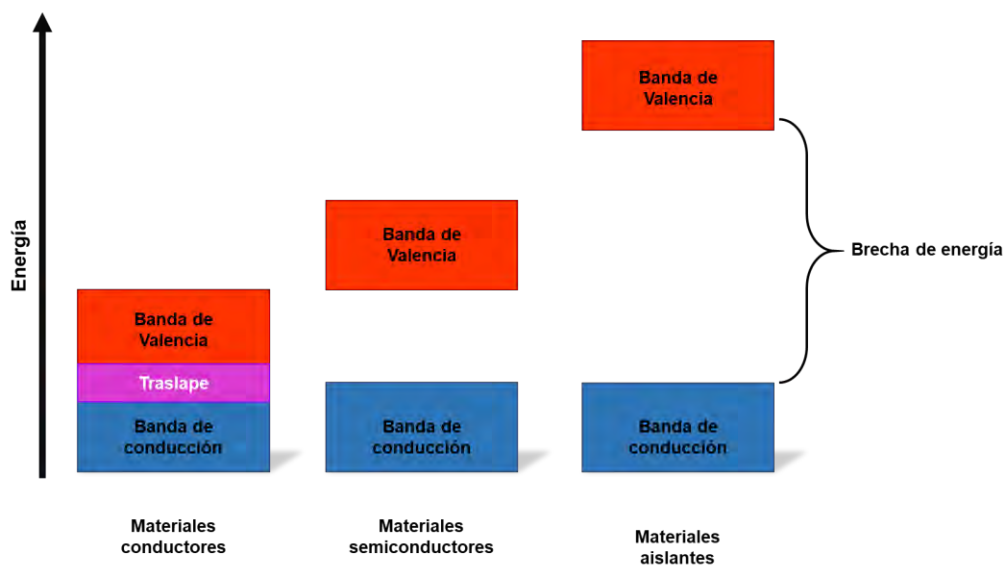
De manera general, los materiales se encuentran constituidos por átomos los cuales contienen electrones de valencia; al enlazarse entre sí, la interacción de dos orbitales atómicos conduce a la formación de orbitales moleculares de enlace y anti-enlace (figura 2). Debido a que el número de átomos existentes en un material es muy elevado, el número de orbitales moleculares que se forman es igual de grande. Estos nuevos orbitales moleculares presentan energías bien definidas y similares entre sí, considerando el gran número de orbitales

formados, estos se convierten en bandas de energía (desapareciendo así los estados de energía discretos).



**Figura 2.** Representación esquemática de la formación de un orbital molecular a partir de los orbitales atómicos de dos átomos.

Estas bandas de energía permitidas se conocen como *banda de valencia* y *banda de conducción*, y a la diferencia de energía entre ellas se le denomina brecha de energía prohibida (*band-gap*), lo cual se encuentra representado en la figura 3. Esta teoría descrita de forma cualitativa se ha convertido en una herramienta importante para la física y química de los materiales, ya que permite explicar la conductividad de los mismos. Con lo anterior, es posible la relación de la conductividad con la energía necesaria para promocionar electrones desde la banda de valencia, a su correspondiente banda de conducción (estado excitado de mayor deslocalización electrónica).<sup>48</sup>



**Figura 3.** Representación gráfica de la teoría de bandas.

En el cero absoluto, la banda de valencia se encuentra llena de electrones y la banda de conducción se encuentra completamente vacía. En estas condiciones existe el 100 % de probabilidad de que los electrones se encuentren en la banda de valencia y 0 % de probabilidad de encontrar electrones en la banda de conducción. Por lo que, un nivel de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción tiene un 50 % de probabilidad de ser llenado (*nivel de energía de Fermi*). Un material semiconductor tiene el nivel de Fermi situado a la mitad de las bandas de valencia y conducción; este valor se encuentra dentro de la brecha de energía (*band gap*), de modo que los electrones individuales pueden no tener un valor igual a la energía de Fermi. Aunque esta energía no existe de manera física, permite explicar la forma en la que operan los dispositivos basados en semiconductores.<sup>49</sup>

### **2.1.2. Clasificación de los materiales por su conductividad.**

De manera general, y dependiendo la capacidad que presenta un material en estado sólido para conducir electricidad a través de su estructura bajo ciertas condiciones, estos se pueden clasificar en conductores, semiconductores y aislantes (figura 3).

#### **a) Materiales conductores**

Por lo general estos materiales están constituidos por metales, presentan la banda de valencia parcialmente llena y la banda de conducción se encuentra traslapada con la banda de valencia, proporcionando una mayor movilidad de los electrones entre ambas bandas.

#### **b) Materiales aislantes**

Los materiales aislantes tienen la banda de valencia llena y la banda de conducción completamente vacía. La separación de las bandas está dada por una diferencia energética mucho mayor que no permite la promoción de electrones entre bandas, lo cual hace que estos materiales sean incapaces de conducir la electricidad.

### **c) Materiales semiconductores**

Esta clasificación se encuentra situada en el punto intermedio entre los materiales conductores y los aislantes. Estos materiales presentan la banda de valencia completamente llena y la banda de conducción vacía. A diferencia de los materiales conductores las bandas no se encuentran traslapadas, sino, presentan una separación menor a la que tienen los materiales aislantes. Sin embargo, al aplicar un mínimo de energía se promueve la movilidad de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

#### **2.1.3. Materiales semiconductores.**

Los materiales semiconductores presentan movilidades de carga no tan efectivas como en los materiales conductores (oro, plata, cobre). Sin embargo, las movilidades de carga que presentan los convierte en materiales de elección para el desarrollo de aplicaciones electrónicas; existen dos categorías básicas en materiales semiconductores: eléctricos y compuestos. El silicio (Si) y el germanio (Ge) son los ejemplos más comunes de semiconductores eléctricos. El arseniuro de galio (GaAs) y el fosfuro de indio (InP) son ejemplos de semiconductores compuestos (los cuales contienen materiales añadidos o dopantes). El dopaje de semiconductores (adición de una cantidad muy pequeña de una sustancia extraña a un cristal semiconductor puro), proporciona un semiconductor con un exceso de electrones conductores o un exceso de huecos conductores.

##### **2.1.3.1. Semiconductores inorgánicos**

Hasta la fecha, se han utilizado diferentes materiales inorgánicos como semiconductores, tal es el caso del silicio (Si); el cual se encuentra unido de manera covalente, o bien, a través de enlaces iónicos formando sólidos cristalinos tridimensionales. Por lo tanto, el traslape de sus orbitales genera interacciones que tienen como consecuencia un mejor transporte de cargas de la banda de valencia hacia la banda de conducción (dicho transporte se puede ver afectado por la presencia de defectos sobre la red cristalina).



El seleniuro de cadmio (CdSe) se considera como el material prototipo para el desarrollo de puntos cuánticos (QD), la emisión que presenta comprende la región visible del espectro electromagnético, haciendo que el material sea atractivo en un amplio rango de aplicaciones optoelectrónicas. Los nanomateriales de mercurio son de gran interés debido a su estructura electrónica inusual,<sup>50</sup> así como por la emisión asociada en la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético. El sulfuro de mercurio (HgS) es un material semiconductor que presenta dos polimorfos:  $\alpha$ -HgS (más estable) y  $\beta$ -HgS (metaestable). Las estimaciones de los valores de la brecha de energía varían entre -0.1 eV y 0.05 eV, haciendo que el material sea considerado como un “semimetal” o un semiconductor con un band-gap estrecho.<sup>51</sup>

Los materiales semiconductores de plomo (Pb) en bulto, son considerados de *band-gap* estrecho. El seleniuro de plomo (PbSe) exhibe valores de brecha de energía de 0.26 eV, mientras que el PbTe es de 0.25 eV, y el sulfuro de plomo (PbS) es de 0.37 eV; estos materiales de Pb tienen propiedades ópticas en la región del infrarrojo, por lo que han sido utilizados como: bases foto-detectoras,<sup>52</sup> celdas solares,<sup>53</sup> LEDs,<sup>54</sup> láseres,<sup>55</sup> y transistores de efecto campo (FETs).<sup>56</sup>

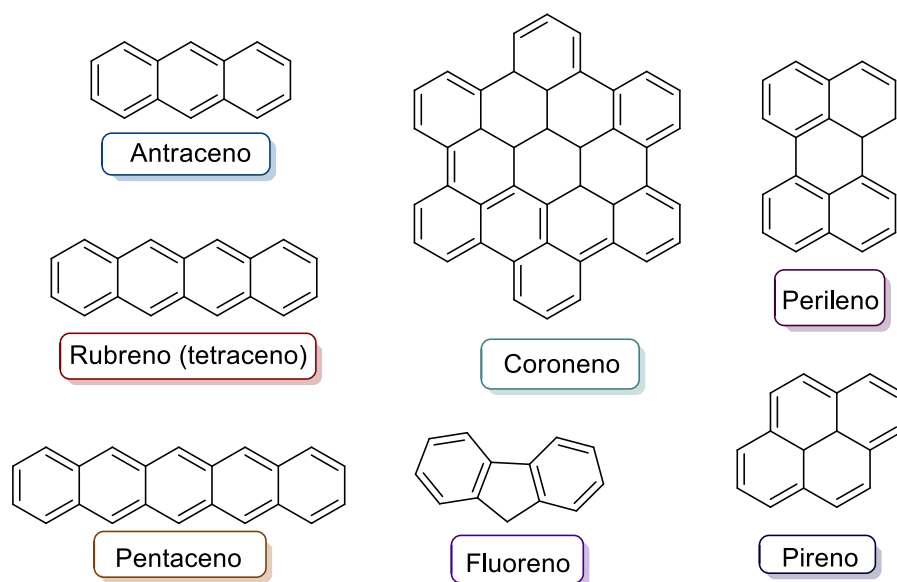
### **2.1.3.2. Semiconductores orgánicos**

Los semiconductores orgánicos representan polímeros y materiales de bajo peso molecular (con respecto a los polímeros) que tienen la característica de contener sistemas  $\pi$ -conjugados. Comparado con los enlaces  $\sigma$  formados en el esqueleto principal de las moléculas, los enlaces  $\pi$  son significativamente más débiles. Por esta razón las excitaciones electrónicas más bajas son las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  con valores de *band-gap* entre 1.5 y 3 eV, conduciendo así, a la absorción o emisión de la luz en la región visible.

Una diferencia importante entre estas dos clases de semiconductores orgánicos radica en la forma en que se procesan en forma de películas delgadas. Mientras que las moléculas pequeñas se depositan generalmente por evaporación física (sublimación), los materiales

poliméricos se pueden procesar en disolución (deposición por *spin-coating*); en adición, algunos materiales moleculares pueden ser obtenidos en forma de monocristales.<sup>57</sup> El crecimiento controlado de películas delgadas altamente ordenadas es uno de los grandes retos para la investigación y la aplicación de estos materiales.<sup>58</sup>

El estudio de los semiconductores no es reciente ya que los primeros estudios de cristales de antraceno (como prototipo de semiconductor orgánico) datan desde principios del siglo XX.<sup>59</sup> Las estructuras moleculares de semiconductores generalmente se basan en compuestos poliaromáticos, entre los que podemos destacar: antraceno, rubreno, pentaceno, fluoreno, pireno, perileno y coroneno (figura 5). Estos sólidos orgánicos presentan ciertas ventajas en comparación con los materiales semiconductores inorgánicos, como son: bajos costos, alta procesabilidad, flexibilidad mecánica y versatilidad en la síntesis química.<sup>60</sup>



**Figura 4.** Ejemplos de semiconductores orgánicos con altas movilidades de carga.

### **2.1.3.3. Materiales moleculares.**

Un material molecular se puede diferenciar dependiendo del orden molecular que presente (monocristales, cristales líquidos o sólidos amorfos); ya que el rendimiento de un dispositivo se encuentra directamente relacionado con el orden molecular de un material. En este sentido, podemos encontrar materiales transportadores de electrones y materiales transportadores de huecos. De manera general, los materiales moleculares orgánicos cristalinos muestran mayores movilidades de carga que los materiales amorfos, particularmente en la construcción de OFETs.<sup>61</sup>

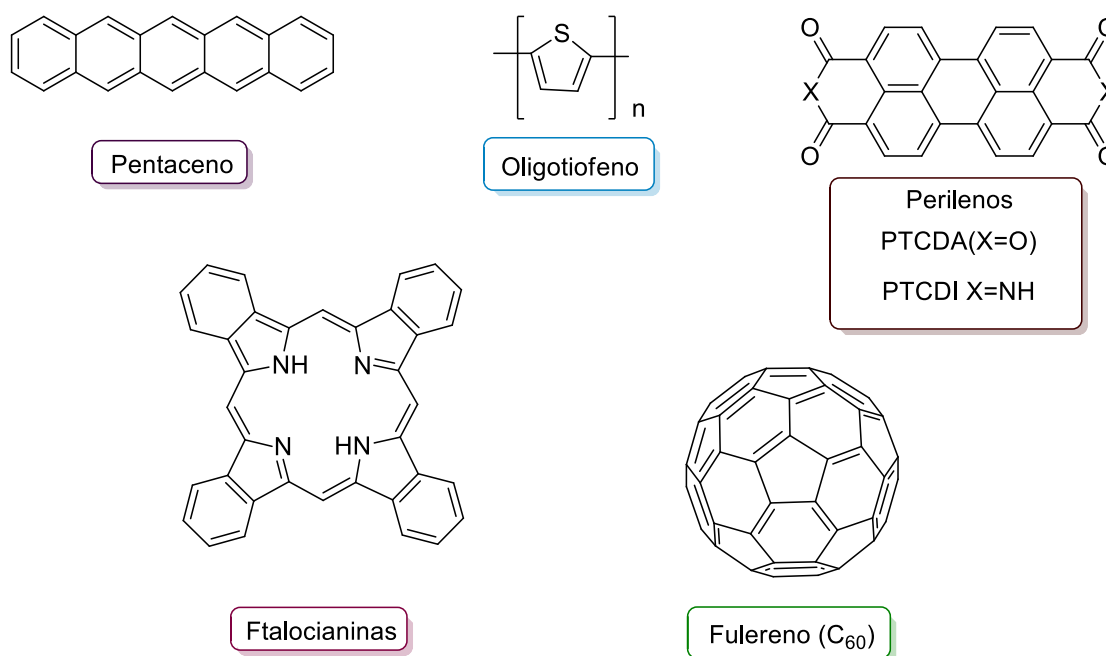
### **2.1.3.4. Materiales moleculares amorfos.**

Las moléculas orgánicas de bajo peso molecular tienden a producir monocristales fácilmente, por lo tanto, suelen existir como cristales por debajo de su temperatura de fusión. Sin embargo, existe una alta probabilidad de obtenerse en forma de vidrios amorfos estables; ya que estos materiales se obtienen al fundirse y enfriarse rápidamente ya sea con aire, o bien, con nitrógeno líquido. Los materiales moleculares amorfos pueden presentar diferentes estados de organización, como son: líquidos isotrópicos, líquidos super-enfriados y vidrios amorfos.

Los vidrios moleculares amorfos se encuentran en el estado de no equilibrio termodinámico, por lo tanto, tienden a experimentar la relajación estructural, exhibiendo temperaturas de transición ( $T_g$ ) bien definidas (tienden a cristalizar a temperaturas mayores a las temperaturas de su  $T_g$  en forma de polimorfos;<sup>62</sup> algunos materiales forman vidrios amorfos muy estables que no experimentan cristalización incluso sobre la temperatura de  $T_g$ ). Estos materiales se caracterizan por la presencia de sitios libres entre las moléculas y desorden entre moléculas. Al igual que los polímeros, los cristales moleculares amorfos forman rápidamente películas delgadas amorfas por sí mismas. La estabilidad de los materiales amorfos difiere dependiendo de las estructuras moleculares de los materiales.

### 2.1.3.5. Materiales moleculares cristalinos.

La mayoría de los oligómeros orgánicos conjugados no sustituidos cristalizan en forma de espiga, este tipo de empaquetamiento minimiza la repulsión existente entre los orbitales  $\pi$  para adoptar un arreglo *borde-a-cara* bidimensional.<sup>63</sup> Sin embargo, la adición de cadenas en los laterales del centro de conjugación puede afectar de manera drástica el empaquetamiento, haciendo que sea mayor o menor la densidad del empaquetamiento según sea el caso. Clases representativas de cristales orgánicos que se utilizan en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos son: ftalocianinas, oligotiofenos, oligoarilenos, fulerenos, pigmentos de perilenos, entre otros (figura 6).<sup>64-67</sup>



**Figura 5.** Ejemplos de materiales cristalinos utilizados en dispositivos optoelectrónicos.

### 2.1.3.6. Materiales moleculares como cristales líquidos.

Los cristales líquidos son materiales prometedores en términos de autoorganización natural y fluidez. Diversos cristales líquidos de bajo peso molecular que contienen grupos transportadores de huecos (benzotiazol) o de electrones (oxadiazol), han sido estudiados

como transportadores de cargas en materiales de emisión electroluminiscente,<sup>68</sup> ya que estos muestran alta movilidad de cargas en estructuras alineadas y apiladas (en fase esmécticas).<sup>69</sup>

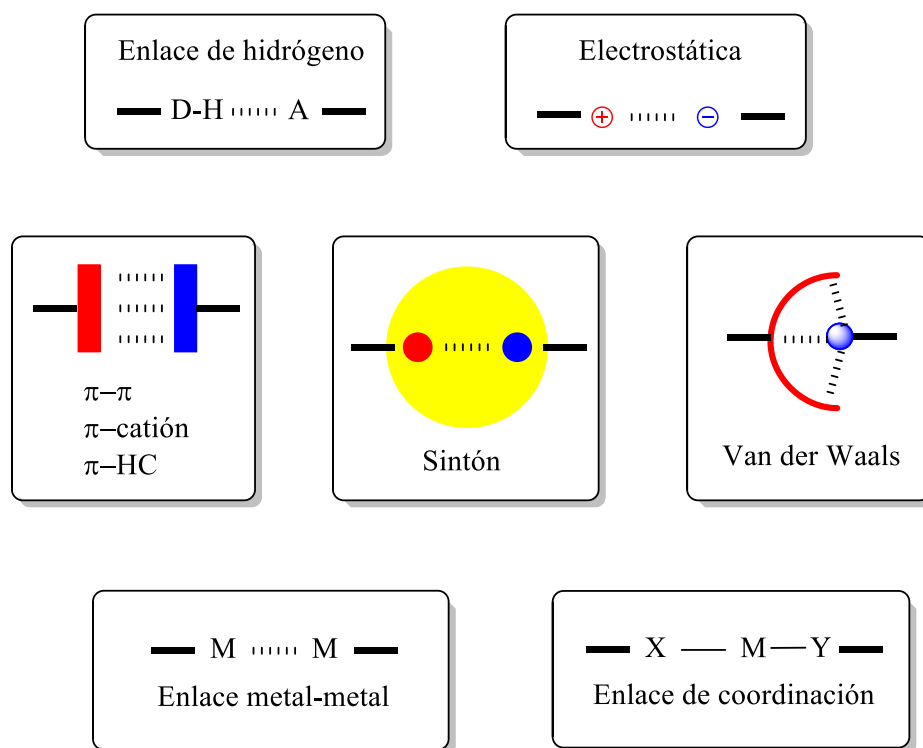
En años recientes, los OLEDs basados en polímeros conjugados han mostrado emisión polarizada, lo que los vuelve candidatos potenciales para el desarrollo de pantallas convencionales de cristal líquido.<sup>70</sup> La introducción de capas emisoras alineadas a nivel molecular es una aproximación del control de las propiedades de la emisión en las películas delgadas. Los cristales líquidos han sido ampliamente utilizados como medios activos en dispositivos de visualización y moduladores de luz espacial; además tienen la capacidad de auto-organizarse de modo que se pueden cambiar sus propiedades en estado sólido. Debido a esta propiedad, se espera que los materiales de cristal líquido se utilicen no solo en dispositivos de visualización sino también para varias aplicaciones fotónicas.<sup>71</sup>

#### **2.1.4. Interacciones supramoleculares**

La ingeniería de cristales, especialmente en el área relacionada con la comprensión de la naturaleza de las interacciones intermoleculares, ha estado profundamente influenciada por los conceptos de la química supramolecular.

En general la química supramolecular se enfoca en el uso de las interacciones de enlace no covalente. El término no covalente encierra una gran cantidad de interacciones en un intervalo de fuerza.

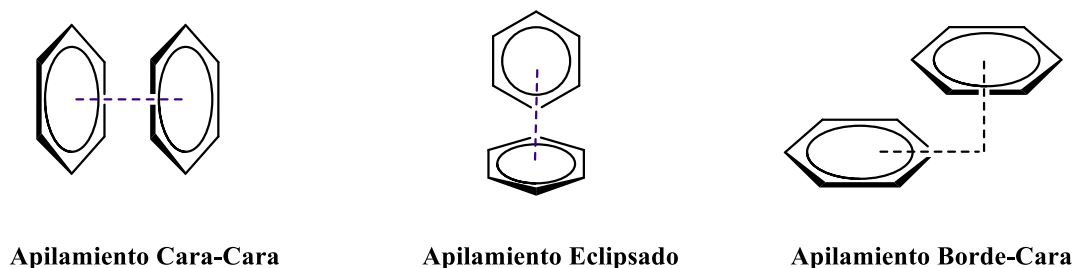
Las especies supramoleculares se caracterizan, por la naturaleza de las fuerzas que mantiene unidos a los componentes<sup>72</sup> Se pueden distinguir diferentes tipos de interacciones, con diversos grados de fuerza y direccionalidad, como son las interacciones ion-ion, dipolo-dipolo,  $\pi$ -catión, apilamiento  $\pi$ -  $\pi$ , CH-  $\pi$ , enlaces de hidrógeno, enlaces de coordinación e interacciones de Van der Waals. En la figura 6 se muestra una representación de las interacciones mencionadas junto con el sintón. El término sintón en ingeniería de cristales es empleado para nombrar un arreglo espacial de moléculas que involucran interacciones intermoleculares específicas.



**Figura 6.** Representación de las interacciones presentes en química supramolecular

#### 2.1.4.1. Apilamiento $\pi$ - $\pi$

El apilamiento  $\pi$ - $\pi$  es una interacción electrostática débil que ocurre entre anillos aromáticos. Se consideran tres tipos de orientaciones o conformaciones que generan un apilamiento favorable entre anillos aromáticos: apilamiento desplazado cara-cara, apilamiento eclipsado cara-cara y apilamiento borde-cara. (Figura 7)



**Figura 7.** Tipos de apilamientos presentes en sistemas aromáticos a) cara-cara, b) cara-borde y c) desplazado cara-cara.

Los sistemas heterocíclicos son más propensos a presentar este tipo de interacciones no covalentes, debido a que se observa un incremento en la deslocalización de electrones en el sistema y se desfavorecen las conformaciones desplazadas.

