



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DESARROLLO DE MATERIALES SUPRAMOLECULARES
MULTIFUNCIONALES UTILIZANDO BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN
ORGÁNICOS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ROSALBA MONTSERRAT MIRANDA OLVERA

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

Ciudad de México, Julio del 2022.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

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

**DESARROLLO DE MATERIALES SUPRAMOLECULARES
MULTIFUNCIONALES UTILIZANDO BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN
ORGÁNICOS**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A
M. en C. ROSALBA MONTSERRAT MIRANDA OLVERA**

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



Ciudad de México, Julio del 2022.

Dedicada

A mi amada familia.

Gracias por ofrecerme siempre su amor y su apoyo incondicional.

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de Nanopelículas del departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría de la Dra. María del Pilar Carreón Castro, con el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**), número de becario: **335895**, del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT: IA100722 y IN-207421) y del proyecto SEP-CONACYT-ANUIES-ECOS Francia (296682) Ingeniería de películas delgadas basadas en compuestos de transición de espín para aplicaciones en micro(opto)electromecánicos.

PUBLICACIÓN

Montserrat Miranda-Olvera, Rafael Arcos-Ramos, Mauricio Maldonado-Domínguez, Lionel Salmon, Gábor Molnár, Azzedine Bousseksou, María del Pilar Carreón-Castro, Design and synthesis of benzothiadiazole-based molecular systems: self-assembly, optical and electronic properties, *New J. Chem.*, **2022**, 46, 4992-5001.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Rafael Arcos-Ramos, **Montserrat Miranda-Olvera**, Violeta Álvarez-Venicio, Janine Flores-Romero, Víctor Manuel Velázquez Aguilar and María del Pilar Carreón-Castro. Development of dumbbell-like BTD-based derivatives as building blocks to engineer organic semiconducting materials. XXVI International Materials Research Congress. Cancún, México, 2018.

Montserrat Miranda-Olvera, Rafael Arcos-Ramos, Violeta Álvarez-Venicio, Víctor Manuel Velázquez Aguilar and María del Pilar Carreón-Castro. Engineering organic semiconducting solids by controlling the self-assembly of BTD-based building blocks. XXVII International Materials Research Congress. Cancún, México, 2019.

ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN

Laboratoire de Chimie de Coordination-CNRS. Toulouse, Francia. Anfitriones: Azzedine Bousseksou y Lionel Salmon. Matériaux moléculaires commutables. Agosto 2019 – agosto 2020.

Jurado asignado por el Comité Académico para la evaluación del trabajo de tesis de doctorado:

Presidente	Dra. Alicia Negrón Mendoza	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Vocal	Dra. Lioudmila Fomina	Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM
Vocal	Dr. Vladimir A. Bassioug Evdokimenko	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Vocal	Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde	UAM-Azcapotzalco
Secretario	Dra. Itzel Guerrero Ríos	Facultad de Química, UNAM

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la **Universidad Nacional Autónoma de México**, particularmente al **Instituto de Ciencias Nucleares UNAM** y al **Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas UNAM** por brindarme las herramientas para fortalecer mi formación académica y profesional, así como la infraestructura para el desarrollo de mi proyecto de doctorado.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por el apoyo económico a lo largo de mis estudios de doctorado, a través de la beca nacional y de movilidad al extranjero (número de becario/CVU: 335895/607851).

Agradezco a mi asesora, la **Dra. Pilar Carreón**, por todo su apoyo, confianza, paciencia y motivación durante todo el periodo del doctorado.

Agradezco al **Dr. Rafael Arcos**, por su invaluable apoyo académico, por su valiosa amistad y por motivarme a dar lo mejor de mí siempre.

A los miembros de mi comité tutor, la **Dra. Lioudmila Fomina** y la **Dra. Margarita Rivera** por sus valiosas contribuciones y su amplia disponibilidad.

A los miembros de mi jurado del examen de grado, la **Dra. Alicia Negrón**, **Dra. Lioudmila Fomina**, **Dr. Vladimir Bassiouk**, **Dr. Hiram Beltrán** y la **Dra. Itzel Guerrero**, por el tiempo dedicado a la revisión del manuscrito, por sus sugerencias y observaciones que contribuyeron a enriquecer este trabajo.

Al **Dr. Alejandro Avilés** por ser mi maestro y proporcionarme los recursos de cómputo necesarios para la realización de los cálculos teóricos DFT y al **Dr. Mauricio Maldonado** por su apoyo en la complementación de los mismos.

Índice de figuras

Figura 1. Ilustraciones representativas de las aplicaciones de los materiales orgánicos semiconductores.	9
Figura 2. Factores estructurales que determinan la energía del <i>band gap</i> en los materiales orgánicos semiconductores.	12
Figura 3. Formas bencenoides y quinoides de sistemas aromáticos	12
Figura 4. Estructura molecular de acenos y la energía de la brecha energética HOMO-LUMO (experimental).....	13
Figura 5. Diagrama de los niveles energéticos de los orbitales moleculares para una molécula y en estado sólido.	14
Figura 6. Representación esquemática del mecanismo de transporte de carga para semiconductores orgánicos (a) de <i>tipo p</i> y (b) de <i>tipo n</i> , según el modelo <i>hopping</i>	14
Figura 7. Representación esquemática del proceso de auto-ensamble utilizando bloques de construcción y clasificación conforme a su dimensionalidad.	18
Figura 8. Representación esquemática del enlace de hidrógeno entre un átomo aceptor (A) y el hidrógeno de un átomo donador (D).....	19
Figura 9. Dímeros cíclicos (izquierda) o cadenas (derecha) resultado del auto-ensamble mediante enlaces de hidrógeno de 2 moléculas de piridona.	20
Figura 10. a) Auto-ensamble complementario que permite la formación de dímeros cíclicos en disolución y en estado sólido. b) Patrón cuadrupolar no complementario, que da lugar a la formación de cadenas oligoméricas.	21
Figura 11. Modelos electrostáticos de las conformaciones del apilamiento π - π	22
Figura 12. Microestructura amorfa (izquierda) versus ordenada (derecha). Moléculas mostradas como discos azules y la ruta de transporte de electrones en rojo.	23
Figura 13. Representación esquemática de la agregación molecular para dímeros y su correspondiente tipo de empaquetamiento en estado sólido.	24
Figura 14. Sistema <i>push-pull</i> , estructuras de resonancia y perfiles de absorción para el modelo D- π -A basados en la nitroanilina.	27

Figura 15. Heterociclos electrodonadores (azul) y electroattractores (rojo) más utilizados en el diseño sistemas <i>push-pull</i> .	28
Figura 16. Núcleo de benzo[c][1,2,5]tiadiazol, BTD.	29
Figura 17. Derivados de BTD utilizados como biomarcadores, OLED, celdas solares y OFET.	29
Figura 18. Interacción intermolecular S···N en el núcleo de BTD.	30
Figura 19. Representación de la estructura y empaquetamiento cristalino de tres derivados de BTD.	31
Figura 20. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) BuO-BTD .	37
Figura 21. Espectro de RMN ¹ H (75 MHz, CDCl ₃) BuO-BTD .	38
Figura 22. Espectro de masas de alta resolución (ESI-TOF) BuO-BTD .	39
Figura 23. Derivados de BTD sólidos cristalinos obtenidos mediante recristalización (Tolueno/CHCl ₃). a) BuO-BTD , b) FL-BTD , c) DBF-BTD , d) MeO-BTD .	39
Figura 24. Gráficas de TGA y DSC del derivado de BuO-BTD .	41
Figura 25. Gráficas de TGA y DSC del derivado de MeO-BTD .	41
Figura 26. Gráficas de TGA y DSC del derivado de FL-BTD .	42
Figura 27. Gráficas de TGA y DSC del derivado de DBF-BTD .	42
Figura 28. Diagrama ORTEP del BuO-BDT (elipsoides dibujadas con un nivel de probabilidad del 35%).	43
Figura 29. Celda unitaria del BuO-BDT .	43
Figura 30. Interacciones intermoleculares y empaquetamiento cristalino del BuO-BTD .	44
Figura 31. Difractogramas de PXRD de los derivados de BTD de los sólidos cristalinos iniciales (azul), con tratamiento mecánico (rojo) y tratamiento térmico (negro).	45
Figura 32. Patrones de GIXRD de las películas delgadas de los derivados de BTD.	46
Figura 33. Perfiles de absorción de los derivados de BTD en diferentes disolventes (~ 1 x 10 ⁻⁴ M).	48
Figura 35. Perfiles de absorción y fluorescencia de los derivados de BTD en diferentes solventes.	50
Figura 36. Emisión de fluorescencia ($\lambda_{excitación} = 254$ nm) en disolución (~1x10 ⁻⁶ M) ordenadas de menor a mayor polaridad del disolvente en base a la tabla 3.	51
Figura 37. Perfiles de absorción y emisión de los sólidos cristalinos (línea negra), tratados mecánicamente (línea roja) y tratados térmicamente (línea azul).	53

Figura 38. Perfiles de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de los derivados de BTB incorporados a películas delgadas.	54
Figura 39. Geometrías optimizadas de los derivados de BTB en el estado basal calculado mediante TD-DFT nivel B3LYP/6-311G+(d,p).....	56
Figura 40. Correlación entre el máximo de absorción en UV-Vis calculado mediante TD-DFT nivel B3LYP/6-311G+(d,p) en a) tolueno, b) CHCl ₃ , c) DMSO, y valores experimentales.....	59
Figura 41. Correlación entre el máximo de emisión de fluorescencia calculado mediante TD-DFT nivel B3LYP/6-311G+(d,p) en a) tolueno, b) CHCl ₃ , c) DMSO, y valores experimentales.....	59
Figura 42. Orbitales de transición naturales (NTO) para la excitación más relevante de todos los bloques de construcción derivados de BTB. Calculado al nivel B3LYP/6-311+D(d,p).	60
Figura 43. Voltamperogramas cíclicos de los bloques de construcción derivados de BTB.	63
Figura 44. Energías (eV) del potencial de ionización (PI) y afinidad electrónica (AE) experimental y calculada de los bloques de construcción derivados de BTB.	65
Figura 45. Gráficas de Tauc obtenidas mediante la aplicación de las ecuaciones estándar.....	66
Figura 46. Imágenes topográficas de AFM de la película delgada del derivado de BuO-BTB . Área 50 μm x 50 μm (izquierda) y 20 μm x 20 μm (derecha).....	69
Figura 47. Imágenes topográficas de AFM de la película delgada del derivado de FL-BTB . Área 20 μm x 20 μm (izquierda) y 1 μm x 1 μm (derecha).	69
Figura 48. Imágenes topográficas de AFM de la película delgada del derivado de DBF-BTB . Área 10 μm x 10 μm (izquierda) y 1 μm x 1 μm (derecha).	69
Figura 49. Imágenes topográficas de AFM de la película delgada del derivado de MeO-BTB . Área 20 μm x 20μm (izquierda) y 5 μm x 5μm (derecha).	70

Índice de esquemas

Esquema 1. Bloques de construcción orgánicos con arquitecturas D-A-D derivados de benzo[c][1,2,5]tiadiazol (BTD).	34
Esquema 2. Esquema general de síntesis de los derivados de BTD.	35

Índice de tablas

Tabla 1. Interacciones intermoleculares.....	17
Tabla 2. Síntesis de los derivados de BTD.....	35
Tabla 3. Máximos de absorción y coeficientes de extinción molar de los derivados de BTD.	49
Tabla 4. Datos de absorción y emisión de fluorescencia de los derivados de BTD en diferentes disolventes y en estado sólido (cristalino y película delgada).....	51
Tabla 5. Datos calculados para las energías HOMO, LUMO y E_{gcalc} para FL-BTD	57
Tabla 6. Datos calculados para las energías HOMO, LUMO y E_{gcalc} para FL-BTD	57
Tabla 7. Datos calculados para las energías HOMO, LUMO y E_{gcalc} para DBF-BTD	58
Tabla 8. Datos calculados para las energías HOMO, LUMO y E_{gcalc} para MeO-BTD	58
Tabla 9. Propiedades electrónicas de absorción de los derivados de BTD en diferentes disolventes: longitudes máximas de absorción (λ_{max}), energías de absorción vertical (Ω_A), transiciones electrónicas más relevantes y la fuerza del oscilador (f) calculado mediante TD-DFT B3LYP/6-311+G(d,p).....	61
Tabla 10. Los valores de energía HOMO/LUMO y la brecha energética electroquímica.	64
Tabla 11. Energías del <i>band gap</i> (E_g) calculado, óptico, electroquímico y en estado sólido.	67
Tabla 12. Datos relevantes del refinamiento de la estructura cristalina del BuO-BTD	76

Abreviaturas

A	Aceptor	FL-BTD	4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol
AE	Afinidad electrónica	g	Gramos
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>	GIXRD	<i>Grazing Incidence X-ray Diffraction</i>
Band-gap	Brecha energética HOMO-LUMO	h	Horas
BTD	benzo[c][1,2,5]tiadiazol	HOMO	<i>Highest energy Occupied Molecular Orbital</i>
BuO	Butoxi	HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
BuO-BTD	4,7-bis(4'-butoxifenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol	ICT	<i>Intramolecular charge transfer</i>
CCF	Cromatografía en capa fina	ITO	<i>Indium tin oxide</i>
CDCl₃	Cloroformo deuterado	LUMO	<i>Lowest energy unoccupied molecular orbital</i>
CHCl₃	Cloroformo	M	Molar
CV	<i>Cyclic voltammetry</i>	MeO	Metoxi
D	Donador	MeO-BTD	4,7-bis(3',5'-dimetoxifenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol
DBF	Dibenzofurano	mmol	Milimol
DBF-BTD	4,7-bis(dibenzo[b,d]furan-4-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol	NTO	<i>Natural transition orbitals</i>
DCM	Diclorometano	OFET	<i>Organic field-effect transistor</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>	OLED	<i>Organic Light Emitting Diodes</i>
DMF	N,N-dimetilformamida	OPV	<i>Organic Photovoltaics</i>
DMSO	Dimetilsulfóxido	PI	Potencial de ionización
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>	ppm	Partes por millón
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>	PXRD	<i>Powder X-ray Diffraction</i>
E_g	Energía del band gap	RMN ¹³C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13
E_g^{calc}	Energía del band gap calculado	RMN ¹H	Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno
E_g^{EC}	Energía del band gap electroquímico	TD-DFT	<i>Time-dependent density functional theory</i>
E_g^{opt}	Energía del band gap óptico	TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
ESI-TOF	<i>Electrospray ionization - Time-of-Flight</i>	THF	Tetrahidrofurano
HRMS	<i>High resolution mass spectrometry</i>	UV-Vis	Espectroscopía de ultravioleta-visible
eV	Electronvoltio		
FL	Fluoreno		

Contenido

1	Contenido	2
2	Introducción	4
3	Abstract	7
4	Antecedentes	9
	4.1 Electrónica orgánica	9
	4.2 Semiconductores orgánicos	10
	4.2.1 Band gap (energía de la banda prohibida).....	11
	4.2.2 Transporte de carga.....	14
	4.3 Materiales supramoleculares y auto-ensamble	16
	4.3.1 Enlaces de hidrógeno.....	18
	4.3.2 Interacciones π - π	21
	4.3.3 Auto-ensamble en estado sólido.....	23
	4.3.4 Auto-ensamble sobre superficies.....	25
	4.4 Diseño de bloques de construcción	26
	4.4.1 Orbitales moleculares.....	26
	4.4.2 Sistemas push-pull.....	27
	4.5 Derivados de benzotiadiazol	28
5	Hipótesis	32
6	Objetivos	33
7	Resultados y discusión	34
	7.1 Diseño de los bloques de construcción	34
	7.2 Síntesis y caracterización de los bloques de construcción orgánicos	35
	7.3 Caracterización en estado sólido	39
	7.3.1 Análisis térmicos.....	39
	7.3.2 Exploración del auto-ensamble.....	43
	7.4 Propiedades ópticas	47
	7.5 Propiedades electrónicas y cálculos químicos cuánticos	55
	7.6 Fabricación y caracterización de películas delgadas	67
8	Conclusiones	71
9	Sección experimental	72

9.1	Procedimiento de síntesis	72
9.2	Análisis térmico	75
9.3	Experimentos de difracción de rayos X	75
9.4	Espectroscopía de absorción UV-Vis y fluorescencia	77
9.5	Cálculos químicos cuánticos	77
9.6	Voltamperometría cíclica	78
9.7	Fabricación y caracterización de películas delgadas	79
10	Referencias	80
11	Anexo I	89
11.1	Espectroscopía	89
11.2	Geometrías optimizadas en el estado basal	97
12	Anexo II	101
12.1	Publicaciones	101

Introducción

En la actualidad, los materiales que componen la gran mayoría de dispositivos electrónicos están basados en casi todos los elementos de la tabla periódica (excluyendo solo los actínidos y algunos otros elementos inusuales o inestables).¹ Esta gran versatilidad estructural se debe a la gran necesidad de desarrollar dispositivos para aplicaciones cada vez más complejas; por ejemplo, sin contar con microprocesadores cada vez más baratos y más pequeños sería imposible adquirir dispositivos electrónicos ultra-rápidos y los que ya son omnipresentes, información tecnológica, internet y tecnologías de comunicación móvil. Desde la primera computadora hasta los dispositivos móviles actuales, el gran salto en el rendimiento y eficiencia se ha logrado mediante la miniaturización de sus componentes; sin embargo, aún existen grandes desafíos por sortear en este proceso de miniaturización.^{2,3}

Una forma de realizar la miniaturización de componentes se basa en el desarrollo de arreglos supramoleculares formados a través de procesos de auto-ensamble jerárquico de entidades discretas conocidas como bloques de construcción (moléculas o iones), conocido como *bottom up*, uno de los principios fundamentales de las nanociencias. Esto se logra mediante el reconocimiento molecular basado en las interacciones intermoleculares y la complementariedad de las moléculas.⁴ El diseño de los bloques de construcción es crucial en el desarrollo de materiales optoelectrónicos, ya que sus propiedades están estrechamente vinculadas con su organización en estado sólido.⁵ Por lo tanto, para obtener rendimientos óptimos, la cuestión clave es obtener un control completo de la estructura y organización del material en estado sólido. En este mismo sentido, con el fin de afrontar los desafíos tecnológicos a los que nos enfrentamos en la actualidad, la electrónica orgánica basada en compuestos orgánicos es una tecnología prometedora, ya que permite la fabricación de dispositivos electrónicos de bajo impacto ambiental, de alto rendimiento, de bajo costo, ultraligeros y flexibles con diversas funcionalidades optoelectrónicas o electrónicas, basándose en moléculas orgánicas conjugadas.⁶

Particularmente, los sistemas orgánicos π -conjugados que contienen en su estructura un fragmento electrodonador (D) y un fragmento electroceptor (A) representan una subclase de moléculas π -conjugadas conocidas como *push-pull*. La interacción donador–aceptor (D/A, también denominada transferencia de carga intramolecular) les confiere a moléculas con arquitecturas *push-pull* propiedades optoelectrónicas distintas a sus fragmentos individuales; cabe señalar que entre las arquitecturas de todos los posibles arreglos D/A, la estructura cuadrupolar (D–A–D) destaca por sus excelentes propiedades optoelectrónicas.^{7,8} Entre las diversas estructuras aromáticas y heteroaromáticas, el BTD (benzo[c]-1,2,3-tiadiazol) ha recibido una gran atención para el diseño de moléculas con arquitecturas D/A, debido a que muestra procesos de auto-ensamble controlado en formas agregadas, además de actuar como grupo electroceptor, lo que le confiere propiedades ópticas y supramoleculares relevantes en comparación con otros heterociclos.⁹ Debido a esto, diversos derivados de BTD se han utilizado en combinación con sistemas π -conjugados tipo *push-pull* con el objetivo de incrementar y modular sus propiedades ópticas. Adicionalmente, se han reportado estructuras cristalinas de derivados de BTD; encontrando empaquetamientos cristalinos densos en donde las interacciones dominantes del arreglo son dictadas por el núcleo de BTD las cuales favorecen el apilamiento- π ,¹⁰ lo anterior sugiere, que los derivados de BTD en estado sólido pueden presentar una deslocalización electrónica intermolecular eficiente que favorecería las propiedades opto-electrónicas del material resultante.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo de tesis se muestra el desarrollo de materiales supramoleculares utilizando bloques de construcción orgánicos. El desarrollo abarca el diseño, síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades semiconductoras de los materiales supramoleculares propuestos. El diseño de los bloques de construcción consistió en la unión de fragmentos electrodonadores y fragmentos electroceptores π -conjugados para la formación de arquitecturas D–A–D (sistema *push-pull*) utilizando el núcleo de benzotiadiazol (BTD) como fragmento electroceptor central. Los bloques de construcción fueron sintetizados mediante reacciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura; y caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 así como espectrometría de masas de alta resolución. La exploración del auto-ensamble en fases de materia condensada se determinó mediante difracción de rayos X, mientras que la estabilidad de los

sólidos se evaluó mediante análisis térmicos. Las propiedades ópticas y electrónicas fueron determinadas mediante metodologías experimentales (espectroscopía de absorción UV-Vis, de emisión de fluorescencia y voltamperometría cíclica) y teóricas (cálculos computacionales DFT y TD-DFT). Finalmente, los sólidos fueron incorporados a películas delgadas mediante la técnica *spin-coating*, la caracterización de su morfología se realizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).

Abstract

In recent years, intense research has been carried out in the field of organic semiconductor materials, mainly focused on their application in electronic and optoelectronic devices such as OLEDs, OFETs and organic solar cells. In particular, bottom-up self-assembly is now considered by many scientists to be a promising approach to building materials for the semiconductor industry. The approach is ecologically, morphologically and functionally flexible, and facilitates easy and cost-effective device fabrication. The development of supramolecular materials for electronics relies on bottom-up construction of hierarchical self-assemblies of building blocks through the combination of weak non-covalent interactions, e.g., van der Waals forces, hydrogen and halogen bonding, amphiphilic interactions, stacking [$\pi \cdots \pi$], coulombic forces and charge transfer interactions. To obtain optimal yields from an organic material, the key is to gain complete control of its structure and organization in the solid state. In an attempt to precisely control the relative orientations of molecules during supramolecular assembly processes and thus obtain highly ordered assemblies, one strategy is to retain the dynamics associated with non-covalent bond interactions to fine-tune molecular packing through external control, i.e., chemical initiators, or temperature to trigger self-assembly and thus improve control on uniformity and dispersion at the molecular level.

In this sense, this dissertation details the design, synthesis and characterization of a set of small benzothiadiazole (BTD)-based derivatives with a D-A-D architecture as building blocks of organic semiconductor supramolecular materials by applying an experimental-theoretical approach, as well as their incorporation into thin films. The results obtained from this investigation show that the four derivatives tend to self-assemble into highly ordered crystalline solids that, with varying degrees of response to mechanical and thermal stimuli. The analysis of the optical properties showed that the presented derivatives exhibit absorption maxima in solution and molar extinction coefficient values related to electronic transitions $\pi - \pi^*$ with a lower solvatochromic response, showing broad fluorescence profiles with large Stokes shifts and high quantum fluorescence yields. In the same way, in the solid state, the BTD derivatives show a maximum absorption in the visible range and an intense fluorescence emission for the n-butoxy

and fluorene derivatives. The stability of the one-electron reduced and oxidized forms of all compounds was assessed by cyclic voltammetry which, supplemented with DFT calculations, allowed a BTD derivative (BuO-BTD) to be identified as a strong candidate for use as a transport layer of electrons for organic electronic purposes.

Antecedentes

4.1 Electrónica orgánica

El desarrollo de semiconductores orgánicos se remonta a 1948,¹¹ pero no fue hasta comienzos de la década de los 70, cuando comenzó la investigación y el desarrollo de materiales orgánicos enfocados al campo de la electrónica. Hasta ese momento, los polímeros y las moléculas orgánicas de bajo peso molecular se utilizaban solo como aislantes en la industria electrónica. Posteriormente, en 1977, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa descubrieron que la conductividad eléctrica del poliacetileno se podía incrementar mediante el dopado con iones de halógenos como yodo, bromo o cloro.¹² Lo anterior suscitó un gran interés científico, y conllevó a la creación de un nuevo campo de investigación interdisciplinar conocido como electrónica molecular. Finalmente, en reconocimiento de la importancia de esta nueva área de estudio, en el año 2000, se les concedió a estos investigadores el Premio Nobel de Química por el descubrimiento y el desarrollo de polímeros conductores.¹³

Dentro de este contexto, en los últimos años se han llevado a cabo investigaciones dentro del campo de los materiales orgánicos semiconductores, principalmente enfocados a su aplicación en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, entre los que destacan: Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLEDs),¹⁴ Transistores Orgánicos de Efecto de Campo (OFETs),^{15,16} y Fotovoltaica Orgánica (OPVs)¹⁷ (figura 1).

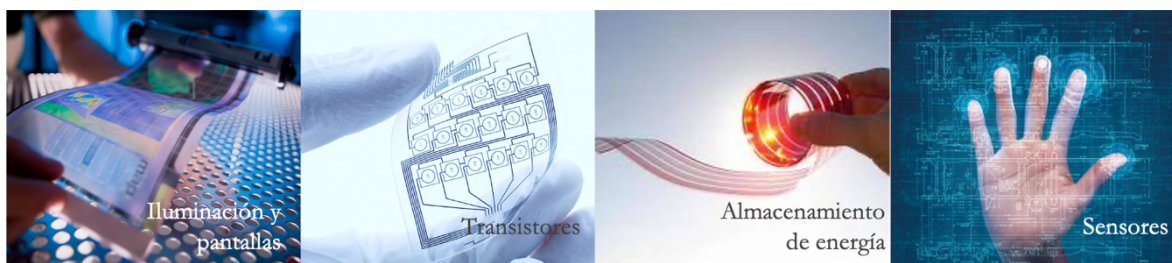


Figura 1. Ilustraciones representativas de las aplicaciones de los materiales orgánicos semiconductores.

Una de las ventajas de utilizar materiales electrónicos orgánicos como semiconductores es la posibilidad de afinar sus propiedades ópticas y electrónicas. Para ajustar sus propiedades electrónicas, la estructura química puede ser modificada mediante síntesis, mientras que el ordenamiento en estado sólido de las moléculas puede ser controlado utilizando los principios del auto-ensamble molecular; por otro lado, su fácil procesamiento, la posibilidad de recubrir grandes superficies de dispositivos electrónicos flexibles, así como su ligereza y bajo costo, son factores a favor de la introducción comercial de estos materiales.¹⁸⁻²⁰ De momento, los semiconductores orgánicos aún no han logrado reducir el protagonismo de los materiales inorgánicos, ya que existen obstáculos que superar tales como su baja eficiencia y bajos valores de movilidad electrónica, lo que actualmente representa el máximo reto para su aplicación.

4.2 Semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos son materiales conformados por moléculas discretas o polímeros en los cuales el carbono es el elemento principal en su estructura, y que también contienen heteroátomos como azufre, oxígeno y nitrógeno, que presentan propiedades típicamente asociadas con un material semiconductor (absorción y emisión de luz en la región espectral del visible y conductividad eléctrica). La conductividad eléctrica en un semiconductor está dada por los portadores de carga, los huecos y electrones, los cuales son responsables del flujo de corriente. El principio básico que subyace al transporte de carga en los semiconductores orgánicos es el concepto de deslocalización del portador de carga a través de orbitales π -conjugados.²¹ Es por ello, que los semiconductores orgánicos requieren de una estructura conjugada para poder participar de forma efectiva en el transporte de carga.^{22,23} La superficie de orbitales π permite la estabilización de la carga electrónica por efecto de resonancia, además de facilitar las interacciones intermoleculares por solapamiento de orbitales, necesario para favorecer el transporte de carga a través del material.

Desde el punto de vista del tamaño molecular, los semiconductores orgánicos pueden ser clasificados en dos grandes grupos, los polímeros y las moléculas de bajo peso molecular. Los materiales poliméricos están constituidos por una sucesión de unidades monoméricas, unidas mediante enlaces covalentes, cuya estructura conjugada favorece la deslocalización de la

carga. Estos materiales presentan un serio inconveniente en su aplicación, ya que no se puede garantizar plenamente la reproducibilidad de sus propiedades optoelectrónicas. Esto debido a la polidispersidad del producto intrínseca a la síntesis de polímeros. Desde el punto de vista de su procesamiento, el elevado peso molecular de los polímeros impide la preparación de capas delgadas mediante sublimación en condiciones de alto vacío. No obstante, se facilita la formación de películas delgadas en disolución, lo que trae como consecuencia un menor costo sobre la metodología de producción de dispositivos. En cuanto a las moléculas de bajo peso molecular, su estructura conjugada está constituida principalmente por anillos aromáticos o heteroaromáticos unidos mediante enlaces sencillos o fusionados. A diferencia de los materiales poliméricos, la síntesis de este tipo de compuestos se puede realizar garantizando su pureza y composición, y por lo tanto, la reproducibilidad de su obtención asegurando sus propiedades de interés. Por otro lado, gracias a su tamaño, se pueden depositar por evaporación térmica al vacío, permitiendo obtener capas más ordenadas que mejoren el rendimiento del dispositivo final. Adicionalmente, respecto al costo de producción del dispositivo electrónico, los materiales moleculares tienen la ventaja de que también admiten la posibilidad de ser procesados en disolución.

4.2.1 *Band gap* (energía de la banda prohibida)

Uno de los parámetros más relevantes a tomar en cuenta en un material semiconductor es la energía de la banda prohibida, *band gap* (E_g), la cual denota la separación de energía entre el orbital molecular de más alta energía ocupado (HOMO) y el orbital molecular de más baja energía desocupado (LUMO) así como la posición de las bandas del HOMO y LUMO. Estas bandas se denominan bandas de valencia y conducción para semiconductores inorgánicos, no obstante, para semiconductores orgánicos, se les denomina simplemente HOMO – LUMO. En este tipo de materiales, típicamente el *band gap* se encuentra entre 2.5 – 4.0 eV.²⁴

Una ventaja que tienen los materiales semiconductores orgánicos es la capacidad de ajustar finamente la posición de los niveles energéticos del HOMO y LUMO, y por lo tanto el *band gap* mediante el diseño químico molecular. En este sentido, se han identificado varios factores que influyen en esta brecha energética (figura 2),²⁵ tales como la longitud de conjugación, desviaciones de la planaridad, energía de resonancia aromática (la forma quinoide posee una

energía más baja del *band gap* que la forma bencenoide, figura 3), efectos inductivos y mesoméricos así como las interacciones intramoleculares. Todos estos efectos están interrelacionados, lo que hace que la ingeniería del *band gap* no sea una tarea fácil.

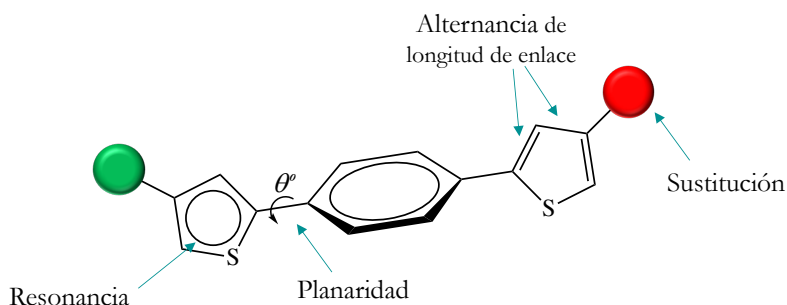


Figura 2. Factores estructurales que determinan la energía del *band gap* en los materiales orgánicos semiconductores.

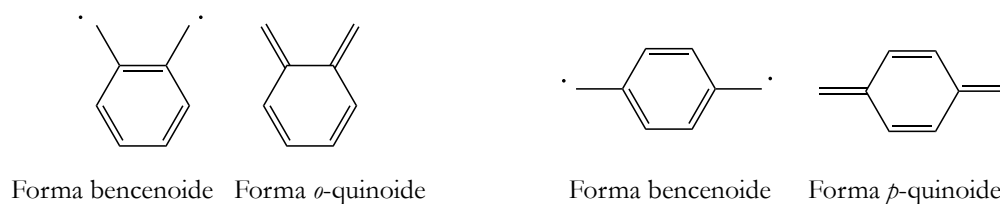


Figura 3. Formas bencenoides y quinoides de sistemas aromáticos

Particularmente, los sistemas π -conjugados conformados por grupos electrodonadores (D) y electroaceptores (A) que representan una subclase de moléculas conocidas como sistemas *push-pull*, han sido una de las estrategias más directas para modular los niveles energéticos del HOMO y LUMO, y como consecuencia el *band gap* de un sistema π -conjugado. Debido a la interacción D-A, o la llamada transferencia de carga intramolecular (ICT), se forma un nuevo orbital molecular de baja energía, lo que se refleja en una disminución de la brecha energética HOMO-LUMO (E_g).²⁶ Para favorecer la ICT entre fragmentos electrodonadores y electroaceptores es importante que exista una interacción efectiva con los orbitales π vecinos,

con un ángulo diedro entre $0 - 30^\circ$, lo cual está relacionado con el desorden rotacional entre los enlaces sencillos interanulares y la planaridad del sistema.

En este mismo sentido, la manera en qué las moléculas se encuentran conjugadas es un factor determinante para favorecer la disminución del *band gap*. Diversos estudios indican que conforme la red conjugada en una molécula se vuelve más dispersa a lo largo de su estructura, la energía del *band gap* (E_g), se ve disminuida considerablemente. Por ejemplo, al analizar una familia de poliacenos, figura 4, es evidente el efecto de la conjugación sobre la energía de la brecha energética HOMO – LUMO.²⁷

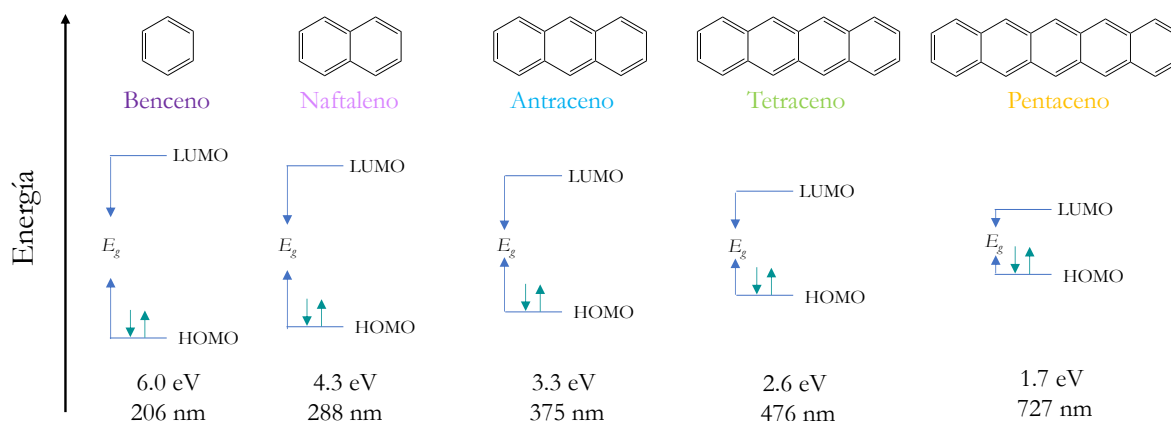


Figura 4. Estructura molecular de acenos y la energía de la brecha energética HOMO-LUMO (experimental).

Finalmente, es importante destacar que en los semiconductores orgánicos en estado sólido no existen orbitales moleculares separados para el material, las interacciones entre las moléculas difuminan los niveles HOMO y LUMO en una estructura más parecida a una banda (Figura 5), lo que una vez más reduce la energía del *band gap*. A lo largo de estas especies de “bandas” se deslocalizan los electrones, mientras más electrones se deslocalizan, los materiales semiconductores orgánicos se comportan más como un metal. Respecto a la influencia del auto-ensamble, las moléculas π -conjugadas individuales en estado sólido tienden a formar

interacciones intermoleculares, entre las cuales destacan: el enlace de hidrógeno y el apilamiento- π , lo cual también origina una reducción de la brecha energética HOMO-LUMO (figura 5).²⁵

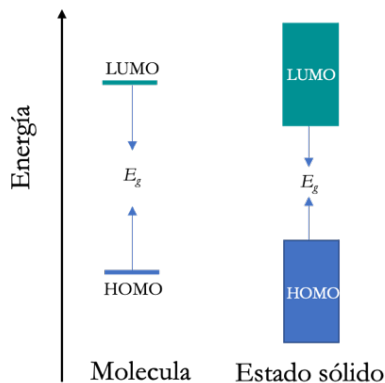


Figura 5. Diagrama de los niveles energéticos de los orbitales moleculares para una molécula y en estado sólido.

