



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química

Trabajo de Tesis Doctoral

SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE COMPUESTOS CON POTENCIAL IMPORTANCIA TECNOLÓGICA. DERIVADOS DE 9,10-FENANTRENOQUINONA, FENAZINA Y 1,2,5-TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO.

Quím. Julyleth Paola Jiménez Macías

Director: Dr. José Alberto Caram

Codirectora: Dra. María Virginia Mirífico

**Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas
(INIFTA, UNLP, CONICET-CCT-La Plata)**

La Plata, 2020

El presente trabajo de tesis doctoral se realizó en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) bajo la dirección del Dr. José Alberto Caram y la codirección de la Dra. María Virginia Mirífico. Se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata a fin de acceder al grado académico de Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas, Área Química.

RESUMEN Y ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL

Este trabajo de Tesis doctoral tiene como objetivo general diseñar y desarrollar a escala de laboratorio sistemas de producción eficiente y sustentable de materiales orgánicos (moléculas pequeñas) con características aceptoras fuertes de electrones, y estudiar las propiedades químicas, electroquímicas y térmicas de los materiales orgánicos preparados. Se pretende obtener compuestos estables en el ambiente y térmicamente, que sean reducidos en zonas de potenciales fácilmente accesibles, que generen iones-radicales estables en condiciones ambientales, es decir frente al agua y al oxígeno. Se aspira que los sistemas compuesto/especie reducida presenten una estabilidad química y propiedades adecuadas para el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones tecnológicas, en especial para dispositivos electrónicos orgánicos.

Se preparan compuestos que pueden agruparse en tres familias diferentes de compuestos orgánicos. En primera instancia, se sintetizan quinonas derivadas de 9,10-fenantrenoquinona (FQ) que contienen en su composición átomos de halógenos (I y Br) atrayentes de electrones. Estas *orto*-quinonas sustituidas presentan ciertas características convenientes como para ser empleadas como semiconductores orgánicos tipo-n, y además son los precursores de las dos otras familias de compuestos preparados en este trabajo. Por un lado la familia de tiadiazoles, en particular derivados halogenados de fenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (Tr) y por otro la familia de las fenazinas, específicamente derivados halogenados y/o nitrados de dibenzo[a,c]fenazina (DBF).

El trabajo incluye aspectos sintéticos que permiten obtener compuestos nuevos y otros previamente publicados en la literatura. Para tal fin se proponen nuevas rutas de síntesis limpias, en algunos casos con excelentes rendimientos molares de producto y en otros con rendimiento inferior a los obtenidos por los procedimientos conocidos. Se miden propiedades no publicadas previamente en la literatura de los compuestos conocidos y se determinan propiedades de los compuestos nuevos. Las propiedades características medidas son por un lado de utilidad para determinar la identidad de los nuevos compuestos, y por otro de interés en la búsqueda de nuevos semiconductores orgánicos (SCsOs) tipo-n.

El trabajo está organizado en nueve capítulos (I-IX), cuyo contenido se puntualiza a continuación.

El **Capítulo I: INTRODUCCIÓN GENERAL, TÉCNICAS Y SUS FUNDAMENTOS, Y OBJETIVOS**, se presenta subdividido en cuatro secciones como el título del capítulo lo indica.

En la primera sección se presentan conceptos básicos y de interés en el campo de la electrónica orgánica. Se incluyen aspectos sobre SCsOs, tipos de portadores de carga, requisitos básicos que deben reunir los SCsOs, y campos de la ciencia incluidos en el tema denominado electrónica orgánica, así como el estado del arte.

La segunda sección hace referencia a las síntesis orgánicas limpias incluidas en el campo conocido como *química verde*. Se presentan las ventajas de llevar a cabo reacciones en ausencia de solventes (*solvent-free reactions*) y sin catalizadores, y empleando catalizadores ácidos fuertes sólidos que permiten un aislamiento más simple del producto de reacción deseado, con posibilidad de ser recuperados y reusados y que disminuyen los riesgos de disposición final.

En la tercera sección se presentan las diferentes técnicas empleadas para la realización del trabajo experimental de la Tesis, se describen brevemente sus fundamentos, y se muestran los cálculos a partir de medidas experimentales de la diferencia de energía HOMO/LUMO (*band gap* óptico, E_{opt}) por espectroscopía de absorción UV-Vis y el cálculo de la energía de los orbitales frontera a partir de medidas electroquímicas (VC). Las técnicas consideradas son las espectroscópicas (FTIR, UV-Vis, ^1H y ^{13}C RMN, ESR), difracción de rayos x (DRX) de monocristales, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), y técnicas electroquímicas. Dentro de estas últimas se considera la técnica analítica voltametría cíclica (VC) y la preparativa electrólisis a potencial controlado (EPC), y se consideran los factores que influyen en un proceso de transformaciones electroquímicas de sustancias orgánicas.

La última sección detalla los objetivos generales y específicos perseguidos en el trabajo de Tesis.

El **Capítulo II: MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPAMIENTO**, también está subdividido en cuatro secciones.

El capítulo se inicia presentando los reactivos, solventes de uso general y para las medidas electroquímicas y los materiales auxiliares. Se indican métodos de purificación y el control de la pureza.

En la segunda sección se detallan los materiales usados, el equipamiento empleado y las condiciones en las cuales se llevaron a cabo las medidas, como así los programas empleados para los cálculos computacionales.

En la tercera sección se describen los procedimientos de síntesis seguidos para la preparación de los compuestos deseados (derivados halogenados de FQ, DBF y de Tr), el aislamiento, la purificación, el control de pureza de estos y el rendimiento molar de producto.

El capítulo finaliza con el detalle de los procedimientos seguidos para acumular iones radicales generados a partir de Tr y de sus derivados halogenados por tres rutas diferentes e independientes (EPC, química y fotoinducida), la caracterización y la determinación de la identidad de estos, las condiciones de estudio y medida de la estabilidad de las especies radicalarias en diferentes condiciones, y el cálculo de la concentración de los aniones radicales en función del tiempo con el fin de medir la estabilidad de los mismos.

El **Capítulo III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS HALOGENADOS DE 9,10-FENANTROQUINONA**, se introduce con características de la molécula madre (FQ) y los métodos de síntesis conocidos de ciertos derivados halogenados de esta molécula. Continúa con los resultados y la discusión de estos relacionados con los estudios de síntesis, medidas de las propiedades espectroscópicas, la caracterización estructural y de la red cristalina, la estabilidad térmica, el comportamiento electroquímico, y los cálculos computacionales junto con su comparación con los valores de energía calculados a partir de datos experimentales (VC y UV-Vis). El capítulo finaliza con las conclusiones correspondientes, e incluye un Anexo que contiene tablas con ángulos y longitudes de enlaces medidas por DRX de monocristales, así como

voltagramas cíclicos (VsCs) y otros gráficos relacionados con el comportamiento VC no mostrados antes.

El **Capítulo IV. NUEVO MÉTODO DE SÍNTESIS DE DERIVADOS DE DIBENZO[a,c]FENAZINA Y CARACTERIZACIÓN**, mantiene una presentación similar al capítulo III. Comienza con una introducción sobre la molécula base DBF, presenta diferentes procedimientos de síntesis de esta familia de compuestos y muestra algunos ejemplos de derivados de DBF con aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Se comenta el procedimiento de síntesis libre de solventes que se propone en la Tesis. Se presentan los resultados y su discusión, y las conclusiones correspondientes siguiendo el orden mostrado en el capítulo III. En el Anexo se incorporan espectros UV-Vis y tablas de longitudes y ángulos de enlace medidos por DRX.

El **Capítulo V. NUEVOS COMPUESTOS HALOGENADOS DERIVADOS DE FENANTRO[9,10-c] [1,2,5] TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO**, mantiene parecido en su presentación respecto de los dos capítulos previos. Se introduce con la presentación de los tiadiazoles conocidos y su nomenclatura, la clasificación de los 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxidos en base a los sistemas aromáticos unidos a los C-3 y C-4 del heterociclo, diferentes procedimientos de síntesis y propiedades generales de los compuestos. Luego se presentan los resultados y la discusión de estos, considerando aspectos relacionados con las síntesis, las propiedades espectroscópicas, la determinación de la estructura molecular y de la red cristalina por DRX, la estabilidad térmica, el comportamiento electroquímico y la influencia del electrolito soporte, y los cálculos computacionales junto con la comparación con los valores de energía HOMO/LUMO calculados a partir de datos experimentales (VC y UV-Vis). Finaliza el capítulo con las conclusiones parciales. Los resultados enfatizan el alto valor de los nuevos compuestos como posibles componentes para la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos. Se incluye un Anexo con espectros UV-Vis, VsCs y otros gráficos relacionados con el estudio electroquímico, y las tablas de longitudes y ángulos de enlace medidos por DRX.

El **CAPÍTULO VI. ANIONES RADICALES DE DERIVADOS HALOGENADOS DE FENANTRO [9,10-C] [1,2,5] TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO. ACUMULACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD**, está subdividido en tres secciones. En la primera

sección se presentan la importancia de esta clase de especies radicalarias, las principales características de estas, y el estado del arte en relación con los aniones radicales derivados de 1,2,5-tiadiazoles. En la segunda sección se presentan los resultados y la discusión de estos en relación con los diferentes e independientes métodos usados para la preparación de estos y los rendimientos molares correspondientes, la confirmación de las estructuras por espectroscopía ESR, el estudio de la estabilidad de las especies radicalarias en ausencia y en presencia de agentes atmosféricos por VC y UV-Vis, el efecto del solvente y de la temperatura sobre la estabilidad de estas. Se proponen mecanismos de reacción para la vía química y fotoinducida de síntesis de los radicales aniones. El capítulo finaliza con las conclusiones, y un Anexo que incluye espectros de absorción UV-Vis y VsCs.

En el **Capítulo VII, CONCLUSIONES GENERALES**, se presentan las conclusiones generales de los Capítulos IV, V y VI.

En el **Capítulo VIII. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA**, se detallan los trabajos publicados y en redacción avanzada y los trabajos presentados en Reuniones Científicas y en Congresos de la especialidad.

En el **Capítulo IX. TRABAJOS FUTUROS**, se plantean actividades futuras para complementar el trabajo realizado en esta Tesis.

Finalmente se incluye la bibliografía correspondiente a todo el trabajo de Tesis.

ABREVIATURAS

1

1,2-FD · *1,2-Fenilendiamina*

4

4-NFD · *4-Nitro-1,2-fenilendiamina*

9

9,10-FQ · *9,10-Fenatrenoquinona*

A

ACN · *acetonitrilo*

C

CCF · *cromatografía en capa fina*

CD · *compuesto dicarbonílico*

CE · *contra electrodo o electrodo auxiliar*

CG · *cromatografía gaseosa*

Ch

CH₃COOH · *Ácido acético, ácido acético*

D

DBF · *dibenzo[a,c]fenazina*

DBF-Br₂ · *2,7-dibromodibenzo[a,c]fenazina*

DBF-I · *2-iododibenzo[a,c]fenazina*

DBF-I₂ · *2,7-diiododibenzo[a,c]fenazina*

DBFNO₂ · *11-nitrodibenzo[a,c]fenazina*

DBFNO₂-Br₂ · *2,7-dibromo-11-nitrodibenzo[a,c]fenazina*

DBFNO₂-I · *2-iodo-11-nitrodibenzo[a,c]fenazina*

DBFNO₂-I₂ · *2,7-diiodo-11-nitrodibenzo[a,c]fenazina*

DCM · *diclorometano*

DMF · *N,N-dimetilformamida*

DMSO · *dimentilsulfóxido*

DRX · *difracción de rayos X*

DSC · *calorimetría de barrido diferencial*

E

E · potencial
E_{1/2} · potencial de onda medio
E_{apl} · potencial aplicado
ECS · electrodo de calomel saturado
E_f · potencial final
E_i · potencial inicial
E^o · potencial estándar de electrodo
E_p · potencial del pico
EPC · electrólisis preparativas a potencial controlado
ER · electrodo de referencia
ESR · espectroscopía de resonancia de spin electrónico
ET · electrodo de trabajo
EtOH · etanol

F

f_c · función corriente
FQBr₂ · 2,7-dibromo-9,10-fenantrenoquinona
FQCl₂ · 2,7-cloro-9,10-fenantrenoquinona
FQI · 2-iodo-9,10-fenantrenoquinona
FQI₂ · 2,7-diiodo-9,10-fenantrenoquinona
FTIR · espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

H

H₂SO₄ · ácido sulfúrico
HCl · ácido clorhídrico
HNO₃ · ácido nítrico
HOMO · orbital molecular ocupado de mayor energía
HPA-1 · H₄PMo₁₁VO₄₀
HPA-2 · H₃PMo₁₂O₄₀
HPAs · Heteropoliácidos

I

I · corriente
I₂ · iodo
I_L · corriente límite
I_p · intensidad de corriente de pico
IR · espectroscopía infrarroja
ITO · óxido de indio y estaño

K

KBr · bromuro de potasio
KCN · cianuro de potasio
KMnO₄ · permanganato de potasio

L

LiCl · *cloruro de litio*

LiCN · *cianuro de litio*

LUMO · *orbital molecular no ocupado de más baja energía*

M

MeOH · *metanol*

MsSCsOs · *materiales semiconductores orgánicos*

N

N_{2(g)} · *nitógeno gaseoso*

NA · *número aceptor de Gutmann*

Na₂SO₄ · *sulfato de sodio anhidro*

NaClO₄ · *perclorato de sodio*

NaOH · *hidróxido de sodio*

NBS · *N-Bromosuccinimida*

NCIS · *N-Clorosuccinimida*

ND · *número donador de Gutmann*

O

O₂ · *oxígeno*

OFETs · *transistores de efecto de campo*

OLEDs · *diodos orgánicos emisores de luz*

P

P₂O₅ · *pentóxido de fósforo*

pa1 · *primer pico anódico*

pa2 · *segundo pico anódico*

pc1 · *primer pico catódico*

pc2 · *segundo pico catódico*

Q

Q · *carga*

R

RMN · *espectroscopía de resonancia magnética nuclear*

S

S · sulfamida

SCO · semiconductor orgánico

SCsOs · semiconductores orgánicos

T

t · tiempo

TBr₂ · 2,7-dibromofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 1,1-dioxido

TFA · ácido trifluoroacético

TGA · análisis termogravimétrico

TI · 2-iodofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 1,1-dióxido

TI₂ · 2,7-diiodofenantro[9,10 c][1,2,5]tiadiazol 1,1-dioxido

Tr · fenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 1,1-dióxido

U

UV-Vis · espectrofotometría ultravioleta-visible

V

Vb · velocidad de barrido del potencial

VC · voltametría cíclica

VsCs · voltagramas cíclicos

Λ

λ · longitud de onda

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO I	17
<hr/>	
INTRODUCCIÓN GENERAL, TÉCNICAS Y SUS FUNDAMENTOS, Y OBJETIVOS	17
<hr/>	
I.1. SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS	18
I.1.1. ELECTRÓNICA ORGÁNICA	18
I.1.2. GENERALIDADES DE LOS SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS	21
I.1.3. TIPOS DE PORTADORES DE CARGA	23
I.1.4. REQUISITOS GENERALES QUE DEBEN CUMPLIR LOS MATERIALES SEMICONDUCTORES	24
I.2. SÍNTESIS LIMPIAS	27
I.3. TÉCNICAS UTILIZADAS: FUNDAMENTOS Y DESCRIPCIÓN	30
I.3.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	30
I.3.2. ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Vis)	32
I.3.2.1. Cálculo de la diferencia de energía HOMO-LUMO (<i>band gap</i> óptico) por espectroscopía de absorción.	33
I.3.3. ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	34
I.3.4. ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA DE SPIN ELECTRÓNICO (ESR)	36
I.3.4.1. INTERACCIONES HIPERFINAS	39
I.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	40
I.3.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	42
I.3.7. INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	44
I.3.7.1. Voltametría cíclica (VC)	47
I.3.7.1.1. Cálculo de la energía de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) a partir de <i>medidas VC</i>	54
I.3.7.2. Electrólisis preparativas a potencial controlado (EPC)	55
I.3.7.3. Factores que influyen en un proceso de transformaciones electroquímicas de sustancias orgánicas	56
I.3.7.3.1. Naturaleza del sustrato orgánico	56
I.3.7.3.2. Solvente y electrolito soporte	57
I.3.7.3.3. Materiales para los electrodos	61
I.4. OBJETIVO GENERAL	63
I.4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	63
<hr/>	
CAPÍTULO II	65
<hr/>	
MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPAMIENTO	65
<hr/>	
II.1. REACTIVOS, SOLVENTES Y MATERIALES AUXILIARES	66
II.1.1. REACTIVOS	66
II.1.2. SOLVENTES PARA USO GENERAL Y/O EMPLEADOS EN LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	67
II.1.3. MATERIALES AUXILIARES	67

II.2. MÉTODOS Y EQUIPAMIENTO	68
II.2.1. PREPARACIÓN DEL MATERIAL DE VIDRIO	68
II.2.2. CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA (CCF)	69
II.2.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)	69
II.2.4. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)	69
II.2.5. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	70
II.2.6. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA DE SPIN ELECTRÓNICO (ESR)	70
II.2.7. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	70
II.2.8. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	71
II.2.9. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	71
II.2.10. MÉTODOS COMPUTACIONALES	71
II.2.11. ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS	72
II.2.11.1. Equipamiento empleado en los estudios electroquímicos	72
II.2.11.1.1 Voltamperometría cíclica (VC)	72
II.2.11.1.2. Electrólisis a potencial aplicado constante y controlado (EPC)	74
II.3. COMPUESTOS SINTETIZADOS	75
II.3.1. SÍNTESIS DE DERIVADOS HALOGENADOS DE 9,10-FENANTRENOQUINONA (9,10-FQ)	75
II.3.1.1. 2-iodo-9,10-fenantrenoquinona (FQI)	76
II.3.1.2. 2,7-diiodo-9,10-fenantrenoquinona (FQI ₂)	77
II.3.1.3. 2,7-dibromo-9,10-fenantrenoquinona (FQBr ₂)	77
II.3.1.4. 2,7-dicloro-9,10-fenantrenoquinona (FQCl ₂)	78
II.3.2. SÍNTESIS DE DERIVADOS DE DIBENZOFENAZINA	78
II.3.3. SÍNTESIS DE DERIVADOS HALOGENADOS DERIVADOS DE FENANTRO[9,10-c][1,2,5]TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO (Tr)	80
II.3.3.1. Reacciones de condensación	81
II.3.3.1.1. En solución de EtOH:DCM/HCl _(g)	81
II.3.3.1.2. En solución de ácido mineral líquido fuerte (H ₂ SO ₄)	82
II.3.3.1.3. Con catalizadores sólidos y en ausencia de solvente	82
II.3.3.2. Reacción de halogenación de Tr	84
II.3.3.2.1. Con catalizadores sólidos y en ausencia de solvente	84
II.4. GENERACIÓN Y ESTABILIDAD DE LOS ANIONES RADICALES DE LOS DERIVADOS HALOGENADOS DE FENANTRO [9,10-c][1,2,5] TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO	85
II.4.1. SÍNTESIS QUÍMICA	85
II.4.2. SÍNTESIS FOTOINDUCIDA	85
II.4.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA	87
II.4.3.1. Medida de la estabilidad de los aniones radicales	88

CAPÍTULO III **90**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS HALOGENADOS DE 9,10-FENANTROQUINONA **90**

III.1. INTRODUCCIÓN **91**

III.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	95
III.2.1. SÍNTESIS DE DERIVADOS HALOGENADOS DE 9,10-FENANTROQUINONA	95
III.2.2. PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS Y ESPECTROFOTOMÉTRICAS	97
III.2.2.1. Espectroscopía vibracional FTIR	97
III.2.2.2. Espectroscopía de absorción UV-Vis y cálculo de la diferencia de energía HOMO-LUMO (<i>band gap</i> óptico)	99
III.2.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)	102
III.2.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y DE RED CRISTALINA	108
III.2.3.1. Difracción de rayos X	108
III.2.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	115
III.2.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	115
III.2.5. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS	116
III.2.6. CÁLCULOS COMPUTACIONALES	119
III.3. CONCLUSIONES	121
ANEXOS III.A	123

CAPÍTULO IV 129

NUEVO MÉTODO DE SÍNTESIS DE DERIVADOS DE DIBENZO[a,c]FENAZINA Y CARACTERIZACIÓN 129

IV.1. INTRODUCCIÓN	130
IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	133
IV.2.1. SÍNTESIS DE DERIVADOS DIBENZO[a,c]FENAZINAS	133
IV.2.2. CARACTERIZACIÓN/IDENTIFICACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y ESPECTROFOTOMÉTRICA	136
IV.2.2.1. Espectroscopía vibracional FTIR	136
IV.2.2.2. Espectroscopía de absorción UV-Vis y cálculo de la diferencia de energía HOMO-LUMO (<i>band gap</i> óptico)	139
IV.2.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).	144
IV.2.3. CARACTERIZACIÓN/IDENTIFICACIÓN ESTRUCTURAL. ESTRUCTURA CRISTALINA	152
IV.2.3.1. Difracción de rayos X	152
IV.2.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	161
IV.2.4.1 Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimétrico (TGA).	161
IV.2.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	164
IV.2.6. CÁLCULOS COMPUTACIONALES	168
IV.3. CONCLUSIONES	172
ANEXOS IV.A	175

CAPÍTULO V 183

NUEVOS COMPUESTOS HALOGENADOS DERIVADOS DE FENANTRO[9,10-c][1,2,5] TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO 183

V.1. INTRODUCCIÓN	184
V.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	190
V.2.1. SÍNTESIS	190
V.2.2. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y ESPECTROFOTOMÉTRICA	194
V.2.2.1. Espectroscopía vibracional FTIR	194
V.2.2.2. Espectroscopía de absorción UV-Vis y cálculo del band gap óptico (Eopt)	195
V.2.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).	200
V.2.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MOLECULAR Y CRISTALINA	204
V.2.3.1. Difracción de rayos X.	204
V.2.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	210
V.2.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)	210
V.2.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	212
V.2.5.1. Efecto de los sustituyentes y cálculo de los niveles de energía para los orbitales HOMO y LUMO, a partir de medidas electroquímicas (VC)	212
V.2.5.2. Influencia del electrolito soporte (ES) sobre el comportamiento voltamperométrico de Tr y sus derivados halogenados TI y TBr ₂ .	221
V.2.6. CÁLCULOS COMPUTACIONALES	224
V.3. CONCLUSIONES	226
ANEXO V.A	229

CAPÍTULO VI **240**

ANIONES RADICALES DE DERIVADOS HALOGENADOS DE FENANTRO [9,10-c] [1,2,5] TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO. ACUMULACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD **240**

VI.1. INTRODUCCIÓN	241
VI.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	246
VI.2.1. ACUMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ANIONES RADICALES	246
VI.2.1.1 Acumulación por reducción química	246
VI.2.1.2. Acumulación electroquímica	256
VI.2.1.3. Acumulación fotoinducida	261
VI.2.2. ESTABILIDAD DE ANIONES RADICALES	270
VI.2.2.1. Estabilidad de los aniones radicales en ausencia y en presencia de agua u oxígeno	271
VI.2.2.2. Efecto de la temperatura sobre la estabilidad	277
VI.2.2.3. Efecto del solvente sobre la estabilidad de TBr ₂ ^{•-} .	278
VI.3. CONCLUSIONES	283
ANEXOS VI.A	286

CAPÍTULO VII **294**

CONCLUSIONES GENERALES **294**

<u>CAPÍTULO VIII.</u>	<u>302</u>
<u>PRODUCCIÓN CIENTÍFICA</u>	<u>302</u>
<u>CAPÍTULO IX</u>	<u>306</u>
<u>TRABAJOS FUTUROS</u>	<u>306</u>
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>309</u>

CAPÍTULO I

**INTRODUCCIÓN GENERAL, TÉCNICAS Y SUS
FUNDAMENTOS, Y OBJETIVOS**

I.1. SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS

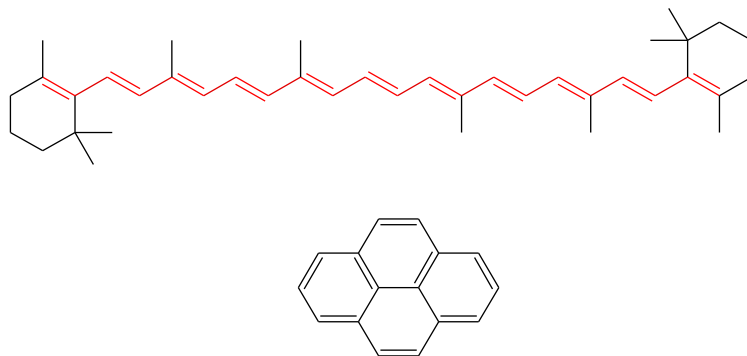
Los materiales orgánicos sintetizados en este trabajo de Tesis doctoral tienen potencial aplicación en el campo de la electrónica orgánica, por tal motivo, se presentan abajo algunos conceptos básicos y de interés en esta área. La electrónica orgánica o electrónica molecular emplea moléculas orgánicas como componentes activos en la fabricación de dispositivos opto/electrónicos.

I.1.1. Electrónica orgánica

Numerosas y variadas actividades diarias del hombre están asociadas con el uso de dispositivos electrónicos (ejemplos: celulares, computadoras, televisores, reproductores de música, computadoras portátiles con pantallas táctiles (*tablets*), etc.). Los componentes de los dispositivos electrónicos se han basado en semiconductores inorgánicos y, en particular, en silicio debido a las destacadas propiedades eléctricas y físicas del mismo, a su abundancia en la naturaleza y en consecuencia al bajo costo de este material. Los materiales electrónicos basados en silicio son los que actualmente están ampliamente presentes en el mercado para su uso con fines domésticos e industriales. Entre sus ventajas se encuentran la alta eficiencia y la elevada vida útil (ca. veinte años) de los dispositivos que los contienen. Sin embargo, a pesar de los grandes avances en la tecnología del silicio, sus usos tienen ciertas limitaciones que resultan críticas cuando se trata de una gran área (metros a kilómetros) o aplicaciones electrónicas flexibles. Por otro lado, la principal desventaja del uso de silicio cristalino es su elevado costo de producción.[1][2] Debido a estas limitaciones, actualmente se está dedicando un gran esfuerzo científico al desarrollo de dispositivos que incuyan materiales orgánicos, dando lugar a denominada *electrónica orgánica*. [3][4]

La *electrónica orgánica* es un campo de la ciencia de los materiales relacionado con el diseño, síntesis, caracterización y aplicación de moléculas orgánicas pequeñas y de peso molecular elevado con propiedades de interés para la industria electrónica. Estos materiales orgánicos deben desempeñar funciones similares a los conductores y semiconductores inorgánicos. Resulta interesante resaltar que es posible cambiar las propiedades de estos materiales orgánicos con relativa facilidad por modificación de la estructura molecular de los mismos, por ejemplo mediante la introducción de sustituyentes y/o heteroátomos.[5–11] Las aplicaciones ofrecen propiedades interesantes como son

flexibilidad, bajo peso, bajo costo y biocompatibilidad. Por estos motivos, existe un gran interés en la exploración tecnológica de los materiales orgánicos que eventualmente podrían reemplazar a los dispositivos de silicio. Posiblemente, el uso de moléculas orgánicas en electrónica no sustituirá completamente a los circuitos de silicio cristalino de alta densidad y velocidad, pero sí se podrán emplear en ciertas aplicaciones en las cuales actualmente se utilizan circuitos electrónicos de pequeño tamaño (*chips*) de silicio amorfo (por ejemplo, en celdas solares y pantallas electrónicas). Además, el número de aplicaciones posibles aumenta a medida que aparecen y están disponibles materiales orgánicos que reúnen las propiedades adecuadas.[12–15] Algunos ejemplos de materiales orgánicos son las moléculas pequeñas y los polímeros/oligómeros que tienen un sistema electrónico- π conjugado y extendido (ver [Figura I.1](#)), con enlaces covalentes dobles/triples y sencillos alternados que admiten la deslocalización de los electrones a través de la estructura molecular, permitiendo el transporte de cargas eléctricas y la interacción de manera eficiente con la luz.[16]



[Figura I.1](#). Ejemplos de sistemas conjugados

Las moléculas que presentan las características arriba mencionadas contienen en su estructura principalmente heterociclos o cadenas formadas por porciones estructurales aromáticas y representan la familia de polímeros/oligómeros, sales o complejos orgánicos conductores y/o semiconductores ([Figura I.2](#)).

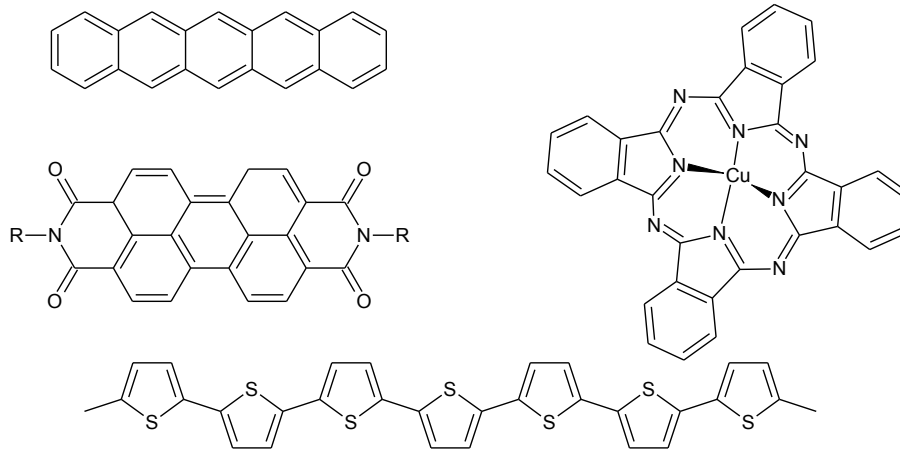


Figura I.2. Ejemplos de semiconductores orgánicos

Los dispositivos electrónicos que se fabrican empleando materiales orgánicos conductores y semiconductores son los transistores de efecto de campo (*organic field effect transistors*, *OFETs*), los diodos orgánicos emisores de luz (*organic light emitting diodes*, *OLEDs*), las celdas solares y los sensores. Algunos de los ejemplos de aplicaciones en circuitos integrados de bajo costo con estos dispositivos son: pantallas flexibles a base de *OLEDs*, papel electrónico, tarjetas inteligentes e identificadores de radio frecuencia.[17–24]

En un principio, los materiales según su comportamiento eléctrico se clasificaron en aquellos que conducen la electricidad (conductores) y aquellos que no lo hacen (aislantes o dieléctricos). Tradicionalmente los materiales orgánicos se consideraron aislantes, sin embargo, esta idea comenzó a cambiar a medida que fueron apareciendo trabajos sobre las propiedades conductoras de la electricidad de los materiales orgánicos (*semiconductores orgánicos*, *SCsOs*).[25] Históricamente, el estudio de la conductividad de los compuestos orgánicos se remonta a 1906, cuando se descubrió la fotoconducción de antraceno sólido.[26] Sin embargo, la verdadera revolución científica en el campo de los *SCsOs* comenzó en la década de los 70. Desde el descubrimiento del comportamiento conductor de poliacetileno por Shirakawa, MacDiarmid y Heeger en 1977[27] los grandes esfuerzos se enfocaron en el diseño y la síntesis de nuevos materiales π -conjugados para la próxima generación de productos electrónicos (electrónica orgánica).[28–30] El motivo por el cual se los denomina *SCsOs* y no conductores orgánicos corresponde a que estos materiales que pueden presentar

propiedades eléctricas de los conductores o de los aislantes, dependiendo de las características del contexto donde se encuentren (campo eléctrico o magnético, radiación, presión y temperatura). De ahí la definición de sólidos semiconductores suele fundamentarse en la conductividad eléctrica de los materiales. En general, se clasifican como conductores aquellos materiales orgánicos que presentan una conductividad eléctrica superior a 10^3 S/cm, como semiconductores entre 10^3 y 10^{-8} S/cm y como aislantes aquellos con valores de conductividad inferiores a 10^{-8} S/cm.[31]

I.1.2. Generalidades de los semiconductores orgánicos

Existe una variedad de materiales semiconductores orgánicos (MsSCsOs), por lo tanto, su clasificación no es fácil ya que pueden agruparse en base a su tamaño, aplicaciones, propiedades reológicas, etc. Es decir, los MsSCsOs se pueden clasificar de acuerdo con diferentes criterios. Uno de ellos es en base al peso molecular, así entonces están los oligómeros/polímeros (homo y copolímeros) y los materiales de bajo peso molecular (*small molecules*) (ver [Figura I.3](#)).[32] Todos ellos, como se menciona arriba, tienen en común un sistema electrónico- π deslocalizado y extendido que permite el movimiento de los portadores de carga. Según otro criterio se clasifican en SCsOs tipo-n, en los cuales los portadores de carga son los electrones, y SCsOs tipo-p en los cuales los huecos (*holes*) funcionan como portadores de carga. En comparación con los SCsOs de tipo-p, el desarrollo de los tipo-n es especialmente difícil debido a su baja estabilidad química en condiciones atmosféricas, así su desarrollo resulta una oportunidad desafiante.[33,34] Los sistemas conjugados presentan ventajas en el contexto de la electrónica molecular, la extensión del sistema electrónico- π conjugado favorece el transporte de carga a través de la deslocalización intramolecular e intermolecular de los electrones o huecos, por este motivo, los desarrollos en el área incluyen moléculas relativamente pequeñas hasta estructuras poliméricas que presenten esta característica estructural. Ambos materiales tienen ventajas e inconvenientes dependiendo de sus características.

Los materiales poliméricos son macromoléculas (moléculas grandes) compuestas de muchas subunidades repetidas (monómeros) unidas mediante enlaces covalentes, que en consecuencia presentan un desorden restringido. La deslocalización de carga se encuentra favorecida por su extensa estructura electrónica- π conjugada. Sin embargo, la polidispersidad (grado de variación, o amplitud de una campana gaussiana que representa

los pesos moleculares de un polímero) de los materiales poliméricos debido a los métodos de síntesis es un serio inconveniente. El material polimérico muy frecuentemente no presenta composición química idéntica debido a la mezcla de compuestos que lo constituyen, lo cual dificulta la reproducibilidad y el posterior uso en dispositivos electrónicos. Además, algunos polímeros presentan una menor movilidad de carga con respecto a moléculas de menor peso molecular, este comportamiento se debe a la baja cristalinidad y defectos en las cadenas. Por otro lado, su elevado peso molecular facilita la formación de películas delgadas al aplicarlos en solución, a modo de tintas, lo cual representa un menor costo en la producción de los dispositivos.

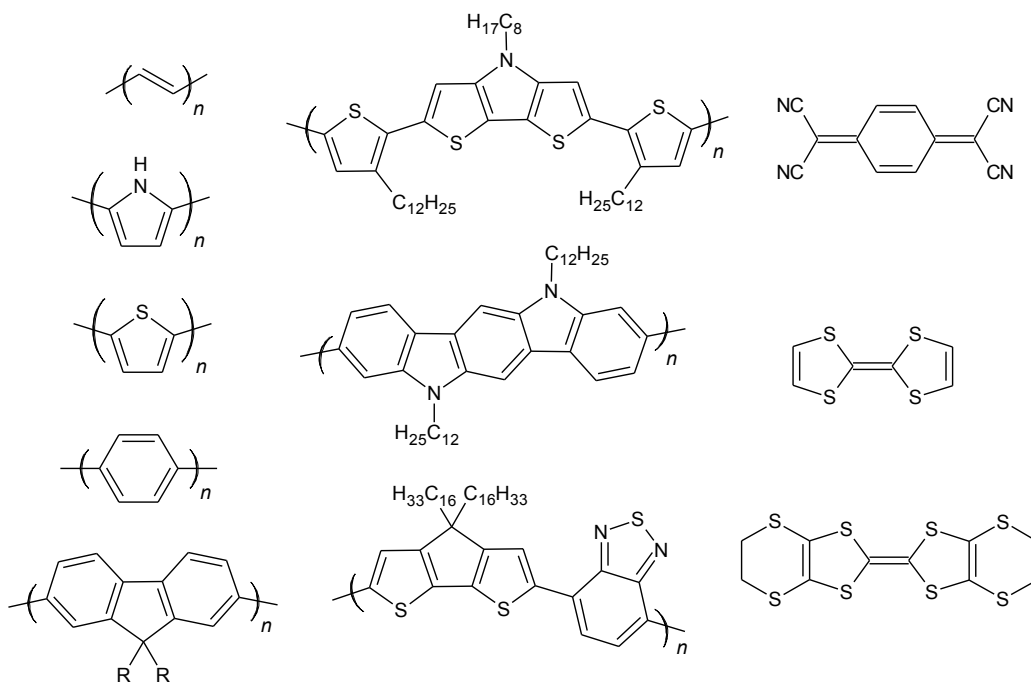


Figura I.3. Ejemplos de polímeros, copolímeros y moléculas pequeñas

La estructura conjugada de las moléculas pequeñas (Figura I.3) se encuentra compuesta por anillos aromáticos o heteroaromáticos que se encuentran unidos a través de enlaces sencillos, dobles, o fusionados para formar sistemas policíclicos.[32] La reproducibilidad de sus propiedades se puede garantizar debido a la metodología de síntesis que permite obtener un compuesto de composición y de pureza bien conocidas. El procesamiento de las moléculas pequeñas para su uso se puede realizar formando una película delgada en solución o por sublimación en alto vacío, procedimiento que se facilita debido al bajo peso molecular. La formación de películas delgadas en solución permite un

menor costo en la producción de los dispositivos electrónicos y en casos puntuales películas más ordenadas respecto de las películas delgadas formadas por sublimación en alto vacío, favoreciendo de este modo el transporte de carga.[35]

I.1.3. Tipos de portadores de carga

Dependiendo del tipo de portador de carga se tiende a denominar a los SCsOs como transportadores de electrones (tipo-n) y semiconductores transportadores de huecos (tipo-p), por analogía con la terminología procedente de los materiales inorgánicos. Los SCsOs tipo-n (ver [Figura I.4](#)) deben tener un LUMO de baja energía que corresponda energéticamente con la función trabajo del electrodo de Ag o Al (empleados como cátodos en los dispositivos electrónicos). El problema con los SCsOs tipo-n es que generalmente poseen un orbital LUMO de elevada energía. Este hecho dificulta el proceso de inyección de cargas desde el electrodo de trabajo y aumenta la inestabilidad del SCO frente a las condiciones ambientales (oxígeno y agua). Por otro lado, los SCsOs transportadores de huecos (ver [Figura I.4](#)) deben tener una energía del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) bien alineada con la función de trabajo del electrodo empleado como ánodo y con los otros materiales empleados en la fabricación del dispositivo electrónico. El óxido de indio y estaño (*ITO*) es un material de electrodo comúnmente empleado como ánodo, con función trabajo de aproximadamente 4,7 eV. La mayoría de los semiconductores orgánicos pertenecen a este grupo de semiconductores tipo-p debido a que son más estables frente al agua y al oxígeno.[34]

Las investigaciones actuales en el área de los SCsOs se dirigen a resolver los problemas de estabilidad de estos materiales bajo condiciones de operación, ya sea optimizando las estructuras existentes de los SCsOs más exitosos o a través de nuevos diseños moleculares que balanceen los dos factores críticos: estabilidad y alta conjugación, ya que las moléculas más conjugadas y por lo tanto con mejor movilidad electrónica tienden a ser más susceptibles a la oxidación frente al oxígeno.

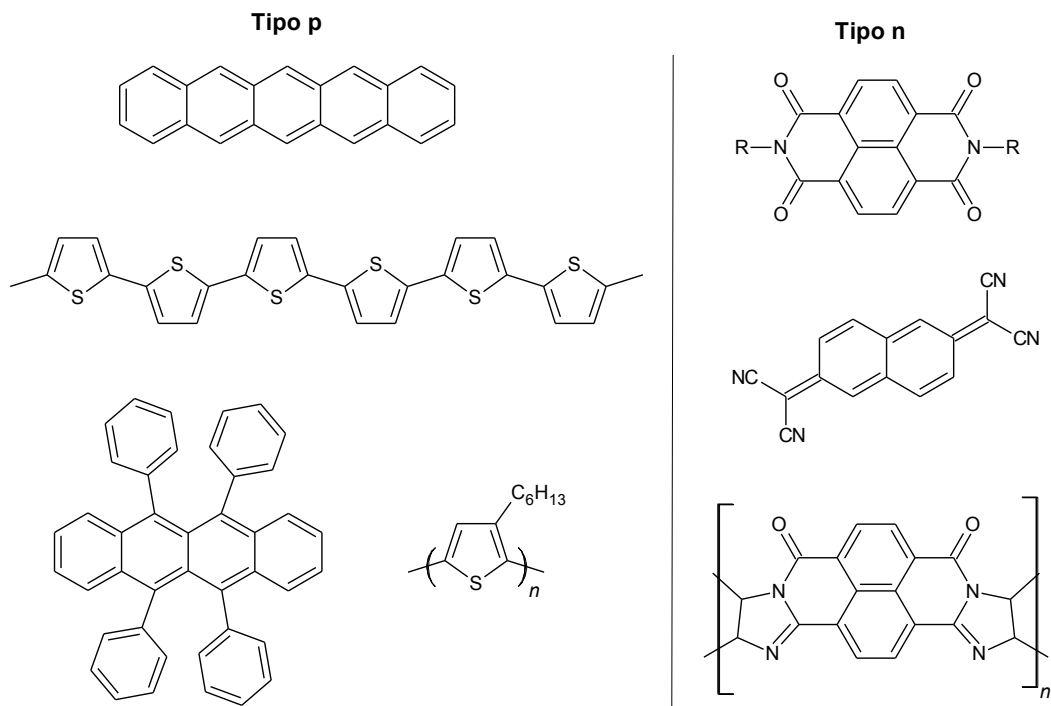


Figura I.4. Ejemplos de semiconductores orgánicos tipo-p y tipo-n.

I.1.4. Requisitos generales que deben cumplir los materiales semiconductores

Las características principales que deben reunir los SCsOs para ser implementados en dispositivos electrónicos se pueden agrupar en dos clases, propiedades necesarias[36–39] y propiedades deseables.[40–47]

Dentro de las propiedades necesarias se deben mencionar las detalladas a continuación.

- a) Las moléculas π -conjugadas deben presentar un bajo potencial de oxidación para el caso de semiconductores tipo-p o una alta afinidad electrónica para semiconductores tipo-n. Los sistemas electrónicos- π conjugados deben proporcionar orbitales HOMO y LUMO energéticamente accesibles para el transporte eléctrico. Además, deben permitir una deslocalización intramolecular eficiente de la carga y facilitar la cesión o el transporte de la carga entre moléculas que se logra si se maximiza el solapamiento espacial de la carga deslocalizada con los estados electrónicos de una molécula

adyacente. En los materiales tipo-p es necesario además un potencial de ionización bajo, cercano a 5 eV, para facilitar la inyección de carga positiva desde los electrodos metálicos (ánodos) al HOMO. Cuando la energía del HOMO es muy alta (\ll ca. -5,5 eV, bajo potencial de ionización), la fácil oxidación por aire compromete la estabilidad química en el ambiente.²³ Por el contrario, en materiales semiconductores tipo-n, la afinidad electrónica es la que debe ser suficientemente alta, de manera que los electrodos (cátodos) logren la inyección eficiente de electrones en el LUMO. Esta afinidad electrónica debe tener un límite superior de 3-4 eV para evitar los inconvenientes originados en la falta de estabilidad química en condiciones ambientales.

- b) Buen solapamiento electrónico intermolecular de los orbitales HOMO o LUMO entre moléculas adyacentes. La estructura sólida de los materiales orgánicos está gobernada por interacciones no covalentes débiles, de modo que, las interacciones moleculares de las que depende el transporte de carga en sólidos orgánicos deberán verse favorecidas por el adecuado solapamiento de los orbitales entre moléculas vecinas. Este solapamiento depende del tipo de interacción entre las moléculas del semiconductor, del tamaño de estas, de la simetría molecular y de la estructura del cristal. El acoplamiento electrónico entre las moléculas es una característica clave para la movilidad de cargas y está relacionado con la fuerza de las interacciones entre moléculas vecinas.[48]

- c) Calidad morfológica de la película generada. Para conseguir movilidad de carga eficaz se requiere una lámina semiconductor continua, ordenada y compacta. El funcionamiento de un dispositivo parece estar condicionado en gran medida por la morfología de la película del material semiconductor depositado, que en general presenta un patrón de empaquetamiento cristalino distinto al del monocristal. Cabe mencionar que hay algunas excepciones, por ejemplo los derivados de indolo[3,2-*b*]carbazol, donde las moléculas en la capa activa depositada en alto vacío experimentan el mismo empaquetamiento que en sus estructuras monocristalinas.[49] Es importante resaltar que, aunque la estructura cristalina del monocristal presente un

empaquetamiento que podría favorecer el transporte de cargas debido al ordenamiento y a las interacciones que en él se establecen, los monocristales no son lo que generalmente se utilizan como material semiconductor debido a su difícil preparación.

- d) La pureza química del semiconductor es una característica de marcada necesidad porque las impurezas suelen ser sitios que atrapan y eliminan la carga móvil en las láminas del semiconductor.
- e) La estabilidad térmica es una característica importante ya que para la formación de las películas en la fabricación de los distintos dispositivos podría ser necesario recurrir a la sublimación en condiciones de alto vacío y temperatura. Además, el funcionamiento de estos dispositivos estará sujeto a calentamiento debido al flujo de una corriente eléctrica.
- f) Finalmente, pero no por ello de menor importancia, hay que mencionar que el semiconductor debe presentar estabilidad química frente a las condiciones ambientales (O_2 y H_2O).

Entre las propiedades deseables resulta de interés considerar y resaltar las siguientes.

- a) Solubilidad del SCO en solventes orgánicos. Es posible realizar modificaciones en la cadena conjugada que pueden mejorar la solubilidad del SCO en solventes orgánicos. Sin embargo, es necesario analizar el efecto de la modificación evitando provocar cambios perjudiciales en el empaquetamiento cristalino y como consecuencia, en las propiedades de la película semiconductor.
- b) Baja densidad de vacantes. Esta característica, se alcanza logrando la optimización de la cristalinidad de la película delgada de componente orgánico semiconductor.

- c) Contactos óhmicos o fenómenos de resistencia a la inyección de carga. Este aspecto está asociado a la diferencia de energía entre el LUMO del semiconductor y el nivel de Fermi del metal para materiales SCsOs tipo-n y entre el HOMO del semiconductor y el nivel de Fermi del metal para materiales SCsOs tipo-p.

I.2. SÍNTESIS LIMPIAS

Además de obtener compuestos orgánicos con propiedades adecuadas para su aplicación en electrónica orgánica, entre los desafíos actuales se encuentra la búsqueda de metodologías sustentables para preparar los productos deseados, y es entonces donde cobra fortaleza la expresión *Química Verde*. El término *Química Verde* es introducido por Anastas[50–52] miembro de la Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU. (EPA). Sin embargo, la investigación sobre *química verde* existe desde antes de principios de la década de 1990, simplemente que no tenía ese nombre. La *Química Verde* se define como el diseño, desarrollo y aplicación de productos químicos y procesos para reducir o eliminar el uso y producción de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente.[51] Son muchas las áreas que han adoptado los principios de la *Química Verde*, entre estas se encuentra la medicina, empresas de alimentos e industrias energéticas, automotriz y electrónica, que evidencian la validez y la universalidad de sus principios como una herramienta para la sustentabilidad.[52]

La *Química Verde* se basa en doce principios:[51]

1. Prevención de residuos en lugar de remediación.
2. Economía de átomos.
3. Reacciones con compuestos de baja toxicidad.
4. Desarrollo de compuestos seguros.
5. Disminución del uso de solventes y auxiliares.
6. Eficiencia energética.
7. Uso de sustancias renovables.
8. Evitar la derivatización.
9. Empleo de reactivos catalíticos en lugar de estequiométricos.
10. Desarrollo de compuestos degradables.
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación.

12. Química segura para la prevención de accidentes.

Los 12 principios mencionados están direccionados a contribuir al siguiente concepto fundamental “es más fácil prevenir la creación de material peligroso y contaminante que tratar de limpiar los desechos”. De esta manera, se previene la contaminación y se reducen los costos de producción. Lo anterior, a través de la eliminación de etapas como la separación, purificación y manejo de residuos, favoreciendo tanto al medio ambiente, como a la economía de los procesos.[51]

La catálisis por *Heteropoliácidos* (HPAs) es un área de gran interés debido a las ventajas que presentan. Son catalizadores económicos y ecológicamente benignos con posibilidad de ser empleados tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos.[53] La primera estructura caracterizada y la más estudiada de los HPAs es la estructura tipo Keggin. Típicamente, la estructura primaria está representada por la fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$, donde X es el átomo central (por ejemplo $X = Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}$), x es su estado de oxidación y M es el ion metálico, entre los que se encuentran: $W^{6+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mo^{6+}, V^5$, entre otros.[53] La estructura secundaria está formada por un arreglo tridimensional de polianiones, contracationes ($H^+, H_3O^+, H_5O_2^+$, etc.) y moléculas adicionales como el agua de hidratación.[54–57] Por otra parte, la estructura terciaria representa la manera como la estructura secundaria se ensambla y está relacionada a propiedades tales como tamaño de partícula, área superficial, estructura porosa y distribución de sitios ácidos.[58,59]

Entre las características y ventajas que ofrecen los HPAs tipo Keggin que los hacen catalizadores atractivos para su uso en diversas reacciones se encuentran: baja volatilidad, estabilidad ambiental y térmica, baja corrosividad, alta actividad catalítica, elevada solubilidad en solventes polares y fuerte acidez. Su estructura cristalina depende de la cantidad de moléculas de agua de hidratación, las cuales se pueden eliminar fácilmente por calentamiento, con lo que la concentración de ácido se incrementa. La estabilidad térmica de los HPAs está determinada por la temperatura a la que todos los protones ácidos se pierden, esta temperatura oscila entre los 450 y 550°C y es característica de cada HPAs particular. Esta propiedad es de marcada importancia, ya que la actividad catalítica se puede perder irreversiblemente por descomposición térmica, además, de la consecuente pérdida de su ventaja de reutilización.[60,61] Adicionalmente,

los HPAs con estructura tipo Keggin son ácidos más fuertes que los ácidos minerales utilizados habitualmente en síntesis orgánica (H_2SO_4 , HCl , HNO_3).[62,63]

La prevención de residuos y la protección del medio ambiente son requisitos importantes en el mundo actual superpoblado de demandas cada vez mayores. La química sintética continúa desarrollando diversas técnicas para obtener mejores productos con menor impacto ambiental. Uno de los enfoques más prometedores es la síntesis orgánica libre de solventes (*solvent-free organic synthesis*).[64]

El campo de la síntesis orgánica sin solventes contiene todas las ramas de la química orgánica. Incluye reacciones estequiométricas sólido-sólido y reacciones gas-sólido sin auxiliares que dan origen a productos individuales puros y, por lo tanto, que no requieren etapas de purificación. Las reacciones llevadas a cabo en ausencia de solvente se pueden aplicar incluso cuando el empaquetamiento cristalino es desfavorable y los bajos puntos de fusión impiden la reacción en estado sólido. La mayor concentración de reactivos en ausencia de solventes generalmente conduce a una cinética más favorable que en solución. La eliminación del uso de solventes orgánicos volátiles en las síntesis orgánicas es uno de los objetivos en la *química verde*. Las reacciones orgánicas en ausencia de solvente son procedimientos de síntesis más sencillos, permiten ahorrar energía y salva los residuos de solventes, los peligros y la toxicidad. El desarrollo de métodos sintéticos orgánicos sin solventes se ha convertido en un área de investigación importante y popular.[64,65]

Aplicando los principios 5 y 9 de la *Química Verde* (ver arriba), en este trabajo de Tesis doctoral se prepara una serie de compuestos orgánicos empleando procedimientos que apuntan a la inclusión de métodos amigables con el medio ambiente. Se llevan a cabo reacciones en ausencia de solventes para la formación de dibenzo[a,c]fenazinas (ver **Capítulo IV**) y además se emplean HPAs tipo Keggin como catalizadores para la obtención de 2,7-dibromofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 1,1-dioxido (TBr_2) para la familia de los tiadiazoles (ver **Capítulo V**, [Figura V.6](#)), trabajando también en ausencia de solvente. Cabe mencionar que las metodologías tradicionales de síntesis para la obtención de las familias de compuestos antes mencionadas utilizan ácidos minerales fuertes líquidos, lo que representa inconvenientes relacionados con el uso de sustancias altamente corrosivas, tóxicas y dificultad en la separación y el reciclaje. El grupo de

investigación en el cual se lleva a cabo este trabajo de Tesis doctoral es pionero en procedimientos de síntesis para la preparación de derivados de 1,2,5-tiadiazol S,S-dióxido usando HPAs como catalizadores ácido fuerte.[66]

I.3. TÉCNICAS UTILIZADAS: FUNDAMENTOS Y DESCRIPCIÓN

I.3.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IR) es una espectroscopía de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético cuya longitud de onda (λ) está comprendida entre 2,5–25 μm (número de onda 4000–400 cm^{-1}).[67] Esta técnica suministra información útil para la elucidación estructural. Un espectro IR se obtiene al pasar la radiación a través de una muestra o al hacerla incidir sobre una superficie y determinar qué fracción de esta radiación incidente es absorbida por la muestra en estudio. La energía particular a la que aparece cada señal en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una porción de la molécula. Una molécula absorbe la energía de un haz de luz infrarroja cuando esa energía incidente es igual a la necesaria para que ocurra una transición vibracional de la molécula. Se distinguen dos categorías básicas de vibraciones: de *tensión* y de *flexión*. Las vibraciones de *tensión* son cambios en las distancias interatómicas a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de *flexión* están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. Los enlaces de las moléculas modifican su estado vibracional al absorber la energía adecuada dando lugar a un espectro característico. Esta técnica se utiliza para caracterizar o identificar (zona de las huellas dactilares) un compuesto. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de la molécula bajo estudio.[67] En una molécula con n átomos deberían observarse $(3n-6)$ bandas de tensión o estiramiento y flexión o $(3n-5)$ cuando la molécula es lineal. De todas las posibles vibraciones, únicamente darán una señal observable en el IR aquellas vibraciones que causan un cambio en el momento dipolar, si el momento dipolar es nulo no se observan en el IR (se podrían observar en la espectroscopía Raman). En la zona del espectro electromagnético IR con frecuencia correspondiente infrarrojo medio (número de onda 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones de tensión. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. Cada absorción observable en el espectro corresponde a una vibración

determinada de algún enlace dentro de la molécula. Por lo tanto, esta zona es de utilidad para la identificación de grupos funcionales. En la zona del espectro electromagnético IR, conocida como zona del infrarrojo lejano (entre 1300 y 400 cm^{-1}), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada *zona de la huella dactilar* (flexión de enlaces C-H, C-O, C-N, C-C, etc.). En esta zona pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

Las primeras generaciones de espectrómetros infrarrojos basados en tecnología dispersiva surgieron en los años 40, entre las deficiencias de estos espectrómetros se encuentran: la lenta velocidad de exploración, bajo rendimiento y la realización de operaciones manuales; deficiencias que abrieron paso al desarrollo de espectrómetros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR). El espectrómetro FTIR consiste en una fuente, un divisor de haz, dos espejos, un láser y un detector. El divisor de luz y los espejos son colectivamente denominados interferómetro. Adicionalmente, presenta las siguientes ventajas principales sobre un instrumento infrarrojo dispersivo típico:[68]

1. Medida simultánea en todo el rango espectral, realiza muchos escaneos y permite la obtención de un espectro en un tiempo más corto.
2. El instrumento FTIR no limita la cantidad de luz que llega al detector, las nuevas generaciones de equipos usan menor número de espejos, lo que significa que se producen menos pérdidas por reflexión. En general, esto significa que más energía llega a la muestra y, por lo tanto, al detector. Una señal más alta conduce a una mejor relación señal/ruido. Una mayor relación señal/ruido significa que la sensibilidad del instrumento para pequeñas absorciones será mayor, y los detalles en un espectro de la muestra serán más claros y distinguibles.
3. Un espectrómetro FTIR utiliza un láser para controlar la velocidad del espejo móvil y para programar la recopilación de puntos datos a lo largo de la trayectoria del espejo. Este láser también se utiliza como una señal de referencia dentro del instrumento. Los espectrómetros FTIR bien diseñados dependen exclusivamente de este láser de referencia, en lugar de cualquier

muestra de referencia externa. En este caso, los espectros medidos con un espectrómetro FTIR se pueden comparar con confianza si fueron realizados con cinco minutos o cinco años de diferencia. Esta capacidad no está disponible en un sistema infrarrojo dispersivo o en cualquier sistema que requiera estándares de calibración externos.

Estas ventajas son la razón por la cual FTIR es ahora la herramienta estándar.

I.3.2. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) emplea radiación del espectro electromagnético de las regiones visible, ultravioleta e infrarroja cercana, es decir radiación de longitudes de onda comprendida entre los 100 y los 800 nm. La interacción de la radiación electromagnética de estas energías con la materia orgánica produce transiciones electrónicas desde orbitales con electrones enlazantes y no enlazantes a orbitales vacíos no enlazantes o antienlazantes, es decir, las transiciones ocurren entre niveles de energía discretos. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia y éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Estas transiciones electrónicas van acompañadas de transiciones vibracionales y rotacionales. El espectrómetro UV-Vis registra las longitudes de onda a las cuales se registra absorción y cuantifica la absorción. El espectro se registra como absorbancia vs. longitud de onda. Los grupos que experimentan transiciones electrónicas al absorber radiaciones se denominan *cromóforos*. Generalmente, para la investigación práctica sólo son importantes los *cromóforos* cuya absorción máxima ocurre a una longitud de onda mayor que 200 nm. Por lo tanto, únicamente son importantes los cromóforos con sistemas electrónicos conjugados, dado que la conjugación produce una disminución de la separación energética entre el HOMO y el LUMO. Entonces, es simple observar que la espectroscopía UV-Vis resulta útil para caracterizar compuestos aromáticos y alifáticos insaturados. La información que estos espectros suministran para el análisis estructural es mucho menor que la de los espectros IR. La relación entre la cantidad de radiación absorbida y la concentración de la especie en solución (análisis cuantitativos) se puede establecer usando la ley de Lambert-Beer (ver [Ecuación I.1](#)), siempre que no existan desviaciones a la misma.[69]

$$A^\lambda = \varepsilon^\lambda * b * c$$

Ecuación I.1

donde: A es la absorbancia (adimensional); ε es el coeficiente de extinción molar propio de cada sustancia ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); b es la distancia (cm) que atraviesa el haz de luz y c es la concentración de la especie que absorbe la radiación (moles L^{-1}). Esta ley establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la especie en la solución. La absorbancia, para una longitud de onda determinada (λ), se define como se muestra en la [Ecuación I.2](#).

$$A = \log(I_0/I)$$

Ecuación I.2

donde: I_0 es la intensidad del haz incidente en la muestra e I es la intensidad del haz emergente de la muestra.

I.3.2.1. Cálculo de la diferencia de energía HOMO-LUMO (*band gap* óptico) por espectroscopía de absorción.

A partir de los espectros de absorción, es posible calcular la diferencia de energía entre los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO, denominado espaciado (*band gap*) óptico (E_{opt}) que corresponde a la transición electrónica de menor energía que tiene lugar por absorción de un fotón. Este parámetro es de gran utilidad para cuantificar las propiedades electrónicas de los nuevos materiales orgánicos. Para calcularlo, se extrapola el tramo lineal de la falda de la banda a menor energía del espectro de absorción hasta el punto de corte con el eje de las abscisas.[70] Con ese valor de longitud de onda (λ), el E_{opt} , se calcula empleando la aproximación dada por la [Ecuación I.3](#).

$$E_{opt}(eV) = \frac{1240}{\lambda} (nm)$$

Ecuación I.3.

Esta ecuación, resulta de la sustitución de las constantes en la expresión $E = h \times c / \lambda$, donde h es la constante de Planck ($4,135 \times 10^{-15} \text{ eV s}$) y c la velocidad de la luz en el vacío ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$).[70]

I.3.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica no destructiva que proporciona información estructural y estereoquímica, empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, y que también se puede usar con fines cuantitativos, y en estudios cinéticos y termodinámicos. Es una espectroscopía de absorción cuyo fundamento es la absorción de energía (radiofrecuencias) por un núcleo atómico magnéticamente activo, que está orientado en el seno de un campo magnético, y que por efecto de esa energía cambia su orientación. Entonces, el requisito previo para la detección de un efecto de resonancia magnética nuclear es que el núcleo del átomo tenga momento angular de espín (número cuántico de espín) I mayor que cero, el cual surge de un momento magnético nuclear μ . Únicamente aquellos isótopos con un número cuántico de spin nuclear I , mayor que cero poseen un momento magnético nuclear μ y son activos en RMN, por ejemplo: ^1H , ^{13}C y ^{31}P . Los isótopos con un número par de protones y un número par de neutrones, por ejemplo: ^{12}C y ^{16}O tienen un momento magnético nuclear cero y no pueden observarse por RMN.[71]

En ausencia de un campo magnético externo, los campos magnéticos de los núcleos atómicos están orientados aleatoriamente de modo que los niveles de energía nuclear son degenerados. Se debe aplicar un campo magnético estático y homogéneo para eliminar la degeneración de los niveles de energía para que sea posible observar transiciones de acuerdo con la denominada condición de resonancia. Cuanto más fuerte es el campo externo aplicado, mayor es la diferencia de energía entre los niveles energéticos. El factor de proporcionalidad (ver [Ecuación I.4](#)) entre la frecuencia de resonancia ν_0 y la intensidad del campo magnético B_0 es la constante giromagnética (γ). La constante giromagnética es una propiedad específica para cada isótopo que posee un momento magnético μ no nulo.[72]

$$\Delta E = h \nu_0 = (\gamma h B_0) / 2\pi \text{ de donde resulta que } \nu_0 = \gamma / 2\pi B_0 \quad \text{Ecuación I.4}$$

La importancia de la espectroscopía de RMN en la química reside en el hecho de que la frecuencia de resonancia depende del entorno químico en el que se encuentra el núcleo. Diferentes isótopos muestran frecuencias de resonancia que difieren en muchos MHz, mientras que las diferencias entre las resonancias del mismo isótopo causado por distintos entornos químicos son del orden de los Hz. Estas diferencias de frecuencia

dependen de la intensidad del campo magnético aplicado.[73] Esta dependencia de la frecuencia de resonancia magnética con el entorno químico del núcleo se denomina *desplazamiento químico*. Este fenómeno surge del hecho de que los núcleos están protegidos (apantallados) por sus electrones. La densidad electrónica de la capa introduce un campo magnético local que se opone o en algunos casos se suma al campo primario aplicado B_0 . Por lo tanto, el campo magnético efectivo que opera en el núcleo está dado por la [Ecuación I.5](#).

$$B_{\text{local}} = B_0 (1 - \sigma) \quad \text{Ecuación I.5}$$

donde: σ es la constante de apantallamiento.

La constante σ es adimensional y normalmente se expresa en partes por millón (ppm). La constante de apantallamiento no se puede detectar directamente, y los desplazamientos químicos δ se informan con relación a una sustancia estándar. Para un campo magnético B_0 constante, el desplazamiento químico se define como se muestra por la [Ecuación I.6](#). [74]

$$\delta = (V_{\text{muestra}} - V_{\text{referencia}})/V_{\text{referencia}} (10^6) \text{ ppm} \quad \text{Ecuación I.6}$$

donde: $V_{\text{referencia}}$ es la frecuencia de resonancia del estándar de referencia. El desplazamiento químico δ resultante sólo depende del parámetro de protección σ_{muestra} del compuesto en estudio y es por lo tanto una propiedad molecular. Este parámetro adimensional δ permite la comparación directa de las mediciones de desplazamiento químico realizadas en diferentes intensidades de campo magnético externo. La [Tabla I.1](#) da una visión general de los estándares de referencia usados para núcleos comunes en RMN.

[Tabla I.1](#). Compuestos estándares comúnmente empleados como referencia.

Isótopo nuclear	Estándar RMN
^1H , ^{13}C , ^{29}Si	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
^{17}O	H_2O
^{19}F	CCl_3F
^{11}B	$\text{Et}_2\text{O-BF}_3$

I.3.4. Espectroscopía de resonancia de spin electrónico (ESR)

La espectroscopía ESR (*Electron Spin Resonance*) es una técnica empleada para el estudio de materiales con electrones desapareados, se centraliza exclusivamente en especies moleculares con electrones desapareados tales como radicales, y aniones y cationes radicales. En la mayoría de las moléculas orgánicas los electrones están apareados y con espines opuestos.

Las diferencias de energía estudiadas por ESR se deben principalmente a la interacción de un electrón no apareado en la muestra con un campo magnético B_0 generado por un magneto en el equipo. Este efecto se denomina efecto Zeeman. Debido a que el electrón tiene un momento magnético $\frac{1}{2}$ y como es una partícula con carga genera un campo magnético que interactúa con el campo magnético externo, de manera similar a una brújula o un imán cuando se lo coloca en un campo magnético. Dado que las energías son cuantificadas, un único electrón no apareado tiene sólo dos estados de energía permitidos. Un estado de menor energía cuando el momento del electrón, μ , está alineado con el campo magnético y un estado de mayor energía cuando μ está alineado en contra del campo magnético (ver [Figura I.5](#)). Los dos estados son designados por la dirección del espín del electrón, m_s , con respecto a la dirección del campo magnético. Debido a que el electrón es una partícula de espín $1/2$, el estado paralelo tiene $m_s = -1/2$ y el estado antiparalelo tiene $m_s = +1/2$. La diferencia entre las energías de estos dos estados, causada por la interacción entre el electrón y el campo magnético, se muestra en [Ecuación I.7](#). [75]

$$\Delta E = g\mu_B B_0 \Delta m_s = g\mu_B B_0 \quad \text{Ecuación I.7}$$

donde: g es un factor (factor de Lande), μ_B es el denominado magnetón de Bohr, que es la unidad natural del momento magnético del electrón, y $\Delta m_s = \pm 1$ es el cambio en el estado del espín. La energía, $\Delta E = h\nu$, que se requiere para causar una transición entre los dos estados de espín y está dada por la [Ecuación I.8](#). [76]

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0 \text{ y } \mu_B = g_e \beta / 2 \quad \text{Ecuación I.8}$$

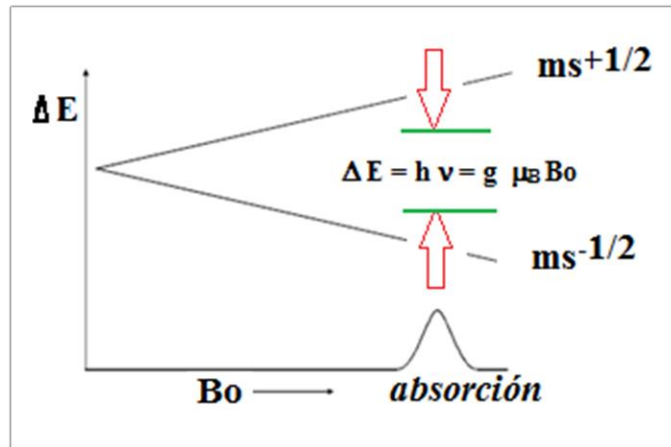


Figura I.5. Desdoblamiento de los estados de energía en presencia de un campo magnético.

Las Ecuaciones I.7 y I.8 y la Figura I.5 permiten realizar las siguientes observaciones. En ausencia de un campo magnético externo, los dos estados de espín tienen la misma energía. En presencia de un campo externo, las energías de los estados de espín divergen linealmente a medida que el campo magnético aumenta y la diferencia de energía depende linealmente de la intensidad del campo magnético. Debido a que la diferencia de energía entre los dos estados de espín puede cambiar variando la intensidad del campo magnético, existen dos aproximaciones posibles para obtener los espectros. El campo magnético podría mantenerse constante mientras se modifica la frecuencia de la radiación electromagnética. O alternativamente, la frecuencia de radiación electromagnética podría mantenerse constante mientras se explora el campo magnético, como se muestra en la Figura I.5. La absorción de energía ocurre cuando el campo magnético sintoniza los dos estados de espín de tal manera que la diferencia de energía coincide con la energía de la radiación aplicada. Este campo se denomina *campo de resonancia*. Debido a las dificultades en la exploración de las frecuencias que se emplean en ESR (zona de las microondas) y debido al uso de una cavidad resonante para la detección de señales, la mayoría de los espectrómetros ESR funcionan a frecuencias de microondas constantes y exploran el campo magnético. El campo de resonancia no es una única *huella digital* para la identificación de un compuesto porque los espectros se pueden adquirir a diferentes frecuencias de microondas.

El factor g (ver Ecuación I.9) es independiente de la frecuencia de microondas, por lo tanto resulta un parámetro conveniente para caracterizar las señales.[77] Debe

considerarse que los valores altos de g se producen en campos magnéticos bajos y viceversa.

$$g = hv/\mu_B B_0 \quad \text{Ecuación 1.9}$$

En la [Tabla 1.2](#) se presenta una lista de campos de resonancia para una señal $g = 2$ a frecuencias de microondas comúnmente disponibles en los espectrómetros ESR comerciales. Los espectrómetros están etiquetados con una letra como se muestra en la tabla que se basa en la designación que los ingenieros utilizan para microondas en ese rango de frecuencia.

[Tabla 1.2.](#) Campo de resonancia para una muestra de $g = 2$, a varias frecuencias de microondas.

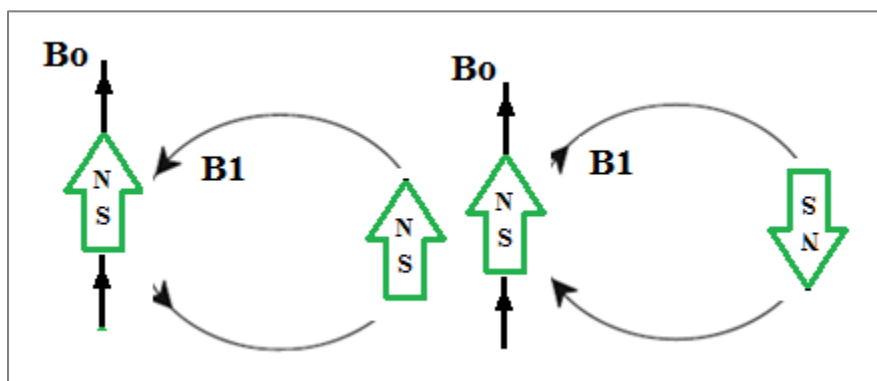
Banda microondas	Frecuencia de la microonda (GHz)	B_0 (para $g = 2$) (Gauss)
L	1	390
S	3	1.070
X	9	3.380
K	24	8.560
Q	35	12.480
W	94	33.600

El factor g ayuda a distinguir e identificar tipos de muestras. Los radicales centrados en carbono tienen valores para g cerca del valor del electrón libre, que es 2,0023. Los heteroátomos modifican el valor del factor g . Por ejemplo, las benzosemiquinonas, que tienen una densidad de espín significativa en los oxígenos, adoptan el valor $g \sim 2,004$ y los radicales nitróxido que tienen densidad de espín sobre un nitrógeno y oxígeno toman valores para $g \sim 2,006$. Los iones metálicos tienen factores g muy diferentes. Por ejemplo, el ion vanadilo tiene $g \sim 1,96$ mientras que el factor g para Cu^{2+} puede ser tan grande como 2,30 dependiendo de la geometría del complejo. En muestras inmovilizadas se puede observar la anisotropía de g (es decir, puede depender de la orientación de la molécula con respecto a B_0).

I.3.4.1. Interacciones hiperfinas

Los núcleos de los átomos en una molécula o complejo con frecuencia tienen momentos magnéticos que producen un campo magnético local sobre el electrón. La interacción entre el electrón y los núcleos se denomina *interacción hiperfina*. A partir de estas interacciones nucleares se puede obtener información adicional sobre la especie que contiene el electrón desapareado: el número de átomos que la forman y la identidad, así como la densidad de espín electrónico en los núcleos que tienen momentos magnéticos.[78]

La [Figura I.6](#) muestra en modo esquemático el origen de la interacción hiperfina. El momento magnético del núcleo actúa como un imán (aunque sea un imán más débil que el electrón) y produce un campo magnético, B_1 , sobre el electrón. Este campo magnético se opone o se añade al campo magnético del equipo, dependiendo de la alineación del momento del núcleo. Cuando B_1 se suma al campo magnético aplicado, se necesita menos campo magnético del magneto del equipo y, por lo tanto, el campo de resonancia se reduce por B_1 . Lo contrario es cierto cuando B_1 se opone al campo aplicado por el equipo.



[Figura I.6](#). Efecto del campo magnético de un núcleo sobre el campo experimental aplicado por el espín de un electrón.

Para un espín de un electrón que interactúa con un espín $I = 1/2$ de un núcleo como el hidrógeno, la señal de absorción ESR se divide en dos señales que están desplazadas en una cantidad B_1 fuera de la señal original ([Figura I.7](#)). La constante de acoplamiento hiperfina, a_H , es igual a la separación entre las dos líneas, es decir $2B_1$.

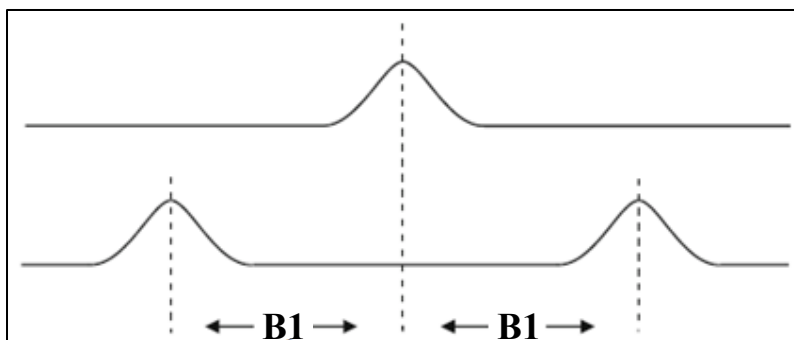


Figura I.7. División de una señal de ESR debido al campo local de un núcleo vecino de espín = $\frac{1}{2}$.

Si hay un segundo núcleo con $I = 1/2$, cada una de las señales se divide adicionalmente en un par, dando lugar a cuatro señales. Para n núcleos de espín $1/2$, hay 2^n señales en el espectro ESR, siempre que la separación sea grande con relación al ancho de línea. La regla general es que el número de líneas hiperfinas es igual a $(2nI + 1)$, donde n es el número de núcleos de simetría equivalentes e I es el espín nuclear. Los acoplamientos hiperfinos pueden ser muy útiles para identificar especies radicalarias. Por ejemplo, ^{14}N tiene $I = 1$, por lo que el acoplamiento con un nitrógeno da tres líneas con igual intensidad y Mn tiene $I = 5/2$, por lo que el acoplamiento con un ión manganeso da seis líneas hiperfinas. A medida que el número de núcleos se hace mayor, el número de señales aumenta rápidamente. A veces hay tantas señales que se superponen y se observa un número menor de señales amplias. La magnitud de B_1 , y por lo tanto la división, depende del tipo de núcleo, así como de la densidad de espín del electrón en ese núcleo.

I.3.5. Difracción de rayos X (DRX)

La cristalografía de rayos X de monocristales es una técnica que se utiliza para dilucidar estructuras moleculares, y se basa en el fenómeno de difracción de los rayos X causado por sólidos en estado cristalino.[79] Los rayos X (radiación de longitudes de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico) interactúan con los electrones de los átomos. El haz de rayos X emergente después de esta interacción contiene información sobre la posición y el tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales debido a su estructura periódica dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción, que puede

interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg (Ecuación I.10).[79]

$$n * \lambda = d * \sin \theta$$

Ecuación I.10

donde: n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por métodos matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos en las moléculas y las moléculas en la red cristalina del monocristal estudiado. Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para las aplicaciones que pretenden únicamente una caracterización precisa de los parámetros de la red cristalina, puede ser suficiente la difracción de rayos X causada por la muestra en estudio en polvo, pero en aquellos casos en los cuales se requiere una dilucidación precisa de las posiciones atómicas, es decir la determinación de la estructura molecular, es necesario trabajar con monocristales.[79]

El transporte eficaz de portadores de carga requiere de buen grado de solapamiento entre los orbitales moleculares de los materiales semiconductores. Para ello es indispensable que se establezcan interacciones intermoleculares que favorezcan este fenómeno. Por lo tanto, conocer la disposición molecular y el empaquetamiento cristalino de un determinado sólido molecular mediante DRX del monocristal es marcada importancia. La literatura informa que, el empaquetamiento en forma de espiga resulta ser un empaquetamiento común en moléculas con excelentes propiedades conductoras tales como pentaceno, tetraceno u oligómeros de tiofeno,[80,81] esto se debe a la capacidad de establecer interacciones bidimensionales tipo cara-cara con las moléculas localizadas a lo largo del mismo eje de apilamiento e interacciones borde-cara con aquellas moléculas apiladas a lo largo de los ejes paralelos adyacentes.[80,81]

I.3.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)

Resulta importante determinar el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de un material orgánico para aplicación en dispositivos electrónicos. Por tratarse de componentes para este tipo de dispositivos, inevitablemente estarán sujetos a calentamiento debido al flujo de una corriente eléctrica, exposición a radiación solar y/o producción de luz. Esta característica también debe considerarse desde el punto de vista de las metodologías existentes para la formación de películas de los materiales orgánicos entre las que se encuentra la sublimación a presión reducida. Para determinar la estabilidad térmica, se recurre al análisis termogravimétrico, TGA (*Thermogravimetric analysis*)[82] y para determinar las posibles transiciones de fase se emplea calorimetría de barrido diferencial, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*).[83]

El análisis TGA se emplea para determinar la estabilidad térmica y examinar la cinética de los procesos fisicoquímicos que ocurren en los materiales. La técnica de análisis TGA mide la cantidad y rapidez del cambio en el peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada.[82] Lo frecuente es que se produzca una pérdida de peso, sin embargo, es posible que ocurra un aumento del peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N₂, aire, Ar, y CO₂. También se usan H₂, Cl₂, o SO₂. Una característica fundamental de la técnica TGA es que únicamente permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, mientras que no permite estudiar transiciones de fase.[82]

Las curvas de un TGA son la representación del cambio de masa (Δm) expresado en forma de porcentaje (%) en el eje vertical en función de la temperatura (T) o del tiempo (t) en el eje horizontal (ver [Figura I.8](#)). Entre los datos más relevantes para la caracterización de materiales que se pueden obtener a partir de un análisis termogravimétrico se encuentra la temperatura de degradación (T_{deg}) que se conoce como aquella temperatura a la que una muestra en estudio experimenta la pérdida de un porcentaje (5 o 10%) de su masa inicial, y como consecuencia la pérdida de propiedades mecánicas y químicas.[82]

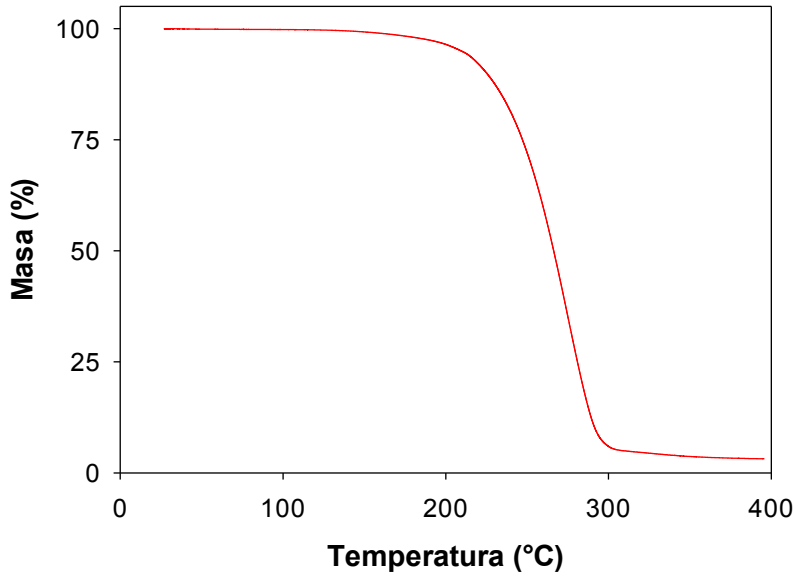
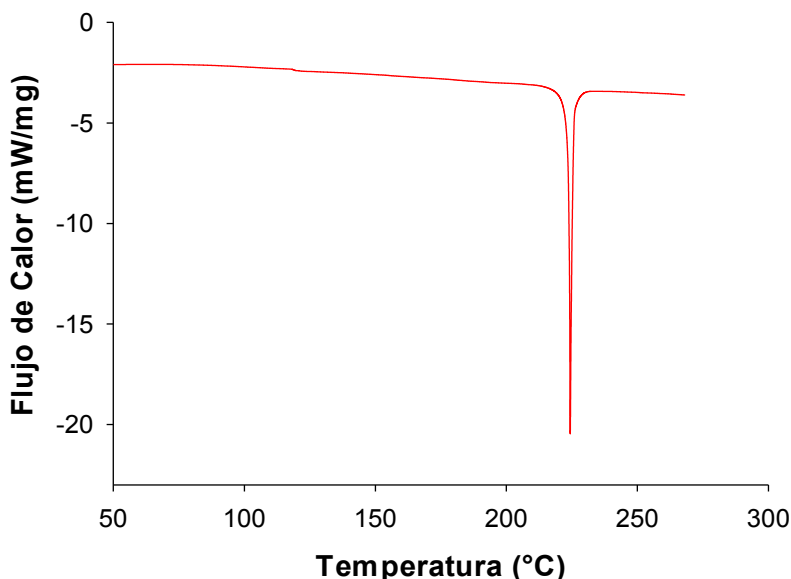


Figura I.8. Ejemplo de curva TGA

La técnica de análisis térmico DSC es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre la muestra en estudio y una referencia inerte se mide en función de la temperatura. La muestra y la referencia se mantienen aproximadamente a la misma temperatura durante un experimento. Se miden los cambios de energía que ocurren en la muestra al calentarla, enfriarla o mantenerla a temperatura constante, así como la temperatura a la que estos cambios ocurren. El material de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que tiene lugar el barrido. El principio básico de esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por ejemplo, si una muestra sólida en estudio funde, se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Este hecho se debe a la absorción de calor por la muestra mientras esta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado

durante las transiciones de fase. La variación de la energía respecto de la referencia inerte permite encontrar y medir cuantitativamente las transiciones ocurridas en la muestra. El DSC es capaz de detectar diversos tipos de transiciones debido al calentamiento. Una de las transiciones más comunes es la fusión, que se detecta como un pico en la curva del flujo de calor (ver [Figura I.9](#)). La fusión es un proceso endotérmico ya que la muestra debe absorber energía para llevar a cabo esta transición de fase.[83] La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas. La DSC es utilizada ampliamente en la industria como instrumento de control de calidad debido a su aplicabilidad en valorar la pureza de las muestras y para estudiar el curado de los polímeros.



[Figura I.9.](#) Ejemplo de un proceso de fusión detectado por DSC

I.3.7. Introducción a las técnicas electroquímicas

En una reacción electroquímica en solución debe tenerse presente que, si bien el material a ser reducido u oxidado está solubilizado, la transferencia electrónica ocurre en la interfase electrodo/solución. Por lo tanto, el transporte del reactivo desde el seno de la solución hacia el electrodo y del(los) producto(s) de la reacción electroquímica desde el electrodo hacia el seno de la solución es de marcada importancia. Los procesos físicos de transporte de materia son: *difusión*, *migración* y *convección (natural o forzada)*. En

principio alcanza con tener presente que el transporte de materia origina la formación de perfiles de concentración que resultan en función de la distancia desde el electrodo (ver Figura I.10).

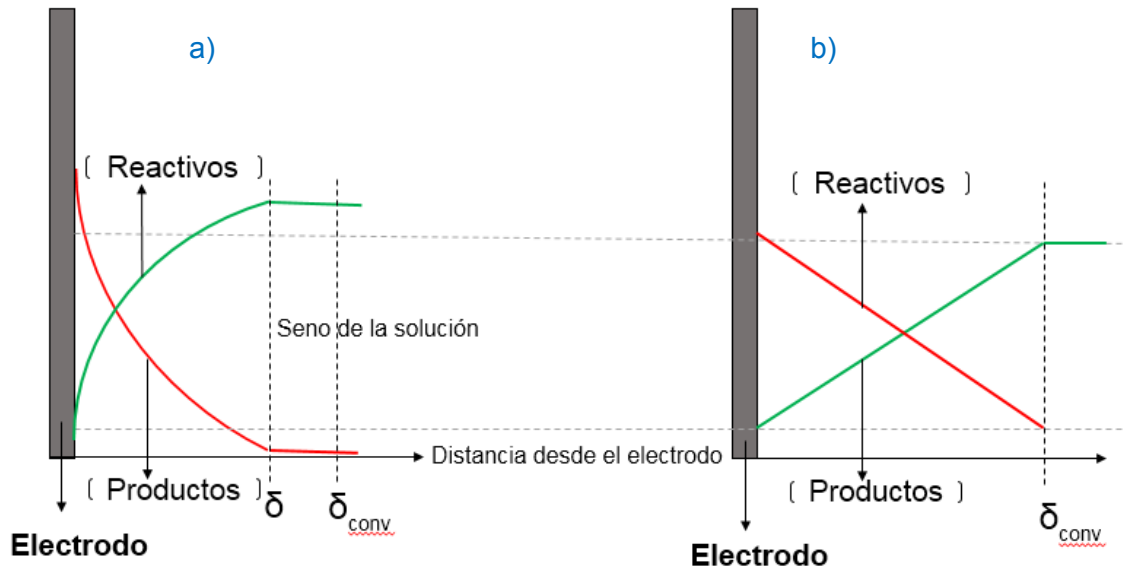


Figura I.10. Perfiles de concentración para el reactivo y el producto de la reacción electroquímica en función de la distancia desde la interfase electrodo/solución en técnicas electroquímicas a) transientes; b) estacionarias.

Generalmente, estos perfiles de concentración existen en la zona en la que los procesos de transferencia de masa son efectivos, más allá de esa zona, la solución es homogénea, y se conoce como el seno de la solución.

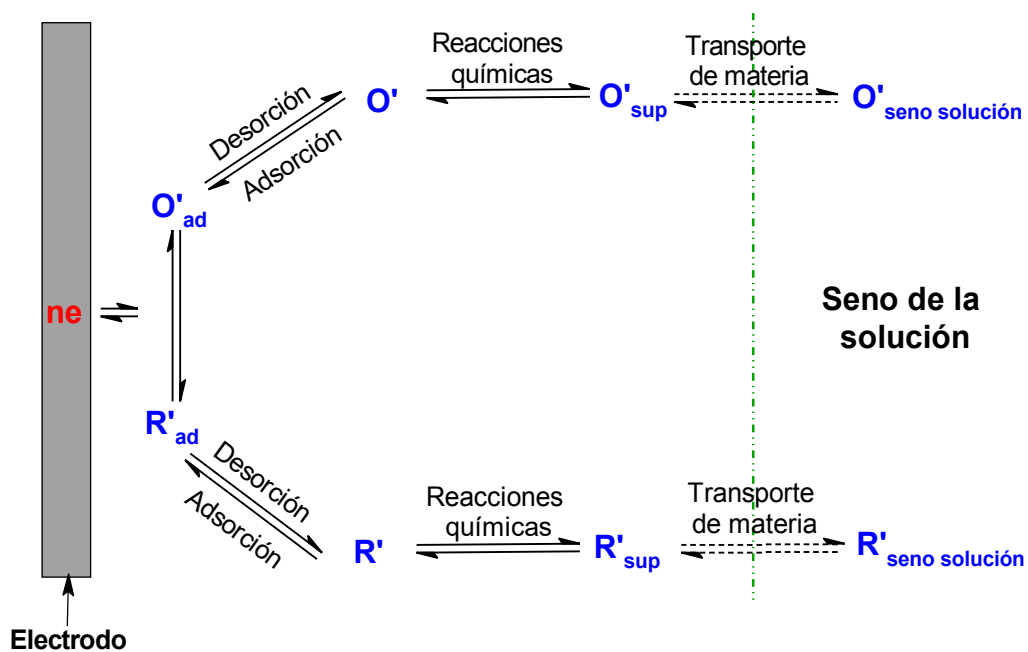
Una reacción electroquímica simple comprende tres etapas fundamentales sucesivas:

1. Transporte de los reactivos desde el seno de la solución a la interfase electrodo/solución.
2. Transferencia electrónica en la interfase electrodo/solución.
3. Transporte de masa del(los) producto(s) de reacción desde la interfase electrodo/solución hacia el seno de la solución.

Estas tres etapas pueden estar perturbadas por reacciones químicas previas o posteriores a la transferencia electrónica y/o por fenómenos de adsorción-desorción sobre o desde la superficie del electrodo. Cualquiera de las etapas puede ser la determinante de

la velocidad de reacción o puede influir significativamente sobre la cinética de la reacción global. En ausencia de fenómenos de adsorción y de reacciones químicas asociadas, los aspectos determinantes son, entonces, el transporte de materia y la transferencia electrónica. Si la velocidad de transferencia electrónica es muy alta, el control cinético ocurre por el transporte de materia. Entonces, se establecen condiciones que permitan analizar matemáticamente el transporte de materia hacia y desde el electrodo. Por ejemplo, para difusión plana unidimensional, se trabaja en presencia de un electrolito soporte, eliminándose el aporte migratorio de las especies electroactivas, sin agitación y en tiempos cortos. Bajo condiciones experimentales usuales la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución es baja (0,1 - 10 mM) y como además la solución contiene un electrolito soporte (0,1 - 1 M) el transporte de materia ocurre por difusión, asociada en algunos casos a la convección.

En la [Figura I.11](#) se muestran de manera esquemática las posibles etapas consecutivas para la reacción de reducción $O + ne \rightleftharpoons R$.



[Figura I.11](#). Fenómenos consecutivos generales en una reacción electroquímica

Las técnicas electroquímicas resultan de gran utilidad para la caracterización de los procesos de oxidación y de reducción que pueden sufrir las especies electroactivas.

En un experimento electroquímico, los parámetros involucrados son: el potencial (E), la corriente (I), la carga (Q) y el tiempo (t).

Los métodos electroquímicos se dividen en dos grandes grupos:[84,85]

Métodos electroquímicos estacionarios. Se caracterizan porque el transporte de materia desde el seno de la solución hacia la interfase electrodo/solución ocurre por difusión y convección forzada. En general al electrodo se le aplica un potencial en determinadas condiciones, y la intensidad de corriente alcanza un valor independiente del tiempo.

Métodos electroquímicos transitorios. Se caracterizan porque el transporte de materia desde el seno de la solución a la interfase electrodo/solución se efectúa por difusión. Entonces, la intensidad de corriente es función del tiempo.

Además, estos métodos se dividen en dos categorías en base al tipo de perturbación aplicada al del sistema:

Métodos potencioestáticos. El sistema en estudio se perturba aplicando un potencial que se mantiene invariable y se mide la intensidad de la corriente que circula en función del tiempo.

Métodos galvanostáticos. Se controla la intensidad de la corriente aplicada y se mide el potencial en función del tiempo.

En el campo de los semiconductores orgánicos, las técnicas electroquímicas se han convertido en una herramienta que permite la determinación de los niveles electrónicos entre los que tienen lugar los procesos de transferencia electrónica, así como también la estabilidad y reversibilidad de los mismos.[86]

I.3.7.1. Voltametría cíclica (VC)

La VC es una técnica electroquímica analítica de tipo transitorio[85] de gran importancia ya que ofrece información acerca de los procesos de electrodo, y permite conocer la reversibilidad de estos. Además, se utiliza para la obtención de información sobre las reacciones químicas asociadas a los procesos de transferencia de carga.[87] Una de las características más importantes de esta técnica es su gran versatilidad y la

sensibilidad con la cual permite trabajar en un amplio intervalo de potenciales con una escala de tiempo variable.[88]

En estos experimentos el transporte de la especie cuya electroactividad se desea conocer desde el seno de la solución a la interfase electrodo/solución ocurre por difusión y su velocidad es regulada por la aplicación de un campo eléctrico.

La disposición de un equipo estándar para VC se muestra en la [Figura I.12](#). Entre los elementos que lo conforman se encuentran: un generador de barrido, un potenciostato, una celda y un registrador. La celda está constituida por tres electrodos, un electrodo de trabajo (ET), uno de referencia (ER) y un contra electrodo o electrodo auxiliar (CE). La celda se conecta a un potenciostato el cual controla el voltaje a través del ET y CE, y ajusta ese voltaje para mantener la diferencia de potencial entre el ET y el ER de acuerdo con el programa definido por el generador de funciones (podría decirse que el potenciostato es un elemento activo cuyo trabajo es forzar a través del ET la corriente necesaria para alcanzar el potencial deseado en todo momento. Como la corriente y el potencial están relacionados funcionalmente, esa corriente es única).

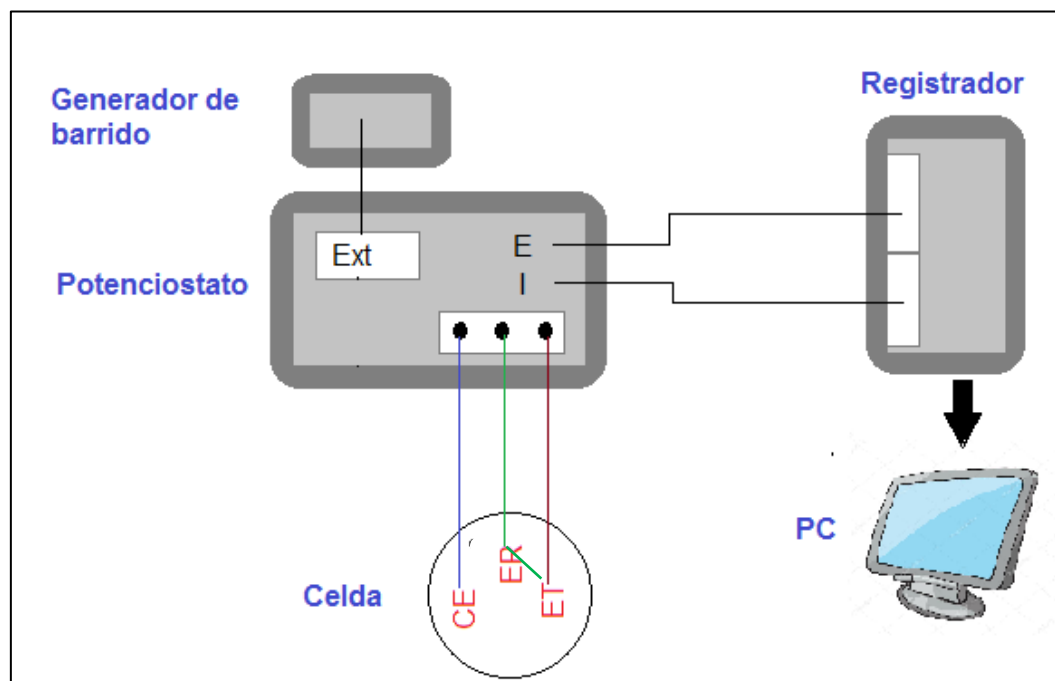
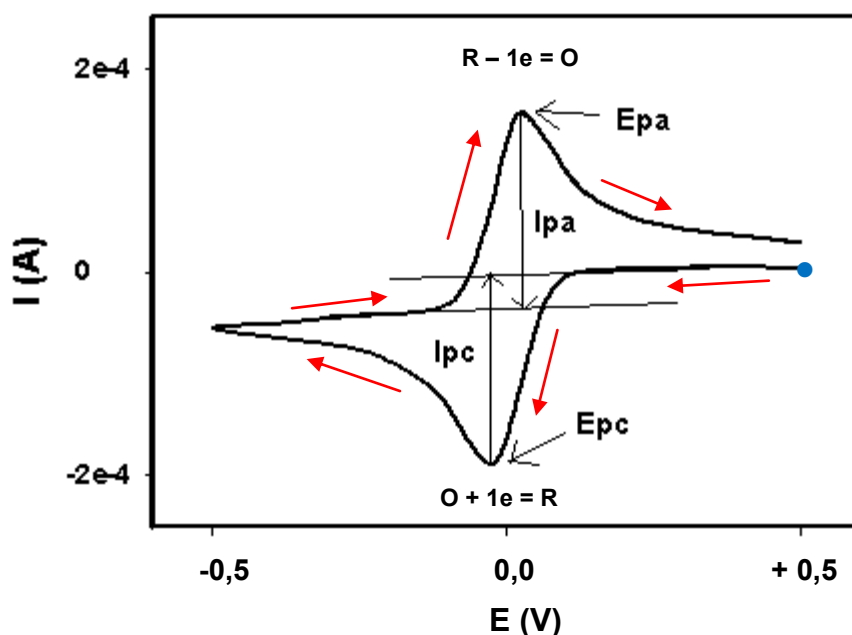


Figura I.12. Esquema de un equipo estándar para VC.

El caso más ampliamente usado para perturbar la interfase electrodo/solución es el barrido lineal de potencial con el tiempo ya sea en una única dirección o de manera cíclica. En el caso de la VC se barre de manera cíclica desde un potencial inicial (E_i) para el cual la especie en estudio es electroinactiva hacia otro potencial final (E_f) mayor (electrooxidación) o menor (electrorreducción) que E_i , en el cual la transferencia electrónica entre la interfase electrodo solución y la especie electroactiva es rápida y se forma el producto. Luego, el potencial es barrido en dirección opuesta, desde E_f hasta E_i . La respuesta de intensidad de corriente (I) en función del potencial aplicado (E_{apl}) al electrodo de trabajo se denomina *voltamperograma*, y tiene ciertas características típicas tal como la presencia de máximos de corriente. Los parámetros que caracterizan estos máximos son: intensidad de corriente de pico (I_p) y el potencial del pico (E_p) que en conjunto con la velocidad de barrido del potencial (V_b) permiten una caracterización de la curva I/E . (ver [Figura I.13](#))



[Figura I.13](#). Ejemplo de voltamperograma cíclico. Parámetros I_{pc} , E_{pc} , I_{pa} y E_{pa} medidos en un VC. I_{pc} e I_{pa} : intensidad de corriente de los picos catódico y anódico, respectivamente; E_{pc} y E_{pa} : potenciales de picos catódico y anódico, respectivamente. •: potencial inicial (E_i).

Si se considera el proceso de electroreducción general $O + ne \rightleftharpoons R$ la forma del voltamperograma cíclico es la mostrada en la [Figura I.13](#). [89] A medida que se reduce O ($O + e \longrightarrow R$) en la interfase electrodo/solución, la corriente catódica aumenta exponencialmente al disminuir el potencial. Conforme se sigue realizando el barrido de

potencial, cerca de la superficie del electrodo la concentración de la especie **O** en la solución disminuye. Como el experimento se realiza en condiciones de difusión pura, el aporte de masa por medio de difusión (etapa lenta determinante de la velocidad) no alcanza a mantener una concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo porque la reacción de transferencia de electrones es mucho más rápida que el proceso de transferencia de materia. Por lo tanto, la concentración de **O** se agota en la interfase electrodo/solución al potencial para el cual la intensidad de la corriente de reducción llega a un valor máximo (I_{pc} , [Figura I.13](#)). En las cercanías del electrodo la concentración de **R** es igual a la concentración original de **O**. Posteriormente, al pasar el valor máximo se sigue realizando el barrido de potencial, ahora en condiciones limitadas por difusión la corriente disminuye debido a que la velocidad con que llega la especie **O** a la superficie del electrodo es cada vez menor y la especie se va agotando en la vecindad de la superficie del electrodo. En esta situación, la corriente es proporcional al tiempo, dando como resultado una forma de pico asimétrico. Si se invierte el barrido de potencial, lo suficientemente rápido como para que **R** no difunda hacia el seno de la solución, se repetirá lo arriba descrito en sentido inverso, y se observará un pico anódico (i_{pa}), correspondiente a la electrooxidación de **R** a **O** ($R \longrightarrow O + e$).

Si un proceso de transferencia de electrones ocurre a una velocidad suficientemente alta como para que se mantengan las concentraciones de equilibrio de las especies electroactivas en la interfase electrodo/solución mientras el potencial cambia durante el barrido, es decir, el proceso se comporta como reversible, entonces se cumple la ecuación de Nernst.[85]

Randles[90] y Sevcik[91] de manera independiente deducen una relación que vincula la corriente de pico (I_p) con los parámetros experimentales (ver [Ecuación I.11](#)). Esta expresión es válida para procesos reversibles controlados por difusión, en los cuales la difusión es planar y semi-infinita, a una temperatura de 25 °C.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) * n^{3/2} * A * D_o^{1/2} * Vb^{1/2} * C_o \quad \text{Ecuación I.11}$$

donde: n es el número de electrones, A es el área del electrodo (cm^2), Vb es la velocidad de barrido de potencial ($\text{V} \times \text{s}^{-1}$), D_o es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva

($\text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}$), C_o es la concentración de la especie electroactiva ($\text{moles} \times \text{cm}^{-3}$) en el seno de la solución e I_p es la intensidad de corriente de pico (en Amperes, A).

En un proceso de transferencia electrónica reversible se deben cumplir con los siguientes criterios:[92]

$I_p / \nu b^{1/2} \times C_o$ es una constante

E_p es independiente de νb

$$|I_{pa}/I_{pc}| = 1$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,057 \text{ V/n}$$

En ciertas situaciones resultan picos demasiado anchos, entonces el valor para E_p es difícil de establecer. En estos casos, es más conveniente determinar el potencial para $I_p/2$ denominado potencial de pico medio $E_{p/2}$ (ver [Ecuación I.12](#)), aunque no tiene significado termodinámico.[85]

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} + \frac{28.0}{n} \text{ mV} \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad \text{Ecuación I.12}$$

El potencial de onda un medio $E_{1/2}$ puede ser estimado a partir del 85,17% de la I_p . Por tanto, como criterio de diagnóstico para una onda reversible se puede emplear la [Ecuación I.13](#).

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{56,5}{n} \text{ mV} \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad \text{Ecuación I.13}$$

Por otro lado, si la velocidad de la transferencia electrónica es suficientemente baja comparada con la velocidad de barrido de potencial, de modo que las concentraciones de las especies electroactivas en la interfase electrodo/solución no pueden alcanzar los valores dados por la ecuación de Nernst, el proceso de transferencia de carga resulta irreversible y se obtienen las siguientes expresiones para la corriente y el potencial de pico (ver [Ecuaciones I.14](#) y [I.15](#)).[85]

$$I_p = (3,01 \times 10^5) * n * (\alpha * n_\alpha)^{1/2} * A * D_o^{1/2} * Vb^{1/2} * C_o \quad \text{Ecuación I.14}$$

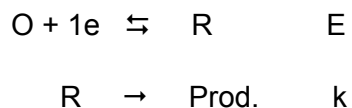
$$E_p = E^\circ - \left(\frac{R * T}{\alpha * n_\alpha * F} \right) * \left[0,78 + 0,5 * \ln \left(\frac{\alpha * n_\alpha * D * F * v}{R * T} \right) - \ln k^\circ \right] \quad \text{Ecuación I.15}$$

donde: F es la constante de Faraday, n_α es el número de electrones intercambiados hasta el paso determinante de la velocidad inclusive, α es el coeficiente de transferencia de carga y k° es la constante de velocidad específica de la transferencia electrónica en el potencial estándar de electrodo E° . Se observa (ver [Ecuación I.14](#)) que la denominada función corriente $fc = I_p / (Vb^{1/2} * C_o)$ es también una constante para un electrodo de trabajo con área A = constante y D_o = constante para una dada combinación de sustrato-solvente invariable.

Si el proceso es completamente irreversible la reacción inversa no ocurre y no hay pico de corriente ni, en realidad, corriente faradaica alguna en el barrido inverso.

La reversibilidad o irreversibilidad de un proceso depende de las condiciones experimentales, por ejemplo, de la relación entre Vb y la velocidad de la transferencia de carga. Los casos de transición se denominan cuasi reversibles. En estos procesos con comportamiento cuasi reversible, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ aumenta con Vb , y la forma, posición y relación de intensidades de los picos depende de α , k° y Vb . Un proceso cuasi reversible se caracteriza por valores para $\Delta E_p > 0,059/n$ V, con un valor creciente con el aumento de Vb . Puede ser posible modificar el comportamiento de un proceso electroquímico cuasi reversible transformándolo en reversible disminuyendo Vb . Este cambio permite más tiempo para que las concentraciones superficiales se ajusten a los nuevos valores requeridos por el potencial cambiante.

Si bien la VC permite obtener datos cuantitativos, también posibilita la rápida observación de los aspectos cualitativos generales de los procesos de electrodo y de las reacciones homogéneas asociadas a ellos. En un voltamperograma cíclico se puede observar el comportamiento de un sistema en una amplia zona de potenciales, varios intermediarios pueden detectarse directamente y a veces es posible la identificación de estos por los valores de potencial a los cuales se reducen u oxidan. Esta potencialidad puede ilustrarse con un sistema sencillo. Por ejemplo:



En este sistema tiene lugar una transferencia de carga reversible, seguida por una reacción química irreversible del producto de electroreducción para dar productos inactivos electroquímicamente al potencial E. Este tipo de sistemas se representa como $E_{\text{rev}}C_{\text{irrev}}$, donde E representa la reacción electroquímica y C (*del inglés chemical*) la reacción química. Cualitativamente, si la reacción química es lenta respecto de Vb , prácticamente no ocurrirá en la escala de tiempo del experimento voltamperométrico y, por lo tanto, el resultado será el mismo que para un sistema con comportamiento reversible. Si la reacción química es extremadamente rápida respecto de Vb , toda la especie reducida R formada será inmediatamente consumida por la reacción química siguiente a la transferencia de carga. Por lo tanto, no se observará pico anódico ($R \rightleftharpoons O + 1e$) y el resultado será similar al correspondiente al de un proceso de electrodo irreversible. Estos casos son extremos, pero en comportamientos intermedios el E_{pc} se desplazará hacia valores menos catódicos ya que la reacción química disminuye la concentración de R y, en consecuencia, la intensidad del pico anódico disminuirá ($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} < 1$) en la medida en que R haya desaparecido por la reacción química y no esté disponible para ser oxidado. Es posible tratar de modo cuantitativo sistemas que incluyen reacciones químicas acopladas a transferencias de carga y también realizar simulaciones digitales de los mismos para obtener datos cinéticos.[93–95]

Finalmente resulta interesante resaltar que la VC es una técnica cuasi no destructiva que, como otras técnicas electroquímicas permite estudiar lo que ocurre en uno de los electrodos, el ET. Generalmente, se trabaja en condiciones similares a las siguientes: concentración de especie electroactiva: 1-10 mmol/L; volumen de solución: 10 mL; cantidad de sustancia: ca. 10^{-5} moles; velocidad de barrido de potencial: 0,1 – 0,2 V s⁻¹; área del electrodo de trabajo: 0,074 cm². En estas estas condiciones experimentales, la cantidad de sustancia electroactiva transformada en un barrido de potencial resulta ca. 1×10^{-10} moles, es decir prácticamente despreciable al compararla con la cantidad inicial de sustancia.

I.3.7.1.1. Cálculo de la energía de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) a partir de *medidas VC*

El análisis de la respuesta electroquímica VC para calcular la energía de los orbitales frontera, se realiza aplicando del Teorema de Koopman que permite relacionar la energía de ionización de una molécula con la energía del orbital HOMO y la afinidad electrónica con la energía del orbital LUMO.[96] Las expresiones empíricas para convertir los valores de potencial en energía del orbital LUMO y para determinar de manera indirecta la energía del orbital HOMO se realiza por medio de las [Ecuaciones I.15](#) y [I.16](#), respectivamente.[97,98]

$$E_{\text{LUMO}}(\text{eV}) = -(4,80 \text{ eV} + E_{1/2\text{-red1}}) (\text{V}) \quad \text{Ecuación I.15}$$

$$E_{\text{HOMO}}(\text{eV}) = E_{\text{LUMO}}(\text{eV}) - E_{\text{opt}} (\text{eV}) \quad \text{Ecuación I.16}$$

donde:

- $E_{1/2\text{-red1}}$ (V) es el valor del potencial de onda media para el primer proceso de reducción medido vs. el $E_{1/2}$ de la cupla ferrocinio/ferroceno (Fc^+/Fc).
- 4,80 eV es la energía del orbital HOMO/LUMO del ferroceno calculado en el vacío.[99]
- E_{LUMO} es la energía del orbital LUMO estimada a partir de los datos electroquímicos por VC.
- E_{opt} (band gap óptico), determinado a partir del espectro de absorción (ver **Sección I.3.2.1**).

Las medidas electroquímicas representan un método sencillo para la evaluación de los niveles energéticos HOMO y LUMO de un compuesto, ya que el proceso de oxidación se corresponde con la extracción de un electrón desde el HOMO mientras que la reducción se asociaría a la ganancia de un electrón en el LUMO.[100]

I.3.7.2. Electrólisis preparativas a potencial controlado (EPC)

Con la información obtenida de los experimentos VC, es posible intentar la síntesis electroquímica del producto deseado en una escala adecuada para su aislamiento, caracterización/identificación y cuantificación por métodos químicos y espectroscópicos. Para lograr este propósito se lleva a cabo una técnica conocida como electrólisis preparativa que puede realizarse a potencial controlado (EPC) o a corriente controlada. En ambos modos operativos, se logra cambiar la concentración de la especie electroactiva en el seno de una solución, cuya concentración inicial es C_0 . Resulta necesario trabajar con valores altos de la relación área del electrodo/volumen de solución y favorecer la transferencia de masa de la sustancia electroactiva hacia la interfase electrodo/solución (por ejemplo, con una agitación eficiente (convección forzada). Entonces, es necesario disponer de un potencióstato capaz de suministrar una corriente eléctrica elevada, electrodos de referencia muy estables y diseños de celdas adecuados para minimizar la resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia (resistencia no compensada) y para que exista una distribución de corriente uniforme entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Las electrólisis en escala preparativa de laboratorio se realizan generalmente a potencial controlado debido a que este modo operativo permite el control del proceso con una gran selectividad con respecto a la producción de sustancias. En contrapartida, la aplicación de esta técnica implica tiempos de operación mayores ya que en principio la corriente va disminuyendo y se aproxima en forma asintótica a cero y, por lo tanto, la conversión total de reactivo en producto sólo se conseguiría a tiempo infinito. En escala industrial suelen usarse electrólisis a corriente controlada por razones de facilidad de operación y por las condiciones de trabajo, que tienen lugar por ejemplo, en las celdas de flujo continuo del electrolito.[101]

En las EPC se mantiene constante el potencial aplicado, en general, al valor correspondiente a la corriente límite (I_L) en las curvas de polarización potencióstática. El valor de la corriente límite está dado por la [Ecuación I.17](#).[102]

$$I_L(t) = n * F * A * D_o * C_0(t)$$

[Ecuación I.17](#)

donde: D_0 es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en las condiciones operativa de la celda. I_L es proporcional a la concentración de la sustancia electroactiva en el seno de la solución C_0 por lo tanto, el registro de su variación con el tiempo mide el grado de conversión del sustrato.

La carga (Q) que circula durante el proceso de electrólisis está dada por la [Ecuación I.18](#). Si la corriente se registra continuamente, Q(t) se obtiene integrando el área bajo la curva I vs. t. Y la carga que ha circulado por la celda puede ser convertida en el número de moles de sustrato electrolizado usando la segunda ley de Faraday (ver [Ecuación I.19](#)).

$$Q(t) = \int_{I(0)}^{I(t)} I(t) dt \quad \text{Ecuación I.18}$$

$$m = \frac{Q}{F \times n} \quad \text{Ecuación I.19}$$

donde, m es el número de moles de la especie electroactiva electrolizados y n es el número de electrones totales transferidos durante la reacción por cada mol de sustrato electrolizado.