En un sistema  $\pi$ - $\pi$  la densidad de carga negativa de la nube de electrones  $\pi$  pueden provocar repulsión entre anillos en el acomodo cara-cara; sin embargo, cuando las unidades aromáticas desplazadas de tal forma que las cargas positivas de éstas queden en posición correcta, se puede ejercer una fuerza atractiva con el sistema  $\pi$ .

#### **2.1.4.2. Interacciones del tipo par libre $\cdots\pi$**

Este tipo de interacción es electrostática, en ellas las especies donadoras de densidad electrónica son sustituyentes que presentan pares libres de electrones y las especiesceptoras son sistemas aromáticos de benceno o heterocíclicos. Si el sistema aromático presenta una alta deficiencia de densidad electrónica debido a que es retirada por grupos electroattractores como: ciano, nitro, acetato y halógenos, la facilidad con que se da la interacción con un donador de pares electrónicos es alta ya que el sistema necesita compensar la carga parcial positiva generada en el centroide del anillo.<sup>73</sup>

#### **2.1.5. Materiales semiconductores como portadores de carga.**

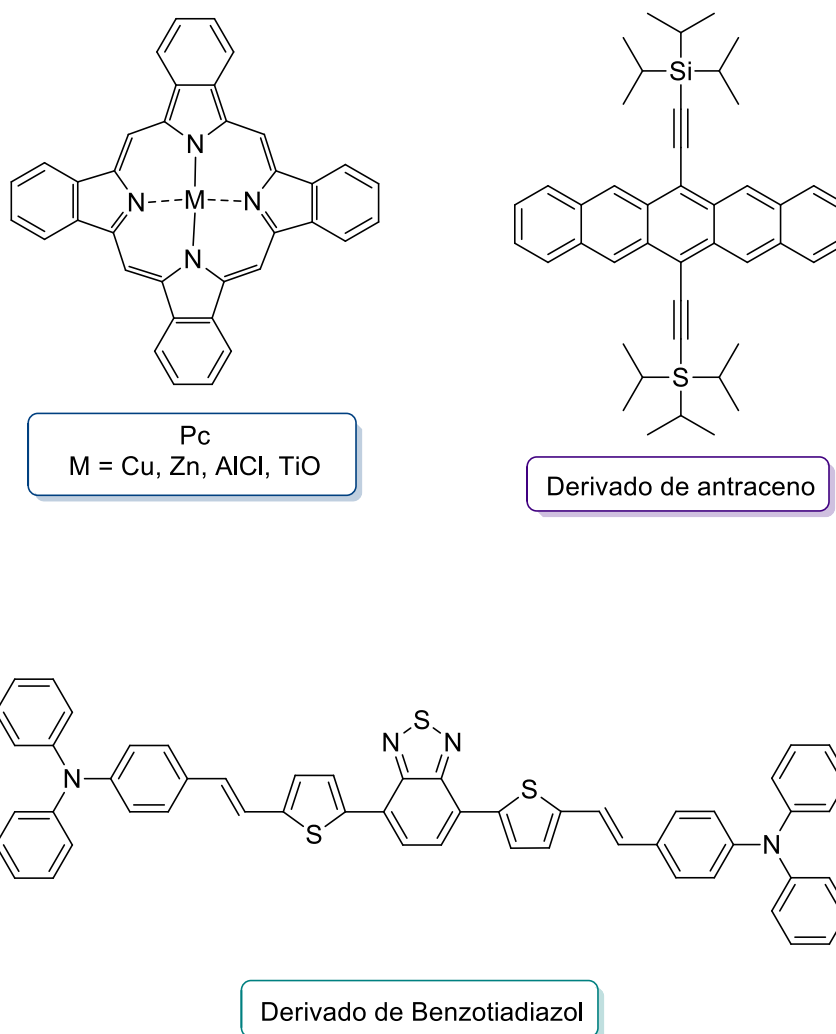
Los semiconductores orgánicos basados en moléculas pequeñas se pueden clasificar como materiales portadores de hueco o electrones (tipo-p o tipo-n), dependiendo de la remoción de electrones de orbitales moleculares llenos o de la adición de electrones a orbitales vacíos. Los materiales semiconductores portadores de huecos (movilidad de cargas positivas) tienen bajos potenciales de ionización y baja afinidad electrónica. Los materiales semiconductores portadores de electrones (movilidad de cargas negativas) poseen altas afinidades electrónicas y altos potenciales de ionización. Esto es, los materiales portadores de carga con propiedades

donadoras de electrones funcionan moviendo huecos (tipo-p); mientras que los materiales con propiedades aceptoras funcionan moviendo electrones (tipo-n). Incluso existen materiales con carácter ambipolar, los cuales son capaces de transportar ambos tipos de carga (movilidad de electrones y huecos).

#### **2.1.5.1. Semiconductores tipo-p.**

Diversas moléculas semiconductoras de tipo-p han sido estudiadas durante décadas (figura 8),<sup>74</sup> de entre estas moléculas, sólo una pequeña fracción ha sido aplicada dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPVs: *Organic PhotoVoltaics*) debido a las demandas ópticas, eléctricas y de estabilidad que se requieren en estos materiales. Las propiedades de materiales, como la movilidad de huecos (distancia sobre la cual se transportan los huecos por segundo bajo un campo eléctrico); distancia de difusión del excitón; morfología de la película delgada; *band-gap* de los niveles energéticos de los orbitales frontera; y coeficiente de absorción, afectan de forma significativa el desempeño de un dispositivo optoelectrónico.



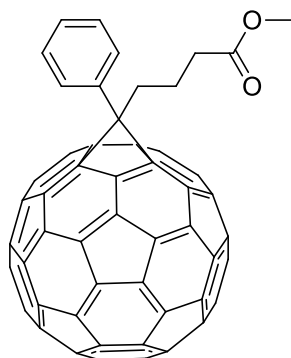


**Figura 8.** Ejemplos de moléculas orgánicas pequeñas tipo-p.

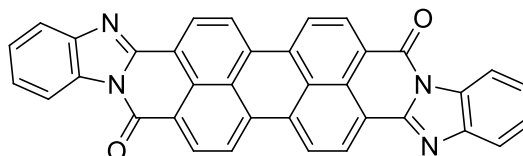
### 2.1.5.2. Semiconductores tipo-n.

Las moléculas semiconductoras orgánicas que funcionan como aceptoras tienen la misma importancia que las moléculas donadoras; sin embargo, los esfuerzos de investigación dedicados al desarrollo de moléculas aceptoras (figura 9) son mucho menores en comparación con moléculas donadoras. En la actualidad, los fulerenos y sus derivados siguen siendo las moléculas aceptoras más utilizadas para dispositivos optoelectrónicos; aunque en años recientes se han propuesto alternativas modulares y dinámicas para el desarrollo de nuevas moléculas aceptoras (sin fulerenos), tratando de mantener las ventajas y propiedades

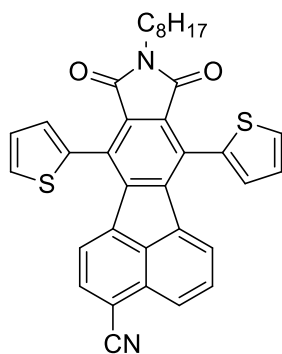
de estos, como son: transporte de carga eficiente y formación de mezclas con materiales donadores con la morfología adecuada.<sup>75</sup>



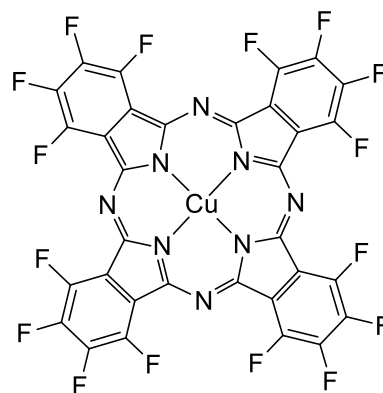
Fulereo Sustituido



Derivado de Perileno



Derivado de Indoles



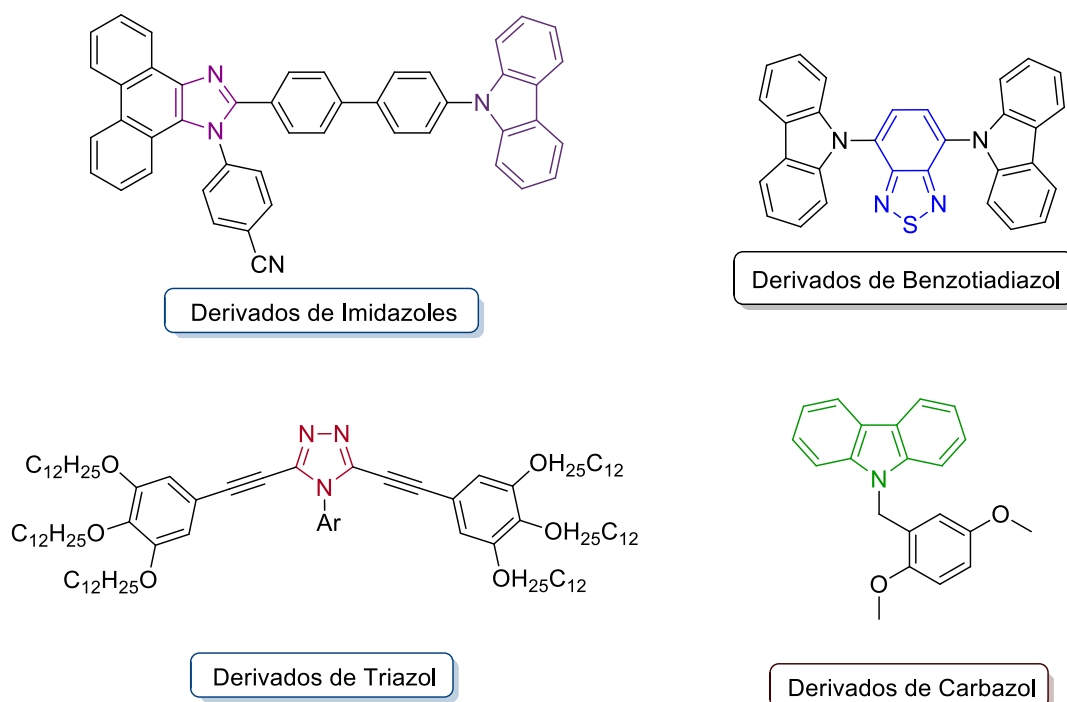
Ftalocianina de cobre halogenada

**Figura 9.** Ejemplos de moléculas pequeñas tipo-n.

## 2.2. Compuestos heterocíclicos como semiconductores

Durante el desarrollo de materiales orgánicos con propiedades semiconductoras se ha demostrado que el uso de compuestos heterocíclicos resulta de gran utilidad debido a sus características estructurales y electrónicas, las cuales se pueden modular fácilmente mediante la funcionalización de sus estructuras básicas.

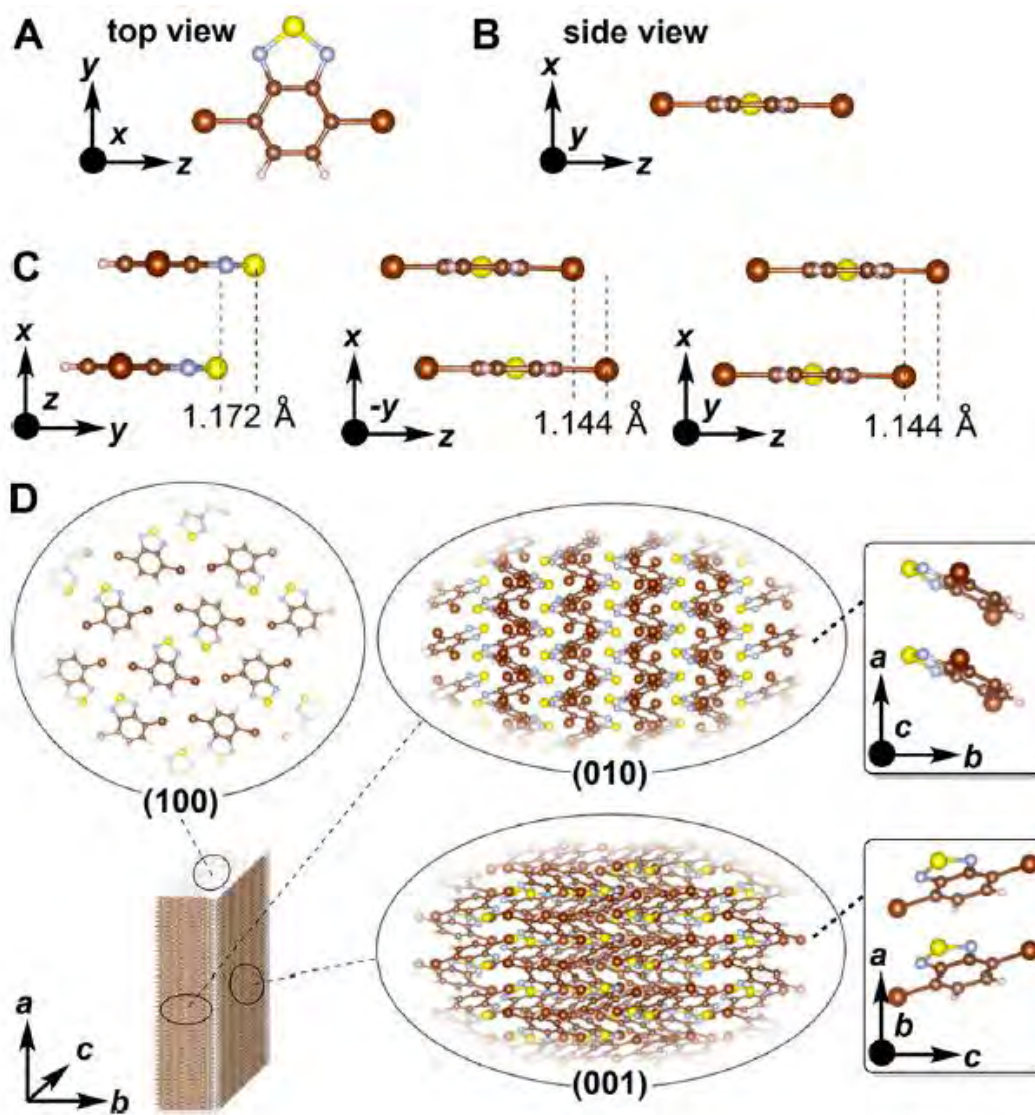
De manera general, las interacciones intermoleculares presentes dentro de un arreglo molecular se encuentran íntimamente relacionadas con la información supramolecular que incluyen los constituyentes de dicho arreglo. Particularmente, en compuestos orgánicos heterocíclicos, los átomos o grupos funcionales que se encuentran presentes en su estructura, les permiten controlar su auto-ensamble en estado sólido para así favorecer la obtención de sólidos cristalinos (Figura 10).



**Figura 10.** Compuestos heterocíclicos utilizados como bloques de construcción de materiales orgánicos.

Dentro de este contexto, se ha demostrado que el anillo de benzotriazol establece interacciones intermoleculares que favorecen la obtención de arreglos supramoleculares  $\pi$ -apilados, una característica altamente deseable en el desarrollo de semiconductores orgánicos en estado sólido. En este sentido, Tomura y Yamashita reportaron la estructura cristalina del derivado 4,7-dibromobenzotriazol (DBBTD);<sup>76</sup> en dicho arreglo, se pudo establecer que las interacciones dominantes en su estructura cristalina son del tipo heteroátomo-heteroátomo ( $S \cdots N$ ) y heteroátomo- $\pi$  ( $S \cdots \pi$ ), las cuales se complementan con enlaces de halógeno ( $Br \cdots Br$ ) para favorecer la formación de un arreglo supramolecular  $\pi$ -apilado (Figura 11). Analizando la estructura cristalina del DBBTD, se determinó que las distancias de enlace -

C-C- eran más cortas de lo habitual, lo que demuestra de manera indirecta el carácter quinoide de este heterociclo. Esta característica estructural del anillo de BTB, permitiría la introducción de diferentes funcionalidades (donador y/o aceptor) para de esta manera extender la longitud del sistema  $\pi$ -conjugado, así como para modificar las propiedades electrónicas del heterociclo.

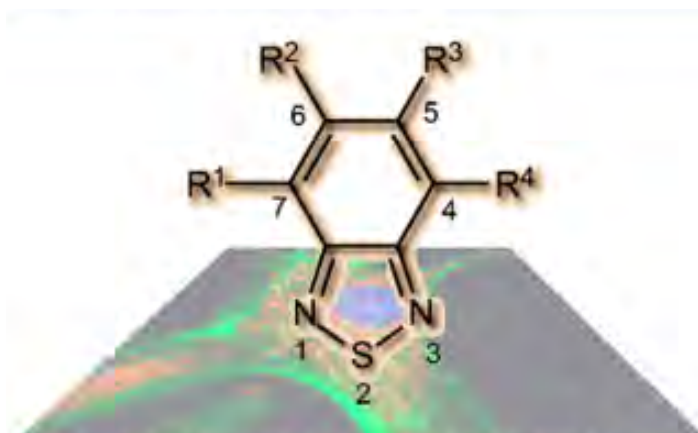


**Figura 11.** Arreglo cristalino de DBBTD con estructura laminar debida al apilamiento- $\pi$  que establecen las moléculas entre sí.<sup>77</sup>

### 2.2.1. Compuestos derivados de Benzotiadiazol (BTD)

De manera general, los derivados de BTD presentan altos potenciales de ionización (IP) y de afinidad electrónica (EA); además de una respuesta luminiscente de gran intensidad, lo que los vuelve candidatos promisorios para su uso en aplicaciones de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs). La extensión de la conjugación- $\pi$  en el benzotiadiazol, generalmente ha dado buenos resultados y ha permitido una mejor comprensión de la función del BTD en las relaciones estructura-propiedad.

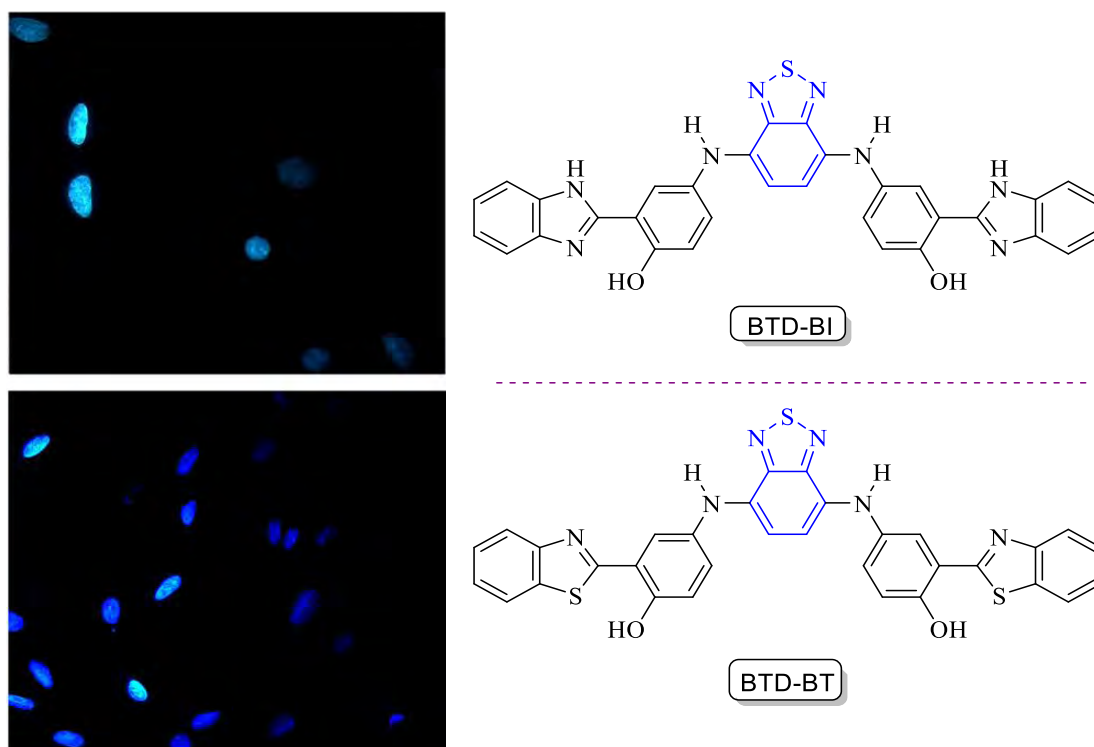
Debido a lo anterior, diversos derivados de BTD han sido utilizados como sensores fluorescentes en diferentes aplicaciones biológicas. Las limitaciones que presentan colorantes comunes en cuestiones de compatibilidad (cumarinas, BODIPYs, fluoresceínas, rodaminas, cianinas, fenoxazinas) en aplicaciones de bioimagen ha permitido el desarrollo de biosensores basados en BTD, debido a que estos son capaces de transponer fácilmente la membrana celular, además de que su activación se da preferentemente en la región visible e infrarrojo cercano (Figura 12).



**Figura 12.** Estructura básica del núcleo de BTD.

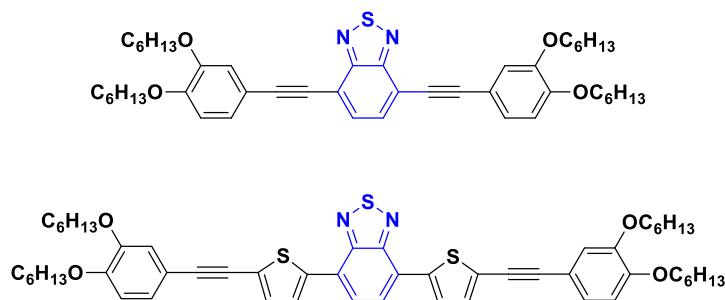
La inclusión de unidades de BTD en estructuras poliméricas ha permitido su uso en tecnologías luminosas, tales como: OLEDs celdas solares, cristales líquidos, sensores fluorescentes, entre otras.<sup>78</sup> La función del polímero se encuentra directamente relacionada con las propiedades moleculares de las unidades de BTD.<sup>79</sup> Entre las propiedades foto-físicas más importantes presentes en derivados de BTD<sup>80-81</sup> podemos destacar a las siguientes:

- (i) Son fluoróforos eficientes y estables aún en estado excitado.
- (ii) El núcleo de BTM tiene una fuerte capacidad electro-atractora, lo cual facilita procesos de estabilización de transferencia molecular de carga (ICT).
- (iii) Los derivados de BTM tienen altas propiedades de polarización, lo cual favorece interacciones intermoleculares en fases agregadas (interacciones  $\pi$ - $\pi$  y entre heteroátomos).
- (iv) La emisión de fluorescencia usualmente no desaparece incluso después de largos períodos de irradiación.
- (v) Típicamente muestran emisiones azules brillantes en bioimagen celular (Figura 13).
- (vi) Los derivados de BTM pueden ser almacenados (sólidos o en disolución) durante períodos prolongados a temperatura ambiente.
- (vii) Generalmente son excitados en la región del visible e infrarrojo cercana, permitiendo manejar la intensidad de láser a niveles mínimos para evitar incrementos de temperatura, alteraciones de la morfología, y de señales del ruido.
- (viii) Es posible modular las propiedades foto-físicas del núcleo de BTM mediante la funcionalización o extensión del sistema  $\pi$ -conjugado con grupos electro-donadores o electro-aceptores.
- (ix) Es posible utilizar metodologías teóricas para predecir las propiedades foto-físicas de derivados fluorescentes de BTM; lo cual permite la síntesis de nuevas moléculas previamente diseñadas.