4.2.2 Transporte de carga

De acuerdo a la naturaleza del portador de carga, los semiconductores orgánicos se clasifican en acarreadores de huecos (denominados *tipo p*), acarreadores de electrones (denominados *tipo n*) y ambipolares. A diferencia de los materiales inorgánicos donde el transporte de carga se basa en la teoría de las bandas de conducción, en los materiales orgánicos la conducción se puede explicar mediante el método por saltos o “*hopping*” (figura 6).²⁸

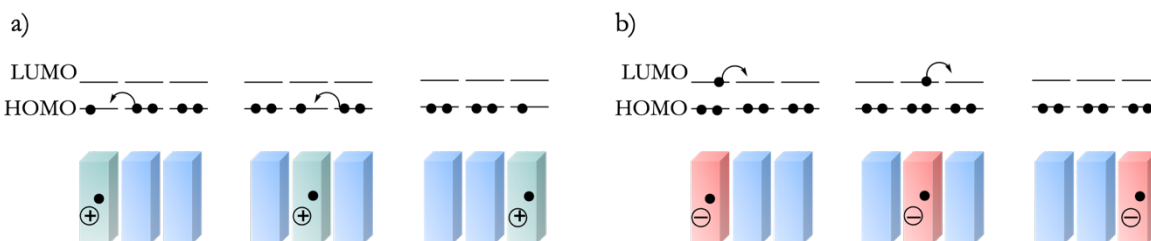


Figura 6. Representación esquemática del mecanismo de transporte de carga para semiconductores orgánicos (a) de *tipo p* y (b) de *tipo n*, según el modelo *hopping*.

En este caso, el transporte de carga/excitón, es decir, los huecos y los electrones, están vinculados a las correspondientes especies radicalarias, catiónicas y aniónicas, respectivamente. Básicamente, el transporte de huecos (figura 6a) tiene lugar partir de la transferencia del electrón de una molécula neutra a un catión radical, a través del HOMO, mientras que en el transporte de electrones (figura 6b), el electrón se transfiere secuencialmente de un anión radical a una molécula neutra a través del orbital LUMO.

Por lo tanto, los semiconductores orgánicos del *tipo p*, se caracterizan por ser normalmente moléculas electrodonadoras, fácilmente oxidables, con valores elevados de energía del orbital HOMO (alrededor de -5.0 eV). El uso de electrodos de oro o de óxido de indio y estaño (ITO) en los dispositivos electrónicos, cuyas funciones de trabajo están alrededor 5.1 eV y 4.7 eV respectivamente, permite disponer de una gran variedad de moléculas orgánicas con energía del orbital HOMO bien alineada con la función trabajo del material. Por otro lado, los semiconductores de *tipo n* tienden a ser moléculas electroceptoras, fácilmente reducibles, que requieren bajos valores de energía del orbital LUMO (alrededor de -4.0 eV), para facilitar la inyección de las cargas negativas y conferirle estabilidad al aire.^{22,28-30} Finalmente, los materiales ambipolares, son la combinación de semiconductores de *tipo p* y *n*, ya que pueden transportar tanto electrones como huecos, en función del campo eléctrico aplicado. Estos materiales, por lo tanto, requieren energía del orbital HOMO por debajo de -5.0 eV y una energía del orbital LUMO cerca de -4.0 eV para poder presentar estabilidad frente al transporte de carga.³¹

El rendimiento de los materiales orgánicos conjugados depende de la eficiencia con la que los portadores de carga, electrones y/o huecos, se mueven dentro de los materiales π -conjugados. Los portadores de carga se inyectan en las moléculas orgánicas desde electrodos metálicos en caso de uniones moleculares (*molecular junctions*), transistores de efecto campo o diodos, o generados dentro de los materiales en caso de las celdas solares a través de la separación de cargas inducida por fotones en la interfaz entre los fragmentos electrodonadores y electroceptores.³² Las uniones moleculares, en las que moléculas individuales o pocas moléculas en paralelo están rodeadas entre electrodos metálicos, son extremadamente importantes para obtener información sobre los mecanismos de transporte de carga a lo largo de las moléculas individuales. Adicionalmente, cuando se pasa de moléculas individuales a grandes materiales, se debe tener en cuenta que las propiedades de transporte de carga dependen críticamente del

empaquetamiento molecular y el orden en estado sólido, así como de la densidad de impurezas y defectos estructurales.³²

4.3 Materiales supramoleculares y auto-ensamble

Durante las dos últimas décadas, las áreas centrales en el desarrollo de materiales orgánicos han sido la química supramolecular, particularmente a través de procesos de auto-ensamble; ya que ha resultado ser una estrategia prometedora para la miniaturización, a varias escalas de magnitud y dimensiones, de dispositivos útiles en diversas aplicaciones, especialmente para el desarrollo de tecnologías basadas en materiales orgánicos semiconductores.³³ De hecho, la química supramolecular es la base para la nanofabricación conocida como *bottom-up* (de abajo hacia arriba).³⁴ Cabe destacar que, no solo los parámetros electrónicos son importantes para obtener buenos desempeños en dispositivos optoelectrónicos. La morfología del material en forma de película delgada es igual de importante, ya que en muchos casos las moléculas diseñadas con propiedades electrónicas óptimas no generan buenos resultados debido a un empaquetamiento y morfología fallidos.

El concepto de química supramolecular fue descrito por primera vez por “J.M Lehn como “la química más allá de la molécula”,³⁵ así como su conexión con estructuras funcionales, trabajo que fue reconocido con el Premio Nobel en 1987.³⁶ Unos años más tarde, Whitesides y colaboradores introdujeron el concepto de auto-ensamble enfocado a materiales funcionales en estado sólido utilizando moléculas diseñadas para formar arquitecturas complejas mediante interacciones intermoleculares.³⁷ Es así que el auto-ensamble molecular se define como la auto-organización espontánea de bloques de construcción en estructuras funcionales ordenadas que resultan de fuerzas intermoleculares débiles y cooperativas que maximizan las interacciones favorables, basadas en la complementariedad de dichos bloques de construcción.

Tabla 1. Interacciones intermoleculares.

Interacción	Fuerza (KJ/mol)	Ejemplo
Ion-Ion (electrostática)	200-300	NaCl, NH ₄ Cl
Ion-Dipolo (electrostática)	50-200	Complejo de inclusión
Dipolo-Dipolo	5-50	Acetona
Enlace de hidrógeno/halógeno	2-155	Agua, Cl, Br, I
Catión- π	5-80	K ⁺ / Benceno
π - π	0-50	Benceno, Grafito
Van der Waals	< 5 (depende de la superficie)	Cristales moleculares
Hidrofóbicas	Depende de la interacción solvente-solvente	Complejos de inclusión con Ciclodextrinas

Las estructuras generadas por auto-ensambles moleculares, usualmente, están en equilibrio, o al menos se encuentran en estados meta-estables. Por lo tanto, el auto-ensamble está determinado por cuatro características: (1) los bloques de construcción deben conservar entre sí determinada complementariedad, pueden ser de la misma especie o diferentes; (2) el auto-ensamble ocurre cuando las moléculas interactúan una con otra a través de un balance de interacciones atractivas y repulsivas, estas interacciones son débiles y no covalentes (tabla 1); (3) las interacciones deben ser reversibles, ya que deben permitir que los bloques de construcción se ajusten a sus posiciones definitivas dentro de la arquitectura final; (4) el ambiente químico debe permitir el movimiento para propiciar el contacto entre los bloques de construcción.³⁸

Los arreglos supramoleculares pueden ser clasificados de acuerdo a su dimensionalidad, cero (0D), una (1D), dos (2D) y tres dimensiones (3D) (figura 7). De acuerdo al tipo de bloque de construcción pueden poseer múltiples sitios de unión a lo largo de la superficie, lo que desencadena que se unan para formar una estructura específica en cuanto a morfología y régimen de tamaño. Las estrategias para la construcción pueden variar de acuerdo a la funcionalización de los bloques de construcción, las más utilizadas para el desarrollo de materiales orgánicos semiconductores son aquellas que consisten en incorporar enlaces de hidrógeno y/o apilamiento π - π .³⁷

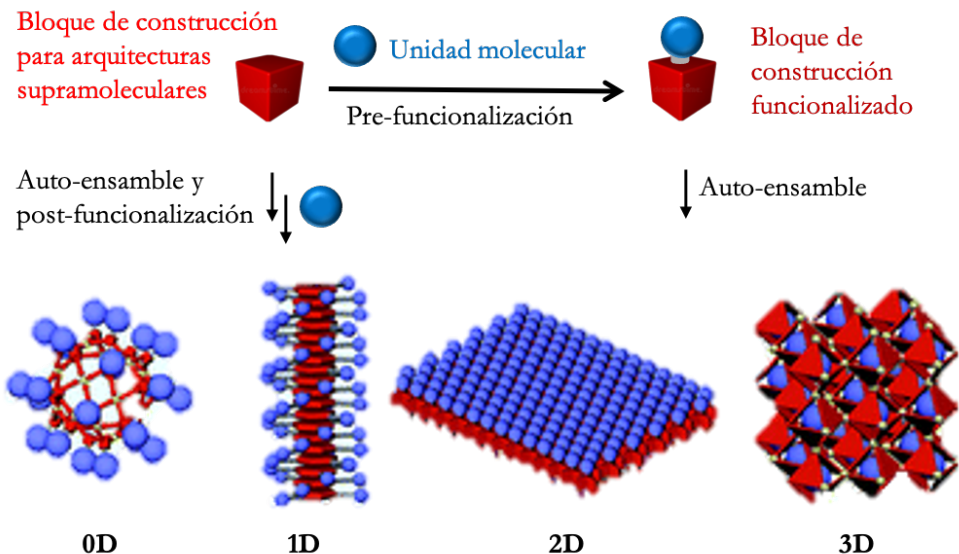


Figura 7. Representación esquemática del proceso de auto-ensamble utilizando bloques de construcción y clasificación conforme a su dimensionalidad.

4.3.1 Enlaces de hidrógeno

Las interacciones de enlace de hidrógeno han inspirado a los científicos al desarrollo de sistemas complejos imitando a los procesos naturales, tales como la catálisis o fotosíntesis. En la electrónica orgánica, los enlaces de hidrógeno han sido explorados para construir estructuras supramoleculares adecuadas para la fabricación de diversos dispositivos optoelectrónicos. Estas interacciones son influenciadas por varios parámetros como la temperatura, concentración, disolvente o quiralidad. Por lo tanto, estos parámetros pueden modificar el estado de agregación, el empaquetamiento molecular y las propiedades electrónicas, lo cual puede ser utilizado en favor del desarrollo de la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Los enlaces de hidrógeno clásicos se encuentran entre las fuerzas supramoleculares fundamentales más extendidas que se encuentran en la naturaleza. Se forman cuando un átomo de hidrógeno unido a otro relativamente electronegativo, denominado donante de enlace de hidrógeno D, es atraído mediante interacciones electrostáticas hacia otro átomo electronegativo o grupos de átomos de una molécula diferente (enlace de hidrógeno intermolecular) o incluso

perteneciente a la misma molécula (enlace de hidrógeno intramolecular) que se convierte en el aceptor de enlaces de hidrógeno A (figura 8).

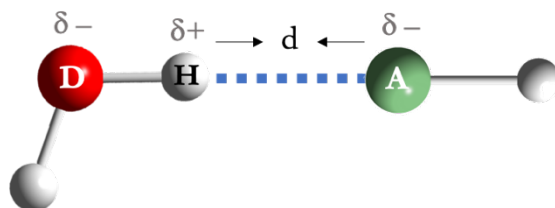


Figura 8. Representación esquemática del enlace de hidrógeno entre un átomo aceptor (A) y el hidrógeno de un átomo donador (D).

Aunque es más fuerte que la mayoría de otras fuerzas intermoleculares, la energía asociada con los enlaces de hidrógeno es bastante débil en comparación con los enlaces covalentes. Sin embargo, la fuerza del enlace depende de varios factores, como las electronegatividades de los átomos donantes y aceptores, la temperatura, la presión, el ángulo de enlace y el entorno químico en general. La energía de los enlaces de hidrógeno ronda desde muy débil con valores entre 2 – 40 KJ/mol a fuerte, con energía de enlace por arriba de 155 KJ/mol en el ion bifluoruro HF_2^- .³⁹ Como se observa en el último ejemplo, el enlace de hidrógeno puede ser altamente direccional y tiene algunas características de enlace covalente, lo que explica su gran energía de enlace; siendo buenos indicadores de la fuerza de enlace, tanto la distancia, como el ángulo formado entre el aceptor y el átomo de hidrógeno. Cuanto más corta es la distancia de hidrógeno al aceptor de hidrógeno (H–A), más fuerte es el enlace. A medida que el ángulo D–H···A se desvía de las condiciones ideales (tiende a 180° y debe ser superior a 110°), la interacción se vuelve más débil,⁴⁰ lo cual es esperado para los enlaces de hidrógeno débiles como en $\text{CH}\cdots\text{O}$ donde se observan ángulos más pequeños, alrededor de 120° .

El uso de enlaces de hidrógeno múltiples se considera una estrategia eficaz para mejorar la fuerza de interacción y la direccionalidad y, por lo tanto, para estabilizar la formación de un arreglo en particular. Además, es posible aumentar la selectividad de la asociación aumentando

el número de sitios capaces de formar enlaces de hidrógeno mediante el diseño de bloques de construcción más selectivos, tendiendo a la especificidad. Por ejemplo, las 2-piridonas son compuestos capaces de auto-ensamblarse en dímeros cíclicos o cadenas, tanto en disolución como en estado sólido (figura 9) mediante el uso de enlaces de hidrógeno dobles.

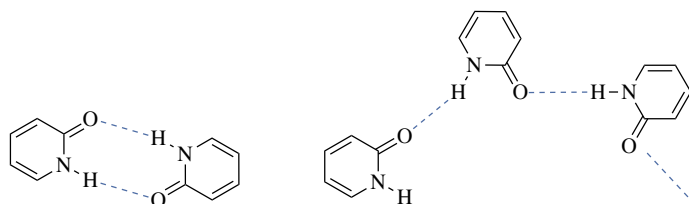


Figura 9. Dímeros cíclicos (izquierda) o cadenas (derecha) resultado del auto-ensamble mediante enlaces de hidrógeno de 2 moléculas de piridona.

Se ha demostrado que es posible modificar y controlar el auto-ensamble entre piridonas al incorporar un conector acetileno entre dos unidades de piridona, de esta forma, se permite controlar el tipo de patrón de auto-ensamble supramolecular (Figura 10).⁴¹ El compuesto de dipiridona que se muestra en la figura 10a es auto-complementario, por lo tanto, se auto-ensambla en un dímero cíclico mediante enlaces de hidrógeno cuádruples mientras que el compuesto de la figura 10b, que muestra una arquitectura de tipo aceptor-donador-donador-aceptor (ADDA), no es auto-complementario, y como consecuencia da como resultado la formación de cadenas oligoméricas.

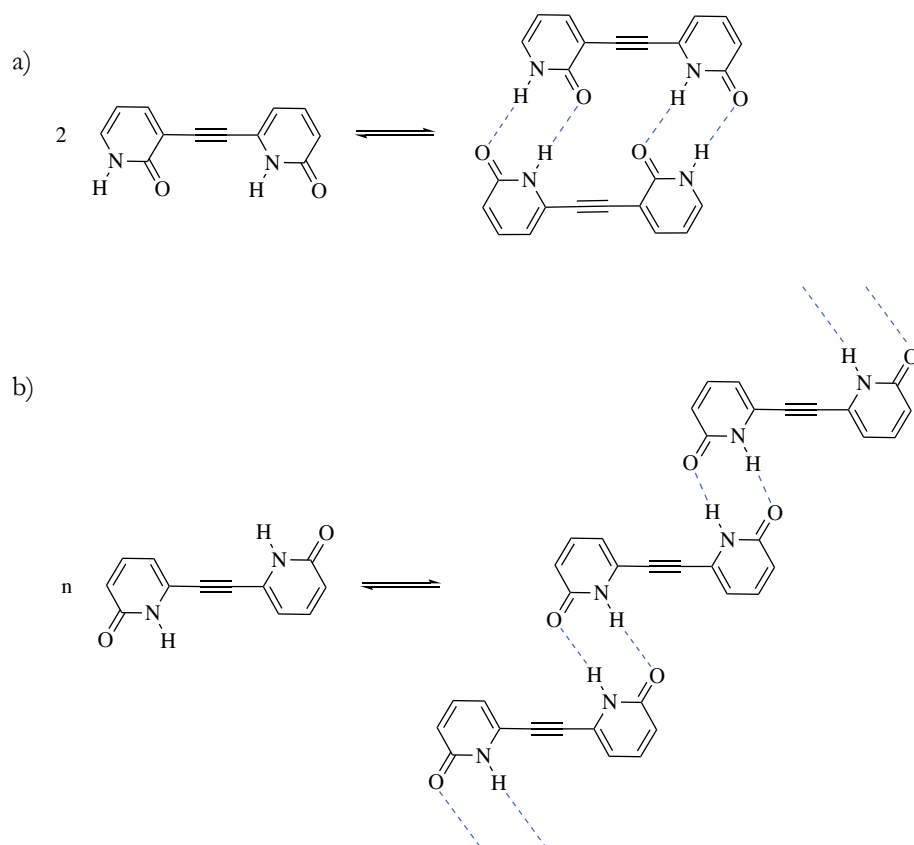


Figura 10. a) Auto-ensamble complementario que permite la formación de dímeros cíclicos en disolución y en estado sólido. b) Patrón cuadrupolar no complementario, que da lugar a la formación de cadenas oligoméricas.

4.3.2 Interacciones π - π

Las interacciones π - π , también llamadas apilamiento π - π , son esenciales en el diseño de nano-estructuras bien ordenadas. Se ha establecido que las propiedades optoelectrónicas y el desempeño de los dispositivos están influenciados por la organización de las moléculas y su orientación en estado sólido dado por el apilamiento π - π . Una de las estrategias más eficientes para lograr un auto-ensamble definido, ha sido el diseño racional de estructuras moleculares utilizando varias cadenas alquílicas y aromáticas, las cuales pueden proporcionar una arquitectura pre-programada. Asimismo, también ha sido estudiada la influencia del disolvente, el uso de aditivos y el tratamiento térmico y/o con vapores del disolvente para guiar el empaquetamiento de las moléculas.

Las interacciones de apilamiento π - π , están naturalmente presentes entre unidades aromáticas y en segmentos conjugados de estos compuestos. Hacen referencia a la superposición intermolecular de orbitales p en sistemas π -conjugados. Se han descrito varias conformaciones para este tipo de interacciones, denominadas cara-cara (*face-to-face*), paralelo-desplazado (*parallel-staggered*) y borde-cara (*edge-to-face*), representados en la figura 11.⁴² Entre ellos, la conformación cara-cara raramente se presenta debido a que es la más inestable, ya que propone una interacción directa entre dos densidades electrónicas π , lo que incrementa la energía del sistema. Por otro lado, las conformaciones más estables son la orientación en paralelo desplazado y borde-cara; en ambas orientaciones la parte deficiente de electrones se asocia a la densidad de electrones π del anillo aromático, en la orientación paralelo-desplazado la interacción se da de forma escalonada respecto a otro anillo aromático, mientras que en la orientación borde-cara se da de manera perpendicular a la densidad electrónica del anillo en forma de T.

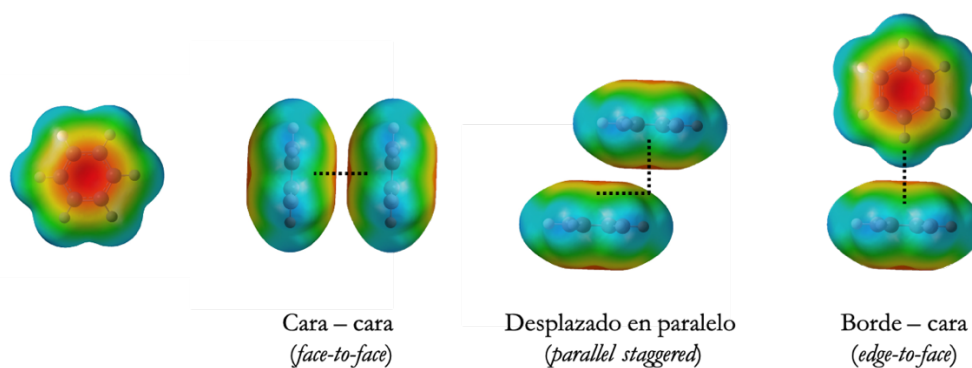


Figura 11. Modelos electrostáticos de las conformaciones del apilamiento π - π .

Hasta el momento, existe una controversia en torno a la explicación de cómo ocurren las interacciones de apilamiento- π . Una de ellas proviene del modelo electrostático de Hunter-Sanders,⁴² que propone que los anillos aromáticos en la configuración cara-cara se combinan por la interacción de electrones- π y se favorecen cuando el anillo aromático contiene grupos electroattractores, ya que reduce la repulsión electrostática. Sin embargo, otros estudios teóricos sugieren que los dímeros de benceno sin sustituyentes tienen interacciones más favorables,⁴³ y que la interacción se da entre los sustituyentes y el anillo aromático sin la participación del sistema π .⁴⁴ Ambos modelos coinciden en que estas interacciones surgen de la deslocalización de los orbitales π o π^* y del hecho de que los orbitales que interactúan tienen una energía cercana.⁴⁵ El

resultado de la deslocalización de los orbitales π es la disminución de energía en la brecha energética HOMO-LUMO (E_g), lo cual contribuye a la eficiencia del transporte de carga a lo largo del material semiconductor orgánico. Usando estas fuerzas no covalentes, se han logrado arquitecturas supramoleculares funcionales tanto en disolución como en estado sólido.

4.3.3 Auto-ensamble en estado sólido

El auto-ensamble es un concepto relacionado con la química del estado sólido que tiene como base la ingeniería de cristales. Esta puede considerarse como el “diseño de estructuras cristalinas”⁴⁶ utilizando fuerzas no covalentes. Inicialmente, el enfoque de investigación se centró en sistemas de base puramente orgánica, utilizando fuerzas intermoleculares, particularmente, enlaces de hidrógeno, para generar arquitecturas en estado sólido.^{47,48} El empaquetamiento molecular en estado sólido es importante para la electrónica orgánica, ya que el movimiento de cargas a través del material es más eficiente a lo largo de materiales ordenados. Como se puede observar en la figura 12, los materiales amorfos ofrecen un camino más complicado para los electrones, lo que puede conducir a cargas atrapadas o a su recombinación.

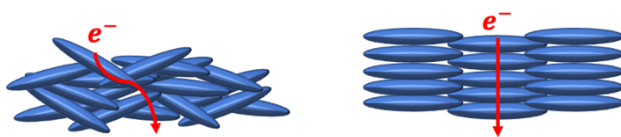


Figura 12. Microestructura amorfa (izquierda) versus ordenada (derecha). Moléculas mostradas como discos azules y la ruta de transporte de electrones en rojo.

En los semiconductores orgánicos, el proceso de transporte de carga implica una transferencia electrónica entre el HOMO y el LUMO dando lugar a la formación de una cuasi-partícula denominada excitón, la cual está formada por un electrón y un hueco ligados a través de una interacción coulombiana.⁴⁹ Las propiedades optoelectrónicas de estos materiales difieren cuando están en disolución y en estado sólido. En disolución, las moléculas están solvatadas lo cual implica que no hay interrupción en la formación del excitón, mientras que en estado sólido las moléculas del semiconductor se encuentran cercanas entre sí, lo que implica una

superposición directa de los orbitales moleculares de las moléculas vecinas, creando acoplamientos excitónicos.⁵⁰

Como se mencionó anteriormente, las fuerzas que gobiernan el empaquetamiento molecular son interacciones intermoleculares no covalentes, como: enlaces de hidrógeno, apilamiento π - π , fuerzas de Van der Waals, entre otras. Hay cuatro empaquetamientos típicos (figura 13), el primero consiste en dos moléculas adyacentes que están dispuestas completamente cara-cara, llamado apilamiento ideal (Figura 13a), esta disposición da la mayor superposición intermolecular y conduce a la disminución del *band gap* más marcada; por lo tanto, es el empaquetamiento que permite la transferencia de carga más eficiente y una alta movilidad de carga a lo largo de la dirección del apilamiento. Sin embargo, este empaquetamiento se ve obstaculizado por la alta repulsión electrostática con moléculas vecinas.⁵¹

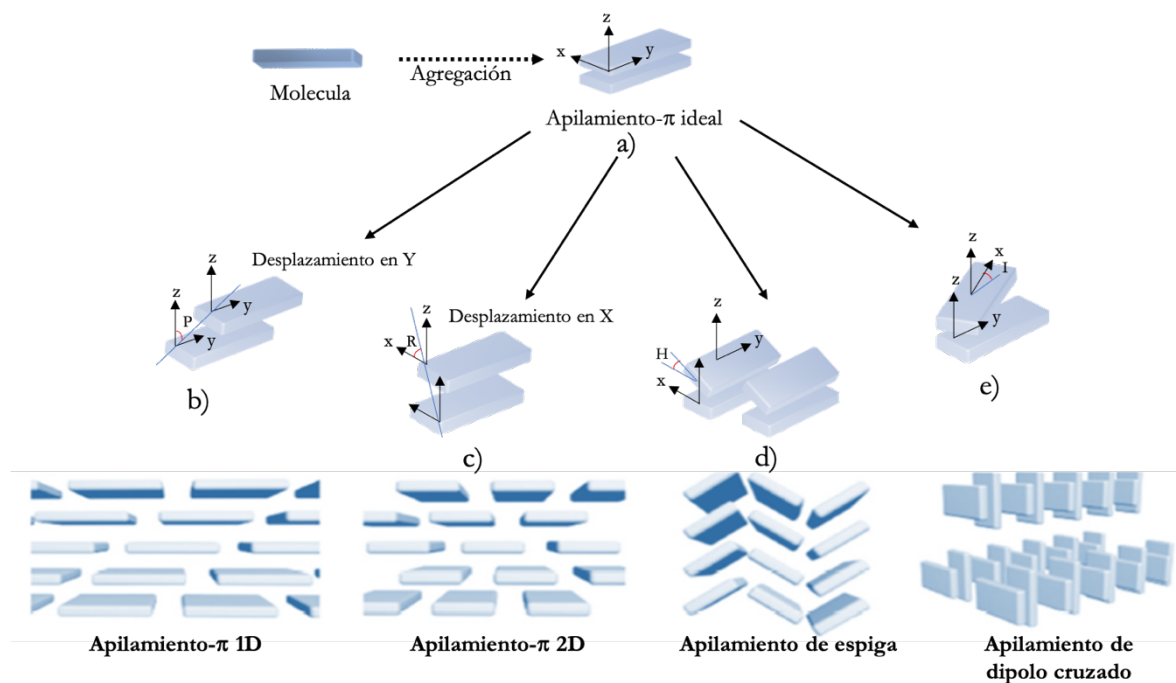


Figura 13. Representación esquemática de la agregación molecular para dímeros y su correspondiente tipo de empaquetamiento en estado sólido.

Generalmente, el apilamiento cara-cara trae consigo un ligero desplazamiento a lo largo del *plano* y entre las dos moléculas. Esta situación es conocida como un apilamiento- π desplazado

el cual está definido por el ángulo de inclinación (P).⁵² (Figura 13b). Al aumentar el ángulo de inclinación en un 50% o más, la superposición de los orbitales y las energías se reducen, proporcionando mejores propiedades de emisión.⁵³ Otra forma para lograr la estabilización del sistema es moviendo el apilamiento en el *plano x*, logrando un apilamiento- π “girado” (figura 13c), definido por un ángulo de rotación (R). Cuando la superposición π - π disminuye, el excitón creado se localiza rápidamente, haciendo que las vibraciones intermoleculares apenas participen en los espectros de emisión. Por el contrario, cuando aumenta la superposición π - π aumenta la transferencia intermolecular por des-excitación electrónica. Otro arreglo que podemos encontrar es la espiga (figura 13d), en el cual una de las moléculas gira a lo largo de su eje con un ángulo (H), generando una conformación borde-cara. El último agregado que se puede encontrar es la agregación-X (figura 13e), que ocurre cuando una molécula gira alrededor del eje del apilamiento, pero conservando los planos moleculares paralelos entre sí.⁵⁴

4.3.4 Auto-ensamble sobre superficies

Los materiales moleculares y supramoleculares han sido extensamente estudiados en disolución y en estado sólido. Sin embargo, poco se ha explorado sobre la formación de arquitecturas supramoleculares sobre superficies. Esta área de la química ha recibido cada vez más interés desde el desarrollo de las técnicas de microscopía, como la microscopía de efecto túnel (STM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).^{55,56} Además de poder predecir la red que se formará, hay que tener en cuenta las contribuciones del sustrato y las posibles interacciones adsorbato-sustrato, por lo tanto, el conocimiento de conceptos supramoleculares válidos para disoluciones o cristales no se puede trasladar directamente para dirigir el ensamblaje de moléculas adsorbidas en matrices ordenadas en superficies. Sin embargo, estos conceptos pueden usarse como herramientas para promover la formación de arquitecturas complejas soportadas por fuerzas no covalentes a través de la elección de grupos funcionales apropiados, patrones de superficie con geometría y simetría adecuados.⁵⁷

Las moléculas aromáticas π -conjugadas son compuestos útiles para la deposición sobre superficies, ya que tienden a colocarse de manera plana paralela a las superficies, lo que permite que los grupos funcionales periféricos interactúen entre sí haciendo uso de interacciones no

covalentes, siempre que las moléculas posean una cierta movilidad sobre el sustrato. El diseño de los bloques de construcción permite modular los patrones de superficie supramolecular. Numerosos ejemplos de auto-ensamblaje supramolecular en superficies se han descrito en la literatura en los últimos años.^{58,59}

4.4 Diseño de bloques de construcción

En virtud de que las propiedades observables de un sistema macroscópico están influenciadas por la alteración directa de una estructura molecular en los materiales supramoleculares, el diseño de un bloque de construcción debe ser resultado de un estudio cuidadoso de la relación entre la estructura, las propiedades y su auto-ensamble en estado sólido.

4.4.1 Orbitales moleculares

Con base en lo descrito previamente, es relevante tener en cuenta las siguientes consideraciones para el diseño de los orbitales moleculares de los bloques de construcción. En los semiconductores orgánicos, las energías de orbitales moleculares frontera y la distribución de los mismos en una molécula π -conjugada desempeñan un rol crucial en el transporte de carga intramolecular e intermolecular, la absorción/emisión de luz, la inyección/extracción/captura de carga y electroquímica. La energía del HOMO depende en gran medida de la densidad electrónica y la deslocalización de los electrones- π a lo largo de la cadena π -conjugada. De manera que, es fundamental la incorporación de sustituyentes que puedan donar densidad electrónica mesoméricamente (por ejemplo, heteroátomos con pares de electrones libres como N, O, S) o inductivamente (por ejemplo, cadenas alquílicas), ya que pueden contribuir al incremento de la energía del HOMO (E_{HOMO}), y como consecuencia conseguir una disminución en el potencial de ionización (PI). De la misma manera, los grupos electroattractores, tales como $-\text{F}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ o $-\text{C}\equiv\text{N}$, pueden actuar para reducir las energías tanto del HOMO como del LUMO, lo que conlleva a un aumento en la afinidad electrónica (AE)⁶⁰. Por otro lado, se tiene que tomar en cuenta que la distribución espacial de un orbital molecular es importante cuando se considera el acoplamiento electrónico intermolecular, que se basa en la superposición entre dos o más sistemas conjugados, así que al diseñar el bloque de construcción se debe considerar

la introducción racional de sustituyentes comunicados mediante un sistema π -conjugado para manipular los niveles de energía de los orbitales, como es el caso de los sistemas *push-pull*.

4.4.2 Sistemas push-pull

Los sistemas *push-pull* (D- π -A) son arquitecturas deseables para el diseño molecular, debido a que la interacción donador-aceptor (D-A), también llamada transferencia de carga intramolecular (ICT); estos sistemas generan un nuevo orbital molecular de menor energía, responsable de una fácil excitación electrónica y de la polarización de la molécula, importante para la formación del excitón y posteriormente la carga (hueco/electrón). El grado de la ICT puede ser expresado en formas resonantes que se muestran en la figura 14 para un modelo D- π -A simple basado en la *p*-nitroanilina. El efecto de la ICT puede demostrarse mediante los espectros de UV-Vis medidos para la anilina, nitrobenzoceno, *p*-nitro-anilina y *m*-nitroanilina. En estos perfiles de absorción es evidente el desplazamiento batocrómico para la *p*-nitro-anilina a consecuencia de la ICT.²⁶

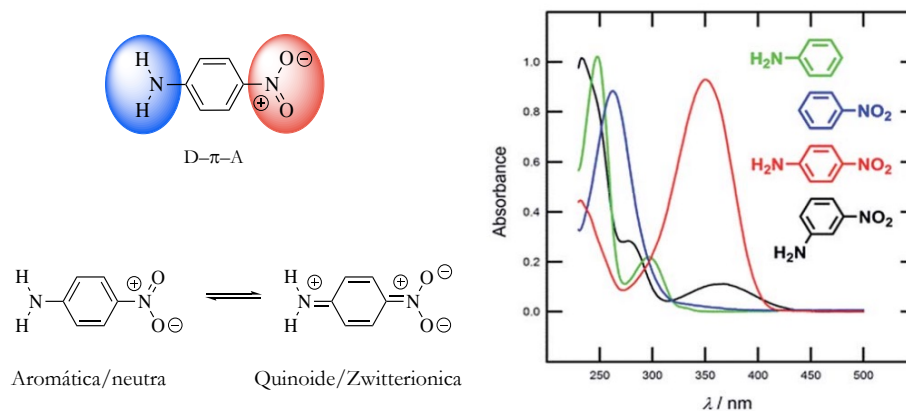


Figura 14. Sistema *push-pull*, estructuras de resonancia y perfiles de absorción para el modelo D- π -A basados en la nitroanilina.

Los grupos electrodonadores (D) más comunes están representados por sustituyentes como OH, NH₂, OR y NR₂, así como fragmentos heterocíclicos como tiofeno, fluoreno, dibenzofurano, carbazol, entre otros (figura 15). Por otro lado, los grupos electroaceptores (A) más utilizados son NO₂, CN, CHO, así como compuestos heterocíclicos deficientes de

electrones, tales como, benzotiazol, benzotiadiazol, imidazol, diazinas, entre otros (figura 15).^{26,61-63}

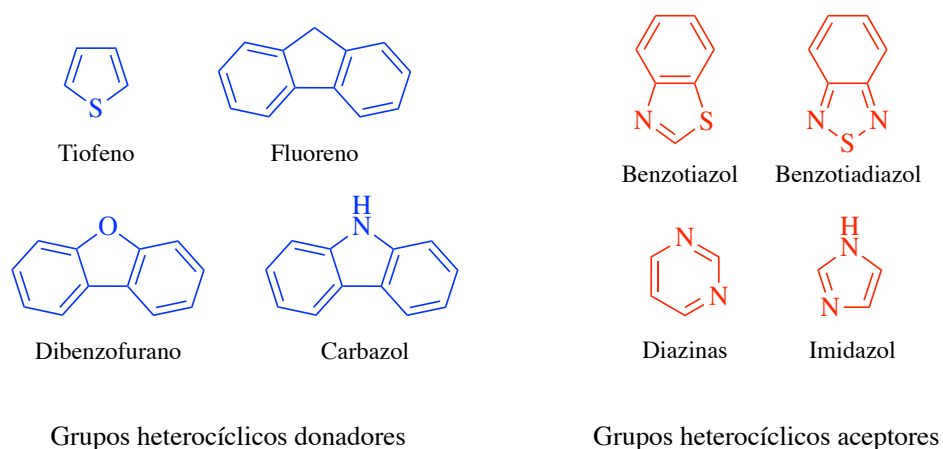


Figura 15. Heterociclos electrodonadores (azul) y electroattractores (rojo) más utilizados en el diseño sistemas *push-pull*.

