



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE DERIVADOS DE BODIPY PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN
CELDA SOLARES ORGÁNICAS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JULIO ISRAEL GALLARDO NIETO

**DR. JOSÉ NORBERTO FARFÁN GARCÍA
FACULTAD DE QUÍMICA**

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

**SÍNTESIS DE DERIVADOS DE BODIPY PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN
CELDA SOLARES ORGÁNICAS**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JULIO ISRAEL GALLARDO NIETO

DR. JOSÉ NORBERTO FARFÁN GARCÍA
FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México, 2023

Agradecimientos

A mi madre, por todo el apoyo y soporte que me has brindado a lo largo de esta etapa de mi vida. Tus palabras de aliento, tu dedicación y tus infinitas muestras de cariño han sido la inspiración detrás de cada uno de nuestros éxitos. Gracias por ser mi mayor inspiración, mi guía y mi ejemplo a seguir. Este logro es un tributo a tu amor inquebrantable y a la influencia positiva que has tenido en mi vida. Te amo profundamente y siempre te estaré agradecido.

A mi hermano por siempre apoyarme, cuidarme y darme consejos. Te amo y siempre contarás conmigo.

A mi familia por siempre ser mi lugar seguro en los días más difíciles.

A mis amigos, por ser una fuente de inspiración y apoyarme en los días grises, de tormenta y duda. Siempre esperando que la vida vuelva a reunirnos.

Al Dr. Norberto por siempre apoyarme, corregirme y guiarme durante mi formación como científico.

A todo el laboratorio F-204 y 201, los que están y los que han partido, por todos sus consejos, tips y por el tiempo compartido en esos duros días de trabajo de sol a sol.

Al CONAHCYT por la beca otorgada con CVU:1082732, la que ayudó en el éxito y conclusión satisfactoria de este proyecto.

Al CONAHCYT proyecto A1-S-7642 y al PAPIIT proyecto IN200422 por el apoyo económico brindado.

A DGTIC-UNAM por los recursos de supercómputo empleados en la parte de Química Computacional a través del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-268

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	5
ANTECEDENTES	6
BODIPYs.....	6
Pirazinas	8
HIPÓTESIS	9
OBJETIVO GENERAL	9
OBJETIVOS PARTICULARES	9
RESULTADOS Y ANÁLISIS	9
CONCLUSIONES.....	19
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	19
BIBLIOGRAFÍA	23

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, tanto la comunidad científica y la sociedad se encuentran ante desafíos significativos en la búsqueda de fuentes de energía eléctrica limpia, en respuesta al problema del calentamiento global. Como resultado, se ha impulsado el desarrollo de tecnologías innovadoras para aprovechar las diversas fuerzas de la naturaleza, tales como el viento, las mareas, la energía térmica y la luz solar, con el objetivo de generar energía eléctrica sostenible y amigable con el medio ambiente. Dentro de estas fuentes potenciales de energía eléctrica, la conversión de energía lumínica en eléctrica destaca, ya que en la actualidad se cuenta con dispositivos capaces de obtener una conversión de hasta el 50%,¹ no obstante, este tipo de dispositivos se caracterizan por ser de naturaleza inorgánica y contener metales de transición, los cuales poseen un alto valor económico en el mercado y están presentes en la corteza terrestre en cantidades muy limitadas. Debido a esto, se busca obtener compuestos orgánicos capaces de absorber y transformar la energía lumínica en energía eléctrica de manera eficiente con la finalidad de ser implementados en celdas solares orgánicas, las cuales presentan ventajas frente a sus análogas inorgánicas, ya que estas generalmente son más económicas, más flexibles, fáciles de purificar y se pueden producir en masa.

Existen diversos compuestos orgánicos que se han estudiado para ser utilizados como sensibilizadores solares, sin embargo, estos presentan rendimientos generales de conversión bajos. No obstante, las moléculas basadas en 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (BODIPY) han despertado un creciente interés en el campo de las aplicaciones optoelectrónicas, ya que la versatilidad de su estructura permite realizar modificaciones sencillas en el núcleo del BODIPY, lo cual brinda la oportunidad de ajustar y mejorar sus propiedades fotofísicas y optoelectrónicas. Gracias a la presencia de ocho sitios reactivos, es posible desarrollar una amplia variedad de derivados funcionalizados, lo que los hace especialmente atractivos para su implementación en celdas solares orgánicas.²

Por esta razón, este proyecto busca sintetizar y caracterizar mediante técnicas espectroscópicas un derivado de BODIPY con una arquitectura A-D-A-D-A. El objetivo es mejorar la conjugación del sistema, lograr un alto coeficiente de extinción molar y facilitar un transporte eficiente de carga. De esta manera, se pretende establecer este compuesto como un prometedor candidato para su implementación en celdas solares orgánicas. El propósito último de esta investigación es desarrollar un nuevo sensibilizador orgánico eficiente que pueda contribuir a satisfacer la creciente demanda energética a nivel mundial.

ANTECEDENTES

En las últimas décadas ha aumentado el interés por colorantes orgánicos en el campo de los materiales funcionales debido a que presentan muchas aplicaciones. Estudios realizados a diversos tipos de colorantes orgánicos, tales como indolinas,³ cumarinas,⁴ benzotiadiazoles,⁵ quinonas,⁶ porfirinas,⁷ han demostrado que presentan absorción y emisión en un rango de (600-1000) nm lo cual es especialmente importante para aplicaciones en el área de celdas solares. Sin embargo, estos compuestos presentan poca fotoestabilidad y además, dificultad para realizar modificaciones estructurales con el fin de mejorar sus propiedades fisicoquímicas. Sumado a lo anterior, los porcentajes de conversión general (η) límite de estos compuestos es del 16%.⁸

BODIPYs

En años recientes, los BODIPYs (Figura 1) han atraído mucho el interés, ya que presentan propiedades fisicoquímicas importantes para este campo de aplicación tales como alta fotoestabilidad, sensibilidad despreciable a la polaridad y pH de los disolventes, altos coeficientes de extinción y, adicionalmente, cuentan con la ventaja de que sus propiedades son fácilmente modulables mediante la introducción de sustituyentes en las posiciones α , β , γ y *meso*.⁹

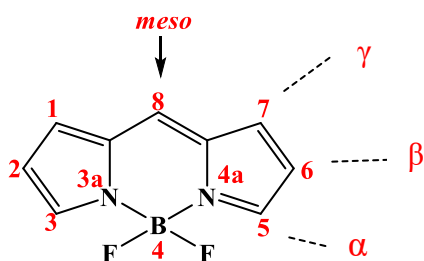


Figura 1. (a) Estructura del núcleo de BODIPY.

Los BODIPYs son moléculas que se han estudiado para su aplicación en celdas solares debido a su buena captación de luz como resultado de sus altos coeficientes de extinción molar y a que pueden absorber simultáneamente en UV-Vis-NIR. Se caracterizan por presentar una banda fuerte de absorción en rangos de (500-580) nm correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ y una segunda banda de absorción más débil entre (300-400) nm correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_2$, lo cual es muy favorable para su aplicación como sensibilizador solar,¹⁰ ya que la radiación que llega a la tierra se encuentra en mayor medida en la zona del infrarrojo y del visible. (Figura 2).

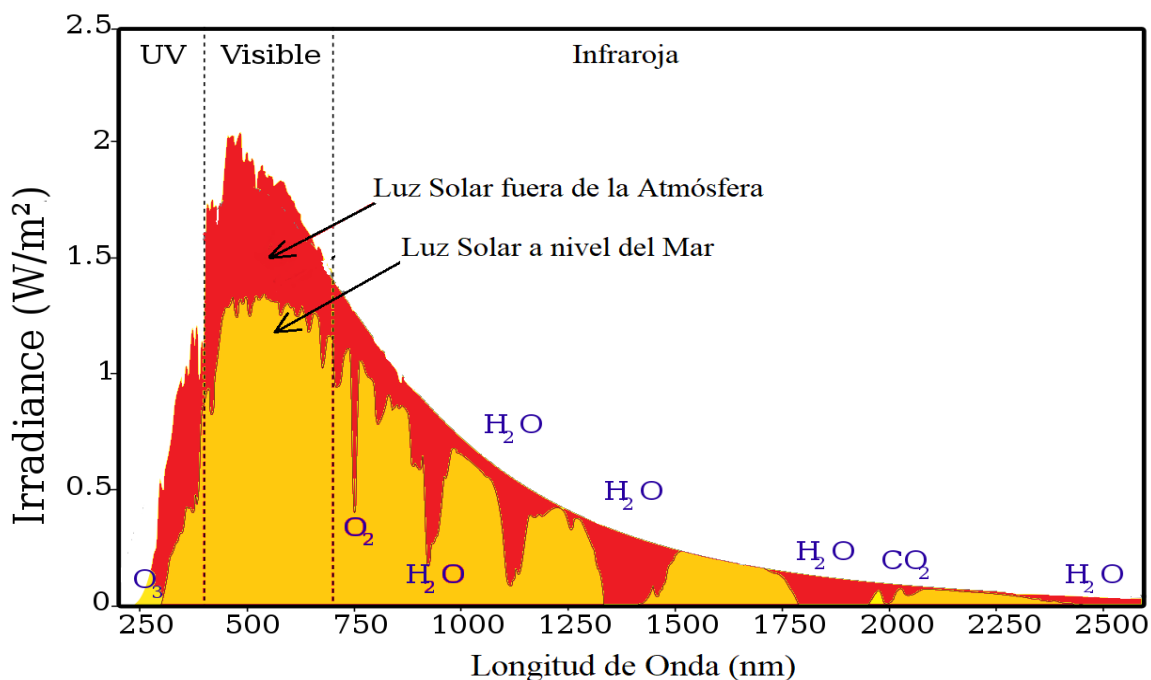


Figura 2. Espectro de radiación solar en la tierra.