**Figura 13.** Teñido selectivo de ADN con derivados de BTD neutros.<sup>82</sup>

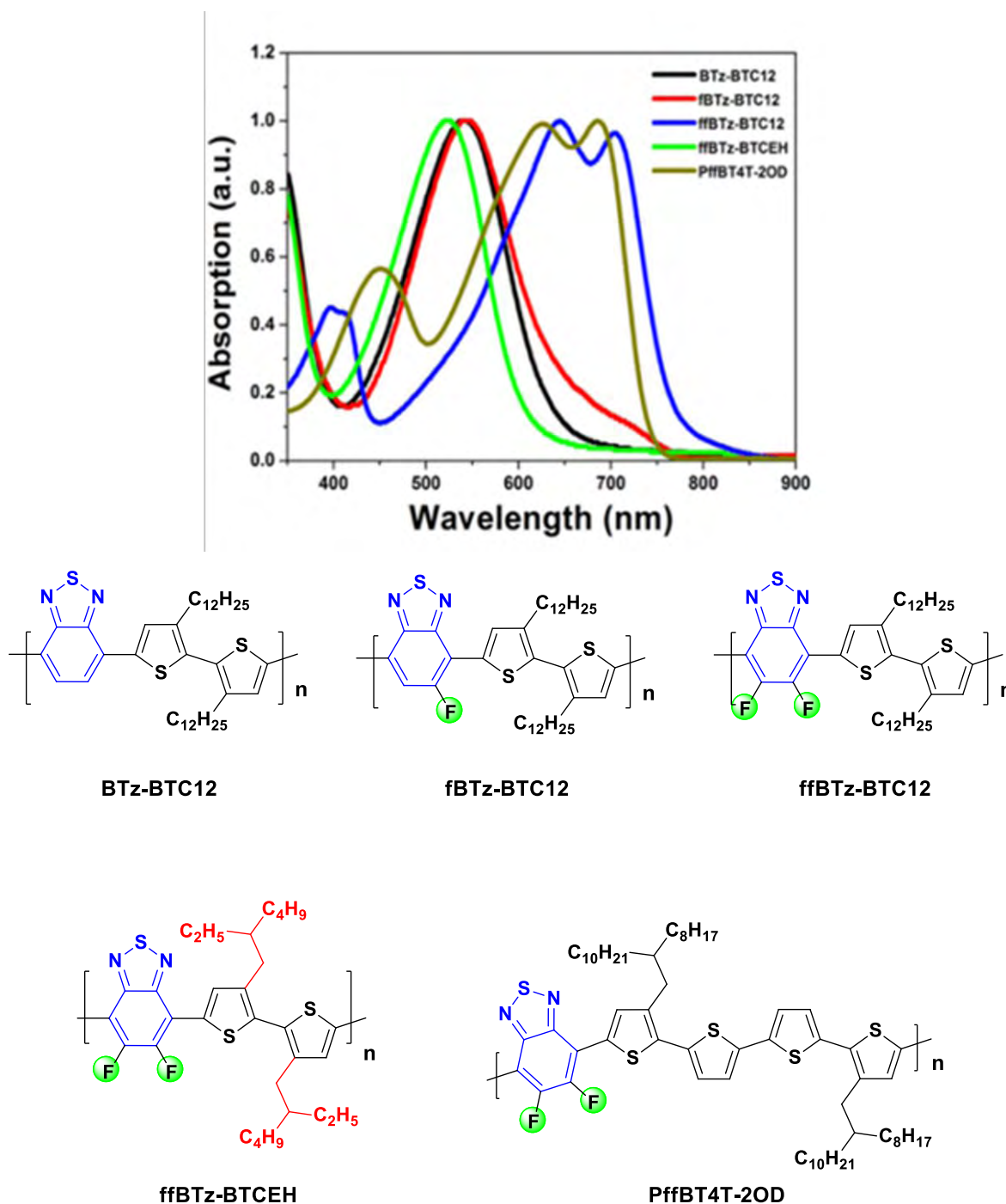
Silvestri y colaboradores, desarrollaron derivados de BTD con una arquitectura molecular donador-aceptor-donador (D-A-D) para de esta manera mejorar las propiedades foto-físicas del núcleo de BTD, y así evaluar su comportamiento como materiales transportadores de huecos (Figura 14). En dicho estudio encontraron que este derivado presentó una alta temperatura de descomposición  $T_d = > 210$  °C (comparado con materiales basados únicamente en tiofenos), además de una movilidad de carga de  $0.1 \text{ cm}^2/\text{VS}$ .<sup>83</sup>



**Figura 14.** Derivados de BTD con arquitecturas D-A-D.

Durante la última década el anillo de BTB ha sido utilizado como unidad de repetición en muchos polímeros semiconductores; la inclusión de átomos de flúor sobre este fragmento heterocíclico ha producido mejoras en la absorción de estos sistemas poliméricos, trabajo que ha sido reportado por Liao y colaboradores (figura 15);<sup>84</sup> quienes demostraron que tanto los perfiles de absorción como la cristalinidad de los sistemas que incluían átomos de flúor mejoraban con respecto a sus análogos no fluorados, particularmente, el derivado difluorado mostró una mayor planaridad en el esqueleto principal, lo que se reflejó en una brecha energética (1.6 eV) más estrecha en comparación con los otros derivados poliméricos.





**Figura 15.** La inclusión de átomos de flúor sobre el anillo de BTz modifica la absorción de los polímeros en comparación con los derivados no fluorados

---

# *Justificación*

---

## **Justificación**

En la actualidad, existe una creciente necesidad por el desarrollo de materiales orgánicos con propiedades optoelectrónicas debido a las ventajas que ofrecen en comparación con materiales inorgánicos, ya que estos pueden ser sintetizados de manera sencilla, en buenos rendimientos, son fácilmente procesables, además de que la funcionalización química permite modular sus propiedades electrónicas siendo factible su uso en diversas aplicaciones. Es por ello, que diversos grupos de investigación se encuentran enfocados en el diseño de compuestos orgánicos basados en heterociclos que sirvan de bloques de construcción de materiales con propiedades electrónicas de gran interés, siendo la de mayor importancia para este proyecto, la de su capacidad de transportar cargas de manera eficiente.

En este sentido, uno de los mayores retos en el desarrollo de semiconductores orgánicos es la mejora en la eficiencia en el transporte de carga; los materiales orgánicos actuales, poseen la capacidad de transferencia de carga intramolecular (polímeros y oligómeros), sin embargo, la posibilidad de diseñar moléculas que sean capaces de controlar su auto-ensamble en estado sólido en forma de arreglos  $\pi$ -apilados, abre la posibilidad de mejorar la comunicación electrónica entre moléculas adyacentes favoreciendo de esta manera el transporte de carga de forma intermolecular. Lo anterior es posible diseñando estructuras moleculares con la información necesaria de tal manera que en estado sólido las interacciones que establezcan den como resultado arreglos ordenados  $\pi$ -apilados, esto se puede lograr a través de interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ , C-H $\cdots\pi$ , heteroátomo-heteroátomo, así como con enlaces de hidrógeno y halógeno. De manera general, las interacciones intermoleculares presentes dentro de un arreglo molecular se encuentran íntimamente relacionadas con la información supramolecular que incluyen los constituyentes de dicho arreglo. Particularmente, en compuestos orgánicos heterocíclicos, los átomos o grupos funcionales que se encuentran presentes en su estructura, les permiten controlar su auto-ensamble en estado sólido para así favorecer la obtención de sólidos cristalinos.

Por otro lado, dentro del área de máquinas moleculares, el uso de arquitecturas moleculares en forma de mancuerna ayuda a la complementariedad de las moléculas en estado sólido;

particularmente, los cristales anfodinámicos basados en rotores moleculares, utilizan esta arquitectura para que las partes voluminosas (estáticas) produzcan arreglos cristalinos ordenados con volúmenes vacíos en su interior capaces de alojar fragmentos que experimentan un movimiento rotacional. Sin embargo, una característica estructural presente en estos sistemas es el fenómeno de interdigitación, el cual consiste en la comunicación entre las partes estáticas y dinámicas de la molécula a través de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  y C-H $\cdots\pi$ , lo que disminuye en gran medida el posible movimiento rotacional.

Por lo anterior, y debido a que se ha demostrado que el anillo de benzotiadiazol establece interacciones intermoleculares que favorecen la obtención de arreglos supramoleculares  $\pi$ -apilados, una característica altamente deseable en el desarrollo de semiconductores orgánicos en estado sólido; en el presente proyecto se diseñaron compuestos derivados de BTD con arquitecturas moleculares tipo mancuerna, para evaluar el auto-ensamble de estos en estado sólido; las modificaciones estructurales entre las diferentes moléculas se hicieron para favorecer en todo momento la posible interdigitación entre sus componentes a través de interacciones de apilamiento- $\pi$ . Para verificar lo anterior, se realizó la síntesis caracterización y exploración del auto-ensamble de bloques de construcción basados en BTD con arquitecturas en forma de mancuerna, utilizando la interdigitación como estrategia para la construcción ascendente de sólidos ordenados.

---

# *Objetivos*

---

### **Objetivo general**

Síntesis, caracterización y exploración del auto-ensamble de derivados de BTB con arquitecturas moleculares en forma de mancuerna, utilizando la interdigitación como estrategia para la construcción ascendente (*bottom-up*) de sólidos ordenados.

### **Objetivos particulares**

- 1) Síntesis y caracterización de compuestos derivados de BTB con arquitecturas moleculares en forma de mancuerna.
- 2) Evaluación de las propiedades fotofísicas de los compuestos obtenidos por UV/Vis y cálculos TDDFT.
- 3) Exploración del auto-ensamble de los derivados de BTB en estado sólido por difracción de rayos-X de monocristal.

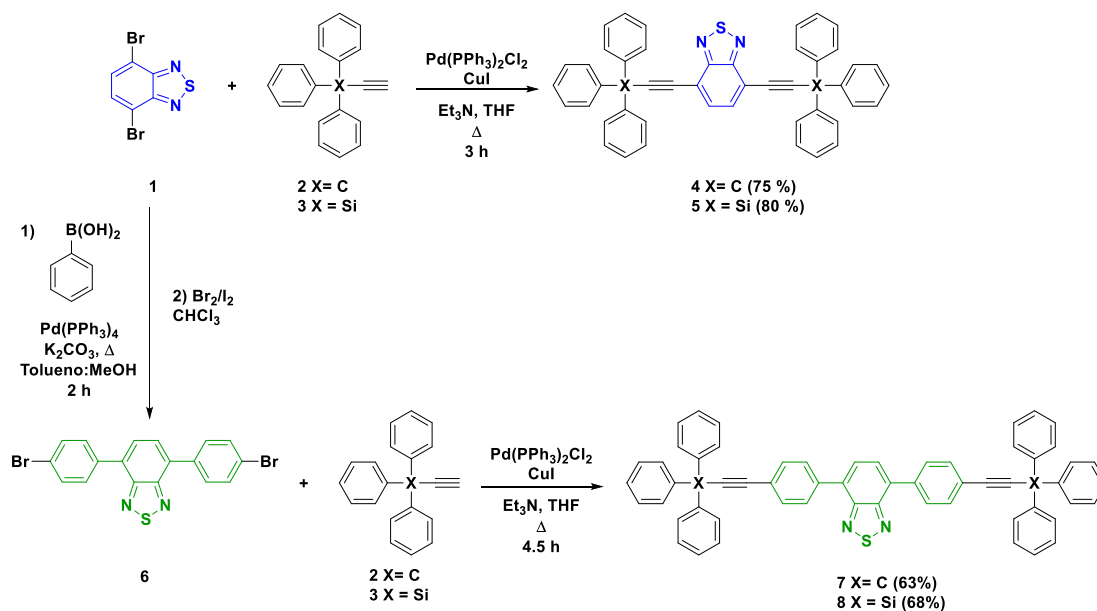
---

*Resultados y  
discusión*

---

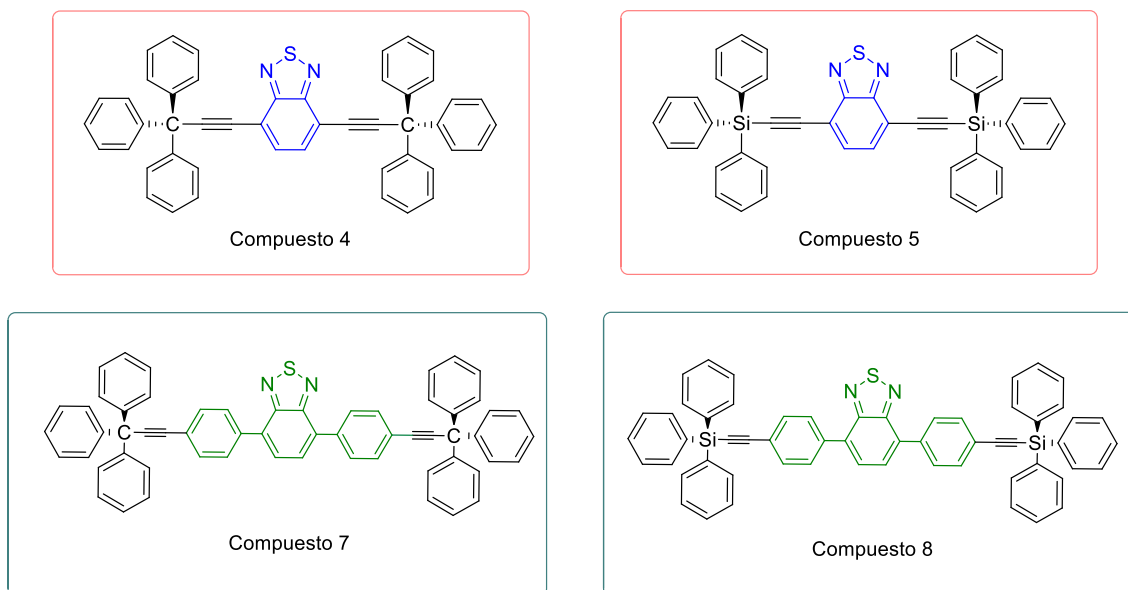
### 5.1. Síntesis y caracterización de los compuestos derivados de BTD.

Se sintetizó una familia de compuestos derivados de BTD, **4**, **5**, **7** y **8** (Figura 16) en rendimientos moderados a buenos. Para que se llevara a cabo la síntesis de los compuestos **7** y **8**, fue indispensable la obtención del compuesto **6**, a través de una reacción de acoplamiento C-C de tipo Suzuki; posteriormente, la síntesis de los compuestos finales se realizó a través de reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira como se muestra en el esquema 1. El núcleo central de BTD y el derivado de tipo tritilo se prepararon en buenos rendimientos siguiendo procedimientos descritos previamente en la literatura.<sup>13, 36</sup>



**Esquema 1.** Esquema de reacción para la obtención de los compuestos derivados de benzotiadiazol (compuestos **4**, **5**, **7** y **8**).





**Figura 16.** Estructuras moleculares de los compuestos derivados de BTB **4**, **5**, **7** y **8**.

Una vez obtenidos los compuestos, su obtención se corroboró a partir de experimentos de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en disolución, así como espectrometría de masas de alta resolución y espectroscopia de FTIR utilizando la técnica de ATR.

Para el compuesto **4** (figura 15), y debido a su simetría, sólo se observó una señal simple en  $\delta = 7.69$  ppm correspondiente al átomo de hidrógeno (H-3) del núcleo de BTB; adicionalmente se observó una señal múltiple en  $\delta = 7.49$ - $7.45$  ppm, correspondiente a los átomos de hidrógeno en posición *meta* del fragmento tritilo; mientras que en el intervalo de  $\delta = 7.39$ - $7.34$  ppm se observó otra señal múltiple correspondiente a los átomos de hidrógeno en posición *orto* del fragmento tritilo; finalmente, una señal múltiple en  $\delta = 7.33$ - $7.26$  ppm se asignó a los átomos de hidrógeno presentes en la posición *para*. Para el compuesto **5**, no se observó claramente la señal correspondiente al átomo de hidrógeno del benzotriazol, ya que esta se encontró traslapada con las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno presentes en los anillos aromáticos del fragmento tritilo.

En el caso de los compuestos **7** y **8**, se observó una señal simple en  $\delta$  (ppm) =  $7.79$  y  $7.80$  respectivamente, correspondiente al hidrógeno del fragmento BTB; en adición, se observó un sistema de señales doble de doble,  $\delta = 7.89$ - $7.69$  ppm, correspondiente al sistema AA'-

BB', característico para los átomos de hidrógeno del anillo aromático adyacente al fragmento de BTB. En el caso de RMN  $^{13}\text{C}$ , se encontraron todas las señales esperadas para cada derivado de BTB, particularmente, las señales correspondientes al núcleo de BTB se observaron entre  $\delta$  (ppm) = 153-155 (C-1), 117-123 (C-2) y 132-133 (C-3) haciendo posible la asignación de todas ellas de forma inequívoca.

Los experimentos de FTIR se realizaron utilizando la técnica de ATR con muestras sólidas; en todos los casos, las bandas más relevantes fueron las debidas al estiramiento  $-\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$  entre 3000-2900  $\text{cm}^{-1}$ ; así como las bandas correspondientes al alquino disustituido  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  que aparecieron en el intervalo de 2260-2100  $\text{cm}^{-1}$ . Para el caso de los derivados sililados **5** y **8**, se observó una banda entre 850-650  $\text{cm}^{-1}$  debida al estiramiento del enlace  $-\text{Si}-\text{C}-$ . Los resultados de espectrometría de masas de alta resolución confirmaron los pesos moleculares esperados para los compuestos sintetizados, 669.2356  $[\text{M}^+ + \text{H}^+]$  para **4**, 701.1900  $[\text{M}^+ + \text{H}^+]$  para **5**, 821.2301  $[\text{M}^+ + \text{H}^+]$  para **7**, y 853.2520  $[\text{M}^+ + \text{H}^+]$  para **8**.

## **5.2. Estudios de absorción UV/Vis y excitaciones electrónicas por TDDFT.**

En los perfiles de absorción de los derivados de BTB **4-5** y **7-8** (Figura 17) se observó alrededor de 390 nm la banda de absorción típica del fragmento de BTB para ambos disolventes (no existe evidencia de la formación de agregados en los disolventes seleccionados); del mismo modo, se calcularon los valores de band gap óptico a partir de la longitud de máxima absorción ( $\lambda_{\text{max}}$ ) para cada compuesto, obteniéndose valores alrededor de 3.2 eV, los datos más relevantes se encuentran condensados en la tabla 1.

Derivado de BTB	Cloroformo			Tolueno		
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Band Gap óptico (eV)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Band Gap óptico (eV)
4	385	6816	3.22	392	6848	3.16
5	385	8051	3.22	385	7439	3.22
7	384	7919	3.23	389	7207	3.19
8	384	6810	3.23	388	5971	3.20