Las moléculas *push-pull* pueden adoptar diversos arreglos. Los más ampliamente utilizados son sistemas lineales ($D-\pi-A$), cuadrupolares ($D-\pi-A-\pi-D$ o $A-\pi-D-\pi-A$) y octupolares/tripodales ($(D-\pi)_3-A$ o $(A-\pi)_3-D$). Sin embargo, la que destaca por su excelente respuesta es la cuadrupolar $D-\pi-A-\pi-D$.^{7,8}

4.5 Derivados de benzotiadiazol

En la búsqueda de nuevas moléculas π -conjugadas con arquitecturas *push-pull*, los derivados de benzo[c][2,1,5]tiadiazol (BTD), figura 16, con conjugación π -extendida surgen como compuestos de gran interés, debido a que presentan propiedades fotofísicas muy relevantes, tales como desplazamientos de Stokes grandes, actúan como electroceptores fuertes (lo cual facilita los procesos de estabilización de la transferencia de carga intramolecular) así como un potencial de reducción y afinidad electrónica relativamente altos.⁶⁴

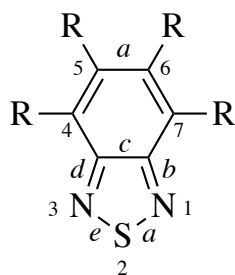


Figura 16. Núcleo de benzo[c][1,2,5]tiadiazol, BTD.

En este contexto, diversas unidades de BTD se han incorporado como fragmentos deficientes de electrones en varios polímeros y moléculas pequeñas π -conjugadas con arquitecturas *push-pull*, para su aplicación en materiales luminiscentes y como componentes de dispositivos optoelectrónicos de película delgada, incluidos diodos orgánicos emisores de luz, celdas solares, transistores de efecto de campo y biomarcadores (figura 17).⁶⁵⁻⁷⁰

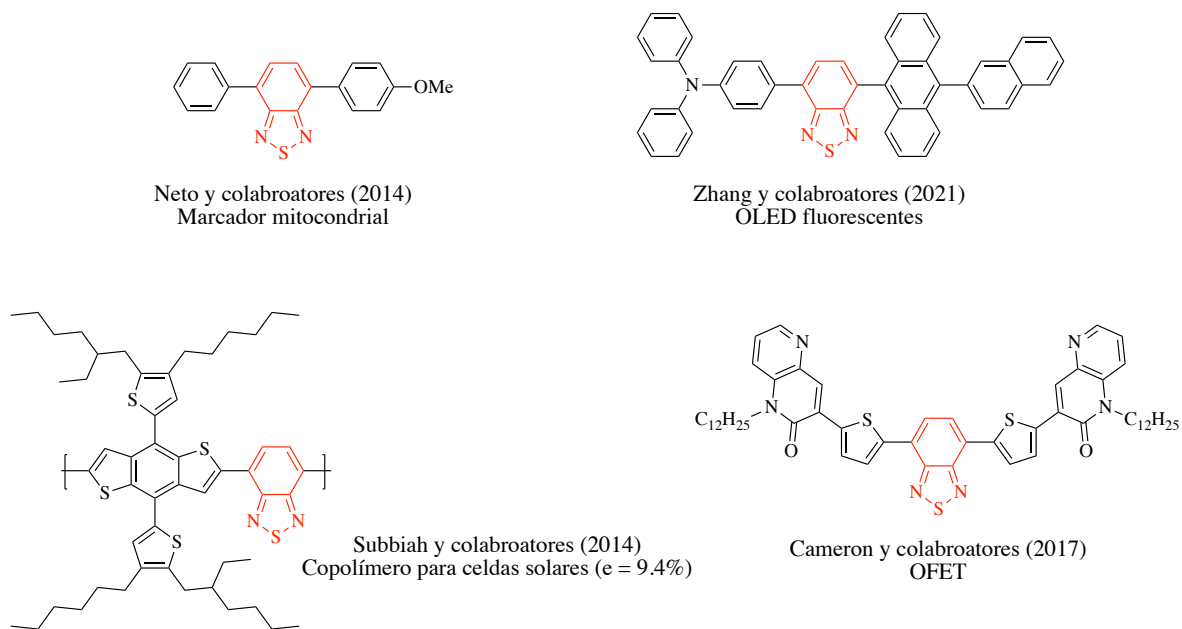


Figura 17. Derivados de BTD utilizados como biomarcadores, OLED, celdas solares y OFET.

Por otro lado, en dispositivos optoelectrónicos de película delgada, los componentes de las capas activas deben organizarse correctamente a escala nanométrica para lograr una eficiencia

óptima. En muchos casos, se debe lograr una organización molecular local adecuada sin permitir que los componentes cristalicen o experimenten una amplia separación de fases. Desafortunadamente, hay pocas pautas disponibles para dirigir la búsqueda de componentes moleculares que cumplan los criterios. En este sentido, estudios cristalográficos han confirmado que los átomos de C, N y S en el núcleo de BTB son esencialmente coplanares, y que la unión intermolecular está bien representada por la estructura quinooidal (figura 16).^{71,72} Adicionalmente, estudios publicados muestran que los núcleos de BTB pueden participar en varias interacciones intermoleculares, incluido el apilamiento π - π , interacciones dipolo-dipolo, interacciones C-H \cdots π , interacciones C-H \cdots N y S \cdots N (figura 18).⁷³ Se puede considerar que las interacciones S \cdots N que involucran a los benzotiadiazoles surgen de varios efectos, incluida la atracción electrostática de las cargas parciales opuestas y la interacción de los orbitales σ^* S-N con orbitales de no enlace centrados en el N. Asimismo, la fuerza de las interacciones S \cdots N es análoga a los enlaces de hidrógeno típicos, se ha calculado mediante métodos teóricos (DFT con corrección de dispersión) en aproximadamente 4 Kcal/mol.⁷⁴

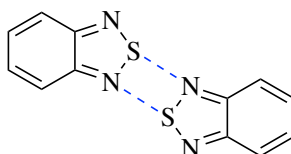


Figura 18. Interacción intermolecular S \cdots N en el núcleo de BTB.

Con base a lo anterior, se ha reportado que mediante derivados de BTB se pueden construir materiales con estructuras y propiedades predeterminadas a partir de bloques de construcción moleculares diseñados para que sus topologías e interacciones funcionen de manera conjunta para controlar la organización local.⁷⁵ En la figura 19, se muestra el comportamiento de tres derivados de BTB, donde se puede observar que la organización molecular se puede controlar en estructuras complejas mediante el uso de enlaces S \cdots N direccionales y otras interacciones características, lo cual proporciona una estrategia para diseñar nuevos bloques de construcción basados en sistemas conjugados π -extendidos con propiedades optoelectrónicas características y patrones únicos de organización molecular, incluida la

capacidad de co-cristalizar con otro tipo de moléculas con el objetivo de incrementar la eficiencia del material.

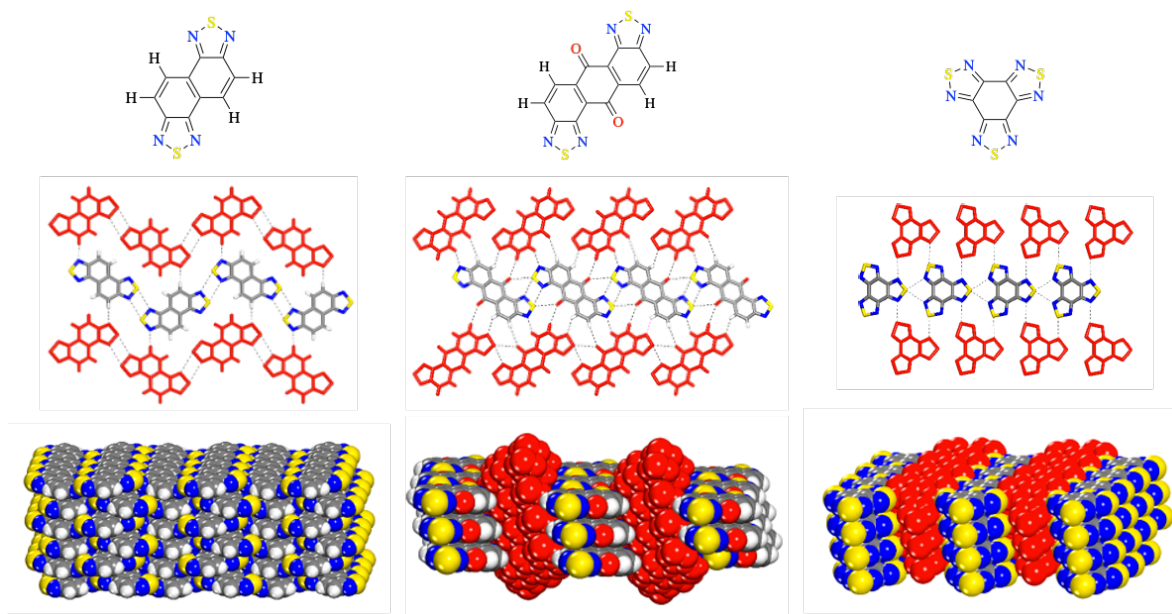


Figura 19. Representación de la estructura y empaquetamiento cristalino de tres derivados de BTB.

Hipótesis

El diseño de los bloques de construcción orgánicos, presentados en este trabajo, se basa en la combinación de diferentes fragmentos donador y aceptores para producir arquitecturas moleculares *push-pull*, D–A–D, siendo el fragmento electroceptor de benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (BTD) el núcleo central de los diferentes bloques de construcción para la formación de materiales supramoleculares. Al poseer arquitecturas D–A, la transferencia de carga intramolecular estará favorecida, facilitando de esta manera la capacidad del material para absorber energía y dar lugar a la formación de excitones, que a su vez implica una efectiva movilidad de carga en el material semiconductor. Adicionalmente, los bloques de construcción orgánicos, serán capaces auto-ensamblarse en estado sólido de manera ordenada, formando empaquetamientos densos debido a la presencia de interacciones intermoleculares de apilamiento π – π , las cuales mejorarán la deslocalización electrónica y como consecuencia las propiedades semiconductoras del material se verán favorecidas. Por lo tanto, los materiales supramoleculares formados podrán ser empleados en diversos dispositivos optoelectrónicos al ser incorporados a películas delgadas. Cada uno de los derivados poseerá propiedades destacadas, tales como, absorción y emisión de luz en la región visible, amplios desplazamientos de Stokes, altos rendimientos cuánticos de fluorescencia y una alta estabilidad térmica.

Objetivos

Objetivo general

Desarrollar bloques de construcción orgánicos derivados de BTB para el desarrollo de materiales supramoleculares con propiedades semiconductoras.

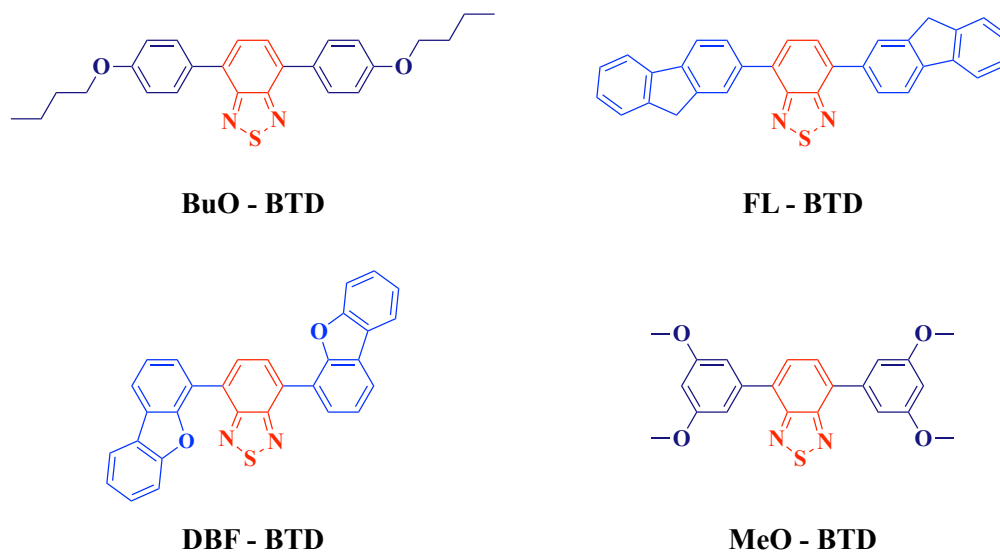
Objetivos específicos

1. Diseñar bloques de construcción derivados de BTB con arquitecturas moleculares donador-aceptor (D-A) variando el fragmento donador.
2. Sintetizar y caracterizar de derivados de benzo[c]-1,2,5-tiadiazol (BTB) con diferentes arquitecturas moleculares donador-aceptor (D-A).
3. Explorar el auto-ensamble de los bloques de construcción derivados de BTB, utilizando uniones covalentes y/o supramoleculares, en forma de materiales supramoleculares.
4. Evaluar de las propiedades semiconductoras de los materiales supramoleculares de derivados de BTB utilizando una metodología teórico-experimental.

Resultados y discusión

7.1 Diseño de los bloques de construcción

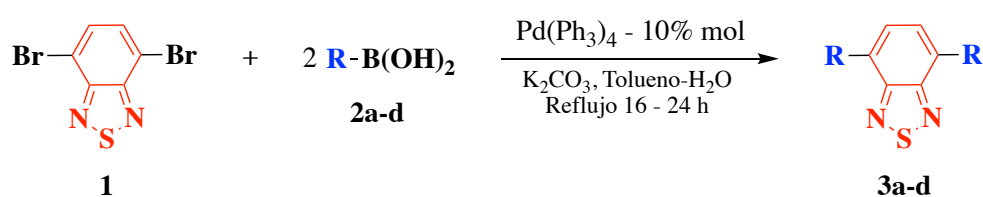
El diseño consistió en la combinación de diferentes fragmentos electrodonadores (D) unidos a un núcleo electroceptor (A) para la formación de arquitecturas π -conjugadas D–A–D (sistemas cuadrupolares *push-pull*). Siendo el fragmento electroceptor de benzo-[c][1,2,5]tiadiazol (BTD) el núcleo central de los diferentes bloques de construcción y como donadores grupos alcoxi (MeO–y BuO–), unidos a través de un puente de fenileno para incrementar la conjugación del sistema y el área de apilamiento- π , así como fluoreno (FL) y dibenzofurano (DBF) (esquema 1).



Esquema 1. Bloques de construcción orgánicos con arquitecturas D-A-D derivados de benzo[c][1,2,5]tiadiazol (BTD).

7.2 Síntesis y caracterización de los bloques de construcción orgánicos

La obtención de los bloques de construcción se realizó mediante reacciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura (esquema 2), utilizando como materias primas al 4,7-dibromo-benzo[c]tiadiazol (**1**) y los ácidos borónicos correspondientes (**2a-d**). La reacción se llevó a cabo en atmósfera de argón, utilizando tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0) como catalizador, K_2CO_3 como base a reflujo de tolueno/agua. Los tiempos de reacción optimizados variaron entre 16 – 24 h en función de la reactividad del ácido borónico.



Esquema 2. Esquema general de síntesis de los derivados de BTD.

Tabla 2. Síntesis de los derivados de BTD.

Reacción	Ácido borónico	R	Producto	Rendimiento (%)
1	2a		BuO-BTD (3a)	82
2	2b		FL-BTD (3b)	85
3	2c		DBF-BTD (3c)	65
4	2d		MeO-BTD (3d)	77

Todos los derivados de BTD se obtuvieron en buenos rendimientos, para el **BuO-BTD** de 82 %, para el **FL-BTD** 85 %, para el **DBF-BTD** 65 % y para el **MeO-BTD** 77 %. La purificación se realizó mediante recrystalizaciones sucesivas utilizando una mezcla de

CHCl₃/Tolueno, obteniendo en todos casos sólidos amarillos cristalinos. Los puntos de fusión determinados se encontraron en los siguientes intervalos: 128.4 – 129.3 °C (**BuO-BTD**), 290.6 – 291.6 °C (**FL-BTD**) y 306.1 – 307.0 °C (**DBF-BTD**) y 132.5 – 133.4 °C (**MeO-BTD**).

La obtención de los derivados de BTD se corroboró mediante técnicas espectroscópicas. Los espectros de infrarrojo mostraron las vibraciones de enlace esperadas (Anexo I, figuras 1-4), alrededor de 3100 – 2800 cm⁻¹ las vibraciones de tensión del enlace C-H de anillo aromático y cadenas alifáticas, alrededor de 1600 – 1580 cm⁻¹ la banda correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace C=N, alrededor de 1500 cm⁻¹ se encontraron las vibraciones de estiramiento C=C y entre 890 – 820 cm⁻¹ la vibración de estiramiento del enlace N-S. Adicionalmente, los derivados **BuO-BTD**, **MeO-BTD** y **DBF-BTD** presentaron la vibración de enlace correspondiente a C-O en la región de 1262 - 1207 cm⁻¹.

Respecto a la espectroscopía de RMN ¹H en disolución, todos los experimentos se realizaron en cloroformo deuterado (CDCl₃) (Anexo I, figuras 5-8). Debido a que las moléculas presentan un plano de simetría, los patrones espectrales se encuentran simplificados. En el espectro RMN ¹H de **BuO-BTD** (figura 20) se observó en $\delta = 1.0 - 2.0$ ppm las tres señales que corresponden a los hidrógenos de la cadena alquílica (-CH₂-CH₂-CH₃), en $\delta = 4.1$ ppm la señal correspondiente al metileno base de oxígeno (-O-CH₂-); posteriormente, en la región aromática, las señales encontradas en $\delta = 7.1$ ppm y $\delta = 7.9$ ppm se atribuyen a los hidrógenos del fenilo, y finalmente en $\delta = 7.7$ se observó una señal simple correspondiente al hidrógeno del núcleo de BTD. Para el derivado de **MeO-BTD** (anexo 1, figura 6) en $\delta = 3.9$ ppm se observó una señal simple que integra para 6H la cual corresponde a los metilos base de oxígeno (-O-CH₃); por otro lado, en la región aromática se observaron tres señales, en $\delta = 6.6$ ppm y $\delta = 7.1$ ppm los hidrógenos del fenilo y en $\delta = 7.8$ ppm la señal correspondiente al hidrógeno del núcleo de BTD. Respecto a **FL-BTD** y **DBF-BTD** cabe destacar que presentan una baja solubilidad en CDCl₃, no obstante, todas las señales de la región aromática correspondientes a los anillos fusionados fueron diferenciables (Anexo I, figura 7 y 8 respectivamente); en el espectro del derivado **FL-BTD** resalta la señal simple del metileno presente en el fluoreno en $\delta = 4.1$ ppm y la señal simple del núcleo de BTD en $\delta = 7.9$ ppm.

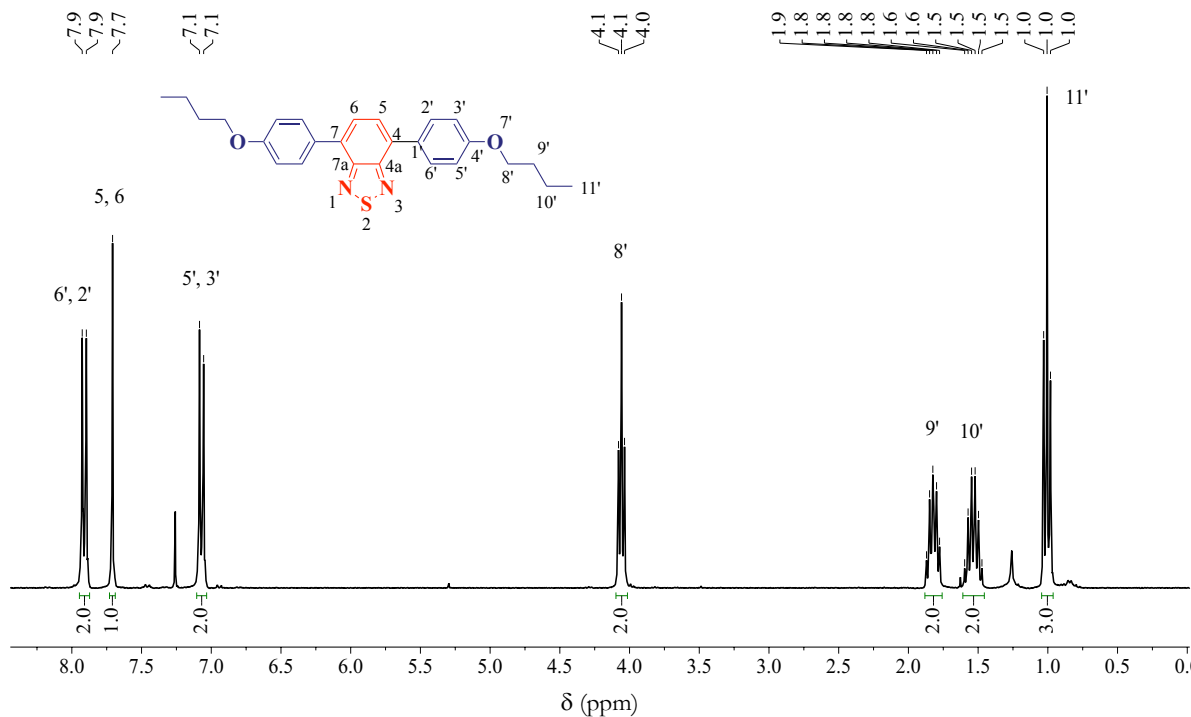


Figura 20. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) **BuO-BTD**.

En cuanto a la espectroscopía de RMN ¹³C en disolución (CDCl₃) (Anexo I, figuras 9-12), en el espectro RMN ¹³C de **BuO-BTD** (figura 21) se observaron once señales de las cuales tres corresponden a los carbonos de la cadena alquílica en la región de $\delta = 13.9 - 31.3$ ppm, en $\delta = 67.8$ ppm se observó la señal del carbono base de oxígeno, en la región aromática de $\delta = 114.6 - 132.3$ ppm se mostraron cinco señales correspondientes a los carbonos del anillo aromático, las señales más desplazadas corresponden al carbono del BTB que se encuentra unido al nitrógeno en $\delta = 154.2$ ppm y el carbono de fenilo unido a oxígeno en $\delta = 159.4$ ppm. El perfil espectral del **MeO-BTD** presentó características muy similares al espectro del derivado descrito anteriormente, a diferencia de que se observan ocho señales; una de ellas en $\delta = 55.5$ ppm, la señal correspondiente al carbono de metilo base de oxígeno. Asimismo, para los espectros de los derivados que contienen anillos fusionados fueron observadas las señales esperadas; para el **FL-BTD** se asignaron las dieciséis señales, quince en la región $\delta = 143.7 - 120.0$ ppm correspondientes a los carbonos del fluoreno y el núcleo de BTB, y la señal del metileno del fragmento del fluoreno en $\delta = 37.1$ ppm. Y finalmente el espectro del **DBF-BTD**,

se asignaron quince señales, de las cuales doce en la región aromática $\delta = 141.4 - 106.4$ ppm y tres señales desplazadas en la región $\delta = 188.4 - 178.2$ ppm de los carbonos unidos directamente a nitrógeno y oxígeno.

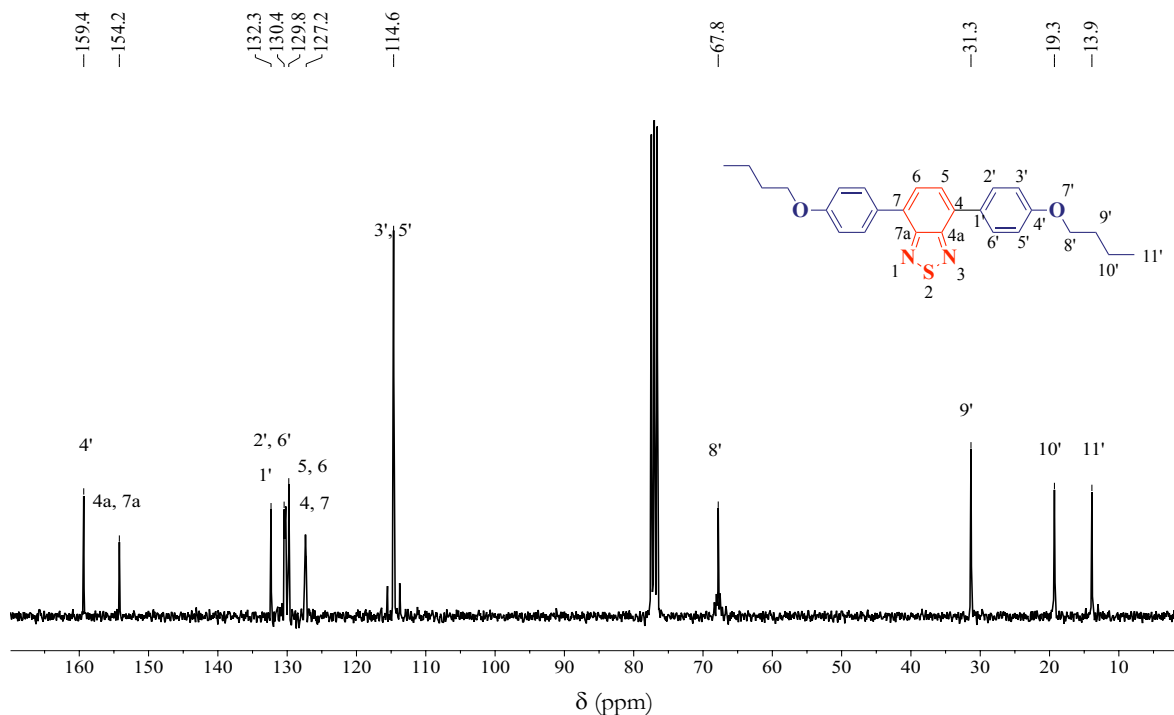


Figura 21. Espectro de RMN ^1H (75 MHz, CDCl_3) **BuO-BTD**.

Adicionalmente, mediante espectrometría de masas de alta resolución, HRMS (ESI-TOF) se logró confirmar la obtención de los derivados de BTB. Los iones moleculares observados fueron 433.19499 $[\text{M} + \text{H}^+]$ para **BuO-BTD** (figura 22), 409.12270 $[\text{M} + \text{H}^+]$ para **MeO-BTD**, 465.14210 $[\text{M} + \text{H}^+]$ para **FL-BTD** y 469.10086 $[\text{M} + \text{H}^+]$ para **DBF-BTD**, los cuales concuerdan con los esperados (Anexo I, figuras 13-16).

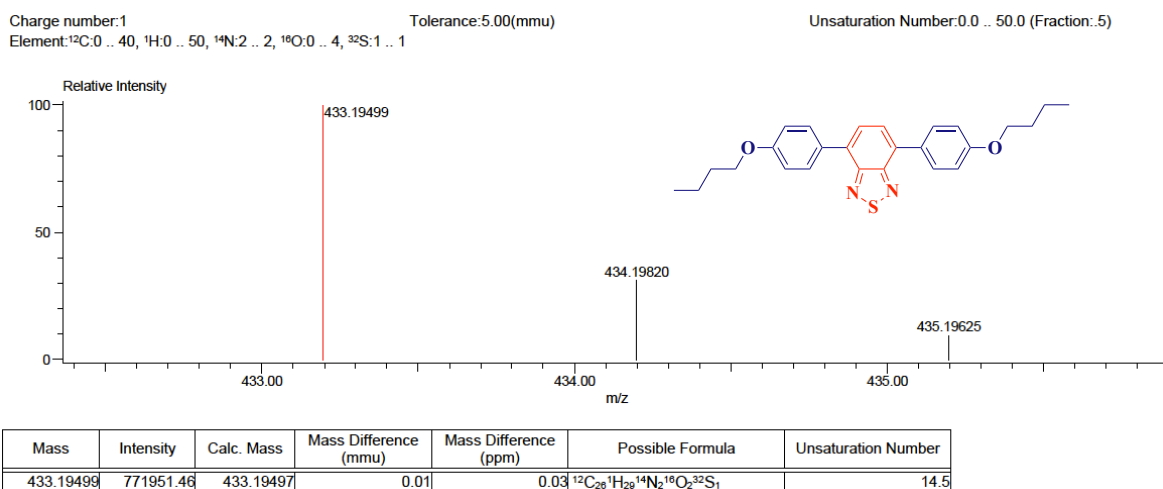


Figura 22. Espectro de masas de alta resolución (ESI-TOF) **BuO-BTD**.

7.3 Caracterización en estado sólido

A partir de los sólidos cristalinos obtenidos de la purificación por recristalización (figura 23), se evaluó la estabilidad térmica y se exploró el auto-ensamble de los bloques de construcción, incluso después de ser sometidos a un estímulo mecánico y térmico.

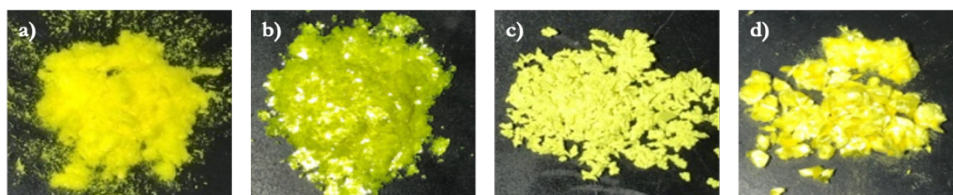


Figura 23. Derivados de BTB sólidos cristalinos obtenidos mediante recristalización (Tolueno/CHCl₃). a) **BuO-BTD**, b) **FL-BTD**, c) **DBF-BTD**, d) **MeO-BTD**.

7.3.1 Análisis térmicos

La estabilidad térmica de los sólidos obtenidos se determinó mediante análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric Analysis*, TGA) y calorimetría de barrido diferencial

(*Differential Scanning Calorimetry*, DSC). Los experimentos se llevaron a cabo en un intervalo de 25 – 800 °C, con una rampa de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno.

El análisis termogravimétrico reveló que todos los sólidos son estables en temperaturas entre 25 y 300°C aproximadamente. Mientras que en los experimentos de DSC se observó una transición endotérmica, la cual corresponde al punto de fusión de los derivados (Figuras 24 – 27). Particularmente, los derivados que contienen cadenas alquílicas tienden a fundir antes de que lleguen a su descomposición, lo cual sugirió su alta estabilidad térmica en el intervalo de temperatura estudiado. El derivado **BuO-BTD** presentó su punto de fusión entre 128.4 – 129.3 °C, y una estabilidad térmica hasta los 320.4 °C que es donde comienza a observarse la pérdida de masa, de acuerdo con los resultados del TGA; mientras que para el derivado **MeO-BTD** la transición de fase correspondiente a la fusión se encontró entre 132.5 – 133.4 °C, comenzando a perder masa a partir de los 332.1 °C.

Por otro lado, aquellos derivados conformados por anillos fusionados, **FL-BTD** y **DBF-BTD**, exhibieron puntos de fusión más elevados; esta observación se atribuye a que las interacciones dominantes en estado sólido son interacciones de apilamiento- π , debido a que tienen mayor área superficial y una planaridad favorable para dar lugar a dichas interacciones. El rango de temperatura de fusión para el derivado **FL-BTD** fue de 290.6 – 291.6 °C, dicha temperatura de fusión coincide con la temperatura donde comienza la pérdida de masa en un 0.96 %. Finalmente, el derivado **DBF-BTD** mostró un comportamiento similar, la transición de fase correspondiente a la fusión se observó en un intervalo de temperatura entre 301.6 – 307.0 °C; mientras que el termograma revela que existe una pérdida de masa gradual a partir de 317.1 °C hasta llegar a los 352.5 °C con un 39.26%.

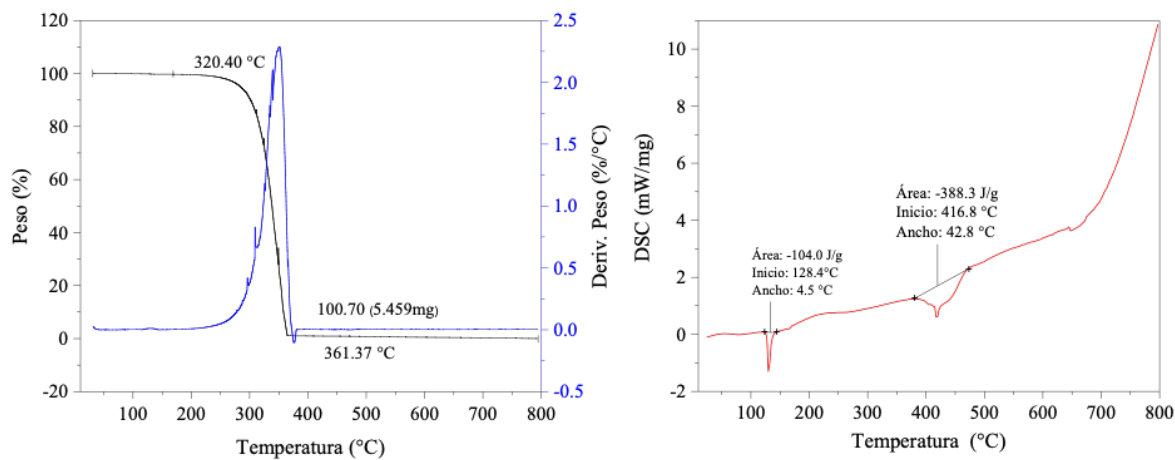


Figura 24. Gráficas de TGA y DSC del derivado de **BuO-BTD**.

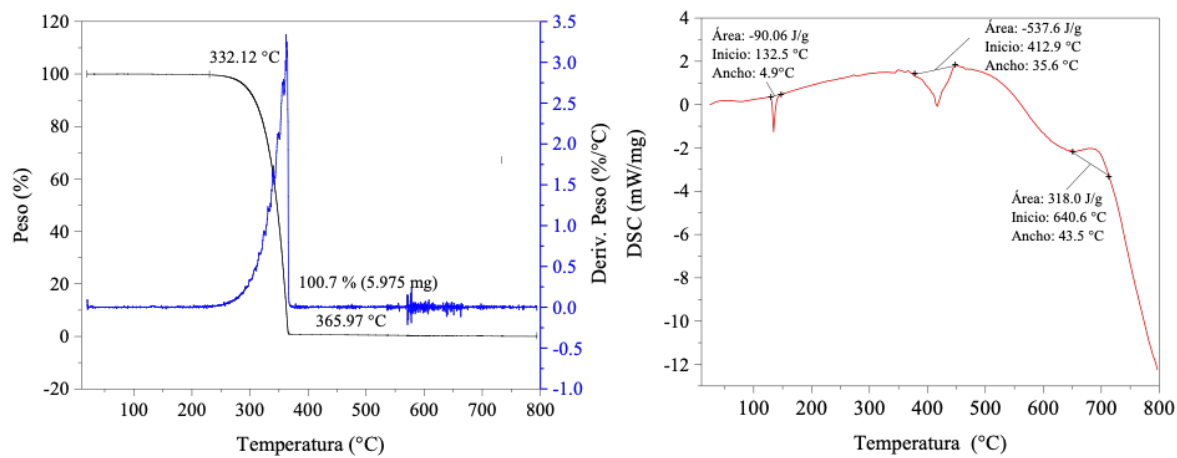


Figura 25. Gráficas de TGA y DSC del derivado de **MeO-BTD**.

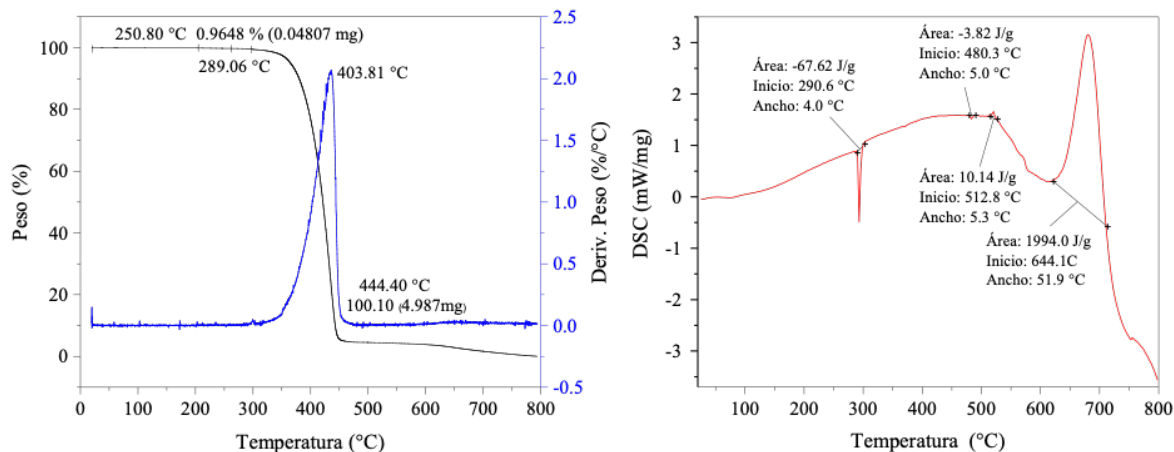


Figura 26. Gráficas de TGA y DSC del derivado de FL-BTD.

