

SEP

SES

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

Centro de Graduados e Investigación en Química

TRABAJO DE TESIS

**“Estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas de  
naftalendiimidias con aplicaciones diversas”**

Presentado por

M. en C. Christian Leonardo Castro Riquelme

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Director de tesis

Dr. Adrián Ochoa Terán

Co-director

Dr. Edgar Reynoso Soto

TIJUANA, B.C

ENERO DEL 2021



**EDUCACIÓN**

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tijuana

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Tijuana, B.C., **09/diciembre/2020**

Oficio No. 128/CG/2020

Asunto: Se autoriza impresión de trabajo de tesis

YAZMÍN MALDONADO ROBLES  
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
PRESENTE

Los que suscriben tienen a bien informar que el manuscrito de tesis titulado "Estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas de naftalendiimidias con aplicaciones diversas", presentado por la C. Christian Leonardo Castro Riquelme, (con número de control D09210769), cumple con los requisitos de calidad y formato para tesis de Doctorado en Ciencias en Química. Por consiguiente, se aprueba y autoriza al interesado para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. ADRIÁN OCHOA TERÁN  
Presidente

DR. EDGAR ALONSO REYNOSO SOTO  
Secretario del Jurado

DR. DANIEL CHÁVEZ VELASCO  
1er. Vocal del Jurado

DRA. GEORGINA ESTHER PINA LUIS  
2do. Vocal del Jurado

DRA. MARISOL GUIZADO RODRÍGUEZ  
3er. Vocal del Jurado

C.p. Oficina de Titulación  
C.p. Expediente  
C.p. Interesado

AOT/EARS/DCV/GEPL/MGR/rmp



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,  
Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414, Tijuana, Baja California. Conmut. (664) 6078400 Ext. 101  
e-mail: [dir\\_tijuana@tecnm.mx](mailto:dir_tijuana@tecnm.mx),  
[www.tectijuana.edu.mx](http://www.tectijuana.edu.mx)





**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tijuana

"Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Tijuana, Baja California, **11/noviembre/2020**

**OFICIO No. 120/DEPI/2020**

**Asunto: Autorización de Impresión de Tesis**

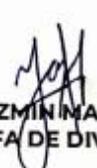
**MARIBEL GUERRERO LUIS**  
**JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**PRESENTE**

En lo referente al trabajo de tesis, "**Estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas de naftalendiimidazoles con aplicaciones diversas**". Presentado por **C. Christian Leonardo Castro Riquelme**, alumno del Doctorado en Ciencias en Química con número de control **D09210769**); informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien **Autorizar la impresión de Tesis**, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envío un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**  
*Excelencia en Educación Tecnológica®*  
*Por una Juventud Integrada al Desarrollo de México ®*

  
**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

  
**YAZMÍN MALDONADO ROBLES**  
**JEFA DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

Cp. Interesado  
Cp. Archivo



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtémoczin,  
Zac. Tomás Aquino C.P. 22414, Tijuana, Baja California. Conmut. (664) 6078400 Ext.  
e-mail: [dir\\_tijuana@tecnm.mx](mailto:dir_tijuana@tecnm.mx),  
[www.tectijuana.edu.mx](http://www.tectijuana.edu.mx)



# INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

## DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION

### CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, B.C. del 14 de diciembre del 2020, el C. Christian Leonardo Castro Riquelme alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Química con número de control D09210769, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Adrián Ochoa Terán y ceden los derechos del trabajo titulado “Estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas de naftalendimidadas con aplicaciones diversas” al Tecnológico Nacional de México / IT Tijuana para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, figuras, graficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico: [ochoa@tectijuana.mx](mailto:ochoa@tectijuana.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y cita la fuente del mismo.

  
Christian Leonardo Castro Riquelme

## **Dedicatorias**

Este trabajo esta dedicado a mi madre que me a brindado su apoyo incondicional en todas las etapas de mi vida, ayudándome a alcanzar mis metas.

## Contenido

Hoja de autorización de impresión de tesis	ii
Hoja de autorización de impresión de tesis (DEPI)	iii
Dedicatorias	iv
Contenido	v
Lista de abreviaturas, acrónimos y siglas	x
Lista de Figuras	xii
Lista de Tablas	xix
Lista de Esquemas	xxi
Agradecimientos	xxii
Reconocimientos institucionales	xxiii
Vita	xxiv
Resumen	xxv
Abstract	xxvii
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento del proyecto	3
<b>II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
2.1. Justificación	4
2.2. Objetivo general	4
2.3. Objetivos específicos	4
<b>III. ANTECEDENTES</b>	<b>6</b>
3.1. Aplicaciones potenciales de NDIs	6
3.1.1. Energía solar	7
3.2. Celda solar	8
3.2.1. Corriente de corto circuito $I_{sc}$	9
3.2.2. Voltaje de circuito abierto $V_{oc}$	10
3.2.3. Potencia máxima	10
3.2.4. Eficiencia de conversión de energía	10

<b>3.3. Investigación actual en celdas solares</b>	11
3.3.1. Celdas solares de heterounión (BHJ)	12
3.3.2. Celdas solares DSSC o de tipo Grätzel	12
<b>3.4. Componentes de una celda solar de tipo Grätzel</b>	13
3.4.1. Ánodo	13
3.4.1.1. Capa mesoporosa	14
3.4.1.2. Capa compacta	14
3.4.1.3. Capa reflectiva	15
3.4.2. Cátodo	15
3.4.3. Electrolito	15
3.4.4. Colorante	16
<b>3.5. Sensores</b>	16
3.5.1. Sensores ópticos	17
<b>3.6. Intercaladores de ADN</b>	19
3.6.1. Ácido desoxiribonucleico ADN	20
3.6.2. El cáncer	22
3.6.3. El cáncer y los intercaladores de ADN	22
<b>3.7. Naftalendiimidias (NDIs)</b>	23
<b>3.8. Hipótesis</b>	38
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	39
<b>4.1. Metodología sintética y purificación de las NDIs 3a-3f</b>	39
4.1.1. Síntesis y caracterización de <b>3a</b>	41
4.1.2. Síntesis y caracterización de <b>3b</b>	44
4.1.3. Síntesis y caracterización de <b>3c</b>	46
4.1.4. Síntesis y caracterización de <b>3d</b> y <b>3d'</b>	47
4.1.5. Síntesis y caracterización de <b>3e</b> y <b>3e'</b>	49
4.1.6. Síntesis y caracterización de <b>3f</b> y <b>3f'</b>	51
<b>4.2. Serie de NDIs sustituidas con aminas distintas en las posiciones 2,6 y N,N'</b>	53

4.2.1. Síntesis y caracterización de <b>4a</b> y <b>4a'</b>	56
4.2.2. Síntesis y caracterización de <b>4b</b>	59
<b>4.3. Síntesis y caracterización de complejos de NDIs</b>	61
4.3.1. Síntesis y caracterización de <b>5a</b>	61
4.3.2. Síntesis y caracterización de <b>6b</b>	64
<b>4.4. Síntesis de complejos de Fe<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> con NDI</b>	68
<b>4.5. Síntesis de NDIs metiladas</b>	70
<b>4.6. Propiedades ópticas de las NDIs</b>	74
<b>4.7. Efecto de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el espectro de absorción de las NDIs</b>	75
4.7.1. Efecto del pH en la emisión de fluorescencia de las NDIs <b>3d'</b> , <b>3e'</b> y <b>3f'</b>	77
<b>4.8. Estudio de la interacción con cationes por absorción electrónica y espectroscopia de fluorescencia</b>	78
4.8.1. Estudios por absorción electrónica	79
4.8.2. Estudios por espectroscopia de fluorescencia	86
4.8.3. Estudios de competencia de <b>3d'-Cu<sup>2+</sup></b> y <b>3e'-Cu<sup>2+</sup></b>	94
4.8.4. Titulaciones en medio acuoso de las NDIs <b>3d'</b> , <b>3e'</b> , <b>3f</b> y <b>3f'</b> con cationes metálicos	98
<b>4.9. Pruebas en celdas solares con NDIs como colorantes</b>	101
4.9.1. Optimización de los parámetros en las celdas solares	103
4.9.2. Estudios de la concentración de colorante en las celdas solares	112
4.9.3. Análisis general de las NDIs en las celdas solares DSSC	118
4.9.4. Influencia de la estructura de la NDI sobre el desempeño de las celdas DSSC	120
<b>4.10. Estudio del desempeño de NDIs como intercaladores de ADN</b>	122
4.10.1. Pruebas de unión entre NDIs y ADN genómico	125
4.10.2. Pruebas de unión entre NDIs con ADN poli CG y poli AT	126
4.10.3. Análisis por microscopia confocal	128

4.10.4. Determinación del modo de unión entre NDI-ADN por viscosimetría	130
4.10.5. Pruebas de citotoxicidad	131
<b>V. EXPERIMENTAL</b>	<b>133</b>
<b>5.1. Generalidades</b>	<b>133</b>
5.1.1. Materiales, reactivos y solventes	133
5.1.2. Equipos	133
<b>5.2. Síntesis de dianhídrido 2,6-dibromonaftoico (2)</b>	<b>134</b>
<b>5.3. Ruta general de síntesis de NDIs</b>	<b>134</b>
5.3.1. Síntesis y caracterización de <b>3a</b>	134
5.3.2. Síntesis y caracterización de <b>3b</b>	135
5.3.3. Síntesis y caracterización de <b>3c</b>	135
5.3.4. Síntesis y caracterización de <b>3d</b>	136
5.3.4.1. Síntesis y caracterización de <b>3d'</b>	136
5.3.5. Síntesis y caracterización de <b>3e'</b>	137
5.3.6. Síntesis y caracterización de <b>3f</b>	137
5.3.6.1. Síntesis y caracterización de <b>3f'</b>	137
<b>5.4. Serie de NDIs sustituidas con aminas distintas en las posiciones 2,6 y N,N'</b>	<b>138</b>
5.4.1. Síntesis y caracterización de <b>4a</b>	138
5.4.1.1. Síntesis y caracterización de <b>4a'</b>	139
5.4.2. Síntesis y caracterización de <b>4b</b>	139
<b>5.5. Síntesis y caracterización de 5a</b>	<b>139</b>
5.5.1. Síntesis y caracterización de <b>6b</b>	140
5.5.2. Síntesis y caracterización de <b>6c</b>	141
5.5.3. Síntesis y caracterización de <b>6d</b>	141
5.5.4. Síntesis y caracterización de <b>8am</b>	142
5.5.5. Síntesis y caracterización de <b>8bm</b>	142
<b>5.6. Ensamble de las celdas solares</b>	<b>143</b>
5.6.1 Corte y limpieza del vidrio conductor	143

5.6.2. Preparación del ánodo	143
5.6.2.1. Capa compacta	144
5.6.2.2. Capa mesoporosa	144
5.6.2.3. Capa pasivadora y sensibilización del ánodo	145
5.6.3. Preparación del cátodo	145
5.6.4. Ensamblaje de las celdas	146
<b>5.7. Titulaciones de NDIs con cationes distintos</b>	146
<b>5.8. Titulaciones de NDIs con ADN distintos</b>	147
5.8.1. Pruebas de viscosimetría	147
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	148
<b>VII. REFERENCIAS</b>	151

## Lista de abreviaturas, acrónimos y siglas

ADN	Ácido desoxirribonucleico
AM	Air Mass (siglas en inglés)
BHJ	Celdas solares de heterounión (siglas en inglés)
CIBz	Clorobenceno
DBI	Dibromoisocyanuric acid (siglas en inglés)
DesE	Desviación estándar
DSSC	Dye-sensitized solar cells (siglas en inglés)
DTP	Development Therapeutics Program (siglas en inglés)
e-h	Par electrón hueco
$E_{g_{elec}}$	Banda prohibida calculada electroquímicamente
$E_{g\lambda}$	Banda prohibida calculada a partir del espectro de absorción
ETL	Electron Transport Layer (siglas en inglés)
FF	Factor de llenado
FTIR	Fourier transform Infrared (siglas en inglés)
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
IC <sub>50</sub>	Inhibición del crecimiento del 50%
ICP	Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (siglas en inglés)
$I_M$	Corriente máxima
$I_{sc}$	Corriente de cortocircuito
NDIs	Naftalendiimidias
NI	Naftalimida
$P_M$	Potencia máxima
P3HT	Poli (3-hexiltiofeno)

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
$\text{RuCl}_2\text{bpy}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monoacuaclorurobipiridin rutenio (II)
$[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$	Bis(terpiridina)rutenio(II)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	Tris(bipiridina)rutenio(II)
UV-Vis	Ultravioleta visible
$V_M$	Voltaje de potencia máxima
$V_{oc}$	Voltaje de circuito abierto
$\eta$	Eficiencia de conversión de energía
$\epsilon$	Coefficiente de absortividad molar
$\eta_0$	Viscosidad específica de ADN sin ligando
$\eta$	Viscosidad específica de ADN con ligando

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b>	Estructura base de las naftalendiimidias	1
<b>Figura 2.</b>	Espectro de emisión del sol. La gráfica muestra la intensidad de la radiación incidente y su longitud de onda correspondiente	7
<b>Figura 3.</b>	Curva de corriente (I) vs voltaje (V) típica generada al incidirse radiación a una celda solar	8
<b>Figura 4.</b>	Efecto de la temperatura en el voltaje de corto circuito ( $V_{oc}$ )	11
<b>Figura 5.</b>	Estructura general de las celdas de heterounión (BHJ)	12
<b>Figura 6.</b>	Esquema de una celda solar tipo Grätzel	13
<b>Figura 7.</b>	Componentes de un sensor	17
<b>Figura 8.</b>	Diagrama de Jablonski	19
<b>Figura 9.</b>	a) Representación de intercalación general, b) representación de la intercalación en ADN de doble cadena produciendo la apertura y desdoblamiento, c) representación de la unión en el surco de la doble hélice de ADN	20
<b>Figura 10.</b>	Bases nitrogenadas que componen el ADN, sus interacciones y estructura de doble hélice	21
<b>Figura 11.</b>	Estructura general de las NDIs utilizadas como captadores de energía solar	23
<b>Figura 12.</b>	Variación de la concentración del colorante N719 y el efecto sobre: a) la resistencia, b) los parámetros fotovoltaicos.	25
<b>Figura 13.</b>	Complejos de bis(terpiridina) rutenio (II) y de tris (bipiridina) rutenio (II) con NDIs	26
<b>Figura 14.</b>	Espectro de absorción transitoria a) se observa la separación de carga, debida a transiciones de la región de rutenio a la NDI, b) se observan las absorciones de la NDI y el radical aniónico de la NDI	27

<b>Figura 15.</b>	Estructura de <b>NDI-5</b> empleada para la determinación de iones $\text{Hg}^{2+}$	28
<b>Figura 16.</b>	a) Espectro UV-Vis, b) espectro de fluorescencia, c) respuesta de fluorescencia a valores de pH distintos de <b>NDI-5</b>	28
<b>Figura 17.</b>	a) espectro de fluorescencia en presencia de metales distintos, b) respuesta de fluorescencia con $\text{Hg}^{2+}$ y KI, c) cambios de fluorescencia al realizar adiciones alternadas de $\text{Hg}^{2+}$ y KI	30
<b>Figura 18.</b>	Imagen de rayos X en la que se observa la interacción metal ligando	30
<b>Figura 19.</b>	a) Estructura de la naftalendiimida <b>D1</b> y b) su espectro de absorción al realizar adiciones de hasta tres equivalentes de $\text{F}^-$	31
<b>Figura 20.</b>	Espectro de UV visible de <b>D1</b> con adiciones de 0-5 eq de fluoruro en DMSO	32
<b>Figura 21.</b>	Estructura de <b>NDI-D2</b> y su proceso de interacción con $\text{Hg}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}$ .	33
<b>Figura 22.</b>	Respuesta de <b>NDI-D2</b> en presencia de cationes distintos.	34
<b>Figura 23.</b>	Espectro de A) absorción de <b>NDI-D2</b> al ser titulado con $\text{Cu}^{2+}$ y B) de fluorescencia al ser titulado con $\text{Hg}^{2+}$	34
<b>Figura 24.</b>	Serie de NDIs sintetizadas variando la longitud de cadena y sustituyentes	35
<b>Figura 25.</b>	Sitios de interacción entre la NDI y el ADN obtenidos a partir de cálculos teóricos	37
<b>Figura 26.</b>	Aminas utilizadas para la síntesis de NDI y su nombre clave	40
<b>Figura 27.</b>	Espectro FTIR de <b>3a</b>	42
<b>Figura 28.</b>	Espectro RMN $^1\text{H}$ de <b>3a</b>	43
<b>Figura 29.</b>	Espectro de masas de <b>3a</b>	43
<b>Figura 30.</b>	Termograma de <b>3a</b>	44
<b>Figura 31.</b>	Espectro de FTIR de <b>4</b>	54
<b>Figura 32.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de <b>4</b>	55

<b>Figura 33.</b>	Espectro de masas de <b>4</b>	55
<b>Figura 34.</b>	Estructura base de las NDIs modificadas con sustituyentes distintos	56
<b>Figura 35.</b>	Termograma de <b>4a</b>	58
<b>Figura 36.</b>	Complejos de NDIs con rutenio	61
<b>Figura 37.</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de a) compuesto <b>5</b> y b) compuesto <b>5a</b>	64
<b>Figura 38.</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ a) compuesto <b>5</b> y b) compuesto <b>6</b>	65
<b>Figura 39.</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ a) compuesto <b>5</b> y b) compuesto <b>6b</b>	67
<b>Figura 40.</b>	Reacción de empleada para sintetizar NDIs metiladas	71
<b>Figure 41.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de <b>8am</b> realizado en $\text{DMSO}_{d6}$	72
<b>Figura 42.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de <b>8bm</b> realizado en $\text{DMSO}_{d6}$	73
<b>Figura 43.</b>	Espectro de UV-visible de las NDIs sintetizadas	75
<b>Figura 44.</b>	Espectro de UV-Vis obtenido en a) la titulación en ACN de <b>3a</b> $5 \times 10^{-5}$ M con $\text{H}_2\text{SO}_4$ concentrado y b) variación de la absorbancia máxima (625 nm) al adicionar $\text{H}_2\text{SO}_4$ concentrado	76
<b>Figura 45.</b>	Espectros de UV-Vis obtenidos en a) la titulación en ACN de <b>3b</b> $5 \times 10^{-5}$ M con $\text{H}_2\text{SO}_4$ concentrado y b) variación de la absorbancia máxima (615 nm) al adicionar $\text{H}_2\text{SO}_4$ concentrado	77
<b>Figura 46.</b>	Efecto del pH en la fluorescencia de las NDIs ( $5 \times 10^{-5}$ M) modificadas con un grupo piridina en medio acuoso	78
<b>Figura 47.</b>	a) Espectros de absorción de <b>3d'</b> $5 \times 10^{-5}$ M obtenidos en la adición de 0 a 1.2 eq de $\text{Cu}^{2+}$ . Inserto: estructura del complejo posiblemente formado con $\text{Cu}^{2+}$ con una relación 1:1. b) estructura del posible complejo formado con $\text{Fe}^{3+}$	80
<b>Figura 48.</b>	Perfil de absorbancia en ACN de <b>3d'</b> ( $\lambda_{565\text{nm}}$ ) $5 \times 10^{-5}$ M con a) cationes distintos y b) $\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$	80
<b>Figura 49.</b>	Cambios en las bandas de absorción y color en <b>3e'</b> $5 \times 10^{-5}$ M en ACN atribuidos a la interacción con $\text{Cu}^{2+}$ , a) de 0 a 1.4 eq, b) de 1.4 a 2.6 eq, c) de 2.6 a 4.4 eq y d) cambios en las bandas de absorción de <b>3e'</b>	82

<b>Figura 50.</b>	Espectros de UV-Vis obtenidos en la titulación de <b>3e'</b> $5 \times 10^{-5}$ M en ACN con a) $\text{Fe}^{2+}$ y b) $\text{Fe}^{3+}$	82
<b>Figura 51.</b>	Perfil de absorbancia en ACN de <b>3e'</b> ( $\lambda_{545\text{nm}}$ ) $5 \times 10^{-5}$ M con a) cationes distintos y b) cationes con respuesta mayor	83
<b>Figura 52.</b>	Espectro UV-Vis en ACN de <b>3f'</b> $5 \times 10^{-5}$ M al realizarse titulaciones con a) $\text{Zn}^{2+}$ y b) $\text{Co}^{2+}$ por UV-Visible	84
<b>Figura 53.</b>	Perfil de absorbancia en ACN de <b>3f'</b> ( $\lambda_{535\text{nm}}$ ) $5 \times 10^{-5}$ M con a) cationes distintos y b) cationes con respuesta mayor	85
<b>Figura 54.</b>	Perfiles de absorbancia de <b>3f</b> ( $\lambda_{645\text{nm}}$ ) en ACN $5 \times 10^{-5}$ M con a) cationes distintos y b) cationes con respuesta mayor	86
<b>Figura 55.</b>	Perfil de fluorescencia $\lambda_{\text{ex } 525\text{nm}}$ en el ACN en el que se muestra la sensibilidad de <b>3d'</b> $5 \times 10^{-5}$ M en presencia de a) $\text{Cu}^{2+}$ , b) $\text{Fe}^{3+}$ , c) $\text{Zn}^{2+}$ y d) los tres cationes	88
<b>Figura 56.</b>	Perfil de fluorescencia $\lambda_{\text{ex } 525\text{nm}}$ en el ACN en el que se muestra la sensibilidad de <b>3d'</b> $5 \times 10^{-5}$ M con cationes distintos	88
<b>Figura 57.</b>	Perfil y variación de intensidad de fluorescencia ( $\lambda_{\text{ex } 535\text{nm}}$ ) <b>3e'</b> en ACN $5 \times 10^{-5}$ M con concentraciones distintas de $\text{Cu}^{2+}$ , así como el cambio de color de la fluorescencia del proceso	89
<b>Figura 58.</b>	Perfil de fluorescencia en ACN de <b>3e'</b> $5 \times 10^{-5}$ M a concentraciones distintas de cationes con respuesta mayor ( $\lambda_{\text{ex } 535\text{nm}}$ ) y relaciones catión ligando	89
<b>Figura 59.</b>	Perfil de fluorescencia en ACN de <b>3e'</b> $5 \times 10^{-5}$ M a concentraciones distintas de cationes ( $\lambda_{\text{ex } 535\text{nm}}$ )	90
<b>Figura 60.</b>	Espectros de fluorescencia en ACN de <b>3f'</b> $5 \times 10^{-5}$ M al realizarse titulaciones con a) $\text{Cu}^{2+}$ , b) $\text{Co}^{2+}$ , c) $\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Ni}^{2+}$ por fluorescencia ( $\lambda_{\text{ex } 505\text{nm}}$ )	91
<b>Figura 61.</b>	Perfiles de fluorescencia en ACN de <b>3f'</b> $5 \times 10^{-5}$ M en presencia de cationes distintos ( $\lambda_{\text{ex } 505\text{nm}}$ ). Inserto: relaciones metal:ligando en los complejos formados	91