**Tabla 1.** Datos de absorción UV-Vis de los derivados de BTB 4-5 y 7-8.

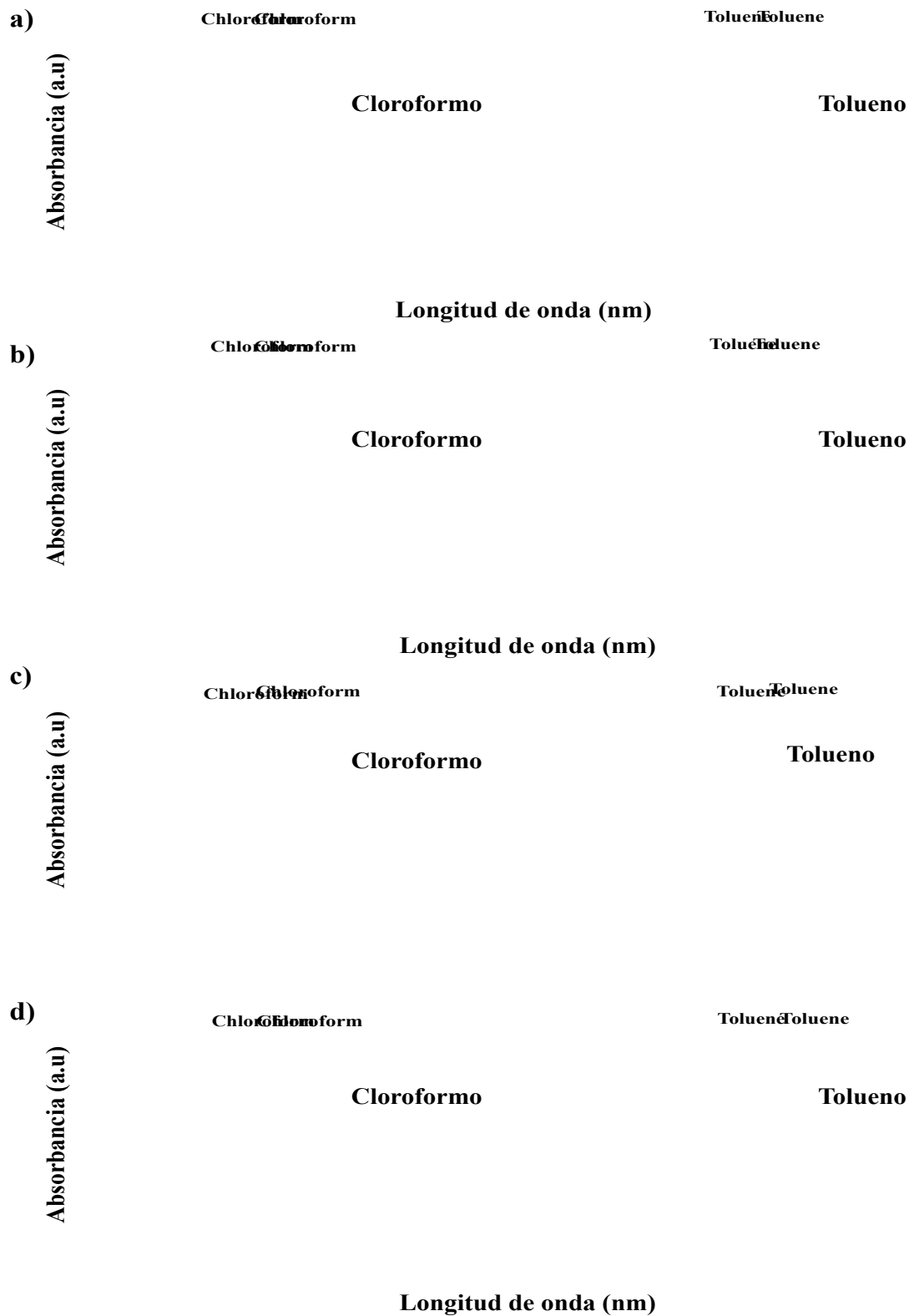
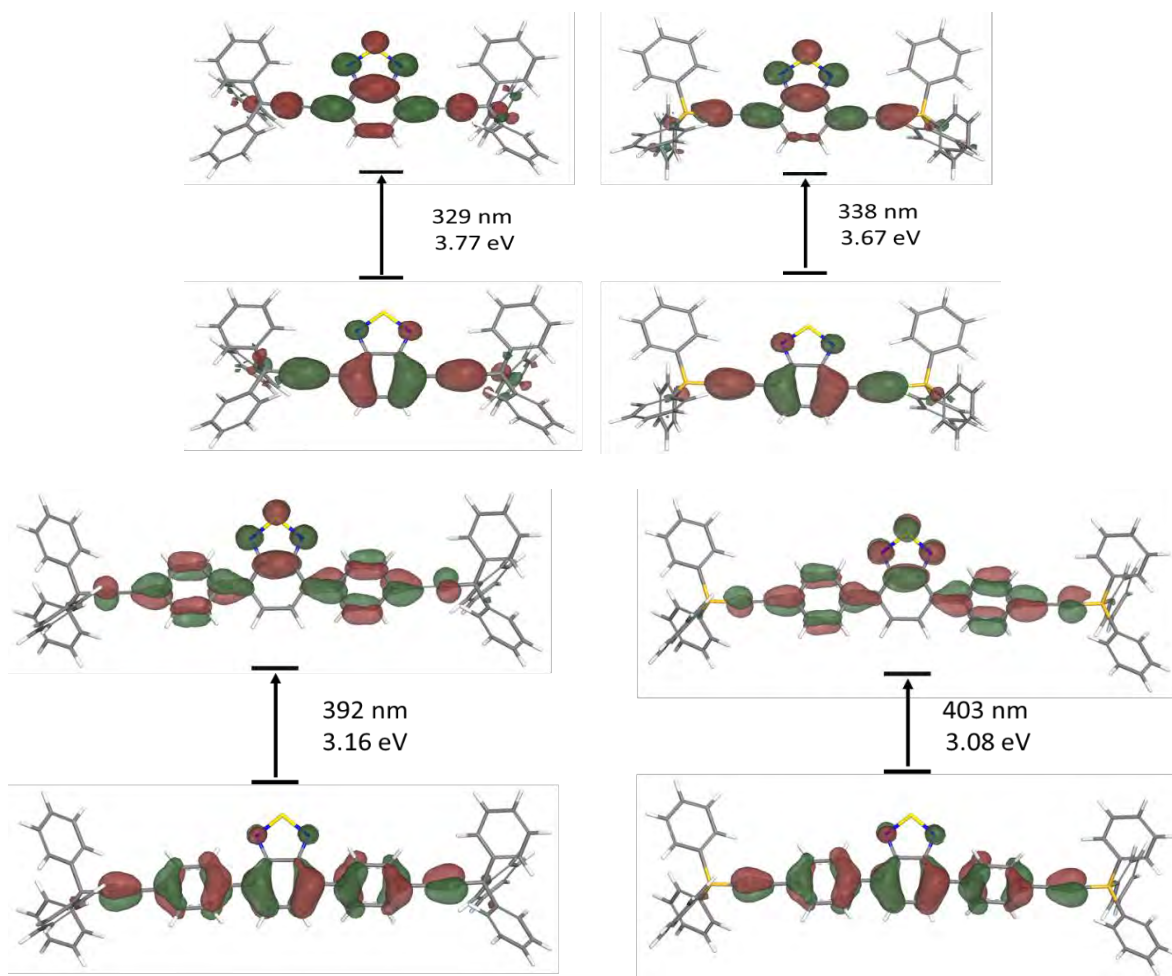


Figura 17. Perfiles de absorción de los derivados de BTB en  $\text{CHCl}_3$  y tolueno: a) 4, b) 5, c) 7, y d) 8.

Al analizar los perfiles de absorción de los diferentes derivados de BTB, se observó que las características del núcleo de BTB persisten, siendo muy notable su insensibilidad a la funcionalización en las posiciones C-4 y C-7. Este comportamiento se puede atribuir a dos factores principalmente: (i) la naturaleza amfidinámica de estos compuestos conduce a diferentes regímenes de rotación entre el núcleo central y los grupos voluminosos a ambos extremos, esta diferencia dificulta la conjugación con los grupos laterales; y (ii) los anillos de fenilo de los sistemas potencialmente más conjugados **7-8** se encuentran impedidos estéricamente evitando que el traslape- $\pi$  sea el óptimo.

Sin embargo, la conjugación puede estar presente en el estado sólido si la rotación se suprime mediante la formación de ambientes densamente empaquetados. Para evaluar esta hipótesis, decidimos realizar cálculos computacionales DFT de los derivados de BTB **4-5** y **7-8**. Las geometrías moleculares fueron optimizadas con el funcional B3LYP y la base 6-311+G(d,p), utilizando el modelo polarizable continuo para la solvatación implícita, con la constante dieléctrica del cloroformo. En adición a las geometrías optimizadas, se realizaron cálculos de TDDFT para estimar las energías de excitación vertical, con la misma base y esquema de solvatación utilizado para la optimización (Figura 18). Derivado de los datos computacionales, para todos los sistemas, la excitación principal es HOMO $\rightarrow$ LUMO + 1, siendo la absorción insensible a la presencia de los grupos laterales, lo cual concordó con los datos que se obtuvieron experimentalmente. Para las estructuras optimizadas, la excitación vertical indica un desplazamiento hacia el rojo conforme la conjugación del sistema incrementa. La implementación de semiconductores moleculares en dispositivos optoelectrónicos se basa en la compatibilidad de la función trabajo del electrodo seleccionado con las energías de los orbitales frontera del material. Por lo tanto, estos parámetros son de especial interés ya que estos impactan en la inyección eficiente de cargas.



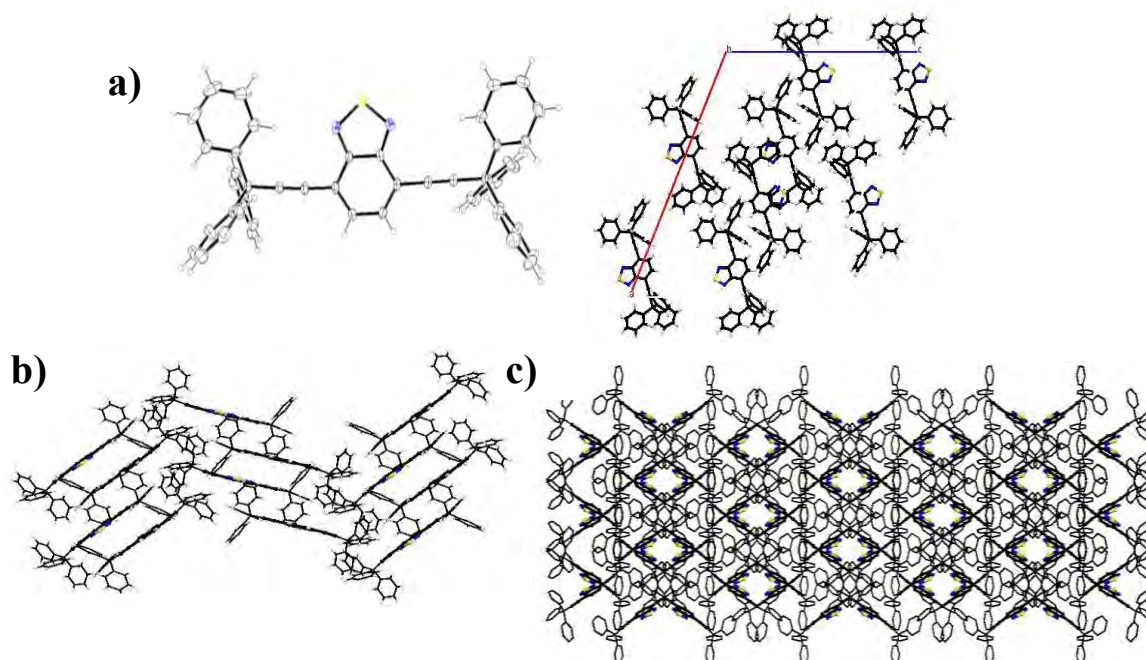
**Figura 18.** Excitaciones principales (TDDFT) de los derivados de BTB 4-5 y 7-8. Las energías de transición se muestran junto con los orbitales implicados con 0.04 iso-superficies.

### 5.3. Análisis estructural de los derivados de BTB 4-5.

El mecanismo de transporte de cargas se encuentra dominado por las interacciones intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas en estado sólido. De esta manera, se busca un auto-ensamble jerárquico que produzca una agregación controlada de sólidos puros y densamente empaquetados, lo cual es una característica deseable en el desarrollo de semiconductores orgánicos sólidos para su aplicación en orgánica electrónica; a través del uso de derivados de BTB con arquitecturas moleculares en forma de mancuerna, es posible aprovechar el fenómeno de interdigitación de los grupos tipo tritilo para así ajustar la

agregación de sólidos orgánicos libres de disolvente utilizando unidades heterocíclicas de benzotiadiazol y sus derivados  $\pi$ -extendidos.

La estructura molecular del derivado de BTD **4** se resolvió en el grupo espacial monoclinico  $C 2/c$  con  $Z = 8$  y  $Z' = 1$  (Figura 19a). El eje de 4,7-dietinilbenzotiadiazol se encontró ligeramente desviado de la linealidad, como lo confirmaron los ángulos ( $\angle C6$ -centroide BTD- $C6'$ ,  $175.8^\circ$ ) y ( $\angle C6-C2-C2'-C6'$ ,  $93.6^\circ$ ). Los anillos aromáticos del fragmento de tritilo se encontraron parcialmente eclipsados, presentando ángulos menores a los esperados para un tetraedro ( $\angle Ci-C6$ -centroide BTD,  $105.3^\circ$ ,  $107.7^\circ$  y  $110.0^\circ$ ), lo cual es indicativo de la presencia de interacciones de abrazo de fenilo. Por lo tanto, las interacciones de apilamiento- $\pi$  que se establecieron entre moléculas adyacentes a través de los anillos aromáticos de tritilo  $C-H \cdots \pi$  (2.85 y 2.90 Å) fueron las dominantes en el empaquetamiento cristalino del compuesto **4**. Estas interacciones unieron a moléculas vecinas de BTD a lo largo del plano cristalográfico  $bc$ , formando un arreglo bidimensional que se complementó con interacciones del tipo S (par electrónico)  $\cdots \pi$  (Figura 19b). La inclusión del núcleo central de BTD favoreció un empaquetamiento supramolecular muy denso (Figura 19c), esta organización molecular podría aumentar la deslocalización electrónica entre diferentes modos y ejes de apilamiento, una característica deseable para incrementar la deslocalización electrónica intermolecular en materiales semiconductores orgánicos sólidos.<sup>37-39</sup>

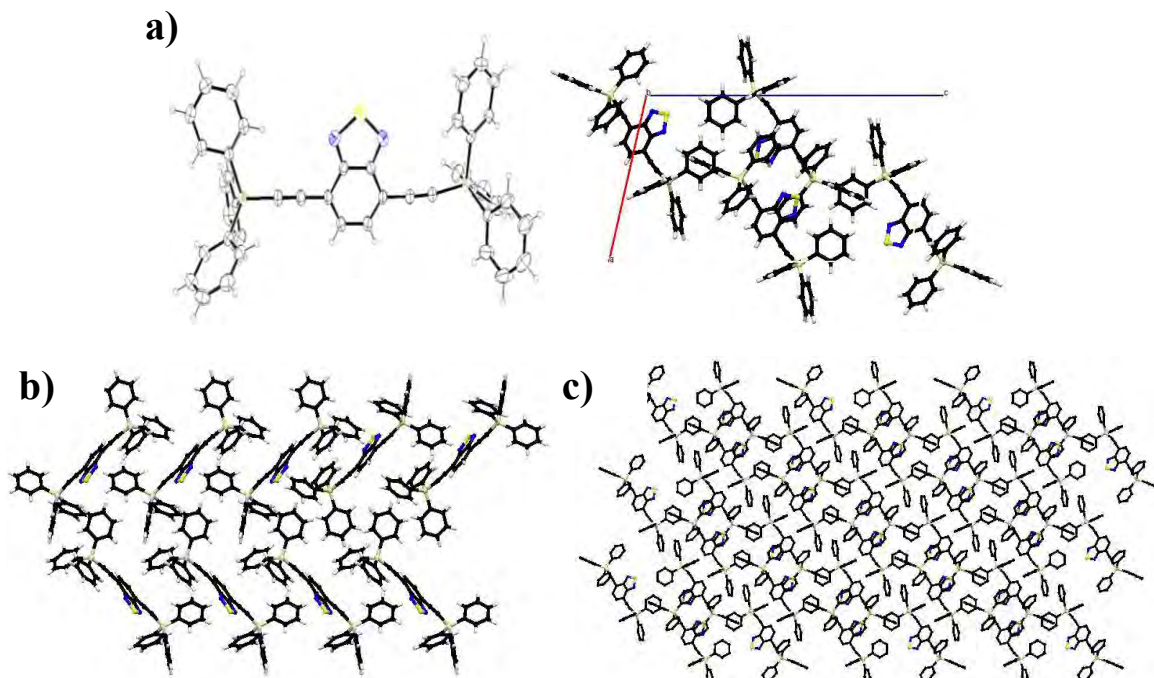


**Figura 19.** a) Estructura cristalina del compuesto **4** con su correspondiente celda unitaria (los elipsoides térmicos se encuentran al 30 % de probabilidad para todos los átomos excepto hidrógeno); b) interacciones-p entre moléculas adyacentes de BTD (abrazos de fenilo y S (par electrónico)  $\cdots\pi$ ); y c) arreglo supramolecular encontrado para el compuesto **4** (los átomos de hidrógeno se omitieron por motivos de claridad).

Para el derivado de BTD **5**, su estructura cristalina se resolvió en el grupo espacial monoclinico  $P 2_1/c$  con  $Z = 4$  y  $Z' = 1$  (Figura 20a). En comparación con el derivado de BTD **4**, la introducción del átomo de Si se reflejó en un aumento de la distancia entre el núcleo central de BTD y los fragmentos de tritilo (C6-C2, 4.11 Å para **4**, y Si-C2, 4.46 Å para **5**). Como era de esperar, esta modificación produjo una distorsión más pronunciada de la linealidad sobre el eje de 4,7-dietinilbenzotiadiazol, lo cual se confirmó por los ángulos ( $\angle$ Si-centroide BTD-Si', 176.3°), y ( $\angle$ Si-C2-C2'-Si', 136.9°).<sup>40</sup> De forma análoga al compuesto **4**, las interacciones dominantes en el empaquetamiento cristalino de **5** fueron del tipo C-H $\cdots\pi$  (2.80 Å) así como abrazos cuádruples de fenilo (4PE) entre fragmentos de tritilo vecinos (2.89 y 2.90 Å) (Figura 20b). Estas interacciones tipo- $\pi$  produjeron que las moléculas se encontraran apiladas de una forma anti-paralela, creando una capa 2D que creció a lo largo del eje cristalográfico *a*. Los abrazos de fenilo conectaron diferentes capas 2D (rotadas 82°



entre sí con respecto al eje cristalográfico *c*), favorecieron un arreglo supramolecular menos denso que su análogo **4** (Figura 20c).



**Figura 20.** a) Estructura cristalina del derivado de BTD **5** con su correspondiente celda unitaria (los elipsoides térmicos se encuentran al 30 % de probabilidad para todos los átomos excepto hidrógeno); interacciones tipo-p presentes en el arreglo cristalino ( $C-H \cdots \pi$  y abrazos de fenilo); y c) arreglo supramolecular encontrado para el compuesto **5** (los átomos de hidrógeno se omitieron por motivos de claridad).

#### 5.4. Análisis de las superficies de Hirshfeld de los derivados de BTD 4-5.

Un enfoque interesante para explorar a fondo el empaquetamiento de un cristal ha sido el llamado análisis de superficies de Hirshfeld; el cual proporciona una forma de definir como se encuentran unidas las moléculas dentro de un cristal utilizando la densidad electrónica. En este contexto, las interacciones intermoleculares no-covalentes presentes dentro de una red cristalina se pueden analizar y cuantificar haciendo uso de esta herramienta, donde a su vez

es posible derivar gráficos en 2D que corresponden a las huellas dactilares de cada interacción. Las superficies de Hirshfeld se generaron usando el software CrystalExplorer utilizando los datos experimentales presentes en los archivos CIF empleando el esquema BLYP 6-31G (d).<sup>41-44</sup>

Ambos derivados de BTD **4-5** exhibieron diferentes modos de apilamiento *borde-a-cara* debido a los diversos abrazos de fenilo; particularmente para el compuesto **5**, la inclusión de los átomos de Si favoreció la aparición de estas interacciones. En general, es de esperarse que al incrementar la superficie apilable total a través de la unión covalente de anillos aromáticos adicionales prevalecerá un apilamiento- $\pi$  extensivo en los compuestos **7-8**. Aunque no se obtuvieron monocristales de **7-8** con la calidad adecuada para sus estudios por difracción de rayos-X de monocristal; se realizaron intentos de cristalización en benceno de los derivados **7-8** que produjeron cristales que difractaron débilmente, los cuales no pudieron refinarse de forma aceptable para estándares de publicación; por lo tanto, el efecto de aumentar la superficie apilable de los derivados de BTD no se pudo evaluar en estado sólido.

Las superficies de Hirshfeld se utilizaron para analizar la naturaleza de los contactos no-covalentes para los derivados de BTD **4-5**; siendo las interacciones no clásicas de hidrógeno las más relevantes para ambos compuestos. De manera general, los contactos que involucran átomos de hidrógeno componen el 92.9 % (**4**) y 93.1 % (**5**) de las superficies totales de Hirshfeld. En consecuencia, las superficies de Hirshfeld mapeadas sobre el índice de forma (*shape index*) indicaron la presencia de interacciones complementarias de apilamiento- $\pi$  establecidas entre los anillos de BTD deficientes de densidad electrónica, así como entre los diferentes fragmentos de tritilo (abrazos múltiples de fenilo). Los diagramas de las huellas dactilares muestran que los contactos H-H son las interacciones principales en los empaquetamientos cristalinos de los derivados de BTD **4-5** (Figura 21), complementadas por interacciones de enlaces de hidrógeno no clásicos (C-H $\cdots\pi$ ). El apilamiento- $\pi$  extensivo se encontró para ambos motivos cristalinos (estimado como la suma de las áreas de contacto intermolecular, C-C, C-S, C-N y N-N: 7.1 % para **4**, y 3.7 % **5**); sin embargo, la presencia de los átomos de Si disminuyó el porcentaje de superficie apilable al aumentar las interacciones C-H $\cdots\pi$ , lo cual podría afectar las propiedades electrónicas de este tipo de derivados de BTD.

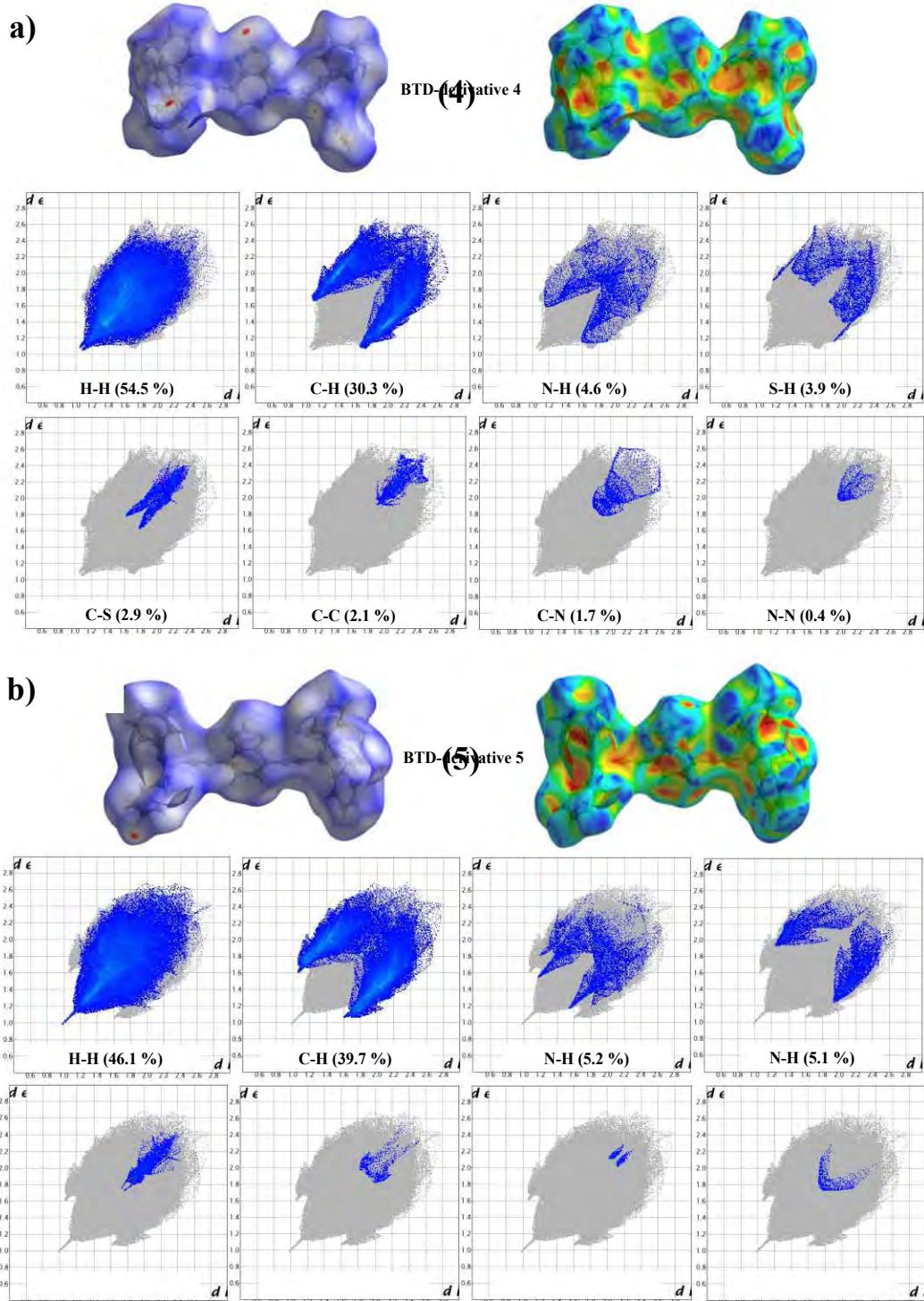


Figura 21. Superficies de Hirshfeld y gráficos-2D de huellas dactilares (por elemento) para los derivados de BTD: a) 4, y b) 5.