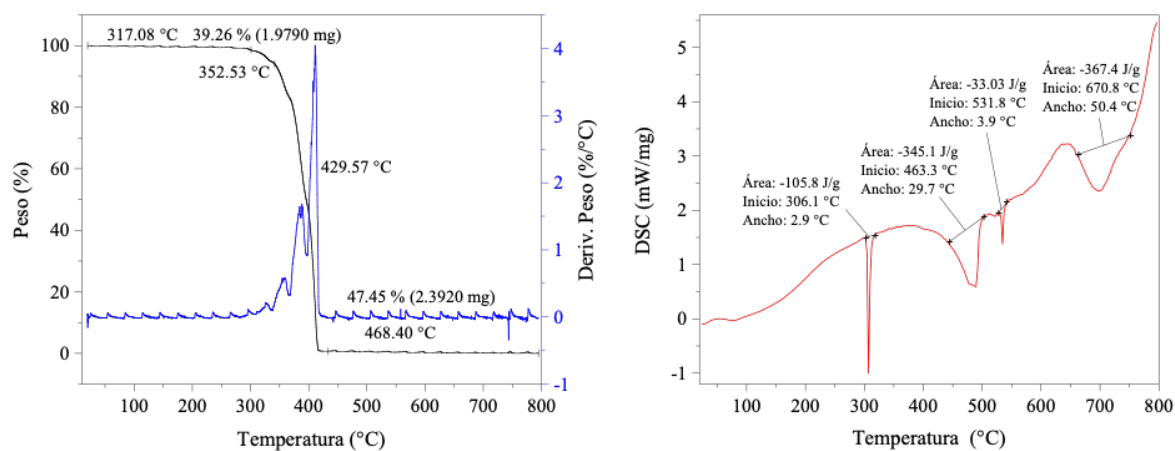


Figura 27. Gráficas de TGA y DSC del derivado de DBF-BTD.

Los resultados obtenidos del análisis térmico indican que los sólidos son térmicamente estables a temperaturas menores a 300 °C, haciéndolos buenos candidatos para su aplicación como materiales supramoleculares en optoelectrónica.

7.3.2 Exploración del auto-ensamble

La exploración del auto-ensamble se realizó a través de la búsqueda de muestras cristalinas (monocristales), del análisis difracción de rayos X de polvos de los sólidos obtenidos por recristalización, así como la incorporación de estos en películas delgadas mediante la técnica *spin-coating*. Para la obtención de monocristales, se probaron los métodos de evaporación lenta y de difusión líquido-líquido utilizando cloroformo, tolueno y mezclas cloroformo/tolueno. Sin embargo, la única muestra adecuada para el análisis de XRD de monocristal fue la obtenida para el derivado de **BuO-BTD** mediante evaporación lenta de una solución saturada de tolueno en un vial de vidrio parcialmente abierto.

El derivado **BuO-BTD** cristalizó en un grupo espacial ortorrómbico $Pnca$ con $Z = 12$ y dos unidades independientes por unidad asimétrica (los datos de solución y refinamiento se encuentran en la sección de experimentos de difracción de rayos X).

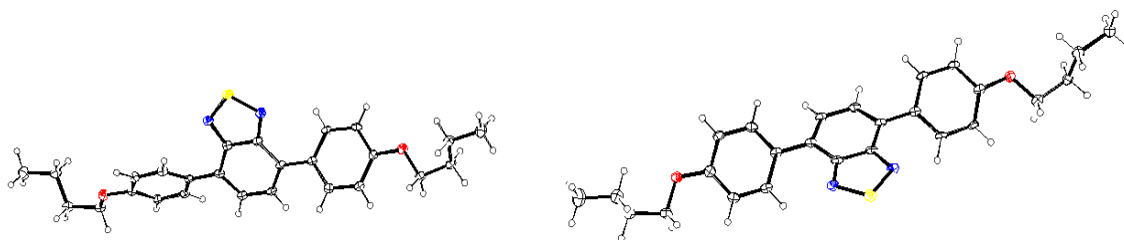


Figura 28. Diagrama ORTEP del **BuO-BTD** (elipsoides dibujadas con un nivel de probabilidad del 35%).

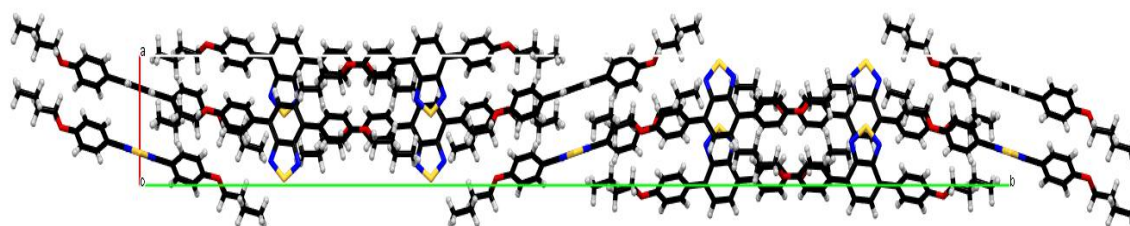


Figura 29. Celda unitaria del **BuO-BTD**.

Al analizar el empaquetamiento cristalino de **BuO-BTD**, las dos moléculas cristalográficamente independientes están alineadas de forma antiparalela y mostraron ángulos de torsión ligeramente diferentes entre el fenilo sustituido y el núcleo de BTD ($35.17/35.82^\circ$ y 36.88°). En una de las moléculas los fenilos están involucrados en interacciones intermoleculares ($\text{CH}\cdots\text{N}$) con el núcleo de benzotiadiazol, produciendo un arreglo unidimensional (1D) en zigzag, ubicando los anillos de BTD de manera paralela desplazada, representado en la figura 30a. En la otra molécula, las interacciones $\text{C-H}\cdots\pi$ entre los anillos de fenilo vecinos producen un arreglo columnar apilado que ubica los anillos de BTD en un modo antiparalelo con distancias interplanares (centroide-centroide) de *ca.* 3.8 Å (figura 30b). Estos arreglos unidimensionales están auto-ensamblados mediante las cadenas de butilo (interdigitación) en una estructura supramolecular altamente densa que contiene diferentes contactos intermoleculares en unidades planas (figura 30c).

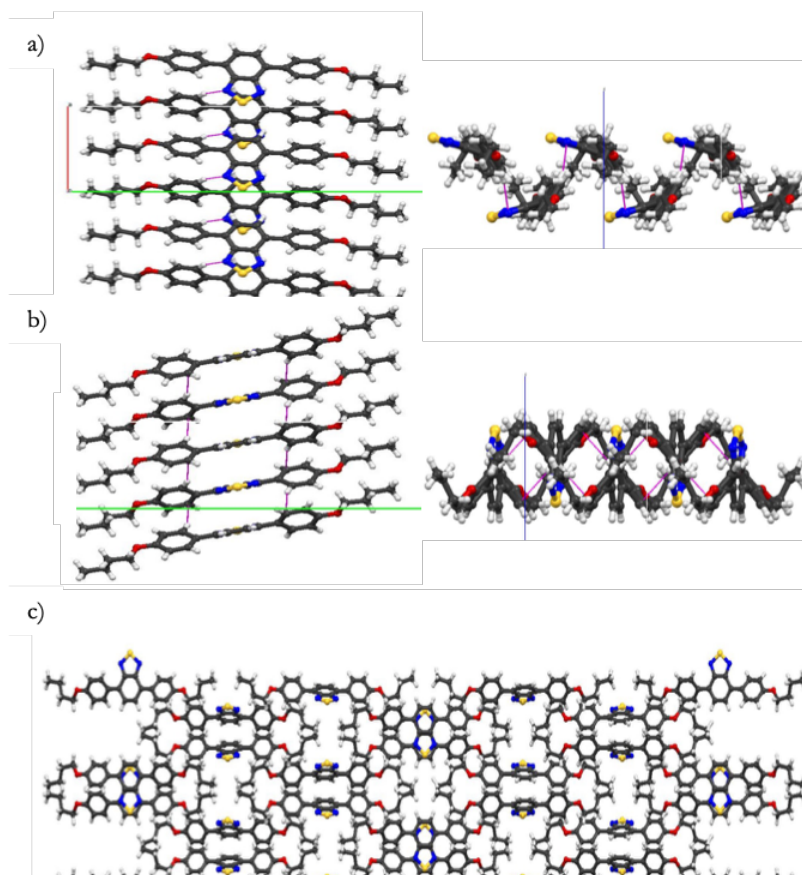


Figura 30. Interacciones intermoleculares y empaquetamiento cristalino del **BuO-BTD**.

Posteriormente, se profundizó la exploración de estas moléculas para auto-ensamblarse en estado sólido mediante difracción de rayos X de polvos (PXRD) al aplicar un estímulo mecánico y térmico (100 °C). Los difractogramas de rayos-X exhibieron picos de difracción de Bragg definidos entre 5 - 60 grados (2θ) indicando cristalinidad en las muestras analizadas (figura 31).

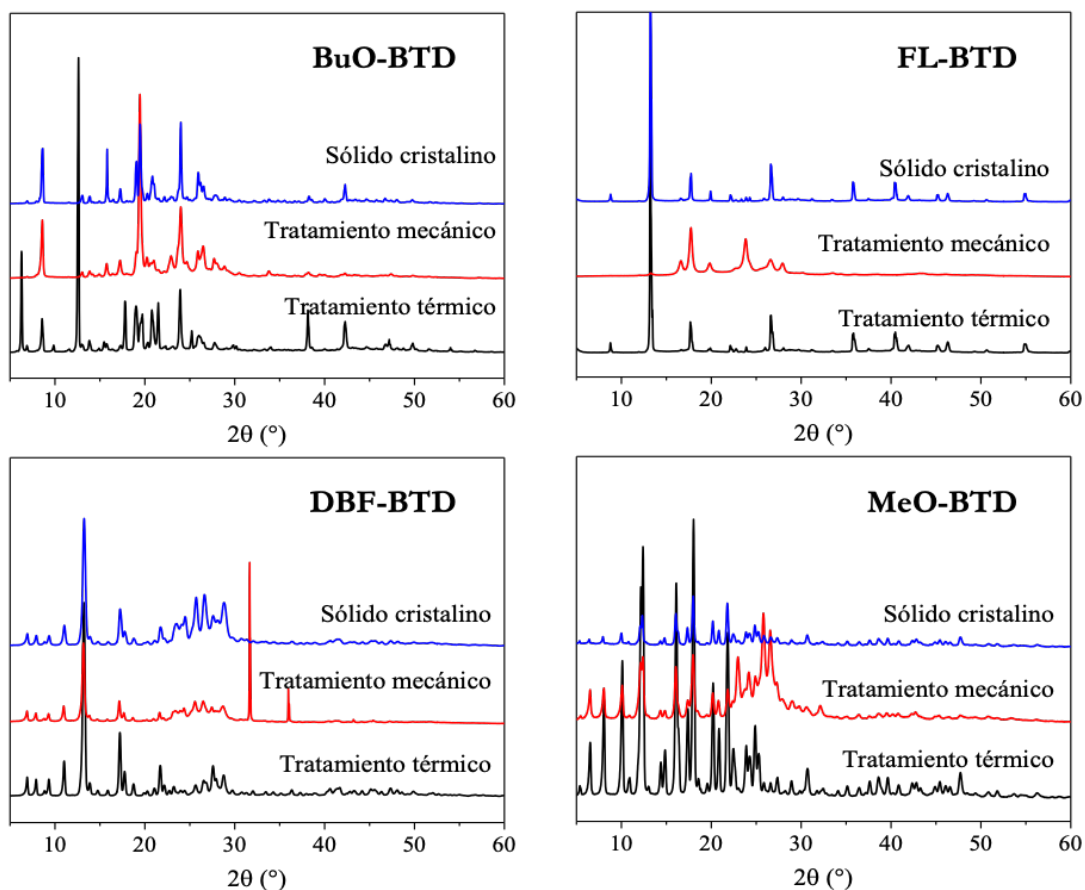


Figura 31. Difractogramas de PXRD de los derivados de BTD de los sólidos cristalinos iniciales (azul), con tratamiento mecánico (rojo) y tratamiento térmico (negro).

Los difractogramas de rayos X de polvos del derivado **BuO-BTD** mostraron picos intensos y marcados en el intervalo de 10 – 50° (2θ), los cuales solo varían en intensidad después de ser tratados bajo un estímulo mecánico y térmico. Para el derivado de fluoreno, **FL-BTD**, el difractograma del sólido cristalino exhibió dos importantes picos a 13.2 y 26.1° con espaciamentos correspondientes de 6.7 y 3.4 Å, respectivamente. Los valores angulares

corresponden a distancias cara-cara (*face-to-face*) entre las entidades π -conjugadas adyacentes en arreglos supramoleculares 1D. El tratamiento mecánico de esta muestra cristalina afectó significativamente el difractograma con la aparición de picos en 17.7 y 23.9° y la desaparición de los anteriores. Mientras que el tratamiento térmico (a 100 °C) no produjo un cambio significativo. En el caso del derivado de dibenzofurano, **DBF-BTD**, el difractograma del polvo cristalino mostró picos bien resueltos que incluye dos principales a 13.2° y 17.2° (correspondientes a espacios de 6.7 y 5.2 Å). El tratamiento mecánico modificó considerablemente el difractograma de polvos, reduciendo la intensidad del pico principal a 13.2°, e induciendo la aparición de picos a 31.6 y 35.9° (2.8 y 2.5 Å, respectivamente); mientras que el tratamiento térmico afectó levemente los picos de difracción hasta 20°. Finalmente, los difractogramas del derivado **MeO-BTD** de las muestras cristalinas, con tratamiento mecánico y térmico presentaron un mayor número de picos bien resueltos, lo que sugiere un grado más complejo de orden estructural o una coexistencia de fases cristalinas.

Adicionalmente, los sólidos cristalinos fueron incorporados a películas delgadas mediante la técnica de *spin-coating*. Los depósitos se realizaron sobre sustratos de cuarzo con una disolución saturada de cloroformo/tolueno. Las características estructurales de las películas delgadas fueron analizadas mediante la técnica de difracción con incidencia rasante de rayos X (GIXRD), figura 29. Debido a la baja solubilidad del derivado de dibenzofurano, no fue posible la obtención de películas delgadas adecuadas para el análisis.

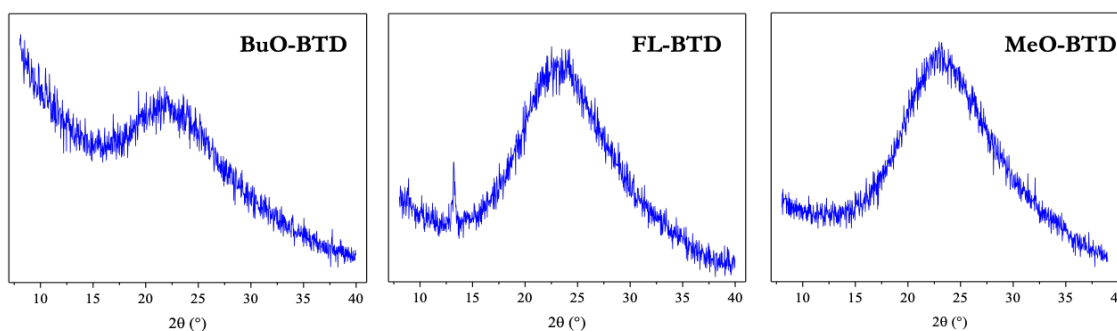


Figura 32. Patrones de GIXRD de las películas delgadas de los derivados de BTD.

En los difractogramas se observó un único pico amplio de reflexión en el intervalo 2θ de 15 a 35° , el cual indica claramente que las películas depositadas son amorfas. El patrón de difracción del derivado de fluoreno muestra un pico en 13.2° , dando un indicio de cristalinidad. Los resultados obtenidos son congruentes con lo reportado en la literatura, ya que la técnica de *spin-coating* presenta un problema intrínseco en la fabricación de películas cristalinas uniformes debido a que las fuerzas que actúan durante el proceso interfieren con la formación de estructuras ordenadas al utilizar moléculas de bajo peso molecular, siempre y cuando no se aplique una fuerza externa (eléctrica o magnética) que induzca su cristalización.⁷⁶ Lo más adecuado para este tipo de sistemas es utilizar una técnica que permita la organización molecular de manera sucesiva sobre la superficie del sustrato como la técnica de *spray coating*.

Con base en los resultados obtenidos, los cuatro bloques de construcción tienden a formar arreglos cristalinos, dando un indicio de su alta organización molecular en estado sólido. A pesar de no haber obtenido muestras adecuadas de todos los sólidos para el análisis de DRX de monocristal, existe una alta posibilidad de que el núcleo de BTB sea quien dicte el empaquetamiento cristalino en estos derivados favoreciendo la formación de interacciones de apilamiento π - π . Esto en vista de que existe evidencia de la interacción cara-cara en los patrones de difracción de rayos X de polvos, así como empaquetamientos muy densos (lo cual es característico cuando se presentan este tipo de interacciones), característica idónea para el diseño de materiales con propiedades óptimas para su aplicación en optoelectrónica.

7.4 Propiedades ópticas

Inicialmente, se investigó el efecto de la naturaleza de los grupos electrodonadores unidos al núcleo de benzotiadiazol influían sobre las propiedades ópticas de los derivados de BTB mediante espectroscopia de ultravioleta-visible.⁷⁷ Se obtuvieron los espectros de absorción en diferentes disolventes a temperatura ambiente (figura 33). Los máximos de absorción observados y los coeficientes de extinción molar de los derivados de BTB se enlistan en la tabla 3.

Los cuatro derivados mostraron bandas de absorción asignadas a transiciones $\pi-\pi^*$ del núcleo de BTB y a las transiciones de transferencia de carga (ICT). De manera general, los derivados exhibieron un máximo de absorción (λ_{\max}) alrededor de 405 – 416 nm (**BuO-BTD**), 405 – 416 nm (**FL-BTD**), 373 – 387 nm (**DBF-BTD**) y 381 – 388 nm (**MeO-BTD**). Las variaciones en la polaridad del disolvente produjeron ligeros cambios solvocrómicos sin una dependencia clara, lo que sugiere que el momento dipolar de transición solo se ve afectado débilmente por la funcionalización.

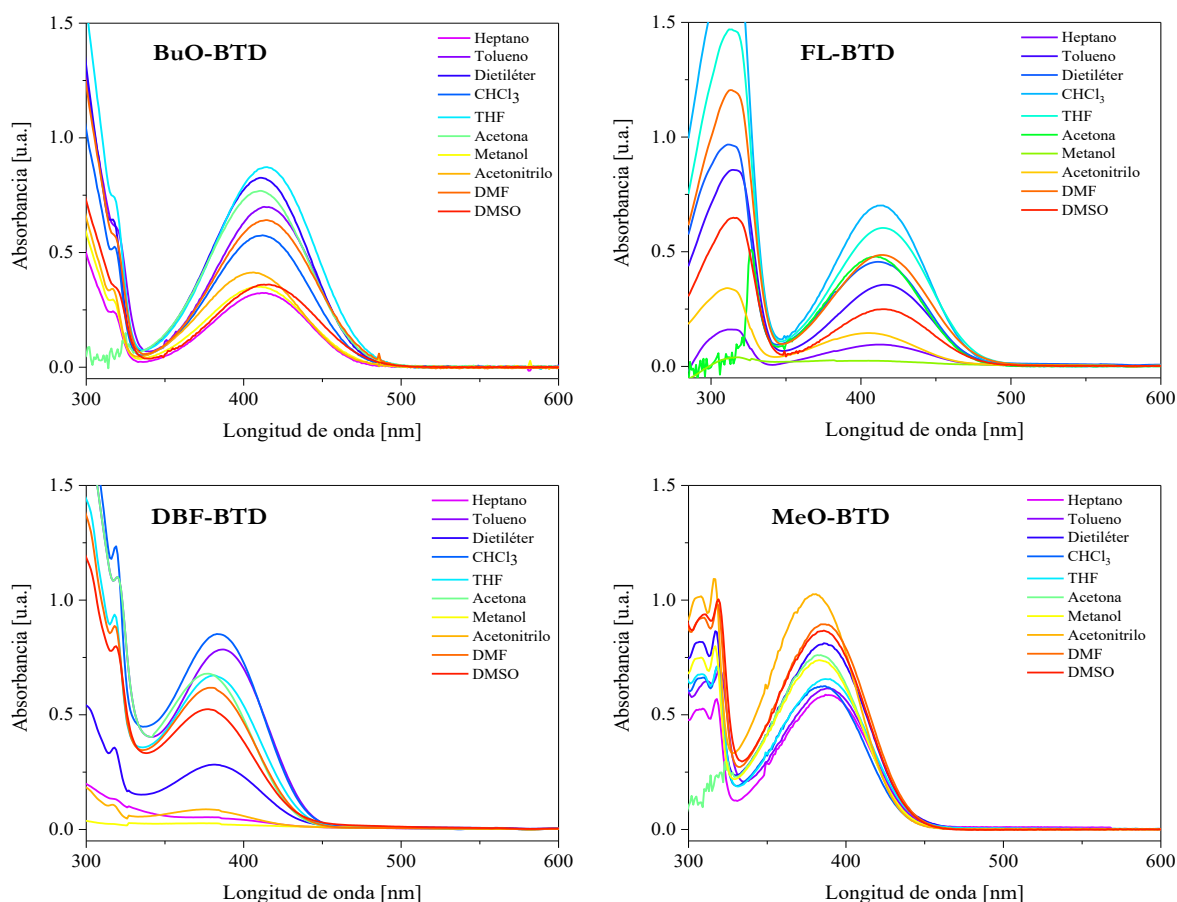


Figura 33. Perfiles de absorción de los derivados de BTB en diferentes disolventes ($\sim 1 \times 10^{-4}$ M)

El coeficiente de extinción molar (ϵ) determinado en el máximo de absorción para el derivado de **BuO-BTD** sugiere que el complejo de transferencia de carga se favorece en disolventes apróticos de mediana polaridad como el dietiléter ($\epsilon = 25262.60 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) y el

tetrahidrofurano ($\epsilon = 23586.20 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). El derivado **FL-BTD** mostró un comportamiento similar, los coeficientes de extinción molar más altos se presentaron en cloroformo ($\epsilon = 32494.60 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), tetrahidrofurano ($\epsilon = 30293.44 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) y N,N-dimetilformamida ($\epsilon = 28892.79 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); cabe señalar que este derivado tiene una baja solubilidad en heptano, dietiléter, metanol y acetonitrilo que imposibilita determinar los coeficientes de extinción molar correspondientes. Por otro lado, el derivado **DBF-BTD** exhibió bajos coeficientes de extinción molar, el complejo de transferencia de carga se favorece en disolventes apróticos de mediana a baja polaridad como el tolueno ($\epsilon = 13174.60 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) y el cloroformo ($\epsilon = 14072.50 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); al igual que el derivado de fluoreno, también presentó baja solubilidad en los mismos disolventes. Finalmente, los disolventes que estabilizan en mayor medida al complejo de transferencia de carga en el derivado **MeO-BTD**, conforme a los valores del coeficiente de extinción molar, son los disolventes polares apróticos, acetonitrilo ($\epsilon = 15885.38 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), N,N-dimetilformamida ($\epsilon = 14426.25 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) y dimetilsulfóxido ($\epsilon = 14275.29 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Tabla 3. Máximos de absorción y coeficientes de extinción molar de los derivados de BTD.

Disolvente	BuO-BTD		FL-BTD		DBF-BTD		MeO-BTD	
	λ_{abs} (nm)	ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	λ_{abs} (nm)	ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	λ_{abs} (nm)	ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	λ_{abs} (nm)	ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
Heptano	412	9737.36	413	Ind. ^a	386	Ind. ^a	388	9667.73
Tolueno	413	20099.14	416	17357.25	387	13174.60	388	10210.81
Dietiléter	411	25262.60	412	Ind. ^a	382	Ind. ^a	386	12672.62
CHCl ₃	412	15905.17	413	32494.60	382	14072.50	384	10329.73
THF	415	23586.20	414	30293.44	382	10896.61	387	10948.09
Acetona	411	21806.03	410	14051.04	378	9119.34	384	11899.29
Metanol	409	2767.16	405	Ind. ^a	Ind. ^a	Ind. ^a	383	11872.05
Acetonitrilo	406	4526.90	406	Ind. ^a	376	Ind. ^a	381	15885.38
DMF	414	19099.14	414	28892.79	380	10118.74	386	14426.25
DMSO	413	7408.81	416	9765.66	373	8078.10	386	14275.29

^a Indeterminado debido a la baja solubilidad.

Posteriormente, se determinaron los perfiles de emisión mediante espectroscopía de fluorescencia en disolución con tres disolventes de diferentes polaridades (tolueno, cloroformo y DMSO), así como en estado sólido y en películas delgadas (figuras 34, 36 y 37). Los datos más relevantes se resumen en la tabla 4.

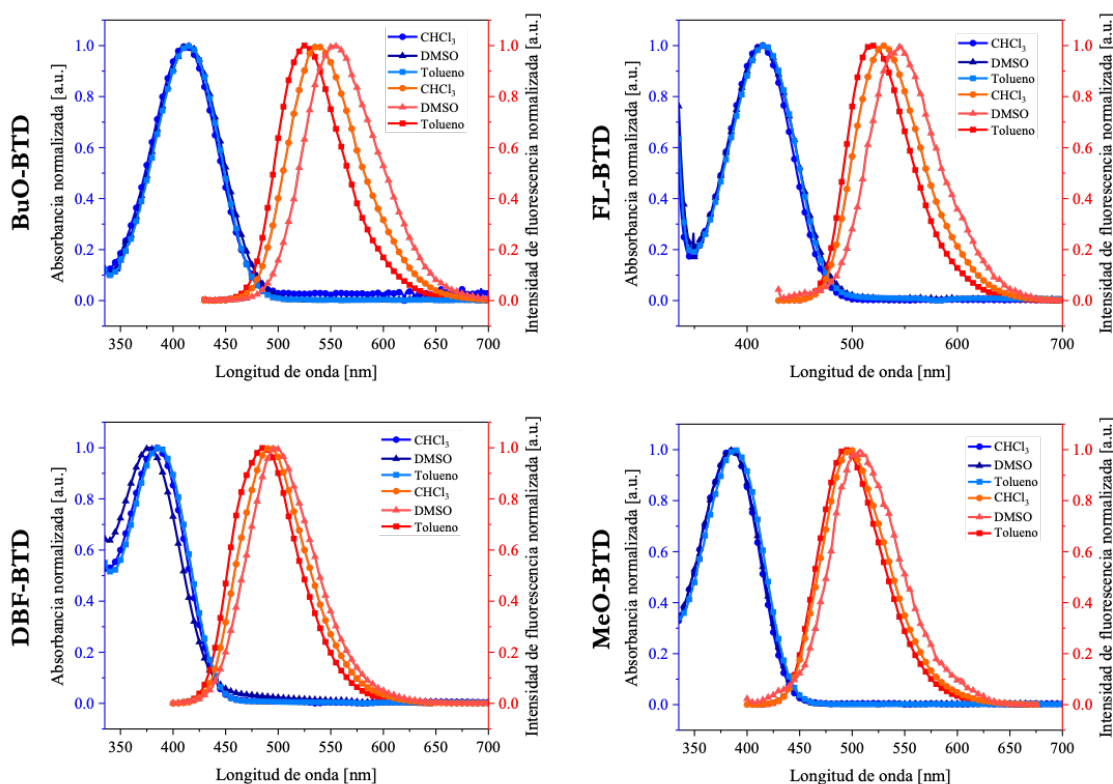


Figura 34. Perfiles de absorción y fluorescencia de los derivados de BTD en diferentes solventes.

Todos los derivados exhibieron una fluorescencia intensa en disolución con un máximo de emisión (λ_{\max}) localizado entre 527 – 534 nm (**BuO-BDT**), 518 – 532 nm (**FL-BTD**), 486 – 491 nm (**DBF-BTD**) y 495 – 498 nm (**DBF-BTD**). Como es esperado, las longitudes de onda de emisión están fuertemente influenciadas por la naturaleza del grupo electrodonador de los diferentes sustituyentes, siguiendo un comportamiento similar a la absorción. Las disoluciones de los derivados **BuO-BDT** y **FL-BTD** emiten luz fluorescente de color amarillo, mientras que los derivados **DBF-BTD** y **DBF-BTD** emiten luz fluorescente de color azul-verde bajo condiciones de excitación de luz a 254 nm a una concentración de $\sim 1 \times 10^{-6}$ M.

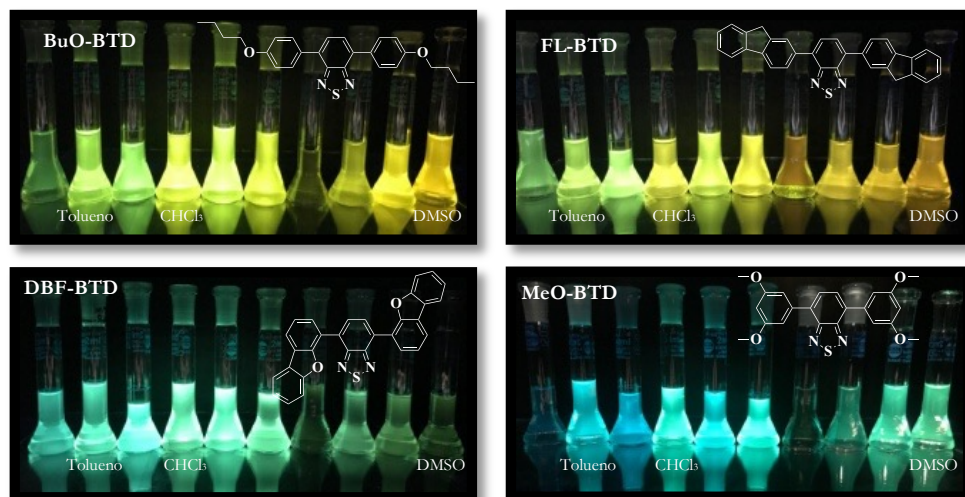


Figura 35. Emisión de fluorescencia ($\lambda_{\text{excitación}} = 254 \text{ nm}$) en disolución ($\sim 1 \times 10^{-6} \text{ M}$) ordenadas de menor a mayor polaridad del disolvente en base a la tabla 3.

Tabla 4. Datos de absorción y emisión de fluorescencia de los derivados de BTD en diferentes disolventes y en estado sólido (cristalino y película delgada).

	Disolvente	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Desplazamiento Stokes ν (cm^{-1})	Φ_f
BuO-BTD	Tolueno	413	527	5238	0.57
	Cloroformo	412	534	5545	0.43
	DMSO	415	551	5948	0.36
	Sólido cristalino	478	546	2605	-
	Película delgada	416	532	5241	-
FL-BTD	Tolueno	416	518	4733	0.60
	Cloroformo	413	532	5416	0.55
	DMSO	415	545	5748	0.27
	Sólido cristalino	469	540	2803	-
	Película delgada	422	526	4685	-
DBF-BTD	Tolueno	387	486	5264	0.91
	Cloroformo	382	491	5811	0.78
	DMSO	375	498	6586	0.60
	Sólido cristalino	448	532	3224	-
	Película delgada	416	530	5170	-
MeO-BTD	Tolueno	388	495	5571	0.77
	Cloroformo	384	498	5961	0.71
	DMSO	385	508	6289	0.05
	Sólido cristalino	455	516	2598	-
	Película delgada	410	528	5451	-

Los rendimientos cuánticos relativos de fluorescencia (Φ_f) se determinaron utilizando sulfato de quinina en ácido sulfúrico 0.1 M como referencia. De manera general, los valores de Φ_f de los derivados en disolución decrecen conforme la polaridad del disolvente aumenta. Los valores más altos fueron determinados en las disoluciones de tolueno, 0.91 (**DBF-BTD**), 0.77 (**MeO-BTD**), 0.60 (**FL-BTD**) y 0.57 (**BuO-BTD**). Contrariamente, los valores más bajos fueron encontrados en disoluciones de DMSO, 0.60 (**DBF-BTD**), 0.36 (**BuO-BTD**), 0.27 (**FL-BTD**) y 0.05 (**MeO-BTD**). Estos resultados concuerdan con lo esperado, ya que usualmente la fluorescencia de este tipo de fluoróforos disminuye en disolventes polares.

Por otro lado, los perfiles de absorción y emisión de fluorescencia en estado sólido se obtuvieron con las muestras cristalinas, así como con los sólidos con tratamiento mecánico y tratamiento térmico (figura 36). Los perfiles de absorción de los derivados de BTD muestran un efecto batocrómico en comparación con los perfiles en disolución. Los máximos de absorción (λ_{max}) se ubican alrededor de 478 nm (**BuO-BTD**), 469 nm (**FL-BTD**), 478 nm (**DBF-BTD**) y 455 nm (**MeO-BTD**). Los sólidos tratados mecánicamente mostraron un ligero cambio en sus máximos de absorción comparados con los sólidos cristalinos y los tratados térmicamente. Los desplazamientos batocrómicos pueden ser atribuidos a las interacciones de apilamiento- π establecido en los derivados de BTD en estado sólido.

Los perfiles de emisión de los sólidos cristalinos, con tratamiento mecánico y térmico se encuentran ilustrados en la figura 36. El comportamiento observado sugiere que las interacciones intermoleculares, tales como el apilamiento- π , en combinación con arreglos densamente empacados conducen a la disminución de la fluorescencia. Adicionalmente, se espera que la inclusión del fragmento aromático extendido favorezca la formación de agregados de unidades π -apiladas en estado sólido, mientras mantiene el comportamiento de la emisión en disolución. Para todos los compuestos, los máximos de emisión (λ_{max}) de fluorescencia exhiben un comportamiento batocrómico en comparación con su comportamiento en disolución, 546 nm (**BuO-BTD**), 540 nm (**FL-BTD**), 532 nm (**DBF-BTD**) y 516 nm (**MeO-BTD**). Sin embargo, los desplazamientos de Stokes fueron menos pronunciados que en disolución; presentando los valores más altos el derivado de fluoreno y dibenzofurano (tabla 4).

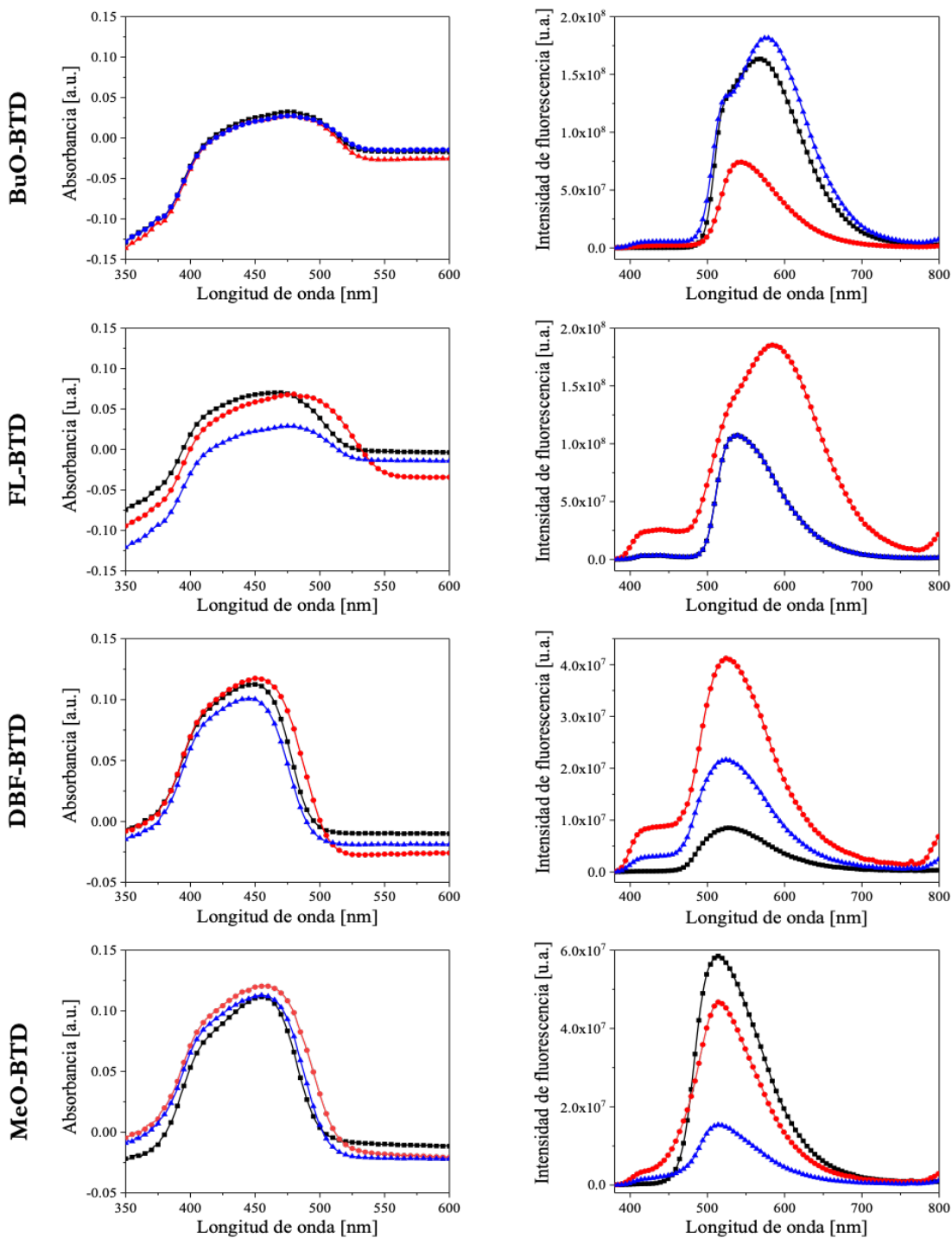


Figura 36. Perfiles de absorción y emisión de los sólidos cristalinos (línea negra), tratados mecánicamente (línea roja) y tratados térmicamente (línea azul).