<b>Figura 62.</b>	Perfil de fluorescencia en ACN de <b>3f'</b> $5 \times 10^{-5}$ M a concentraciones distintas de cationes ( $\lambda_{\text{ex}} 535\text{nm}$ )	92
<b>Figura 63.</b>	Perfil de fluorescencia en ACN de <b>3d</b> $5 \times 10^{-5}$ M en presencia de $\text{Cu}^{2+}$ ( $\lambda_{\text{ex}} 595\text{nm}$ )	93
<b>Figura 64.</b>	Perfiles de fluorescencia en ACN de <b>3f</b> $5 \times 10^{-5}$ M en presencia de cationes distintos ( $\lambda_{\text{ex}} 590\text{nm}$ ). Inserto: Relaciones metal:ligando en los complejos formados	94
<b>Figura 65.</b>	Espectros de a) absorción electrónica y b) fluorescencia ( $\lambda_{\text{ex}} 595\text{nm}$ ) obtenidos en el estudio de competencia usando $\text{Fe}^{2+}$ y <b>3e'</b> . Línea roja complejo <b>3e'</b> - $\text{Cu}^{2+}$ $5 \times 10^{-5}$ M en ACN	95
<b>Figura 66.</b>	Espectros de emisión de fluorescencia obtenidos en ACN en el estudio de competencia utilizando $\text{Fe}^{3+}$ . Izquierda <b>3e'</b> , derecha <b>3d'</b> $5 \times 10^{-5}$ M	96
<b>Figura 67.</b>	Respuesta de fluorescencia de la naftalimida en presencia de $\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$	97
<b>Figura 68.</b>	Espectros de fluorescencia en ACN obtenidos en la titulación del complejo NDI- $\text{Cu}^{2+}$ $5 \times 10^{-5}$ M (línea roja) a) <b>3e'</b> y b) <b>3d'</b> con $\text{Mg}^{2+}$	97
<b>Figura 69.</b>	a) Estructura del complejo <b>3e'</b> a concentraciones de metal bajas, b) dímero formado en el trabajo de Wade y colaboradores, c) dímero posiblemente formado a concentraciones de metal alta	98
<b>Figura 70.</b>	Espectros de fluorescencia obtenidos en las titulaciones en medio acuoso de a) <b>3e'</b> ( $\lambda_{\text{ex}} 535\text{nm}$ ) y b) <b>3f'</b> ( $\lambda_{\text{ex}} 505\text{nm}$ ) $5 \times 10^{-5}$ M con $\text{Hg}^{2+}$	99
<b>Figura 71.</b>	Estructura posible a) de los complejos formado entre las NDIs <b>3e'</b> y <b>3f'</b> y $\text{Hg}^{+2}$ y b) que muestra porque no existe interacción entre <b>3d'</b> y $\text{Hg}^{+2}$	100
<b>Figura 72.</b>	Absorción sobre el ánodo de: a) BA504, b) <b>6b</b> , c) <b>6c</b> , d) <b>6d</b> y e) <b>6</b> . Celdas de izquierda a derecha	101
<b>Figura 73.</b>	Polarograma de las celdas solares ensambladas con colorantes distintos	102

<b>Figura 74.</b>	Polarograma de las celdas solares ensambladas empleando tiempos de deposición de capa compacta distintos (TiCl <sub>4</sub> 20 mM)	104
<b>Figura 75.</b>	Polarograma de las celdas solares ensambladas empleando tiempos de deposición de capa compacta distintos (TiCl <sub>4</sub> 40 mM)	105
<b>Figura 76.</b>	Polarograma de las celdas solares ensambladas empleando tiempos de deposición de capa compacta distintos (TiCl <sub>4</sub> 40 mM) con rampa de temperatura escalonada	106
<b>Figura 77.</b>	Polarograma de las celdas solares ensambladas empleando temperaturas de sellado distintas	107
<b>Figura 78.</b>	Polarograma de las celdas solares ensambladas empleando temperaturas de sellado distintas con tres días de envejecimiento	108
<b>Figura 79.</b>	Valores obtenidos en los estudios de reproducibilidad de los parámetros de celda distintos a) J <sub>sc</sub> , b) V <sub>oc</sub> , c) FF, y d) η	111
<b>Figura 80.</b>	Voltamperograma de <b>6b</b> con ferroceno como sistema de referencia	111
<b>Figura 81.</b>	Diagrama de orbitales moleculares de <b>6b</b> , N719 y TiO <sub>2</sub> .	112
<b>Figura 82.</b>	Polarograma de <b>4a</b> a tiempos distintos de irradiación solar	114
<b>Figura 83.</b>	Ánodos con tiempos de sensibilización de 3, 6, 12, 18 y 24 h (izquierda a derecha)	114
<b>Figura 84.</b>	Curvas de J-V obtenidas de las celdas sensibilizadas con <b>4a</b> a tiempos distintos	116
<b>Figura 85.</b>	Imágenes de AFM del a) ánodo de TiO <sub>2</sub> sin NDI, b) ánodo de TiO <sub>2</sub> con la NDI <b>4a</b> después de 24 h de adsorción	118
<b>Figura 86.</b>	Curvas de densidad de corriente y voltaje de las celdas solares ensambladas empleando las NDIs distintas	119
<b>Figura 87.</b>	a) Perfiles de fluorescencia en buffer de fosfatos obtenidos en la titulación de <b>8am</b> 5x10 <sup>-5</sup> M con ADN de salmón (triplicado). b) Espectros de fluorescencia de <b>8am</b> obtenidos en la primera titulación con ADN de salmón (λ <sub>ex</sub> 345nm)	123

<b>Figura 88.</b>	Titulaciones por triplicado de <b>8am</b> $5 \times 10^{-5}$ M con ADN genómico realizadas en buffer de fosfatos. a) Perfil de fluorescencia y b) espectro de emisión de la primera titulación ( $\lambda_{ex}$ 345nm)	125
<b>Figura 89.</b>	a) Titulaciones por triplicado de <b>8am</b> $5 \times 10^{-5}$ M con ADN de poli CG en buffer de fosfatos. a) perfil de fluorescencia y b) espectro de emisión de la primera titulación ( $\lambda_{ex}$ 345nm)	127
<b>Figura 90.</b>	Titulaciones por triplicado de <b>8am</b> $5 \times 10^{-5}$ M con ADN de poli AT en buffer de fosfatos. a) Perfil de fluorescencia y b) espectro de emisión de la primera titulación ( $\lambda_{ex}$ 345nm)	128
<b>Figura 91.</b>	Análisis por microscopia confocal de <b>8am</b> a) sin ADN campo claro, b) sin ADN campo oscuro, c) con ADN campo claro, d) con ADN campo oscuro	129
<b>Figura 92.</b>	Cambios en la viscosidad específica del ADN genómico con la NDI <b>8am</b>	130
<b>Figura 93.</b>	Histogramas de viabilidad celular de las NDIs empleadas a concentraciones distintas	132
<b>Figura 94.</b>	Rampa de temperatura del tratamiento térmico de la capa mesoporosa	145

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b>	Longitudes de onda de la radiación proveniente del sol y el porcentaje de la energía total que representa	8
<b>Tabla 2.</b>	Resultados obtenidos en las celdas solares BHJ utilizando grupos distintos como enlazadores y como sustituyentes en el núcleo	24
<b>Tabla 3.</b>	Inhibición del crecimiento, actividad citotóxica y citostática de las NDI diversas en un panel de células en comparación con Vincristina	36
<b>Tabla 4.</b>	Desplazamientos de las señales de RMN de $^1\text{H}$ correspondientes al núcleo de las NDIs	56
<b>Tabla 5.</b>	Propiedades fisicoquímicas de las NDIs sintetizadas	60
<b>Tabla 6.</b>	Coeficientes de absortividad molar de las NDIs sintetizadas	74
<b>Tabla 7.</b>	Remociones de $\text{Hg}^{2+}$ obtenidas y medidas por ICP	100
<b>Tabla 8.</b>	Parámetros del desempeño mostrado por las celdas solares	103
<b>Tabla 9.</b>	Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas a tiempos de deposición de capa compacta distintos ( $\text{TiCl}_4$ 20 mM)	104
<b>Tabla 10.</b>	Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas a tiempos de deposición de capa compacta distintos ( $\text{TiCl}_4$ 40 mM)	105
<b>Tabla 11.</b>	Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas a tiempos de deposición de capa compacta distintos ( $\text{TiCl}_4$ 40 mM) y rampa de temperatura escalonada	106
<b>Tabla 12.</b>	Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas a temperaturas de sellado distintas	107
<b>Tabla 13.</b>	Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas a temperaturas de sellado distintas y 72 h de envejecimiento	109
<b>Tabla 14.</b>	Resistencias obtenidas por impedancia electroquímica en celdas simétricas	109

<b>Tabla 15.</b>	Concentraciones de NDIs calculadas a partir de los experimentos de absorción-desorción, con una concentración inicial de NDI de $3 \times 10^{-4}$ M	113
<b>Tabla 16.</b>	Efecto del tiempo de sensibilización con respecto a concentración de NDI adsorbida	115
<b>Tabla 17.</b>	Efecto de la concentración en los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas empleando <b>4a</b> , <b>4a'</b> y <b>3d</b>	117
<b>Tabla 18.</b>	Parámetros fotovoltaicos obtenidos de las celdas DSSC con NDIs	122
<b>Tabla 19.</b>	Constantes de unión promedio de las titulaciones con ADN de salmón	124
<b>Tabla 20.</b>	Constantes de unión promedio de las titulaciones con ADN genómico	126
<b>Tabla 21.</b>	Constantes de unión promedio de las titulaciones con ADN poli CG	126
<b>Tabla 22.</b>	Constantes de unión promedio de las titulaciones con ADN poli AT	128

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b>	Parámetros de interés en celdas solares	9
<b>Esquema 2.</b>	Moléculas utilizadas para la sustitución de las NDIs en el núcleo	53
<b>Esquema 3.</b>	Ruta de síntesis del complejo NDI-Ru <b>5a</b>	62
<b>Esquema 4.</b>	Ruta de síntesis del complejo <b>6b</b>	65
<b>Esquema 5.</b>	Ruta de síntesis empleada para la obtención de los complejos <b>6c</b> y <b>6d</b>	68

## **Agradecimientos**

Agradezco a mi madre por el apoyo incondicional durante estos años, a mis amigos, familiares, pareja y compañeros de laboratorio por apoyarme en los momentos difíciles, haciendo el trayecto del doctorado mas ameno. Tambien agradezco a mi comité por las correcciones y confianza para desarrollar este proyecto que ha sido un reto para todos. Finalmente agradezco a todos los miembros de la institución que han contribuido a mi desarrollo como persona y profesionista.

## **Reconocimientos Institucionales**

El desarrollo experimental de este trabajo se realizó en los laboratorios de Química Supramolecular y Medicinal, Electroquímica y Energías alternas del Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana y en el laboratorio de Química Supramolecular en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora (UNISON) (estancia realizada de septiembre-diciembre 2019). Bajo la dirección del:

Dr. Adrián Ochoa Terán y del Dr. Edgar Alonso Reynoso Soto (ITT)

Se agradece al apoyo brindado por CONACyT para la realización de los estudios de posgrado (No. De Registro de Becario: 6333395), y por el financiamiento con el proyecto PN-2016-95 y al Tecnológico Nacional de México (TECNM) por el financiamiento del proyecto “Aplicación de naftalendiimidias nuevas en química supramolecular y materiales” (No. 5859.16-P).

También un agradecimiento al Centro de Graduados e Investigación en Química del Tecnológico Nacional de México por permitirme realizar mis estudios de doctorado en sus instalaciones.

## Vita

Septiembre 11, 1990	Nacido en Tijuana Baja California
2014	Licenciatura: Ingeniero en Nanotecnología. Instituto Tecnológico de Tijuana
2014-2016	Becario CONACyT
2016	Maestría en Ciencias en Química. Instituto Tecnológico de Tijuana
2016-2020	Becario CONACyT
2020	Doctorado en Ciencias en Química

## PUBLICACIONES

Christian L. Castro-Riquelme, Adrián Ochoa-Terán, J. C. Calva-Yáñez, E. A. Reynoso-Soto, R. M. Félix-Navarro, New naphthalenediimides as potential dyes for TiO<sub>2</sub> sensitized solar cells. *J. Photoch. Photobio. A.* **2020**. *Manuscrito en preparación.*

Christian L. Castro-Riquelme, Itzel Yarely Roldán-Villegas, Adrián Ochoa-Terán, Sergio Pérez-Sicairos. Interaction with different metals and naphthalene diimides modified with pyridines, influence of the media and position of the substituents. *Manuscrito en preparación.*

Christian L. Castro-Riquelme, Adrián Ochoa-Terán, E. A. Reynoso-Soto, Karen Ochoa Lara. Naphthalene diimides modified with pyridines as intercalator of DNA with direct measurement. *Manuscrito en preparación.*

Reynoso-Soto, E. A.; Pérez-Sicairos, S.; Reyes-Cruzaley, A. P.; Castro-Riquelme, C. L.; Félix-Navarro, R. M.; Paraguay-Delgado, F.; Alonso-Núñez, G.; Lin-Ho. C. W. *Mex. Chem. Soc.* **2013**, 57, 298-305.

## Resumen

Estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas de naftalendiimidias nuevas con aplicaciones diversas

M.C. Christian Leonardo Castro Riquelme, Dr. Adrián Ochoa Terán, Dr. Edgar Reynoso Soto

En este trabajo se sintetizaron seis NDIs disustituidas en las posiciones C-2, C-6, cuatro NDIs monosustituidas en la posición C-2, tres NDIs metiladas y tres complejos, para estudiar su aplicación potencial como sensores de cationes, colorantes en celdas solares (DSSC) y como intercaladores de ADN.

Las NDIs con sustituyentes piridina en su estructura (**3d**, **3f**, **3d'**, **3e'** y **3f'**) mostraron sensibilidad hacia cationes distintos en acetonitrilo, entre los que destacan  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ , con respuesta medible por espectroscopia UV-vis y fluorescencia. Las **3d'**, **3e'** y **3f'** también mostraron respuesta colorimétrica observable a simple vista con  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ . Los complejos **3d'**- $\text{Cu}^{2+}$  y **3e'**- $\text{Cu}^{2+}$  presentan respuesta colorimétrica a  $\text{Fe}^{2+}$  y cambios en la intensidad de fluorescencia únicos que no se obtienen con la NDI sin  $\text{Cu}^{2+}$ . Por otra parte, las NDIs modificadas con grupos piridina (**3d**, **3f**, **3d'**, **3e'** y **3f'**) también presentan solubilidad en medio acuoso ácido, mostrando sensibilidad y selectividad hacia  $\text{Hg}^{2+}$ , formando un complejo que precipita y remueve hasta un 92% del  $\text{Hg}^{2+}$  de la solución.

En celdas solares DSSC se optimizaron los parámetros de celda, permitiendo una reproducibilidad mayor de las celdas ensambladas. Los resultados mejores se obtuvieron con la NDI **4a**, logrando  $\eta$  de hasta 0.6%, FF de 56 y  $J_{sc}$  de 2.6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Los valores de  $\eta$  y  $J_{sc}$  en **4a** son inversamente proporcionales a su concentración, concentraciones mayores de NDI generan valores de resistencia grandes, almacenamiento de carga y transferencias electrónica entre NDIs. Los estudios del tiempo de sensibilización mostraron que de 0 a 12 h existe un incremento en la

concentración de NDI en el ánodo, sin embargo, a tiempos mayores la concentración de NDI disminuye.

Las NDIs modificadas con grupos piridinas **8am**, **8bm**, **3d'**, **3e'm** y **3f'** se probaron como intercaladores de ADN mostrando sensibilidad a distintos tipos de ADN medible por fluorescencia de manera directa, presentando constantes de unión en el orden de  $1 \times 10^6$  valores similares a los reportados en la literatura para NDIs, por medio de viscosimetría se observó un modo de unión “clásico” por intercalación y no por unión en los surcos. Los valores mayores de constantes de unión se obtuvieron para aquellas moléculas que tienen carga en su estructura y no tienen sustituyentes en el naftaleno, además de tener la viabilidad celular menor corroborando los resultados analíticos.

## Abstract

Estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas de naftalendiimidias nuevas con aplicaciones diversas

M.C. Christian Leonardo Castro Riquelme, Dr. Adrián Ochoa Terán, Dr. Edgar Reynoso Soto

In this work were synthesized a total of six NDIs disubstituted in the C-2, C-6 positions, four NDIs monosubstituted in the C-2 position, three methylated NDIs and three complexes, for the study of potential applications as cation sensors, dyes in solar cells (DSSC) and as intercalators of DNA.

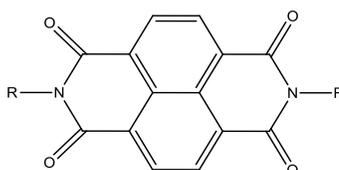
The NDIs with pyridine substituents in their structure (**3d**, **3f**, **3d'**, **3e'** y **3f'**) exhibit sensibility towards different cations in acetonitrile, among those that stand out  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  with measurable answer with UV-vis and fluorescence spectroscopy. The NDIs **3d'**, **3e'** and **3f'** also show a colorimetric change looked at naked eye with  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ . The complexes **3d'**- $\text{Cu}^{2+}$  and **3e'**- $\text{Cu}^{2+}$  presented a colorimetric response towards  $\text{Fe}^{2+}$  and unique changes that doesn't obtain with the NDI without the  $\text{Cu}^{2+}$ . On other hand, the NDIs modified with pyridine groups (**3d**, **3f**, **3d'**, **3e'** y **3f'**) also present solubility in acidified aqueous media, showing sensibility and selectivity towards  $\text{Hg}^{2+}$ , forming a complex that precipitated and removes near to 92 % of the  $\text{Hg}^{2+}$  present in the solution.

In the DSSC solar cells field, the solar cells parameters where optimized, that allowed a high reproducibility in the assembled cells. The best results were obtained with the NDI **4a** obtaining a  $\eta$  up to 0.6%, FF of 56 and  $J_{\text{sc}}$  of  $2.6 \text{ mA/cm}^2$ . The values of  $\eta$  and  $J_{\text{sc}}$  in **4a** are inversely proportional to their concentration, higher concentration of NDI generates big resistance values, charge storage and electronic transfers between NDIs. The studies in the sensibilization time shows that from 0 to 12 h exist an increment in the NDI concentration in the anode surface, however, at higher times the concentration of NDI decrease.

The NDIs modified with pyridines groups **8am**, **8bm**, **3d'**, **3e'm** y **3f'** was probed as DNA intercalators showing sensibility towards different kinds of DNA measurable directly with fluorescence spectroscopy, whit union constants in the order of  $1 \times 10^6$ , similar values that the obtains in the literature for NDIs, whit viscometry measurements was observed a “classic” way of union for intercalation and not whit the grooves of the DNA. The highest values of union constants were obtained for that molecules that have charge in their structure and don't have substituents in the naphthalene, also their have the lowest cellular viability, corroborating the analytical results.

## I. INTRODUCCIÓN

La química orgánica es la ciencia que se encarga del estudio de compuestos de carbono, en los que la unión entre átomos se da por enlaces covalentes. Entre estos compuestos se encuentran las naftalendiimidias (NDIs). Estas moléculas presentan afinidad electrónica alta debido al carácter electroattractor de los grupos imida, conjugación alta dada por su aromaticidad y planaridad además pueden formar apilamientos intermoleculares de tipo  $\pi$ , facilitando el transporte de los electrones (Figura 1).



**Figura 1.** Estructura base de las naftalendiimidias

Las propiedades ópticas y electrónicas de las NDIs pueden ser ajustadas mediante modificaciones en su núcleo (naftaleno). Al extender su conjugación se han obtenido NDIs de colores distintos, debido a que presentan absorción y fluorescencia en la zona visible del espectro electromagnético. También se han realizado modificaciones con grupos electrodonadores en posiciones distintas del núcleo de las NDIs favoreciendo la deslocalización electrónica,<sup>1, 2</sup> así mismo, al agregar y variar los sustituyentes en el nitrógeno de la imida se puede modular la solubilidad, el empaquetamiento molecular y el anclaje a otro material.<sup>3</sup>

Debido a estas propiedades, las NDIs han sido utilizadas como sensores biológicos colorimétricos y fluorescentes mediante su funcionalización con moléculas de interés,<sup>4, 5</sup> como sensores de aniones o cationes, fotosensibilizadores en una celda solar, intercaladores de ADN,<sup>6, 7</sup> entre otros.<sup>8, 9</sup>

La detección y cuantificación de aniones y cationes de manera selectiva es de importancia en el área biológica, debido a que en el cuerpo humano se encuentran presentes y ayudan a desempeñar funciones vitales. También son importantes en el área ambiental, debido a que las descargas industriales pueden tener concentraciones altas de iones, además de formar parte de algunos fertilizantes. Las NDIs sustituidas en el núcleo han sido utilizadas como potenciales sensores selectivos de  $F^-$  mediante titulaciones con  $Bu_4NF$  en  $CHCl_3$ , observándose una respuesta radiométrica en el espectro de absorción de UV-vis.<sup>10</sup>

Las NDIs se han aplicado con éxito en el campo de energías alternas, específicamente en celdas solares sensibilizadas con colorantes de baja potencia (DSSC). En esta área se han empleado NDIs modificadas con 2-metilpiridina en la imida como grupos electroaceptores y ftalocianina de zinc (ZnPc) como grupo electrodonador debido a que la formación de complejos en este tipo de sistemas permite la mejora significativa en el desempeño fotovoltaico de la celda solar, al incrementar el transporte de los portadores de carga.

Los colorantes utilizados en celdas DSSC que permiten porcentajes de conversión de energía mayores son complejos organometálicos con centro metálico de rutenio, por lo que es de gran importancia la síntesis de análogos de estos complejos que permitan la adsorción buena en la matriz del ánodo, además de contribuir a la disminución del costo de fabricación de las celdas. Existen reportes en la literatura sobre la síntesis de NDIs para la formación de complejos de rutenio con  $RuCl_2bpy_2 \cdot H_2O$ , reportando velocidades de transferencia electrónica altas de  $1.6 \times 10^9 s^{-1}$  y  $6.8 \times 10^8 s^{-1}$ . Esta transferencia de electrones se da de la región o grupo que contiene rutenio hacia la región de la NDI, por lo que estas moléculas podrían ser aprovechadas como colorantes en celdas de tipo DSSC.

Por otra parte, los intercaladores de ADN son moléculas de tamaño y naturaleza química apropiados para intercalarse entre los pares de bases del ADN. Estos ligandos son mayormente policíclicos, aromáticos y planos, por lo que en años recientes se ha

estudiado el uso de NDIs, principalmente modificados con poliaminas cuaternizadas con carga en su estructura, para favorecer la interacción electrostática con los grupos fosfato de los nucleótidos,<sup>7</sup> profármacos como imidazol que no solo permitan la intercalación sino también la interacción con los surcos mayores y menores del ADN potenciando el efecto de las NDIs,<sup>11</sup> entre otros.

### **1.1. Planteamiento del proyecto**

En este proyecto se plantea sintetizar una serie de NDIs nuevas modificadas con grupos funcionales distintos para modular sus propiedades ópticas con grupos cromóforos y electrodonadores, permitiendo la absorción en la región visible del espectro electromagnético, además de fluorescencia. Así como modular sus propiedades electroquímicas generando variaciones de los orbitales HOMO y LUMO, además de conferir propiedades anfífilas que permitan aplicaciones en distintos campos de la ciencia, entre ellos celdas solares, sensores de cationes e intercaladores de ADN.

## **II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**

### **2.1 Justificación**

En la actualidad se necesitan compuestos con propiedades ópticas y electroquímicas que puedan ser aprovechadas en aplicaciones diversas, que no sean contaminantes del ambiente, biocompatibles, estables química, fotoquímica y térmicamente. Las NDIs son interesantes ya que poseen estas propiedades y han sido utilizadas con éxito en el desarrollo de sensores, colorantes, intercaladores de ADN y semiconductores.<sup>12,13</sup>

### **2.2 Objetivo general**

Sintetizar naftalendiimidias nuevas con propiedades ópticas y electroquímicas particulares que puedan ser aprovechadas en aplicaciones diversas.