---

# *Conclusiones*

---

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó una familia de derivados de BTB con arquitecturas moleculares en forma de mancuerna haciendo uso de unidades moleculares fácilmente disponibles utilizando la interdigitación como estrategia para la construcción ascendente (*bottom-up*) de sólidos ordenados.

Se obtuvieron y describieron dos nuevas estructuras cristalinas de los derivados de BTB **4-5**; ambos empaquetamientos cristalinos están dominados por interacciones cooperativas de abrazos de fenilo ( $C-H \cdots \pi$ ) y de apilamiento- $\pi$ , las cuales favorecen la interdigitación entre los núcleos centrales de BTB y los anillos aromáticos de los grupos tipo tritilo, y que a su vez dieron lugar a arreglos supramoleculares altamente densos, lo que confirmó la aplicabilidad del criterio de interdigitación para el auto-ensamble de sólidos orgánicos ordenados.

Fue posible observar que el fragmento de BTB es el responsable de las transiciones electrónicas en cada uno de los compuestos sintetizados, lo que fue comprobado tanto de manera experimental (máxima absorción en el UV-vis) así como teórica a través de cálculos teóricos de TDDFT; dichos estudios mostraron que los valores de máxima absorción y de energía de band gap no presentan gran diferencia entre los resultados experimentales y teóricos,

Sin embargo, la conjugación puede estar presente en el estado sólido si la rotación se suprime mediante la formación de ambientes densamente empaquetados. Para evaluar esta hipótesis, decidimos realizar cálculos computacionales DFT de los derivados de BTB **4-5** y **7-8**. Las geometrías moleculares fueron optimizadas con el funcional B3LYP y la base 6-311+G(d,p), utilizando el modelo polarizable continuo para la solvatación implícita, con la constante dieléctrica del cloroformo

Los sistemas aquí desarrollados podrían ser útiles como candidatos para materiales semiconductores orgánicos con deslocalización electrónica intermolecular, ya que estos poseen características deseables para este propósito, tales como accesibilidad sintética,

procesabilidad en disolución, y auto-ensamble supramolecular a través de interacciones de abrazos de fenilo (C-H $\cdots$  $\pi$ ) y de apilamiento- $\pi$ . Estos resultados abren la posibilidad de variar la arquitectura molecular mediante la introducción de grupos donadores de electrones o aceptores de electrones a ambos extremos del núcleo central de BTB, con el fin de modular el carácter semiconductor de estos compuestos.

---

*Parte*  
*experimental*

---



## 7.1. Materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis de los compuestos derivados de BTB se encuentran comercialmente disponibles y se utilizaron tal como se recibieron. Los disolventes utilizados fueron grado reactivo y se destilaron antes de usarse. El THF se destiló de benzofenona-sodio en un sistema continuo bajo atmósfera de nitrógeno. Las reacciones de acoplamiento de Sonogashira se desarrollaron bajo atmósfera de argón. La cromatografía en capa fina se efectuó con placas de sílica gel soportadas en aluminio ALUGRAM XtraSil G/UV con indicador fluorescente. La cromatografía en columna se llevó a cabo utilizando gel de sílice (230-400 mesh) como fase estacionaria. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Barnsted Electrothermal 9300 y no se encuentran corregidos. Los experimentos de IR se registraron en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 400 utilizando muestras sólidas con la técnica de ATR, las bandas observadas se encuentran reportadas en longitud de onda  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Los experimentos de RMN se realizaron en un equipo Varian MR-400 utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. Los desplazamientos químicos están reportados en ppm con respecto al TMS. Las constantes de acoplamiento están reportadas en Hz. La multiplicidad de las señales, se han reportado como: simple (s), doble (d), doble-doble (dd), triple (t) y múltiple (m). Los espectros de masas de alta resolución se obtuvieron en un equipo Agilent G1969A utilizando electrospray (ESI) como técnica de ionización y un detector de tiempo de vuelo (TOF). Los estudios de absorción se efectuaron en un espectrofotómetro UV/Vis Lambda 35 Perkin Elmer. Las disoluciones Stock se prepararon disolviendo los derivados de BTB en  $\text{CHCl}_3$  y tolueno ( $1 \times 10^{-4}$  M), dependiendo el derivado de BTB se realizaron disoluciones a las concentraciones adecuadas para la determinación de su absorbancia.

## 7.2. Síntesis de prop-2-ino-1,1,1-tritilbenceno (2).

A una disolución de cloruro de tritilo (10.0 g, 16.0 mmol) en tolueno (180 mL) se adicionó bromuro de etinilmagnesio (180 mL, 0.5 M) bajo atmósfera de nitrógeno y agitación magnética. La mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo por 12 h. Posteriormente, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a sequedad. El sólido obtenido se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) y se lavó con una disolución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2



x 25 mL) y H<sub>2</sub>O (2 x 25 mL). La porción orgánica se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evaporó a sequedad. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna utilizando sílica gel como fase estacionaria y *n*-hexano como eluyente. El compuesto **2** se obtuvo como un sólido blanco cristalino (8.75 g, 87 %). Punto de fusión: 85-87°C. <sup>1</sup>H RMN [400 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 7.37-7.28 (m, 15H), 2.72 (s, 1H). <sup>13</sup>C RMN [100 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 144.9, 129.2, 128.2, 127.1, 89.9, 73.5, 55.6.

### 7.3. Síntesis de 4,7-bis(4-bromofenil)benzo[*c*]-1,2,5-tiadiazol (**6**).

A una disolución de 4,7-dibromobenzo[*c*]-1,2,5-tiadiazol (2.95 g, 10.0 mmol), ácido fenilborónico (2.60 g, 21.0 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.50 g, 40.0 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.10 g, 0.08 mmol) en H<sub>2</sub>O:tolueno (20 mL:50 mL) se calentó a temperatura de reflujo durante 5 h bajo atmósfera de nitrógeno y agitación magnética. Posteriormente, la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se colocó en un baño de hielo/H<sub>2</sub>O (100 mL) y se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 30 mL). La fase orgánica final se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evaporó a sequedad. El producto crudo se purificó mediante recristalización con EtOH para obtener el 4,7-difenilbenzo[*c*]-1,2,5-tiadiazol como un sólido amarillo cristalino (2.80 g, 96 %). <sup>1</sup>H RMN [400 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 7.95 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.78 (s, 2H), 7.54 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 7.45 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H). <sup>13</sup>C RMN [100 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 154.1, 137.4, 133.4, 129.2, 128.6, 128.4, 128.1.

A una disolución de 4,7- difenilbenzo[*c*]-1,2,5-tiadiazol (2.40 g, 8.4 mmol), I<sub>2</sub> (0.15 g, 0.5 mmol), en cloroformo (15 mL) se adicionó por espacio de 30 minutos una disolución de Br<sub>2</sub> (10 mL, 195.0 mmol) en cloroformo (15 mL). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación magnética a temperatura ambiente durante toda una noche. Posteriormente, el precipitado que se formó fue filtrado y lavado con NaHSO<sub>3</sub> (4 x 25 mL), H<sub>2</sub>O (4 x 25 mL) y MeOH frío (2 x 25 mL). El producto crudo se purificó mediante recristalización en tolueno para obtener el compuesto **6** como un sólido amarillo cristalino (2.53 g, 63 %). <sup>1</sup>H RMN [400 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 7.80 (s, 2H), 7.60 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H), 7.48 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H). <sup>13</sup>C RMN [100 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 154.2, 136.4, 132.3, 131.1, 129.2, 128.8, 123.2.

#### 7.4. Procedimiento general para las reacciones de acoplamiento de Sonogashira.

Una disolución previamente desgasificada del núcleo de BTD (1.0 mmol), derivado tipo tritilo (2.0 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 % mmol), CuI (10 % mmol), Et<sub>3</sub>N (1.5 mL) en THF anhidro (50 mL) se agitó y llevó a temperatura de reflujo bajo atmósfera de argón por 3/4.5 h. Posterior a este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a sequedad. El sólido resultante se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) y se lavó con una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl (3 x 40 mL). La combinación de las porciones orgánicas se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evaporó el disolvente a sequedad. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna usando gel de sílice como fase estacionaria y una mezcla a gradiente hexano:acetato de etilo como eluyente.

##### 7.4.1. 4,7-bis(3,3,3-trifenilprop-1-il)-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol (4).

Sólido blanco cristalino (0.50 g, 75 %). Punto de fusión: 251-252 °C. FTIR-ATR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3050, 3014, 2188, 1588, 1486, 1442, 1336, 1176, 1044, 1030, 880, 840, 756, 694, 634, 540. <sup>1</sup>H RMN [400 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 7.69 (s, 1H, H-3), 7.49-7.45 (m, H<sub>m</sub>, 6H), 7.39-7.34 (m, H<sub>o</sub>, 6H), 7.33-7.26 (m, H<sub>p</sub>, 3H). <sup>13</sup>C RMN [100 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 155.1 (C-1), 145.1 (C<sub>i</sub>), 132.1 (C-3), 129.4 (C<sub>m</sub>), 128.3 (C<sub>o</sub>), 127.1 (C<sub>p</sub>), 117.5 (C-2), 103.8 (C-5), 81.6 (C-4), 58.6 (C-6). HRMS (ESI-TOF): Calculado para C<sub>48</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>S, 669.2358. Encontrado, 669.2356 [M<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>].

##### 7.4.2. 4,7-bis((trifenilsilil)etnil)benzo[c]-1,2,5-tiadiazol (5).

Sólido amarillo cristalino (0.56 g, 80 %). Punto de fusión: 204-205°C. FTIR-ATR (ν, cm<sup>-1</sup>): 2948, 2922, 2846, 2134, 2048, 1718, 1480, 1422, 1266, 1182, 1106, 1074, 958, 690, 494. <sup>1</sup>H RMN [400 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 7.84-7.80 (m, H-3, H<sub>o</sub>, 7H), 7.51-7.42 (m, H<sub>m</sub>, H<sub>p</sub>, 9H). <sup>13</sup>C RMN [100 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 154.7 (C-1), 135.9 (C<sub>o</sub>), 133.3 (C-3), 133.1 (C<sub>i</sub>), 130.3 (C<sub>p</sub>), 128.3 (C<sub>m</sub>), 117.6 (C-2), 104.4 (C-5), 98.9 (C-4). HRMS (ESI-TOF): Calculado para C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>SSi<sub>2</sub>, 701.1897. Encontrado, 701.1900 [M<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>].

**7.4.3. 4,7-bis(4-(3,3,3-trifenilprop-1-in-1-il)fenil)benzo[*c*]-1,2,5-tiadiazol (7).**

Sólido amarillo cristalino (0.51 g, 63 %). Punto de fusión: 270-272°C. FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3044, 3006, 2270, 2232, 1588, 1482, 1442, 1172, 1064, 1002, 880, 846, 802, 752, 694, 636, 520.  $^1\text{H}$  RMN [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 7.87 (d,  $J = 8.6$  Hz, H-6, 2H), 7.79 (s, H-3, 1H), 7.70 (d,  $J = 8.6$  Hz, H-5, 2H), 7.36-7.21 (m,  $H_o$ ,  $H_m$ ,  $H_p$ , 15H).  $^{13}\text{C}$  RMN [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 154.0 (C-1), 144.6 ( $C_i$ ), 136.2 (C-4), 132.7 (C-3), 132.0 (C-5), 130.9 (C-6), 129.4 ( $C_m$ ), 128.3 ( $C_o$ ), 128.1 (C-7), 127.3 ( $C_p$ ), 123.0 (C-2), 103.4 (C-9), 84.4 (C-8), 56.4 (C-10). HRMS (ESI-TOF): Calculado para  $\text{C}_{60}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{S}$ , 821.2905. Encontrado, 821.2913 [ $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ].

**7.4.4. 4,7-bis(4-(trifenilsilil)etnil)fenil)benzo[*c*]-1,2,5-tiadiazol (8).**

Sólido amarillo cristalino (0.58 g, 68 %). Punto de fusión: 258-259 °C. FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 2998, 2062, 1576, 1546, 1464, 1424, 1278, 1108, 1002, 878, 802, 688, 600, 500.  $^1\text{H}$  RMN [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 7.88 (d,  $J = 8.5$  Hz, H-6, 2H), 7.80 (s, H-3, 1H), 7.71 (d,  $J = 8.5$  Hz, H-5, 2H), 7.67 (dd,  $J = 7.9, 1.4$  Hz,  $H_o$ , 6H), 7.50-7.38 (m,  $H_m$ ,  $H_p$ , 9H).  $^{13}\text{C}$  RMN [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 153.8 (C-1), 136.1 (C-4), 135.6 ( $C_o$ ), 132.5 (C-3), 132.2 ( $C_i$ ), 131.9 (C-5), 130.8 (C-6), 130.3 ( $C_p$ ), 128.1 ( $C_m$ ), 127.9 (C-7), 122.9 (C-2), 92.0 (C-9), 82.2 (C-8). HRMS (ESI-TOF): Calculado para  $\text{C}_{60}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{S}$ , 853.2500. Encontrado, 853.2520 [ $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ].

**7.5. Cálculos teóricos**

Los cálculos teóricos se realizaron con análisis por teoría del funcional de la densidad utilizando el programa Gaussian 09<sup>45</sup> con el funcional B3LYP y la base de calidad triple-zeta 6-311+G(d,p). El modelo polarizable continuo se empleó para la solvatación implícita con la constante dieléctrica del cloroformo.

### **7.6. Estudios de difracción de Rayos-X de monocristal.**

Cristales adecuados para difracción de rayos-X de monocristal de los derivados de BTD **4-5** se obtuvieron durante la evaporación lenta de disoluciones en *p*-xileno en viales parcialmente abiertos. Los datos de RXD se colectaron en un difractor Oxford Xcalibur Atlas Gemini con un detector de área CCD ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54184 \text{ \AA}$ , monocromador de grafito) a 293 (2) K para **4**, y en un difractor Bruker APEX-II CCD ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ , monocromador de grafito) a 293 (2) K para **5**. La paquetería CrysAlisPro y CrysAlisRED se utilizó para la colección e integración de datos.<sup>46</sup> Los datos de reflexión se corrigieron por efectos de polarización y de Lorentz. La primera solución estructural se obtuvo utilizando el programa SHELXS,<sup>47</sup> posteriormente se utilizaron los programas SHELXL para el refinamiento y salida de datos dentro del ambiente de OLEX2.<sup>48</sup> Los programas Mercury<sup>49</sup> [REF MERCURY] y ORTEP-3<sup>50</sup> se utilizaron para analizar las estructuras cristalinas y para la preparación de las ilustraciones. Los datos cristalográficos más relevantes se encuentran condensados en la tabla 2. Las estructuras cristalinas se depositaron en la base de datos CCDC con números 1560958 (**4**) y 1560959 (**5**), estos archivos contienen la información cristalográfica suplementaria.

Derivado de BTD	4	5
Formula química	C <sub>48</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> S	C <sub>46</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> S Si <sub>2</sub>
Peso molecular	668.82	700.99
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c	P 2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	32.64 (2)	14.75 (3)
b (Å)	9.04 (6)	9.95 (14)
c (Å)	26.67 (16)	26.07 (5)
α (°)	90.0	90.0
β (°)	114.25 (2)	102.83 (18)
γ (°)	90.0	90.0
Temperatura (K)	293 (2)	293 (2)
Volumen (Å) <sup>3</sup>	7175 (8)	3733 (11)
Z	8	4
Z'	1	1
Tamaño de cristal	0.15 x 0.11 x 0.09	0.20 x 0.15 x 0.10
Intervalo θ (°)	2.35 a 27.21	3.18 a 77.55
Índices	-41 ≤ h ≤ 41	-18 ≤ h ≤ 18
	-11 ≤ k ≤ 11	-12 ≤ k ≤ 12
	-34 ≤ l ≤ 34	-30 ≤ l ≤ 30
Reflexiones	7926	7907
Reflexiones únicas (R <sub>int</sub> )	5656 (0.1217)	6197 (0.0528)
Datos/Restricciones/Parámetros	7926 / 0 / 460	7907 / 0 / 460
Índices R <sub>all data</sub>	R <sub>1</sub> = 0.1027	R <sub>1</sub> = 0.0628
	wR <sub>2</sub> = 0.1474	wR <sub>2</sub> = 0.1396
Índices Finales R	R <sub>1</sub> = 0.0677	R <sub>1</sub> = 0.0478
	wR <sub>2</sub> = 0.1340	wR <sub>2</sub> = 0.1259
Bondad de ajuste	1.089	1-016
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.127	1.651
δx (mg/m <sup>3</sup> )	1.238	1.251

**Tabla 2.** Datos cristalográficos de los derivados de BTD 4 y 5.

---

# *Referencias*

---

1. P. Lewandowski, R. Kukawka, H. Popieszny, M. Smiglak, *New. J. Chem.*, **2014**, 38, 1372.
2. M. Smiglak, R. Kukawka, P. Lewandowski, H. Popieczny, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 3565.
3. M. Takeshita, M. Okuda, S. Okuda, A. Hyodo, K. Hamano, N. Furuya, K. Tsuchiya, *Phytopathology*, **2013**, 103, 960.
4. A.P. Piccionello, A. Guarcello, *Curr. Bioact. Compd.*, **2010**, 6, 266.
5. T. Balasankar, M. Gopalakrishnan, S. Nagarajan, *Eur. J. Med. Chem.*, **2005**, 40, 728.
6. P. Zhou, Z.G. Zhou, Y. Li, X. Chen, J. Qin, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 3495.
7. W.W. Wong, J. Subbiah, S.R. Punierredd, W. Pisula, D.J. Jones, A.B. Holmes, *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 1258.
8. J.Y. Chen, Y.C. Chiu, C.C. Shih, W.C. Wu, W.C. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 15039.
9. Z. Wang, Q. Liu, T. Chen, Y. Wang, J. Yuan, C. Zheng, R. Chen, W. Huan, *Dyes & Pigments*, **2015**, 113, 529.
10. T.O. Lopes, D.A. da Silva Filho, A.A. Lapis, H.C. de Oliveira, B.A. Neto, *J. Phys. Org. Chem.*, **2014**, 27, 303.
11. P.M. Beaujuge, H.N. Tsao, M.R. Hansen, C.M. Amb, C. Risko, J. Subbiah, K.R. Choundhury, A. Mavrinsky, W. Pisula, J.L. Bredas, F. So, K. Müllen, J.R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8944.
12. B.A. Neto, P.H. Carvalho, J.R. Correa, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 1560.
13. W. Qin, K. Li, G. Feng, M. Li, Z. Yang, B. Liu, B.Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 635.
14. Y. Zhang, T. Yu, M.E. Gallina, W. Sun, Y. rong, D.T. Chiu, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8256.
15. F.F.D. Oliveira, D. Santos, A.A.M. Lapis, J.R. Correa, A.F. Gomes, F.C. Gozzo, P.F. Moreira, V.C. de Oliveira, F.H. Quina, B.A.D. Neto, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2010**, 20, 6001-6007.
16. K.M. Omer, S.Y. Ku, K.T. Wong, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 10733-10741.
17. J. Zhang, W. Chen, A.J. Rojas, E.V. Jucov, T.V. Timofeeva, T.C. Parker, S. Varlow,

- S.R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16376-16379.
18. M. Dogru, A. Sonnauer, S. Zimdars, M. Doblinger, P. Knochel, T. Bein, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 1500-1502.
19. C. Song, Y. He, B. Li, Y. Ling, H. Wang, Y. Feng, R. Krishna, B. Chen, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 12105-12108.
20. A.B. Marco, D. Cortizo-Lacalle, C. Gozalvez, M. Olano, A. Atxabal, X. Sun, M. Melle-Franco, L.E. Hueso, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10754-10757.
21. S. Choudhary, C. Gozalvez, A. Higelin, I. Krossing, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 1525-1528.
22. S. More, S. Choudhary, A. Higelin, I. Krossing, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1976-1979.
23. M.T. Lee, C.K. Yen, W.P. Yang, H.H. Chen, C.H. Liao, C.H. Tsai, C.H. Chen, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 1241-1244.
24. S.A. Odom, S.R. Parkin, J.E. Anthony, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 4245-4248.
25. W.J. Shen, R. Dodda, C.C. Wu, F.I. Wu, T.H. Liu, H.H. Chen, C.H. Chen, C.F. Shu, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 930-943.
26. M. Akhtaruzzaman, M. Tomira, J. Nishida, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 2953-2958.
27. S.S. Sun, A.J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **122**, 8956-8967.
28. Q. Hou, Q. Zhou, Y. Zhang, W. Yang, T. Yang, Y. Cao, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6299-6305.
29. C.J. Tonzola, M.M. Alam, W. Kaminsky, S.A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13548-13558.
30. Y. Cui, X. Zhang, S.A. Jenekhe, *Macromolecules*, 1999, **32**, 3824-3826.
31. D.Y. Kim, S.K. Lee, J.L. Kim, H. Lee, H.N. Cho, S.I. Hong, C.Y. Kim, *Synth. Met.*, 2001, **121**, 1707-1708.
32. Z.Q. Gao, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, S.K. Wu, Z.L. Yan, X.H. Zhang, *Synth. Met.*, 1999, **105**, 141-144.
33. R. Arcos-Ramos, B. Rodríguez-Molina, M. Romero, J.M. Méndez-Stivalet, M.E. Ochoa, P.I. Ramírez-Montés, R. Santillan, M.A. Garcia-Garibay, N. Farfán, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 6887-6894.