Finalmente, se analizaron los perfiles de absorción y emisión de las películas delgadas, figura 37. Al igual que los perfiles de absorción en estado sólido, la absorción en películas delgadas muestra un ligero desplazamiento batocrómico en cada uno de los derivados. Los máximos de absorción (λ_{max}) se encuentran en 416 nm (**BuO-BTD**), 422 nm (**FL-BTD**), 416 nm (**DBF-BTD**) y 410 nm (**MeO-BTD**). De igual manera, este comportamiento puede ser atribuido a las interacciones intermoleculares en estado sólido, no obstante, el desplazamiento no es tan marcado debido a que los derivados de BTD no se encuentran ordenados, son amorfos de acuerdo a los resultados obtenidos de GIXRD.

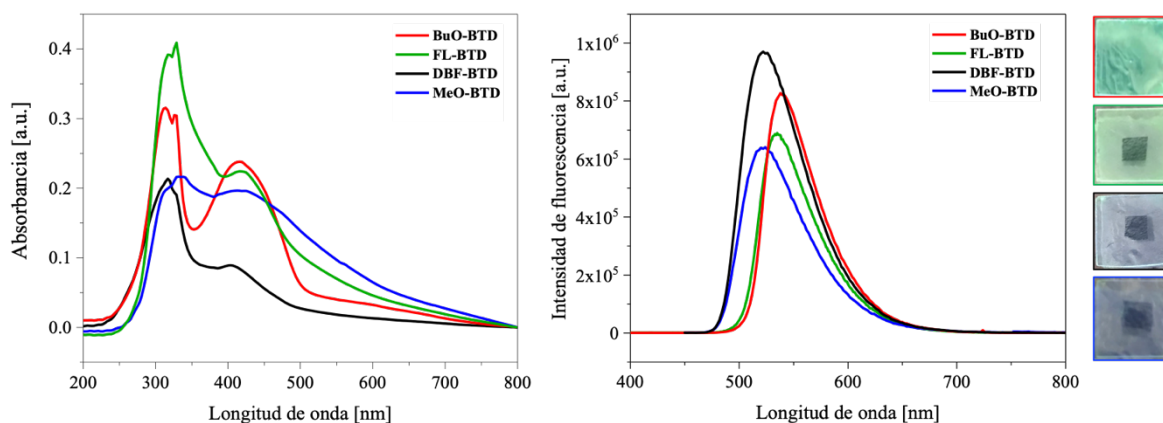


Figura 37. Perfiles de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de los derivados de BTD incorporados a películas delgadas.

Respecto a los perfiles de emisión de las películas delgadas (figura 37) se observó un comportamiento similar al exhibido en estado sólido en cuanto a su desplazamiento batocrómico; sin embargo, el apagamiento de la fluorescencia no es tan significativo como en estado sólido. Para todos los compuestos, los máximos de emisión ($\lambda_{\text{max}} = \text{nm}$) de fluorescencia son, 532 (**BuO-BTD**), 526 (**FL-BTD**), 530 (**DBF-BTD**) y 528 (**MeO-BTD**). Al igual que en disolución, los desplazamientos de Stokes fueron amplios, los valores más marcados pertenecen a los derivados **BuO-BTD** y **MeO-BTD** (tabla 4). Al igual que en disolución, las películas delgadas los derivados **BuO-BTD** y **FL-BTD** emiten luz fluorescente de color amarillo, mientras que los derivados **DBF-BTD** y **MeO-BTD** emiten luz fluorescente de color azul-verde, bajo condiciones de excitación de luz a 254 nm.

De manera general, los derivados de BTB mostraron perfiles de absorción y emisión en la región visible, es evidente que en todos los derivados existe una transferencia de carga intramolecular (ICT), la cual se confirma indirectamente por la intensidad de la coloración de las disoluciones a la luz del día y bajo la irradiación de luz UV. Como es de esperarse, todos los derivados de BTB mostraron amplios desplazamientos de Stokes en disolución, lo cual sugiere la formación de un momento dipolar molecular definido en el estado excitado, como consecuencia de una eficiente ICT. Adicionalmente, los rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ) fueron altos, lo que indica un eficiente proceso de conversión de la luz absorbida a emitida en los derivados de BTB.

7.5 Propiedades electrónicas y cálculos químicos cuánticos

Una evaluación inicial para determinar la posible aplicación de los derivados, **BuO-BTB**, **FL-BTB**, **DBF-BTB** y **MeO-BTB**, como semiconductores orgánicos se basó en la exploración de cómo las diferentes arquitecturas D-A-D modifican las propiedades electrónicas mediante voltamperometría cíclica (CV) y cálculos teóricos. Para llevar a cabo un estudio más profundo de la estructura molecular y de las propiedades optoelectrónicas de los derivados de BTB, se calcularon las geometrías optimizadas, y a partir de ellas, la distribución de la densidad electrónica, las energías de los orbitales frontera (HOMO y LUMO), las transiciones electrónicas más relevantes, así como el potencial de ionización (PI) y la afinidad electrónica (AE), mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y teoría de funcionales de la densidad dependientes del tiempo (TD-DFT).

El análisis teórico se llevó a cabo empleando el programa GAUSSIAN 16.⁷⁸ Las estructuras moleculares de los derivados fueron optimizadas aplicando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) en un nivel de teoría B3LYP/6-311+G (d, p). Las estructuras de energía mínima local se confirmaron al comprobar que todas las frecuencias vibracionales fueran reales. Las geometrías optimizadas se muestran en la figura 38. Los ángulos diedros (Θ) entre el fragmento electroceptor (núcleo de BTB) y los fragmentos electrodonadores fueron 38.97° (**BuO-BTB**), 38.94° (**FL-BTB**), 48.72° (**DBF-BTB**) y 40.76° (**MeO-BTB**). El ángulo diedro calculado para

el derivado **BuO-BTD** concuerda con los resultados experimentales observados en la estructura refinada a partir de los datos colectados en difracción de rayos X ($35.17/35.82$ y 36.88°). A pesar que los fragmentos donador-aceptor no se encuentran totalmente coplanares, los orbitales sí se encuentran traslapados; lo que favorece una comunicación efectiva entre el núcleo de BTD y los grupos donadores, permitiendo la transferencia de carga intramolecular.

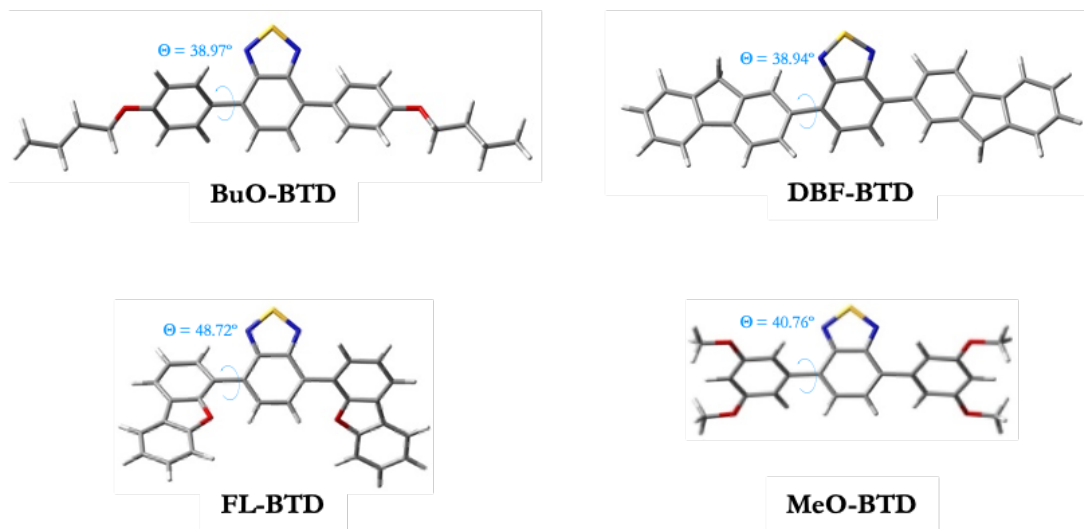


Figura 38. Geometrías optimizadas de los derivados de BTD en el estado basal calculado mediante TD-DFT nivel B3LYP/6-311G+(d,p).

Los niveles de energías de HOMO y LUMO fueron calculados a partir de las estructuras optimizadas en doce disolventes de diferente polaridad, los datos se resumen en las tablas 5–8. Los niveles de energías del HOMO obtenidas van desde $-0.2092 - -0.2036$ eV, $-0.2093 - -0.2070$ eV, $-0.2229 - -0.2129$ eV y $-0.2215 - -0.2104$ eV; mientras los valores de energía del LUMO se encuentran entre $-0.0975 - -0.0924$ eV, $-0.0999 - -0.0983$ eV, $-0.1019 - -0.0993$ eV y $-0.0995 - -0.0923$ eV para **BuO-BTD**, **FL-BTD**, **DBF-BTD** y **MeO-BTD** respectivamente. Con estos datos se determinaron los valores del *band gap* calculado (E_g^{calc}), así como el máximo de absorción de longitud de onda (λ_{max}) correspondiente.

Tabla 5. Datos calculados para las energías HOMO, LUMO y E_g^{calc} para **BuO-BTD**.

Disolvente	E_{HOMO} (Hartrees)	E_{LUMO} (Hartrees)	ΔE (Hartrees)	E_g^{Calc.} (eV)	λ_{max} (nm)
Fase gas	-0.20463	-0.09244	0.11219	3.05280	406.41
Heptano	-0.20363	-0.09320	0.11043	3.00491	412.89
Tolueno	-0.20388	-0.09366	0.11022	2.99920	413.68
Dietiléter	-0.20486	-0.09494	0.10992	2.99103	414.81
CHCl ₃	-0.20530	-0.09519	0.11011	2.99620	414.09
THF	-0.20557	-0.09597	0.10960	2.98233	416.02
DCM	-0.20620	-0.09624	0.10996	2.99216	414.36
Acetona	-0.20661	-0.09709	0.10952	2.98015	416.32
Metanol	-0.20928	-0.09748	0.11180	3.04219	407.83
Acetonitrilo	-0.20734	-0.09733	0.11001	2.99348	414.47
DMF	-0.20725	-0.09733	0.10992	2.99103	414.81
DMSO	-0.20735	-0.09741	0.10994	2.99158	414.73

Tabla 6. Datos calculados para las energías HOMO, LUMO y E_g^{calc} para **FL-BTD**.

Disolvente	E_{HOMO} (Hartrees)	E_{LUMO} (Hartrees)	ΔE (Hartrees)	E_g^{Calc.} (eV)	λ_{max} (nm)
Fase gas	-0.20872	-0.09941	0.10931	2.97443	417.12
Heptano	-0.20708	-0.09832	0.10876	2.95947	419.23
Tolueno	-0.20710	-0.09829	0.10881	2.96083	419.04
Dietiléter	-0.20770	-0.09857	0.10913	2.96954	417.81
CHCl ₃	-0.20780	-0.09863	0.10917	2.97062	417.66
THF	-0.20818	-0.09906	0.10912	2.96926	417.85
DCM	-0.20842	-0.09926	0.10916	2.97310	417.02
Acetona	-0.20892	-0.09964	0.10928	2.97362	417.24
Metanol	-0.20934	-0.09963	0.10971	2.98532	415.60
Acetonitrilo	-0.20907	-0.09983	0.10924	2.97253	417.39
DMF	-0.20905	-0.09985	0.10920	2.97144	417.54
DMSO	-0.20907	-0.09999	0.10917	2.97062	417.66

Tabla 7. Datos calculados para las energías HOMO, LUMO y E_g^{calc} para **DBF-BTD**.

Disolvente	E_{HOMO} (Hartrees)	E_{LUMO} (Hartrees)	ΔE (Hartrees)	E_g^{Calc.} (eV)	λ_{max} (nm)
Fase gas	-0.21901	-0.10026	0.11875	3.23131	383.96
Heptano	-0.21871	-0.09926	0.11945	3.08500	402.17
Tolueno	-0.21908	-0.09930	0.11978	3.25933	380.66
Dietiléter	-0.22001	-0.10000	0.12001	3.26559	379.93
CHCl ₃	-0.22005	-0.10013	0.11992	3.26314	380.22
THF	-0.22077	-0.10075	0.12002	3.26586	379.90
DCM	-0.21286	-0.10103	0.11963	3.25529	380.87
Acetona	-0.22178	-0.10164	0.12014	3.26913	379.52
Metanol	-0.22289	-0.10181	0.12108	3.29471	376.57
Acetonitrilo	-0.22201	-0.10192	0.12009	3.26777	379.68
DMF	-0.22217	-0.10189	0.12028	3.27294	379.08
DMSO	-0.22231	-0.10194	0.12037	3.27539	378.79

Tabla 8. Datos calculados para las energías HOMO, LUMO y E_g^{calc} para **MeO-BTD**.

Disolvente	E_{HOMO} (Hartrees)	E_{LUMO} (Hartrees)	ΔE (Hartrees)	E_g^{Calc.} (eV)	λ_{max} (nm)
Fase gas	-0.21492	-0.09235	0.12257	3.33535	371.99
Heptano	-0.21420	-0.09288	0.12132	3.30124	375.83
Tolueno	-0.21444	-0.09348	0.12096	3.29144	376.95
Dietiléter	-0.21549	-0.09530	0.12019	3.27049	379.36
CHCl ₃	-0.21630	-0.09580	0.12050	3.27893	378.39
THF	-0.21650	-0.09689	0.11961	3.25471	381.20
DCM	-0.21045	-0.09761	0.11990	3.26264	380.01
Acetona	-0.21787	-0.09869	0.11918	3.24301	382.58
Metanol	-0.22153	-0.09955	0.12198	3.31920	373.79
Acetonitrilo	-0.21839	-0.09924	0.11915	3.24219	382.67
DMF	-0.21809	-0.09920	0.11889	3.23512	383.51
DMSO	-0.21819	-0.09934	0.11885	3.23403	383.64

El protocolo computacional seleccionado concordó con la respuesta observada dependiente del disolvente, tanto en la absorción UV-Vis como en la emisión de fluorescencia, evidenciado por la correlación favorable existente entre los máximos de absorción y emisión determinados experimentalmente *versus* calculado (figuras 39 y 40). El análisis fue llevado a cabo en tres disolventes de diferente polaridad, tolueno, cloroformo (CHCl₃) y dimetilsulfóxido (DMSO).

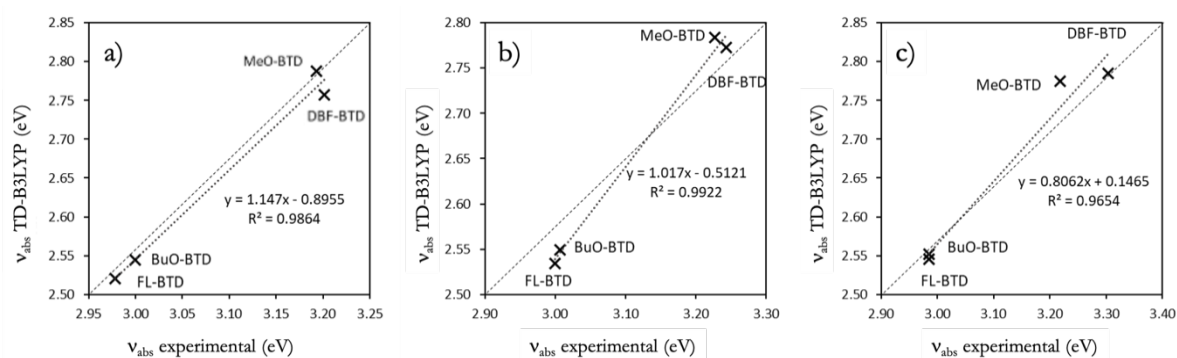


Figura 39. Correlación entre el máximo de absorción en UV-Vis calculado mediante TD-DFT nivel B3LYP/6-311G+(d,p) en a) tolueno, b) CHCl₃, c) DMSO, y valores experimentales.

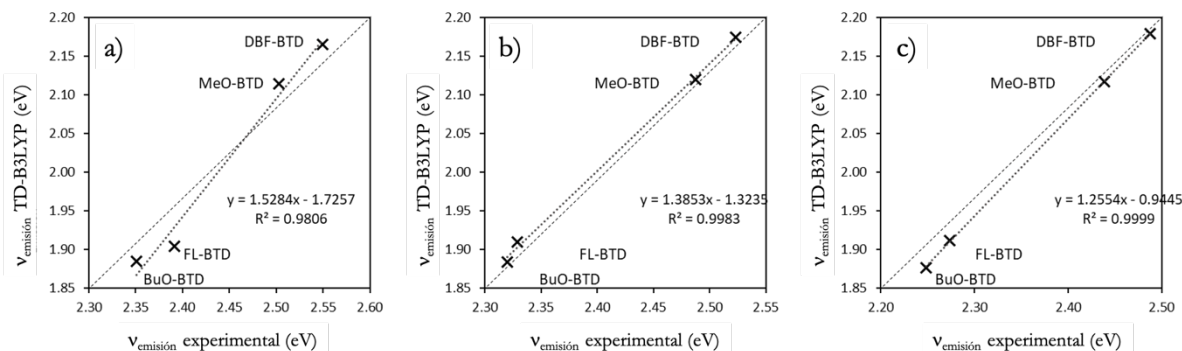


Figura 40. Correlación entre el máximo de emisión de fluorescencia calculado mediante TD-DFT nivel B3LYP/6-311G+(d,p) en a) tolueno, b) CHCl₃, c) DMSO, y valores experimentales.

Para visualizar las excitaciones electrónicas en términos de pares hueco-electrón, los orbitales naturales de transición (NTO) de los bloques de construcción basados en BTD se

presentan en la figura 41. En todos los casos, los electrones son promovidos desde los fragmentos donadores hacia la unidad central del BTB (electroaceptor), en una transferencia de carga desde el fragmento donador de electrones hacia la unidad aceptora de benzotiadiazol de todas las moléculas. En todos los casos solo están presentes pequeños restos de densidad electrónica en el fenileno. De acuerdo con los resultados teóricos, los orbitales moleculares π - π^* corresponden al HOMO y LUMO, respectivamente. Todos los derivados exhibieron una banda máxima de absorción correspondiente al $H \rightarrow L$. Los datos más relevantes para el cálculo de los niveles de energía de los orbitales frontera junto con la brecha energética (*band gap*) se muestran en la tabla 9.

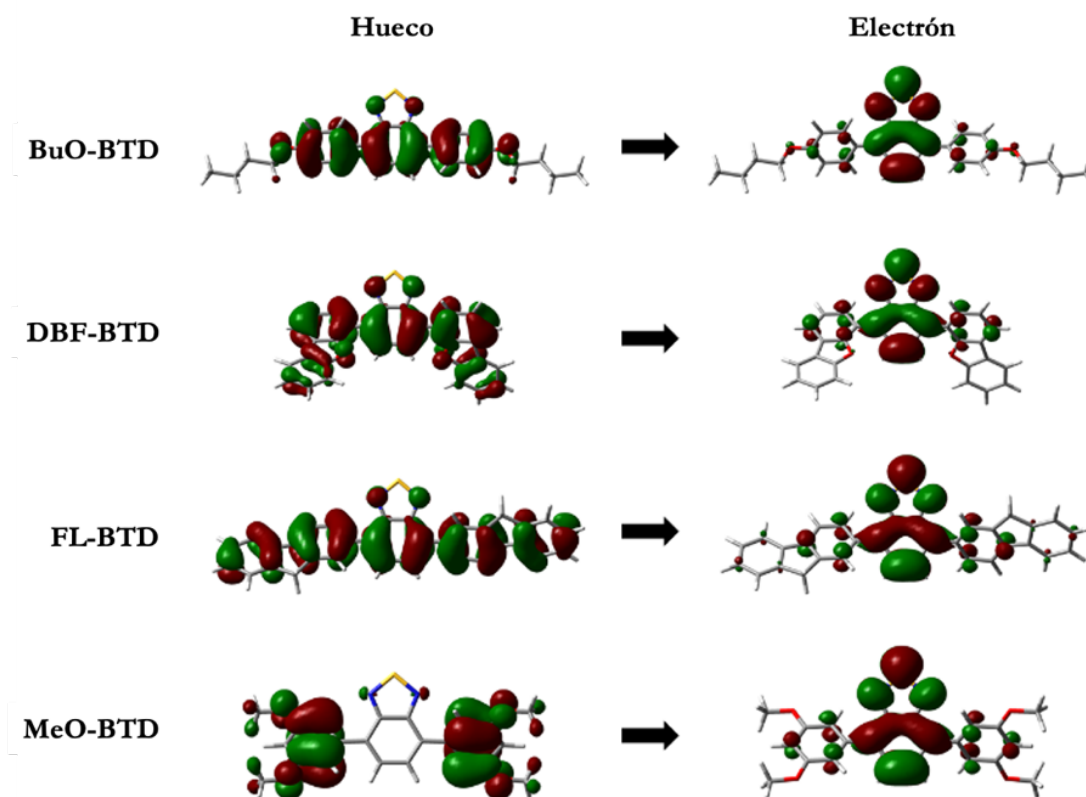


Figura 41. Orbitales de transición naturales (NTO) para la excitación más relevante de todos los bloques de construcción derivados de BTB. Calculado al nivel B3LYP/6-311+D(d,p).

Tabla 9. Propiedades electrónicas de absorción de los derivados de BTB en diferentes disolventes: longitudes máximas de absorción (λ_{\max}), energías de absorción vertical (Ω_A), transiciones electrónicas más relevantes y la fuerza del oscilador (f) calculado mediante TD-DFT B3LYP/6-311+G(d,p).

	Disolvente	λ_{\max} (nm)	Ω_A (eV)	Transiciones electrónicas (mayor contribución)	f
BuO-BTD	Fase gas	482	2.57	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (98.95 %)	0.2829
	Tolueno	489	2.53	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (99.33 %)	0.3391
	Cloroformo	487	2.54	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (99.31 %)	0.3268
	DMSO	486	2.55	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (99.30 %)	0.3152
FL-BTD	Fase gas	489	2.53	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (99.00 %)	0.4648
	Tolueno	494	2.51	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (99.26 %)	0.5587
	Cloroformo	491	2.52	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (99.24 %)	0.5421
	DMSO	487	2.55	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (99.22 %)	0.5239
MeO-BTD	Fase gas	420	2.95	HOMO -2 \rightarrow LUMO +0 (97.51 %)	0.2485
	Tolueno	424	2.92	HOMO -2 \rightarrow LUMO +0 (98.82 %)	0.2996
	Cloroformo	423	2.93	HOMO -2 \rightarrow LUMO +0 (98.81 %)	0.2884
	DMSO	423	2.93	HOMO -2 \rightarrow LUMO +0 (98.82 %)	0.2756
DBF-BTD	Fase gas	431	2.87	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (98.34 %)	0.2187
	Tolueno	450	2.75	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (98.71 %)	0.3273
	Cloroformo	446	2.78	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (98.68 %)	0.3075
	DMSO	442	2.80	HOMO -0 \rightarrow LUMO +0 (98.65 %)	0.2844

Las brechas energéticas de los orbitales frontera, el HOMO – LUMO (E_g^{Oph}), de los derivados de benzotiadiazol fueron determinados a partir de los espectros de absorción en disolución, los cuales se encuentran entre 2.86 – 2.94 eV (**FL-BTD**), 2.87 – 2.93 eV (**BuO-BTD**), 3.08 – 3.20 eV (**BDF-BTD**) y 3.13 – 3.24 (**MeO-BTD**). Las brechas energéticas calculadas (E_g^{Calcd}) fueron consistentes con los resultados experimentales, oscilando entre 2.95 – 2.98 eV (**FL-BTD**), 2.98 – 3.04 eV (**BuO-BTD**), 3.08 – 3.29 eV (**BDF-BTD**) y 3.23 – 3.33 (**MeO-BTD**). Analizando el efecto solvatocrómico sobre la brecha energética, los valores más bajos corresponden a los experimentos llevados a cabo en tolueno, disolvente no polar aromático, mientras que los valores más altos están correlacionados a los experimentos realizados en disolventes polares. Este comportamiento se puede atribuir a las interacciones

intermoleculares fuertes entre el soluto y el disolvente no polar aromático, resultando en la estabilización de la molécula y la reducción de la brecha energética HOMO – LUMO. Cabe señalar que los derivados de BTD que contienen oxígeno y cadenas alquílicas en su estructura (**BuO-BTD** y **MeO-BTD**) también presentan una baja diferencia energética cuando están en disolventes polares apróticos, probablemente debido a la estabilización mediante interacciones dipolo-dipolo.

Adicionalmente, es importante estimar el potencial de ionización (PI) y la afinidad electrónica (EA) de los sistemas estudiados puesto que, el PI está relacionado con la energía necesaria para sustraer un electrón al sistema; mientras que la AE está relacionada con la energía desprendida al adicionar un electrón al sistema. Por tanto, el PI se relaciona con la energía del orbital HOMO y la AE con la energía del orbital LUMO. Estos parámetros se relacionan íntimamente mediante el teorema de Koopmans,⁷⁹ de este modo se suelen obtener valores teóricos que se asemejan en gran medida a los valores experimentales. Por ello, se llevó a cabo la estimación de los valores de energía de los orbitales HOMO y LUMO, así como los valores de PI y AE. La AE se calculó como la diferencia finita entre las energías del anión y la molécula neutra, mientras que el PI se calculó como la diferencia finita entre las energías del catión y la molécula neutra.⁸⁰ Las energías calculadas PI/AE [eV/eV] fueron: 5.3485/2.7547 (**BuO-BTD**), 5.4546/2.7107 (**FL-BTD**), 5.7922/2.8831 (**DBF-BTD**) y 5.7268/2.7982 (**MeO-BTD**).

Además, las propiedades electroquímicas de los bloques de construcción de los derivados de BTD se determinaron mediante voltamperometría cíclica (figura 42). Con lo cual se determinó que cada compuesto puede ser fácilmente reducido a un anión radical estable debido al comportamiento fuertemente aceptor del fragmento de benzotiadiazol, siendo reversible en todos los escenarios. Adicionalmente, el potencial de reducción formal de este evento (definido como el promedio del máximo de los potenciales catódico y anódico) es prácticamente insensible a la identidad de los fragmentos donadores que rodean al núcleo de BTD, destacando la estabilidad química del anión radical de esta unidad. El comportamiento electroquímico de los grupos donadores, por el contrario, difiere para cada molécula. En el derivado **BuO-BTD**, se distinguen dos pasos de oxidación discretos reversibles; estos pueden atribuirse inequívocamente a la eliminación gradual de electrones de cada grupo vecino. El sistema **FL-BTD** ofrece un producto electroactivo, pero diferente, como lo demuestra el perfil marcadamente contrastante

observado durante los barridos catódicos y anódicos. Finalmente, tanto el **MeO-BTD** como el **DBF-BTD** muestran una oxidación de dos electrones rápida e irreversible, lo que genera productos no electroinertes como se ve a través de la falta de un máximo de reducción durante el barrido inverso.

La energía del HOMO se determinó utilizando el potencial de oxidación, el cual se encuentra relacionado con el potencial de ionización (PI); ya que implica el mínimo de energía necesario para remover un electrón del sistema. De la misma forma, se determinó la energía del LUMO utilizando el potencial de reducción, que está relacionado con la afinidad electrónica (AE) debido a que implica la energía ganada al dejar caer un electrón desde el nivel de vacío al orbital molecular desocupado.⁸¹

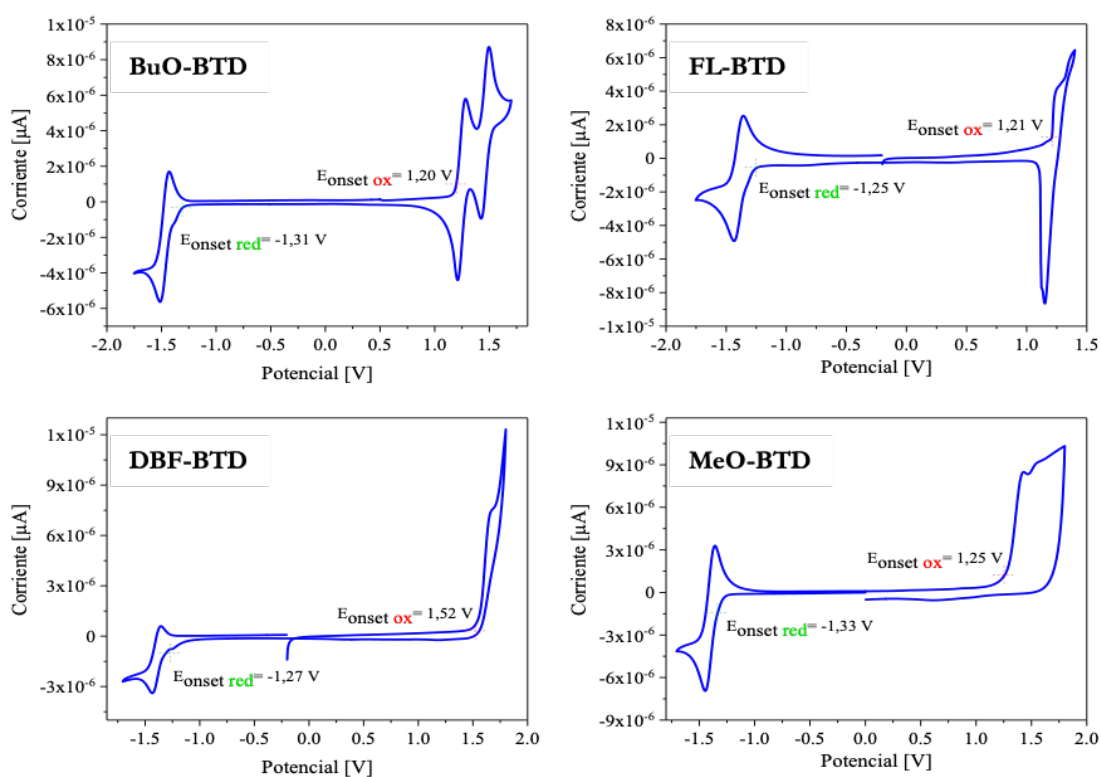


Figura 42. Voltamperogramas cíclicos de los bloques de construcción derivados de BTD.

Los potenciales de oxidación y reducción fueron obtenidos utilizando ferroceno como referencia en diclorometano (DCM). El valor para el ferroceno (Fc) con respecto al nivel de vacío se estima en -4.8 eV, determinado a partir de -4.6 eV para el potencial del electrodo estándar (E^\ominus) de un electrodo estándar de hidrógeno (NHE) en el nivel de vacío cero, y 0.2 V para Fc *versus* NHE. Los valores para los valores de energía para HOMO y LUMO se obtuvieron a través de la ecuación (1) y (2) de la siguiente manera:

$$\mathbf{PI = HOMO} = -(E_{\text{ox(onset)}} + 4.8) \text{ eV} \quad (1)$$

$$\mathbf{AE = LUMO} = -(E_{\text{red(onset)}} + 4.8) \text{ eV} \quad (2)$$

Los valores de las energías PI/AE, obtenidas a partir de las ecuaciones anteriores fueron: $5.34/2.75$ eV (**BuO-BTD**), $5.45/2.71$ eV (**FL-BTD**), $5.79/2.88$ eV (**DBF-BTD**) y $5.72/2.79$ (**MeO-BTD**). Los correspondientes valores de energía para el HOMO/LUMO obtenidos fueron: $-6.00/-3.49$ eV (**BuO-BTD**), $-6.01/-3.55$ eV (**FL-BTD**), $-6.32/-3.53$ eV (**DBF-BTD**) y $-6.05/-3.47$ (**MeO-BTD**). Derivado de estos resultados, los valores de la brecha energética electroquímica (E_g^{Ec}) son 2.51 eV (**BuO-BTD**), 2.46 eV (**FL-BTD**), 2.79 eV (**DBF-BTD**) y 2.58 eV (**MeO-BTD**) (Tabla 10).

Tabla 10. Valores de energía HOMO/LUMO y la brecha energética electroquímica.

	$E_{\text{ox (onset)}} \text{ (V)}$	$E_{\text{red (onset)}} \text{ (V)}$	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	$E_g^{Ec \ b}$ (eV)
FL-BTD	1.21	-1.25	-6.01	-3.55	2.46
BuO-BTD	1.20	-1.31	-6.00	-3.49	2.51
DBF-BTD	1.52	-1.27	-6.32	-3.53	2.79
MeO-BTD	1.25	-1.33	-6.05	-3.47	2.58

^a Calculado de $E_{\text{ox (onset)}}$ y $E_{\text{red (onset)}}$ respectivamente. ^b Calculado por la diferencia entre HOMO y LUMO.

Los valores de energía del PI y AE calculados y experimentales son comparables con los semiconductores típicos de interés en orgánica electrónica. Se han propuesto valores de umbral de PI > 5.7 eV y EA > 3.0 eV como marcadores de capas de transporte de electrones potencialmente eficientes para semiconductores de tipo-n.⁸² Los compuestos **DBF-BTD** y **MeO-BTD** aparecen como los candidatos más cercanos a estos valores sugeridos; sin embargo,

su propensión a la oxidación irreversible puede conducir a su descomposición. En este sentido y a pesar de que su PI es relativamente bajo, **BuO-BTD** es estable a la oxidación de uno y dos electrones, mientras que muestra un valor de AE cercano a 3.0 eV. Por lo tanto, este compuesto surge como candidato prometedor, que adicionalmente, también es propenso a la formación de cristales con un apilamiento- π extenso.