### **2.3 Objetivos específicos**

- Sintetizar dianhídrido-2,6 dibromonaftoico
- Sintetizar naftalendiimidias funcionalizadas en las posiciones *N,N'* y 2,6
- Sintetizar naftalendiimidias modificadas en los nitrógenos de las imidas con grupos hexilo o 1,10-fenantrolina y en las posiciones 2 y 6 con moléculas distintas
- Sintetizar complejos organometálicos análogos a colorantes comerciales con rutenio, cobre y hierro utilizando naftalendiimidias, para probarse como colorantes en celdas solares
- Realizar la metilación de las NDIs modificadas con grupos piridina
- Optimizar los parámetros de las celdas solares
- Estudiar el comportamiento electroquímico por voltamperometría cíclica e impedancia electroquímica, y el comportamiento óptico por espectroscopia UV-visible y fluorescencia

- Estudiar las variaciones en la intensidad de fluorescencia o absorbancia de las naftalendiimidias en presencia de iones distintos
- Estudiar las variaciones de fluorescencia de las NDIs en presencia de ADNs distintos
- Realizar pruebas de internalización y viabilidad celular de las NDIs en líneas celulares distintas

### **III. ANTECEDENTES**

#### **3.1. Aplicaciones potenciales de las NDIs**

Dentro de las aplicaciones de las NDIs es su uso como sensibilizador o colorante en celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC).<sup>14-17</sup> Las celdas solares se emplean como alternativa al uso de combustibles fósiles, ya que es una energía renovable limpia, sustentable y de costo bajo debido a que aprovecha la energía proveniente del sol.

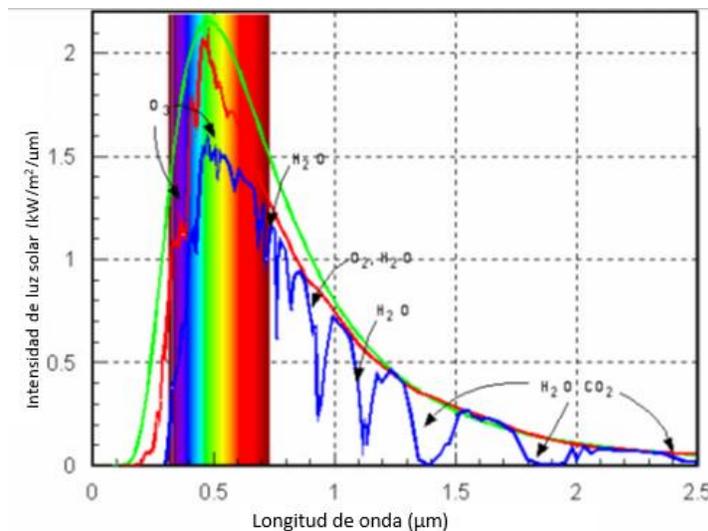
Las NDIs también han sido aplicadas con éxito como sensores de aniones y cationes debido a que presentan bandas de absorción en el espectro visible, las cuales pueden ser moduladas al introducir sustituyentes dentro de su estructura facilitando la monitorización por espectroscopia UV-visible y el mejorando la sensibilidad. Algunas de estas NDIs pueden presentar fluorescencia, debido a la rigidez estructural y deslocalización electrónica, brindándoles una aplicación potencial como sensores fluorescentes.<sup>18-21</sup>

Entre las aplicaciones más recientes de las NDIs se encuentra su uso como intercaladores de ADN. Actualmente, una de las moléculas más empleadas como modelo para el tratamiento de cáncer y como intercalador de ADN es la amonafida, con estructura base de naftalimida (NI).<sup>22-24</sup> Sin embargo, en estudios diversos se han determinado constantes de unión más grandes entre NDIs y ADN,<sup>7,25,26</sup> además en pruebas celulares también se ha encontrado una concentración media inhibitoria del crecimiento ( $IC_{50}$ ) más baja al emplear NDIs, por lo que son moléculas prometedoras en la inhibición del crecimiento de células cancerosas.

### 3.1.1. Energía solar

Un aspecto importante en la medición de la radiación solar es el término AM, el cual se refiere a la relación masa-aire que atraviesa la radiación solar, donde 1.5 AM corresponde a la irradiación y el espectro de la luz solar incidente en un día claro equivalente a  $1.0 \text{ kW/m}^2$ , siendo una medida estándar de la irradiación incida en celdas solares.

La energía solar llega en forma de radiación electromagnética (fotones), con longitudes de onda distintas que comprenden desde la región IR hasta el UV (Figura 2), la parte mayor de la radiación proveniente del sol se encuentra en la región del espectro visible e IR cercano (Tabla 1).<sup>27</sup>



**Figura 2.** Espectro de emisión del sol. La gráfica muestra la intensidad de la radiación incidente y su longitud de onda correspondiente.

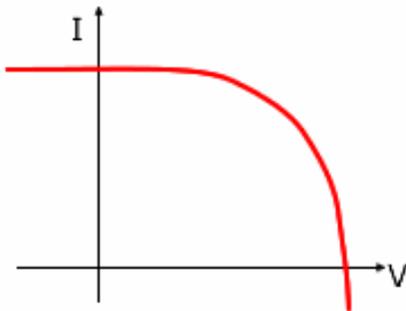
**Tabla 1.** Longitud de onda de la radiación proveniente del sol y porcentaje de la energía total que representa.

Longitud de onda (nm)	Energía (%)
< 400	8.0
400-700	46.4
770-2400	42.0
>2400	3.6

Las celdas DSSC se basan en el efecto fotovoltaico para la obtención de energía. El efecto fotovoltaico consiste en la producción de una corriente eléctrica a partir de los fotones provenientes del sol, cuando la energía de los fotones que incide sobre un material semiconductor (ánodo) es suficiente para excitar los electrones superficiales éstos se desprenden y mediante una diferencia de potencial se genera un flujo de carga, transformando la energía procedente del sol en electricidad.

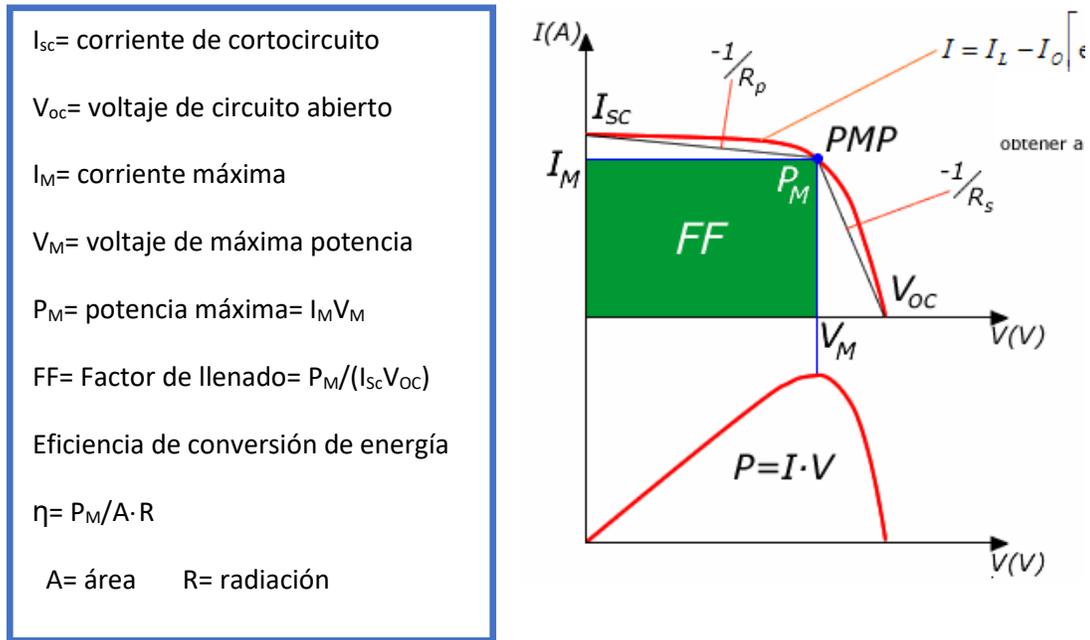
### 3.2. Celda solar

Una celda solar es el elemento más pequeño necesario para transformar los fotones en corriente eléctrica. En una celda solar se producen cargas (pares e-h) cuando se incide radiación, debido a la unión de un material donador de electrones y otro aceptor de electrones, las cargas generadas se separan dando una curva de I vs V (Figura 3).<sup>3</sup>



**Figura 3.** Curva de corriente (I) vs voltaje (V) típica generada al incidir radiación en una celda solar.

Una de las características principales que describen mejor a una celda solar es la relación corriente-voltaje, sin embargo, es necesario conocer parámetros distintos con la finalidad de comprender mejor el funcionamiento de las celdas solares y los factores que afectan su desempeño en la generación de corriente y el porcentaje de conversión de energía (Esquema 1).<sup>28</sup>



**Esquema 1.** Parámetros de interés en celdas solares.

### 3.2.1. Corriente de corto circuito $I_{sc}$

La corriente de corto circuito ocurre al principio de la polarización de la celda y se calcula cuando el voltaje pasa de cero a un valor alto (al no tener irradiación solar y posteriormente incidírsele) en el cual la resistencia (R) del circuito tiende a cero, representa el valor máximo de corriente en el cuadrante de potencia (IV). En una celda solar ideal la  $I_{sc}$  es la corriente total producida en la celda por la irradiación solar, es decir, cuando la celda recibe la excitación de fotones mayor en su estructura interna.

$$I = I_{sc}, \text{ cuando } R \approx 0$$

### 3.2.2. Voltaje de circuito abierto $V_{oc}$

El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) es el voltaje que pasa a través de la celda solar cuando no está conectada a una corriente; es decir, sin carga (se debe a la diferencia de potencial de los componentes). También puede ser definido como el voltaje máximo en el cuadrante de potencia (IV).

$$I_{sc} = I_{MAX} \text{ en una celda solar ideal}$$

Este parámetro depende principalmente de la superficie de los electrodos en donde se llevan a cabo las reacciones de óxido-reducción, modificaciones en las superficies de los electrodos resultan en  $V_{oc}$  diferentes.

### 3.2.3. Potencia máxima

En una celda solar al igual que en los sistemas eléctricos convencionales, la potencia eléctrica viene dada por el producto de la corriente ( $I_M$ ) y el voltaje ( $V_M$ ).

$$P_M = I_M V_M$$

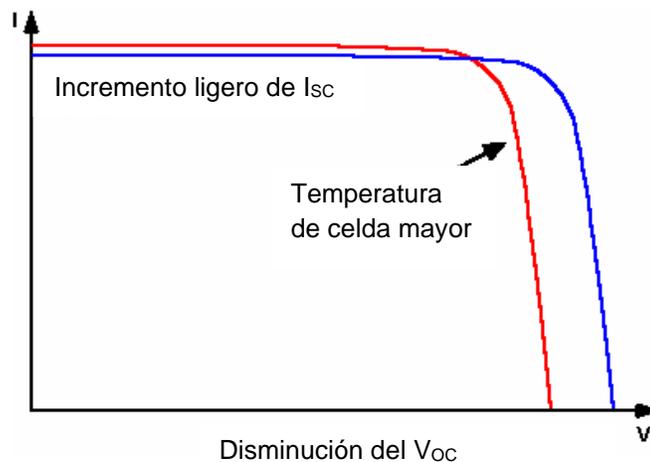
### 3.2.4. Eficiencia de conversión de energía

La eficiencia de una celda solar ( $\eta$ ) es el porcentaje de energía luminosa proveniente del sol que es convertida en energía eléctrica, cuando una celda está conectada a un circuito eléctrico.

En los cálculos de la eficiencia de las celdas solares se utilizan como condiciones estándar una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e irradiación de  $1000 \text{ W/m}^2$ , con una masa de aire espectral de 1.5 AM. La eficiencia de una celda depende de la potencia eléctrica, que es IV. El rendimiento de la celda está limitado por la capacidad de captar

fotones, generar pares electrón-hueco y mantener separadas las cargas de manera eficiente.

En la captación de fotones es necesario conocer el coeficiente de absorptividad de los materiales, además una temperatura alta en la celda genera disminución del  $V_{oc}$  y por lo tanto, de la potencia eléctrica también (Figura 4), siendo un requisito indispensable los materiales con estabilidad térmica alta.<sup>9</sup>



**Figura 4.** Efecto de la temperatura en el voltaje de corto circuito ( $V_{oc}$ ).

Con la finalidad de mejorar el desempeño de las celdas solares existen se han desarrollado tipos distintos de celdas y se clasifican en generaciones dependiendo de los materiales que se utilizan en su construcción.

### 3.3. Investigación actual en celdas solares

Actualmente, las celdas solares que se investigan a nivel laboratorio o prototipo forman parte de la tercera generación. Éstas no presentan la estructura tradicional entre un aceptor y un donador de electrones para separar a los portadores de carga fotogenerados. Dentro de estas celdas se encuentran las celdas solares sensibilizadas

con colorantes (DSSC), celdas solares que utilizan nanomateriales y celdas de heterounión o multicapa.<sup>29</sup>

### 3.3.1 Celdas solares de heterounión (BHJ)

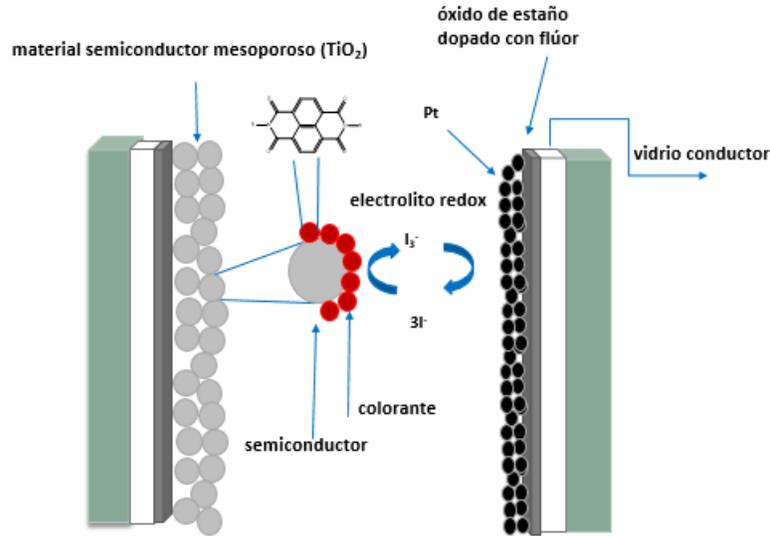
Estas celdas forman parte de las celdas solares de tercera generación y se basan en el uso de semiconductores poliméricos o compuestos orgánicos capaces de captar radiación solar de una parte amplia del espectro electromagnético. La estructura general de las celdas de heterounión (Figura 5) está conformada por un cátodo de Al, Au o Mo,<sup>30-32</sup> un polímero o copolímero electrodonador y otro electroattractor soportados sobre una matriz de un óxido metálico, siendo los TiO<sub>2</sub> y ZnO los mas utilizados.<sup>3</sup>



**Figura 5.** Estructura de las celdas de heterounión (BHJ).

### 3.3.2. Celdas solares DSSC o tipo Grätzel

Las celdas solares tipo Grätzel producen electricidad mediante un principio fotoelectroquímico, transformando la energía luminosa en energía eléctrica (Figura 6). La celda solar está constituida por un ánodo que generalmente es TiO<sub>2</sub>, un material colorante que absorbe radiación en la región del visible e IR cercano, un electrolito que se encarga de regenerar el colorante y un cátodo para regenerar el electrolito y cerrar el circuito, comúnmente se utiliza platino como cátodo.<sup>33-35</sup>



**Figura 6.** Esquema de una celda solar tipo Grätzel.

### 3.4. Componentes de una celda solar de tipo Grätzel

#### 3.4.1. Ánodo

Existen materiales distintos que se utilizan como ánodos en celdas solares DSSC, la mayoría son óxidos metálicos como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , además de materiales poliméricos como el P3HT (poli(3-hexiltiofeno), dentro de éstos el material más utilizado es  $\text{TiO}_2$ .<sup>9</sup> El  $\text{TiO}_2$  presenta tres fases cristalinas denominadas anatasa, rutilo y brokita, presenta un costo de producción relativamente bajo, disponibilidad alta, biocompatibilidad, toxicidad baja a macroescala y la ventaja del control sobre su área superficial y tamaño de poro al ser sintetizado a nanoescala, lo que facilita la adsorción de materiales sobre su superficie o su interacción con moléculas funcionalizadas.<sup>10,11</sup> La fase más utilizada en celdas DSSC es la anatasa, con una banda prohibida o banda gap de 3.2 eV, así como una energía de banda de conducción, nivel de Fermi y voltaje de circuito abierto mayor que el de otras fases del mismo material.<sup>12</sup>

El ánodo generalmente está compuesto de varias capas de gran importancia para el desempeño de la celda y estas son: capa mesoporosa, capa compacta y capa reflectiva.

#### 3.4.1.1 Capa mesoporosa

Uno de los factores más importantes en las celdas solares es la captación de la cantidad mayor posible de radiación proveniente del sol, para lograr esto se necesita un área superficial grande en el ánodo que permita la adsorción de una cantidad mayor de colorante, para lograr este objetivo se sintetizan ánodos nanoestructurados o con una porosidad alta.

La capa mesoporosa tiene un tamaño de poro entre 2-50 nm, con espesores que van de 5-10  $\mu\text{m}$  para su aplicación en celdas.<sup>36</sup> Los materiales mesoporosos permiten una permeabilidad alta del colorante facilitando la absorción no solo superficial, presentan transparencia óptica en la región de absorción del colorante, estabilidad térmica y química, menos fracturas y organización a nivel partícula, lo que permite una difusión eficiente de los electrones en la película.

#### 3.4.1.2 Capa compacta

La capa compacta en celdas solares comúnmente está constituida por  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . La finalidad de esta capa es actuar como trampa de los huecos fotogenerados ( $\text{h}^+$ ) para evitar su difusión hacia el vidrio conductor, reduciendo la recombinación de cargas y mejorando su transferencia. La deposición puede ser realizada por nebulización pirolítica o deposición atómica, obteniéndose grosores que van de los 20-100 nm.<sup>37</sup>

#### 3.4.1.3 Capa reflectiva

La función principal de la capa reflectiva es aumentar la cantidad de luz absorbida por el colorante, reflejando hacia el interior de la celda la luz que no fue aprovechada por el colorante (reflejada). Esta capa debe tener una banda de absorción que se traslape con la banda de emisión del colorante. El material más utilizado es  $\text{TiO}_2$  con un tamaño de partícula mayor al de la capa mesoporosa, suelen presentar color blanco lo que le confiere la propiedad de reflejar la luz.<sup>38</sup>

#### 3.4.2. Cátodo

El material más estudiado y utilizado como cátodo en celdas solares DSSC es el Pt y es depositado sobre un sustrato de vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). La función general del cátodo es la reducción del electrolito oxidado. En la literatura existe una gran variedad de materiales y su aplicación posible como cátodos, entre ellos polímeros conductores, sulfuro de cobalto y nanomateriales a base de carbono.<sup>6,39,40</sup>

#### 3.4.3. Electrolito

El electrolito es un componente muy importante para las celdas DSSC, ya que se encarga del transporte de los portadores de carga entre los electrodos y regenera continuamente el colorante haciéndolo operacional. La eficiencia de las celdas DSSC está determinada por la  $J_{sc}$ , el  $V_{oc}$  y el FF, estos tres parámetros presentan cambios significativos dependiendo del electrolito y la interacción que éste tenga con los electrodos. La  $J_{sc}$  puede ser afectada por el  $E_{redox}$  del electrolito, mientras que el FF puede ser afectado por la difusión de los portadores de carga en el electrolito y la resistencia a la transferencia de carga en la interfase del electrolito.<sup>41</sup> Los electrolitos deben poseer ciertas cualidades como:

- ❖ Capacidad de transportar los portadores de carga entre el ánodo y el cátodo
- ❖ Ser un agente altamente reductor
- ❖ Constante de disociación alta
- ❖ Punto de ebullición alto
- ❖ Estabilidad química, térmica y electroquímica

El electrolito mas utilizado es el par  $I^-/I^{-3}$  con un  $E_{redox} = -0.535$  eV.<sup>42</sup>

#### 3.4.4. Colorante

Existe una variedad amplia de colorantes reportados en la literatura. Entre los mas utilizados se encuentran los complejos organometálicos a base de rutenio, donde los principales son N3, N719 y el N749 o "Black Dye".<sup>43</sup>

Las características principales que debe tener un colorante ideal son:

- Absorbancia en la region del UV-Visible y parte del infrarojo cercano
- Longitud de onda de emisión complementaria a la del ánodo
- Grupos de anclaje
- Estabilidad química, térmica y fotoquímica
- Reversibilidad en reacciones de óxido-reducción

#### 3.5. Sensores

Un sensor es un dispositivo con capacidad de detectar y/o cuantificar estímulos externos de manera específica, mostrando una respuesta medible proporcional a dicho estímulo. Los sensores son utilizados en procesos distintos, principalmente en la industria, con aplicaciones ambientales y biológicas.

Los sensores constan de varios componentes, mostrados en la Figura 7:

- ❖ Sitio de reconocimiento: encargado de interactuar con el analito de interés
- ❖ Zona de transducción: se encarga de mostrar una señal medible como resultado de la interacción entre el sitio de reconocimiento y el analito
- ❖ Señal medible: es una variable medible proporcional a la interacción entre la zona de transducción y el analito

Entre los parámetros distintos que se pueden medir se encuentran: presión, temperatura, campo magnético, campo eléctrico, pH, cambios estructurales, cambios en la distribución electrónica, etc.



**Figura 7.** Componentes de un sensor.

La señal medible resultado de la interacción del sensor con el analito puede ser térmica, mecánica, eléctrica, piezoeléctrica u óptica. Los sensores ópticos son de los más estudiados en la actualidad, debido a su sensibilidad, respuesta rápida y versatilidad.

### 3.5.1. Sensores ópticos

Un sensor óptico se basa en el aprovechamiento de la interacción entre la luz y la materia para la evaluación de sus propiedades o las de su entorno. Los sensores

ópticos tienen una región cromófora encargada de la interacción con la luz generando cambios de absorción o emisión de energía.

La señal óptica medible puede ser de tipos distintos, entre los que destacan absorción de energía, emisión de fluorescencia o fosforescencia. Estos procesos se muestran en el diagrama de Jablonski (Figura 8).<sup>44</sup>

**Absorción de energía.** Una molécula en su estado fundamental ( $S_0$ ) absorbe energía suficiente para llevar un electrón a uno de sus estados excitados singulete ( $S_1$ - $S_n$ ).

**Fluorescencia.** La molécula absorbe energía suficiente para llevar un electrón del estado  $S_0$  al primer estado excitado ( $S_1$ ), cuando ese electrón regresa a su estado fundamental ocurre un proceso de emisión de luz conocido como fluorescencia. La emisión de fluorescencia ocurre a una longitud de onda mayor a la de absorción, debido a procesos que propician la pérdida de la energía absorbida como choques intermoleculares, interacción con el solvente, relajaciones vibracionales, temperatura alta, entre otros.

**Fosforescencia.** La molécula absorbe energía suficiente para llevar un electrón desde  $S_0$  al primer estado excitado ( $S_1$ ), posteriormente debe darse un entrecruzamiento de sistemas llevando al electrón a un estado triplete ( $T_1$ ), cuando el electrón regresa a  $S_0$  se emite luz en forma de fosforescencia.