34. B. Rodríguez-Molina, M.E. Ochoa, N. Farfán, R. Santillan, M.A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 8554-8565.
35. R. Arcos-Ramos, B. Rodríguez-Molina, E. González-Rodríguez, P.I. Ramírez-Montés, M.E. Ochoa, R. Santillan, N. Farfán, M.A. Garcia-Garibay, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 55201-55208.
36. H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kaster, A. Facchetti, *Nature*, **2009**, *457*, 679.
37. I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, J. Kline, M. D. MCGehee, M. F. Toney, *Nature Mater.*, **2006**, *5*, 328.
38. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, k. Bechgaard, B. M. W. Landgeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. V. Meijer, P. Herwing, D. M. de Leeuw, *Nature*, **1999**, *401*, 685.
39. I. McCulloch, *Nature Mater.*, **2005**, *4*, 583.
40. G. H. Gelinck, H. E. A. Huitema, E. van Venedaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. B. P. H. van der Putten, T. C. T. Geuns, M. Beenjakkers, J. B. Giesbers, B. H Huisman, E. J. Mena Benito, F. J. Touwslager, A. W. Marsman, B. J. E. van Rens, D. M. de Leeuw, *Nature Mater.*, **2004**, *3*, 106.
41. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature Mater.*, **2005**, *4*, 864.
42. T. Cramer, B. Chelli, M. Murgia, M. Barbalinardo, E. Bystrenova, D. M. de Leeuw, F. Biscarini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 3897.
43. A. Facchetti, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 733.
44. M. M. Ling, Z. Bao, *Chem. Mater.*, **2004**, *16* (23), 4824.
45. O. Knopfmacher, M. L. Hammock, A. L. Appleton, G. Schuwartz, J. Mei, T. Lei, J. Pei, Z. Bao, *Nature Commun.*, **2004**, *5*, 2954.
46. R. e. Hummel, *Understanding material sciences, history, properties and applications*, second edition, Springer, **2004**.
47. Ch. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, tercera edición, editorial Reverté, **1998**.
48. B. S. Mitchell, *An introduction to materials engineering and science for chemical and*

- material engineers*, Wiley-Inter science, **2004**.
49. N. M. Morris, *Semiconductor Devices*, The MacMillan press LTD, **1976**.
50. X. W. Zhang, J. B. Xia, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2006**, 39, 1815.
51. (a) M. Green, P. Prince, M. Gardener, J. Steed, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 994. (b) A. Delin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2002**, 65, 153205.
52. (a) G. Konstantatos, J. Clifford, L. Levina E. H. Sargent, *Nat. Photonics*, **2007**, 1, 531; (b) K. Szendrei, F. Cordella, M. V. Kovalenko, M. B"oberl, G. Hesser, M. Yarema, D. Jarzab, O. V. Mikhnenko, A. Gocalinska, M. Saba, F. Quocji, A. Mura, G. Bongiovanni, P. W. M. Blom, W. Heiss, M. A. Loi, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 683; (c) V. Sukhovatkin, S. Hinds, L. Brzozowski E. H. Sargent, *Science*, **2009**, 324, 1542; (d) S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 138.
53. (a) N. Zhao, T. P. Osedach, L.-Y. Chang, S. M. Geyer, D. Wanger, M. T. Binda, A. C. Arango, M. G. Bawendi, V. Bulovic, *ACS Nano*, **2010**, 4, 3743; (b) J. J. Choi, Y.-F. Lim, M. B. Santiago-Berrios, M. Oh, B.-R. Hyun, L. Sun, A. C. Bartnik, A. Goedhart, G. G. Malliaras, H. D. Abruna, F. W. Wise, T. Hanrath, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 3749; (c) K. S. Leschkies, T. J. Beatty, M. S. Kang, D. J. Norris, E. S. Aydil, *ACS Nano*, **2009**, 3, 3638.
54. (a) K. N. Bourdakos, D. M. N. M. Dissanayake, T. Lutz, S. R. P. Silva, R. J. Curry, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 153311; (b) G. Konstantos, C. Huang, L. Levina, Z. Lu, E. H. Sargent, *Adv. Funct.Mater.*, **2005**, 15, 1865.
55. (a) K. N. Bourdakos, D. M. N. M. Dissanayake, T. Lutz, S. R. P. Silva, R. J. Curry, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 153311; (b) G. Konstantos, C. Huang, L. Levina, Z. Lu, E. H. Sargent, *Adv. Funct.Mater.*, **2005**, 15, 1865.
56. R. D. Schaller, M. A. Petruska, V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 13765.
57. (a) C. Seidel, C. Awater, X. D. Liu, R. Ellerbrake, H. Fuchs, *Surf. Sci.*, **1997**, 371, 123; (b) B. Krause, A. C. D"urr, K. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch, D. Smilgies, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 235404.
58. B. Krause, A. C. D"urr, F. Schreiber, H. Dosch, O. H. Seeck, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119, 3429.

- 
59. N. Karl, Organic Semiconductors, in O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss (Eds.), Landolt-Boernstein (New Series), Group III, Vol. 17 Semiconductors, Subvolume 17i, Springer, Berlin, **1985**.
  60. W. Hu, *Organic Optoelectronics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
  61. (a) Horowitz, G.; Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Kouki, F. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 52.; (b) V. Podzorov, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 1739.
  62. (a) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1; (b) W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, Y. Shirota, *Chem. Lett.* **1991**, 1731; (c) W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, Y. Shirota, *J. Phys. D* **1993**, 26, B94; (d) E. Ueta, H. Nakano, Y. Shirota, *Chem. Lett.* **1994**, 2397.
  63. (a) D. J. Fichou, *Mater. Chem.* **2000**, 10, 571., (b) G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16866; (c) D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; Wiley-VCH, New York, **1998**.
  64. Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 953.
  65. A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1066.
  66. N. Stingelin-Stutzmann, E. Smits, H. Wondergem, C. Tanase, P. Blom, P. Smith, D. de Leeuw, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 601.
  67. A. L. Briseno, J. Aizenberg, Y. J. Han, R. A. Penkala, H. Moon, A. J. Lovinger, C. Kloc, Z. J. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12164.
  68. H. Mochizuki, T. Hasui, M. Kawamoto, T. Ikeda, C. Adachi, Y. Taniguchi, Y. Shirota *Macromolecules* **2003**, 36, 3457.
  69. H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 2639.
  70. (a) G. Lüssem, J. H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 443. (b) M. Grell, D.C. Bradley, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 895.
  71. (a) T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, 268, 1873. (b) H. Zhang, S. Shiino, A. Shishido, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1336. (c) S. Yoneyama, T. Yamamoto, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono, T. J. Ikeda, *Mater. Chem.* **2001**, 11, 3008.
  72. J. w. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, 2000.
  73. N. Moha, C. H. Suresh, A. Kumar, S. R. Grade, *Phys. Chem.*, **2013**, 15, 18401.
  74. W.P. Wu, Y.Q. Liu, D.B. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1489-1502.
-

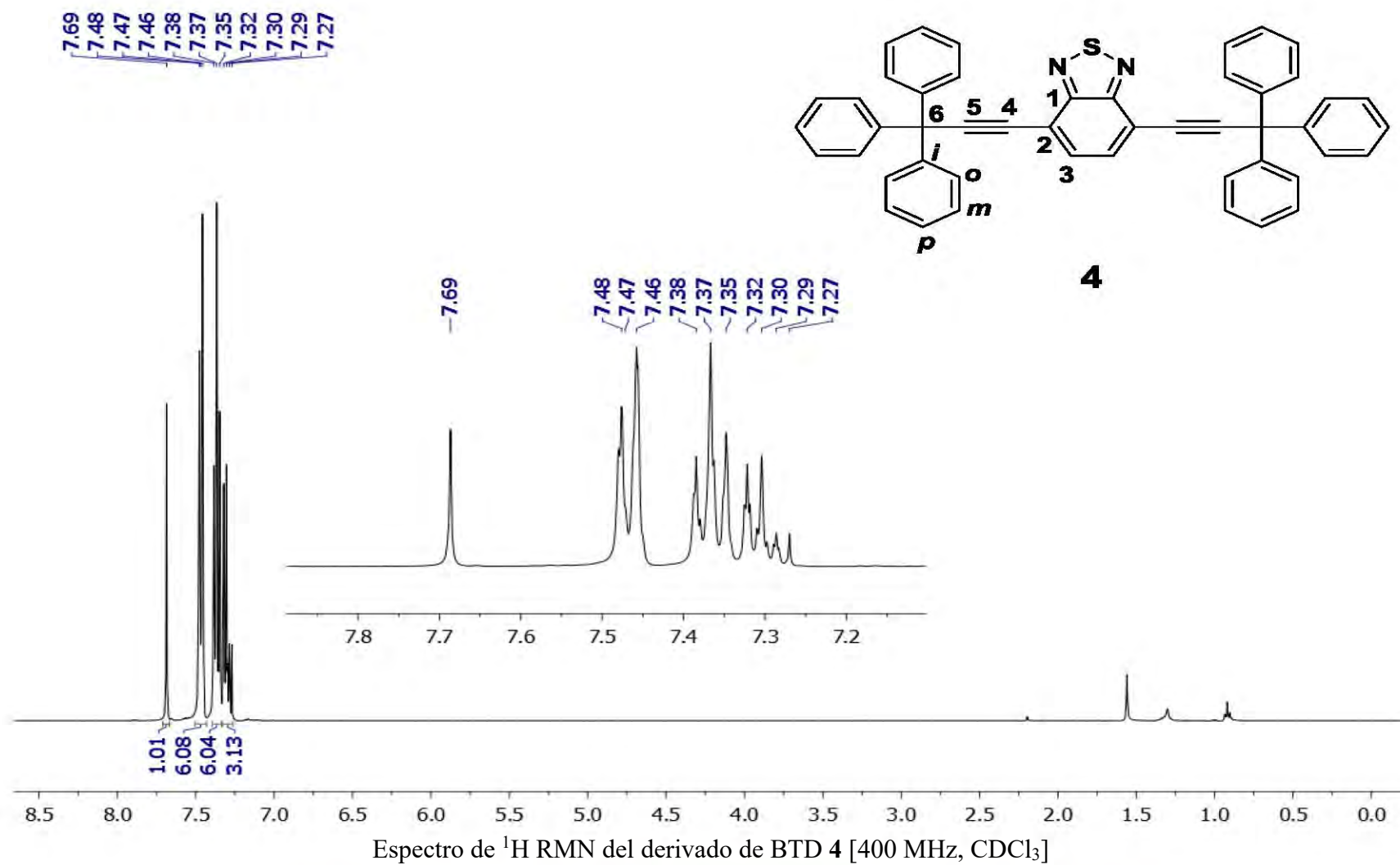
- 
75. M.L. Tang, J.H. Oh, A.D. Reichardt, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3733-3740.
76. M. Tomura, Y. Yamashita, *Z. Kristallogr. NCS*, **2003**, *218*, 555.
77. S. Hayashi, T. Koizumi, N. Kamiya, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6158–6162
78. B. A. D. Neto, A. A. M. Lapis, E. N. da Silva Jr., J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 228.
79. J. Wang, J. Gu, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *456*, 206.
80. a) K.R. Justin, J.T. Lin, M. Velusamy, Y.T. Tao, C.H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 83-90. b) X. Zhang, H. Gorohmaru, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-I, T. Thiemann, S. Mataka, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1901-1904. c) A. Kraft, C.A. Grimsdale, B.A. Homes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 402.
81. a) A. Nadler, C. Schultz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 2408-2410. b) T.O. Lopes, D.A. da Silva Filho, A.A.M. Lapis, H.C.B. de Oliveira, B.A.D. Neto, *J. Phys. Org. Chem.*, **2014**, *27*, 303-309.
82. F.F.D. Oliveira, D. Santos, A.A.M. Lapis, J.R. Correa, A.F. Gomes, F.C. Gozzo, P.F. Moreira, V.C. de Oliveira, F.H. Quina, B.A.D. Neto, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2010**, *20*, 6001-6007.
83. F. Silvestri, A. Marrocchi, M. Seri, C. Kim, T.J. Marks, A. Facchetti, A. Taticchi, *J Am Chem. Soc.*, **2010**; *132*(17), 6108.
84. Q. Liao, Y. Wang, M. A. Uddin, J. Chen, H. Guo, S. Shi, Y. Wang, H. Y. Woo, X. Guo, *ACS Macro Lett.* 2018, *7*, 519.

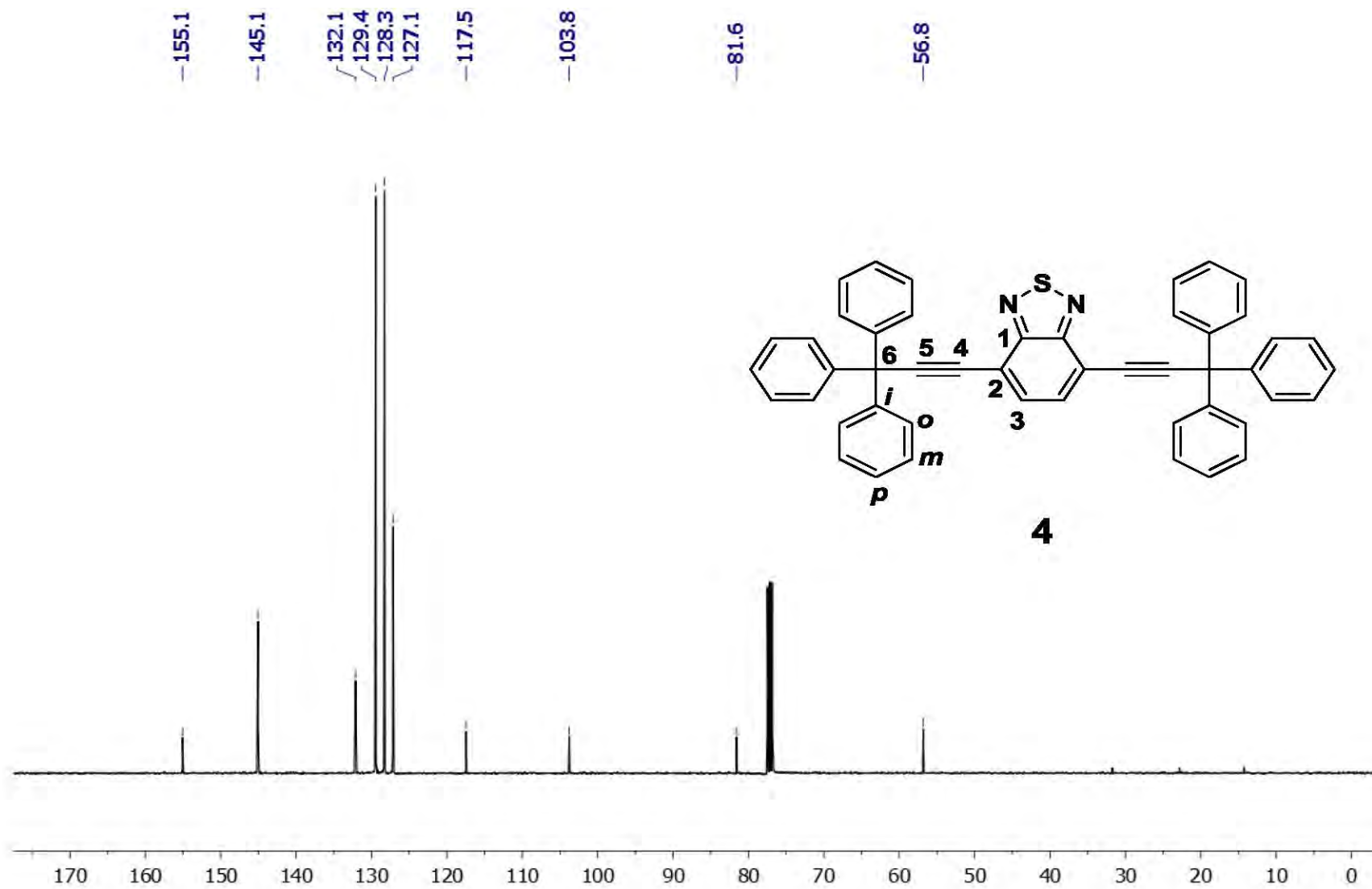
---

# *Anexo*

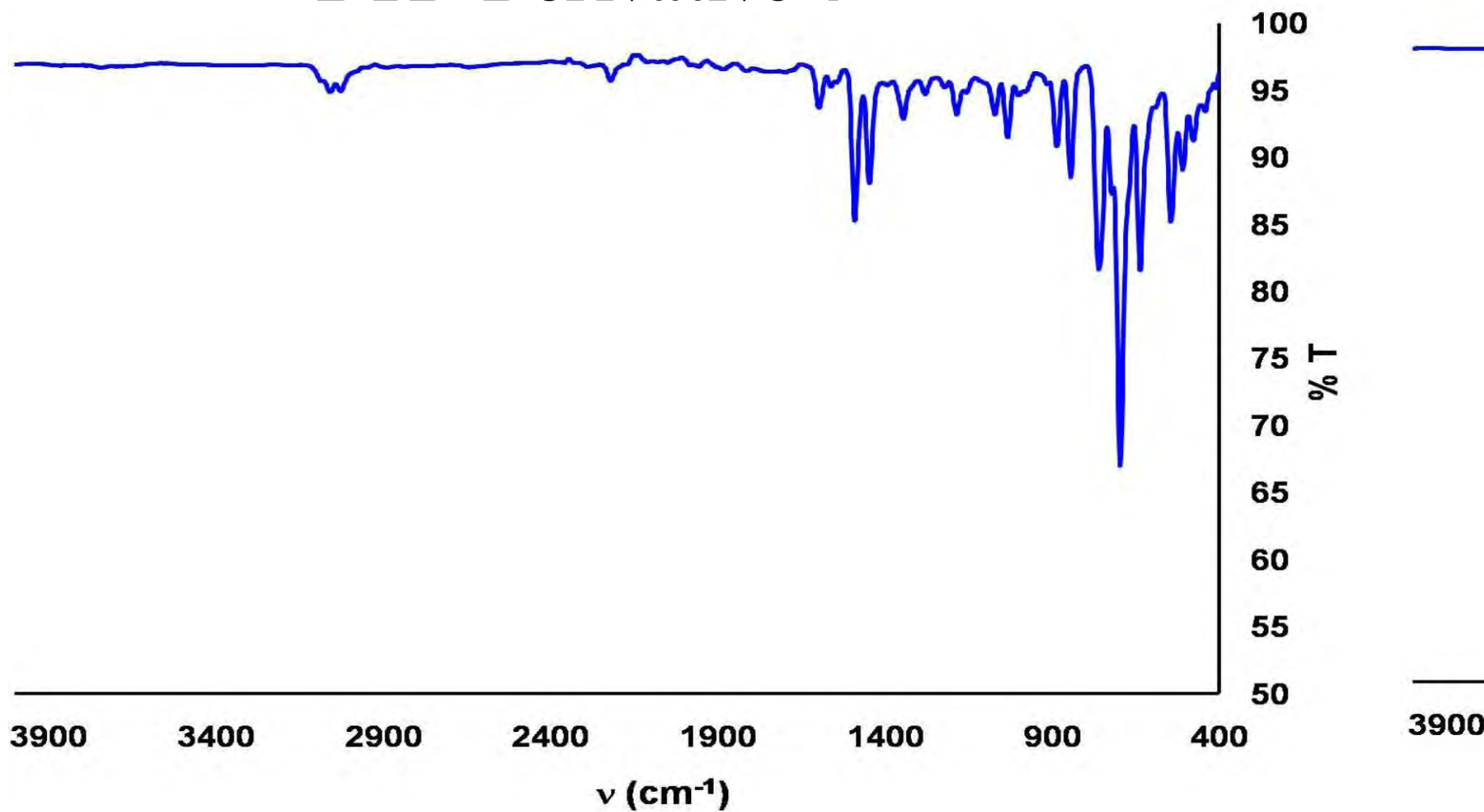
---

## Espectroscopía de los compuestos.



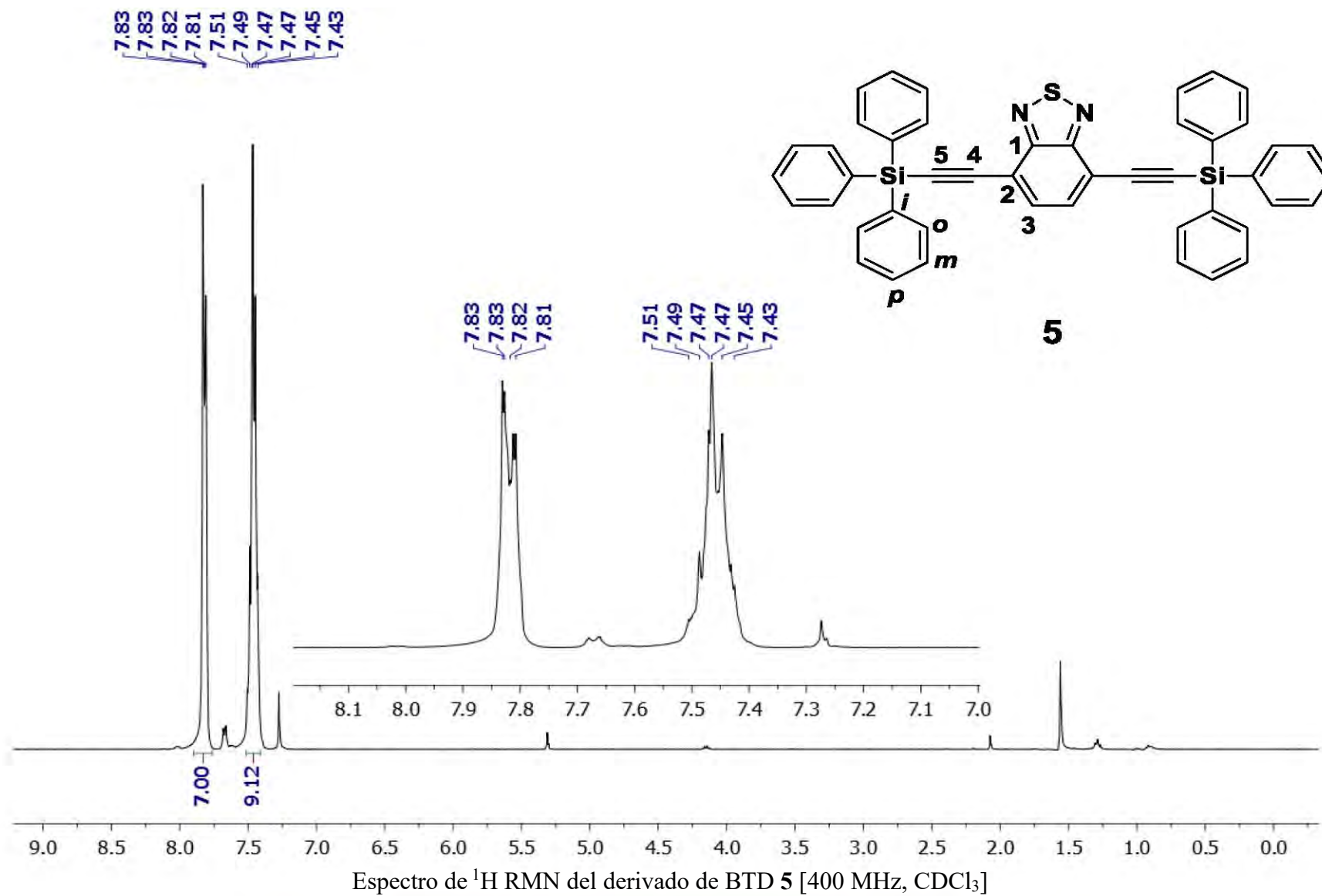
Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del derivado de BTD 4 [100 MHz, CDCl<sub>3</sub>]