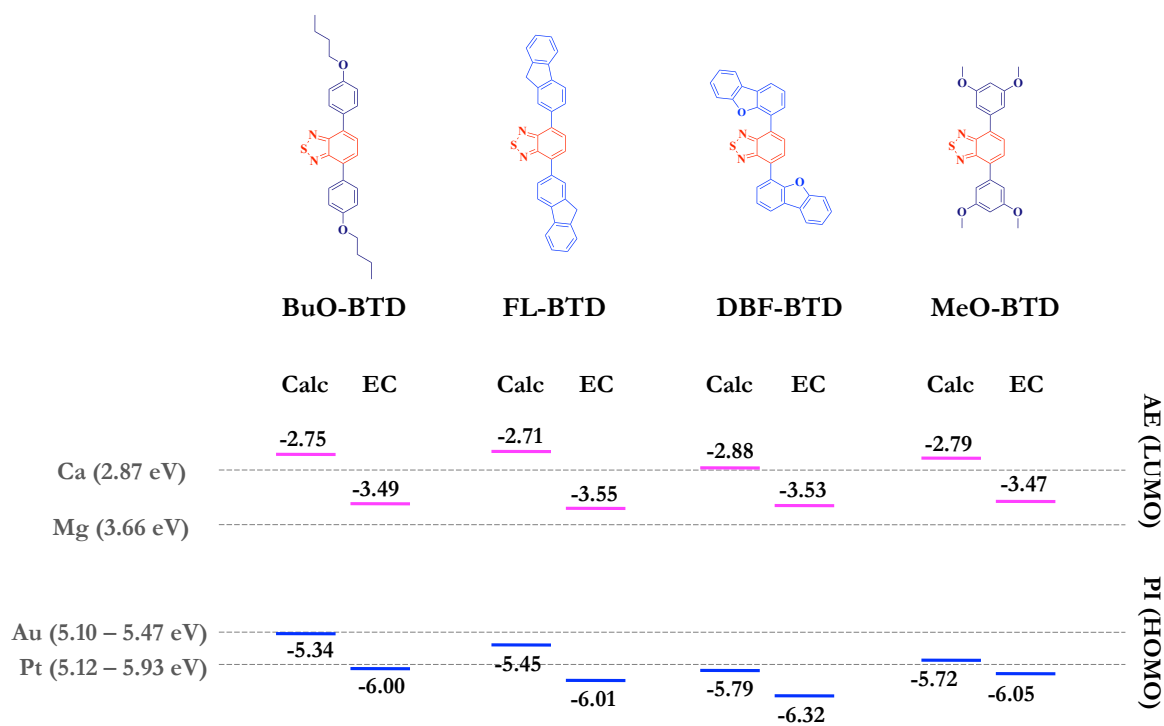


Figura 43. Energías (eV) del potencial de ionización (PI) y afinidad electrónica (AE) experimental y calculada de los bloques de construcción derivados de BTD.

El PI y la AE son relevantes para el transporte de electrones y huecos en un material semiconductor debido a que en estado sólido los electrones se encuentran localizados en el HOMO (asociado al PI) los cuales pueden ser promovidos al nivel LUMO (asociado a la AE), resultando en la formación de portadores de carga hueco-electrón, que pueden ser colectados por electrodos metálicos.⁸³ Por lo tanto, es importante que la función trabajo de los metales y las energías del PI y AE converjan. En este contexto, la figura 43 muestra las energías del PI (HOMO) y la AE (LUMO) obtenidas por los métodos electroquímicos (EC) y teóricos (Calc), las funciones trabajo de los metales utilizados como electrodos en dispositivos

optoelectrónicos.⁸⁴ Teniendo en cuenta que el HOMO representa el carácter donador, si los derivados de BTD tuvieran carácter donador, entonces podrían trabajar con un electrodo de oro o platino; en vista de que el electrodo puede aceptar un electrón de la molécula proximal, formando un hueco que se extenderá por todo el material. Por el contrario, si los derivados de BTD tuvieran carácter aceptor, pueden trabajar con electrodos de calcio o magnesio; debido a que el BTD puede aceptar un electrón del electrodo, creando una carga que se distribuirá por todo el material. En ambos casos se creará un flujo de acarreadores de carga a través del material.

Finalmente, se determinó la energía del *band gap* óptico entre el HOMO y LUMO mediante absorción en estado sólido usando una esfera de integración y gráficas de Tauc (figura 41).⁸⁵ Las muestras sólidas exhiben una disminución en la brecha energética en todos los derivados. Nuevamente, estos resultados son esperados debido a las interacciones intermoleculares presentes en estado sólido. Todos los resultados obtenidos para el *band gap* se resumen en la tabla 11.

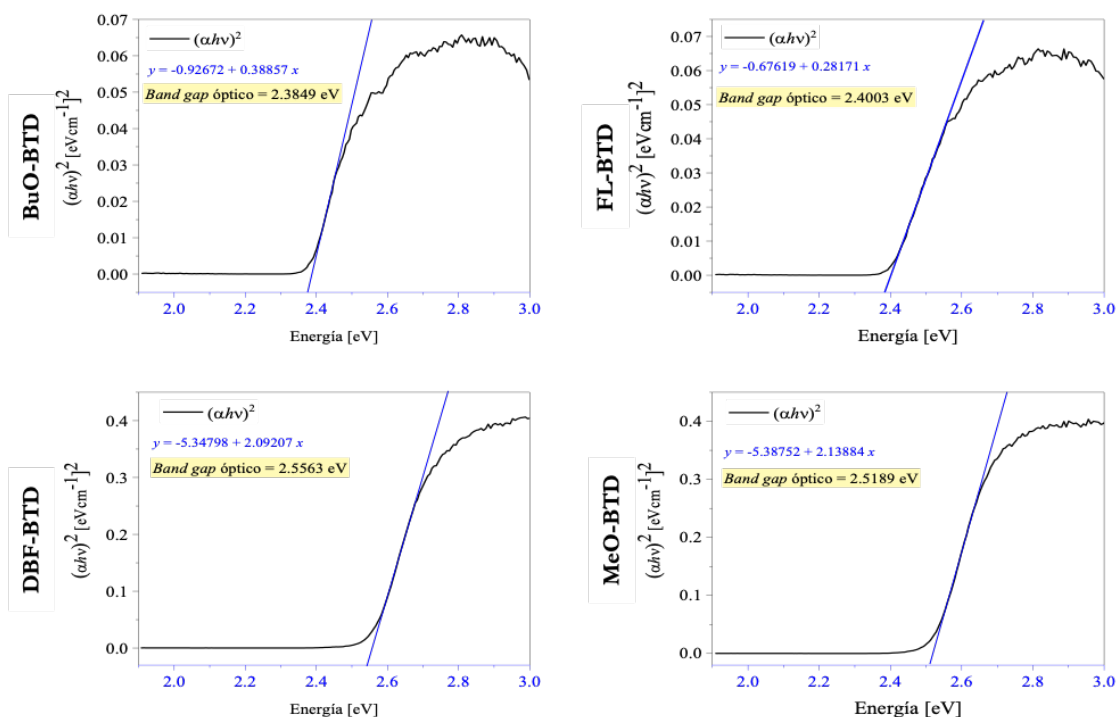


Figura 44. Gráficas de Tauc obtenidas mediante la aplicación de las ecuaciones estándar.

Tabla 11. Energías del *band gap* (E_g) calculado, óptico, electroquímico y en estado sólido.

	E_g^{Calc} (eV)	$E_g^{Opt^a}$ (eV)	E_g^{Ec} (eV)	$E_g^{Opt^b}$ (eV)
	HOMO/LUMO	HOMO/LUMO	HOMO/LUMO	HOMO/LUMO
BuO-BTD	2.99	2.51	2.89	2.43
FL-BTD	2.97	2.46	2.88	2.43
DBF-BTD	3.25	2.79	3.12	2.57
MeO-BTD	3.26	2.58	3.23	2.54

^a Energías de *band gap* óptico en disolución (DCM). ^b Energías de *band gap* óptico en estado sólido.

Los valores de energía del *band gap* (E_g) determinados mediante metodologías teórico-experimentales se encuentran entre los valores típicos para materiales semiconductores orgánicos. Cabe señalar que las diferencias dependen directamente de las características de la metodología empleada, así como el estado físico de la muestra; no obstante, se mantiene el mismo patrón de variación entre cada uno de los derivados. De acuerdo con estos resultados y basándose únicamente en el valor de la energía del *band gap*, los derivados **FL-BTD** y **BuO-BTD** son los que presentan mayor potencial como semiconductores, debido a que exhiben una menor energía del *band-gap*, respecto a los otros derivados.

7.6 Fabricación y caracterización de películas delgadas

Los materiales incorporados en película delgada son cruciales para el continuo avance tecnológico desarrollado en el campo de orgánica electrónica. La mayoría de los materiales funcionales se aplican en forma de película delgada debido a sus propiedades específicas (eléctricas, magnéticas, ópticas o resistencia al desgaste), así como su fácil procesamiento e integración en varios tipos de dispositivos.

A menudo, las propiedades del material difieren significativamente cuando se analizan en forma de películas delgadas respecto al comportamiento en disolución o en estado sólido. Las tecnologías de película delgada se basan en el hecho de que las propiedades pueden ser controladas particularmente por el parámetro de espesor y por la estructura del empaquetamiento, ya que el proceso de transporte de carga está directamente asociado a la morfología de la película delgada. Lo que hace necesario comprender la formación de la estructura y los procesos involucrados. Las películas delgadas se forman principalmente por deposición, ya sea por métodos físicos o químicos para obtener películas tanto cristalinas como amorfas. Entre la gran diversidad de técnicas de deposición, la técnica de *spin-coating* es una de las más utilizadas, ya que su fabricación es la de menor costo.

Con base a lo anterior, se fabricaron películas delgadas de los derivados de BTB utilizando la técnica de *spin-coating*. Subsecuentemente, se llevó a cabo un proceso de “recristalización” (*crystal annealing*) con el objetivo de inducir el auto-ensamble de los bloques de construcción. Las películas se elaboraron utilizando una disolución al 2 % en peso usando tolueno. Como sustratos se utilizaron portaobjetos de vidrio revestidos con óxido de indio y estaño (ITO) así como portaobjetos de vidrio de cuarzo. Los sustratos se limpiaron mediante sonicación durante 5 minutos en acetona, isopropanol y cloroformo. Se revistió por centrifugación con 50 μ L de cada solución de derivado de BTB sobre el sustrato a 3500 rpm durante 60s y se llevó a cabo el procedimiento de recristalización a vapor de tolueno durante 12 h a temperatura ambiente. Finalmente, las películas delgadas fueron secadas al vacío.

La caracterización de películas delgadas se realizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Los datos obtenidos de la topografía AFM se trataron empleando la herramienta de análisis Gwyddion. En las figuras 42–45 se muestra la topografía de las películas delgadas de los derivados de BTB.

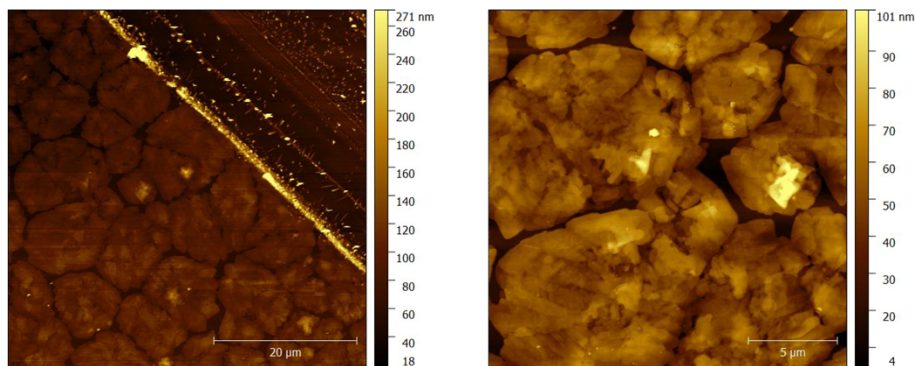


Figura 45. Imágenes topográficas de AFM de la película delgada del derivado de **BuO-BTD**. Área 50 μm x 50 μm (izquierda) y 20 μm x 20 μm (derecha).

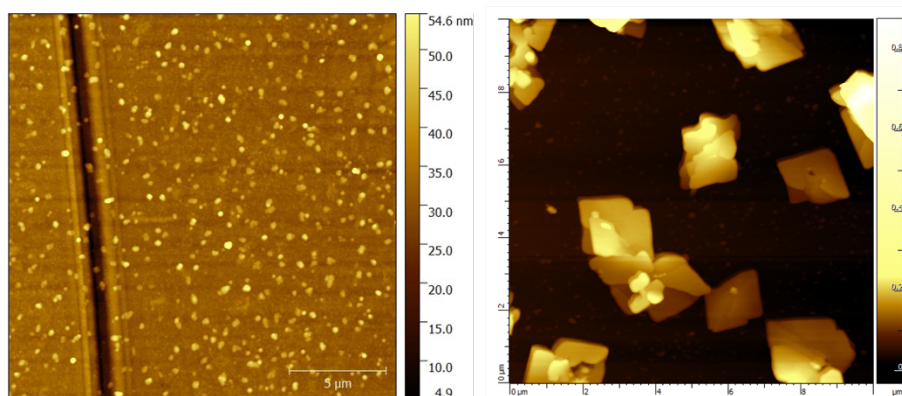


Figura 46. Imágenes topográficas de AFM de la película delgada del derivado de **FL-BTD**. Área 20 μm x 20 μm (izquierda) y 1 μm x 1 μm (derecha).

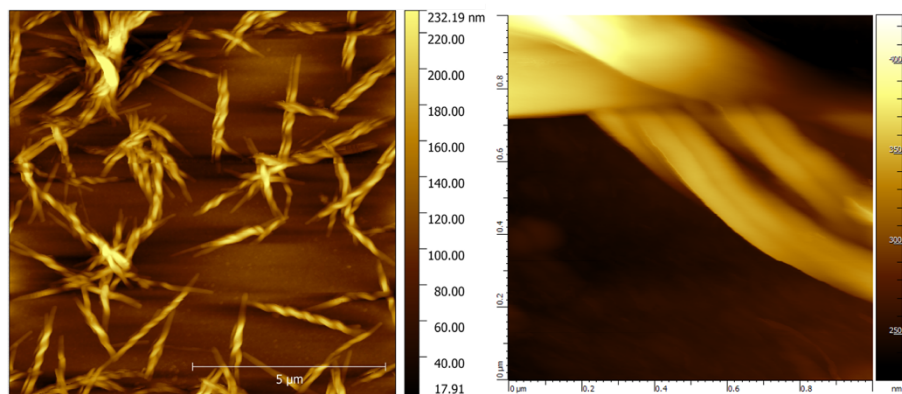


Figura 47. Imágenes topográficas de AFM de la película delgada del derivado de **DBF-BTD**. Área 10 μm x 10 μm (izquierda) y 1 μm x 1 μm (derecha).

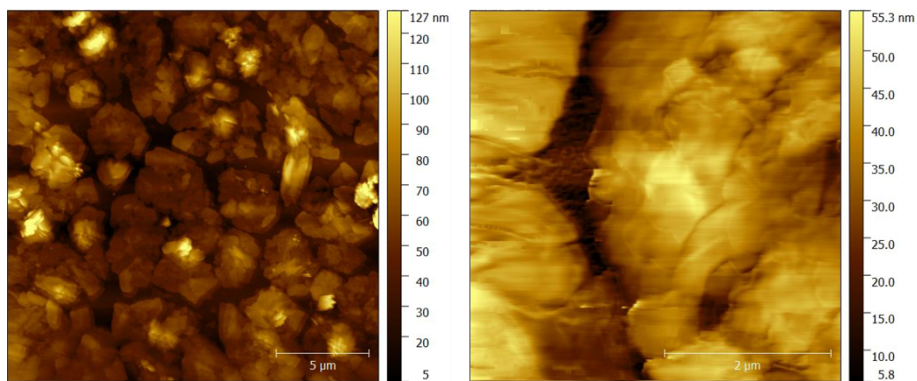


Figura 48. Imágenes topográficas de AFM de la película delgada del derivado de **MeO-BTD**. Área 20 μm x 20 μm (izquierda) y 5 μm x 5 μm (derecha).

La imagen topográfica del derivado **BuO-BTD** mostró que tiende a formar cúmulos, con una apariencia no homogénea. La rugosidad superficial determinada fue de 58.43 ± 19.02 nm, con un grosor de la película de 190 nm. La topografía del derivado del **FL-BTD** mostró una superficie homogénea, sin embargo, también es posible observar pequeños cristales depositados sobre la superficie de la película delgada. La rugosidad superficial determinada fue de 3.84 ± 2.08 nm y el grosor de la película obtenido fue de 30 nm. Respecto a la topografía obtenida para el derivado **DBF-BTD** es posible observar una superficie heterogénea, el derivado tiende a formar cristales en forma de bastoncillos, debido a la naturaleza de la película no fue posible determinar los parámetros de rugosidad y grosor. Finalmente, la topografía del derivado **MeO-BTD** mostró un comportamiento similar **BuO-BTD**, ya que tiende a formar cúmulos, la rugosidad determinada fue de 25.03 ± 9.59 nm, con un grosor de 80 nm.

Es evidente que las películas delgadas obtenidas mediante la técnica de *spin-coating* y bajo las condiciones en las que fueron fabricadas no mostraron la uniformidad requerida, ni una periodicidad en cuanto a su cristalinidad. Como una primera aproximación a la fabricación de películas delgadas, se concluye que es necesario optimizar las condiciones para la incorporación de los sólidos mediante técnicas de deposición en disolución. No obstante, en la literatura se reporta que la técnica más adecuada para la deposición de este tipo de moléculas pequeñas son las técnicas al vacío.⁸⁶

Conclusiones

Los derivados de benzotiadiazol con arquitecturas D-A-D desarrollados en este trabajo, se pueden sintetizar fácilmente mediante reacciones de acoplamiento catalizadas por Pd con buenos rendimientos. Son compuestos que se pueden aislar fácilmente mediante metodologías simples y con gran pureza, además de ser altamente procesables, esto implica que la obtención de estos compuestos puede ser fácilmente escalable. Adicionalmente, los sólidos son térmicamente estables a temperaturas menores a 300 °C. En estado sólido, los derivados de BTD tienden a formar estructuras supramoleculares cristalinas ordenadas, como se deduce de los experimentos de difracción de rayos X, con una respuesta menor a los estímulos térmicos o mecánicos. Esto es deseable para su incorporación en dispositivos para orgánica electrónica, ya que sugiere que los compuestos retienen su estructura supramolecular a pesar del estrés producido por estímulos externos.

En relación con lo anterior, los compuestos presentan propiedades optoelectrónicas deseables para su aplicación en dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y como sensores fluorescentes; ya que exhiben perfiles de absorción y emisión en la región visible con altos coeficientes de extinción molar, amplios desplazamientos de Stokes, y altos rendimientos cuánticos de fluorescencia. El estudio de la estructura molecular mediante metodologías teórico-experimentales indica que la energía del *band gap* ronda de 2.5 a 3.0 eV, valores típicos para materiales semiconductores. De la misma manera, los compuestos descritos combinan potenciales de ionización y afinidades electrónicas cercanas a las recomendadas para semiconductores de tipo-n, mientras que muestran eventos de reducción reversibles en todos los casos debido a que el benzotiadiazol es un heterociclo electrónicamente rico y estable.

Finalmente, la incorporación de los sólidos a películas delgadas es posible mediante técnicas de deposición de bajo costo como *spin-coating*. No obstante, la optimización de las condiciones de fabricación surge como un nuevo desafío para la obtención de películas delgadas óptimas.

Sección experimental

General. Todas las materias primas utilizadas se encuentran disponibles comercialmente y se utilizaron sin purificación adicional. Los disolventes se secaron mediante métodos estándar o se destilaron antes de su uso. Los disolventes utilizados para la recristalización y el análisis espectroscópico de absorción y emisión fueron grado HPLC. Las reacciones fueron monitoreadas mediante cromatografía en capa fina (CCF) en placas de gel de sílice pre-cubiertas (ALU-GRAM SIL G/UV254), revelado por exposición a una lámpara UV₂₅₄.

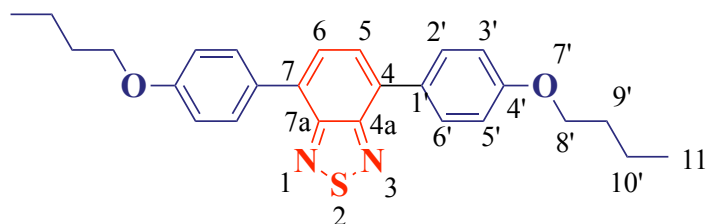
Los experimentos de RMN ¹H y ¹³C fueron obtenidos utilizando un equipo JEOL 400 MHz usando cloroformo deuterado (CDCl₃) como disolvente. Los desplazamientos químicos (δ) son reportados en ppm y las constantes de acoplamiento son reportadas en Hz. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Electrothermal Mel-Temp®, los datos de reportan sin corrección. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum 400 utilizando las muestras sólidas, utilizando reflectancia total atenuada (ATR). Las señales se reportan en número de onda ν (cm⁻¹). Los datos de espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) fueron adquiridos en un espectrómetro Agilent Technologies ESI-TOF.

9.1 Procedimiento de síntesis

Procedimiento general para la síntesis de los derivados de BTD. En un matraz de fondo redondo fueron adicionados 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (0.29 g, 1 mmol), el correspondiente ácido borónico (2.20 mmol) y catalizador tetrakis (trifenilfosfina) paladio (0) (0.10 g, 10% mmol). La mezcla fue colocada al vacío durante 1 h y después purgada con argón. Posteriormente, se adicionó gota a gota tolueno (25 mL) y carbonato de potasio (4mmol, 0.55 g en 2.5 mL de agua) mediante una jeringa. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo durante 16 – 24 h. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente fue evaporado a presión reducida; el sólido resultante se disolvió en cloroformo

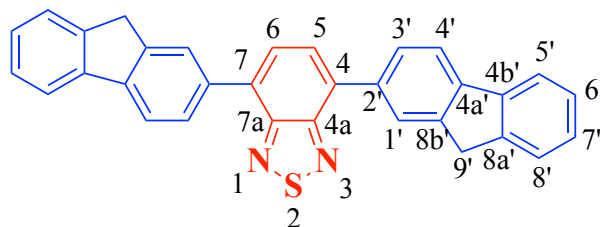
(fase orgánica). La fase orgánica se lavó con una solución saturada de NH_4Cl (2 x 100 mL), salmuera (2 x 100 mL) y agua destilada (1 x 100 mL); la fase orgánica recuperada se secó con Na_2SO_4 anhidro y el disolvente fue evaporado a presión reducida. El sólido obtenido fue purificado mediante recristalizaciones sucesivas utilizando mezclas CHCl_3 /Tolueno.

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



Sólido amarillo cristalino (82 %). Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$): 128.4 – 132.9. FTIR-ATR (ν , cm^{-1}): 2957, 2927, 1605, 1517, 1465, 1252, 1177, 971, 826, 524. RMN ^1H [300 MHz, Cloroformo-d] (δ , ppm): 7.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.71 (s, 1H, H-5, H-6), 7.07 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 4.06 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, H-8'), 1.82 (p, $J = 6.5$ Hz, 2H, H-9'), 1.53 (h, $J = 7.4$ Hz, 2H, H-10'), 1.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, H-11'). RMN ^{13}C [75 MHz, Cloroformo-d] (δ , ppm): 159.35 (C-4'), 154.21 (C-4a, C-7a), 132.33 (C-1'), 130.44 (C-2', C-6'), 129.77 (C-5, C-6), 127.25 (C-4, C-7), 114.64 (C-3', C-5'), 67.80 (C-8'), 31.34 (C-9'), 19.29 (C-10'), 13.89 (C-11'). HRMS (ESI-TOF): calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, 433.19497. Encontrado para 433.19499 [$\text{M} + \text{H}^+$] (error: 0.03 ppm).

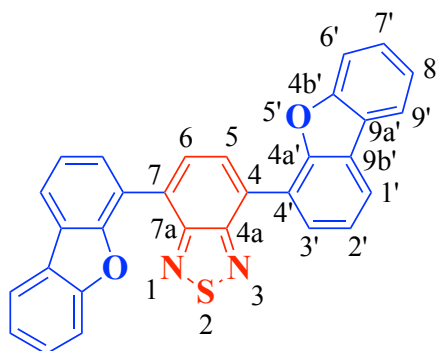
4,7-di(9H-fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (FL-BTD)



Sólido amarillo cristalino (85 %). Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$): 290.6 – 294.6. FTIR-ATR (ν , cm^{-1}): 3038, 2009, 1955, 1606, 1546, 1452, 1395, 824, 738, 517. RMN ^1H [300 MHz, Cloroformo-d] (δ ,

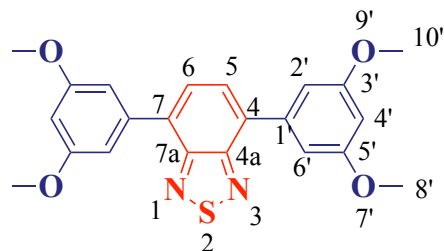
ppm): 8.20 (s, 1H, H-5, H-6), 8.02 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-4'), 7.97 (d, J=8.1 Hz, 1H, H-5'), 7.92 (s, 1H, H-1'), 7.92-7.85 (d, J=7.5 Hz, 1H, H-3'), 7.62-7.60 (d, J=7.0 Hz, 1H, H-8'), 7.47-7.39 (t, 1H, H-6'), 7.39-7.31 (t, 1H, H-7'), 4.10 (s, 2H, H-9'). RMN ¹³C [75 MHz, Cloroformo-d] (δ, ppm): 143.69 (C-4a, C-7a), 143.62 (C-2'), 142.30 (C-8b'), 141.14 (C-8a'), 139.97 (C-8'), 135.98 (C-4b'), 135.30 (C-4a'), 133.54 (C-1'), 128.10 (C-4'), 126.99 (C-4, C-7), 126.87 (C-5, C-6), 125.90 (C-7'), 125.10 (C-6'), 120.16 (C-3'), 120.00 (C-5'), 37.10 (C-9'). HRMS (ESI-TOF): calculado para C₃₂H₂₁N₂S, 465.14254. Encontrado para 465.14210 [M + H⁺] (error: 0.94 ppm).

4,7-bis(dibenzof[b,d]furan-4-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (DBF-BTD)



Sólido amarillo cristalino (65 %). Punto de fusión (°C): 306.1 – 309.0. FTIR-ATR (ν, cm⁻¹): 3039, 1587, 1577, 1452, 1262, 1187, 897, 835, 738, 515. RMN ¹H [300 MHz, Cloroformo-d] (δ, ppm): 8.36 (s, 1H, H-5, H-6), 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H-1'), 8.07 (dd, J = 11.0, 6.7 Hz, 2H, H-3', H-9'), 7.58 (t, J = 7.7 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.49 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H-7'), 7.41 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H-8'). RMN ¹³C [75 MHz, Cloroformo-d] (δ, ppm): 188.36 (C-4a, C-7a), 183.72 (C-4a'), 178.24 (C-4b'), 141.43 (C-4, C-7), 139.97 (C-5, C-6), 135.55 (C-4'), 130.20 (C-7'), 130.20 (C-3'), 128.67 (C-9a'), 127.35 (C-2'), 126.46 (C-9b'), 122.95 (C-9'), 120.79 (C-8'), 111.84 (C-1'), 106.40 (C-6'). HRMS (ESI-TOF): calculado para C₃₀H₁₇N₂O₂S, 469.10107. Encontrado para 469.10086 [M + H⁺] (error: 0.46 ppm).

4,7-bis(3',5'-dimetoxifenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (MeO-BTD)



Sólido amarillo cristalino (77 %). Punto de fusión (°C): 132.5 – 137.4. FTIR-ATR (ν , cm^{-1}): 2999, 2934, 2837, 1597, 1357, 1207, 1154, 1062, 930, 822, 689, 575. RMN ^1H [300 MHz, Cloroformo- d] (δ , ppm): 7.78 (s, 1H, H-5, H-6), 7.12 (s, 2H, H-2', H-6'), 6.58 (s, 1H, H-4'), 3.89 (s, 6H, H-8', H-10'). RMN ^{13}C [75 MHz, Cloroformo- d] (δ , ppm): 160.84 (C-3', C-5'), 153.97 (C-4a, C-7a), 139.23 (C-1'), 133.40 (C-4, C-7), 127.99 (C-5, C-6), 107.60 (C-2', C-6'), 100.40 (C-4'), 55.49 (C-8', C-10'). HRMS (ESI-TOF): calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, 409.12220. Encontrado para 409.12270 [$\text{M} + \text{H}^+$] (error: 1.22 ppm).

9.2 Análisis térmico

La caracterización térmica de los derivados de BTD fueron realizados en un analizador térmico simultaneo NETZSCH modelo STA409PC. Las muestras se colocaron en el analizador en un plato de aluminio bajo atmósfera de nitrógeno. Para la obtención del termograma se registró la pérdida de peso de la muestra y la temperatura en intervalos de cuatro segundos, en un rango de temperatura de 25 a 800 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, en atmósfera de nitrógeno y con una cantidad de muestra de 5 a 10 mg. Se utilizó el software propiedad de NETZSCH para calcular la tasa de pérdida de peso frente a la temperatura, de la esta forma se obtuvo la curva DSC.

9.3 Experimentos de difracción de rayos X

Los experimentos de PXRD fueron llevados a cabo utilizando un difractómetro PANalytical MPD X'PertPRO (radiación $\text{Cu-K}\alpha_1$, monocromador de Ge(111), y detector X'Celerator) dentro de un rango de 2θ de 5 a 90° a una velocidad de escaneo de 30° por hora.

Los sólidos fueron sometidos a un tratamiento térmico y mecánico. El tratamiento térmico fue llevado a cabo utilizando un sistema de control de temperatura LINKAM en un rango de temperatura de 25°C a 100°C con una velocidad de calentamiento de 0.5°C por minuto. El tratamiento mecánico se realizó mediante una molienda manual durante 20 min.

Tabla 12. Datos relevantes del refinamiento de la estructura cristalina del **BuO-BTD**.

	BuO-BTD
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₂ S
Peso molecular	432.56
Temperatura	173 (2) K
Longitud de onda	1.54184 Å
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	Pnca
Dimensiones de la celda unitaria	a = 7.7834 (2) Å
	b = 76.7442 (14) Å
	c = 11.2014 (3) Å
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volumen	6690.9 (3) Å ³
Z	12
Densidad (calculada)	1.288 □ g/m ³
Coefficiente de absorción	1.49 mm ⁻¹
F (000)	2993
Tamaño del cristal	0.20 x 0.18 x 0.12 mm ³
Colección de datos rango q	4.9 a 71.5°
	-9 ≤ h ≤ 9
	-90 ≤ k ≤ 71
Índice	-13 ≤ l ≤ 11
Reflexiones colectadas	8904
Reflexiones independientes	5694 [R(int) = 0.1297]
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Datos / restricciones / parámetros	5694 / 0 / 423
Bondad de ajuste sobre F ²	1.002
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0809, wR2 = 0.1804
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1768, wR2 = 0.2486
Parámetro de estructura absoluta	0.5(19)
Coefficiente de extinción	n/a
Mayor diferencia pico y agujero	0.711 and -0.384 e.Å ⁻³

9.4 Espectroscopía de absorción UV-Vis y fluorescencia

Los experimentos de absorción en disolución fueron llevados a cabo en un espectrofotómetro PerkinElmer UV/VIS Lambda 35. Las mediciones se registraron en una región de longitud de onda de 300 – 800 nm, utilizando celdas de cuarzo de 1 cm de longitud. Los disolventes utilizados fueron grado HPLC. Los perfiles de absorción en estados sólido fueron determinados en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 950 con esfera integradora y un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35 para películas delgadas en una región de 400 – 600 nm. Los perfiles de emisión de fluorescencia en disolución se adquirieron en un espectrómetro de fluorescencia PerkinElmer LS55, mientras que los experimentos en estado sólido se realizaron en un espectrofotómetro de fluorescencia Horiba-Jobin Yvon FluoroMax-4, equipado con monocromadores de excitación y emisión de doble rejilla de tres rendijas; las longitudes de onda en el máximo de absorción fueron empleadas como radiación de excitación. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Las mediciones del rendimiento cuántico de fluorescencia fueron determinados utilizando una disolución de sulfato de quinina 0.1 M en H₂SO₄ (rendimiento cuántico reportado en la literatura es 0.54)⁸⁴ como referencia. Los valores del rendimiento cuántico de fluorescencia fueron determinados de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$QY_X = QY_S \times \left(\frac{m_X}{m_S}\right) \times \left(\frac{n_X}{n_S}\right)^2$$

Donde el subíndice S representa el estándar, sulfato de quinina, y X representa la muestra, n hace referencia al índice de refracción para cada disolvente, y m es la pendiente de la curva de la gráfica de la intensidad de fluorescencia integrada *versus* absorbancia.

9.5 Cálculos químicos cuánticos

El modelado de absorción y emisión de luz en las moléculas estudiadas fue realizado utilizando Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) implementado en Gaussian 16.⁷⁸ El

funcional híbrido B3LYP se utilizó durante todo el estudio,⁸⁷ con el conjunto de bases polarizadas triple zeta 311+g(d,p).^{88,89} La solvatación se modeló utilizando el modelo del continuo polarizable similar a un conductor implícito (CPCM)⁹⁰ con las constantes dieléctricas de CHCl₃, Tolueno y DMSO. Todas las geometrías optimizadas en el estado basal y los estados excitados se confirmaron como mínimos en su correspondiente superficie de energía potencial por la ausencia de valores propios imaginarios en la diagonalización Hessiana. Las geometrías del estado excitado se optimizaron con el mismo conjunto funcional y básico, utilizando el formalismo DFT dependiente del tiempo, apuntando a la primera raíz en todos los casos. La afinidad electrónica y el potencial de ionización se estimaron calculando las energías electrónicas totales de las moléculas neutras, catiónicas y aniónicas de las estructuras moleculares completamente optimizadas.

9.6 Voltamperometría cíclica

Los experimentos de voltamperometría cíclica (CV) fueron llevados a cabo en un potencióstato Autolab PDSTAT100 a temperatura ambiente en una celda casera hermética de tres electrodos conectada a una línea de vacío/argón. El electrodo de referencia consistió en un electrodo de calomelanos saturados (SCE) separado de la disolución por un comportamiento de puente. Como contraelectrodo se utilizó un hilo de platino de aproximadamente 1 cm² de superficie aparente. El electrodo de trabajo utilizado fue un microdisco de carbón vítreo (GC) (1.0 mm de diámetro – Biologic SAS). El electrolito de soporte [nBu₄N][PF₆] (Fluka, grado electroquímico 99% puro) y el disolvente DCM se utilizaron tal como se recibieron y simplemente se desgasificaron bajo argón. Las disoluciones utilizadas durante los estudios electroquímicos fueron típicamente 10⁻³ M para el compuesto y 0.1 M en el electrolito de soporte. Antes de cada medición, las soluciones se desgasificaron burbujando argón y el electrodo de referencia se pulió utilizando una máquina pulidora (Presi P230). Los potenciales se reportan frente al par Fc⁺/Fc como patrón interno (E_{1/2} = 0.4 V/SCE).

9.7 Fabricación y caracterización de películas delgadas

Las películas se fabricaron mediante *spin coating* utilizando un equipo SPIN150 WAFER SPINNER usando una solución al 2%w en tolueno. Como sustratos se utilizaron portaobjetos de vidrio revestidos con óxido de indio y estaño (ITO) (10 x 10 mm) y portaobjetos de vidrio de cuarzo (10 x 10 mm). Preparación de la muestra: Los sustratos de ITO se limpiaron mediante sonicación durante 5 minutos en acetona, isopropanol y cloroformo. Se revistió por centrifugación 50 μ l de cada solución de derivado de BTB sobre ITO a 3500 rpm durante 60s y se llevó a cabo el procedimiento de recristalización (*crystal annealing*) a vapor de tolueno durante 12 h a temperatura ambiente. La caracterización de películas delgadas se logró utilizando un microscopio de fuerza atómica SmartsSPM-1000 AIST-NT. Los datos obtenidos de la topografía AFM se trataron empleando la herramienta de análisis Gwyddion.

