

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

Jiménez Macías Juleth Paola

Caram José A (Dir.), Mirífico María V (Codir.)

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET.

ju.jmzn1@gmail.com**PALABRAS CLAVE:** Tiadiazoles, Halógenos, Materiales orgánicos tipo-n.

La investigación sobre la síntesis y las propiedades de moléculas orgánicas semiconductoras en los últimos años ha aumentado considerablemente. El comportamiento químico, la solubilidad, la estabilidad térmica, las propiedades electrónicas y optoelectrónicas resultan de importancia primordial. La modificación de la estructura molecular para dar a los materiales orgánicos propiedades especiales para ser incorporados en dispositivos electrónicos tales como transistores de efecto de campo orgánicos (OFETs), diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) y celdas solares orgánicas (OSCs), es la motivación actual para satisfacer los retos de la electrónica molecular [1,2]. El 1,2,5-tiadiazol es un heterociclo de cinco miembros que contiene la porción estructural N-S-N que se encuentra presente en varias moléculas con característicasceptoras de electrones [3]. En algunas moléculas, el heterociclo se encuentra 3,4-disustituido por distintos sistemas aromáticos para extender sistema electrónico σ conjugado y al mismo tiempo el átomo de azufre puede estar en sus distintas formas oxidadas contando así con un grupo fuertemente electrón atrayente en la estructura [4,5]. En esta oportunidad se informan la síntesis, caracterización espectroscópica y estudio de las propiedades electroquímicas (voltamperometría cíclica, VC) y térmicas de tres nuevos derivados halogenados de fenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido (T): 2-iodofenantro (TI); 2,7-diidodofenantro (TI2) y 2,7-dibromofenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido (TBr2) (Figura 1). Las nuevas moléculas se obtuvieron con rendimientos molares ca. 70-80% por un procedimiento que consiste en una reacción de condensación del compuesto dicarbonílico correspondiente con sulfamida en solución de EtOH/HCl(g). La estructura cristalina y molecular se estudió por difracción de rayos-X de monocristales para TI y TBr2. Las dos estructuras exhiben enlaces por puente de hidrógeno intermolecular (C-H...O). Particularmente para TI se detectan interacciones π ... π mientras que TBr2 experimenta interacciones tipo C-Br... π . El análisis termogravimétrico muestra que los compuestos son estables térmicamente sin presentar pérdida de masa significativa hasta los 250°C. Los VsCs de los compuestos en solución de DMF/NaClO₄ sobre carbono vítreo revelan que los derivados halogenados no resultan electroactivos frente a oxidación hasta potenciales ca. +1,0V (vs. Ag⁰/Ag⁺). En cambio, los barridos catódicos hasta potenciales ca. -1,7 V (vs. Ag⁰/Ag⁰) evidencian que se electrorreducen a través de dos procesos de transferencia de carga separados y cuasireversibles (Figura 1). La respuesta voltamperométrica es influenciada por la electronegatividad y el número de halógenos presentes en su estructura. TBr2 presenta el

menor potencial de reducción respecto de los demás derivados estudiados. La característica fuertemente aceptora de electrones, los potenciales de reducción ajustables simplemente variando los sustituyentes sobre la porción estructural hidrocarbonada de la molécula, la estabilidad térmica y la química en condiciones ambientales, y la reducción electroquímica a potenciales accesibles resalta la utilidad de estos compuestos como posibles candidatos de alto valor para la generación de materiales orgánicos conjugados tipo-n.

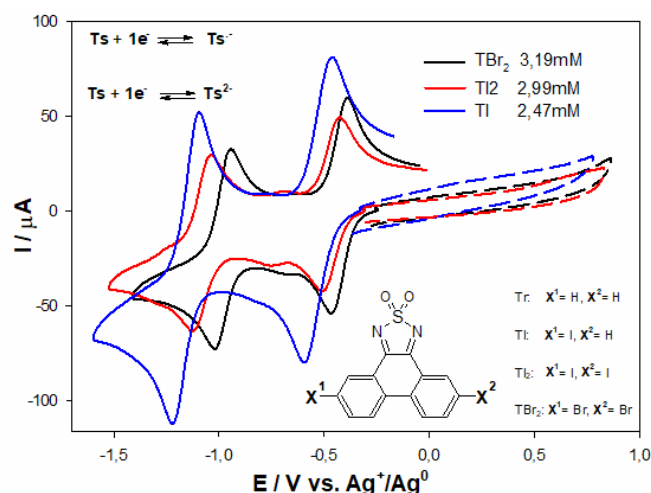


Figura 1. VsCs para los compuestos TI, TI₂ y TBr₂ en solución de DMF. Barrido anódico (línea discontinua) y barrido catódico (línea continua). ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco carbono vítreo; ER: Ag⁰(0,1M MeCN)/Ag⁰. Estándar interno: ferroceno.

REFERENCIAS

- [1] Yang, J., Yan, D., Jones, T. S. "Molecular Template Growth and Its Applications in Organic Electronics and Optoelectronics". *Chem. Rev.* **115**, 2015, 5570-5603.
- [2] Dou, L., Liu, Y., Hong, Z., Li, G., Yang, Y. "Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics". *Chem. Rev.* **115**, 2015, 12633-12665.
- [3] Y. J. Wu, U. V. and B. W. V. Y. Progress in Heterocyclic Chemistry. *Science* **80** (25), 2013, 257-289.
- [4] Linder, T., Badiola, E., Baumgartner, T., Sutherland, T. C. "Synthesis of Extended Thiadiazole (Oxides) and Their Electronic Properties". *Org. Lett.* **12**, 2010, 4520-4523.
- [5] Caram, J. A. et al. "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.