Por otra parte, los BODIPYs presentan ciertos desafíos como un desplazamiento de stokes pequeño, lo cual impide que se genere el excitón y por ende, la corriente de carga. Sin embargo, existen métodos constatados para mejorar este inconveniente como es la introducción de grupos electrodonadores o electroattractores para generar diadas que, dependiendo de sus potenciales de oxidación en relación con el estado de oxidación del núcleo de BODIPY, se oxidarán o se reducirán haciendo que estos grupos funcionales actúen como aceptores o donadores de electrones¹¹ observándose un aumento en los desplazamiento de stokes de entre (100 a 168) nm.¹²

Por otra parte, el diseño de arquitecturas del tipo D-A (Donador- Aceptor) es el método más sencillo para generar la formación de un excitón que posteriormente se disocia y genera una corriente de electrones. Asimismo, cuando se hace la unión de diversos fragmentos moleculares se produce un incremento en la conjugación del sistema provocando bandas de absorción más intensas como resultado del traslape de la función de onda entre el estado fundamental electrónico y el estado excitado de menor energía,¹³ que a su vez también genera un desplazamiento batocrómico; debido a que la conjugación de enlaces permite la deslocalización de los electrones a lo largo de toda la molécula reduciendo la energía de los orbitales electrónicos involucrados en la absorción o emisión de luz.¹⁴

Pirazinas

Las pirazinas, también llamadas 1,4-diazinas, son compuestos heterocíclicos aromáticos orgánicos con 6 electrones π formados por un anillo de 6 miembros con 4 átomos de carbono y 2 nitrógenos en posición *para*. Esta clase de compuestos han sido ampliamente estudiados para diversas aplicaciones en el área farmacéutica y la industria alimenticia.

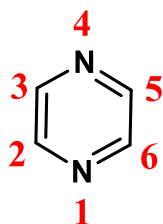


Figura 3. Estructura general de las pirazinas

No obstante, la pirazina y sus derivados tales como quinoxalina, fenazina, pteridina y flavina, tienen propiedades fisicoquímicas únicas debido a que tienen un orbital molecular π desocupado de baja energía y además pueden actuar como puente π . Asimismo, la pirazina y sus derivados proporcionan una vía de superintercambio para el intercambio magnético. Gracias a estas dos características, las pirazinas exhiben una reactividad distintiva. Su bifuncionalidad inherente y la presencia de un orbital molecular de baja energía, hacen posible que la pirazina genere polímeros de coordinación con propiedades eléctricas y magnéticas poco comunes.¹⁵

En años recientes una clase en particular de pirazina, ha sido estudiada para su aplicación en celdas solares, las tienopirazinas (TP). Las tienopirazinas son cromóforos prometedores, ya que se ha observado que tienen fuertes transiciones de transferencia de carga intramolecular, debido a las propiedades de extracción de electrones del anillo de pirazina acoplado a grupos electrodonadores.¹⁶ Por otra parte, se ha observado que cuando hay estructuras con una configuración quinoidal y grupos aceptores fuertes, se produce una disminución en la brecha de energía del material (band-gap). La pirazina tiene una energía aromática de resonancia mayor que el tiofeno, por lo que la tienopirazina tiende a adoptar una forma quinoidal a través de la deslocalización π -electrón con el fin de preservar la aromaticidad de la pirazina, disminuyendo la alternancia de longitud de enlace que a su vez disminuye la brecha de banda y adicionalmente, contiene azufre hipervalente que atrae la densidad electrónica.¹⁷ Sumado a eso, la incorporación de unidades de tiofeno ricas en electrones, no solo mejora la movilidad de los huecos posterior a la disociación hueco/electrón, sino que también induce transiciones electrónicas más intensas en todo el rango del visible.¹⁸

Las tienopirazinas son un aceptor fuerte de electrones por lo que se han sintetizado derivados con unidades donadoras de electrones aumentando la extensión de la conjugación en el anillo de pirazina, lo cual tiene un efecto significativo en las interacciones ICT(Transferencia de carga intramolecular)¹⁹ y provoca un efecto batocrómico en estas bandas *i.e.* muestran absorciones en longitudes de onda más larga debido a la estrecha banda de energía HOMO-LUMO.²⁰ Asimismo las tienopirazinas tienen un mayor carácter quinoidal que otros aceptores utilizados en celdas solares como quinoxalina (QU) y benzotiodiazol (BT) en el orden TP>BT>QU, su habilidad de aceptar densidad electrónica también es superior en el orden TP>BT>QU, no obstante, su estabilidad térmica es inferior que los otros aceptores en el orden BT>QU>TP.¹⁷

Con base en lo mencionado anteriormente, a través de la combinación adecuada de unidades donadoras yceptoras basadas en pirazinas y BODIPYs, se puede ajustar de manera sencilla la capacidad de absorción de luz, la movilidad de los portadores de carga y las estructuras de condensación. Por consiguiente, es imperativo explorar una nueva unidad D-A-D fundamentada en estos grupos sintéticos y analizar la relación entre su estructura y sus propiedades.²¹

HIPÓTESIS

Si se unen dos núcleos de BODIPYs a una tienopirazina en una arquitectura D-A-D mejorará sus propiedades de absorción con respecto a los fragmentos que lo constituyen individualmente

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar y caracterizar un derivado de BODIPY-Tienopirazina y estudiar sus propiedades fotoquímicas para evaluar su posible aplicación en celdas solares orgánicas

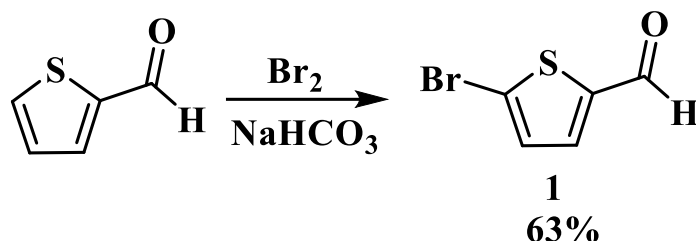
OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar el BODIPY *meso*-sustituido **4** y la tienopirazina **8**.
- Evaluar las propiedades de absorción de luz del compuesto **9** mediante técnicas espectroscópicas.
- Analizar el potencial de aplicabilidad del compuesto **9** en celdas solares orgánicas

RESULTADOS Y ANÁLISIS

La síntesis del compuesto **1** se intentó llevar a cabo mediante el uso de NBS en AcOEt y utilizando un baño ultrasónico, sin embargo, utilizando esta metodología no se observó reacción. Debido a esto, la bromación se llevó a cabo utilizando Br₂ como agente bromante en medio básico con NaHCO₃ en CHCl₃.

Tabla 1. Rendimientos obtenidos del compuesto **1**



Tiempo de reacción (h)	Agente bromante	Rendimiento (%)
2	NBS	-
2	Br ₂	51
3	Br ₂	63

Posteriormente, se llevó a cabo una reacción de condensación del aldehído **1** con un exceso de pirrol en donde se usó como catalizador ácido TFA en ausencia de disolvente como en los procedimientos previamente reportados con buenos rendimientos para este tipo de reacción.²² En esta reacción, se observó la formación de diversos productos correspondientes a tripirranos y a polímeros de pirrol de acuerdo con lo reportado con la literatura.²³ El dipirrometano **3** se obtuvo como un sólido color blanco.

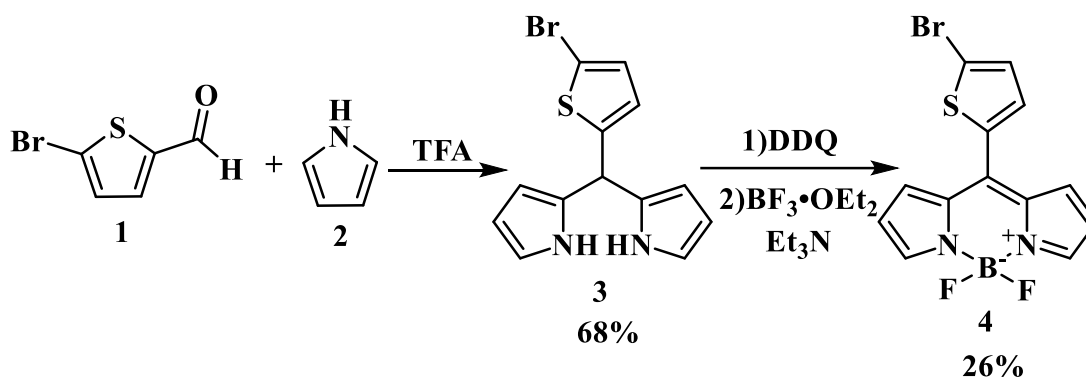


Figura 4. Reacciones realizadas para la obtención del compuesto **3** y **4**.