Referencias

- (1) Ren, A.; Wang, H.; Zhang, W.; Wu, J.; Wang, Z.; Penty, R. v.; White, I. H. Emerging Light-Emitting Diodes for next-Generation Data Communications. *Nature Electronics* **2021**, *4* (8), 559–572. <https://doi.org/10.1038/S41928-021-00624-7>.
- (2) Ratner, M. A Brief History of Molecular Electronics. *Nature Nanotechnology* **2013**, *8* (6), 378–381. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.110>.
- (3) Orji, N. G.; Badaroglu, M.; Barnes, B. M.; Beitia, C.; Bunday, B. D.; Celano, U.; Kline, R. J.; Neisser, M.; Obeng, Y.; Vladar, A. E. Metrology for the next Generation of Semiconductor Devices. *Nature Electronics* **2018**, *1* (10), 532–547. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0150-9>.
- (4) Albini, A.; Fagnoni, V.; Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, A. Handbook of Stimuli- Responsive Materials Functional Supramolecular Architectures for Organic Electronics and Nanotechnology From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines Ideas in Chemistry and Molecular Sciences Advances in Nanotechnology, Materials. **2011**, *1*.
- (5) Leclère, P.; Surin, M.; Brocorens, P.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Lazzaroni, R. Supramolecular Assembly of Conjugated Polymers: From Molecular Engineering to Solid-State Properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2006**, *55* (1–2), 1–56. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2006.12.001>.
- (6) Jose, A. J.; Thomas, G. M.; Parvathy, S.; Wilson, A. T. Organic Electronics: For a Better Tomorrow. *Composite Materials for Industry, Electronics, and the Environment* **2019**, 153–169. <https://doi.org/10.1201/9780429457937-7>.
- (7) Cansu-Ergun, E. G. Chemical Insight Into Benzimidazole Containing Donor-Acceptor-Donor Type Π -Conjugated Polymers: Benzimidazole As An Acceptor. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1329210> **2017**, *58* (1), 42–62. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1329210>.
- (8) Gogoi, G.; Bhattacharya, L.; Rahman, S.; Sarma, N. sen; Sahu, S.; Rajbongshi, B. K.; Sharma, S. New Donor-Acceptor-Donor Type of Organic Semiconductors Based on the Regioisomers of Diketopyrrolopyrroles: A DFT Study. *Materials Today Communications* **2020**, *25*. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2020.101364>.
- (9) Zhou, P.; Zhang, Z. G.; Li, Y.; Chen, X.; Qin, J. Thiophene-Fused Benzothiadiazole: A Strong Electron-Acceptor Unit to Build D-A Copolymer for Highly Efficient Polymer Solar Cells.

- Chemistry of Materials* **2014**, *26* (11), 3495–3501.
https://doi.org/10.1021/CM501052A/SUPPL_FILE/CM501052A_SI_001.PDF.
- (10) Tomura, M.; Yamashita, Y. Crystal Structure of 4,7-Dibromo-2,1,3-Benzothiadiazole, C₆H₂Br₂N₂S. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2003**, *218* (JG), 587–588.
<https://doi.org/10.1524/NCRS.2003.218.JG.587/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- (11) Eley, D. D. Phthalocyanines as Semiconductors. *Nature* *1948* **162:4125** **1948**, *162* (4125), 819–819. <https://doi.org/10.1038/162819a0>.
- (12) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters* **1978**, *40* (22), 1472. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.40.1472>.
- (13) *The Nobel Prize in Chemistry 2000*.
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/> (accessed 2022-04-02).
- (14) Bauri, J.; Choudhary, R. B.; Mandal, G. Recent Advances in Efficient Emissive Materials-Based OLED Applications: A Review. *Journal of Materials Science* *2021* **56:34** **2021**, *56* (34), 18837–18866.
<https://doi.org/10.1007/S10853-021-06503-Y>.
- (15) Raj, B.; Kaur, P.; Kumar, P.; Gill, S. S. Comparative Analysis of OFETs Materials and Devices for Sensor Applications. *Silicon* *2021* **2021**, 1–9. <https://doi.org/10.1007/S12633-021-01163-8>.
- (16) Liu, K.; Ouyang, B.; Guo, X.; Guo, Y.; Liu, Y. Advances in Flexible Organic Field-Effect Transistors and Their Applications for Flexible Electronics. *npj Flexible Electronics* *2022* **6:1** **2022**, *6* (1), 1–19. <https://doi.org/10.1038/s41528-022-00133-3>.
- (17) Inganäs, O. Organic Photovoltaics over Three Decades. *Advanced Materials* **2018**, *30* (35), 1800388.
<https://doi.org/10.1002/ADMA.201800388>.
- (18) Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (4), 926–952.
<https://doi.org/10.1021/CR050140X>.
- (19) Dou, J. H.; Zheng, Y. Q.; Yao, Z. F.; Yu, Z. A.; Lei, T.; Shen, X.; Luo, X. Y.; Sun, J.; Zhang, S. D.; Ding, Y. F.; Han, G.; Yi, Y.; Wang, J. Y.; Pei, J. Fine-Tuning of Crystal Packing and Charge Transport Properties of BDOPV Derivatives through Fluorine Substitution. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (50), 15947–15956.
https://doi.org/10.1021/JACS.5B11114/SUPPL_FILE/JA5B11114_SI_002.ZIP.
- (20) Myny, K. The Development of Flexible Integrated Circuits Based on Thin-Film Transistors. *Nature Electronics* *2017* **1:1** **2018**, *1* (1), 30–39. <https://doi.org/10.1038/s41928-017-0008-6>.
- (21) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters* **1977**, *39* (17), 1098–1101. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.39.1098/FIGURE/1/THUMB>.

- (22) Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (23), 12633–12665. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.5B00165/ASSET/IMAGES/ACS.CHEMREV.5B00165.SOCIAL.JPEG_V03.
- (23) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of N-Channel Organic Semiconductors. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (23), 4436–4451. https://doi.org/10.1021/CM049391X/ASSET/IMAGES/CM049391X.SOCIAL.JPEG_V03.
- (24) Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers. *Advanced Materials Technologies* **2021**, *6* (4). <https://doi.org/10.1002/ADMT.202000857>.
- (25) Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28* (17), 1761–1775. <https://doi.org/10.1002/MARC.200700345>.
- (26) Bureš, F. Fundamental Aspects of Property Tuning in Push-Pull Molecules. *RSC Advances* **2014**, *4* (102), 58826–58851. <https://doi.org/10.1039/C4RA11264D>.
- (27) Menon, A.; Dreyer, J. A. H.; Martin, J. W.; Akroyd, J.; Robertson, J.; Kraft, M. Optical Band Gap of Cross-Linked, Curved, and Radical Polyaromatic Hydrocarbons. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (29), 16240–16251. <https://doi.org/10.1039/C9CP02363A>.
- (28) Shirota, Y.; Kageyama, H. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. **2006**. <https://doi.org/10.1021/cr050143>.
- (29) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of N-Channel Organic Semiconductors. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (23), 4436–4451. https://doi.org/10.1021/CM049391X/ASSET/IMAGES/CM049391X.SOCIAL.JPEG_V03.
- (30) Dhar, J.; Salzner, U.; Patil, S. Trends in Molecular Design Strategies for Ambient Stable N-Channel Organic Field Effect Transistors. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5* (30), 7404–7430. <https://doi.org/10.1039/C6TC05467F>.
- (31) Fan, S.; Tang, X.; Zhang, D.; Hu, X.; Liu, J.; Yang, L.; Su, J. Ambipolar and n/p-Type Conduction Enhancement of Two-Dimensional Materials by Surface Charge Transfer Doping. *Nanoscale* **2019**, *11* (32), 15359–15366. <https://doi.org/10.1039/C9NR05343C>.
- (32) Brédas, J. L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (11), 4971–5003. <https://doi.org/10.1021/CR040084K>.
- (33) Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. Self-Assembly at All Scales. *Science (1979)* **2002**, *295* (5564), 2418–2421. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1070821>.

- (34) Isaacoff, B. P.; Brown, K. A. Progress in Top-Down Control of Bottom-Up Assembly. *Nano Letters* **2017**, *17* (11), 6508–6510. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.7B04479>.
- (35) Lehn, J. -M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27* (1), 89–112. <https://doi.org/10.1002/ANIE.198800891>.
- (36) *The Nobel Prize in Chemistry 1987*. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary/> (accessed 2022-04-10).
- (37) Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. Molecular Self-Assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures. *Science* **1991**, *254* (5036), 1312–1319. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1962191>.
- (38) Whitesides, G. M.; Boncheva, M. Supramolecular Chemistry And Self-Assembly Special Feature: Beyond Molecules: Self-Assembly of Mesoscopic and macroscopic Components. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2002**, *99* (8), 4769. <https://doi.org/10.1073/PNAS.082065899>.
- (39) Emsley, J. Very Strong Hydrogen Bonding. *Chemical Society Reviews* **1980**, *9* (1), 91–124. <https://doi.org/10.1039/CS9800900091>.
- (40) Thomas Steiner. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (1), 48–76.
- (41) Ducharme, Y.; Wuest, J. D. Use of Hydrogen Bonds to Control Molecular Aggregation. Extensive, Self-Complementary Arrays of Donors and Acceptors. *Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53* (24), 5787–5789. https://doi.org/10.1021/JO00259A037/SUPPL_FILE/JO00259A037_SI_001.PDF.
- (42) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J Am Chem Soc* **2002**, *112* (14), 5525–5534. <https://doi.org/10.1021/JA00170A016>.
- (43) Ringer, A. L.; Sherrill, D. Substituent Effects in Sandwich Configurations of Multiply Substituted Benzene Dimers Are Not Solely Governed by Electrostatic Control. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (13), 4574–4575. https://doi.org/10.1021/JA809720R/SUPPL_FILE/JA809720R_SI_001.PDF.
- (44) Wheeler, S. E. Understanding Substituent Effects in Noncovalent Interactions Involving Aromatic Rings. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (4), 1029–1038. https://doi.org/10.1021/AR300109N/ASSET/IMAGES/AR300109N.SOCIAL.JPEG_V03.
- (45) Zhao, R.; Zhang, R. Q. A New Insight into π - π Stacking Involving Remarkable Orbital Interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (36), 25452–25457. <https://doi.org/10.1039/C6CP05485D>.

- (46) Braga, D.; Grepioni, F. Organometallic Crystal Engineering: Prospects for a Systematic Design. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *183* (1), 19–41. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)90172-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)90172-2).
- (47) Maginn, S. J.; IUCr. Crystal Engineering: The Design of Organic Solids by G. R. Desiraju. *urn:issn:0021-8898* **1991**, *24* (3), 265–265. <https://doi.org/10.1107/S0021889890005878>.
- (48) Desiraju, G. R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering—A New Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34* (21), 2311–2327. <https://doi.org/10.1002/ANIE.199523111>.
- (49) Zakharchenya, B. P.; Permogorov, S. A. Excitons in Crystals. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* **2005**, 171–179. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/01147-5>.
- (50) Kistler, K. A.; Spano, F. C.; Matsika, S. A Benchmark of Excitonic Couplings Derived from Atomic Transition Charges. *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (7), 2032–2044. <https://doi.org/10.1021/JP310603Z>.
- (51) Kaufmann, C.; Bialas, D.; Stolte, M.; Würthner, F. Discrete π -Stacks of Perylene Bisimide Dyes within Folda-Dimers: Insight into Long- and Short-Range Exciton Coupling. *J Am Chem Soc* **2018**, *140* (31), 9986–9995. https://doi.org/10.1021/JACS.8B05490/SUPPL_FILE/JA8B05490_SI_001.PDF.
- (52) Curtis, M. D.; Cao, J.; Kampf, J. W. Solid-State Packing of Conjugated Oligomers: From π -Stacks to the Herringbone Structure. *J Am Chem Soc* **2004**, *126* (13), 4318–4328. https://doi.org/10.1021/JA0397916/SUPPL_FILE/JA0397916SI20040211_051616.PDF.
- (53) Zhou, J.; Zhang, W.; Jiang, X. F.; Wang, C.; Zhou, X.; Xu, B.; Liu, L.; Xie, Z.; Ma, Y. Magic-Angle Stacking and Strong Intermolecular π - π Interaction in a Perylene Bisimide Crystal: An Approach for Efficient Near-Infrared (NIR) Emission and High Electron Mobility. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (3), 596–600. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.7B03251/SUPPL_FILE/JZ7B03251_SI_002.CIF.
- (54) Ramakrishnan, R.; Niyas, M. A.; Lijina, M. P.; Hariharan, M. Distinct Crystalline Aromatic Structural Motifs: Identification, Classification, and Implications. *Accounts of Chemical Research* **2019**, *52* (11), 3075–3086. https://doi.org/10.1021/ACS.ACCOUNTS.9B00320/ASSET/IMAGES/ACS.ACCOUNTS.9B00320.SOCIAL.JPEG_V03.
- (55) Binnig, G.; Rohrer, H. Scanning Tunneling Microscopy—from Birth to Adolescence. *Reviews of Modern Physics* **1987**, *59* (3), 615. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.59.615>.
- (56) Magonov, S. N. Surface Characterization of Materials at Ambient Conditions by Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Atomic Force Microscopy (AFM).

- <http://dx.doi.org/10.1080/05704929308021499> **2006**, 28 (1–2), 1–121.
<https://doi.org/10.1080/05704929308021499>.
- (57) Yang, L.; Champness, N. R. Chapter 1 Surface Self-Assembly of Functional Supramolecular Networks. *Monographs in Supramolecular Chemistry* **2017**, 2017-January (22), 1–36. <https://doi.org/10.1039/9781788010276-00001>.
- (58) Wisman, D. L.; Kim, H.; Kim, C.; Morris, T. W.; Lee, D.; Tait, S. L. Variations in Complementary Hydrogen Bonds Direct Assembly Patterns of Isosteric Polyheteroaromatics at Surfaces. *Chemistry – A European Journal* **2021**, 27 (55), 13887–13893. <https://doi.org/10.1002/CHEM.202101611>.
- (59) Wisman, D. L.; Kim, S.; Morris, T. W.; Choi, J.; Tempas, C. D.; Trainor, C. Q.; Lee, D.; Tait, S. L. Surface Self-Assembly, Film Morphology, and Charge Transport Properties of Semiconducting Triazoloarenes. *Langmuir* **2019**, 35 (19), 6304–6311. https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.9B00512/SUPPL_FILE/LA9B00512_SI_001.PDF.
- (60) Bronstein, H.; Nielsen, C. B.; Schroeder, B. C.; McCulloch, I. The Role of Chemical Design in the Performance of Organic Semiconductors. *Nature Reviews Chemistry* **2020**, 4 (2), 66–77. <https://doi.org/10.1038/S41570-019-0152-9>.
- (61) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; da Silva Júnior, E. N.; Dupont, J. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules. *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, 2013 (2), 228–255. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201201161>.
- (62) Wu, Y.; Zhu, W. Organic Sensitizers from D– π –A to D–A– π –A: Effect of the Internal Electron-Withdrawing Units on Molecular Absorption, Energy Levels and Photovoltaic Performances. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (5), 2039–2058. <https://doi.org/10.1039/C2CS35346F>.
- (63) Zhang, J.; Yang, L.; Zhang, M.; Wang, P. Theoretical Investigation of the Donor Group Related Electronic Structure Properties in Push-Pull Organic Sensitizers. *RSC Advances* **2013**, 3 (17), 6030–6035. <https://doi.org/10.1039/C3RA23374J>.
- (64) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; da Silva Júnior, E. N.; Dupont, J. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules. *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, No. 2, 228–255. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201201161>.
- (65) da Cruz, E. H. G.; Carvalho, P. H. P. R.; Corrêa, J. R.; Silva, D. A. C.; Diogo, E. B. T.; de Souza Filho, J. D.; Cavalcanti, B. C.; Pessoa, C.; de Oliveira, H. C. B.; Guido, B. C.; da Silva Filho, D. A.; Neto, B. A. D.; da Silva Júnior, E. N. Design, Synthesis and Application of Fluorescent 2,1,3-Benzothiadiazole-Triazole-Linked Biologically Active Lapachone Derivatives. *New Journal of Chemistry* **2014**, 38 (6), 2569–2580. <https://doi.org/10.1039/C3NJ01499A>.

- (66) Tao, Y. M.; Li, H. Y.; Xu, Q. L.; Zhu, Y. C.; Kang, L. C.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L.; You, X. Z. Synthesis and Characterization of Efficient Luminescent Materials Based on 2,1,3-Benzothiadiazole with Carbazole Moieties. *Synthetic Metals* **2011**, *161* (9–10), 718–723. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2011.01.020>.
- (67) Wang, N.; Chen, Z.; Wei, W.; Jiang, Z. Fluorinated Benzothiadiazole-Based Conjugated Polymers for High-Performance Polymer Solar Cells without Any Processing Additives or Post-Treatments. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (45), 17060–17068. https://doi.org/10.1021/JA409881G/SUPPL_FILE/JA409881G_SI_001.PDF.
- (68) Subbiah, J.; Purushothaman, B.; Chen, M.; Qin, T.; Gao, M.; Vak, D.; Scholes, F. H.; Chen, X.; Watkins, S. E.; Wilson, G. J.; Holmes, A. B.; Wong, W. W. H.; Jones, D. J. Organic Solar Cells Using a High-Molecular-Weight Benzodithiophene–Benzothiadiazole Copolymer with an Efficiency of 9.4%. *Advanced Materials* **2015**, *27* (4), 702–705. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201403080>.
- (69) Zhang, D.; Yang, T.; Xu, H.; Miao, Y.; Chen, R.; Shinar, R.; Shinar, J.; Wang, H.; Xu, B.; Yu, J. Triphenylamine/Benzothiadiazole-Based Compounds for Non-Doped Orange and Red Fluorescent OLEDs with High Efficiencies and Low Efficiency Roll-Off. *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, *9* (14), 4921–4926. <https://doi.org/10.1039/D1TC00249J>.
- (70) Cameron, J.; Nanson, L.; Blouin, N.; Findlay, N. J.; Inigo, A. R.; Skabara, P. J. Solution-Processable 2,1,3-Benzothiadiazole Containing Compound Based on the Novel 1-Dodecyl-6-Dodecoxynaphthyridine-2-One Unit for Organic Field-Effect Transistors. *Organic Electronics* **2017**, *49*, 400–405. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2017.07.003>.
- (71) Tomura, M.; Yamashita, Y. *Crystal Structure of 4,7-Dibromo-2,1,3-Benzothiadiazole, C₆H₂Br₂N₂S*; 2003; Vol. 218.
- (72) Xia, D.; Wang, X. Y.; Guo, X.; Baumgarten, M.; Li, M.; Müllen, K. Fused Bis-Benzothiadiazoles as Electron Acceptors. *Crystal Growth and Design* **2016**, *16* (12), 7124–7129. https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.6B01359/SUPPL_FILE/CG6B01359_SI_001.PDF.
- (73) Khan, I.; Panini, P.; Khan, S. U. D.; Rana, U. A.; Andleeb, H.; Chopra, D.; Hameed, S.; Simpson, J. Exploiting the Role of Molecular Electrostatic Potential, Deformation Density, Topology, and Energetics in the Characterization of S···N and Cl···N Supramolecular Motifs in Crystalline Triazolothiadiazoles. *Crystal Growth and Design* **2016**, *16* (3), 1371–1386. https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.5B01499/ASSET/IMAGES/ACS.CGD.5B01499.SOCIAL.JPEG_V03.
- (74) Cozzolino, A. F.; Elder, P. J. W.; Lee, L. M.; Vargas-Baca, I. The Role of the Lewis Acid-Base Properties in the Supramolecular Association of 1,2,5-Chalcogenadiazoles. *Canadian Journal of*

- Chemistry* **2013**, *91* (5), 338–347. https://doi.org/10.1139/CJC-2012-0323/SUPPL_FILE/CJC-2012-0323SUPPL.DOC.
- (75) Langis-Barsetti, S.; Maris, T.; Wuest, J. D. Molecular Organization of 2,1,3-Benzothiadiazoles in the Solid State. *Journal of Organic Chemistry* **2017**, *82* (10), 5034–5045. https://doi.org/10.1021/ACS.JOC.6B02778/SUPPL_FILE/JO6B02778_SI_009.CIF.
- (76) Pichumani, M.; Bagheri, P.; Poduska, K. M.; González-Viñas, W.; Yethiraj, A. Dynamics, Crystallization and Structures in Colloid Spin Coating. *Soft Matter* **2013**, *9* (12), 3220–3229. <https://doi.org/10.1039/C3SM27455A>.
- (77) Costa, J. C. S.; Taveira, R. J. S.; Lima, C. F. R. A. C.; Mendes, A.; Santos, L. M. N. B. F. Optical Band Gaps of Organic Semiconductor Materials. *Opt Mater (Amst)* **2016**, *58*, 51–60. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2016.03.041>.
- (78) M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; G. Scalmani; v. Barone; G. A. Petersson; H. Nakatsuji; X. Li, M. C.; A. V. Marenich; J. Bloino; B. G. Janesko; R. Gomperts; B. Mennucci; H. P. Hratchian; J. V. Ortiz; A. F. Izmaylov; J. L. Sonnenberg; D. Williams-Young; F. Ding, F. L.; F. Egidi; J. Goings; B. Peng; A. Petrone; T. Henderson; D. Ranasinghe; v. G. Zakrzewski; J. Gao; N. Rega; G. Zheng; W. Liang; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; T. Vreven; K. Throssell; J. A. Montgomery, Jr.; J. E. Peralta; F. Ogliaro; M. J. Bearpark; J. J. Heyd; E. N. Brothers; K. N. Kudin; v. N. Staroverov; T. A. Keith; R. Kobayashi; J. Normand; K. Raghavachari; A. P. Rendell; J. C. Burant; S. S. Iyengar; J. Tomasi; M. Cossi; J. M. Millam; M. Klene; C. Adamo; R. Cammi; J. W. Ochterski; R. L. Martin; K. Morokuma; O. Farkas; J. B. Foresman; D. J. Fox. Gaussian 16, Revision C.01. Gaussian, Inc.: Wallingford CT 2016.
- (79) Koopmans, T. Über Die Zuordnung von Wellenfunktionen Und Eigenwerten Zu Den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, *1* (1–6), 104–113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).
- (80) Zhan, C. G.; Nichols, J. A.; Dixon, D. A. Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107* (20), 4184–4195. <https://doi.org/10.1021/JP0225774>.
- (81) D’Andrade, B. W.; Datta, S.; Forrest, S. R.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E. Relationship between the Ionization and Oxidation Potentials of Molecular Organic Semiconductors. *Organic Electronics* **2005**, *6* (1), 11–20. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2005.01.002>.

- (82) Winkler, M.; Houk, K. N. Nitrogen-Rich Oligoacenes: Candidates for n-Channel Organic Semiconductors. *J Am Chem Soc* **2007**, *129* (6), 1805–1815. https://doi.org/10.1021/JA067087U/SUPPL_FILE/JA067087USI20061212_081615.PDF.
- (83) Michaelson, H. B. The Work Function of the Elements and Its Periodicity. *Journal of Applied Physics* **2008**, *48* (11), 4729. <https://doi.org/10.1063/1.323539>.
- (84) Eaton, D. F. Reference Materials for Fluorescence Measurement. *Pure and Applied Chemistry* **1988**, *60* (7), 1107–1114. <https://doi.org/10.1351/PAC198860071107/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- (85) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)* **1966**, *15* (2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/PSSB.19660150224>.
- (86) Feng, S.; Duan, L.; Hou, L.; Qiao, J.; Zhang, D.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. A Comparison Study of the Organic Small Molecular Thin Films Prepared by Solution Process and Vacuum Deposition: Roughness, Hydrophilicity, Absorption, Photoluminescence, Density, Mobility, and Electroluminescence. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (29), 14278–14284. https://doi.org/10.1021/JP203674P/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2011-03674P_0007.GIF.
- (87) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *98* (7), 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- (88) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11–18. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *72* (10), 5639. <https://doi.org/10.1063/1.438980>.
- (89) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B Condens Matter* **1988**, *37* (2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.37.785>.
- (90) Barone, V.; Cossi, M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102* (11), 1995–2001. <https://doi.org/10.1021/JP9716997>.

Anexo I

11.1 Espectroscopía

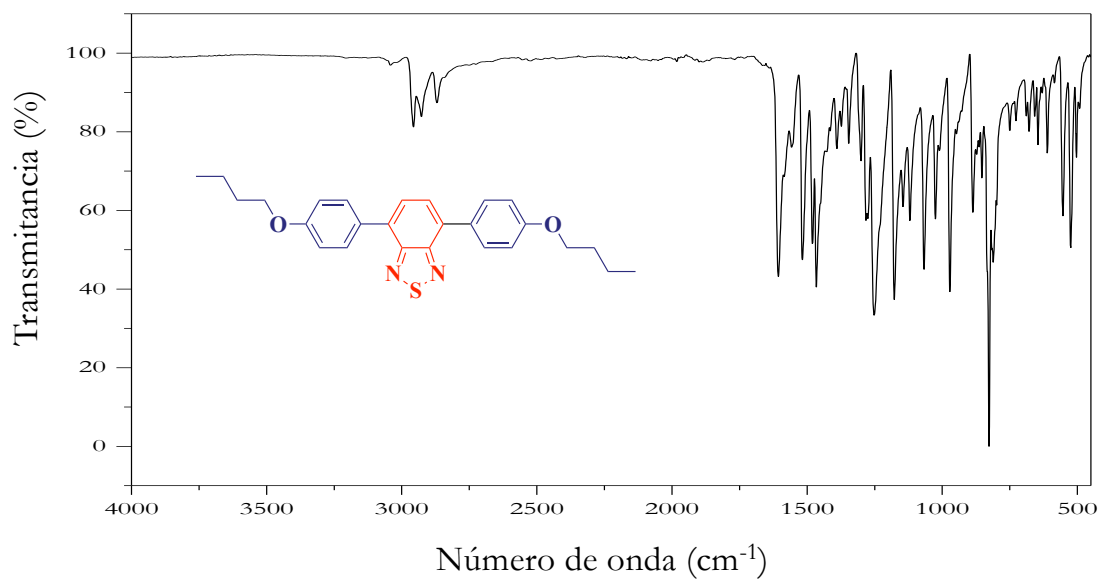


Figura 1A. Espectro de infrarrojo del **BuO-BTD**.

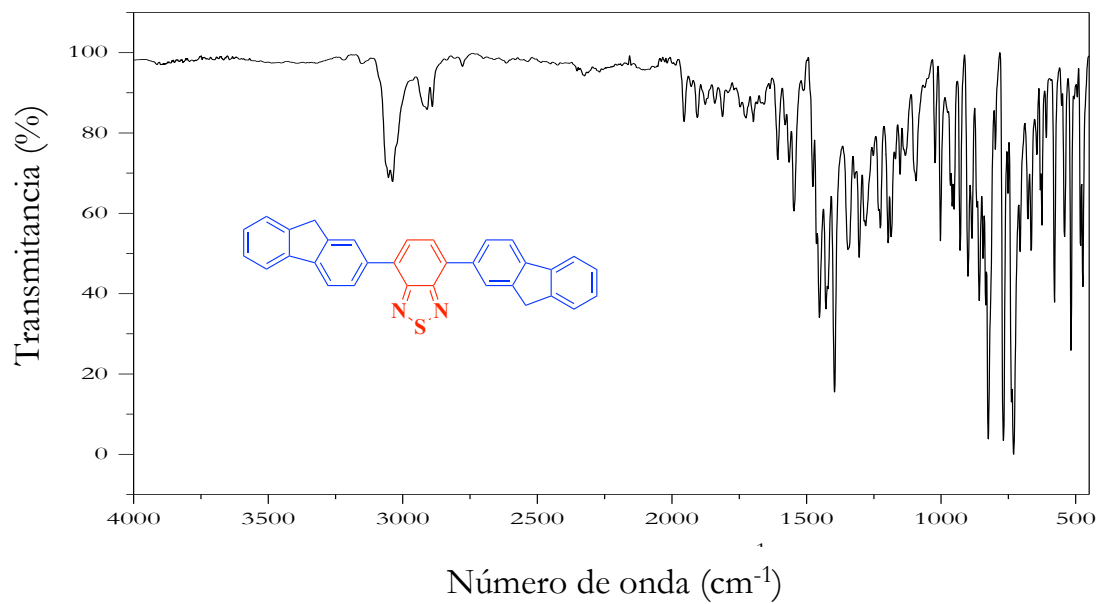


Figura 2A. Espectro de infrarrojo del **FL-BTD**.

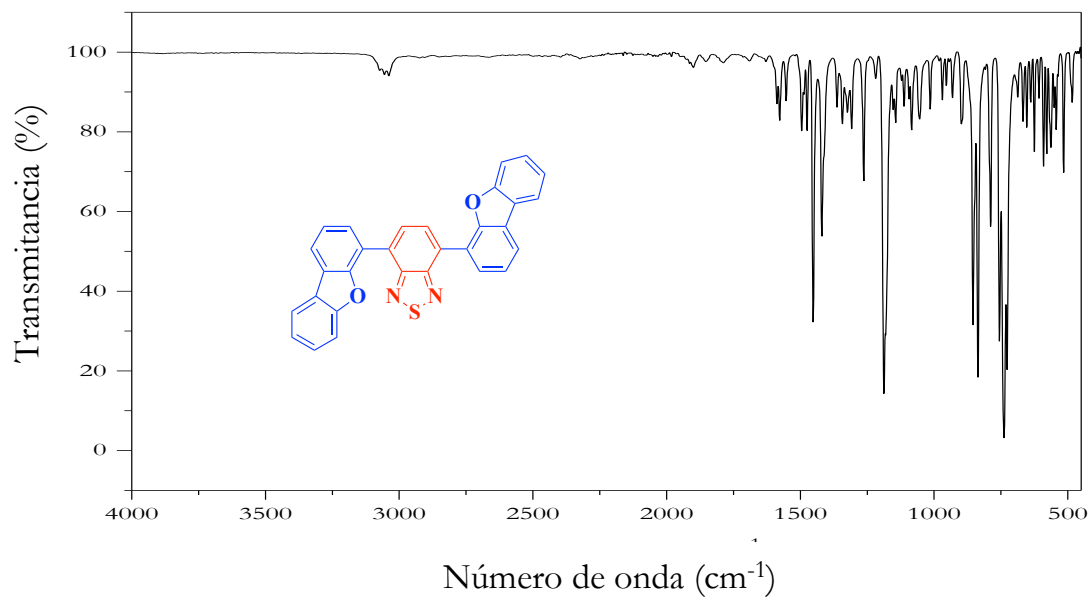


Figura 3A. Espectro de infrarrojo del **BDF-BTD**.

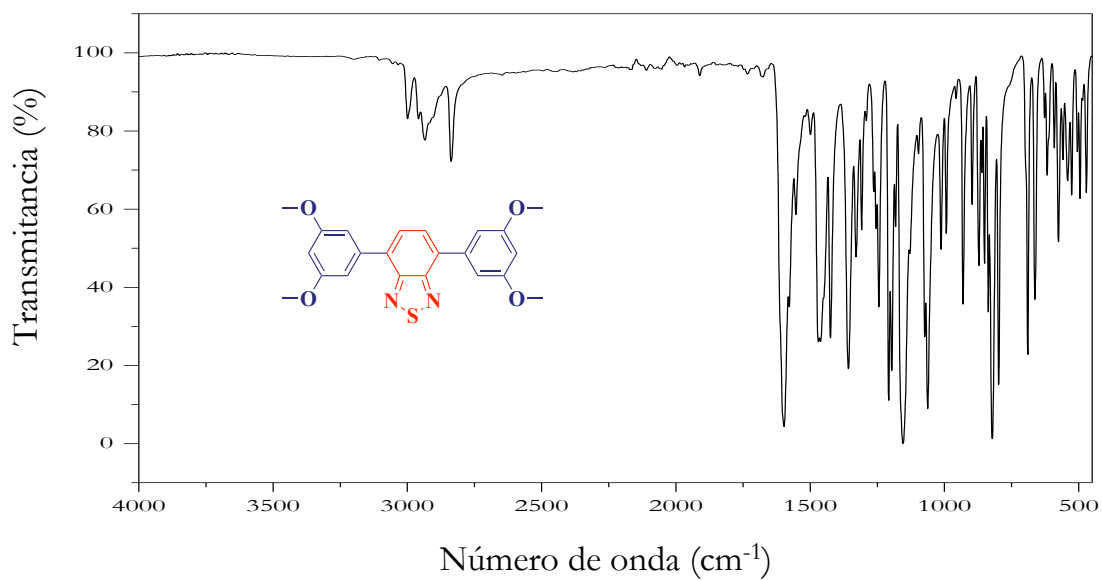


Figura 4A. Espectro de infrarrojo del **MeO-BTD**.

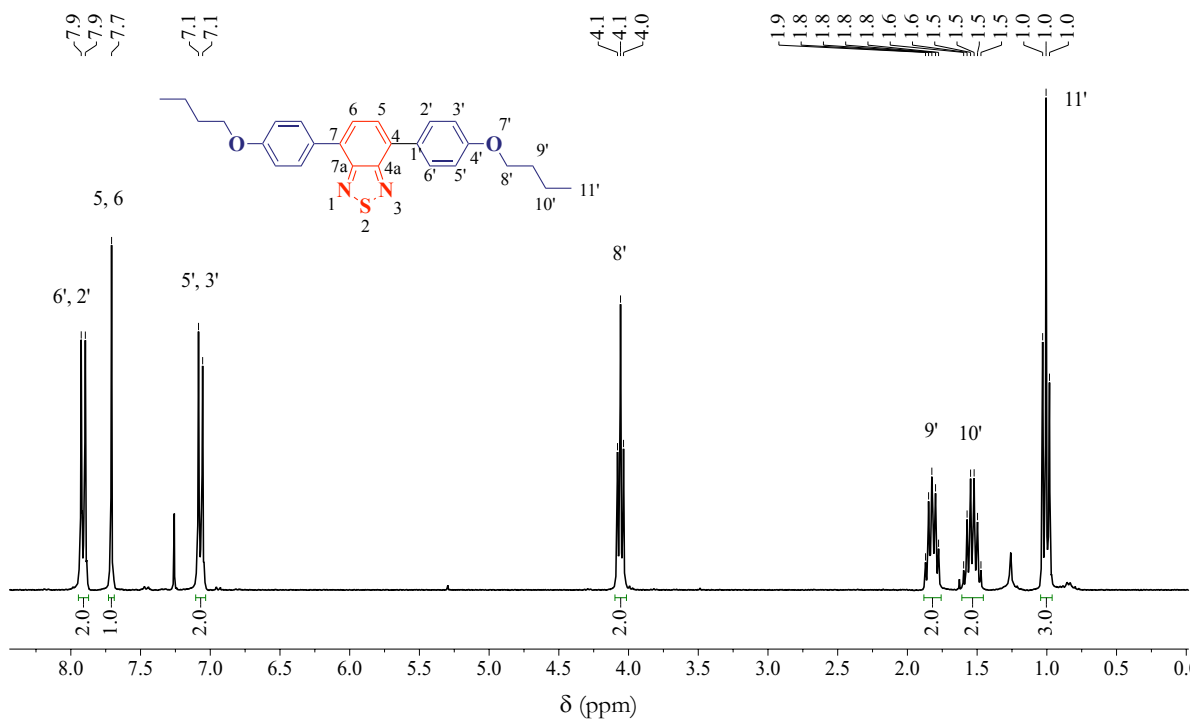


Figura 5A. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) BuO-BTD.

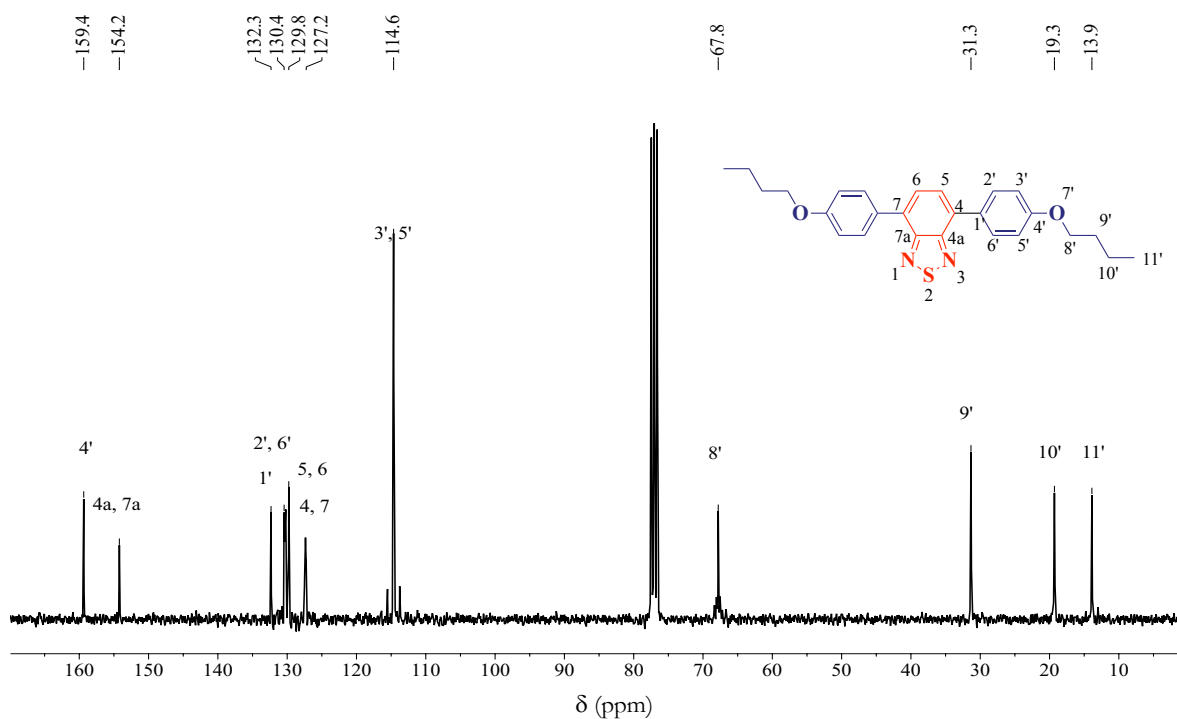


Figura 6A. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) BuO-BTD.