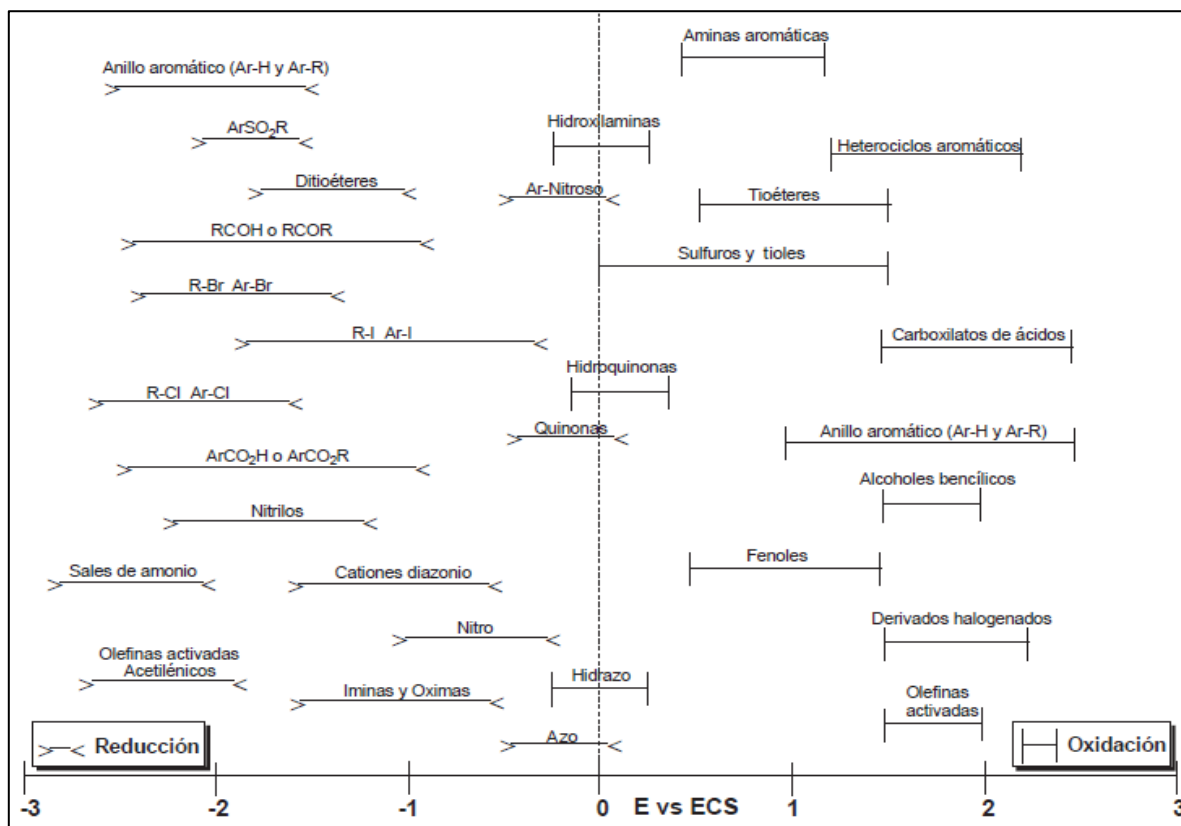
I.3.7.3. Factores que influyen en un proceso de transformaciones electroquímicas de sustancias orgánicas

Las condiciones experimentales (factores condicionantes) que pueden determinar el curso del proceso de las transformaciones electroquímicas de las moléculas orgánicas son: la estructura de la molécula orgánica, el solvente, el electrolito soporte, el pH del medio de reacción o su capacidad donora de protones, el material y estado superficial del electrodo, el potencial del electrodo y la temperatura. Se discuten a continuación aquellos factores condicionantes de interés para este trabajo de Tesis doctoral.

I.3.7.3.1. Naturaleza del sustrato orgánico

Las reacciones electroquímicas de los compuestos orgánicos están fuertemente condicionadas por la estructura molecular de los mismos.[103] La

electrorreducción/oxidación de un compuesto orgánico frecuentemente da lugar a la transformación de un grupo funcional en otro, aunque existen diferentes otras posibilidades como acoplamientos, ciclizaciones, etc..[104] La [Figura 1.14](#) muestra algunos grupos funcionales orgánicos y las zonas de potencial en la cual resultan electroactivos.



[Figura 1.14](#). Principales grupos funcionales electroactivos. ECS: electrodo de calomel saturado. E: V.[105]

I.3.7.3.2. Solvente y electrolito soporte

La baja solubilidad de los compuestos orgánicos en agua, el solvente más económico y ecológicamente benigno, exige el uso de otros solventes generalmente denominados no acuosos. Para la elección del solvente hay que recurrir a sus propiedades físicas y químicas, intervalo de potencial útil, reactividad y posible adsorción, así como la pureza, toxicidad y fácil manipulación.[106] El uso de solventes orgánicos

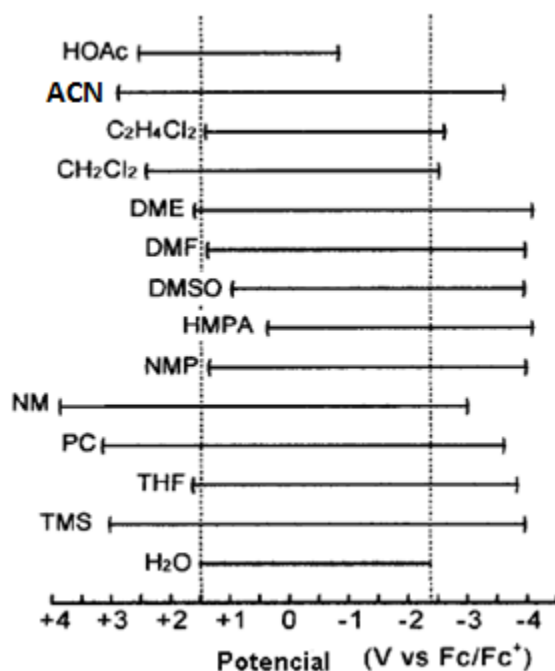
simplifica el comportamiento electroquímico de las sustancias orgánicas al eliminar o disminuir la posibilidad de las reacciones químicas acopladas a la(s) etapa(s) de transferencia(s) electrónica(s). En estas condiciones, muchas reacciones de electrodo de compuestos orgánicos son reversibles electroquímicamente. Además, los solventes apróticos proporcionaron límites de reducción y oxidación más allá de los que se pueden obtener en soluciones acuosas, de modo que se dispone de una ventana de potenciales más amplia para los estudios electroquímicos.

La naturaleza del solvente influye a veces de manera decisiva en el curso de la reacción electroquímica, como también ocurre en ciertas reacciones en fase homogénea, ya que los procesos de electrodo transcurren a través de intermediarios reactivos (radicales, iones radicales o iones) cuya reacción química posterior ocurre frecuentemente en el seno de la solución. Para explicar y correlacionar la estabilidad de las especies radicalarias y los iones en solución se suelen emplear parámetros empíricos para cuantificar las propiedades donoras/aceptoras de los solventes (números de Gutmann)[107] además de las propiedades generales como la constante dieléctrica o el momento dipolar. Los números donador (ND) y aceptor (NA) de Gutmann son medidas de la fuerza de los solventes como bases o ácidos de Lewis, respectivamente (ver [Tabla I.3](#)).[108] Por regla general, solventes donores de electrones (bases Lewis) tienden a estabilizar especies que se encuentran en forma oxidada con cargas. El ND es una medida de la habilidad de un solvente para solvatar cationes y ácidos de Lewis. Los solventes aceptores (ácidos de Lewis) tienden a estabilizar especies que se encuentran en forma reducida con carga (aniones, aniones radicales y bases de Lewis).[109]

Tabla I.3. Números de Gutmann donador (ND) y aceptor (NA) para diferentes solventes.

Nombre	Fórmula molecular	NA	ND
2-metil-2-propanol	C ₄ H ₁₀ O	27,1	21,9
2-propanol	C ₃ H ₈ O	33,8	21,1
2-propanona	C ₃ H ₆ O	12,5	17,0
ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	52,9	20,0
Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	18,9	14,1
Benceno	C ₆ H ₆	8,2	0,1
butanol	C ₄ H ₁₀ O	36,8	19,5
diclorometano	CH ₂ Cl ₂	20,4	1,0
dietil éter	C ₄ H ₁₀ O	3,9	19,2
dietilamina	C ₄ H ₁₁ N	9,4	50,0
dimetil sulfóxido	C ₂ H ₆ OS	19,3	29,8
dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	10,3	14,3
etanol	C ₂ H ₆ O	37,9	19,2
acetato de etilo	C ₄ H ₈ O ₂	9,3	17,1
formamida	CH ₃ NO	39,8	24,0
heptano	C ₇ H ₁₆	0	0
hexametilfosforamida	C ₆ H ₁₈ N ₃ OP	10,6	38,8
hexano	C ₆ H ₁₄	0	0
metanol	CH ₄ O	41,5	19,0
N,N,N',N'-tetrametilurea	C ₅ H ₁₂ N ₂ O	9,20	31,0
N,N-dietilacetamida	C ₆ H ₁₃ NO	13,6	32,2
N,N-dimetilacetamida	C ₄ H ₉ NO	13,6	27,8
N,N-dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	16,0	26,6
N-metilformamida	C ₂ H ₅ NO	32,1	27,0
N-metilpirrolidona	C ₅ H ₉ NO	13,3	27,3
nitrobenzono	C ₆ H ₅ NO ₂	14,8	4,4
nitrometano	CH ₃ NO ₂	20,5	2,7
propanol	C ₃ H ₈ O	37,3	19,8
piridina	C ₅ H ₅ N	14,2	33,1
sulfolano	C ₄ H ₈ O ₂ S	19,2	14,8
tetraclorometano	CCl ₄	8,6	0,0
tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O	8,0	20,0
triclorometano	CHCl ₃	23,1	4,0
trietilamina	C ₆ H ₁₅ N	1,4	61,0
Agua	H ₂ O	54,8	18,0

Las posibilidades de uso de varios solventes de diferente naturaleza habitualmente empleados en electroquímica orgánica se observan en la [Figura I.15](#). Si bien estos solventes no acuosos presentan una menor conductividad eléctrica que el agua,[110] como se menciona arriba, amplían el intervalo de potencial en el cual es posible trabajar. Los límites de este intervalo de potencial dependen lógicamente de la electroactividad del propio solvente, y también de la naturaleza del electrolito soporte presente. La elección de un electrolito soporte también está condicionada a su propio intervalo útil de potencial. El límite catódico depende con frecuencia del catión y el anódico del anión del electrolito soporte.[111] Los electrolitos soporte con cationes como Li^+ , permiten alcanzar potenciales bastantes negativos y con aniones como ClO_4^- bastante positivos, en muchos casos también es posible la electroreducción de aniones tales como el ClO_4^- . [111]



[Figura I.15](#). Ventana de potencial útil para solventes no acuosos.[111] HOAc: ácido acético; ACN: acetonitrilo $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$: 1,2-dicloroetano; CH_2Cl_2 : diclorometano; DME: 1,2-dimetoxietano; DMF: N,N-dimetilformamida; DMSO: dimetilsulfóxido; HMPA: NMP: N-Metil-2-pirrolidona; NM: nitrometano; PC: carbonato de propileno; THF: tetrahidrofurano; TMS: trimetilsililo y H_2O : agua.

Por lo tanto, la elección de un sistema solvente/electrolito soporte adecuado requiere un estudio particular para cada sistema. En general, el sistema electrolito soporte/solvente debe presentar las siguientes características (i-iii).

- i. Solubilizar el sustrato orgánico de partida.
- ii. Ser buen conductor de la corriente eléctrica (en lo posible solvente de constante dieléctrica alta y concentración de electrolito soporte ca. dos órdenes de magnitud mayor que la concentración de la especie electroactiva).
- iii. Reducirse u oxidarse con más dificultad que la especie orgánica electroactiva que se esté estudiando.

I.3.7.3.3. Materiales para los electrodos

La naturaleza del material del ET puede influir en el curso de las reacciones electroquímicas, llegando incluso a formarse diferentes productos de reacción según el material de este. Además, la naturaleza del material del electrodo condiciona el sobrepotencial de descarga del sistema solvente/electrolito soporte y si es muy bajo, queda limitado el intervalo de potencial disponible para estudiar procesos catódicos o anódicos. El material del electrodo desempeña un papel importante además en la reacción electroquímica propiamente dicha y dentro de este aspecto el estado de la superficie del electrodo también es un factor decisivo para la reacción (especialmente en las electrooxidaciones). Por lo tanto, la elección del material del ET es crítica no sólo para el éxito experimental en VC sino también en el progreso deseado de la electrólisis a escala preparativa. Las propiedades convenientes para un material con el cual construir un ET son:[112]

- Alta conductividad eléctrica.
 - Elevada resistencia mecánica
 - Microestructura homogénea.
 - Propiedades físicas, químicas y electrónicas reproducibles.
 - Inerte químicamente.
 - Baja y estable corriente de fondo (carga y descarga de la doble capa eléctrica)
- Estabilidad morfológica y microestructural en un amplio intervalo de potencial.

- Cinética de transferencia de electrones rápida para una amplia gama de sistemas redox.
- Fácil fabricación y de bajo costo.

A pesar de conocerse la existencia de la influencia del material del ET sobre el curso de un proceso de electrodo orgánico, este fenómeno es poco comprendido y por lo tanto, la elección del electrodo adecuado a los fines perseguidos con frecuencia termina siendo un trabajo de prueba y error hasta elegir el material de electrodo adecuado a los fines buscados.

El electrodo auxiliar (CE) debe confeccionarse de un material conductor e inerte, con un área grande a fin de disminuir los sobrepotenciales.

El ER permite darle al equipo un valor de referencia para realizar la imposición del potencial. Este electrodo es una media celda redox que debe cumplir ciertos requisitos como: ser químicamente estable, no ser polarizable, fácil de manipular, independiente de la temperatura y que no cause contaminación de la solución de trabajo y con un potencial de unión líquida prácticamente inexistente.[112]

I.4. OBJETIVO GENERAL

Diseñar y desarrollar a escala de laboratorio sistemas de producción eficiente y sustentable de materiales orgánicos (moléculas pequeñas) con características aceptoras fuertes de electrones, y estudiar las propiedades químicas, electroquímicas, térmicas, conductoras de la electricidad y ópticas de los materiales orgánicos preparados. Se pretende obtener compuestos estables al ambiente y térmicamente, que sean reducidos en zonas de potenciales fácilmente accesibles, que generen iones-radicales estables frente al agua y oxígeno. Se aspira que los sistemas compuesto/especie reducida presenten una estabilidad química y propiedades adecuadas para el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones tecnológicas, en especial para dispositivos electrónicos orgánicos.

I.4.1. Objetivos Específicos

1. Sintetizar los compuestos de interés (*ver Capítulo II, Figuras II.5 y 6*) y sus precursores (*ver Capítulo II, Figura II.3*) a partir de rutas convencionales. Diseñar nuevas rutas de síntesis química limpia (reacciones en ausencia de solvente y/o empleando catalizadores sólidos de fácil manipulación).
2. Caracterizar/identificar los compuestos empleando técnicas convencionales espectroscópicas (FTIR, UV-Vis, NMR)
3. Determinar la estabilidad térmica y las transiciones de fase de los compuestos preparados por TGA y DSC.
4. Estudiar y analizar la estructura molecular en el estado sólido y del empaquetamiento cristalino por difracción de rayos X.
5. Evaluar por voltametría cíclica (VC) las propiedades redox a fin de mostrar si los compuestos y sus derivados sustituidos (funcionalizados) en el sistema electrónico- π conjugado son reversiblemente reducidos/oxidados en zonas de potenciales fácilmente accesibles.
6. Calcular las energías de las orbitales HOMO y LUMO de los compuestos preparados a partir de datos experimentales VC y UV-Vis para comprender teóricamente los niveles energéticos de los orbitales moleculares frontera y las propiedades eléctricas.

7. Determinar los valores de energía de las orbitales fronteras mediante cálculos teóricos (Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)) de los compuestos preparados y comparar los resultados obtenidos con los resultantes a partir de datos experimentales.
8. Detectar, acumular y caracterizar aniones radicales vía química, fotoquímica y electroquímica a partir de los compuestos sintetizados. Proponer probables mecanismos de reacción.
9. Estudiar la estabilidad de los aniones radicales acumulados y el efecto del agua, oxígeno y la temperatura sobre estas especies.

CAPÍTULO II

MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPAMIENTO

II.1. REACTIVOS, SOLVENTES Y MATERIALES AUXILIARES

II.1.1. Reactivos

Los siguientes reactivos se purificaron cuando fue necesario, siguiendo procedimientos estándares.[113] El control de pureza de los reactivos se realizó por CCF y punto de fusión (p.f.).

9,10-Fenatrenoquinona (9,10-FQ): Merck, p.a. Se purificó por recristalización desde dioxano caliente hasta p.f. constante (208 °C; Lit. 208°C)[113]. La pureza se comprobó por CCF.

Sulfamida (S): Merck, p.a. Purificada por recristalización desde etanol absoluto a ebullición, secada a 40°C y presión reducida durante 24 h, hasta p.f. constante (95,5–96,0 °C; Lit. 96°C).[113]

Fenantro[9,10-c] [1,2,5] tiadiazol 1,1-dióxido (Tr): sintetizado por el grupo de investigación.[114]

1,2-Fenilendiamina (1,2-FD): Sigma Aldrich, 99%.

4-Nitro-1,2-fenilendiamina (4-NFD): Flucka.

Iodo (I₂): Mallinckrodt.

N-Bromosuccinimida (NBS): Flucka.

N-Clorosuccinimida (NCIS): Sigma Aldrich, 99%.

Cloruro de litio (LiCl): Riedel de Haën.

Cianuro de potasio (KCN): Carbo Erba.

Cianuro de litio (LiCN): el procedimiento de síntesis que se detalla a continuación corresponde a un procedimiento original del grupo de investigación en el cual se desarrolló esta Tesis. Se preparó mezclando soluciones de KCN (1,14 M; 50 mL) y de LiCl (1,48 M; 50 mL) en metanol (MeOH), manteniendo agitación magnética, a temperatura ambiente (ca. 25 °C). El precipitado de LiCN formado se aisló por filtración. El sólido retenido en el filtro se lavó repetidas veces con MeOH y se secó sobre P₂O₅ en un desecador manteniendo presión reducida y temperatura ambiente, hasta que la muestra alcanzó peso constante. El líquido filtrado se concentró hasta ca. 10 % de su volumen inicial en un evaporador rotativo operado a presión reducida y el concentrado luego se llevó a la heladera durante 12 h. La nueva porción de masa sólida de LiCN recuperada se

trató siguiendo el procedimiento detallado arriba. El LiCN se utilizó sin posterior purificación.

Observación: Previamente a su disposición final, los residuos que contienen KCN y LiCN se trataron por el método de oxidación con una solución pH = 11 de hipoclorito de sodio.[115] El pH se midió con un pH-metro digital (ALTRONIX) y con papel indicador de pH (tiras Merck, pH 1 a 14). Los desechos se disponen finalmente en envases de vidrio debidamente etiquetados.[116] Todos los trabajos realizados y muy especialmente aquellos con cianuros se llevaron a cabo bajo campana extractora de gases y cumpliendo estrictamente las normas de Higiene y Seguridad en vigencia.[116]

II.1.2. Solventes para uso general y/o empleados en los ensayos electroquímicos

Los solventes se purificaron por métodos estándar.[113] Todos los solventes empleados en los experimentos electroquímicos se secaron con tamiz molecular 4Å recientemente activado y se almacenaron dentro de la caja con guantes, en atmósfera de nitrógeno gaseoso seco libre de oxígeno, N_{2(g)}. El control de pureza se realizó por VC y cromatografía gaseosa (CG).

Acetato de etilo: Baker, p.a.

Cloroformo: Baker, p.a.

Ciclohexano: Flucka.

Diclorometano (DCM): Dorwill, p.a.

Etanol absoluto (EtOH): Merck, p.a

Metanol (MeOH): Anedra, p.a.

N,N-dimetilformamida (DMF): Merck, p.a.

n-Hexano: Dorwill, p.a.

Acetonitrilo (ACN): J. T. Baker, grado espectroscópico.

Dimentilsulfóxido (DMSO): Anedra, p.a.

II.1.3. Materiales Auxiliares

Agua: agua destilada y purificada por el sistema Milli-Q^R

Bromuro de potasio (KBr): Merck.

Ácido trifluoroacético (TFA): Riedel de Haën, p.a.

Ácido nítrico (HNO₃): Merck, p.a.

Ácido sulfúrico (H₂SO₄): Anedra, p.a.

Ácido acético (CH₃COOH): Anedra, p.a.

Perclorato de sodio (NaClO₄): Riedel de Haën, p.a, secado a presión reducida a 180 °C, durante 24h.

Permanganato de potasio (KMnO₄): Cicarelli, p.a.

Hidróxido de sodio (NaOH): Merck, p.a.

Pentóxido de fósforo (P₂O₅): Riedel de Haën, p.a

Perclorato de litio (LiClO₄): Sintetizado[117] y recristalizado desde agua en caliente, secado a presión reducida y 180 °C, durante 24 h.

Sulfato de sodio anhidro (Na₂SO₄): Merck, p.a., para uso como desecante, secado a 32 °C y presión reducida durante 24 h.[113]

Tamiz molecular 4Å: Anedra. Debido a la naturaleza alcalina de los tamices moleculares (pH en lechada acuosa: 9,0 a 10,5) [118] se lavó exhaustivamente con agua Milli-Q hasta la eliminación de las partículas visibles en suspensión, se secó a 100 °C durante 2 h y se activó por calentamiento a 200 °C, durante 3 horas en mufla. Inmediatamente después, se introdujo en una caja con guantes en atmósfera de N_{2(g)} seco. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se utilizó inmediatamente.

Cromatofolios de gel de sílice 60 F₂₅₄: Merck, de 0,2 mm de espesor.

H₄PMo₁₁VO₄₀ (HPA-1): Sintetizado[119] y suministrado para su uso por el Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge Juan Ronco” (CINDECA).

H₃PMo₁₂O₄₀ (HPA-2): Fluka (grado microscopía).

II.2. MÉTODOS Y EQUIPAMIENTO

II.2.1. Preparación del material de vidrio

El material de vidrio empleado se limpió sumergiéndolo durante varias horas en solución de KMnO₄ alcalino (NaOH) al cabo de las cuales se enjuagó con H₂O Milli-Q.

Luego se introdujo en una solución ca. 10% v/v de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$ (para destruir de la superficie el MnO_2 formado), se lavó con H_2O Milli-Q, y finalmente se secó en estufa, a 40 °C.

II.2.2. Cromatografía de capa fina (CCF)

La CCF se usó para seguir el avance de las reacciones, en experimentos de control de pureza o con fines de control de identidad. Se realizó sobre cromatofolios de gel de sílice 60 F_{254} , deshumidificados por calentamiento a 50 °C durante 60 min, empleando diferentes solventes y/o mezclas de solventes como eluyentes (fase móvil) según la polaridad de los componentes de la mezcla de reacción o compuesto en estudio. Para el revelado se utilizó luz ultravioleta (UV) de 254, 365, y 200–800 nm. Las placas se visualizaron dentro de una cámara que contiene la fuente de luz UV a través de un vidrio. Las manchas correspondientes a los compuestos revelados se marcaron sobre el cromatofolio con un lápiz de grafito y/o se fotografiaron.

II.2.3. Espectroscopia infrarroja por transformadas de fourier (FTIR)

Los espectros FTIR se registraron en un equipo FTIR Nicolet 380, equipado con un detector MCT-A criogénico, refrigerado con nitrógeno líquido ($\text{N}_{2(\text{líquido})}$) y purgado con aire seco. Las medidas se realizaron a frecuencias comprendidas entre 4000-400 cm^{-1} (resolución 4 cm^{-1} , 64 exploraciones). Las muestras se prepararon por pesada en pastillas con KBr (2 mg de muestra en 25 mg KBr). Los análisis de los espectros se efectuaron mediante el software EZ-OMNIC 7.4.127 (Thermo Fisher Scientific Inc., Madison, WI, USA).

II.2.4. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los espectros UV-Vis de los compuestos se midieron en solución de solventes orgánicos de distintas polaridades, empleando un espectrofotómetro marca Agilent Technologies, modelo Cary 60 UV-Vis, en el intervalo de longitudes de onda 200-800 nm. Se emplearon celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico, 3 mL de volumen total útil y con cierre hermético de teflón. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente ca. 25°C.

II.2.5. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Para las medidas de RMN, se usaron los servicios de IQUIMEFA-UBA-CONICET que dispone de un equipo Magneto Bruker UltraShield 14.1 tesla con sistema de shim BOSS II con una frecuencia de resonancia del ^1H de 600,13 MHz y para ^{13}C de 150,91 MHz. Este equipo contiene un Probe multinuclear Bruker SmartProbe BBFO (5 mm) y un Sistema de adquisición y control Bruker Avance III que opera a 25 °C. Las muestras se colocaron en tubos de 5 mm de diámetro interno y 18 cm de largo. Todas las muestras se prepararon por separado en un volumen de 0,75 ml del solvente deuterado correspondiente (CDCl_3 , DMSO-d_6 , 2 % v/v TFA en CDCl_3). Como estándar interno en todos los casos se empleó tetrametilsilano (TMS; $\delta = 0$ ppm). Para la asignación de las señales se recurre al uso de programas como Mestre Nova y ChemSketch.

II.2.6. Espectroscopía de resonancia de spin electrónico (ESR)

Los espectros ESR se midieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Marca Bruker, modelo EMX-Plus, utilizando la frecuencia de 9,7 GHz (banda X). Las soluciones para analizar se dispusieron en capilares de vidrio en ausencia de aire (dentro de caja con guantes) y finalmente sellados con calor.

Las medidas se realizaron en colaboración en el IFIS-Litoral, CONICET-Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, UNL.

II.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las transiciones de fase de los compuestos sintetizados se determinaron mediante DSC, en un calorímetro TA instruments, modelo Q2000. La temperatura del horno se programó desde temperatura ambiente hasta 400 °C con una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min. Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno (flujo de 40 ml/min).

Las medidas se realizaron en colaboración con el grupo Química de la Materia Blanda (INIFTA, UNLP-CONICET, CCT La Plata).

II.2.8. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar la estabilidad térmica de los compuestos orgánicos sintetizados, se usó un analizador termogravimétrico (TGA), TA instruments, modelo Q500. La temperatura del horno se programó desde temperatura ambiente hasta 450 °C a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min. Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno (flujo de 40 ml/min).

Las medidas se realizaron en colaboración con el grupo Química de la Materia Blanda (INIFTA, UNLP-CONICET, CCT La Plata).

II.2.9. Difracción de rayos X (DRX)

Los datos de DRX de monocristales de los compuestos orgánicos preparados se obtuvieron con un difractómetro de Enraf-Nonius CAD-4, empleando la técnica de barrido ω - 2θ y ancho de barrido $(0,8+0.35\tan\theta)$, usando radiaciones de $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) y $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,54184 \text{ \AA}$) monocromado con grafito. Las estructuras cristalográficas se resolvieron por los métodos directo y de Fourier. El modelo final se obtuvo con el refinamiento de matriz completa y cuadrados mínimos F2, empleando los programas SHELXS-97 y SHELXL-97.[120] Los gráficos de las estructuras cristalinas se realizaron con el programa Mercury.[121]

Los monocristales se obtuvieron por evaporación lenta a temperatura ambiente de soluciones diluidas de cada compuesto estudiado en un solvente o mezclas de solventes adecuados.

Las medidas se realizaron en colaboración con el IFLP (Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, CCT La Plata).

II.2.10. Métodos computacionales

Los cálculos se realizaron con el paquete de programas GAUSSIAN 03. La optimización de la geometría de mínima energía se hizo en fase gaseosa a través de cálculos de DFT utilizando el método B3LYP/DGDZVP. La visualización de los resultados se realizó con el programa GAUSSVIEW 5.0.[122,123]

II.2.11. Estudios electroquímicos

Los experimentos electroanalíticos realizados para los compuestos orgánicos bajo investigación, así como el seguimiento del avance de las reacciones electródicas se llevaron a cabo empleando la técnica voltametría cíclica (VC). La celda empleada fue de un cuerpo y se describe más abajo (ver **sección II.2.11.1.1**). La velocidad de barrido de potencial (V_b) empleada en los experimentos VC estuvo comprendida en el intervalo 0,020 y 1,00 V/s. Para los experimentos a escala preparativa de laboratorio se realizaron electrólisis preparativas a potencial controlado (EPC, ver **sección II.2.11.1.2**).

La instrumentación electrónica empleada en la aplicación de ambas técnicas consistió en un potencióstato LYP, modelo M5, con un generador de funciones de barrido marca LYP. Este dispositivo fue adaptado a un adquisidor de datos digitales marca WinPCrhom, conectado a una computadora.

Todas las soluciones se prepararon en matraces aforados. Las masas de soluto, solvente y electrolito soporte se determinaron por pesada dentro de una caja con guantes (caja seca) en atmósfera de $N_{2(g)}$.

Para los experimentos se empleó $NaClO_4$, $LiClO_4$ o PTBA como ES.

La degasificación de las soluciones para VC y para EPC se realizó por eliminación del aire disuelto en las soluciones electrolíticas con burbujeo (20 min) de $N_{2(g)}$ calidad 4,8.

II.2.11.1. Equipamiento empleado en los estudios electroquímicos

II.2.11.1.1 Voltamperometría cíclica (VC)

Celda electrolítica para VC. En los experimentos VC se utilizó una celda de vidrio de base cónica, de un compartimento como la esquematizada en la [Figura II.1](#), con un volumen útil de 5 mL.

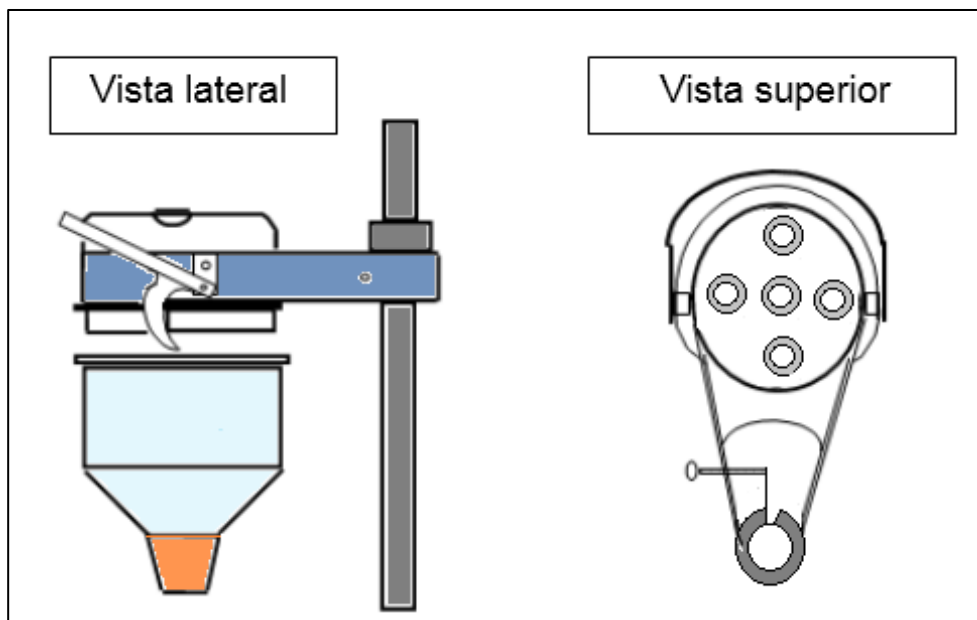


Figura II.1. Esquema de la celda electroquímica empleada en los experimentos VC.

Electrodo de trabajo (ET). El ET es un disco de carbono vítreo (C-vítreo) con un área geométrica $0,074 \text{ cm}^2$ encapsulado en teflón. El acondicionamiento del ET se realizó por pulido manual, antes de cada serie de medidas. Para el pulido se emplearon paños para pulido humedecidos con una suspensión acuosa de alúmina (para pulido metalográfico de $0,3 \mu\text{m}$). Luego del pulido, el ET se lavó con abundante agua Milli-Q y se sumergió en un baño ultrasónico (TB-04 Testlab) durante unos minutos (3 veces x 1 min, cambiando el agua del baño de lavado cada vez) para asegurar la eliminación completa de partículas que pudieran contaminar la superficie del electrodo. Luego se secó con papel de filtro y se guardó dentro de un tubo de vidrio que en su parte superior tiene una junta esmerilada para evitar su contaminación.

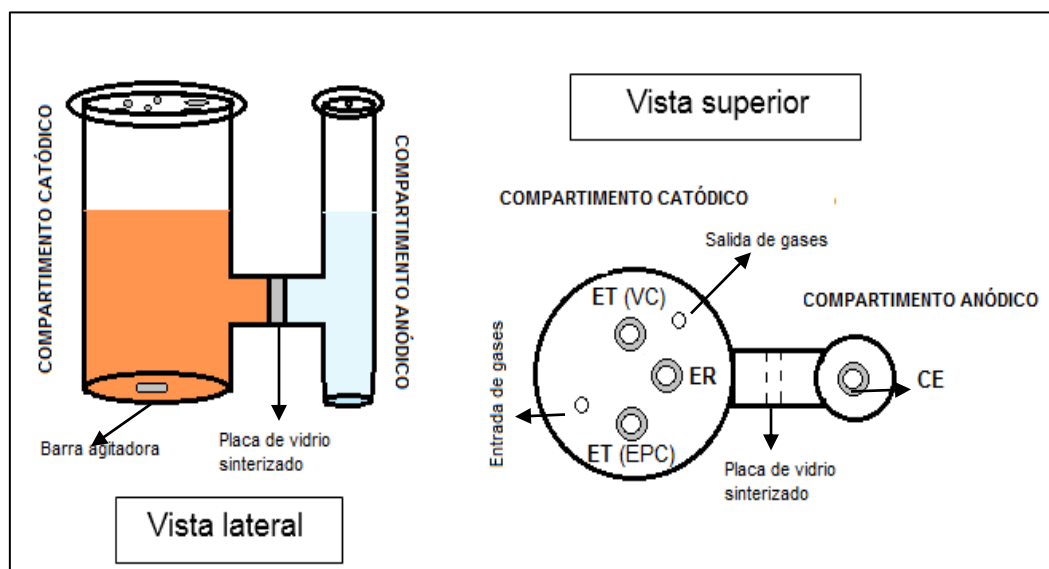
Electrodo de referencia (ER). Como ER se utilizó un alambre de plata ($\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$) sumergido en una solución de AgNO_3 (0,1 M en ACN) contenida en un tubo de vidrio, cerrado en su extremo inferior con un tapón de vidrio poroso que permite la conexión eléctrica con la solución evaluada, y que al mismo tiempo minimiza el pasaje de solución a través de este. El electrodo se inserta en un capilar de Luggin. Este capilar tiene como finalidad disminuir al mínimo la caída óhmica entre el ET y el ER.

Contraelectrodo (CE). Se utilizó una chapa de platino de 2 cm^2 de área geométrica. El CE se calentó a la llama hasta incandescencia, se lavó con abundante H_2O

Milli-Q y se secó en estufa. Inmediatamente retirado de la estufa se dejó enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador.

II.2.11.1.2. Electrólisis a potencial aplicado constante y controlado (EPC)

Celda electrolítica para EPC. En los experimentos EPC se utilizó una celda de vidrio de dos compartimentos como la esquematizada en la [Figura II.2](#).



[Figura II.2](#). Esquema de la celda electroquímica empleada en EPC.

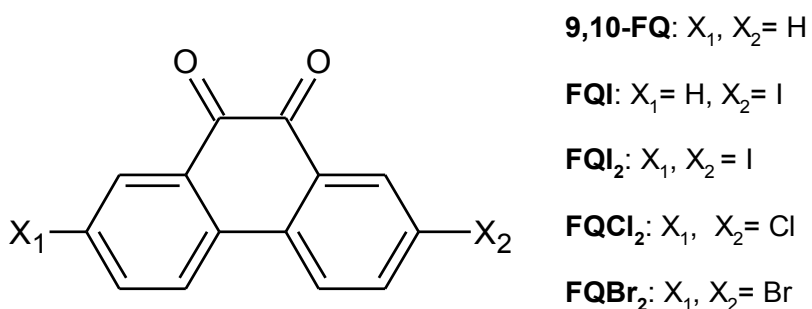
Electrodo de Trabajo. Como ET se usó una malla de carbono vítreo reticulado (RVC) BAS MF-2077. El ET se lavó sucesivamente con DMF, EtOH y H₂O Milli-Q en ultrasonido; se secó en estufa. Inmediatamente retirado de la estufa se dejó enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador.

Electrodos de referencia y contra electrodo. Como ER y CE se utilizaron los descritos para VC (ver [sección II.2.11.1.1](#)).

II.3. COMPUESTOS SINTETIZADOS

II.3.1. Síntesis de derivados halogenados de 9,10-fenantrenoquinona (9,10-FQ)

La síntesis de los derivados halogenados de 9,10-FQ (2-iodo-9,10-fenantrenoquinona (FQI), 2,7-diiodo-9,10-fenantrenoquinona (FQI₂), 2,7-cloro-9,10-fenantrenoquinona (FQCl₂) y 2,7-dibromo-9,10-fenantrenoquinona (FQBr₂), ver [Figura II.3](#)) se realizó en balones de reacción de vidrio Pyrex de base redonda y con tres bocas, de 25 a 50 mL de volumen útil, conectados a un condensador que en el extremo superior contiene adaptado una bocha con agente absorbente (sílica gel) seco. Cuando fue necesario, se usó un baño calefactor de silicona. Todas las preparaciones se llevaron a cabo manteniendo agitación magnética y bajo campana extractora de gases. La [Figura II.4](#) muestra un esquema del equipo empleado.



[Figura II.3.](#) Estructura molecular de 9,10-FQ y sus derivados halogenados: FQI, FQI₂, FQCl₂ y FQBr₂.

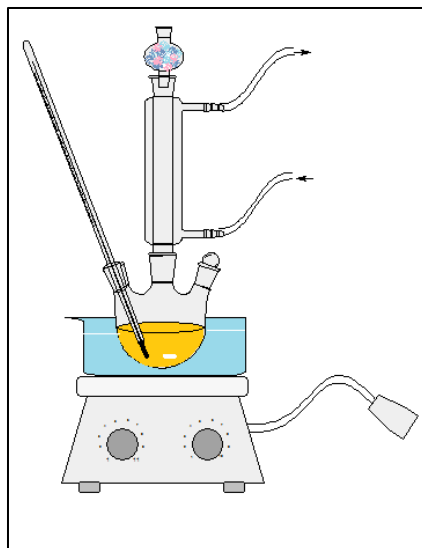


Figura II.4. Equipo para síntesis de derivados halogenados de 9,10-FQ.

Los productos de reacción se caracterizaron e identificaron mediante FTIR, UV-vis, ^1H y ^{13}C RMN, TGA y DRX (ver **Capítulo III, secciones III.2.2 y III.2.3**).

Los procedimientos de síntesis específicos para cada compuesto se detallan a continuación.

II.3.1.1. 2-iodo-9,10-fenantrenoquinona (FQI)

Se sintetizó en el laboratorio siguiendo el procedimiento publicado por Ge y Smith.[124] A una solución de 9,10-FQ (0,1055 g; 0,5067 mmol) e I_2 (0,1337 g; 0,5268 mmol) en ácido acético (5 mL) se le agregó una mezcla de ácido nítrico concentrado (100 μL) y ácido sulfúrico concentrado (240 μL). La mezcla de reacción bajo agitación magnética permanente se calentó a reflujo (4 h) hasta que por CCF no se observó la mancha correspondiente al reactivo original (9,10-FQ). Se interrumpió el calentamiento, y la mezcla de reacción se dejó enfriar y reposar a temperatura ambiente (ca. 25°C) durante 10 h sin agitación y a continuación se dejó en heladera durante una noche. Se observó la formación de un sólido insoluble. El sólido resultante se filtró, se lavó con DCM (3 x 0,5 mL) y se secó a presión reducida (0,25 mm de Hg) y a temperatura ambiente (ca. 25°C) durante 12 h, hasta peso constante. Se obtuvo un polvo de color naranja brillante, cromatográficamente (CCF, aplicación en mancha y en banda) puro (0,1275 g; 0,3816 mmol; rendimiento molar: 75 %).

II.3.1.2. 2,7-diiodo-9,10-fenantrenoquinona (FQI₂)

Se preparó en el laboratorio siguiendo un procedimiento de síntesis similar al empleado para la preparación de FQI. A una solución de 9,10-FQ (0,0254 g; 0,1221 mmol) y I₂ (0,1798 g; 0,7084 mmol) en ácido acético (1,2 mL) se le agregó una mezcla de ácido nítrico concentrado (100 μL) y ácido sulfúrico concentrado (240 μL). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética y se calentó a reflujo durante 1 h (hasta que las CCF mostraron ausencia del reactivo 9,10-FQ). Las CCF mostraron dos manchas correspondientes a los productos de reacción, una de ellas mayoritaria. Se interrumpió el calentamiento, se dejó enfriar y reposar a temperatura ambiente ca. 25°C durante 3 h sin agitación; seguidamente se enfrió a 10°C hasta formación de un sólido insoluble. El sólido resultante se filtró, se lavó con EtOH (3 x 1 mL) y DCM (3 x 0,5 mL) y se secó a presión reducida (0,25 mm de Hg) y a temperatura ambiente ca. 25°C durante 6 h, hasta peso constante, para dar un polvo de color naranja brillante cromatográficamente (CCF, aplicación en mancha y en banda) puro (38,76 g; 0,0843 mmol; 69% de rendimiento molar).

II.3.1.3. 2,7-dibromo-9,10-fenantrenoquinona (FQBr₂)

FQBr₂ se sintetizó en el laboratorio siguiendo el procedimiento publicado por Hanif, M. *et al.*[125] A una mezcla de 9,10-FQ (0,9857 g; 0,0047 mol) y NBS (1,6882 g; 0,0095 mol) se le adicionó ácido sulfúrico concentrado al 98% (30 mL). La mezcla de reacción permaneció bajo agitación magnética vigorosa y temperatura ambiente (ca. 25 °C) durante 2 h al cabo de las cuales se verificó por CCF la ausencia de 9,10-FQ. La solución resultante se volcó sobre agua destilada helada observándose la formación de un sólido insoluble. El sólido se filtró, lavó con EtOH absoluto (3 x 0,5 mL) y se secó a presión reducida (0,25 mm de Hg) y temperatura ambiente (ca. 25°C) durante 6 h. La purificación se realizó por lavado continuo empleando un Soxhlet y usando como solvente extractor ciclohexano. El sólido lavado se recristalizó dos veces desde una mezcla de cloroformo:ACN (4:1) en caliente para dar un sólido cristalino de color naranja brillante, cromatográficamente (CCF, aplicación en mancha y en banda) puro (1,4227 g; 0,0039 mol; 82% de rendimiento molar).

II.3.1.4. 2,7-dicloro-9,10-fenantrenoquinona (FQCl₂)

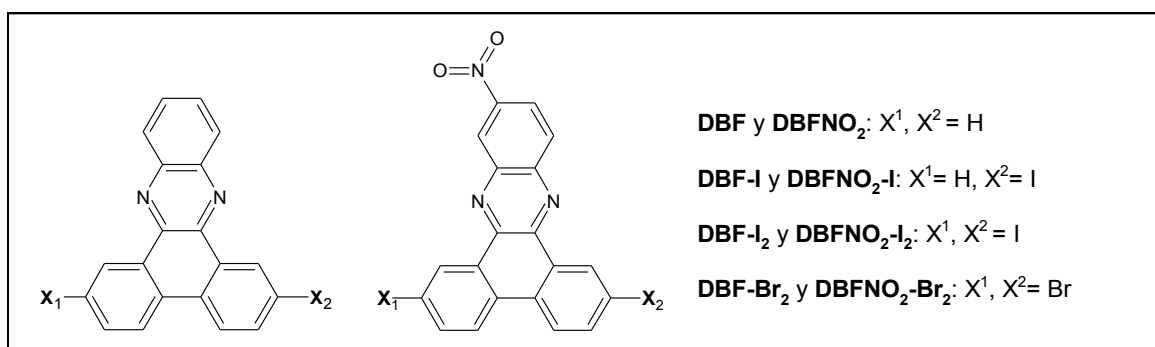
Se obtuvo en el laboratorio siguiendo un procedimiento de síntesis similar al empleado para la preparación de FQBr₂, con algunos cambios experimentales que se describen a continuación. A una mezcla 9,10-FQ (0,1138 g; 0,5468 mmol) y NCIS (0,1524 g; 1,0937 mmol) se añadió ácido sulfúrico concentrado al 98% (3 mL). La mezcla de reacción permaneció bajo agitación magnética constante, a 150°C durante 8 horas. El calentamiento se interrumpió cuando por CCF de muestras de la mezcla de reacción se observó ausencia de la mancha correspondiente al reactivo 9,10-FQ. La solución resultante se volcó sobre agua destilada helada observándose la formación de un sólido insoluble que se filtró, lavó con EtOH absoluto (3 x 0,5 mL) y se secó a presión reducida (0,25mm de Hg) y temperatura ambiente (ca. 25°C) hasta peso constante. La purificación se realizó por recristalización desde DCM a ebullición para dar un polvo de color naranja cromatográficamente (CCF, aplicación en mancha y en banda) puro (0,0304 g; 0,1097 mmol; 20% de rendimiento molar).

II.3.2. Síntesis de derivados de dibenzofenazina

En un tubo de centrifuga de vidrio Pyrex de base redonda (alto: 107-109 mm, diámetro: 16-17 mm, tipo rimless), de 10 mL de volumen útil, y con junta y tapa esmeriladas, se colocó una mezcla finamente pulverizada y homogeneizada manualmente en mortero de ágata compuesta por 1,2-FD o 4-NFD y el compuesto dicarbonílico (CD: FQ, FQI, FQI₂, FQBr₂) correspondiente, en relaciones molares 1,2-FD o 4-NFD/CD = 1,2. Los tubos conteniendo las mezclas sólidas reaccionantes se introdujeron en una mufla y dejaron reaccionar a 150 °C (1,2-FD) y 180 °C (4-NFD). La temperatura de reacción se seleccionó de acuerdo con los resultados obtenidos en ensayos en los cuales se realizaron modificaciones de esta variable experimental. Se seleccionó como temperatura de operación óptima aquella que permitió la conversión total del CD en el menor tiempo de reacción. El avance de la reacción se siguió rutinariamente por CCF de muestras extraídas a diferentes tiempos de reacción preseleccionados. Una pequeña muestra de la mezcla de reacción ca. 0,2 mg se trató con DCM (ca. 0,7 mL), se sonicó y el sobrenadante se analizó por CCF. Ocasionalmente, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente dentro del desecador y luego se pulverizó finamente. La reacción se dio por finalizada cuando por CCF no se observó la mancha del CD. Se interrumpió el calentamiento y la mezcla de reacción se dejó alcanzar la temperatura ambiente (ca. 25

°C) mantenida dentro de un desecador. Los productos crudos se purificaron por recristalización o lavados en caliente desde o con un solvente adecuado (ver [Tabla II.1](#) y [Tabla II.2](#)).

Los derivados dibenzofenazina (DBF) sintetizados (ver [Figura II.5](#)) se caracterizaron e identificaron mediante FTIR, UV-vis, ^1H y ^{13}C RMN, TGA, DSC y DRX (ver [Capítulo IV](#), [secciones IV.2.2](#) y [IV.2.3](#)).



[Figura II.5](#). Fórmulas estructurales de DBF y de los derivados de DBF sintetizados.

[Tabla II.1](#). Síntesis de derivados de dibenzofenazina por condensación de 1,2-FD con el CD correspondiente, a 150 °C.

Entrada	CD (mmol)	1,2-FD (mmol)	t (min)	Dibenzofenazina	Solvente de recristalización	Rto. molar ^a (%)
1	FQ (0,239)	0,291	10	DBF	EtOH	80
2	FQI (0,267)	0,329	10	DBF-I	Cloroformo:n-hexano (1:1)	73
3	FQI ₂ (0,226)	0,274	10	DBF-I ₂	Cloroformo	88
4	FQBr ₂ (0,266)	0,321	15	DBF-Br ₂	Cloroformo	92

^a Rendimiento molar de producto puro.

Tabla II.2. Síntesis de derivados de dibenzofenazina por condensación de 4-NFD con el CD correspondiente, a 180 °C.

Entrada	CD (mmol)	4-NFD (mmol)	t (min)	Dibenzofenazina	Solvente de purificación	Rto. Molar (%)
1	FQ (0,237)	0,289	40	DBFNO ₂	Tolueno	91 ^{a,b}
2	FQI (0,288)	0,347	60	DBFNO ₂ -I		89 ^b
3	FQI ₂ (0,214)	0,268	100	DBFNO ₂ -I ₂	Lavados en caliente con ACN	93 ^b
4	FQBr ₂ (0,278)	0,338	180	DBFNO ₂ -Br ₂		95 ^b

^a Purificado por recristalización.

^b Rendimiento molar de producto puro.

II.3.3. Síntesis de derivados halogenados derivados de fenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 1,1-dióxido (Tr)

El procedimiento de condensación del CD adecuado con sulfamida (S) en solución de EtOH/HCl_(g) reportado por Wright[126] pero ligeramente modificado (*ver sección II.3.3.1.1*) para cada caso en particular fue el elegido en este trabajo de Tesis para sintetizar los tres nuevos compuestos derivados de Tr (2-iodofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 1,1-dióxido (TI); 2,7-diiodofenantro[9,10 c][1,2,5]tiadiazol 1,1-dioxido (TI₂) y 2,7-dibromofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 1,1-dioxido (TBr₂), *ver Figura II. 6*).

Puntualmente, la preparación de TBr₂ se intentó a través de otras vías (*ver secciones II.3.3.1.2; II.3.3.1.3 y II.3.3.2.1*), motivo por el cual todos los procedimientos se describen en función de este compuesto. Todos los productos se caracterizaron mediante FTIR, UV-vis, ¹HRMN, TGA, DSC y su identidad se confirmó por DRX (*ver Capítulo V, secciones V.2.2 y V.2.3*).

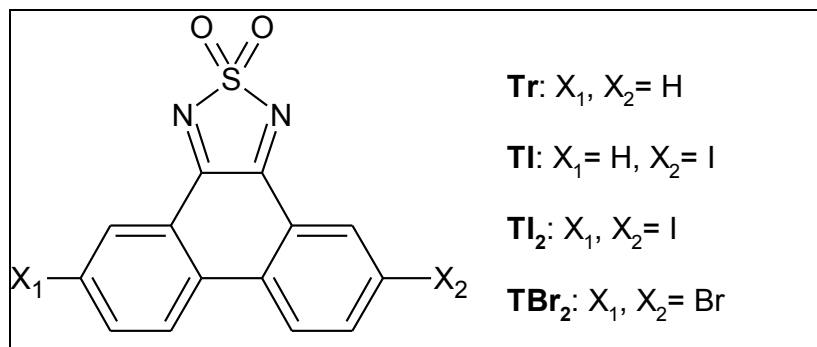


Figura II.6. Estructura molecular de Tr y de los tres nuevos derivados halogenados: TI, TI₂ y TBr₂.

II.3.3.1. Reacciones de condensación

II.3.3.1.1. En solución de EtOH:DCM/HCl_(g)

En un balón de fondo redondo conteniendo 230 mL de EtOH absoluto previamente burbujeado con HCl (gas) hasta pH=2 y 20 mL de DCM, equipado con agitación magnética, condensador y sumergido en un baño calefactor de silicona, se agregó una mezcla pulverizada y homogeneizada compuesta por 0,1598 g (0,4366 mmoles) de FQBr₂ y un total de 0,4287 g (4,4656 mmoles) de S (adicionada al medio de reacción en cantidades prefijadas (ca. 0,086 g) y en intervalos regulares de 12 h). La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 72 h al cabo de las cuales se verificó por cromatografía (CCF) la ausencia de la mancha correspondiente al reactivo FQBr₂. Se interrumpió el calentamiento, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se llevó a la heladera durante 24 h. El sólido resultante se filtró, se lavó con EtOH absoluto frío (5 x 0,5 mL) y se secó a presión reducida y temperatura ambiente durante 8 h, hasta peso constante. El sólido se recristalizó en caliente dos veces desde DCM, resultando un sólido de color rojo brillante cromatográficamente (CCF, aplicación en mancha y banda) puro (0,1265 g; 0,3456 mmoles; 79% de rendimiento molar).

En la [Tabla II.3](#) se muestran los resultados y algunas de las condiciones experimentales empleadas para obtención los tres nuevos derivados halogenados de Tr preparados.

Tabla II.3. Síntesis de derivados halogenados derivados de Tr por condensación del CD correspondiente con S, en solución de EtOH:DCM/HCl.

Entrada	CD	S/CD	tiempo de reacción (h)	Tiadiazol	Solvente de recristalización	Rto. molar ^a (%)
1	FQI	10	48	TI	EtOH;DCM	73
2	FQI ₂	20	72	TI ₂	DCM	69
3	FQBr ₂	10	72	TBr ₂	DCM	79

^a Rendimiento molar de producto puro identificado

II.3.3.1.2. En solución de ácido mineral líquido fuerte (H₂SO₄)

En un balón equipado con agitación magnética y condensador a reflujo, sumergido en un baño de silicona conteniendo 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%), se agregó una mezcla pulverizada y homogeneizada compuesta por 0,1008 g (0,2754 mmoles) de FQBr₂ y un total de 0,5622g (5,8447 mmoles) de S. La mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 4,5 h al cabo de las cuales se verificó por CCF la ausencia de reactivo inicial (FQBr₂). La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se volcó sobre agua destilada helada. Se extrajo la fase acuosa con DCM (8 x 5 mL). Los extractos orgánicos reunidos se lavaron con abundante agua (hasta pH neutro de las aguas de lavado), posteriormente se secaron con Na₂SO₄ y se eliminó el solvente a presión reducida en evaporador rotativo, a 25 °C. El sólido seco residual obtenido (0,0825 g) se recristalizó en caliente dos veces desde DCM y se secó a presión reducida y temperatura ambiente durante 8 h hasta peso constante, resultando un sólido de color rojo brillante, cromatográficamente (CCF, aplicación en mancha y banda) puro (0,0783 g; 0,1838 mmoles; 62% de rendimiento molar).

II.3.3.1.3. Con catalizadores sólidos y en ausencia de solvente

Se ensayó la condensación de FQBr₂ con S en ausencia de solventes, empleando como catalizadores ácidos dos heteropoliácidos H₄PMo₁₁VO₄₀ (HPA-1) y H₃PMo₁₂O₄₀ (HPA-2). Los dos catalizadores se pretrataron térmicamente a 150°C, por 24 h

inmediatamente antes de ser utilizados. Las temperaturas de reacción y las relaciones molares S/FQBr₂ y HPA/FQBr₂ ensayadas se detallan en la [Tabla II.4](#).

Tabla II.4. Síntesis de TBr₂ por condensación de FQBr₂ con S, catalizada por HPA, en ausencia de solventes.

HPA	Entrada	Temp. (°C)	S/FQBr ₂ (mmol/mmol)	HPA/FQBr ₂ (mmol/mmol)	t (h)	Rto. molar ^a (%)
H₄PMo₁₁VO₄₀ (HPA-1)	1	60	1,5	0,10	5,0	No reacciona
	2	90	1,5	0,10	14,0	No reacciona
	3	150	1,5	0,11	5,0	No aislado ^b
	4	150	5,2	0,11	4,5	No aislado ^b
	5	150	10,0	0,11	21,5	No aislado ^b
	6	150	20,0	0,11	10,0	No aislado ^b
	7	150	20,0	0,48	18,0	32 ^{b, c}
	8	150	20,0	0,99	5,0	45 ^{b, c}
H₃PMo₁₂O₄₀ (HPA-2)	9	150	20,0	0,99	5,0	42 ^{b, c}

^a Rendimiento molar de producto puro

^b Reacciones incompletas

^c Recristalizados desde DCM

Se describen a continuación los detalles para la síntesis de la *Entrada 7* de la [Tabla II.4](#). Todos los experimentos realizados se llevaron a cabo siguiendo un procedimiento similar.

La reacción se llevó a cabo en un tubo de centrifuga de vidrio Pyrex de base redonda (alto: 107-109 mm, diámetro: 16-17 mm, tipo rimless), de 10 mL de volumen útil, y con junta y tapa esmeriladas, en el cual se agregó una mezcla finamente pulverizada y manualmente homogeneizada en mortero de ágata que contenía 0,0314 g (0,0858 mmoles) de FQBr₂, 0,0745 g (0,0418 mmoles) de HPA-1 y un total de 0,1653 g (1,7201 mmoles) de S (adicionada al medio de reacción en cantidades prefijadas (ca. 0,0190 g en intervalos regulares de 2 h). El avance de la reacción se siguió por CCF, solubilizando una pequeña cantidad (ca. 1 mg) de la mezcla de reacción en DCM (ca. 1 mL). La reacción se dio por finalizada cuando no se observó avance en la conversión de FQBr₂ una vez alcanzada la relación S/FQBr₂ = 20. La mezcla de reacción sólida se extrajo con DCM (5 mL × 10 veces). Los extractos orgánicos reunidos se lavaron con abundante agua (hasta pH neutro de las aguas de lavado), posteriormente se secaron con Na₂SO₄ y se llevaron a seco a presión reducida en evaporador rotativo, a 25°C hasta peso constante. El sólido

resultante se recristalizó dos veces desde DCM caliente, se lavó con DCM frío, y se secó a presión reducida y temperatura ambiente durante 4 h, hasta peso constante. Resultó un sólido de color rojo brillante cromatográficamente (CCF, aplicación en mancha y banda) puro.

II.3.3.2. Reacción de halogenación de Tr

II.3.3.2.1. Con catalizadores sólidos y en ausencia de solvente

Se ensayó la halogenación (bromación) de Tr empleando NBS como agente halogenante y HPA-1 y HPA-2 como catalizadores ácidos. Los dos catalizadores se pretrataron térmicamente a 150°C, por 24 h inmediatamente antes de ser utilizados y se almacenaron hasta alcanzar temperatura ambiente en un desecador. Las temperaturas de reacción y las relaciones molares HPA/Tr y NBS/Tr se detallan en la [Tabla II.5](#). Se obtuvieron resultados positivos (avance de la reacción) solo cuando se empleó una temperatura de reacción de 150°C. Por CCF se observó para los dos HPAs una mezcla compleja de reacción (cinco productos y Tr sin reaccionar) que contenía la mancha correspondiente a TBr₂. El producto no fue aislado. El procedimiento seguido en todos los casos es similar al mostrado arriba en la **sección II.3.3.1.3**.

[Tabla II.5](#). Síntesis de TBr₂ a partir de Tr y NBS como agente halogenante catalizada por HPA, en ausencia de solventes.

HPA	Entrada	T(°C)	NBS/Tr (mmol/mmol)	HPA/Tr (mmol/mmol)	t (h)	Rto %
H₄PMo₁₁VO₄₀ (HPA-1)	1	25	2,2	0,10	24,0	No reacciona
	2	70	2,2	0,10	4,0	No reacciona
	3	100	2,2	0,10	16,0	No reacciona
	4	150	2,2	0,10	2,0	No aislado ^a
H₃PMo₁₂O₄₀ (HPA-2)	5	150	2,1	0,10	2,0	No aislado ^a
	6	150	3,3	0,10	2,0	No aislado ^a

^a Reacciones incompletas

II.4. GENERACIÓN Y ESTABILIDAD DE LOS ANIONES RADICALES DE LOS DERIVADOS HALOGENADOS DE FENANTRO [9,10-c][1,2,5] TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO

Los aniones radicales derivados de los compuestos TI, TI₂ y TBr₂ se prepararon por vías química y electroquímica. El anión radical derivado de TBr₂ también se preparó por vía fotoinducida. La caracterización de los aniones radicales se llevó a cabo por medio de VC, espectroscopía UV-Vis y ESR (ver **Capítulo VI**). La identidad se confirmó por simulación del espectro ESR. Con fines comparativos también se prepararon aniones radicales derivados de Tr por las vías electroquímica y fotoquímica.

II.4.1. Síntesis química

Se sintetizaron por vía química los aniones radicales de los derivados halogenados de Tr a partir de soluciones ca. 3 mM del derivado halogenado (T: TI, TI₂ y TBr₂) en DMF seca, burbujeada previamente durante 20 min con N_{2(g)} calidad 4,8. A cada solución se le agregó cianuro de litio (relación molar R = [LiCN]/[T] = 10). La síntesis se realizó en un matraz aforado color caramelo de 10 mL de capacidad, con tapa hermética. El avance de las reacciones se siguió por VC. Se tomaron alícuotas de 2 mL (utilizadas por única vez) y se usó NaClO₄ 0,10 M como ES. Inmediatamente dada por finalizada la reacción (no se observó el pico catódico inicial, verificado por VC) se prepararon los capilares para ESR y se registraron los espectros UV-Vis por dilución de 100 µL de la solución de cada uno de los aniones radicales en 3 mL de DMF seca, previamente burbujeada (20 min) con N_{2(g)} calidad 4,8. Todos los experimentos (preparación de las soluciones, extracción de muestras, medidas VC, agregado de ES, preparación de muestras para ESR y para medidas UV-Vis) se realizaron en una caja de guantes, en atmósfera de N_{2(g)} seco y libre de oxígeno.

II.4.2. Síntesis fotoinducida

La acumulación del anión radical derivado de TBr₂ por vía fotoquímica se realizó por exposición a irradiación de una solución de concentración conocida (ca. 3 mM) del compuesto precursor en DMF seca y desaireada por burbujeo de N_{2(g)}, con una lámpara de amplio espectro de longitud de onda (200-800 nm). El espectro de emisión de la lámpara empleada se muestra en la [Figura II.7](#).

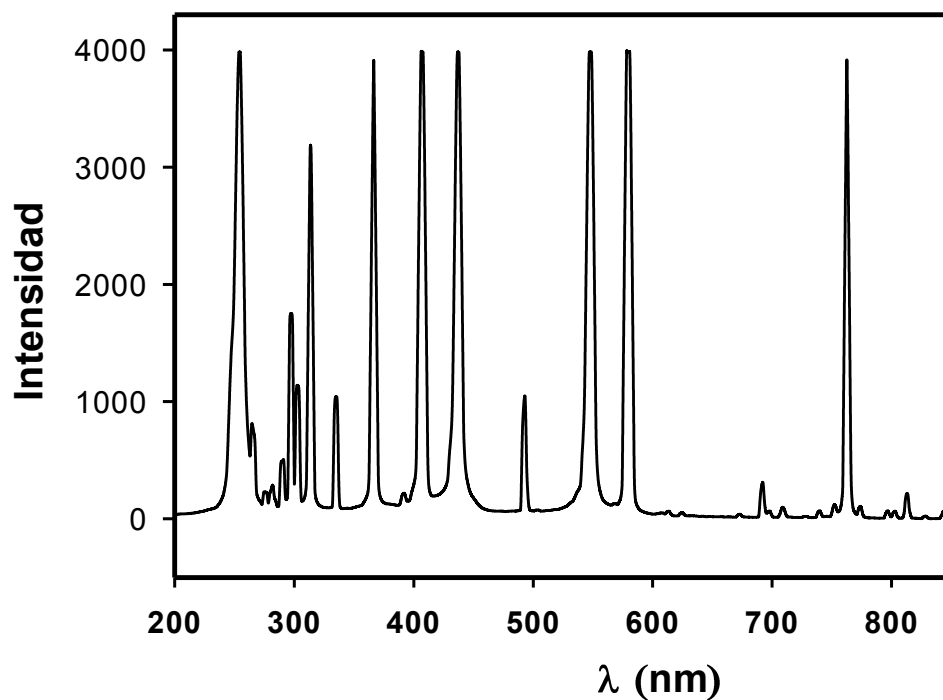


Figura II.7. Espectro de emisión de la lámpara (200-800 nm) usada en los experimentos fotoquímicos.

Se utilizó una celda de cuarzo con cierre hermético de teflón, con 1 cm de camino óptico y 3 mL de volumen total útil. La muestra contenida en la celda se colocó a 5 cm de distancia de la lámpara y permaneció con agitación magnética durante la irradiación (ver Figura II.8). Se registraron los espectros UV-Vis a intervalos de tiempo preestablecidos. Una vez verificada la finalización de la reacción por UV-Vis (no se observa aumento de las señales correspondientes a los aniones radicales a mayor tiempo de exposición de las soluciones), la solución de reacción se midió por VC haciendo uso de NaClO_4 0,10 M como ES. La medida por VC se realizó en una caja de guantes, en atmósfera de $\text{N}_{2(g)}$ seco y libre de oxígeno.

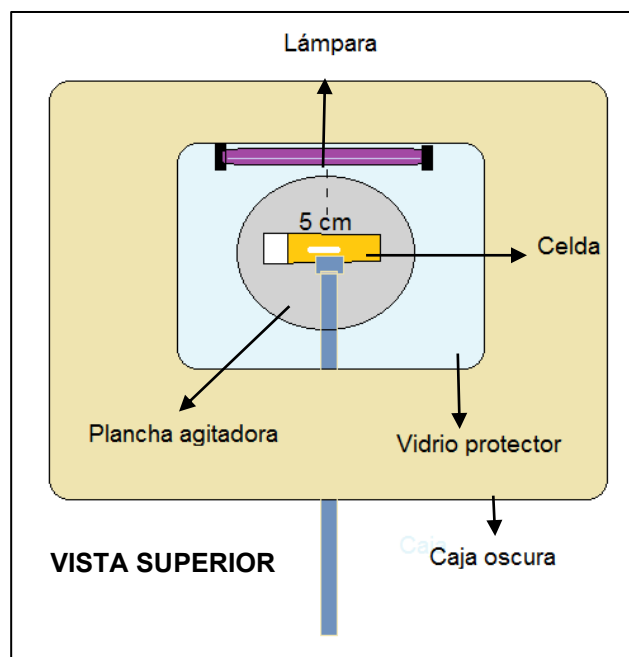


Figura II.8. Esquema del equipamiento empleado para acumulación del anión radical por vía fotoinducida.

II.4.3. Síntesis electroquímica

La preparación de los aniones radicales por vía electroquímica se llevó a cabo por EPC, aplicando un potencial correspondiente a 0,100 V más catódico que el potencial del pico del primer proceso de reducción (Epc, ver Figura II.9) de cada uno de los tiadiazoles halogenados precursores. Se utilizó una celda convencional de dos compartimentos (ver Figura II.2). El volumen de solución usado en la celda electroquímica fue de 18 mL en el compartimento catódico y de 7 mL en el anódico. Para todos los experimentos se empleó NaClO_4 como ES. Todas las soluciones se prepararon en matraces aforados, las masas de soluto, solvente y ES se determinaron por pesada en una balanza analítica (al 0,1 mg) colocada dentro de la caja con guantes. Se registró la corriente eléctrica y la carga que circuló en cada ensayo. El avance de las electroreducciones se analizó por VC (las medidas se realizaron en la misma celda de electrólisis usando como ET el empleado para VC), a intervalos de tiempo preestablecidos. Los experimentos se dieron por finalizados cuando la corriente registrada disminuyó aproximadamente al 1% del valor registrado al inicio del ensayo ($t = 0$ min). El rendimiento molar de cada anión radical se calculó como se describe en la **sección II.4.3.1**. Una vez finalizada la EPC, se prepararon los capilares para las medidas de los espectros ESR y se registraron los espectros UV-Vis

por dilución de 100µL de la solución de cada uno de los aniones radicales en 3mL de DMF seca y desaireada previamente por burbujeo con N_{2(g)}. Todos los experimentos se realizaron en una caja de guantes, en atmósfera de N_{2(g)}.

El catolito se mantuvo en un recipiente color caramelo herméticamente cerrado, envuelto en papel de aluminio y almacenado dentro en la caja con guantes en atmósfera de N_{2(g)} seca e inerte para su uso en las medidas de estabilidad de los aniones radicales.

II.4.3.1. Medida de la estabilidad de los aniones radicales

Las soluciones provenientes de la síntesis electroquímica de los aniones radicales (ver **sección II.4.3**) se dividieron en 3 alícuotas del mismo volumen. La primera se utilizó para evaluar la estabilidad de los aniones radicales formados en atmósfera de N_{2(g)} seca e inerte (en ausencia de oxígeno), la segunda y la tercera alícuotas se emplearon para investigar la estabilidad de los radicales en presencia de 0,16 M de agua adicionada y en saturación con oxígeno (O₂), respectivamente. Las medidas se realizaron por un tiempo de 90 días.

Una indicación de la estabilidad de los aniones radicales sintetizados por vía electroquímica se obtuvo a través de medidas por VC de las soluciones después de finalizadas las electrólisis preparativas.

Para el análisis, se iniciaron dos barridos independientes a partir del potencial de reposo (E_r, E_i en [Figura II.9](#)) de la cupla redox (T + 1e⁻ = T^{•-}); uno en la dirección catódica y otro en la dirección anódica. Luego, se midió la intensidad de corriente para cada barrido como se indica en la [Figura II.9](#) y se calculó la correspondiente relación de intensidades de corriente (I_{pa'1}/I_{pc'1}) para cada VC experimental. Suponiendo que los coeficientes de difusión de T y T^{•-} son iguales, permite la conversión de las relaciones de intensidad de pico en relaciones de concentración.

Entonces, para cuantificar el rendimiento molar y la estabilidad de los aniones radicales en porcentaje (%T^{•-}) en el tiempo, se utilizó la [Ecuación II.1](#).

$$\%T^{\bullet-} = 100 \times ([T^{\bullet-}] / [T]_0) = 100 \times (I_{pa'1} / I_{pc'1}) \quad \text{Ecuación II.1}$$

donde: I_{pc1} es la intensidad de corriente de pico para la concentración inicial de T ([T]₀)

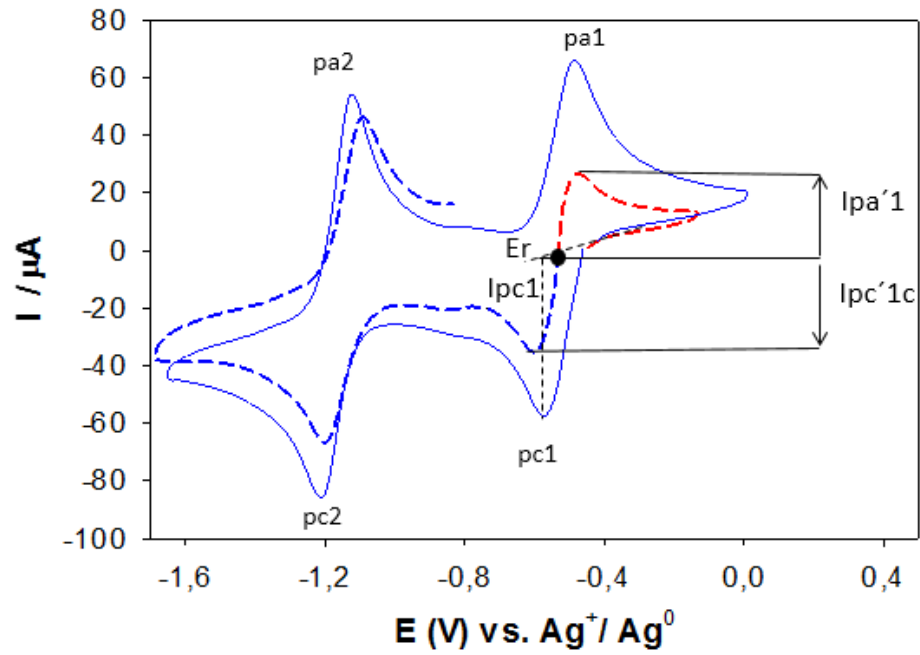


Figura II.9. Medida de la intensidad de corriente para el cálculo de la correspondiente relación de intensidades de corriente, enfocada en el primer pico catódico. (—): VC a $t = 0$ min; (---): VC, barrido catódico, para $t > 0$ min; (---): VC, barrido anódico, para $t > 0$ min.

CAPÍTULO III

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS
HALOGENADOS DE 9,10-FENANTROQUINONA

III.1. INTRODUCCIÓN

La 9,10-fenantrenoquinona (**9,10-FQ**) es un compuesto α -dicarbonílico derivado del fenantreno, un hidrocarburo aromático policíclico de 3 anillos bencénicos fusionados (ver [Figura III.1](#)). **9,10-FQ** puede prepararse mediante varios métodos,[127] principalmente por la oxidación química de fenantreno.[128,129]

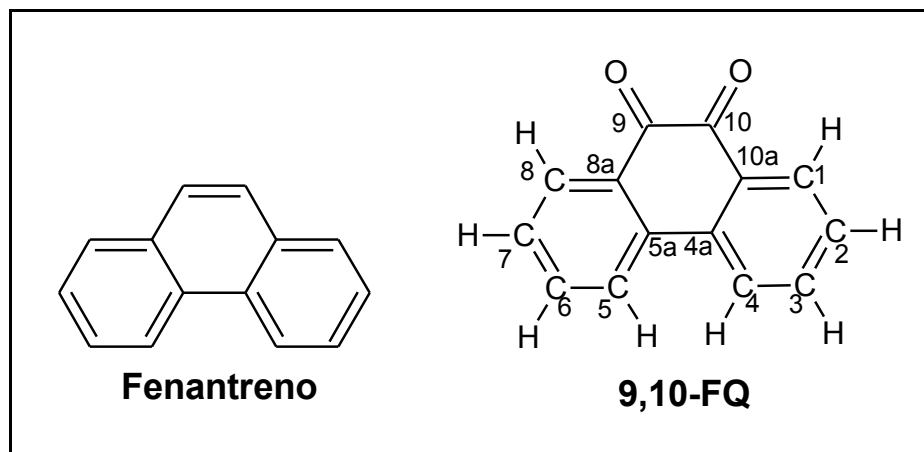


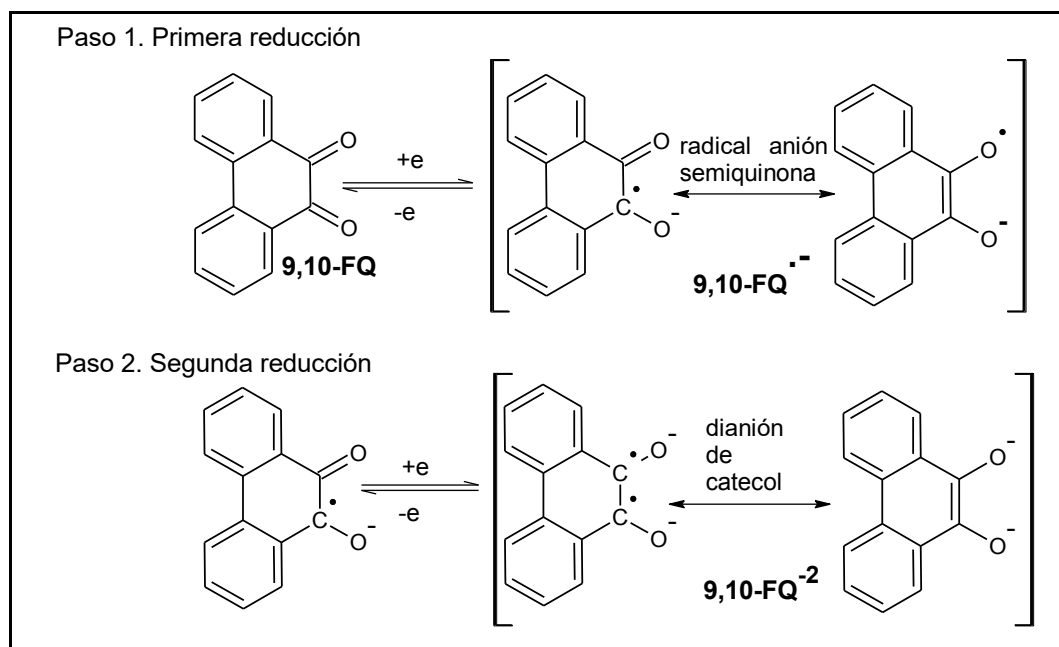
Figura III. 1. Estructura molecular de fenantreno y **9,10-FQ**.

Las principales características espectroscópicas (FTIR, ^1H y ^{13}C RMN, UV-Vis), de estabilidad térmica y propiedades electroquímicas reportadas para **9,10-FQ** se mencionan a continuación.

- La banda más características del espectro IR de este compuesto corresponde a la existencia de los grupos carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$) a 1674 cm^{-1} , de intensidad alta, que muestra la presencia de una *orto*-quinona simétrica, también las bandas características de los estiramientos asociados a los $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ca. 3085 y 3065 cm^{-1} con sus respectivas flexiones fuera del plano entre 1294 y 716 cm^{-1} y en el intervalo 1650 - 1430 cm^{-1} se observan las bandas correspondientes a los estiramientos $>\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}<$. [130]
- El espectro ^1H RMN informado para **9,10-FQ** en solución de Cl_3CD , exhibe 6 señales que integran para un total de 8 hidrógenos (Hs) unidos a carbonos aromáticos. Las señales ubicadas a campos bajos de la región aromática se asignan para H1 (H unido a C1 en [Figura III.1](#)) debido al efecto desapantallador de los grupos vecinos $\text{C}=\text{O}$ (deficiente de electrones capaces de retirar electrones). El H1 en δ $8,2084 - 8,1903$

ppm muestra un doble doblete (dd, $J = 7,77$ y $1,31$ Hz, 2H), mientras que para H4 un doblete (d, $J = 8,02$ Hz, 2H) que aparece en δ 8,0355 - 8,0195 ppm. Adicionalmente, los dos Hs restantes muestren tripletes (debido a la presencia 2 Hs adyacentes). El primer triplete en δ 7,7439—7,7104 ppm es asignado a H3 (t, $J = 8,4$ Hz, 2H), mientras que el segundo triplete en δ 7,4949—7,4650 ppm se asigna a H2 (t, $J = 7,48$ Hz, 2H). Por otra parte, en el espectro ^{13}C RMN, debido a la simetría de la molécula, se observan 7 señales. Como característica principal se encuentra la señal a δ 180,36 ppm (campos bajos) correspondiente a los C-Ar que contienen el oxígeno (C9 y C10).[130]

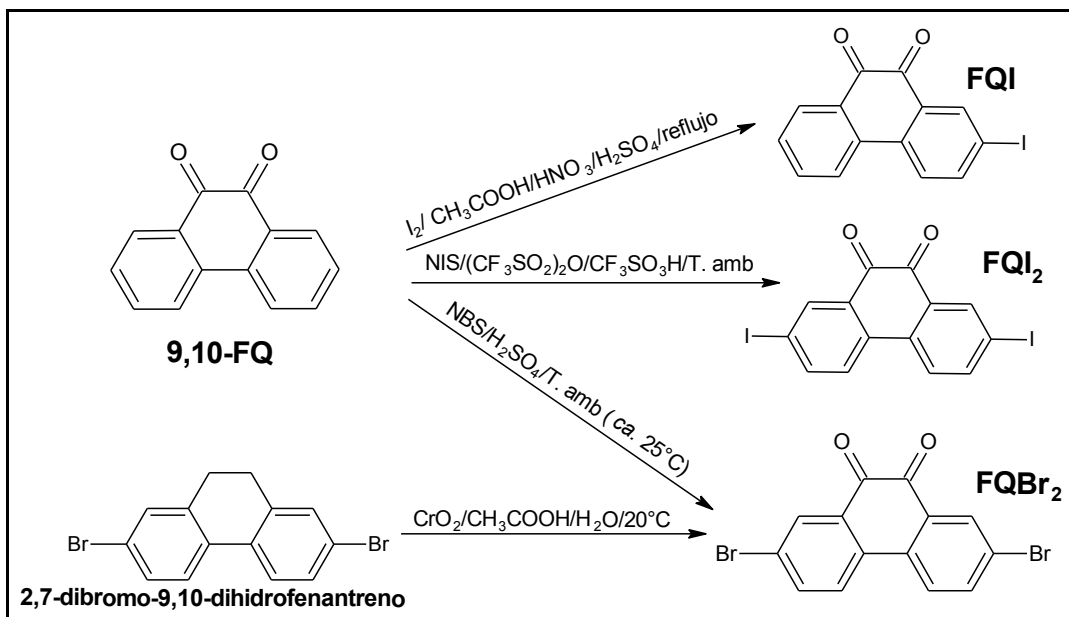
- El espectro UV-Vis informado en la literatura para **9,10-FQ** en solución de tetrahidrofurano (THF) muestra una banda de absorción ubicada en la zona de alta energía entre 257,5 y 266,0 nm y subbandas a 312,0 y 417,0 nm que corresponden a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del núcleo aromático. La transición $n \rightarrow \pi^*$ asociada a los grupos $>\text{C}=\text{O}$ ca. 500 nm no se observa en solución de THF ($\lg \epsilon = 1,7$, solución de benceno[131]).[130]
- El análisis TGA de **9,10-FQ** bajo atmósfera de $\text{N}_{2(\text{g})}$, realizado a una velocidad de calentamiento estándar ($10^\circ\text{C}/\text{minuto}$) en el intervalo de temperatura 40 a 400°C , muestra que experimenta una pérdida de peso del 5% alrededor de $232,9^\circ\text{C}$ y que la temperatura de inicio de descomposición es $272,6^\circ\text{C}$. La pérdida de peso del 100% ocurre a $313,6^\circ\text{C}$. [130]
- **9,10-FQ** experimenta electroreducción monoeléctronica en dos etapas sucesivas para producir la especie radicalaria semiquinona y el dianion del catecol, respectivamente (ver [Esquema III.1](#)).[130] Estas especies de radicales moleculares pueden interactuar fácilmente con los analitos a través de enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, se utilizan para construir sensores moleculares.[130] Por VC, estas reducciones se evidencian en dos ondas reversibles, la primera a $-0,97$ V y la segunda en $-1,69$ V en el sistema electrolítico $\text{TBAPF}_6/\text{ACN}$ [130] y en el sistema $\text{Bu}_4\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ el primer proceso de reducción a $-1,05$ V vs. Fc/Fc.[125]



Esquema III.1. Reacciones de reducción de uno y dos electrones de **9,10-FQ**.

El compuesto α -dicarbonílico **9,10-FQ** es ampliamente utilizado en varios tipos de reacciones químicas de considerable importancia en síntesis orgánica, especialmente, en reacciones de sustitución electrofílica aromática y reacciones de condensación.[132–134] Las reacciones reportadas en la literatura[135–138] para la obtención de derivados halogenados de **9,10-FQ** se presentan en el [Esquema III.2](#).

9,10-FQ y sus derivados halogenados son moléculas ampliamente utilizadas en la síntesis de materiales fotónicos, polímeros, productos farmacéuticos, agroquímicos y en una variedad de ligandos.[139–141] Han sido investigados en anisotropías ópticas de superficie Si (001),[142] cromatografía,[143,144] farmacología,[145–147] transferencia de protones,[148,149] electrodos modificados,[150,151] baterías,[152] capacitores,[153] complejos de metales de transición como agentes anticancerígenos,[154–156] fotoquímica,[157,158] fosforescencia,[131,159–161] y para la fabricación de composites con derivados de grafeno a través de interacciones π - π .[162,163]



Esquema III.2. Rutas sintéticas para la obtención de derivados halogenados de **9,10-FQ**.

En este capítulo se presenta la síntesis de cuatro derivados halogenados de **9,10-FQ** (ver Figura III.4). Los compuestos obtenidos se caracterizan/identifican mediante el uso de técnicas espectroscópicas, térmicas, difracción de rayos-x de monocristales y electroquímicas. Además, se emplean cálculos computacionales para determinar los orbitales frontera HOMO y LUMO para **FQBr₂** y **9,10-FQ**. Los compuestos se obtienen con rendimientos molares satisfactorios a excepción del nuevo compuesto **FQCl₂**. La caracterización electroquímica de los derivados quinónicos en el medio DMF/NaClO₄ sobre C-vítreo se realizó mediante VC. Se observa que estos compuestos presentan dos procesos de electroreducción separados. Por difracción de rayos X de sus monocristales se encuentra que todos compuestos se apilan siguiendo un empaquetamiento tipo espiga en el que se detectan interacciones π-π entre los anillos aromáticos de moléculas vecinas. El análisis termogravimétrico indica que **FQI₂** corresponde al compuesto más estable térmicamente.

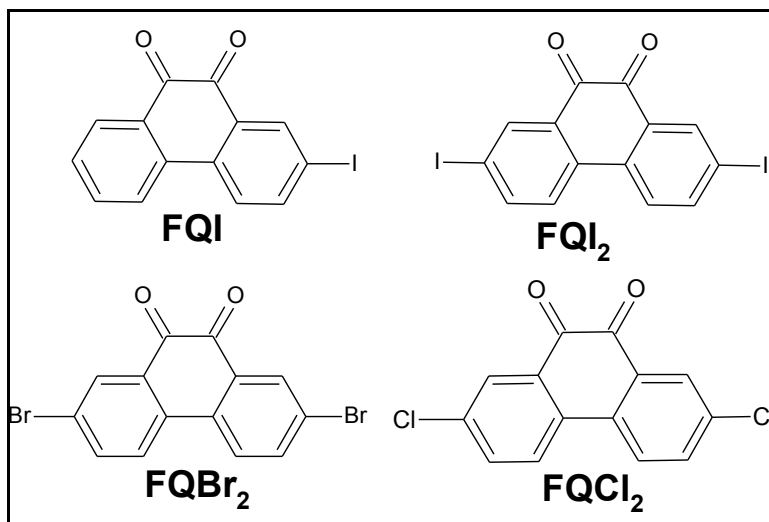


Figura III.2. Fórmulas estructurales de los derivados halogenados de 9,10-FQ sinterizados.

III.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.2.1. Síntesis de derivados halogenados de 9,10-fenantroquinona

En el [Figura III.3](#) se muestran las rutas sintéticas seguidas en este trabajo de Tesis para preparar los derivados halogenados: 2-iodo-9,10-fenantroquinona (**FQI**), 2,7-diiodo-9,10-fenantroquinona (**FQI₂**), 2,7-dibromo-9,10-fenantroquinona (**FQBr₂**) y 2,7-dicloro-9,10-fenantroquinona (**FQCl₂**). Estas quinonas, son los precursores de los derivados de tiadiazol y dibenzo[a,c]fenazinas sintetizados en este trabajo de Tesis y tratados en los Capítulos IV y V, respectivamente.

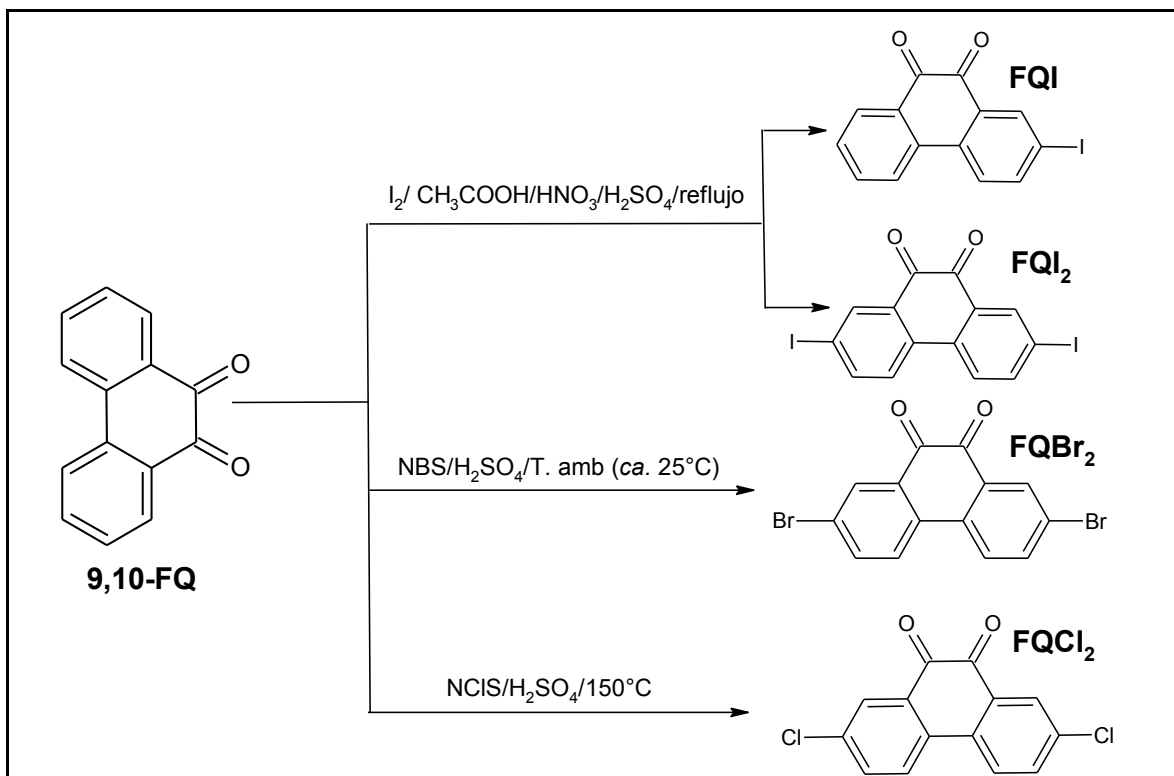


Figura III.3. Síntesis de derivados halogenados de **9,10-FQ** empelados en esta Tesis.

Los protocolos describen reacciones de sustitución electrofílica aromática en medio ácido en las que se lleva a cabo la yodación, bromación y cloración respectiva sobre las posiciones 2 o 2 y 7 del anillo de fenantreno de **9,10-FQ**. Particularmente, **FQI** y **FQCl₂**, se lograron a través de adaptaciones sobre los procedimientos de síntesis reportados en la literatura para **FQI**[124] y **FQBr₂**,[125,138] respectivamente. Como ejemplo, dado que **FQI₂** era uno de los productos secundarios de la síntesis de **FQI**, se consideró que existía la posibilidad de prepararlo aumentando la relación molar $I_2/9,10-FQ$ en el procedimiento usado para obtener **FQI**. Y efectivamente, resultó que el producto de reacción mayoritario es **FQI₂**.

Los rendimientos molares porcentuales de producto de reacción puro para la mayoría de los compuestos resultaron satisfactorios. Para **FQI** el rendimiento resulta ligeramente superior al de literatura (exp. 75% ver **Capítulo II, sección II.3.1.1**, Liter.72%[124]), y **FQBr₂** se logró con un rendimiento casi cuantitativo como lo indican Vo, T. H. *et al.*[138] para el mismo procedimiento y muy superior respecto de otro procedimiento de síntesis Liter. 68%[135] (exp. 82% ver **Capítulo II, sección II.3.1.3**). Por otra parte, haciendo uso de otros procedimientos de síntesis no empleados en la literatura

para alguno compuestos preparados en esta Tesis, se consiguieron rendimientos inferiores a los publicados como es el caso de **FQI₂** (exp. 69%, ver **Capítulo II, sección II.3.1.2**, Liter. 77%[136] y 85%[137]). Y finalmente **FQCl₂** se obtuvo en bajo rendimiento (exp. 20%, ver **Capítulo II, sección II.3.1.4**). Lamentablemente, no fue posible reproducir la reacción motivo por el cual no se avanzó en la medida de las propiedades de dicho compuesto y en la síntesis de sus respectivos derivados de tiadiazol y de dibenzofenazina.

III.2.2. Propiedades espectroscópicas y espectrofotométricas

III.2.2.1. Espectroscopía vibracional FTIR

Los espectros FTIR medidos para los derivados halogenados de **9,10-FQ** preparados (ver [Figura III.3](#)), se presentan en las [Figura III.4](#). Con el objetivo de asignar las bandas en los espectros registrados se recurre a la literatura para realizar comparaciones con compuestos estructuralmente relacionados y a espectros FTIR reportados previamente como es el caso de **FQI₂**. [130,136]

Los espectros FTIR para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** muestran la presencia de la banda intensa debida a la vibración de estiramiento C=O en el intervalo ν : 1670-1680 cm^{-1} . Como ocurre con la mayoría de las quinonas sustituidas asimétricamente, **FQI** presenta una única banda en la zona correspondiente al estiramiento C=O de modo similar a los derivados simétricos.[164] Todos los compuestos presentan las bandas características a los estiramientos asociados a los C_{Ar}-H entre ν : 3100 y 3000 cm^{-1} con sus respectivas flexiones fuera del plano a ca. σ : 900 y 700 cm^{-1} y en el intervalo ν : 1600-1400 cm^{-1} se encuentran los estiramientos $>\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}<$. La presencia de un halógeno sobre un anillo aromático (C_{Ar}-X) en algunos casos puede determinarse indirectamente a partir del impacto electrónico del halógeno sobre las vibraciones de deformación en el plano C_{Ar}-H. Generalmente, estas bandas no se consideran porque aparecen en una zona spectral compleja. Si bien, en ciertas situaciones (e.g. comparar clorobenceno y tolueno) la intensidad de estas vibraciones se ve incrementada en relación con otras absorciones.[165] La comparación de los espectros experimentales mostrados en la [Figura III.4a](#), con el correspondiente a **9,10-FQ** (Ver [Figura III.4b](#))[166] parece mostrar que los derivados halogenados presentan el comportamiento mencionado (banda ca. 1150 cm^{-1}).

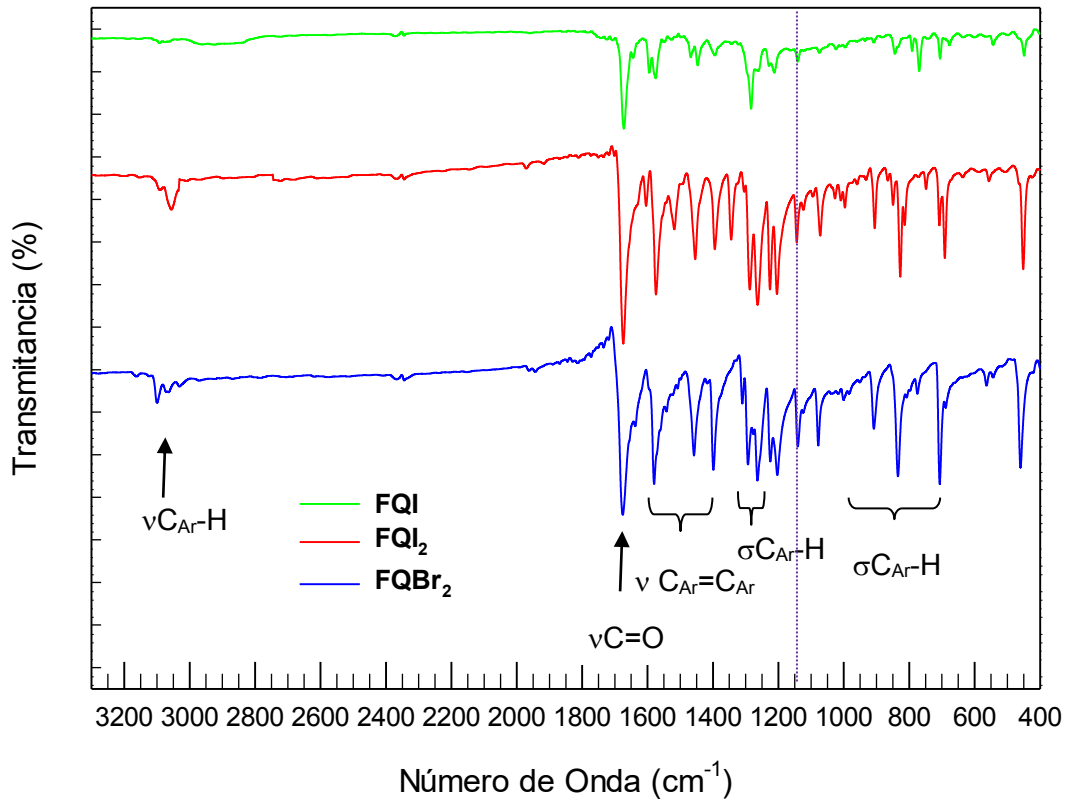
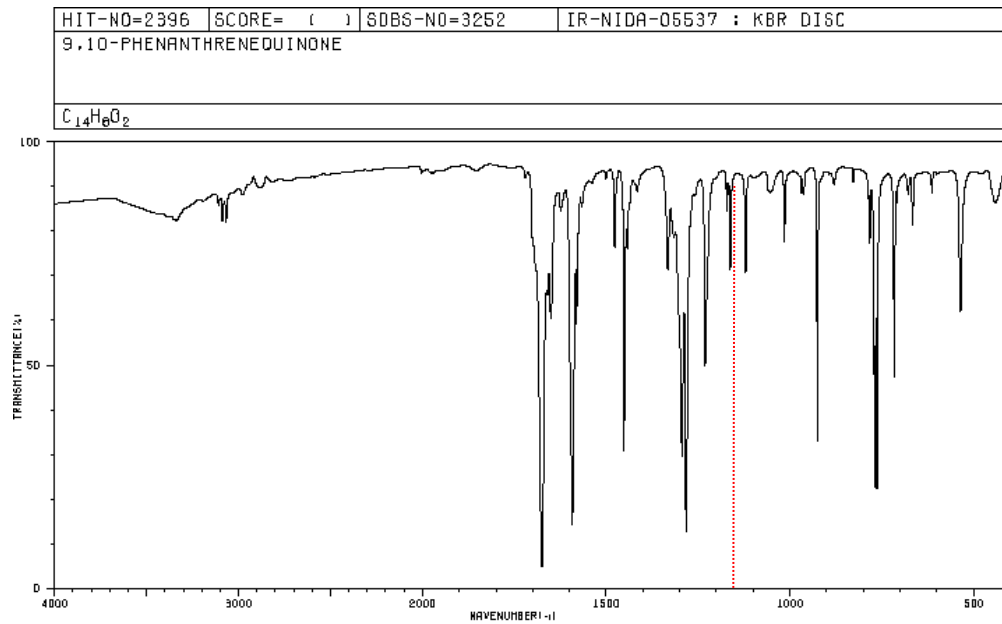


Figura III.4a. Espectros infrarrojos para los derivados halogenados de 9,10-FQ.



III.2.2.2. Espectroscopía de absorción UV-Vis y cálculo de la diferencia de energía HOMO-LUMO (*band gap* óptico)

En la [Figura III.5](#) se muestran los espectros UV-Vis para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** medidos en solución de DMF. Sus espectros presentan absorciones de alta intensidad en la zona del ultravioleta, y presentan absorciones de baja intensidad en la zona visible del espectro electromagnético. Los tres derivados sintetizados son color naranja bajo luz visible debido a la presencia de una banda de menor energía en sus espectros de absorción que se extiende hasta 550-600 nm (ver [Figura III.5 insertada](#)).

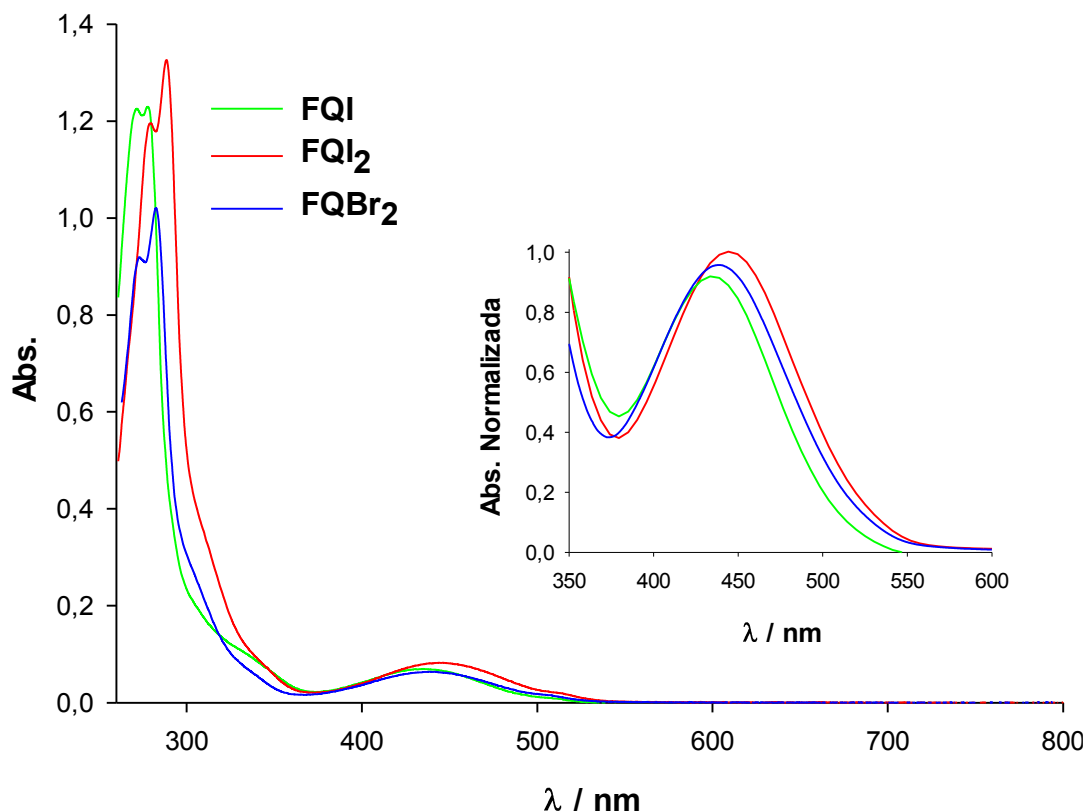


Figura III.5. Espectros UV-Vis para **FQI**: $3,22 \times 10^{-5}$ M (—); **FQI₂**: $2,52 \times 10^{-5}$ M (—) y **FQBr₂**: $2,02 \times 10^{-5}$ M (—) en solución de DMF. *Insertada.* Banda de menor energía de los derivados halogenados de **9,10-FQ**.

Los compuestos estudiados presentan espectros con características similares. Una banda de absorción intensa ubicada en la zona de alta energía entre 270 nm y 320

nm ($\lambda_{\text{máx}}^{\text{FQI}}$ 272 y 278 nm; $\lambda_{\text{máx}}^{\text{FQBr}_2}$ 274 y 283 nm; $\lambda_{\text{máx}}^{\text{FQI}_2}$ 279 y 288 nm) y una banda de menor intensidad a mayores longitudes de onda en el intervalo entre 370 y 600 nm ($\lambda_{\text{máx}}^{\text{FQI}}$ 434 nm; $\lambda_{\text{máx}}^{\text{FQBr}_2}$ 439 nm; $\lambda_{\text{máx}}^{\text{FQI}_2}$ 445 nm). La sustitución de los Hs en las posiciones 2 o 2,7 en el sistema aromático de **9,10-FQ** (ver **Sección III.1.**) por halógenos, origina un desplazamiento de las bandas de absorción a mayores longitudes de onda como resultado del efecto que ejercen los sustituyentes con electrones-n conjugados con el sistema electrónico- π del cromóforo, de acuerdo con el número, tamaño y características electrón aceptoras de ellos.[167] El desplazamiento registrado en los máximos de las bandas situadas a mayor y menor energía sigue la tendencia **FQI** < **FQBr₂** < **FQI₂**, siendo **FQI₂** el compuesto que en solución de DMF experimenta un desplazamiento a mayores longitudes de onda. Si bien no se ha registrado en este trabajo de Tesis y tampoco existe en la literatura el espectro UV-Vis de **9,10-FQ** en solución de DMF, se observa el efecto mencionado arriba: 417 nm, THF.[130] Sin embargo, ha de tenerse presente que si bien ambos solventes, DMF y THF, pertenecen a la categoría de solventes polares apróticos, la polaridad de DMF medida por ejemplo por la constante dieléctrica es ca. 5 veces superior a la del THF, y es un hecho conocido que el aumento en la polaridad del solvente puede tener efecto sobre la posición de las bandas de absorción en UV-Vis ($\pi \rightarrow \pi^*$: efecto variable, débil o batocrómico; $n \rightarrow \pi^*$: desplazamientos hipsocrómicos). Por lo tanto, la comparación realizada con **9,10-FQ** debe tomarse como una aproximación. Venkatraman Ravi Kumar, Nagappan Rajkumar, y Siva Umaphathy [168] muestran que esta banda a menor energía es la que exhibe el efecto del solvente más importante, observándose un desplazamiento hipsocrómico con el aumento de la polaridad del solvente, pero no usaron ni THF ni DMF como solvente en sus experimentos. Por lo tanto, si la relación observada por estos autores es válida también para THF y DMF, significaría que la introducción de los halógenos en **9,10-FQ** causa un efecto batocrómico de la banda de absorción en cuestión mayor que el arriba mostrado.

La extrapolación de la banda de menor energía de los espectros de absorción UV-Vis de **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** en solución de DMF se observa en la [Figura III.6](#). A partir de los valores de longitud de onda medidos en dicha extrapolación se calcula y se reporta por primera vez la diferencia de energía (E_{opt}) entre los orbitales frontera HOMO y LUMO para cada uno de los derivados halogenado de **9,10-FQ** haciendo uso de la [Ecuación 1.3](#) (ver **Capítulo I, sección 1.3.2.1**). Los valores se consignan en la [Tabla III.1](#).

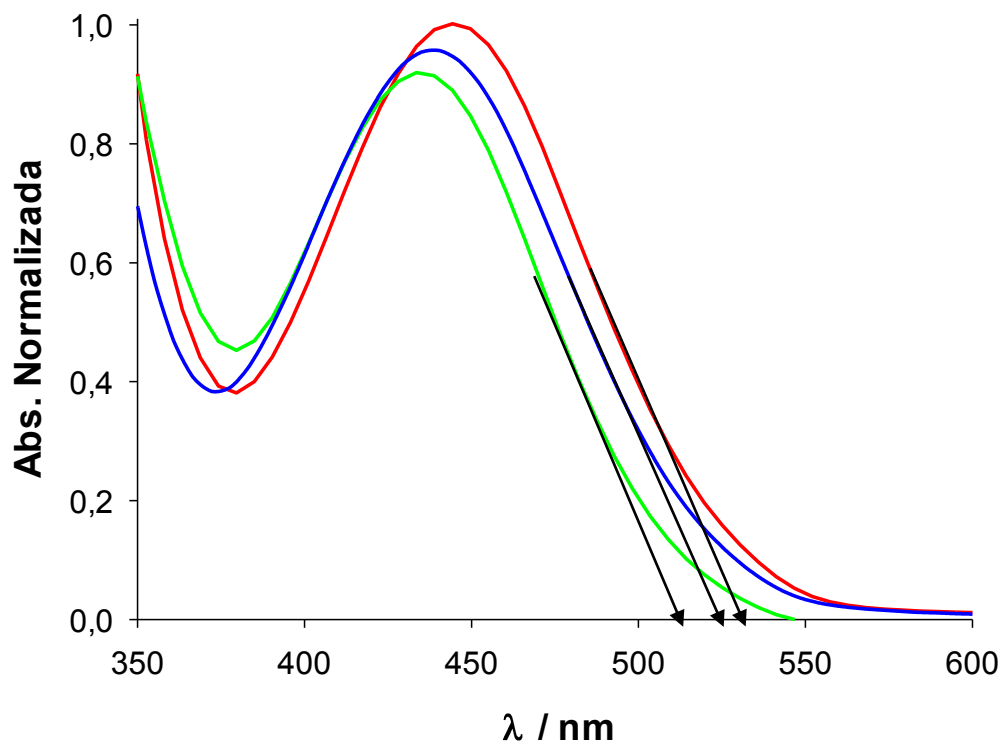


Figura III.6. Extrapolación de la banda a menor energía del espectro de absorción UV-Vis para **FQI**: (—); **FQI₂**: (—) y **FQBr₂**: (—) en solución DMF.

Se encuentra que los valores de longitud de onda que resultan de la extrapolación del tramo lineal de la banda de menor energía se desplazan hacia el rojo y siguen la tendencia **FQI** < **FQBr₂** < **FQI₂** (ver Figura III.6), y como queda mostrado en el espectro, **FQI₂** presenta la menor diferencia de energía entre sus orbitales frontera HOMO-LUMO (ver Tabla III.1).

Tabla III.1 Valores para E_{opt} correspondientes a los derivados halogenados de **9,10-FQ** en solución de DMF

Compuesto	Concentración [M]×10 ⁵	λ (nm)	E_{opt} (eV)
FQI	3,22	515	2,41
FQBr₂	2,52	522	2,38
FQI₂	2,02	529	2,34

Estos valores para E_{opt} son una indicación de las propiedades de los derivados en estudio en relación con la conductividad eléctrica. Es importante mencionar que un valor por encima de 3 eV entre las bandas de valencia (HOMO) y conducción (LUMO) impide

que esta última pueda ser ocupada y el material sería considerado un aislante eléctrico. Sin embargo, el espaciado energético para todas las quinonas se encuentra dentro del intervalo típico de 2-3 eV, valor reportado para los semiconductores inorgánicos.[169] Por otro lado, al ser la magnitud de ese espaciado energético menor que 3 eV permitiría que por sensibilización térmica o lumínica los electrones se exciten para circular de la banda de valencia (HOMO) a la de conducción (LUMO). Por lo expuesto anteriormente los derivados halogenados de **9,10-FQ** son considerados en este trabajo de Tesis como materiales semiconductores con propiedades mejoradas respecto al compuesto base **9,10-FQ** (diferencia de energía HOMO/LUMO 2,9, en solución de ACN medido por vía electroquímica;[130] 3,2 eV sobre superficies de silicio, medidos a partir de datos XPS).[170] Además, arriba se ha explicado que posiblemente la banda de absorción a menor energía en el UV-Vis para **9,10-FQ** en solución de DMF parecería estar ubicada a menor longitud de onda que las bandas correspondientes a los compuestos halogenados, parece lógico que efectivamente E_{opt} para **9,10-FQ** en solución de DMF sea mayor que para los derivados sintetizados en esta Tesis.

III.2.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Las asignaciones se realizan bajo la numeración que se muestra en la [Figura III.7](#). Los espectros ^1H y ^{13}C -RMN medidos para los derivados halogenados de **9,10-FQ** junto con las respectivas asignaciones de las señales se muestran en las [Figuras III.8-13](#). Los espectros ^1H y ^{13}C -RMN para los compuestos, están en concordancia con los previamente informados en la literatura.[124,125,135] Si bien en esta figura la numeración corresponde a los átomos de carbono de la estructura molecular, a continuación, en el texto, se les otorga a los átomos de H el mismo número que al átomo de carbono al cual se encuentran unidos. Por ejemplo, al H unido al C3 se lo denomina H3.

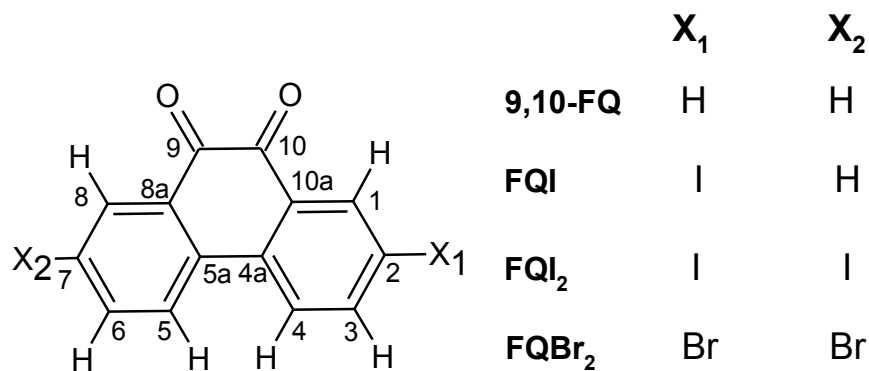


Figura III.7. Numeración del sistema para asignación de bandas en NMR.

EL espectro $^1\text{H-NMR}$ medido junto con las asignaciones de las señales observadas para **FQI** se presenta en la Figura III.8. **FQI** es una molécula asimétrica, el espectro medido exhibe seis señales distintas que integran para un total de siete protones que se asignan a continuación: la señal a campo bajo $\delta=8,48$ ppm, que integra para un protón se asigna a H1, genera un doblete (*d*) debido al acoplamiento con H3; en 8,20 ppm aparece una señal que integra para un protón y es asignada a H8, genera un doblete (*dd*) debido al acoplamiento con H7 y H6; el mismo patrón de desdoblamiento ocurre para H3 a un desplazamiento de 8,04 ppm el cual acopla con H1 y H4; la señal a 7,99 ppm (*d*) que integra para un protón es asignada a H5; entre 7,77 y 7,72 ppm aparece una señal que integra para dos protones y es asignada a los hidrógenos 4 y 6 que aparecen como una señal superpuesta, y finalmente el triplete (*t*) observado a un desplazamiento químico menor $\delta=7,52$ ppm e integra para un protón, es asignado al H7. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3). δ 8,48 (*d*; $J = 2,8$ Hz; 1H), 8,20 (*dd*; $J = 7,7$; 1,1 Hz; 1H), 8,04 (*dd*; $J = 5,8$; 2,9 Hz; 1H), 7,99 (*d*; $J = 8,0$ Hz; 1H), 7,77 – 7,72 (*m*; $J = 10,2$; 4,8 Hz; 2H), 7,52 (*t*; $J = 7,5$ Hz; 1H).