Enseguida, el dipirrometano **3** se oxidó con DDQ, posteriormente se indujo una atmosfera de nitrógeno y a continuación se hizo reaccionar con BF₃·OEt₂ en presencia de trietilamina para obtener el BODIPY **4** como un sólido color verde que en disolución presenta coloración naranja.

En la [figura 5](#) se observa el espectro RMN-¹H del BODIPY **4** en donde se pueden observar señales características de este tipo de compuestos como lo son las señales de los protones α , β , y γ , las cuales se observan en 8.03, 6.71 y 7.42 ppm respectivamente, asimismo se observa la señal de los protones correspondientes a los protones del tienilo en posición *meso* como un sistema AB en 7.60 y 7.47 ppm como dobletes debido al acoplamiento que existe entre estos protones.

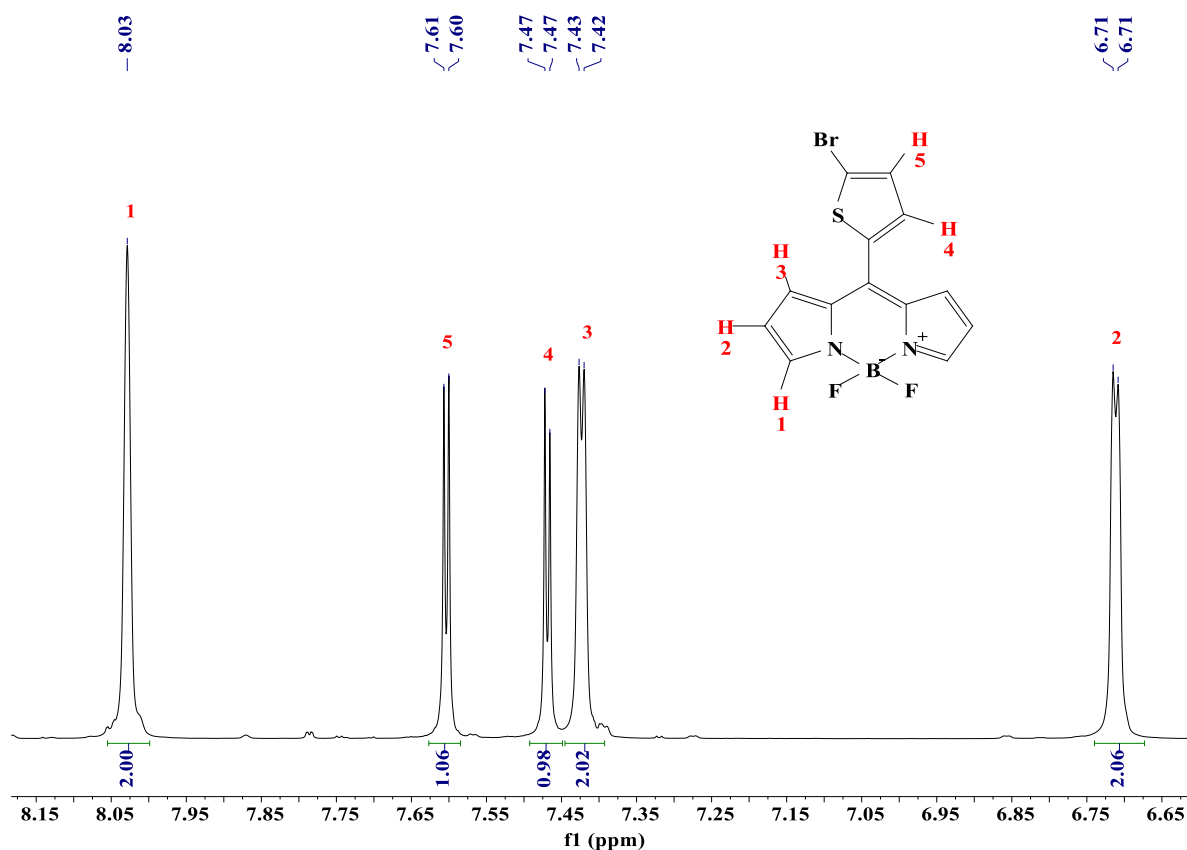


Figura 5. Espectro de RMN-¹H [600 MHz, (CD₃)₂CO] del BODIPY **4**.

A continuación, se determinó el punto de fusión y los rendimientos obtenidos para el dipirrometano **3** y el BODIPY **4** los cuales se muestran en la [Tabla 2](#).

Tabla 2. Rendimientos y puntos de fusión obtenidos para el dipirrometano **3** y el BODIPY **4**.

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)
Dipirrometano 3	90-92	68
BODIPY 4	109-111	26

Por otra parte, se realizó la síntesis de la tienopirazina **8** partiendo desde tiofeno, el cual en un primer paso se dibromo utilizando NBS en baño ultrasónico en donde se observó la obtención de un único producto que se confirmó mediante RMN-¹H en donde se observó una única señal en 6.81 ppm, correspondiente a los protones de las posiciones 3 y 4 del 2,5-dibromotiofeno **5** debido a la simetría de la molécula.

Después, en un paso subsecuente, **5** se sometió a una reacción de nitración utilizando la mezcla sulfonítrica HNO₃/H₂SO₄, H₂SO₄·SO₃ con el fin de reducir la formación de ion nitrosonio y favorecer la formación del ion nitronio, promoviendo la formación del compuesto dinitrado e inhibiendo la nitrosación, de modo que se obtuvo el tiofeno **6**. A continuación, se llevó a cabo la reducción utilizando como agente reductor Sn⁰ en medio ácido obteniendo el compuesto **7** como un sólido color blanco.

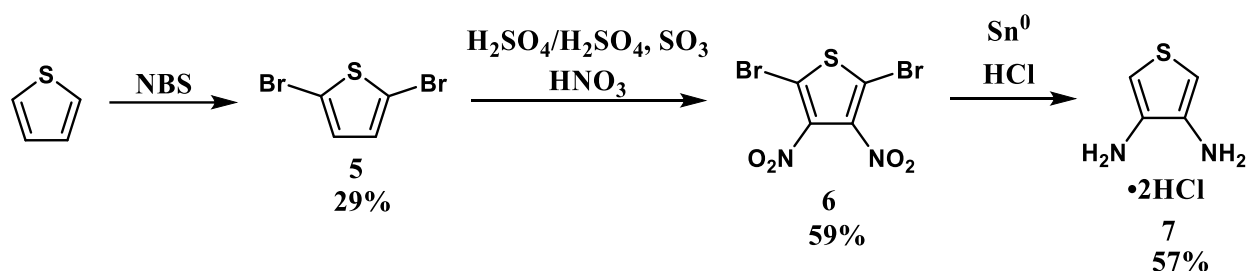


Figura 6. Metodología utilizada para la síntesis del compuesto **5**, **6** y **7**.

Enseguida, el dihidrocloruro de 3,4-diaminotiofeno se hizo reaccionar con bencilo y trietilamina en etanol obteniendo la tienopirazina **8** como un sólido color amarillo tal como se ilustra en la [figura 7](#).

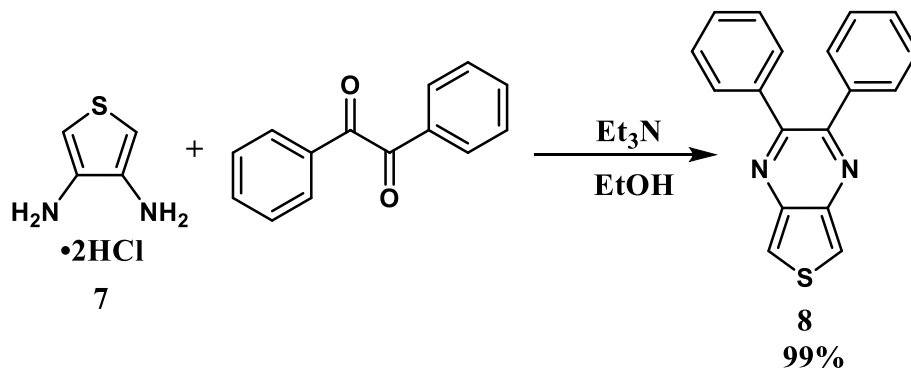


Figura 7. Reacción empleada en la síntesis del compuesto **8**.

En la [figura 8](#) se observa el espectro RMN-¹H de la tienopirazina **8** en donde se pueden observar 3 señales, la primera en 8.20 ppm que integra para 1 hidrógeno,

el cual corresponde al hidrógeno del anillo de tiofeno, la segunda señal en (7.47-7.6) ppm la cual integra para 2 correspondiente a los hidrógenos 2 y 6. Asimismo, se observa un multiplete en (7.39-7.31) correspondiente a los hidrógenos 5, 4 y 3.

