

## 2,7-DIBROMOFENANTRO [9,10-C] 1,2,5-TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO: SÍNTESIS, RADICAL ANIÓN, PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS Y ÓPTICAS

Julyleth Paola Jiménez<sup>1</sup>, José A. Caram<sup>1</sup>, María V. Mirífico<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CCT La Plata-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), calle 64 y Diag. 113 s/n, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), calles 1 y 47, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

[julyleth@inifta.unlp.edu.ar](mailto:julyleth@inifta.unlp.edu.ar)

**RESUMEN:** Las energías de las orbitales moleculares HOMO y LUMO de los compuestos orgánicos son parámetros básicos para el diseño y fabricación de dispositivos electrónicos. Se sintetizó 2,7-dibromofenantro [9,10-c]1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**TRBr<sub>2</sub>**) con un rendimiento molar de 68% siguiendo rutas convencionales de síntesis, se estimaron los niveles de energía para los orbitales moleculares HOMO (-6,33 eV), LUMO (-4,37 eV) y el *band gap* óptico (1,9 eV) a partir de las medidas de VC y UV-Vis. Estos valores energéticos sugieren que **TRBr<sub>2</sub>** reúne características típicas de un semiconductor tipo n importantes para el diseño de materiales orgánicos funcionales.

**PALABRAS CLAVE:** 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido, *band gap* óptico, semiconductores orgánicos.

Los semiconductores orgánicos son materiales (**MSCOs**) para componentes clave de numerosos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos como una posible alternativa a los inorgánicos de silicio. La amplia gama de aplicaciones incluye diodos emisores de luz (**OLEDs**), transistores orgánicos de efecto de campo (**OFETs**) y dispositivos fotovoltaicos (**VPLs**) [1]. Sin embargo, la mayoría de los MSCOs informados en la literatura son sensibles al aire, humedad y/o únicamente son estables a bajas temperaturas. Una buena aproximación para resolver este problema es la introducción de grupos electrón atrayente fuertes (**GEAFs**) en un sistema electrónico- $\pi$  con conjugación extendida capaces de disminuir la diferencia energética entre los orbitales frontera LUMO y HOMO (*band gap*) [2,3]. Los derivados 3,4-disustituídos de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido corresponden a un grupo de compuestos heterocíclicos que desempeñan un rol importante en química orgánica, tanto por la versatilidad y diversidad de sus rutas sintéticas como sus aplicaciones [4]. Estudios previos sobre derivados de 1,1-dióxido, evidencian un cambio en el comportamiento de estos compuestos de acuerdo a la naturaleza de los sustituyentes [5]. En este trabajo se informa la síntesis, caracterización espectroscópica, comportamiento electroquímico y generación del anión-radical del nuevo compuesto 2,7-dibromofenantro [9,10-c] 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**TRBr<sub>2</sub>**, **Fig 1**) con potencial aplicación en el desarrollo y fabricación de materiales orgánicos funcionales.

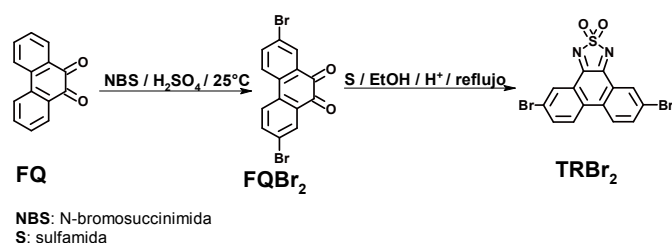


Figura 1. Síntesis de **TRBr<sub>2</sub>**

Los experimentos de síntesis para **TRBr<sub>2</sub>** se realizaron por sustitución electrofílica aromática de FQ y condensación del compuesto 1,2-dicarbonílico correspondiente (**FQBr<sub>2</sub>**) con sulfamida (**S**) (**Fig 1**) siguiendo los lineamientos de Hanif y Wright, respectivamente [6,7]. Las reacciones se siguieron por CCF.

El espectro FTIR muestra las bandas características para el estiramiento simétrico y asimétrico del grupo  $>\text{SO}_2$  a 1330 y 1140  $\text{cm}^{-1}$ . La estructura de **TRBr<sub>2</sub>** se confirmó por difracción de rayos X del monocristal (**Fig 2**).

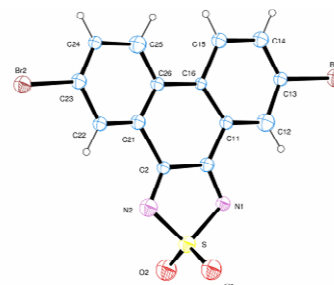


Figura 2. Estructura molecular de **TRBr<sub>2</sub>** obtenida mediante difracción de Rayos X.

Los parámetros básicos para la estimación de **TRBr<sub>2</sub>** como compuesto con características típicas de un semiconductor con potencial uso en diseño y fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos, se realizó por voltamperometría cíclica (**VC**) (**Fig 3**) y espectrofotometría **UV-Vis**.

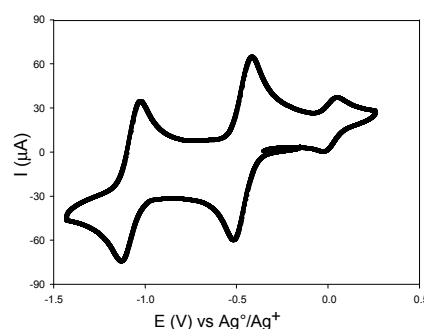


Figura 3. VC de **TRBr<sub>2</sub>** (2,6mM). Solvente: DMF. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  (0,1M).  $V_b=200$  mV/s. Barrido catódico.