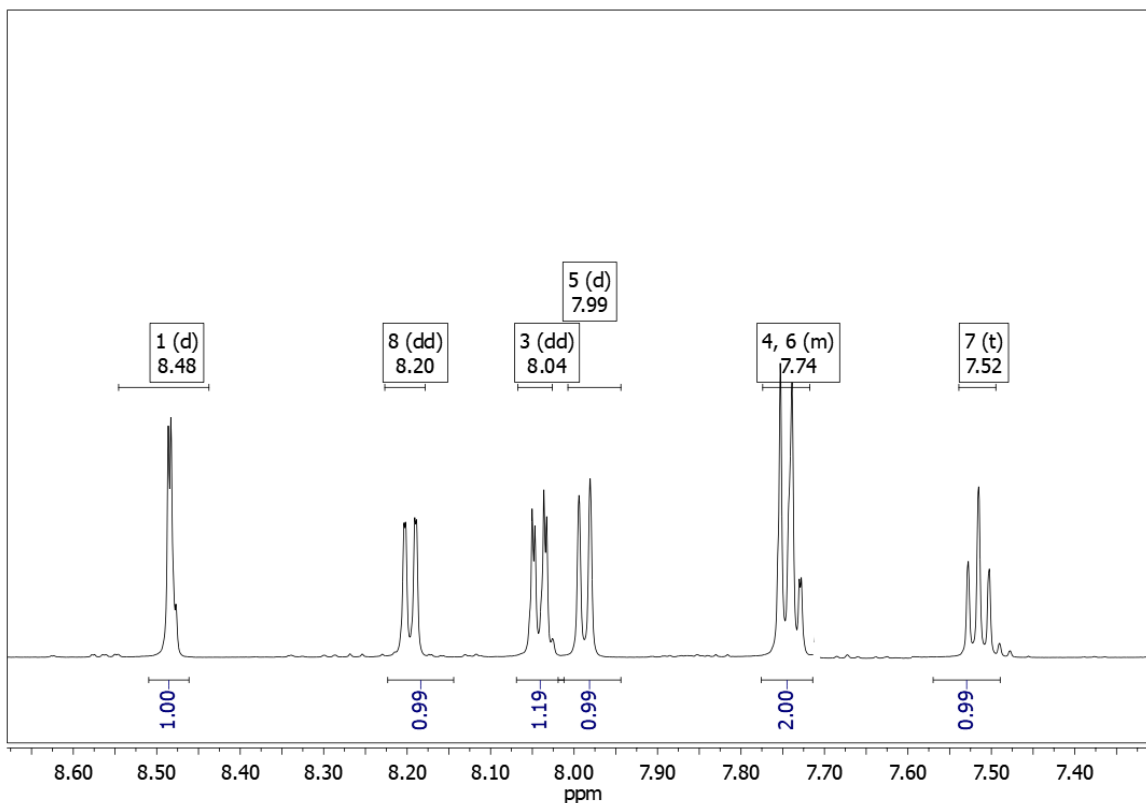


Figura III.8. Espectro ^1H -RMN y estructura molecular con asignación numérica para **FQI**.

Los espectros ^1H -RMN para **FQI₂** y **FQBr₂** (ver Figura III.9 y 10) exhiben un patrón de desdoblamiento similar debido a su semejanza estructural. La simetría de las moléculas estudiadas proporciona espectros con señales correspondientes a grupos de protones químicamente equivalentes. Así, los tres desplazamientos químicos observados en los espectros ^1H -RMN para cada molécula se asignan de la siguiente manera.

FQI₂ (ver Figura III.9); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.25 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H, H1,8), 8.11 (dd, $J = 8.4, 1.9$ Hz, 2H, H3,6), 8.07 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H4,5).

FQBr₂ (ver Figura III.10); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.26 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H1,8), 8.09 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H, H4,5), 7.97 (dd, $J = 8.5, 2.3$ Hz, 2H, H3,6).

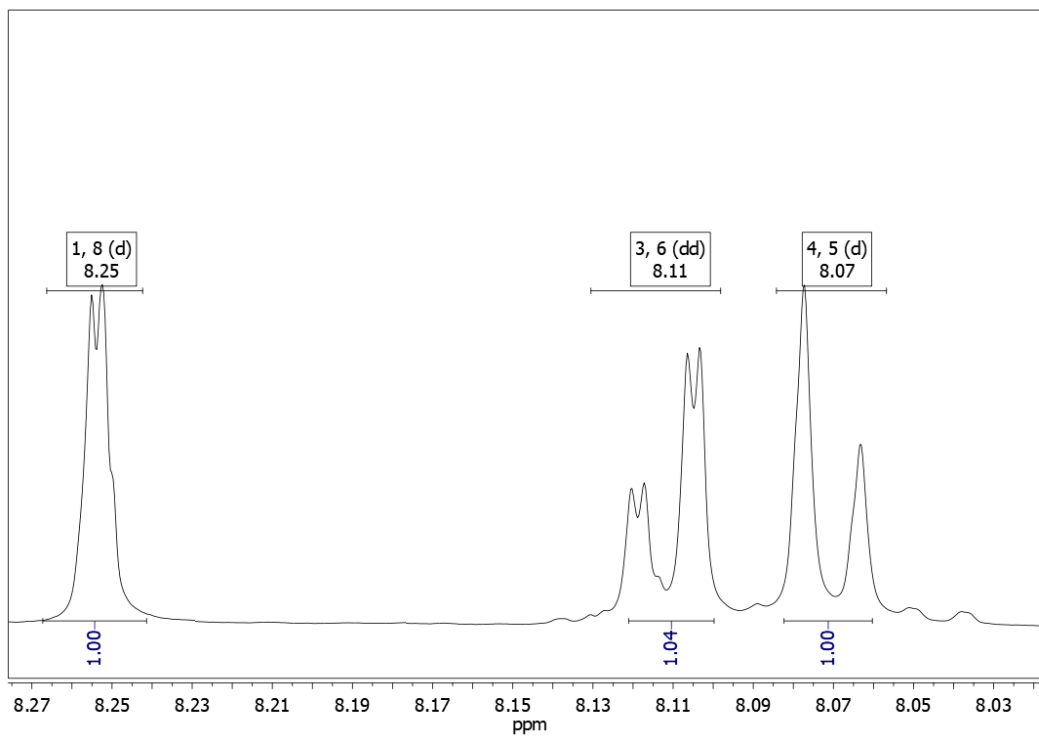


Figura III.9. Espectro ^1H -RMN y estructura molecular con asignación numérica para **FQI₂**.

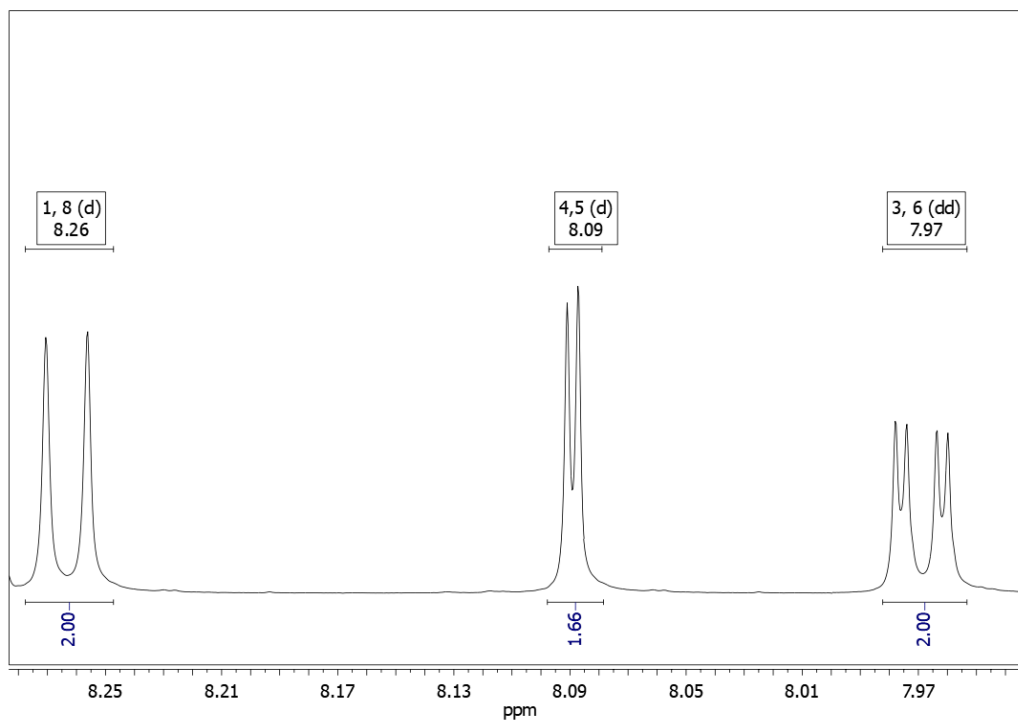


Figura III.10. Espectro ^1H -RMN y estructura molecular con asignación numérica para **FQBr₂**.

Los espectros ^{13}C -RMN para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** se muestran en las Figuras III.11-13. **FQI** proporciona 14 señales, mientras que **FQI₂** y **FQBr₂** exhiben 7 señales de carbonos químicamente equivalentes debido a sus características simétricas. Las señales más representativas corresponden a los carbonos carbonílicos (C9 y C10) que resuenan a campos bajos y los carbonos que contienen el halógeno (C2 y C7), estos últimos, aparecen a campos más altos para las moléculas que contienen yodo en su estructura (**FQI** (δ 96,20 ppm), **FQI₂** (δ 96,41 ppm)) que aquella que contiene bromo (**FQBr₂** (δ 123,9 ppm)).

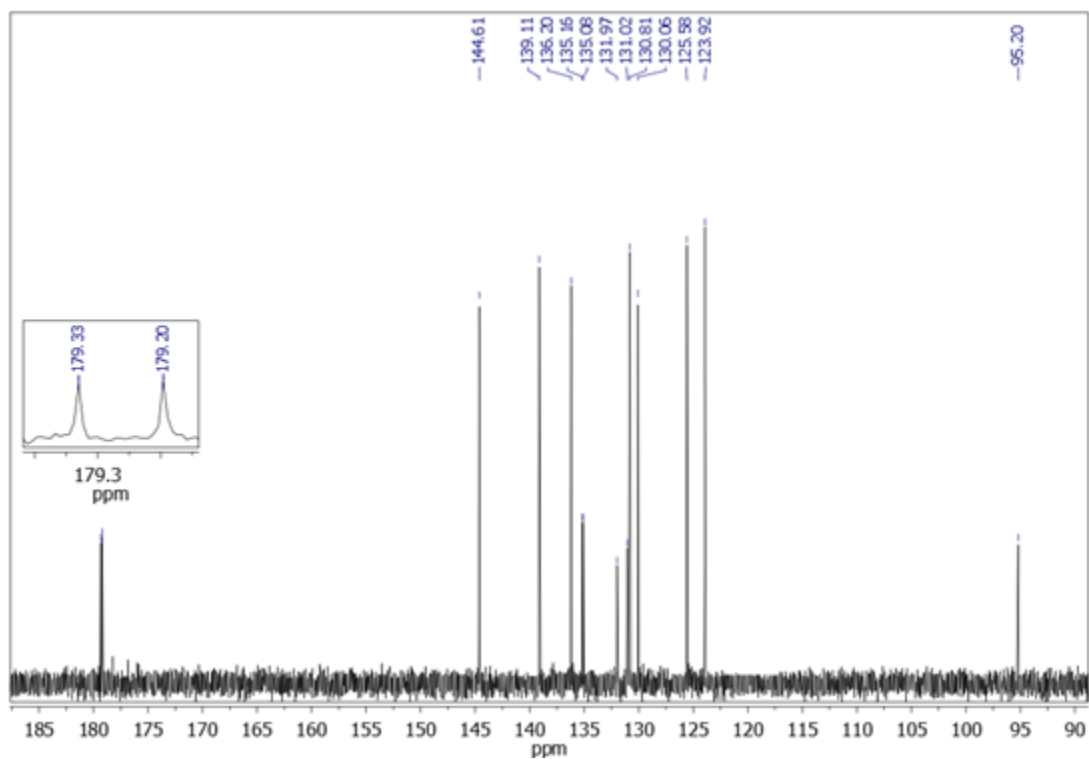


Figura III.11. Espectro ^{13}C -RMN para **FQI** en CDCl_3 .

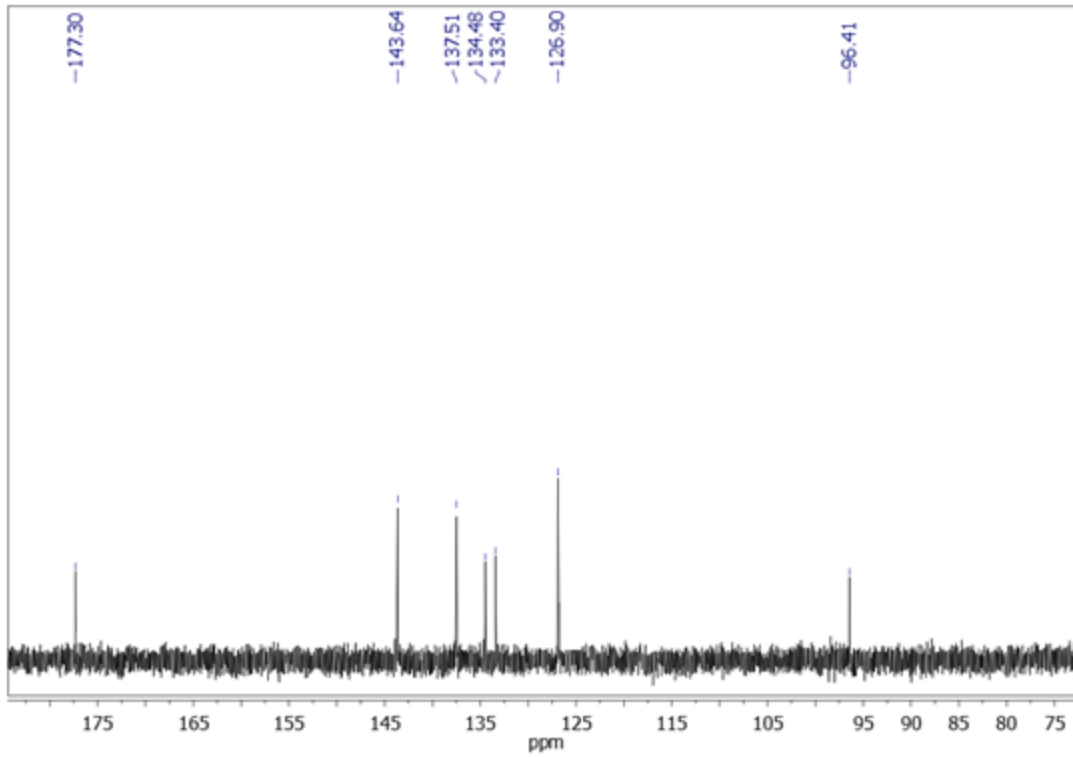


Figura III.12. Espectro ¹³C-RMN para **FQI₂** en DMSO.

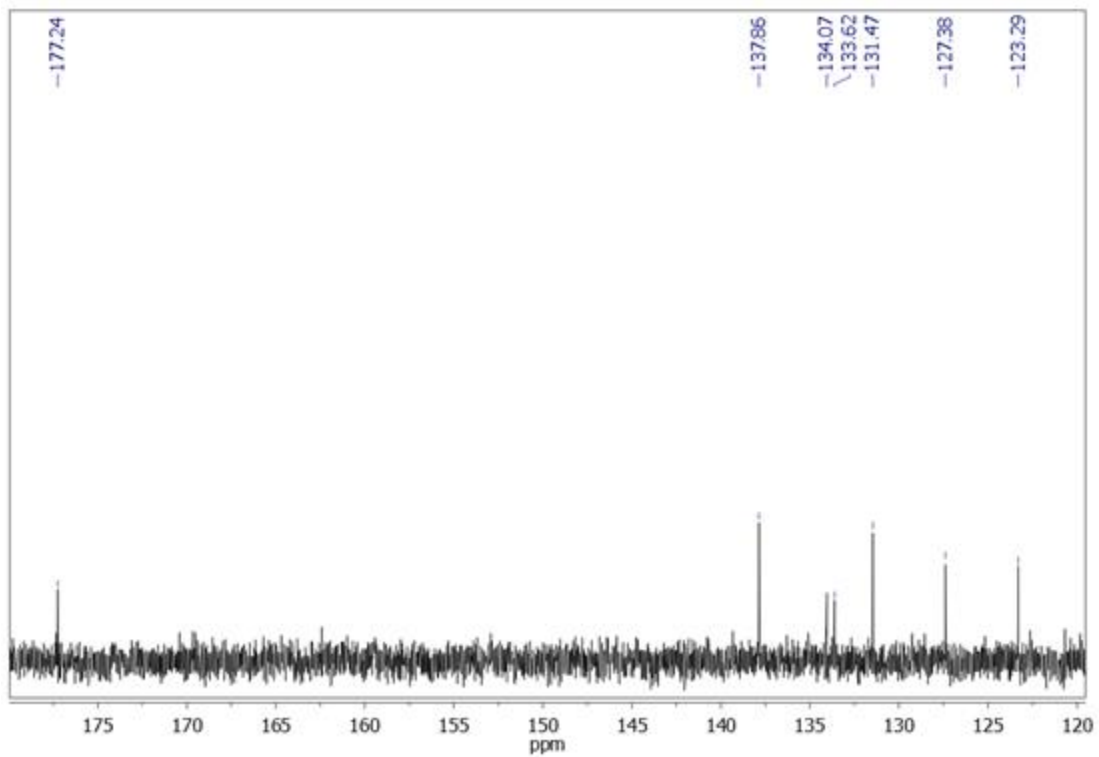


Figura III.13. Espectro ¹³C-RMN para **FQB₂** en DMSO.

Los halógenos (X = F, Cl, Br, I) son sustituyentes que causan efectos fuertes y sistemáticos en los cambios químicos de ^{13}C NMR en compuestos orgánicos, aromáticos o no, especialmente en el desplazamiento de un átomo de carbono que está directamente unido al X.[171] El efecto que se observa en los carbonos (C2 Y C7) que contienen el halógeno de los derivados sintetizados en esta Tesis es análogo con el que se observa para la serie F, Cl, Br, I en otros compuestos,[171,172] este comportamiento se refiere a un δ menor (debido a un apantallamiento fuerte) a mayor número atómico del halógeno, efecto conocido como dependencia de halógeno normal (DHN). Entre las razones que explican este fenómeno se encuentra además la electronegatividad del halógeno que conduce a una disminución de la densidad de electrones en el átomo unido a este. Sin embargo, el efecto DHN se debe al acoplamiento de spin-órbita (SO), que aumenta fuertemente con la carga nuclear de halógeno X.[173]

Adicionalmente, la electronegatividad del oxígeno,[130] influye sobre en los carbonos carbonílicos C9 Y C10 ocasionando un desplazamiento a campos más bajos (δ mayor) respecto de los carbonos vecinos. El mismo efecto se evidencia en los protones que se encuentran más cercanos a este grupo (H1 y H8).

III.2.3. Caracterización estructural y de red cristalina

III.2.3.1. Difracción de rayos X

En la [Figura III.14](#) se muestran los diagramas ORTEP resultantes del análisis por difracción de rayos-X de los monocristales de **FQCl₂**, **FQI₂** y **FQBr₂**. Estos monocristales se obtuvieron por evaporación lenta del solvente de una solución diluida de estos compuestos en CH₂Cl₂, a temperatura ambiente. No se lograron obtener monocristales de **FQI**. En la [Tabla III.2](#) se resumen los datos correspondientes al refinamiento de las estructuras cristalinas. Los parámetros geométricos de distancias y ángulos de enlace se presentan en las [Tablas III. 1A-6A](#). La búsqueda en bases de datos cristalográficos y de literatura permite mencionar que la estructura cristalina para **FQCl₂** y **FQI₂** se reporta por primera vez en este trabajo de Tesis.

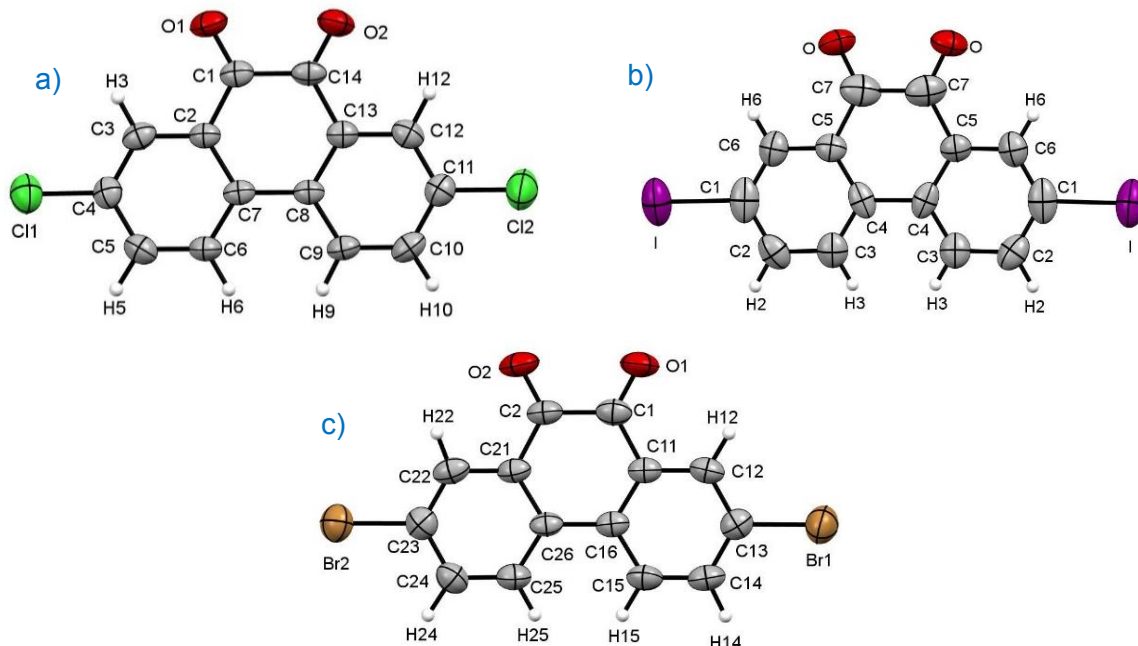


Figura III.14. Diagramas ORTEP de: a) **FQCl₂**, b) **FQBr₂** y c) **FQI₂** mostrando el rotulado de los átomos en una única molécula de la unidad asimétrica con elipsoides térmicos al 30% del nivel de probabilidad.

Como generalidad se observa en las Figuras III.15a-17a que todos los compuestos cristalizan con 4 moléculas por celda unidad giradas 180° una respecto de la otra y muestran una disposición molecular completamente plana. Las moléculas se apilan siguiendo un empaquetamiento tipo espiga en el que se detectan interacciones π - π entre los anillos aromáticos de las moléculas situadas en planos paralelos, características que también se observan para la estructura del compuesto base **9,10-FQ**. [174] Las distancias de las interacciones π - π que experimentan estos empaquetamientos están relacionados con el tamaño de los halógenos y siguen la tendencia **FQCl₂** < **FQBr₂** < **FQI₂** (ver Figuras III.15a-17a).

La red cristalina de todos los compuestos exhibe interacciones de enlace de hidrógeno intramolecular y solamente de tipo intermolecular para **FQCl₂** y **FQBr₂** (ver Figuras III.15b-17b). Además, las quinonas muestran interacciones de tipo C-X...H, C-X...C y C-X...X (Figuras III.15c-17c).

El empaquetamiento cristalino tipo espiga que exhiben todos los compuestos estudiados en esta Tesis (ver Figuras III.15a-17a) favorecería el transporte de carga

debido a que este empaquetamiento mejora considerablemente las interacciones entre moléculas en estado sólido (interacciones bidireccionales), característica que resulta adecuada para un semiconductor orgánico. Entre los compuestos poliaromáticos publicados, el pentaceno es el más ampliamente estudiado, se han medido movilidades de carga para transistores de monocristal de hasta $35 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ a temperatura ambiente[175] y también derivados de fenantreno con movilidades de hasta $1,6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. [176] Estos valores de movilidad en buena parte se atribuyen a un empaquetamiento cristalino en forma de espiga que favorece el transporte de carga en dos dimensiones. [175,176]

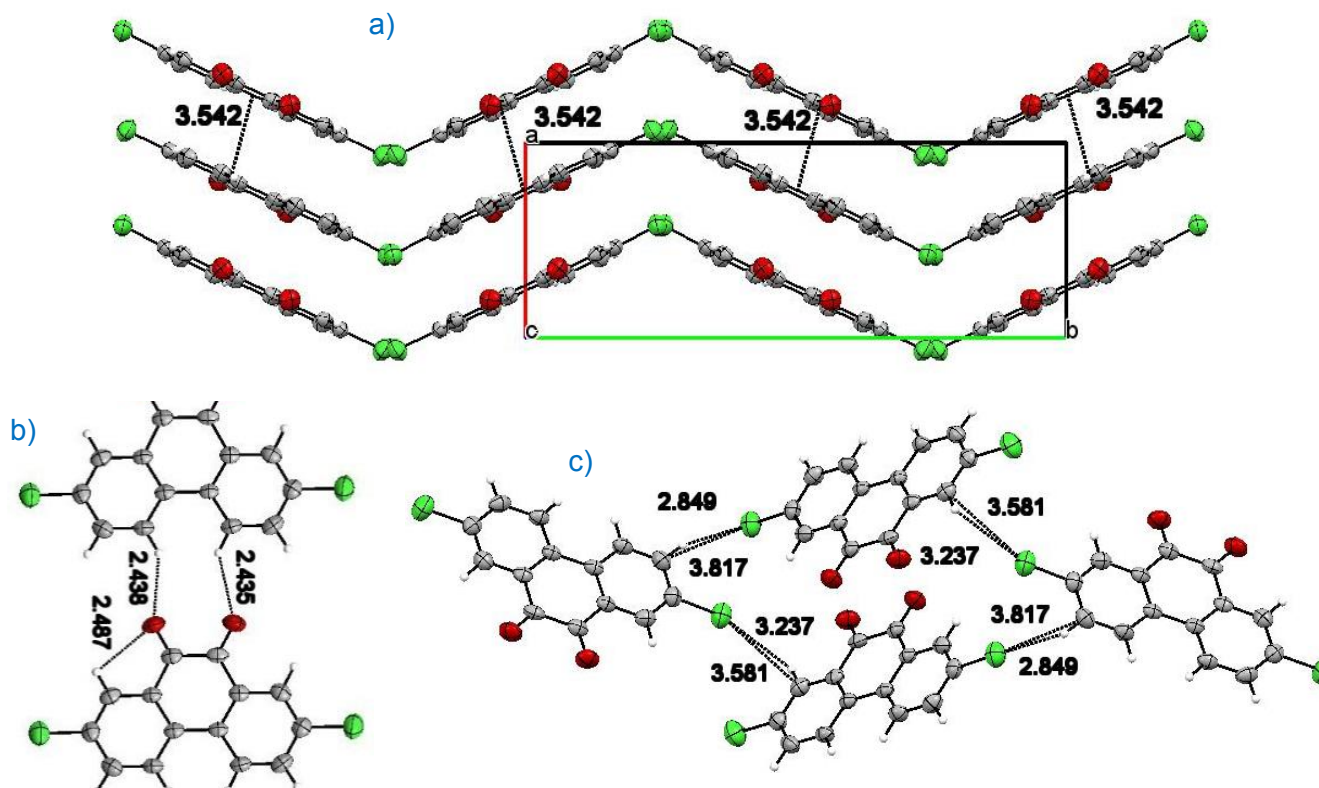


Figura III.15. Para FQCl₂, a) Celda unidad, tipo de empaquetamiento e interacciones π - π . b) Interacciones tipo enlace de hidrógeno. c) interacciones de tipo C-Cl...H y C-Cl...C.

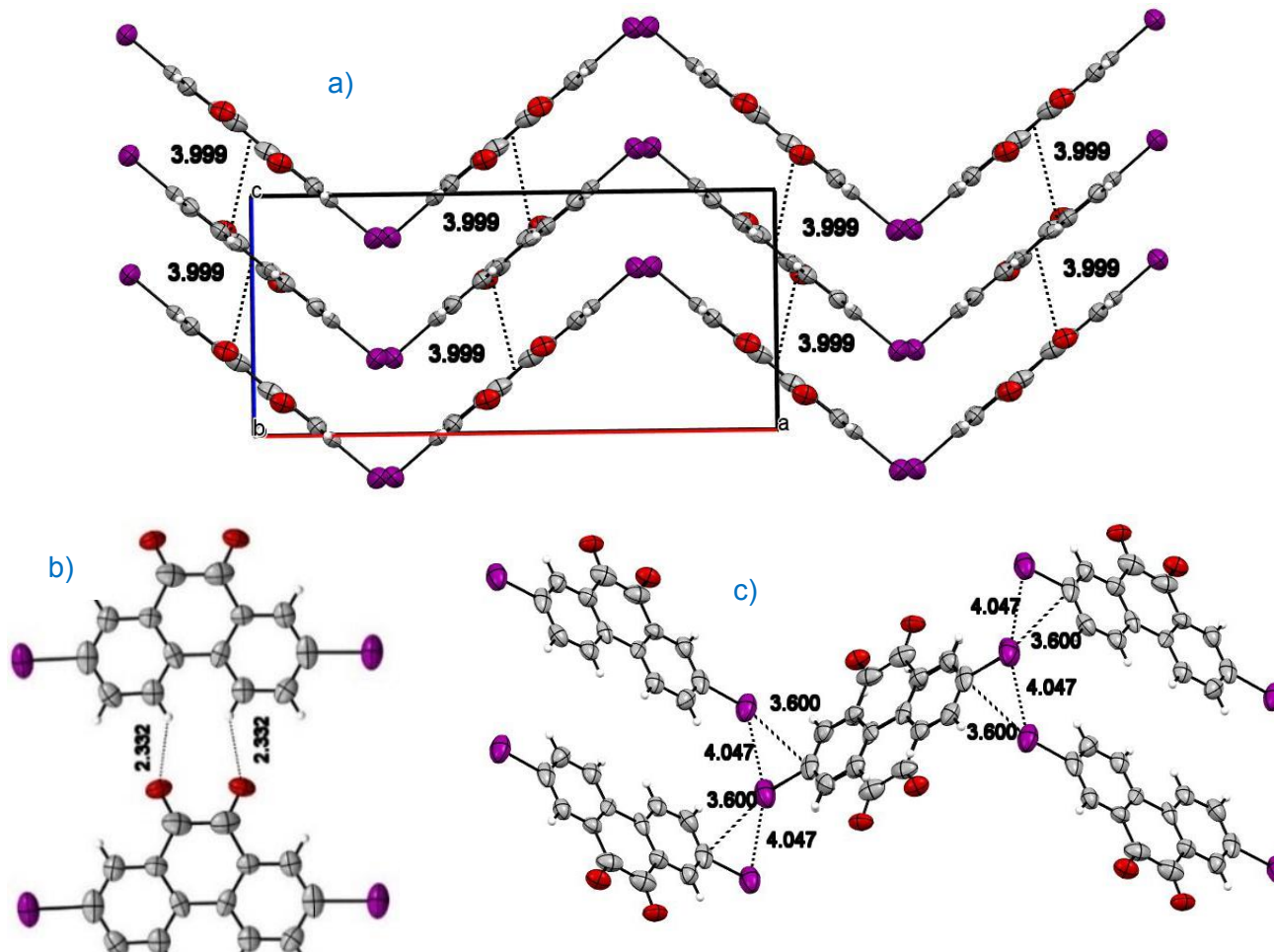


Figura III.16. Para FQI₂, a) Celda unidad, tipo de empaquetamiento e interacciones π-π. b) Interacciones tipo enlace de hidrógeno. c) interacciones de tipo C-I...I y C-I...C.

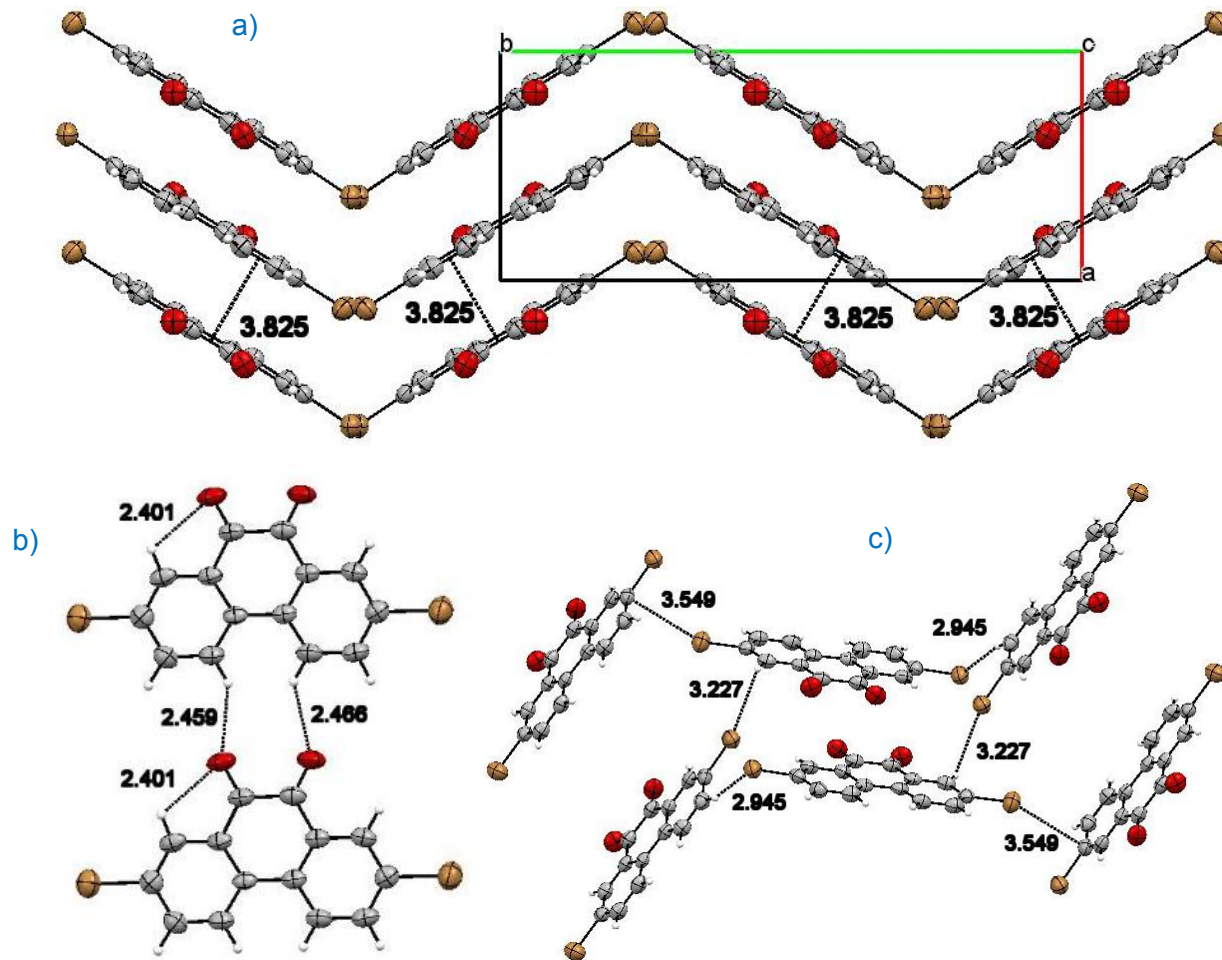


Figura III.17. Para FQBr_2 , a) Celda unidad, tipo de empaquetamiento e interacciones π - π . b) Interacciones tipo enlace de hidrógeno. c) interacciones de tipo C-Br...H y C-Br...C.

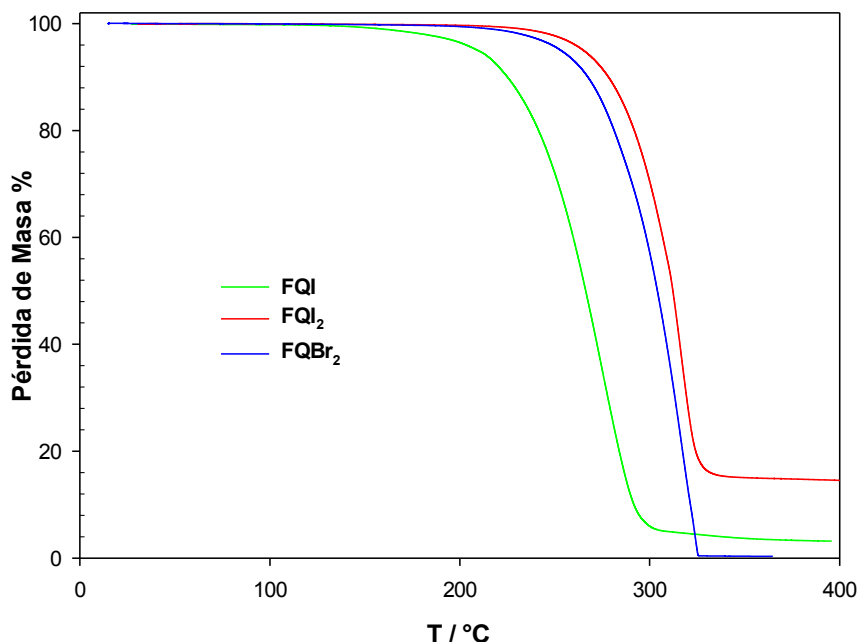
Tabla III.2. Resultados de refinamiento estructural y datos del cristal para **FQCl₂**, **FQBr₂** y **FQI₂**.

PARAMETRO	FQCl ₂	FQBr ₂	FQI ₂
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₆ Cl ₂ O ₂	C ₁₄ H ₆ Br ₂ O ₂	C ₁₄ H ₆ I ₂ O ₂
Peso fórmula	277.09	366.01	334.10
Temperatura/K	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Pbcn
a/Å	7.7093(17)	7.9893(11)	18.458(2)
b/Å	19.794(4)	19.3216(16)	8.0073(17)
c/Å	7.997(3)	8.0054(8)	8.4234(9)
α/°	90	90	90
β/°	112.92(4)	108.796(12)	90
γ/°	90	90	90
Volumen/Å³	1124.0(6)	1169.9(2)	1245.0(3)
Z	4	4	4
ρ_{calc} g/cm³	1.637	2.078	1.782
μ/mm⁻¹	0.564	6.917	2.558
F (000)	560.0	704.0	640.0
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
θ-rango para colección de datos/°	6.096 to 53.972	5.774 to 58.096	7.36 to 57.408
Índices limitantes	-9 ≤ h ≤ 9, -23 ≤ k ≤ 25, -10 ≤ l ≤ 10	-10 ≤ h ≤ 10, -25 ≤ k ≤ 24, -9 ≤ l ≤ 9	-24 ≤ h ≤ 16, -10 ≤ k ≤ 7, -9 ≤ l ≤ 11
Reflecciones colectadas	5957	4209	3243
Reflecciones independientes	2345 [R _{int} = 0.0457, R _{sigma} = 0.0562]	2364 [R _{int} = 0.0332, R _{sigma} = 0.0608]	1364 [R _{int} = 0.0378, R _{sigma} = 0.0465]
Datos/ restricciones/ parámetros	2345/0/187	2364/0/187	1364/0/82
Bondad de ajuste en F2	1.039	1.016	1.038
Índice final R [I>2σ(I)]:	R ₁ = 0.0559, wR ₂ = 0.1234	R ₁ = 0.0514, wR ₂ = 0.1037	R ₁ = 0.0514, wR ₂ = 0.1037
Índices finales R (todos los datos)	R ₁ = 0.0974, wR ₂ = 0.1514	R ₁ = 0.1084, wR ₂ = 0.1329	R ₁ = 0.1084, wR ₂ = 0.1329
Mayor diferencia pico/valle: Å⁻³	0.32/-0.31		0.50/-0.52

III.2.4. Caracterización Térmica

III.2.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para conocer la estabilidad térmica de los compuestos preparados, se empleó TGA. Los resultados para los derivados halogenados **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** se muestran en la [Figura III.18](#). La temperatura de degradación (T_{deg}) para cada compuesto presenta en la [Tabla III.3](#) y corresponde a una propiedad reportada por primera vez para estos derivados.



[Figura III.18](#). Curvas termogravimétricas TGA para los derivados halogenados de **9,10-FQ**.

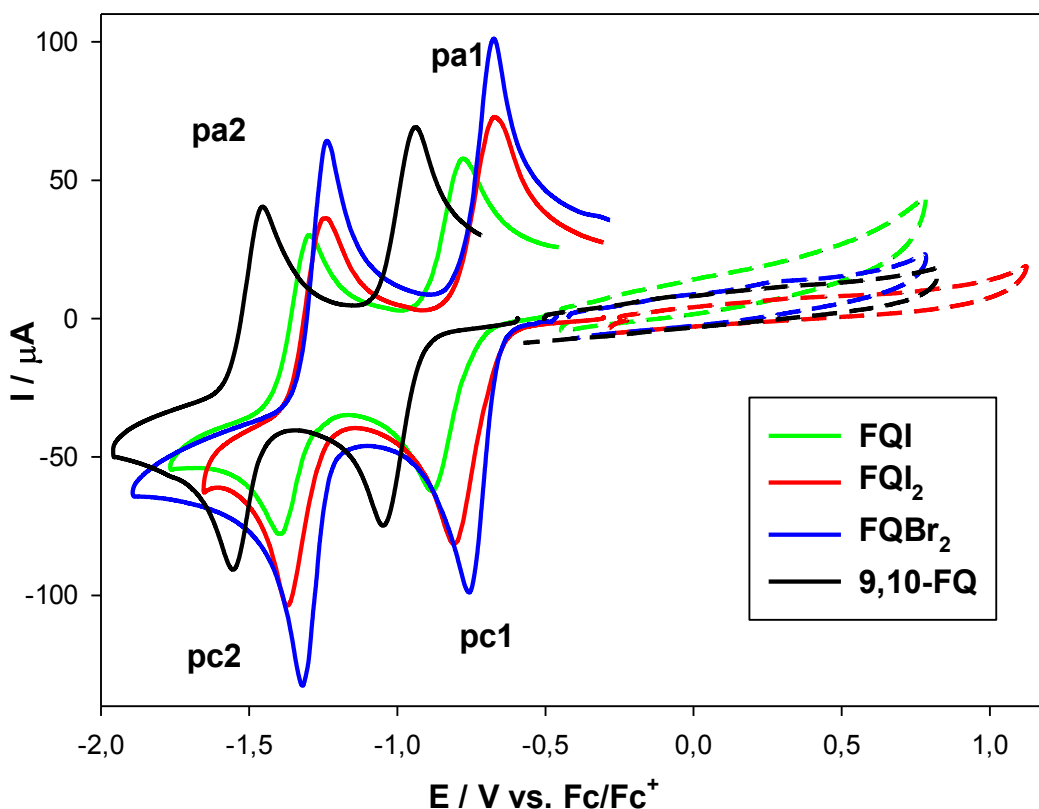
El análisis termogravimétrico indica que los derivados halogenados resultan térmicamente estables y sin pérdida de masa a temperaturas inferiores a 200 °C. Los valores para T_{deg} correspondientes a la pérdida de masa del 5% están en el intervalo 209-264 °C, el orden decreciente de estabilidad térmica entre los derivados sintetizados es **FQI₂ > FQBr₂ > FQI** (ver [Figura III.18](#) y [Tabla III.3](#)). Las diferencias entre los valores T_{deg} de los derivados se deben a las interacciones en estado sólido que a su vez dependen del tipo y número de sustituyentes (ver [sección III.2.3](#)).

[Tabla V.3](#). Caracterización térmica.

T / °C	Compuesto			
	FQ	FQI	FQI ₂	FQBr ₂
T_{deg}	233[130]	209	264	254

III.2.5. Propiedades Electroquímicas

Los VsCs para los compuestos **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** en solución en el sistema electrolítico DMF/NaClO₄ sobre C-vítreo se presentan en la [Figura III.19](#). El estudio del comportamiento electroquímico revela que los derivados halogenados, no resultan electroactivos frente a oxidación, hasta potenciales ca. +1,0 V (vs. Fc/Fc⁺). En cambio, los barridos catódicos hasta potenciales ca. -2,0 V (vs. Fc⁺/Fc) muestran que se electroreducen a través de dos procesos de transferencia de carga separados. La cupla I incluye los picos pc1 (primer pico catódico) y pa1 (primer pico anódico) y la cupla II las respuestas pc2 (segundo pico catódico) y pa2 (segundo pico anódico).



[Figura III.19](#). VsCs para los compuestos **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** en solución de DMF. Barridos catódicos (líneas continuas) y barridos anódicos (líneas discontinuas). ES: NaClO₄ (0,1M); ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰ y Vb=0,2 V/s.

El análisis de los VsCs registrados a distintas velocidades de barrido de potencial (Vb) para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** en el sistema DMF/NaClO₄ (ver [Figuras III.1A](#), [2A](#) y [3A](#), respectivamente) muestra para la primera transferencia de carga que:

- a) la relación de las intensidades de corriente de pico de los procesos anódico y catódico (I_{pa1}/I_{pc1}) es ca. 1 (ver [Figura III.4A](#)) para todo el intervalo de V_b investigado. Este resultado indicaría que el primer proceso de transferencia de carga puede ser reversible o irreversible, y que no existen reacciones químicas acopladas. Si solo una fracción de las moléculas que se reducen en la exploración directa estuvieran disponibles para la reoxidación en la exploración inversa, la relación, I_{pa1}/I_{pc1} resultaría menor que la unidad. El efecto de una reacción química depende del valor de la relación k/V_b (donde k es la velocidad de la reacción química). Si este valor es grande, entonces la reacción química tendría un efecto significativo, mientras que cualquier efecto sería mucho menor si esta relación es pequeña. Por lo tanto, puede ser posible eliminar el efecto de la reacción química (restaurando así la reversibilidad) aumentando V_b .
- b) la intensidad de corriente del primer pico catódico (I_{pc1}) es lineal y directamente proporcional a la raíz cuadrada de V_b (ver [Figura III.5A](#)). Este comportamiento indica que la reacción de electroreducción para las quinonas halogenados está controlada por un proceso difusional.
- c) la velocidad de barrido de potencial tiene efecto sobre los valores de los potenciales de pico catódicos y anódicos (ver [Figura III.6A](#)) y sobre la diferencia entre los valores de los potenciales de pico para la primera onda ($\Delta E_p = E_{pa1} - E_{pc1}$) (ver [Figura III.7A](#)). Los potenciales del pico catódico se desplazan hacia valores más catódicos y los del pico anódico hacia valores potenciales más anódicos, y en consecuencia ΔE_p aumenta al hacerlo V_b . ΔE_p adquiere un valor ca. 0,07 V (promedio entre los tres derivados halogenados) para la menor V_b investigada (0,020 V/s). Este comportamiento no cumple los criterios de reversibilidad, y lleva a clasificar los sistemas electroquímicos estudiados como cuasi reversibles. Hay que considerar ΔE_p para un sistema reversible es ca. 0,060 mV/n (ver **Capítulo I, Sección I.3.7.1**). La reversibilidad de la transferencia de carga requiere que su cinética sea lo suficientemente rápida como para mantener las concentraciones superficiales de las especies intervinientes en sus formas oxidada y reducida en los valores requeridos por la ecuación de Nernst (ver **Capítulo I, Sección I.3.7.1**). Por lo tanto, la reversibilidad depende de los valores relativos de la constante de velocidad de transferencia de electrones heterogénea estándar (k_s) y de V_b . Si la relación de k_s/V_b es lo suficientemente pequeña como para que no se puedan mantener las concentraciones nernstianas, entonces se dice que el proceso es cuasi reversible. Un proceso cuasi

reversible se caracteriza por $\Delta E_p > 59$ mV/n, a 25 °C y el valor aumenta con el aumento de V_b . Dado que la reversibilidad depende del valor de k_s/V_b , puede ser posible cambiar un proceso de cuasi reversible a reversible disminuyendo V_b (lo que permite más tiempo para que las concentraciones en la superficie se ajusten a los nuevos valores requeridos por el potencial cambiante).

La primera transferencia de electrones en el sistema DMF/NaClO₄/C-vítreo para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** se atribuye a la reacción que implica la reducción de cada quinona halogenada a su correspondiente anión radical (pc1, cupla I) y la segunda transferencia a la reducción adicional del anión radical al dianion correspondiente (pc2, cupla II). Este comportamiento es similar al publicado en la literatura para **9,10-FQ** en el sistema ACN/TBAPF₆/C-vítreo (ver [Esquema III.1](#)).[130]

Los potenciales de pico (E_{pc1}) presentados en la [Tabla III.4](#) indican que el potencial de reducción voltamperométrico de las quinonas halogenadas es afectado por la cantidad y la electronegatividad de los sustituyentes.

Tabla III.4. Características electroquímicas para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** en solución de DMF y energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO obtenidas a partir de las medidas electroquímicas. ES: NaClO₄ (0,1M); ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰ ; $V_b = 0,2$ V/s. Con fines comparativos se incluye también el compuesto base **9,10-FQ**.

	Compuestos	9,10-FQ	FQI	FQI ₂	FQBr ₂
Cupla I	E_{pc1} (V)	-1,058	-0,889	-0,809	-0,757
	E_{pa1} (V)	-0,940	-0,759	-0,670	-0,675
	E_{1/2}^a (V)	-0,999	-0,824	-0,739	-0,716
	LUMO^b (eV)	-3,801	-3,976	-4,061	-4,084
	HOMO^c (eV)	-----	-6,383	-6,407	-6,459
Cupla II	E_{pc2} (V)	-1,555	-1,399	-1,378	-1,326
	E_{pa2} (V)	-1,458	-1,300	-1,243	-1,237
	E_{1/2}^a (V)	-1,506	-1,349	-1,310	-1,281

Los potenciales de pico están referidos al $E_{1/2}$ de la cupla ferrocinio/ferroceno (Fc^+/Fc)

^a Potencial de media onda, $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$

^b E_{LUMO} (eV) = - (4,80 eV + $E_{1/2-Cupla1}$) (V)

^c E_{HOMO} (eV) = E_{LUMO} (eV) - E_{opt} (eV)

Si se compara el potencial de reducción del primer pico catódico (E_{pc1}) del compuesto **FQBr₂** con el compuesto **FQI₂** se observa un desplazamiento hacia potenciales menos catódicos de 0,052 V. Un fenómeno similar se evidencia al comparar el potencial de reducción del compuesto **FQI₂** (con un yodo adicional) con el correspondiente

FQI, se observa una disminución del potencial de reducción de 0,080 V. La comparación de E_{pc1} para **FQI** con el correspondiente para **9,10-FQ** ($\Delta E_{pc1}^{9,10-FQ} - E_{pc1}^{FQI} = 0,169$ V) muestra que la quinona monohalogenada es más fácil de reducir que el compuesto base. Los comportamientos anteriores indican que, la presencia de un halógeno más electronegativo o un halógeno adicional en la estructura aumenta la facilidad de generación del anión radical, es decir favorece la reducción del compuesto (ver [Tabla III.4](#)). La presencia de estos grupos electrón atrayente en la molécula ayuda a estabilizar la carga negativa en el anión radical generado, facilitando la formación de este a potenciales menos catódicos.

Se estimaron las energías de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) a partir de los datos electroquímicos. Para las quinonas, solo se puede estimar la energía correspondiente al LUMO desde los datos voltamperométricos debido a que en la ventana de potencial del disolvente/ES no se evidencian reacciones de electrooxidación (ver [Figura III.19](#)). Las expresiones empíricas para convertir los valores de potencial en energía del orbital LUMO y para determinar de forma indirecta el orbital HOMO con datos espectroscópicos se realiza por medio de las [Ecuaciones I.13](#) y [I.14](#), respectivamente (ver **Capítulo I, Sección I.3.6.1.1**). [98,177] De las energías de sus LUMOs se deduce que **FQBr₂** es el compuesto más fácil de reducir, esto indica que la inyección de un electrón a su orbital molecular desocupado (LUMO) requiere de menos energía que para los otros derivados halogenados. Por su parte, los valores de energía del orbital HOMO indican que no resulta fácil extraer un electrón su orbital molecular ocupado de mayor energía, esto se traduce en una mayor estabilidad de los derivados frente a condiciones ambientales.

III.2.6. Cálculos Computacionales

Se logró estimar a partir de los estudios electroquímicos la energía del orbital LUMO para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂**, e indirectamente la energía correspondiente al orbital molecular HOMO, combinando los valores del espaciado óptico (Eopt) estimado mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, con los valores de LUMO estimados por VC (ver [Tabla III.4](#)). En esta sección se muestra la estimación de la energía de los orbitales frontera HOMOs y LUMOs de los compuestos **9,10-FQ** y **FQBr₂** (compuesto base y compuesto halogenado que presentan mayor y menor potencial de reducción respecto de los investigados en este capítulo, ver [Tabla III.4](#)) mediante el uso de cálculos DFT con el

nivel B3LYP/DGDZVP (ver [Figura III. 20](#)). El aporte de los cálculos teóricos en esta Tesis reside en la determinación de las isosuperficies y las energías asignadas a cada orbital molecular. Además, corresponde a un recurso que permite la extracción de información que puede aportar a la interpretación de datos experimentales.

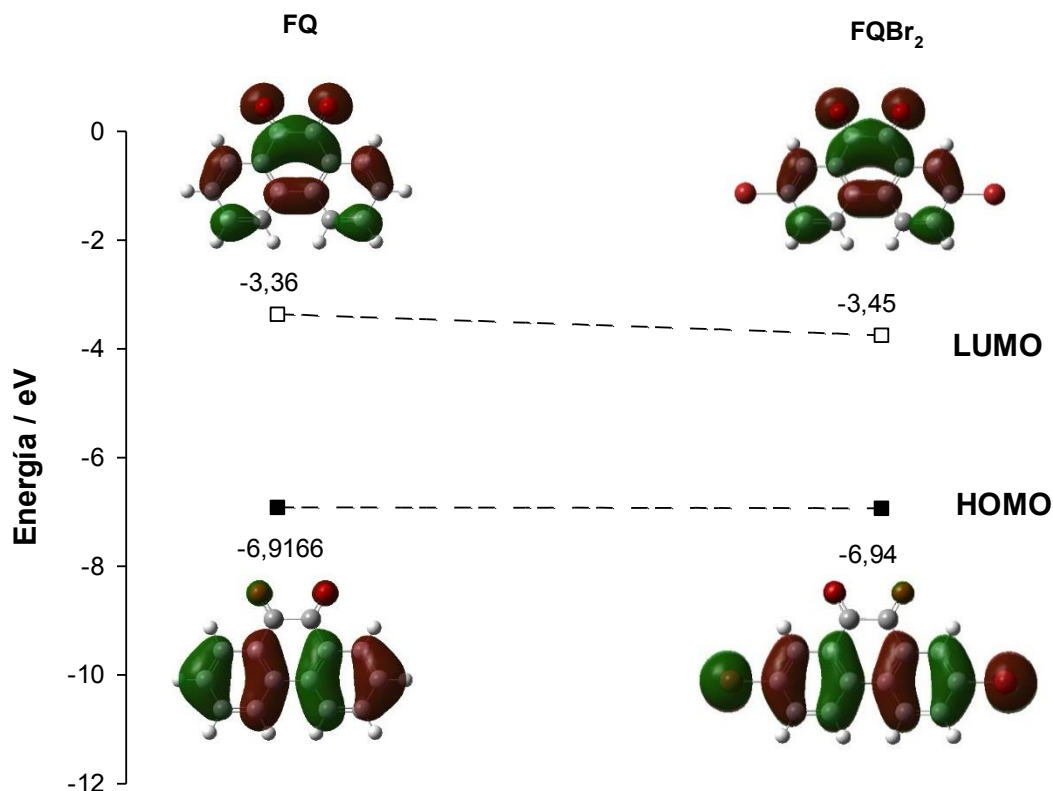


Figura III.20. Energías de los orbitales HOMO (marcado relleno) y LUMO (marcador hueco) determinados computacionalmente para **FQ** y **FQBr₂**.

De los valores teóricos para LUMO, **FQBr₂** presenta un LUMO de menor energía respecto de **9,10-FQ**, dicho fenómeno es consecuencia del efecto electrón atrayente del halógeno presente en su estructura. Es importante mencionar que entre los valores de energías determinados experimentalmente **FQBr₂** cumple con esa misma característica, que también se manifiesta en los potenciales de reducción de media onda para las cuplas redox de los compuestos estudiados (ver [Tabla III.4](#)) de lo que se deduce que la inyección de un electrón a su orbital molecular desocupado, requiere de menos energía. Además, los valores de la energía de los HOMOs calculados al igual que los experimentales indican que no resulta fácil extraer un electrón (oxidación) y, en consecuencia, todos los compuestos muestran ser electroquímicamente inactivos en la ventana de potencial de

oxidación accesible para las condiciones experimentales utilizadas, lo que indicaría estabilidad de los derivados frente a condiciones ambientales (ver Figuras III.19 y 20).

III.3. CONCLUSIONES

- Se preparan tres compuestos previamente reportados en la literatura **FQI**, **FQI₂** **FQBr₂** y un compuesto nuevo **FQCl₂**, a partir de procedimientos conocidos y adaptaciones de ellos. Todos los derivados se obtienen con buenos rendimientos de productos recristalizados puros, a excepción de **FQCl₂** (20%). El bajo rendimiento porcentual práctico para **FQCl₂** no permite avanzar en los estudios de este derivado. Debe optimizarse el procedimiento de síntesis para el derivado clorado a fin de mejorar el rendimiento del producto.
- Los productos se caracterizaron/identificaron por ¹H y ¹³C RMN, IR, espectroscopía UV-Vis, TGA, difracción de rayos X de monocristales y voltametría cíclica. Si bien, la mayoría de los compuestos preparados en este Capítulo son conocidos, no todas sus propiedades han sido previamente publicadas. Entre los avances para este grupo de compuestos se encuentran los resultados por DRX y las medidas de análisis por TGA. Adicionalmente la sistematización de los sistemas de medidas especialmente por UV-Vis y VC de tal modo que permite relacionar resultados y obtener un análisis sobre los orbitales frontera y *band gap* óptico.
- Se establece por medio de cristalografía de DRX de monocristales la estructura molecular y la red cristalina para **FQI₂** **FQBr₂** y **FQCl₂**. La disposición molecular y el empaquetamiento cristalino observado por DRX muestra interacción π-π y enlace de hidrógeno intra e intermolecular. Todas las quinonas halogenadas conservan un empaquetamiento tipo espiga, una característica adecuada para el transporte de carga ya que favorece las interacciones bidireccionales.
- La estabilidad térmica para los derivados halogenados evaluada por TGA en orden creciente sigue la tendencia **FQI** < **FQBr₂** < **FQI₂**, lo cual indica que la incorporación de halógenos adicionales favorece la estabilidad de estos derivados. Los compuestos presentan una buena estabilidad térmica sin pérdida de peso hasta temperaturas ca. 200 °C.

- Los VsCs para los derivados **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** en el sistema electrolítico DMF/NaClO₄ sobre C-vítreo muestran que los compuestos no resultan electroactivos frente a la electrooxidación, pero sí se electroreducen a través de dos procesos de transferencia de carga, presentando el primero un comportamiento cuasirreversible. La reducción voltamperométrica de los derivados halogenados es afectado por la naturaleza de los sustituyentes. La comparación de los potenciales de pico para la primera semionda de reducción sigue la tendencia en sentido menos catódico **FQI > FQI₂ > FQBr₂**. Se encuentra que **FQBr₂** es el compuesto que más fácilmente se electroreduce. Esta característica resulta de marcado interés para sus aplicaciones como componente para la fabricación de DsEsOs. Los tres derivados halogenados resultan más fáciles de electroreducir que la molécula base **9,10-FQ**.
- Los resultados obtenidos teóricamente para el nivel energético del LUMO de **9,10-FQ** y **FQBr₂** permiten estimar la facilidad de electroreducción de dichos compuestos y al mismo tiempo evidenciar la dificultad para extraer un electrón de su orbital HOMO.
- Sobre la base de los resultados experimentales y teóricos obtenidos se considera que los compuestos tienen características adecuadas y por tanto un potencial uso para la fabricación de nuevos materiales para DsEsOs, razón por la cual **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** corresponden a los derivados de partida que dan origen a los compuestos que se presentan en los **Capítulos IV y V**.

ANEXOS III.A

Tabla III.1A. Bond Lengths for **FQI₂**.

Atom Atom Length/Å			Atom Atom Length/Å		
C ₁	C ₂	1.41(2)	C ₄	C ₄ ¹	1.50(3)
C ₁	C ₆	1.40(2)	C ₅	C ₆	1.361(18)
C ₁	I	2.097(15)	C ₅	C ₇	1.53(2)
C ₂	C ₃	1.379(19)	C ₇	O	1.260(18)
C ₃	C ₄	1.38(2)	C ₇	C ₇ ¹	1.56(3)
C ₄	C ₅	1.434(19)			

Tabla III.2A. Bond Angles for **FQI₂**.

Atom Atom Atom Angle/°				Atom Atom Atom Angle/°			
C ₂	C ₁	C ₆	119.9(14)	C ₆	C ₅	C ₄	119.7(12)
C ₂	C ₁	I	118.8(12)	C ₆	C ₅	C ₇	118.5(13)
C ₆	C ₁	I	121.3(11)	C ₄	C ₅	C ₇	121.8(12)
C ₃	C ₂	C ₁	118.7(14)	C ₅	C ₆	C ₁	120.9(13)
C ₄	C ₃	C ₂	122.2(15)	O	C ₇	C ₅	126.0(15)
C ₃	C ₄	C ₅	118.6(13)	O	C ₇	C ₇ ¹	116.6(9)
C ₃	C ₄	C ₄ ¹	120.7(9)	C ₅	C ₇	C ₇ ¹	117.3(8)
C ₅	C ₄	C ₄ ¹	120.7(7)				

Tabla III.3A. Bond Lengths for **FQCI₂**.

Atom Atom Length/Å			Atom Atom Length/Å		
C ₁	O ₁	1.217(3)	C ₇	C ₈	1.483(4)
C ₁	C ₂	1.472(4)	C ₈	C ₉	1.390(4)
C ₁	C ₁₄	1.533(4)	C ₈	C ₁₃	1.415(4)
C ₂	C ₃	1.395(4)	C ₉	C ₁₀	1.385(4)
C ₂	C ₇	1.411(4)	C ₁₀	C ₁₁	1.378(4)
C ₃	C ₄	1.370(4)	C ₁₁	C ₁₂	1.367(4)
C ₄	C ₅	1.387(4)	C ₁₁	Cl ₂	1.739(3)
C ₄	Cl ₁	1.737(3)	C ₁₂	C ₁₃	1.392(4)
C ₅	C ₆	1.375(4)	C ₁₃	C ₁₄	1.477(4)
C ₆	C ₇	1.388(4)	C ₁₄	O ₂	1.214(3)

Tabla III.4A. Bond Angles for FQCl₂.

Atom Atom Atom Angle/°				Atom Atom Atom Angle/°			
O ₁	C ₁	C ₂	123.1(3)	C ₉	C ₈	C ₁₃	117.6(3)
O ₁	C ₁	C ₁₄	118.9(3)	C ₉	C ₈	C ₇	121.6(3)
C ₂	C ₁	C ₁₄	118.0(2)	C ₁₃	C ₈	C ₇	120.8(2)
C ₃	C ₂	C ₇	120.5(3)	C ₁₀	C ₉	C ₈	121.3(3)
C ₃	C ₂	C ₁	118.2(3)	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	119.8(3)
C ₇	C ₂	C ₁	121.3(3)	C ₁₂	C ₁₁	C ₁₀	120.8(3)
C ₂	C ₃	C ₄	120.0(3)	C ₁₂	C ₁₁	Cl ₂	119.7(3)
C ₃	C ₄	C ₅	120.2(3)	C ₁₀	C ₁₁	Cl ₂	119.5(2)
C ₃	C ₄	Cl ₁	120.0(2)	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	119.9(3)
C ₅	C ₄	Cl ₁	119.8(2)	C ₁₂	C ₁₃	C ₈	120.6(3)
C ₆	C ₅	C ₄	120.0(3)	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	118.7(3)
C ₅	C ₆	C ₇	121.7(3)	C ₈	C ₁₃	C ₁₄	120.7(3)
C ₆	C ₇	C ₂	117.6(3)	O ₂	C ₁₄	C ₁₃	122.7(3)
C ₆	C ₇	C ₈	121.7(3)	O ₂	C ₁₄	C ₁	118.8(3)
C ₂	C ₇	C ₈	120.7(3)	C ₁₃	C ₁₄	C ₁	118.5(3)

Tabla III.5A. Bond Lengths for FQBr₂.

Atom Atom Length/Å			Atom Atom Length/Å		
C1	O1	1.214(7)	C14	C15	1.382(9)
C1	C11	1.474(8)	C15	C16	1.397(8)
C1	C2	1.542(9)	C16	C26	1.476(8)
C2	O2	1.221(7)	C21	C22	1.404(9)
C2	C21	1.472(8)	C21	C26	1.402(8)
C11	C12	1.387(8)	C22	C23	1.349(8)
C11	C16	1.407(8)	C23	C24	1.400(9)
C12	C13	1.378(8)	C23	Br2	1.898(6)
C13	C14	1.375(8)	C24	C25	1.376(9)
C13	Br1	1.903(6)	C25	C26	1.387(8)

Tabla III.6A. Bond Angles for FQBr₂.

Atom Atom Atom Angle/°				Atom Atom Atom Angle/°			
O1	C1	C11	123.4(6)	C15	C16	C11	117.9(6)
O1	C1	C2	118.6(6)	C15	C16	C26	121.0(5)
C11	C1	C2	118.0(5)	C11	C16	C26	121.1(5)
O2	C2	C21	124.1(6)	C22	C21	C26	120.9(6)
O2	C2	C1	117.8(5)	C22	C21	C2	118.1(6)
C21	C2	C1	118.1(5)	C26	C21	C2	121.0(6)
C12	C11	C16	121.0(6)	C23	C22	C21	119.7(6)
C12	C11	C1	118.3(5)	C22	C23	C24	121.4(6)
C16	C11	C1	120.8(6)	C22	C23	Br2	119.4(5)
C13	C12	C11	119.1(6)	C24	C23	Br2	119.2(5)
C14	C13	C12	121.5(6)	C25	C24	C23	118.1(6)
C14	C13	Br1	119.1(5)	C24	C25	C26	123.1(7)
C12	C13	Br1	119.3(5)	C25	C26	C21	116.8(6)
C13	C14	C15	119.4(6)	C25	C26	C16	122.1(5)
C14	C15	C16	121.2(6)	C21	C26	C16	121.1(5)

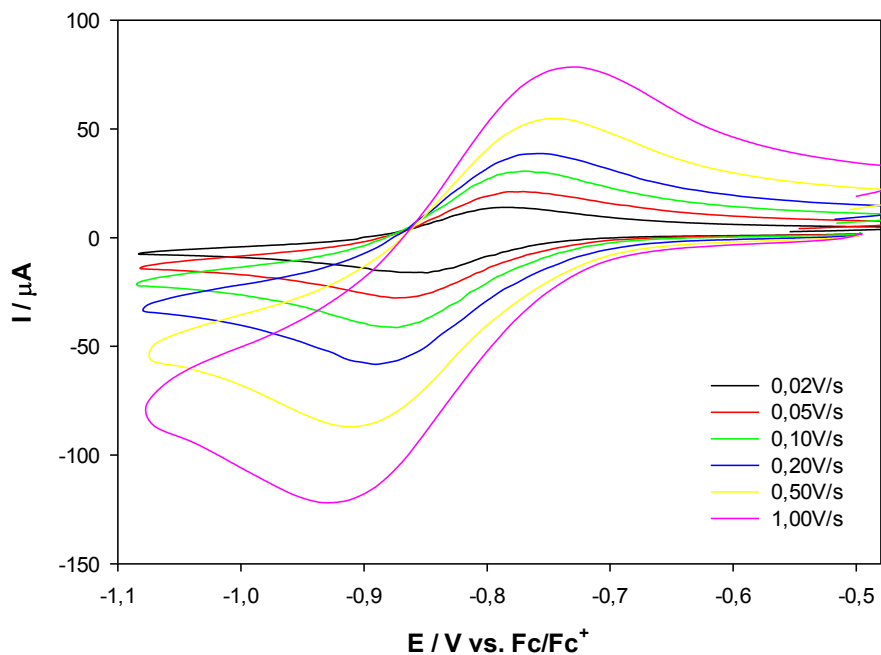


Figura III.1A. VsCs a distintas velocidades de barrido de potencial para **FQI** (3,00mM) en solución de DMF sobre el primer proceso de reducción. ES: 0,1 M $NaClO_4$; ET: disco carbono vítreo; ER: $Ag^+(0,1M MeCN)/Ag^0$.

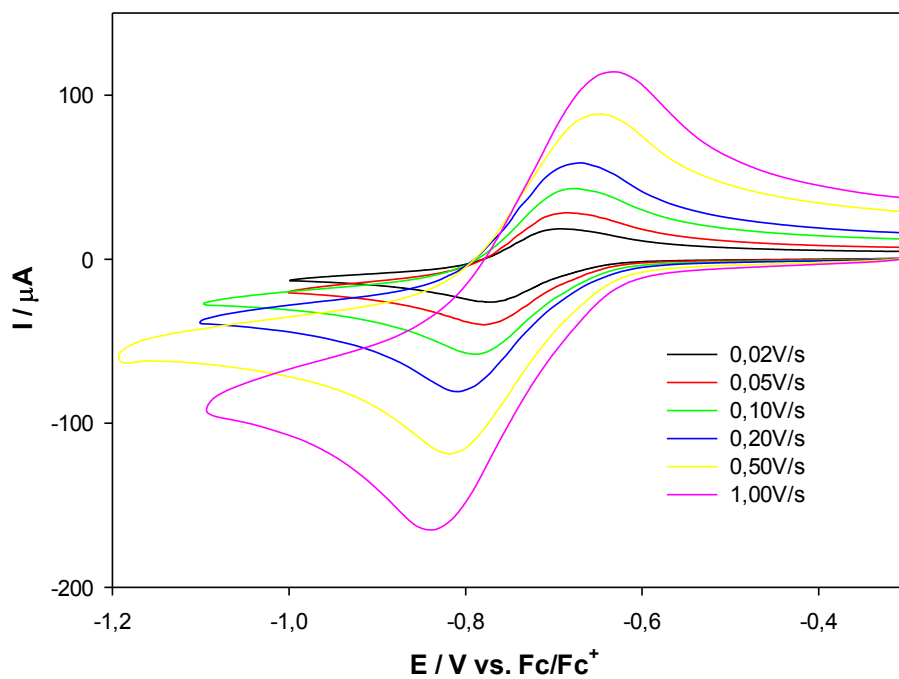


Figura III.2A. VsCs a distintas velocidades de barrido de potencial para **FQI₂** (3,00mM) en solución de DMF sobre el primer proceso de reducción. ES: 0,1 M $NaClO_4$; ET: disco carbono vítreo; ER: $Ag^+(0,1M MeCN)/Ag^0$.

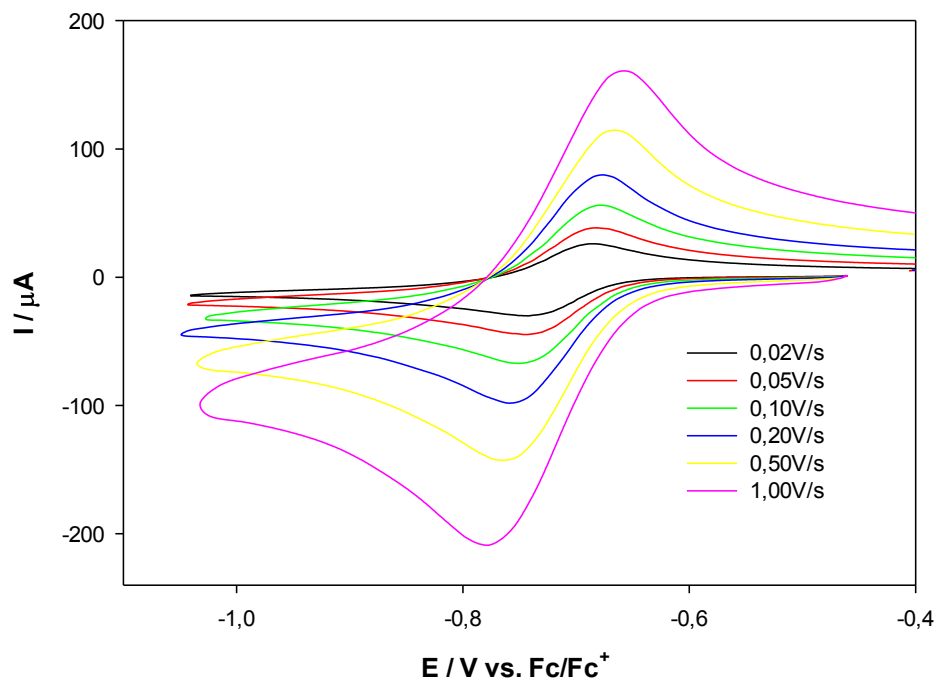


Figura III.3A. VsCs a distintas velocidades de barrido de potencial para **FQBr₂** (3,00mM) en solución de DMF sobre el primer proceso de reducción. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰.

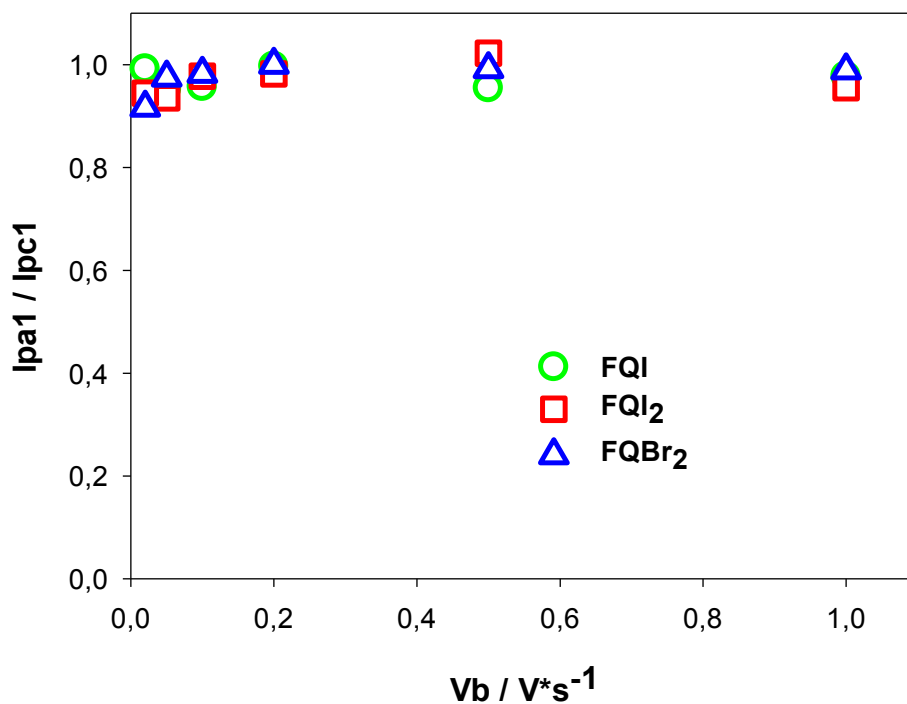


Figura III.4A. Relación de las intensidades de corriente de pico de los procesos anódico y catódico (I_{pa1}/I_{pc1}) de la primera onda electroquímica frente a la velocidad de barrido de potencial para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** (3,00 mM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰.

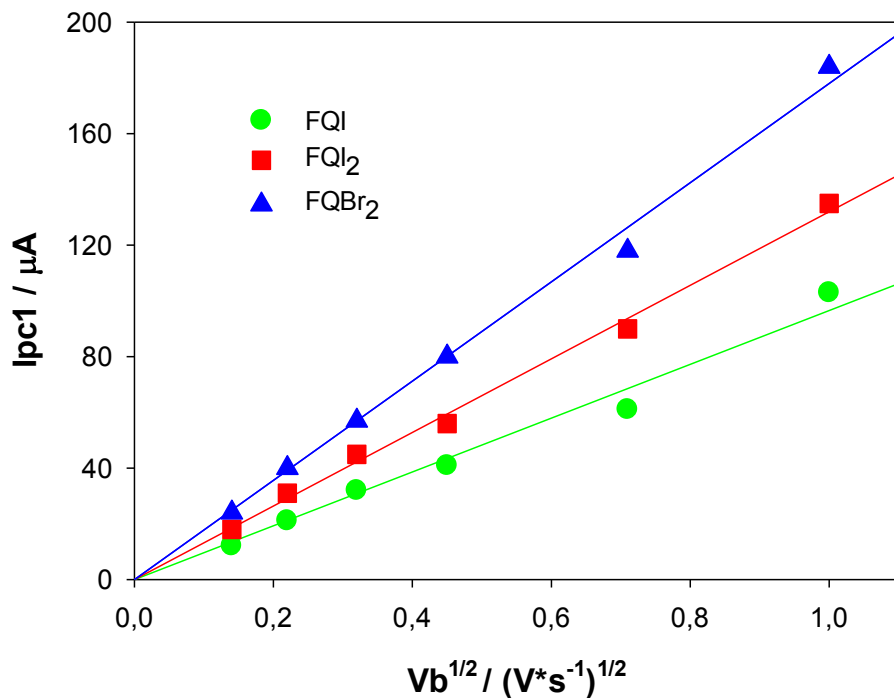


Figura III.5A. Corriente de pico catódico (I_{pc1}) de la primera onda electródica frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** (3,00mM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰.

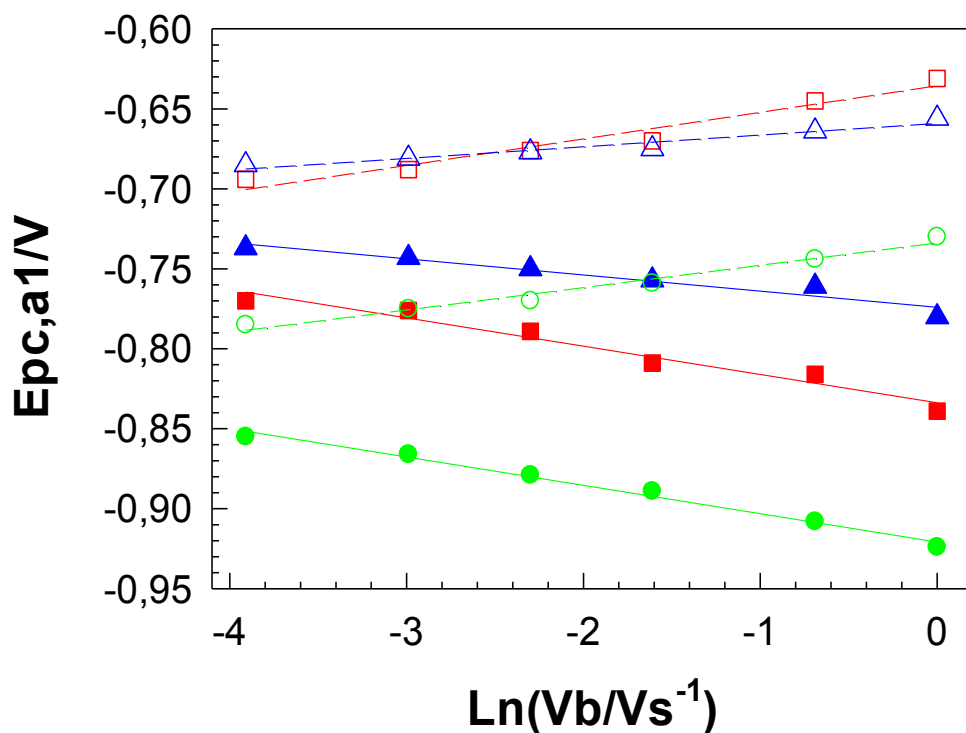


Figura III.6A. Variación de los potenciales de pico (E_{pa1} (símbolos vacíos) y E_{pc1} (símbolos llenos)) con la velocidad de barrido de potencial para **FQI** (\circ y \bullet), **FQI₂** (\square y \blacksquare) y **FQBr₂** (\triangle y \blacktriangle) (3,00 mM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰.

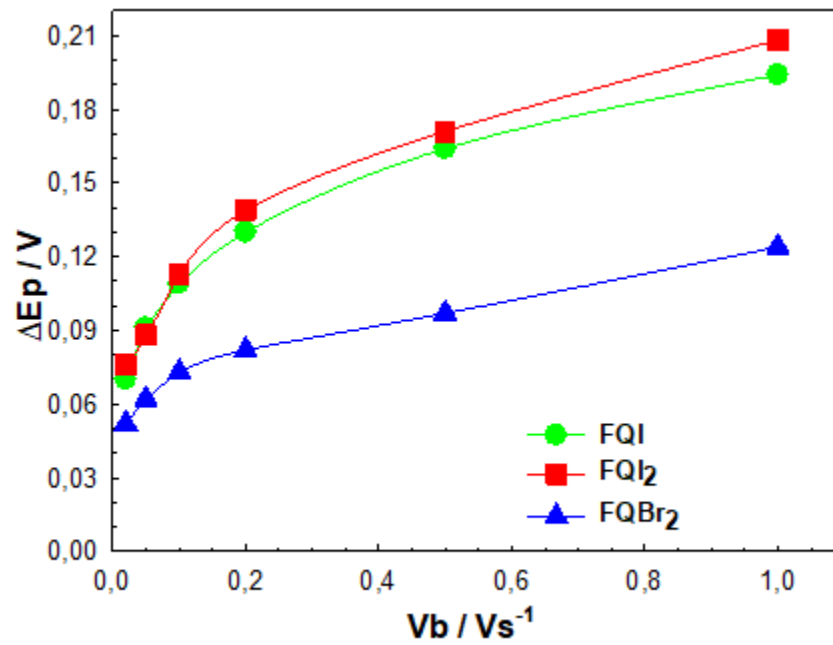


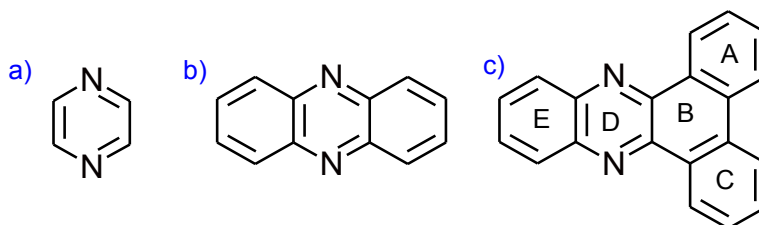
Figura III.7A. Variación de la diferencia entre los potenciales de pico ($\Delta E_p = E_{pa1} - E_{pc1}$) con la velocidad de barrido de potencial para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** (3,00mM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰.

CAPÍTULO IV

NUEVO MÉTODO DE SÍNTESIS DE DERIVADOS DE
DIBENZO[a,c]FENAZINA Y CARACTERIZACIÓN

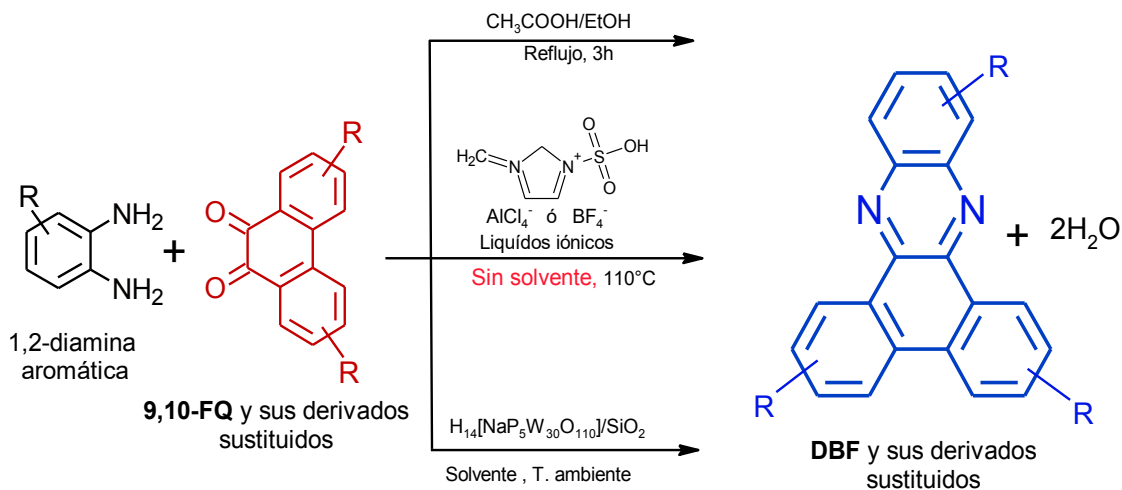
IV.1. INTRODUCCIÓN

Las dibenzo[a,c]fenazinas tienen estructuras heterocíclicas compuestas por 5 anillos aromáticos fusionados, denominados A, B, C, D y E (ver [Figura IV.1](#)). Son compuestos derivados de la fenazina y se caracterizan por poseer en su estructura dos átomos nitrógeno, del mismo tipo que el piridínico, provenientes del anillo de la pirazina[178] (ver [Figura IV.1](#)).



[Figura IV.1](#). Fórmulas estructurales para: a) pirazina, b) fenazina y c) dibenzo[a,c]fenazina.

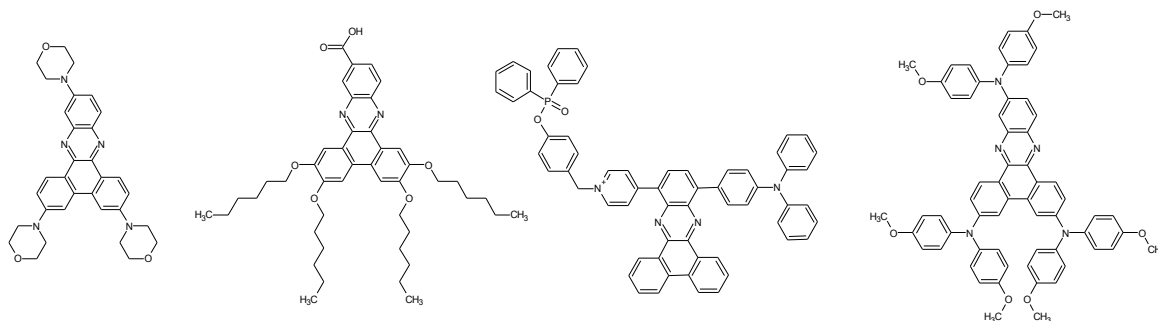
La principal ruta de síntesis de dibenzo[a,c]fenazinas involucra la reacción de condensación de una 1,2-diamina aromática con **9,10-FQ** y sus derivados sustituidos en solución y catalizada por ácido,[136,179,180] (ver [Esquema IV.1](#)). Desde la química orgánica se han desarrollado varias estrategias sintéticas para la preparación de dibenzo[a,c]fenazina (**DBF**) y sus derivados.[181–186] Una gran parte de estas rutas emplean catalizadores como ácidos de Brønsted[187–190] y de Lewis,[181] heteropoliácidos,[182] líquidos iónicos.[183,191] y nanopartículas de óxidos metálicos[188,189,192] (ver [Esquema IV.1](#)). Sin embargo, muchos de los métodos publicados en la literatura para la síntesis de derivados de **DBF** presentan desventajas como por ejemplo rendimientos bajos, condiciones de reacción enérgicas, largos tiempos de reacción y procedimientos complejos para el aislamiento de los productos.[184] Los inconvenientes mencionados impiden que los métodos de síntesis conocidos puedan incluirse en el grupo de procedimientos amigables con el ambiente.



Esquema IV.1. Esquema de posibles diferentes rutas de síntesis de derivados de dibenzo[a,c]fenazina.

Entre las escasas alternativas de síntesis limpia de derivados de **DBF** en ausencia de solvente y/o catalizador, está informada la preparación en ausencia de solvente a través de la molienda conjunta de los reactivos en un molino de bolas vibratorio.[193,194] La fricción algunas veces causa excitación mecánica del orden de los eV y puede conducir a luminiscencia denominada triboluminiscencia[195] y también puede conducir a reacciones químicas. Este procedimiento presenta ventajas en el desarrollo de rutas de síntesis orgánicas ambientalmente benignas. De los compuestos sintetizados para este trabajo de Tesis y presentados en este Capítulo, únicamente **DBF** ha sido preparada empleando el procedimiento publicado.[193,194] El mecanismo de reacción propuesto para **DBF** consta de dos etapas.[194] La primera, corresponde al solapamiento de los orbitales, para que el par electrónico no compartido de un nitrógeno de la 1,2-fenilendiamina ataque al orbital antienlazante del carbono de uno de los dos grupos carbonilo de la **9,10-FQ** para formar el amino-alcohol, que por eliminación de una molécula de agua se transforma en la imino-quinona. Esta molécula de agua puede formar un puente entre el segundo grupo amino y el segundo grupo carbonilo al estar unida por enlaces de hidrógeno a la imino-quinona. De esta manera, la molécula de agua podría entonces actuar *in situ* como un catalizador verde que disminuye la barrera energética de la segunda etapa que corresponde a la formación de **DBF**.

En la actualidad, los derivados de **DBF** han atraído la atención como materiales para dispositivos optoelectrónicos y sensores[196–200] por sus particularidades como cristales líquidos[201,202], por sus características semiconductoras para aplicación en celdas solares, por sus características electrón-donoras y electrón-aceptoras[203], y como materiales que exhiben cambios de color en respuesta a estímulos externos como fuerzas mecánicas, temperatura, vapor y campo eléctrico.[204,205] Entre otras características, también de importancia marcada, se pueden mencionar la elevada estabilidad térmica y la solubilidad en la mayoría de los solventes orgánicos.[200] Algunos ejemplos se muestran en la [Figura IV.2](#).



[Figura IV.2](#). Derivados de dibenzo[a,c]fenazina con aplicación como materiales en dispositivos optoelectrónicos.

En este capítulo se presenta un nuevo procedimiento para la síntesis de **DBF** y siete derivados ([Figura IV.3](#)). **DBF** y algunos de los derivados (**DBF-I**, **DBF-I₂**, **DBF-Br₂** y **DBFNO₂**) han sido reportados previamente,[136,180,197,206] mientras que, **DBFNO₂-I**, **DBFNO₂-I₂** y **DBFNO₂-Br₂**, según nuestro saber y entender, son compuestos nuevos y, por lo tanto, no descritos en la literatura. El procedimiento propuesto en esta Tesis trabaja en ausencia de solvente y de catalizadores. Los compuestos obtenidos se caracterizan/identifican mediante técnicas espectroscópicas, térmicas, difracción de rayos-x de monocristales y electroquímicas. Además, se emplean cálculos computacionales con el fin de comprender teóricamente los niveles energéticos de los orbitales moleculares frontera y las propiedades eléctricas y se comparan los resultados teóricamente calculados con los experimentales.

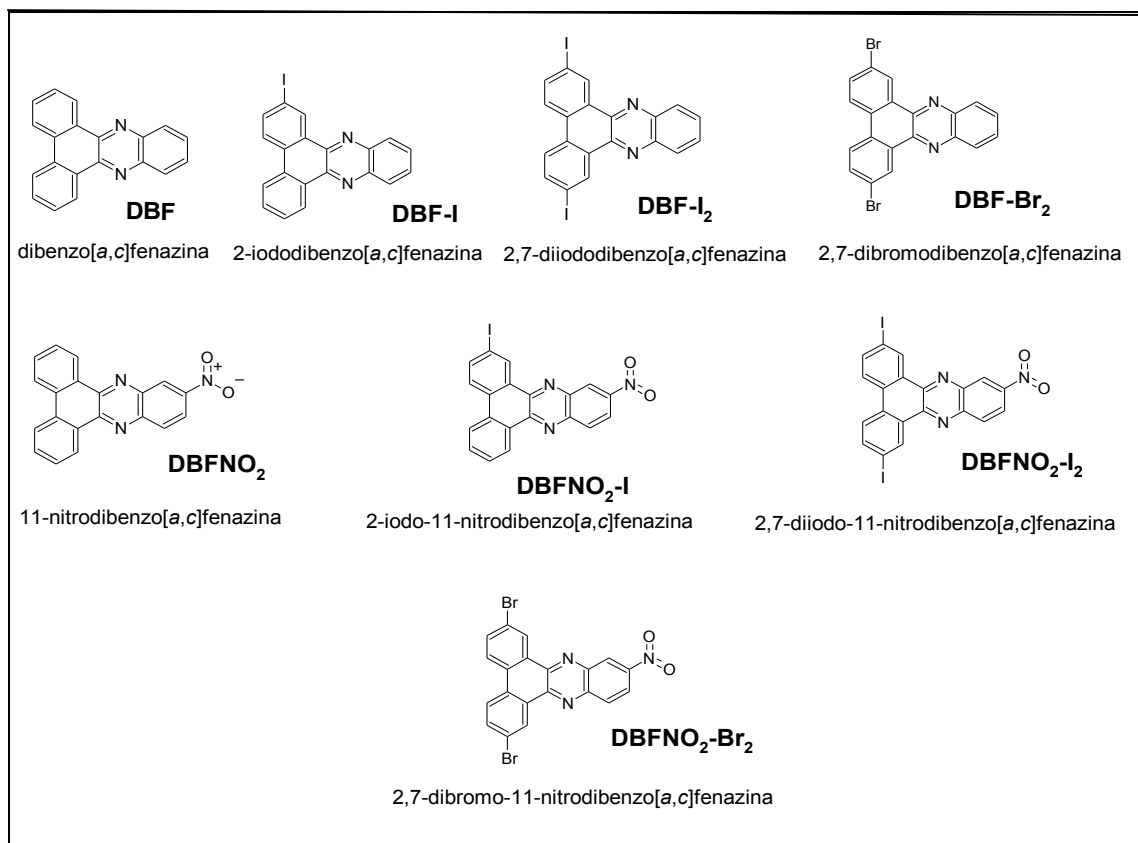
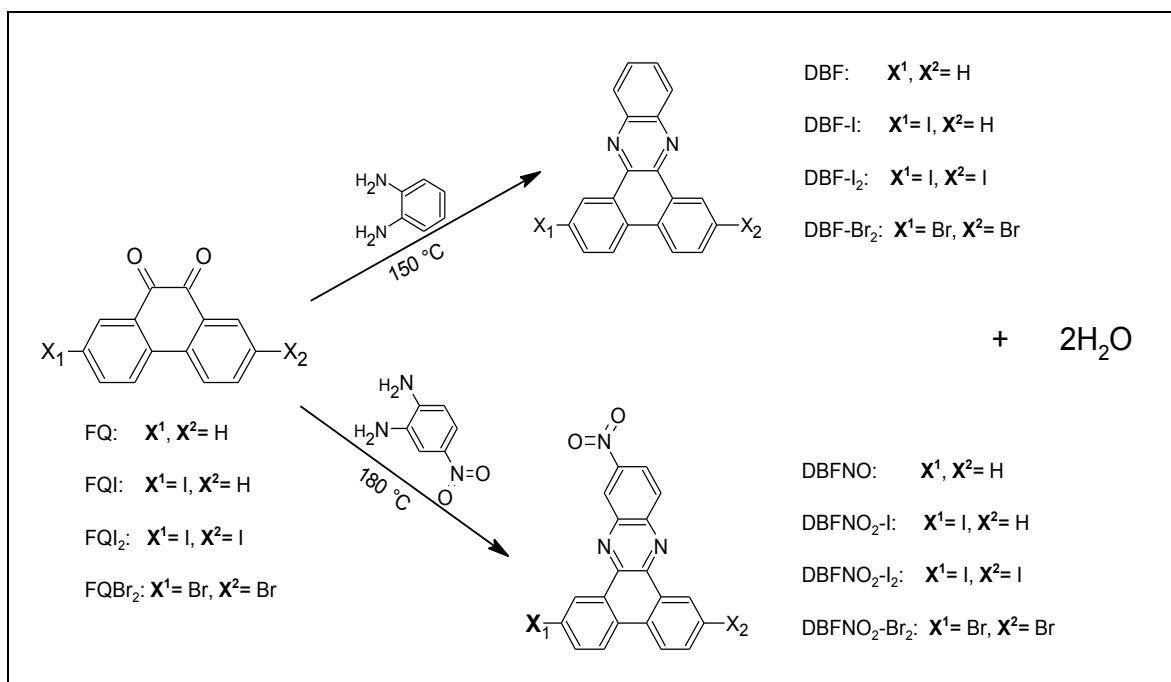


Figura IV.3. Fórmulas estructurales de los derivados dibenzo[a,c]fenazinas sintetizados en este trabajo de Tesis.

IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.1. Síntesis de derivados dibenzo[a,c]fenazinas

Las ocho dibenzo[a,c]fenazinas sintetizadas en este trabajo de Tesis (ver Figura IV.3) se prepararon a partir de un nuevo procedimiento de síntesis que consiste en la condensación de **9,10-FQ** y derivados de ella (**FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂**; ver Esquema IV.2) con 1,2-fenilendiamina (1,2-FD) o con 4-nitro-1,2-fenilendiamina (4-NFD) en ausencia de solventes y catalizadores, donde el único subproducto de la reacción es agua (ver Esquema IV.2).



Esquema IV.2. Reacción de condensación entre un compuesto α -dicarbonílico (9,10-FQ, FQI, FQI₂ y FQBr₂) con 1,2-FD o 4-NFD en ausencia de solventes y catalizadores.

El procedimiento experimental usado para preparar todas las dibenzo[a,c]fenazinas es similar. La reacción es cuantitativa, la mezcla sólida final contiene (CCF) el producto de reacción deseado y el ligero exceso de diamina empleado. Los rendimientos molares de producto puro son altos y van desde 73 a 95% (ver **Capítulo II; Sección II.3.2; Tablas II.1 y II.2**). Se evidencia un efecto de los sustituyentes presentes en la diamina (-NO₂) y en el compuesto α -dicarbonílico (-I, -Br) sobre la velocidad de la reacción de condensación (ver **Esquema IV.2**). Si bien no se llevó a cabo un estudio cinético, se pueden relacionar entre sí los tiempos de reacción medidos para los diferentes compuestos sintetizados con un número similar de moles de cada reactivo (ver **Capítulo II; Sección II.3.2; Tablas II.1 y II.2**). Esta comparación muy cualitativa, puede hacerse entre ensayos llevados a cabo a la misma temperatura. Para las reacciones en las cuales se emplea 1,2-FD sin sustituir, una temperatura de 150°C fue suficiente para que se completaran las reacciones en tiempos inferiores a 15 min (ver **Capítulo II; Sección II.3.2; Tablas II.1**). En cambio, el grupo -NO₂ fuertemente aceptor de electrones presente en la posición C-4 de 1,2-FD, incrementa notablemente los tiempos de reacción en comparación con el medido para las reacciones llevadas a cabo con 1,2-FD sin sustituir y fue necesaria una temperatura de 180°C (ver **Capítulo II; Sección II.3.2; Tablas**

II.2). Los resultados pueden en parte explicarse empleando criterios básicos de la química orgánica, es decir, los grupos electrón atrayentes presentes en el sistema aromático de la amina disminuyen la nucleofilicidad de la misma. Para 4-NFD se suman los dos efectos electrónicos posibles (inductivo y resonancia) que comprometen el par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno en posición C-1, y por tanto ese nitrógeno presenta menor carácter nucleofílico que el nitrógeno sobre C-2, dado que el nitrógeno en C-2 experimenta únicamente el efecto inductivo causado por el grupo nitro. Cuando esta clase de sustituyentes electrón atrayentes se encuentran en el sistema aromático del compuesto dicarbonílico (CD) aumentan la electrofilicidad de los carbonos carbonílicos, y debería esperarse que favorezcan la reacción, sin embargo, se observa (ver **Capítulo II; Sección II.3.2; Tablas II.1 y II.2**) que los tiempos de reacción son iguales o mayores que para el CD sin sustituir. Estos comportamientos observados en esta Tesis son similares a los informados para la síntesis en solución de compuestos estructuralmente relacionados utilizando como catalizador un heteropoliácido soportado sobre sílice ($H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}] / SiO_2$). En el caso de 1,2-dicetonas, los tiempos de reacción resultan ligeramente mayores en presencia de los sustituyentes aceptores de electrones en el sistema aromático al compararlos con los compuestos dicarbonílicos sin sustituir.[182]

Como se menciona en la **Sección IV.1**, únicamente **DBF** ha sido preparada por molienda de los reactivos en un molino de bolas,[193,194] una metodología limpia que no involucra el uso de solventes ni catalizadores. Sin considerar el mecanismo de interacción de los materiales pulverizables, la literatura[207] indica que el efecto energético (mecánico) adicional sobre la mezcla de reacción en síntesis sin solventes a veces elimina la necesidad de calentamiento, permitiendo una mayor selectividad de reacción y disminuye la posibilidad de formación de productos secundarios. La literatura[194] informa que el tiempo de reacción para lograr la conversión de los reactivos (1,2-FD y **9,10-FQ**) al producto deseado (**DBF**) con elevado rendimiento es de 4 horas de molienda continua, pero para alcanzar la conversión completa de los reactivos en productos es necesario dejar la mezcla de reacción un tiempo mayor. Los autores miden después de 24 h y para ese tiempo de reacción el rendimiento alcanzado resulta prácticamente cuantitativo. De la lectura del trabajo[194] no puede saberse si antes de 24 h la reacción ya había finalizado. Por lo anterior, en relación con los tiempos de reacción, la metodología propuesta en este Capítulo de Tesis resulta mejor, para **DBF** la reacción ocurre en 10 min (ver **Capítulo II; Sección II.3.2; ver Tablas II.1**).

IV.2.2. Caracterización/identificación espectroscópica y espectrofotométrica

IV.2.2.1. Espectroscopía vibracional FTIR

Los espectros FTIR registrados para **DBF** y sus derivados (ver [Figura IV.3](#)) se presentan en las [Figura IV.4](#) y [Figura IV.5](#). Con el objetivo de asignar las bandas en los espectros medidos se recurre a la literatura para realizar comparaciones con espectros de compuestos similares reportados previamente.[136,180,206] Los espectros FTIR muestran la ausencia de las bandas características de las aminas primarias (un doblete simétrico alrededor de 3350 cm^{-1} de intensidad media) y del grupo carbonilo (1674 cm^{-1} de intensidad muy alta debido a la vibración de estiramiento C=O que muestra la presencia de una *orto*-quinona). Todos los compuestos presentan las bandas características de la estructura base de **DBF**, las que corresponden a los estiramientos asociados a los C_{Ar}-H ca. 3060 cm^{-1} con sus respectivas flexiones fuera del plano ca. 900 y 700 cm^{-1} y en el intervalo $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ se encuentran los estiramientos $>\text{C}=\text{C}<$ y $>\text{C}=\text{N}<$ aromáticos. Para los derivados nitrados de **DBF** (ver [Figura IV.5](#)) en 1550 y 1350 cm^{-1} aparecen señales de intensidad fuerte correspondientes los estiramientos del grupo nitro (-NO₂) unido al resto hidrocarbonado aromático. Como se explica en el **Capítulo III; Sección III.2.2.1**, la presencia de halógenos sobre un anillo aromático podría descubrirse de manera indirecta por su efecto electrónico sobre las vibraciones de deformación en el plano de C-H que aparecen en la zona del espectro IR conocida como zona de las huellas dactilares compleja y con numerosas bandas. En algunos casos de halógenos unidos a anillos aromáticos las bandas C-H (σ en el plano ca. $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) en esa zona aumentan marcadamente de intensidad en relación con otras absorciones. Sin embargo, para los compuestos estudiados en el capítulo no parece observarse este comportamiento.

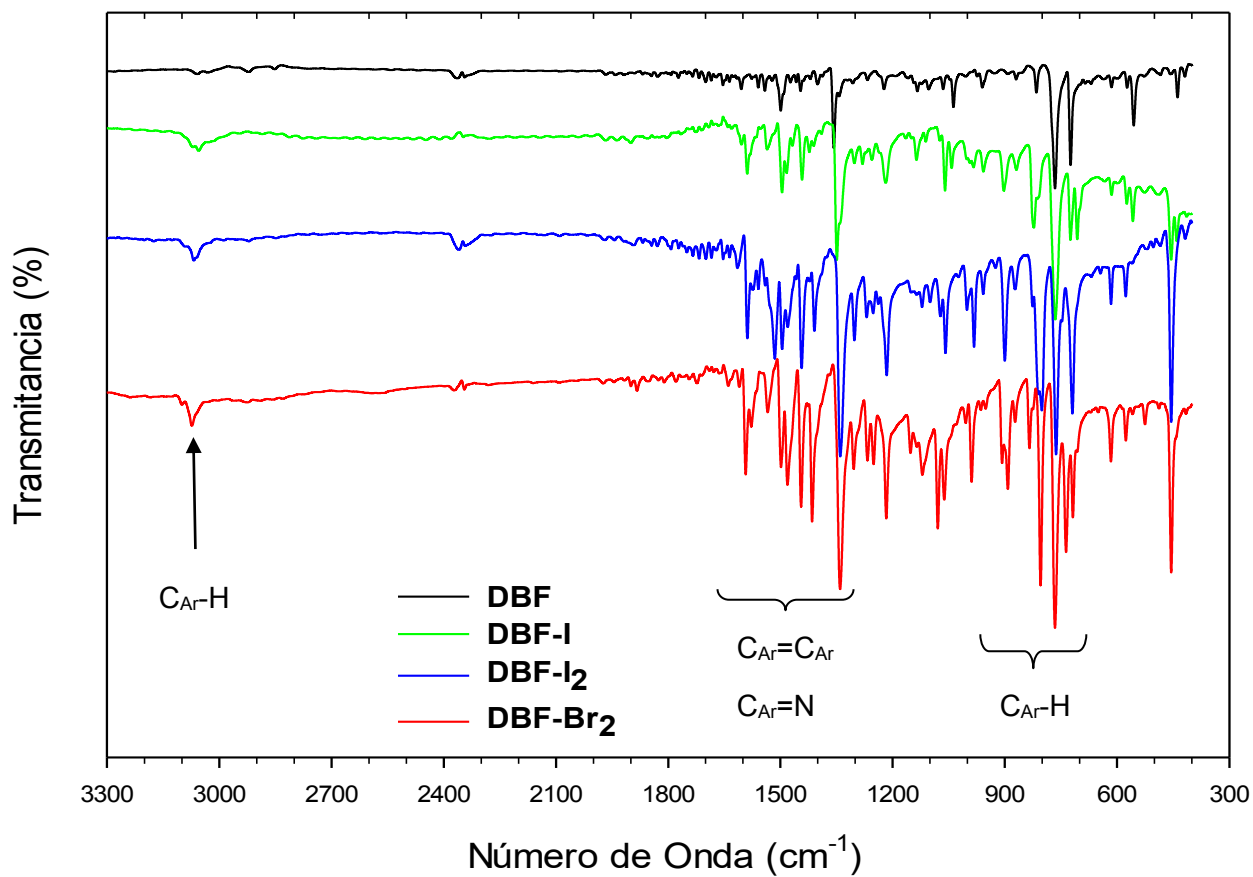


Figura IV.4. Espectros infrarrojos para DBF sus derivados halogenados.

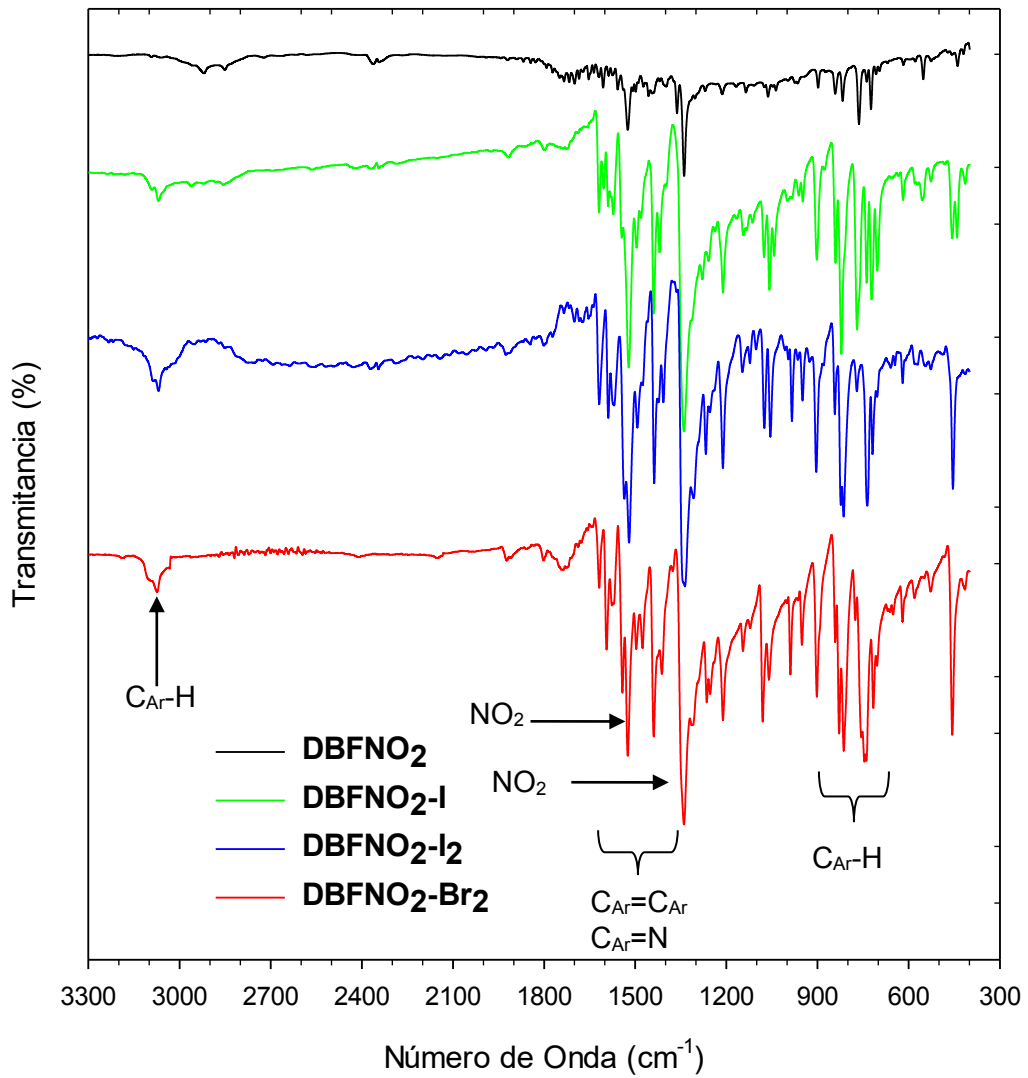
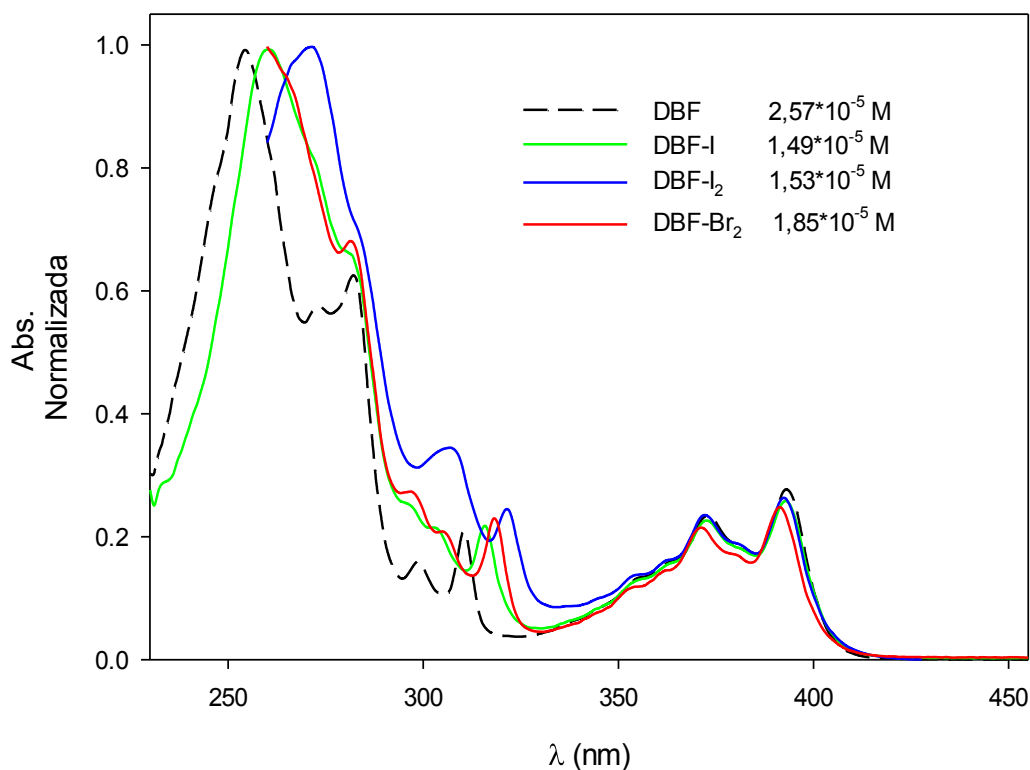


Figura IV.5. Espectros infrarrojos para **DBFNO₂** y sus derivados halogenados.