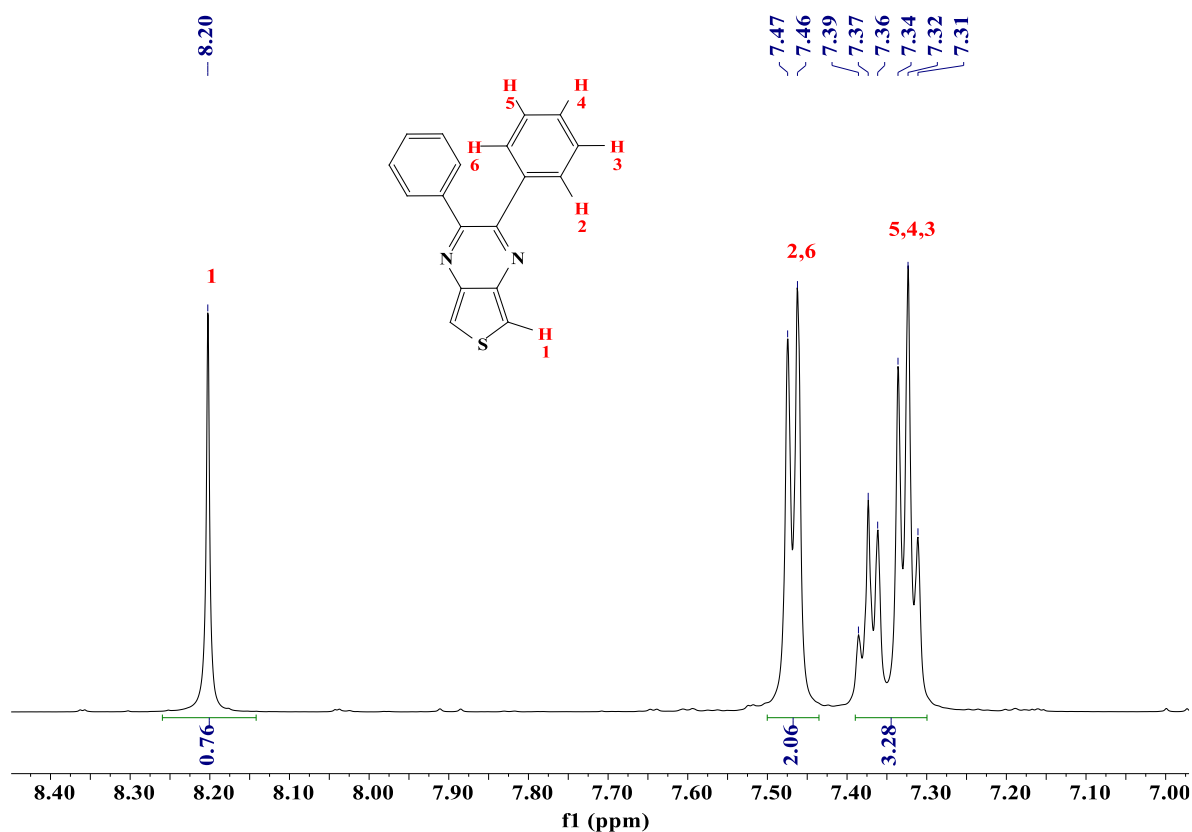


Figura 8. Espectro de RMN-¹H [600 MHz, (CD₃)₂CO] de la tienopirazina **8**.

Después, se obtuvo el punto de fusión y el rendimiento para la formación de la tienopirazina **8**, así como para sus precursores los cuales se presentan en la [tabla 3](#).

Tabla 3. Rendimientos y puntos de fusión obtenidos para la formación de la tienopirazina **8** y sus precursores.

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)
2,5-dibromotiofeno 5	-	29
2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno 6	135-136	59
dihidrocloruro de 3,4-diaminotiofeno 7	242-245	57
Tienopirazina 8	169-170	99

Una vez sintetizados los sintones **4** y **8**, se llevó a cabo un acoplamiento C-C en donde se utilizaron diferentes metodologías para reacciones de heteroarilación,²⁴ sin embargo, en tres de estas no se observó la formación del producto **9**, ya que se recuperaba el BODIPY y además se observaba que un porcentaje de la tienopirazina se descomponía, ya que esta no se recuperaba en su totalidad. No obstante utilizando Cs₂CO₃ como base, acetato de paladio como precatalizador y Xphos como ligante, se genera *in situ* la especie catalítica y promueve la adición oxidativa²⁵ del BODIPY, con lo cual se logró obtener el producto **9a** como un sólido color naranja con un rendimiento del 22% y además, se obtuvo el producto de homoacoplamiento del BODIPY **4** formando el producto **10** como un sólido color morado-negro que en disolución es de color rojo con un rendimiento del 10%.

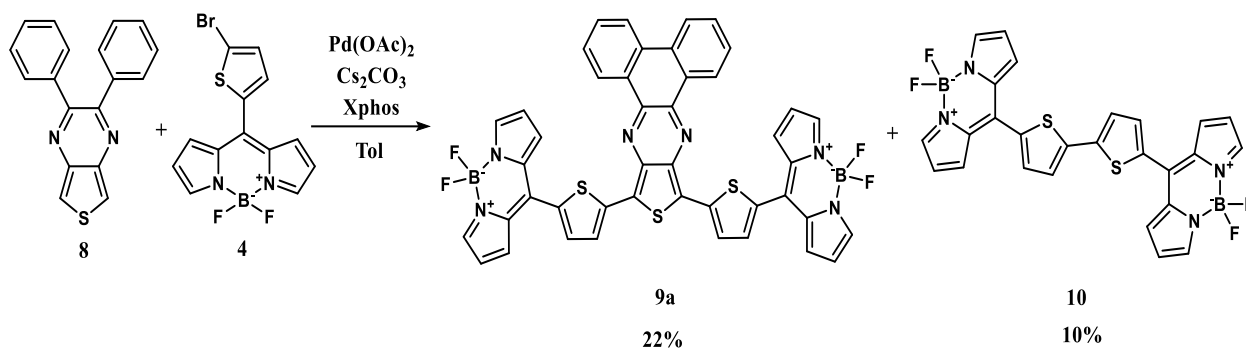


Figura 9. Reacción utilizada en la síntesis del compuesto **9a**.

En la [figura 10](#) se observa el espectro de resonancia del compuesto **9a** en donde se observan 9 señales diferentes correspondientes a los diferentes protones que tiene la estructura debido a su simetría. Se constatan las señales características del núcleo de BODIPY para los protones α , β y γ en 7.97, 6.61 y 7.29 ppm respectivamente, asimismo, se ve el sistema AB de los tienilos unidos a los núcleos de los BODIPYs en 7.63 y 7.53 ppm, se observan 2 señales dobles en 7.93 ppm correspondiente a los hidrógenos H-9,16 y 7.76 ppm para los hidrógenos H-12,13 e igualmente, se observan dos señales triples en 7.46 y 7.34 ppm para los protones H-15,10 y H-14,11 respectivamente.

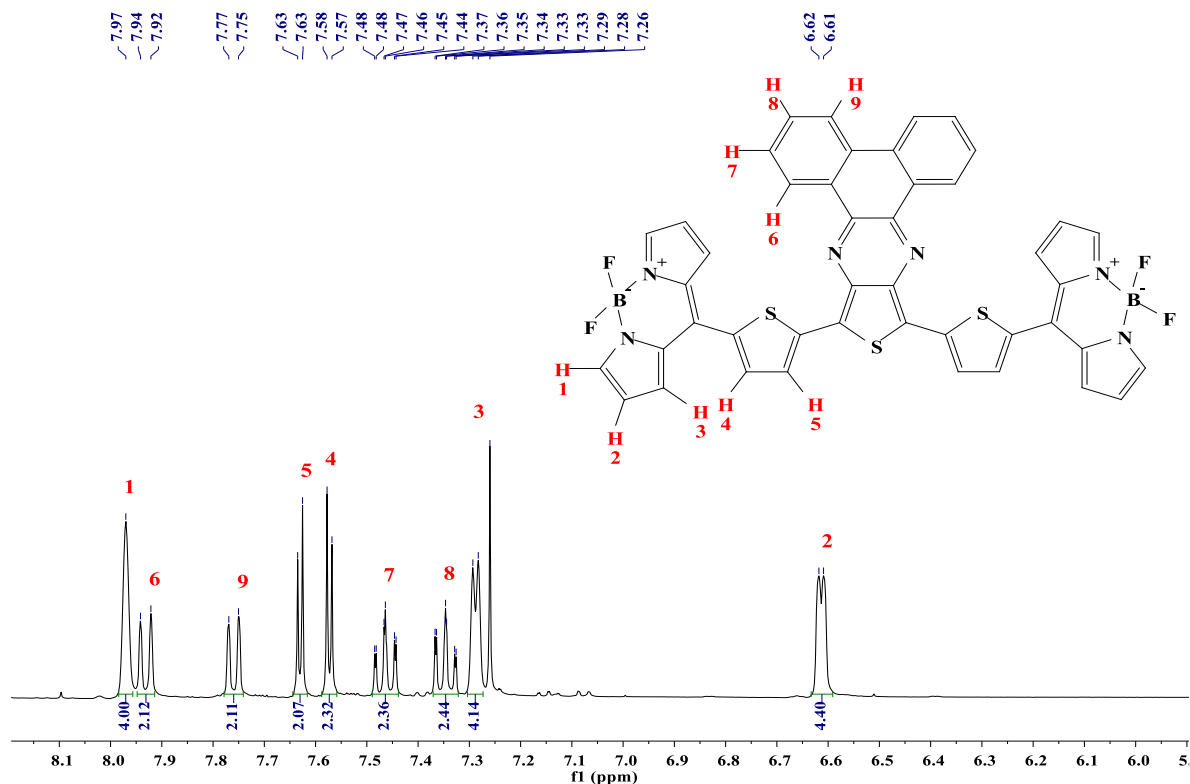


Figura 10. Espectro de RMN-¹H [400 MHz, CDCl₃] del compuesto **9a**.