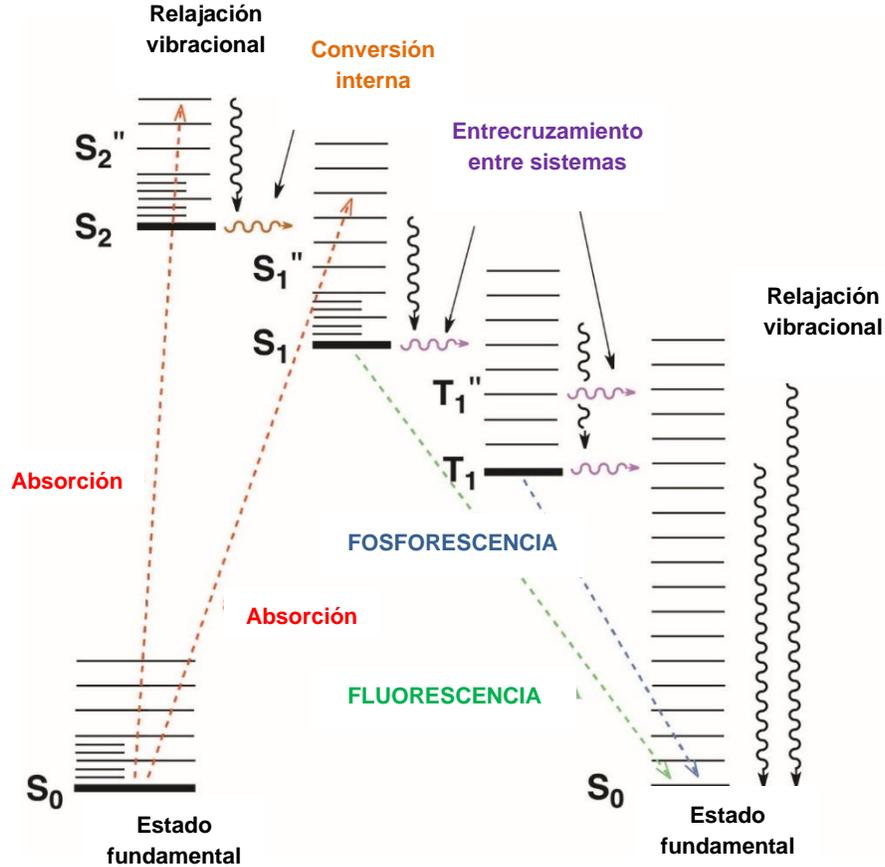


Figura 8. Diagrama de Jablonski.

### 3.6. Intecaladores de ADN.

La intercalación de ADN es un proceso muy importante, especialmente en fármacos con actividad antiproliferativa o potencial anticancerígeno.<sup>22-24</sup> Estos afectan directamente el proceso de replicación, disminuyéndolo o suprimiéndolo,<sup>45,46</sup> uniéndose de manera covalente o no covalente al ADN, siendo más comunes las interacciones no covalentes.

Existen dos modos de unión principales cuando se tienen moléculas pequeñas, la intercalación (Figura 9a y 9b) y la unión con los surcos del ADN (Figura 9c). La intercalación resulta de la inserción de un sustituyente aromático plano entre los pares de bases del ADN, lo que tiene como consecuencia el desdoblamiento o alargamiento de la doble hélice de ADN. Por otra parte, la unión en los surcos no perturba la estructura de la doble hélice, típicamente tienen forma de media luna y encajan en el surco menor causando una distorsión pequeña en la estructura del ADN.<sup>47,48</sup> Para describir el proceso de intercalación de ADN y la importancia del mismo es necesario conocer algunas características importantes del ADN y el cáncer.

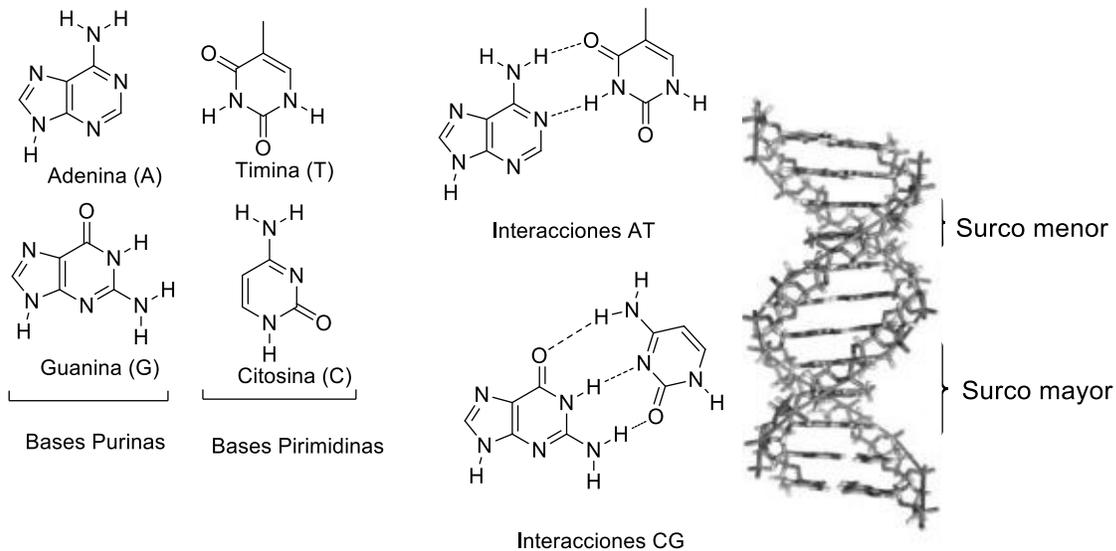


**Figura 9.** a) Representación de intercalación general, b) representación de la intercalación en ADN de doble cadena produciendo la apertura y desdoblamiento, c) representación de la unión en el surco de la doble hélice de ADN.

### 3.6.1. Ácido desoxirribonucleico (ADN)

El ADN es una biomolécula conformada por ácidos nucleicos, polímeros grandes constituidos de nucleótidos que se encuentran unidos por enlaces fosfodiéster e interacciones supramoleculares. El ADN contiene las instrucciones genéticas específicas para desarrollar todas las formas de vida.<sup>6</sup> En la Figura 10 se ilustra una cadena de ADN compuesta de una doble hélice formada por dos cadenas sencillas de

ADN unidas por enlaces de hidrógeno de forma específica entre bases complementarias. Las bases que componen todo el ADN son: adenina (A), timina (T), guanina (G) y citosina (C), en donde las interacciones se dan entre CG y AT (Figura 10). Las bases A y G son purinas, mientras que T y C son pirimidinas.



**Figura 10.** Bases nitrogenadas que componen el ADN, sus interacciones y estructura de doble hélice.

La doble hélice se separa y cada cadena individual sirve como molde o plantilla para la síntesis de la cadena complementaria durante el proceso de replicación de ADN. De esta manera cada doble hélice nueva contiene una de las cadenas del ADN original. Las bases que conforman al ADN son complementarias, permitiendo una reproducción idéntica, transmitiendo la información de las células madre a las células hijas. Esta es la base de la herencia del material genético.

La replicación de ADN es un proceso fundamental para el desarrollo de la vida como la conocemos, sin embargo, también tiene un rol fundamental en enfermedades como el cáncer.

### 3.6.2. El cáncer

El cáncer es una enfermedad en la que se observa un proceso descontrolado de división celular, formándose una masa anormal de tejido cuyo crecimiento excede el de los tejidos normales, consumiendo los nutrientes del huésped (zona afectada) dependiendo del tipo de cáncer.<sup>49</sup> Posteriormente, el cáncer puede diseminarse a otros tejidos circundantes, conduciendo a la muerte si no se recibe tratamiento adecuado. Se conocen más de 100 tipos de cáncer, los más comunes son el de piel, de pulmón, de mama y colorrectal.

Este crecimiento celular se da mediante el proceso de replicación de ADN de manera descontrolada, por lo que, al replicarse la información de las células dañadas, éstas incrementan su población exponencialmente.

Los tratamientos del cáncer consisten principalmente en cirugía, quimioterapia, radioterapia o inmunoterapia, dependiendo del tipo de cáncer y la etapa en la que se encuentre; sin embargo, una característica en común que comparten estos tratamientos es que no son selectivos, causan daños graves en las células sanas y afectan la salud del paciente significativamente.

### 3.6.2. El cáncer y los intercaladores de ADN

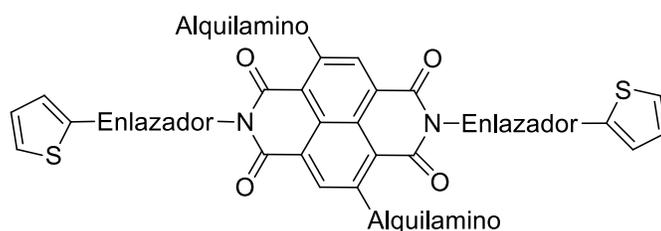
En la actualidad se buscan métodos de tratamiento contra el cáncer con selectividad mayor, entre los candidatos se encuentran los intercaladores de ADN, ya que tienen la función de unirse al ADN de formas distintas impidiendo el proceso de replicación celular y con ello, eventualmente propiciando la muerte de las mismas.

La unión de una molécula al ADN propicia cambios diversos que pueden ser medibles por técnicas distintas, tanto de manera directa, como indirecta. Una de las formas principales de medir estos cambios de manera directa es mediante espectroscopia UV-Vis y fluorescencia molecular. Al tener un cromóforo en la

estructura el intercalador se vuelve fluorescente y al unirse al ADN sus bandas de absorción y fluorescencia molecular cambiarán proporcionalmente a la fuerza de la unión, con lo que es posible determinar constantes de afinidad.<sup>50</sup> Además, al compactarse o estirarse las cadenas de ADN se produce un cambio en la viscosidad el cual es medible por viscosimetría. También existen mediciones indirectas de la unión entre ADN con un intercalador, en los que se emplea una molécula fluorescente como indicador y se monitoriza su fluorescencia al unirse con ADN. Posteriormente al agregar el intercalador, con una constante de unión mayor con ADN que el indicador, se propicia el desplazamiento del indicador aumentando su fluorescencia proporcionalmente a la unión entre el intercalador y el ADN.

### 3.7. Naftalendiimidias (NDIs).

En la literatura existen reportes varios sobre naftalendiimidias con aplicaciones diversas que sustentan el proyecto. Suraru y colaboradores,<sup>1,51,52</sup> sintetizaron NDIs modificadas con grupos alquílicos y aromáticos distintos como espaciadores y con sustituyentes en las posiciones 2 y 6 (Figura 11). Estas moléculas se emplearon como captadores de electrones en celdas solares de heterounión (BHJ). Las NDI con eficiencias mayores fueron aquellas con enlazantes aromáticos y sustituyentes voluminosos en el núcleo (Tabla 2). Este resultado fue atribuido a que los grupos aromáticos enlazantes aumentan la conjugación de la molécula y los sustituyentes voluminosos en las posiciones 2 y 6 modulan la solubilidad.



**Figura 11.** Estructura general de las NDIs utilizadas como captadores de energía solar.

**Tabla 2.** Resultados obtenidos en las celdas solares BHJ utilizando grupos distintos como enlazadores y como sustituyentes en el núcleo.

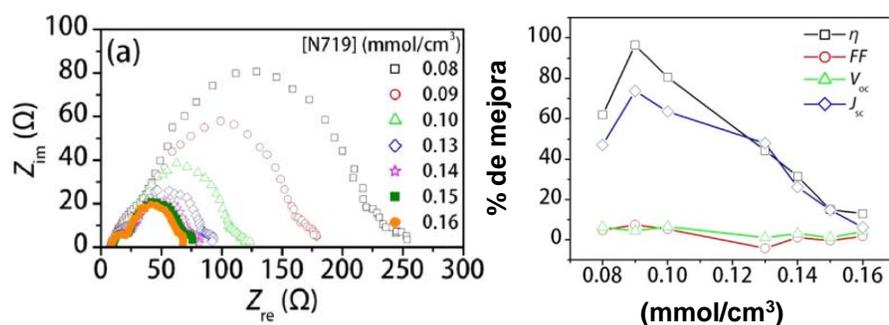
Sustituyente del núcleo	Enlazador	Nombre	Banda Prohibida	% de conversión de energía
Ciclohexilamino	-CH <sub>2</sub> -	RF1	1.87 eV	0.48
2-etilamino	-CH <sub>2</sub> -	RF2	1.87 eV	0.06
Ciclohexilamino	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	RF3	1.87 eV	0.01
2-etilamino	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	RF4	1.88 eV	0.24
Ciclohexilamino	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	RF5	1.87 eV	0.43
2-etilamino	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	RF6	1.88 eV	0.17

A pesar de que los sustituyentes en el núcleo modulan la solubilidad de las moléculas, las propiedades ópticas y electrónicas no se ven afectas ya que los espectros de UV-Visible muestran que los compuestos absorben a la misma longitud de onda (630 nm) tanto en película como en solución, además los potenciales de oxidación y de reducción son muy similares y por consiguiente sus bandas prohibidas también.

Un parámetro de importancia vital en celdas solares es el efecto que tiene la concentración de colorante en el desempeño fotovoltaico, sin embargo, es estudiado poco, a pesar de que la respuesta puede cambiar de colorante a colorante. En el trabajo de Cho y colaboradores, <sup>53</sup> se reportó el efecto que tiene la concentración de colorante cuando se coloca una película de dispersión de luz. El  $\eta$  incrementó casi al doble cuando se colocó una capa de dispersión, permitiendo que la luz dispersada fuera aprovechada y absorbida por moléculas de colorante.

Por otra parte al tenerse una concentración de colorante baja el  $\eta$  aumenta hasta en un 80% debido a que a concentraciones de colorante altas la luz irradiada no puede atravesar todas las capas de colorante por lo tanto no todas las especies activas participan en el proceso de generación de energía de forma activa, actuando como una trampa de electrones aumentando significativamente la resistencia a la difusión de la carga (medida por impedancia electroquímica), aumentando los

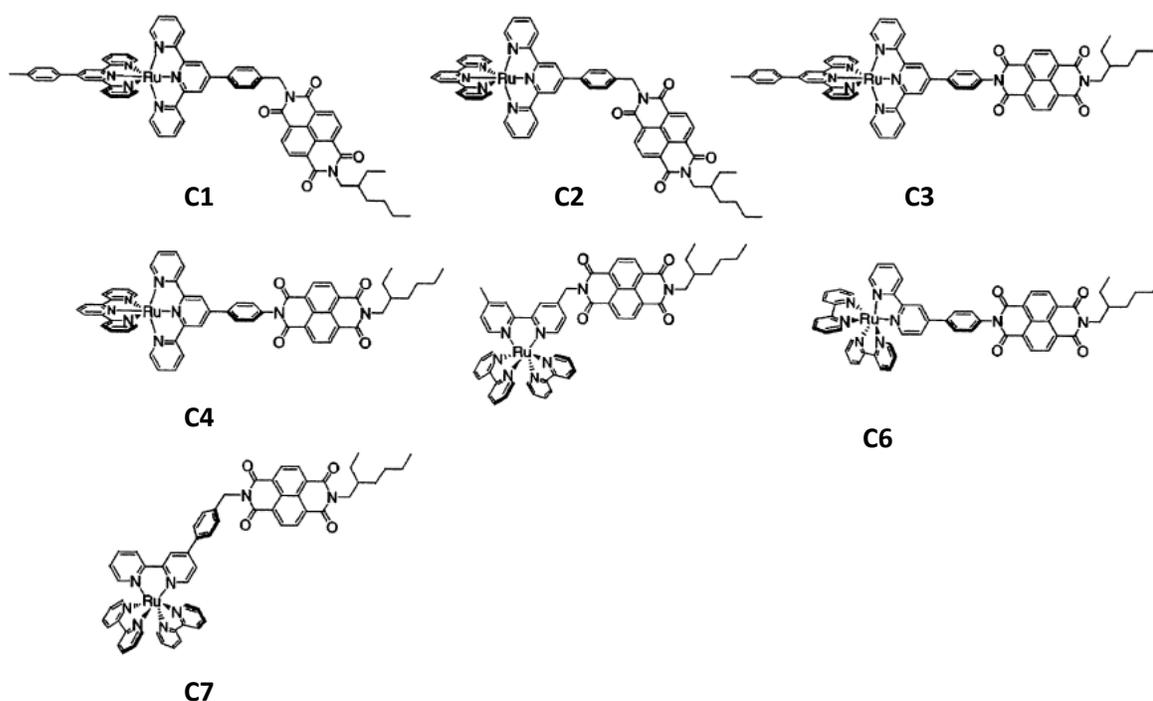
procesos de recombinación interna, además de impedir que la luz llegue a la capa de dispersión de luz. Este estudio muestra que existe una concentración óptima de colorante para permitir el desempeño fotovoltaico máximo y debe ser estudiado para cada tipo de celdas.



**Figura 12.** Variación de la concentración del colorante N719 y el efecto sobre: a) la resistencia, b) los parámetros fotovoltaicos.

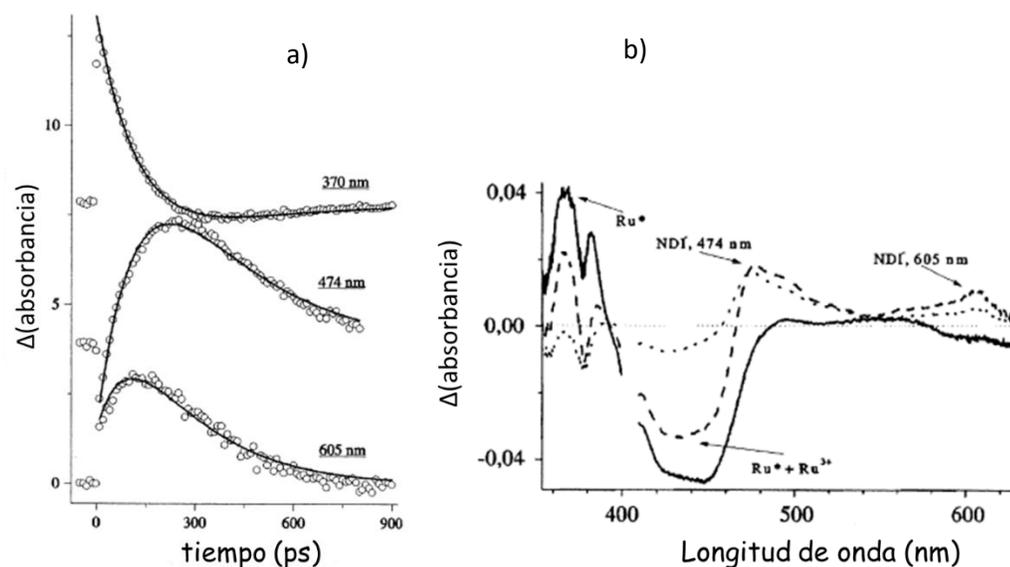
Por otra parte, complejos de bis(terpiridina)rutenio (II) ( $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ) y tris(bipiridina)rutenio (II) ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) han sido ampliamente utilizados como sensibilizadores. La ventaja del compuesto de ( $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ) es un tiempo de vida del estado excitado mayor comparado con ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ). Por lo que en el trabajo de Åkermark y colaboradores,<sup>54</sup> se sintetizaron una serie de complejos de rutenio con naftalendiimidias a partir de precursores monoterpiridina rutenio (II), monoterpiridina rutenio (III) o bipiridina rutenio (II) y el ligando apropiado (Figura 13).

La absorción máxima coincide perfectamente con la suma de los espectros del complejo de rutenio y NDI por separado para todos los complejos (NDI-Ru), indicando que la interacción electrónica entre el aceptor y el cromóforo es pequeña.



**Figura 13.** Complejos de bis(terpiridina) rutenio (II) y de tris (bipiridina) rutenio (II) con NDIs.

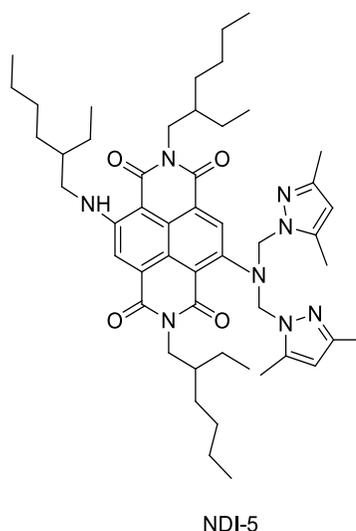
La velocidad de transferencia electrónica fue estimada por absorción transitoria y emisión. Para los complejos de terpiridina **C1-C4**, solo se observaron las características del estado excitado sin producir ningún cambio detectable en la separación de carga. Por otra parte, el estado de separación de carga del complejo **C5** fue visto claramente en el espectro de absorción transitoria. Después de la excitación (100 ps) (Figura 14a), se observó una absorción positiva originada por la NDI (474 nm) y por el radical aniónico de la NDI (605 nm) (Figura 14b), mientras la banda perteneciente a la región del rutenio (370 nm) tiene una absorción negativa indicando la transferencia electrónica de la región del rutenio a la región de la NDI para formar el radical aniónico.



**Figura 14.** Espectro de absorción transitoria a) se observa la separación de carga, debida a transiciones de la región de rutenio a la NDI, b) se observan las absorciones de la NDI y el radical aniónico de la NDI.

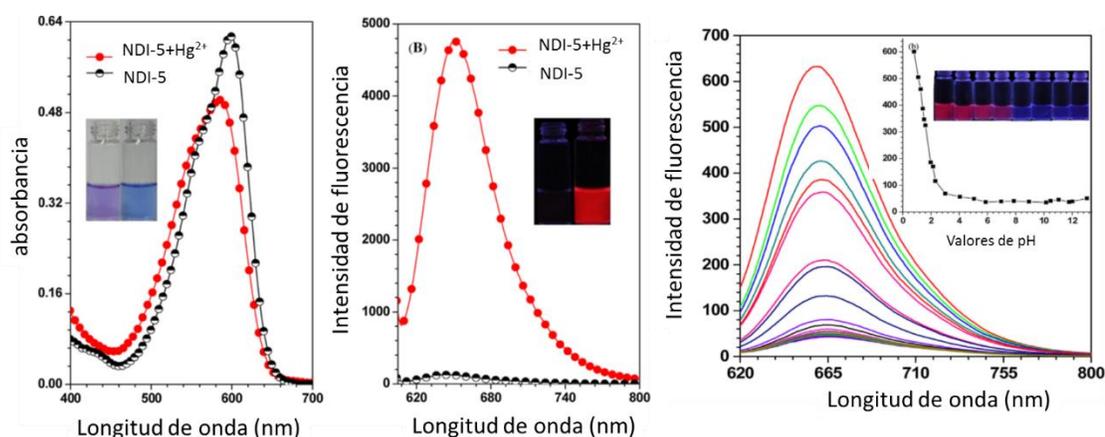
El proceso de relajación electrónica para **C5** fue muy rápido (200 ps) y el tiempo de vida de los complejos de bispiridina rutenio (II) fue muy largo, sugiriendo que se da cerca de un 100% de separación de carga, lo que es muy importante para aplicaciones en celdas solares como sensibilizadores, debido a que permite un transporte de electrones eficiente.

Por otra parte, Li y colaboradores,<sup>55</sup> se sintetizaron naftalendiimidaz modificadas con bis [2-(3,5-dimetilpirazol-1-il) etil] amina (Figura 15) como sensor de iones  $\text{Hg}^{2+}$ , debido a que el mercurio es uno de los elementos más contaminantes y dañinos para el organismo, el sensor presenta una sensibilidad y selectividad alta.



**Figura 15.** Estructura de **NDI-5** empleada para la determinación de iones  $\text{Hg}^{2+}$ .

La sonda **NDI-5** muestra fluorescencia baja por un posible proceso de abatimiento intramolecular. Con la adición de los iones  $\text{Hg}^{2+}$  la intensidad de fluorescencia incrementa rápidamente, mostrando una fluorescencia roja a una longitud de onda de emisión de 651 nm (Figura 16a). También se observó un corrimiento hacia el azul de 23 nm en el espectro de absorción (Figura 16b).