IV.2.2.2. Espectroscopía de absorción UV-Vis y cálculo de la diferencia de energía HOMO-LUMO (*band gap* óptico)

Las propiedades de absorción de los compuestos se investigan por espectroscopía de absorción UV-Vis. En las [Figura IV.6](#) y [Figura IV.7](#) se muestran los espectros UV-Vis para **DBF** y todos sus derivados sintetizados (*ver* [Figura IV.3](#)) en este trabajo de Tesis, medidos en solución diluida de DCM. Todos los compuestos absorben energía en la zona UV-Vis del espectro electromagnético a λ menor que 450 nm. Los espectros de absorción de los compuestos no nitrados (**DBF**, **DBF-I**, **DBF-I₂** y **DBF-Br₂**) muestran una gran similitud en sus características espectrales con los espectros de los compuestos nitrados (**DBFNO₂**, **DBFNO₂-I**, **DBFNO₂-I₂** y **DBFNO₂-Br₂**). Todos ellos muestran espectros de absorción complejos con dos regiones principales: una en la zona de 240 a 350 nm y otra entre 350 y 450 nm, que corresponde a transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. [208] Las transiciones de alta energía en la región ultravioleta se originan principalmente por la porción estructural de **DBF**. [200]



[Figura IV.6](#). Espectros UV-Vis para los para **DBF** y sus derivados halogenados en solución de DCM.

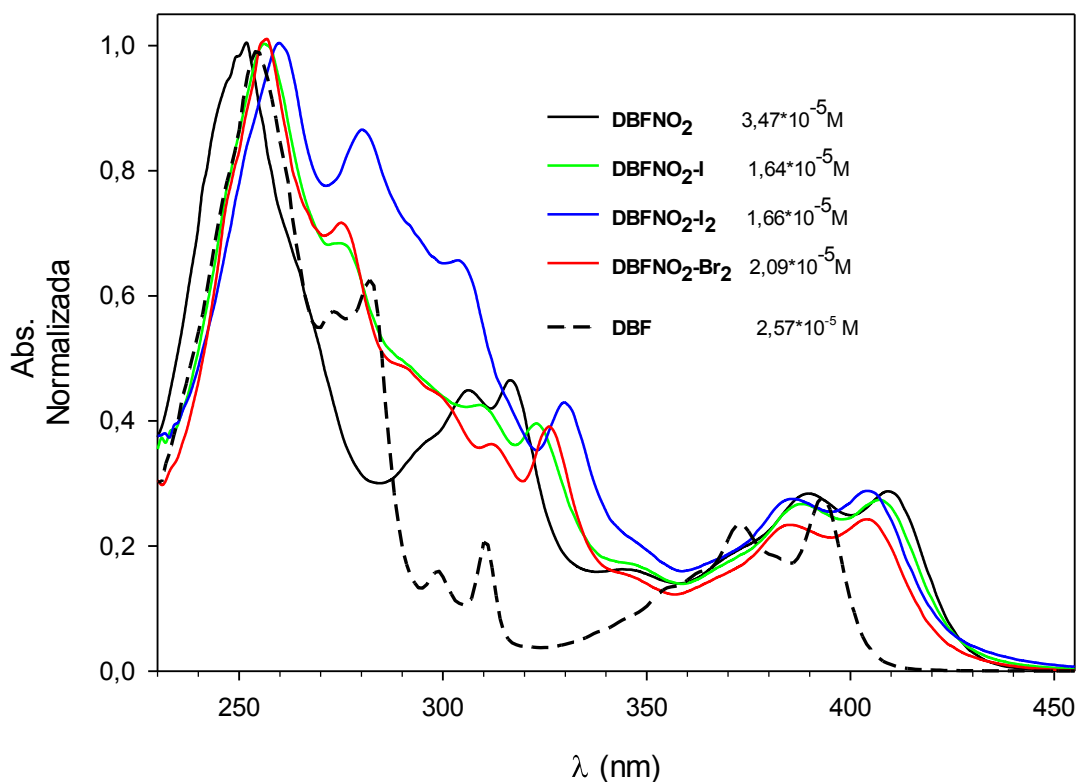


Figura IV.7. Espectros UV-Vis para los para **DBFNO₂** y sus derivados halogenados en solución de DCM.

En la región de 240 a 350 nm de los espectros de absorción de los derivados halogenados se observa (ver Figuras IV.6 y IV.7) un desplazamiento batocrómico con respecto a **DBF** que no está sustituida con halógenos. Un resultado similar se observa cuando el número de sustituyentes halógenos se incrementa de uno a dos (ver Figuras IV.6 y IV.7, compuestos **DBF-I**; **DBF-I₂** y **DBFNO₂-I**; **DBFNO₂-I₂**, respectivamente). Estos desplazamientos de las absorciones hacia el rojo (λ mayores) son consistentes con los sistemas electrónicos más deslocalizados de los derivados halogenados en relación con **DBF** y **DBFNO₂**. [209]

En la región de 350 a 450 nm se observa (ver Figura IV.6) que los derivados no nitrados presentan una cola de absorción que alcanza la región visible del espectro electromagnético, mientras que los compuestos nitrados presentan dos máximos de baja intensidad superpuestos a ca. 405 nm (ver Figura IV.7). La presencia del grupo nitro (-NO₂) causa un desplazamiento hacia el rojo de todo el conjunto de bandas de los

espectros UV-Vis respecto de los derivados no nitrados, además de experimentar un desplazamiento máximo de ca.14 nm en las bandas de menor energía entre un derivado nitrado y su correspondiente derivado no nitrado (ejemplo, **DBF-I**, $\lambda_{\text{max}}= 393$ nm y **DBFNO₂-I** $\lambda_{\text{max}}= 407$ nm).

En la [Figura IV.8](#) se presentan los espectros de UV-Vis correspondientes a soluciones con diferentes concentraciones del nuevo derivado **DBFNO₂-I** en DCM. Los espectros mantienen la forma y posición de sus bandas de absorción para todas las concentraciones medidas, y la intensidad de la absorción está linealmente relacionada con la concentración. Los espectros fueron registrados para todos los derivados preparados y descritos en este Capítulo, y exhiben un comportamiento similar (ver [Figuras IV.1A-7A](#) en **Anexos IV.A**). El comportamiento anterior permite concluir que no ocurren cambios apreciables en el estado de agregación de las moléculas en solución en el solvente empleado (DCM). El valor de coeficiente de extinción molar calculado para el máximo de absorción a mayor longitud de onda para los compuestos indica que los derivados halo y halo-nitrados exhiben mejor fotoabsorción que el compuesto base **DBF** ($\epsilon_{\lambda 394\text{nm}}= 9891 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ver [Figuras IV.1A](#) en **Anexos IV.A**). Los derivados con mayor coeficiente de extinción son **DBF-I₂** ($\epsilon_{\lambda 392\text{nm}}=21003 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ver [Figuras IV.3A](#) en **Anexos IV.A**) y el nuevo derivado **DBFNO₂-I₂** ($\epsilon_{\lambda 405\text{nm}} =27808 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (ver [Figuras IV.8](#)). Solamente se realiza el cálculo del ϵ para el máximo de la banda de menor energía considerando que esta corresponde a la transferencia HOMO-LUMO.

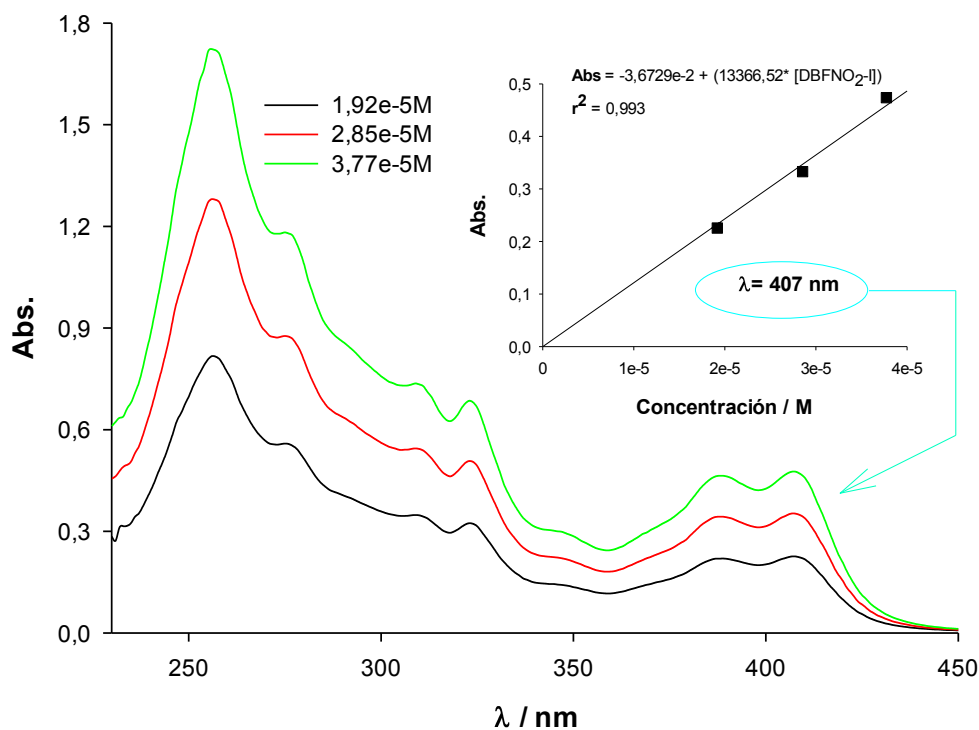


Figura IV.8. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de **DBFNO₂-I** en solución de DCM. Inset. Gráfico de absorbancia vs. concentración a λ_{\max} = 407 nm.

Se extrapolió la banda de menor energía de los espectros de absorción UV-Vis a diferentes concentraciones en solución de DCM para cada uno de los compuestos sintetizados. A partir de los valores de longitud de onda medidos en esas extrapolaciones se calcula la diferencia de energía (E_{opt}) entre los orbitales frontera HOMO y LUMO haciendo uso de la [Ecuación I.3](#) (ver [Capítulo I, sección I.3.2.1](#)). En La [Figura IV.9](#) se muestra como ejemplo el tratamiento para el nuevo derivado **DBFNO₂-I**. Los valores de E_{opt} para todos los derivados se consignan en la [Tabla V.1](#). Como es esperable, no se observa efecto de la concentración sobre el valor de E_{opt} para cada derivado. (ver [Tabla IV.1](#)).

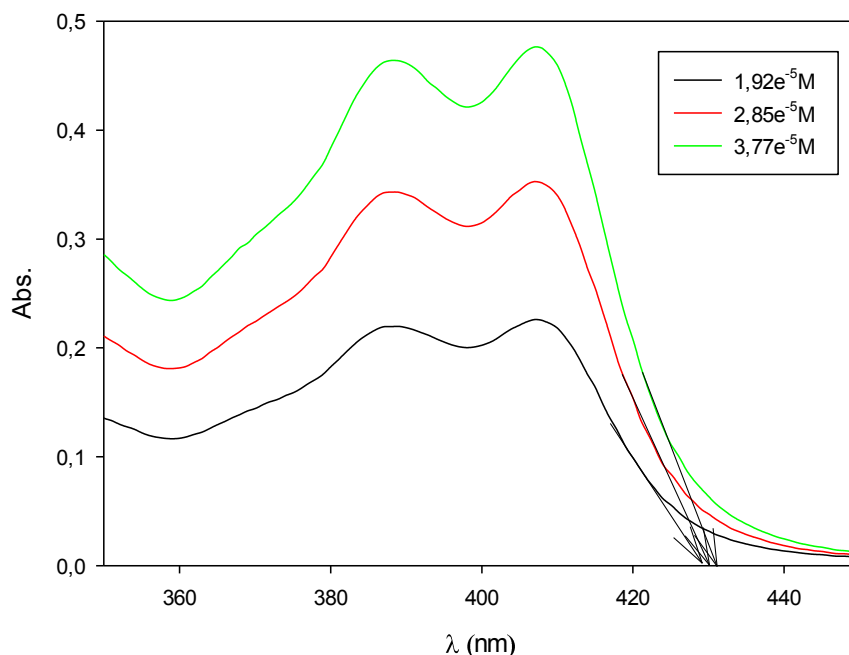


Figura IV.9. Extrapolación de la banda de menor energía del espectro de absorción UV-Vis para **DBFNO₂-I** en solución de DCM.

Los valores consignados en la [Tabla V.1](#) muestran que el tramo lineal de la banda de menor energía para los nitros derivados se encuentra más desplazado hacia el rojo respecto de **DBF** en ca. 28 nm, y por lo tanto la diferencia de energía entre sus orbitales HOMO-LUMO es menor que en el derivado sin sustituir (**DBF**). Los valores de energías para **DBF-Br₂** y **DBFNO₂-Br₂** corresponden a los derivados con menor E_{opt} respecto de su correspondiente compuesto base **DBF** y **DBFNO₂**, respectivamente. Todos los derivados nitrados se encuentran en el intervalo reportado para los denominados semiconductores (2-3 eV) indicando así, que la introducción de grupos electrón atrayentes fuertes podría favorecer las propiedades de dichos derivados en relación con la conductividad eléctrica. Es importante mencionar que valores de diferencia de energía entre HOMO (banda de valencia) y LUMO (banda de conducción) mayores que 3 eV impedirían que esta última pueda ser ocupada y el material sería considerado un aislante eléctrico. Este podría ser el caso de todos los derivados no nitrados (ver [Tabla IV.1](#)).

Tabla V.1 Valores para E_{opt} correspondientes para todos los derivados en solución de DCM.

Compuesto	Intervalo de concentración [M] $\times 10^5$	$\lambda_{promedio}$ (nm)	$E_{opt, promedio}^{\#}$ (eV)
DBF	1,68 – 5,03	403,5	3,07
DBF-I	1,07 – 2,46	404,8	3,06
DBF-I ₂	0,812 – 1,53	405,4	3,06
DBF-Br ₂	0,774 – 1,85	406,9	3,05
DBFNO ₂	1,17 – 5,85	427,9	2,90
DBFNO ₂ -I	1,92 – 3,77	429,8	2,89
DBFNO ₂ -I ₂	0,476 – 1,09	431,1	2,88
DBFNO ₂ -Br ₂	1,44 – 2,71	435,7	2,85

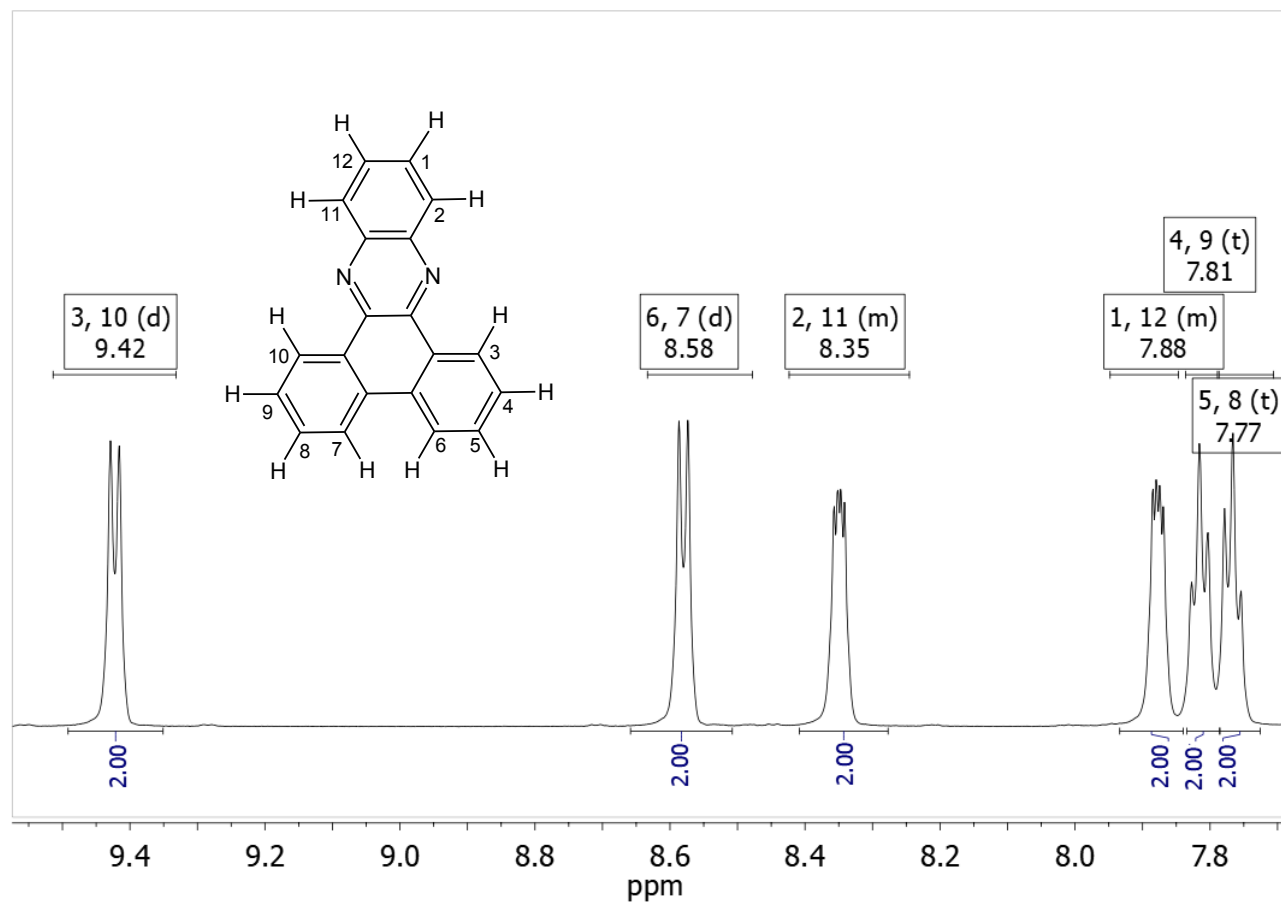
Los valores $E_{opt, promedio}$ presentan una incertidumbre en su cálculo de $\pm 0,002$ eV, calculada como la siguiente relación de valores: $| (E_{opt, máx} - E_{opt, mín}) | / E_{opt, promedio}$, en el intervalo de concentraciones investigado para cada compuesto.

IV.2.2.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros ¹H-RMN medidos para **DBF** y sus derivados junto con las respectivas asignaciones de las señales se muestran en las Figuras IV.10-15. Los espectros ¹H-RMN para los compuestos conocidos **DBF**, **DBF-I**, **DBF-I₂** y **DBFNO₂**, están en concordancia con los previamente informados en la literatura.[136,197,206,210] El espectro medido para **DBF-Br₂** en este trabajo de Tesis muestra cinco señales en lugar de tres como describe la literatura.[197] La diferencia se atribuye a la distintas fuerza del campo magnético usado en los registros de los espectros. Para interpretar el espectro registrado para el nuevo compuesto **DBFNO₂-I** se recurre al uso de programas como Mestre Nova y ChemSketch para la asignación de las señales. No se lograron los espectros de los dos restantes nuevos compuestos **DBFNO₂-I₂** y **DBFNO₂-Br₂** debido a la baja solubilidad de los compuestos en los solventes utilizados (CDCl₃, solución al 2% de CF₃COOH en CDCl₃ y DMSO-d₆) en RMN.

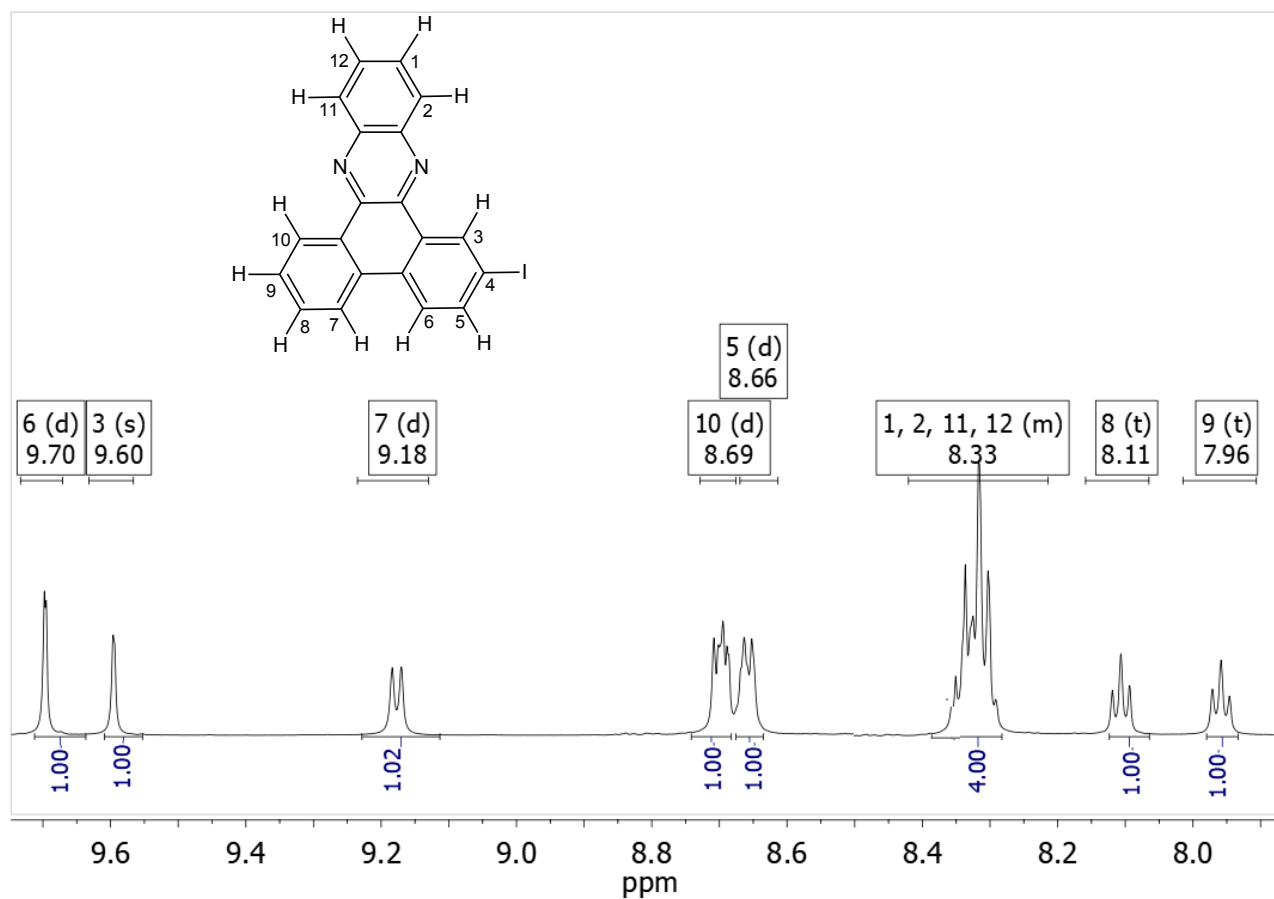
Los espectros ^1H -RMN para **DBF**, **DBF-I₂** y **DBF-Br₂**, muestran señales correspondientes a grupos de protones químicamente equivalentes debido a la simetría de las moléculas. Para **DBF**, cada una de las seis señales que se observan integra para dos protones, resultando un total de 12; **DBF-I₂** exhibe tres señales que integran para un total de 10 protones y, **DBF-Br₂** exhibe 5 señales donde cada una integra para dos protones dando un total de 10. Por otra parte, **DBF-I**, **DBFNO₂**, **DBFNO₂-I** corresponden a moléculas asimétricas, las señales encontradas integran un total de 11 protones para **DBF-I** y **DBFNO₂**, y 10 para **DBFNO₂-I**. Los desplazamientos químicos para cada uno de los compuestos se asignan a continuación.

DBF, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 9.42 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H2,10), 8.58 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H6,7), 8.41 – 8.29 (m, $J = 5.8, 3.3$ Hz, 2H, H2,11), 7.94 – 7.84 (m, $J = 22.2, 11.0$ Hz, 2H, H1,12), 7.81 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, H4,9), 7.77 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, H5,8).



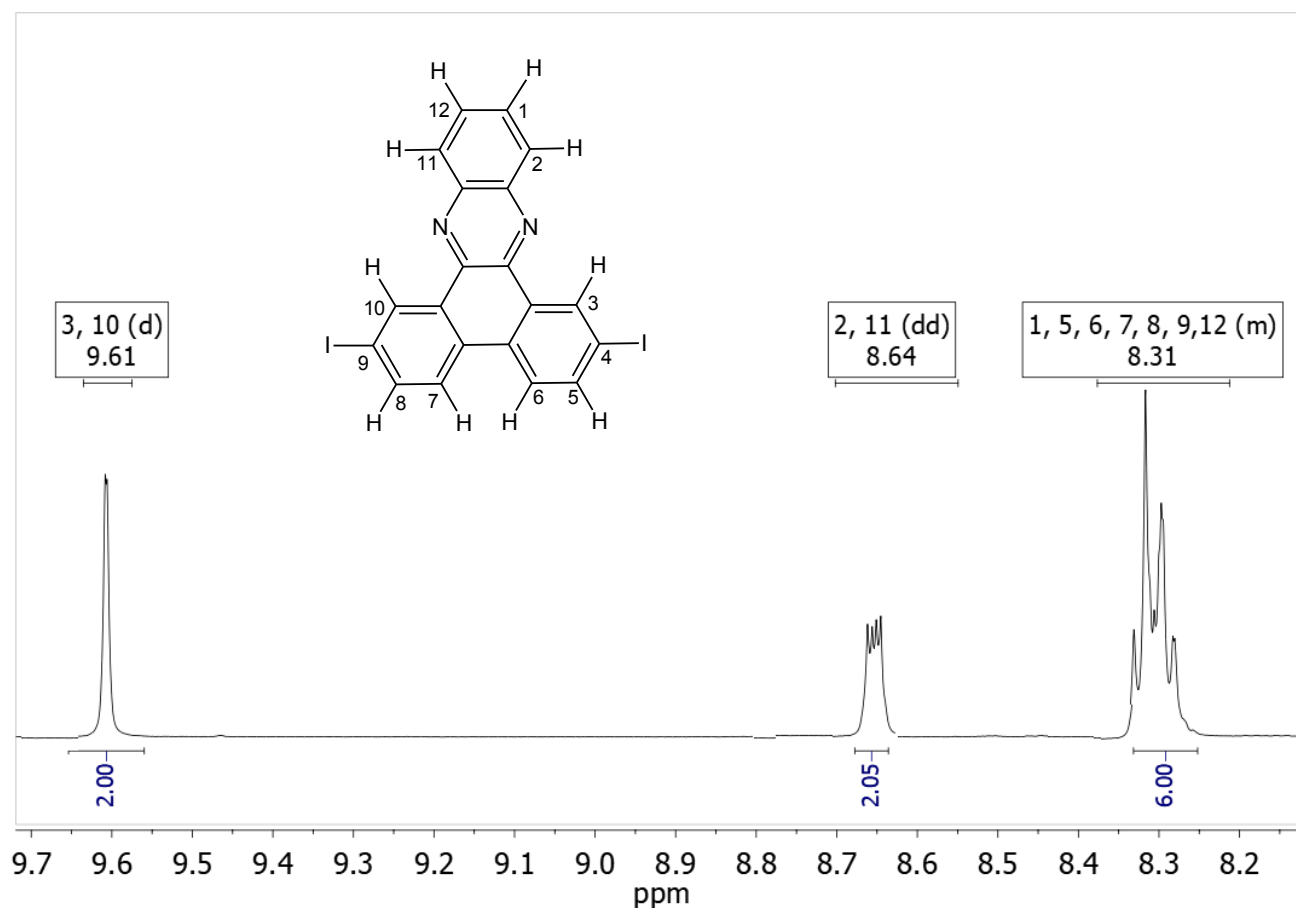
Figuras IV.10. Espectros $^1\text{H-RMN}$ y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos para **DBF**, solvente CDCl_3 .

DBF-I, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, solución al 2% de CF_3COOH en CDCl_3) δ 9.70 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H6), 9.60 (s, 1H, H3), 9.18 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H7), 8.73 – 8.68 (d, H, H10), 8.66 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H, H5), 8.35 – 8.25 (m, 4H, H1,2,11,12), 8.11 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H8), 7.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H9).



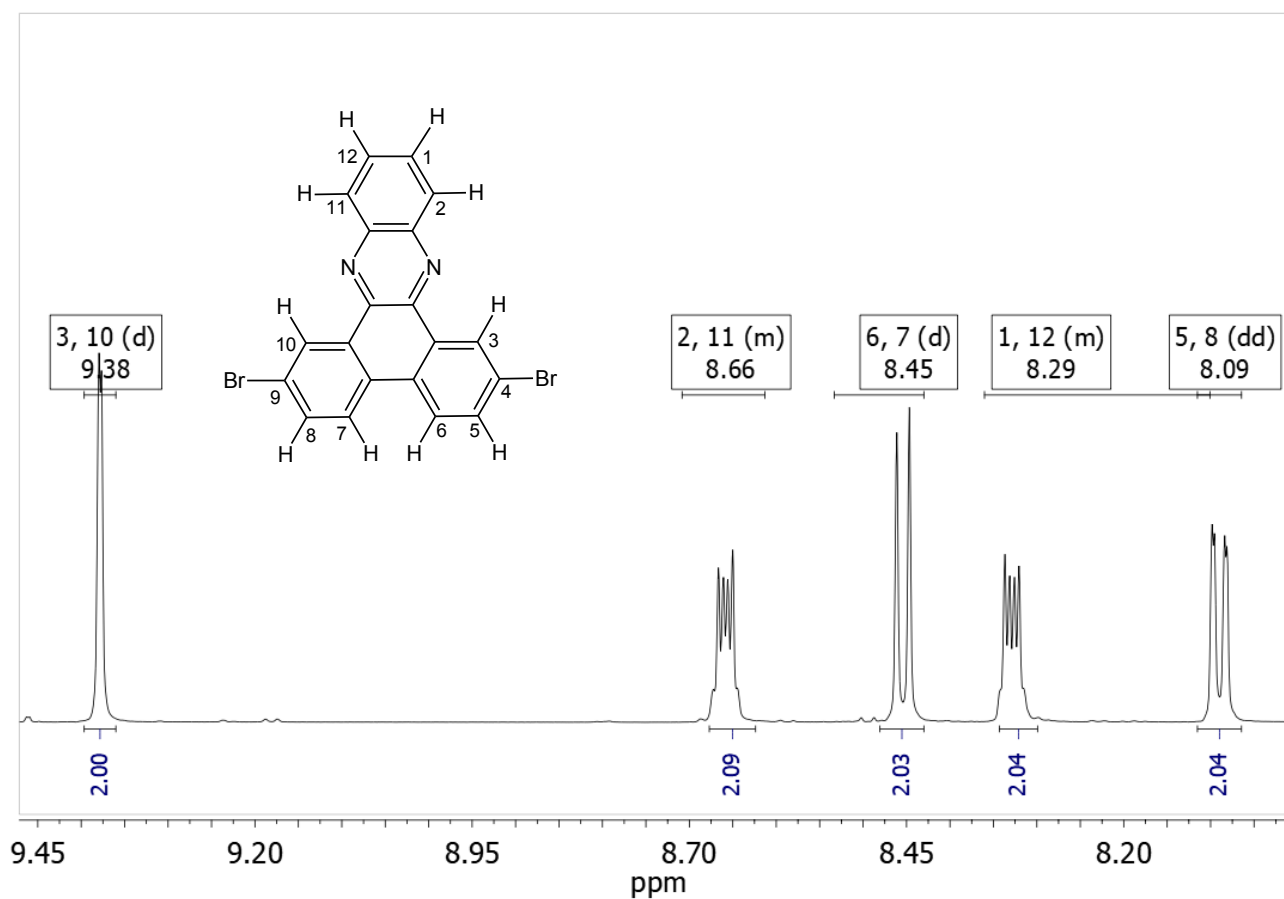
Figuras IV.11. Espectros $^1\text{H-RMN}$ y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos para **DBF-I**, en solución al 2% de CF_3COOH en CDCl_3 .

DFF-I₂, ¹H-NMR (600 MHz, solución al 2% de CF₃COOH en CDCl₃) δ 9.61 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H, H3,10), 8.65 (dd, *J* = 6.5, 3.3 Hz, 2H, H2,11), 8.34 – 8.28 (m, *J* = 15.3, 5.0 Hz, 6H, H1,5,6,7,9,12)



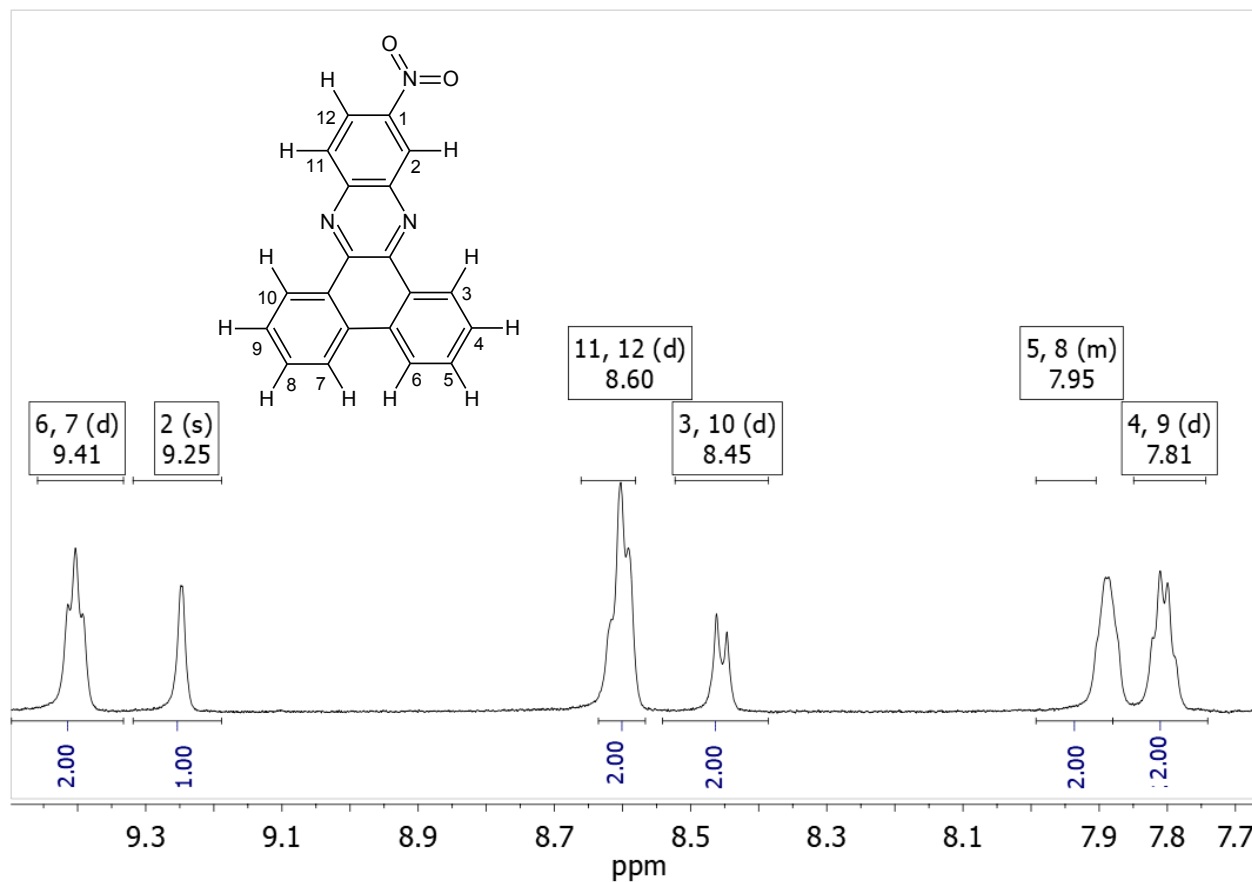
Figuras IV.12. Espectros ¹H-RMN y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos para **DFF-I₂**, en solución al 2% de CF₃COOH en CDCl₃.

DBF-Br₂, ¹H NMR (600 MHz, solución al 2% de CF₃COOH en CDCl₃) δ 9.38 (d, J = 1.6 Hz, 2H, H3,10), 8.68 – 8.63 (m, 2H, H2,11), 8.45 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H6,7), 8.36 – 8.29 (m, 2H, H1,12), 8.09 (dd, J = 8.7, 1.6 Hz, 2H, H5,8).



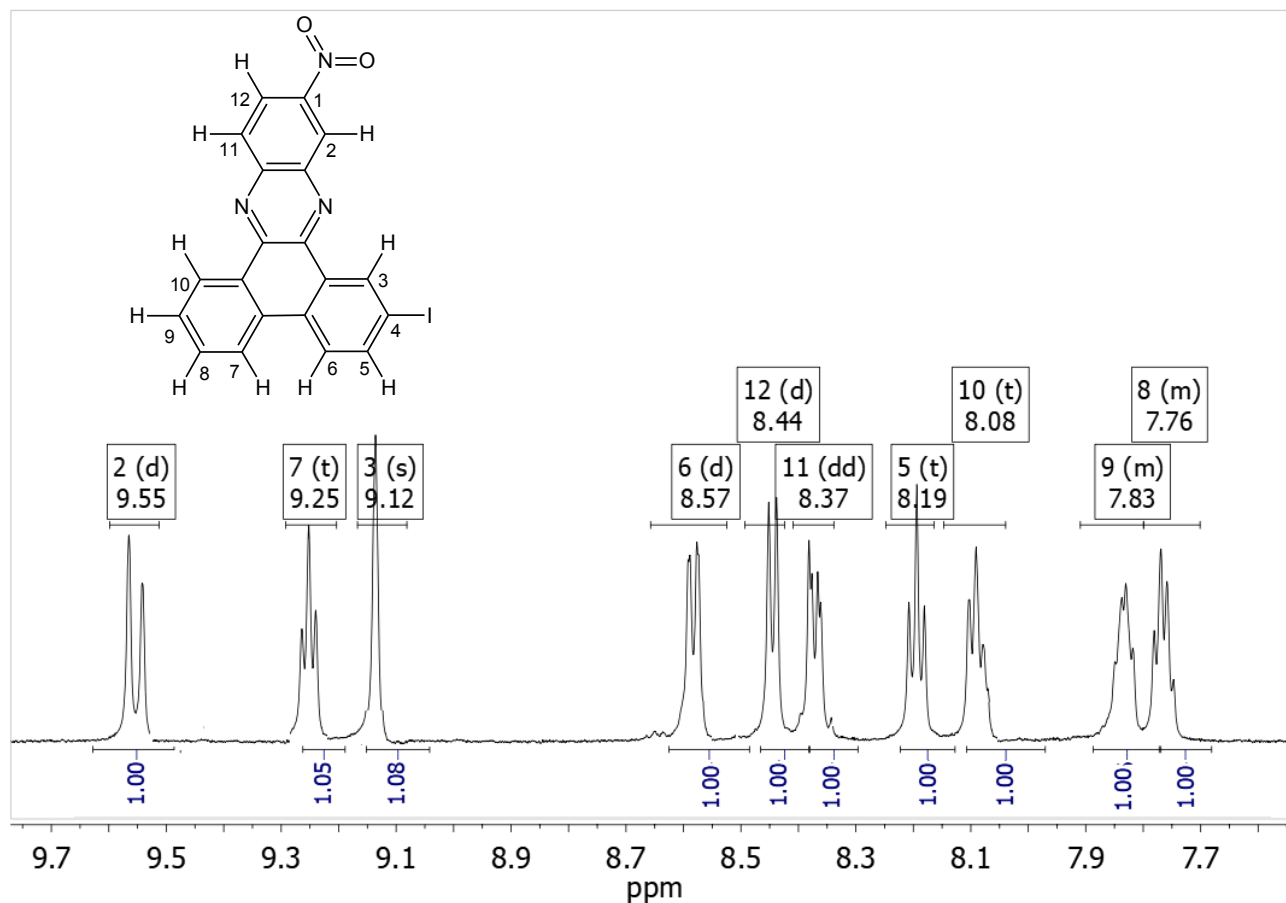
Figuras IV.13. Espectros ¹H-RMN y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos para **DBF-Br₂**, en solución al 2% de CF₃COOH en CDCl₃.

DBFNO₂, ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 9.41 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, H6,7), 9.25 (s, 1H, H2), 8.60 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, H11,12), 8.45 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H, H3,10), 7.89 (s, 2H, H5,8), 7.81 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, H4,9).



Figuras IV.14. Espectros ¹H-RMN y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos para **DBFNO₂**, solvente CDCl₃.

DBFNO₂-I, ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 9.55 (d, *J* = 13.8 Hz, 1H, H2), 9.25 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, H7), 9.14 (s, 1H, H3), 8.58 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H6), 8.44 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H12), 8.37 (dd, 1H, H11), 8.19 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H, H5), 8.09 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H, H10), 7.87 – 7.80 (m, 1H, H9), 7.79 – 7.71 (m, *J* = 13.3, 7.0 Hz, 1H, H8).



Figuras IV.15. Espectros ¹H-RMN y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos para **DBFNO₂-I**, solvente CDCl₃.

Todas las señales de los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de **DBF** y sus derivados presentan desplazamientos químicos (δ) en el intervalo 9,5-7,5 ppm, zona característica de sistemas aromáticos. En los compuestos halogenados, nitrados y halo-nitrados (**DBF-I**, **DBF-I₂**, **DBF-Br₂**, **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I**) las señales de los protones $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ que se encuentran entorno a los grupos halógeno y/o nitro en general presentan δ a campos más bajos respecto a los protones de la **DBF**. Por ejemplo, la posición 5 en los compuestos halogenados **DBF-I** (8,66 ppm), **DBF-I₂** (8,30 ppm) y **DBF-Br₂** (8,09 ppm) con respecto a **DBF** (7,77 ppm) o por otro lado, la posición 2 en el compuesto nitrado **DBFNO₂** (9,25 ppm) se desplaza con respecto a **DBF** (8,35 ppm). Este cambio refleja las propiedades electrónicas de los dos grupos funcionales halógeno y nitro como grupos que retiran densidad electrónica a través de un efecto inductivo sobre el sistema aromático de **DBF**.

En los compuestos dihalogenados, **DBF-I₂** con respecto a **DBF-Br₂** presenta un δ a campos bajos para las posiciones 3 y 5. Por ejemplo, el proton de la posición 3 en **DBF-I₂** (9,61 ppm) se desplaza a campos bajos con respecto a la misma posición en **DBF-Br₂** (9,38 ppm). Este desplazamiento químico originado por los átomos de yodo y bromo sobre el protón de la posición 3 es debido al efecto del tamaño del átomo pesado.[211–213] Así, el aumento de la protección magnética de los protones es causado por el tamaño y la cantidad de pares de electrones no compartidos introducidos por los átomos pesados. Sin embargo, un efecto contrario se observa para las posiciones 6 y 7 en **DBF-I₂** con respecto a **DBF-Br₂**. Por ejemplo, el δ del protón en la posición 6 en **DBF-I₂** se encuentra en 8,30 ppm y corresponde a un desplazamiento a campos más altos con respecto a la misma posición en **DBF-Br₂** (8,45 ppm), estos resultados son similares a los obtenidos en halo-bencenos[214] y se pueden explicar a través del cambio en la densidad del enlace π de los átomos de carbono provocado por la electronegatividad del sustituyente ($\text{Br} > \text{I}$) y es proporcional al cambio en los desplazamientos químicos de los protones en las posiciones 6 y 7.

IV.2.3. Caracterización/identificación estructural. Estructura cristalina

IV.2.3.1. Difracción de rayos X

Las estructuras moleculares para los compuestos conocidos **DBF**, **DBF-Br₂**, **DBFNO₂** y para el nuevo compuesto **DBFNO₂-I₂**, en estado sólido se analizan mediante DRX de sus correspondientes monocristales logrados por evaporación lenta, a

temperatura ambiente, de una solución de cada uno de los compuestos en DCM (ver **Sección II.2.8, en Capítulo II**). En la **Figura IV.16**, se muestran los diagramas ORTEP[215] obtenidos a partir de los difractogramas correspondientes. La información específica correspondiente a datos de los cristales y refinamiento se detallan en las **Tablas IV.2 y 3**. Las distancias de unión y los ángulos para todas las estructuras se encuentran en los valores habituales observados para las moléculas orgánicas. Estos parámetros geométricos son presentados en las **Tablas IV. 1A-8A**.

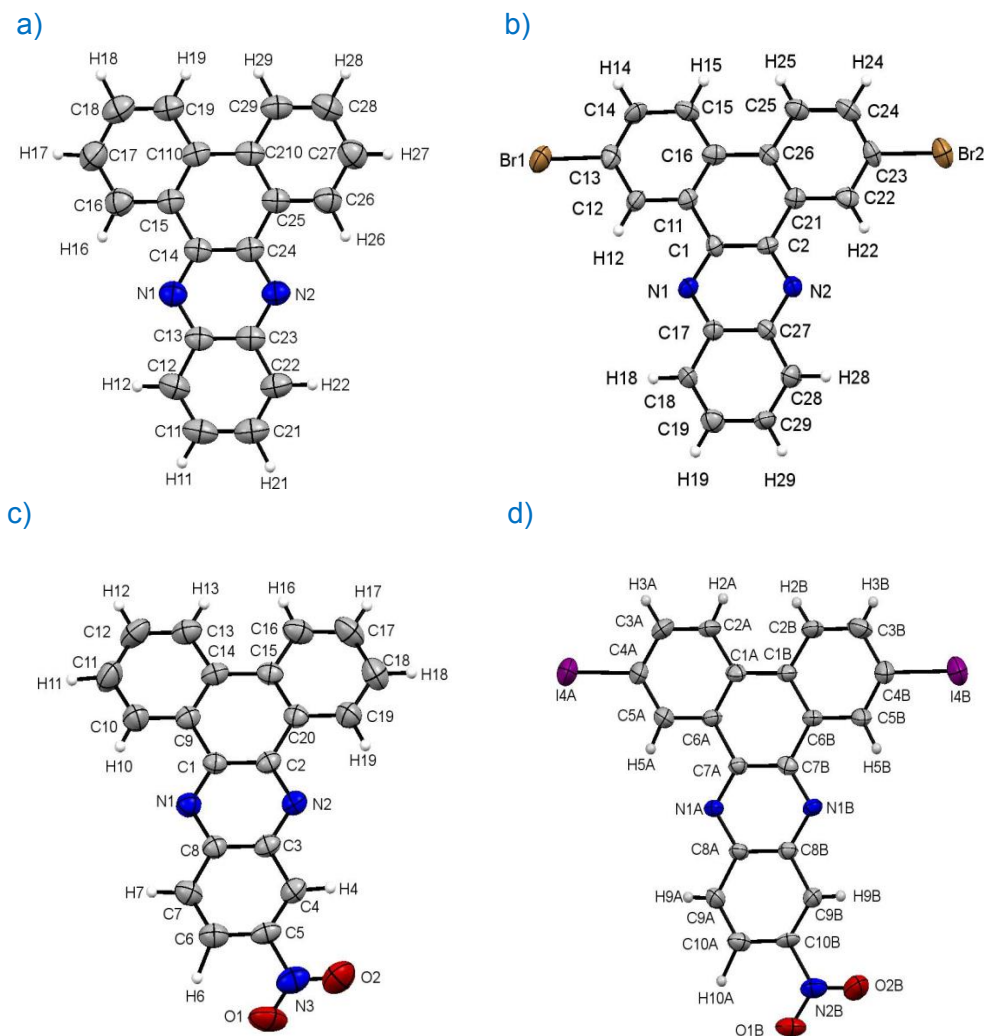


Figura IV. 16. Diagramas ORTEP de: a) **DBF**, b) **DBF-Br₂**, c) **DBFNO₂** y d) **DBFNO₂-I₂** mostrando el rotulado de los átomos en una única molécula de la unidad asimétrica con elipsoides térmicos al 30% del nivel de probabilidad.

Algunas observaciones relevantes se detallan a continuación. En todos los casos las distancias C=N en los anillos aromáticos se encuentran en el intervalo 1,325 a 1,426 Å y se corresponden con el carácter de doble enlace en anillos aromáticos. Las longitudes de los enlaces C-C en los anillos aromáticos están entre 1,353 y 1,472 Å y corresponden a enlaces resonantes para esta estructura. Las distancias C-C entre anillos están en el intervalo comprendido entre 1,381 y 1,477 Å, consistente con el carácter de enlace doble.

En relación con la estructura cristalina y el empaquetamiento molecular, **DBF** cristaliza con 4 moléculas por celda unidad. Las moléculas se apilan siguiendo un empaquetamiento tipo espiga en el que se detectan interacciones π - π entre los anillos aromáticos e interacciones cortas tipo C-H \cdots C entre las moléculas situadas en planos paralelos y en el mismo plano, respectivamente (ver [Figura IV.17a](#)). Como generalidad entre **DBF-Br₂**, **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I₂** se encuentra que cristalizan con 2 moléculas por celda unidad y se organizan siguiendo una disposición polimérica cuando se extiende sobre uno de sus ejes. Los cuatro compuestos, experimentan un excelente acercamiento entre moléculas que se sitúan en planos paralelos trayendo como consecuencia la presencia de interacciones π - π entre los anillos aromáticos (ver [Figuras IV. 18a, 19a y 20a](#)).

La red cristalina muestra que todos los compuestos exhiben interacciones del tipo de enlace de hidrógeno intramolecular -C_{Ar}-H \cdots :N(sp²)_{het} y únicamente de tipo intermolecular para **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I₂** debido a la presencia del grupo nitro -NO₂, el cual es casi coplanar con el esqueleto de anillos fusionados ([Figuras IV.17b, 18b, 19b y 20b](#)). Las fenazinas halogenadas **DBF-Br₂** y **DBFNO₂-I₂** muestran interacciones intermoleculares de tipo C-X \cdots H ([Figuras IV. 18c y 20c](#)).

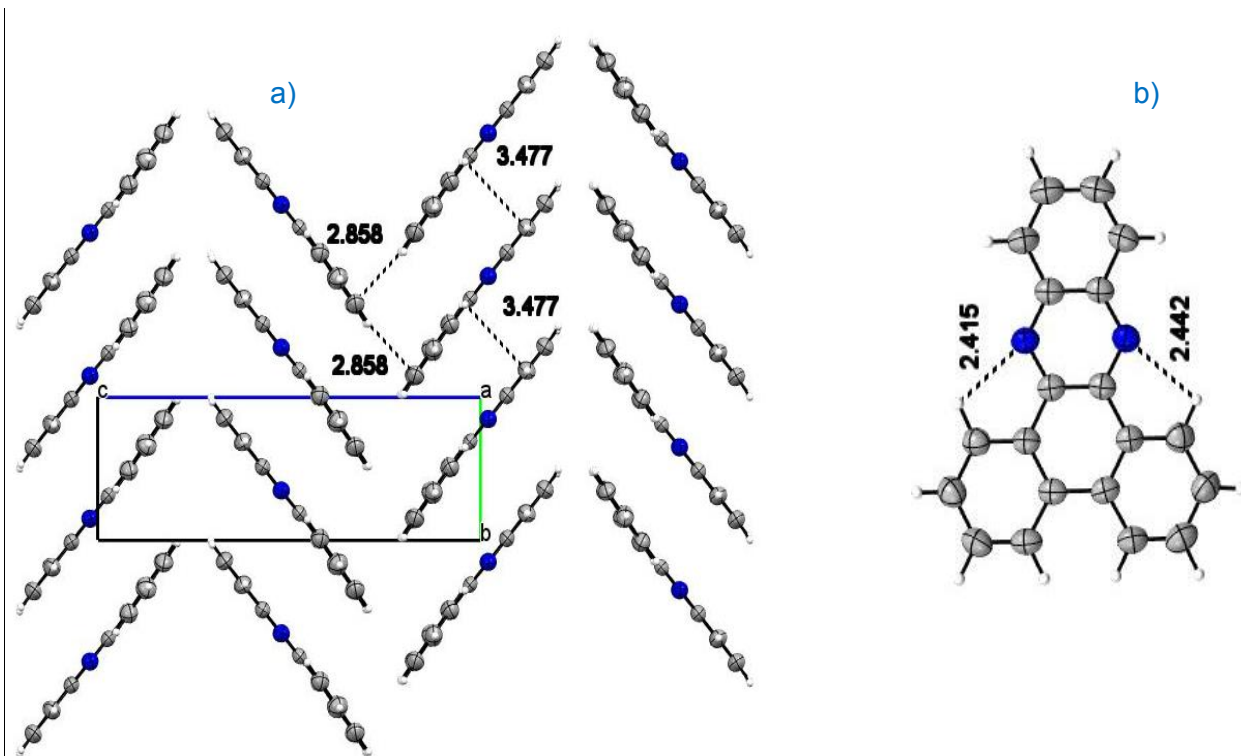


Figura IV.17. Para DBF, a) Celda unidad, tipo de empaquetamiento e interacciones π - π . b) Interacciones tipo enlace de hidrógeno.

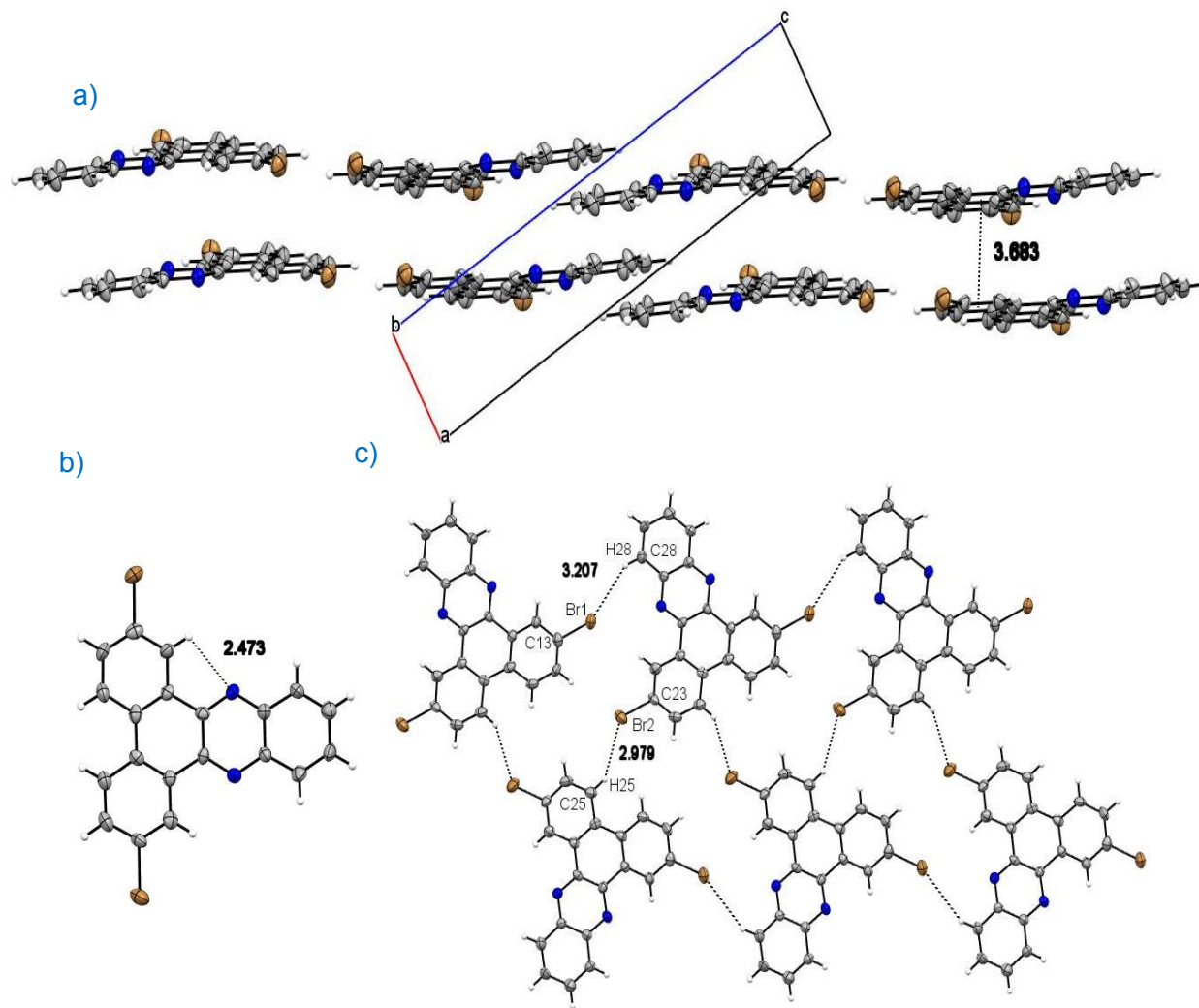


Figura IV.18. Para **DBF-Br₂**, a) Celda unidad, tipo de empaquetamiento e interacciones π-π. b) Interacciones tipo enlace de hidrógeno. c) Interacciones de tipo C-Br...H con moléculas contenidas en el mismo plano. Todas las distancias están medidas en Å.

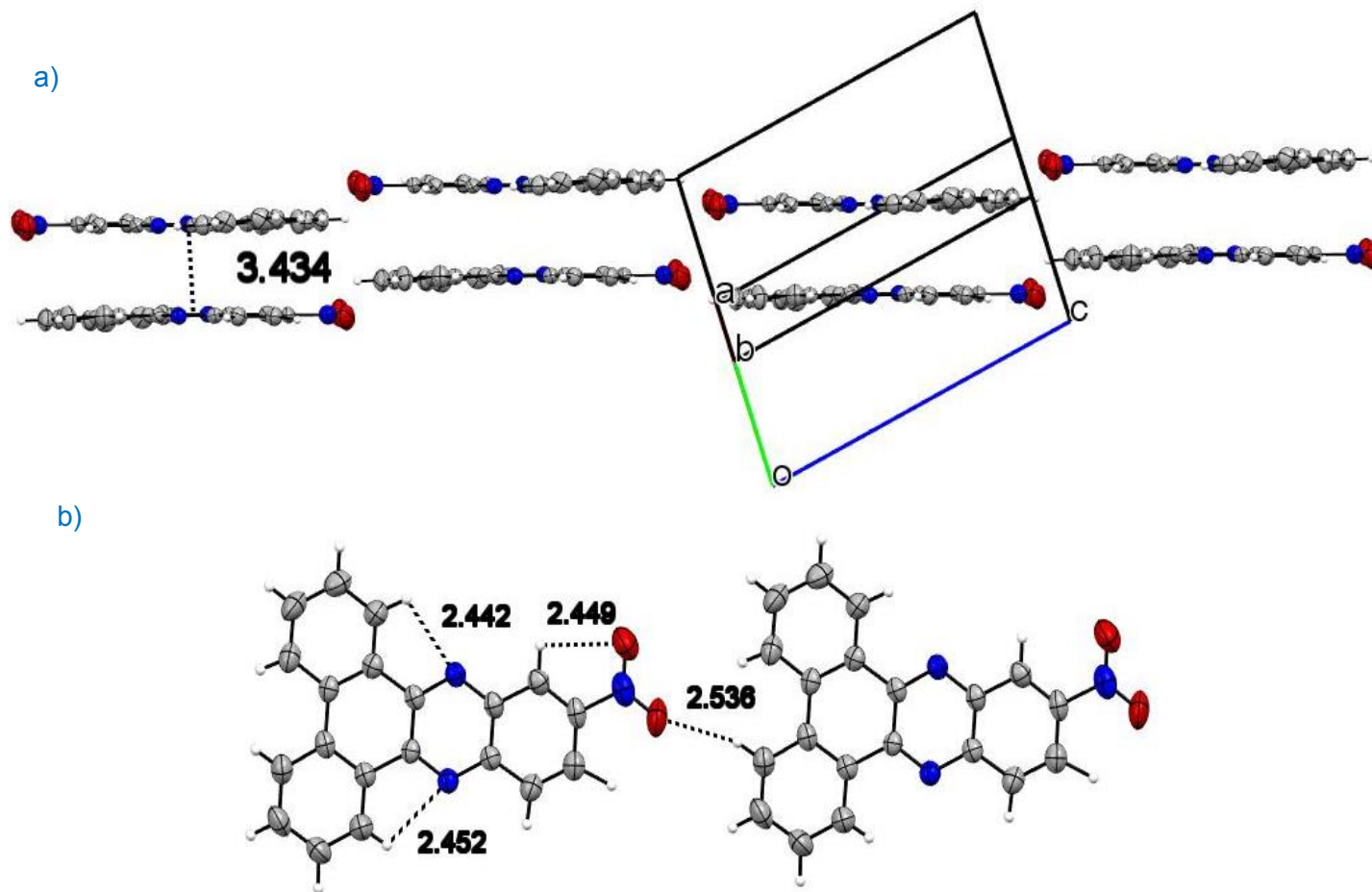


Figura IV.19. Para **DBFNO₂**, a). Celda unidad, tipo de empaquetamiento e interacciones π - π . b). Interacciones tipo enlace de hidrógeno. Todas las distancias están medidas en Å.

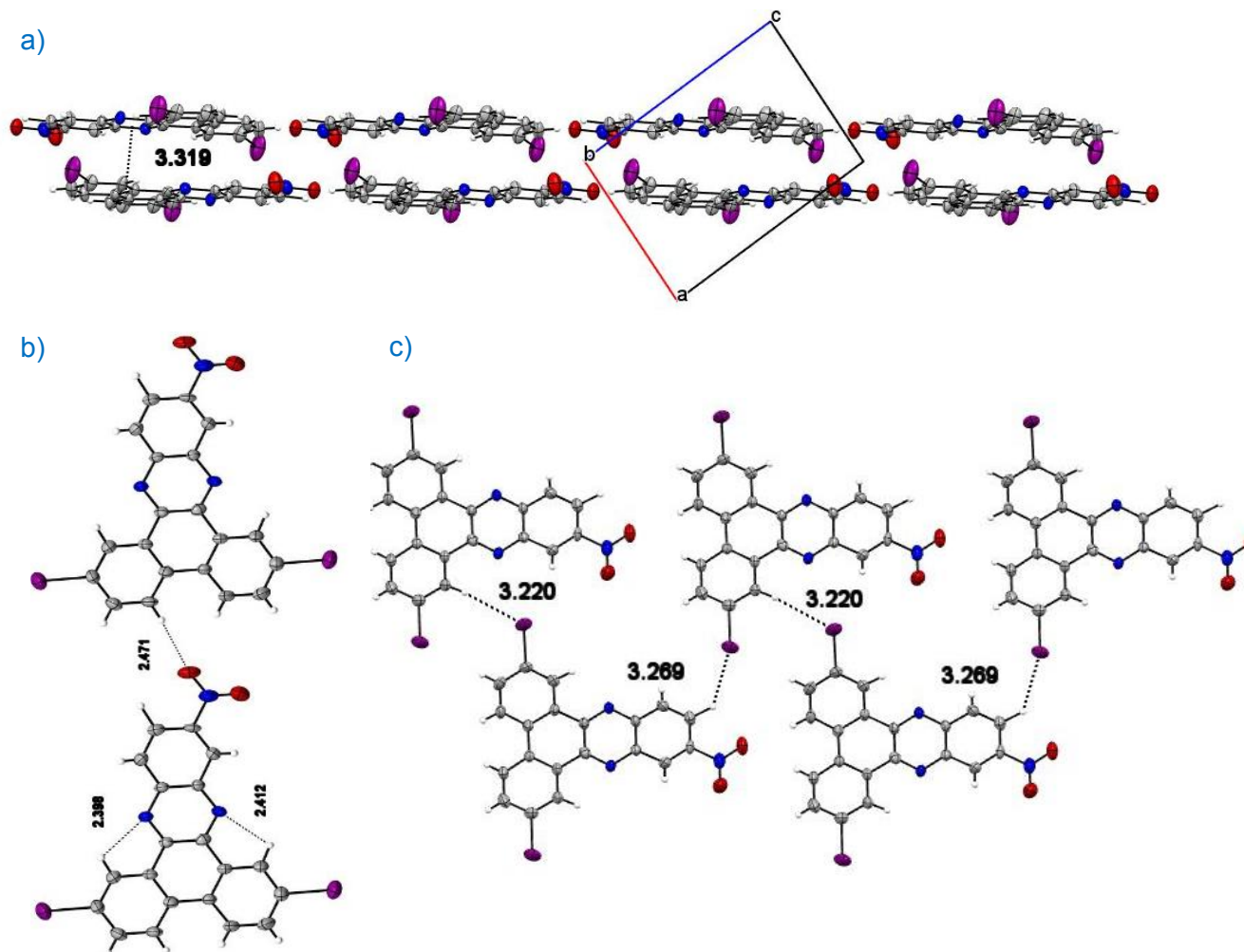


Figura IV.20. Para **DBFNO₂-I₂**, a) Celda unidad, tipo de empaquetamiento e interacciones π-π. b) Interacciones tipo enlace de hidrógeno. c) Interacciones de tipo C-I...H con moléculas contenidas en el mismo plano. Todas las distancias están medidas en Å.

Tabla IV.2. Resultados de refinamiento estructural y datos del cristal para dibenzo[a,c]fenazina (DBF) y 2,7-dibromodibenzo[a,c]fenazina (DBF-Br₂).

PARAMETRO	DBF	DBF-Br ₂
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₁₂ N ₂	C ₂₀ H ₁₀ Br ₂ N ₂
Peso fórmula	280.32	438.12
Temperatura/K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	monoclinic	monoclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁
a/Å	16.171(2)	3.89298(15)
b/Å	5.2115(4)	11.3841(4)
c/Å	16.423(2)	17.4399(7)
α/°	90	90
β/°	98.928(11)	94.409(4)
γ/°	90	90
Volumen/Å³	1367.2(3)	770.61(5)
Z	4	2
ρ_{calc} g/cm³	1.362	1.888
μ/mm⁻¹	0.081	5.262
F (000)	584.0	428.0
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
θ-rango para colección de datos/°	6.58 to 57.612	5.896 to 51.934
Índices limitantes	-21 ≤ h ≤ 21, -5 ≤ k ≤ 6, -21 ≤ l ≤ 21	-3 ≤ h ≤ 4, -14 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 20
Reflecciones colectadas	6395	5461
Reflecciones independientes	2981 [R _{int} = 0.0383, R _{sigma} = 0.0631]	3000 [R _{int} = 0.0395, R _{sigma} = 0.0712]
Datos/ restricciones/ parámetros	2981/0/247	3000/1/217
Bondad de ajuste en F2	1.038	0.985
Índice final R [I>2σ(I)]:	R ₁ = 0.0740, wR ₂ = 0.1816	R ₁ = 0.0430, wR ₂ = 0.0745
Índices finales R (todos los datos)	R ₁ = 0.1517, wR ₂ = 0.2399	R ₁ = 0.0590, wR ₂ = 0.0810
Mayor diferencia pico/valle: Å⁻³	0.28/-0.20	0.59/-0.38

Tabla IV.3. Resultados de refinamiento estructural y datos del cristal para 11-nitro dibenzo[a,c]fenazina (**DBFNO₂**) y 2,7-diiodo-11-nitrodibenzo[a,c]fenazina (**DBFNO₂-I₂**).

PARAMETRO	DBFNO ₂	DBFNO ₂ -I ₂
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	C ₂₀ H ₉ I ₂ N ₃ O ₂
Peso fórmula	325.32	577.10
Temperatura/K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	triclinic	triclinic
Grupo espacial	P-1	P-1
a/Å	7.2414(6)	7.9806(3)
b/Å	8.9912(8)	11.3335(5)
c/Å	12.9899(12)	11.4015(5)
α/°	72.425(8)	113.127(4)
β/°	80.972(7)	91.942(4)
γ/°	66.591(9)	102.560(4)
Volumen/Å³	739.26(13)	917.46(7)
Z	2	2
ρ_{calc} g/cm³	1.461	2.089
μ/mm⁻¹	0.098	3.449
F (000)	336.0	544.0
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
θ-rango para colección de datos/°	6.366 to 58.056	6.142 to 57.256
Índices limitantes	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 16	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13
Reflecciones colectadas	5744	7818
Reflecciones independientes	3176 [R _{int} = 0.0265, R _{sigma} = 0.0542]	3941 [R _{int} = 0.0391, R _{sigma} = 0.0666]
Datos/ restricciones/ parámetros	3176/0/270	3941/0/280
Bondad de ajuste en F2	0.998	1.032
Índice final R [I>2σ(I)]:	R ₁ = 0.0592, wR ₂ = 0.1357	R ₁ = 0.0509, wR ₂ = 0.1039
Índices finales R (todos los datos)	R ₁ = 0.1284, wR ₂ = 0.1827	R ₁ = 0.1044, wR ₂ = 0.1293
Mayor diferencia pico/valle: Å⁻³	0.28/-0.20	1.02/-0.97

El estudio por DRX de los monocristales permitie confirmar la identidad de 4 (ver [Figura IV.16](#)) de los 8 los compuestos sintetizados y tratados en este Capítulo de Tesis (ver [Figura IV.4](#)). Las estructuras cristalinas para los compuestos informados en la literatura **DBF**, **DBF-Br₂**, **DBFNO₂** y para el nuevo compuesto **DBFNO₂-I₂**, corresponden a una nueva contribución para esta familia de compuestos.

El estudio de las estructuras cristalinas muestra que **DBF** exhibe un empaquetamiento cristalino tipo espiga (ver [Figura IV.17a](#)) que beneficiaría el transporte de carga debido a que este empaquetamiento favorece considerablemente las interacciones entre moléculas en estado sólido en dos direcciones.[175,216,217] Adicionalmente, la introducción de sustituyentes en la molécula de **DBF** altera su patrón de empaquetamiento, pasando de un empaquetamiento en espiga a un empaquetamiento de tipo arreglo polimérico que posiblemente repercutiría sobre el transporte de carga. Particularmente, cada par de las moléculas del arreglo polimérico de **DBF-Br₂** están orientadas en la misma dirección (ver [Figura IV.18a](#)) ocasionando una repulsión entre moléculas debido a la superposición de los halógenos presentes. Como consecuencia de esa repulsión se evidencia que la distancia entre los anillos aromáticos es mayor para **DBF-Br₂** (3,683 Å) respecto de la que exhiben **DBFNO₂** (3,434 Å) y **DBFNO₂-I₂** (3,319 Å) cuyas moléculas están giradas 180° una respecto de la otra en el empaquetamiento cristalino (ver [Figuras IV.19a y 20a](#)).

IV.2.4. Caracterización térmica

IV.2.4.1 Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimétrico (TGA).

Las propiedades térmicas de los todos los compuestos sintetizados son evaluadas mediante análisis de DSC ([Figura IV.21](#)) y TGA ([Figura IV.22](#)). Las temperaturas de fusión (T_f) se determinan por DSC y la temperatura de degradación (T_{deg}) por TGA. Los resultados se resumen en la [Tabla IV.4](#). La velocidad de calentamiento para todas las muestras fue de 10 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno. Es importante mencionar que el análisis por TGA de las dibenzo[a,c]fenazinas es un aporte nuevo para esta familia de compuestos. Adicionalmente por DSC se logra determinar T_f no solo para los nuevos derivados si no también para aquellos que ya están reportados, demostrando así que están en concordancia con lo publicado en la literatura.[136,180,193] Ninguno de los

compuestos investigados dejan en la canastilla un residuo visual al terminar el proceso de degradación.

Todos los compuestos muestran patrones similares por DSC con un proceso endotérmico y no se observan procesos de transición vítrea (ver [Figura IV.21](#)). Los valores para T_f están en el intervalo 224 - 350 °C. El orden decreciente en la T_f de los compuestos es **DBFNO₂-I₂** > **DBFNO₂-Br₂** > **DBFNO₂-I** > **DBF-I₂** > **DBF-Br₂** > **DBFNO₂** > **DBF-I** > **DBF** (ver [Tabla IV.4](#)). Los valores de T_f para los compuestos **DBFNO₂-I₂** (350 °C) y **DBF-I₂** (310 °C) resultan relativamente superiores a las de los compuestos **DBFNO₂-Br₂** (336 °C) y **DBF-Br₂** (305 °C), indicando que las dibenzo[a,c]fenazinas sustituidas con yodo posiblemente presentan interacciones más fuertes que las sustituidas con bromo. Por otro lado, los compuestos que contienen dos sustituyentes yodo como **DBFNO₂-I₂** y **DBF-I₂** presentan T_f mayores en relación con los compuestos monoyodados **DBFNO₂-I** (324 °C) y **DBF-I** (242 °C). Adicionalmente, los derivados nitrados presentan mayores T_f respecto a sus correspondientes derivados no nitrados.

El análisis termogravimétrico muestra que **DBF** y sus derivados resultan térmicamente estables y sin pérdida de masa a temperaturas hasta 200 °C. Los valores para T_{deg} correspondiente a la pérdida de masa del 5% se observa (ver [Figura IV.22](#)) en el intervalo 203-280 °C para los compuestos no nitrados, y en 268-336 °C para los compuestos nitrados. El análisis de los resultados permite generalizar que la estabilidad térmica de los compuestos está relacionada con sus características estructurales, siendo mayor para los compuestos con sustituyentes que la correspondiente al compuesto sin sustituir. Por ejemplo: **DBF** (203 °C) y **DBF-Br₂** (280 °C) o **DBFNO₂** (267 °C) y **DBFNO₂-Br₂** (317 °C). El orden decreciente de estabilidad térmica entre los derivados sintetizados resulta igual al obtenido en el análisis por DSC (ver [Tabla IV.4](#)). Este comportamiento indica que la incorporación de halógenos y/o el grupo nitro en la columna vertebral rígida y plana de **DBF** favorece la estabilidad térmica de estos derivados debido posiblemente a las interacciones que se establecen en estado sólido. Así, los grupos funcionales como -NO₂ y/o -I de gran tamaño permiten múltiples interacciones intermoleculares como C_{Ar}-NO₂⋯H y C_{Ar}-I⋯π que causan un incremento en la temperatura de fusión y mayor estabilidad térmica con respecto al derivado base **DBF** (ver [Sección IV.2.3](#)). La elevada estabilidad térmica de los derivados de dibenzo[a,c]fenazinas hace que sean adecuados

como material para la fabricación del dispositivos electrónicos orgánicos, además de mejorar la vida útil de los mismos.[200]

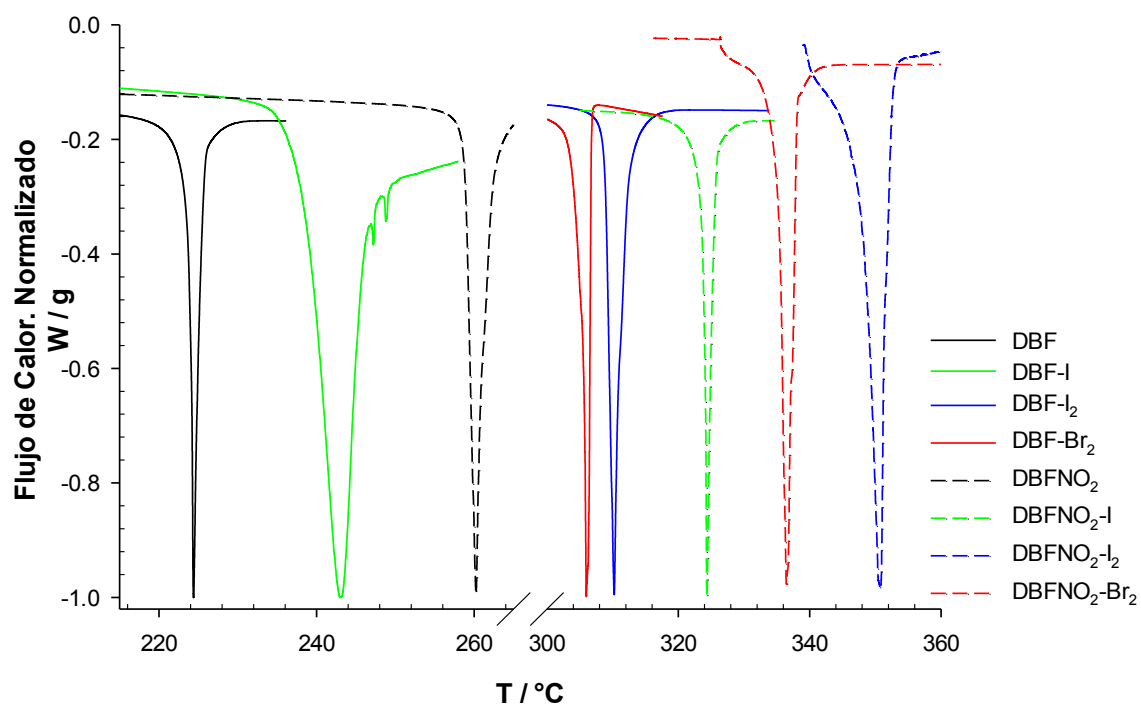


Figura IV.21. DSC mostrando el proceso endotérmico de fusión para **DBF** y sus derivados.

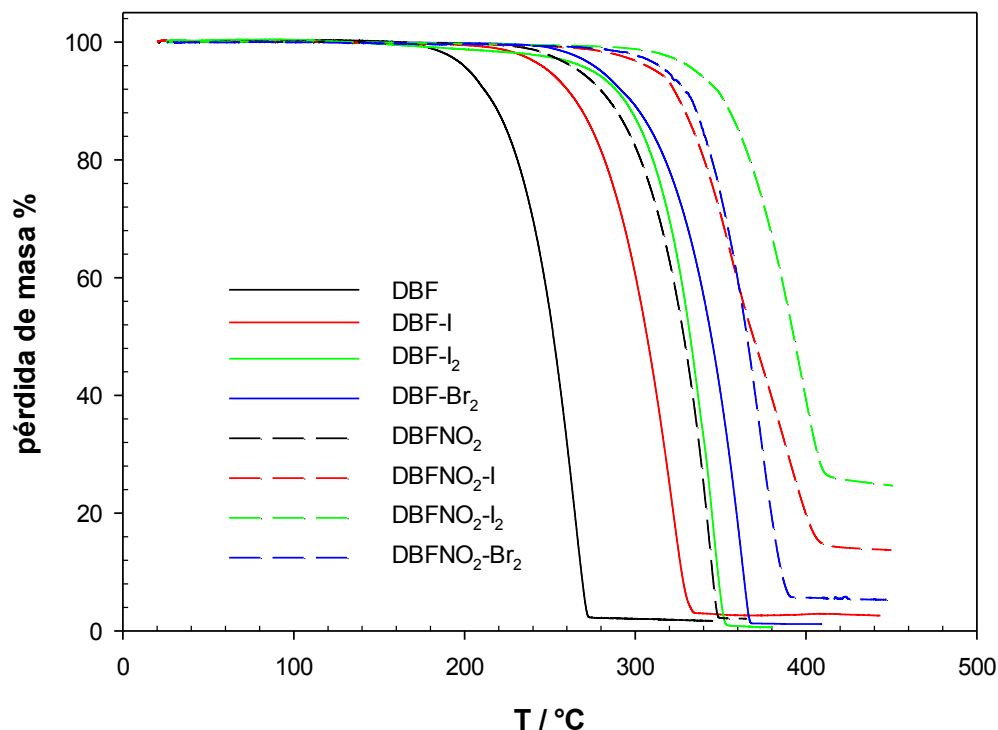


Figura IV.22. Curvas termogravimétricas TGA para **DBF** y sus derivados.

Tabla IV.4. Caracterización térmica de **DBF** y sus derivados.

Compuestos T °C	DBF	DBF-I	DBF-I ₂	DBF-Br ₂	DBFNO ₂	DBFNO ₂ -I	DBFNO ₂ -I ₂	DBFNO ₂ -Br ₂
T _{deg}	203	249	276	280	266	313	336	318
T _f	224 ^a	243	310 ^b	306	260 ^c	324	350	336

Lit.: ^aT_f: 224 °C.[193]; ^bT_f: >250 °C.[136]; ^cT_f: 259-260 °C.[180]

IV.2.5. Caracterización electroquímica

Se estudiaron por voltametría cíclica (VC) las propiedades redox y los niveles de energía de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO de los compuestos conocidos **DBF**, **DBFNO₂** y del nuevo compuesto **DBFNO₂-I** en el sistema electrolítico seco DMF/PTBA sobre un electrodo de C-vítreo usando ferroceno como estándar interno para calibrar los potenciales redox. Los VsCs correspondientes se presentan en la [Figura IV.23](#). Los restantes derivados dibenzo[a,c]fenazinas no resultan solubles en una concentración adecuada en los solventes orgánicos que generalmente se emplean para

las medidas voltamperométricas, razón por la cual no se avanzó en su caracterización electroquímica.

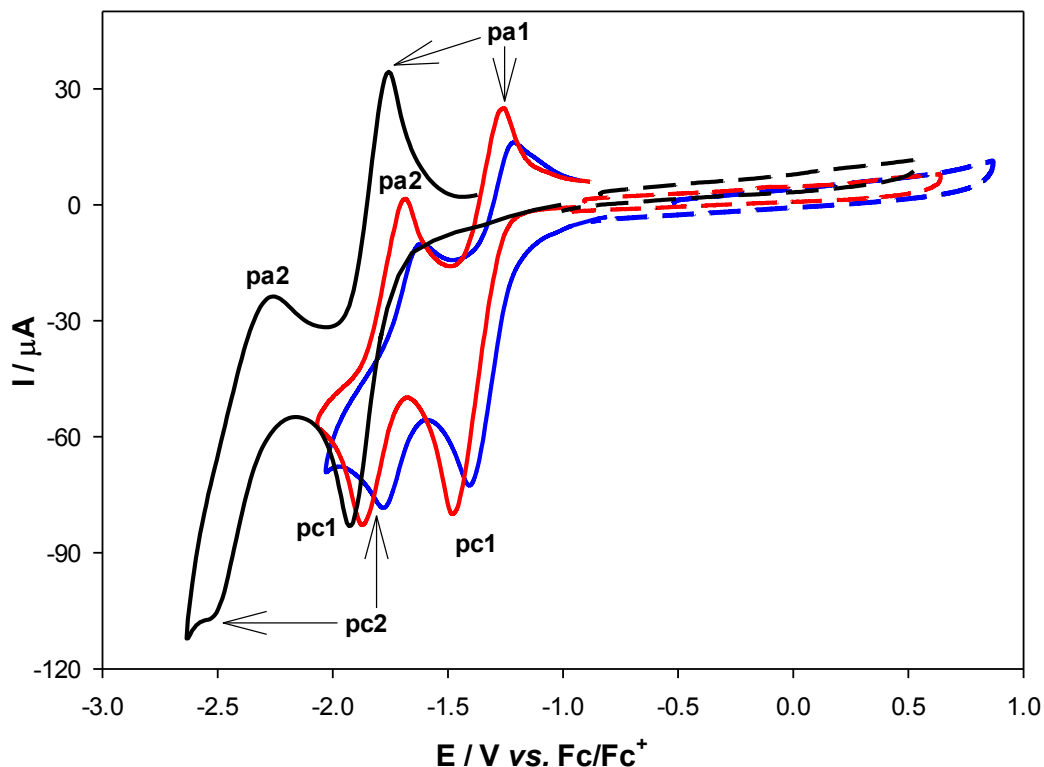


Figura IV.23. VsCs para los compuestos **DBF**, **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I** en solución de DCM. Barridos catódicos (líneas continuas) y barridos anódicos (líneas discontinuas). Concentración de sustratos orgánicos: ca. 1,3 mM; ES: PTBA (0,1M); ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰ y Vb = 0,2 V/s. Se usó ferroceno como estándar interno para calibrar los potenciales redox. Los VsCs medidos en presencia del estándar interno no se muestran.

El estudio del comportamiento electroquímico revela que, los compuestos no resultan electroactivos frente a oxidación hasta potenciales ca. +1,0 V (vs. Fc/Fc⁺). En cambio, los barridos catódicos hasta potenciales ca. -3,0 V (vs. Fc/Fc⁺) muestran que se electroreducen a través de dos procesos de transferencia de carga separados. En estudios de moléculas tipo donor-aceptor conteniendo el núcleo base de **DBF**, sustituida por grupos electrón donores y electrón atrayentes, en solución de DCM se observa un pico de reducción y es asociado a la reducción del núcleo de dibenzo[a,c]fenazina.[200] En este trabajo de Tesis se ha extendido la ventana de potencial catódico estudiada, por tal motivo se observan dos procesos de transferencia electrónica.

Las etapas de la reacción de electrodo propuestas para intentar racionalizar el comportamiento de reducción voltamperométrica observado para **DBF**, **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I** son la primera reacción de transferencia de electrones (pc1, cupla I) correspondiente a la reacción que implica la reducción de cada derivado (**DBFs**) a su correspondiente anión radical (**DBFs^{•-}**), y la segunda, pertenece a la reducción adicional del anión radical al dianión (**DBFs²⁻**) (pc2, cupla II). En el barrido anódico subsiguiente, las especies formadas en el barrido inicial catódico experimentan su respectiva electrooxidación (pa2 en cupla II y pa1 en cupla I) (ver [Esquema IV.3](#)).



[Esquema IV.3](#). Etapas de la reacción de electrodo propuestas para racionalizar el comportamiento de reducción voltamperométrica de los compuestos: **DBF**, **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I**.

Los potenciales de pico correspondientes al pc1 (Epc1) presentados en la [Tabla IV.5](#) indican que el potencial de reducción voltamperométrica de los derivados de **DBF** es afectado por la naturaleza de los sustituyentes.

Tabla IV.5. Características electroquímicas para **DBF**, **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I** en solución de DCM. ES: PTBA (0,1M); ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰ ; Vb = 0,2 V/s y energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO obtenidas a partir de medidas espectroscópicas y voltamperométricas.

		DBF	DBFNO₂	DBFNO₂-I
Cupla I	E_{pc1} (V)	-1,93	-1,48	-1,41
	E_{pa1} (V)	-1,75	-1,26	-1,21
	E_{1/2}^a (V)	-1,84	-1,37	-1,31
	LUMO^b (eV)	-2,96	-3,43	-3,49
	HOMO^c (eV)	-6,03	-6,33	-6,37
Cupla II	E_{pc2} (V)	-2,52	-1,87	-1,78
	E_{pa2} (V)	-2,26	-1,70	-1,63
	E_{1/2}^a (V)	-2,39	-1,78	-1,70

Los potenciales de pico están referidos al E_{1/2} de la cupla ferrocinio/ferroceno (Fc⁺/Fc)

^a Potencial de media onda, E_{1/2} = (E_{pa}+E_{pc})/2

^b ELUMO (eV) = - (4,80 eV + E_{1/2-red1}) (V)

^c EHOMO (eV) = ELUMO (eV) – E_{opt} (eV)

Si se compara el potencial del primer pico catódico (E_{pc1}) del compuesto **DBFNO₂** con el compuesto **DBF** se observa un desplazamiento hacia potenciales menos catódicos de ca. 0,45 V. Un comportamiento similar se evidencia al comparar el potencial de reducción del compuesto **DBFNO₂-I** con el correspondiente **DBFNO₂**, pero el desplazamiento es menor ca. 0,070 V. Por otra parte, la presencia del grupo nitro y un halógeno en **DBFNO₂-I** con respecto a **DBF**, aumenta considerablemente la facilidad de generación del anión radical, observándose en el VC de **DBFNO₂-I** un desplazamiento hacia potenciales menos catódicos de ca. 0,52 V del E_{pc1} (ver [Tabla IV.5](#)).

El grupo nitro y el yodo son electrón atrayentes fuertes. Como consecuencia, **DBFNO₂-I** (con un halógeno adicional además del nitro) se electrorreduce a un potencial menos catódico que **DBF** y **DBFNO₂**. El factor principal que causa que la reducción de **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I** ocurra a un potencial menos catódico que la reducción de **DBF** es la estabilización adicional del electrón adicionado causada por los sustituyentes electrón atrayentes (efecto inductivo $-I$ causado por el halógeno y $-I$ y $-R$ causado por el grupo nitro. La facilidad de electrorreducción está asociada fundamentalmente con la estabilidad del radical anión inicialmente formado.[218]

Los análisis por DRX de **DBFNO₂** evidencian que el grupo nitro adicional respecto de **DBF** es coplanar con el sistema aromático. El mismo fenómeno se observa en los sustituyentes para los derivados **DBF-Br₂** y **DBFNO₂-I₂** (ver **Sección V.2.3**). Esta conformación estructural en los derivados de **DBF** facilitaría la deslocalización de electrones a través del sistema electrónico- π conjugado, logrando así que la electroreducción de los compuestos ocurra a potenciales menos catódicos. La capacidad aceptora de electrones de los derivados de **DBF** es confirmada por los estudios electroquímicos.

Dado que el primer paso de transferencia de electrones puede correlacionarse con la posición energética del LUMO (reducción) o el HOMO (oxidación), los cambios estructurales que afectan las energías de los orbitales moleculares también afectan los potenciales de reducción y oxidación.[219,220] Por lo anterior, de las energías de los LUMOs experimentales se deduce que **DBFNO₂-I** es el compuesto más fácil de reducir, es decir, que la inyección de un electrón a su orbital molecular desocupado, requiere de menos energía que para los otros derivados estudiados por VC (ver [Tabla IV.5](#)). Por otra parte, los valores de la energía del orbital HOMO experimentales para **DBF** y sus derivados (ver [Tabla IV.5](#)) son menores que -6 eV, confirmando que estos compuestos no experimentan procesos de oxidación dentro de las condiciones experimentales utilizadas, lo que indica que no resulta fácil extraer un electrón su orbital molecular ocupado de mayor energía y se traduce en una mayor estabilidad de los derivados frente a condiciones ambientales.

IV.2.6. Cálculos computacionales

Para comprender los niveles energéticos de los orbitales moleculares frontera y las propiedades redox de **DBF** y sus derivados, se llevaron a cabo cálculos teóricos. Estos cálculos permiten estimar la facilidad de electroreducción de aquellos compuestos que por una u otra razón no se han investigado experimentalmente en esta Tesis.

Se calcula a partir de datos electroquímicos (VC) experimentales la energía del orbital LUMO para **DBF**, **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I**, e indirectamente la energía correspondiente al orbital molecular HOMO, combinando aquel valor con el correspondiente al espaciado óptico (Eopt) obtenido mediante espectroscopía de

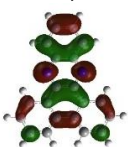
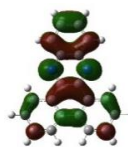
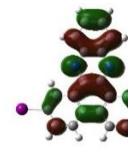
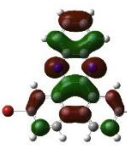

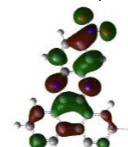
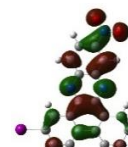
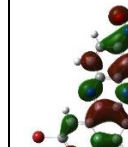
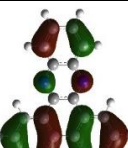

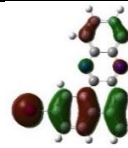
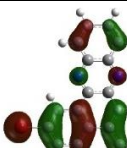
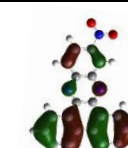


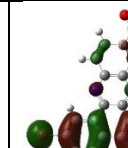
absorción (ver [Tabla IV.5](#)). Adicionalmente, se calcula la energía de los orbitales frontera de todos los compuestos considerados en este capítulo mediante el uso de cálculos DFT con el nivel B3LYP/DGDZVP, estos valores se consignan en la [Tabla IV.6](#).

El efecto electrónico que pueden ejercer los sustituyentes ha de tenerse en cuenta sobre los valores de los niveles energéticos de los orbitales frontera de **DBF** y sus derivados. De un modo general puede decirse que, para todos los derivados, las isosuperficies calculadas para los orbitales moleculares LUMO muestran que la densidad electrónica se distribuye a lo largo de todo el esqueleto π -conjugado, la presencia del grupo nitro en el esqueleto tiene considerable repercusión sobre la estructura electrónica al comparar los derivados nitrados con los no nitrados (ver [Tabla IV.6](#)). La topología y el tamaño de la distribución de la densidad electrónica de la porción $-\text{NO}_2$ para las moléculas que lo contienen son equivalentes, razón por la cual no se evidencian cambios marcados en la energía de sus orbitales LUMO. En lo que respecta al orbital HOMO, entre los derivados nitrados no se observa una contribución del grupo nitro, mientras que del tamaño de los lóbulos situados sobre la porción derivada de la fenantrenoquinona se detecta una contribución significativa al igual que la presencia del halógeno en la estructura que los contiene.

Es importante mencionar que la evolución en las energías teóricas de los orbitales LUMO para los derivados **DBF**, **DBFNO₂** y **DBFNO₂I** sigue la misma tendencia que los valores experimentales. De los valores de LUMO experimentales evaluados por VC, **DBFNO₂I** presenta un LUMO de menor energía, la estabilización experimentada por el LUMO de **DBFNO₂I** respecto de **DBF** es consecuencia del efecto electrón atrayente del halógeno y el grupo nitro presente en su estructura que también se manifiesta en los potenciales de reducción de media onda para las cuplas redox de los compuestos estudiados (ver [Tabla IV.5](#)). Por otra parte, los valores de los niveles energéticos del orbital frontera LUMO determinados por cálculos teóricos muestran que **DBFNO₂-Br₂** presentan el LUMO de menor energía entre todos los derivados sintetizados en este capítulo (ver [Tabla IV.6](#)). Además, los valores de la energía de los HOMOs calculados teóricamente al igual que los experimentales indican que no resulta fácil extraer un electrón (oxidación) y, en consecuencia, todos los compuestos muestran ser electroquímicamente inactivos en la ventana de potencial de oxidación accesible para las condiciones experimentales utilizadas (ver [Figura V.23](#)).

La diferencia de energías entre los orbitales frontera calculados (ver [Tabla IV.6](#), $\Delta E = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|_{\text{computacionales}}$) muestra que dicho espaciado energético es dependiente de los sustituyentes presentes en las estructuras. Los derivados halogenados experimentan una diferencia menor que sus compuestos base (**DBF** y **DBFNO₂**) y de modo similar los derivados nitrados respecto de los no nitrados. Los E_{opt} obtenidos para los compuestos evaluados por UV-Vis siguen la tendencia de los ΔE calculados (ver [Tabla IV. 6](#)). Según los valores computados los nuevos derivados **DBFNO₂-I₂** y **DBFNO₂-Br₂** son los únicos que presentan una diferencia energética entre HOMO y LUMO más próxima al valor preestablecido de 3 eV[37] (3,06 y 3,05 eV, respectivamente).

Tabla IV.6. Energías en eV de los orbitales HOMO y LUMO determinados computacionalmente (marcador hueco) y experimentalmente (marcado relleno) para los derivados dibenzo[a,c]fenazinas y $\Delta E = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|_{\text{computacionales}}$

	DBF	DBF-I	DBF-I ₂	DBF-Br ₂	DBFNO ₂	DBFNO ₂ -I	DBFNO ₂ -I ₂	DBFNO ₂ -Br ₂
L U M O	□ -2,54 ■ -2,96 	□ -2,71 	□ -2,83 	□ -2,86 	□ -3,33 ■ -3,43 	□ -3,45 ■ -3,49 	□ -3,58 	□ -3,69 
	 ■ -6,03 □ -6,31	 □ -6,32	 □ -6,36	 □ -6,43	 ■ -6,33 □ -6,71	 ■ -6,37 □ -6,63	 □ -6,64	 □ -6,74
ΔE	3,77	3,61	3,53	3,57	3,38	3,18	3,06	3,05

IV.3. CONCLUSIONES

- Se propone un procedimiento de síntesis que proporciona una nueva alternativa para la preparación de **DBF** y sus derivados sustituidos por halógenos y/o grupo nitro. Este método es de baja demanda ecológica, ya que elimina el uso de solventes y el empleo de catalizadores, no deja residuos porque el único subproducto es agua, no se forman productos secundarios, y la reacción es cuantitativa. Esta clase de procesos presenta la ventaja adicional que los reactivos no necesitan ser solubles en algún solvente para que la reacción ocurra.
- La generalidad del procedimiento propuesto se experimenta por obtención de compuestos conocidos (**DBF**, **DBF-I**, **DBF-I₂**, **DBF-Br₂** y **DBFNO₂**) y la preparación de compuestos nuevos (**DBFNO₂-I**, **DBFNO₂-I₂** y **DBFNO₂-Br₂**).
- Los ocho compuestos de la familia de las dibenzo[a,c]fenazinas, se preparan con buenos rendimientos de productos recristalizados puros (>70%), y con tiempos de reacción menores comparados con los informados en la literatura.
- Los resultados muestran que la temperatura de reacción depende de las estructuras de los reactivos.
- Se miden las propiedades térmicas (TGA y DSC), electroquímicas (VC), espectroscópicas (¹H y ¹³C RMN, FTIR, UV-Vis), y DRX de monocristales para confirmar las estructuras moleculares y estudiar la red cristalina. Se identifican los compuestos conocidos comparando las propiedades medidas con aquellas publicadas en la literatura, se estudian nuevas propiedades de estos, y se caracterizan los compuestos nuevos.
- Todos los compuestos presentan las señales espectroscópicas características de la estructura base de **DBF** y se observan los efectos de los sustituyentes presentes en los derivados.
- Se determinan las propiedades de absorción mediante espectroscopía UV-visible. Todos los derivados de dibenzo[a,c]fenazina resultan ser prácticamente

transparentes a la radiación visible del espectro electromagnético por lo que sus espectros de absorción se ubican principalmente en el rango del ultravioleta. Dichas propiedades hacen que los derivados puedan ser considerados como candidatos particularmente interesantes para ser incorporados como componentes en dispositivos optoelectrónicos que requieran de circuitos transparentes.

- Se establece por medio de cristalografía de DRX de monocristales la estructura molecular y cristalina para **DBF**, **DBF-Br₂**, **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I₂**. La disposición molecular y el empaquetamiento cristalino observado por DRX exhibe interacción entre anillos aromáticos y enlace de hidrógeno intra e intermolecular. Las dibenzo[a,c]fenazinas halogenadas muestran interacciones de tipo C-X...H. La presencia interacciones es un aliciente como para pensar en las potenciales propiedades transportadoras de carga de estos derivados.
- La estabilidad térmica para los derivados dibenzo[a,c]fenazinas evaluada por TGA en orden creciente sigue la tendencia **DBF < DBF-I < DBFNO₂ < DBF-Br₂ < DBF-I₂ < DBFNO₂.I < DBFNO₂-Br₂ < DBFNO₂-I₂**, lo cual indica que la incorporación de halógenos y/o el grupo nitro favorece la estabilidad térmica de estos derivados. Los puntos de fusión detectados por DSC para los derivados, van desde 224°C hasta 350°C y suceden posterior a la detección de la pérdida de masa de 5% detectada por TGA. Los compuestos presentan una buena estabilidad térmica sin pérdida de peso hasta temperaturas ca. 220 °C. La elevada estabilidad térmica favorecería el tiempo de vida de los dispositivos electrónicos que contengan estos materiales como componentes semiconductores tipo-n.
- Los VsCs para los derivados dibenzo[a,c]fenazinas en el sistema electrolítico DCM/PTBA sobre C vítreo muestran que los compuestos no resultan electroactivos frente a la electrooxidación, pero sí que se electrorreducen a través de dos procesos de transferencia de carga. La reducción voltamperométrica de los derivados dibenzo[a,c]fenazinas es afectado por la naturaleza de los sustituyentes. La comparación de los potenciales de pico para la primera semionda de reducción muestra la tendencia **DBFNO₂-I < DBFNO < DBF**. Se encuentra que **DBFNO₂-I** es el compuesto que más fácilmente se electrorreduce, mostrando así una ventaja en sus propiedades como semiconductor.

- Los resultados obtenidos teóricamente para el nivel energético del LUMO para **DBF** y sus derivados son concordantes con los niveles energéticos obtenidos experimentalmente. Los cálculos DFT permiten estimar la facilidad de electroreducción de la serie completa de compuestos estudiados. La facilidad de electroreducción en orden decreciente es: **DBF > DBF-I > DBF-I₂ > DBF-Br₂ > DBFNO₂ > DBFNO₂-I > DBFNO₂-I₂ > DBFNO₂-Br₂.**
- Las propiedades de absorción, electroquímicas, térmicas y cristalinas de los materiales preparados son modificadas por los sustituyentes unidos a la estructura base de **DBF**.
- Sobre la base de los resultados experimentales y teóricos obtenidos se considera que los compuestos tienen ciertas características adecuadas y por tanto un potencial uso para aplicaciones como componente en la fabricación de DsEsOs.

ANEXOS IV.A

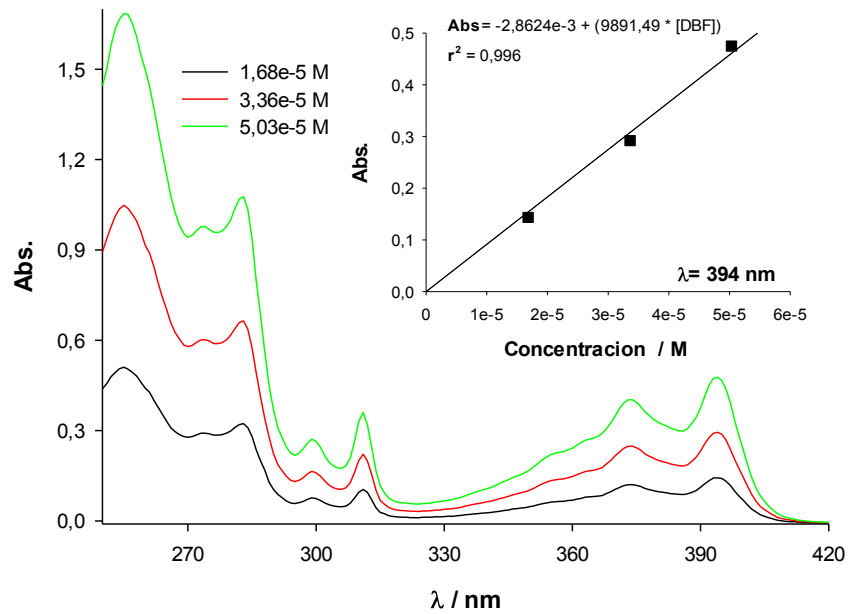


Figura IV.1A. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de **DBF** en solución de DCM. **Insertada.** Gráfico de absorbancia vs. concentración, a $\lambda_{max} = 394$ nm.

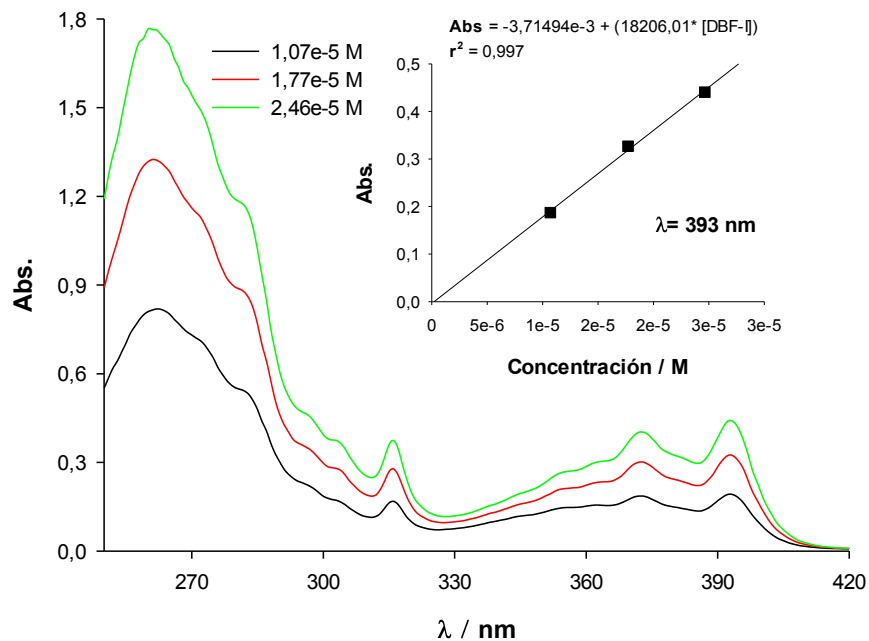


Figura IV.2A. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de **DBF-I** en solución de DCM. **Insertada.** Gráfico de absorbancia vs. concentración, a $\lambda_{max} = 393$ nm.

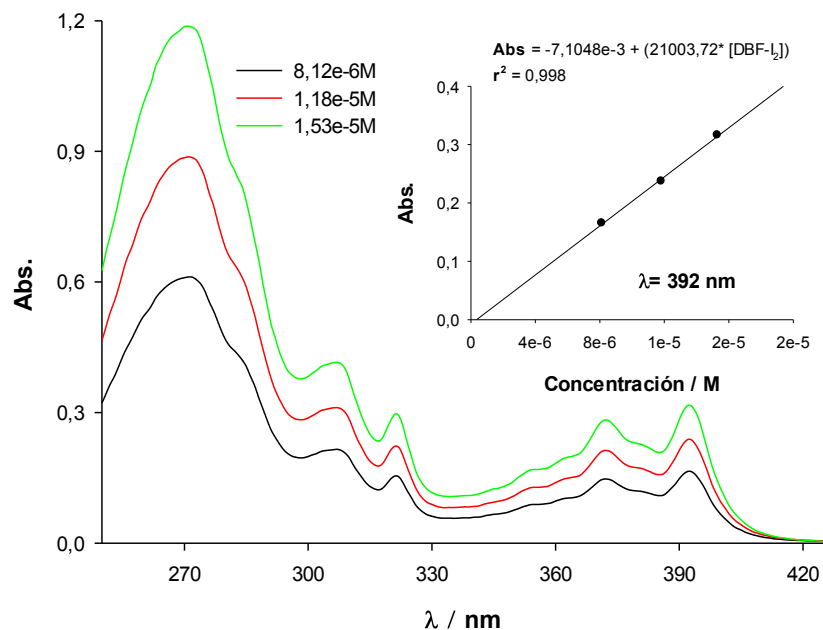


Figura IV.3A. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de **DBF-I₂** en solución de DCM. **Insertada.** Gráfico de absorbancia vs. concentración, a $\lambda_{max} = 392$ nm.

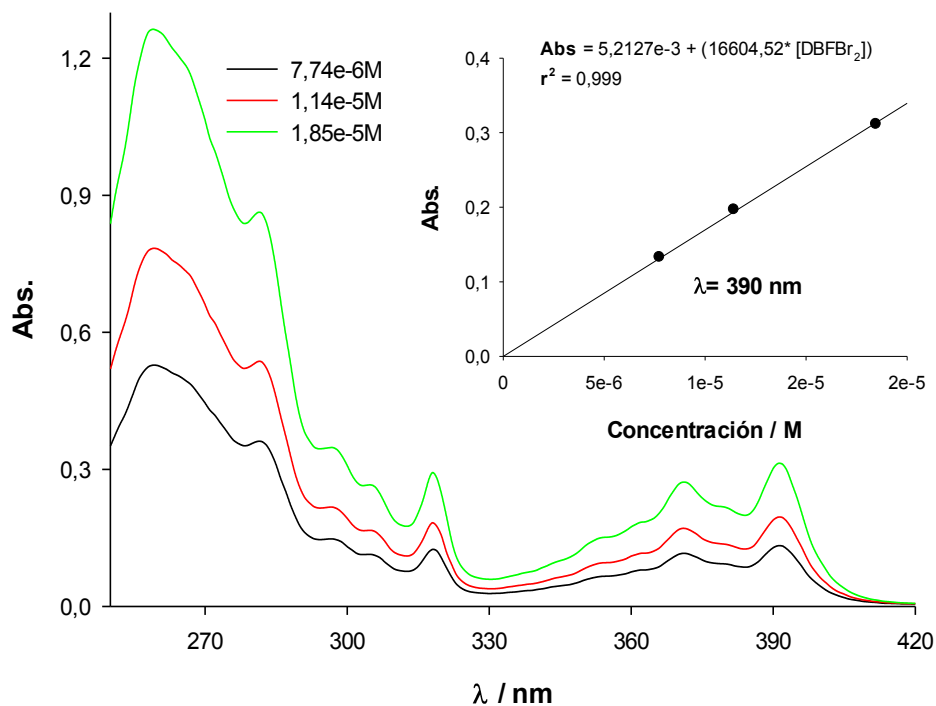


Figura IV.4A. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de **DBF-Br₂** en solución de DCM. **Insertada.** Gráfico de absorbancia vs. concentración, a $\lambda_{max} = 390$ nm.

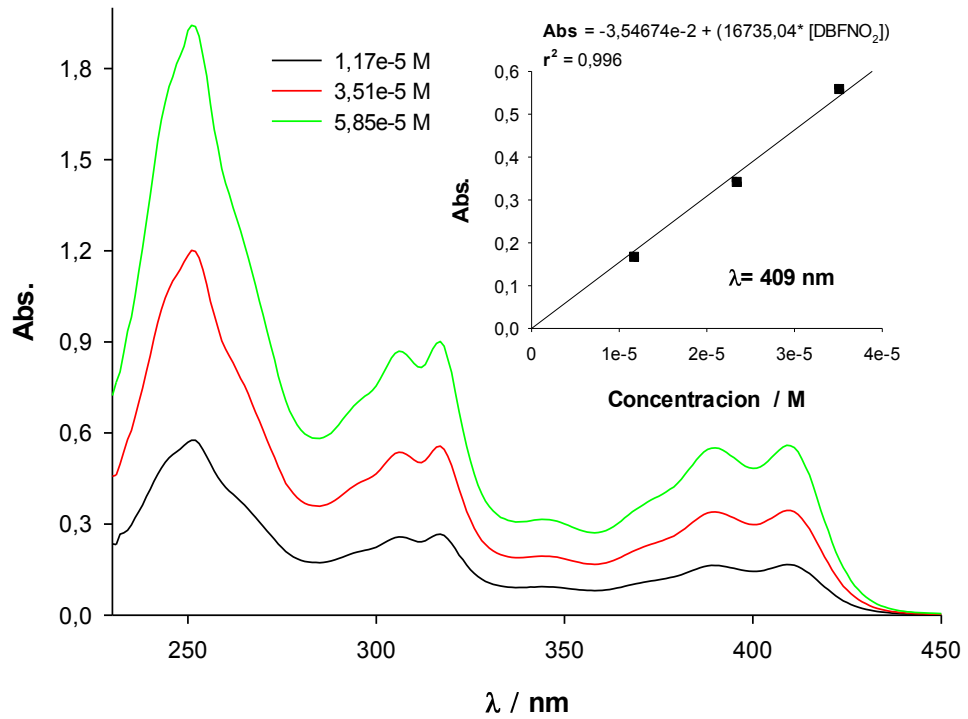


Figura IV.5A. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de **DBFNO₂** en solución de DCM. Insertada. Gráfico de absorbancia vs. concentración, a $\lambda_{max} = 409$ nm.