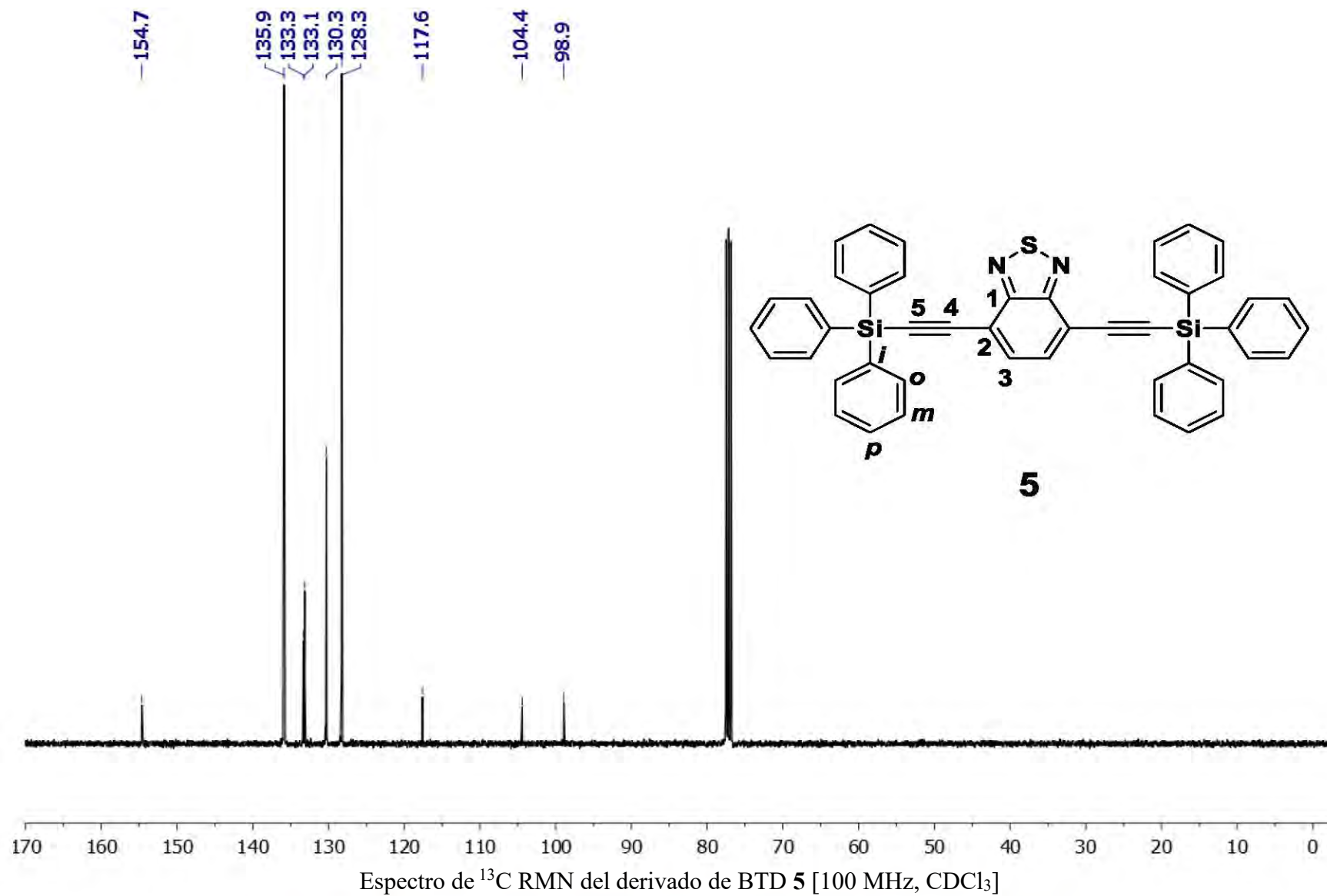
# BTD-Derivative 4

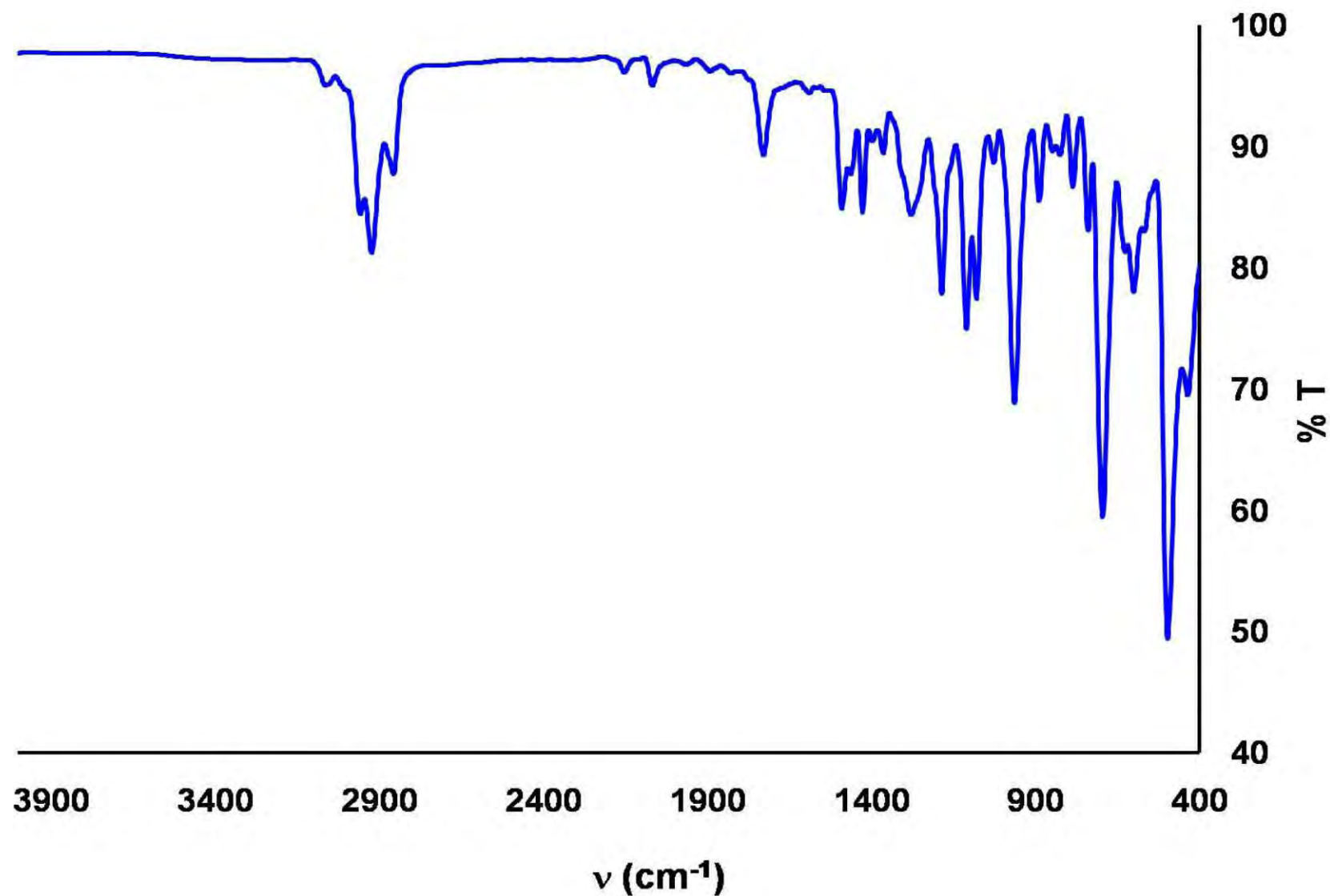


Espectro de FTIR-ATR del derivado de BTD 4 [ $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ]

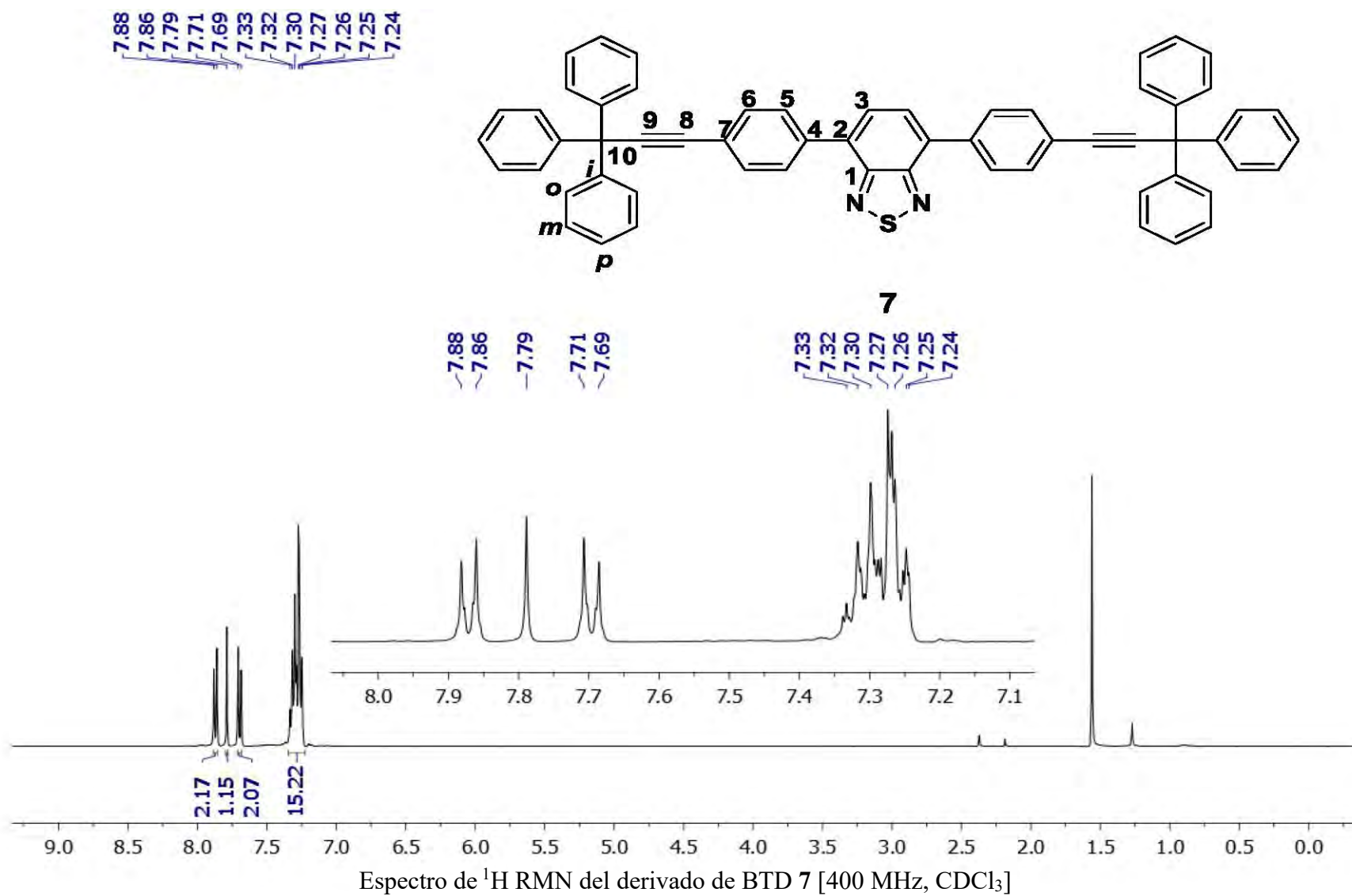


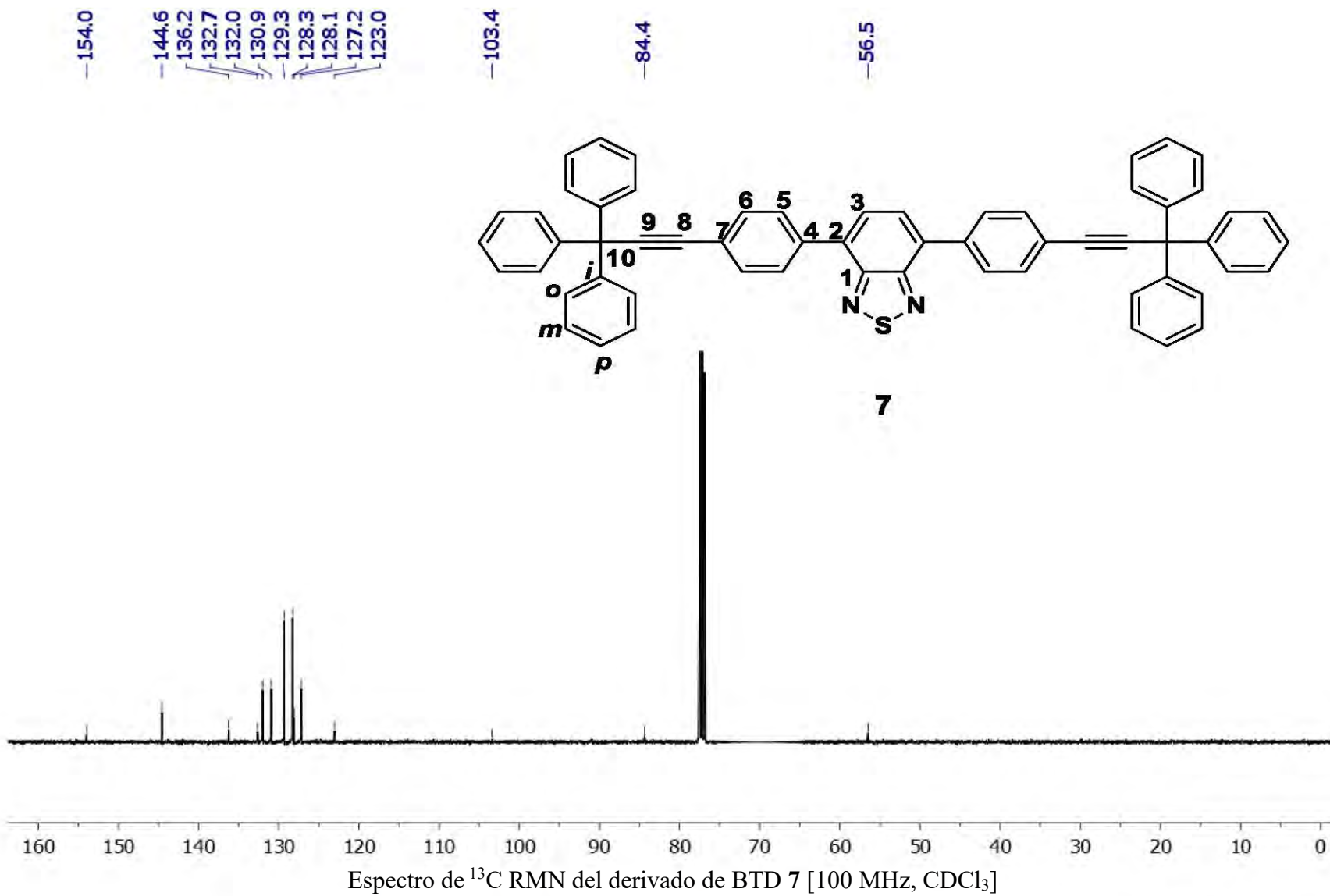




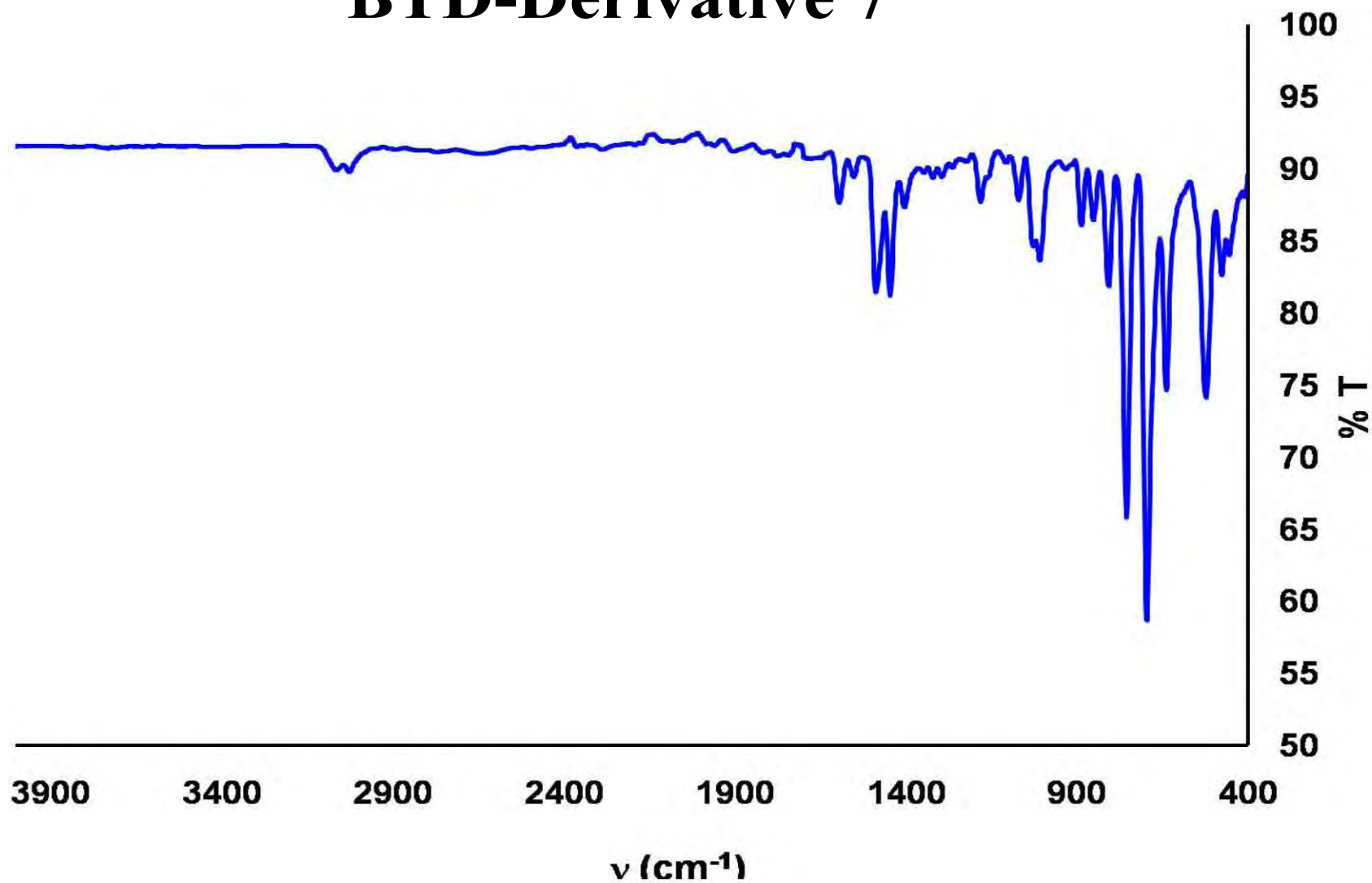


Espectro de FTIR-ATR del derivado de BTD 5 [ $\nu$ , cm<sup>-1</sup>]