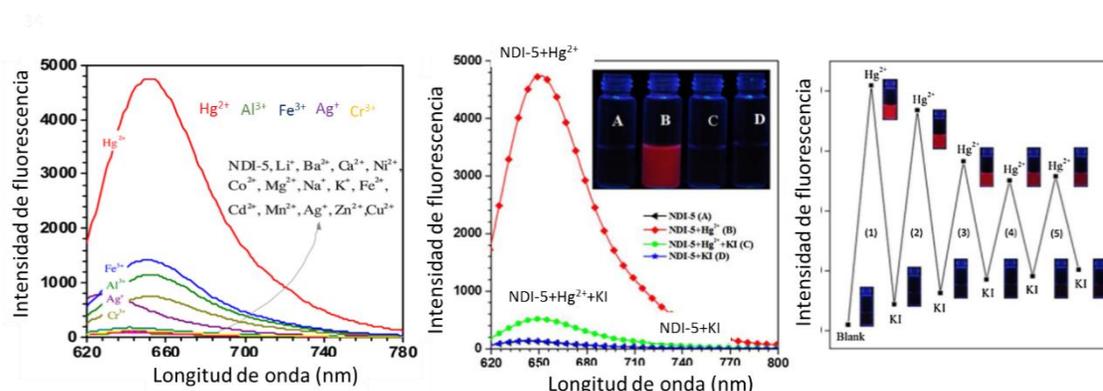


**Figura 16.** a) Espectro UV-Vis, b) espectro de fluorescencia, c) respuesta de fluorescencia a valores de pH distintos de **NDI-5**.

Mediante cálculos teóricos se determinó que el orbital LUMO de la bis [2-(3,5-dimetilpirazol-1-il) etil] amina sustituyente se encuentra energéticamente cerca del orbital HOMO de la NDI, presentándose un proceso de abatimiento de fluorescencia intramolecular en el estado excitado, para suprimir este efecto se acidificó la solución, cuando el pH disminuye gradualmente de 4.05 a 0.8, la intensidad de fluorescencia aumenta hasta 11 veces con una respuesta de encendido (Figura 16c). Esto es atribuido a que al protonarse la molécula, su conformación espacial cambia y ya no se presenta el abatimiento de fluorescencia debido a un cambio en la posición de los orbitales LUMO. Esta respuesta sensible puede ser útil para imagen intracelular en células macrófagas cuyo objetivo son los microambientes ácidos. De manera similar, la coordinación entre el sustituyente de la NDI y el  $\text{Hg}^{2+}$  puede suprimir el autoabatimiento de fluorescencia.

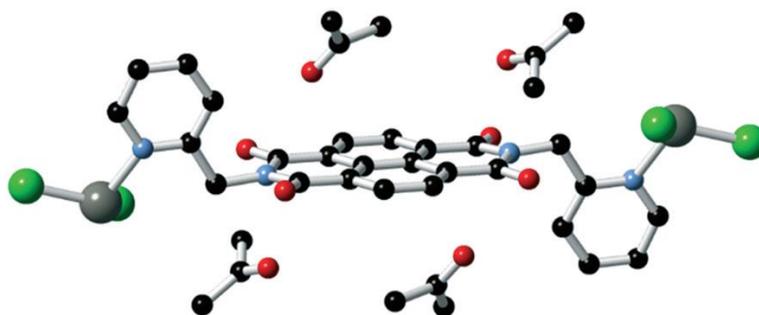
La respuesta en la señal de fluorescencia de **NDI-5** se investigó en presencia de varios metales de los cuales  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  presentan interferencia con incrementos pequeños en la fluorescencia, pero siguen siendo mucho menores que con **NDI-5-Hg<sup>2+</sup>** (Figura 17a).

La reversibilidad es uno de los factores más importantes en quimiosensores fluorescentes con aplicaciones prácticas. La reversibilidad de **NDI-5** se investigó por medio de una reacción cíclica con adiciones alternadas de  $\text{Hg}^{2+}$  y KI (2.0 eq), debido a que el KI abate la fluorescencia del complejo **NDI-5-Hg<sup>2+</sup>** (Figura 17b) al interaccionar con el  $\text{Hg}^{2+}$ . Se observó reversibilidad buena en solución y en tiras de papel (Figura 17c).



**Figura 17.** a) Espectros de fluorescencia en presencia de cationes distintos, b) respuesta de fluorescencia con  $Hg^{2+}$  y KI, c) cambios de fluorescencia al realizar adiciones alternadas de  $Hg^{2+}$  y KI.

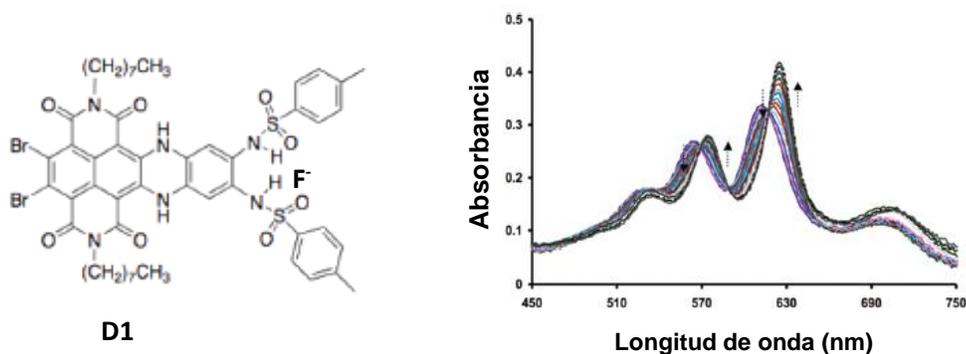
No todas las interacciones catión-NDI se llevan a cabo con los sustituyentes del naftaleno. Gunnlaugsson y colaboradores,<sup>56</sup> demuestran la viabilidad de detectar especies catiónicas empleando NDIs sin sustituyentes en el naftaleno, los complejos formados en este trabajo fueron cristalizados y medidos por difracción de rayos X. En las imágenes obtenidas se observa que la interacción se da únicamente entre el sustituyente 2-metilpiridina y  $ZnCl_2$ , obteniéndose complejos con una relación metal ligando 2:1 (Figura 18), sin embargo, también se observó que es posible obtener polímeros organometálicos de coordinación entre el  $ZnCl_2$  y las NDIs variando la estequiometría del complejo.



**Figura 18.** Imagen de rayos X en la que se observa la interacción metal ligando.

Bhosale y colaboradores,<sup>2</sup> sintetizaron NDIs sustituidas con sulfonamidas aromáticas (Figura 19a) con la finalidad de determinar especies aniónicas mediante la formación de enlaces de hidrógeno. Los aniones empleados en el estudio fueron: F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> y HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (sales de tetrabutilamonio), a D1 (3.5x10<sup>-6</sup> M) en cloroformo.

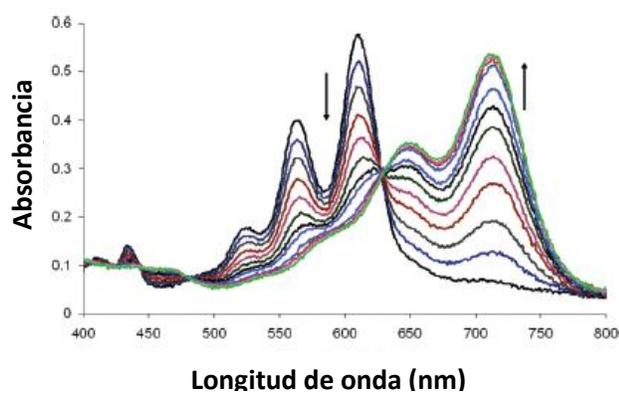
El compuesto **D1** (Figura 19a) presentó sensibilidad y selectividad alta con F<sup>-</sup> (constante de asociación de 3.8 × 10<sup>5</sup> M<sup>-2</sup>) mostrando un cambio colorimétrico (Figura 19b), debido al abatimiento de las bandas de absorción en 559 y 609 nm, además de la formación de bandas nuevas a 570 y 622 nm. También se observa abatimiento de la fluorescencia >97% atribuido a la densidad electrónica alta del F<sup>-</sup>, mientras que con otros aniones se observa un abatimiento <15% empleando hasta 25 equivalentes. La relación estequiométrica del complejo fue determinada mediante la gráfica de Jobs fue una relación 2:1.



**Figura 19.** a) Estructura de la naftalendiimida **D1** y b) su espectro de absorción en CHCl<sub>3</sub> al realizar adiciones de hasta tres equivalentes de F<sup>-</sup>.

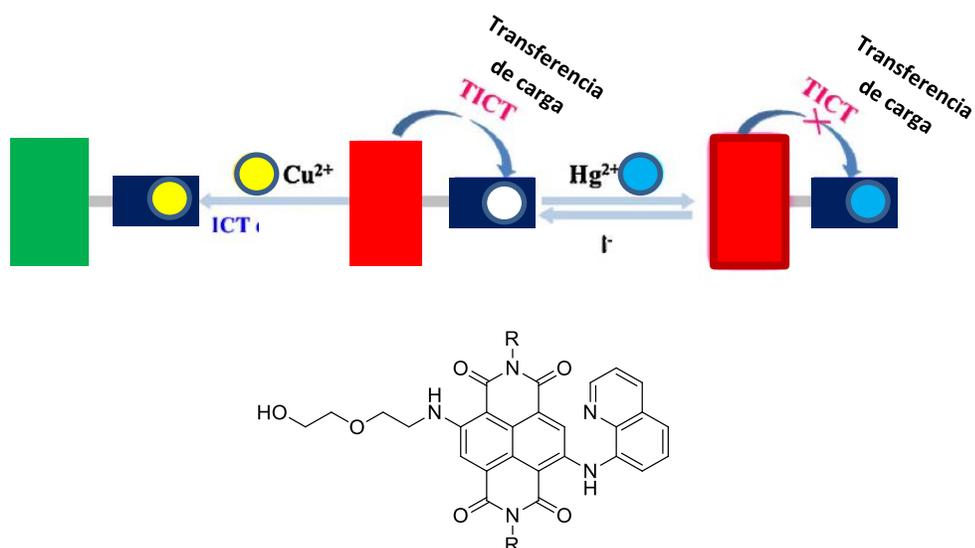
También se realizaron estudios de resonancia magnética nuclear encontrándose que el primer equivalente de F<sup>-</sup> interacciona con los hidrógenos de las sulfonamidas, propiciando el desdoblamiento de las señales al acoplarse con el fluoruro. Al agregar un segundo equivalente de F<sup>-</sup> se observa que la señal de uno de los hidrógenos correspondientes a la sulfonamida desaparece, indicando la desprotonación ocasionada por la interacción fuerte entre el flúor y el hidrógeno.

Al realizar las titulaciones en un solvente polar como el DMSO se observa un desplazamiento batocrómico de la banda de absorción a 609 nm, generándose una banda nueva a 709 nm (Figura 20). Además, por medio de la gráfica de Jobs se encontró la relación anión-ligando de 1:1. Al aumentar la polaridad del medio (DMSO) la interacción entre el F<sup>-</sup> y el hidrógeno de sulfonamida se debilita, la desprotonación ya no ocurre y el modo de coordinación anión-ligando cambia.



**Figura 20.** Espectro de UV visible de **D1** con adiciones de 0-5 eq de fluoruro en DMSO.

En la actualidad los sensores de aniones y cationes han tenido un gran avance, con ello también ha surgido la necesidad de mejorar su versatilidad con la finalidad de determinar y cuantificar especies iónicas distintas, empleando la misma molécula con una respuesta específica a cada especie. Un ejemplo de este tipo de sensores es el reportado por Li y colaboradores.<sup>57</sup> Ellos sintetizaron una NDI (**D2**) que muestra una respuesta medible por fluorescencia en presencia de Hg<sup>2+</sup> y en presencia de Cu<sup>2+</sup> un cambio colorimétrico (Figura 21).



**Figura 21.** Estructura de **NDI-D2** y su proceso de interacción con  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .

Dos respuestas distintas se observan debido a los mecanismos de acción posibles. Por un lado, la coordinación del  $\text{Cu}^{2+}$  puede inducir la desprotonación de la amina secundaria unida a la NDI generando un cambio de coloración de azul a verde con un desplazamiento de la longitud de onda de absorción de 65 nm. En el espectro visible se observa la disminución de la banda de absorción original, así como la formación de una banda nueva (Figura 22), lo cual se debe a la coordinación y desprotonación de la molécula. La estequiometría determinada es 1:1, con un límite de detección  $2.1 \times 10^{-6}$  mol/L.

Por otra parte, la unión de  $\text{Hg}^{2+}$  con la **D2** inhibe la transferencia de carga intramolecular que existe entre la naftalendiimida y la quinolina, aumentando la fluorescencia a 612 nm (Figura 23). El sensor muestra reversibilidad ya que al ser titulado con  $\text{Hg}^{2+}$  aumenta la fluorescencia del sistema, y posteriormente al agregar  $\text{I}^-$  (KI) la fluorescencia se abate debido a la formación de  $\text{HgI}_2$  con una energía reticular que le confiere estabilidad mayor que en el complejo **D2**-Hg.

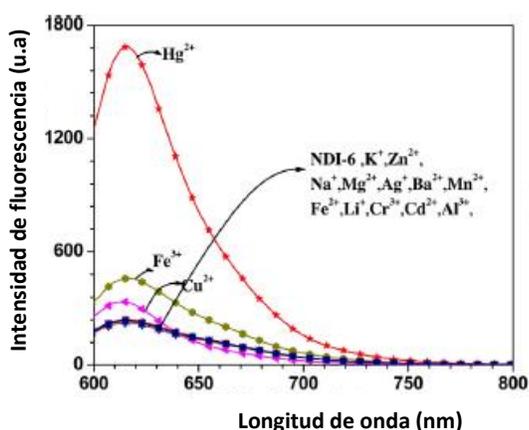


Figura 22. Resposta de NDI-D2 em presença de cátions distintos.

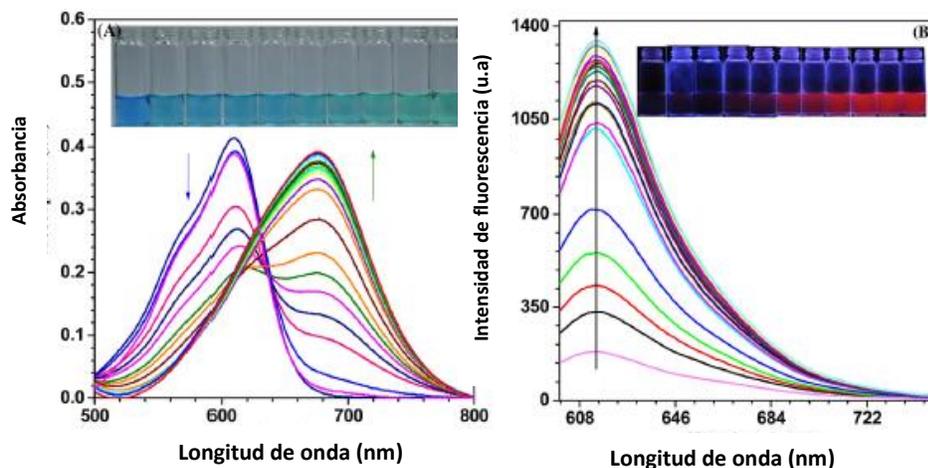
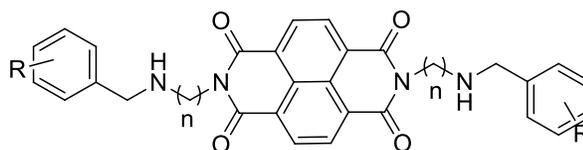


Figura 23. a) Espectro de absorção de D2 ao ser titulado com  $\text{Cu}^{2+}$  e b) de fluorescência ao ser titulado com  $\text{Hg}^{2+}$ .

Também existe um número amplo de reportes na área de intercaladores de ADN para tratamento de câncer em que se empregam NDIs com resultados prometedores. Um dos grupos de investigação mais ativos é o de Minarini e colaboradores,<sup>25</sup> em um de seus trabalhos mais recentes sintetizaram uma série de 22 NDIs modificadas nos grupos imida com diaminas e um grupo aromático terminal, variaram o tamanho de cadeia e os substituintes nos grupos aromáticos (Figura 24)

para observar el efecto que tienen los grupos electrodonadores o electroattractores en la actividad.



3: n=2 R= 3-OCH<sub>3</sub>

5: n=2 R= 4-OCH<sub>3</sub>

7: n=2 R= H

9: n=2 R= 2-Cl

11: n=2 R= 2-F

13: n=2 R= 2-NO<sub>2</sub>

15: n=2 R= 2-CF<sub>3</sub>

4: n=3 R= 3-OCH<sub>3</sub>

6: n=3 R= 4-OCH<sub>3</sub>

8: n=3 R= H

10: n=3 R= 2-Cl

12: n=3 R= 2-F

14: n=3 R= 2-NO<sub>2</sub>

16: n=3 R= 2-CF<sub>3</sub>

17: n=2 R= 2-CH<sub>3</sub>

18: n=3 R= 2-CH<sub>3</sub>

19: n=2 R= 2,3,4-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

20: n=3 R= 2,3,4-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

21: n=2 R= 2,4,5-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

22: n=3 R= 2,4,5-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

**Figura 24.** Serie de NDIs sintetizadas variando la longitud de cadena y sustituyentes.

Las NDIs sintetizadas fueron sometidas a pruebas preliminares de inhibición del crecimiento tumoral en el *Development Therapeutics Program* (DTP) del *National Cancer Institute* en 60 líneas celulares cancerígenas distintas, entre ellas las de leucemia, colon, del sistema nervioso central, melanoma, ovario, renal, próstata, mama, entre otras. Los resultados mejores obtenidos se presentan en la Tabla 3, las concentraciones utilizadas van del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  M y los resultados están expresados como concentración de inhibición del crecimiento del 50% de las células ( $IC_{50}$ ).

**Tabla 3.** Inhibición del crecimiento, actividad citotóxica y citostática de las NDI diversas en un panel de células en comparación con Vincristina.

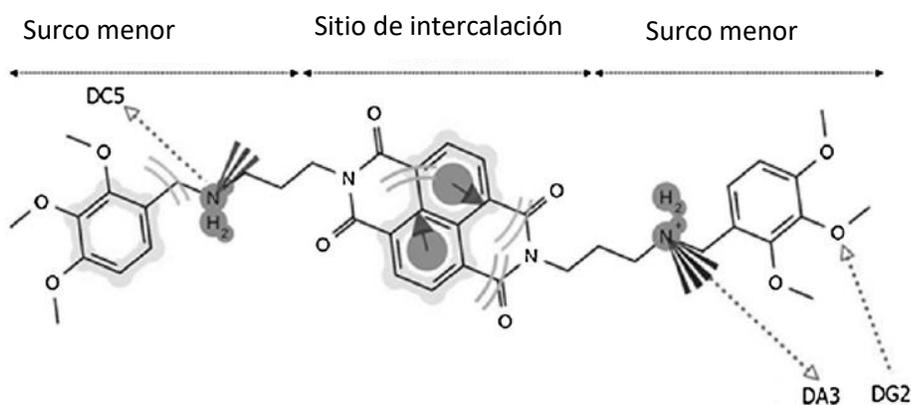
compuesto	n	R	pIC <sub>50</sub>		
			OVCAR-3	SW620	MG-MID
<b>2</b>	3	2-OCH <sub>3</sub>	6.62	6.76	6.55
<b>14</b>	3	2-NO <sub>2</sub>	6.15	6.22	6.18
<b>16</b>	3	2-CF <sub>3</sub>	na	na	-
<b>18</b>	3	2-CH <sub>3</sub>	5.71	6.04	5.88
<b>20</b>	3	2,3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.98	7.04	7.01
Vincristina	-	-	6.50	7.0	6.74

Analizando los resultados se encontró información importante sobre el tamaño de cadena de los sustituyentes. Los valores de IC<sub>50</sub> fueron más bajos con una cadena alifática de tres metilenos, lo que es congruente con reportes previos,<sup>7</sup> además al cambiar de posición el grupo metoxilo en el anillo aromático o quitarlo produce una diferencia en la citotoxicidad de hasta 10 veces. Los resultados mejores de IC<sub>50</sub> se obtuvieron con el compuesto **20** que tiene una cadena espaciadora de tres metilenos y tres grupos metoxilo en el anillo aromático, presentando valores IC<sub>50</sub> más bajos para las líneas celulares mostradas en la Tabla 3 comparado con Vincristina, el fármaco modelo empleado como control en los estudios.

Esta molécula fue estudiada a detalle en pruebas con células HeLa (cáncer cervicouterino), observándose un aumento en la actividad de la caspasa, proteína involucrada en el proceso de apoptosis celular, que ocurre por vías distintas como la condensación de la cromatina y/o fragmentación del núcleo. Además, el compuesto **20** disminuyó la fosforilación de P42 y P44 (proteínas involucradas en la transcripción de ADN) disminuyendo la supervivencia de las células cancerosas.

Finalmente, pruebas de intercalación con ADN genómico se realizaron mediante un método indirecto de desplazamiento de bromuro de etidio. Este experimento consiste en formar un complejo 1:1 entre el bromuro de etidio y el ADN, lo que provoca que la molécula de bromuro de etidio emita fluorescencia. Sin embargo, al titular con la NDI **20** la fluorescencia disminuye hasta un 50%. Mediante cálculos teóricos fue posible identificar que el naftaleno de la NDI se intercala entre el par de bases mientras que los sustituyentes pueden interaccionar en los surcos menores (Figura 25).

El trabajo de Minarini y colaboradores,<sup>25</sup> muestra la viabilidad de las NDIs como agentes anticancerígenos y como intercaladores de ADN, por lo que en este trabajo se decidió realizar pruebas preliminares de algunas NDIs sintetizadas como intercaladores de ADN.



**Figura 25.** Sitios de interacción entre la NDI-**20** y el ADN obtenidos a partir de cálculos teóricos.

### **3.7. Hipótesis**

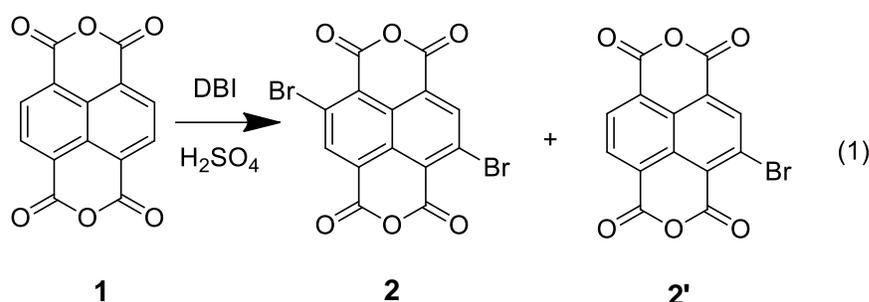
La modificación en la estructura de las NDIs con sustituyentes diversos en los grupos imida, en las posiciones C-2 y C-6 modulará la interacción con aniones y cationes, mostrando una respuesta medible por UV-Vis o fluorescencia.

En los complejos NDI-rutenio-bipiridina y naftalimida-rutenio-bipiridina se espera una separación de la carga y absorción de radiación electromagnética en una región del espectro visible mayor, mejorando la transferencia electrónica en celdas DSSC y con ello la eficiencia de las mismas.

Las propiedades anfífilas de las NDIs modificadas con grupos piridina y las NDIs protonadas permitirán la intercalación con ADN favoreciendo además la unión con los surcos mayores y menores, disminuyendo la replicación de células cancerosas.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de NDIs se inició con la bromación del dianhídrido naftoico (Ecuación 1) para la obtención de **2**. El análisis de la muestra por espectrometría de masas reveló que se obtuvo una mezcla de productos, uno es el NDA monobromado (348 *m/e*) con la contribución isotópica del bromo en 350 *m/e*, y otro es el dibromado (426 *m/e*) con contribuciones isotópicas en 428 y 430 *m/e*. Debido a la naturaleza de la reacción no fue posible obtener exclusivamente el producto dibromado, por lo que se realizó la síntesis de las NDIs con la mezcla de dianhídridos bromados.