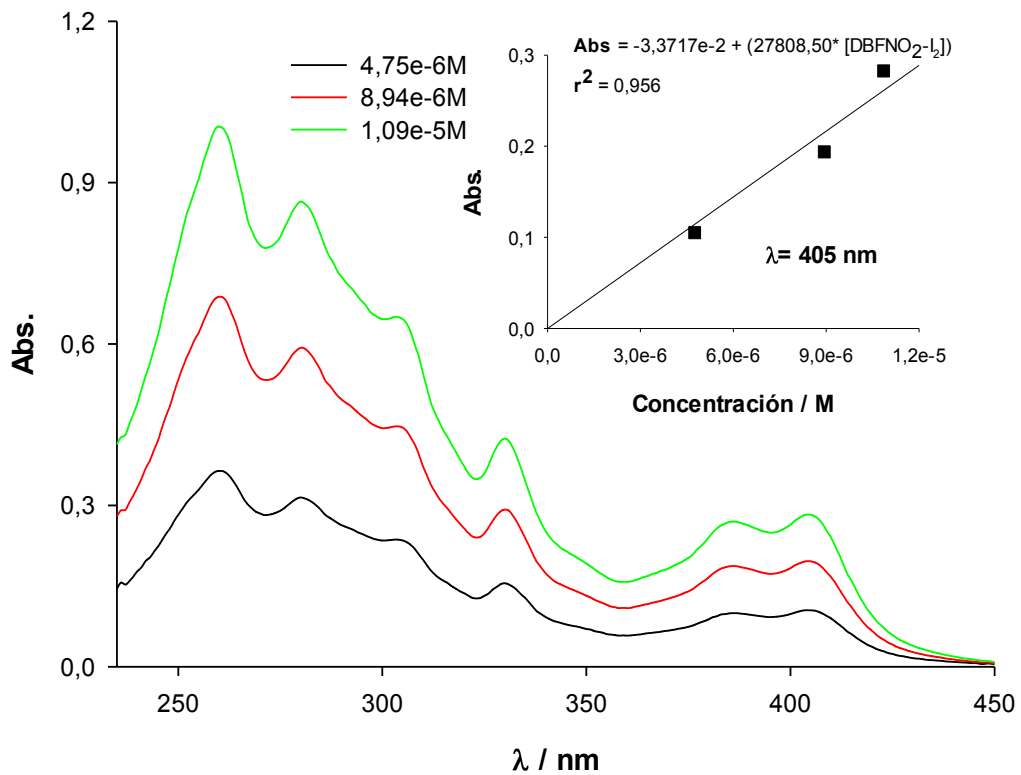


Figura IV.6A. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de **DBFNO₂-I₂** en solución de DCM. Insertada. Gráfico de absorbancia vs. concentración, a $\lambda_{max} = 405$ nm.

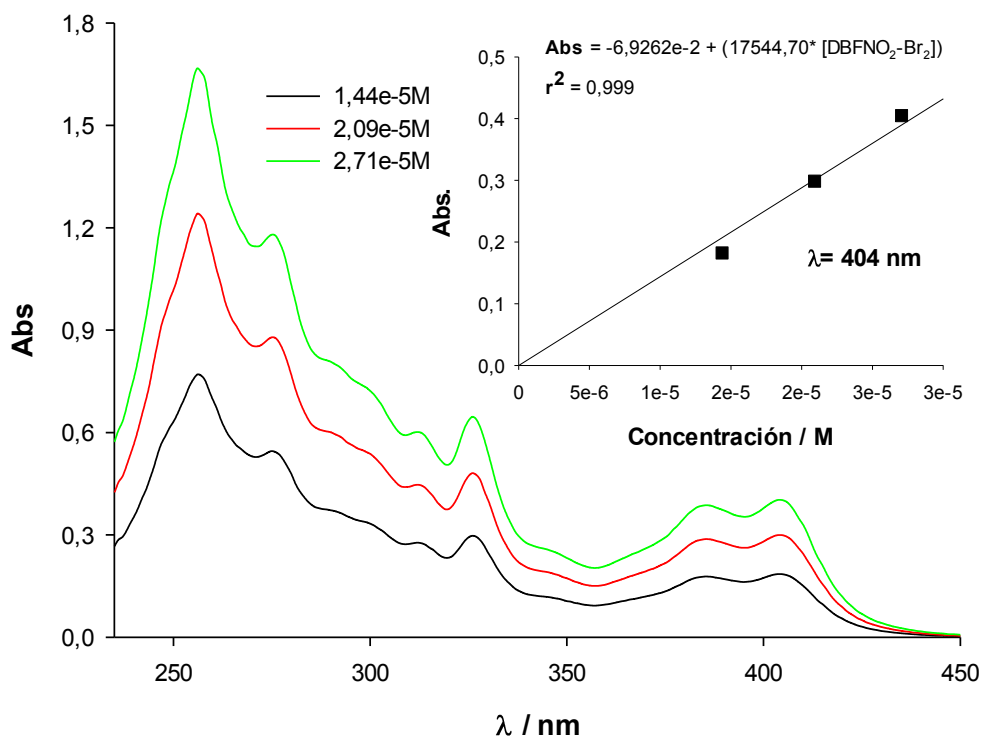


Figura IV.7A. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de **DBFNO₂-Br₂** en solución de DCM. *Insertada*. Gráfico de absorbancia vs. concentración, a $\lambda_{\text{max}} = 404$ nm.

Tabla IV.1A. Bond Lengths for **DBF**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C ₁₁	C ₁₂	1.361(4)	C ₁₉	C ₁₁₀	1.405(4)
C ₁₁	C ₂₁	1.405(5)	C ₂₁	C ₂₂	1.357(5)
C ₁₂	C ₁₃	1.412(4)	C ₂₂	C ₂₃	1.415(4)
C ₁₃	N ₁	1.359(4)	C ₂₃	N ₂	1.359(4)
C ₁₃	C ₂₃	1.407(4)	C ₂₄	N ₂	1.335(3)
C ₁₄	N ₁	1.329(4)	C ₂₄	C ₂₅	1.453(4)
C ₁₄	C ₂₄	1.419(4)	C ₂₅	C ₂₁₀	1.407(4)
C ₁₄	C ₁₅	1.464(4)	C ₂₅	C ₂₆	1.406(4)
C ₁₅	C ₁₆	1.402(4)	C ₂₆	C ₂₇	1.373(4)
C ₁₅	C ₁₁₀	1.402(4)	C ₂₇	C ₂₈	1.390(5)
C ₁₆	C ₁₇	1.380(4)	C ₂₈	C ₂₉	1.381(5)
C ₁₇	C ₁₈	1.386(5)	C ₂₉	C ₂₁₀	1.396(4)
C ₁₈	C ₁₉	1.370(5)	C ₁₁₀	C ₂₁₀	1.477(4)

Tabla IV.2A. Bond Angles for DBF.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C ₁₂	C ₁₁	C ₂₁	120.8(3)	C ₁₃	C ₂₃	C ₂₂	119.3(3)
C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	120.1(4)	N ₂	C ₂₄	C ₁₄	121.6(3)
N ₁	C ₁₃	C ₂₃	121.1(3)	N ₂	C ₂₄	C ₂₅	118.4(3)
N ₁	C ₁₃	C ₁₂	119.7(3)	C ₁₄	C ₂₄	C ₂₅	120.0(3)
C ₂₃	C ₁₃	C ₁₂	119.2(3)	C ₂₁₀	C ₂₅	C ₂₆	120.0(3)
N ₁	C ₁₄	C ₂₄	121.6(3)	C ₂₁₀	C ₂₅	C ₂₄	120.2(3)
N ₁	C ₁₄	C ₁₅	118.3(3)	C ₂₆	C ₂₅	C ₂₄	119.9(3)
C ₂₄	C ₁₄	C ₁₅	120.2(3)	C ₂₇	C ₂₆	C ₂₅	120.4(3)
C ₁₆	C ₁₅	C ₁₁₀	120.3(3)	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	120.1(4)
C ₁₆	C ₁₅	C ₁₄	120.0(3)	C ₂₉	C ₂₈	C ₂₇	119.9(3)
C ₁₁₀	C ₁₅	C ₁₄	119.6(3)	C ₂₈	C ₂₉	C ₂₁₀	121.6(3)
C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	120.1(3)	C ₁₉	C ₁₁₀	C ₁₅	118.1(3)
C ₁₈	C ₁₇	C ₁₆	119.6(4)	C ₁₉	C ₁₁₀	C ₂₁₀	121.7(3)

Tabla IV.3A. Bond Lengths for DBF-Br₂.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C ₁	N ₁	1.331(9)	C ₁₇	C ₁₈	1.413(10)
C ₁	C ₂	1.428(10)	C ₁₇	C ₂₇	1.440(10)
C ₁	C ₁₁	1.477(10)	C ₁₈	C ₁₉	1.353(11)
C ₂	N ₂	1.318(9)	C ₁₉	C ₂₉	1.413(12)
C ₂	C ₂₁	1.466(10)	C ₂₁	C ₂₆	1.400(12)
C ₁₁	C ₁₆	1.390(10)	C ₂₁	C ₂₂	1.399(11)
C ₁₁	C ₁₂	1.402(12)	C ₂₂	C ₂₃	1.361(11)
C ₁₂	C ₁₃	1.386(12)	C ₂₃	C ₂₄	1.370(13)
C ₁₃	C ₁₄	1.354(11)	C ₂₃	Br ₂	1.903(8)
C ₁₃	Br ₁	1.900(8)	C ₂₄	C ₂₅	1.385(14)
C ₁₄	C ₁₅	1.381(11)	C ₂₅	C ₂₆	1.415(10)
C ₁₅	C ₁₆	1.413(12)	C ₂₇	N ₂	1.345(9)
C ₁₆	C ₂₆	1.472(10)	C ₂₇	C ₂₈	1.416(11)
C ₁₇	N ₁	1.340(9)	C ₂₈	C ₂₉	1.354(11)

Tabla IV.4A. Bond Angles for DBF-Br₂.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	C1	C2	121.7(7)	C19	C18	C17	121.0(8)
N1	C1	C11	118.2(6)	C18	C19	C29	120.5(8)
C2	C1	C11	120.1(7)	C26	C21	C22	121.3(8)
N2	C2	C1	121.4(7)	C26	C21	C2	119.3(7)
N2	C2	C21	119.0(7)	C22	C21	C2	119.4(7)
C1	C2	C21	119.6(7)	C23	C22	C21	118.8(8)
C16	C11	C12	121.0(8)	C22	C23	C24	122.3(8)
C16	C11	C1	119.8(8)	C22	C23	Br2	119.3(6)
C12	C11	C1	119.2(7)	C24	C23	Br2	118.3(6)
C13	C12	C11	119.0(8)	C23	C24	C25	119.5(8)
C14	C13	C12	121.1(8)	C24	C25	C26	120.7(9)
C14	C13	Br1	119.9(6)	C21	C26	C25	117.5(9)
C12	C13	Br1	118.9(7)	C21	C26	C16	121.3(7)
C13	C14	C15	120.4(8)	C25	C26	C16	121.2(8)
C14	C15	C16	120.7(8)	N2	C27	C28	121.1(7)
C11	C16	C15	117.8(9)	N2	C27	C17	120.4(7)
C11	C16	C26	119.9(7)	C28	C27	C17	118.5(7)
C15	C16	C26	122.3(7)	C29	C28	C27	120.8(8)
N1	C17	C18	120.4(7)	C28	C29	C19	120.7(8)
N1	C17	C27	121.1(7)	C1	N1	C17	117.4(7)
C18	C17	C27	118.5(7)	C2	N2	C27	118.1(7)

Tabla IV.5A. Bond Lengths for DBFNO₂.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C ₁	N ₁	1.326(3)	C ₉	C ₁₄	1.406(3)
C ₁	C ₂	1.426(3)	C ₁₀	C ₁₁	1.372(4)
C ₁	C ₉	1.460(3)	C ₁₁	C ₁₂	1.375(4)
C ₂	N ₂	1.327(3)	C ₁₂	C ₁₃	1.370(4)
C ₂	C ₂₀	1.463(3)	C ₁₃	C ₁₄	1.406(3)
C ₃	N ₂	1.364(3)	C ₁₄	C ₁₅	1.471(3)
C ₃	C ₈	1.406(3)	C ₁₅	C ₁₆	1.399(3)
C ₃	C ₄	1.425(3)	C ₁₅	C ₂₀	1.406(3)
C ₄	C ₅	1.359(3)	C ₁₆	C ₁₇	1.367(4)
C ₅	C ₆	1.397(4)	C ₁₇	C ₁₈	1.394(4)
C ₅	N ₃	1.483(3)	C ₁₈	C ₁₉	1.363(4)
C ₆	C ₇	1.354(3)	C ₁₉	C ₂₀	1.396(3)
C ₇	C ₈	1.415(3)	N ₃	O ₁	1.222(3)
C ₈	N ₁	1.356(3)	N ₃	O ₂	1.223(3)
C ₉	C ₁₀	1.388(3)			

Tabla IV.6A. Bond Angles for DBFNO₂.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N ₁	C ₁	C ₂	121.9(2)	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	119.2(3)
N ₁	C ₁	C ₉	118.3(2)	C ₁₃	C ₁₂	C ₁₁	120.8(3)
C ₂	C ₁	C ₉	119.9(2)	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	121.5(3)
N ₂	C ₂	C ₁	121.5(2)	C ₉	C ₁₄	C ₁₃	117.1(2)
N ₂	C ₂	C ₂₀	118.2(2)	C ₉	C ₁₄	C ₁₅	120.6(2)
C ₁	C ₂	C ₂₀	120.2(2)	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	122.3(2)
N ₂	C ₃	C ₈	122.0(2)	C ₁₆	C ₁₅	C ₂₀	118.0(2)
N ₂	C ₃	C ₄	118.5(2)	C ₁₆	C ₁₅	C ₁₄	122.0(2)
C ₈	C ₃	C ₄	119.5(2)	C ₂₀	C ₁₅	C ₁₄	120.0(2)
C ₅	C ₄	C ₃	117.7(2)	C ₁₇	C ₁₆	C ₁₅	120.9(3)
C ₄	C ₅	C ₆	123.9(2)	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	121.0(3)
C ₄	C ₅	N ₃	118.1(2)	C ₁₉	C ₁₈	C ₁₇	118.9(3)
C ₆	C ₅	N ₃	118.1(2)	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	121.3(3)
C ₇	C ₆	C ₅	118.6(2)	C ₁₉	C ₂₀	C ₁₅	119.8(2)
C ₆	C ₇	C ₈	120.8(3)	C ₁₉	C ₂₀	C ₂	120.6(2)
N ₁	C ₈	C ₃	120.6(2)	C ₁₅	C ₂₀	C ₂	119.6(2)

Tabla IV.7A. Bond Lengths for DBFNO₂-I₂.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C _{1A}	C _{2A}	1.397(8)	C _{6B}	C _{7B}	1.459(7)
C _{1A}	C _{6A}	1.403(8)	C _{7A}	N _{1A}	1.325(6)
C _{1A}	C _{1B}	1.468(8)	C _{7A}	C _{7B}	1.426(7)
C _{1B}	C _{2B}	1.398(8)	C _{7B}	N _{1B}	1.325(7)
C _{1B}	C _{6B}	1.411(8)	C _{8A}	N _{1A}	1.359(7)
C _{2A}	C _{3A}	1.353(9)	C _{8A}	C _{8B}	1.401(7)
C _{2B}	C _{3B}	1.352(9)	C _{8A}	C _{9A}	1.411(8)
C _{3A}	C _{4A}	1.384(9)	C _{8B}	N _{1B}	1.354(7)
C _{3B}	C _{4B}	1.387(10)	C _{8B}	C _{9B}	1.438(8)
C _{4A}	C _{5A}	1.383(9)	C _{9A}	C _{10A}	1.347(9)
C _{4A}	I _{4A}	2.062(6)	C _{9B}	C _{10B}	1.341(8)
C _{4B}	C _{5B}	1.380(8)	C _{10A}	C _{10B}	1.402(8)
C _{4B}	I _{4B}	2.098(6)	C _{10B}	N _{2B}	1.470(7)
C _{5A}	C _{6A}	1.391(8)	N _{2B}	O _{2B}	1.208(7)
C _{5B}	C _{6B}	1.393(8)	N _{2B}	O _{1B}	1.228(6)
C _{6A}	C _{7A}	1.468(7)			

Tabla IV.8A. Bond Angles for DBFNO₂-I₂.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C _{2A}	C _{1A}	C _{6A}	117.7(5)	N _{1A}	C _{7A}	C _{7B}	122.3(5)
C _{2A}	C _{1A}	C _{1B}	122.2(5)	N _{1A}	C _{7A}	C _{6A}	118.1(5)
C _{6A}	C _{1A}	C _{1B}	120.0(5)	C _{7B}	C _{7A}	C _{6A}	119.6(5)
C _{2B}	C _{1B}	C _{6B}	117.0(5)	N _{1B}	C _{7B}	C _{7A}	121.7(5)
C _{2B}	C _{1B}	C _{1A}	122.4(5)	N _{1B}	C _{7B}	C _{6B}	118.0(5)
C _{6B}	C _{1B}	C _{1A}	120.6(5)	C _{7A}	C _{7B}	C _{6B}	120.3(5)
C _{3A}	C _{2A}	C _{1A}	121.1(6)	N _{1A}	C _{8A}	C _{8B}	120.5(5)
C _{3B}	C _{2B}	C _{1B}	122.8(6)	N _{1A}	C _{8A}	C _{9A}	119.5(5)
C _{2A}	C _{3A}	C _{4A}	122.0(6)	C _{8B}	C _{8A}	C _{9A}	120.1(5)
C _{2B}	C _{3B}	C _{4B}	119.5(6)	N _{1B}	C _{8B}	C _{8A}	123.1(5)
C _{3A}	C _{4A}	C _{5A}	118.0(6)	N _{1B}	C _{8B}	C _{9B}	118.8(5)
C _{3A}	C _{4A}	I _{4A}	120.7(5)	C _{8A}	C _{8B}	C _{9B}	118.0(5)
C _{5A}	C _{4A}	I _{4A}	121.4(5)	C _{10A}	C _{9A}	C _{8A}	121.2(6)
C _{5B}	C _{4B}	C _{3B}	120.4(6)	C _{10B}	C _{9B}	C _{8B}	118.7(6)
C _{5B}	C _{4B}	I _{4B}	118.7(5)	C _{9A}	C _{10A}	C _{10B}	118.2(6)
C _{3B}	C _{4B}	I _{4B}	120.7(5)	C _{9B}	C _{10B}	C _{10A}	123.7(5)
C _{6A}	C _{5A}	C _{4A}	121.1(6)	C _{9B}	C _{10B}	N _{2B}	117.8(5)
C _{6B}	C _{5B}	C _{4B}	119.9(6)	C _{10A}	C _{10B}	N _{2B}	118.5(5)
C _{5A}	C _{6A}	C _{1A}	120.1(5)	C _{7A}	N _{1A}	C _{8A}	116.6(5)
C _{5A}	C _{6A}	C _{7A}	119.9(5)	C _{7B}	N _{1B}	C _{8B}	115.8(5)
C _{1A}	C _{6A}	C _{7A}	119.9(5)	O _{2B}	N _{2B}	O _{1B}	123.7(6)
C _{5B}	C _{6B}	C _{1B}	120.3(5)	O _{2B}	N _{2B}	C _{10B}	119.5(5)
C _{5B}	C _{6B}	C _{7B}	120.3(5)	O _{1B}	N _{2B}	C _{10B}	116.8(6)
C _{1B}	C _{6B}	C _{7B}	119.4(5)				

CAPÍTULO V

NUEVOS COMPUESTOS HALOGENADOS
DERIVADOS DE FENANTRO[9,10-c] [1,2,5]
TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO

V.1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos monoheterocíclicos de cinco miembros con dos átomos de carbono y tres heteroátomos, dos de nitrógeno y uno de azufre, ubicados en diferentes posiciones relativas en el heterociclo, y con el máximo número de insaturaciones se designan con el nombre genérico de tiadiazoles.[221] Dependiendo de las posiciones relativas de los heteroátomos en el heterociclo existen cuatro isómeros estructurales posibles 1,2,3-; 1,2,4-; 1,2,5- y 1,3,4-tiadiazol (ver Figura V.1).

La nomenclatura sistemática que se usa en este trabajo de Tesis sigue el sistema de Hantzsch-Widman.[222] En este sistema de nomenclatura se emplean como prefijos *aza* para indicar los átomos de nitrógeno y *tia* para el átomo de azufre. La numeración sigue el orden de prioridad S > N > C. Esta nomenclatura utiliza la terminación *ol* para los compuestos con el máximo número de insaturaciones posibles, *olina* para los que contienen un único doble enlace y *olidina* para aquellos totalmente saturados.

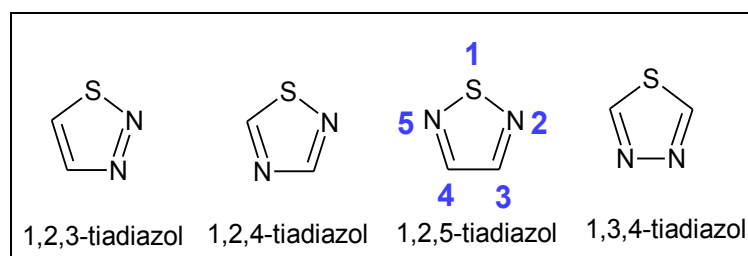


Figura V.1. Isómeros estructurales de tiadiazol.

En este trabajo de Tesis se estudian derivados del isómero 1,2,5-tiadiazol. También, el átomo de azufre puede estar en sus distintas formas oxidadas. Los estados de oxidación IV y VI del átomo de azufre dan origen a los derivados S-óxido y S,S-dióxido, respectivamente (ver Figura V.2). Los dióxidos derivados contienen un grupo (=N-S(O₂)-N=) fuertemente electrón atrayente en la estructura molecular.[223]

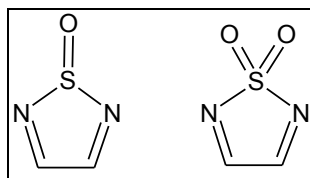


Figura V.2. Fórmulas estructurales para 1,2,5-tiadiazol y sus distintas formas oxidadas sobre el átomo de azufre.

En algunas moléculas, el heterociclo se encuentra 3,4-disustituido por distintos sistemas aromáticos con el objetivo de extender el esqueleto electrónico- π conjugado. De acuerdo a la relación existente entre los sistemas electrónicos- π conjugados en las posiciones 3,4 del heterociclo, los derivados S,S-dioxidados se agrupan en tres categorías: sistema electrónico- π separado, π -fusionado y π -conectado (ver [Figura V.3](#)).[224]

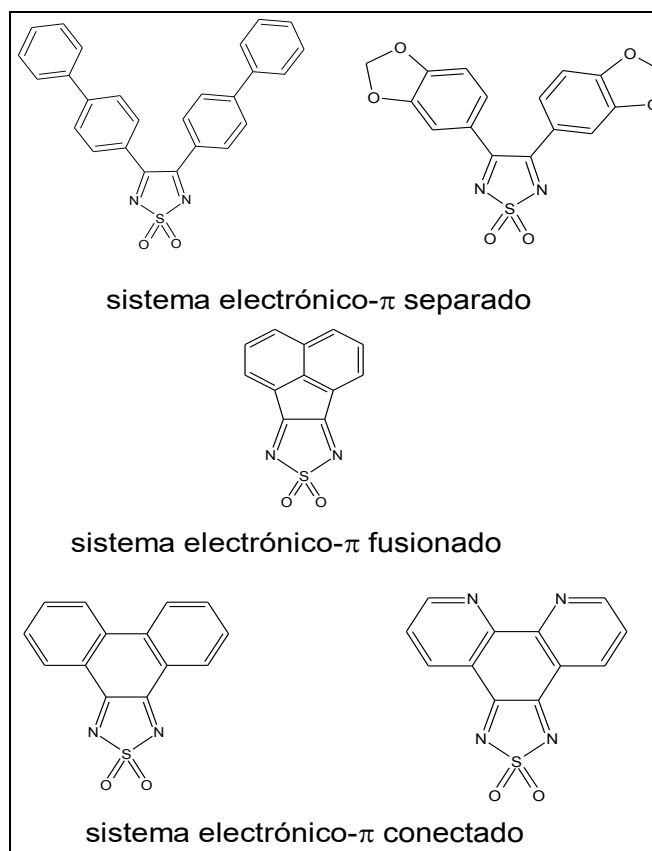


Figura V.3. Sistemas: π -separado, π -fusionado y π -conectado para 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido

Se conoce que ciertos derivados de 1,2,5-tiadiazol presentan propiedades potencialmente adecuadas como para ser usados en la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos como componentes aceptores de electrones (semiconductores orgánicos tipo-n).[225] Los derivados más prometedores en este sentido parecen ser los que además de un sistema electrónico- π conjugado y extendido, presentan el átomo de azufre dioxidado.[226–230]

Existen diversas rutas de síntesis para la obtención de derivados conteniendo el heterociclo 1,2,5 tiadiazol.[66,114,223,230–236] Por ejemplo, a partir de: dicetonas,

alquenos, alquinos, diaminas alifáticas, cianoformamida y sus ésteres, diimines, 2-oximino acetonitrilos, enaminas, alquil aril cetoximas y α -amino ésteres. Muchas de las rutas requieren la preparación de reactivos que no están fácilmente disponibles, como el tetranitruro de tetrasulfuro (S_4N_4) o el tricloruro de tritiazilo ($(NSCl)_3$) (ver Figura V.4a y b), y otras involucran la posterior oxidación del átomo de azufre para dar los derivados S,S-dióxido (ver Figura V.4c). [223,230–236]

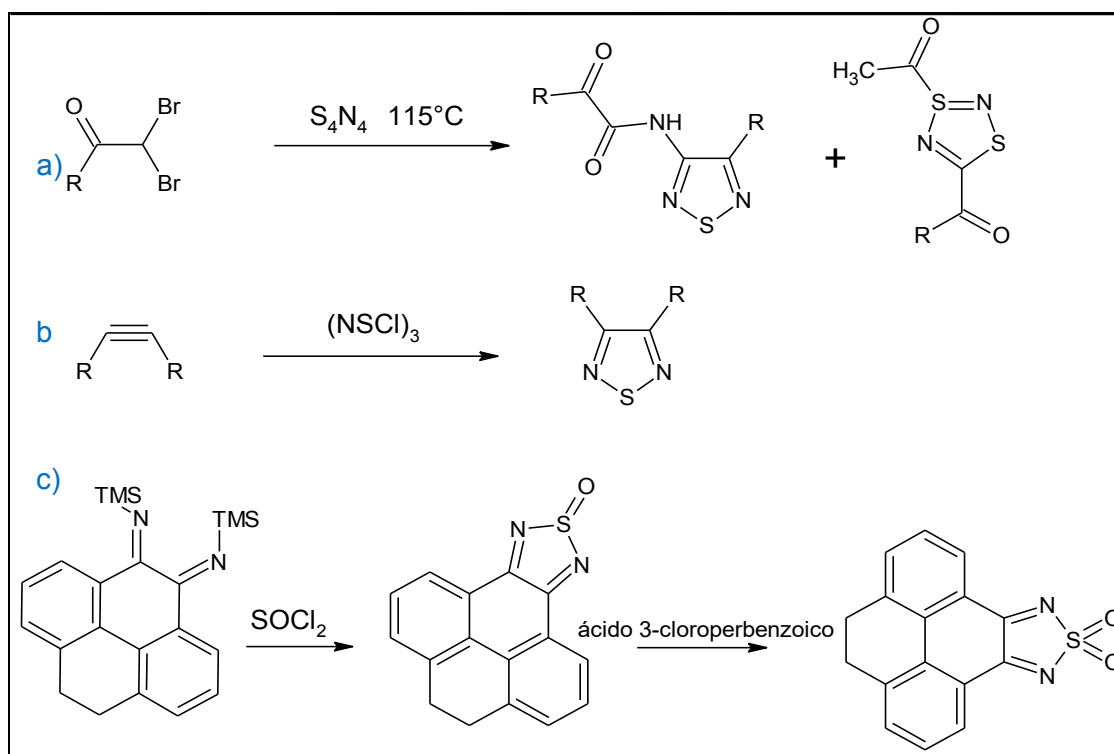


Figura V.4. Rutas sintéticas para la obtención de 1,2,5-tiadiazoles.

El procedimiento tradicional para la síntesis de derivados 3,4-disustituidos de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido consiste en la condensación de un compuesto α -dicarbonílico con sulfamida en solución catalizada por ácidos minerales fuertes (ver Figura V.5).[97,237,238] Para evitar el uso de ácidos minerales, Zezschwitz *et al.* [239] informan un acceso eficiente y en condiciones experimentales suaves a estos heterociclos usando N,N'-bis(trimetilsilil)sulfamida y el correspondiente compuesto α -dicarbonílico, promovido por $BF_3 \cdot OEt_2$. También, Erturk y Bekdemir[240] proponen una síntesis asistida por microondas para la reacción de condensación entre el compuesto α -dicarbonílico y sulfamida, en alcohol etílico absoluto.

Un enfoque relativamente reciente involucra la síntesis orgánica libre de solventes y el uso de un heteropoliácido tipo Keggin ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) como catalizador ácido fuerte de la reacción de condensación entre el compuesto α -dicarbonílico correspondiente y sulfamida, que permite la obtención de diferentes derivados 3,4-disustituídos de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido.[66]

Mirífico y colaboradores, han estudiado ampliamente derivados 3,4-disustituídos de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido. Estos estudios incluyen, desde nuevos protocolos de síntesis, estudio de propiedades químicas, y evaluación de las características electroquímicas en sistemas no acuosos, hasta estudios de cito- y genotoxicidad y aplicación como inhibidores de la corrosión de metales.[66,114,241–244] Otros autores, han preparado y estudiado nuevos derivados de 1,2,5-tiadiazol dioxidado a nivel del átomo de azufre: pireno[4,5-c]1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido[223] y un tiadiazol dióxido fusionado a píceno[245]. Y adicionalmente modificaciones a nivel del sistema aromático.[237,246]

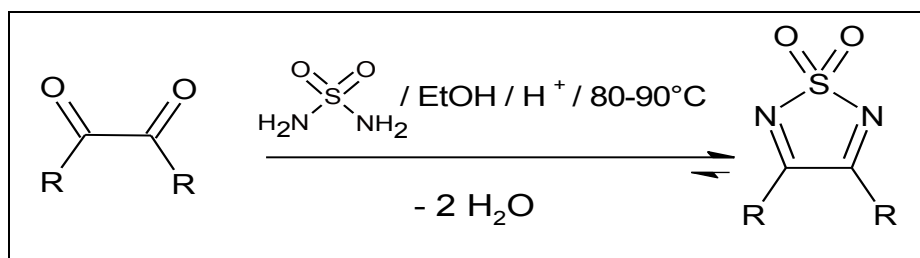


Figura V.5. Esquema de la reacción de condensación entre un compuesto α -dicarbonílico y sulfamida en solución y catalizada por un ácido mineral fuerte para la obtención de derivados 3,4-disustituídos de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido.

Las principales características espectroscópicas (FTIR, ^1H y ^{13}C RMN, UV-Vis) reportadas para el heterociclo 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido se detallan de modo resumido a continuación.[247–251]

- Las bandas IR más intensas del heterociclo en estos compuestos corresponden a los estiramientos simétrico y asimétrico de los enlaces S-O del grupo sulfonilo ($>\text{SO}_2$) que se observan a ca. 1330 y 1140 cm^{-1} , respectivamente y al estiramiento simultáneo de ambos dobles enlaces C=N coplanares en el heterociclo por lo que resultan dos modos de estiramiento N=C-C=N. En el estiramiento simétrico los dos enlaces C=N

elongan en fase en tanto que en la vibración asimétrica uno de los dos dobles enlaces estira mientras que el otro se contrae. Estas dos bandas intensas se observan en la zona $1640\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$. Estas asignaciones se realizan en base a colecciones de datos IR,[252] literatura de referencia [253,254] y en los variados derivados estudiados en el grupo de investigación en el cual se desarrolla este trabajo de Tesis.[114,251,255–257]

- Los espectros ^{13}C y ^1H RMN se han informado en diferentes solventes deuterados como: Cl_3CD , DMSO-d_6 , THF-d_8 y MeCN-d_3 . El análisis de la información publicada[114,251,253–257] permite establecer que las señales correspondientes a los C=N del heterocíclico, aparece en la zona de $154,0\text{-}170,5$ ppm en los espectros de ^{13}C RMN. Por otro lado, los espectros de ^1H RMN presentan desplazamientos químicos que dependen de los sustituyentes en C-3 y C-4 del heterociclo.
- Los datos espectrales sobre absorción UV-Vis informados en la literatura para compuestos derivados del 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido indican que el heterociclo muestra únicamente una absorción terminal por debajo de 220 nm , [258] y el heterociclo 1,2,5-tiadiazol en los 1,1-dióxidos derivados se comporta de manera similar a una función acilo fuertemente atractora de electrones para los sustituyentes en las posiciones C-3 y C-4 del heterociclo. Por lo tanto, se concluye que las bandas UV-Vis observadas son causadas principalmente por los grupos o restos hidrocarbonados en las posiciones C-3 y C-4 sustituidos por una función similar a la función acilo. Los 3,4-diamino tiadiazoles en los cuales es posible un 3-imino tautómero muestran un máximo de absorción en la zona UV del espectro electromagnético en $220\text{-}280\text{ nm}$. Se informan los espectros UV-Vis para derivados 3,4-disustituidos del 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido en el solvente EtOH, para 3,4-diamino ($\lambda_{\text{max}}=240\text{ nm}$; $\log \varepsilon = 3,93$), 3,4-bis N,N-dimetilamino ($\lambda_{\text{max}}=280\text{ nm}$; $\log \varepsilon = 3,93$) [259] y 3,4-difenil ($\lambda_{\text{max}} = 267$; $\log \varepsilon = 4,22$) .[260] También para el último derivado se informan los espectros en solución de ACN ($\lambda_{\text{max}} = 328\text{ nm}$; $\log \varepsilon = 3,95$) y en Cl_3CH ($\lambda_{\text{max}} = 333\text{ nm}$; $\log \varepsilon = 4,00$).[260] El cambio en el espectro del 3,4-difenil derivado perteneciente al sistema denominado electrónico- π separado (ver [Figura V.3](#)) en solución de solventes próticos se debe a una reacción con el solvente, donde el producto resultante es una tiadiazolina que se genera por la adición del solvente nucleofílico, e.g. EtOH, a uno de los dos dobles enlaces C=N del heterociclo.[260] Para los

derivados 3,4-disustituidos con sistemas aromático incluidos en los grupos sistemas electrónicos- π fusionados y $-\pi$ conectados (ver [Figura V.3](#)) en solución tanto de solventes próticos como apróticos (EtOH y ACN, respectivamente) el espectro UV-Vis es más complejo y presenta varias bandas, con aquella a mayor longitud de onda teniendo un máximo o cola de absorción en la zona visible del espectro, por ejemplo: acetonafto [1,2-c] ($\lambda_{\text{max}}= 333 \text{ nm}$),[251] fenantro[9,10-c] ($\lambda_{\text{max}}= 454 \text{ nm}$)[251] y pireno [4,5-c]($\lambda_{\text{max}}= 470 \text{ nm}$).[223] Se observa entonces un desplazamiento de la banda de menor energía (única banda en los derivados π -separados) hacia la región del visible

La investigación sobre la preparación y las propiedades de las moléculas orgánicas semiconductoras ha avanzado considerablemente en los últimos años. El comportamiento químico, electroquímico, la solubilidad, la estabilidad térmica, las propiedades electrónicas y optoelectrónicas resultan de gran importancia.[261–265] La modificación de la estructura molecular para dar a los materiales orgánicos propiedades especiales para ser incorporados en dispositivos electrónicos tales como OFETs,[266–268] OLEDs,[269] y OSCs,[270,271] es la motivación actual para satisfacer los retos de la electrónica molecular. Las características de los tiadiazoles en esta área son de especial interés, recientemente se ha demostrado que la fusión de la porción S,S-dioxidada del 1,2,5-tiadiazol al piceno logra modificar sus características como portador de carga tipo-p a tipo-n.[97]

Entre las familias de semiconductores orgánicos, los tipo-p (*portador de huecos*) son más numerosas, mientras que los tipo-n (*portador de electrones*) han sido mucho menos estudiadas. El menor desarrollo de semiconductores orgánicos tipo-n se atribuye a la baja estabilidad de estos en condiciones atmosféricas (presencia de agua y oxígeno). Una buena aproximación para resolver estos problemas es la introducción de grupos electrón atrayente fuertes en el sistema electrónico- π conjugado del semiconductor orgánico reduciendo de este modo la energía de las orbitales frontera HOMO y LUMO y favoreciendo la estabilidad del material orgánico frente al oxígeno y el agua.[38,272–276]

En este capítulo se describe la obtención de tres nuevos derivados halogenados de fenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**Tr**, [Figura V.6](#)), cuyas fórmulas estructurales se incluyen también en la [Figura V.6](#). Los nuevos compuestos se caracterizan por poseer en su estructura sustituyentes electrón atrayentes de la familia de los halógenos. Para la caracterización y la determinación de la identidad de los nuevos

compuestos se emplean técnicas espectroscópicas, térmicas, electroquímicas y por difracción de rayos-x de monocristales. Luego, una vez caracterizados y definida la identidad, se evalúa su comportamiento, como por ejemplo su capacidad aceptora de electrones, desde el punto de vista teórico a través de cálculos computacionales y los resultados se comparan con aquellos obtenidos a partir de medidas experimentales. Los resultados obtenidos ponen en evidencia que los nuevos derivados halogenados presentan características fuertementeceptoras de electrones, que se traducen en la fácil generación de aniones radicales estables (ver **Capítulo VI**).

V.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.2.1. Síntesis

Los nuevos compuestos de síntesis que amplían la familia de los derivados 3,4-disustituidos de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido son: 2-iodofenantro (**TI**); 2,7-diiodofenantro (**TI₂**) y 2,7-dibromofenantro[9,10-c]1,2,5 tiadiazol 1,1-dióxido (**TBr₂**) (ver [Figura V.6](#)). Los tres se prepararon siguiendo el procedimiento informado por Wright,[126] pero convenientemente adaptado para cada caso particular. La síntesis consiste en una reacción de condensación entre el compuesto α -dicarbonílico correspondiente (FQI, FQI₂ y FQBr₂, ver **Capítulo III**) y sulfamida (S) en solución de EtOH:DCM/HCl_(g) (ver [Figura V.7](#)). Los detalles experimentales se presentan en el **Capítulo II**. Los resultados logrados permiten extraer las siguientes generalidades para los tres compuestos: rendimientos molares de productos puros cercanos a 80%, tiempos de reacción largos y la necesidad del uso de sulfamida en gran exceso para que la reacción se complete. El exceso de S es recuperable y reusable (ver **Capítulo II, sección II.3.3.1.1**).

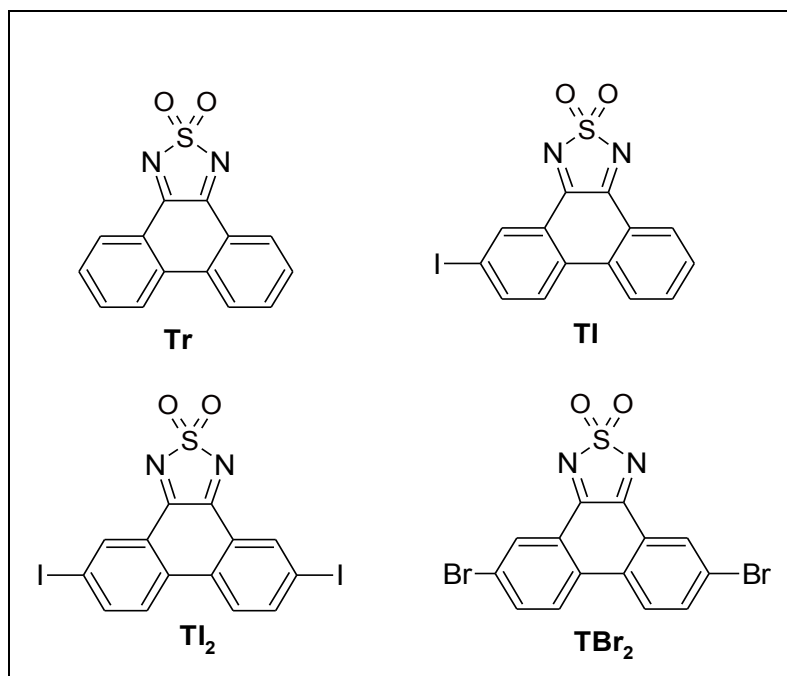


Figura V.6. Estructura molecular de fenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido (**Tr**), 2-iodofenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido (**TI**), 2,7-diiodofenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido (**TI₂**) y 2,7-dibromofenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido (**TBr₂**).

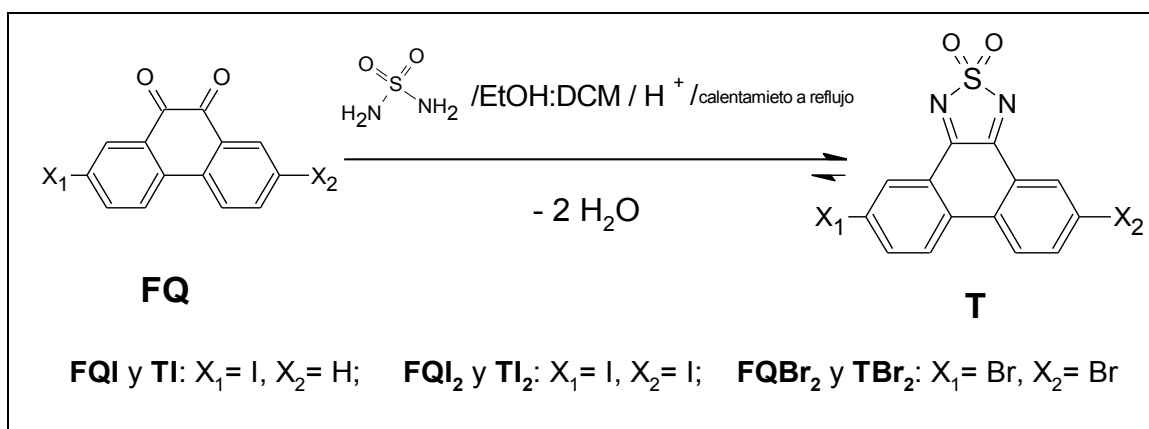


Figura V.7. Esquema de la reacción de condensación entre un compuesto α -dicarbonílico (FQI, FQI₂ y FQBr₂) y sulfamida (S) en solución de EtOH:DCM/HCl_(g) catalizada por ácido mineral.

Si bien el rendimiento molar para cada uno de los productos se considera satisfactorio, el tiempo de reacción largo (48-72 h) y el gran exceso de S necesario indujeron a ensayar otros procedimientos de síntesis.

Particularmente, **TBr₂** también se sintetizó por otros dos procedimientos, uno que involucra el uso de un ácido mineral líquido y fuerte (H₂SO₄) como solvente y como catalizador y otro en ausencia de solvente y empleando como promotores dos HPAs tipo Keggin (H₄PMo₁₁VO₄₀ y H₃PMo₁₂O₄₀).

La síntesis que involucra el uso H₂SO₄ conduce a la formación de **TBr₂** con un rendimiento molar de producto puro (62%) inferior al obtenido (79%) en solución de ETOH:DCM/HCl_(g) (ver **Capítulo II, sección II.3.3.1.2**), y si bien la temperatura de reacción (100 °C) fue superior a la del procedimiento convencional (< ca. 70 °C) y el número de moles de compuesto dicarbonílico también lo fue, en este procedimiento la reacción se completó en un tiempo marcadamente menor (4,5 h vs. 72 h). Aunque no se ha llevado a cabo un estudio riguroso, cualitativamente la reacción ocurre a mayor velocidad empleando este segundo procedimiento, pero involucra el empleo como solvente y catalizador de un ácido mineral fuerte y corrosivo que trae aparejado un cuidado especial en la manipulación y en la disposición de los residuos.

La reacción de condensación en ausencia de solvente se investiga en un intervalo de temperaturas de reacción entre 60 y 150 °C, empleando los HPAs pretratados térmicamente a 150 °C, durante 24 h como promotores de la reacción. Se obtienen resultados satisfactorios únicamente cuando se emplean las relaciones molares S/FQBr₂= 20 y HPA/FQBr₂ = 0,48 y 0,99 una temperatura de reacción de 150 °C. Los rendimientos molares no superan el 45% (ver **Capítulo II, sección II.3.3.1.3**), por lo tanto, resultan menores respecto del procedimiento convencional.

En este caso particular, la temperatura de 150 °C empleada para el pretratamiento térmico de los HPAs se debe a que las aguas de hidratación que conforman la estructura secundaria de estos promotores no estarían presentes,[61] lo que favorecería la disponibilidad de los protones ácidos de la estructura primaria de los HPAs para llevar a cabo la protonación del compuesto dicarbonílico utilizado. Además, la reacción de condensación involucra la eliminación de H₂O que podría desfavorecer las propiedades de los HPAs sobre la reacción deseada. Por lo anterior el pretratamiento térmico de los catalizadores es una condición importante ya que influye sobre la acidez y la actividad catalítica de estos, aunque este aspecto no se investigó en este trabajo de Tesis. La elección de la temperatura para el pretratamiento térmico de los catalizadores

se realiza en función del trabajo previamente publicado por el grupo de investigación sobre reacciones de condensación en ausencia de solvente para sintetizar heterociclos de cinco miembros que contienen el fragmento de sulfamida en el que se concluye que la temperatura de reacción general óptima es de 150 °C.[66]

Como procedimiento alternativo para la obtención de **TBr₂**, se propone también la halogenación de **Tr** en ausencia de solvente haciendo uso de HPAs tipo Keggin (H₄PMo₁₁VO₄₀ y H₃PMo₁₂O₄₀) como catalizadores y N-bromosuccinimida (NBS) como agente halogenante. NBS es una fuente de Br⁺ en medio ácido.[277,278] Si bien ocurre reacción y se forma el compuesto deseado (detectado por TLC), este procedimiento conduce a una mezcla de reacción compleja, y el producto no fue aislado (ver **Capítulo II, sección II.3.3.1.4**). La literatura informa que el uso de catalizadores ácidos (H₂SO₄, solvente: ácido trifluoroacético) para la bromación empleando como agente halogenante NBS es una alternativa para la halogenación de compuestos aromáticos desactivados frente a la sustitución electrofílica aromática; por ejemplo: (trifluorometil)benceno, rendimiento molar: 81%; nitrobeneno, rendimiento molar: 88%; *m*-dinitrobeneno, rendimiento molar 45%.[277]

Las ventajas del uso de HPAs como catalizador ácido fuerte sobre los métodos convencionales que emplean ácidos fuertes minerales y líquidos se debe a que no presentan características corrosivas, son ambientalmente benignos, facilitan el procedimiento de aislamiento de los productos de reacción (los HPAs pueden separarse del medio por filtración), presentan menos problemas para su disposición final y minimizan costos de reacción debido a la posibilidad de ser reutilizados.

Los procedimientos que involucran la condensación de S con el compuesto α -dicarbonílico quinónico y emplean H₂SO₄ y el llevado a cabo en ausencia de solventes/HPA son propuestos por el grupo de trabajo. Los tres procedimientos arriba mencionados se emplean con éxito por el grupo de investigación para la síntesis de compuestos estructuralmente relacionados.[114,279,280] La halogenación de **Tr** por NBS/HPA en ausencia de solventes se propone en esta Tesis, pero será necesario avanzar en los estudios para encontrar las condiciones óptimas de reacción a fin que el producto buscado sea el componente mayoritario de la mezcla de reacción.

V.2.2. Caracterización espectroscópica y espectrofotométrica

V.2.2.1. Espectroscopía vibracional FTIR

Los espectros FTIR medidos para los compuestos **TI**, **TI₂** y **TBr₂**, se presentan en la [Figura V.8](#). Con el objetivo de asignar las bandas en los espectros medidos se recurre a la literatura para realizar comparaciones con espectros de compuestos similares reportados previamente.[232,247–251]

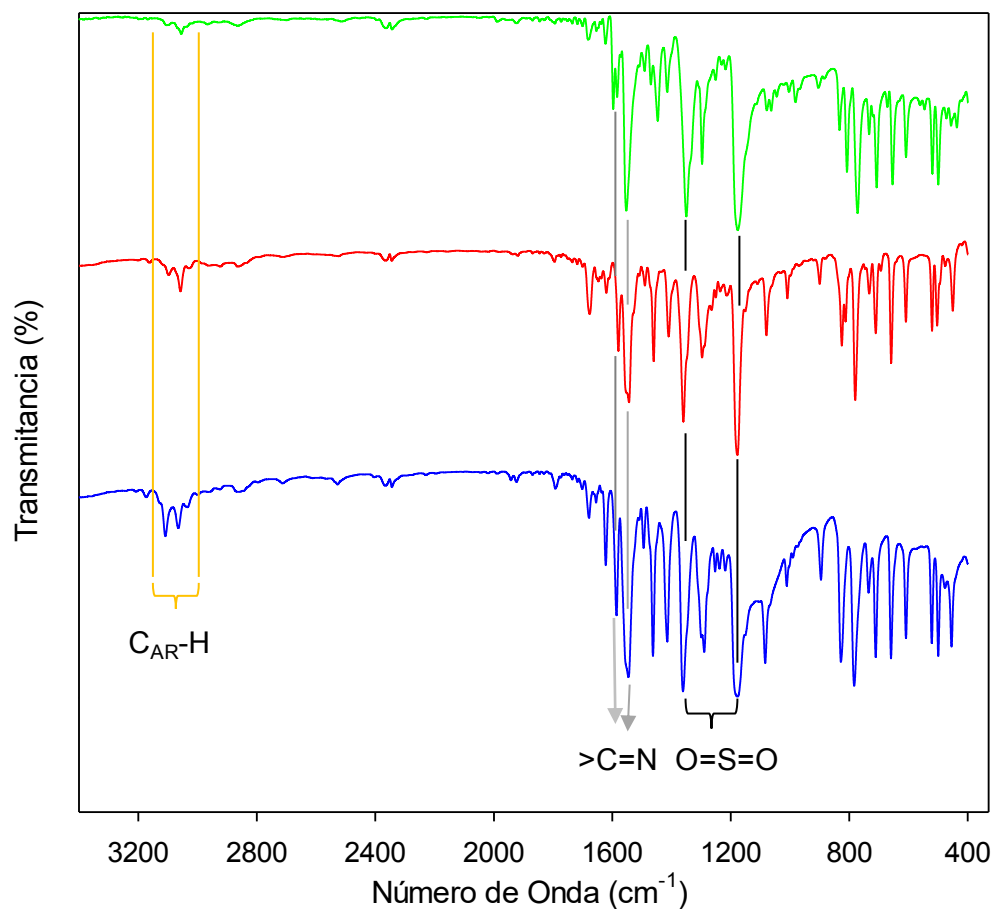


Figura V.8. Espectros Infrarrojos para los compuestos **TI** (—), **TI₂** (—) y **TBr₂** (—) registrados en pastillas con KBr.

Las bandas de baja intensidad presentes en los FTIR entre 3150 y 3000 cm⁻¹ son asociadas a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico correspondiente a los C_{AR}-H del sistema aromático de la porción estructural derivada del fenantreno.[130] Por su parte, de la porción estructural heterocíclica 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido se observan claramente las bandas características de los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo sulfonilo

(>SO₂), a 1330 y 1140 cm⁻¹, respectivamente. Y a 1590 y 1560 cm⁻¹ las señales correspondientes al estiramiento simultáneo de ambos dobles enlaces C=N coplanares en el heterociclo.[66,223,250,251]

V.2.2.2. Espectroscopía de absorción UV-Vis y cálculo del band gap óptico (E_{opt})

En las [Figura V.9](#) se muestran los espectros UV-Vis para **TI**, **TI₂** y **TBr₂** medidos en solución de DMF. Con fines comparativos, también se incluye en la figura insertada el espectro de **Tr** en solución también de DMF. Los compuestos estudiados presentan espectros con características similares, dos bandas superpuestas intensas a mayor energía entre 270 y 320 nm, un máximo de absorción de intensidad intermedia cercano a 350 nm, y una banda a menor energía entre 425 y 600 nm, correspondiente a transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$. [223] Sus espectros de absorción se ubican principalmente en la zona del ultravioleta, y presentan absorciones de muy baja intensidad situadas en la zona visible del espectro electromagnético. Esta característica hace que estos compuestos puedan ser considerados como componentes opcionales para dispositivos optoelectrónicos que requieran de circuitos transparentes. [281,282]

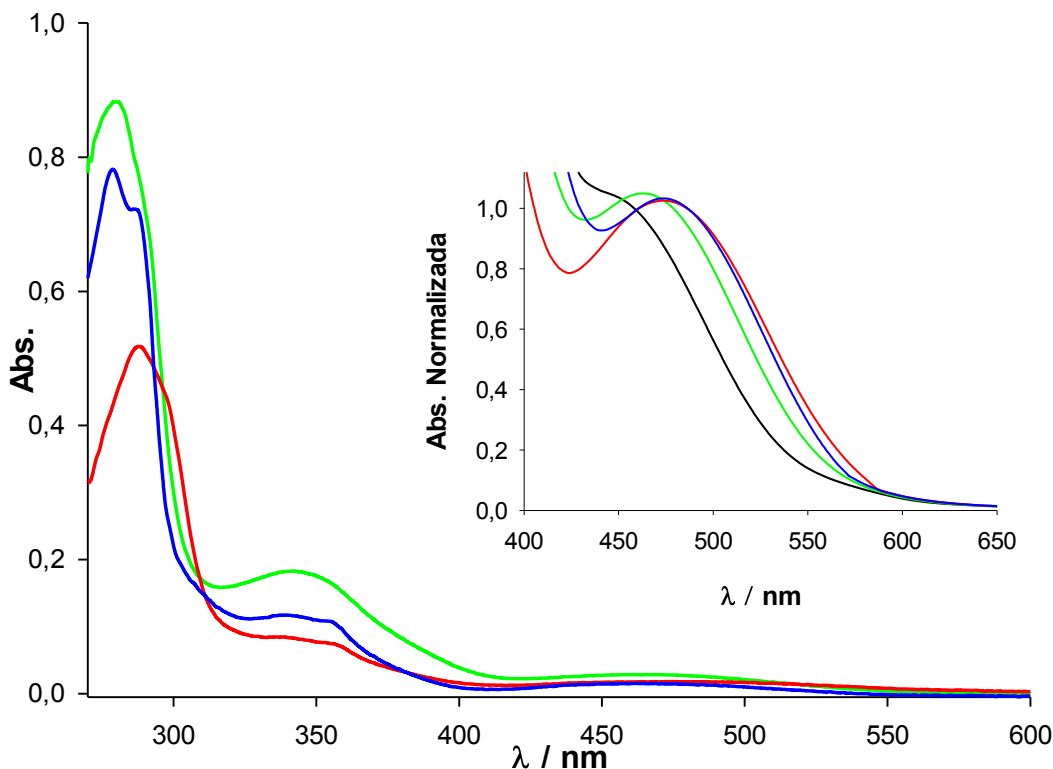


Figura V.9. Espectros UV-Vis para **TI**: $8,97 \times 10^{-5}$ M (—); **TI₂**: $13,0 \times 10^{-5}$ M (—) y **TBr₂**: $10,3 \times 10^{-5}$ M (—) en solución de DMF. *Insertada*. Banda de menor energía de los tiadiazoles halogenados en comparación con **Tr**: $10,0 \times 10^{-5}$ M (—).

Dado que el anillo heterocíclico se comporta de manera similar a una función acilo fuerte y que los datos espectrales informados indican que el heterociclo muestra únicamente una absorción terminal más allá de 220 nm, se concluye que las bandas de absorción UV-Vis para los tiadiazoles investigados en este trabajo de Tesis son principalmente causadas por el resto fenantrénico sustituido por una función similar a la acilo y por halógenos. Las moléculas de los compuestos estudiados son planares (*ver sección V.2.3.1.*), y además la porción aromática está sustituida con átomos electrón atrayentes en los tres nuevos compuestos. La posición de la absorción UV-Vis depende de la extensión del sistema electrónico- π aromático (que es la misma para los cuatro compuestos estudiados) y de la naturaleza de los sustituyentes en la porción aromática. La sustitución de un hidrógeno en un sistema aromático por un grupo auxocromo como los halógenos, produce desplazamientos batocrómicos de todas las bandas debido a la interacción del auxocromo con el sistema aromático, resultando el desplazamiento directamente proporcional al carácter donador del sustituyente.

El desplazamiento registrado en los máximos de las bandas situadas a menor energía sigue la tendencia (ver [Figura V.9 insertada](#)): **Tr** ($\lambda_{\text{máx}}$: 445 nm) < **TI** ($\lambda_{\text{máx}}$: 465 nm) < **TBr₂** ($\lambda_{\text{máx}}$: 474nm) < **TI₂** ($\lambda_{\text{máx}}$: 476 nm), siendo **TI₂** quien experimenta el mayor desplazamiento (31nm) respecto de **Tr** en solución de DMF. La sustitución de los Hs en las posiciones C-2 o C-2 y C-7 en el sistema aromático de **Tr** por halógenos, origina un desplazamiento de las bandas del espectro de absorción hacia el rojo (mayores longitudes de onda) como resultado del efecto que ejerce el tamaño y el número de sustituyentes. Estos desplazamientos causados por los sustituyentes son consistentes con sistemas electrónicos- π más extendidos, fenómenos que también se han observado por ejemplo para derivados halogenados de difenilhexatrieno.[167]

En la [Figura V.10](#) se presentan los espectros de UV-Vis correspondientes a soluciones con diferentes concentraciones de **TI** en DMF. Se observa que los espectros mantienen la forma y posición de sus bandas de absorción para todas las concentraciones, y que la intensidad de la absorción de la banda estudiada (banda de menor energía) está linealmente relacionada con la concentración. Los espectros también fueron registrados para **TI₂** y **TBr₂** en solución de DMF (ver [Figuras V.1A](#) y [2A](#) en **Anexos V.A**). El comportamiento observado es similar al detallado arriba. El comportamiento mencionado permitiría concluir que no ocurren cambios apreciables en el estado de agregación de las moléculas en solución en el solvente empleado (DMF). El valor de coeficiente de extinción molar para **TI** ($\epsilon_{\lambda 465\text{nm}} = 1492 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), **TI₂** ($\epsilon_{\lambda 476\text{nm}} = 958 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), y **TBr₂** ($\epsilon_{\lambda 474\text{nm}} = 851 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), indica que **TI** exhibiría mayor fotoabsorción de todos los derivados halogenados.

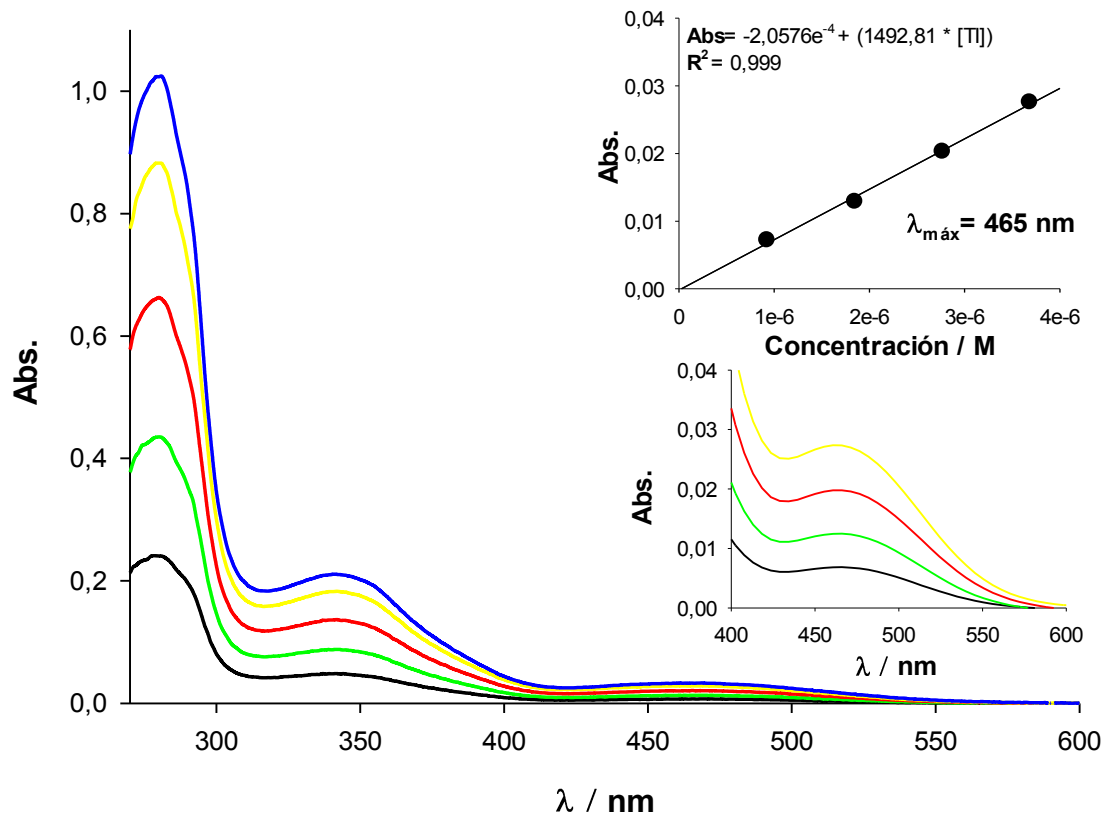


Figura V.10. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de TI: $2,75 \times 10^{-5} \text{M}$ (—); $1,84 \times 10^{-5} \text{M}$ (—); $1,38 \times 10^{-5} \text{M}$ (—); $0,924 \times 10^{-5} \text{M}$ (—) y $0,462 \times 10^{-5} \text{M}$ (—) en solución de DMF. *Insertada superior.* Gráfico de absorbancia vs. concentración a $\lambda_{\text{máx}} = 467 \text{ nm}$ para TI en DMF. *Insertada inferior.* Banda de menor energía para TI a distintas concentraciones.

La extrapolación de la banda de menor energía de los espectros de absorción UV-Vis de TI, TI₂ y TBr₂ en solución de DMF se muestra en la Figura V.11. El mismo tratamiento se realiza para los espectros medidos con diferentes concentraciones de cada uno de los compuestos estudiados (ver Figuras V.3A, 4A y 5A en Anexos V.A) y a partir de los valores de longitud de onda medidos en dichas extrapolaciones se calcula la diferencia de energía (E_{opt}) entre los orbitales frontera HOMO y LUMO haciendo uso de la Ecuación I.3 (ver Capítulo I, sección I.3.2.1), y los valores se consignan en la Tabla V.1.

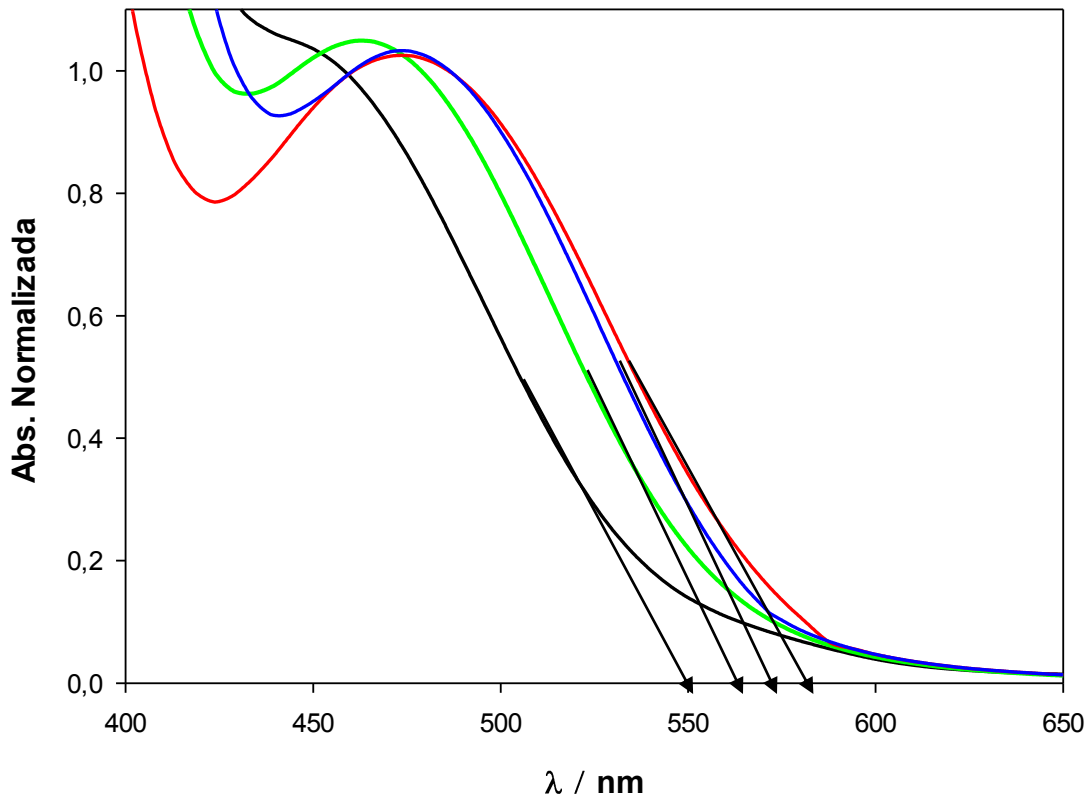


Figura V.11. Extrapolación de la banda a menor energía del espectro de absorción UV-Vis para **TI**: $8,97 \times 10^{-5}$ M (—); **TI₂**: $13,0 \times 10^{-5}$ M (—) y **TBr₂**: $10,3 \times 10^{-5}$ M (—) y **Tr**: $10,0 \times 10^{-5}$ M (—) en solución de DMF.

Se encuentra, como es esperable, que el valor de E_{opt} para cada derivado no se modifica con el cambio de concentración estudiado (ver [Tabla V.1](#)). La longitud de onda que resulta de la extrapolación del tramo lineal de la banda de menor energía para **TI**, **TI₂** y **TBr₂**, se encuentra más desplazada hacia el rojo respecto del derivado sin sustituir (**Tr**) (ver [Figura V.11](#)). Este comportamiento se explica como consecuencia de la menor diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO (ver [Tabla V.1](#)) que presentan los derivados halogenados comparados con **Tr**. Estos resultados constituyen una indicación de las propiedades de dichos derivados en relación con la conductividad eléctrica. Como se ha mencionado arriba, la literatura indica que un valor por encima de 3 eV entre las bandas de valencia (HOMO) y conducción (LUMO) impide que esta última pueda ser ocupada y el material sería considerado un aislante eléctrico.[169] Sin embargo, el espaciado energético para todos los tiadiazoles se encuentra dentro del intervalo típico de 2-3 eV, por esta razón **TI**, **TI₂** y **TBr₂** son considerados en este trabajo de Tesis como materiales semiconductores. Por otro lado, al ser la magnitud de ese espaciado energético menor que 3 eV permitiría que por sensibilización térmica o lumínica los

electrones se exciten para circular de la banda de valencia (HOMO) a la de conducción (LUMO). Otros compuestos orgánicos π -conjugados tales como tetraceno (2,54 eV),[37] rubreno (2,20 eV),[37,283–285] pentaceno (1,84 eV),[286] y algunos oligotiofenos (2,99-2,52 eV)[287,288] experimentan un espaciado energético menor a 3 eV, adicionalmente los valores experimentales de la banda de energía para estos compuestos en solución son consistentes con los valores presentados para películas delgada e incluso los que se obtienen por métodos computacionales. Por lo tanto, se considera que el procedimiento empleado corresponde a una forma sencilla y directa para estimar con precisión la energía de la banda prohibida de los semiconductores.[37]

Tabla V.1 Valores para E_{opt} correspondientes a los derivados halogenados de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido en solución de DMF

Compuesto	Concentraciones [M] $\times 10^5$	λ (nm)	$E_{opt}^{\#}$ (eV)	
Tr	10,0	550,0	2,25	
	1,38	563,1	2,20	
	1,84	563,5	2,20	
	2,75	563,5	2,20	
	8,97	564,1	2,20	
	$\lambda_{promedio}$	563,5	$E_{opt, promedio}$	2,20
TI ₂	2,75	579,3	2,14	
	6,78	579,8	2,14	
	1,30	580,0	2,14	
		$\lambda_{promedio}$	579,7	$E_{opt, promedio}$
TBr ₂	1,06	574,1	2,16	
	2,11	574,4	2,16	
	3,16	574,7	2,16	
	10,3	574,6	2,16	
		$\lambda_{promedio}$	574,4	$E_{opt, promedio}$

Los valores $E_{opt, promedio}$ presentan una incertidumbre en su cálculo de $\pm 0,001$ eV, calculada como la siguiente relación de valores: $|E_{opt, máx} - E_{opt, mín}| / E_{opt, promedio}$, en el intervalo de concentraciones investigado para cada uno de los compuestos.

V.2.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros medidos junto con las asignaciones de las señales observadas para TBr₂ en solución DMSO-d₆, TI₂ y TI en solución de CDCl₃ se muestran en las Figuras V. 12, 13 y 14, respectivamente. Se recurre a la literatura para asignar las bandas en los

espectros medidos por comparaciones con espectros de compuestos similares reportados previamente[97,223,289] y al uso de programas como Mestre Nova y ChemSketch.

Los espectros ^1H -RMN para Ti_2 y TBr_2 son similares debido a la semejanza estructural de ambos compuestos. La alta simetría de las moléculas estudiadas proporciona espectros con señales correspondientes a grupos de protones químicamente equivalentes.

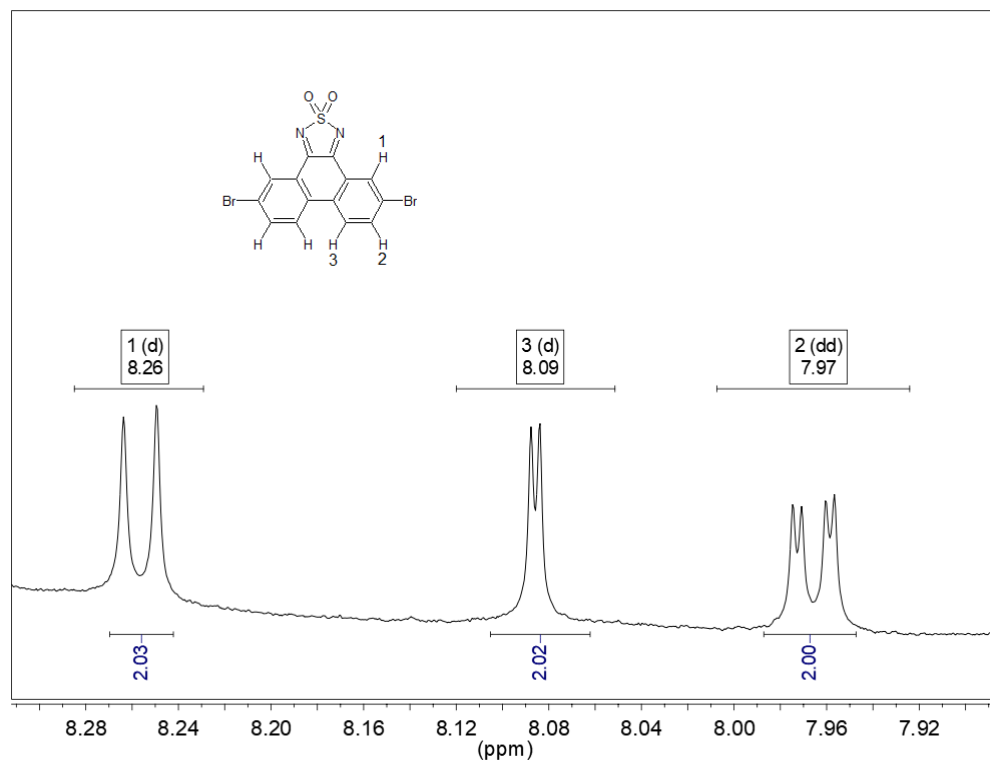


Figura V.12. Espectros ^1H -RMN y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos para TBr_2

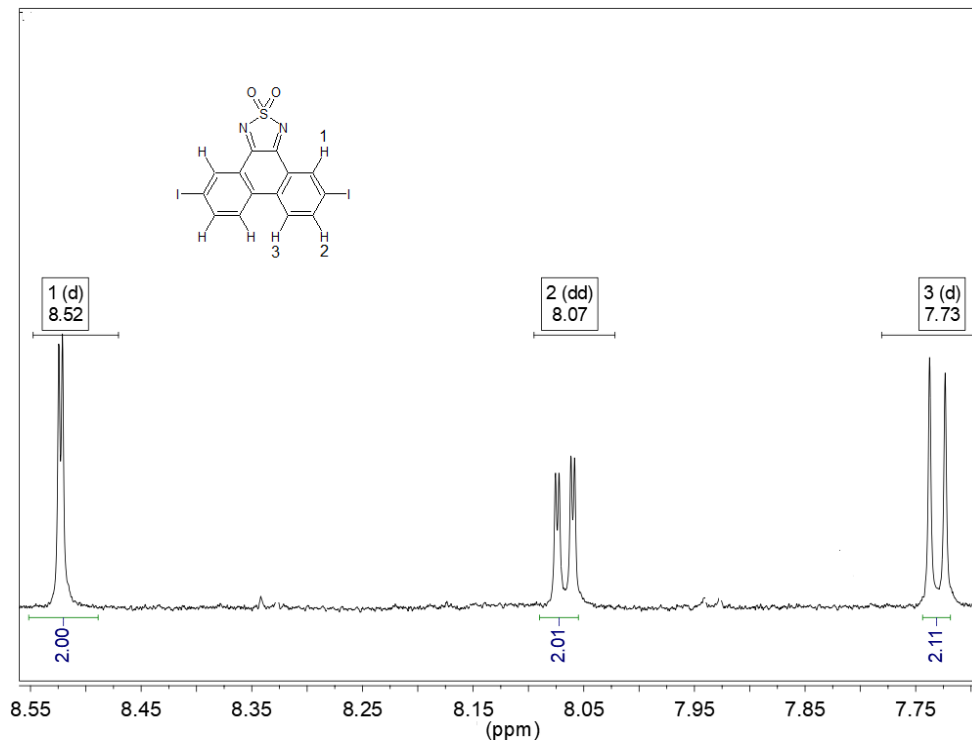


Figura V.13. Espectro ^1H -RMN y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos para TI_2 .

Los tres desplazamientos químicos observados se asignan de la siguiente manera. Para el compuesto TBr_2 (Figura V.12) la señal que se observa a campo alto $\delta = 7,97$ ppm que integra para dos protones, se asigna a H2 el cual genera un doble doblete (dd) producto del acoplamiento con los protones 1 ($J = 8,6$ Hz) y 3 ($J = 2,3$ Hz). La señal observada a $\delta = 8,09$ ppm que integra para dos protones, muestra un doblete (d) con una constante de acoplamiento $J = 2,3$ Hz y es asignada a H3. Finalmente, el doblete (d) encontrado a campo más bajo $\delta = 8,26$ ppm, con $J = 8,6$ Hz, se asigna a H1. Un patrón de desdoblamiento similar se observa para TI_2 (^1H RMN, 600 MHz, CDCl_3 . δ 8,52 (d , $J = 1,9$ Hz, 2H); 8,07 (dd , $J = 8,4$; 2,0 Hz, 2H); 7,73 (d , $J = 8,4$ Hz, 2H) (ver Figura V.13).

El espectro ^1H -RMN medido para TI (ver Figura IV.14) corresponde a una molécula asimétrica, exhibe siete protones distintos cuyas señales se asignan de la siguiente manera. La señal a campo bajo $\delta = 8,73$ ppm, que integra para un protón, se asigna a H1, genera un doble doblete (d) debido al acoplamiento con H2; entre 8,05 y 8,15 ppm aparece una señal que integra para dos protones y es asignada a los protones 2 y 7 que aparecen como una señal superpuesta; el mismo fenómeno ocurre para H3 y 5 (entre

7,80 y 7,85 ppm); la señal a 8,42 ppm (*dd*) que integra para un protón es asignada al hidrogeno 4 y finalmente el triplete (*t*) observado a un desplazamiento químico menor $\delta=7,57$ ppm que integra para un protón es asignado al H6.

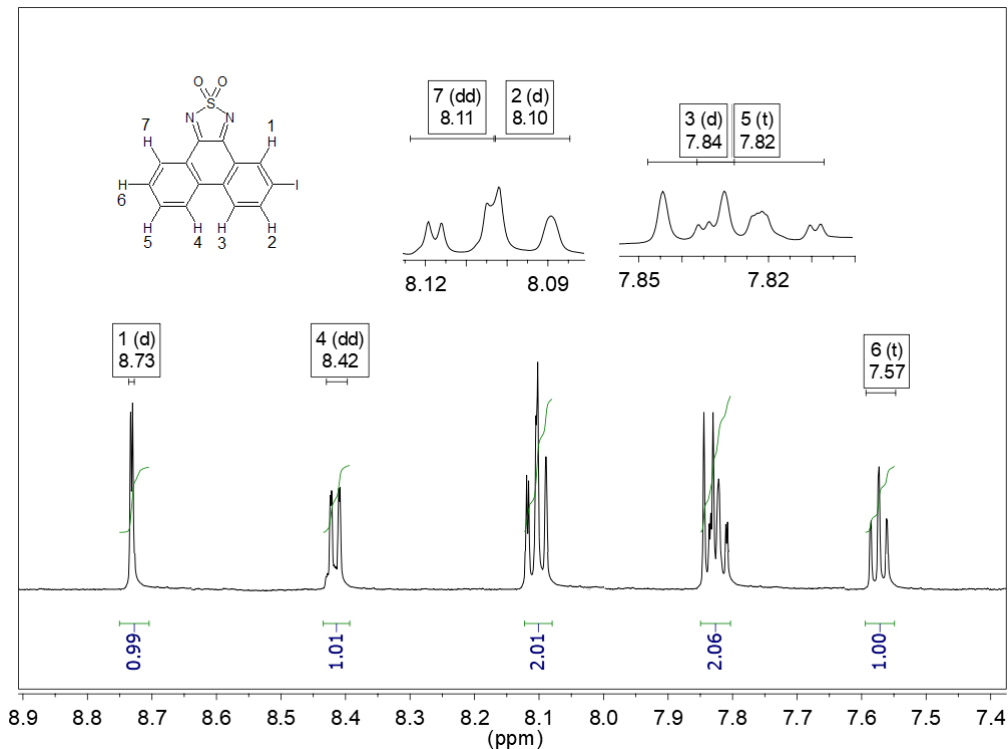


Figura V.14. Espectros ¹H-RMN y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos para **TI**

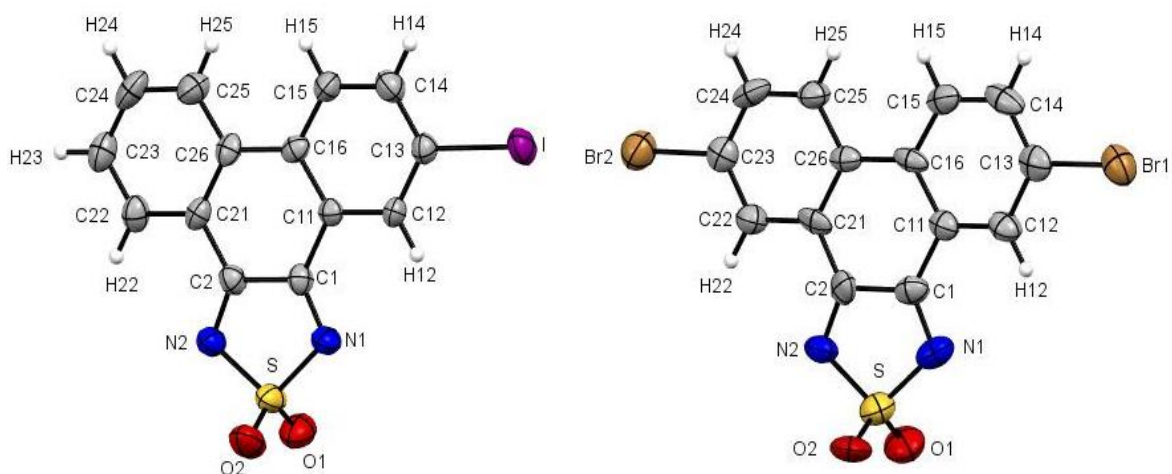
Todas las señales de los espectros de ¹H-RMN de los derivados halogenados **TI**, **TI₂** y **TBr₂** presentan desplazamientos químicos (δ) en el intervalo 9,5-7,5 ppm característico de sistemas aromáticos. En todos los compuestos la señal del protón 1 se encuentra a campo bajo (δ : 8,73-8,26 ppm) respecto de los otros C_{Ar}-H vecinos. Este comportamiento se atribuye al efecto electrón atrayente desapantallador que ejercen el heterociclo y los halógenos presentes en las moléculas. Para el compuesto sin halogenar **Tr** la señal del protón 1 se observa a campos más altos a δ : 8,14 ppm (400 MHz, CDCl₃).[98]

Los espectros ¹³C-RMN de **TI**, **TI₂** y **TBr₂** no se lograron medir debido a la baja solubilidad de los compuestos en los solventes utilizados (DMSO-d₆ y CDCl₃).

V.2.3. Caracterización estructural molecular y cristalina

V.2.3.1. Difracción de rayos X.

Las estructuras moleculares para los compuestos **TI** y **TBr₂** en estado sólido se analizan mediante el método de DRX de los correspondientes monocristales. Los monocristales de **TI** y **TBr₂** se lograron mediante evaporación lenta, a temperatura ambiente, de una solución de estos compuestos en CHCl₃:DCM (1:1 v/v) y EtOH:CHCl₃ (1:1 v/v), respectivamente. En la [Figura V.15](#), se muestran los diagramas ORTEP[215] obtenidos a partir de los difractogramas correspondientes. La información específica de los datos de los cristales y refinamiento se detallan en la [Tabla V.2](#). Los parámetros geométricos de distancias y ángulos de enlace son presentados en las [Tablas V.1A, 2A, 3A y 4A](#). No se lograron monocristales adecuados para realizar las medidas para **TI₂** aunque se ensayó la formación de los mismos en diferentes solventes (CHCl₃, DCM, CHCl₃:DCM, EtOH:CHCl₃, AcOEt:DCM).



[Figura V.15](#). Diagramas ORTEP de los compuestos **TI** (izquierda) y **TBr₂** (derecha), mostrando el rotulado de los átomos en una única molécula de la unidad asimétrica con elipsoides térmicos al 30% del nivel de probabilidad.

En cuanto a la estructura y empaquetamiento cristalino de los dos compuestos que se pudieron medir se observa el detalle siguiente.

Para **TI** el tipo de red adoptada corresponde al sistema cristalino triclinico con grupo espacial P-1. **TI**, cristaliza con 2 moléculas por celda unidad giradas 180° una respecto de la otra (ver [Figura V.16a](#)), con dimensiones de la celda de $a = 7,9228(7) \text{ \AA}$; $b = 9,3644(9) \text{ \AA}$; $c = 9,7965(6) \text{ \AA}$. En lo que respecta a la estructura cristalina, se observa

que muestra una disposición molecular completamente plana a excepción de los oxígenos de la porción estructural heterocíclica 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido que no se encuentran contenidos en el mismo plano. Las moléculas se apilan en planos paralelos con una distancia entre planos de 3,507 Å (ver Figura V.16a), mientras que la distancia mínima entre los centros de los anillos es de 3,654 Å (ver Figura V.16b). La red cristalina de **TI** exhibe una distancia intermolecular C-H... O de 2,585 Å con un oxígeno del grupo >SO₂ de una molécula adyacente (ver Figura V.16c).

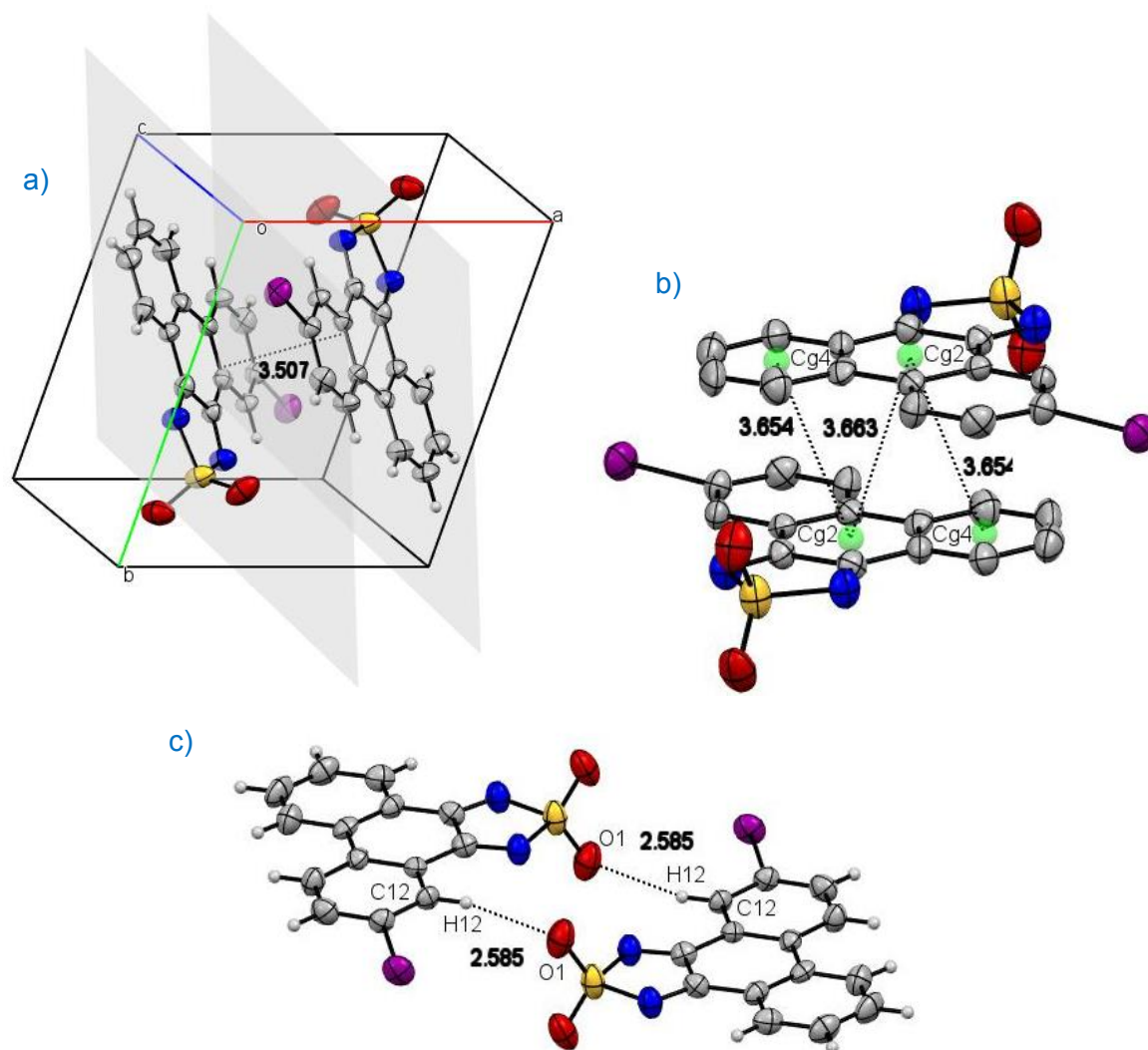


Figura V.16. Para **TI**, a) Celda unidad y distancia entre planos. b) interacciones de apilamiento (*stacking*) $\pi \cdots \pi$. c) Interacciones de enlace por puente de hidrógeno.

En cambio, **TBr₂** adopta el sistema cristalino monoclinico con grupo espacial Cc y cristaliza con 4 moléculas por celda unidad con dimensiones de la celda de a = 6,2813(3) Å, b = 12,2999(6) Å, c = 17,8924(11) Å. La ubicación del grupo >SO₂ en la misma

dirección, ocasiona una separación de las unidades estructurales impidiendo que las moléculas se aproximen lo necesario para el establecimiento de interacciones intermoleculares de tipo π - π . Así, se detecta una distancia entre planos de 6,853Å (ver Figura V.17a). La red supramolecular de **TBr₂** exhibe una distancia intermolecular C-H \cdots O de 2,458 Å (ver Figura V.17b). Además, se observan interacciones tipo C-Br \cdots π , en las cuales el bromo experimenta contactos con un anillo del sistema aromático y con el anillo de la porción estructural heterocíclica 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (ver Figura V.17c).

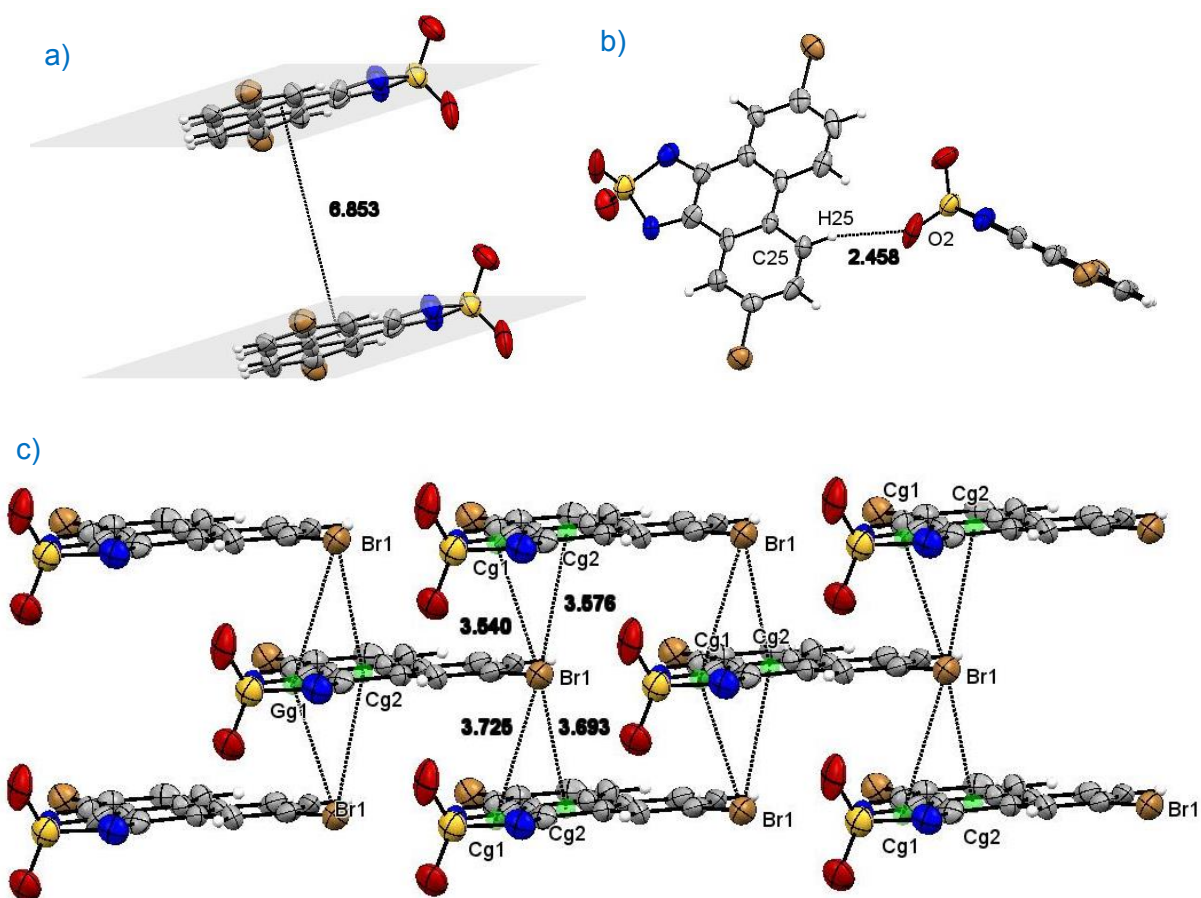


Figura V.17. Para **TBr₂**, a) Distancia entre planos. b) Interacciones tipo enlace puente de hidrógeno. c) interacciones C-Br \cdots π .

Un análisis de los ángulos torsionales revela que en ambos compuestos (**TI** y **TBr₂**) el anillo heterocíclico es planar dentro de la exactitud experimental. La geometría alrededor del átomo de S corresponde a un tetraedro distorsionado con el ángulo O-S-O mayor que los otros ángulos de enlace alrededor del S. Ambos fenilos del resto fenantro son prácticamente planares y estos planos son coplanares uno con el otro y con el

heterocíclico. Los resultados obtenidos son concordantes con aquellos previamente obtenidos para el compuesto modelo **Tr**. [290] Adicionalmente, la introducción de yodo en la estructura de **Tr** (ver Figura V.18) no altera la disposición de las moléculas en la celda unidad, estas permanecen giradas 180° una respecto de la otra, sin embargo, la introducción de los halógenos tiene influencia sobre la distancia entre moléculas contenidas en planos paralelos y al mismo tiempo sobre las interacciones entre moléculas (ver Figura V. 16 17 y 18).

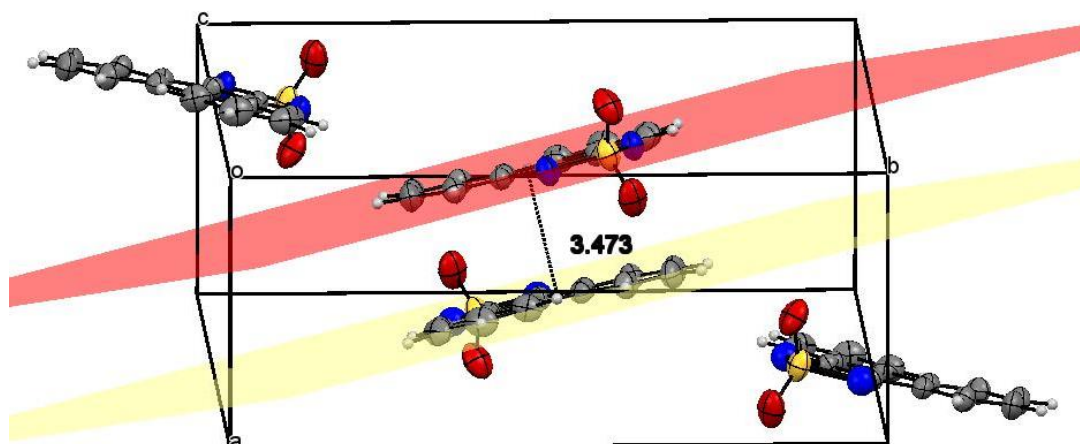


Figura V.18. Celda unidad, disposición molecular y distancia entre moléculas contenidas en planos paralelos para **Tr**.

Conocer los empaquetamientos y las interacciones que exhiben los compuestos en estado cristalino resulta importante para su posible aplicación como materiales en dispositivos electrónicos basados en compuestos orgánicos. En cuanto a los empaquetamientos, la literatura muestra que, la forma espiga favorece la movilidad de carga debido a que mejora considerablemente las interacciones intermoleculares. [291,292] Sin embargo, los derivados halogenados investigados y **Tr** no experimentan este tipo de empaquetamiento. **Tl** y **Tr** se apilan de forma escalonada y **TBr₂** se organiza siguiendo un empaquetamiento tipo pared de ladrillo, empaquetamientos no satisfactorios para una efectiva movilidad de carga. Sin embargo, para **T_{piceno}**, un compuesto estructuralmente relacionado a los derivados investigados se encuentra un valor de movilidad de electrones de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ favorecida debido a su estructura plana donde sus moléculas se apilan con una distancia de 3,412 Å y poseen gran área de superposición intermolecular en su monocristal, [97] características que también poseen **Tr**

y **TI**, que llevaría a pensar que se podrían encontrar valores aceptables de movilidad de carga para los derivados considerados en este capítulo de la Tesis.

Tabla V.2. Resultados de refinamiento estructural y datos del cristal para los compuestos **TI** y **TBr₂**

PARAMETRO	TI	TBr ₂
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₇ IN ₂ O ₂ S	C ₁₄ H ₆ Br ₂ N ₂ O ₂ S
Peso fórmula	394.18	426.09
Temperatura/K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	Cc
a/Å	7.9228(7)	6.2813(3)
b/Å	9.3644(9)	12.2999(6)
c/Å	9.7965(6)	17.8924(11)
α/°	97.946(7)	90
β/°	103.047(7)	97.177(5)
γ/°	109.875(9)	90
Volumen/Å³	647.29(10)	1371.52(13)
Z	2	4
ρ_{calc} g/cm³	2.022	2.064
μ/mm⁻¹	2.636	6.067
F (000)	380.0	824.0
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
θ-rango para colección de datos/°	5.866 to 57.858	6.626 to 57.428
Índices limitantes	-10 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 12	-8 ≤ h ≤ 7, -16 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 23
Reflecciones colectadas	4786	8202
Reflecciones independientes	2797 [R _{int} = 0.0357, R _{sigma} = 0.0662]	2870 [R _{int} = 0.0430, R _{sigma} = 0.0481]
Datos/ restricciones/ parámetros	2797/0/181	2870/2/191
Bondad de ajuste en F2	1.095	1.022
Índice final R [I>2σ(I)]:	R ₁ = 0.0462, wR ₂ = 0.0867	R ₁ = 0.0608, wR ₂ = 0.1460
Índices finales R (todos los datos)	R ₁ = 0.0703, wR ₂ = 0.1006	R ₁ = 0.0814, wR ₂ = 0.1613
Mayor diferencia pico/valle: Å⁻³	0.62/-0.74	0.97/-0.44

V.2.4. Caracterización térmica

V.2.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar las transiciones de fase y conocer la estabilidad térmica de los nuevos compuestos preparados, se empleó calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Los resultados para los derivados halogenados **TI**, **TI₂** y **TBr₂** de las medidas por TGA y DSC se muestran en las Figuras V.19 y 20, respectivamente. Los valores para T_{deg} y T_f se consignan en la Tabla V.3.

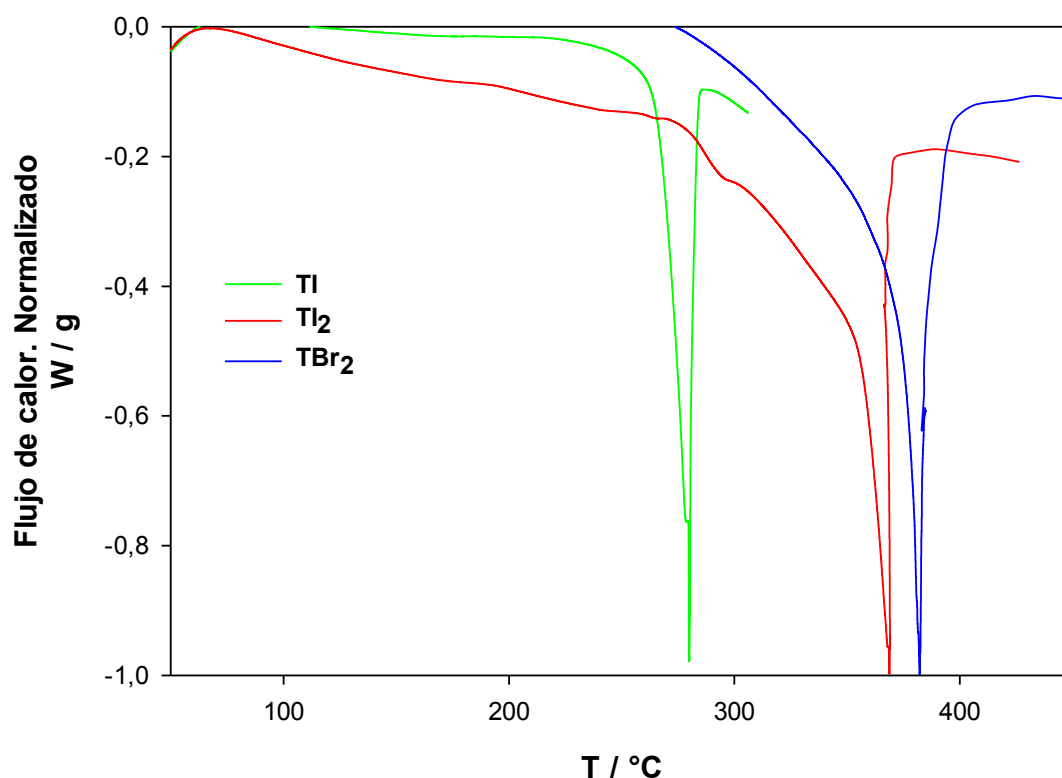


Figura V.19. DSC mostrando el proceso endotérmico de fusión para los derivados halogenados de **Tr**.

Todos los compuestos muestran patrones similares por DSC con un proceso endotérmico y no se observan procesos de transición vítrea (ver Figura V.19). Los valores de T_f para los derivados halogenados de **Tr** están en el intervalo 280 - 382 °C (ver Tabla V.3). El orden decreciente en T_f es **TBr₂** > **TI₂** > **TI**. La temperatura de fusión del compuesto **TBr₂** respecto al compuesto **TI** es superior en 80°C. Las diferencias en temperaturas que se observan entre los derivados halogenados se deben a las

interacciones en estado sólido que a su vez dependen del tipo y número de sustituyentes. Puntualmente, al comparar **TI** y **TBr₂** (ver [Tabla V.3](#)) se observa que este último compuesto tiene mayor punto de fusión y experimenta interacciones intermoleculares tipo C-X... π que **TI** no experimenta (ver [sección V.2.3](#))

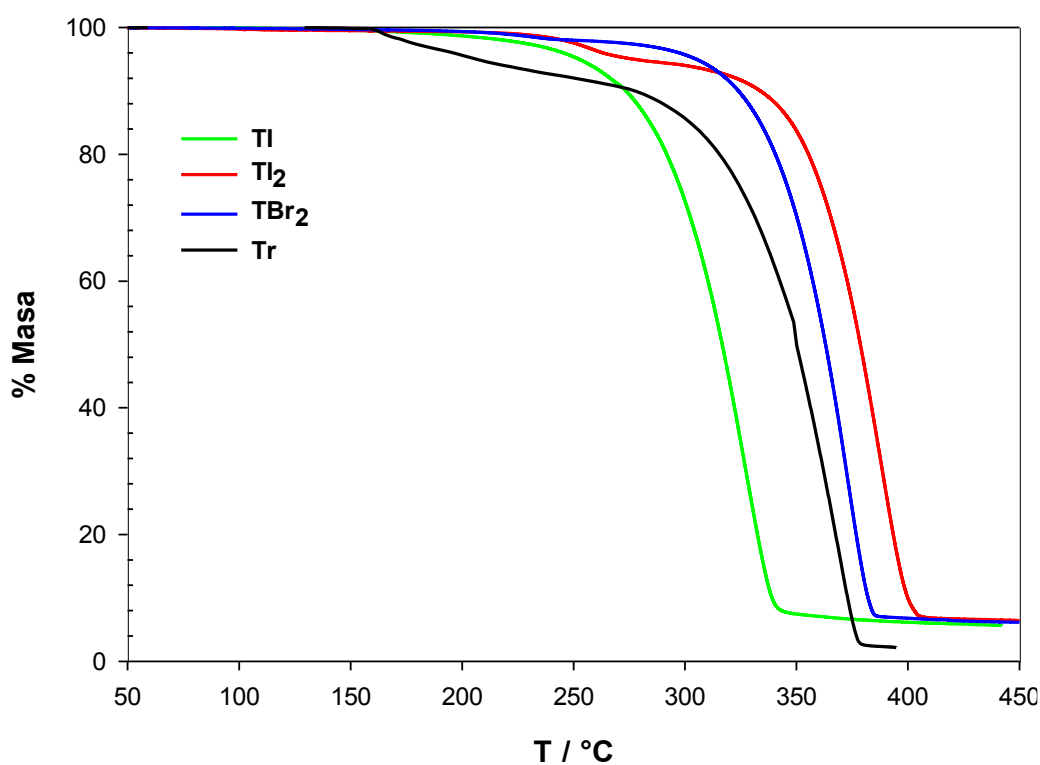


Figura V.20. Curvas termogravimétricas TGA para **Tr** y sus derivados halogenados.

El análisis termogravimétrico indica que los derivados halogenados resultan térmicamente estables y sin pérdida de masa a temperaturas inferiores a 250 °C. Los valores para T_{deg} correspondientes a la pérdida de masa del 5% están en el intervalo 250 - 305 °C. De modo similar a los resultados de DSC, el orden decreciente de estabilidad térmica entre los derivados sintetizados es **TBr₂** > **TI₂** > **TI** > **Tr** (ver [Figura V.19](#) y [Tabla V.3](#)).

El análisis de los resultados permite concluir como generalidad que, la estabilidad térmica de los compuestos está relacionada con sus características estructurales, por tanto, la introducción de halógenos al compuesto base **Tr** mejora dicha característica. Adicionalmente se observa que la T_{deg} es menor que la T_f (ver [Tabla V.3](#)). Este comportamiento sugeriría que los compuestos funden con descomposición.

Tabla V.3. Caracterización térmica.

Compuesto	Tr	TI	TI ₂	TBr ₂
T °C				
T _{deg}	210	252	276	305
T _f	315 (desc.) [293]	280	368	382

V.2.5. Caracterización electroquímica

V.2.5.1. Efecto de los sustituyentes y cálculo de los niveles de energía para los orbitales HOMO y LUMO, a partir de medidas electroquímicas (VC)

Los VsCs para los compuestos **TI**, **TI₂** y **TBr₂** en el sistema electrolítico DMF/NaClO₄ medidos sobre C-vítreo se presentan en la [Figura V.21](#). El estudio del comportamiento electroquímico revela que los derivados halogenados, no resultan electroactivos frente a oxidación, hasta potenciales ca. +1,0 V (vs. Fc/Fc⁺). En cambio, los barridos catódicos hasta potenciales ca. -1,7 V (vs. Fc/Fc⁺) muestran que se electroreducen a través de dos procesos de transferencia de carga separados. La cupla I incluye los picos pc1 y pa1 y la cupla II las respuestas pc2 y pa2.

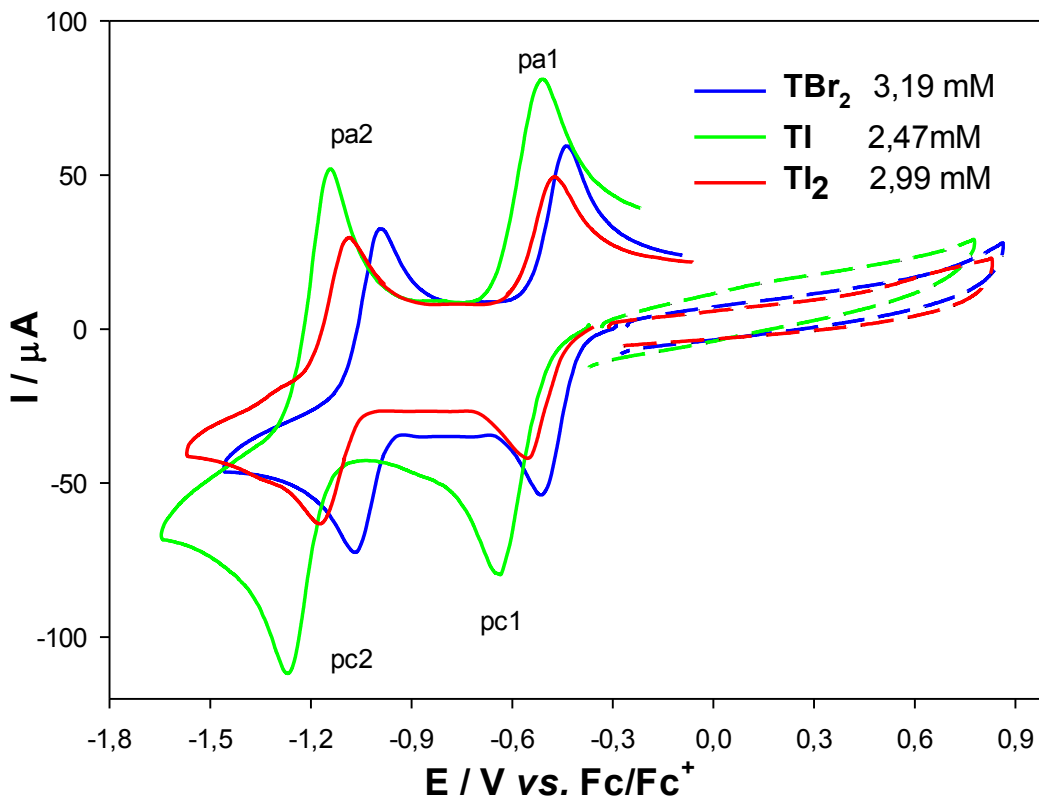
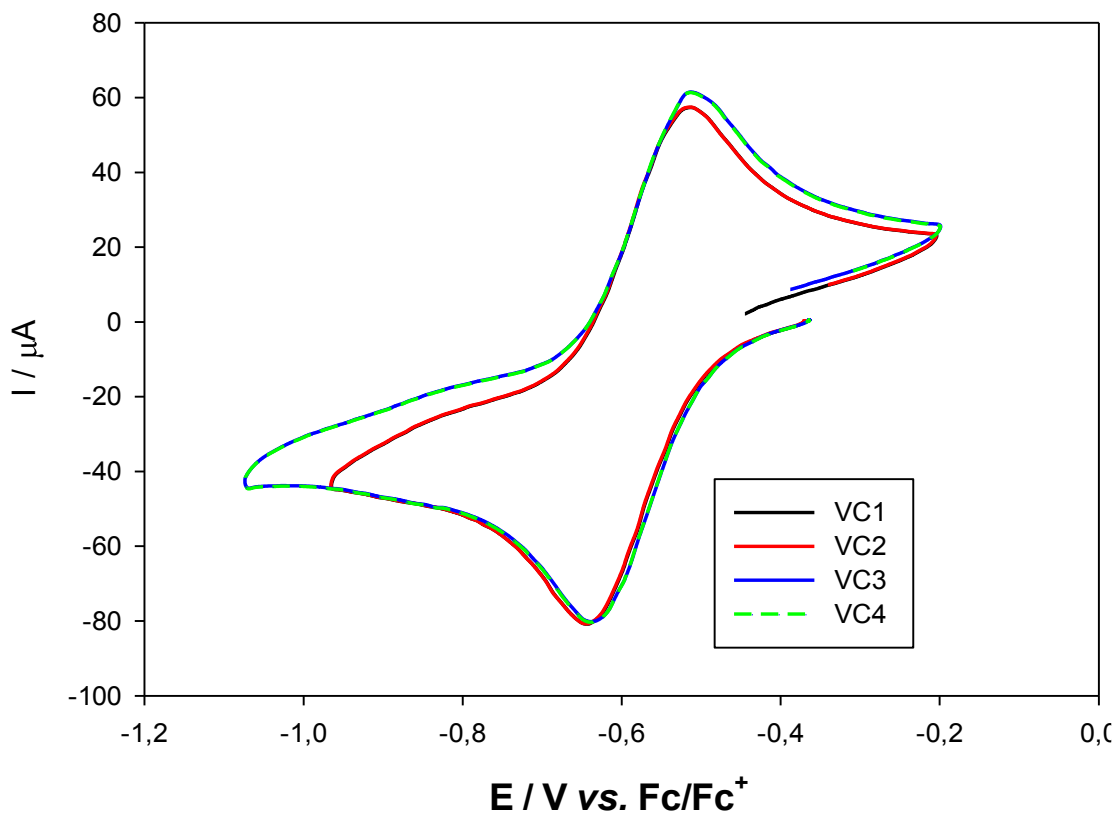


Figura V.21. VsCs para los compuestos **TI**, **TI₂** y **TBr₂** en solución de DMF. Barrido anódico (línea discontinua) y barrido catódico (línea continua). ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M; MeCN)/Ag⁰ y V_b = 0,2 V/s.