La VC medida para TRBr<sub>2</sub> presenta dos ondas de reducción reversibles (dos cuplas redox) con  $E^{1/2}_{red} = -0,52$  y  $-1,13$  V (vs. Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup>). A partir de estos datos se estimó el valor de energía del LUMO para TRBr<sub>2</sub> (**Tabla 1**) mediante la siguiente aproximación (**Ec. 1**).

$$E_{LUMO} = -4,84 \text{ eV} - E^{1/2}_{red1} \text{ (V)} \quad (\text{Ec. 1.})$$

Donde  $E^{1/2}_{red1}$  (V) es el valor del potencial de onda media (*punto medio entre los potenciales de los dos picos de la cupla redox*) para el primer proceso de reducción medido.

**Tabla 1.** Potencial de onda media electroquímicos frente a (Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup>) para TRBr<sub>2</sub> en solución de DMF y energía del orbital molecular LUMO estimadas a partir de los datos de la voltamperometría cíclica (**Ec. 1**).

$E^{1/2}_{red1}$	$E^{1/2}_{red2}$	$E_{LUMO}$ (eV)
-0,52	-1.13	-4.37

El *band gap* óptico (Eopt) para TRBr<sub>2</sub> (**Tabla 2**), se determinó desde las medidas espectrofotométricas UV-Vis por extrapolación del tramo lineal de la falda de la banda de menor energía del espectro de absorción hasta el punto de corte con el eje de abscisas. Con ese valor de longitud de onda, el Eopt, se obtuvo con la siguiente aproximación (**Ec. 2**).

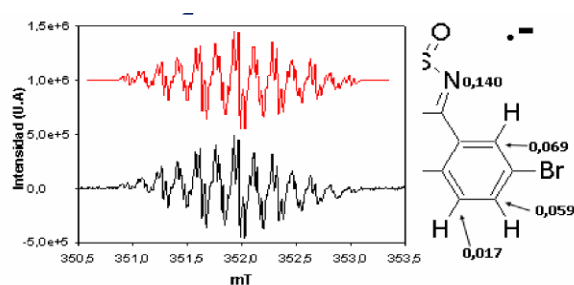
$$E_{opt} \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)} \quad (\text{Ec. 2})$$

La **Ec. 2** procede de la sustitución de las constantes en la expresión  $E = hc/\lambda$ , donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  la longitud de onda.

**Tabla 2** Extrapolación de la banda de menor energía del espectro de absorción y *band gap* óptico (Eopt) para TRBr<sub>2</sub> en solución de DMF (**Ec. 2**)

$\lambda_{min}$ absorción (nm)	$E_{opt}$ (eV)
635	1.9

La generación del anión radical TRBr<sub>2</sub><sup>-</sup> se realizó mediante la reacción con una base reductora fuerte LiCN (cianuro de litio). El estudio por VC y Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR, **Fig 4**) confirman la existencia de TRBr<sub>2</sub><sup>-</sup>, las densidades de espín estimadas indican que el electrón desapareado se encontraría preferentemente sobre el átomo de nitrógeno.



**Figura 4.** EPR para TRBr<sub>2</sub><sup>-</sup> (3,5mM) en DMF: (—) experimental y (—) simulado. Densidades de espín para los átomos de N y C.

Los valores energéticos estimados en esta investigación para TRBr<sub>2</sub> indican que posee características propias de un semiconductor tipo n sustanciales para el diseño de materiales orgánicos funcionales.

## REFERENCIAS

- [1] T. Linder, E. Badiola, T. Baumgartner and T. C. Sutherland, "Synthesis of  $\pi$ -Extended Thiadiazole (Oxides) and Their Electronic Properties", *Organic letters*, 12, **2010**, 4520- 4523.
- [2] Y. Xie, Y. Shuku, M.M. Matsushita and K. Awaga, *Chem. Commun*, "Thiadiazole dioxide-fused picene: acceptor ability, anion radical formation, and n-type charge transport characteristics", 50, **2014**, 4178-4180.
- [3] D. Pinkowicz, Z. Li, P. Pietrzyk, and M. Rams, *Cryst. Growth Des*, "Synthesis of  $\pi$ -Extended Thiadiazole (Oxides) and Their Electronic Properties" 14, **2014**, 4878-4881.
- [4] M.J. Banera, J.A. Caram, C.A. Gervasi, M.V. Mirifico, "Corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid using a bicyclic thiadiazolidine", *J. Appl. Electrochem*, 44, **2014**, 1337-1344.
- [5] J.A. Caram, S.L. Aimone, M.V. Mirifico, E.J. Vasini, *J. Phys. Org. Chem*, "Reactions of 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives with nitrogenated nucleophiles. Part 1- Addition of amines and amides to 3,4-difeny-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide", 16, **2003**, 220-225.
- [6] J.B. Wright. "The Reaction of Sulfamide with  $\alpha$ - and  $\beta$ -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.
- [7] M. Hanif, P.Lu, M.Li, Y. Zheng, Z. Xie, Y.Ma, D. Liand J. Li, *Polym Int*, "Synthesis, characterization, electrochemistry and optical properties of a novel phenanthrenequinone *alt*- dialkylfluorene conjugated copolymer", 56, **2007**, 1507-1513.