La mezcla de productos se atribuye a que las posiciones del anhídrido naftoico son reactivamente equivalentes y el bromo al ser gaseoso queda en la parte superior del contenedor y no reacciona o escapa del recipiente. Para evitar la pérdida de bromo en la reacción se utilizó un matraz tipo Schlenk, obteniéndose rendimientos de 50-70%, estos rendimientos son mayores a los reportados en la literatura que son alrededor del 40%.<sup>1,</sup>

9, 58, 59

### 4.1. Metodología sintética y purificación de las NDIs 3a-3f

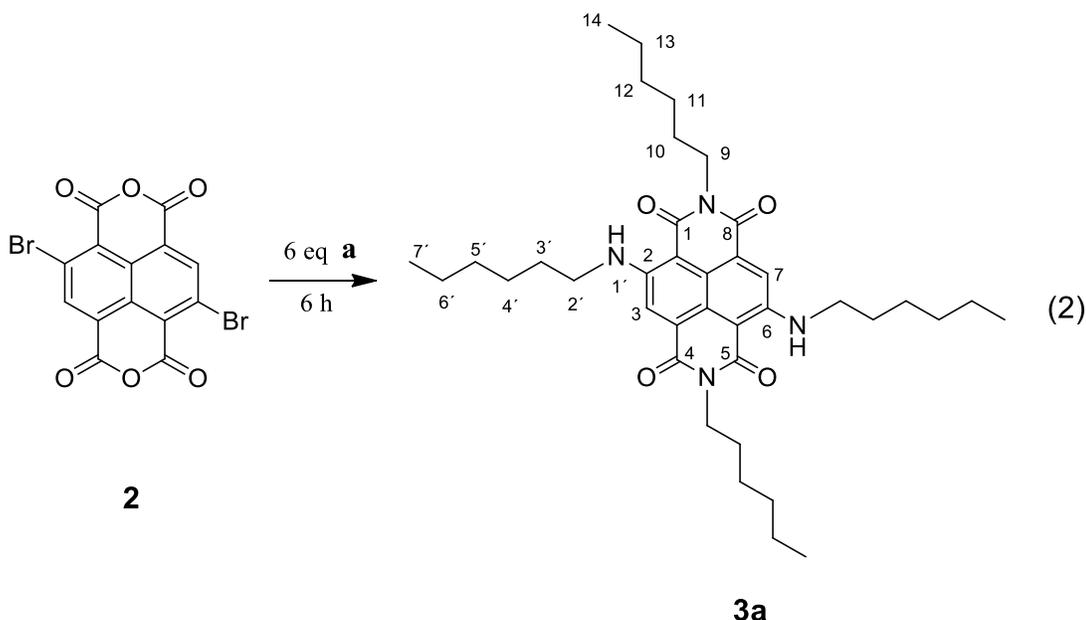
Las aminas utilizadas en la síntesis de NDIs modificadas con la misma amina en las posiciones 2,6 y *N*, *N'* se muestran en la Figura 26. La reacción general se llevó a cabo mediante una sustitución nucleofílica de los bromos en las posiciones 2,6 de la NDI, mientras que en los anhídridos se lleva a cabo una reacción de condensación formándose los grupos imida, la purificación de las NDIs se llevó a cabo por métodos



Las bandas prohibidas se determinaron por voltamperometría cíclica en DCM únicamente en las NDIs empleadas en celdas solares con un electrodo de trabajo de Pt, un electrodo de Ag/AgNO<sub>3</sub> como contraelectrodo, un electrodo de referencia de Pt y el sistema ferroceno a una concentración 1.0 mM, como electrolito se utilizó NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 0.1 M y la respectiva NDI a una concentración de 0.1 mM. En el cálculo de E<sub>LUMO</sub> se utilizó la fórmula siguiente  $E_{LUMO} = -(5.1 - E_{\text{comienzo, Ox}})$  eV y E<sub>HOMO</sub> se calculó con la fórmula  $E_{HOMO} = -(5.1 + E_{\text{comienzo, Red}})$  eV, en donde E<sub>comienzo, Ox</sub> es el potencial en el que empieza la reacción de oxidación de la NDI y E<sub>comienzo, Red</sub> es el potencial en el que empieza la reacción de reducción de la NDI, mientras que el valor de 5.1 eV es el valor reportado para el sistema ferroceno bajo las condiciones de trabajo utilizadas.<sup>60</sup>

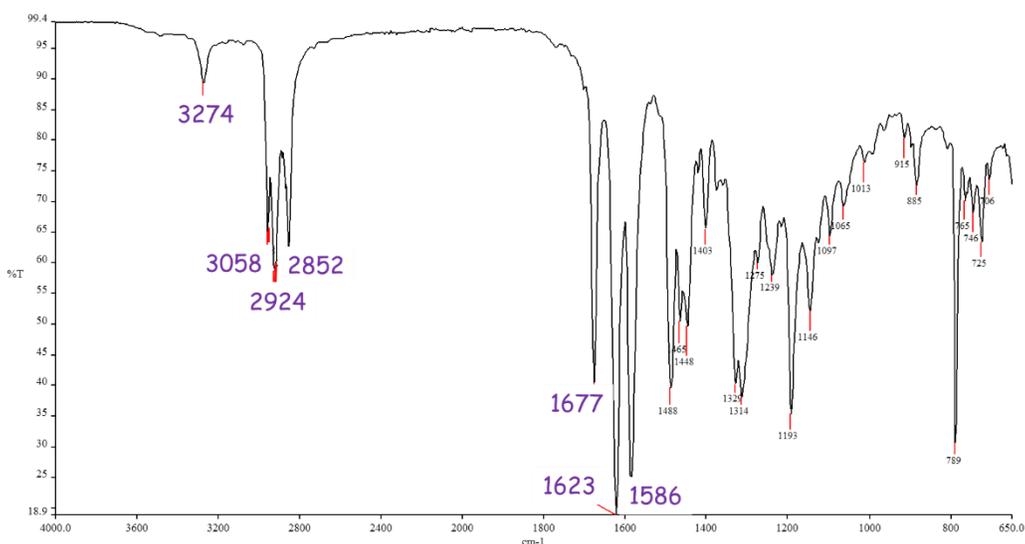
#### 4.1.1. Síntesis y caracterización de **3a**

La NDI **3a** se sintetizó empleando la metodología mostrada en el Ecuación 2 con rendimientos de hasta el 84%.



En el espectro de FTIR (Figura 27) se observan las bandas de estiramiento y de flexión N-H a 3276 y 1586 cm<sup>-1</sup> respectivamente, que confirman la presencia del sustituyente amina, además de las bandas correspondientes al estiramiento C-H a 2956,

2926 y 2856  $\text{cm}^{-1}$  de la hexilamina y a 1677 y 1622  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento del enlace C=O simétrico y asimétrico de las imidas, respectivamente.



**Figura 27.** Espectro FTIR de **3a**.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 28) realizado en  $\text{CDCl}_3$  se observa a 9.27 ppm el triplete con una  $J$  de 5.2 Hz correspondiente a los dos hidrógenos H-1'. A 8.01 ppm el singulete que integra para los dos hidrógenos H-3 y H-7 de **3a**, en 4.13 observa el triplete con  $J$  de 7.6 Hz correspondientes a los cuatro hidrógenos de los metilenos H-9 y a 3.46 ppm se observa un doble de triples que integra para los cuatro hidrógenos de los dos metilenos H-2' con  $J$  de 7.6 y 5.2 Hz. De 1.82 a 1.36 ppm se observan los multipletes de los 16 hidrógenos de los metilenos restantes y en 0.90 ppm el triplete con  $J$  de 7.2 Hz correspondiente a los hidrógenos de los cuatro metilos (H-14 y H-7'). Por espectrometría de masas (Figura 29) se observó el ion molecular con  $m/e$  de 632 correspondiente al peso molecular del producto.

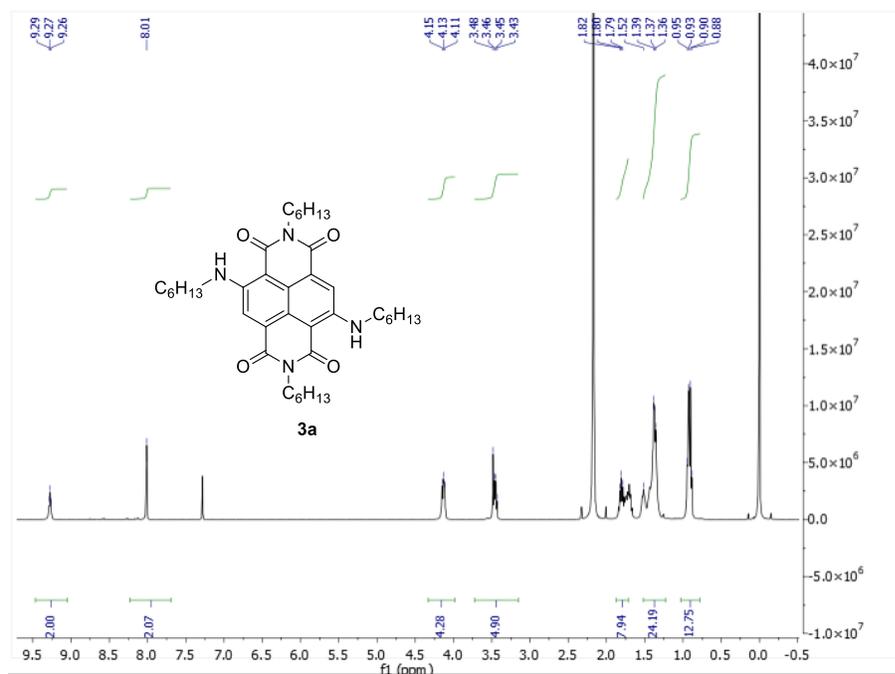


Figura 28. Espectro RMN  $^1H$  de **3a**.

Abundancia

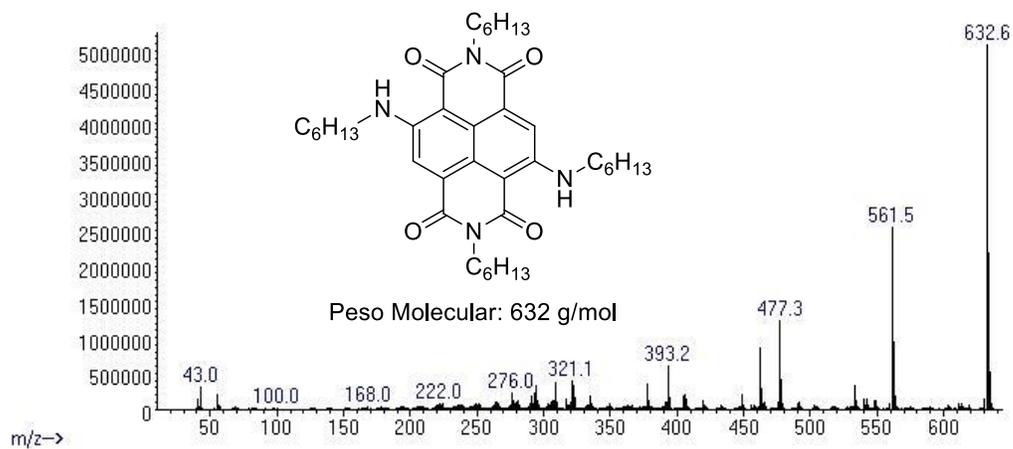
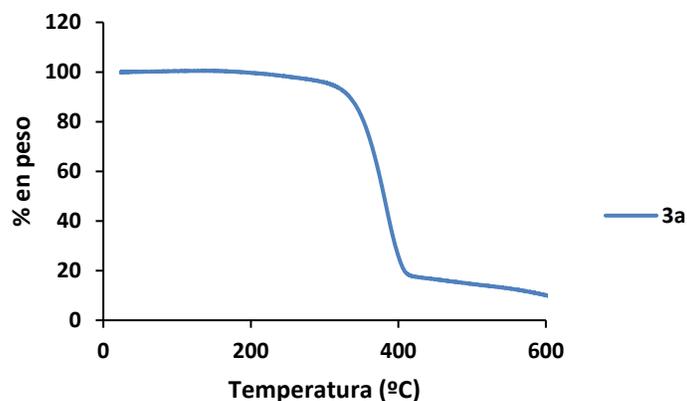


Figura 29. Espectrometría de masas de **3a**.

En el análisis termogravimétrico (Figura 30) se observó que **3a** presenta una estabilidad térmica alta y sólo se presenta una pérdida en peso que fue atribuida a la descomposición térmica del compuesto de 350 a 400 °C, dando una gama amplia de posibles aplicaciones, al ser una temperatura de descomposición relativamente alta para un compuesto orgánico.

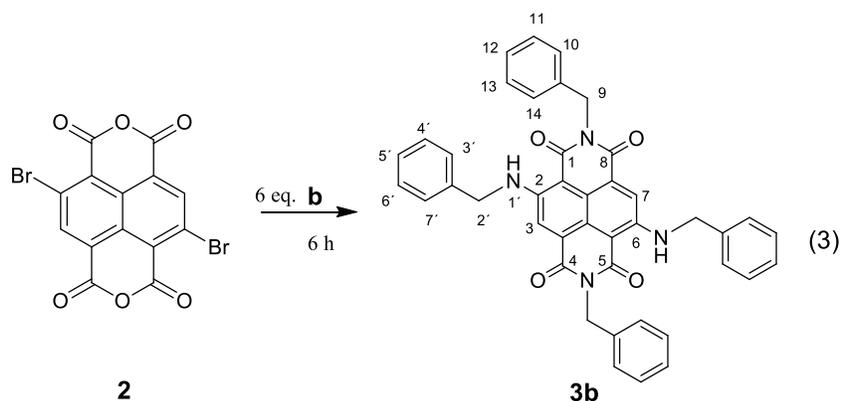


**Figura 30.** Termograma de **3a**.

Los valores de energía obtenidos por voltamperometría cíclica de los orbitales moleculares son de -5.83 eV para HOMO, y -3.92 eV para LUMO, teniendo una banda prohibida de 1.91 eV.

#### 4.1.2. Síntesis y caracterización de **3b**

La NDI **3b** se sintetizó empleando la metodología mostrada en el Ecuación 3 con rendimientos de hasta el 74.



En el espectro de FTIR se observaron las bandas de estiramiento y de flexión N-H a 3310 y 1583  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, que corresponden al sustituyente amina, a 3065 y 3031  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento C-H aromático del núcleo de la NDI y de la bencilamina, a 2963  $\text{cm}^{-1}$  la banda de estiramiento C-H alifático de los metilenos del sustituyente, mientras que a 1690 y 1632  $\text{cm}^{-1}$  se observaron las bandas de estiramiento C=O simétricas y asimétricas de las imidas, respectivamente.

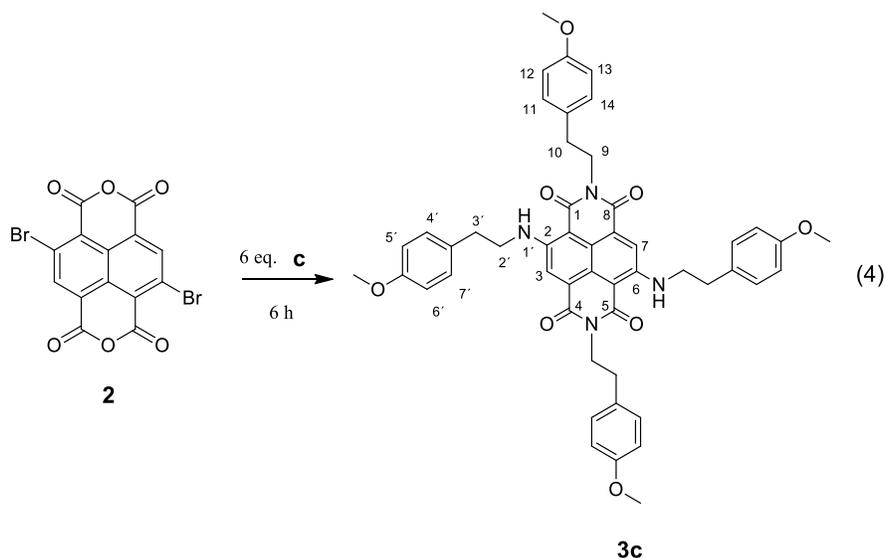
En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  realizado en  $\text{CDCl}_3$  se observa a 9.77 ppm el triplete con  $J$  de 5.6 Hz que integra para los dos hidrógenos H-1' de las aminas. En 8.21 ppm se observa un singulete que integra para los dos hidrógenos H-3 y H-7 de la NDI. Los hidrógenos  $A_2B_2$  del sistema  $A_2B_2C$  de los bencilos unidos a la imida se observan de 7.72-7.69 ppm como un multiplete que integra para ocho hidrógenos, mientras que los pertenecientes al sistema  $A_2B_2C$  de los bencilos unidos a las posiciones 2 y 6 se observan de 7.54-7.51 ppm como un multiplete que integra para ocho hidrógenos. Los hidrógenos correspondientes a C se encuentran en 7.39 ppm como un multiplete que integra para cuatro hidrógenos. A 5.36 ppm se encuentra el sigulete que integra para los cuatro hidrógenos de los metilenos H-9 y a 4.72 ppm se observa un doblete que presenta una  $J$  de 5.6 Hz e integra para los cuatro hidrógenos de los metilenos H-2' de la NDI. A pesar de que las señales bencílicas se encuentran traslapadas es importante mencionar que no se observan señales de impurezas. Por espectrometría de masas se detecta el ion molecular con  $m/e$  de 656 correspondiente al peso molecular del compuesto **3b**.

En el análisis termogravimétrico se observó una pérdida de 3.4 % en peso desde los 200 a los 350  $^{\circ}\text{C}$  atribuida a moléculas de solvente adsorbidas sobre la NDI y la descomposición térmica de la molécula es entre 350 a 450  $^{\circ}\text{C}$  mostrando una estabilidad térmica alta.

Los valores de energía obtenidos por voltamperometría cíclica para los orbitales moleculares son de -6.34 eV para HOMO, y -4.10 eV para LUMO, teniendo una banda prohibida de 2.24 eV.

4.1.3. Síntesis y caracterización de **3c**

La NDI **3c** se sintetizó empleando la metodología mostrada en el Ecuación 4 con rendimientos de hasta el 74%.



En los espectros de FTIR se observan las bandas de estiramiento y de flexión de N-H a 3250 y 1581  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, indicando la sustitución de la NDI. La banda de estiramiento C-H aromático perteneciente al núcleo de la NDI y al sustituyente se observa a 3072  $\text{cm}^{-1}$ , la banda de estiramiento C-H alifático de los metilos se observa a 2961  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de estiramiento simétricas y asimétricas C=O de la imida se observan a 1682 y 1659  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  realizado en  $\text{CDCl}_3$  se encuentra a 9.44 ppm un triplete con  $J$  de 5.6 Hz que integra para los dos hidrógenos H-1' de las aminas. En 8.16 ppm está un singlete perteneciente a los hidrógenos de las posiciones H-3 y H-7 de la NDI, de 8.72 a 8.69 ppm y de 7.54-7.51 ppm se observan dos multipletes que integran para ocho hidrógenos cada uno, pertenecientes al sistema  $A_2B_2$  de los anillos aromáticos *para*-sustituidos. En 4.35 ppm se presenta un triplete de dobles con  $J$  de 7.2 y 5.6 Hz que integra para los cuatro hidrógenos de los metilenos H-2'. Además, en 3.73 ppm se observa un triplete con  $J$  de 7.6 Hz que integra para los cuatro hidrógenos de los metilenos H-9. En 3.04 y 2.94 ppm se observan los tripletes que integran para cuatro

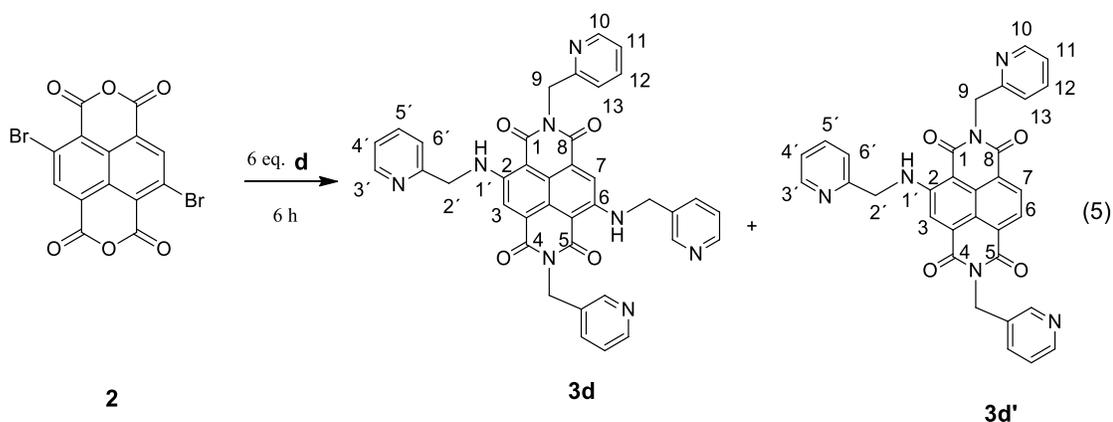
hidrógenos con  $J$  de 7.2 y 7.6 Hz pertenecientes a los metilenos H-4 y H-10, mientras que a 3.80 ppm se observa un singulete ancho que integra para los 12 hidrógenos de los metoxilos. Por espectrometría de masas se obtuvo el ion molecular con  $m/e$  de 832 correspondiente al peso molecular de **3c**.

En el análisis termogravimétrico se observa que en los primeros 300 °C un ligero incremento en peso atribuido a adsorción de humedad que se pierde a los 334 °C, representando una pérdida en peso del 4.64%, la descomposición térmica de la NDI se observa a partir de los 398 °C mostrando una estabilidad térmica mayor que sus análogos.

Los valores de energía obtenidos por voltamperometría cíclica de los orbitales moleculares son de -5.85 eV para HOMO, y -3.98 eV para LUMO, teniendo una banda prohibida de 1.87 eV.

#### 4.1.4. Síntesis y caracterización de **3d** y **3d'**

Las NDIs **3d** y **3d'** se sintetizaron empleando la metodología mostrada en el Ecuación 5 y fueron purificadas por columna cromatográfica empleando como fase estacionaria gel de alúmina y como fase móvil DCM: CH<sub>3</sub>OH en una proporción 95:5 con rendimientos de hasta el 52% para la NDI **3d**.



En el espectro de FTIR de **3d** se observan las bandas de estiramiento y de flexión de N-H a 3249 y 1581  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, correspondientes a las señales de la amina incorporada a la NDI. En 3038 y 3007  $\text{cm}^{-1}$  están las bandas de estiramiento C-H aromático correspondientes a el núcleo de la NDI y los sustituyentes piridina. En 2824 y 2853  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de estiramiento C-H alifáticas de los metilenos y a 1680 y 1636  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico C=O de las imidas.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **3d** realizado en DMSO- $d_6$  se observa a 10.08 ppm un triplete con  $J$  de 5.6 Hz que integra para los dos hidrógenos H-2'. En 8.42 y 8.40 ppm se observan dos multipletes, que integran para dos hidrógenos cada uno, correspondientes a H-10 y H-13, mientras que en 7.74 y 7.26 ppm se observan los multipletes que integran para dos hidrógenos cada uno, correspondientes a los hidrógenos H-11 y H-12, respectivamente. En 8.73 ppm se encuentra un singulete que integra para los dos hidrógenos H-3 y H-7 de la NDI, a 7.78 y 7.76 ppm se observan dos multipletes correspondientes a los hidrógenos H-4' y H-7', respectivamente. En 7.46 y 7.27 ppm se observan los multipletes que integran para dos hidrógenos H-5' y H-6', respectivamente. En 5.43 ppm se observa un singulete que integra para los ocho hidrógenos de los metilenos. Por espectrometría de masas se obtuvo el ion molecular con  $m/e$  de 660 correspondiente al peso molecular del compuesto **3d**.