El análisis de los VsCs registrados a distintas V_b en el intervalo 0,02 – 1,00 V/s, medidos incluyendo únicamente la cupla I, para **TI**, **TI₂** y **TBr₂** en el sistema DMF/NaClO₄/C-vítreo (ver Figuras V. 6A, 7A y 8A, respectivamente) permite una interpretación y explicación similar a la propuesta para el estudio del comportamiento electroquímico de los derivados de FQ en el **Capítulo III, Sección III.2.5**, por tal motivo ahora la discusión de los resultados se presenta de manera más breve. Los VsCs muestran que la relación de las intensidades de corriente de pico de los procesos anódico y catódico (I_{pa}/I_{pc}) para la primera transferencia de carga catódica (E_{pc1} entre -0,47 y -0,60 V vs. Fc/Fc⁺) es ca. 1 (ver Figura.V. 9A) y que la respuesta en corriente es lineal y directamente proporcional a V_b^{1/2} (ver Figura.V.10A). Estos comportamientos indican que la primera transferencia de carga para los tiadiazoles halogenados está controlada por un proceso difusional, donde la función corriente ($fc = I_p/V_b^{1/2} \times C^{seno}$) para **TI**, **TI₂** y **TBr₂** es: 53,6; 32,4 y 29,4 A (Vs⁻¹)^{1/2}cm³mol⁻¹, respectivamente. La marcada diferencia en el valor para fc observada para **TI** podría ser atribuida a una diferencia en el valor del coeficiente

de difusión. Efectivamente, los valores para los coeficientes de difusión calculados con la [Ecuación I.11](#) (**TI**: $7,8 \times 10^{-6}$; **TI₂**: $2,7 \times 10^{-6}$ y **TBr₂**: $2,2 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}$) muestran que para **TI** resulta un valor *ca.* 3 veces superior que para los otros dos derivados estudiados. Dado que el coeficiente de difusión es un valor que representa la facilidad con que cada soluto en particular se mueve en un sistema determinado y depende del tamaño, forma y naturaleza del soluto, la viscosidad del solvente, y la temperatura, como se ha trabajado en el mismo solvente/ES/temperatura, la diferencia está relacionada estrictamente con las características de tamaño y menor peso molecular de **TI** comparado con los derivados que contienen dos átomos de halógeno en su estructura. También se observa que V_b tiene un efecto suave sobre los valores de los potenciales de pico catódicos y anódicos (E_{pc1} y E_{pa1} , respectivamente) (ver [Figura.V.11A](#) y sobre la diferencia entre los valores de los potenciales de pico para la primera onda ($\Delta E_p = E_{pa1} - E_{pc1}$) (ver [Figura.V.12A](#)). E_{pc1} se desplaza hacia valores más catódicos y E_{pa1} hacia valores de potenciales más anódicos al aumentar V_b , y en consecuencia ΔE_p aumenta al hacerlo V_b . ΔE_p resulta 0,073 V para **TI**, 0,059 V para **TI₂** y 0,056 V para **TBr₂** para la menor V_b (0,020 V/s), para mayores velocidades de barrido de potencial la separación de los picos aumenta (0,172 V para **TI**; 0,142 V para **TI₂** y 0,102 V V para **TBr₂** para la mayor V_b usada (1V/s). Este comportamiento indica una limitación originada en la cinética de la transferencia de carga.

En la [Figura Figuras V.22](#) y en la [Tabla V.4](#) se presenta un ejemplo de VC medido en las mismas condiciones experimentales y barriendo únicamente la cupla I pero en experimentos diferentes e independientes, a fin de mostrar el error cometido en las medidas de los potenciales de pico. Dado que el error experimental cometido (< 1%) es bajo e indudablemente aceptable, las desviaciones de los criterios de reversibilidad observadas, lleva a clasificar los sistemas electroquímicos estudiados como cuasirreversibles.



Figuras V.22. VsCs para el compuesto **TI** en solución de DMF. Barrido sobre la primera cupla en reducción. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M; MeCN)/Ag⁰ y V_b = 0,2 V/s.

Tabla V.4 Valores para E_{pc1} y E_{pa1} correspondientes al derivado halogenado **TI** (2,47 mM) en solución de DMF/NaClO₄, V_b = 0,2 V/s.

Compuesto TI	E _{pc1} (V)	E _{pa1} (V)
VC1	-0,641	-0,510
VC2	-0,642	-0,510
VC3	-0,641	-0,513
VC4	-0,641	-0,513

E_{pc1, promedio} (-0,641 ± 0,001) V **E_{pa1, promedio}** (-0,512 ± 0,002) V

En el [Esquema V.1](#), se muestran las etapas de reacción de electrodo propuestas para describir el comportamiento de reducción voltamperométrica observado para **TI**, **TI**₂ y **TBr**₂ en solución en el sistema DMF/NaClO₄. La primera reacción de transferencia de electrones corresponde a la reacción que implica la reducción del tiadiazol (**T**) a su

correspondiente anión radical ($T^{\bullet-}$) y la segunda, pertenece a la reducción adicional del anión radical al dianión (T^{2-}). En el **Capítulo VI, sección 2.1.2**, se muestra que los resultados de los experimentos de electrólisis a potencial controlado confirman las transferencias monoelectrónicas propuestas. La carga circulada en la electroreducción a un potencial aplicado correspondiente a la primera transferencia de carga corresponde a 1 Faraday/mol de especie electroactiva y las intensidades de corriente de pico para ambas cuplas son similares ($I_{pc2} \approx I_{pc1}$).



Esquema V.1. Etapas de reacción de electrodo propuestas para interpretar el comportamiento de reducción voltamperométrica de la primera (**pc1**) y segunda (**pc2**) transferencia de carga para los compuestos: **TI**, **TI₂** y **TBr₂**. Solvente: DMF; ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo.

Los potenciales de pico para cada una de las etapas y las energías de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) se presentan en la **Tabla V.5**.

Tabla V.5. Características electroquímicas para **TI**, **TI₂** y **TBr₂** en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰; Vb = 0,2 V/s, y energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO obtenidas a partir de medidas espectroscópicas y voltamperométricas. Se incluye **Tr** con fines comparativos.

Compuesto	→	Tr	TI	TI ₂	TBr ₂
Cupla I	Epc1 (V)	-0,714	-0,641	-0,556	-0,515
	Epa1 (V)	-0,627	-0,512	-0,459	-0,442
	E_{1/2}^a (V)	-0,670	-0,576	-0,507	-0,478
	LUMO^b (eV)	-4,13	-4,22	-4,29	-4,32
	HOMO^c (eV)	-6,38	-6,42	-6,43	-6,48
	 LUMO-HOMO 	2,25	2,20	2,14	2,16
Cupla II	Epc2 (V)	-1,360	-1,272	-1,178	-1,070
	Epa2 (V)	-1,211	-1,141	-1,087	-0,993
	E_{1/2}^a (V)	-1,285	-1,206	-1,132	-1,031

Los potenciales de pico están referidos al E_{1/2} de la cupla ferrocinio/ferroceno (Fc⁺/Fc).

^a Potencial de media onda, E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2; independiente de la Vb.

^b E_{LUMO} (eV) = - (4,80 eV + E_{1/2-Cupla I}) (V)

^c E_{HOMO} (eV) = E_{LUMO} (eV) – E_{opt} (eV)

Debido a que los $E_{1/2}$ de la cupla I para cada uno de los tiadiazoles no se modifica con la velocidad de barrido (ver [Figura V.12A](#)), se atiende a este parámetro para indicar que **TBr₂** se electroreduce a un potencial menos catódico que **TI₂** y este a su vez, experimenta un desplazamiento hacia potenciales menos catódicos que **TI**. La comparación de los valores de $E_{1/2}$ para los derivados halogenados respecto de **Tr** (ver [Tabla V.5](#)) muestra una diferencia máxima de 0,199 V, cumpliendo así con los objetivos de la preparación de nuevos derivados que se reduzcan más fácilmente que el compuesto base. Este comportamiento se atribuye a que los halógenos poseen características atractoras de electrones, siendo el bromo más fuerte que el yodo, hecho que por un lado facilita la introducción de una carga negativa, y por otro, aún de mayor importancia, favorece la estabilización de esa carga negativa en el anión radical formado, resultando en la disminución del potencial del primer proceso de reducción, como se presenta arriba.

Si bien los criterios de reversibilidad observados llevan a clasificar los sistemas electroquímicos estudiados como cuasirreversibles, se encuentra que los $E_{1/2}$ de la cupla I para cada uno de los tiadiazoles no se modifica con V_b . Este criterio permite determinar la energía del orbital LUMO a partir de los datos electroquímicos y haciendo uso de la [Ecuación I.13](#). Para los tiadiazoles, solo se puede estimar la energía correspondiente al LUMO desde los datos voltamperométricos debido a que en la ventana útil del sistema electrolítico (solvente/ES/ET) no se evidencian reacciones de electrooxidación para los compuestos estudiados (ver [Figura V.21](#)). Las expresiones empíricas para convertir los valores de potencial en energía del orbital LUMO y para determinar de forma indirecta la del orbital HOMO con datos espectroscópicos se realiza empleando las [Ecuaciones I.13](#) y [I.14](#), respectivamente (ver [Capítulo I, sección I.3.6.1.1](#)).[97,98]

Los valores calculados para la energía del orbital para cada tiadiazol (ver [Tabla V.5](#)) indican que no resulta fácil extraer un electrón de su HOMO, hecho que concuerda con que estos compuestos son difíciles de electrooxidar en las condiciones experimentales investigadas. Este comportamiento se traduce en una mayor estabilidad química de los derivados frente a las condiciones ambientales, característica que se observa mejorada para los tres nuevos compuestos al comparar con **Tr**, siendo la menor energía la correspondiente para **TBr₂**. De los niveles energéticos de sus LUMOs se deduce que **TBr₂** es el compuesto más fácil de reducir, es decir, que la inyección de un

electrón a su orbital molecular desocupado, requiere de menos energía que para los otros derivados preparados y para **Tr**.

En el [Esquema V.2](#) se presentan los valores de E_{pc1} para derivados 3,4-disustituídos de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido estructuralmente relacionados estudiados previamente en el grupo de trabajo, medidos en el mismo sistema electrolítico DMF/NaClO₄ también sobre carbono vítreo[98,224,245] y vs. el mismo ER, en comparación con los nuevos compuestos halogenados.

Se observa que E_{pc1} es afectado por los sustituyentes en las posiciones C-3 y C-4 del heterociclo. Los sistemas aromáticos unidos en estas posiciones pueden ser fusionados, separados y conectados e.g. **TAC**, **TFF** y **Tr**, respectivamente (*ver* sección **V.1. Introducción**).[224] La extensión de los sistemas aromáticos y los sustituyentes presentes en los propios sistemas aromáticos tienen efecto sobre el potencial del primer proceso de electroreducción. Se observa para el $pc1$ una diferencia máxima (ΔE_{pc1} , DMF/NaClO₄/C-vítreo) de 0,57 V entre los distintos valores medidos. Para **TFF** la estabilización producida por los dos fenilos es mayor que en el anillo acenafténico de **TAC**, mientras que, en los sistemas conectados e.g. **Tr** debido a la extensión del sistema electrónico- π y su planaridad posibilitan la deslocalización de la carga adicionada respecto de los sistemas separados e.g. **TFF**. El estudio por DRX de **TFF** indica que existe repulsión estérica entre los sustituyentes fenilo en las posiciones C-3 y C-4 del heterociclo que causa que los mismos no sean coplanares con el mismo. La falta de coplanaridad origina una disminución de la energía de deslocalización debida a la interacción del sistema- π de los fenilos y los dobles enlaces $>C=N$. [290,294]

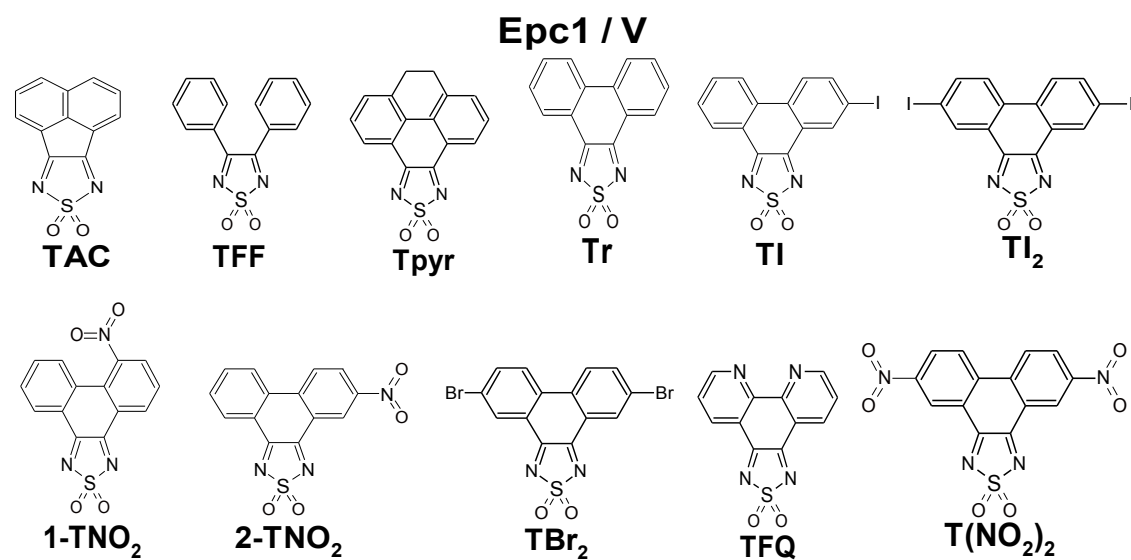
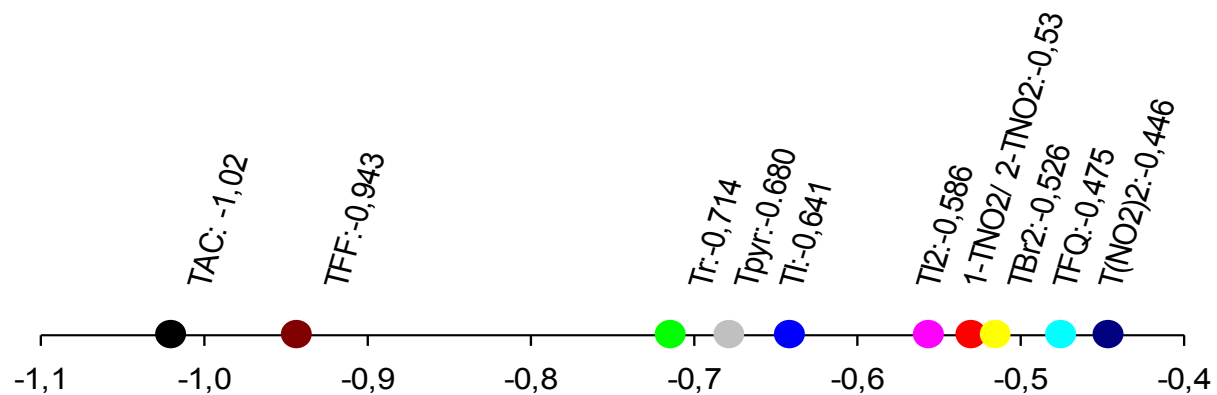
En los derivados tiadiazólicos pertenecientes a la clase sistemas electrónicos- π conectados se pueden realizar las siguientes observaciones:

- El efecto de la extensión del sistema aromático se evidencia entre **Tr** y **Tpyr**, este último se electroreduce más fácilmente debido a la influencia del enlace etileno que conduce a la formación de un anillo aromático adicional.[98,245]
- La influencia de la naturaleza de los átomos formando parte del sistema electrónico- π conectado se observa entre **Tr** y **TFQ**. Los dos átomos de N, fuertemente

electronegativos, en el resto de fenantrolina en **TFQ** causan un desplazamiento de Epc1 de 0,239 V hacia valores menos catódicos.[295]

- Como consecuencia de la presencia de sustituyentes electrón atrayentes en el sistema aromático, los derivados halogenados (**TI**, **TI₂** y **TBr₂**) y nitrados[279] (**1-T(NO₂)**, **2-T(NO₂)** y **T(NO₂)₂**) son más fáciles de electroreducir que **Tr**, la molécula modelo sin sustituir.

Como generalidad se encuentra que la facilidad de electroreducción está asociada con la estabilidad del anión radical inicialmente formado, la cual es favorecida no solamente por un sistema conjugado extendido-conectado sino también por el efecto de la presencia de átomos y grupos electrón atrayentes. Los análisis por DRX reportados en trabajos previos para **Tr**[98,290], **Tpyr**[98], **1-T(NO₂)**, **2-T(NO₂)**, **T(NO₂)₂**[279] y en este trabajo de tesis para **TI** y **TBr₂** (ver **sección V.2.3**) muestran que el esqueleto carbonado con características aromáticas es coplanar con el anillo heterocíclico para todos los derivados mencionados. Esta conformación estructural en los tiadiazoles facilita la deslocalización de electrones a través del sistema electrónico- π conjugado, logrando así que la electroreducción de los derivados ocurra a potenciales menos catódicos en comparación a los derivados con sistemas separados.



Esquema V.2. Potenciales de pico de la primera transferencia de carga (**Epc1**) para derivados 3,4-disustituídos de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido. Solvente: DMF. ES: 0,1 M NaClO₄. ET: disco carbono vítreo. ER: Ag⁺ (0,1M MeCN)/Ag⁰. Vb=200 mV/s. Los valores para Epc1 están referidos al E_{1/2} Fc⁺/Fc

V.2.5.2. Influencia del electrolito soporte (ES) sobre el comportamiento voltamperométrico de Tr y sus derivados halogenados TI y TBr₂.

Para evaluar la influencia del catión del ES sobre el comportamiento voltamperométrico se eligió **Tr** por ser el compuesto base, mientras que se seleccionaron **TI** y **TBr₂** por ser los nuevos derivados halogenados con el menor y mayor Epc1, respectivamente.

Los ensayos para evaluar el efecto del catión del ES sobre el comportamiento electroquímico de **Tr** y de sus derivados halogenados **TI** y **TBr₂** se realizaron utilizando perclorato de sodio (NaClO₄) y perclorato de litio (LiClO₄) en solución de DMF. Los parámetros voltamperométricos medidos de los VsCs (ver Figuras V. 14A 15A y 16A) se presentan en la [Tabla V.6](#).

[Tabla V.6](#). Potenciales de los picos catódicos (Epc) para **Tr**, **TI** y **TBr₂** en solución de DMF con distintos ES. ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰. Vb = 0,2 V/s.

SOLVENTE	COMPUESTO	ES			
		LiClO ₄		NaClO ₄	
		Epc1 (V)	Epc2 (V)	Epc1 (V)	Epc2 (V)
DMF	Tr	-0,714	-1,379	-0,714	-1,360
	TI	-0,641	-1,320	-0,641	-1,272
	TBr ₂	-0,515	-1,150	-0515	-1,070

Los resultados presentados en la [Tabla V.6](#) muestran que para cada compuesto en el mismo solvente y distinto electrolito soporte, no ocurre modificación de los potenciales correspondientes al primer proceso de electroreducción (Epc1) y que los Epc2, se desplazan hacia valores más catódicos cuando se emplea LiClO₄ como ES en comparación con NaClO₄.

Si bien la manera en la cual el potencial de la reacción directa es afectado por la presencia de una reacción química acoplada depende no sólo del tipo de reacción química acoplada y de la duración del experimento, sino también de la reversibilidad de la reacción de transferencia electrónica, el desplazamiento de Epc2 se explica como resultado de la interacción entre el catión del ES y el dianión **T²⁻** para formar un complejo. Es decir que el segundo proceso electroquímico ocurre a través de un mecanismo ErCr (E: reacción electroquímica; C: reacción química; r: reversible), significando que las

concentraciones de la forma reducida de la especie redox y el producto de la etapa química se mantienen en valores bajo control de equilibrio. Así, el sistema estará bajo el control de tanto la magnitud de la constante de velocidad de la reacción homogénea (k_1) y la constante de equilibrio ($K = k_1/k_{-1}$). Durante la exploración el barrido inverso, la concentración de T^{2-} en la vecindad del electrodo se reduce a medida que se convierte de nuevo en $T^{\bullet-}$. A medida que esto ocurre, el equilibrio entre el catión metálico y T^{2-} intentará mantenerse convirtiendo $T^{\bullet-}$ en T^{2-} .

El efecto del catión del ES observado se racionaliza considerando una estabilización del dianión, una base electrogenerada, a través de la formación de complejos con los cationes ácidos del metal. La constante de estabilidad del complejo resultante de la interacción (ver Ecuación V.1) queda definida por la ec. Ecuación V.2:



$$K = [TY_2] / [T^{2-}] [Y^+]^2 = k_1/k_{-1} \quad (\text{Ecuación V.2})$$

donde T es la molécula del tiadiazol; TY_2 es el complejo resultante de la interacción; Y^+ es el catión del ES (Na^+ o Li^+).

Dado que: $[Y^+] \gg [T^{2-}]$, resulta $K' = K [Y^+]^2 = [TY_2] / [T^{2-}]$, al ser $k_1 \gg Vb$, la reacción de complejación (ver Ecuación V.1) estará en completo equilibrio con el sistema durante el barrido de potencial, es decir durante el tiempo del experimento. A su vez, si K' es pequeña se cumple:

$$E_p = E_{1/2} + (RT/zF) \ln ([T^{\bullet-}]/[T^{2-}]) = E_{1/2} + (RT/zF) \ln ([T^{2-}] + [TY_2]/[T^{2-}]) = E_{1/2} + (RT/zF) \ln(1 + K')$$

El desplazamiento del E_{pc2} hacia potenciales más catódicos es mayor con $LiClO_4$ que con $NaClO_4$ (ver Tabla V.6). Este comportamiento observado en DMF se racionaliza considerando el aumento del radio iónico del cation metálico ($Li^+ < Na^+$). A medida que el tamaño del catión aumenta, las interacciones electrostáticas ion-dipolo entre el catión y el

solvente DMF se van debilitando y la energía de unión de estas especies también disminuye. El hecho que el catión más chico (Li^+) posea el mayor grado de solvatación se atribuye al mayor campo eléctrico en la superficie del cation, definido como en la [Ecuación V.3](#).^[296]

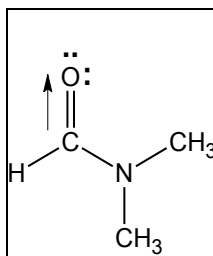
$$F = z / 4 \pi \epsilon_0 r^2 \quad \text{Ecuación V.3}$$

donde F es el campo eléctrico; z es la carga eléctrica; r es el radio catiónico; y ϵ_0 es la permitividad en el vacío.

Por lo tanto, la reacción representada por la [Ecuación V.3](#) podría escribirse como se muestra en la [Ecuación V.4](#), al considerar que DMF solvata preferencialmente cationes ácidos de Lewis debido a su elevada polaridad y número donador.



Este solvente es altamente polar y el polo negativo de su momento dipolar se halla sobre el átomo de oxígeno que sobresale de la molécula (ver [Figura V.23](#)), y los pares de electrones no compartidos de este átomo muy expuesto, con elevada densidad de carga negativa, puede solvatar a los cationes muy fuertemente. Por otra parte, el polo positivo se halla sumergido dentro de la molécula. Debido a esta carga difusa y protegida, la molécula sólo solvata muy débilmente a los aniones. La eficiencia de este proceso de solvatación aumenta en el orden $\text{Na}^+ < \text{Li}^+$ lo tanto la densidad de carga positiva del catión metálico será menor en el caso del Li^+ solvatado, lo que conduce a una menor interacción con T^{2-} , y entonces resulta $K^{\text{Li}^+} < K^{\text{Na}^+}$.

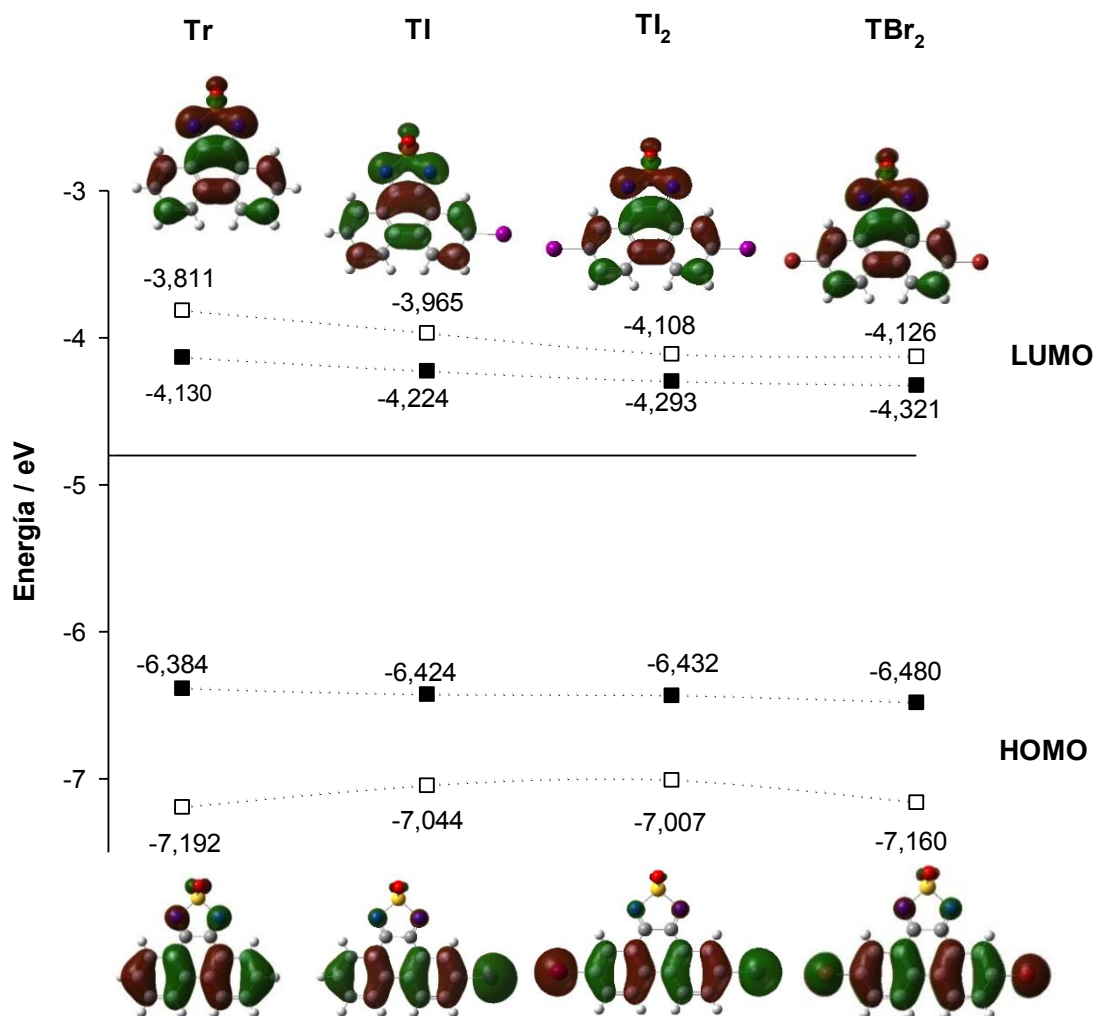


[Figura V.23](#). Momento dipolar y electrones no compartidos de la DMF.

V.2.6. Cálculos computacionales

Para evaluar la capacidad aceptora de electrones de los tres nuevos tiadiazoles preparados y estudiados y compararla con la del compuesto base, se han calculado los niveles energéticos de los orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO) de los mismos. El análisis de estos valores energéticos permite la cuantificación de las propiedades electrónicas para una mejor comprensión de la reactividad de la molécula, dado que cuanto mayor sea la energía del HOMO, mayor es la tendencia de la molécula para donar electrones; mientras que, a menor energía del LUMO, mayor es la tendencia a aceptar electrones. Si se introduce externamente un electrón en la molécula, entrará en el LUMO y la molécula neutra original se transforma en un anión radical. La disminución de la energía del LUMO aumenta la habilidad de una molécula para aceptar un electrón en este orbital, resultando una disminución del valor del potencial de reducción de la molécula, es decir la molécula se electroreducirá más fácilmente.

El aporte de los cálculos teóricos reside en la determinación de las isosuperficies y las energías asignadas a cada orbital molecular frontera para cada uno de los compuestos investigados en este capítulo. Además, corresponde a un recurso que permite la extracción de información que puede aportar a la interpretación de datos experimentales. En ese sentido, se hace uso de cálculos DFT (Density Functional Theory) con el nivel de cálculos B3LYP/DGDZVP para examinar los orbitales moleculares frontera, HOMOs y LUMOs (ver [Figura V.24](#)).



$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ computacional (□):	3,381 eV	3,079 eV	2,899 eV	3,034 eV
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ experimental (■):	2,254 eV	2,200 eV	2,139 eV	2,159 eV

Figura V.24. Comparación de las energías de los orbitales HOMO y LUMO determinados experimentalmente (marcador relleno) y computacionalmente (marcador hueco) para los tiadiazoles halogenados.

De las isosuperficies calculadas para los orbitales moleculares frontera, se observa que, para el orbital LUMO, la densidad electrónica para todos los derivados se distribuye sobre el sistema aromático y la porción estructural heterocíclica 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido. La introducción de sustituyentes halógenos en el sistema aromático fusionado al heterociclo desplaza la densidad electrónica hacia el esqueleto aromático observándose una escasa contribución de la porción heterocíclica sobre el orbital HOMO.

Los valores de los niveles energéticos del orbital de frontera LUMO calculados y experimentales muestran que la introducción de sustituyentes electrón aceptores (I, Br) en la porción estructural aromática es efectiva para reducir el nivel energético del LUMO. **TBr₂** entre todos los derivados halogenados estudiados presenta el LUMO de menor energía de los cuatro compuestos (-4.126 eV para **TBr₂** vs. -3.811 eV para **Tr**; ver [Figura V.24](#)), y también para reducir la diferencia de energía entre el LUMO y el HOMO (-3,034 eV para **TBr₂** vs. -3,381 eV para **Tr**). La estabilización experimentada por el LUMO de **TI**, **TI₂** y **TBr₂** respecto a **Tr** es consecuencia del efecto electrón atrayente de los halógenos presentes. Los valores de los potenciales de media onda de reducción para la primera cupla redox de los compuestos (ver [Tabla V.4](#)) confirman la habilidad aceptora de electrones de estos. Los niveles de energía HOMO son -7,160 eV para **TBr₂** vs. -7,192 eV para **Tr** (ver [Figura V.24](#)). Además, los valores de la energía de los HOMOs calculados al igual que los experimentales para todos los derivados indican que no resulta fácil extraer un electrón (oxidación). Y en efecto, todos los compuestos muestran ser electroquímicamente inactivos en la ventana de potencial de oxidación accesible para las condiciones experimentales utilizadas (ver [Figura V.21](#)).

Si bien los cálculos computacionales realizados no aportan nuevos puntos a la discusión de los hallazgos experimentales, se observa que tanto la reducción electroquímica (E_{LUMO}) como E_{opt} son aproximadamente consistentes con los cálculos DFT sugiriendo que los resultados DFT describen aproximadamente bien los orbitales moleculares frontera en solución. Sin embargo, es evidente que existen algunas diferencias (ver [Figura V.24](#)). Las diferencias observadas entre los valores energéticos obtenidos por cálculos computacionales con aquellos resultantes de medidas experimentales en principio podrían atribuirse principalmente a la no introducción de un disolvente al realizar los cálculos teóricos.

V.3. CONCLUSIONES

- Se preparan con buenos rendimientos tres nuevos compuestos heterocíclicos halogenados (**TI**, **TI₂** y **TBr₂**) de la familia de los 1,2,5-tiadiazoles siguiendo un procedimiento de síntesis convencional convenientemente adaptado para cada caso particular.

- **TBr₂** se obtiene a partir de un nuevo procedimiento llevado a cabo en ausencia de solvente y empleando catalizadores ácidos sólidos (HPA), pero con rendimientos que no superan a los obtenidos por síntesis convencional. Además, es necesario realizar los experimentos con relaciones altas de HPA/FQBr₂ para observar evolución de la reacción. Se considera necesario continuar investigando el efecto de la temperatura en el pretratamiento térmico del catalizador sobre el rendimiento molar de producto y la relación molar HPA/FQBr₂, a fin de favorecer el rendimiento y disminuir la relación molar. Este método alternativo presenta sin embargo la ventaja del no uso de ácidos minerales líquidos fuertes y solventes.
- El procedimiento de halogenación con NBS de **Tr** para generar **TBr₂** en ausencia de solvente y empleando catalizadores ácidos no resulta selectivo, obteniéndose una mezcla compleja de productos. Se considera la posibilidad de trabajar con diferentes relaciones molares HPA/**Tr** y con un pretratamiento térmico del HPA realizado a diferentes temperaturas.
- Del análisis de las propiedades de absorción de luz mediante espectroscopía UV-Vis, se determina que el espaciado HOMO-LUMO (< 3 eV) para **TI**, **TI₂** y **TBr₂** es menor que los reportados para los semiconductores inorgánicos. Este resultado corresponde a una indicación de las propiedades de los materiales sintetizados en relación con la conductividad eléctrica categorizándolos como materiales semiconductores. Un espaciado energético menor que 3 eV favorece la circulación de los electrones de la banda de valencia (HOMO) a la de conducción (LUMO).
- El análisis termogravimétrico indica que los compuestos **TI**, **TI₂** y **TBr₂** son estables térmicamente y no se detecta una pérdida de masa significativa hasta superado al menos los 250°C. En comparación con **Tr** se evidencia que la introducción de los sustituyentes favorece la estabilidad térmica.
- Los empaquetamientos cristalinos que exhiben los tiadiazoles halogenados **TI** y **TBr₂** no corresponden a empaquetamientos que favorecen su capacidad de transporte de carga sin embargo exhiben interacciones por puente de hidrógeno intermolecular (C-H···O) y particularmente para **TI** se detectan interacciones $\pi \cdots \pi$ mientras que **TBr₂** experimenta interacciones tipo C-Br··· π . Adicionalmente, en comparación con el

compuesto base **Tr**, la introducción de halógenos induce a una distancia mayor y a una disposición distinta entre moléculas ubicadas en planos paralelos.

- Los VsCs indican que **TI**, **TI₂** y **TBr₂** se electroreducen a través de dos procesos. La primera reacción de transferencia de electrones corresponde a la reacción que implica la reducción de cada tiadiazol a su correspondiente anión radical y la segunda pertenece a la reducción adicional del anión radical al dianión. La respuesta voltamperométrica de los nuevos compuestos es influenciada por la naturaleza de los sustituyentes y el número de halógenos presentes en su estructura. **TBr₂** presenta el menor potencial de reducción respecto de los demás derivados estudiados (**TI** y **TI₂**) y **Tr** con una diferencia máxima de 0,199V. Los potenciales de reducción son convenientes para los fines perseguidos ya que la introducción de estos sustituyentes electrón atrayentes logra la obtención de un orbital LUMO de menor energía que se traduce en una mayor facilidad para la transferencia de electrones.

ANEXO V.A

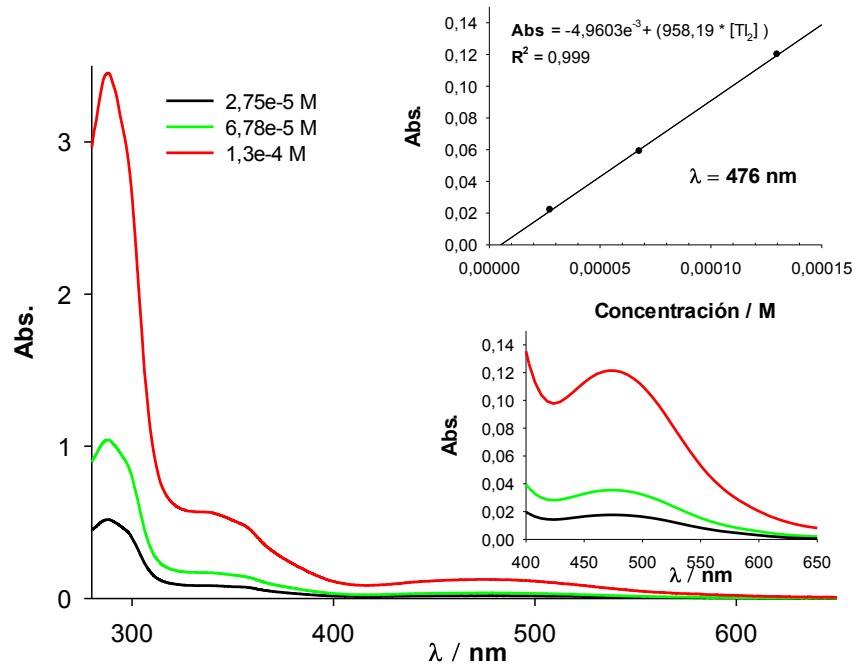


Figura V.1A. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de TI_2 en solución de DMF. *Insertada superior.* Gráfico de absorbancia vs concentración a $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ para TI_2 en DMF. *Insertada inferior.* Banda de menor energía para TI_2 a distintas concentraciones.

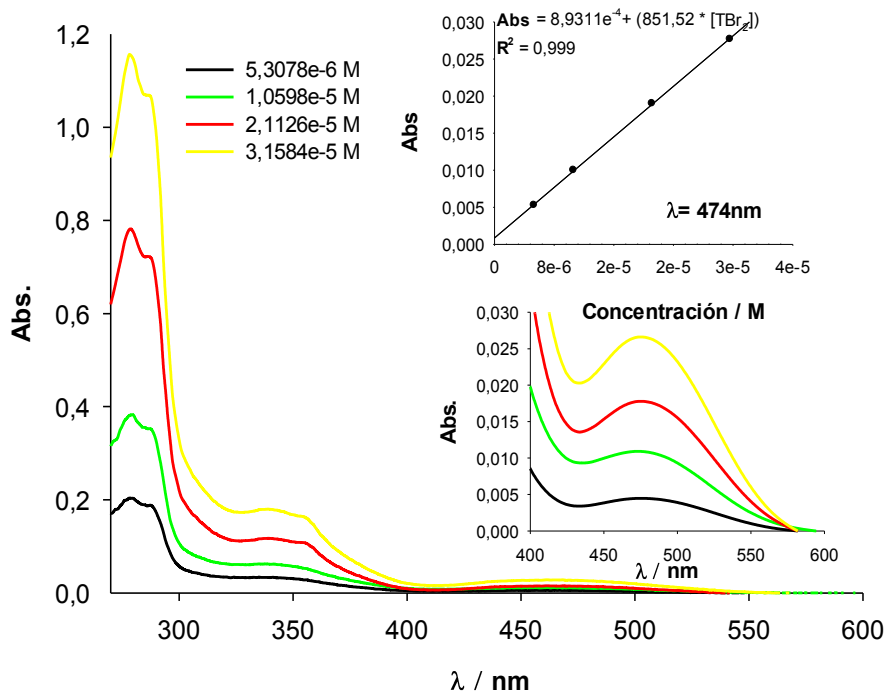


Figura V.2A. Espectros UV-Vis para distintas concentraciones de TBr_2 en solución de DMF. *Insertada superior.* Gráfico de absorbancia vs concentración a $\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm}$ para TBr_2 en DMF. *Insertada inferior.* Banda de menor energía para TBr_2 a distintas concentraciones.

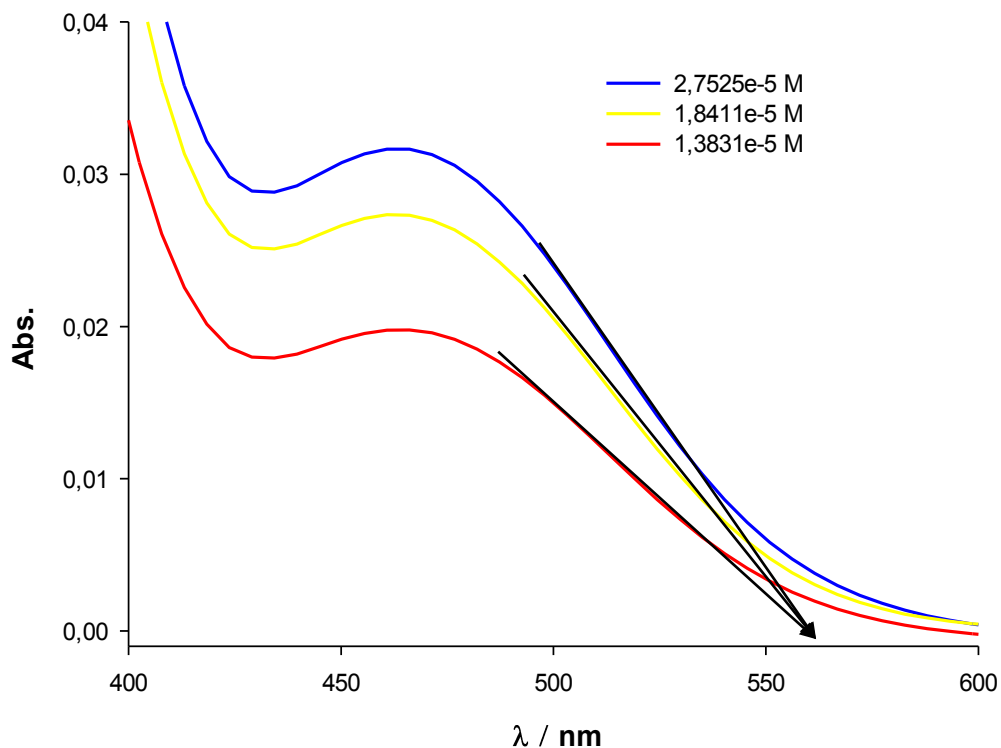


Figura V.3A. Extrapolación de la banda de menor energía de los espectros de absorción UV-Vis de **TI** a distintas concentraciones en solución de DMF.

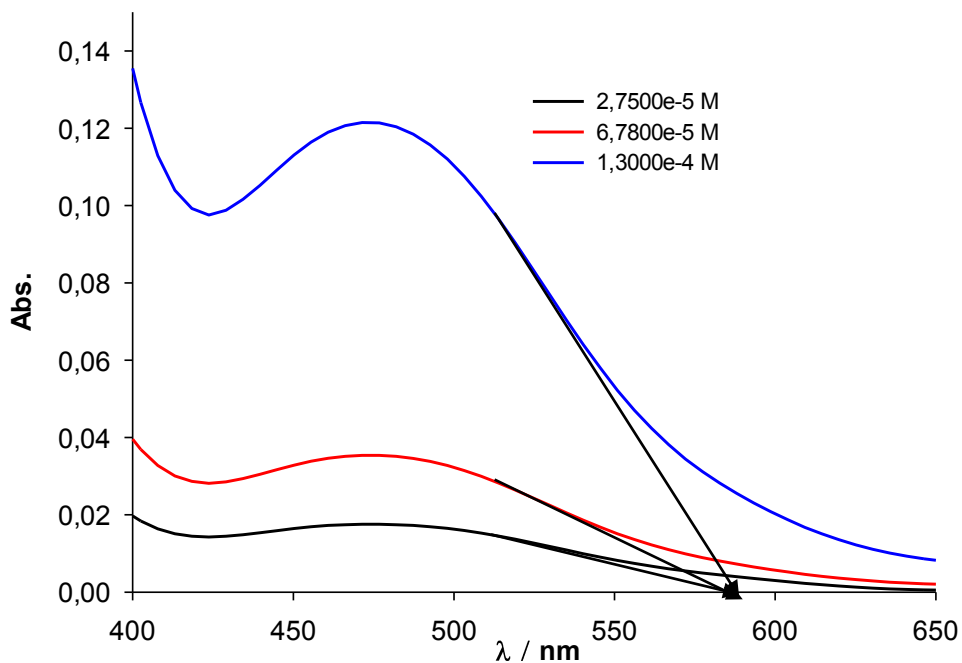


Figura V.4A. Extrapolación de la banda de menor energía de los espectros de absorción UV-Vis de **TI₂** a distintas concentraciones en solución de DMF.

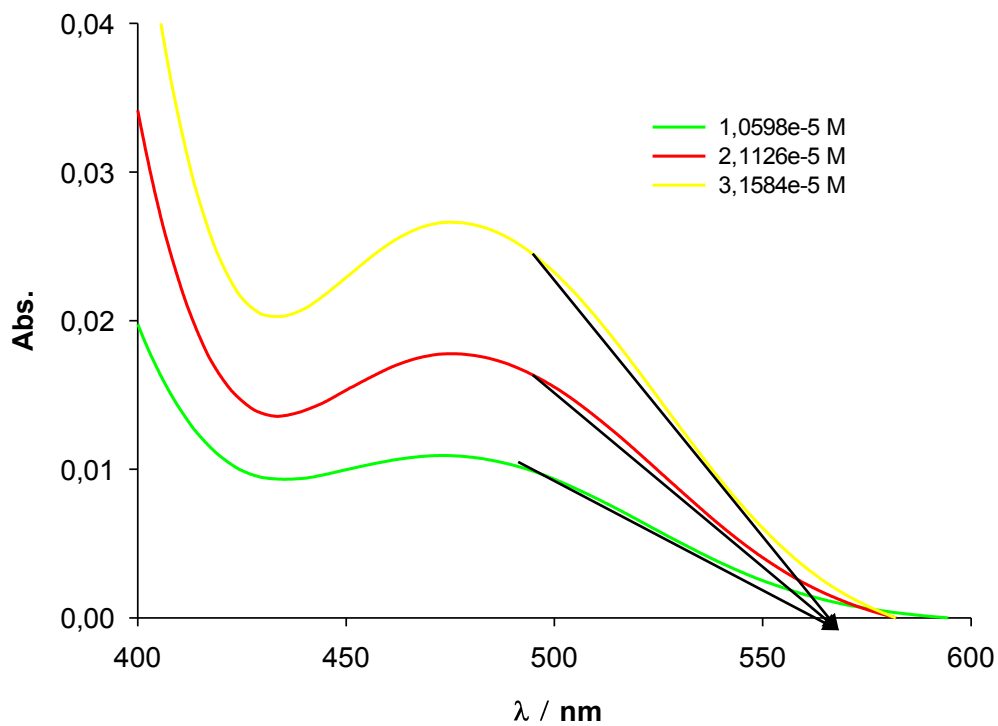


Figura V.5A. Extrapolación de la banda de menor energía de los espectros de absorción UV-Vis de TBr_2 a distintas concentraciones en solución de DMF.

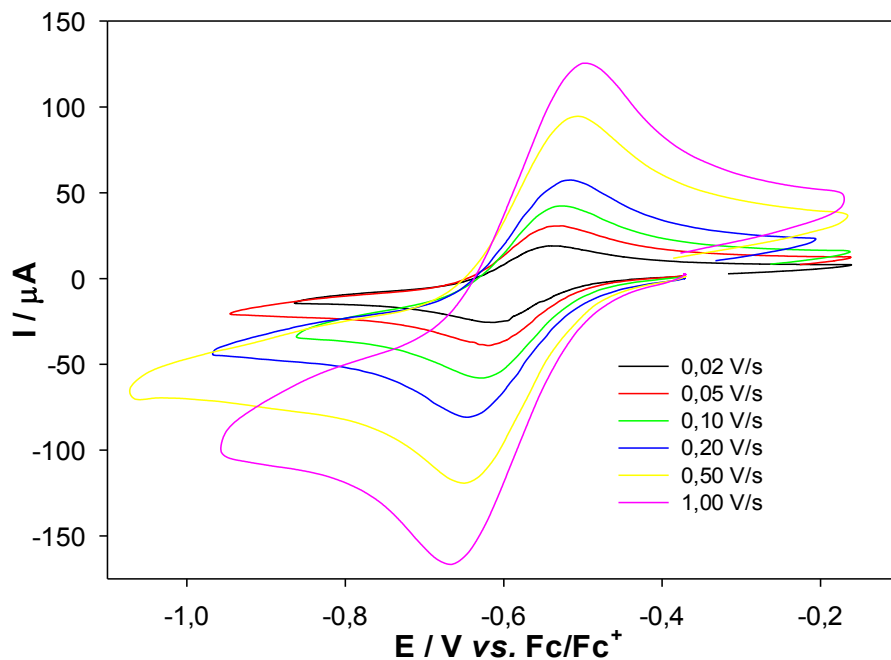


Figura V. 6A. VsCs a distintas velocidades de barrido para TI (2,47 mM) en solución de DMF para el primer proceso de reducción. ES: 0,1 M NaClO_4 ; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag^+ (0,1M MeCN)/ Ag^0 .

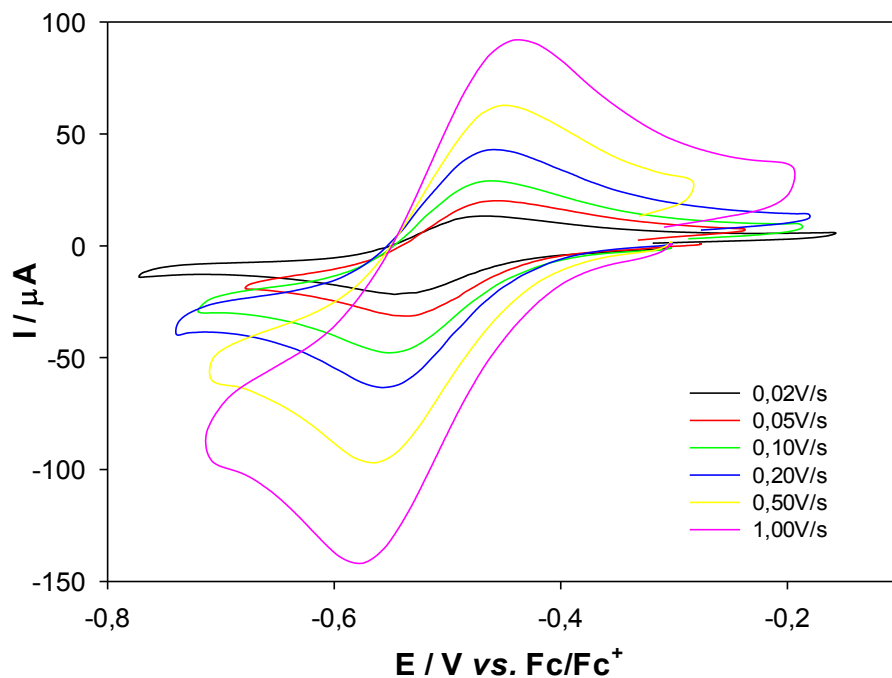


Figura V.7A. VsCs a distintas velocidades de barrido para TI_2 (2,99 mM) en solución de DMF para el primer proceso de reducción. ES: 0,1 M NaClO_4 ; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag^+ (0,1M MeCN)/ Ag^0 .

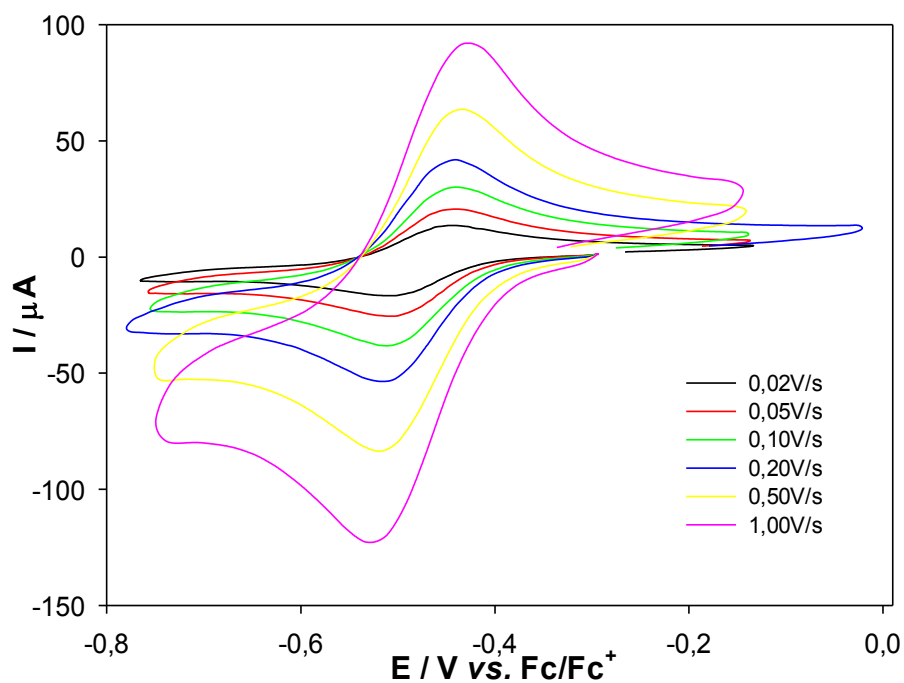


Figura V.8A. VsCs a distintas velocidades de barrido para TBr_2 (3,19nM) en solución de DMF para el primer proceso de reducción. ES: 0,1 M NaClO_4 ; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag^+ (0,1M MeCN)/ Ag^0 .

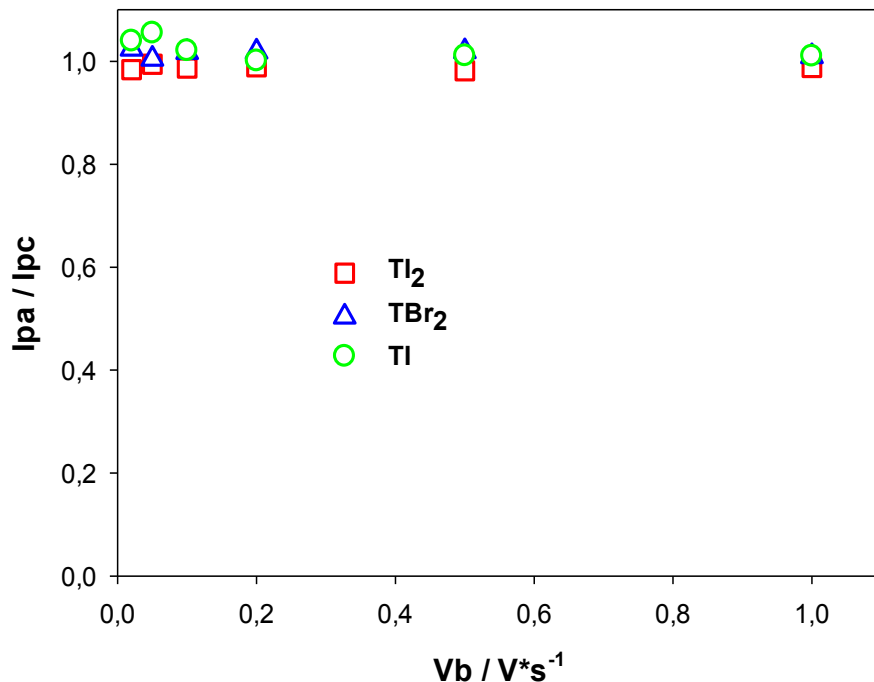


Figura V.9A. Relación de las intensidades de corriente de pico de los procesos anódico y catódico (i_{pa}/i_{pc}) de la primera onda electroda frente a la velocidad de barrido para **TI** (2,47mM), **TI₂** (2,99nM) y **TBr₂** (3,19nM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰.

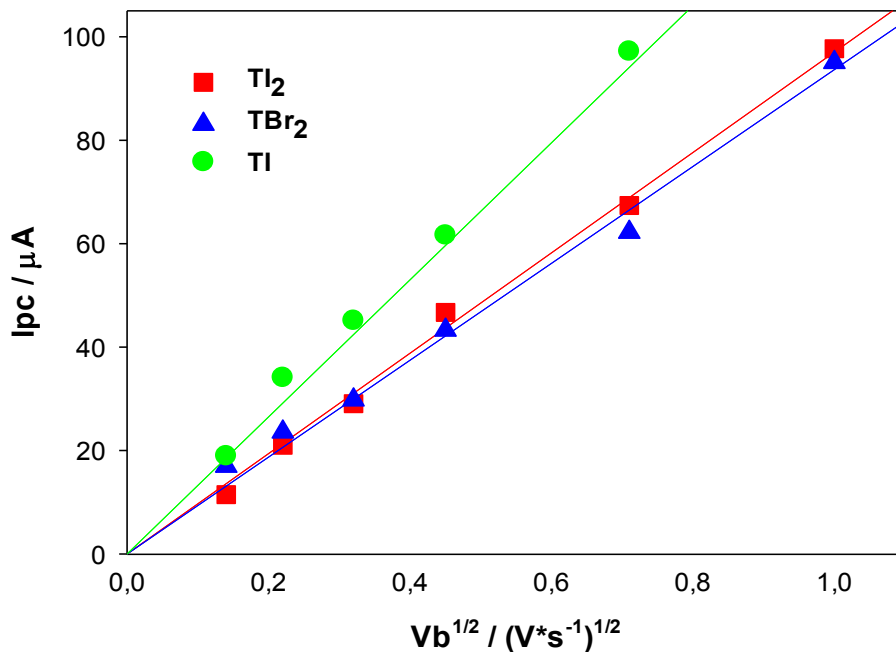


Figura V.10A. Corriente de pico catódico (i_{pc}) de la primera onda electroda frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para **TI** (2,47mM), **TI₂** (2,99 mM) y **TBr₂** (3,19 mM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰.

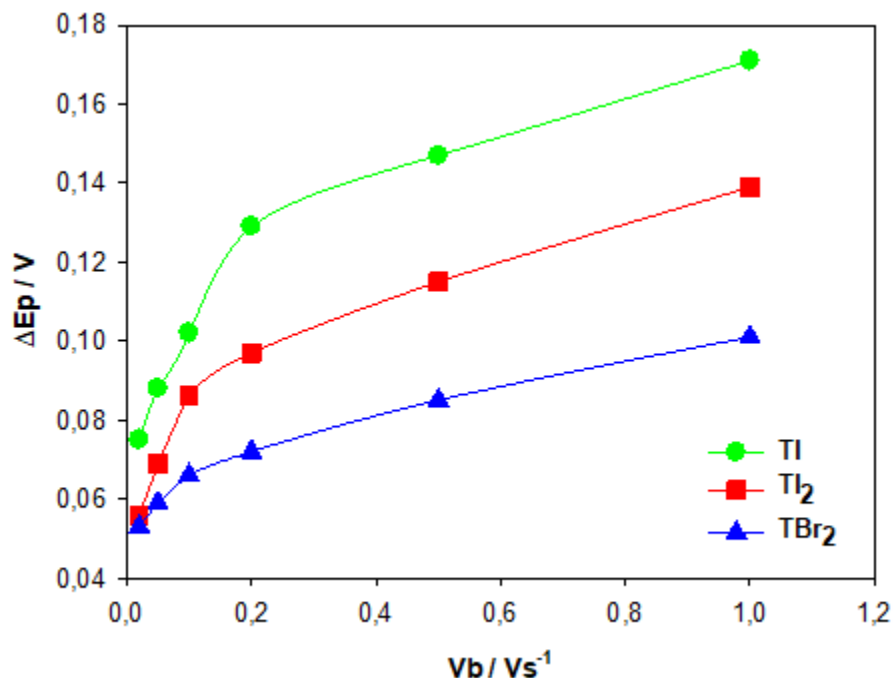
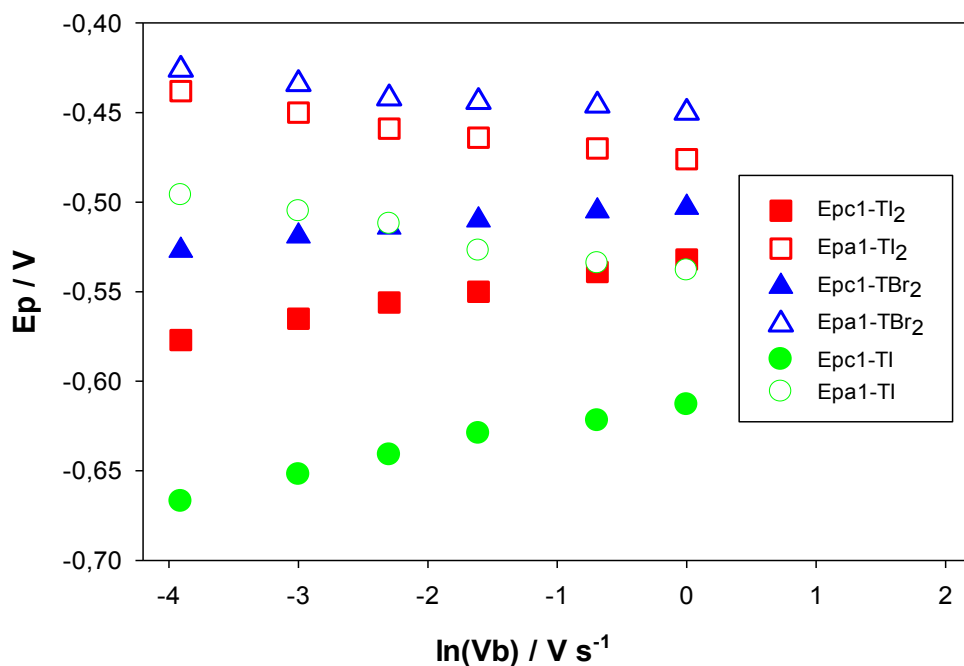
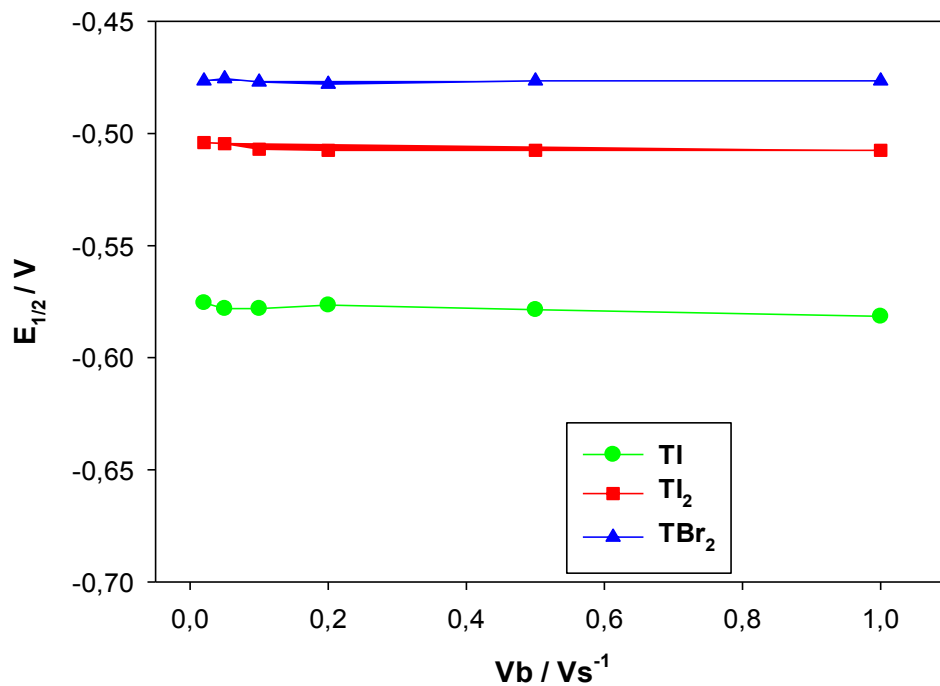


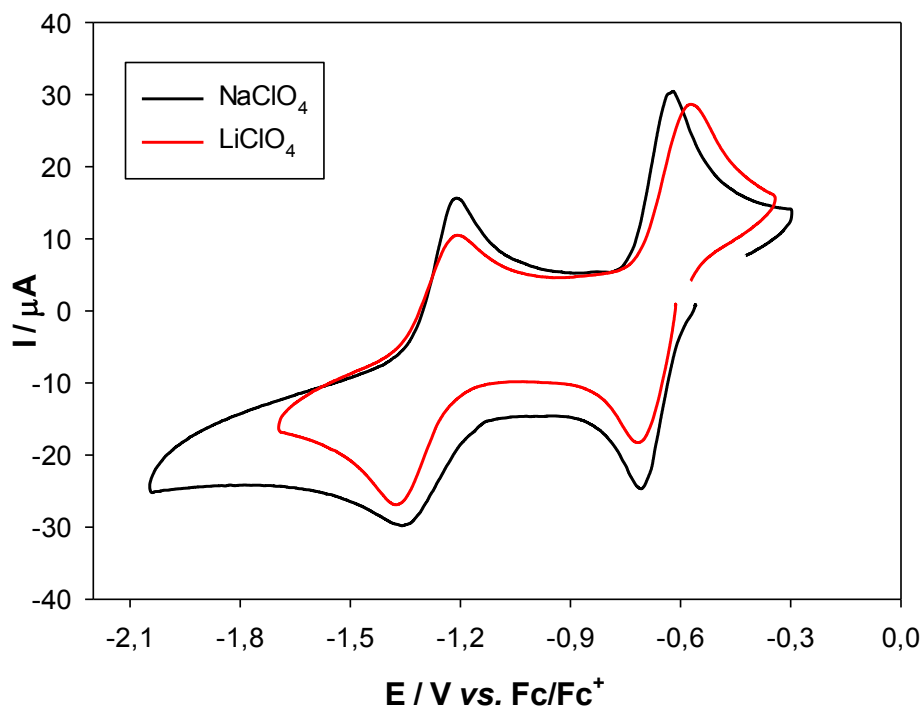
Figura V.11A. Variación de la diferencia entre los potenciales de pico ($\Delta E_p = E_{pa1} - E_{pc1}$) con la velocidad de barrido para **TI** (2,47mM), **TI₂** (2,99nM) y **TBr₂** (3,19nM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰.



Figuras V.12A. Variación de los potenciales de pico (E_{pa1} y E_{pc1}) con la velocidad de barrido para **TI** (2,47mM), **TI₂** (2,99nM) y **TBr₂** (3,19nM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰.



Figuras V.13A. Variación de los potenciales de pico medio ($E_{1/2}$) con la velocidad de barrido para **TI** (2,47mM), **TI_2** (2,99nM) y **TBr_2** (3,19nM) en solución de DMF. ES: 0,1 M $NaClO_4$; ET: disco carbono vítreo; ER: $Ag^+(0,1M MeCN)/Ag^0$.



Figuras V.14A. VC para **Tr** (1,00 mM) en solución de DMF con distintos ES (0,1M); ET: disco carbono vítreo; ER: $Ag^+(0,1M MeCN)/Ag^0$ y $V_b = 0,2 V/s$.

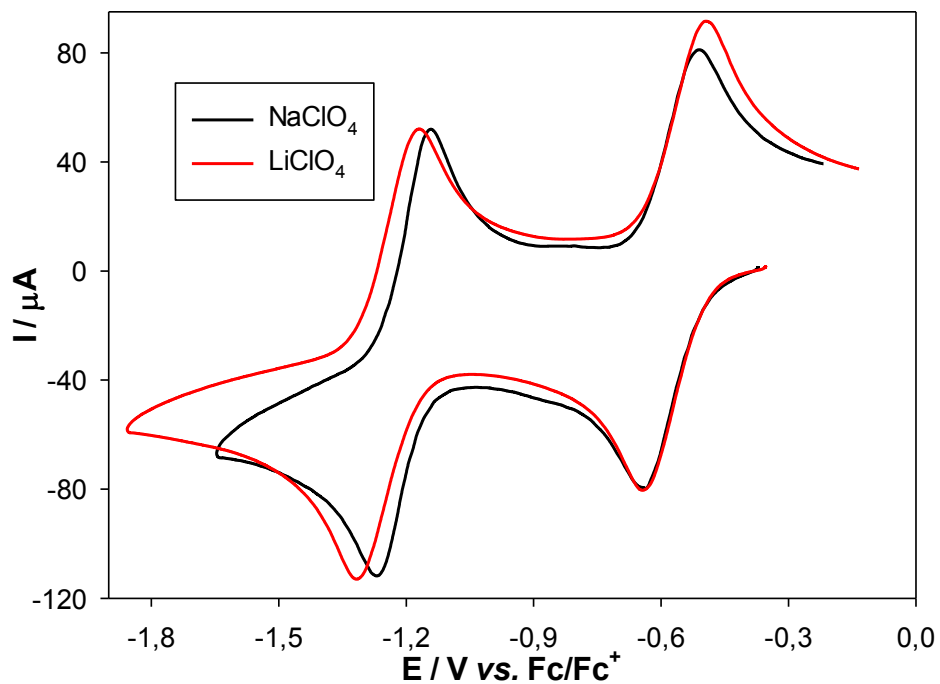
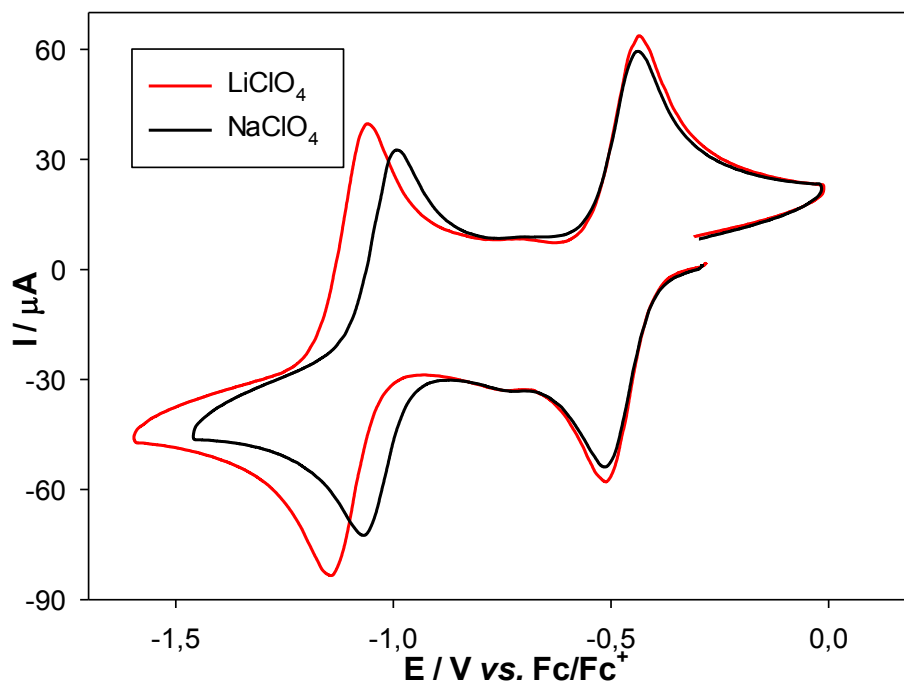


Figura V.15A. VC para TI (2,47 mM) en solución de DMF con distintos ES (0,1M); ET: disco carbono vítreo; ER: $Ag^+(0,1M \text{ MeCN})/Ag^0$ y $V_b = 0,2 \text{ V/s}$.



Figuras V.16A. VC para TBr_2 (mM) en solución de DMF con distintos ES (0,1M); ET: disco carbono vítreo; ER: $Ag^+(0,1M \text{ MeCN})/Ag^0$ y $V_b = 0,2 \text{ V/s}$.

Tabla V.1A. Bond Lengths for TI.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C ₁	N ₁	1.275(7)	C ₁₆	C ₂₆	1.484(7)
C ₁	C ₁₁	1.463(7)	C ₂₁	C ₂₂	1.385(7)
C ₁	C ₂	1.504(7)	C ₂₁	C ₂₆	1.413(7)
C ₂	N ₂	1.289(6)	C ₂₂	C ₂₃	1.372(8)
C ₂	C ₂₁	1.450(8)	C ₂₃	C ₂₄	1.360(8)
C ₁₁	C ₁₂	1.393(7)	C ₂₄	C ₂₅	1.375(9)
C ₁₁	C ₁₆	1.412(7)	C ₂₅	C ₂₆	1.385(8)
C ₁₂	C ₁₃	1.380(7)	N ₁	S	1.683(5)
C ₁₃	C ₁₄	1.379(8)	N ₂	S	1.679(5)
C ₁₃	I	2.093(5)	O ₁	S	1.415(4)
C ₁₄	C ₁₅	1.377(8)	O ₂	S	1.411(4)
C ₁₅	C ₁₆	1.394(7)			

Tabla V.2A. Bond Angles for TI.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N ₁	C ₁	C ₁₁	126.1(5)	C ₂₂	C ₂₁	C ₂₆	120.5(5)
N ₁	C ₁	C ₂	114.8(5)	C ₂₂	C ₂₁	C ₂	120.6(5)
C ₁₁	C ₁	C ₂	119.1(5)	C ₂₆	C ₂₁	C ₂	119.0(5)
N ₂	C ₂	C ₂₁	125.7(5)	C ₂₃	C ₂₂	C ₂₁	121.3(6)
N ₂	C ₂	C ₁	113.9(5)	C ₂₄	C ₂₃	C ₂₂	118.4(6)
C ₂₁	C ₂	C ₁	120.4(5)	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	121.7(6)
C ₁₂	C ₁₁	C ₁₆	122.1(5)	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	121.5(6)
C ₁₂	C ₁₁	C ₁	118.9(5)	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₁	116.6(5)
C ₁₆	C ₁₁	C ₁	119.0(5)	C ₂₅	C ₂₆	C ₁₆	122.4(5)
C ₁₃	C ₁₂	C ₁₁	119.2(5)	C ₂₁	C ₂₆	C ₁₆	121.0(5)
C ₁₄	C ₁₃	C ₁₂	119.9(5)	C ₁	N ₁	S	106.0(4)
C ₁₄	C ₁₃	I	120.0(4)	C ₂	N ₂	S	106.1(4)
C ₁₂	C ₁₃	I	120.1(4)	O ₂	S	O ₁	118.6(3)
C ₁₅	C ₁₄	C ₁₃	120.6(5)	O ₂	S	N ₂	109.8(3)
C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	121.9(5)	O ₁	S	N ₂	108.9(3)
C ₁₅	C ₁₆	C ₁₁	116.2(5)	O ₂	S	N ₁	109.0(3)
C ₁₅	C ₁₆	C ₂₆	122.3(5)	O ₁	S	N ₁	109.5(3)
C ₁₁	C ₁₆	C ₂₆	121.5(5)	N ₂	S	N ₁	99.2(2)

Tabla V.3A. Bond Lengths for TBr₂.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C1	N1	1.273(16)	C21	C26	1.408(17)
C1	C11	1.462(16)	C21	C22	1.43(2)
C1	C2	1.530(19)	C22	C23	1.378(18)
C2	N2	1.292(17)	C23	C24	1.34(2)
C2	C21	1.397(18)	C23	Br2	1.914(13)
C11	C12	1.39(2)	C24	C25	1.42(2)
C11	C16	1.424(18)	C25	C26	1.391(17)

C12	C132	1.395(19)	C132	Br1	1.888(16)
C14	C132	1.36(2)	N1	S	1.696(14)
C14	C15	1.39(2)	N2	S	1.680(12)
C15	C16	1.376(18)	O1	S	1.435(11)
C16	C26	1.475(17)	O2	S	1.374(15)

Tabla V.4A. Bond Angles for **TBr₂**.

Atom Atom Atom	Angle/°	Atom Atom Atom	Angle/°
N1 C1 C11	125.5(12)	C24 C23 C22	123.3(13)
N1 C1 C2	114.4(12)	C24 C23 Br2	118.6(10)
C11 C1 C2	120.1(10)	C22 C23 Br2	118.1(10)
N2 C2 C21	128.4(13)	C23 C24 C25	119.5(11)
N2 C2 C1	113.0(11)	C26 C25 C24	120.3(11)
C21 C2 C1	118.4(12)	C25 C26 C21	118.3(12)
C12 C11 C16	120.1(11)	C25 C26 C16	119.8(10)
C12 C11 C1	121.4(11)	C21 C26 C16	121.8(10)
C16 C11 C1	118.5(11)	C14 C132 C12	121.1(14)
C132 C12 C11	119.7(14)	C14 C132 Br1	119.4(11)
C132 C14 C15	118.4(13)	C12 C132 Br1	119.4(11)
C16 C15 C14	123.8(14)	C1 N1 S	106.7(10)
C15 C16 C11	116.8(13)	C2 N2 S	107.2(10)
C15 C16 C26	123.2(12)	O2 S O1	118.4(8)
C11 C16 C26	120.0(10)	O2 S N2	109.4(7)
C2 C21 C26	121.1(13)	O1 S N2	109.5(7)
C2 C21 C22	117.8(11)	O2 S N1	110.1(8)
C26 C21 C22	121.1(12)	O1 S N1	108.9(7)
C23 C22 C21	117.5(12)	N2 S N1	98.7(5)

CAPÍTULO VI

**ANIONES RADICALES DE DERIVADOS HALOGENADOS
DE FENANTRO [9,10-c] [1,2,5] TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO.
ACUMULACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD**

VI.1. INTRODUCCIÓN

La adición de un electrón a una molécula neutra (no cargada) genera una especie química denominada anión radical, que tiene simultáneamente una unidad de carga negativa y un electrón desapareado. Los aniones radicales difieren de las moléculas iniciales precursoras únicamente en el cambio del número total de electrones, no se produce ruptura de un enlace ni se forma una nueva unión. Sin embargo, frecuentemente suelen ser lábiles. Por ganancia de un electrón en ciertos casos también pueden ocurrir cambios en la geometría. Las reacciones con la participación de iones radicales ofrecen sus propias oportunidades específicas. En general, a diferencia de los radicales, los iones radicales son especialmente sensibles a efectos del medio. La mayoría de los iones radicales orgánicos son altamente reactivos e inestables en condiciones ambientales debido a su electrón desapareado,[297] por lo cual pueden reaccionar con relativa facilidad por ejemplo por transferencias de electrones,[298] extracción de átomos de hidrógeno[299,300] o ataque nucleofílico.[121,301–304] En el [Esquema VI.1](#) se muestran algunos de los posibles tipos de reacciones químicas y electroquímicas que pueden experimentar los iones radicales.



Química de los cationes-radicales (RH ^{•+})	
Desproporción. Reacción química (C)	2 RH ^{•+} → RH + RH ²⁺
Oxidación. C ó reacción electroquímica (E)	RH ^{•+} - e → RH ²⁺
Reducción. C ó E	RH ^{•+} + e → RH
Acoplamiento. C	2 RH ^{•+} → [HR-RH] ²⁺
Reacción con una base. C	RH ^{•+} + Base ⁻ → R [•] + BaseH
Reacción con un nucleófilo. C	RH ^{•+} + Nu ⁻ → RHNu [•]
Química de los aniones-radicales (RH ^{•-})	
Desproporción. Reacción química (C)	2 RH ^{•-} → RH + RH ²⁻
Oxidación. C ó reacción electroquímica (E)	RH ^{•-} - e → RH
Reducción. C ó E	RH ^{•-} + e → RH ²⁻
Acoplamiento. C	2 RH ^{•-} → [HR-RH] ²⁻
Reacción con un electrófilo. C	RH ^{•-} + E ⁺ → [H-R-E] [•]
C: de chemical, E de electrochemical	

Esquema VI.1: Química y electroquímica de los cationes y aniones radicales.

Los aniones radicales orgánicos son de gran interés debido a sus diversas aplicaciones actuales de importancia técnica, en especial en relación con la ciencia de los materiales y pueden volverse marcadamente importantes en un futuro próximo.[305,306] La química orgánica de iones radicales abre nuevas posibilidades en la síntesis de materiales para aplicaciones electrónicas moleculares, incluidos los problemas de conexión con materiales de núcleo microelectrónico, metales orgánicos e imanes, y otras diversas aplicaciones ópticas.[297,304,305] Otros aspectos interesantes son el relacionado con el mecanismo de lubricación durante el roce de superficies metálicas (abrasión) y las reacciones de iones radicales que tienen lugar en la cocina industrial de maderas y la desulfuración de combustible.[305] Las potenciales y las reales aplicaciones tecnológicas han estimulado el interés en la búsqueda de iones radicales orgánicos

estables en condiciones ambientales, razón por la cual una gran parte las investigaciones actuales van dirigidas a solucionar problemas de estabilidad.[297,306,307]

El grupo de investigación en el cual se desarrolla este trabajo de Tesis doctoral ha encontrado que entre ciertos heterociclos que contienen azufre y nitrógeno con propiedad aceptora de electrones resultan prometedores los derivados que poseen un sistema electrónico aromático, además de un átomo de azufre dioxidado ($=N-SO_2-N=$).[228,229] Los compuestos heterocíclicos con sistemas electrónicos- π conjugados y extendidos son de gran interés en la ciencia de los materiales desde el punto de vista de sus aplicaciones en dispositivos electrónicos orgánicos (DsEsOs).[98,308] Sin embargo, la mayoría de los materiales tienen la desventaja de ser sensibles al aire y la humedad y/o son estables solo a bajas temperaturas comportamiento que llevaría a la producción de dispositivos de baja eficiencia y vida corta. Un buen enfoque para resolver estos problemas parece ser introducir grupos electrón atrayentes fuertes en el sistema electrónico π -conjugado del compuesto orgánico y así reducir la energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO haciendo al material orgánico más estable en condiciones ambientales.[245,309]

La generación electroquímica y química de aniones radicales a partir de algunos 1,2,5-tiadiazol S,S-dióxidos 3,4-disustituidos con sustituyentes que presentan sistemas aromáticos separados y conectados ha comenzado a ser estudiada, y se han encontrado datos acerca de la estabilidad del anión radical de fenantro [9,10-c] 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**Tr**) frente al oxígeno y al agua en concentraciones relativamente altas, durante 24h.[228,229] Luego, otros grupos de investigación también han comenzado a estudiar la generación de aniones radicales a partir de 1,2,5-tiadiazoles. Shuku y col. preparan un anión radical a partir de [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10] fenantrolina 1,1-dióxido.[237] Informan las estructuras cristalinas y las propiedades magnéticas de las sales de aniones radicales monovalentes y de valencia mixta. Los autores también han medido los espectros de ESR y el comportamiento electroquímico de esos radicales. En otro artículo, los mismos autores realizan un estudio similar para [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina 2,2-dióxido.[98] Linder *et al.* informan sobre nuevas síntesis de tiadiazol extendido, tiadiazol S-óxido y tiadiazol S,S-dióxido. Los autores describen las propiedadesceptoras de electrones por cristalografía de rayos X y por mediciones ópticas y electroquímicas. Estos heterociclos fueron sometidos a cálculos DFT para evaluar las energías de los orbitales involucrados en las reacciones redox, concluyendo

también que estos materiales pueden usarse como bloques de construcción para materiales semiconductores orgánicos (SCOs) viables de tipo-n.

En la producción de SCOs, se denomina *dopaje* al proceso que se realiza intencionalmente para mejorar las propiedades eléctricas del semiconductor. El proceso tiene el objetivo de suministrar espacios vacíos (huecos) en la banda de valencia o portadores (electrones en exceso) en la banda de conducción para que el material conduzca electricidad por huecos o electrones, de modo análogo a los semiconductores inorgánicos. Los SCOs pueden ser dopados por dos procedimientos, uno químico o molecular y otro electroquímico. Fundamentalmente, el denominado *dopaje molecular* consiste en mezclar el SCO con otra molécula de carácter fuertemente electrón-dador o electrón-aceptor que facilite la transferencia electrónica entre ambos cuando se encuentren a muy corta distancia. En el dopaje tipo-p, el semiconductor, que actúa como matriz, se impurifica deliberadamente con moléculas fuertemente oxidantes de forma que se favorezca la transferencia de electrones desde el HOMO del SCO. En este proceso el dopante aceptor se transforma en un anión radical, representando una carga formal embebida en una matriz orgánica. A su vez en la matriz de SCO se habrán generado huecos que contribuirán a la conducción de una corriente eléctrica. En el dopaje tipo-n, el semiconductor se impurifica deliberadamente con moléculas fuertemente reductoras de modo que se favorezca la transferencia de electrones desde el HOMO del agente dopante. En este proceso el dopante dador de electrones se transformará en un catión radical, y en la matriz del SCO se habrán generado electrones que contribuirán a la conducción de una corriente eléctrica. En el *dopaje electroquímico* se generan portadores en un material semiconductor por inyección de carga a través de una interfase electrodo/semiconductor mediante la aplicación de un voltaje externo. Por último, también se puede fomentar la generación de portadores de carga a través de la *fotoexcitación* de electrones que, al pasar desde HOMO al LUMO, darían lugar aun estado excitado denominado excitón. Si el par electrón-hueco vinculado en un excitón se disociara, cediendo un electrón a otra molécula próxima, se producirían portadores de carga en ambas moléculas. Este modo de generación de portadores es el que opera en las células solares.

Para que el dopaje tipo-n sea una técnica viable en la ingeniería de los dispositivos, debe mejorar, así como retener, la conductividad de tipo-n en el aire, los electrolitos acuosos y los fluidos biológicos, según el uso que se le de al dispositivo electrónico. Por lo tanto, el desafío técnico es extremo, el estado actual de la estabilidad de los SCsO tipo-n en el aire es menos de un día,[310] y los SCO conjugados n-dopados nunca han mostrado estabilidad en el agua. Por estos motivos el dopaje rara vez se usa en dispositivos con SCO de tipo-n [33,311–313] Sin embargo, muy recientemente se ha publicado un ejemplo de dopaje molecular de un SCO tipo-n estable en medio acuoso, que mantiene sus propiedades por ca. 4 meses.[314]

En el presente capítulo, se aborda la acumulación electroquímica, química y por primera vez fotoinducida de aniones radicales a partir de los tres nuevos derivados halogenados de la familia de 1,2,5-tiadiazol: 2-iodofenantro (**TI**), 2,7-diiodofenantro (**TI₂**) y 2,7-dibromofenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido (**TBr₂**) (ver [Figura V.6](#), **Capítulo V**) y el estudio de su estabilidad en solución de DMF seca en ausencia y en presencia de oxígeno y de agua, durante largos períodos de tiempo (ca. 3 meses). También se investiga el efecto del solvente sobre la estabilidad del anión radical (**TBr₂^{•-}**) derivado del precursor **TBr₂**. Los resultados obtenidos se comparan con los correspondientes al compuesto base **Tr**, explorándose así la influencia del reemplazo de átomos de hidrógeno por halógenos en el sistema aromático. Como se menciona en **Capítulo II**, la producción electroquímica se realiza por medio de electrólisis de potencial controlado (CPE), la generación química por reacción con cianuro de litio (LiCN) como agente reductor, y mediante el uso de una lámpara de amplio espectro (200 – 800 nm) se logra la acumulación fotoinducida de los radicales derivados de **TI**, **TI₂** y **TBr₂**. Los aniones radicales se caracterizan por voltametría cíclica (VC), resonancia paramagnética electrónica (ESR) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), y la identidad de estos se confirma por ESR. Para todos los procedimientos de acumulación de los aniones radicales el seguimiento de las reacciones se realiza por VC, y los rendimientos molares de los aniones radicales se calculan a partir de estas medidas.

VI.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se muestra en el **Capítulo V**, los VsCs registrados para **TI**, **TI₂** y **TBr₂**, en solución de DMF/NaClO₄ sobre C-vítreo presentan dos señales voltamperométricas separadas con características electroquímicas cuasirreversibles. A potenciales menos catódicos (Epc1 ca. -0,60 / -0,48 V vs. Fc⁺/Fc), exhiben la primera reacción de transferencia monoeléctrica que corresponde a la reacción general $T + e^- \rightleftharpoons T^{\bullet-}$; cupla de especial interés en este capítulo ya que implica la reducción de cada tiadiazol a su correspondiente anión radical ($T^{\bullet-}$) que es la especie objeto del presente estudio. Y la segunda cupla, a un potencial más catódico (Epc2 ca. 1,02 / -1,22 V vs. Fc⁺/Fc), se atribuye a la reducción adicional del $T^{\bullet-}$ al dianión (T^{2-}): $T^{\bullet-} + e^- \rightleftharpoons T^{2-}$.

VI.2.1. Acumulación y caracterización de aniones radicales

VI.2.1.1 Acumulación por reducción química

El grupo de investigación ha informado que el compuesto base **Tr** en solución de DMF se reduce químicamente a $Tr^{\bullet-}$ empleando agentes reductores inorgánicos y orgánicos (e.g. CN⁻, SCN⁻, I⁻, OH⁻, t-butóxido, trietilamina (TEA), etanolamina (ETAM), N,N'-dimetilaminoetilendiamina (DMAEDA).[229] Para este trabajo de Tesis doctoral se selecciona aquel compuesto reductor (LiCN) que proporciona el mayor rendimiento molar de $Tr^{\bullet-}$ en el menor tiempo de reacción.[229] El avance de la reacción de reducción química se investiga por VC.

En las [Figuras VI.1-3](#) se muestran los VsCs de los nuevos sustratos orgánicos investigados (**TI**, **TI₂** y **TBr₂**) en solución de DMF seca/NaClO₄ sobre C-vítreo antes de iniciar la reacción de reducción (t = 0 h), y para el tiempo al cual la concentración molar del anión radical es máxima (t = 20/22 h; ver [Tabla VI.1](#)).

El comportamiento VC de los precursores **T** al tiempo inicial se resume arriba (ver **sección VI.2**). Los VsCs medidos para los diferentes tiempos t (se muestran para tiempo inicial y final) conteniendo tanto el sustrato original como su anión radical se iniciaron desde el potencial de reposo (Erep) de la solución tanto en dirección catódica como anódica. En el barrido en dirección catódica se observa una disminución de Ipc1 debida a la conversión química del reactivo inicial y la consecuente disminución de su

concentración en la solución, mientras que como es esperable la I_{pc2} mantiene su valor constante ya que se reduce el anión radical generado químicamente y aquel generado por el barrido VC catódico. En el barrido en dirección anódica se observa la aparición del $pa1$ correspondiente a la oxidación de $TI^{\bullet-}$ (ver [Figura VI.1](#)), $TI_2^{\bullet-}$ (ver [Figura VI.2](#)) y $TBr_2^{\bullet-}$ (ver [Figura VI.3](#)) donde I_{pa1} aumenta con el tiempo de reacción. El $pa1$ no aparece en el VC en la dirección de oxidación en la solución para $t = 0$ (los VsCs medidos para $t = 0$ son similares al mostrado en el **Capítulo V, Sección V.2.5, Figura V.21**).

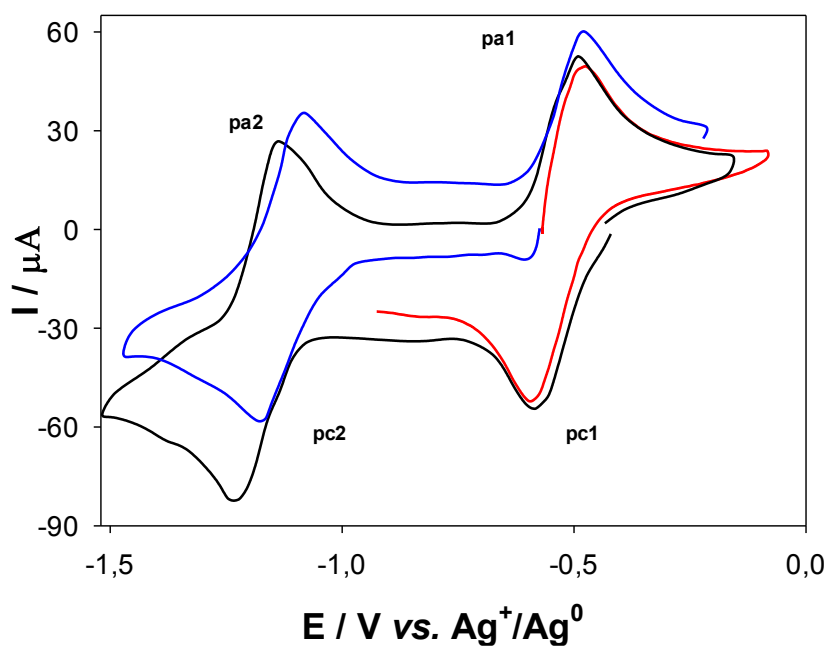


Figura VI.1. VC de TI (3,12 mM). Solvente: DMF. Electrolito soporte: $NaClO_4$ (0,1M). Agente reductor: LiCN (30 mM). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico sin agente reductor, (—): barrido catódico y (—): barrido anódico con agente reductor, para 20 h de reacción.

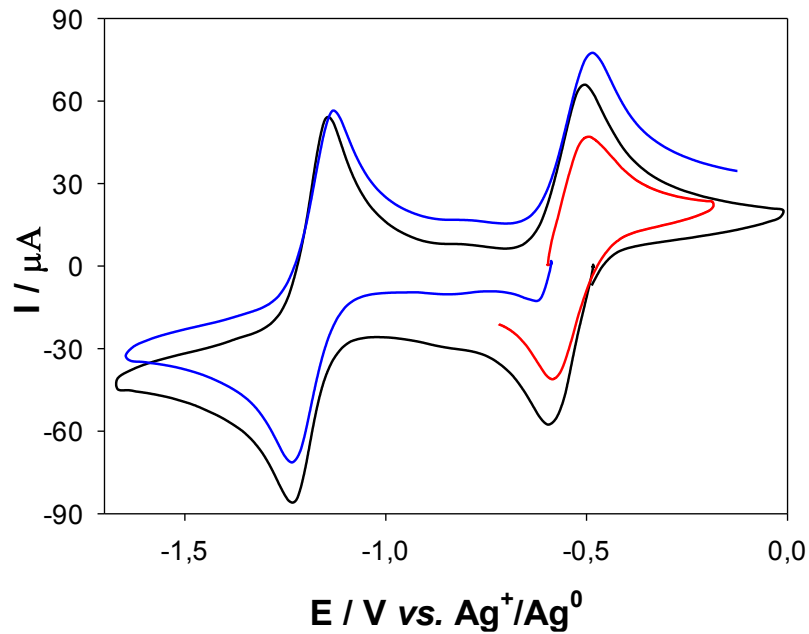


Figura VI.2. VC de Ti_2 (3,32 mM). Solvente: DMF. Electrolito soporte: $NaClO_4$ (0,1 M). Agente reductor: LiCN (30 mM). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico sin agente reductor, (—): barrido catódico y (—): barrido anódico con agente reductor, para 22 h de reacción.

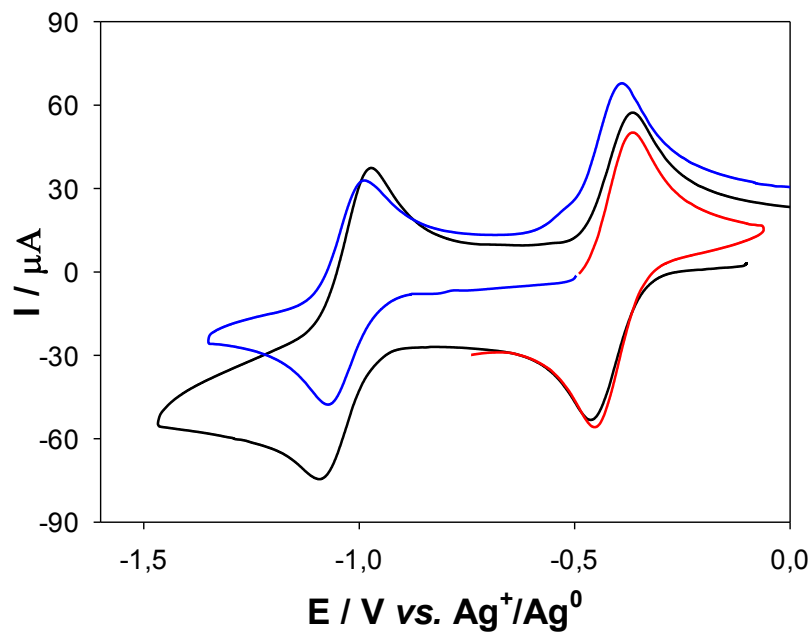


Figura VI.3. VC de TBr_2 (2,85 mM). Solvente: DMF. Electrolito soporte: $NaClO_4$ (0,1M). Agente reductor: LiCN (30 mM). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico sin agente reductor, (—): barrido catódico y (—): barrido anódico con agente reductor, para 20 h de reacción.

En el Anexo se muestran (ver Figuras VI.1A-3A) los VsCs (barridos anódicos, cupa I: pa1/pc1) medidos para diferentes tiempos de reacción.

En las Figuras VI.4-6, se presentan los espectros UV-Vis para los compuestos **TI**, **TI₂** y **TBr₂** en solución de DMF y los espectros de los aniones radicales obtenidos por reducción química, inmediatamente después de finalizada la reacción (verificada por VC) y realizada la dilución con DMF. Los espectros UV-Vis correspondientes a los derivados **T** en solución de DMF se discutieron en **Capítulo V, Sección 2.2.2**. Los cambios espectrales observados en los espectros UV-Vis de los aniones radicales con respecto al compuesto de partida son principalmente evidentes en la región visible. Se observa la desaparición de las bandas presentes en los compuestos neutros y la aparición de nuevas bandas, una aguda alrededor de 350 nm, una de menor intensidad ca. 430 nm y dos bandas de absorción anchas superpuestas en la región ca. 500-700 nm, estas últimas le confieren el color violeta intenso característico de los aniones radicales y muy diferente al color de los precursores (rojo-anaranjado). El precursor **Tr** presenta un comportamiento similar.[245] El cambio en los espectros es la evidencia de una reacción entre cada **T** y el agente reductor. El espectro final no cambia con el tiempo (medido durante ca. 3 meses).

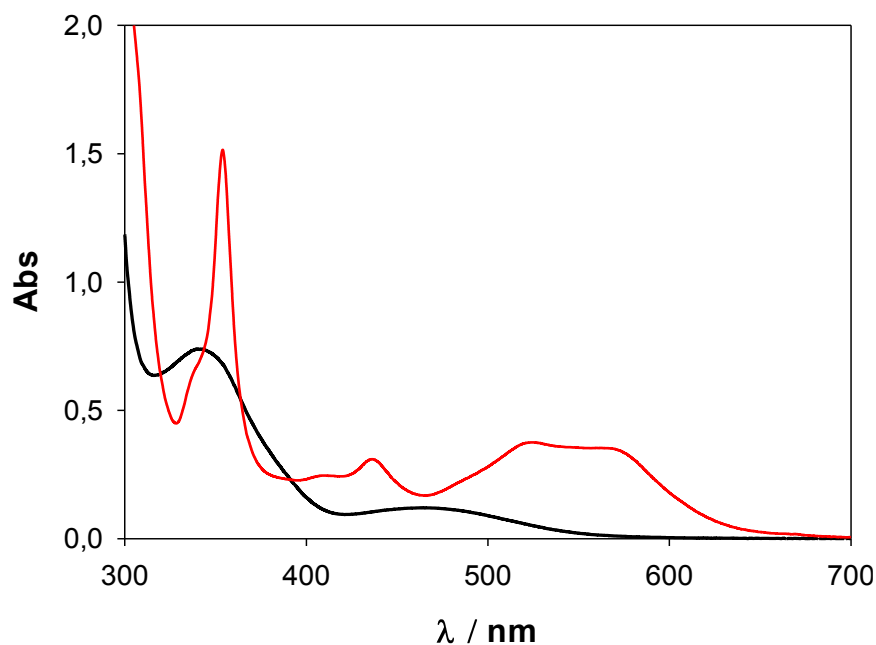


Figura VI.4. Espectros UV-Vis para **TI**: $8,97 \times 10^{-5}$ M (—) y **TI•⁻** (—) en solución de DMF.

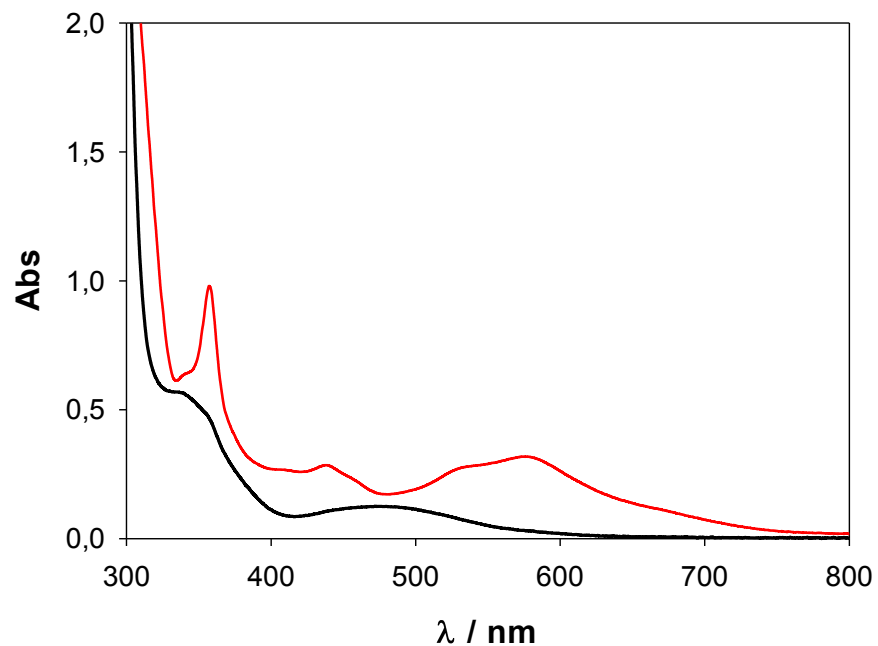


Figura VI.5. Espectros UV-Vis para TI_2 : $13,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ (—) y $\text{TI}_2^{\bullet-}$ (—) en solución de DMF.

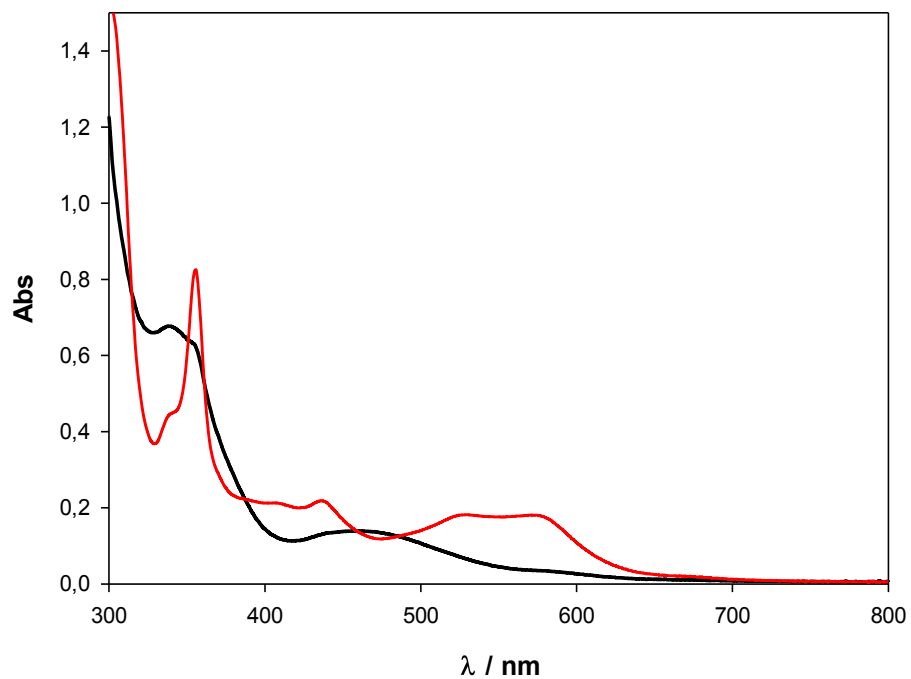


Figura VI.6. Espectros UV-Vis para TBr_2 : $10,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ (—) y $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ (—) en solución de DMF.

La obtención de respuesta en ESR para los tres derivados halogenados estudiados luego de ser reducidos por reacción química se muestra en las Figuras VI. 7-9, confirmando así la presencia de especies paramagnéticas. Las estructuras se asignan a partir de la simulación de los espectros de los aniones radicales de $\text{TI}_2^{\bullet-}$ y $\text{TBr}_2^{\bullet-}$. No se ha logrado una simulación con un buen ajuste para $\text{TI}^{\bullet-}$.

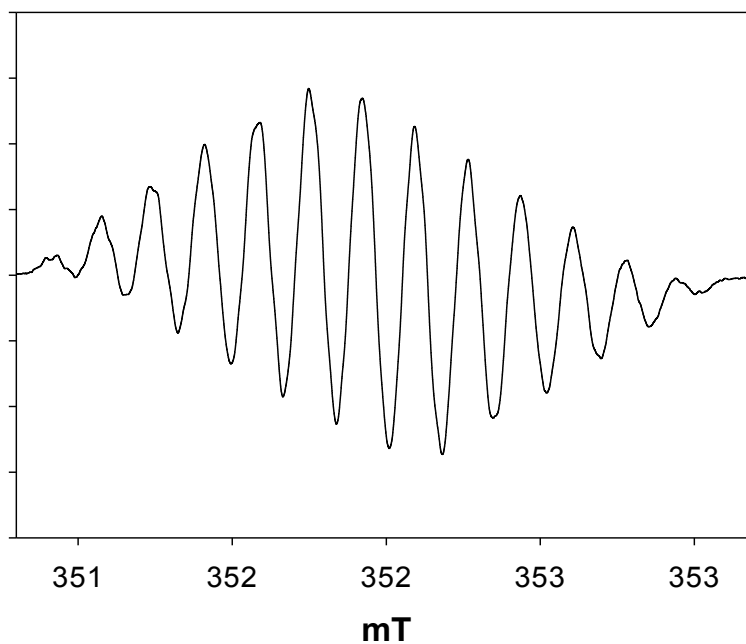


Figura VI.7. Espectro de ESR experimental para $\text{TI}^{\bullet-}$ generado por reducción química. Concentración de TI : 3,12 mM. Concentración de agente reductor (LiCN): 30 mM. Solvente: DMF.

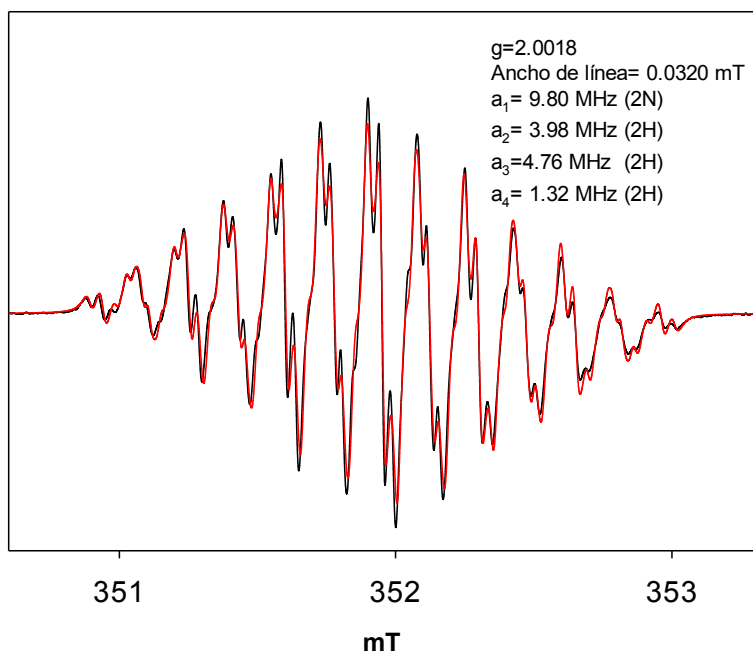


Figura VI.8. Espectros de ESR (—) experimental y (—) simulado $\text{TI}_2^{\bullet-}$ generado por reducción química. Concentración de TI_2 : 3,32 mM. Concentración de agente reductor (LiCN): 30 mM. Solvente: DMF. ($a_1 = 9,80 \text{ MHz} = 0,35 \text{ mT (2N)}$; $a_2 = 3,98 \text{ MHz} = 0,14 \text{ mT (2H)}$; $a_3 = 4,76 \text{ MHz} = 0,17 \text{ mT (2H)}$; $a_4 = 1,32 \text{ MHz} = 0,047 \text{ mT (2H)}$).

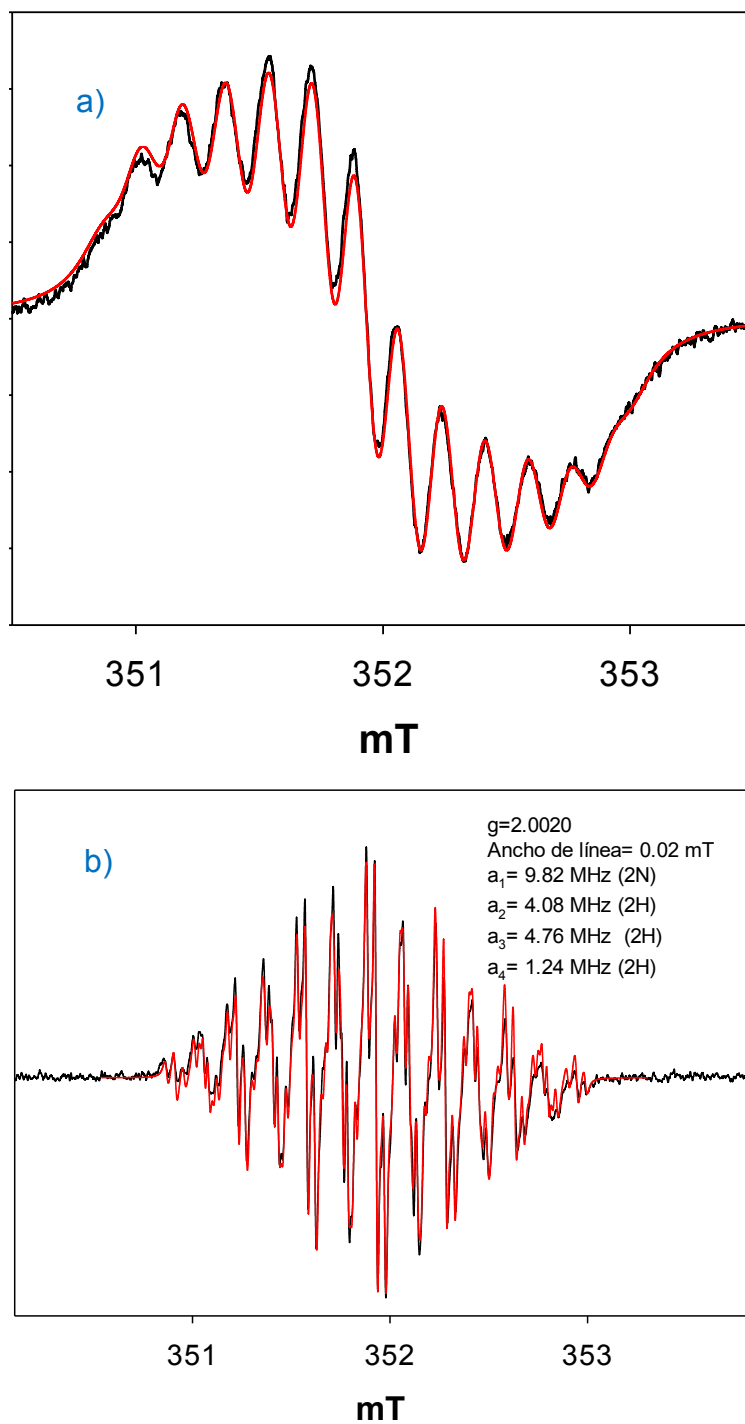


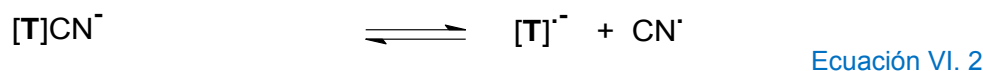
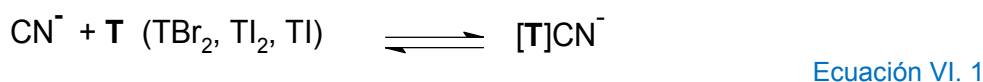
Figura VI.9. Espectros de ESR (—) experimental y (—) simulado para $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ generado por reducción química. a) 30 min de reacción y b) 5 días de reacción. Concentración de agente reductor (LiCN): 30 mM. Concentración de TBr_2 : 3,75 mM. Solvente: DMF. ($a_1 = 9,82 \text{ MHz} = 0,35 \text{ mT}$ (2N); $a_2 = 4,08 \text{ MHz} = 0,145 \text{ mT}$ (2H); $a_3 = 4,76 \text{ MHz} = 0,17 \text{ mT}$ (2H); $a_4 = 1,24 \text{ MHz} = 0,044 \text{ mT}$ (2H)).