A continuación, se presentan las metodologías utilizadas exploradas para la obtención del compuesto **9a**.

Tabla 4. Metodologías exploradas para la obtención del compuesto **9a**.

Disolvente	Catalizador	Carga de catalizador (%mol)	Carboxilato	Base	Fosfina	Rendimiento compuesto 9 (%)	Rendimiento compuesto 10 (%)
THF	Pd ₂ (dba) ₃	5	PIVOH	Cs ₂ CO ₃	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	-	7
		10				-	13
		20				-	30
THF	Pd(OAc) ₂	5	PIVOH	Cs ₂ CO ₃	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	-	2
		10				-	4
		20				-	6
Tolueno	Pd(OAc) ₂	5	PIVOH	Cs ₂ CO ₃	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	-	5
		10				-	5
		20				-	7
Tolueno	Pd(OAc) ₂	5	-	Cs ₂ CO ₃	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	-	2
		10				-	4
		20				-	4
Tolueno	Pd(OAc) ₂	5	-	Cs ₂ CO ₃	XPhos	-	5
		10				5	8
		20				22	10

Asimismo, en la **figura 11**, se muestra la espectrometría de masas de alta resolución en donde se observa el ion molecular del compuesto **9a** en $m/z=830.3$ y además, se ve otra señal correspondiente a un aducto formado con BF_2 en $m/z=879.05$.

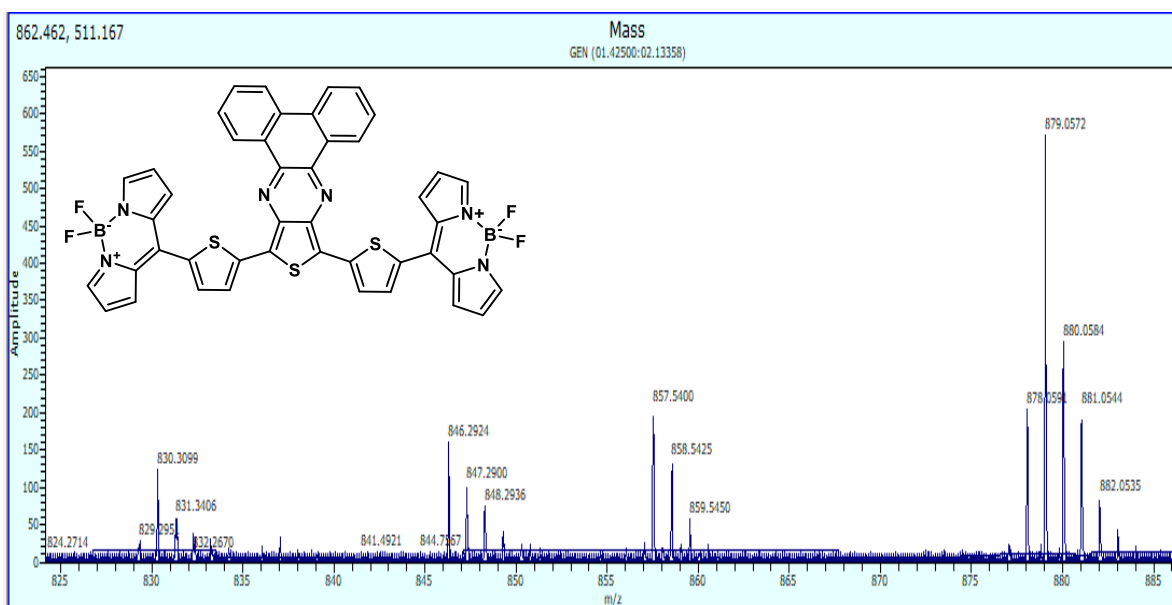


Figura 11. Espectrometría de masas del compuesto **9a**.

Por otra parte, en la **figura 12 (a)** se presenta el espectro de absorción UV-Vis del compuesto **9a** y asimismo, el espectro de absorción del BODIPY **4** y la tienopirazina **8**, con el cual se determinó la $\lambda_{\text{máx}}$ la cual, con base en el espectro, se encuentra en 518 nm teniendo así un desplazamiento batocrómico con respecto a el BODIPY **4**, el cual tiene una $\lambda_{\text{máx}}=515$ nm, sin embargo, se observa que los máximos locales debido al tienilo en posición *meso* del BODIPY (413 nm) y a la tienopirazina (345 nm) presentan un desplazamiento hipsocrómico en 389 nm y 274 nm respectivamente.

Asimismo, en la **figura 12 (b)** se presenta el espectro de emisión del compuesto **9a**, en el cual se puede observar que éste no es una imagen especular del espectro de absorción y además, presenta un rango de emisión de entre 500 a 800 nanómetros con un máximo de emisión en $\lambda_{\text{máx}}=640.8$ nm lo que implica un desplazamiento de stokes de 122.8 nm, esto resulta favorable ya que evita que los fotones absorbidos no sean reabsorbidos.

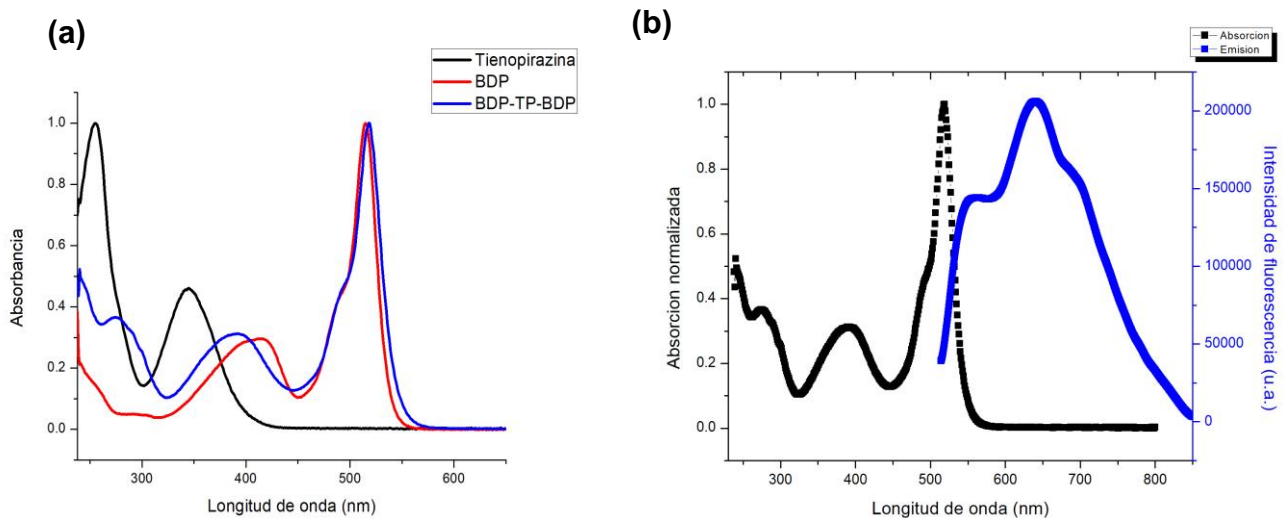


Figura 12. (a) Espectro de UV-Vis del compuesto **9a** (BDP-TP-BDP), la tienopirazina y el BODIPY **4** (BDP). (b) Espectro de absorción y emisión del compuesto **9a**.

Una vez obtenido el espectro de ultravioleta se llevó a cabo la curva de calibración (figura 13) del compuesto **9a** utilizando la ley de Lambert y Beer con lo cual se determinó el coeficiente de extinción molar, obteniéndose un valor de $64846 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.99902.

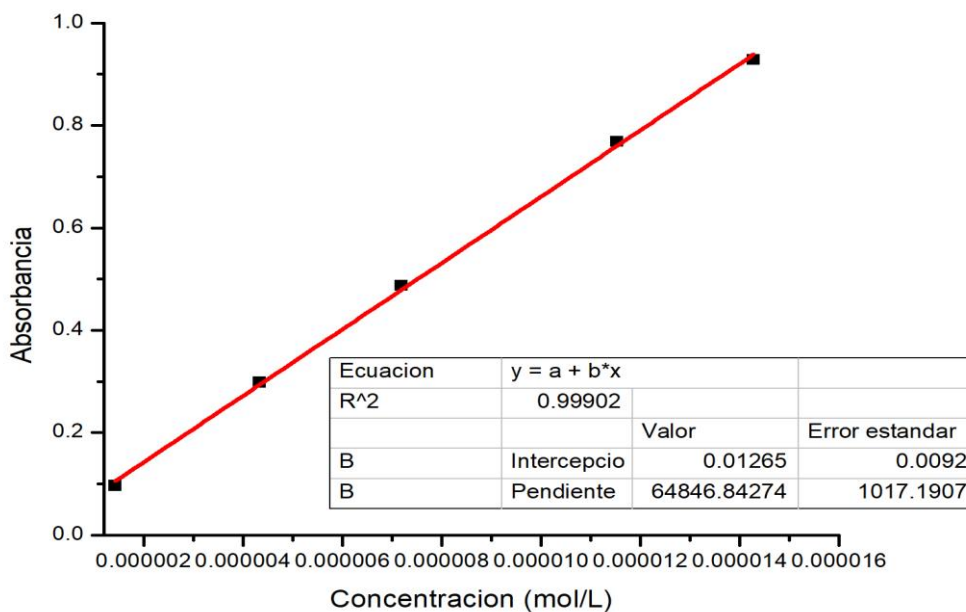


Figura 13. Curva de calibración para determinar el coeficiente de extinción molar del compuesto **9a**.