En el análisis termogravimétrico de **3d** sólo se observan las pérdidas en peso atribuidas a la descomposición térmica de la NDI mostrando una estabilidad térmica alta. La descomposición térmica del material se dio en 3 etapas a diferencia de las otras NDIs, la primera etapa va desde 334 a 443  $^{\circ}\text{C}$ , la segunda de 443 a 500  $^{\circ}\text{C}$  y la tercera de 500  $^{\circ}\text{C}$  en adelante.

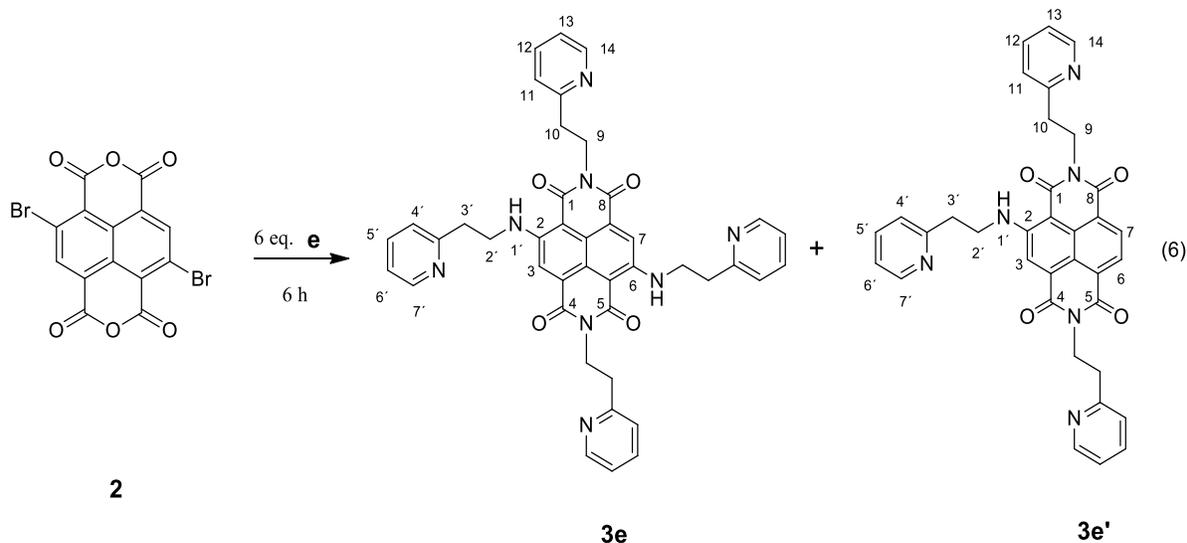
Los valores de energía obtenidos por voltamperometría cíclica para los orbitales moleculares son de -6.17 eV para HOMO, y -4.10 eV para LUMO, teniendo una banda prohibida de 2.07 eV y el mismo mecanismo de transferencia de carga que los análogos.

Por otra parte, el compuesto **3d'** monosustituido en el naftaleno se obtuvo en una proporción minoritaria y presentó un rendimiento del 25%. En el espectro de FTIR se observaron las bandas de estiramiento y de flexión de N-H a 3236 y 1541  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de la amina incorporada a la NDI. En 3020 y 3005  $\text{cm}^{-1}$  están las bandas de estiramiento C-H aromático correspondientes al núcleo de la NDI y los sustituyentes piridina. En 2820 y 2843  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento C-H alifáticas de los metilenos, y a 1676 y 1626  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico C=O de las imidas.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  realizado en  $\text{DMSO-}d_6$  se observa a 10.04 ppm un triplete con  $J$  de 5.6 Hz que integra para los dos hidrógenos H-1'. En 9.03 ppm se observa un doblete que integra para dos hidrógenos, correspondientes a H-6 y H-7, mientras que en 8.55 ppm se observó un singulete que integra para un hidrógeno, correspondiente a H-3. Por otra parte, las señales aromáticas correspondientes a los sustituyentes piridina no fue posible asignarlas de manera inequívoca debido al desdoblamiento parcial de las señales por la solubilidad del compuesto, sin embargo, de 8.57 ppm a 7.26 se encuentran los multipletes correspondientes a los 12 hidrógenos de piridina. Es importante señalar que no se observó ninguna señal adicional en esta zona que pueda corresponder a impurezas. En 4.47 ppm se observó el doblete con  $J$  de 5.6 Hz que integra para dos hidrógenos correspondientes a H-2', y en 4.42 ppm un singulete que integra para cuatro hidrógenos correspondientes a H-9.

#### 4.1.5. Síntesis y caracterización de **3e** y **3e'**

En la reacción realizada para la síntesis de **3e** (Ecuación 6) se obtuvieron dos productos debido a que se tiene el precursor dianhídridonaftoico monobromado y dibromado, sin embargo, sólo fue posible obtener el compuesto **3e'** puro con un rendimiento del 46%. La purificación fue llevada a cabo en una columna cromatográfica, utilizando como fase estacionaria alúmina básica y como fase móvil una mezcla de DCM: MeOH en una proporción 99.5:0.5 v/v.



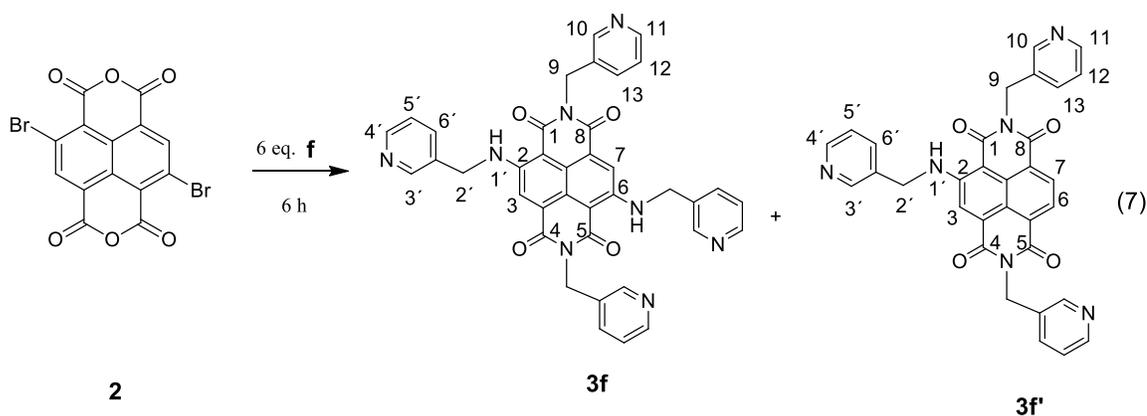
En el espectro de FTIR de **3e'** se observan las bandas respectivas estiramiento y de flexión de N-H a 3252 y 1582  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las señales de la amina incorporada en la NDI. En 3072 y 3065  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de estiramiento C-H aromático correspondientes al núcleo de la NDI y los sustituyentes piridina. En 2961 y 2919  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de estiramiento C-H alifáticas de los metilenos y en 1665 y 1616  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico del C=O de las imidas.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **3e'** realizado en  $\text{DMSO-}d_6$  se observa a 10.25 ppm un triplete con  $J$  de 5.6 Hz que integra para H-1'. En 8.81 ppm se observa un singulete que integra para el hidrógeno 3. En 8.72 y 8.70 ppm se observan dos singuletes anchos correspondientes a los hidrógenos 6 y 7 respectivamente. El ambiente químico similar de 6 y 7 no permitió el correcto desdoblamiento de las señales. En 8.62 ppm se observa un doble con  $J$  de 4.8 Hz que integra para H-7'. En 8.53 ppm se observa un doble con  $J$  de 4.8 Hz que integra para H-6'. En 8.51 ppm se encuentra un multiplete que integra para H-5'. En 8.49 ppm se encuentra un multiplete que integra para el hidrógeno H-4'. En 7.64 ppm se encuentra un multiplete que integra para los dos hidrógenos H-14. En 7.61 ppm se observa un multiplete que integra para los dos hidrógenos H-12. En 7.18 ppm se encuentra un multiplete que integra para los dos H-13. En 7.14 ppm se encuentra

un multiplete que integra para los dos hidrógenos H-11. En 4.58 ppm se encuentra un multiplete que integra para los cuatro hidrógenos H-9. En 4.04 ppm se observa un doble de triples con  $J$  de 5.6 y 6.8 Hz que integra para los dos H-2'. En 3.25 ppm se encuentra un multiplete que integra para los ocho hidrógenos H-10 y H-3'.

#### 4.1.6. Síntesis y caracterización de **3f** y **3f'**

Las NDIs **3f** y **3f'** se sintetizaron empleando la metodología mostrada en la Ecuación 7. Estos compuestos tienen  $R_f$  muy similar por lo que los rendimientos son relativamente bajos comparados con los de otros compuestos. El compuesto **3f** se obtuvo con un rendimiento del 23% y **3f'** de 26%. La purificación se llevó a cabo en una columna cromatográfica, utilizando como fase estacionaria alúmina básica y como fase móvil una mezcla de DCM:metanol en una proporción 100:0.5 v/v.



En el espectro de FTIR de **3f** se observan las bandas de estiramiento y de flexión de N-H a 3242 y 1575  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, correspondientes a las vibraciones de la amina incorporada a la NDI. En 3068 y 3053  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de estiramiento C-H aromático correspondientes al núcleo de la NDI y los sustituyentes piridina. En 2960 y 2923  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de estiramiento C-H alifáticas de los metilenos, y en 1663 y 1616  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico del C=O de las imidas.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **3f** realizado en  $\text{CDCl}_3$  se observa en 9.77 ppm un triplete con  $J$  de 5.6 Hz que integra para los hidrógenos H-2'. En 8.12 ppm se observa un singulete que integra para los hidrógenos 3 y 7. En 8.76, 8.50, 7.85 y 7.20 ppm se observan los multipletes correspondientes a los hidrógenos de piridinas, sin embargo, no ha sido posible asignarlos de manera inequívoca debido a que los dos grupos piridinas son distintos en las moléculas y la solubilidad baja de la molécula, sin embargo, no hay señales adicionales en esta región que puedan corresponder a impurezas. En 4.76 ppm se observa un doblete con  $J$  de 3.6 Hz correspondiente al acoplamiento geminal de los cuatro hidrógenos H-9. En 4.04 ppm se observa el doblete con  $J$  de 5.6 que integra para los cuatro hidrógenos H-3'.

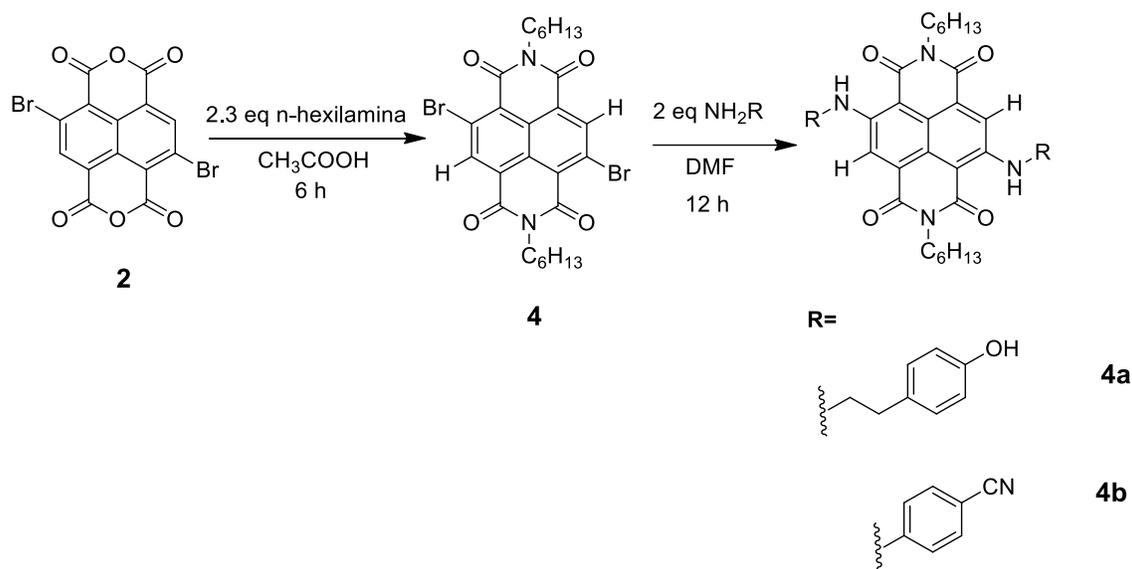
Por otra parte, en el espectro de FTIR de **3f'** se observan las bandas de estiramiento y de flexión N-H a 3238 y 1568  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de la amina incorporada a la NDI. En 3058 y 3043  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas de estiramiento C-H aromático correspondientes al núcleo de la NDI y los sustituyentes piridina. En 2978 y 2920  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de estiramiento C-H alifáticas de los metilenos y en 1660 y 1616  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico del C=O de las imidas.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **3f'** realizado en  $\text{CDCl}_3$  se observa a 10.41 ppm un triplete con  $J$  de 5.6 Hz que integra para H-2'. En 8.71 ppm se observa un singulete que integra para H-3. En 8.68 y 8.38 ppm se observa los dobletes con  $J$  de 7.6 Hz correspondientes a H-6 y H-7, respectivamente. Las señales de los sustituyentes piridina en los grupos imida se observan a 8.80, 8.51, 7.86 y 7.26 ppm como multipletes que integran para dos hidrógenos correspondientes a H-11, H-10, H-13, H-12. Mientras que para el sustituyente en la posición 2 se observan cuatro multipletes a 8.62, 8.19, 7.75 y 7.36 ppm que integran para los hidrógenos H-5', H-4', H-7' y H-6', respectivamente. Los hidrógenos H-9 mostraron un ambiente químico distinto que permitió su desdoblamiento como dobletes, uno a 5.36 ppm con  $J$  de 8.0 Hz y otro a 5.31 ppm con  $J$  de 8.0 Hz indicando un acoplamiento de tipo geminal. En 4.83 ppm se observa el doblete que integra para dos hidrógenos H-3' del metileno con  $J$  de 5.6 Hz. En el análisis por

espectrometría de masas se obtuvo el ion molecular con  $m/e$  de 554 correspondiente al peso molecular del compuesto **3f'**.

#### 4.2. Serie de NDIs sustituidas con aminas distintas en las posiciones 2,6 y $N,N'$

La serie de NDIs modificadas con grupos funcionales distintos se muestran en la Esquema 2. Esta serie de NDIs fue sintetizada con la finalidad de modular la solubilidad de las NDIs en medios orgánicos distintos al introducir una cadena alifática a la estructura. En estas reacciones se utilizó como sustrato la NDI **4**. Este compuesto se obtuvo con rendimientos de 60-70% a partir de la reacción de condensación de **2** con *n*-hexilamina, y se caracterizó por IR, RMN  $^1\text{H}$  y espectrometría de masas.



**Esquema 2.** Moléculas utilizadas para la sustitución de las NDIs en el núcleo.

En el espectro de FTIR (Figura 31) se observó a  $3059\text{ cm}^{-1}$  la banda de estiramiento C-H aromático de las posiciones 3 y 7 de la NDI. En  $2918$  y  $2847\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento C-H alifático indicando la incorporación del grupo hexilamino a la NDI y en  $1702$  y  $1651\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento C=O simétrico y asimétrico de los grupos imida.

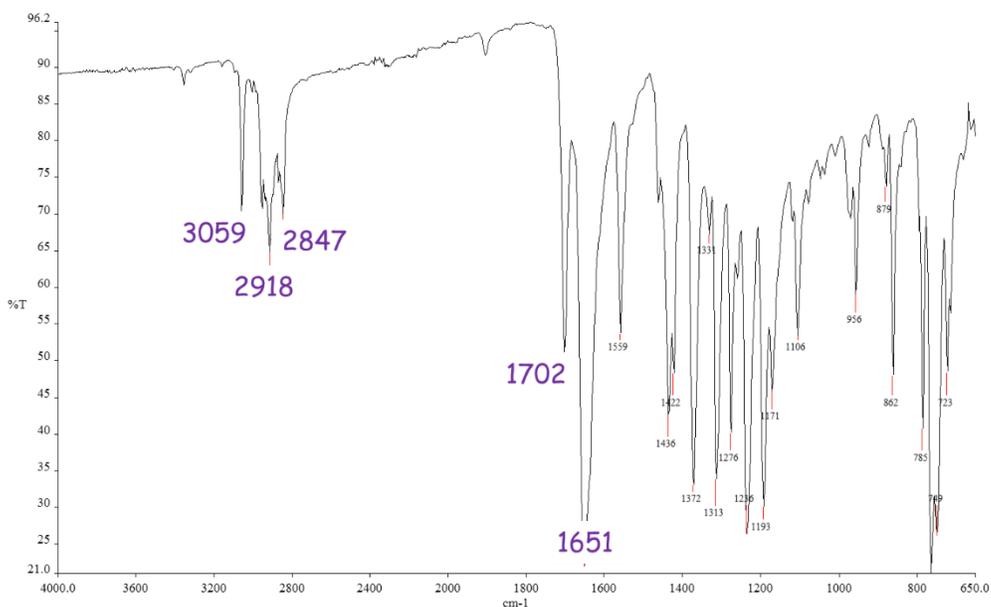


Figura 31. Espectro de FTIR de 4.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 32) realizado en  $\text{CDCl}_3$  se observa a 8.89 ppm un singulete que integra para los dos hidrógenos H-3 y H-7 de la NDI. En 4.18 ppm se observó un triplete con  $J$  de 7.6 Hz que integra para los cuatro hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno de la imida e indican la modificación de la molécula. De 1.81 a 1.41 ppm se observan los multipletes pertenecientes a los 16 hidrógenos de los metilenos de la hexilamina y a 0.91 ppm el triplete que integra para seis hidrógenos con  $J$  de 6.8 Hz correspondiente a los metilos.

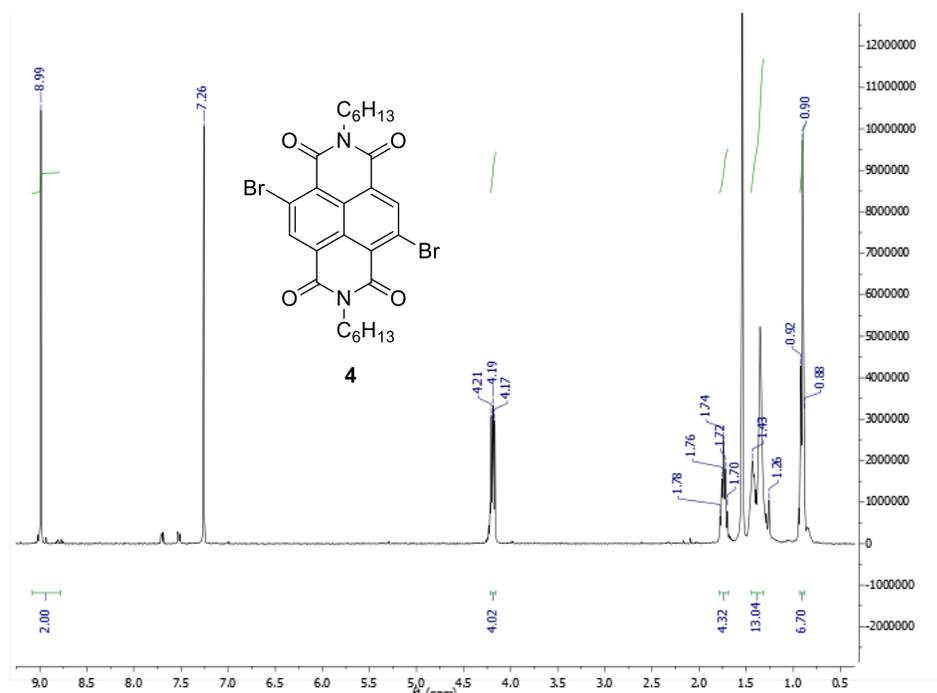


Figura 32. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **4**.

El ion molecular con  $m/e$  de 592, se obtuvo por espectrometría de masas (Figura 33), además de la contribución isotópica de los dos bromos ( $M^+ + 2$  y  $M^+ + 4$ ) con  $m/e$  de 594 y 596 confirmando su presencia en la molécula. Las señales de RMN  $^1\text{H}$  características de **4** se muestran en la Figura 34, así como las señales de **4a**, **4a'** y **4b** con sus respectivos desplazamientos en la Tabla 4.

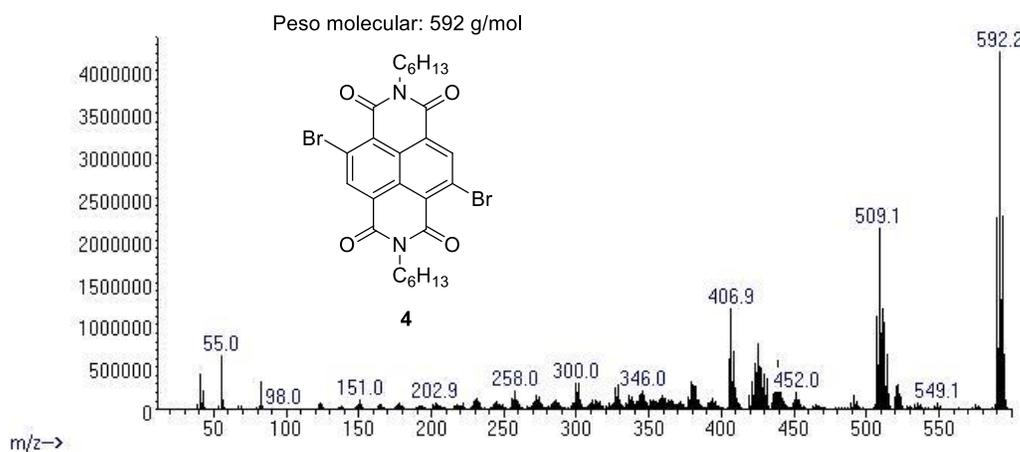
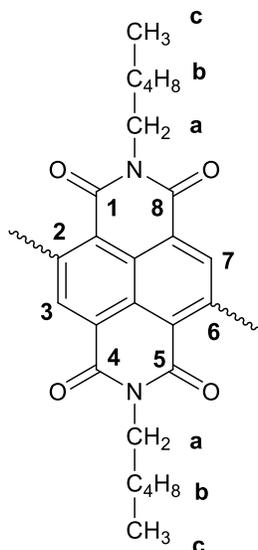


Figura 33. Espectro de masas de **4**.



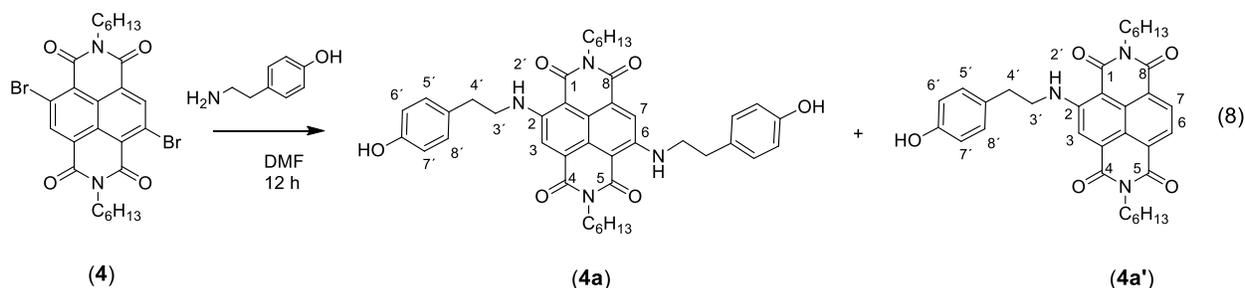
**Figura 34.** Estructura base de las NDIs modificadas con sustituyentes distintos.

**Tabla 4.** Desplazamientos de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  correspondientes al núcleo de las NDIs.