Es importante destacar que, las diferencia en los espectros medidos a dos tiempos para $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ (30 min y 5 días ver [Figura VI. 9a](#) y [b](#)) se deben únicamente a diferentes anchos de línea individuales (0,13 mT para [Figura VI. 9a](#) y 0,02 mT para [Figura VI. 9b](#)). La disminución del ancho de línea espectral para varios días después del inicio de la reacción lleva a un espectro que presenta una estructura hiperfina más definida, comportamiento que indica un mayor tiempo de relajación de espín (ver [Figura VI. 9b](#)). El ancho de línea individual observado para tiempos cortos de reacción puede atribuirse a la transferencia electrónica entre el anión radical y la especie precursora diamagnética presente en la muestra. Este fenómeno, que en su efecto sobre el espectro resulta muy similar al intercambio electrón-espín,[315] aumenta las velocidades de relajación de espín causando un ensanchamiento de las líneas ESR y oscureciendo la estructura hiperfina. Este efecto no existe para tiempos largos cuando se reducen los anchos de las líneas y se observa una estructura hiperfina bien resuelta. Este comportamiento está apoyado por la conocida asociación ion-sustrato que puede ocurrir con algunos sustratos.[316]

Adicionalmente, resulta interesante notar que los dos núcleos de Br equivalentes en $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ podrían tener un efecto sobre las señales debido a que este halógeno posee dos isótopos estables (^{79}Br y ^{81}Br con una abundancia ca. 50% cada uno) con un espín nuclear $I = 3/2$ y similares relaciones giromagnéticas. Sin embargo, al ser incluidos en las simulaciones realizadas en esta Tesis no se obtienen resultados exitosos. En coincidencia con los resultados obtenidos en esta Tesis, Symons M.C.R[317] informa la ausencia de división hiperfina en fase líquida para Br en el espectro de DBNBS (sulfonato de dibromonitrosobenceno) y propone que la estructura hiperfina de Br está gobernada por efectos cuadrupolo que no pueden observarse en estado líquido. Aunque esta tentativa de explicación está lejos de ser concluyente, aún no se han encontrado mejores argumentos para explicar el fenómeno observado. Por lo anterior, para lograr el ajuste de los espectros solo fue necesario considerar los dos núcleos de nitrógeno y los tres pares de protones equivalentes. El mismo patrón de simulación se extiende para $\text{TI}_2^{\bullet-}$

El mecanismo propuesto y que explica el comportamiento de los **T** en presencia de LiCN involucra dos reacciones de equilibrio consecutivas: la adición del ion cianuro (CN^-), base reductora y con carácter nucleofílico a uno de los dos dobles enlaces $>\text{C}=\text{N}-$ del heterociclo para formar un derivado tipo tiadiazolina (ver [Ecuación VI.1](#)) y la formación del anión radical $\text{T}^{\bullet-}$ (ver [Ecuación VI.2](#)) en [Esquema VI.2](#). La propuesta realizada se apoya

en el comportamiento reportado para **Tr**, para el cual se detecta mediante picos voltamétricos la electroreducción a -2.0 V y electrooxidación a +0.67 V del anión tipo 1,2,5-tiadiazolina ([**Tr**]CN⁻). Además, se observan los picos a -0,67 y -1,26 V correspondientes a la electroreducción de **Tr** a **Tr**^{•-} en equilibrio con el anión tipo tiadiazolina y a la reducción de **Tr**^{•-}, respectivamente. La posible formación de cianógeno a partir de CN[•] (ver [Ecuación VI.2](#)) desplaza la reacción global a la formación del anión radical. Por lo tanto, el producto predominante de la reacción es el anión radical. La ausencia de **T** y [**T**]CN⁻ (ver [Esquema VI.2](#)) en las etapas avanzadas de la reacción también probablemente causa una mejor detección de la estructura hiperfina bien resuelta en el espectro de ESR del anión radical que se observa después de algunos días (ver [Figura VI.9](#)) debido al estrechamiento de los anchos de línea individuales, indicativo de una disminución en la velocidad de relajación de spin.



[Esquema VI.2](#). Reacciones de equilibrio consecutivas para explicar la reacción de **TI**, **TI**₂ y **TBr**₂, con LiCN.

Los rendimientos molares (ver **Capítulo. II, sección II.4.3.1**) para la reducción química de **TI**, **TI**₂ y **TBr**₂ con LiCN, calculados a partir de los valores máximos de las intensidades de corriente del pa1 y los tiempos de reacción (t) para los cuales se alcanzaron esos valores se muestran en la [Tabla VI.1](#). Los rendimientos molares (**R**_{q,T}-%) resultan elevados para los tres sustratos orgánicos.

Tabla VI.1. Rendimientos molares porcentuales ($R_{Q,T\cdot^-}$ %) y tiempos (t) para alcanzar el máximo de concentración de anión radical ($T\cdot^-$) generado por reducción química de **TI**, **TI₂** y **TBr₂** en solución de DMF con LiCN.

Compuesto	Concentración (mM)	LiCN (mM)	t (h)	$R_{Q,T\cdot^-}$ %
TI	3,12	30	20	92
TI₂	3,32	30	22	98
TBr₂	2,85	30	20	95

VI.2.1.2. Acumulación electroquímica

Los aniones radicales se acumularon mediante EPC de soluciones de **TI**, **TI₂** y **TBr₂** en el medio electrolítico DMF/NaClO₄ aplicando un potencial (E_{apl}) 0,1 V más catódico que el E_{pc1} correspondiente. El curso de la reacción se siguió en el tiempo midiendo las intensidades de corriente catódica ($pc1$) y anódica ($pa1$) en los VsCs propios. En las [Figuras VI.10-12](#) se muestran los VsCs de los precursores sin electrolizar y los registrados inmediatamente después de finalizada la EPC para la acumulación de $TI\cdot^-$, $TI_2\cdot^-$ y $TBr_2\cdot^-$. En el barrido catódico (línea continua azul) se observa que el reactivo de partida ha desaparecido de la solución electrolítica restando una I_{pc1} ca. 1% de la corriente inicial medida. Por otro lado, en el barrido anódico (línea continua roja), a partir del potencial de reposo de la solución, se observa el pico anódico correspondiente a la oxidación del anión radical, el cual no aparece en un barrido anódico en la solución sin electrolizar (ver **Capítulo V**, **sección V.2.5**, [Figura V.21](#)). Tras el proceso de electrolisis se evidencia un cambio de color, y considerando que se entiende por *electrocromismo* al cambio reversible de las propiedades ópticas de un material producido por procesos de oxidación-reducción inducidos por métodos electroquímicos al variar la diferencia de potencial que se les aplica,[318,319] el cambio reversible de color que experimentan los derivados tiadiazólicos (gama de colores rojo-anaranjado) investigados en esta Tesis al ser electrorreducidos a los aniones radicales correspondientes (gama de colores violetas intensos) o dianiones (color no conocido) según el potencial aplicado, permitiría considerarlos como posibles materiales electrocromicos.

Los espectros UV-Vis registrados inmediatamente después de finalizada la EPC exhiben similares características que los obtenidos por vía química para $\text{TI}^{\bullet-}$, $\text{TI}_2^{\bullet-}$ y $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ (ver Figura VI.4A).

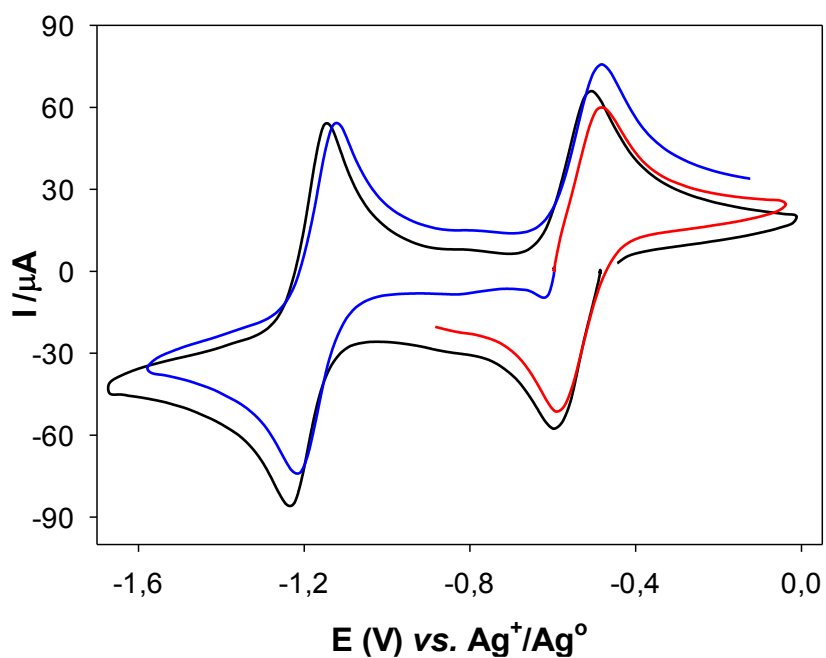


Figura VI.10. VC de TI (3,00 mM). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico sin electrolizar; (—): barrido inicial catódico y (—): anódico luego de finalizar la electrólisis. Potencial aplicado: -0,68 V. Tiempo de electrólisis: 70 min.

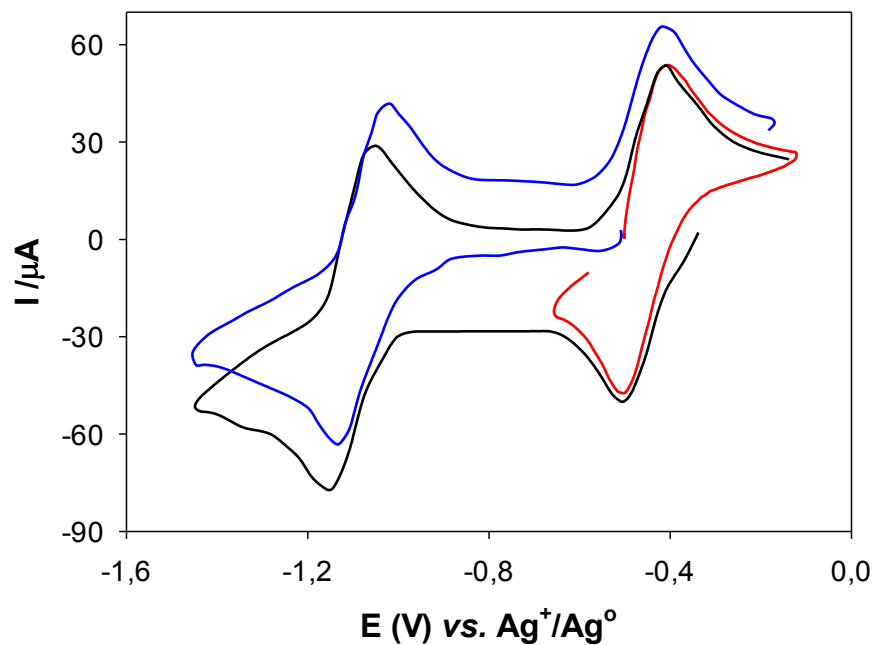


Figura VI.11. VC de TI_2 (3,27mM). Solvente: DMF. Electrolyto soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico sin electrolizar; (—): barrido inicial catódico y (—): anódico luego de finalizar la electrolisis. Potencial aplicado: -0,63 V. Tiempo de electrolisis: 100 min

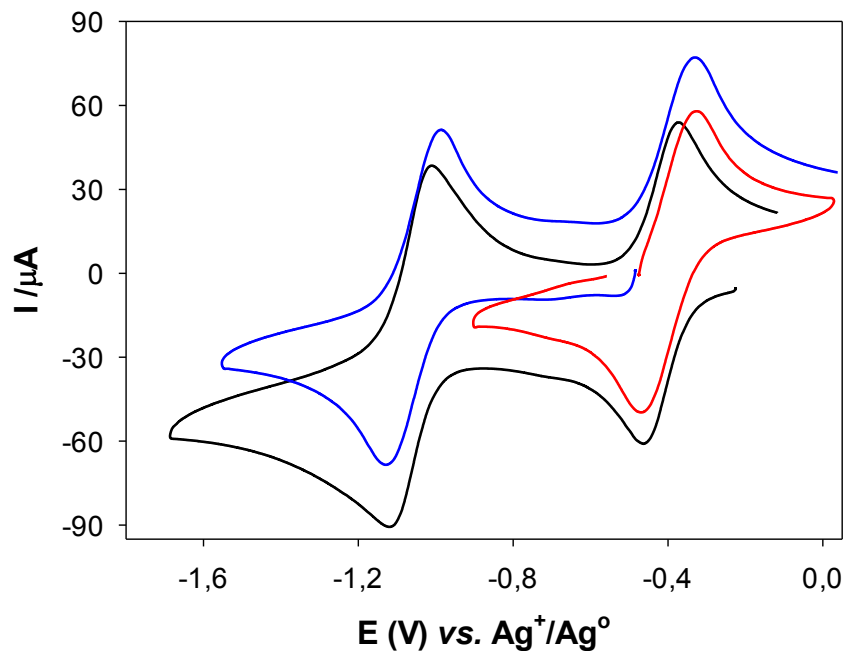


Figura VI.12. VC de TBr_2 (3,19 mM). Solvente: DMF. Electrolyto soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico sin electrolizar; (—): barrido inicial catódico y (—): anódico luego de finalizar la electrolisis. Potencial aplicado: -0,60 V. Tiempo de electrolisis: 60 min

Los espectros ESR de las soluciones electrolizadas (ver Figuras VI.13-15) evidencian la presencia de especies paramagnéticas. Los espectros ESR experimentales y sus simulaciones permiten confirmar la identidad propuesta para los aniones radicales ($\text{TI}^{\bullet-}$, $\text{TI}_2^{\bullet-}$ y $\text{TBr}_2^{\bullet-}$). La comparación de los espectros y de los valores de g calculados permite concluir para cada uno de los compuestos que los aniones radicales generados por reacción electroquímica son los mismos que los obtenidos por vía química. Los espectros de ESR se simulan con el mismo conjunto de parámetros hiperfinos establecidos en los espectros generados vía química, las diferencias solamente están relacionadas con anchos de línea lo cual se debe a los procesos de relajación de espín que dependen del entorno en el cual fueron generados los aniones radicales. Si bien se muestra una simulación para $\text{TI}^{\bullet-}$ (ver Figuras VI.13) en el que incluyen todos los núcleos de N y H presentes, este ajuste continúa siendo no completamente satisfactorio.

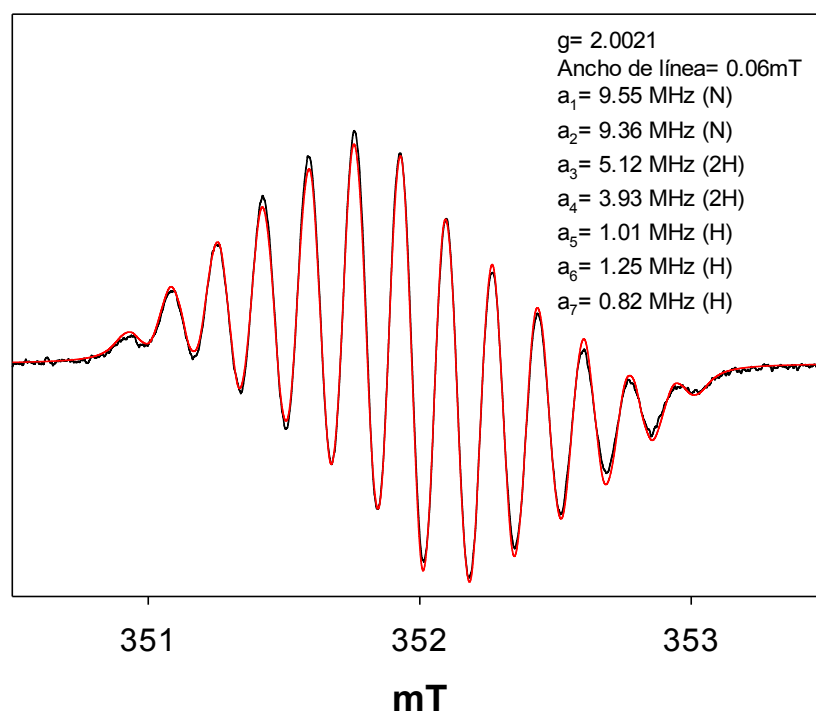


Figura VI.13. Espectros ESR experimental y simulado para $\text{TI}^{\bullet-}$ generado por reducción electroquímica. Concentración de TI : 3,00 mM Potencial aplicado: -0,68 V Solvente: DMF. ($a_1 = 9,55 \text{ MHz} = 0,34 \text{ mT}$ (2N); $a_2 = 9,36 \text{ MHz} = 0,33 \text{ mT}$ (2H); $a_3 = 5,12 \text{ MHz} = 0,18 \text{ mT}$ (2H); $a_4 = 3,93 \text{ MHz} = 0,13 \text{ mT}$ (H); $a_5 = 1,01 \text{ MHz} = 0,036 \text{ mT}$ (H); $a_6 = 1,25 \text{ MHz} = 0,044 \text{ mT}$ (H); $a_7 = 0,85 \text{ MHz} = 0,030 \text{ mT}$ (H)).

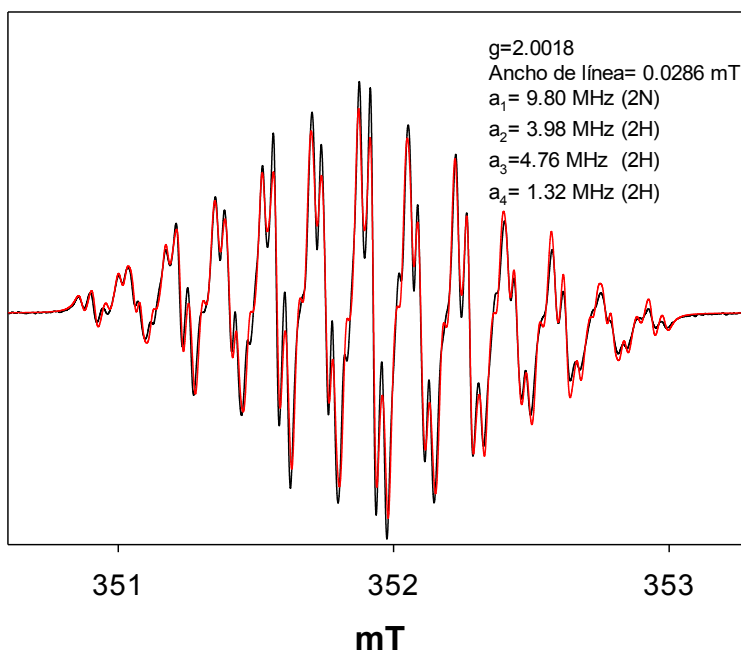


Figura VI.14. Espectros ESR experimental y simulado para $\text{TI}_2^{\bullet-}$ generado por reducción electroquímica. Concentración de TI_2 : 3,27 mM Potencial aplicado: -0,63 V. Solvente: DMF. ($a_1 = 9,80 \text{ MHz} = 0,34 \text{ mT}$ (2N); $a_2 = 3,98 \text{ MHz} = 0,142 \text{ mT}$ (2H); $a_3 = 4,76 \text{ MHz} = 0,17 \text{ mT}$ (2H); $a_4 = 1,32 \text{ MHz} = 0,047 \text{ mT}$ (2H)).

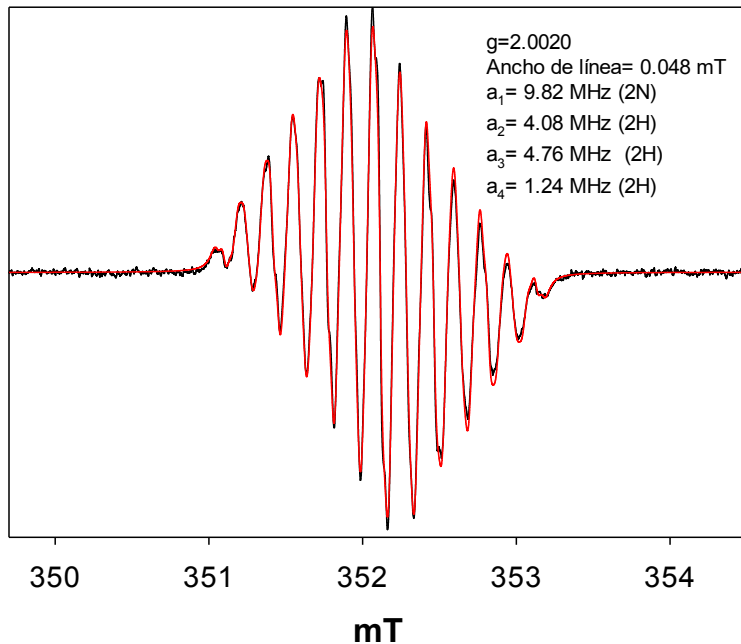


Figura VI.15. Espectros ESR experimental y simulado para $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ generado por reducción electroquímica. Concentración de TBr_2 : 3,19 mM Potencial aplicado: -0,60 V Solvente: DMF. ($a_1 = 9,82 \text{ MHz} = 0,35 \text{ mT}$ (2N); $a_2 = 4,08 \text{ MHz} = 0,145 \text{ mT}$ (2H); $a_3 = 4,76 \text{ MHz} = 0,17 \text{ mT}$ (2H); $a_4 = 1,24 \text{ MHz} = 0,044 \text{ mT}$ (2H)).

Los resultados principales para los experimentos EPC a un potencial correspondiente a la primera transferencia de carga para **TI**, **TI₂** y **TBr₂** se muestran en la [Tabla VI.2](#).

Tabla VI.2. Condiciones experimentales y resultados principales para la electroreducción por EPC de los derivados halogenados de fenantro [9,10-c] [1,2,5] tiadiazol 1,1-dióxido en solución de DMF.

Sustrato orgánico (conc. mM) ^a	E _{apl} (V)	t _{electrólisis} ^b (min)	Q (C)	R _{EPC, T•-} % ^c (rendimiento molar porcentual)
TI (3,00)	-0,68	70	6,89	100
TI₂ (3,27)	-0,63	70	6,19	97
TBr₂ (3,19)	-0,60	60	6,99	99

a) 18 ml de solución como catolito. b) La electrólisis se consideró completa cuando la intensidad de corriente correspondiente al primer pico catódico disminuyó hasta ca. 1% de la intensidad de corriente inicial. c) R_{EPC, T•-} %: rendimiento molar anión radical ($100 \times [T^{\bullet-}]/[T]_0$) al final de la EPC.

Los rendimientos molares (R_{EPC, T•-} %, [Tabla VI.2](#)) resultan elevados para los tres sustratos orgánicos y la carga total que circulada (Q/Coulombios, [Tabla VI.2](#)) durante la EPC corresponde aproximadamente a la transferencia de un Faraday/mol de sustrato **T**. El rendimiento molar de los radicales obtenidos vía electroquímica resulta prácticamente cuantitativo (ca. 100%), las pequeñas diferencias observadas podrían atribuirse a la difusión del material en la celda de electrólisis, porque en ciertos experimentos se ha observado una suave coloración correspondiente al anión radical en el anolito.

VI.2.1.3. Acumulación fotoinducida

Para estudiar la acumulación fotoinducida de los aniones radicales se selecciona **TBr₂^{•-}** debido a que el derivado halogenado precursor presenta el menor potencial de reducción estudiado en esta Tesis.

Los compuestos **Tr** y **TBr₂** en solución de DCM, ACN o DMSO son estables (verificado por UV-Vis, VC y TLC) expuestos a la luz ambiente durante largos periodos de tiempo (1 año o más). Sin embargo, los compuestos en solución de DMF expuestos a la luz y temperatura del laboratorio son muy lentamente reducidos a los correspondientes aniones radicales. Estas observaciones también se verifican cuando **Tr** y **TBr₂** en solución

en DMF son irradiados. Los compuestos en solución de solventes no acuosos se irradiaron con diferentes lámparas. La irradiación con la lámpara de sodio (λ : 589,3 nm) no causa una disminución de las bandas características de **Tr** y **TBr₂** en el espectro UV-Vis de los compuestos (ver Figuras VI.5A-6A), y las bandas de absorción correspondientes a los aniones radicales no aparecen.

Cuando una solución de **TBr₂** y de **Tr** en DMF se irradia con lámpara de amplio espectro (200-800 nm) o con lámpara de luz monocromática de 254 nm (experimento realizado únicamente para **Tr**), los espectros UV-Vis muestran los siguientes cambios: la desaparición de las bandas características de los precursores y la aparición de las bandas correspondientes a los aniones radicales correspondientes. Para **TBr₂** la formación del anión radical se evidencia en los siguientes cambios espectrales. La banda en 330 nm (ver línea negra en Figura VI.16) para **TBr₂** disminuye con el tiempo de irradiación y aparece una banda aguda ca. 360 nm para t = 90 min (ver línea azul en Figura VI.16), adicionalmente en la zona ca. 475 nm se mantiene constante y entre 500-700 nm aparecen nuevas bandas que aumentan con el tiempo de reacción alcanzando un máximo para t = 90 min. No se observa la existencia de puntos isosbiéticos. A medida que aumenta el tiempo de irradiación las nuevas bandas de absorción propias de los aniones radicales disminuyen de intensidad hasta desaparecer (ver línea roja en Figura VI.17). Esta desaparición del anión radical puede considerarse debida a reacciones fotoquímicas y/o fotoinducidas posteriores a su formación. Resulta interesante resaltar que en solución de otros solventes (DCM, ACN o DMSO) los aniones radicales no se detectan. Por lo tanto, la acumulación fotoinducida de los aniones radicales puede alcanzarse únicamente irradiando con luz de alta energía y exclusivamente en solución de DMF.

La presencia de los aniones radicales también se evidencia por medidas VC y ESR de las en las soluciones irradiadas. Para el anión radical **TBr₂^{•-}** se muestran los resultados obtenidos en las Figuras VI.18 y 19.

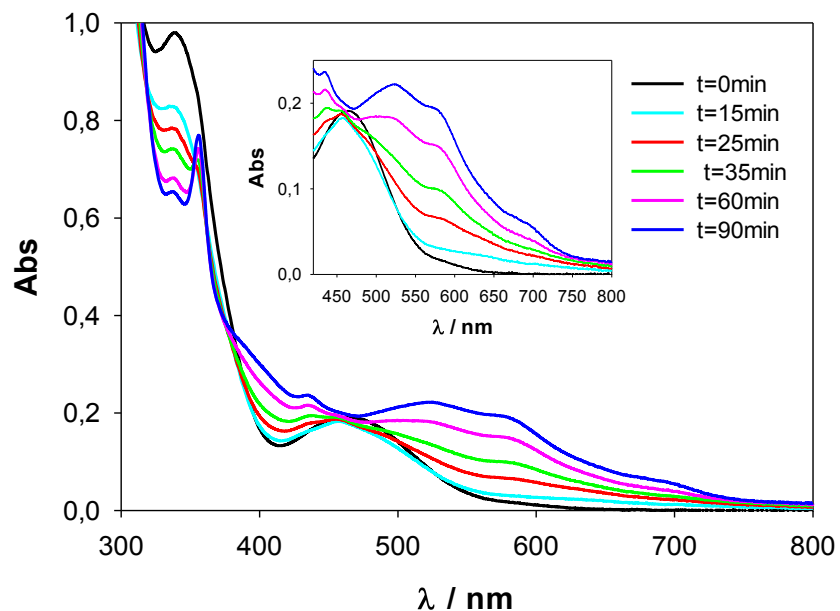


Figura VI.16. Formación de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ por vía fotoinducida con lámpara de amplio espectro (200-800 nm) en el solvente DMF, seguido en el tiempo por UV-Vis. TBr_2 : $1,30 \times 10^{-4} \text{ M}$ (—).

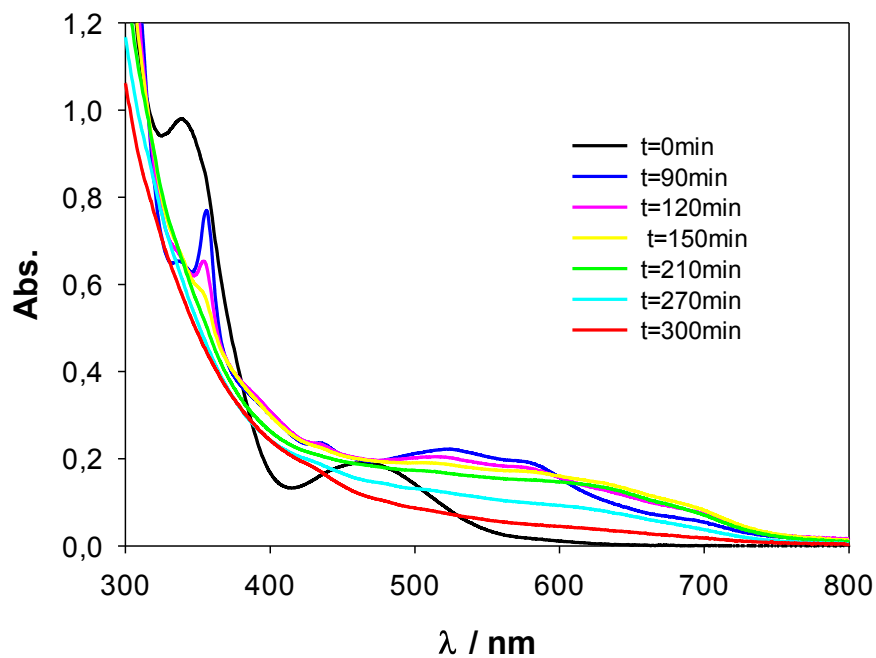


Figura V.17. Desaparición de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ por vía fotoinducida con lámpara de amplio espectro (200-800 nm) en DMF una vez alcanzado el máximo, seguido por UV-Vis. TBr_2 : $1,03 \times 10^{-4} \text{ M}$ (—) en función del tiempo de irradiación.

Los VsCs (barridos anódicos desde el Erep) de la solución de reacción de TBr_2 en DMF irradiado con lámpara de amplio espectro (200-800 nm) además de mostrar la señal

de oxidación del $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ (pa1) revela varios picos entre -0,09 y +0,6 V (ver Figura VI.18). Esta zona de potencial coincide aproximadamente con los potenciales en los que ocurre la electrooxidación de aminas alifáticas secundarias o terciarias.[106,320]

EL espectro de ESR de la solución irradiada confirma que la especie detectada por VC corresponde al anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$. El registro de los espectros para $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ a diferentes tiempos de irradiación mostrando la evolución de la reacción se muestra en la Figura VI.19.

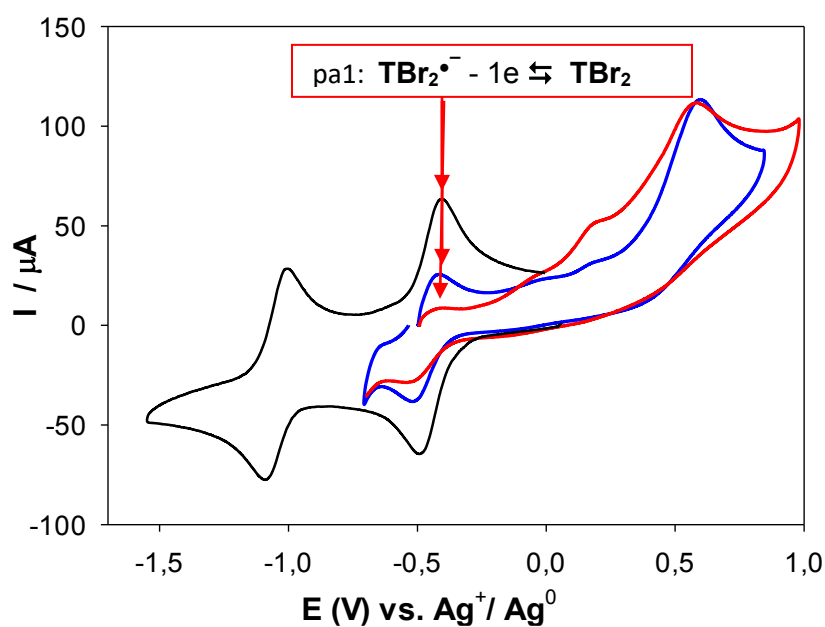


Figura VI.18. Formación de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ por vía fotoinducida con lámpara de amplio espectro (200-800 nm) en solución de DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2$ V/s. TBr_2 : 3,01 mM. $t = 0$ min (—), $t = 25$ min (—) y $t = 90$ min (—).

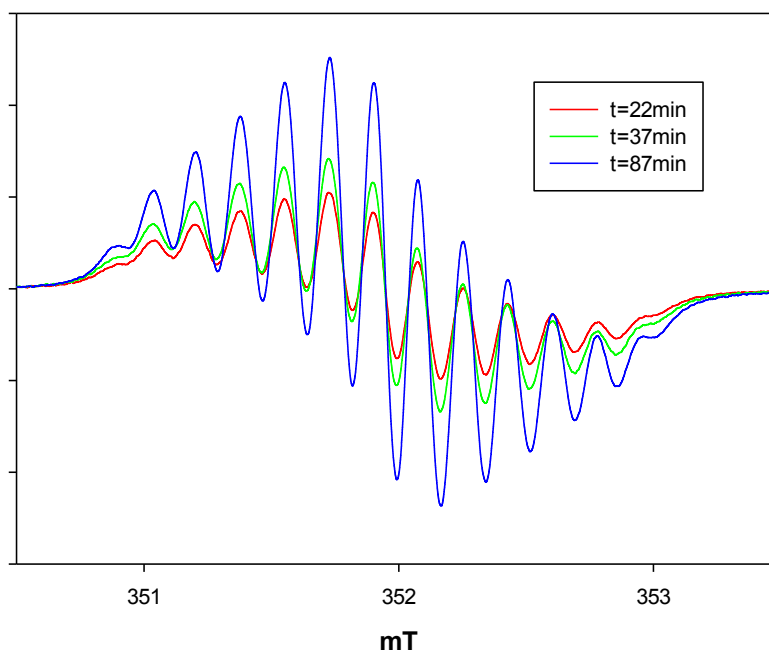
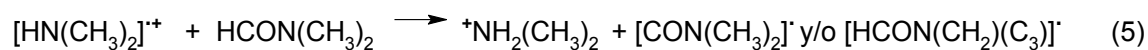
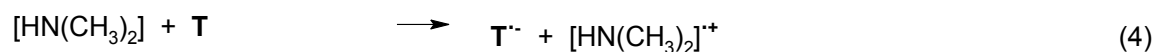
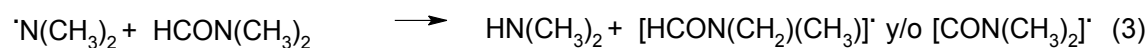
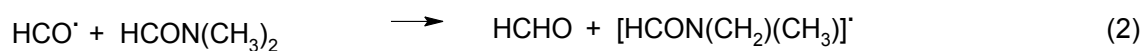
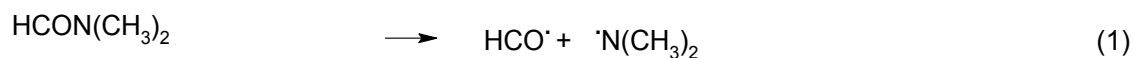


Figura VI.19. Formación de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ por vía fotoinducida con lámpara de amplio espectro (200-800 nm) en solución de DMF, seguido en el tiempo por ESR. TBr_2 : 3,05 mM.

Los resultados presentados arriba, sugieren que la luz de longitudes de onda fotoquímicamente activas es absorbida por el solvente provocando la formación de especies reductoras que posteriormente reaccionan con el tiadiazol para dar origen a su anión radical. El análisis cualitativo por cromatografía gaseosa empleando un detector de masas de las mezclas de reacción mostró la presencia de dimetilamina (DMA). Se propone un mecanismo de reacción para la reacción fotoinducida de TBr_2 en solución de DMF (ver Esquema VI.3). Se destaca que no se detectan especies radicalarias si la reacción fotoinducida se lleva a cabo en solventes que no poseen el grupo funcional amida. J.H. DeLap y H.H. Dearman[321] proponen un mecanismo similar de producción de radicales como los pasos iniciales en la fotooxidación de 4-amino-4-nitrozobenceno en DMF, para Sharkey y Mochell[322] como los pasos iniciales en el fotooxidación de amidas, y por M.L. Lipciuc[323] como resultado de un estudio experimental y teórico sobre la fotofragmentación de DMF en fase gaseosa, a 193 nm. Además, esencialmente el mismo mecanismo aparentemente se aplica a los procesos secundarios en la radiólisis de DMF.[324] La generación de los aniones radicales en la etapa 4 del Esquema VI.3 ha sido verificada previamente para la reacción directa de Tr con aminas secundarias y terciarias.[325]



Esquema VI.3. Mecanismo de reacción propuesto para la generación de los aniones radicales por vía fotoinducida.

Como ensayo adicional para confirmar el mecanismo de reacción propuesto (*ver Esquema VI.3*), se realizaron para el compuesto base **Tr** irradiaciones en presencia otras amidas, una (N,N-dimetilacetamida, DMAc) que no contiene el grupo formilo (HC=O) y sin capacidad de formación de fuertes puentes de hidrógeno dado que el grupo amino (-NH₂) de la amida se encuentra disustituido con dos metilos, -N(CH₃)₂, y otra (formamida, FM) que contiene el grupo HC=O y tiene capacidad de formación de fuertes enlaces por puente de hidrógeno debida al grupo -NH₂. El experimento en presencia de FM se realizó en solución de una mezcla de solventes FM (6,90 M)/ACN para alcanzar la solubilización del precursor del radical anión en concentración igual a la empleada en DMAc, y se seleccionó ACN porque **Tr** en este solvente no experimenta cambios al ser irradiado. Se encuentra que, para los tiempos estudiados en presencia de DMAc, no se observa la formación del anión radical (*ver Figura VI.20*). En cambio, en presencia de FM, a un tiempo superior a 23 h se evidencia la formación de **Tr**^{•-} (*ver Figura VI.21*), las bandas características de esta especie en la zona del visible se encuentran desplazadas hacia el azul respecto de la misma especie generada en DMF. Estos resultados confirman la etapa 1 del mecanismo propuesto.

El desplazamiento de las bandas características de **Tr**^{•-} en la zona visible del espectro hacia mayores energías en la misma zona se atribuye a un efecto del solvente. El efecto del solvente sobre el espectro es un tema complejo, de todos modos, se intenta

racionalizar cualitativamente el efecto observado. FM es un solvente más polar (ca. 3 veces más medido por la constante dieléctrica) que DMF y es capaz de interactuar con el anión radical a través de enlaces por puente de H, mientras que ACN (polaridad similar a DMF medida por constante dieléctrica) y DMF no tienen estas características. Una mayor solvatación (solvatación específica por formación de puentes de hidrógeno y atracción ion-dipolo) del radical anión en su estado básico que en su estado excitado causaría el efecto hipsocrómico observado.

Para todos los casos a mayores tiempos de irradiación que el correspondiente a la obtención del máximo del anión radical, dicha especie desaparece.

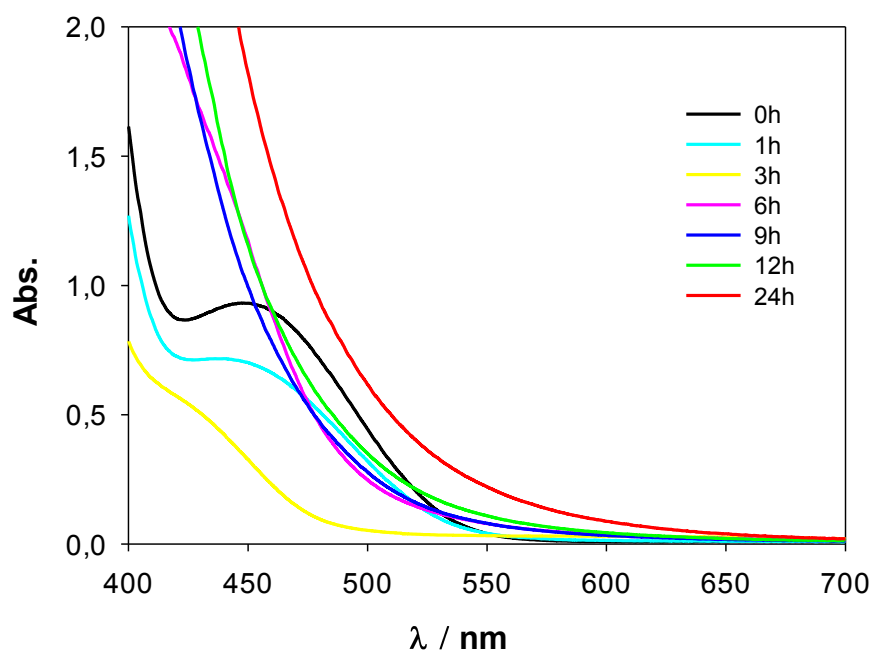


Figura VI.20. Espectros UV-Vis de Tr 1,01 mM en DMac-ACN irradiado con lámpara de 200-800 nm. (7,05 M de DMac en ACN).

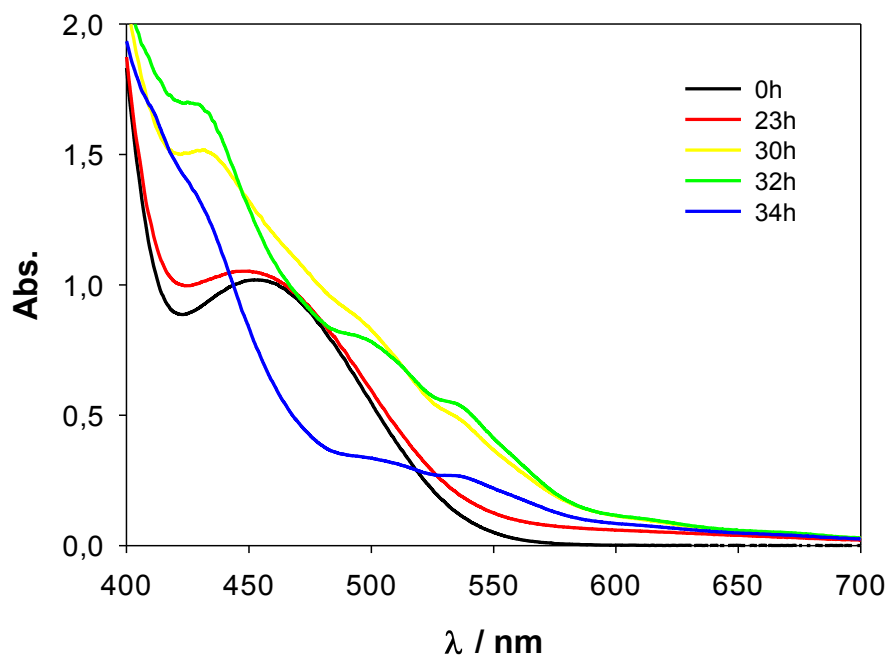


Figura VI.21. Espectros UV-Vis de **Tr** 1,01 mM en FM-ACN irradiado con lámpara de 200-800 nm. (6,90 M de FM en ACN).

En la [Tabla VI.2](#), se comparan los rendimientos molares (R%) de anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ obtenidos por acumulación química, electroquímica y fotoinducida. En todos los casos, los rendimientos molares se calculan a partir de las medidas VC. En comparación con $\text{Tr}^{\bullet-}$ se encuentra que el rendimiento del anión radical halogenado $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ es mayor en todos los sistemas de acumulación. Este comportamiento se atribuye a una mayor estabilidad del anion radical halogenado debida a la presencia de grupos electrón atrayentes en su estructura. Los resultados muestran que los aniones radicales se obtienen con mayores rendimientos por reducción química y EPC, esto se debe a las características del entorno en el que fueron acumulados y a la descomposición que experimenta el anión radical al ser irradiado.

Tabla VI.2. Rendimientos molares (R%) del anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ obtenidos por acumulación química, fotoinducida y electroquímica, medido por VC. Con fines comparativos se incluyen los resultados obtenidos para $\text{Tr}^{\bullet-}$, medidos en similares condiciones experimentales.

Sustrato	Vía de acumulación	Concentración de T (mM)	R% de $\text{T}^{\bullet-}$
Tr	EPC	3,14	90
	Reducción química	3,19	81
	Fotoinducida	3,24	37
TBr₂	EPC	3,19	99
	Reducción química	2,85	95
	Fotoinducida	3,01	44

Finalmente, se desea aclarar que para los experimentos cuyos resultados se presentan en esta sección se emplea la lámpara policromática (200-800 nm) que tiene longitudes de onda discretas (ver el espectro de emisión en **Capítulo II, sección II.4.2, Figura II. 7**). La producción de los aniones radicales es similar en ambos casos (ver **Figura VI. 22 a y b**). La lámpara de 254 nm tiene una alta intensidad (35 W) mientras la de amplio espectro tiene 6 W. La lámpara de mayor intensidad disminuye los tiempos de la reacción de formación del anión radical, pero favorece la reacción de descomposición de este. El comportamiento es cualitativamente similar con ambas lámparas. Por otro lado, es posible acumular fácilmente los aniones radicales con una lámpara (200 – 800 nm) relativamente común y de bajo costo y, además, estos experimentos resultan en un rendimiento molar de la especie buscada ligeramente mayor (ca. 5-10%) que los correspondientes usando la lámpara de luz monocromática de 254 nm.

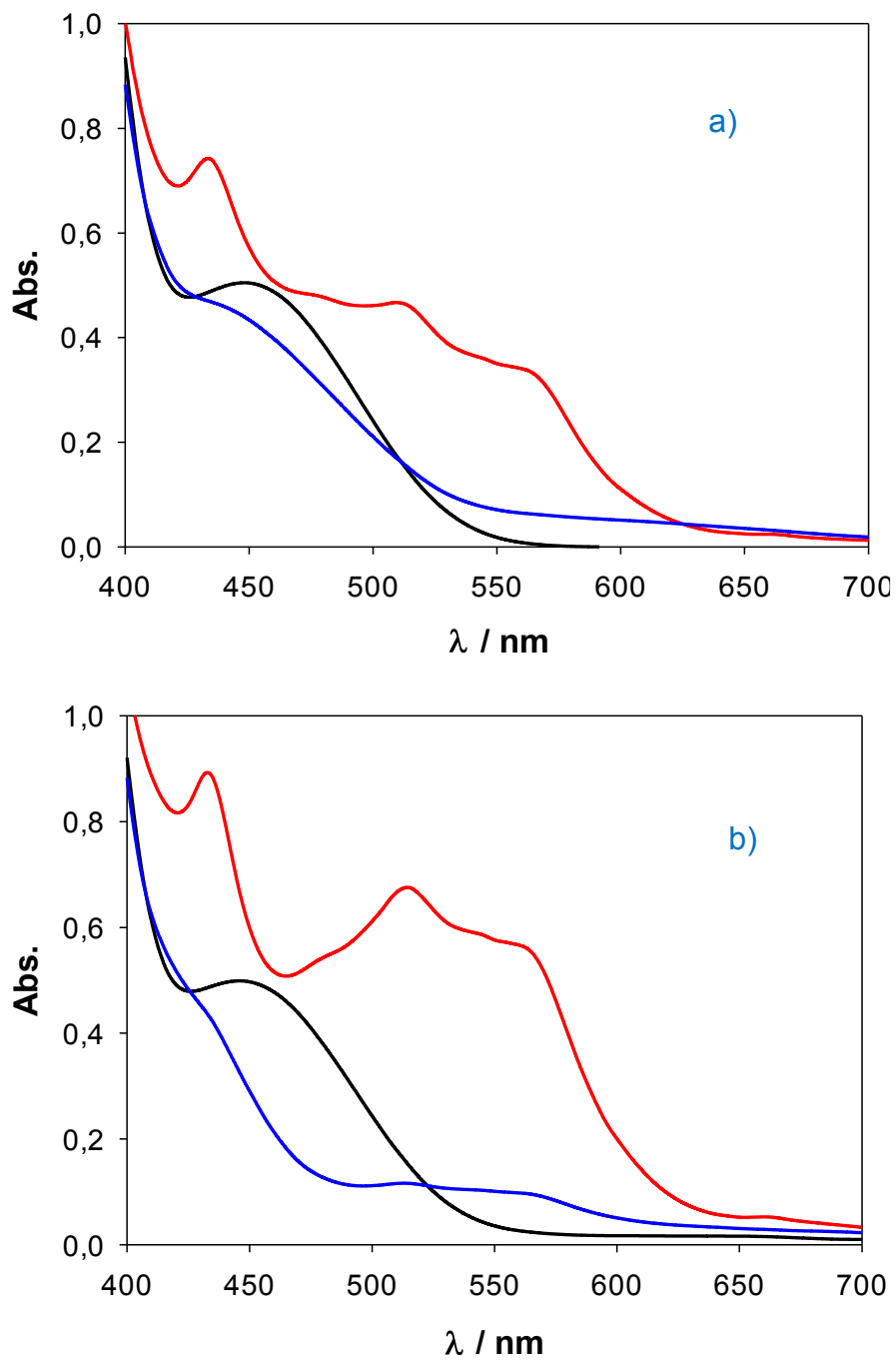


Figura VI.22. Espectros UV-Vis de Tr 3,25mM en DMF irradiado con lámpara de a) 254nm y b) 200-800 nm. (—): solución inicial sin irradiar, (—): 3 h de irradiación y (—): 5 h de irradiación.

VI.2.2. Estabilidad de aniones radicales

Se investiga la estabilidad de los aniones radicales $\text{TI}^{\bullet-}$, $\text{TI}_2^{\bullet-}$ y $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ acumulados por la vía electroquímica (EPC) en función del tiempo, a temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Una indicación de la estabilidad de las especies radicalarias se calcula como el porcentaje de disminución de la intensidad de la corriente de la señal voltamperométrica de los aniones radicales (I_{pa1}) en el tiempo.[228,229] Se muestra el resultado de ensayos sobre la estabilidad únicamente para $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ seguido por UV-Vis en ausencia y presencia de agentes atmosféricos y en función de la temperatura.

La estabilidad de los aniones radicales generados vía electroquímica en ausencia y en presencia de agentes atmosféricos (H_2O y O_2) estudiada por VC se muestra en las Figuras VI. 23-25 y 7A-12A. El tiempo inicial se registra inmediatamente después del final de la EPC (línea azul continua). Para $t = 90$ días después de finalizada la EPC se observa en el barrido anódico desde Erep de la solución, una disminución de la intensidad de corriente correspondiente a la oxidación del anión radical (línea roja discontinua) y en el barrido catódico un aumento de la intensidad de corriente correspondiente a la reducción del T (línea azul discontinua).

VI.2.2.1. Estabilidad de los aniones radicales en ausencia y en presencia de agua u oxígeno

A continuación, se muestra como ejemplo el comportamiento de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ acumulado por la vía electroquímica (EPC). Se mide la estabilidad de la especie en ausencia de los agentes atmosféricos (ver Figura VI.23), y también en presencia de 160 mM de agua (ver Figuras VI.24) u oxígeno (ver Figuras VI.25), empleando para tal fin VC. $\text{TBr}_2^{\bullet-}$, al igual que todos los aniones radicales estudiados, experimentan el comportamiento arriba descrito en la Sección VI.2.2. El aumento de la intensidad de corriente del pico catódico ($pc1$, línea azul discontinua) en la misma proporción en que disminuye la intensidad de corriente del pico anódico correspondiente a la electrooxidación del anión radical ($pa1$, línea roja discontinua) para $t = 90$ días demuestra que, en todas las condiciones estudiadas, el anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ se oxida al sustrato orgánico inicial TBr_2 . El comportamiento es similar para $\text{TI}^{\bullet-}$ (ver Figuras VI. 7A-9A) y $\text{TI}_2^{\bullet-}$ (ver Figuras VI. 10A-12A).

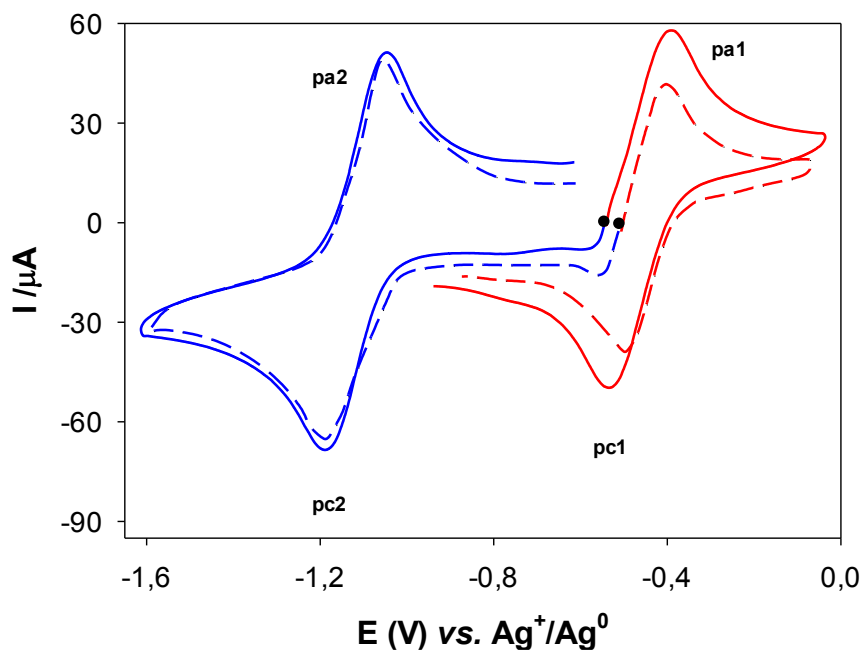


Figura VI.23. Estabilidad del anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ en ausencia de agua u oxígeno. Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico y (—): barrido inicial anódico luego de finalizar la electrólisis. (- - -): Barrido catódico (- - -): barrido anódico después de 90 días de finalizada la electrólisis. Concentración inicial de TBr_2 : 3,00 mM. • : Erep de la solución.

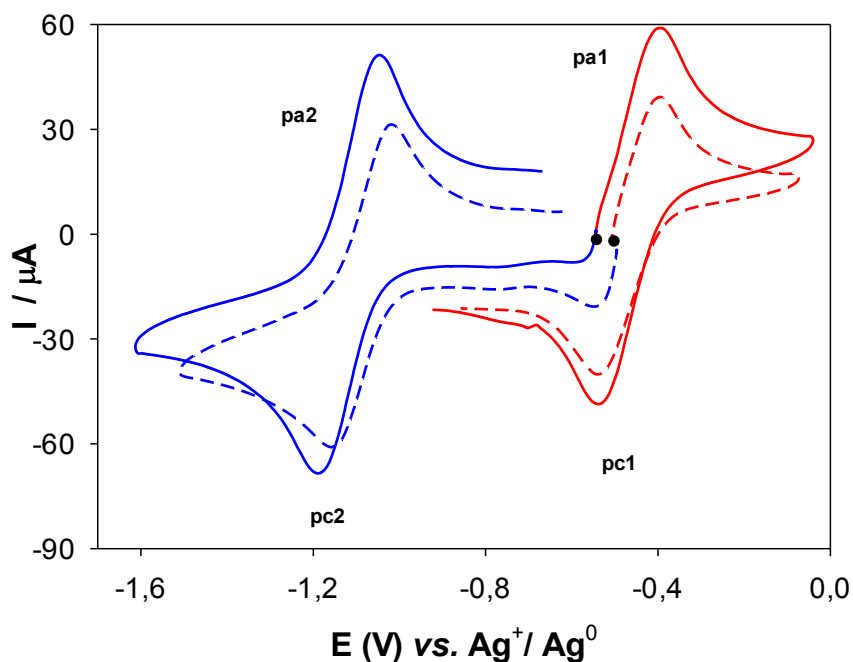


Figura VI.24. Estabilidad del anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ en presencia de H_2O (160 mM). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico y (—): barrido inicial anódico luego de finalizar la electrólisis. (- - -): Barrido catódico y (- - -): barrido anódico después de 90 días del agregado de H_2O al finalizar la electrólisis. • : Erep de la solución.

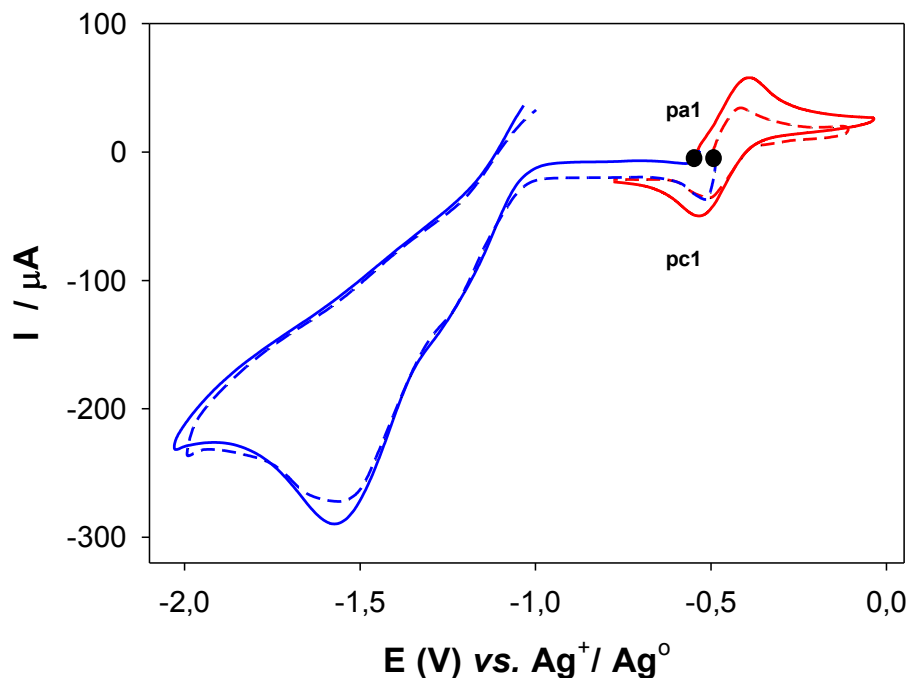


Figura VI.25. Estabilidad del anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ en presencia O_2 (g). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico y (—): barrido inicial anódico luego de finalizar la electrólisis. (- - -): barrido anódico después de 90 días después de la saturación con O_2 al final de la electrólisis. • : Erep de la solución.

La gran señal catódica a ca. -1.5 V en la [Figura VI.25](#) corresponde a la reducción del oxígeno molecular que satura la solución. Cuando el O_2 se elimina por burbujeo de N_2 , el VC resultante adquiere la forma esperada. Se muestra un ejemplo en la [Figura VI.13A](#) que corresponde a $\text{TBr}_2^{\bullet-}$

En la [Figura VI.26](#), se presenta la evolución en el tiempo del radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ medido por VC, en ausencia (círculos) y en presencia de 160 mM de H_2O (triángulos) u oxígeno saturado (cuadrados), Los resultados muestran que la concentración de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$, en el medio electrolítico DMF/ NaClO_4 permanece 70% en presencia de H_2O , 60% en solución saturada de oxígeno y 75% en ausencia de agentes atmosféricos luego de 90 días de finalizada la EPC. Como ejemplo en [Figura VI.14A](#) se muestran los VsCs para $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ en ausencia de agua y oxígeno medidos en el tiempo.

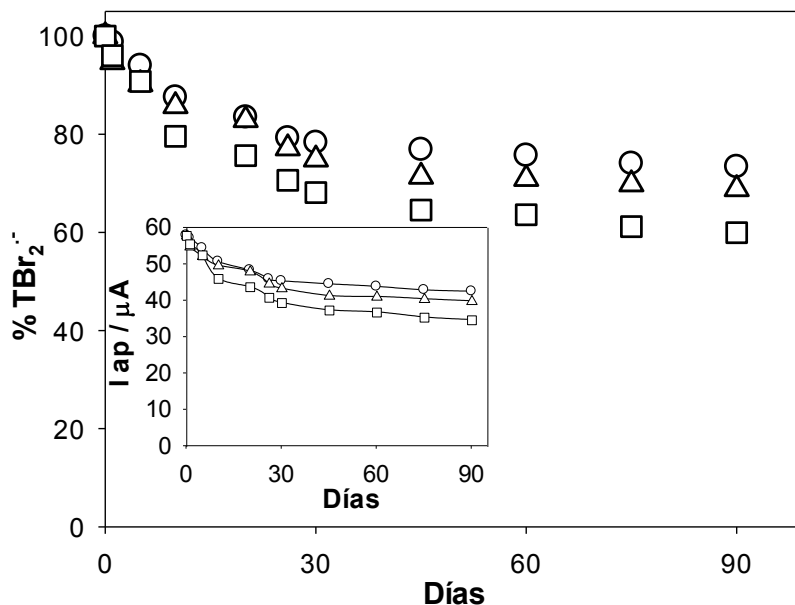


Figura VI.26. Evolución de la estabilidad de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ acumulado por CPE en el tiempo en ausencia y en presencia de agentes atmosféricos, medidos por VC. Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2$ V/s. \circ : en ausencia de agua y oxígeno. Δ : en presencia de agua (H_2O : 160 Mm). \square : en presencia de oxígeno (saturación). Concentración inicial de TBr_2 : 3,00 mM

En la [Tabla VI.3](#), se muestra el porcentaje de disminución en el tiempo para los aniones radicales estudiados en cada una de las condiciones evaluadas. Se observa que, todos los aniones radicales permanecen a un $t = 90$ días. $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ es el anión radical entre todos los aniones radicales estudiados que disminuye en menor porcentaje, mientras que, $\text{TI}^{\bullet-}$ corresponde al anión radical menos estable. Sin embargo, en comparación con $\text{Tr}^{\bullet-}$ en ausencia de agua y oxígeno, todos los aniones radicales halogenados exhiben mayor estabilidad. $\text{Tr}^{\bullet-}$ solo permanece al término de 90 días un 13% (ver [Figura VI.15A](#)).

Tabla VI.3. Porcentaje de disminución de la concentración molar de los aniones radicales $\text{TI}^{\bullet-}$, $\text{TI}_2^{\bullet-}$ y $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ en ausencia y presencia de agentes atmosféricos para 90 días después de finalizada la EPC, a temperatura ambiente, medidos por VC.

Radicales aniones	Condiciones		
	% $\text{TI}^{\bullet-}$	% $\text{TI}_2^{\bullet-}$	% $\text{TBr}_2^{\bullet-}$
En ausencia de H_2O y O_2 (g)	55	48	25
En presencia de H_2O (160 mM)	58	50	30
En presencia de O_2 (g)	66	55	40

Si bien las medidas de estabilidad se hicieron empleando VC, también podrían haberse llevado a cabo por espectrofotometría UV-Vis. En las Figuras VI.27-29 se muestran para $\text{TBr}_2^{\bullet-}$, algunos ejemplos de medida de estabilidad seguidos por esta técnica, a un periodo de tiempo menor (20 días, 480 h). Los resultados obtenidos son cualitativamente concordantes con aquellos obtenidos desde las medidas por VC.

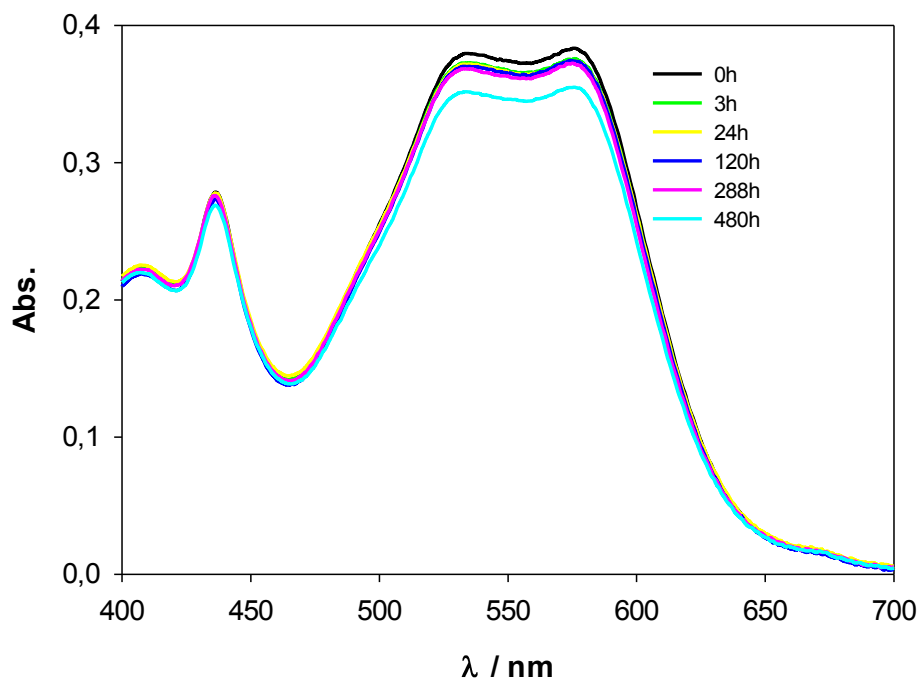


Figura VI.27. Estabilidad del anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ acumulado por EPC, en ausencia de H_2O y O_2 (g) seguido por UV-Vis. Solvente: DMF.

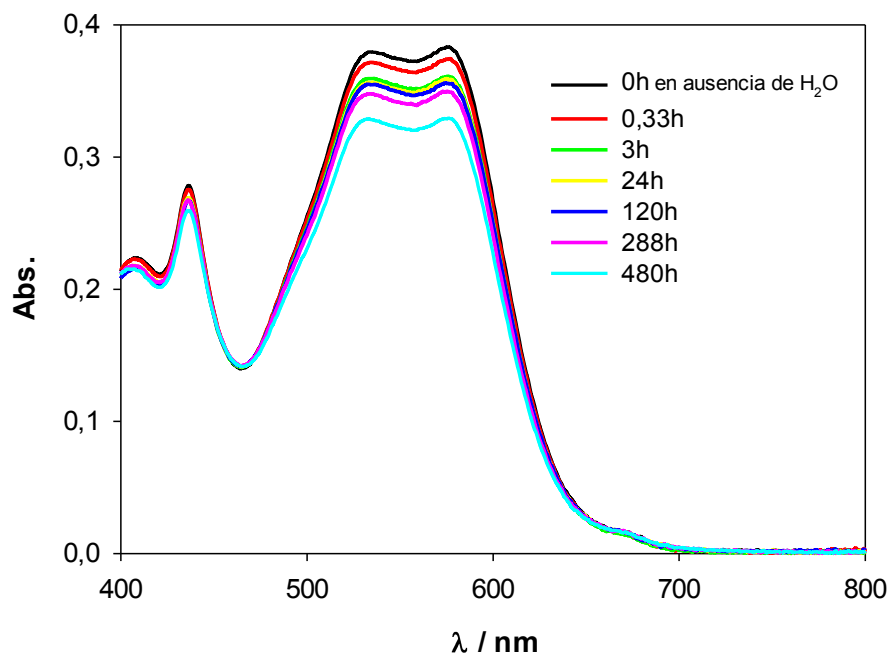


Figura VI.28. Estabilidad del anión radical $\text{TBBr}_2^{\bullet-}$ en presencia de H_2O (160 mM) seguido por UV-Vis. Solvente: DMF.

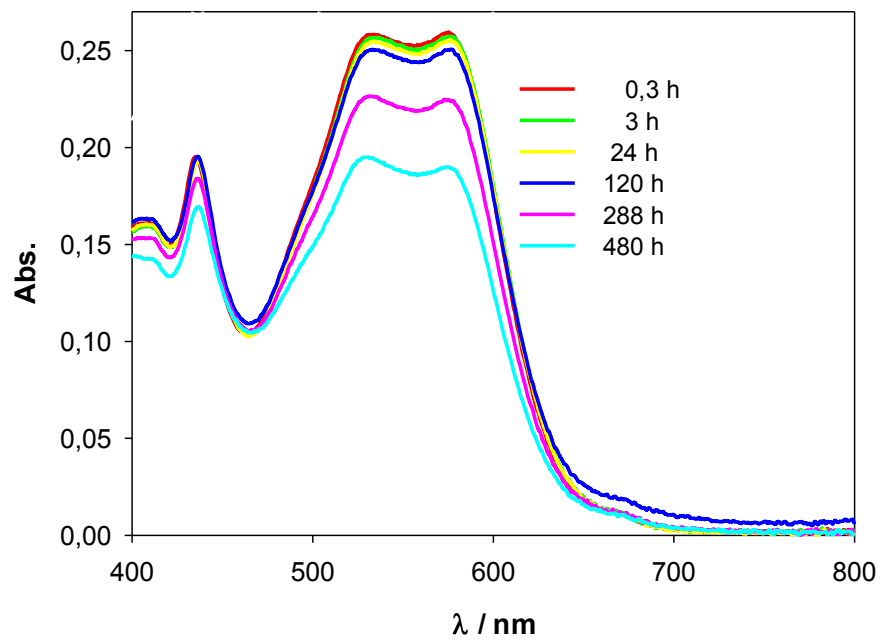


Figura VI.29. Estabilidad del anión radical $\text{TBBr}_2^{\bullet-}$ en presencia de O_2 (g) (160 mM) seguido por UV-Vis. Solvente: DMF

Los espectros UV-Vis de los aniones radicales generados por vía química se mantienen sin cambios apreciables durante largo periodo de tiempo (ca. 3 meses; ver **Sección VI.2.1.1**). Posiblemente, el exceso de base reductora causa un ambiente que evita la reoxidación de los aniones radicales a sus respectivos precursores.

Los aniones radicales derivados de 1,2,5-tiadiazol S,S-dióxido 3,4-disustituidos con sistemas aromáticos separados (ver **Capítulo V, Sección V.1, Figura V.3**) *ej.*, 3,4-difenil-1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido no persisten en solución de solventes no acuosos en presencia de donores de protones débiles (agua) u oxígeno.[224] Las reacciones de estos aniones radicales con agua u oxígeno molecular son espontáneas a temperatura ambiente. La velocidad de estas reacciones depende del potencial de reducción de la molécula neutra, siendo más rápido para los aniones radicales que se forman a partir de compuestos con un potencial de reducción más negativo. Los tiadiazoles precursores del tipo sistemas aromáticos separados generalmente presentan potenciales de reducción más catódicos (ca. -0,9 V), y los aniones radicales generados en este potencial se electrooxidan a ca. -0,7 V.[229] En cambio, **TI**, **TI₂** y **TBr₂** son electroreducidos a potenciales ca. -0,6 / -0,5 V y sus aniones radicales se electrooxidan ca. -0,5/-0,4 V. Entonces, las reacciones con los agentes atmosféricos tienen lugar a una velocidad baja. El oxígeno se reduce a ca. -0,7 V en disolventes no acuosos,[326] por lo tanto los radicales **TI^{•-}**, **TI₂^{•-}** y **TBr₂^{•-}** son estables mientras que los radicales con sistemas aromáticos separados se oxidan fácilmente a la atmósfera. En estos aniones radicales derivados de 1,2,5-tiadiazol S,S-dióxido con sistemas aromáticos conectados, la ventaja de deslocalizar la carga adicionada en un sistema aromático mayor proporciona suficiente estabilización por resonancia. La presencia de sustituyentes atractores de electrones (halógenos en el presente estudio) proporciona una estabilidad extra a los aniones radicales y causa el desplazamiento del potencial de reducción de los precursores a potenciales menos catódicos.[224,245]

VI.2.2.2. Efecto de la temperatura sobre la estabilidad

Como ensayo adicional y cualitativo se muestra en la **Figura VI. 30** el estudio del efecto de la temperatura sobre la estabilidad del anión radical generado por vía electroquímica en ausencia de agentes atmosféricos (H₂O y O₂) seguida por UV-Vis. El tiempo inicial (ver **Figura VI. 30**, línea negra, t = 0 h) se registra inmediatamente después

de finalizada la EPC. Las medidas para distintos tiempos de exposición de la solución del anión radical a 50 °C, para los cuales se observa una disminución de la intensidad de absorción de las bandas características de la especie en la región visible del espectro. El experimento se realizó para un tiempo máximo de 2h (ver [Figura VI. 30](#), línea verde).

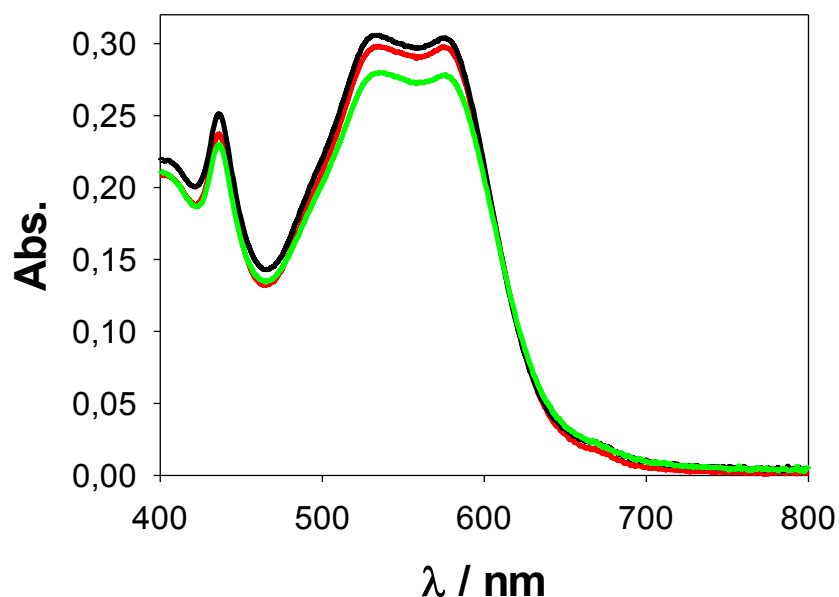
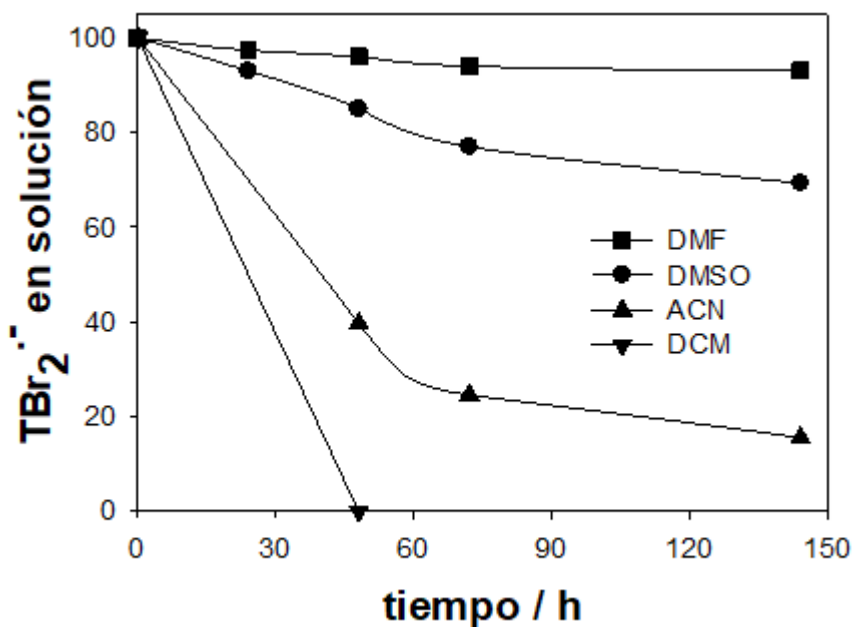


Figura VI.30. Efecto de la temperatura (50 °C) sobre la estabilidad del anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ acumulado por EPC seguido por UV-Vis en ausencia de O_2 y de agua. Solvente de dilución: DMF. (—): 0 min; (—): 0,3 h; (—): 2 h.

VI.2.2.3. Efecto del solvente sobre la estabilidad de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$.

Considerando que $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ es el anión radical más estable entre los investigados en esta Tesis (ver [Tabla VI.3](#)), se estudia el efecto del solvente sobre su estabilidad en función del tiempo, empleando espectrofotometría UV-Vis. Alícuotas (100 μL) de la solución del radical anión acumulado por EPC del precursor TBr_2 en solución de DMF, inmediatamente de finalizada la acumulación se diluyeron en 3 mL de cada uno de los solventes usados para el estudio (DMF, DMSO, ACN o DCM). Una indicación de la estabilidad del anión radical se calcula como un porcentaje de la absorbancia del máximo de absorción de menor energía (TBr_2 no absorbe en esta zona, ver [Figura VI.16](#)) para ciertos tiempos. El porcentaje de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ en solución de diferentes solventes para distintos

tiempos se muestra en la [Figura VI.31](#). Los resultados muestran que la estabilidad del anión radical es mayor en solución de los solventes más polares DMF, DMSO o ACN en comparación con DCM. Adicionalmente, el anión radical no halogenado $\text{Tr}^{\bullet-}$ experimenta un comportamiento similar y se encuentra que es menos estable que $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ en todas las condiciones evaluadas (ver [Figura VI.32](#)).[245]



[Figura VI.31](#). Porcentaje de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ en soluciones de diferentes solventes de dilución (DMF, DMSO, ACN, DCM) y para diferentes tiempos después que la electrólisis (EPC de TBr_2 3,19 mM en DMF) se ha completado, calculados por medidas UV-Vis.

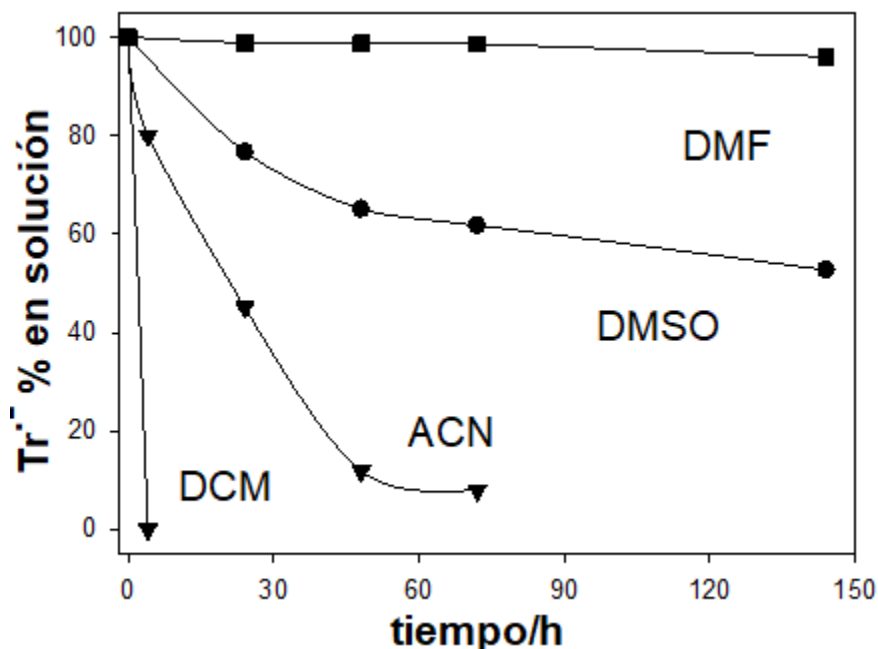
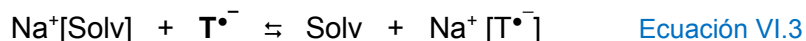


Figura VI.32. Porcentaje de $\text{Tr}^{\bullet-}$ en soluciones de diferentes solventes de dilución (DMF, DMSO, ACN, DCM) y para diferentes tiempos después que la electrólisis (EPC de Tr 3,59 mM en DMF) se ha completado, calculados por medidas UV-Vis.

Es un hecho conocido que la solvatación contribuye en gran medida a la estabilidad de aniones radicales.[305] Ellos son especialmente sensibles a los efectos del medio. Los aniones radicales son especies cargadas con electrones desapareados por lo que la solvatación de estas especies es más fuerte en solventes polares (DMF $\epsilon = 38$, $\mu = 3,86$ D; DMSO $\epsilon = 47$; $\mu = 3,9$ D y ACN $\epsilon = 36$; $\mu = 4,1$ D) que en solventes no polares (DCM, $\epsilon = 9,08$; $\mu = 1,8$ D). La polaridad de un solvente se define como la capacidad total de solvatación y depende tanto de las interacciones específicas (e.g. enlace por puente de hidrógeno) como de las no específicas (electrostáticas) entre el soluto y el solvente, y no únicamente de la constante dieléctrica y/o momento dipolar. Desde el punto de vista de las propiedadesceptoras de los solventes, se sabe que los aniones radicales se estabilizan con buenos solventes aceptores de electrones[327]. Sin embargo, parece que no hay diferencia importante entre las propiedadesceptoras medidas por el número aceptor de Gutman (NA): DMF (NA = 16,0), DMSO, (NA = 19,3), ACN (NA = 18,9) y DCM (NA = 20,4). Por otro lado, estos solventes no tienen la capacidad de donar un enlace de hidrógeno y, por lo tanto, no pueden estabilizar fácilmente las cargas negativas. Los solventes pueden solvatar los iones individuales o un par iónico como un todo, sin

moléculas de solvente entre los iones. Debido a que los cationes Na^+ proporcionados por la sal utilizada como electrolito de soporte en la EPC es el contraión que estabiliza el anión radical, también se podría pensar que la estabilidad del anión radical en los distintos solventes podría ser el resultado de la solvatación del Na^+ . La interacción entre el cation metálico y el anion radical es usualmente una simple asociación iónica moderada por la atracción coulombica entre las dos especies y por la capacidad del solvente para solvatar iones. El número donador (ND) es mucho mayor para DMSO (ND = 29,8), DMF (ND = 26,6) y ACN (ND = 14,1) que para DCM (ND = 1), por lo que el catión metálico interactúa más fuertemente con DMSO, DMF o ACN (bases de Lewis fuertes) que con DCM. Entonces, para una mayor solvatación del catión metálico, se esperaría una menor estabilidad del anión radical, y este comportamiento no se observa en este estudio. Resultados publicados por el grupo de investigación[328] muestran que la interacción de un cation metálico con ciertos aniones radicales derivados de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido es prácticamente despreciable. Entonces, el efecto del solvente debe ser causado por una competencia por el catión ácido del electrolito soporte entre el anión radical y el solvente (Solv) (ver Ecuación VI.3). Esta es una reacción de equilibrio homogénea y cuanto mayor sea el valor de la constante de equilibrio mayor sería el desplazamiento del Epc1 hacia potenciales menos catódicos, pero este desplazamiento del Epc1 es despreciable.



Dado que los valores de los ND para DMSO y DMF no son muy diferentes, y como un ejemplo, la máxima concentración de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ acumulado por EPC disminuye ca. 4% ($\text{Tr}^{\bullet-}$ ca. 14%) en DMSO y solamente ca. 1% en DMF para 24 h (ver Figuras VI.31 y 32), indudablemente en la estabilización del anión radical existen involucrados otros factores. Arriba (ver sección VI.2.1.3) se dice que DMF es capaz de reducir al precursor del anión radical, mientras DMSO, ACN y DCM no tienen esta propiedad. Entonces, el ambiente reductor causado por DMF favorecería la estabilización de los aniones radicales. La literatura informa que la habilidad reductora de DMF proviene de su grupo formilo ($-\text{HC}(\text{O})$).[329] $\text{T}^{\bullet-}$ retorna a su precursor original (ver sección VI.2.1.1) a diferentes velocidades dependiendo del medio en el cual se encuentra.

Algunos autores parecen considerar que el DCM es un muy suave electrófilo. Esta característica podría explicar en principio la baja estabilidad de los aniones radicales en este solvente (ver Figuras VI.31 y 32). Sin embargo, si este solvente actuase como electrófilo debería conducir a la formación de nuevas especies que no han sido detectadas (UV-Vis, VC, TLC). Aparentemente, la reacción principal de los aniones radicales en DCM (y en otros solventes) es la reversión a los sustratos originales que se observa en los espectros UV-Vis (ver Figura VI.33) y por VC (ver Figura VI.23). Por esta razón, se considera que las propiedades de polaridad/donoras de los solventes determinan en gran medida el comportamiento de los aniones radicales investigados.

Los aniones radicales retornan al sustrato original a diferentes velocidades dependiendo del sistema anión radical/medio. La reacción de desproporción $2 \text{T}^{\bullet-} \rightleftharpoons \text{T} + \text{T}^{2-}$ parece no ocurrir porque la cantidad de **T** regenerada en la solución resulta similar a la cantidad de $\text{T}^{\bullet-}$ que desaparece en los tiempos de los experimentos.

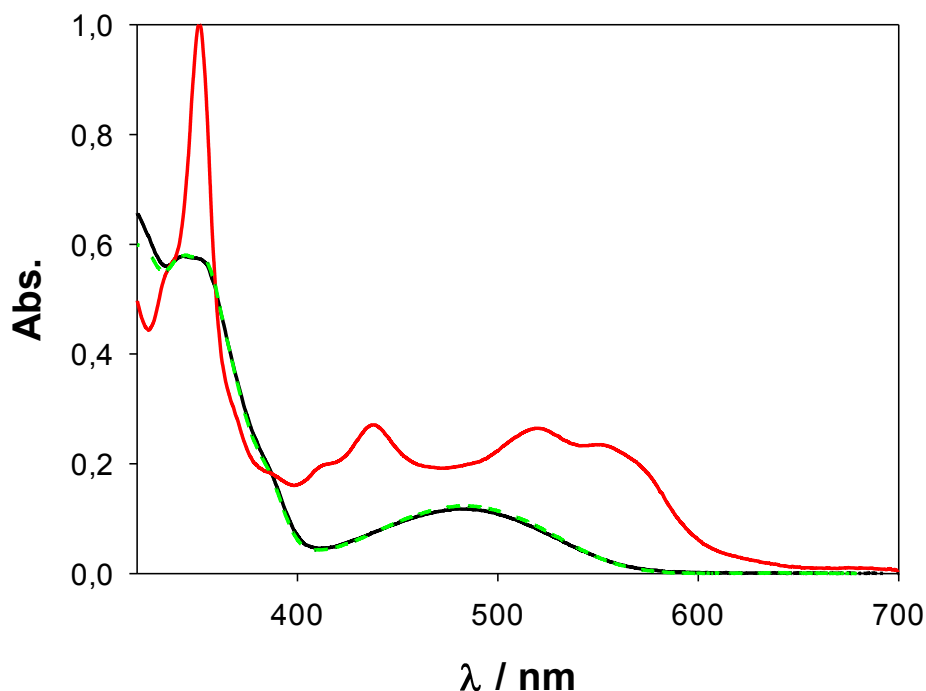


Figura VI.33. (—): Espectro UV-Vis de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ después de la EPC de TBr_2 en el sistema electrolítico DMF/ NaClO_4 , 100 veces diluida con DCM. (—): Espectro UV-Vis de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ después de 48 h desde la dilución con DCM. (- - -): Espectro UV-Vis de TBr_2 (0,09 mM) en DCM.

VI.3. CONCLUSIONES

- Se generan y acumulan por vía química, electroquímica y fotoinducida previamente no probada para la familia de los tiadiazoles, a temperatura ambiente y se caracterizan los aniones radicales de tres nuevos compuestos heterocíclicos halogenados.
- Los rendimientos molares para todos los aniones radicales son prácticamente cuantitativos tanto para la vía de preparación química como electroquímica.
- Particularmente para $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ que es generado también por vía fotoinducida se encuentra que el rendimiento del anión radical por esta vía es muy inferior respecto de las otras. Este comportamiento se atribuye al sistema en el que es acumulado que causa su lenta desaparición a medida que se va formando.
- Los aniones radicales se generan y acumulan por la vía fotoinducida únicamente si los precursores están en solución de DMF y si la irradiación se lleva a cabo con luz de longitud de onda corta. La reacción ocurre con una lámpara policromática (200-800 nm), de baja intensidad, relativamente común y de bajo costo. Se postula un mecanismo de reacción en etapas, y algunas de las mismas se comprueban, para explicar la formación de los aniones radicales acumulados por la vía fotoinducida.
- Se postula un mecanismo de reacción que explica la formación de los aniones radicales por reducción con una base inorgánica reductora y con características nucleofílicas.
- La electrorreducción de los precursores de los aniones radicales estudiados en este trabajo de Tesis ocurre en una zona de potencial de interés en la búsqueda de semiconductores orgánicos. Los precursores presentan elevada capacidad aceptora de electrones.
- Los aniones radicales se caracterizan por VC, espectrofotometría UV-Vis y espectroscopía ESR. La identidad de las nuevas especies radicalarias se confirma por ESR.

- La respuesta VC indica que los aniones radicales $\text{TI}^{\bullet-}$, $\text{TI}_2^{\bullet-}$ y $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ se electrooxidan ca. -0,5/-0,4 V vs. Ag^0/Ag^+

- Los aniones radicales acumulados por la vía electroquímica son suavemente afectados por la presencia de O_2 y agua y son relativamente estables a temperatura ambiente, y en ciertas condiciones durante el largo periodo de tiempo investigado.

- Como característica principal en los espectros UV-Vis de los aniones radicales $\text{TI}^{\bullet-}$, $\text{TI}_2^{\bullet-}$ y $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ se observa la aparición de dos bandas de absorción superpuestas en la región visible del espectro con máximos de absorción ca. 500 - 600 nm, que les otorga el intenso color característico muy diferente al color del precursor correspondiente.

- Los iones radicales generados para cada uno de los compuestos precursores halogenados por las tres rutas diferentes proporcionan espectros de ESR similares. En los espectros se observan diferentes anchos de línea relacionados con los procesos de relajación de espín. Para cada radical generado se simuló su espectro de ESR. No se ha logrado una simulación con un buen ajuste para $\text{TI}^{\bullet-}$. La identidad de los aniones radicales generados se confirmó comparando los espectros ESR con los medidos experimentalmente.

- El anión radical de TBr_2 en solución de DMF resulta el más estable respecto de $\text{TI}^{\bullet-}$ y $\text{TI}_2^{\bullet-}$ tanto en ausencia como en presencia de agua u oxígeno. Todos los aniones radicales derivados de los precursores halogenados son más estables que $\text{Tr}^{\bullet-}$ derivado del precursor base. Este comportamiento se atribuye a la presencia de grupos electrón atrayentes en su estructura.

- Adicionalmente, la respuesta VC y UV-Vis muestra que en todas las condiciones estudiadas los aniones radicales que lentamente desaparecen en el tiempo regeneran el sustrato inicial.

- La estabilidad del anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$, medida por UV-Vis en distintos solventes es mayor en solución de los disolventes más polares (DMF, DMSO o ACN) en comparación con DCM. DMF es solvente donde se evidencia una permanencia cercana al 100% para tiempos ca. 150 h, esto se debe al ambiente reductor causado por DMF que favorecería la estabilización de aniones radicales. La capacidad reductora de DMF proviene de su grupo formilo. La estabilidad de los radicales depende de su estructura y la composición del medio en el que se generan (disolvente, agente reductor y electrolito de soporte). DMF es el disolvente en el que los radicales acumulados por CPE sobreviven durante varios meses.

- Los aniones radicales acumulados por la vía química, resultan más persistentes en el tiempo porque el exceso de base reductora impide la regeneración al sustrato.

- La elevada estabilidad de los aniones radicales investigados en ciertas condiciones abre un amplio intervalo de posibilidades para obtener materiales semiconductores tipo-n que pueden almacenar cargas negativas estables y fácilmente intercambiables. La introducción de sustituyentes electrón atrayentes mejora esas propiedades.

- El marcado cambio reversible de color que experimentan los derivados tiadiazólicos (gama de colores rojo-anaranjado) investigados al ser electrorreducidos a los aniones radicales estables correspondientes (colores violetas intensos) o dianiones (color no conocido) según el potencial aplicado, permitiría considerarlos como posibles materiales electrocrómicos.

- La estabilidad química y las propiedades del sistema $\text{T/T}^{\bullet-}$ convierten al sistema en adecuado para el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones tecnológicas.

- La introducción de sustituyentes más electronegativos que el bromo y el aumento en el número de sustituyentes en la molécula base de Tr podrían mejorar las propiedades de interés. Estas son tareas que actualmente se están llevando a cabo en el grupo de investigación en el cual se realizó esta Tesis.

ANEXOS VI.A

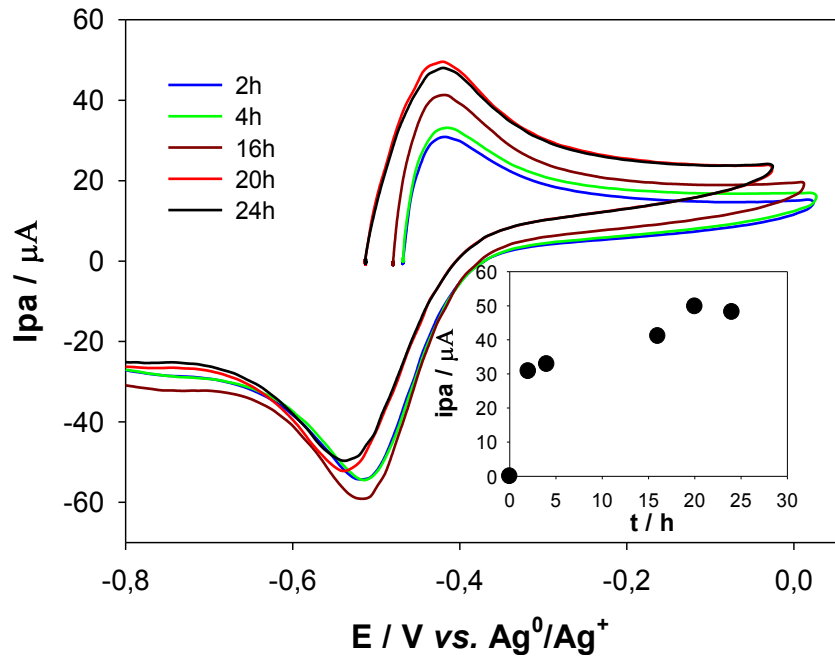


Figura VI.1A. Acumulación de $\text{TI}^{\bullet-}$ por reducción con LiCN (30mM) seguida por VC. TI (3,12 mM). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2 \text{ V/s}$. *Insertada*. i_{pa} vs. t para la reacción de acumulación química de $\text{TI}^{\bullet-}$.

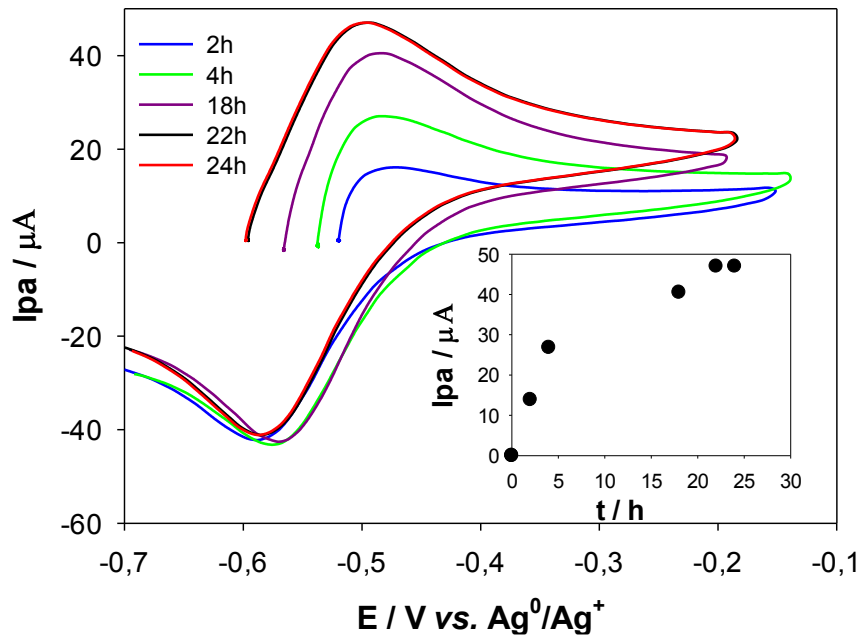


Figura VI.2A. Acumulación de $\text{TI}_2^{\bullet-}$ por reducción con LiCN (30mM) seguida por VC. TI_2 (3,32 mM). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2 \text{ V/s}$. *Insertada*. i_{pa} vs. t para la reacción de acumulación química de $\text{TI}_2^{\bullet-}$.

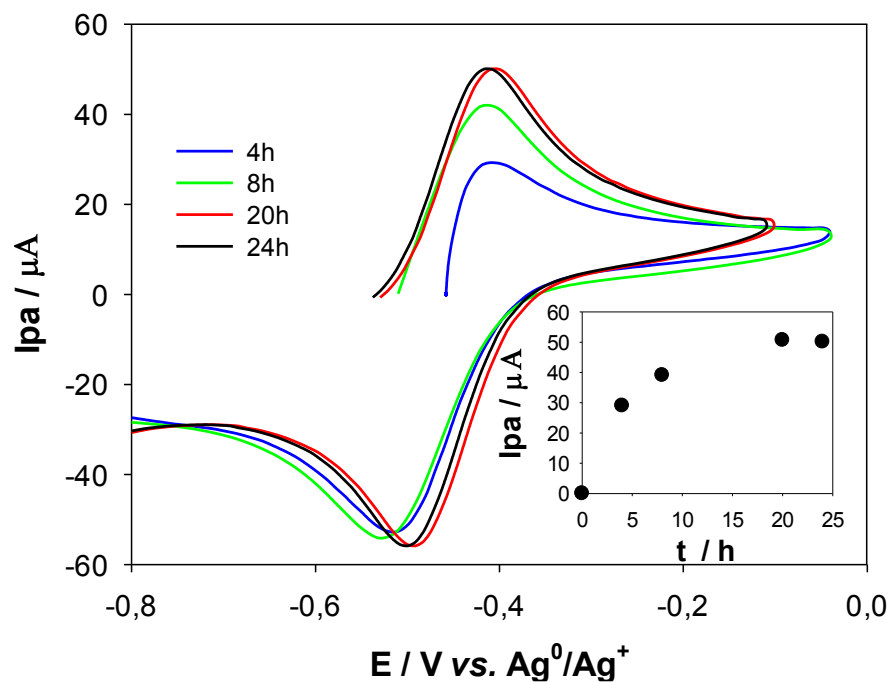


Figura VI.3A. Acumulación de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ por reducción con LiCN (30mM) seguida por VC. TBr_2 (2,85 mM). Solvente: DMF. Electrolyto soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2 \text{ V/s}$. *Insertada*. I_{pa} vs. t para la reacción de acumulación química de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$.

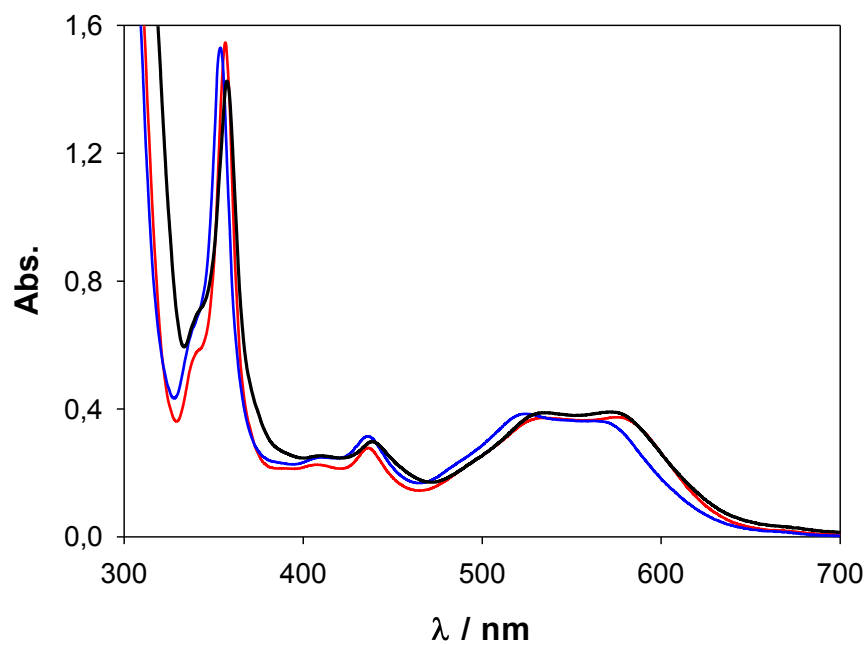


Figura VI.4A. Espectros UV-Vis de (—) $\text{TI}^{\bullet-}$, (—) $\text{TI}_2^{\bullet-}$ y (—) $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ en DMF, generados por EPC.

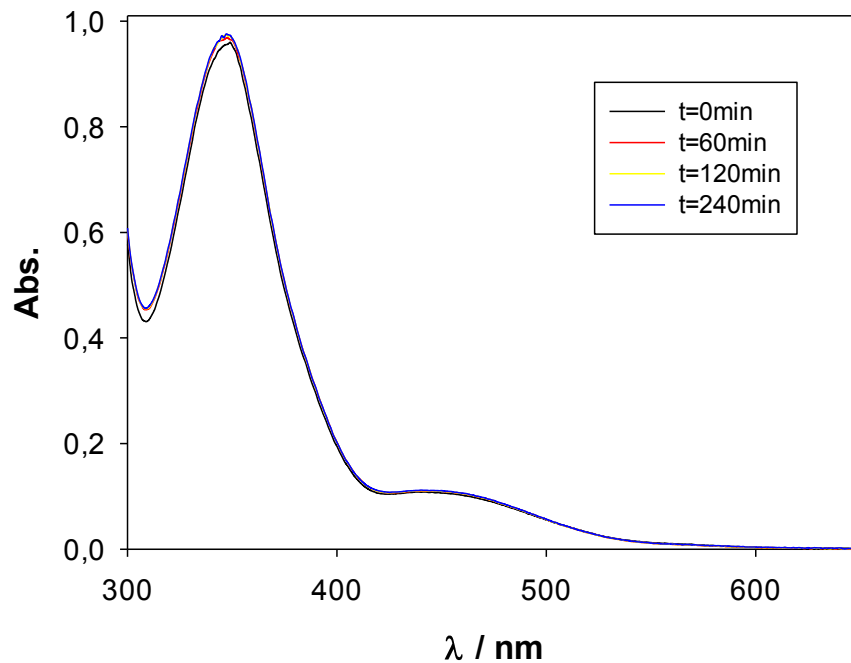


Figura VI.5A. Espectros UV-Vis de **Tr** ($1,00 \times 10^{-4}$ M) en solución de DMF irradiado con lámpara de sodio seguido en el tiempo.

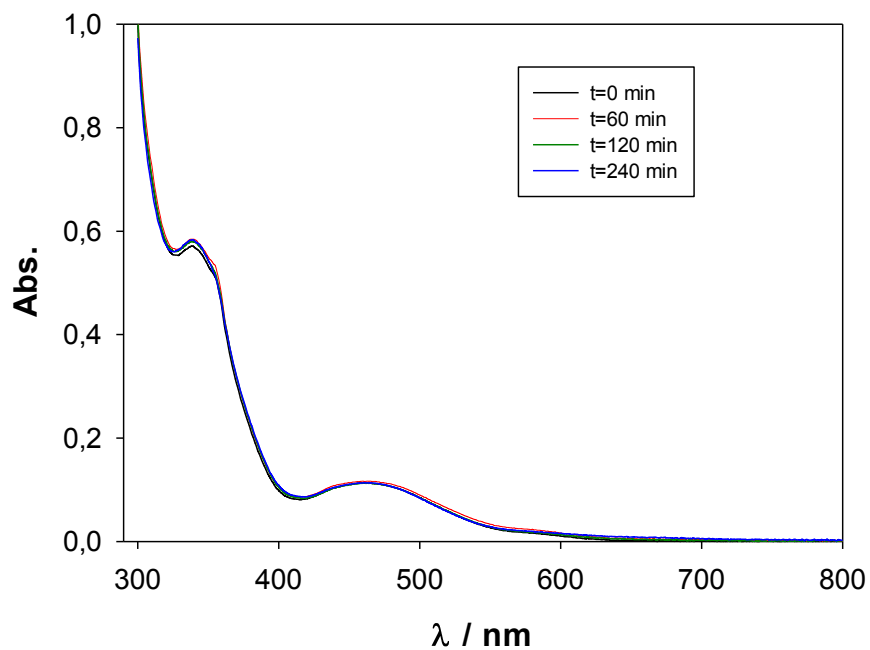


Figura VI.6A. Espectros UV-Vis de **TBr₂** ($1,00 \times 10^{-4}$ M) en solución de DMF irradiado con lámpara de sodio (589,3 nm) seguido en el tiempo.

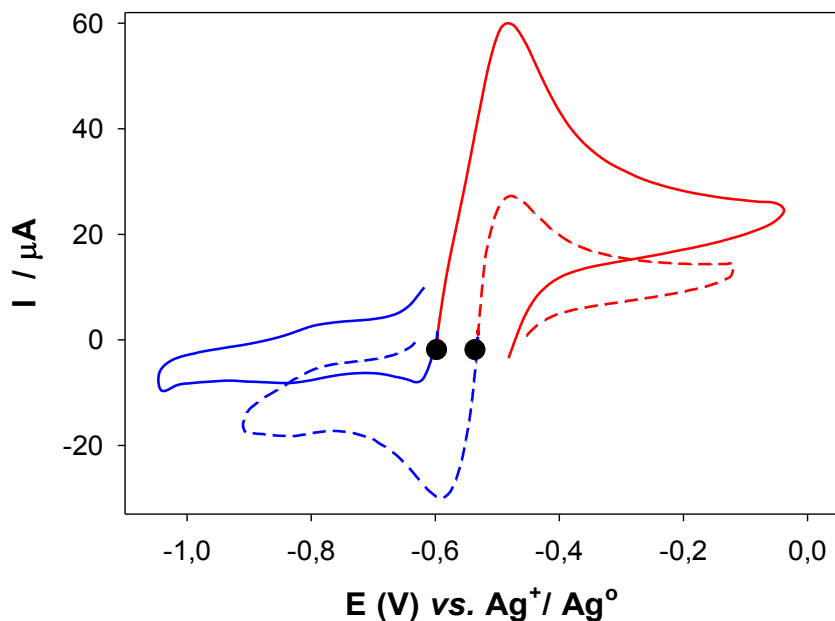


Figura VI.7A. Estabilidad del anión radical $\text{TI}^{\bullet-}$ en ausencia de agua u oxígeno. Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico y (—): barrido inicial anódico luego de finalizar la electrólisis. (- - -): barrido catódico (- - -): barrido anódico después de 90 días de finalizada la EPC. •: Erep de la solución.

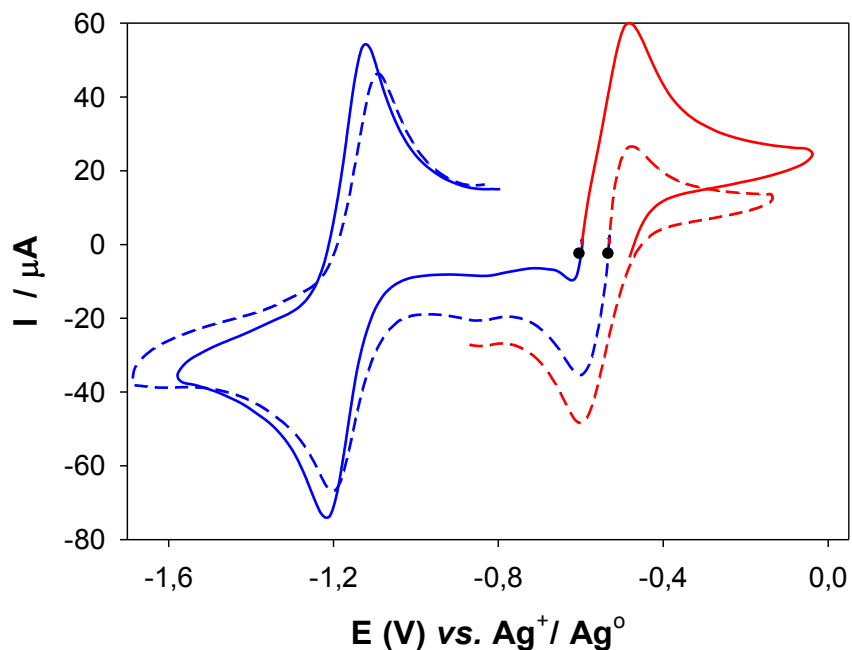


Figura VI.8A. Estabilidad del anión radical $\text{TI}^{\bullet-}$ en presencia de H_2O (160mM). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): barrido inicial catódico y (—): barrido inicial anódico luego de finalizar la electrólisis. (- - -): Barrido catódico y (- - -): barrido anódico después de 90 días de finalizada la EPC. Concentración inicial de TI : 3,00 Mm. •: Erep de la solución.

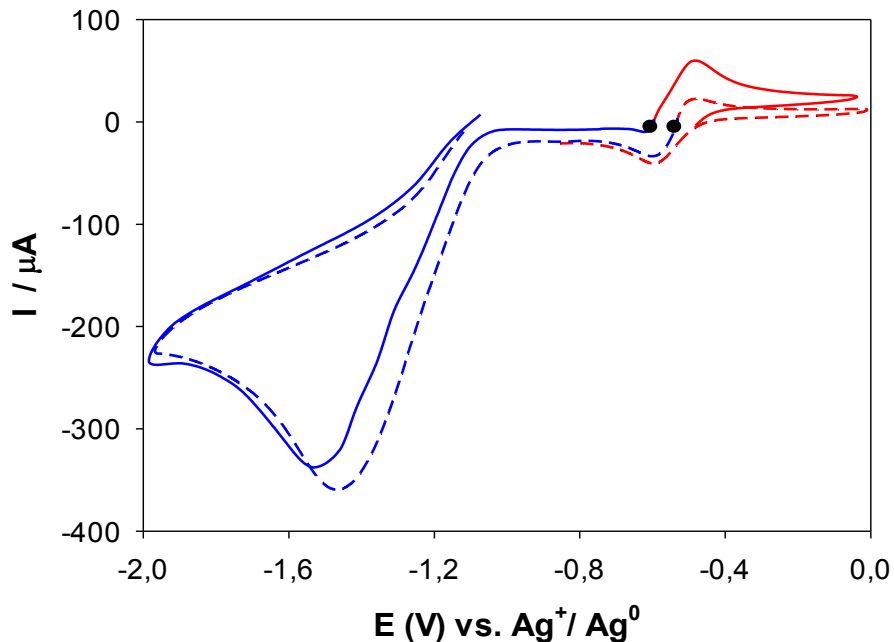


Figura VI.9A. Estabilidad del anión radical $\text{TI}_2^{\bullet-}$ en presencia O_2 (g). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico y (—): barrido inicial anódico luego de finalizar la electrólisis. (- - -): Barrido catódico y (- - -): barrido anódico despues de 90 días de finalizada la EPC. •: Erep de la solución.

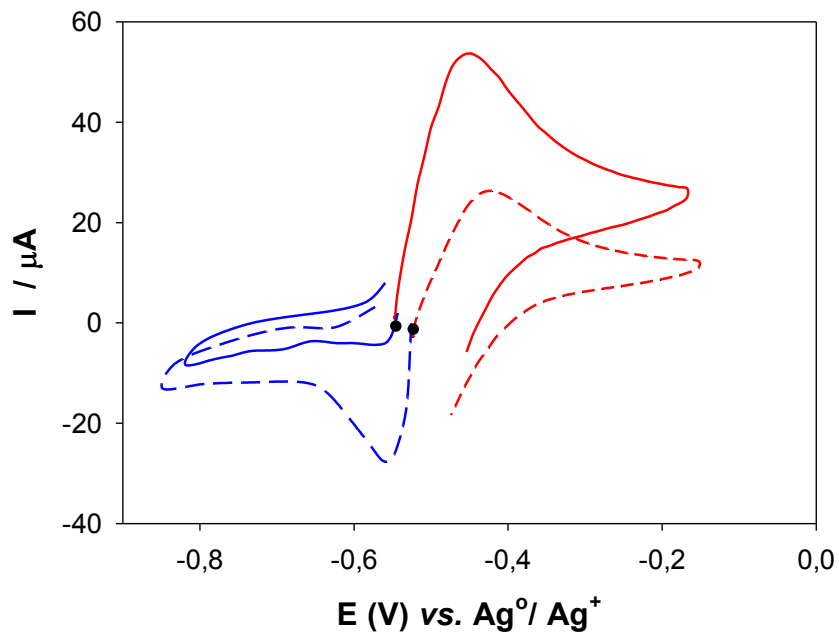


Figura VI.10A. Estabilidad del anión radical $\text{TI}_2^{\bullet-}$ en ausencia de agua u oxigeno. Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico y (—): barrido inicial anódico luego de finalizar la electrólisis. (- - -): Barrido catódico (- - -): barrido anódico después de 90 días de finalizada la EPC. •: Erep de la solución.

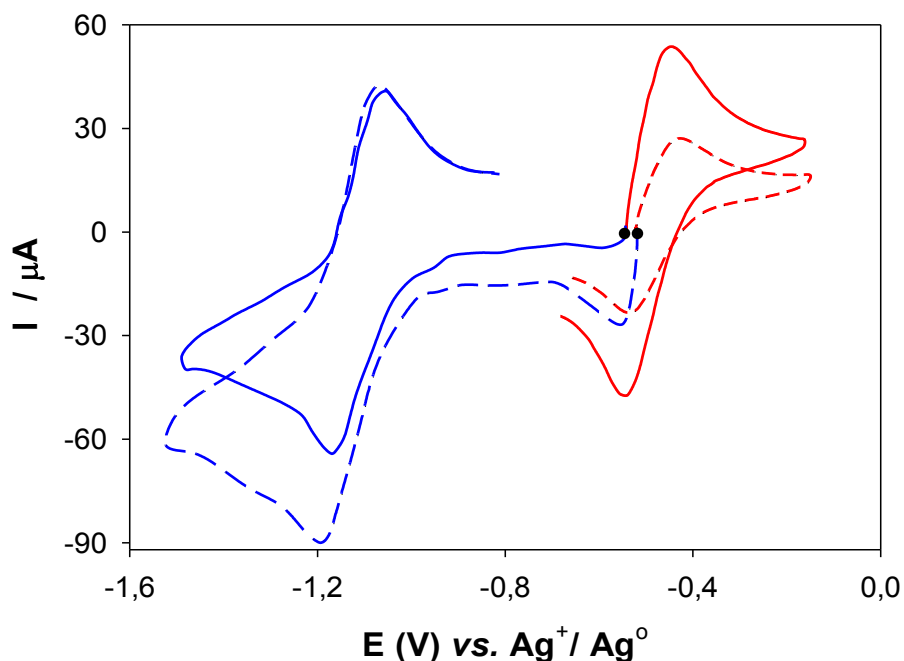


Figura VI.11A. Estabilidad del anión radical $\text{TI}_2^{\bullet-}$ en presencia de H_2O (160mM). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico y (—): barrido inicial anódico luego de finalizar la electrólisis. (- - -): Barrido catódico y (- - -): barrido anódico después de 90 días del agregado de H_2O al finalizar la EPC. •: Erep de la solución.