Del mismo modo, se obtuvo el rendimiento cuántico de fluorescencia del compuesto **9a**, en donde se observó que éste presenta un $\phi=0.0482$, lo cual indica que no tiene una relajación de tipo radiativo sino vibracional y posteriormente se llevó a cabo un cálculo de geometría molecular (figura 14) en donde las optimizaciones geométricas se llevaron a cabo con el nivel de teoría M06-2X/def2SVP con el modelo de solvatación SMD en cloroformo con lo cual se observó que la tienopirazina y los tienilos presentan un ángulo diedro de 5.2° , mientras que los tienilos y los BODIPYs tienen un ángulo diedro de 43.2° .

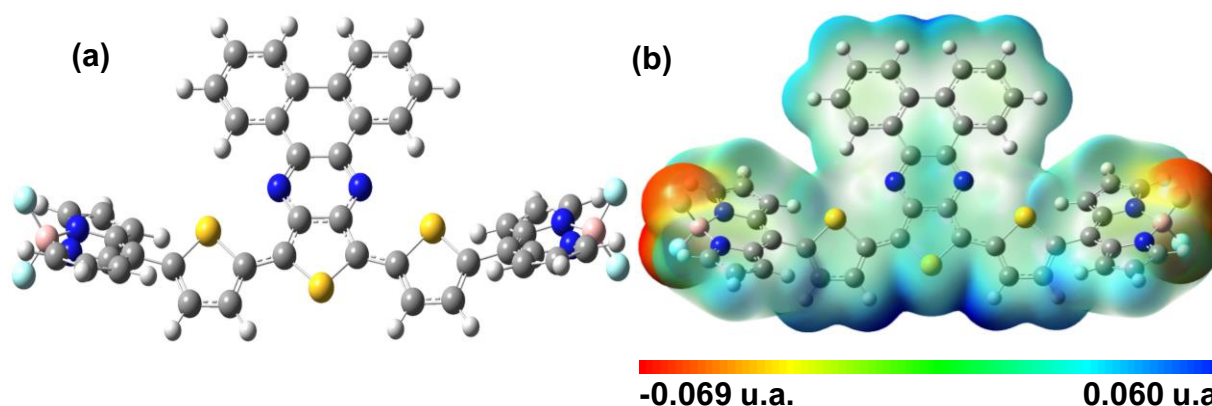


Figura 14. (a) Geometría molecular más estable de **9a**. (b) Mapa de potencial electroestático de **9a**.

Finalmente, los orbitales moleculares se calcularon mediante un cálculo single point con el enfoque TD-DFT, usando el nivel de teoría WB97XD/6-311G(D,P) con autoajuste DEF2PZVP con el modelo de solvatación CPCM en cloroformo (figura 15) en donde se obtuvo que el orbital HOMO tiene un valor de -7.26 eV y LUMO -2.22 eV lo que implica que el compuesto **9a** tiene un band-gap de 5.04 eV que resulta favorable para la aplicación en celdas solares ya que el orbital LUMO tiene una energía superior a la banda de conducción del TiO_2 que es de -4.05 eV²⁶ permitiendo que pueda ocurrir la transferencia de carga por la excitación y asimismo, tiene un orbital HOMO de menor energía que el par redox I^-/I_3^- que es de -4.8 eV,²⁷ facilitando que el electrolito restaure el electrón que pierde la molécula después de la transferencia electrónica. De igual manera, se observa que después de la excitación, la molécula presenta un estructura quinoidal, sustentando que el espectro de emisión no sea una imagen especular del espectro de absorción debido al cambio en la geometría molecular. Igualmente, se puede observar la dirección del flujo de densidad electrónica mediante el análisis de los orbitales frontera que apoya la hipótesis planteada ya que el HOMO se expresa sobre los anillos de tiofeno mientras que el LUMO en los grupos BODIPY y tienopirazina colocándolos como grupos donadores y atractores respectivamente.

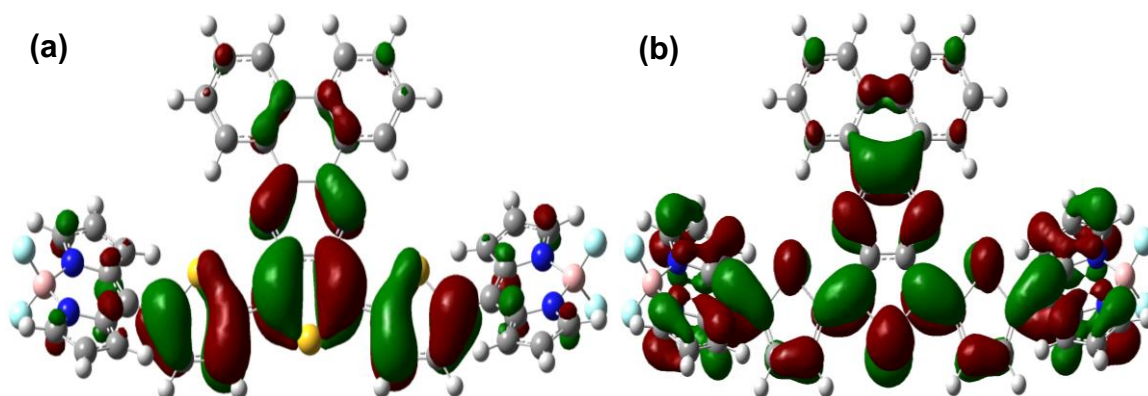


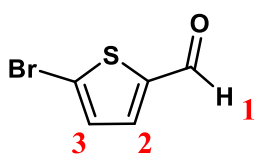
Figura 15. (a) Orbital molecular más alto ocupado de **9a**. (b) orbital molecular más bajo desocupado de **9a**.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar los precursores para sintetizar el BODIPY **4**: El aldehído **1** y el dipirrometano **3** y subsecuentemente, se logró sintetizar el BODIPY **4**. Por otra parte, se logró sintetizar los precursores para la formación de la tienopirazina **8**: El dibromotiofeno **5**, El nitrocompuesto **6** y el dihidrocloruro de 3,4-diaminotiofeno **7**. Posteriormente, se logró sintetizar la tienopirazina **8**. Asimismo, se logró sintetizar y caracterizar mediante técnicas de RMN monodimensionales, bidimensionales y espectrometría de masas el compuesto **9a**. Se consiguió conocer las propiedades fotoquímicas del compuesto **9a** mediante espectroscopía de UV-Vis, así como el perfil del espectro de absorción y emisión de este. Se obtuvo el rendimiento cuántico de fluorescencia lo que permitió conocer el tipo de relajación que tiene el compuesto **9** para pasar del estado excitado S_1 a S_0 . Se determinó con éxito la geometría más estable para la molécula objetivo y se consiguió determinar la energía del orbital HOMO y LUMO.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

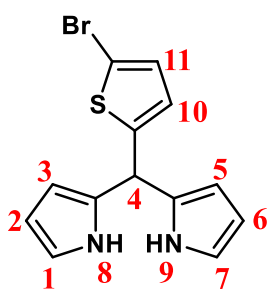
5-bromotiofeno-2-carboxaldehído (**1**)



En un matraz se colocó NaHCO_3 (9.6307 g, 0.1146 mol), tiofeno-2-carboxaldehído (10 mL, 0.1069 mol), se colocó un septum y se impuso una atmósfera de N_2 , posteriormente se agregó 16 mL de CHCl_3 y se colocó en un baño de hielo durante 20 min. A continuación, se agregó gota a gota Br_2 (5.5 mL, 0.1087 mol) y se dejó en agitación durante 2h a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se transfirió a un vaso con hielo. Enseguida, se llevó a cabo una extracción $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ en donde se recuperó la fase orgánica la cual se lavó por duplicado con una disolución saturada

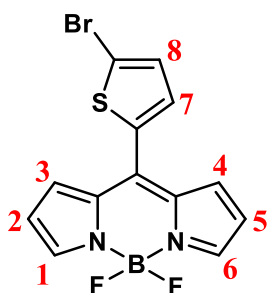
de NaHCO₃. Después la fase orgánica se secó con MgSO₄, se retiró el disolvente *in vacuo* y se soportó en sílice para su purificación mediante cromatografía en columna, usando como fase móvil Hex/CH₂Cl₂ 95:5 hasta obtener el producto **1** (8 mL, 63%) como un líquido color amarillo-naranja. RMN-¹H (80 MHz, CDCl₃) δ, ppm: 9.78 (s, 1H, H-1), 7.54 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, H-2), 7.19 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, H-3).