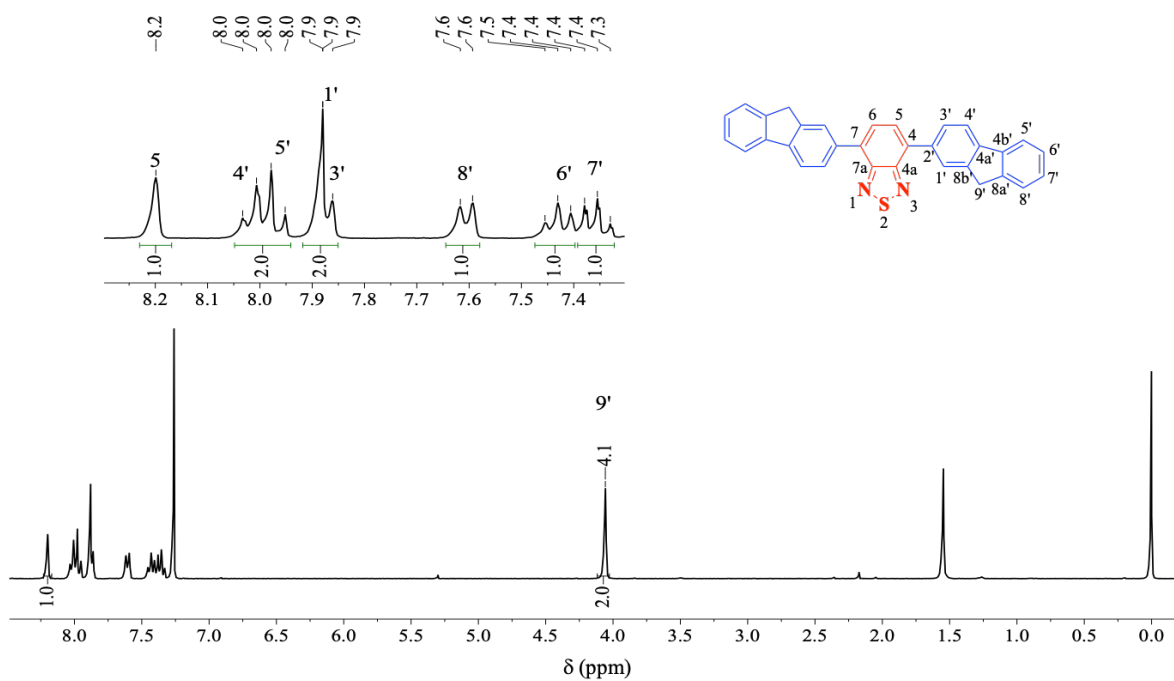


Figura 7A. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) FL-BTD.

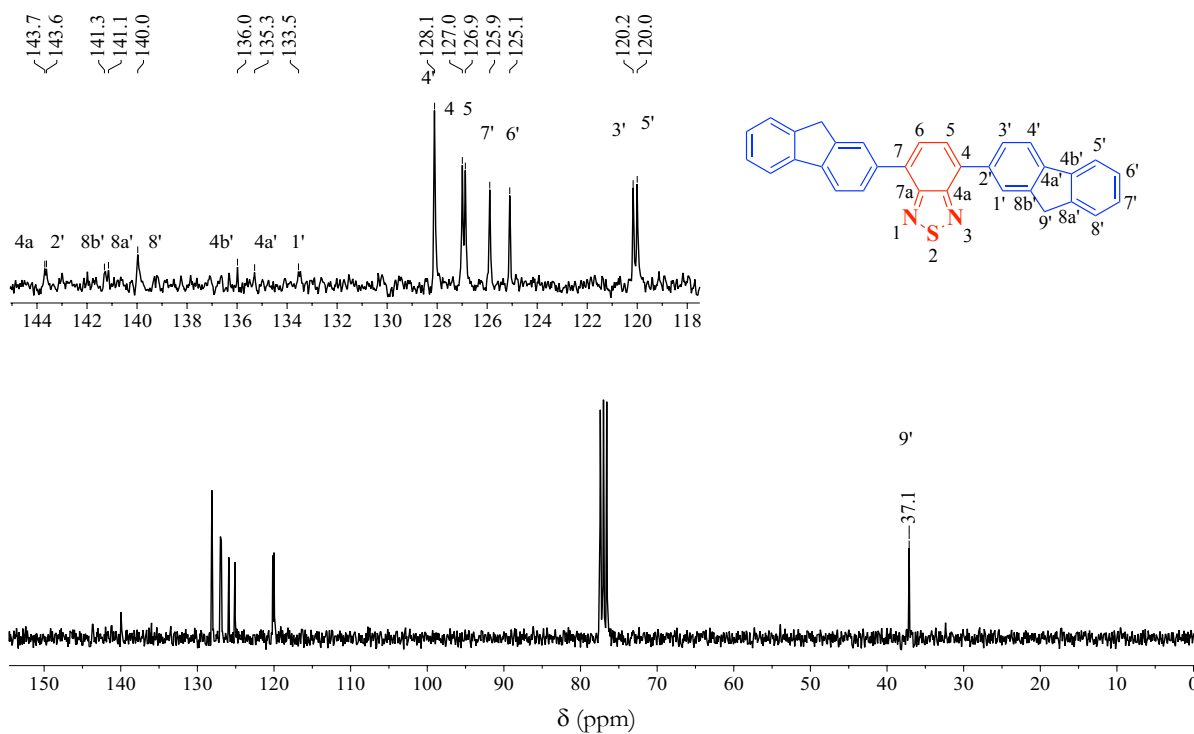
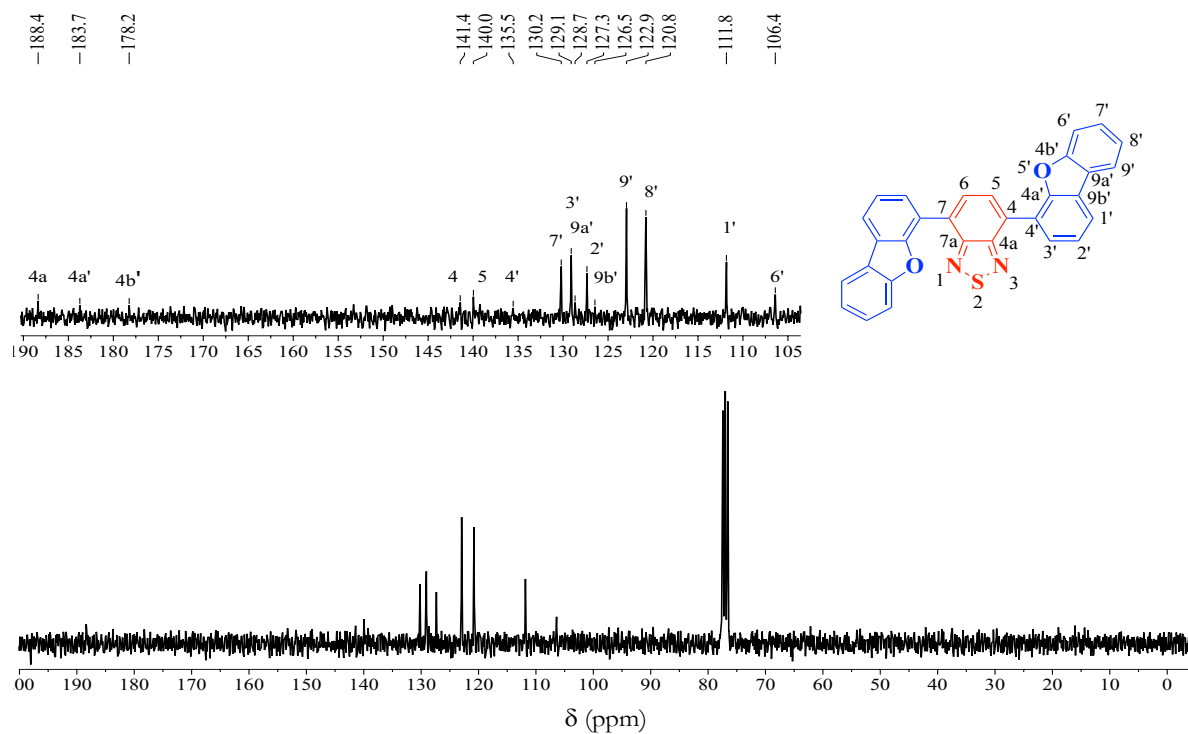
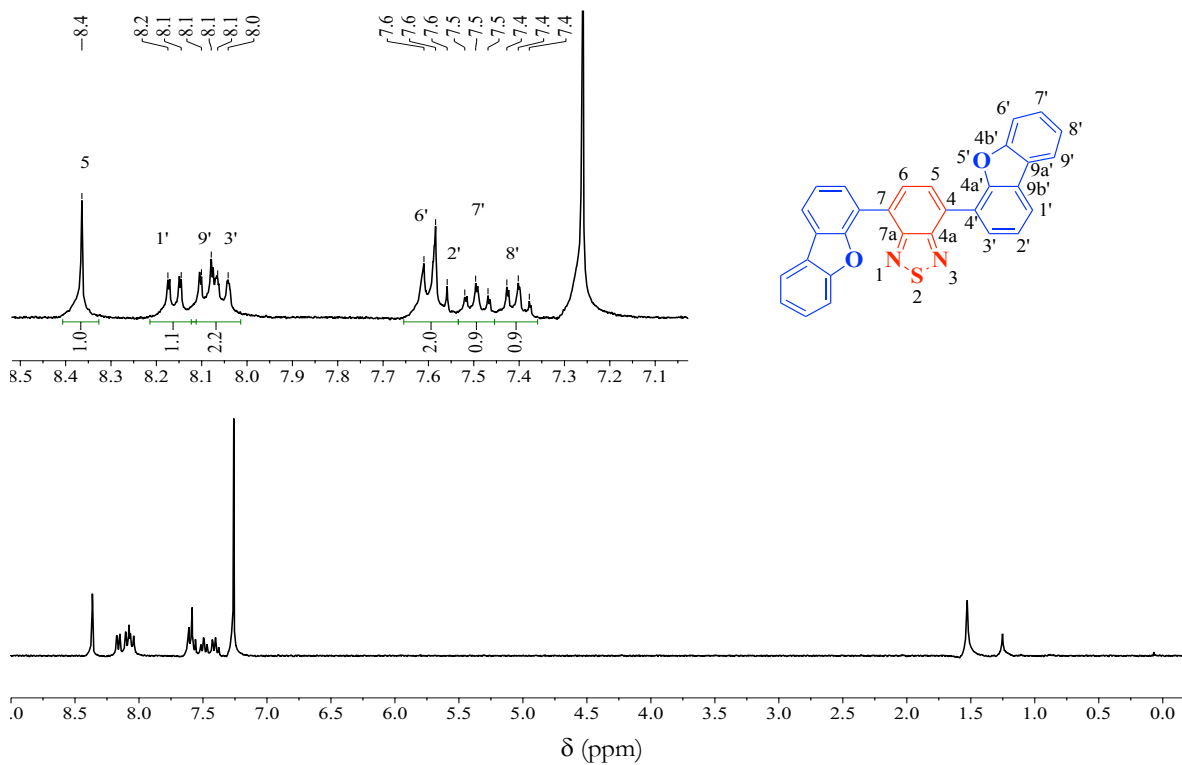


Figura 8A. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) FL-BTD.



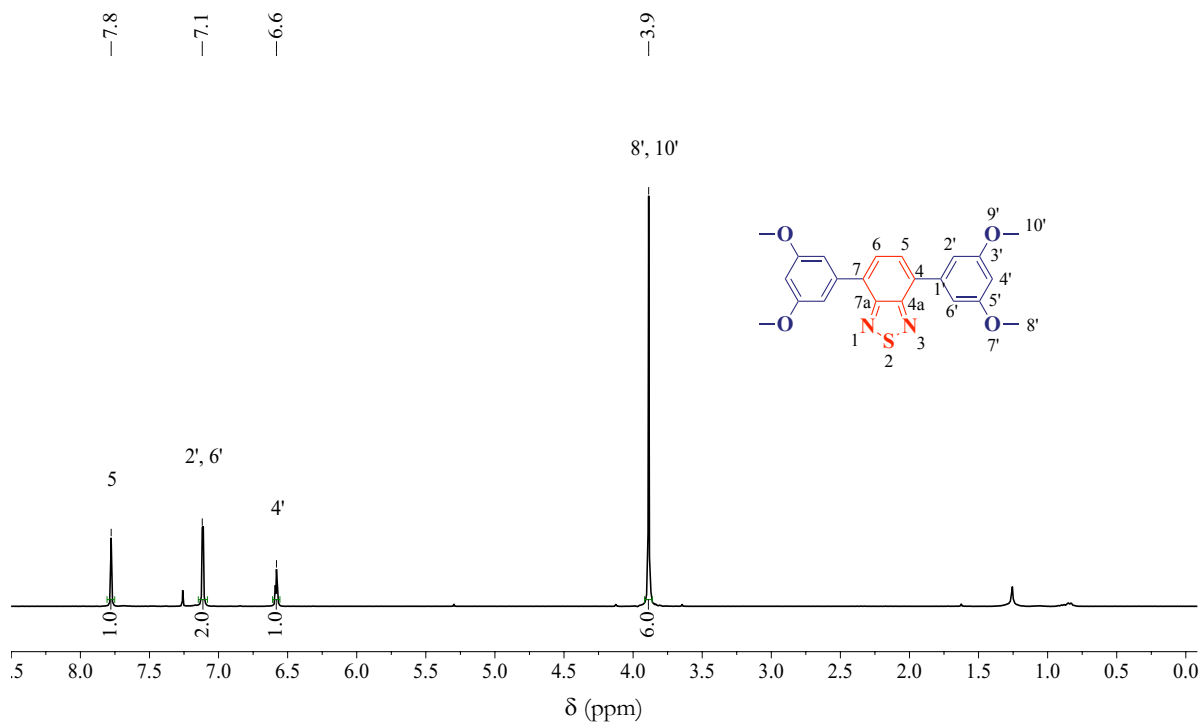


Figura 11A. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) MeO-BTD.

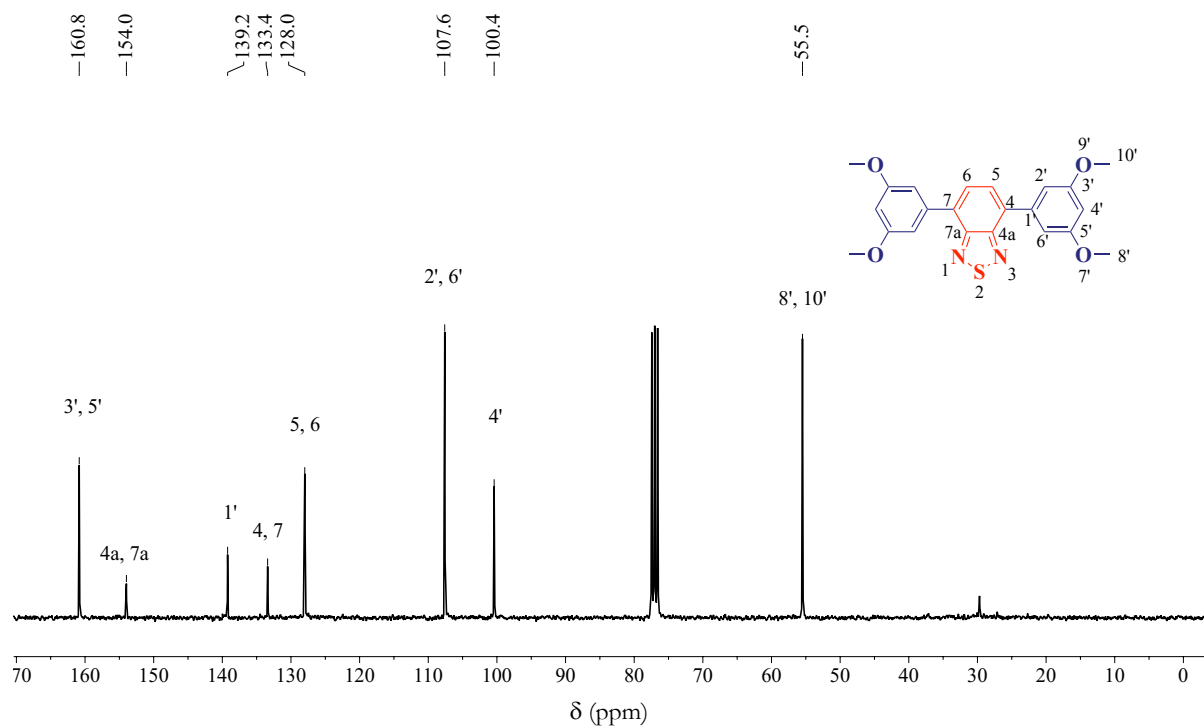


Figura 12A. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) MeO-BTD.

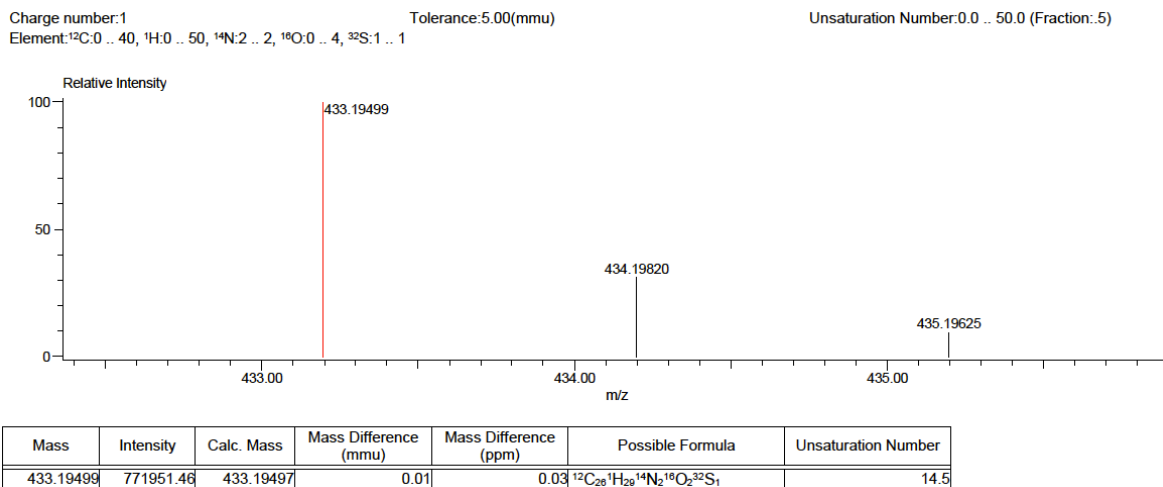


Figura 13A. Espectro de masas de alta resolución (ESI-TOF) **BuO-BTD**.

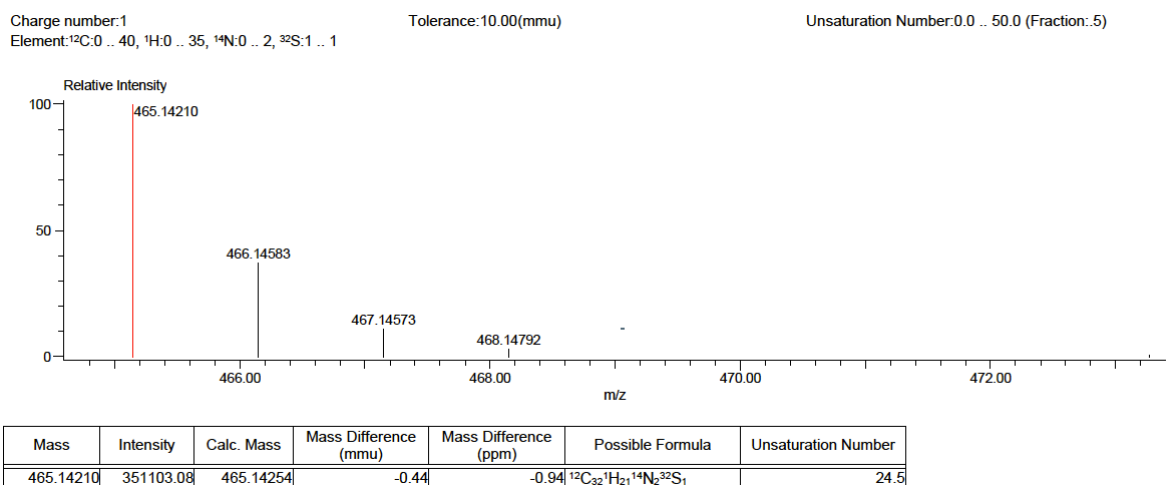
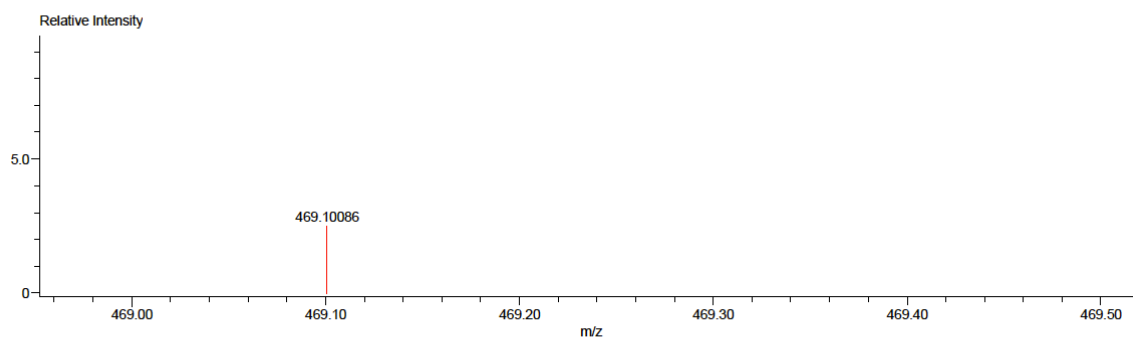


Figura 14A. Espectro de masas de alta resolución (ESI-TOF) **FL-BTD**.

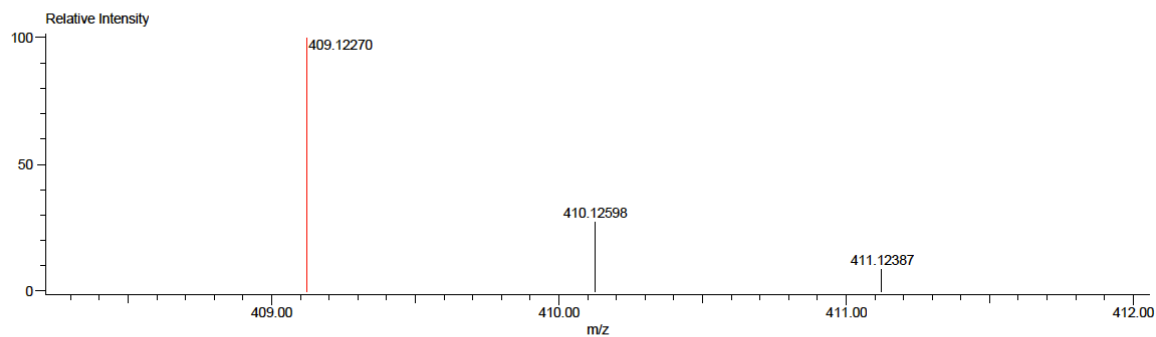
Charge number:1 Tolerance:20.00(mmu) Unsaturation Number:0.0 .. 50.0 (Fraction:.5)
 Element:¹²C:0 .. 40, ¹H:0 .. 50, ¹⁴N:2 .. 2, ¹⁶O:0 .. 4, ³²S:1 .. 1



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
469.10086	5375.58	469.10107	-0.21	-0.46	¹² C ₃₀ ¹ H ₁₇ ¹⁴ N ₂ ¹⁶ O ₂ ³² S ₁	24.5

Figura 15A. Espectro de masas de alta resolución (ESI-TOF) **DBF-BTD**.

Charge number:1 Tolerance:5.00(mmu) Unsaturation Number:0.0 .. 50.0 (Fraction:.5)
 Element:¹²C:0 .. 40, ¹H:0 .. 50, ¹⁴N:2 .. 2, ¹⁶O:0 .. 4, ³²S:1 .. 1



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
409.12270	481329.26	409.12220	0.50	1.22	¹² C ₂₂ ¹ H ₂₁ ¹⁴ N ₂ ¹⁶ O ₄ ³² S ₁	14.5

Figura 16A. Espectro de masas de alta resolución (ESI-TOF) **MeO-BTD**.

11.2 Geometrías optimizadas en el estado basal

BuO-BTD			
Energy = -1045506.20779942 kcal/mol			
Symbol	X	Y	Z
C	-0.708754	-1.036777	0.045626
C	0.708792	-1.036757	-0.04553
C	1.471156	0.111308	-0.086628
C	0.727608	1.340511	-0.046655
C	-0.727628	1.340487	0.04666
C	-1.471144	0.111267	0.086724
H	-1.209514	-1.996901	0.09617
H	1.209581	-1.996866	-0.096075
C	2.947493	0.068421	-0.153565
C	3.686285	0.965802	-0.947068
C	3.661927	-0.901064	0.55965
C	5.064982	0.877368	-1.036153
H	3.16993	1.736555	-1.502836
C	5.05086	-0.996545	0.485965
H	3.129625	-1.585529	1.210534
C	5.76256	-0.104852	-0.321116
H	5.628125	1.563847	-1.657061
H	5.559262	-1.75395	1.066996
C	-2.947491	0.068355	0.153705
C	-3.686282	0.965714	0.947223
C	-3.661923	-0.901142	-0.559496
C	-5.064981	0.877265	1.03633
H	-3.169956	1.736469	1.503015
C	-5.050851	-0.996644	-0.485787
H	-3.129627	-1.585612	-1.210378
C	-5.762555	-0.104963	0.321307
H	-5.628113	1.563733	1.657261
H	-5.559247	-1.754079	-1.066787
S	-0.000062	3.626455	-0.00011
N	-1.25011	2.570085	0.074366
N	1.250071	2.570111	-0.074486
O	7.116701	-0.104965	-0.472026
O	-7.116688	-0.105125	0.47224
C	7.894932	-1.079305	0.226745
H	7.566818	-2.087581	-0.057122
C	-7.894894	-1.079355	-0.226717
H	-7.566862	-2.087684	0.057053
H	-7.746436	-0.963895	-1.308123
C	-9.354278	-0.865715	0.142277
H	-9.45797	-0.955151	1.228964
H	-9.636309	0.160105	-0.118146
C	-10.288808	-1.859733	-0.557011
H	-9.988573	-2.883852	-0.30416
H	-10.174311	-1.766922	-1.643732
C	-11.759745	-1.655926	-0.182612
H	-12.403345	-2.376238	-0.694528
H	-11.913707	-1.7778	0.893865
H	-12.101257	-0.652393	-0.454198
H	7.7466	-0.963984	1.308184
C	9.354291	-0.865685	-0.142357
H	9.457869	-0.954953	-1.22907
H	9.636402	0.160079	0.1182
C	10.28884	-1.859861	0.556679
H	9.988532	-2.883924	0.30369
H	10.174449	-1.767222	1.643426
C	11.759752	-1.656065	0.182178
H	12.40336	-2.376504	0.693906
H	11.913611	-1.77756	-0.894335
H	12.101343	-0.6526	0.453911

FL-BTD
Energy = -1091564.02787043 kcal/mol

Symbol	X	Y	Z
C	-0.828106	-1.239999	-0.362338
C	0.587471	-1.349494	-0.367043
C	1.43712	-0.266944	-0.278646
C	0.789913	1.011689	-0.166618
C	-0.663978	1.124312	-0.165787
C	-1.500816	-0.040533	-0.260316
H	-1.402714	-2.153939	-0.458953
H	1.014192	-2.343751	-0.43068
N	-1.090617	2.385803	-0.055466
N	1.405695	2.19372	-0.068454
S	0.238353	3.338891	0.026905
C	2.907965	-0.42456	-0.306947
C	3.746453	0.35682	0.509412
C	3.491925	-1.393918	-1.14469
C	5.1153	0.146617	0.488738
H	3.315764	1.114259	1.150952
C	4.866733	-1.602633	-1.172633
H	2.856281	-1.973152	-1.804299
C	5.685809	-0.830798	-0.348653
H	5.287164	-2.348712	-1.838019
C	-2.978743	0.025455	-0.24041
C	-3.677137	1.046814	-0.910806
C	-3.715007	-0.966637	0.434922
C	-5.067382	1.080538	-0.930893
H	-3.119457	1.818288	-1.423212
C	-5.099533	-0.93242	0.421673
H	-3.192092	-1.740466	0.986892
C	-5.785381	0.088591	-0.262979
H	-5.5782	1.875942	-1.462449
C	6.201214	0.850136	1.275639
C	7.140728	-0.818956	-0.163378
C	7.462206	0.166127	0.791517
H	6.216525	1.927107	1.07284
H	6.062933	0.733817	2.356731
C	8.783747	0.387342	1.156233
C	8.146545	-1.584572	-0.755115
C	9.789224	-0.380233	0.561966
C	9.471396	-1.357389	-0.385568
H	9.038463	1.144289	1.890987
H	10.824953	-0.216793	0.837841
H	10.263891	-1.94381	-0.83697
H	7.907699	-2.344656	-1.491052
C	-7.227732	-0.123639	-0.101138
C	-6.090054	-1.870227	1.080055
H	-5.980822	-2.899666	0.719772
C	-7.425822	-1.274341	0.687424
H	-5.961219	-1.900472	2.168159
C	-8.7097	-1.703507	0.996624
C	-8.320313	0.599698	-0.581625
H	-8.869013	-2.5887	1.603926
H	-8.177084	1.486698	-1.189054
C	-9.802217	-0.977409	0.514318
C	-9.607014	0.164175	-0.26809
H	-10.465517	0.71594	-0.634437
H	-10.809819	-1.301782	0.748911

DBF - BTD
Energy = -1136648.80230756 kcal/mol

Symbol	X	Y	Z
C	0.684975	-0.276917	0.185939
C	-0.685133	-0.276884	-0.1857
C	-1.417818	0.872002	-0.392032
C	-0.701726	2.102803	-0.197478
C	0.701772	2.10277	0.19745
C	1.417772	0.871933	0.392089
H	1.167211	-1.236527	0.31515
H	-1.167466	-1.236469	-0.314759
N	1.205882	3.332525	0.334202
N	-1.205743	3.332582	-0.334325
S	0.000091	4.388857	-0.000094
C	-2.840504	0.840169	-0.792639
C	-3.738155	-0.121089	-0.313034
C	-3.39158	1.760905	-1.699616
C	-5.091545	-0.184706	-0.687012
C	-4.731382	1.710779	-2.097073
H	-2.753302	2.534988	-2.101131
C	-5.597728	0.743848	-1.598316
H	-5.095375	2.445096	-2.806127
H	-6.636472	0.715049	-1.906057
C	2.840443	0.840038	0.792766
C	3.391485	1.760698	1.699839
C	3.738134	-0.121162	0.313089
C	4.731269	1.710524	2.097356
H	2.753197	2.534751	2.101391
C	5.091515	-0.1848	0.687118
C	5.597635	0.743641	1.598562
H	5.095226	2.44478	2.806492
H	6.636366	0.714808	1.906342
C	-5.652453	-1.297792	0.05663
O	-3.429961	-1.106929	0.599561
C	-4.591891	-1.810812	0.818992
C	-4.720093	-2.89131	1.676637
C	-6.911046	-1.8979	0.1568
C	5.652471	-1.297787	-0.056656
H	-7.751847	-1.526086	-0.417468
H	-3.878481	-3.257274	2.25114
C	-5.983265	-3.475576	1.760656
C	-7.063767	-2.985985	1.011274
H	-6.131887	-4.32377	2.418749
H	-8.032058	-3.464247	1.101575
O	3.429975	-1.106901	-0.599627
C	4.591923	-1.810731	-0.819104
C	6.911045	-1.89792	-0.156807
C	4.720129	-2.891175	-1.676814
H	3.878514	-3.257069	-2.251351
H	7.751813	-1.526197	0.417566
C	7.063812	-2.985813	-1.011494
C	5.983337	-3.475327	-1.76096
H	8.03217	-3.463895	-1.102044
H	6.132079	-4.32329	-2.419326

Meo - BTD
Energy = -1041209.69131792 kcal/mol

Symbol	X	Y	Z
C	0.710539	-1.423983	0.002312
C	-0.710619	-1.423972	-0.002378
C	-1.46991	-0.275059	-0.005613
C	-0.728924	0.955152	0.001548
C	0.728965	0.95513	-0.001676
C	1.469901	-0.275109	0.005596
H	1.215737	-2.382724	-0.01121
H	-1.215876	-2.38268	0.011013
C	-2.951928	-0.323184	-0.019991
C	-3.70968	0.555442	0.760202
C	-3.600753	-1.285951	-0.802989
C	-5.099904	0.456709	0.76572
H	-3.241166	1.316654	1.366329
C	-4.991422	-1.3713	-0.796225
H	-3.045845	-1.956111	-1.446234
C	-5.758681	-0.50471	-0.009819
H	-6.835247	-0.572217	-0.006179
C	2.951885	-0.323283	0.020005
C	3.709704	0.555751	-0.759665
C	3.600731	-1.286374	0.802607
C	5.099929	0.457018	-0.765207
H	3.241237	1.317238	-1.36549
C	4.991386	-1.371717	0.795851
H	3.045893	-1.956886	1.445546
C	5.758699	-0.504766	0.00987
H	6.835263	-0.572258	0.006251
N	1.252675	2.18449	0.002931
N	-1.252591	2.184524	-0.003167
S	0.000053	3.239347	-0.000177
O	5.750155	1.350741	-1.569126
O	5.528286	-2.33726	1.601713
O	-5.750143	1.350034	1.570054
O	-5.528354	-2.336483	-1.602477
C	7.167992	1.322685	-1.624389
C	6.940245	-2.46675	1.672026
C	-7.167976	1.321872	1.625377
C	-6.940318	-2.46596	-1.672768
H	7.453902	2.115551	-2.313828
H	7.612692	1.521592	-0.642844
H	7.537043	0.363835	-2.005697
H	7.409431	-1.549041	2.043793
H	7.129562	-3.276296	2.375254
H	7.369424	-2.728452	0.69834
H	-7.453888	2.114334	2.315278
H	-7.612731	1.521326	0.643965
H	-7.536959	0.362787	2.006151
H	-7.129661	-3.275207	-2.376333
H	-7.369433	-2.72808	-0.699168
H	-7.409534	-1.548098	-2.044119

Anexo II

12.1 Publicaciones

Design and synthesis of benzothiadiazole-based molecular systems: self-assembly, optical and electronic properties

Montserrat Miranda-Olvera, Rafael Arcos-Ramos, Mauricio Maldonado-Domínguez, Lionel Salmon, Gábor Molnár, Azzedine Bousseksou and María del Pilar Carreón-Castro

New J. Chem., 2022,46, 4992-5001.

DOI: <https://doi.org/10.1039/D1NJ04559H>

Abstract

A set of small benzothiadiazole (BTD)-based derivatives with a D–A–D architecture were synthesized and characterized as building blocks of organic semiconducting materials by applying an experimental–theoretical approach. The four derivatives tend to self-assemble into highly ordered crystalline solids, with varying degrees of responsiveness to mechanical and thermal stimuli. The featured derivatives exhibit absorption maxima in solution and molar extinction coefficient values related to π – π^* electronic transitions with minor solvatochromic responses, displaying broad fluorescence profiles with large Stokes shifts and high fluorescence quantum yields. In the solid-state, the BTD derivatives display absorption maxima in the visible range and intense fluorescence emission of the *n*-butoxy and fluorene derivatives. The stability of the one-electron reduced and oxidized forms of all compounds was assessed by means of cyclic voltammetry, which complemented by DFT calculations allowed the identification of one BTD derivative (BuO-BTD) as a strong candidate for use as an electron transport layer in organoelectronic devices.