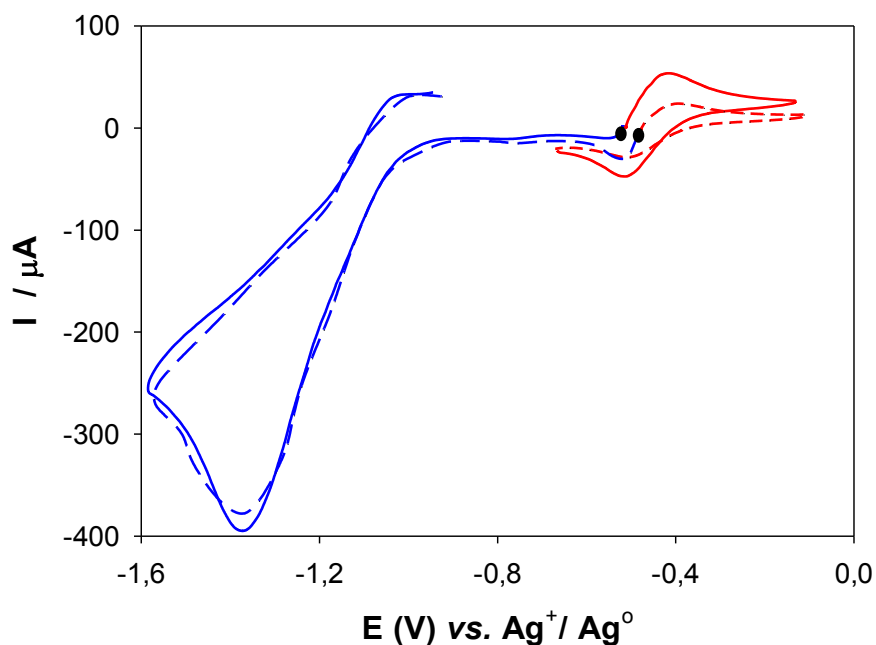


Figura VI.12A. Estabilidad del anión radical $\text{TI}_2^{\bullet-}$ en presencia O_2 (g). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): Barrido inicial catódico y (—): barrido inicial anódico luego de finalizar la electrólisis. (- - -): Barrido anódico después de 90 días de la saturación con O_2 al finalizar la EPC. •: Erep de la solución.

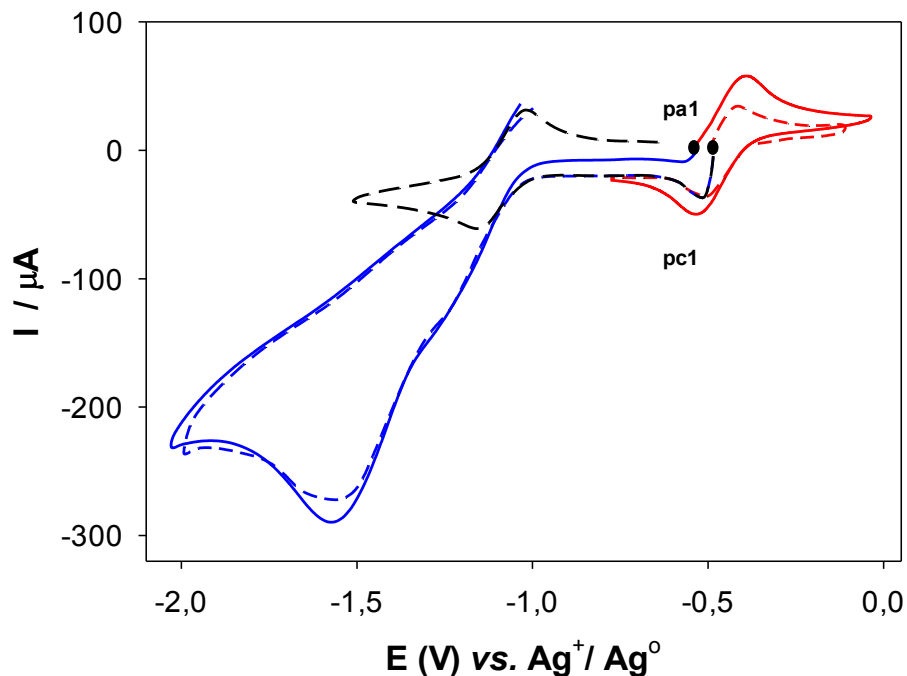


Figura VI.13A. Efecto del oxígeno disuelto sobre el voltagrama del anión radical $\text{TBr}_2^{\bullet-}$. Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1 M). $V_b = 0,2$ V/s. (—): barrido inicial catódico y (—): barrido inicial anódico luego de finalizar la electrólisis. (- - -): barrido anódico después de 90 días después de la saturación con O_2 al final de la electrólisis. (- - -): barrido catódico después de la eliminación del O_2 , por burbujeo de N_2 . • : Erep de la solución.

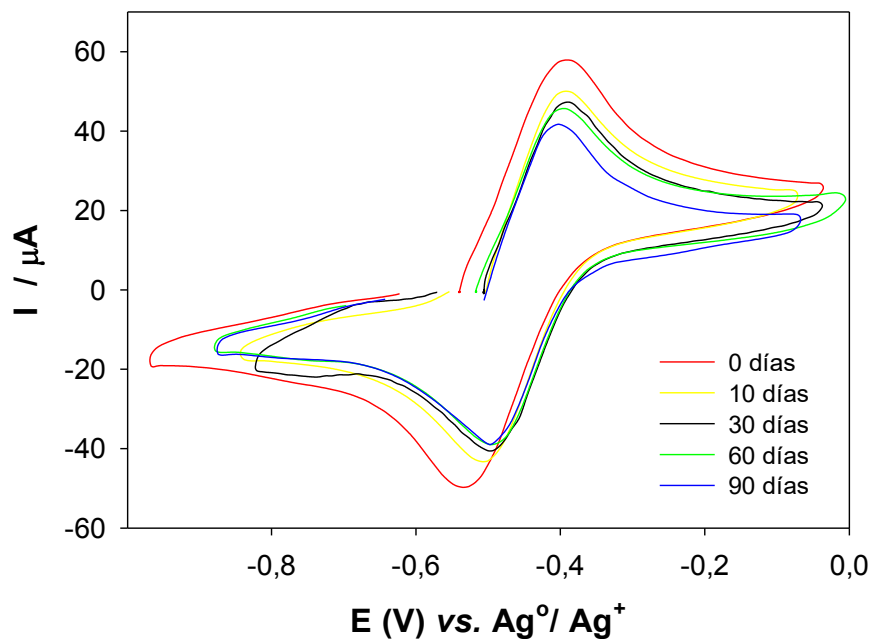


Figura VI.14A. VsCs de $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ seguido en el tiempo en ausencia de agua u oxígeno, medidos a partir del Erep de la solución. Barridos anódicos. Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1M). $V_b = 0,2$ V/s.

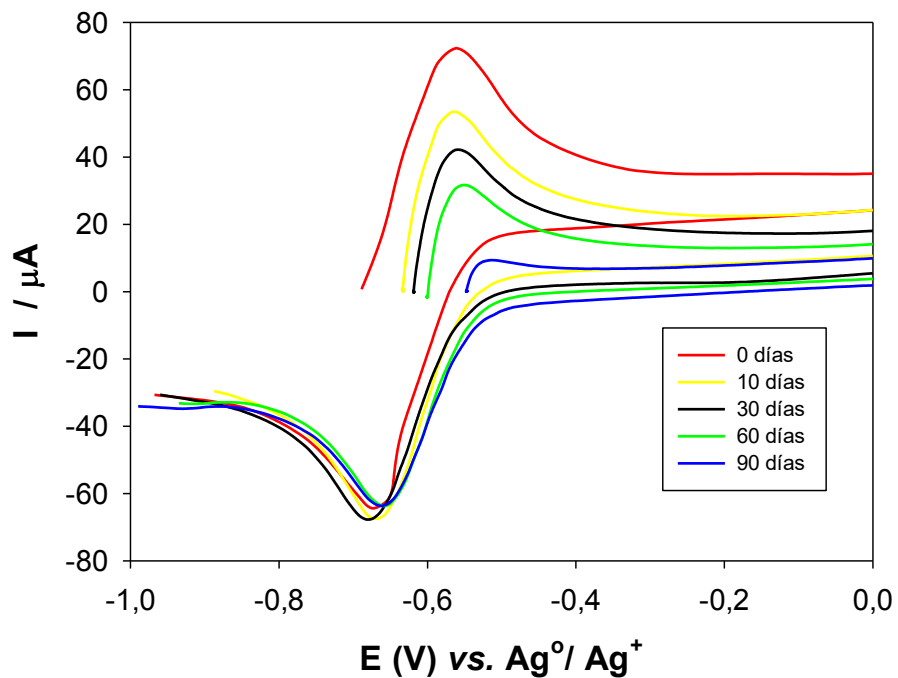


Figura VI.15A. VsCs de $Tr^{\bullet-}$ seguido en el tiempo en ausencia de agua u oxígeno, medidos a partir del Erep de la solución. Barridos anódicos. Solvente: DMF. Electrolito soporte: $NaClO_4$ (0,1M). $V_b = 0,2$ V/s. $t = 0$ corresponde al final de la EPC.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES

El trabajo realizado constituye una contribución al conocimiento de 15 compuestos orgánicos que se distribuyen en tres familias: quinonas (precursores de las dos restantes familias), fenazinas y tiadiazoles. Todos ellos con potencial importancia tecnológica en especial como semiconductores orgánicos tipo-n. La contribución consiste, por una parte, en la síntesis de los compuestos tanto empleando procedimientos conocidos pero adaptados convenientemente para cada caso particular, como procedimientos propuestos en este trabajo de tesis; y por otra parte, en el estudio de sus características espectroscópicas y estabilidad térmica, en la investigación de la estructura molecular y cristalina por difracción de rayos X (DRX) de sus monocristales, en el estudio del comportamiento electroquímico por voltametría cíclica (VC) de los diferentes sustratos orgánicos en medios no acuosos y en el efecto sobre el comportamiento voltamétrico de ciertas variables experimentales: solvente orgánico, y naturaleza del electrolito soporte. Las propiedades características medidas son por un lado de utilidad para determinar la identidad de los nuevos compuestos, y por otro de interés en la búsqueda de nuevos semiconductores orgánicos (SCsOs) tipo-n. También se llevan a cabo cálculos teóricos y a partir de datos experimentales para la determinación de las energías sus orbitales frontera y, se comparan los resultados computacionales con aquellos obtenidos experimentalmente.

En particular para la familia de los tiadiazoles se caracterizan y se determina la identidad de sus aniones radicales acumulados por diferentes vías experimentales (fotoinducida, química y electrolítica) y se evalúa la estabilidad de las especies radicalarias en ausencia y presencia de agua y oxígeno para simular condiciones ambientales.

1. Los procedimientos de síntesis empleados en este trabajo de Tesis doctoral para las quinonas y tiadiazoles corresponden a metodologías previamente informadas en la literatura, pero con modificaciones convenientes para cada caso particular. Dentro de la familia de las quinonas se preparan cuatro

derivados, uno nuevo 2,7-dicloro-9,10-fenantrenoquinona (**FQCl₂**) y tres previamente informados en la literatura (2-iodo-9,10-fenantrenoquinona (**FQI**), 2,7-diiodo-9,10-fenantrenoquinona (**FQI₂**) y 2,7-dibromo-9,10-fenantrenoquinona (**FQBr₂**)). Todos los derivados quinónicos se obtienen con elevados rendimientos de productos recristalizados puros, con excepción de **FQCl₂** para el cual el rendimiento resulta bajo. Estos resultados permiten concluir que las modificaciones realizadas a los procedimientos conocidos resultan satisfactorias y, que debe mejorarse el procedimiento de síntesis para el derivado clorado a fin de aumentar el rendimiento del producto. Para la familia de los tiadiazoles se preparan tres nuevos derivados de 1,2,5-tiadiazol (iodofenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**TI**), 2,7-diiodofenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**TI₂**), y 2,7-dibromofenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**TBr₂**)). Los rendimientos molares porcentuales de productos puros resultan elevados. Además, **TBr₂** se obtiene a partir de un nuevo procedimiento llevado a cabo en ausencia de solvente y empleando catalizadores ácidos sólidos (heteropoliácidos, HPA), pero con rendimientos que no superan a los obtenidos por la síntesis convencional convenientemente adaptada. Dado que este procedimiento alternativo presenta la ventaja del no uso de ácidos minerales líquidos fuertes y solventes, se considera necesario continuar investigando el efecto de la temperatura usada en el pretratamiento térmico del catalizador y la relación molar catalizador sólido/reactivo orgánico sobre el rendimiento molar de producto. Por otra parte, para la preparación de dibenzo[a,c]fenazina (**DBF**) y sus derivados sustituidos por halógenos y/o grupo nitro: 2-iododibenzo[a,c]fenazina (**DBF-I**), 2,7-diiododibenzo[a,c]fenazina (**DBF-I₂**), 2,7-diiododibenzo[a,c]fenazina (**DBF-Br₂**), 2,7-diiododibenzo[a,c]fenazina (**DBFNO₂**), 2-iodo-11-nitrodibenzo[a,c]fenazina (**DBFNO₂-I**), 2,7-diiodo-11-nitrodibenzo[a,c]fenazina (**DBFNO₂-I₂**) y 2,7-dibromo-11-nitrodibenzo[a,c]fenazina (**DBFNO₂-Br₂**) se propone una nueva alternativa de síntesis. Este método, es de baja demanda ecológica, ya que restringe el uso de solventes y elimina el empleo de catalizadores que en ciertos casos son corrosivos y dañinos para el medio ambiente. Los productos puros de la reacción de condensación entre las *orto*-quinonas y las 1,2-diaminas aromáticas se obtienen con elevados rendimientos molares. Los productos de reacción son de fácil purificación (por recristalización) y el

producto crudo solo contiene como impureza el ligero exceso de diamina empleada como reactivo. La reacción no deja residuos porque el único subproducto es agua y es cuantitativa. Esta clase de procesos presenta la ventaja adicional que los reactivos no necesitan ser solubles en algún solvente para que la reacción ocurra. Los tiempos de reacción son cortos, y resultan menores que los informados en la literatura para los compuestos conocidos preparados por otras rutas de síntesis. Los resultados muestran que la temperatura de reacción depende de las estructuras de los reactivos. Para ensayar el procedimiento se preparan compuestos conocidos (**DBF**, **DBF-I**, **DBF-I₂**, **DBF-Br₂** y **DBFNO₂**) y se extiende la generalidad de la reacción experimentando la preparación de compuestos nuevos (**DBFNO₂-I**, **DBFNO₂-I₂** y **DBFNO₂-Br₂**).

2. Los espectros FTIR de todos los compuestos preparados exhiben las bandas características de cada familia de compuestos. Para **FQI**, **FQI₂** y **FQBr₂** muestran la presencia de *orto*-quinonas (C=O) en el intervalo de 1670-1680 cm⁻¹. Como ocurre con la mayoría de las quinonas sustituidas asimétricamente, **FQI** presenta una única banda en la zona correspondiente al estiramiento C=O de modo similar a los derivados simétricos. Por su parte los derivados de **DBF** presentan las bandas características de la estructura base **DBF**, estas corresponden a los estiramientos asociados a los C_{Ar}-H ca. 3060 cm⁻¹ con sus respectivas flexiones fuera del plano ca. 900 y 700 cm⁻¹ y en el intervalo 1600-1400 cm⁻¹ se encuentran los estiramientos >C=C< y >C=N-aromáticos, mientras que los derivados nitrados de **DBF** presentan las bandas intensas correspondientes al grupo nitro (-NO₂) unido al resto hidrocarbonado aromático que aparecen a 1550 y 1350 cm⁻¹. Y finalmente, de la porción estructural heterocíclica 1,2,5-tiadiazol S,S-dióxido de los derivados tiadiazólicos se observan claramente las bandas características de los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo sulfonilo (>SO₂), a 1330 y 1140 cm⁻¹, respectivamente, y aquellas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico simultáneo de ambos dobles enlaces C=N coplanares en el heterociclo en 1578 y 1549 cm⁻¹.

3. Los espectros UV-Vis de las quinonas y los tiadiazoles en solución de N,N-dimetilformamida (DMF) se extienden hacia longitudes de onda del visible ca. 600 nm, mientras que, las bandas presentes en los espectros de **DBF** y sus derivados en solución de diclorometano (DCM) se agrupan mayormente en la zona ultravioleta del espectro electromagnético. Todos los espectros de los derivados sustituidos con halógenos sintetizados en esta Tesis experimentan un desplazamiento hacia el rojo respecto de su derivado sin sustituir o molécula base. En la familia de las **DBF** considerando la banda de menor energía el mayor desplazamiento se evidencia en los derivados nitrados respecto de su derivado no nitrado. A través de la extrapolación de la banda de menor energía de todos los derivados se estima el espaciado energético HOMO/LUMO (*band gap* óptico, E_{opt}). Se encuentra que los derivados de tiadiazol poseen el menor valor para E_{opt} , propiedad que podría beneficiar a estos derivados en relación con la conductividad eléctrica.
4. Se realiza la caracterización de los compuestos sintetizados haciendo uso de la técnica espectroscópica ^1H y ^{13}C RMN, las cuales permiten la identificación de 12 de los 15 productos en estudio. Los restantes compuestos no presentaron la solubilidad necesaria para llevar a cabo el registro de estos espectros.
5. En la respuesta electroquímica (VC) de los 9 derivados evaluados en solución no acuosa se observan características electroquímicas similares. La presencia de los átomos de halógeno electrón atrayentes representan una contribución especial, favoreciendo la electrorreducción del sustrato y facilitando la dispersión del electrón adicionado en el proceso. Para todos los compuestos y en las condiciones estudiadas se evidencian dos cuplas de reducción cuasirreversibles y ningún compuesto exhibe procesos de oxidación. En la primera etapa de reducción, los derivados se convierten en un anión radical paramagnético, y en la segunda etapa de transferencia electrónica, el anión radical se convierte en un dianion, ambas especies reducidas estables en la escala de tiempo de la VC. Los potenciales de reducción de los sustratos orgánicos (E_{pc1}) experimentan un desplazamiento hacia potenciales menos catódicos respecto del compuesto base sin sustituir. La familia de los

tiadiazoles son los que exhiben los menores valores de E_{pc1} . A través de las medidas electroquímicas se realiza la estimación del orbital frontera LUMO. Los potenciales de reducción o relativamente elevada capacidad aceptora son convenientes para los fines perseguidos ya que la introducción de los sustituyentes electrón atrayentes logra la disminución de la energía del orbital LUMO, hecho que se traduce en una mayor facilidad para la transferencia de electrones y que conduciría a una reducción del consumo de energía en circuitos (DsEsOs) en funcionamiento. El derivado halogenado **TBr₂** es el que se reduce más fácilmente en comparación con los demás derivados estudiados en esta Tesis, incluyendo la molécula base fenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**Tr**).

6. Se logra caracterizar e identificar de forma inequívoca 10 compuestos a partir de la difracción de rayos X (DRX) de sus monocristales. La introducción de los sustituyentes altera el patrón de empaquetamiento, las distancias y tipos de interacciones presentes. Para todas las quinonas y para el compuesto base **DBF** se mantiene el empaquetamiento tipo espiga. En cambio, los derivados **DBF-Br₂**, **DBFNO₂** y **DBFNO₂-I₂** se organizan siguiendo una disposición polimérica cuando se extiende sobre uno de sus ejes, mientras que, **TI** se apilan de forma escalonada y **TBr₂** se organiza siguiendo un empaquetamiento tipo pared de ladrillo. Conocer los empaquetamientos y las interacciones que exhiben los compuestos en estado cristalino resultan una característica importante para su posible aplicación como materiales en dispositivos electrónicos basados en compuestos orgánicos. Si bien, la literatura muestra que en general la forma espiga favorece la movilidad de carga debe tenerse presente que el empaquetamiento cristalino del monocristal podría favorecer el transporte de cargas, pero los monocristales no son lo que generalmente se utilizan como material semiconductor debido a su difícil preparación y manipulación ya que suelen ser frágiles, quebradizos y entonces difíciles de procesar, aspectos que dificultan su aplicación práctica. El funcionamiento de un dispositivo parece estar condicionado en gran medida por la morfología de la película del material (semiconductora continua, ordenada y compacta) semiconductor depositado, que puede presentar un patrón de empaquetamiento cristalino diferente al del monocristal. Sin embargo, debido a

la estructura plana de los derivados investigados sus moléculas poseen gran área de superposición intermolecular ordenada en su monocristal y se apilan a distancias que llevarían a pensar que se podrían encontrar valores aceptables de movilidad de carga.

7. El análisis térmico indica que generalmente los derivados sintetizados funden con descomposición, sin embargo, poseen un amplio intervalo de temperatura donde los compuestos son estables térmicamente.

8. **DBF** y sus derivados resultan ser prácticamente transparentes a la radiación visible del espectro electromagnético. Por lo tanto, los derivados, especialmente los no nitrados, pueden ser considerados como candidatos particularmente interesantes para ser incorporados como componentes en dispositivos optoelectrónicos que requieran de circuitos transparentes.

9. La combinación de técnicas experimentales tales como VC y la UV-Vis, ofrecen la posibilidad de determinar las energías de los orbitales moleculares frontera entre los que tienen lugar los procesos de transferencia electrónica. Los resultados se apoyan en los obtenidos a partir de cálculos computacionales. Cabe mencionar que existen algunas diferencias entre los valores de energía de los orbitales obtenidos por cálculos computacionales con aquellos resultantes de medidas experimentales, esto en principio, podría atribuirse principalmente a la no introducción de un disolvente al realizar los cálculos teóricos. Los valores de los niveles energéticos del orbital de frontera LUMO calculados y experimentales muestran que la introducción de sustituyentes electrón aceptores (I, Br) en la porción estructural aromática es efectiva para reducir el nivel energético del LUMO. Por otra parte, los valores de la energía de los HOMOs obtenidos por cálculos computacionales igual que los experimentales para todos los derivados indican que no resulta fácil extraer un electrón (oxidación). Y en efecto, todos los compuestos muestran ser electroquímicamente inactivos en la ventana de potencial en oxidación accesible para las condiciones experimentales utilizadas.

10. Se acumulan, aniones radicales ($\text{TI}^{\bullet-}$, $\text{TI}_2^{\bullet-}$ y $\text{TBr}_2^{\bullet-}$) a partir de los tres nuevos compuestos heterocíclicos halogenados de la familia de los tiadiazoles a través de tres vías diferentes e independientes: química, electroquímica y fotoinducida. Los rendimientos de las reacciones químicas y electroquímicas para todos los aniones radicales son prácticamente cuantitativos y, particularmente para $\text{TBr}_2^{\bullet-}$ generado por vía fotoinducida se encuentra que el rendimiento del anión radical por esta vía es inferior respecto de las otras. Este comportamiento se atribuye a la inestabilidad o reactividad del anión radical al ser irradiado, dado que desaparece del medio si la irradiación se continúa en el tiempo una vez alcanzado un rendimiento máximo. Por lo tanto, cualitativamente la velocidad de formación del anión radical es mayor que la velocidad de desaparición de este. Los espectros UV-Vis y ESR para la caracterización de las especies radicalarias generadas de cada uno de los compuestos halogenados por las tres rutas diferentes son similares. Los aniones radicales se generan por la vía fotoinducida únicamente cuando el precursor se encuentra en solución de un solvente que en su estructura contenga el grupo formilo (HC(O)), aunque los únicos compuestos con esta característica ensayados son DMF y formamida (FM). Para que la reacción ocurra es necesario emplear para irradiar luz de longitud de onda corta (mono o policromática). Se propone un probable mecanismo de reacción para la generación de los radicales por esta vía fotoinducida. También se propone un mecanismo de reacción para explicar la generación de las especies radicalarias por la vía química. Los aniones radicales se electrooxidan ca. -0,5/-0,4 V. Las especies radicalarias acumuladas por electrólisis a potencial controlado (EPC) en ausencia y en presencia de H_2O y O_2 son estables y permanecen durante el periodo de tiempo investigado, y también resultan estables cuando se acumulan por la vía química. En relación con las especies radicalarias derivadas de los precursores tiadiazólicos se concluye que la estabilidad de estos aniones radicales de vida larga depende de su estructura y de la composición (solvente, agente reductor, y electrolito soporte) del medio en el cual se generaran. Los solventes polares (DMF y DMSO) son aquellos en los cuales los aniones radicales generados por EPC resultan más estables. Cuando son acumulados químicamente en solución de DMF también son persistentes. Los aniones radicales retornan al sustrato original a diferentes

velocidades dependiendo del sistema anión radical/medio. La reacción de desproporción $2 \text{T}^{\bullet-} \rightleftharpoons \text{T} + \text{T}^{2-}$ no ocurre. El cambio reversible de color que experimentan los derivados tiadiazólicos (gama de colores rojo-anaranjado) investigados en esta Tesis al ser electroreducidos a los aniones radicales correspondientes (gama de colores violetas intensos) o dianiones (color no conocido) según el potencial aplicado, permitiría considerarlos como posibles materiales electrocrómicos.

11. La modificación de la estructura de la molécula base de los derivados de 1,2,5-tiadiazol S,S-disustituídos permite generar especies tipo-n con características semiconductoras. Los potenciales redox de estas moléculas da una medida semi cuantitativa de este hecho. Esos derivados tienen características atractivas, por ejemplo, la capacidad de ajuste de los niveles de energía HOMO/LUMO y la estabilidad de los estados monorreducidos hacia los agentes atmosféricos (agua y oxígeno), y podrían usarse, en el futuro, como semiconductores orgánicos de tipo-n en dispositivos electroópticos y/o electrocrómicos. La estabilidad química y las propiedades de $\text{T}/\text{T}^{\bullet-}$ los convierten en adecuados para el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones tecnológicas.

CAPÍTULO VIII.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Artículos

1. José A. Caram, **Julyleth P. Jiménez Macías**, Nelson Rodríguez Arroyo, Jaime F. Martínez Suárez, Ana M. Gennaro, Gustavo A. Echeverría, Oscar E. Piro, María V. Mirífico. Stability of the Monoelectronic Reduction Product from 1,2,5 Thiadiazole S,S-Dioxides. Electrochemical, Chemical, and Photoinduced Doping. *ChemistrySelect*, 3 (2018), 8729– 8739. ISSN:2365-6549.

Artículos en redacción

1. **Julyleth P. Jiménez Macías**, Esther L. Svartman, Gustavo A. Echeverría, Oscar E. Piro, María V. Mirífico. Efficient synthesis of quinoxaline and dibezo[a,c]fenazines in solvent free reactions.

Trabajos en eventos científico-tecnológicos.

1. Derivados halogenados y nitrados de fenantro[9,10-c][1,2,5] tiadiazol 1,1-dióxido. Síntesis, caracterización y radicales aniones.

Julyleth P. Jiménez Macías, Mauro J. Banera, José A. Caram, María V. Mirífico

2. Empleo de TGA para la elección de condiciones de reacción en síntesis orgánica.

Julyleth P. Jiménez Macías, María F. Rozas, Edgardo A. Fertitta, Mauro J. Banera, María V. Mirífico

VII Seminario Internacional de Química Aplicada para la Amazonia. Florencia, Colombia. 2019.

3. Nuevos compuestos halogenados derivados de fenantro[9,10-c][1,2,5] tiadiazol 1,1-dióxido.

Julyleth P. Jiménez Macías

Encuentro de Becarios UNLP. La Palta, Argentina 2018. Investigación Joven, 6 (especial) (2019), 75. ISSN: 2314-3991.

4. Aniones radicales persistentes en presencia de agua y de oxígeno.

Julyleth Paola Jiménez, José Alberto Caram, María Virginia Mirífico

5. Síntesis limpia y caracterización electroquímica de derivados de dibenzo[a,c]fenazina (DBF).

Julyleth Paola Jiménez, Esther Lea Svartman, José Alberto Caram, Gustavo Echeverría, Gustavo Echeverría, María Virginia Mirífico

XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Cusco, Perú. 2018.

6. Generación y estabilidad en condiciones ambientales de aniones radicales de derivados halogenados de 1,2,5 tiadiazol S-dióxidos.

Julyleth P. Jiménez Macías

XII Jornadas de Becarios del INIFTA. La Plata, Argentina. 2017.

7. Estudio experimental y teórico de las propiedades electrónicas de nuevos derivados de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxidos con sustituyentes electrón atrayentes.

Julyleth Paola Jiménez Macías, José Alberto Caram y María Virginia Mirífico

8. Síntesis de bajo impacto ambiental de quinoxalinas.

Julyleth Paola Jiménez Macías, Esther Lea Svartman, Gustavo Alberto Echeverría, Oscar Enrique Piro, José Alberto Caram y María Virginia Mirífico

XXXI Congreso Argentino de Química. Buenos Aires, Argentina. 2016. The Journal of The Argentine Chemical Society- Anales de la Asociación Química Argentina 103 (2016), (04-003) y (03-020), ISSN: 0365-7124.

9. Análisis estructural por DRX de derivados bromados relacionados con 9,10-fenantrenoquinona.

Julyleth Paola Jiménez Macías, José Alberto Caram, Gustavo Alberto Echeverría, Oscar Enrique Piro y María Virginia Mirífico

XII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía. San Luis, Argentina. 2016.
Libro de Resúmenes, ISBN: 978-987-733-069-4.

10. Síntesis y Propiedades de Heterociclos Nitrogenados de Interés para Dispositivos Electrónicos Orgánicos

Julyleth Paola Jiménez Macías, José Alberto Caram y María Virginia Mirífico

XI Jornadas de Becarios del INIFTA. La Plata, Argentina. 2016. Investigación Joven, 3 (2) (2016), 111. ISSN: 2314-3991.

11. Derivados de tetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tione 2,2-dióxido como inhibidores de la corrosión de acero en medio ácido

Mauro Banera, **Julyleth Jiménez**, Fernando Martínez, José Caram, María Mirífico

XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. San José, Costa Rica. 2016.

12. 2,7-Dibromofenantro [9,10-c] 1,2,5-tiadiazol 1,1 -Dióxido: Síntesis, Radical Anión, Propiedades Electroquímicas y Ópticas

Julyleth Paola Jiménez Macías, José Alberto Caram y María Virginia Mirífico

X Jornadas de Becarios del INIFTA. La Plata, Argentina. 2015. Investigación Joven, 3 (1) (2016), 96. ISSN: 2314-3991.

13. Nuevos Inhibidores de la Corrosión de Acero en H₂SO₄ 0,5 M

Mauro Banera, **Julyleth Jiménez**, José Caram, María Mirífico

15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET-SAM. La Serena, Chile. 2015.

14. Síntesis y Propiedades de Compuestos Heterocíclicos de Potencial Importancia Tecnológica

Julyleth Paola Jiménez Macías

Jornada de Tesistas de la Facultad de Ciencias Exactas. La Plata, Argentina. 2015.

15. Síntesis y Propiedades de Compuestos Heterocíclicos de Potencial Importancia Tecnológica

Julyleth Paola Jiménez, José A. Caram, María V. Mirífico

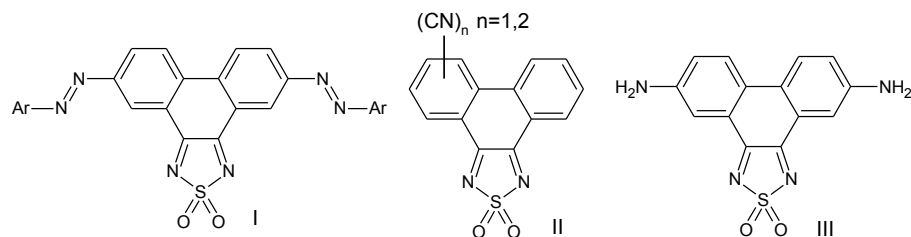
IX Jornadas de Becarios del INIFTA. La Plata, Argentina. 2014. Investigación Joven, 1 (2) (2014), 70. ISSN: 2314-3991.

CAPÍTULO IX

TRABAJOS FUTUROS

Esta sección pretende mostrar el trabajo futuro que es necesario realizar con el objetivo de seguir avanzando en el conocimiento de las familias de compuestos investigados en esta Tesis y así profundizar en su aporte en la electrónica orgánica. Considerando la importancia de identificar las líneas de trabajo para dar continuidad, estas líneas se evidencian en los siguientes puntos:

- Mejorar el rendimiento molar de **TBr₂** preparado por la ruta no convencional, llevado a cabo en ausencia de solvente y empleando catalizadores ácidos sólidos (heteropoliácidos, HPAs). Se considera necesario continuar investigando el efecto de la temperatura en el pretratamiento térmico del catalizador sobre el rendimiento molar de producto y la relación molar HPA/FQBr₂, a fin de favorecer el rendimiento y disminuir la relación molar. También ensayar HPAs de diferente composición química. Extender la reacción de síntesis a **TI** y **TI₂**.
- Trabajar con diferentes relaciones molares HPA/**Tr** y con un pretratamiento térmico del HPA realizado a diferentes temperaturas en el procedimiento de halogenación de **Tr** con N-bromosuccinimida (NBS) para generar **TBr₂** en ausencia de solvente.
- Preparar nuevos derivados de 1,2,5-tiadiazol S,S-dióxido con un sistema electrónico más extendido (*e.g.* I) o conteniendo grupos electrón atrayentes más fuertes que los halógenos (*e.g.* II), y moléculas tipo *pull-push* (*e.g.* III) conteniendo porcionesceptoras y dadoras de electrones que simplificarían la fabricación de un dispositivo electrónico orgánico, al usar una única película de semiconductor orgánico en lugar de dos (una tipo-n y otra tipo-p).



- Avanzar en la investigación del comportamiento electroquímico de todos los derivados soportándolos sobre un electrodo con el objetivo de conocer las características electroquímicas de estos en las mismas condiciones experimentales. Se propone esta labor, debido a que todos los derivados de dibenzo[a,c]fenazina (**DBF**) no presentan una solubilidad adecuada como para realizar el estudio de su comportamiento electroquímico en solución.
- Evaluar la capacidad transportadora de cargas de todos los derivados estudiados y para comprender dicha capacidad realizar estudios de difracción de rayos X en superficie (material semiconductor depositado) y así profundizar en el análisis morfológico del ordenamiento del semiconductor orgánico depositado en forma de película. Los depósitos se realizarían mediante distintas técnicas (e.g. métodos físicos: evaporación térmica por aplicación de técnicas de ultra-alto vacío, depósito por rocío (*sputter*); métodos químicos: *spin-coating* (recubrimiento giratorio), *dip-coating* (recubrimiento por inmersión), *spray-coating* (recubrimiento por rocío), etc.) sobre la misma superficie en la que se evaluará la movilidad de carga.
- Realizar la acumulación fotoinducida de los aniones radicales derivados de los precursores **TI** y **TI₂** en solución de DMF y seguimiento por VC y UV-Vis de la evolución de la reacción. Selección de la longitud de onda e intensidad de la lámpara más convenientes.
- Avanzar en la simulación del espectro de ESR de **TI** en las condiciones evaluadas
- Determinar parámetros cinéticos de formación y desaparición de los aniones radicales.

- Aislar en estado sólido de los aniones radicales.
- Realizar medidas de emisión para los componentes las especies **T** y **T^{•-}**.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S.K. Garlapati, M. Divya, B. Breitung, R. Kruk, H. Hahn, S. Dasgupta, Printed Electronics Based on Inorganic Semiconductors: From Processes and Materials to Devices, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–55. <https://doi.org/10.1002/adma.201707600>.
- [2] K.J. Yu, Z. Yan, M. Han, J.A. Rogers, Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics, *Npj Flex. Electron.* 1 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41528-017-0003-z>.
- [3] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function, *Chem. Rev.* 116 (2016) 4318–4440. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>.
- [4] M. Mas-torrent, C. Rovira, Transistores de efecto de campo basados en moléculas orgánicas (OFETs), *An. Quím.* 105 (2009) 18–24.
- [5] G. Zheng, Y. Cui, E. Karabulut, L. Wågberg, H. Zhu, L. Hu, Nanostructured paper for flexible energy and electronic devices, *MRS Bull.* 38 (2013) 320–325. <https://doi.org/10.1557/mrs.2013.59>.
- [6] M. Kaltenbrunner, M.S. White, E.D. Glowacki, T. Sekitani, T. Someya, N.S. Sariciftci, S. Bauer, Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility, *Nat. Commun.* 3 (2012). <https://doi.org/10.1038/ncomms1772>.
- [7] Z.B. Henson, K. Müllen, G.C. Bazan, Design strategies for organic semiconductors beyond the molecular formula, *Nat. Chem.* 4 (2012) 699–704. <https://doi.org/10.1038/nchem.1422>.
- [8] M. Irimia-Vladu, E.D. Glowacki, G. Voss, S. Bauer, N.S. Sariciftci, Green and biodegradable electronics, *Mater. Today.* 15 (2012) 340–346. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70139-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70139-6).
- [9] T.M. Brenner, D.A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, D. Cahen, Hybrid organic - Inorganic perovskites: Low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.7>.
- [10] M. Irimia-Vladu, “Green” electronics: Biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 588–610. <https://doi.org/10.1039/c3cs60235d>.
- [11] C. Ruiz, E.M. García-Frutos, G. Hennrich, B. Gómez-Lor, Organic semiconductors toward electronic devices: High mobility and easy processability, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1428–1436. <https://doi.org/10.1021/jz300251u>.
- [12] S. Ahmad, Organic semiconductors for device applications: Current trends and future prospects, *J. Polym. Eng.* 34 (2014) 279–338. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0267>.
- [13] A. Mishra, P. Bäuerle, Small molecule organic semiconductors on the move: Promises for future solar energy technology, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 2020–2067. <https://doi.org/10.1002/anie.201102326>.
- [14] T. Okamoto, Next-generation organic semiconductors driven by bent-shaped π -electron cores, *Polym. J.* 51 (2019) 825–833. <https://doi.org/10.1038/s41428-019-0180-9>.
- [15] K. Xu, H. Sun, T.P. Ruoko, G. Wang, R. Kroon, N.B. Kolhe, Y. Puttison, X. Liu, D. Fazzi, K. Shibata, C.Y. Yang, N. Sun, G. Persson, A.B. Yankovich, E. Olsson, H. Yoshida, W.M. Chen, M. Fahlman, M. Kemerink, S.A. Jenekhe, C. Müller, M. Berggren, S. Fabiano, Ground-state electron transfer in all-polymer donor–acceptor heterojunctions, *Nat. Mater.* (2020). <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0618-7>.
- [16] J.M. Murry, *Química Orgánica*, 8th ed., Cengage Learning, 2012.

- [17] A. Swist, J. SOŁODUCHO, Organic semiconductors – materials of the future?, *Chemik*. 66 (2012) 293–296.
- [18] J. Liu, H. Zhang, H. Dong, L. Meng, L. Jiang, L. Jiang, Y. Wang, J. Yu, Y. Sun, W. Hu, A.J. Heeger, High mobility emissive organic semiconductor, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms10032>.
- [19] J.F. Wager, D.A. Keszler, R.E. Presley, *Transparent electronics*, 1st ed., Springer US, 2008.
- [20] P. Chamorro Posada, J. Martín Gil, M.R. Pablo, L.M. Navas Gracia, *Fundamentos de la tecnología Oled, Mata Digital*, 2008.
- [21] T. Tsujimura, *OLED Display Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2017.
- [22] S. Logothetidis, ed., *Handbook of Flexible Organic Electronics. Materials, Manufacturing and Applications*, 1st ed., Woodhead Publishing, 2015.
- [23] J. Lenz, F. del Giudice, F.R. Geisenhof, F. Winterer, R.T. Weitz, Vertical, electrolyte-gated organic transistors show continuous operation in the MA cm⁻² regime and artificial synaptic behaviour, *Nat. Nanotechnol.* 14 (2019) 579–585. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0407-0>.
- [24] J. Borges-González, C.J. Kousseff, C.B. Nielsen, Organic semiconductors for biological sensing, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 1111–1130. <https://doi.org/10.1039/c8tc05900d>.
- [25] C. Zhan, L. Wang, S. Wei, G. Yu, Y. Lu, E. Wujcik, Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 1569–1585. <https://doi.org/10.1039/C6TC04269D>.
- [26] N. Madhavan, *Small-molecule organic semiconductors*, 2002.
- [27] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- [28] M. Muccini, A bright future for organic field-effect transistors, *Nat. Mater.* 5 (2006) 605–613. <https://doi.org/10.1038/nmat1699>.
- [29] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2208–2267. <https://doi.org/10.1021/cr100380z>.
- [30] X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen, Designing π -conjugated polymers for organic electronics, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1832–1908. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.09.005>.
- [31] H. Usta, A. Facchetti, Polymeric and Small-Molecule Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors, *Large Area Flex. Electron.* (2015) 1–100. <https://doi.org/10.1002/9783527679973.ch1>.
- [32] X. Zhao, S.T. Chaudhry, J. Mei, *Heterocyclic Building Blocks for Organic Semiconductors*, Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2016.04.009>.
- [33] Y. Han, Z. Fei, Y.-H. Lin, J. Martin, F. Tuna, T.D. Anthopoulos, M. Heeney, Anion-induced N-doping of naphthalenediimide polymer semiconductor in organic thin-film transistors, *Npj Flex. Electron.* 2 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41528-018-0024-2>.
- [34] M.R. Niazi, E. Hamzehpoor, P. Ghamari, I.F. Perepichka, D.F. Perepichka, Nitroaromatics as n-type organic semiconductors for field effect transistors, *Chem. Commun.* 56 (2020) 6432–6435. <https://doi.org/10.1039/d0cc01236j>.
- [35] S. Feng, L. Duan, L. Hou, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, 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, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 14278–14284. <https://doi.org/10.1021/jp203674p>.

- [36] A. Facchetti, Semiconductors for organic transistors, *Mater. Today.* 10 (2007) 28–37. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70017-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70017-2).
- [37] J.C.S. Costa, R.J.S. Taveira, C.F.R.A.C. Lima, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos, Optical band gaps of organic semiconductor materials, *Opt. Mater. (Amst).* 58 (2016) 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.03.041>.
- [38] J.E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S.R. Marder, X. Zhan, N-Type organic semiconductors in organic electronics, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3876–3892. <https://doi.org/10.1002/adma.200903628>.
- [39] H.E. Katz, A.J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.Y. Lin, A. Dodabalapur, A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility, *Nature.* 404 (2000) 478–481. <https://doi.org/10.1038/35006603>.
- [40] A. Afzali, C.D. Dimitrakopoulos, T.L. Breen, High-performance, solution-processed organic thin film transistors from a novel pentacene precursor, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8812–8813. <https://doi.org/10.1021/ja0266621>.
- [41] C. Pramanik, Y. Li, A. Singh, W. Lin, J.L. Hodgson, J.B. Briggs, S. Ellis, P. Müller, N.E. McGruer, G.P. Miller, Water soluble pentacene, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 2193–2201. <https://doi.org/10.1039/c3tc00278k>.
- [42] X. Bai, K. Zong, J. Ly, J.S. Mehta, M. Hand, K. Molnar, S. Lee, B. Kahr, J.M. Mativetsky, A. Briseno, S.S. Lee, Orientation Control of Solution-Processed Organic Semiconductor Crystals to Improve Out-of-Plane Charge Mobility, *Chem. Mater.* 29 (2017) 7571–7578. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02771>.
- [43] Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, S.C.B. Mannsfeld, Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2145–2159. <https://doi.org/10.1039/C4EE00688G>.
- [44] B.Y. Jiang, S. Vegiraju, A.S.T. Chiang, M.C. Chen, C.L. Liu, Low-voltage-driven organic phototransistors based on a solution-processed organic semiconductor channel and high: K hybrid gate dielectric, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 9838–9842. <https://doi.org/10.1039/c7tc03455e>.
- [45] S. Zorai, R. Bourguiga, Contact Resistance in Organic Thin Film Transistors: Application to Octithiophene (8T), *Int. J. Mod. Phys. Appl.* 1 (2015) 131–138.
- [46] J. Roh, T. Lee, C.M. Kang, J. Kwak, P. Lang, G. Horowitz, H. Kim, C. Lee, Injection-modulated polarity conversion by charge carrier density control via a self-assembled monolayer for all-solution-processed organic field-effect transistors, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep46365>.
- [47] D.J. Wehenkel, L.J.A. Koster, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, Influence of injected charge carriers on photocurrents in polymer solar cells, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125203>.
- [48] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da S. Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Bredas, School, Charge transport in organic semiconductors, *Chem. Rev.* 107 (2007) 926–952. https://doi.org/10.1007/128_2011_218.
- [49] P.T. Boudreault, S. Wakim, N. Blouin, M. Simard, C. Tessier, Y. Tao, M. Leclerc, V. La, Synthesis, Characterization, and Application of Indolo [3 , 2-b] carbazole Semiconductors,

- J. Am. Chem. Soc. (2007) 9125–9136. <https://doi.org/10.1021/ja071923y>.
- [50] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, Origins, current status, and future challenges of green chemistry, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686–694. <https://doi.org/10.1021/ar010065m>.
- [51] P. Anastas, N. Eghbali, Green chemistry: Principles and practice, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- [52] J.B. Manley, P.T. Anastas, B.W. Cue, Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing, *J. Clean. Prod.* 16 (2008) 743–750. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.02.025>.
- [53] J.F. Keggin, The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 144 (1934) 75–100. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0035>.
- [54] A.P. Filippov, A.S. Kovalenko, V.G. Il'in, Formation of nanoporous structures based on keggins and lacunar anions of phosphotungstic acid and cationic surfactants, *Theor. Exp. Chem.* 34 (1998) 229–234. <https://doi.org/10.1007/BF02523254>.
- [55] M.T. Pope, Structural chemistry of actinide polyoxometalates, *Struct. Chem. Inorg. Actin. Compd.* (2007) 341–361. <https://doi.org/10.1016/B978-044452111-8/50010-7>.
- [56] W.R. Busing, O. Ridge, Keggin 's' Pentahydrate ' from Single-Crystal X-ray and Neutron Diffraction Data *, *Flux.* 3 (1977) 1038–1046.
- [57] I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, H. van Bekkum, Proton sites in Keggin heteropoly acids from ¹⁷O NMR, *Catal. Letters.* 34 (1995) 213–221. <https://doi.org/10.1007/BF00808336>.
- [58] R. Schlögl, Heterogeneous catalysis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 3465–3520. <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>.
- [59] M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno, Catalysis by heteropoly compounds, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44 (1989) 267–278. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)61302-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)61302-1).
- [60] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids H₃+xPM₁₂-xV_xO₄₀·13-14H₂O (M=Mo,W; x=0-1), *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 971–978. <https://doi.org/10.1039/JM9920200971>.
- [61] I. V. Kozhevnikov, Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids, *J. Mol. Catal. A Chem.* 262 (2007) 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.072>.
- [62] A.K. Ghosh, J.B. Moffat, Acidity of heteropoly compounds, *J. Catal.* 101 (1986) 238–245. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90249-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90249-6).
- [63] A. Micek-Ilnicka, The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids, *J. Mol. Catal. A Chem.* 308 (2009) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.04.003>.
- [64] S. Zangade, P. Patil, A Review on Solvent-free Methods in Organic Synthesis, *Curr. Org. Chem.* 23 (2019) 2295-2318(24). <https://doi.org/10.2174/1385272823666191016165532>.
- [65] K. Tanaka, *Solvent-free Organic Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. <https://doi.org/10.1002/anie.200385032>.
- [66] N.R. Arroyo, M.F. Rozas, P. Vázquez, G.P. Romanelli, M. V. Mirífico, A, Synthesis Solvent-Free Condensation Reactions To Synthesize Five- Membered Heterocycles Containing the Sulfamide Fragment, *Synthesis (Stuttg.)* 48 (2016) 1344–1352. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1561371>.
- [67] S.C. Brian., *Fundamental of Fourier Transform Infrared Spectroscopy Second Edition*, 2011. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010316\)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010316)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C).

- [68] Advantages of a Fourier Transform Infrared Spectrometer, 2000.
- [69] H.-H. Perkampus, UV/VIS Spectroscopy and its applications, 2004. <https://doi.org/10.1007/b94239>.
- [70] G. Li, B. Zhao, C. Kang, Z. Lu, C. Li, H. Dong, W. Hu, H. Wu, Z. Bo, Side Chain Influence on the Morphology and Photovoltaic Performance of 5-Fluoro-6-alkyloxybenzothiadiazole and Benzodithiophene Based Conjugated Polymers, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 10710–10717. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00026>.
- [71] U. Weber, H. Thiele, NMR Spectroscopy: Modern Spectral Analysis, 1998. <https://doi.org/10.1002/9783527612352>.
- [72] E. Breitmaier, Structure elucidation by NMR in organic chemistry: A practical guide, Third Ed., John Wiley & Sons Ltd, 2002. [https://doi.org/10.1016/0307-4412\(93\)90147-R](https://doi.org/10.1016/0307-4412(93)90147-R).
- [73] R.J. Anderson, D.J. Bendell, P.W. Groundwater, Organic spectroscopic analysis, Royal Society of Chemistry, 2004.
- [74] L. Joseph, M. Eugene, Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An introduction to principles, applications, and experimental methods, (2003).
- [75] G.R. Eaton, S.S. Eaton, D.P. Barr, R.T. Weber, Quantitative EPR, Springer-Verlag/Wien, 2010.
- [76] S. SchlicK, ed., Advanced ESR method in polymer research, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [77] F. Gerson, W. Huber, Electron spin resonance spectroscopy of organic radicals, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003. <https://doi.org/10.1002/3527601627>.
- [78] A. Lund, M. Shiotani, S. Shimada, Principles and applications of ESR spectroscopy, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5344-3>.
- [79] L. Vinet, A. Zhedanov, Fundamentals Of Powder Diffraction And Structural Characterization Of Materials, 2011. <https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>.
- [80] A.J. Lovinger, H.E. Katz, A. Dodabalapur, Direct Imaging of Conducting and Insulating Submolecularly Wide Pathways in an Organic Semiconductor, Chem. Mater. 10 (1998) 3275–3277. <https://doi.org/10.1021/cm980402u>.
- [81] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J.L. Fave, F. Gamier, Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals, Chem. Mater. 7 (1995) 1337–1341. <https://doi.org/10.1021/cm00055a010>.
- [82] T. Dalglish, J.M.G. Williams, A.-M.J. Golden, N. Perkins, L.F. Barrett, P.J. Barnard, C. Au Yeung, V. Murphy, R. Elward, K. Tchanturia, E. Watkins, Handbook Of Thermal Analysis And Calorimetry. Principles And Practice, 2007.
- [83] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry, 2003. <https://doi.org/10.1385/1-59259-184-1:113>.
- [84] J.G. Velasco, Métodos experimentales en electroquímica, Vol. 3, Cultiva Libros S.L., 2012.
- [85] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods. Fundamentals and applications, Second Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2001. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9>.
- [86] Krishnan Rajeshwar, Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry, Encycl. Electrochem. (2007). <https://doi.org/10.1107/S1600536811014589>.
- [87] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Cyclic voltammetry, J. Chem. Educ. 60 (1983) 702–706.

- [88] H. Reyes-Morales, S. Flores-Hernández, P. Tomé-Sandoval, R. Pérez-Cuevas, A Multifaceted Education Intervention for Improving Family Physicians' Case Management, *Fam. Med.* 41 (2009) 277–284. <https://doi.org/10.12691/WJCE-3-5-2>.
- [89] R.G. Compton, E. Laborda, K.R. Ward, *Understanding voltammetry: Simulation of electrode processes*, Imperial College Press, 2014. <https://doi.org/10.1142/p726>.
- [90] J.E.B. Randles, A cathode ray polarograph. part 11.-the current-voltage curves., (1947).
- [91] A. Sevcik, Oscillographic polarography with periodical triangular voltage, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 13 (1948) 349–377. <https://doi.org/10.1135/cccc19480349>.
- [92] C. Brett, A. Brett, *Electrochemistry: principles, methods and applications*, Oxford University Press, Inc., 1993. <https://doi.org/10.1002/anie.199419892>.
- [93] R.S. Nicholson, I. Shain, Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706–723. <https://doi.org/10.1021/ac60210a007>.
- [94] C.P. Andrieux, L. Nadjo, J.M. Savéant, Electrodimerization. I. One-electron irreversible dimerization. Diagnostic criteria and rate determination procedures for voltammetric studies, *J. Electroanal. Chem.* 26 (1970) 147–186. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(70\)80072-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(70)80072-9).
- [95] C.P. Andrieux, L. Nadjo, J.M. Savéant, Electrodimerization. VII. Electrode and solution electron transfers in the radical-substrate coupling mechanism. discriminative criteria from the other mechanisms in voltammetric studies (Linear sweep, rotating disc, polarography), *J. Electroanal. Chem.* 42 (1973) 223–242. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80393-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80393-6).
- [96] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica.* 1 (2004) 104–113. [https://doi.org/10.1016/s0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/s0031-8914(34)90011-2).
- [97] Y. Xie, Y. Shuku, M.M. Matsushita, K. Awaga, Thiadiazole dioxide-fused picene: Acceptor ability, anion radical formation, and n-type charge transport characteristics, *Chem. Commun.* 50 (2014) 4178–4180. <https://doi.org/10.1039/c3cc49500k>.
- [98] T. Linder, E. Badiola, T. Baumgartner, T.C. Sutherland, Synthesis of π -extended thiadiazole (oxides) and their electronic properties, *Org. Lett.* 12 (2010) 4520–4523. <https://doi.org/10.1021/ol1018213>.
- [99] P.I. Djurovich, E.I. Mayo, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 10 (2009) 515–520. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.12.011>.
- [100] C.M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer, D. Stockdale, G.C. Bazan, Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2367–2371. <https://doi.org/10.1002/adma.201004554>.
- [101] H. Pütter, *Industrial electroorganic chemistry*, in: L. Henning, O. Hammerich (Eds.), *Org. Electrochem.*, Fourth Ed., 2001.
- [102] H.J. Gores, H. Schweiger, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5>.
- [103] O. Hammerich, B. Speiser, eds., *Organic electrochemistry. Revised and expanded*, Fifth Ed., Taylor & Francis Group, LLC, 2016.
- [104] J. Grimshaw, *Electrochemical reactions and mechanisms in organic chemistry*, 2000. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468603000860>.
- [105] B.A. Frontana-Urbe, Síntesis orgánica electrolizando moléculas, *Química Cent.* 3 (2013)

33–42.

- [106] K. Izutsu, *Electrochemistry in nonaqueous solutions*, Second Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [107] V. Gutmann, Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents, *Electrochim. Acta.* 21 (1976) 661–670.
- [108] C. Reichardt, T. Welton, eds., *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, Fourth Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527632220.indsub>.
- [109] A.J.L. Pombeiro, J.A. McCleverty, eds., *Molecular electrochemistry of inorganic, bioinorganic and organometallic compounds*, Springer Science+Business Media, B.V., 1993.
- [110] I.M. Smallwood, *Handbook of Organic Solvent Properties*, *Handb. Org. Solvent Prop.* (2012) 1–306. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-23646-4>.
- [111] F. Scholz, *Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications*, *Electroanal. Methods Guid. to Exp. Appl.* (2010) 1–359. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8>.
- [112] C.G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, Elsevier B.V., 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50027-6>.
- [113] W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Eighth Ed, Elsevier Inc., 2017. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82974-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82974-5).
- [114] E.L. Svartman, M.F. Rozas, O.E. Piro, E. Castellano, M.V. Mirífico, Efficient formation of polycyclic aromatic systems fused to a thiadiazole ring using strong Lewis or Brønsted acids, *Synthesis (Stuttg.)* (2006) 2313–2318. <https://doi.org/10.1055/s-2006-942448>.
- [115] P. Gómez, *Degradación de Cianuros mediante Oxidación Química en Efluentes Industriales*, (2012) 76. http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/3986/6/TFM_PatriciaGomezLeiva.pdf.
- [116] INFTA, *Normas de funcionamiento*, 2018.
- [117] J.W. Cretzmeyer, *Process for producing anhydrous lithium perchlorate*, 1963.
- [118] D.B.G. Williams, M. Lawton, Drying of organic solvents: Quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 8351–8354. <https://doi.org/10.1021/jo101589h>.
- [119] V. Palermo, *Síntesis y caracterización de heteropoliácidos*, 2012.
- [120] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 (2015) 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [121] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van De Streek, Mercury: Visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 453–457. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
- [122] M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265–3269. <https://doi.org/10.1063/1.447079>.
- [123] E.G. Lewars, *Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 2nd ed., 2010.
- [124] Y. Ge, D.K. Smith, Development of chemical sensors based on redox-dependent receptors. Preparation and characterization of phenanthrenequinone-modified electrodes, *Anal. Chem.* 72 (2000) 1860–1865. <https://doi.org/10.1021/ac991120w>.

- [125] M. Hanif, P. Lu, M. Li, Y. Zheng, Z. Xie, Y. Ma, D. Li, L. Jinghong, Synthesis, characterization, electrochemistry and optical properties of a novel phenanthrenequinone-alt-dialkylfluorene conjugated copolymer, *Polym Int.* 56 (2007) 1507–1513. <https://doi.org/10.1002/pi.2286>.
- [126] B. Wright, The Reaction of Sulfamide with *a*- and *p*-Diketones. The Preparation of 1,2,5-Thiadiazole 1,1-Dioxides and 1,2,6-Thiadiazine 1,1-Dioxides., *J. Org. Chem.* 423 (1964).
- [127] S. Trosien, S.R. Waldvogel, Synthesis of highly functionalized 9,10-phenanthrenequinones by oxidative coupling using MoCl₅, *Org. Lett.* 14 (2012) 2976–2979. <https://doi.org/10.1021/ol300948u>.
- [128] M.K. Mohammadi, Microwave-Assisted Oxidation of Organic Compounds with Cetyltrimethylammonium Chlorochromate, *Open J. Synth. Theory Appl.* 2 (2013) 87–90.
- [129] H. Guédouar, F. Aloui, A. Beltifa, H. Ben Mansour, B. Ben Hassine, Synthesis and characterization of phenanthrene derivatives with anticancer property against human colon and epithelial cancer cell lines, *Comptes Rendus Chim.* 20 (2017) 841–849. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2017.03.008>.
- [130] M. Hanif, P. Lu, C. Gu, Z.-M. Wang, S.-M. Yang, B. Yang, C.-L. Wang, Y.-G. Ma, Molecular properties of 9,10-phenanthrenequinone and benzil, *Chem. Res. Chinese Univ.* 25 (2009) 950–956.
- [131] D.M. Togashi, D.E. Nicodem, Photophysical studies of 9,10-phenanthrenequinones, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 60 (2004) 3205–3212. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.03.003>.
- [132] J. Kaleta, C. Mazal, A triangular macrocycle altering planar and bulky sections in its molecular backbone, *Org. Lett.* 13 (2011) 1326–1329. <https://doi.org/10.1021/ol1031816>.
- [133] Q. Han, Q.-J. Li, J. He, B. Hu, H. Tan, Z. Abliz, C.-H. Wang, Y. Yu, H.-B. Yang, Design and Synthesis of 60 ° Dendritic Donor Ligands and Their Coordination-Driven Self-Assembly into Supramolecular Rhomboidal Metallodendrimers, *J. Org. Chem.* 76 (2011) 9660–9669. <https://doi.org/10.1021/jo201594u>.
- [134] M. Speck, D. Niethammer, M.O. Senge, Isomeric porphyrin phenanthrenequinones: synthesis, NMR spectroscopy, electrochemical properties, and in situ EPR/ENDOR studies of the *o*-semiquinone anion radicals, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 0 (2002) 455–462. <https://doi.org/10.1039/b110273g>.
- [135] J.E. Gautrot, P. Hodge, M. Helliwell, J. Rafferty, D. Cupertino, Synthesis of electron-accepting polymers containing phenanthra-9,10-quinone units, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 4148–4156. <https://doi.org/10.1039/b901853k>.
- [136] L.A. Estrada, D.C. Neckers, Synthesis and photophysics of dibenz[a,c]phenazine derivatives, *Org. Lett.* 13 (2011) 3304–3307. <https://doi.org/10.1021/ol200354t>.
- [137] J.W. Ciszek, J.M. Tour, Synthesis of ladder polyaromatics as new molecular device candidates, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 2801–2803. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.02.028>.
- [138] T.H. Vo, M. Shekhirev, D.A. Kunkel, F. Orange, M.J.F. Guinel, A. Enders, A. Sinitskii, Bottom-up solution synthesis of narrow nitrogen-doped graphene nanoribbons. Supplementary Information, *Chem. Commun.* 50 (2014) 4172–4174. <https://doi.org/10.1039/c4cc00885e>.
- [139] Synthesis and reactions of trinitro-9,10-phenanthrenequinone derivatives, *Russ. J. Org. Chem.* 49 (2013) 1025–1030. <https://doi.org/10.1134/S1070428013070117>.
- [140] H. Surya Prakash Rao, S. Vijjapu, Chemistry of 9,10-phenanthrenequinone revisited: Iron(iii)

chloride catalyzed reactions of 9,10-phenanthrenequinone with acyclic and cyclic ketones provide furan annulated products, *RSC Adv.* 2 (2012) 6773–6783. <https://doi.org/10.1039/c2ra20499a>.

- [141] P. Anitha, R. Manikandan, P. Vijayan, G. Prakash, P. Viswanathamurthi, R.J. Butcher, Nickel(II) complexes containing ONS donor ligands: Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic application towards C-C cross-coupling reactions, *J. Chem. Sci.* 127 (2015) 597–608. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0811-4>.
- [142] W.G. Schmidt, A. Hermann, F. Fuchs, F. Bechstedt, Si(0 0 1) surface optical anisotropies induced by π -conjugated overlayers and oxidation, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 525–530. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.11.069>.
- [143] M. El-Maghrabey, N. Kishikawa, N. Kuroda, 9,10-Phenanthrenequinone as a mass-tagging reagent for ultra-sensitive liquid chromatography–tandem mass spectrometry assay of aliphatic aldehydes in human serum, *J. Chromatogr. A.* 1462 (2016) 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.07.082>.
- [144] N. Kishikawa, M. Wada, Y. Ohba, K. Nakashima, N. Kuroda, Highly sensitive and selective determination of 9,10-phenanthrenequinone in airborne particulates using high-performance liquid chromatography with pre-column derivatization and fluorescence detection, *J. Chromatogr. A.* 1057 (2004) 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.09.080>.
- [145] K. Muraki, T. Sekine, Y. Ando, H. Suzuki, N. Hatano, T. Hirata, Y. Muraki, An environmental pollutant, 9,10-phenanthrenequinone, activates human TRPA1 via critical cysteines 621 and 665, *Pharmacol. Res. Perspect.* 5 (2017) 1–15. <https://doi.org/10.1002/prp2.342>.
- [146] F. Xie, S.A. Koziar, M.A. Lampi, D.G. Dixon, W.P. Norwood, U. Borgmann, X.D. Huang, B.M. Greenberg, Assessment of the toxicity of mixtures of copper, 9,10-phenanthrenequinone, and phenanthrene to *Daphnia magna*: Evidence for a reactive oxygen mechanism, *Environ. Toxicol. Chem.* 25 (2006) 613–622. <https://doi.org/10.1897/05-256R.1>.
- [147] M. Yang, H. Ahmed, W. Wu, B. Jiang, Z. Jia, Cytotoxicity of Air Pollutant 9,10-Phenanthrenequinone: Role of Reactive Oxygen Species and Redox Signaling, *Biomed Res. Int.* 2018 (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/9523968>.
- [148] J.B. Carroll, M. Gray, V.M. Rotello, Proton transfer versus redox modulation in thiourea-phenanthrenequinone molecular and polymeric complexes, *Chem. Commun.* 0 (2004) 442–443.
- [149] S.L. Pival, M. Klimacek, B. Nidetzky, The catalytic mechanism of NADH-dependent reduction of 9, 10-phenanthrenequinone by *Candida tenuis* xylose reductase reveals plasticity in an aldo-keto reductase active site, *Biochem. J.* 49 (2009) 43–49. <https://doi.org/10.1042/BJ20090128>.
- [150] A. Ramanavicius, P. Genys, E. Aksun, A. Valiūnienė, A. Ramanaviciene, Electrochemical Formation and Evaluation of Poly-9, 10- Phenanthrenequinone of Layer, *Preprints.* 2018110219 (2018) 1–24. <https://doi.org/10.20944/preprints201811.0219.v1>.
- [151] I. Morkvenaite-Vilkonciene, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, 9,10-Phenanthrenequinone as a redox mediator for the imaging of yeast cells by scanning electrochemical microscopy, *Sensors Actuators, B Chem.* 228 (2016) 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.102>.
- [152] M.S. Kwon, A. Choi, Y. Park, J.Y. Cheon, H. Kang, Y.N. Jo, Y.J. Kim, S.Y. Hong, S.H. Joo, C. Yang, K.T. Lee, Synthesis of ordered mesoporous phenanthrenequinone-carbon via π - π interaction-dependent vapor pressure for rechargeable batteries, *Sci. Rep.* 4 (2014). <https://doi.org/10.1038/srep07404>.

- [153] A. Le Comte, D. Chhin, A. Gagnon, R. Retoux, T. Brousse, Spontaneous grafting of 9,10-phenanthrenequinone on porous carbon as an active electrode material in an electrochemical capacitor in an alkaline electrolyte, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6146–6156. <https://doi.org/10.1039/C4TA05536E>.
- [154] Z. Afrasiabi, E. Sinn, S. Padhye, S. Dutta, S. Padhye, C. Newton, C.E. Anson, A.K. Powell, Transition metal complexes of phenanthrenequinone thiosemicarbazone as potential anticancer agents: Synthesis, structure, spectroscopy, electrochemistry and in vitro anticancer activity against human breast cancer cell-line, T47D, *J. Inorg. Biochem.* 95 (2003) 306–314. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(03\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00131-4).
- [155] S. Padhye, Z. Afrasiabi, E. Sinn, J. Fok, K. Mehta, N. Rath, Antitumor metallothiosemicarbazones: Structure and antitumor activity of palladium complex of phenanthrenequinone thiosemicarbazone, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1154–1156. <https://doi.org/10.1021/ic048214v>.
- [156] K.M. Deo, B.J. Pages, D.L. Ang, C.P. Gordon, J.R. Aldrich-wright, Transition Metal Intercalators as Anticancer Agents — Recent Advances, *Int. J. Mol. Sci.* 17 (2016) 1–17. <https://doi.org/10.3390/ijms17111818>.
- [157] Y. Harada, S. Watanabe, T. Suzuki, T. Ichimura, Photochemical reaction dynamics of 9,10-phenanthrenequinone and 1,2-naphthoquinone with hydrogen donors in solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 170 (2005) 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.08.008>.
- [158] M.P. Shurygina, Y.A. Kurskii, N.O. Druzhkov, S.A. Chesnokov, G.A. Abakumov, Products and Mechanisms of Photochemical Transformations of o Quinones, *High Energy Chem.* 44 (2010) 234–238. <https://doi.org/10.1134/S0018143910030148>.
- [159] R.S. Silva, D.E. Nicodem, Solvent and temperature effects on the phosphorescence of 9, 10-phenanthrenequinone in fluid solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 162 (2004) 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.nainr.2003.08.008>.
- [160] T. Itoh, Fluorescence and phosphorescence from higher excited states of organic molecules, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4541–4568. <https://doi.org/10.1021/cr200166m>.
- [161] V.R. Kumar, N. Rajkumar, F. Ariese, S. Umamathy, Direct Observation of Thermal Equilibrium of Excited Triplet States of 9,10-Phenanthrenequinone. A Time-Resolved Resonance Raman Study, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 10147–10157. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b07972>.
- [162] K.S. Shalini Devi, A. Senthil Kumar, A blood-serum sulfide selective electrochemical sensor based on a 9,10-phenanthrenequinone-tethered graphene oxide modified electrode, *Analyst.* 143 (2018) 3114–3123. <https://doi.org/10.1039/C8AN00756J>.
- [163] D. Sun, L. Zhu, H. Huang, G. Zhu, Fabrication of 9,10-phenanthrenequinone/carbon nanotubes composite modified electrode and its electrocatalytic property to the reduction of iodate, *J. Electroanal. Chem.* 597 (2006) 39–42. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.07.040>.
- [164] M.L. Josien, N. Fuson, J.M. Lebas, T.M. Gregory, An infrared spectroscopic study of the carbonyl stretching frequency in a group of ortho and para quinones, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 331–340. <https://doi.org/10.1063/1.1698881>.
- [165] J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, *Encycl. Anal. Chem.* (2006) 1–23. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.
- [166] K.T. and T.T. S.Matsuyama, S.Kinugasa, Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. IR, (n.d.). https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (accessed June 17, 2020).

- [167] Y. Sonoda, M. Goto, Y. Matsumoto, Y. Shimoi, F. Sasaki, A. Furube, Halogenated (F, Cl, Br, or I) Diphenylhexatrienes: Crystal Structures, Fluorescence Spectroscopic Properties, and Quantum Chemical Calculations, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 4060–4071. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00590>.
- [168] V.R. Kumar, N. Rajkumar, S. Umopathy, Solvatochromism of 9,10-phenanthrenequinone: An electronic and resonance Raman spectroscopic study, *J. Chem. Phys.* 142 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4905126>.
- [169] A. Ruckenstein, F. Steiner, J. Trfimper, Photoelectric Properties and Applications of Low-Mobility Semiconductors, 1985. <https://doi.org/10.1007/BFb0108668>.
- [170] S. Avasthi, Y. Qi, G.K. Vertelov, J. Schwartz, A. Kahn, J.C. Sturm, Electronic structure and band alignment of 9,10-phenanthrenequinone passivated silicon surfaces, *Surf. Sci.* 605 (2011) 1308–1312. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.04.024>.
- [171] V.R. Viesser, L.C. Ducati, C.F. Tormena, J. Autschbach, The halogen effect on the ¹³C NMR chemical shift in substituted benzenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 11247–11259. <https://doi.org/10.1039/c8cp01249k>.
- [172] K. Radula-Janik, T. Kupka, K. Ejsmont, Z. Daszkiewicz, S.P.A. Sauer, Halogen effect on structure and ¹³C NMR chemical shift of 3,6-disubstituted-N-alkyl carbazoles, *Magn. Reson. Chem.* 51 (2013) 630–635. <https://doi.org/10.1002/mrc.3992>.
- [173] M. Kaupp, O.L. Malkina, V.G. Malkin, P. Pyykkö, How Do Spin–Orbit-Induced Heavy-Atom Effects on NMR Chemical Shifts Function? Validation of a Simple Analogy to Spin–Spin Coupling by Density Functional Theory (DFT) Calculations on Some Iodo Compounds, *Chem. - A Eur. J.* 4 (1998) 118–126. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3765\(199801\)4:1<118::aid-chem118>3.3.co;2-y](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3765(199801)4:1<118::aid-chem118>3.3.co;2-y).
- [174] A.D. Rae, A.C. Willis, 9,10 Phenanthrenequinone, not your average structure, *Zeitschrift Fur Krist.* 218 (2003) 221–230. <https://doi.org/10.1524/zkri.218.3.221.20753>.
- [175] J. Cornil, J.P. Calbert, J.L. Bre, Electronic Structure of the Pentacene Single Crystal: Relation to Transport Properties, (2004) 1–2. papers://dc5b7a66-c191-4125-90d3-2536c98d4438/Paper/p1315.
- [176] J. Li, C. Li, L. Sun, X. Zhang, S. Cheng, W. Hu, Phenanthrene derivatives combined charge transport properties and strong solid-state emission, *Sci. China Chem.* 62 (2019) 916–920. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9451-x>.
- [177] Y. Xie, Y. Shuku, M.M. Matsushita, K. Awaga, Thiadiazole dioxide-fused picene: Acceptor ability, anion radical formation, and n-type charge transport characteristics, *Chem. Commun.* 50 (2014) 4178–4180. <https://doi.org/10.1039/c3cc49500k>.
- [178] M. Dolezal, J. Zitko, Pyrazine derivatives: a patent review (June 2012-present), *Expert Opin. Ther. Patents.* 25 (2015) 33–47.
- [179] Y. He, S. Yagi, T. Maeda, H. Nakazumi, Synthesis and Luminescent Properties of Novel Dibenzo[a,c]phenazine Derivatives with Electron- Donating Side-Arms, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 621 (2015) 64–69. <https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1095927>.
- [180] E.R. Nezhad, S. Karimian, G. Darvishi, E. Donyadari, S. Farahmand, F. Science, P.O. Box, Facile Method of Quinoxaline Synthesis Using Phenol as a New , Efficient and Cheap Catalyst at Room Temperature, 2 (2012) 97–104. <https://doi.org/10.5923/j.ajoc.20120204.04>.
- [181] B. Karami, S. Khodabakhshi, A novel and simple synthesis of some new and known dibenzo phenazine and quinoxaline derivatives using lead dichloride, *J. Chil. Chem. Soc.* 58 (2013) 1655–1658. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072013000200002>.

- [182] A. Gharib, N.N. Pesyan, L.V. Fard, M. Roshani, Catalytic Synthesis of 2,3-Diphenylquinoxalines at Room Temperature Using Silica Supported Preyssler Heteropolyacid Catalysts, H14[NaP5W30O110]/SiO₂, *Am. J. Heterocycl. Chem.* 1 (2015) 13–20. <https://doi.org/10.11648/j.ajhc.20150101.13>.
- [183] S. Sajjadifar, E.R. Nezhad, Quinoxaline III. Synthesis of quinoxaline derivatives over highly efficient and reusable bronsted acidic ionic liquids, *Int. J. ChemTech Res.* 5 (2013) 2041–2050.
- [184] B. Karami, S. Khodabakhshi, A facile synthesis of phenazine and quinoxaline derivatives using magnesium sulfate heptahydrate as a catalyst, *J. Serbian Chem. Soc.* 76 (2011) 1191–1198. <https://doi.org/10.2298/JSC100801104K>.
- [185] J. Yang, X. Liu, H. Wang, H. Tan, X. Xie, X. Zhang, C. Liu, X. Qu, J. Hua, A turn-on near-infrared fluorescence probe with aggregation-induced emission based on dibenzo[*A, c*] phenazine for detection of superoxide anions and its application in cell imaging, *Analyst.* 143 (2018) 1242–1249. <https://doi.org/10.1039/c7an01860f>.
- [186] N. Haruta, P.F.M. De Oliveira, T. Sato, K. Tanaka, M. Baron, Force-Induced Dissolution of Imaginary Mode in Mechanochemical Reaction: Dibenzophenazine Synthesis, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 21581–21587. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05582>.
- [187] K. Niknam, M.A. Zolfigol, Z. Tavakoli, Z. Heydari, Metal hydrogen sulfates M(HSO₄)_n: As efficient catalysts for the synthesis of quinoxalines in EtOH at room temperature, *J. Chinese Chem. Soc.* 55 (2008) 1373–1378. <https://doi.org/10.1002/jccs.200800206>.
- [188] K. Niknam, D. Saberi, M. Mohagheghnejad, Silica bonded S-sulfonic acid: A recyclable catalyst for the synthesis of quinoxalines at room temperature, *Molecules.* 14 (2009) 1915–1926. <https://doi.org/10.3390/molecules14051915>.
- [189] F. Rashedian, D. Saberi, K. Niknam, Silica-bonded N-propyl sulfamic acid: A recyclable catalyst for the synthesis of 1,8-dioxo-decahydroacridines, 1,8-dioxo-octahydroxanthenes and quinoxalines, *J. Chinese Chem. Soc.* 57 (2010) 998–1006. <https://doi.org/10.1002/jccs.201000139>.
- [190] B. Karami, S. Khodabakhshi, M. Nikrooz, Synthesis of Aza-polycyclic compounds: Novel phenazines and quinoxalines using molybdate sulfuric acid (MSA), *Polycycl. Aromat. Compd.* 31 (2011) 97–109. <https://doi.org/10.1080/10406638.2011.572577>.
- [191] A. Mulik, D. Chandam, P. Patil, D. Patil, S. Jagdale, M. Deshmukh, Proficient synthesis of quinoxaline and phthalazinetrione derivatives using [C₈dabco]Br ionic liquid as catalyst in aqueous media, *J. Mol. Liq.* 179 (2013) 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.12.006>.
- [192] M. Jafarpour, E. Rezapour, M. Ghahramaninezhad, A. Rezaeifard, A novel protocol for selective synthesis of monoclinic zirconia nanoparticles as a heterogeneous catalyst for condensation of 1,2-diamines with 1,2-dicarbonyl compounds, *New J. Chem.* 38 (2014) 676–682. <https://doi.org/10.1039/c3nj00655g>.
- [193] L. Carlier, M. Baron, A. Chamayou, G. Couarraze, Use of co-grinding as a solvent-free solid state method to synthesize dibenzophenazines, *Tetrahedron Lett.* 52 (2011) 4686–4689. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.07.003>.
- [194] L. Carlier, M. Baron, A. Chamayou, G. Couarraze, Greener pharmacy using solvent-free synthesis: Investigation of the mechanism in the case of dibenzophenazine, *Powder Technol.* 240 (2013) 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.07.009>.
- [195] J.I. Zink, Triboluminescence, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 289–295. <https://doi.org/10.1021/ar50128a001>.

- [196] J. Yang, X. Liu, H. Wang, H. Tan, X. Xie, X. Zhang, C. Liu, X. Qu, J. Hua, Turn-on near-infrared fluorescence probe with aggregation-induced emission based on dibenzo[a,c]phenazine for detection of superoxide anion and its application in cell imaging, *Analyst*. 143 (2018) 1242–1249. <https://doi.org/10.1039/C7AN01860F>.
- [197] E.K. Unver, S. Tarkuc, Y.A. Udum, C. Tanyeli, L. Toppare, Effect of conjugated core building block dibenzo[a,c]phenazine unit on π -conjugated electrochromic polymers: Red-shifted absorption, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 48 (2010) 1714–1720. <https://doi.org/10.1002/pola.23935>.
- [198] R. He, L. Yu, P. Cai, F. Peng, J. Xu, L. Ying, J. Chen, W. Yang, Y. Cao, Narrow-band-gap conjugated polymers based on 2,7-dioctyl-substituted dibenzo[a,c]phenazine derivatives for polymer solar cells, *Macromolecules*. 47 (2014) 2921–2928. <https://doi.org/10.1021/ma500333r>.
- [199] D.K. Maiti, S. Debnath, S.M. Nawaz, B. Dey, E. Dinda, Composition-dependent nanoelectronics of amido-phenazines: non-volatile RRAM and WORM memory devices, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13754-w>.
- [200] A.M. Shaikh, B.K. Sharma, S. Chacko, R.M. Kamble, Novel electroluminescent donor–acceptors based on dibenzo[a,c]phenazine as hole-transporting materials for organic electronics, *New J. Chem.* 41 (2017) 628–638. <https://doi.org/c>.
- [201] B.R. Kaafarani, Discotic liquid crystals for opto-electronic applications, *Chem. Mater.* 23 (2011) 378–396. <https://doi.org/10.1021/cm102117c>.
- [202] K.J. Anthony Bozek, K.I. Ho, T. Saint-Martin, P. Argyropoulos, V.E. Williams, Liquid crystalline esters of dibenzophenazines, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 270–284. <https://doi.org/10.3390/ma8010270>.
- [203] F. Peng, B. Zhao, J. Xu, Y. Zhang, Y. Fang, R. He, H. Wu, Side chain effect on photovoltaic properties of dibenzo[a,c]phenazine based donoreacceptor polymers, *Org. Electron.* 29 (2016) 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.12.003>.
- [204] M. Okazaki, Y. Takeda, P. Data, P. Pander, H. Higginbotham, A.P. Monkman, S. Minakata, Thermally activated delayed fluorescent phenothiazine–dibenzo[a,j]phenazine–phenothiazine triads exhibiting tricolor-changing mechanochromic luminescence, *Chem. Sci.* 8 (2017) 2677–2686. <https://doi.org/10.1039/c6sc04863c>.
- [205] X. Zhang, Z. Chi, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, Recent advances in mechanochromic luminescent metal complexes, *J. Mater. Chem. C*. 1 (2013) 3376–3390. <https://doi.org/10.1039/c3tc30316k>.
- [206] R. Soleymani, N. Niakan, S. Tayeb, S. Hakimi, Synthesis of novel aryl quinoxaline derivatives by new catalytic methods, *Orient. J. Chem.* 28 (2012) 687–701. <https://doi.org/10.13005/ojc/280208>.
- [207] N.S. Zefirov, G.A. Sereda, V.P. Volkov, S.E. Tkachenko, N. V. Zyk, Solid-phase synthesis of 1,2-benzophenazine and some fused imidazole derivatives, *Chem. Heterocycl. Compd.* 32 (1996) 577–579. <https://doi.org/10.1007/BF01164789>.
- [208] D. Tapu, Z. McCarty, L. Hutchinson, C. Ghattas, M. Chowdhury, J. Salerno, D. Vanderveer, A dibenz[a,c]phenazine-supported N-heterocyclic carbene and its rhodium and iridium complexes, *J. Organomet. Chem.* 749 (2014) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.09.034>.
- [209] S. Banerjee, Phenazines as chemosensors of solution analytes and as sensitizers in organic photovoltaics, *Arkivoc.* 2016 (2016) 82–110. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.p009.347>.
- [210] S. Sajjadifar, M. Ali Zolfigol, S. Ahmad Mirshokraie, S. Miri, O. Louie, E. Rezaee Nezhad, S.

- Karimian, G. Darvishi, E. Donyadari, S. Farahmand, Facile Method of Quinoxaline Synthesis Using Phenol as a New, Efficient and Cheap Catalyst at Room Temperature, *Am. J. Org. Chem.* 2 (2012) 97–104. <https://doi.org/10.5923/j.ajoc.20120204.04>.
- [211] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, The halogen bond, *Chem. Rev.* 116 (2016) 2478–2601. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>.
- [212] C.W. Anson, D.M. Thamattoor, Influence of substituents on the through-space shielding of aromatic rings, *J. Org. Chem.* 77 (2012) 1693–1700. <https://doi.org/10.1021/jo202203r>.
- [213] M. Balci, Chemical Shift, in: *Basic ¹H- ¹³C-NMR Spectrosc.*, Elsevier B.V., 2005: pp. 25–85. <https://doi.org/10.1016/B978-044451811-8.50003-6>.
- [214] R.J. Abraham, M. Mobli, R.J. Smith, ¹H chemical shifts in NMR. Part 20 + - Anisotropic and steric effects in halogen substituent chemical shifts (SCS), a modelling and ab initio investigation, *Magn. Reson. Chem.* 42 (2004) 436–444. <https://doi.org/10.1002/mrc.1369>.
- [215] L.J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows: An update, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849–854. <https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>.
- [216] O.D. Jurchescu, M. Popinciuc, B.J. Van Wees, T.T.M. Palstra, Interface-controlled, high-mobility organic transistors, *Adv. Mater.* 19 (2007) 688–692. <https://doi.org/10.1002/adma.200600929>.
- [217] Y. Takeyama, S. Ono, Y. Matsumoto, Organic single crystal transistor characteristics of single-crystal phase pentacene grown by ionic liquid-assisted vacuum deposition, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4747148>.
- [218] M.V. Mirificco, J.A. Caram, O.E. Piro, E.J. Vasini, Synthesis of an α -amino nitrile and a bis α -amino nitrile derivative of thiadiazole: reaction mechanism, *J. Phys. Org. Chem.* 20 (2007) 1081–1087. <https://doi.org/10.1002/poc>.
- [219] I. V. Klimovich, L.I. Leshanskaya, S.I. Troyanov, D. V. Anokhin, D. V. Novikov, A.A. Piryazev, D.A. Ivanov, N.N. Dremova, P.A. Troshin, Design of indigo derivatives as environment-friendly organic semiconductors for sustainable organic electronics, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 7621–7631. <https://doi.org/10.1039/c4tc00550c>.
- [220] L. V. Costea, K. Bica, G. Fafilek, M.D. Mihovilovic, Electrochemical properties of halogenated benzylidenehydrazino-pyrazoles in various imidazolium-based ionic liquids, *Monatshefte Fur Chemie.* 149 (2018) 823–831. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2154-6>.
- [221] T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, *The Chemistry of Heterocycles. Structure, Reactions, Synthesis, and Applications*, 2012.
- [222] S.P. Rigaudy, J. and Klesney, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Pergamon, 1979.
- [223] T. Linder, E. Badiola, T. Baumgartner, T.C. Sutherland, Synthesis of π -extended thiadiazole (oxides) and their electronic properties, *Org. Lett.* 12 (2010) 4520–4523. <https://doi.org/10.1021/ol1018213>.
- [224] E.L. Svartman, J.A. Caram, M.V. Mirificco, E.J. Vasini, Electrochemistry of 1,2,5-thiadiazole derivatives with 3, 4 substituents presenting separated, connected, and fused pi-systems, *Can. J. Chem.* 77 (1999) 511–517. <https://doi.org/10.1139/v99-051>.
- [225] H. Kim, M.R. Reddy, H. Kim, D. Choi, C. Kim, S.Y. Seo, Benzothiadiazole-Based Small-Molecule Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors and Complementary-like Inverters, *Chempluschem.* 82 (2017) 742–749. <https://doi.org/10.1002/cplu.201700070>.
- [226] E. Zaborova, P. Chavez, R. Bechara, P. L  v  que, T. Heiser, S. M  ry, N. Leclerc, Thiazole as a weak electron-donor unit to lower the frontier orbital energy levels of donor-acceptor

alternating conjugated materials, (2013). <https://doi.org/10.1039/C3CC45481A>.

- [227] Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, Yoshiaki Shuku, † Rie Suizu, †, ‡ and Kunio Awaga *, †, § † §, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 11859–11861.
- [228] M.V. Mirífico, J.A. Caram, A.M. Gennaro, C.J. Cobos, E.J. Vasini, Radical anions containing the dioxidated 1,2,5-thiadiazole heterocycle. Part II, *J. Phys. Org. Chem.* 24 (2011) 1039–1044. <https://doi.org/10.1002/poc.1823>.
- [229] M.V. Mirífico, J.A. Caram, A.M. Gennaro, C.J. Cobos, E.J. Vasini, Radical anions containing the dioxidated 1, 2, 5-thiadiazole heterocycle, *J. Phys. Org. Chem.* 22 (2009) 964–970. <https://doi.org/10.1002/poc.1546>.
- [230] P. Wei, L. Duan, D. Zhang, J. Qiao, L. Wang, R. Wang, G. Dong, Y. Qiu, A new type of light-emitting naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole derivatives: Synthesis, photophysical characterization and transporting properties, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 806–818. <https://doi.org/10.1039/b714539j>.
- [231] L.M. Weinstock, P. Davis, B. Handelsman, R. Tull, General synthetic system for 1,2,5-thiadiazoles, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 2823–2829. <https://doi.org/10.1021/jo01284a040>.
- [232] P.A. Koutentis, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. 1,2,5-Thiadiazoles*, in: V.V. Zhdankin (Ed.), 1st ed., 2008: pp. 515–565.
- [233] E.I. Strunskaya, Z.A. Bredikhina, N.M. Azancheev, A.A. Bredikhin, Synthesis of aryloxy-substituted 1,2,5-thiadiazoles by the Ullmann reaction, *Russ. J. Org. Chem.* 37 (2001) 1330–1334. <https://doi.org/10.1023/A:1013148125019>.
- [234] Y. Cao, M. Zhang, C. Wu, S. Lee, M.E. Wroblewski, T. Whipple, P.I. Nagy, K. Taka, Synthesis and Biological Characterization of 1-Methyl-1,2,5,6-tetrahydropyridyl-1,2,5-thiadiazole Derivatives as Muscarinic Agonists for the Treatment of Neurological Disorders, *J. Med. Chem.* 46 (2003) 4273–4286. <https://doi.org/10.1021/jm0301235>.
- [235] S. Chatterjee, Y. Je, T. Seo, T. Moriyama, G.J.A.H. Wetzelaer, P.W.M. Blom, Y. Aso, Fluorinated naphtho[1,2-c:5,6-c']bis[1,2,5]thiadiazole-containing π -conjugated compound: synthesis, properties, and acceptor applications in organic solar cells, *NPG Asia Mater.* 10 (2018) 1016–1028. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0088-4>.
- [236] L.S. Konstantinova, E.A. Knyazeva, N. V. Obruchnikova, N. V. Vasilieva, I.G. Irtegov, Y. V. Nelyubina, I.Y. Bagryanskaya, L.A. Shundrin, Z.Y. Sosnovskaya, A. V. Zibarev, O.A. Rakitin, 1,2,5-Thiadiazole 2-oxides: Selective synthesis, structural characterization, and electrochemical properties, *Tetrahedron.* 70 (2014) 5558–5568. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.06.096>.
- [237] Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, Monovalent and mixed-valent potassium salts of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1, 10]phenanthroline 1,1-dioxide: A radical anion for multidimensional network structures, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 11859–11861. <https://doi.org/10.1021/ic201966t>.
- [238] J.B. Wright, The Reaction of Sulfamide with α - and β -Diketones. The Preparation of 1,2,5-Thiadiazole 1,1-Dioxides and 1,2,6-Thiadiazine 1,1-Dioxides, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1905–1909. <https://doi.org/10.1021/jo01030a059>.
- [239] C. Schüttler, Z. Li-Böhmer, K. Harms, P. Von Zezschwitz, Enantioselective synthesis of 3,4-disubstituted cis- and trans-1,2,5-thiadiazolidine-1,1-dioxides as precursors for chiral 1,2-diamines, *Org. Lett.* 15 (2013) 800–803. <https://doi.org/10.1021/ol3034753>.
- [240] A. Gediz Erturk, Y. Bekdemir, Microwave-assisted synthesis of some substituted sulfamides, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 189 (2014) 285–292. <https://doi.org/10.1080/10426507.2013.819868>.

- [241] M.F. Rozas, O.E. Piro, E.E. Castellano, M. V. Mirífico, E.J. Vasini, Novel synthesis of 3,4,4-trisubstituted thiadiazolines from 3,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide. Competition with the intra-molecular aryl-aryl cyclization of 3,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide, *Synthesis (Stuttg)*. 3 (2002) 2399–2403. <https://doi.org/10.1055/s-2002-35219>.
- [242] M.V. Mirífico, J.A. Caram, E.J. Vasini, O.E. Piro, E.E. Castellano, Reactions of 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives with nitrogen nucleophiles. Part IV. Addition of α -diamines, *J. Phys. Org. Chem.* 22 (2009) 163–169. <https://doi.org/10.1002/poc.1444>.
- [243] M.J. Banera, J.A. Caram, C.A. Gervasi, M. V. Mirífico, Corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid using a bicyclic thiadiazolidine, *J. Appl. Electrochem.* 44 (2014) 1337–1344. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0729-4>.
- [244] C.A. Grillo, M. V. Mirífico, M.L. Morales, M.A. Reigosa, M.F.L. de Mele, Assessment of cytotoxic and cytogenetic effects of a 1,2,5-thiadiazole derivative on CHO-K1 cells. Its application as corrosion inhibitor, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 1173–1178. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.107>.
- [245] J.A. Caram, J.P. Jiménez Macías, N.R. Arroyo, J.F. Martínez Suárez, A.M. Gennaro, G.A. Echeverría, O.E. Piro, M. V. Mirífico, Stability of the Mono-electronic Reduction Product from 1,2,5-Thiadiazole S,S-Dioxides. Electrochemical, Chemical, and Photoinduced Doping, *ChemistrySelect*. 3 (2018) 8729–8739. <https://doi.org/10.1002/slct.201801237>.
- [246] D. Pinkowicz, Z. Li, P. Pietrzyk, M. Rams, New thiadiazole dioxide bridging ligand with a stable radical form for the construction of magnetic coordination Chains, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 4878–4881. <https://doi.org/10.1021/cg500906w>.
- [247] A. Katritzky, C. Ramsden, J. Joule, V. Zhdankin, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Third edit, Elsevier, 2010.
- [248] M. Dehamchia, Z. Régaïnia, Conventional and microwave- assisted solvent-free synthesis of fused [1,2,5]thiadiazolo[3,4- b]quinoxaline-2,2-dioxide derivatives, *J. Sulfur Chem.* 34 (2013) 242–249.
- [249] S. Seridi, K. Dinar, A. Seridi, M. Berredjem, M. Kadri, Charge transfer complexes of 4-isopropyl-2-benzyl-1,2,5-thiadiazolidin-3-one 1,1-dioxide with DDQ and TCNE: Experimental and DFT studies, *New J. Chem.* 40 (2016) 4781–4792. <https://doi.org/10.1039/c5nj03017j>.
- [250] J.A. Caram, S.L. Almone, M.V. Mirífico, E.J. Vasini, Reactions of 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives with nitrogenated nucleophiles. Part 1 - Addition of amines and amides to 3,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide, *J. Phys. Org. Chem.* 16 (2003) 220–225. <https://doi.org/10.1002/poc.598>.
- [251] S.L. Aimone, J.A. Caram, M.V. Mirífico, E.J. Vasini, Electrochemical and spectroscopic study of the addition of several nucleophiles to 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives, *J. Phys. Org. Chem.* 13 (2000) 272–282. [https://doi.org/10.1002/1099-1395\(200005\)13:5<272::AID-POC241>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1099-1395(200005)13:5<272::AID-POC241>3.0.CO;2-Y).
- [252] F.L. Lambert, *The Aldrich library of infrared spectra* (Pouchert, Charles J.), *J. Chem. Educ.* 49 (1972) A491.
- [253] A.P. Komin, R.W. Street, M. Carmack, The Chemistry of 1,2,5-Thiadiazoles. III. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2749–2752. <https://doi.org/10.1021/jo00907a009>.
- [254] I. Alkorta, V.J. Arán, E. Dávila, J.R. Ruiz, M. Stud, Reactivity of Cyanogen towards N-Substituted Sulfamides: Synthesis of 1,2,5-Thiadiazole 1,1-Dioxide Derivatives, *Liebigs Ann. Der Chemie.* 1989 (1989) 1135–1137. <https://doi.org/10.1002/jlac.198919890282>.
- [255] E.J. Vasini, M.V. Mirífico, J.A. Caram, On Experimental Versus Theoretically Calculated

- Properties of Thiadiazole Derivatives, *Int. J. Quantum Chem.* 111 (2011) 4020–4029. <https://doi.org/10.1002/qua>.
- [256] M.F. Rozas, Estudio de Propiedades Físicoquímicas de Heterociclos Derivados de 1,2,5-Tiadiazol 1,1-dioxido, Universidad Nacional de La Plata, Argentina., 2009.
- [257] S.L. Aimone, Estudios Físicoquímicos de algunos compuestos derivados del anillo 1,2,5-tiadiazol, Universidad Nacional de La Plata, Argentina., 1999.
- [258] I.S. A. P. Komin, R. W. Street, *Comprehensive heterocyclic chemistry*, 1st ed., 1984.
- [259] R.Y. Wen, A.P. Komin, R.W. Street, M. Carmack, The Chemistry of 1,2,5-Thiadiazoles. 11.3,4-Disubstituted Derivatives of 1,2,5-Thiadiazole 1,1-Dioxide, 40 (1975) 5–10.
- [260] M. V Mirifico, J.A. Caram, E.J. Vasini, J.E. Sicre, Interaction of 3,4-difenil-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide with proton donor solvents, *J. Phys. Org. Chem.* 6 (1993) 341–346.
- [261] J. Yang, D. Yan, T.S. Jones, Molecular Template Growth and Its Applications in Organic Electronics and Optoelectronics, *Chem. Rev.* 115 (2015) 5570–5603. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00142>.
- [262] A.J. Heeger, Semiconducting polymers: The third generation, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 2354–2371. <https://doi.org/10.1039/b914956m>.
- [263] L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12633–12665. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00165>.
- [264] T.M. Figueira-Duarte, K. Müllen, Pyrene-based materials for organic electronics, *Chem. Rev.* 111 (2011) 7260–7314. <https://doi.org/10.1021/cr100428a>.
- [265] J. Li, Q. Zhang, Linearly Fused Azaacenes: Novel Approaches and New Applications beyond Field-Effect Transistors (FETs), *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 28049–28062. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00113>.
- [266] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs), *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 4070–4098. <https://doi.org/10.1002/anie.200701920>.
- [267] H. Sirringhaus, 25th anniversary article: Organic field-effect transistors: The path beyond amorphous silicon, *Adv. Mater.* 26 (2014) 1319–1335. <https://doi.org/10.1002/adma.201304346>.
- [268] H. Klauk, Organic thin-film transistors for flexible displays and circuits, *Device Res. Conf. - Conf. Dig. DRC.* (2012) 237–238. <https://doi.org/10.1109/DRC.2012.6256946>.
- [269] L.A. Lozano-Hernández, J.L. Maldonado, C. Garcias-Morales, A. Espinosa Roa, O. Barbosa-García, M. Rodríguez, E. Pérez-Gutiérrez, Efficient OLEDs fabricated by solution process based on carbazole and thienopyrrolediones derivatives, *Molecules.* 23 (2018) 1–19. <https://doi.org/10.3390/molecules23020280>.
- [270] C. Garcias-Morales, D. Romero-Borja, J.L. Maldonado, A.E. Roa, M. Rodríguez, J.P. García-Merinos, A. Ariza-Castolo, Small Molecules Derived from Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) and Their Use in Solution Processed Organic Solar Cells, *Molecules.* 22 (2017). <https://doi.org/10.3390/molecules22101607>.
- [271] D. Barreiro-Argüelles, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado, E. Pérez-Gutiérrez, D. Romero-Borja, M.A. Meneses-Nava, J.C. Nolasco, Stability study in organic solar cells based on PTB7:PC71BM and the scaling effect of the active layer, *Sol. Energy.* 163 (2018) 510–518. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.090>.

- [272] T.L. Andrew, J.R. Cox, T.M. Swager, Synthesis, reactivity, and electronic properties of 6,6-dicyanofulvenes, *Org. Lett.* 12 (2010) 5302–5305. <https://doi.org/10.1021/ol102384k>.
- [273] D. Izuhara, T.M. Swager, Poly(pyridinium phenylene)s: Water-soluble N-type polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17724–17725. <https://doi.org/10.1021/ja906513u>.
- [274] X. Zhao, X. Zhan, Electron transporting semiconducting polymers in organic electronics, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3728–3743. <https://doi.org/10.1039/c0cs00194e>.
- [275] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T.J. Marks, M.A. Ratner, M.R. Wasielewski, S.R. Marder, Rylene and related diimides for organic electronics, *Adv. Mater.* 23 (2011) 268–284. <https://doi.org/10.1002/adma.201001402>.
- [276] M. Ozel, I. Osken, T. Ozturk, Syntheses and electronic properties of new type of donor-acceptor type copolymers for solar cell applications, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 190 (2015) 1216–1218. <https://doi.org/10.1080/10426507.2015.1052431>.
- [277] J. Duan, L.H. Zhang, W.R. Dolbier, A convenient new method for the bromination of deactivated aromatic compounds, *Synlett.* (1999) 1245–1246. <https://doi.org/10.1055/s-1999-2818>.
- [278] N.A. Mohamed Farook, Kinetics and mechanism of oxidation of 4-oxoacids by N-bromosuccinimide in aqueous acetic acid medium, *J. Iran. Chem. Soc.* 3 (2006) 378–386.
- [279] M.J. Banera, Potenciales aplicaciones tecnológicas de heterociclos nitrogenados y productos naturales: síntesis, inhibición de la corrosión de metales y generación de aniones radicales estables, Universidad Nacional de La Plata, 2017. <https://doi.org/10.35537/10915/60514>.
- [280] N.R. Arroyo, M.F. Rozas, P. Vázquez, G.P. Romanelli, M. V. Mirífico, Solvent-Free Condensation Reactions to Synthesize Five-Membered Heterocycles Containing the Sulfamide Fragment, *Synth.* 48 (2016) 1344–1352. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1561371>.
- [281] G. Thomas, Materials science: Invisible circuits, *Nature.* 389 (1997) 907–908. <https://doi.org/10.1177/1754045313490905>.
- [282] A. Facchetti, T.J. Marks, *Transparent Electronics: From Synthesis to Applications*, 2010.
- [283] A.K. Pandey, J.M. Nunzi, Upconversion injection in rubrene/perylene-diimide-heterostructure electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 17–20. <https://doi.org/10.1063/1.2752540>.
- [284] F. Anger, R. Scholz, E. Adamski, K. Broch, A. Gerlach, Y. Sakamoto, T. Suzuki, F. Schreiber, Optical properties of fully and partially fluorinated rubrene in films and solution, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4773520>.
- [285] N. Tuğluoğlu, B. Barış, H. Gürel, S. Karadeniz, Ö.F. Yüksel, Investigation of optical band gap and device parameters of rubrene thin film prepared using spin coating technique, *J. Alloys Compd.* 582 (2014) 696–702. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.067>.
- [286] Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu, Low band gap polycyclic hydrocarbons: From closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2cs35211g>.
- [287] P. Gao, D. Beckmann, H.N. Tsao, X. Feng, V. Enkelmann, M. Baumgarten, W. Pisula, K. Müllen, Dithieno[2,3-d;2'3'-d']benzo[1,2-b;4,5-b'] dithiophene (DTBDT) as semiconductor for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors, *Adv. Mater.* 21 (2009) 213–216. <https://doi.org/10.1002/adma.200802031>.
- [288] W. Mou, S. Ohmura, F. Shimojo, A. Nakano, Molecular control of photoexcited charge transfer and recombination at a quaterthiophene/zinc oxide interface, *Appl. Phys. Lett.* 100

(2012). <https://doi.org/10.1063/1.4719206>.

- [289] P. Pakulski, M. Arczyński, D. Pinkowicz, Bis(triphenylphosphine)iminium Salts of Dioxothiadiazole Radical Anions: Preparation, Crystal Structures, and Magnetic Properties, *Crystals*. 9 (2019) 30. <https://doi.org/10.3390/cryst9010030>.
- [290] E.E. Castellano, O.E. Piro, J.A. Caram, M. V. Mirífico, S.L. Aimone, E.J. Vasini, A. Marquez Lucero, D. Glossman Mitnik, Crystallographic study and molecular orbital calculations of thiadiazole derivatives. 1. Phenanthro[9,10-c]-1,2,5-thiadiazole 1, 1-dioxide and acenaphtho[1,2-c]-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide, *J. Mol. Struct.* 562 (2001) 157–166. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00870-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00870-X).
- [291] R. Li, L. Jiang, Q. Meng, J. Gao, H. Li, Q. Tang, M. He, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, Micrometer-sized organic single crystals, anisotropic transport, and field-effect transistors of a fused-ring thienoacene, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4492–4495. <https://doi.org/10.1002/adma.200900934>.
- [292] M.M. Montoya, Síntesis de Nuevos Sistemas Heteroacénicos y Estudio de sus Propiedades como Semiconductores Orgánicos para su Aplicación en Electrónica Molecular, Universidad de Murcia, 2015.
- [293] H.K. Vorreither, E. Ziegler, Synthesen von Heterocyclen, 64. Mitt.: Über Reaktionen mit Schwefelsäurediamid. *Monatshefte für Chemie*, 96 (1964) 216–219.
- [294] M.D. Glossman, Ä.C. Sp, Crystallographic study and molecular orbital calculations of 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives, 11 (1998) 91–100.
- [295] Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, Monovalent and mixed-valent potassium salts of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1, 10]phenanthroline 1,1-dioxide: A radical anion for multidimensional network structures, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 11859–11861. <https://doi.org/10.1021/ic201966t>.
- [296] W. W. Earle, J.I.W. Anthony, Effect of Different Cations on the N-CO Rotational Barrier of N,N-Dimethylacetamide, *J. C. S. Faraday I.* (1980) 1131–1137.
- [297] Q. Song, F. Li, Z. Wang, X. Zhang, A supramolecular strategy for tuning the energy level of naphthalenediimide: Promoted formation of radical anions with extraordinary stability, *Chem. Sci.* 6 (2015) 3342–3346. <https://doi.org/10.1039/C5SC00862J>.
- [298] P.J. Donoghue, O. Wiest, Structure and reactivity of radical ions: New twists on old concepts, *Chem. - A Eur. J.* 12 (2006) 7018–7026. <https://doi.org/10.1002/chem.200600554>.
- [299] S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Frišćic, F. Grepioni, K.D.M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A.G. Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J.W. Steed, D.C. Waddell, Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 413–447. <https://doi.org/10.1039/c1cs15171a>.
- [300] P.A. Staley, E.M. Lopez, L.A. Clare, D.K. Smith, Kinetic Stabilization of Quinone Dianions via Hydrogen Bonding by Water in Aprotic Solvents, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 20319–20327. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06323>.
- [301] W.C. DANEN, R.J. WARNER, R.L. ARUDI, Nucleophilic Reactions of Superoxide Anion Radical, (2009) 244–257. <https://doi.org/10.1021/bk-1978-0069.ch014>.
- [302] F. De Vleeschouwer, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, P. Geerlings, F. De Proft, Electrophilicity and nucleophilicity index for radicals, *Org. Lett.* 9 (2007) 2720–2724. <https://doi.org/10.1021/ol071038k>.
- [303] R.G. Hicks, What's new in stable radical chemistry?, *Org. Biomol. Chem.* 5 (2007) 1321–1338. <https://doi.org/10.1039/b617142g>.

- [304] M. Mas-Torrent, N. Crivillers, C. Rovira, J. Veciana, Attaching persistent organic free radicals to surfaces: How and why, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2506–2527. <https://doi.org/10.1021/cr200233g>.
- [305] Zory V. Todres, *Ion-Radical. Organic Chemistry. Principles and Applications*, Second Edi, 2009.
- [306] B. Tang, J. Zhao, J.F. Xu, X. Zhang, Tuning the stability of organic radicals: From covalent approaches to non-covalent approaches, *Chem. Sci.* 11 (2020) 1192–1204. <https://doi.org/10.1039/c9sc06143f>.
- [307] C.R. Benson, E.M. Fatila, S. Lee, M.G. Marzo, M. Pink, M.B. Mills, K.E. Preuss, A.H. Flood, Extreme Stabilization and Redox Switching of Organic Anions and Radical Anions by Large-Cavity, CH Hydrogen-Bonding Cyanostar Macrocycles, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 15057–15065. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09459>.
- [308] T. Linder, T.C. Sutherland, T. Baumgartner, Extended 2,5-diazaphosphole oxides: Promising electron-acceptor building blocks for π -conjugated organic materials, *Chem. - A Eur. J.* 16 (2010) 7101–7105. <https://doi.org/10.1002/chem.201000382>.
- [309] J.A. Mikroyannidis, D. V. Tsagkourmos, S.S. Sharma, Y.K. Vijay, G.D. Sharma, Low band gap conjugated small molecules containing benzobisthiadiazole and thienothiadiazole central units: Synthesis and application for bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4679–4688. <https://doi.org/10.1039/c0jm03436c>.
- [310] X. Zhao, D. Madan, Y. Cheng, J. Zhou, H. Li, S.M. Thon, A.E. Bragg, M.E. DeCoster, P.E. Hopkins, H.E. Katz, High Conductivity and Electron-Transfer Validation in an n-Type Fluoride-Anion-Doped Polymer for Thermoelectrics in Air, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201606928>.
- [311] J. Liu, L. Qiu, R. Alessandri, X. Qiu, G. Portale, J.J. Dong, W. Talsma, G. Ye, A.A. Sengrian, P.C.T. Souza, M.A. Loi, R.C. Chiechi, S.J. Marrink, J.C. Hummelen, L.J.A. Koster, Enhancing Molecular n-Type Doping of Donor–Acceptor Copolymers by Tailoring Side Chains, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1002/adma.201704630>.
- [312] A.F. Paterson, S. Singh, K.J. Fallon, T. Hodsdon, Y. Han, B.C. Schroeder, H. Bronstein, M. Heeney, I. McCulloch, T.D. Anthopoulos, Recent Progress in High-Mobility Organic Transistors: A Reality Check, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–33. <https://doi.org/10.1002/adma.201801079>.
- [313] B. Lüssem, C.M. Keum, D. Kasemann, B. Naab, Z. Bao, K. Leo, Doped Organic Transistors, *Chem. Rev.* 116 (2016) 13714–13751. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00329>.
- [314] A.F. Paterson, A. Savva, S. Wustoni, L. Tsetseris, B.D. Paulsen, H. Faber, A.H. Emwas, X. Chen, G. Nikiforidis, T.C. Hidalgo, M. Moser, I.P. Maria, J. Rivnay, I. McCulloch, T.D. Anthopoulos, S. Inal, Water stable molecular n-doping produces organic electrochemical transistors with high transconductance and record stability, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16648-0>.
- [315] J.A. Weil, J.R. Bolton, *Electron Resonance Paramagnetic Elementary Theory and Practical Applications*, Second Edi, Wiley, 2007.
- [316] J. Grimshaw, *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*, Elsevier, 2000.
- [317] M.C.R. Symons, Dibromonitroso benzene sulphonate spin-adducts - Why no hyperfine coupling to bromine?, *Free Radic. Res.* 32 (2000) 25–29. <https://doi.org/10.1080/10715760000300031>.
- [318] X. Li, K. Perera, J. He, A. Gumyusenge, J. Mei, Solution-processable electrochromic

materials and devices: Roadblocks and strategies towards large-scale applications, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 12761–12789. <https://doi.org/10.1039/c9tc02861g>.

- [319] P. Talvenmaa, Introduction to chromic materials, *Intell. Text. Cloth.* (2006) 193–205. <https://doi.org/10.1533/9781845691622.3.193>.
- [320] S.F. Nelsen, P.J. Hintz, Electrochemical Oxidation of Tertiary Amines. The Effect of Structure upon Reversibility, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7114–7117. <https://doi.org/10.1021/ja00775a041>.
- [321] J.H. DeLap, H.H. Dearman, Photolysis of 4-Amino-P¹-nitroazobenzene in Dimethylformamide, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 284–286.
- [322] W.H. Sharkey, W.E. Mochel, Mechanism of the Photooxidation of Amides, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3000–3005.
- [323] M.L. Lipciuc, S.H. Gardiner, T.N.V. Karsili, J.W.L. Lee, D. Heathcote, M.N.R. Ashfold, C. Vallance, Photofragmentation dynamics of N,N-dimethylformamide following excitation at 193 nm, *J. Chem. Phys.* 147 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4983704>.
- [324] A.C. Dusaucy, B. Tilquin, Selectivity in dehydrodimerisation of amides: Final product analysis from radiolysis in the liquid phase, *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part. 37* (1991) 217–220. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(91\)90131-K](https://doi.org/10.1016/1359-0197(91)90131-K).
- [325] M.V. Mirifico, J.A. Caram, E.J. Vasini, O.E. Piro, E.E. Castellano, Reactions of 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives with nitrogen nucleophiles. Part IV. Addition of α -diamines, *J. Phys. Org. Chem.* 22 (2009) 163–169. <https://doi.org/10.1002/poc.1444>.
- [326] D.L. Maricle, W.G. Hodgson, Reduction of Oxygen to Superoxide Anion in Aprotic Solvents, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1562–1565. <https://doi.org/10.1021/ac60231a027>.
- [327] W. Linert, M. Holzweber, R. Schmid, Effect of solvents on chemical reactions and reactivity, Second Edi, ChemTec Publishing, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-64-5.50020-9>.
- [328] J.A. Caram, M. V. Mirifico, E.J. Vasini, Electrochemistry of 3,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide (I) and its derivatives in ethanol-acetonitrile solutions and interactions of the dianion of I with metal cations, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 939–945. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85109-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85109-3).
- [329] G.Q. Gao, A.W. Xu, Efficient catalytic reduction of azo dyes by N,N-dimethylformamide mediated by viologen, *New J. Chem.* 38 (2014) 4661–4665. <https://doi.org/10.1039/c4nj00342j>.