Síntesis de dipirrometano (**3**)



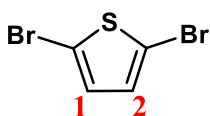
En un matraz se colocó **1** (8 mL, 0.0627), se agregó pirrol (26 mL, 0.3747 mol) y se colocó en agitación, enseguida, se agregó 2 gotas de TFA y se dejó reaccionar durante 30 min. Transcurrido el tiempo, se agregó 10 mL de H₂O, posteriormente se llevó a cabo una extracción CH₂Cl₂/H₂O recuperándose la fase orgánica, la cual se secó con Na₂SO₄; a continuación, se retiró el disolvente *in vacuo*, se soportó en sílice y se purificó mediante cromatografía en columna usando como fase móvil Hex/AcOEt 95:5 hasta obtener el producto **3** (14.2752 g, 68%) como un sólido color blanco. RMN-¹H (80 MHz, CDCl₃) δ, ppm: 7.98 (s, 2H, H-8,9), 6.88 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H, H-11), 6.71 (t, *J* = (2.7, 1.6) Hz, 2H, H-1,7), 6.64 (d, *J* = 3.7, 1.0, 1H, 10), 6.17 (dd, *J* = 6.0, 2.7 Hz, 2H, H-2,6), 6.06 (ddd, *J* = (3.6, 1.6, 0.8) Hz, 2H, H-3,5).

Síntesis de BODIPY (**4**)



En un matraz se agregó el producto **3** (2.9598 g, 9.6349 mmol), DDQ (2.1870 g, 9.6343 mmol), 15 mL de CH₂Cl₂ y se colocó en agitación durante 1 h. Transcurrido el tiempo, se colocó un septum y se impuso una atmósfera de N₂, enseguida, se agregó lentamente BF₃·OEt₂ (5 mL, 40.5129 mmol) y después de 30 min. se agregó, gota a gota, la Et₃N (4.0486 mL, 28.9036 mmol), se dejó reaccionar 24 h. Al siguiente día se agregó 10 mL de agua, a continuación, se agregó CH₂Cl₂ y se realizaron extracciones hasta que el CH₂Cl₂ salió translúcido. Después, se retiró el disolvente *in vacuo*, se soportó en sílice y se purificó mediante cromatografía en columna usando como fase móvil Hex/AcOEt 95:5 hasta obtener el producto **4** (0.8640g, 26%) como un sólido color verde-naranja. RMN-¹H (600 MHz, (CD₃)₂CO) δ, ppm: 8.03 (s, 2H, H-1,6), 7.61 (d, 1H, H-8), 7.47 (d, 1H, H-7), 7.43 (d, 2H, H-3,4), 6.71 (d, 2H, H-2,5).

2,5-dibromotiofeno (5)



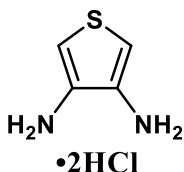
En un matraz se colocó NBS (22.2429 g, 0.1250 mol) y se agregó 200 mL de AcOEt. Por otra parte, en otro matraz se agregó tiofeno (5 mL, 0.0630 mol) y se colocó en agitación en un baño de hielo. A continuación, se agregó la disolución de NBS gota a gota al matraz que contenía el tiofeno. Una vez terminada la adición, se colocó en un baño ultrasónico durante 5 min. Posteriormente, se realizó una extracción AcOEt/H₂O en donde se recuperó la fase orgánica. La fase orgánica se concentró y se soportó sobre sílice. Enseguida, se realizó una cromatografía en columna utilizando como fase móvil Hexano hasta obtener el producto **5** (2 mL, 29%) como un líquido incoloro. RMN-¹H (80 MHz, CDCl₃) δ, ppm: 6.81 (s, 2H, H-1,2).

2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (6)



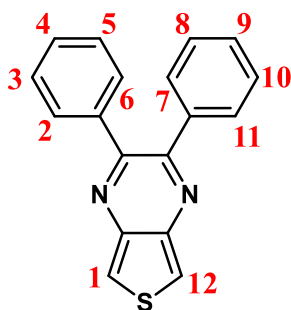
En un matraz se agregó 20 mL de H₂SO₄ concentrado y 20 mL de H₂SO₄ fumante, se colocó en un baño de hielo y se agitó durante 20 min, posteriormente se agregó el compuesto **5** (5 mL, 0.1276 mol) lentamente. Enseguida, se agregó 7 mL de HNO₃ fumante gota a gota y se dejó reaccionar durante 3 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se agregó 160 g de hielo al seno de la reacción y se dejó en agitación hasta que se derritió por completo, posteriormente, se realizó una filtración a vacío en donde se observó un sólido color blanco-amarillo el cual se lavó con agua. A continuación, se llevó a cabo una recristalización en metanol en donde se recuperó un sólido color blanco correspondiente al producto **6** (8.6721 g, 59%). RMN-¹³C (101 MHz, DMSO- d₆) δ, ppm: 140.1 (C-2,4), 117.0 (C-1,3).

Dihidrocloruro de 3,4-diaminotiofeno (7)



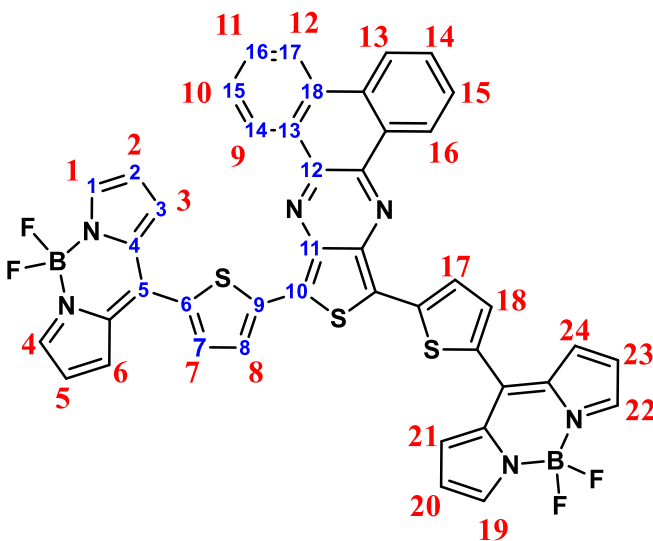
En un matraz se colocó el compuesto **6** (1.11 g, 3.35 mmol), se agregó 50 mL de HCl concentrado y se colocó en agitación en baño de hielo durante 20 min. A continuación, se agregó Sn⁰ (2.79 g, 23.5271 mmol) en un lapso de 1 h. Una vez terminada la adición, se dejó reaccionar durante 6 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se metió al cuarto frío durante 1 día. Después, se llevó a cabo una filtración a vacío, se realizaron lavados con éter etílico y CH₃CN y finalmente, se recuperó el producto **7** (0.35 g, 57 %) como un sólido color blanco. Pto. Fusión: (242-245)°C

2,3-difeniltieno[3,4-b]pirazina (8)



En un matraz se colocó el compuesto **7** (0.050 g, 0.2673 mmol), dibenzoilo (0.0575 g, 0.2335 mmol), 10 mL de etanol y se colocó en agitación. Acto seguido, se agregó Et₃N (56 µL, 0.4009 mmol) y se colocó en calentamiento a 80°C durante 12 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se realizó una extracción CH₂Cl₂/H₂O en donde se recuperó la fase orgánica. A continuación, se retiró el disolvente *in vacuo* y después se soportó sobre sílice. Enseguida, se purificó mediante cromatografía en columna utilizando como fase móvil Hex/AcOEt 95:5 hasta obtener el producto **8** (0.0761 g, 99 %) como un sólido color amarillo. RMN-¹H (600 MHz, (CD₃)₂CO) δ, ppm: 8.20 (s, 2H, H-1,12), 7.47 (d, 4H, H-2,6,7,11), 7.9-7.31 (m, 6H, H-3,4,5,8,9,10).

Síntesis de compuesto (9a)

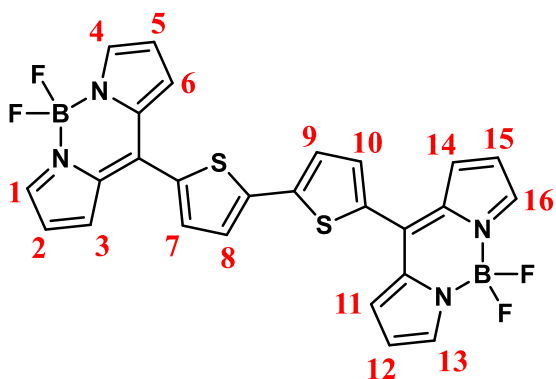


En un matraz se colocó el BODIPY **4** (0.12 g, 0.3657 mmol), la tienopirazina **8** (0.05 g, 0.1765 mmol), Cs₂CO₃ (0.12 g, 0.3974 mmol), XPhos (0.0086 g, 0.0180 mmol) y el catalizador Pd(OAc)₂ y se dejó a vacío durante 12 h. Enseguida, se impuso una atmosfera de N₂. Por otra parte, en un matraz se agregó 10 mL de tolueno previamente secado con CaH₂ y se desgasificó durante 1h. A continuación, se agregó el tolueno al matraz que contenía los reactivos en atmosfera de N₂ y se colocó en calentamiento a 120°C

durante 18h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se retiró el disolvente *in vacuo* y después se llevó a cabo una extracción CH₂Cl₂/NH₄Cl_(ac) en donde se recuperó la fase orgánica, se evaporó el disolvente y se soportó en sílice. Posteriormente, se realizó una cromatografía en columna utilizando como fase móvil Hex/Acetona 9:1 hasta obtener el producto **9a** (0.0320 g, 22%) como un sólido color rojo-naranja. RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) δ, ppm: 7.97 (s, 4H, **H-1,4,19,22**), 7.93 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, **H-9,16**), 7.76 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, **H-12,13**), 7.63 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, **H-8,17**), 7.57 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, **H-7-18**), 7.46 (td, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 2H, **H-10,15**), 7.35 (td, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 2H, **H-11,14**), 7.29 (d, *J* = 4.2 Hz, 4H, **H-**

3,6,21,24), 6.61 (d, $J = 3.6$ Hz, 4H, **H-2,5,20,23**). RMN- ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 167.52 (**C₁₂**), 153.65 (**C₁₈**), 144.91 (**C₁**), 141.19 (**C₉**), 138.03 (**C₈**), 137.51 (**C₅**), 135.61 (**C₁₇**), 134.23 (**C₄**), 133.19 (**C₆**), 131.42 (**C₃**), 126.55 (**C₁₄**), 124.98 (**C₁₅**), 122.40 (**C₁₆**), 121.06 (**C₁₃**), 119.03 (**C₂**), 111.07 (**C₁₀**). RMN- ^{11}B (128 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 0.20 (t, $J_{\text{B-F}} = 28.2$ Hz). RMN- ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) δ , ppm: -145.14 ($J_{\text{B-F}} = 28.2$ Hz). HRMS calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_6\text{S}_3$ $[\text{M}]^+$: 830.1347, encontrado: 830.3099, error: 0.02%.