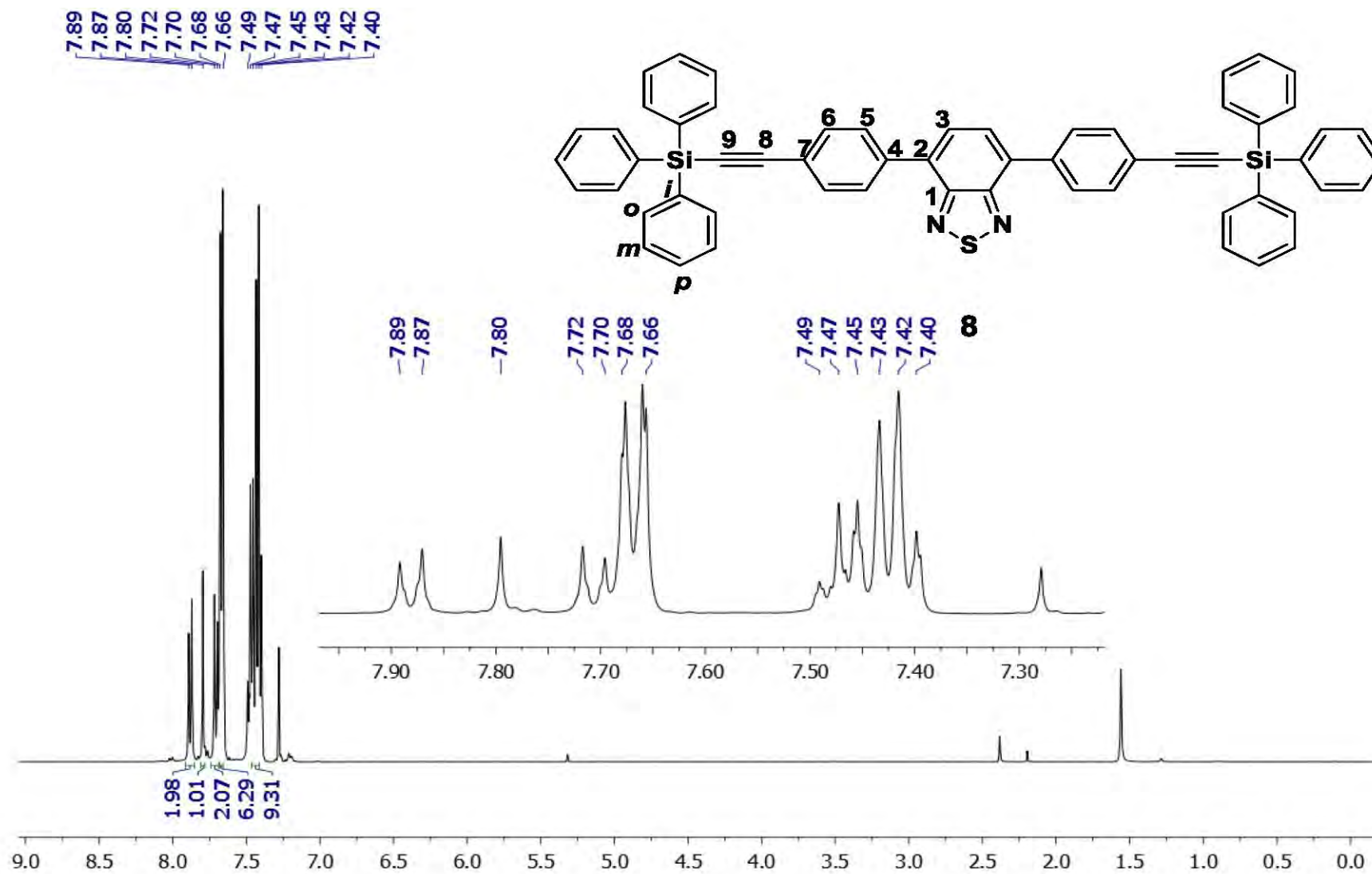




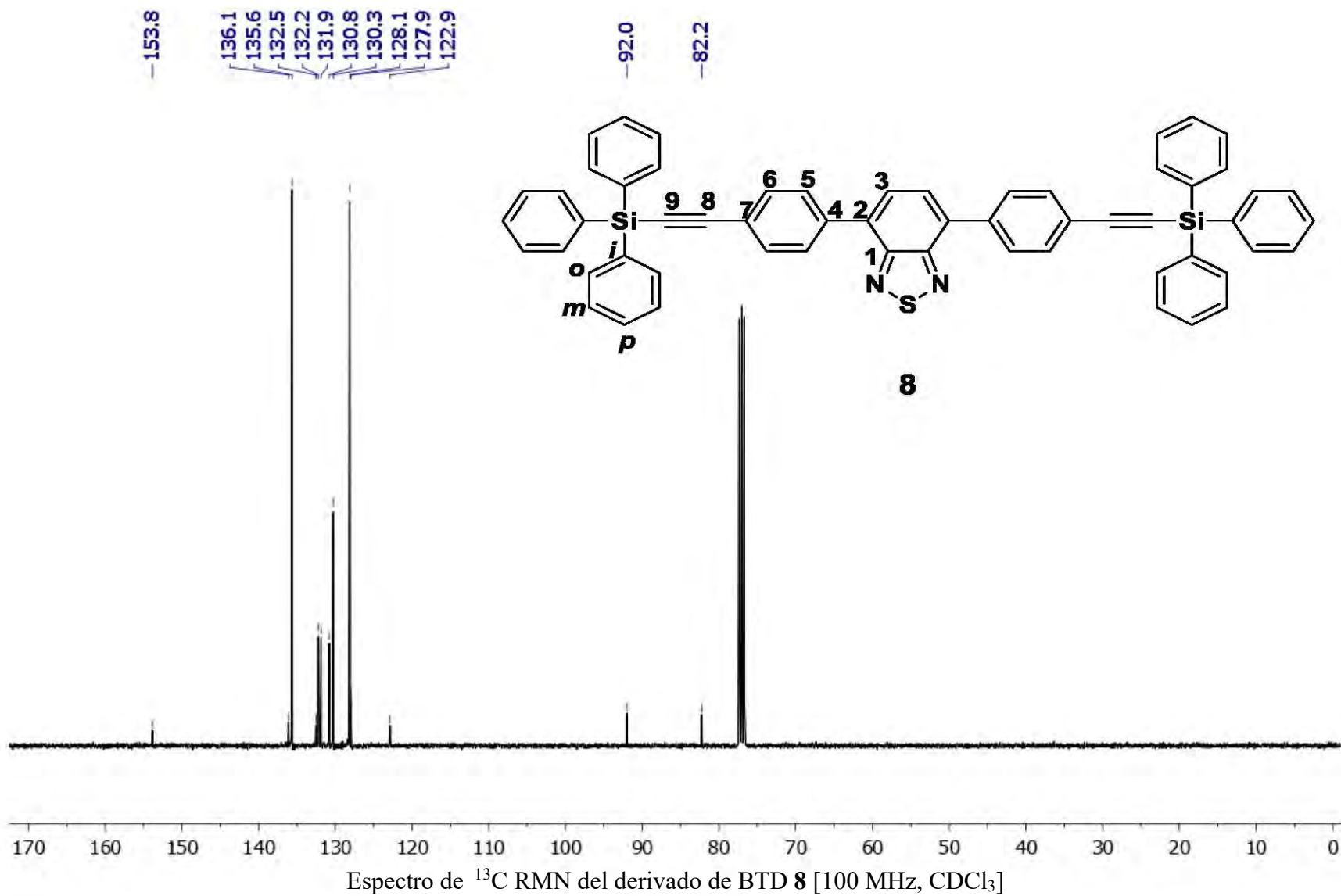
# BTB-Derivative /



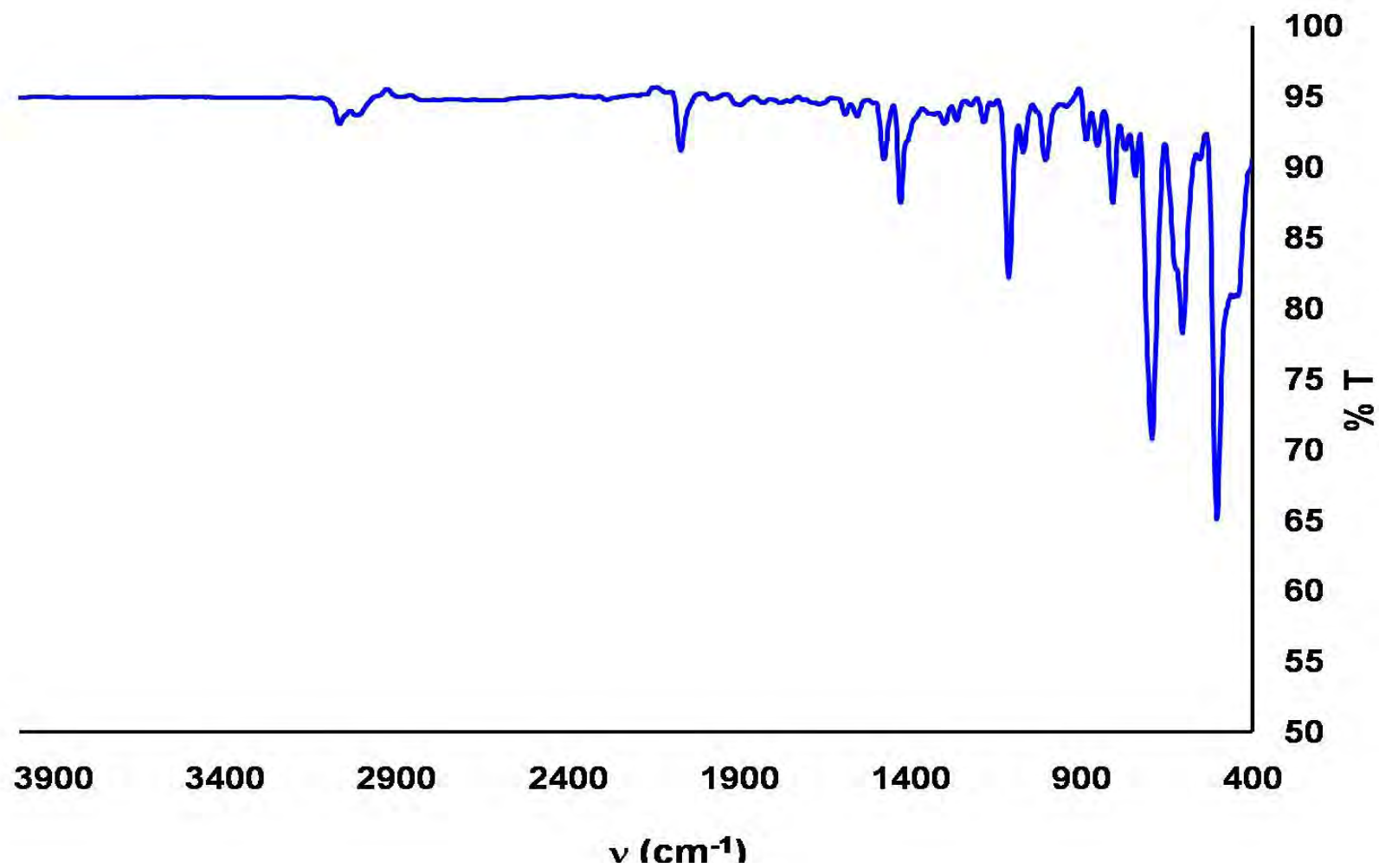
Espectro de FTIR-ATR del derivado de BTB 7 [ $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ]

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del derivado de BTB **8** [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]

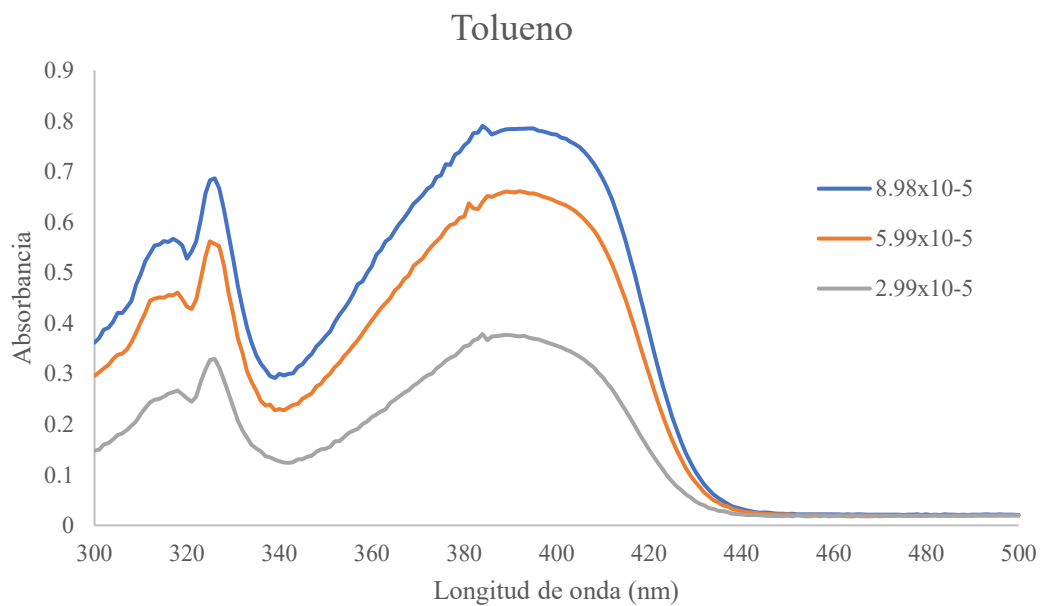
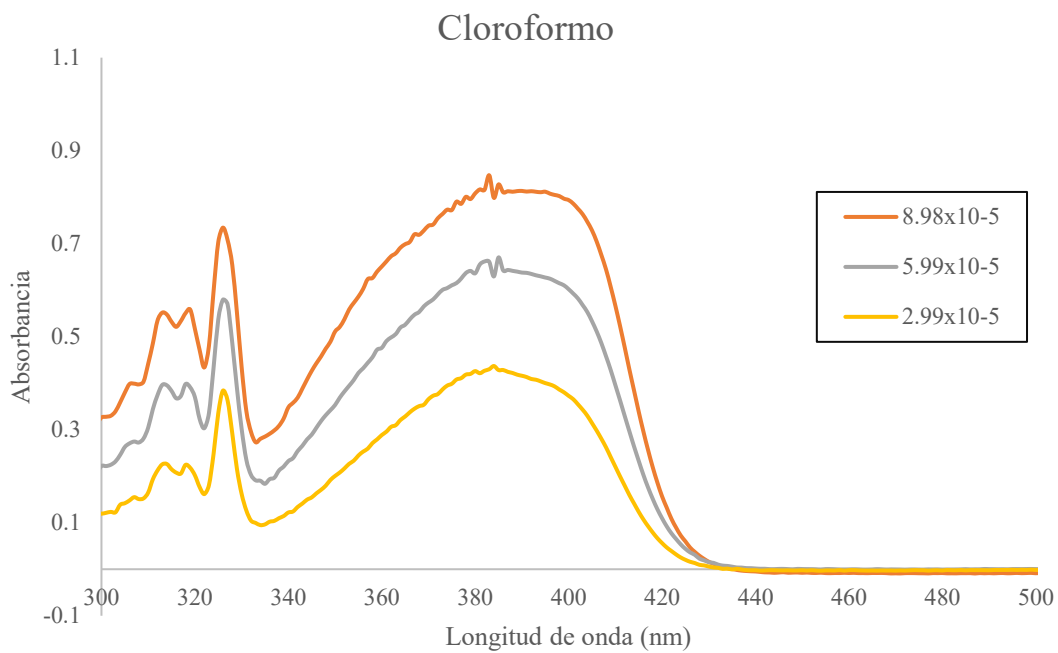






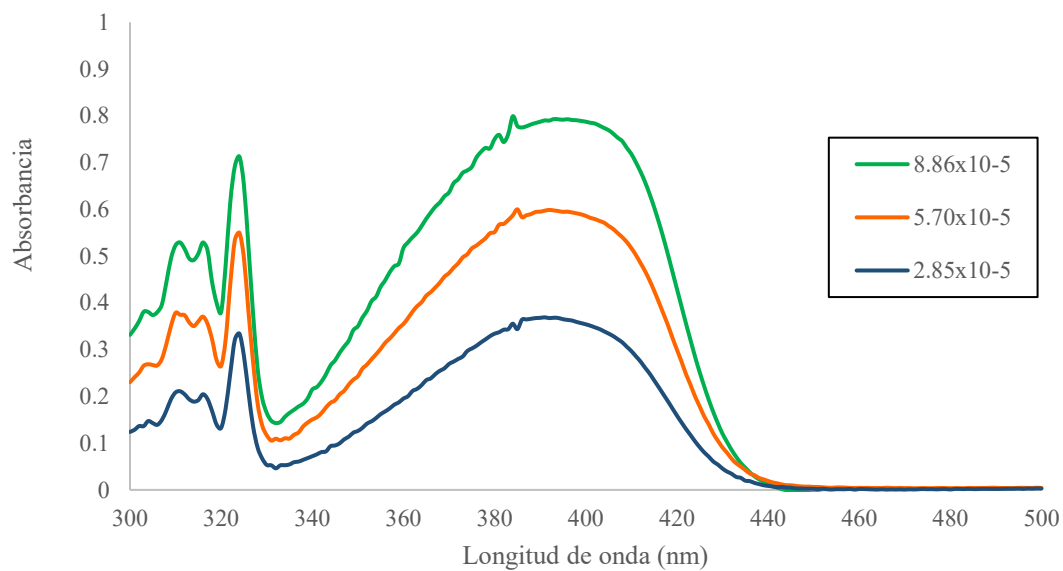


Espectro de FTIR-ATR del derivado de BTD 8 [ $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ]

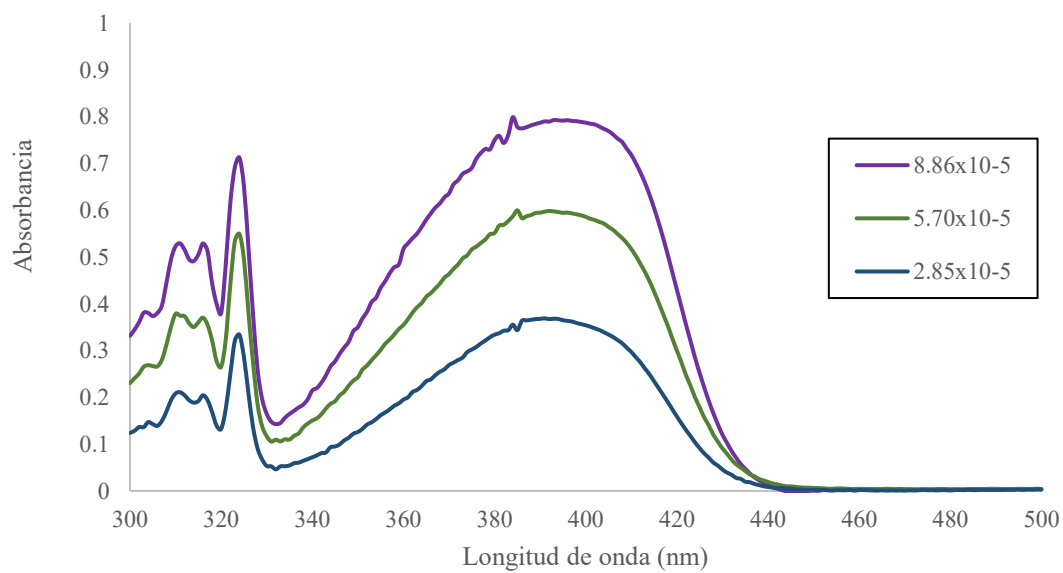


Perfiles de absorción del derivado de BTD-4

## Cloroformo

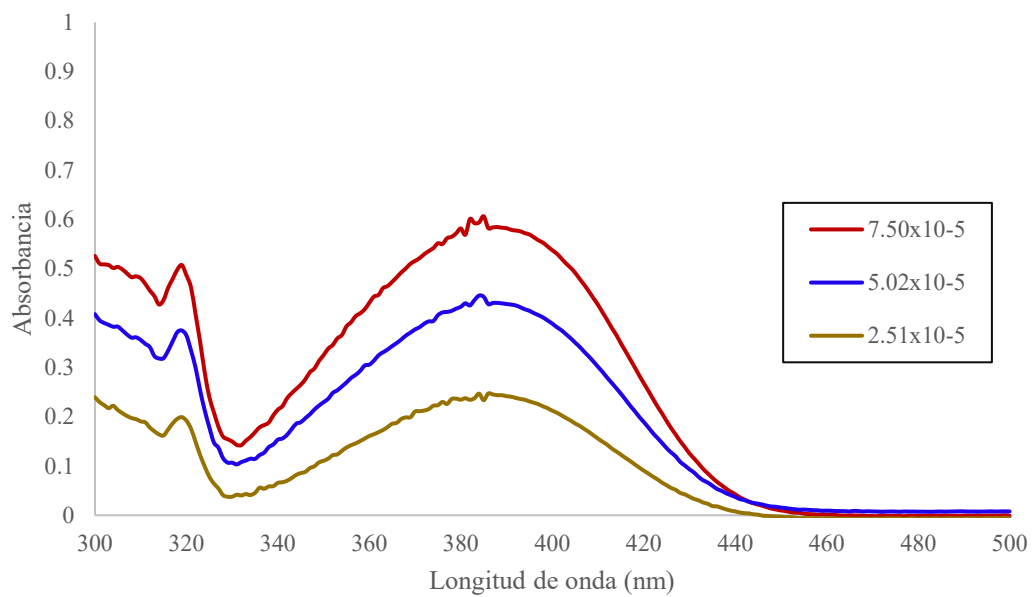


## Tolueno

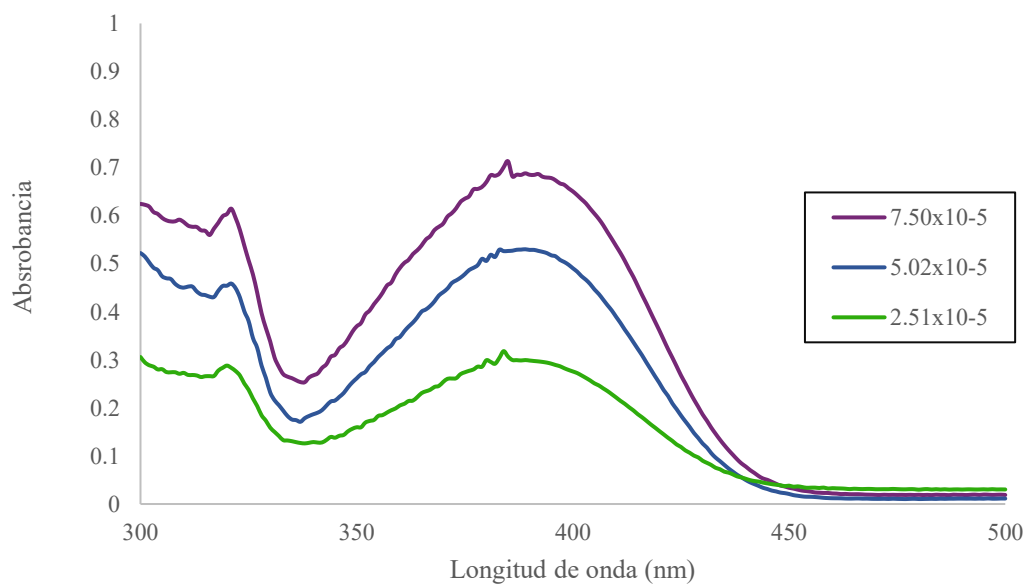


Perfiles de absorción del derivado de BTD-5

## Cloroformo

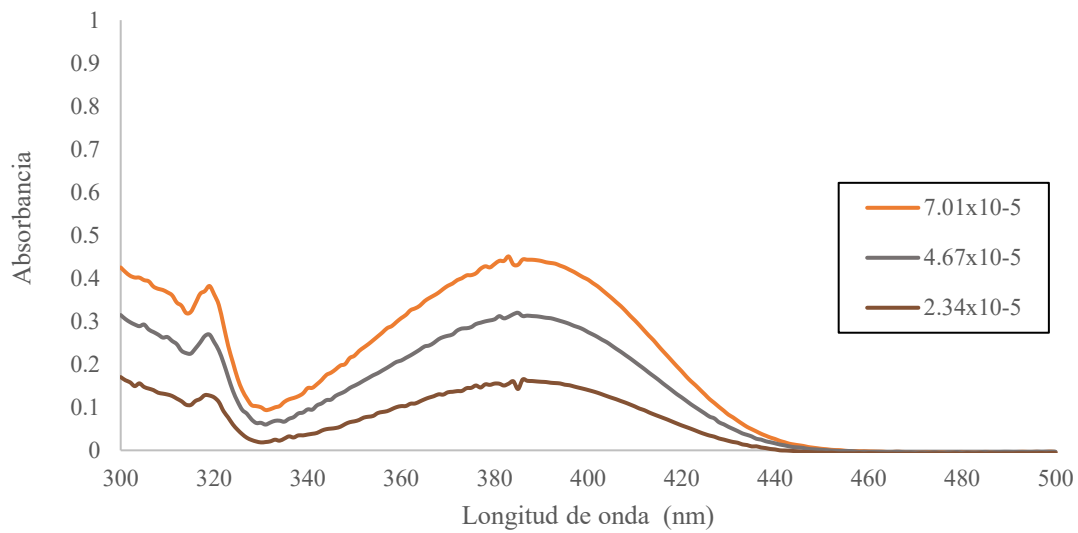


## Tolueno

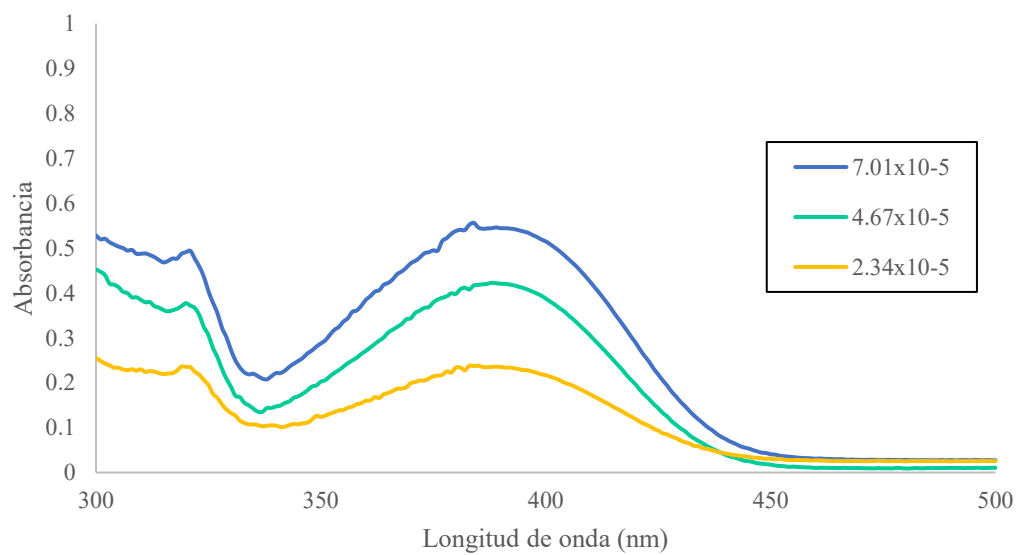


Perfiles de absorción del derivado de BTD-7

## Cloroformo



## Tolueno



Perfiles de absorción del derivado de BTD-8