Síntesis de BisBODIPY (10)



En un matraz se agregó el producto **4** (0.2028 g, 0.5745 mmol) y $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.0053 mg, 5.7877 μmol), se impuso una atmósfera de N_2 , se agregó 10 mL de TBAB y 10 mL de DMF 0.17M, posteriormente, se colocó en agitación y se calentó a 100°C durante 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se retiró del calentamiento y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, se

agregó una disolución saturada de NH_4Cl y 10 mL diclorometano, se recuperó la fase orgánica y se secó con Na_2SO_4 . Después, se retiró el disolvente *in vacuo*, se soportó en sílice y se purificó mediante cromatografía en columna, usando como fase móvil Hex/Acetona 9:1 hasta que se obtuvo el producto **5** (0.0453 g, 29%) como un sólido color morado. RMN- ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 7.96 (s, 4H, H-1,4,13,16), 7.58 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H, H-8,9), 7.48 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H, H-7,10), 7.34 (d, $J = 4.1$ Hz, 4H, H-3,6,11,14), 6.61 (d, $J = 2.7$ Hz, 4H, H-2,5,12,15).

BIBLIOGRAFÍA

1. Geisz, J. F.; France, R. M.; Schulte, K. L.; Steiner, M. A.; Norman, A. G.; Guthrey, H. L.; Young, M. R.; Song, T.; Moriarty, T., Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration. *Nature Energy* **2020**, 5 (4), 326-335.
2. Squeo, B. M.; Ganzer, L.; Virgili, T.; Pasini, M., BODIPY-Based Molecules, a Platform for Photonic and Solar Cells. *Molecules* **2020**, 26 (1).
3. Konno, A.; Kumara, G. R. A.; Kaneko, S.; Onwona-Agyeman, B.; Tennakone, K., Solid-state Solar Cells Sensitized with Indoline Dye. *Chem. Lett.* **2007**, 36 (6), 716-717.
4. Hara, K.; Kurashige, M.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H., Design of new coumarin dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitized solar cells. *New J. Chem.* **2003**, 27 (5), 783-785.

5. Gong, X.; Li, G.; Li, C.; Zhang, J.; Bo, Z., Benzothiadiazole based conjugated polymers for high performance polymer solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (40), 20195-20200.
6. Cheng, M.; Yang, X.; Zhang, F.; Zhao, J.; Sun, L., Efficient dye-sensitized solar cells based on hydroquinone/benzoquinone as a bioinspired redox couple. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51* (39), 9896-9.
7. Gao, K.; Kan, Y.; Chen, X.; Liu, F.; Kan, B.; Nian, L.; Wan, X.; Chen, Y.; Peng, X.; Russell, T. P.; Cao, Y.; Jen, A. K., Low-Bandgap Porphyrins for Highly Efficient Organic Solar Cells: Materials, Morphology, and Applications. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (32), e1906129.
8. Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.-L.; Lau, T.-K.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P. A.; Leclerc, M.; Cao, Y.; Ulanski, J.; Li, Y.; Zou, Y., Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. *Joule* **2019**, *3* (4), 1140-1151.
9. Xochitiotzi-Flores, E.; Jiménez-Sánchez, A.; García-Ortega, H.; Sánchez-Puig, N.; Romero-Ávila, M.; Santillan, R.; Farfán, N., Optical properties of two fluorene derived BODIPY molecular rotors as fluorescent ratiometric viscosity probes. *New J. Chem.* **2016**, *40* (5), 4500-4512.
10. Zlatić, K.; Ayouchia, H. B. E.; Anane, H.; Mihaljević, B.; Basarić, N.; Rohand, T., Spectroscopic and photophysical properties of mono- and dithiosubstituted BODIPY dyes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2020**, *388*.
11. Loudet, A.; Burgess, K., BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (11), 4891-4932.
12. Kesavan, P. E.; Gupta, I., Carbazole substituted boron dipyrromethenes. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (32), 12405-12413.
13. Brédas, J.-L.; Norton, J. E.; Cornil, J.; Coropceanu, V., Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1691-1699.
14. Tretiak, S.; Saxena, A.; Martin, R. L.; Bishop, A. R., Conformational dynamics of photoexcited conjugated molecules. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89* (9), 097402.
15. Dolezal, M.; Zitko, J., Pyrazine derivatives a patent review (June 2012 – present). *Expert opinion on Therapeutic patents* **2014**, *25* (1), 33-47
16. Yzeiri, X.; Calamante, M.; Dessi, A.; Franchi, D.; Pucci, A.; Ventura, F.; Reginato, G.; Zani, L.; Mordini, A., Synthesis and Spectroscopic Characterization of Thienopyrazine-Based Fluorophores for Application in Luminescent Solar Concentrators (LSCs). *Molecules* **2021**, *26* (18).
17. Chen, C.-H.; Hsieh, C.-H.; Dubosc, M.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S., Synthesis and Characterization of Bridged Bithiophene-Based Conjugated Polymers for Photovoltaic Applications: Acceptor Strength and Ternary Blends. *Macromolecules* **2009**, *43* (2), 697-708.
18. Beaujuge, P. M.; Pisula, W.; Tsao, H. N.; Ellinger, S.; Müllen, K.; Reynolds, J., Tailoring Structure–Property Relationships in Dithienosilole–Benzothiadiazole Donor–Acceptor Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (22), 7514-7515.

19. Lu, X.; Fan, S.; Wu, J.; Jia, X.; Wang, Z.-S.; Zhou, G., Controlling the Charge Transfer in D–A–D Chromophores Based on Pyrazine Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79* (14), 6480-6489.
20. Kono, T.; Murakami, T. N.; Nishida, J.-i.; Yoshida, Y.; Hara, K.; Yamashita, Y., Synthesis and photo-electrochemical properties of novel thienopyrazine and quinoxaline derivatives, and their dye-sensitized solar cell performance. *Org. Electron.* **2012**, *13* (12), 3097-3101.
21. Vikramaditya, T.; Lin, S.-T., Novel Donor–Electret–Acceptor Framework for Higher Charge Transfer and Distance of Charge Transfer through Dipole Engineering. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125* (37), 20219-20229.
22. Xochitiotzi-Flores, E.; Islas-Mejía, A. A.; García-Ortega, H.; Romero-Ávila, M.; Mendez-Stivalet, J. M.; Carreón-Castro, M. d. P.; Santillan, R.; Maldonado-Domínguez, M.; Arcos-Ramos, R.; Farfán, N., On the structure of meso-substituted F-BODIPYs and their assembly in molecular crystals: An experimental-theoretical approach. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *805*, 148-157.
23. Pereira, N. A.; Pinho e Melo, T. M., Recent developments in the synthesis of dipyrromethanes. A review. *Org. Prep. Proced. Int.* **2014**, *46* (3), 183-213.
24. Morin, P. O.; Bura, T.; Sun, B.; Gorelsky, S. I.; Li, Y.; Leclerc, M., Conjugated Polymers a la Carte from Time-Controlled Direct (Hetero)Arylation Polymerization. *ACS Macro Lett* **2015**, *4* (1), 21-24.
25. Wagschal, S.; Perego, L. A.; Simon, A.; Franco-Espejo, A.; Tocqueville, C.; Albaneze-Walker, J.; Jutand, A.; Grimaud, L., Formation of XPhos-Ligated Palladium(0) Complexes and Reactivity in Oxidative Additions. *Chemistry* **2019**, *25* (28), 6980-6987.
26. Fujisawa, J.-i.; Eda, T.; Hanaya, M., Comparative study of conduction-band and valence-band edges of TiO₂, SrTiO₃, and BaTiO₃ by ionization potential measurements. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *685*, 23-26.
27. Janjua, M. R. S. A.; Khan, M. U.; Khalid, M.; Ullah, N.; Kalgaonkar, R.; Alnoaimi, K.; Baqader, N.; Jamil, S., Theoretical and Conceptual Framework to Design Efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Molecular Engineering by DFT Method. *J. Cluster Sci.* **2020**, *32* (2), 243-253.