$\delta$	<b>4</b>	<b>4a</b>	<b>4a'</b>	<b>4b</b>
3,7	8.89 (s, 2H)	8.40 (s, 2H)	8.27 (d, 1H) 8.15 (s, 1H)	8.82 (s, 2H)
a	4.18 (t, 4H)	4.16 (t, 4H)	4.14 (t, 4H)	4.18 (t, 4H)
b	1.76 (m, 16H)	1.75 (m, 16H)	1.74 (m, 16H)	1.71 (m, 16H)
c	0.91 (t, 9H)	0.90 (t, 9H)	0.90 (t, 6H)	0.90 (t, 9H)
A <sub>2</sub>	-	8.40 (d, 4H)	7.17 (d, 2H),	8.90 (d, 4H)
B <sub>2</sub>	-	7.20 (d, 4H)	6.81 (d, 2H),	8.52 (d, 4H)

#### 4.2.1. Síntesis y caracterización de **4a** y **4a'**

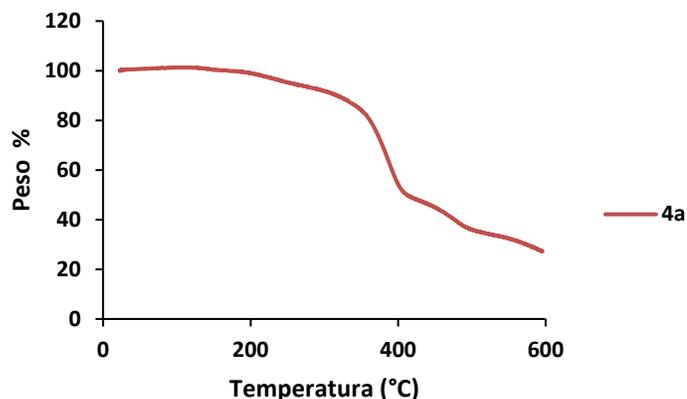
En la síntesis de la NDI realizada con tiramina (Ecuación 8) se obtuvo el producto monosustituido en el naftaleno (**4a'**) y el disustituido en el naftaleno (**4a**), los cuales fueron purificados por columna cromatográfica utilizando como fase estacionaria sílice y como fase móvil una mezcla de DCM:Hexano en una proporción 3:1.



El producto **4a** se obtuvo con un rendimiento de 67%. En el espectro de FTIR se observa a  $3460\text{ cm}^{-1}$  la banda de estiramiento O-H de la tiramina. En  $3265$  y  $1510\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento y flexión N-H de los sustituyentes amino, en  $3060\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento C-H aromático del sustituyente y el núcleo de la NDI, en  $2926$  y  $2857\text{ cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento C-H alifático de los etilos de la tiramina y hexilos de la imida, y finalmente a  $1624$  y  $1581\text{ cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico C=O de las imidas.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtenido en  $\text{CDCl}_3$  se observan las señales correspondientes al núcleo de la NDI **4a** (Tabla 4) y en  $9.54\text{ ppm}$  se observa el triplete con  $J$  de  $5.6\text{ Hz}$  que integra para los dos hidrógenos H-2'. En  $4.16\text{ ppm}$  se observa un cuarteto con  $J$  de  $4.0\text{ Hz}$  que integra para los cuatro hidrógenos de los metilenos H-3' en  $3.70\text{ ppm}$  se observan los tripletes con  $J$  de  $5.6\text{ Hz}$  que integra para cuatro hidrógenos de los metilenos H-4'. En el análisis por espectrometría de masas se encontró el ion molecular con  $m/e$  de  $704$  que corresponde al peso molecular del compuesto **4a**.

En el análisis termogravimétrico (Figura 35) se observan dos caídas o pérdidas de peso, una desde  $206$  a  $334\text{ °C}$  correspondiente a un  $\sim 12\%$  en peso, que es atribuida a la pérdida del hexilo de la imida y la apertura del anillo, mientras que la segunda pérdida de  $334\text{ °C}$  en adelante es atribuida a la descomposición térmica de la molécula. Los valores de los orbitales HOMO y LUMO de la molécula se determinaron por voltamperometría cíclica, el valor de HOMO fue de  $-5.82\text{ eV}$  y el de LUMO de  $-4.16\text{ eV}$ , con estos valores se calculó la banda prohibida del material el cual fue de  $1.66\text{ eV}$ , el cual es similar al de las NDI reportadas en la literatura.



**Figura 35.** Termograma de **4a**.

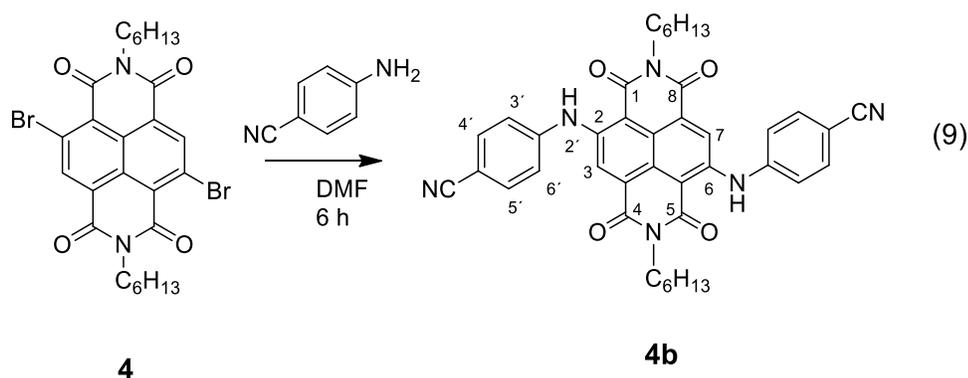
La NDI **4a'** fue obtenida como producto minoritario con rendimiento del 12%. En el espectro de FTIR se observa a  $3460\text{ cm}^{-1}$  la banda de estiramiento O-H perteneciente al sustituyente, a  $3265$  y  $1510\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento y flexión N-H de los sustituyentes amino. En  $3060\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento C-H aromático del sustituyente y el núcleo de la NDI, en  $2926$  y  $2857\text{ cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento C-H alifático de los etilos de la tiramina y hexilos de la imida, en  $1624$  y  $1581\text{ cm}^{-1}$  están presentes las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico C=O de las imidas.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtenido en  $\text{CDCl}_3$  se observan las señales correspondientes al núcleo de la NDI (Tabla 4). En  $8.57\text{ ppm}$  se observa el doblete con  $J$  de  $7.6\text{ Hz}$  que integra para el hidrógeno H-6 de la NDI, en  $8.27\text{ ppm}$  se encuentra el doblete con  $J$  de  $7.6\text{ Hz}$  correspondiente al hidrógeno H-7. Además, en  $8.15\text{ ppm}$  se observa el singulete que integra para el hidrógeno H-3, en  $10.13\text{ ppm}$  se observa un triplete con  $J$  de  $5.6\text{ Hz}$  que integra para el hidrógeno de la posición H-2'.

Los valores de los orbitales HOMO y LUMO de la molécula se determinaron por voltamperometría cíclica, el valor de HOMO fue de  $-6.54\text{ eV}$  y el de LUMO de  $-4.20\text{ eV}$ , con estos valores se calculó la banda prohibida del material el cual fue de  $2.34\text{ eV}$ .

4.2.2. Síntesis y caracterización de **4b**

En la reacción realizada para obtener el compuesto **4b** (Ecuación 9) el producto fue obtenido con un rendimiento del 89%. En el espectro de FTIR se observan en 3120 y 1561  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento y flexión N-H debido a los sustituyentes amino, en 3028  $\text{cm}^{-1}$  la señal de estiramiento C-H aromático del benzonitrilo y del núcleo de la NDI, a 2924 y 2857  $\text{cm}^{-1}$  se observaron las bandas de estiramiento C-H alifático del hexilo, a 2213 se observa la banda de estiramiento CN del grupo nitrilo del sustituyente. En 1685 y 1665  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico C=O de las imidas.



En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  realizado en  $\text{CDCl}_3$  se observan las señales características del núcleo de la NDI (Tabla 4). En 8.90 y 8.52 ppm se observan los dobletes con  $J$  de 7.2 Hz que integran para cuatro hidrógenos pertenecientes al sistema  $\text{A}_2\text{B}_2$  del anillo aromático *para*-sustituido. Por espectrometría de masas fue posible observar un fragmento correspondiente al compuesto con  $m/e$  638 debido a la pérdida de CO, y no se observó el ion molecular con  $m/e$  de 666 correspondiente al peso del compuesto.

En el análisis termogravimétrico de **4b** obtenido solo se observan las pérdidas en peso atribuidas a la descomposición térmica de la NDI mostrando una estabilidad térmica alta. La descomposición térmica del material se da en dos etapas, la primera desde 363 a 480  $^\circ\text{C}$  y la segunda de 480  $^\circ\text{C}$  en adelante.

Los valores obtenidos por voltamperometría cíclica para los orbitales moleculares son de -6.22 eV para HOMO, y -4.23 eV para LUMO, con una banda prohibida de 1.99 eV.

En la Tabla 5 se resumen las propiedades fisicoquímicas de las NDIs que fueron empleadas en celdas solares. La banda prohibida fue calculada a partir de las voltamperometrías cíclicas ( $E_{g_{elec}}$ ) y de los espectros de UV-Visible ( $E_{g_{\lambda}}$ ).

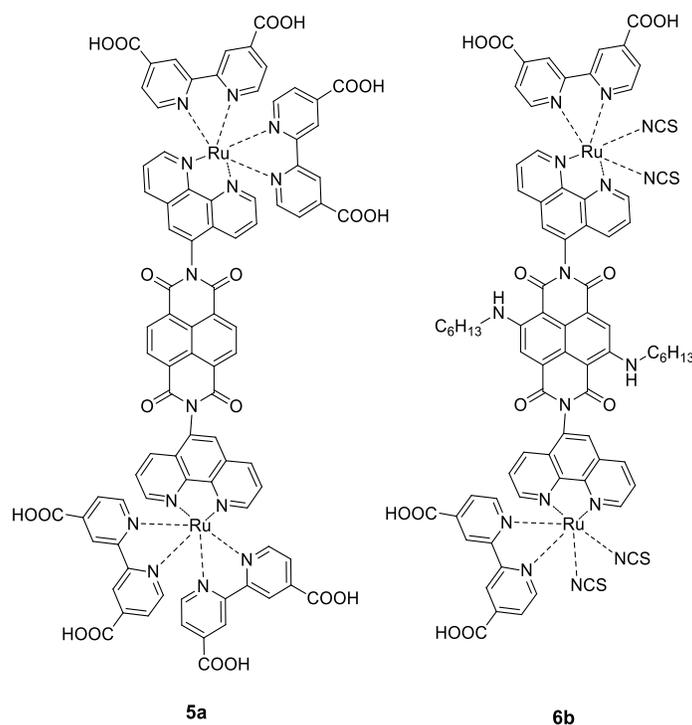
**Tabla 5.** Propiedades fisicoquímicas de las NDIs sintetizadas.

NDI	Td (°C)	Tf (°C)	HOMO	LUMO	$E_{g_{\lambda}}$ (ev)*	$E_{g_{elec}}$ (ev)**
<b>3a</b>	350	192	-5.83	-3.92	2.01	1.91
<b>3b</b>	350	310	-6.34	-4.10	2.06	2.24
<b>3c</b>	398	220	-5.85	-3.98	1.88	1.87
<b>3d</b>	334	240	-6.17	-4.10	2.07	-
<b>4a</b>	351	220	-6.54	-4.20	2.03	2.34
<b>4a'</b>	206	124	-5.82	-4.16	2.34	-
<b>4b</b>	363	152	-6.22	-4.23	2.03	1.99

Las NDIs sintetizadas presentaron estabilidad térmica alta, además de puntos de fusión mayores a 150 °C lo que permitió su implementación exitosa en una gama amplia de aplicaciones potenciales sin afectar sus propiedades. Un ejemplo de aplicación son las celdas solares en donde las temperaturas pueden oscilar entre 70-90 °C. Es importante mencionar que de existir un cambio en la fase del colorante se podría desorber del ánodo o cambiar sus propiedades fisicoquímicas. Los valores de las bandas prohibidas se encuentran cerca de los  $2.0 \pm 0.12$  eV, estos valores similares a los de NDIs reportadas en la literatura para aplicaciones en celdas solares y sensores colorimétricos.<sup>1,61</sup> El valor mayor de banda prohibida calculado electroquímicamente es el de **4a**. Este compuesto requiere una energía mayor para llevar a cabo el proceso de reducción ya que tiene grupos hidroxilos en su estructura que actúan como electrodonadores, dificultando que la molécula acepte un electrón.

### 4.3. Síntesis y caracterización de complejos de NDIs.

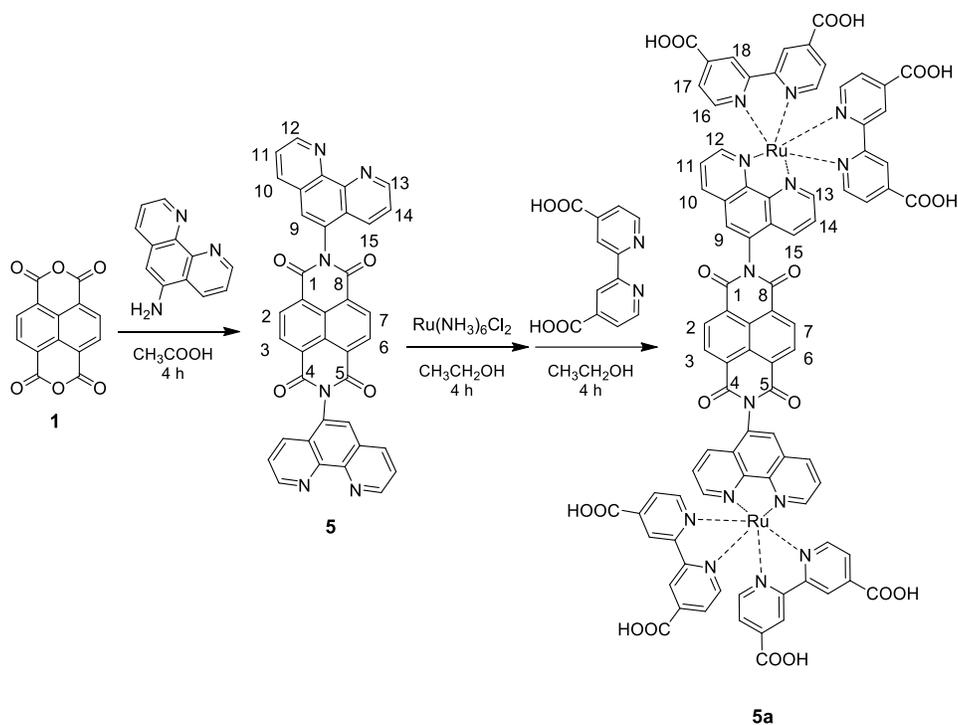
Los complejos de rutenio sintetizados con NDIs se muestran en la Figura 36, la metodología sintética del complejo **5a** se tomó como referencia para la síntesis de los análogos. También el espectro de RMN se utilizó como base para comparar los espectros de los complejos restantes, permitiendo analizar las señales nuevas y desplazamientos distintos únicamente.



**Figura 36.** Complejos de NDIs con rutenio.

#### 4.3.1. Síntesis y caracterización de **5a**

La metodología de síntesis de **5a** se realizó en distintas etapas, mostradas en el Esquema 3, partiendo del dianhidrido naftoico (NDA) y realizando una reacción de condensación para obtener el intermedio **5**. El intermedio **5** se obtuvo con un rendimiento de 90 %. En el espectro de FTIR, a 3072 cm<sup>-1</sup> se observa las bandas de estiramiento C-H aromático y a 1710 y 1671 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos imida.



**Esquema 3.** Ruta de síntesis del complejo NDI-Ru **5a**.

En la RMN <sup>1</sup>H de **5** realizada en DMSO-*d*<sub>6</sub> se observan las señales correspondientes al compuesto. En 9.24 ppm se encuentra el doblete que integra para dos hidrógenos con *J* de 4.0 Hz correspondiente a H-12. En 7.88 ppm se observa un doble de dobles con *J* de 4.0 y 8.0 Hz que integra para los dos hidrógenos H-11, en 8.71 ppm se observa un doblete con *J* de 8.0 Hz que integra para los dos hidrógenos H-10, en 8.33 ppm se observa el singulete que integra para los dos hidrógenos H-9. En 8.59 ppm se observa el doblete con *J* de 7.6 Hz que integra para los dos hidrógenos H-15, en 7.76 ppm se observa el doble de dobles con *J* de 7.6 y 4.8 Hz que integra para los dos hidrógenos H-14. En 9.20 ppm se observa el doblete con *J* de 4.8 Hz que integra para los dos hidrógenos H-13 y a 8.82 ppm se observa el singulete correspondiente a los cuatro hidrógenos H-2, H-3, H-6 y H-7.

El complejo **5a** fue obtenido con un rendimiento de 72 % a partir del compuesto **5** realizando un intercambio de ligandos de la sal de rutenio correspondiente. En el espectro de FTIR se observa a 3350 cm<sup>-1</sup> una banda ancha correspondiente al

estiramiento O-H de los ligandos incorporados, a  $3080\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento C-H aromático, a  $2105\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento C=C de los sistemas aromáticos. En  $1710$  y  $1634\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico C=O de los grupos imidas y en  $1620\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento C=O de los ácidos carboxílicos.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **5** (Figura 37a) fue empleado como base para el seguimiento de las señales de **5a** debido a la complejidad del espectro y al desdoblamiento pobre de las señales de los complejos al disminuir su solubilidad. Un dato que es importante resaltar es que la multiplicidad de las señales en el espectro no se aprecia claramente debido a la presencia del centro metálico de rutenio, sin embargo, es una prueba de la incorporación del metal a la estructura de la NDI.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 37b) de **5a** obtenido en  $\text{DMSO}_{d6}$  se observan las señales características de **5**, y a  $8.91\text{ ppm}$  un doblete con  $J$  de  $4.8\text{ Hz}$  que integra para los ocho hidrógenos H-17. En  $8.84\text{ ppm}$  se observa el singulete que integra para doce hidrógenos correspondiente a los hidrógenos H-2 y H-18 que se encuentran solapados y en  $7.91\text{ ppm}$  se encuentra el doblete con  $J$  de  $4.8\text{ Hz}$  que integra para diez hidrógenos que corresponde a los hidrógenos H-11 y H-16 cuyas señales se encuentran traslapadas.

En el análisis termogravimétrico de **5a** se observan de  $80$  a  $120^\circ\text{C}$  la pérdida en peso atribuida al agua adsorbida en la muestra. La descomposición térmica de la NDI está dada en tres etapas, la primera caída se da a partir de los  $250^\circ\text{C}$  y tiene una pérdida en peso del  $25\%$ , la segunda caída en peso se da a los  $308^\circ\text{C}$  y la última etapa se da a los  $405^\circ\text{C}$  quedando solamente el residuo metálico de  $15\%$  que corresponde al peso de  $\text{RuO}_2$ .

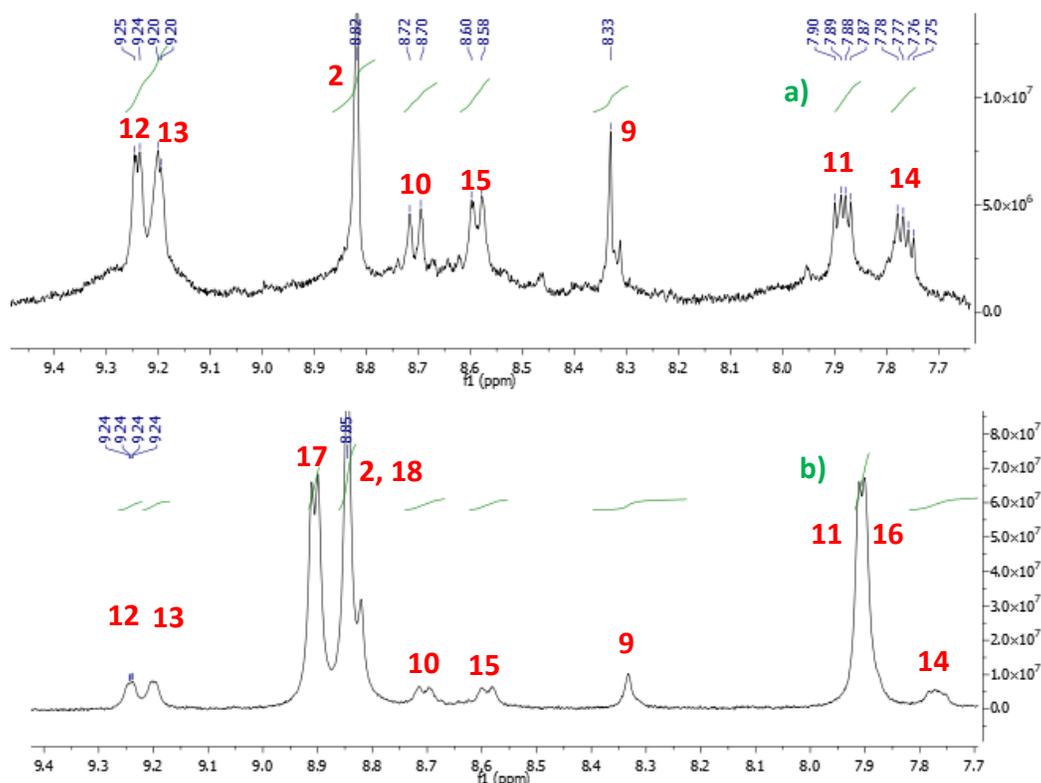
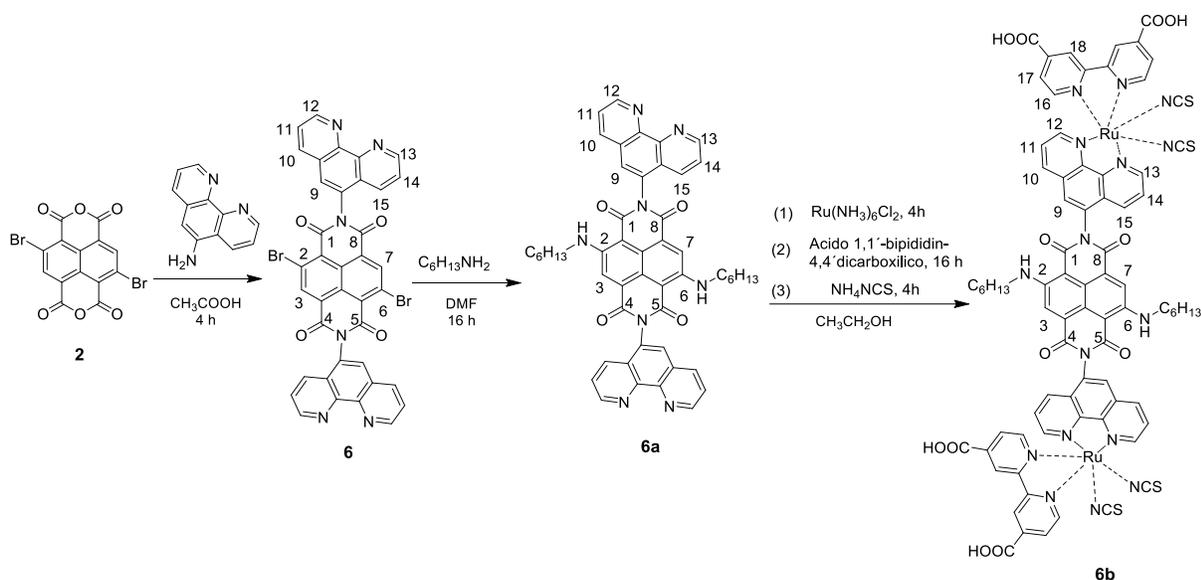


Figura 37. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de a) compuesto **5** y b) compuesto **5a**.

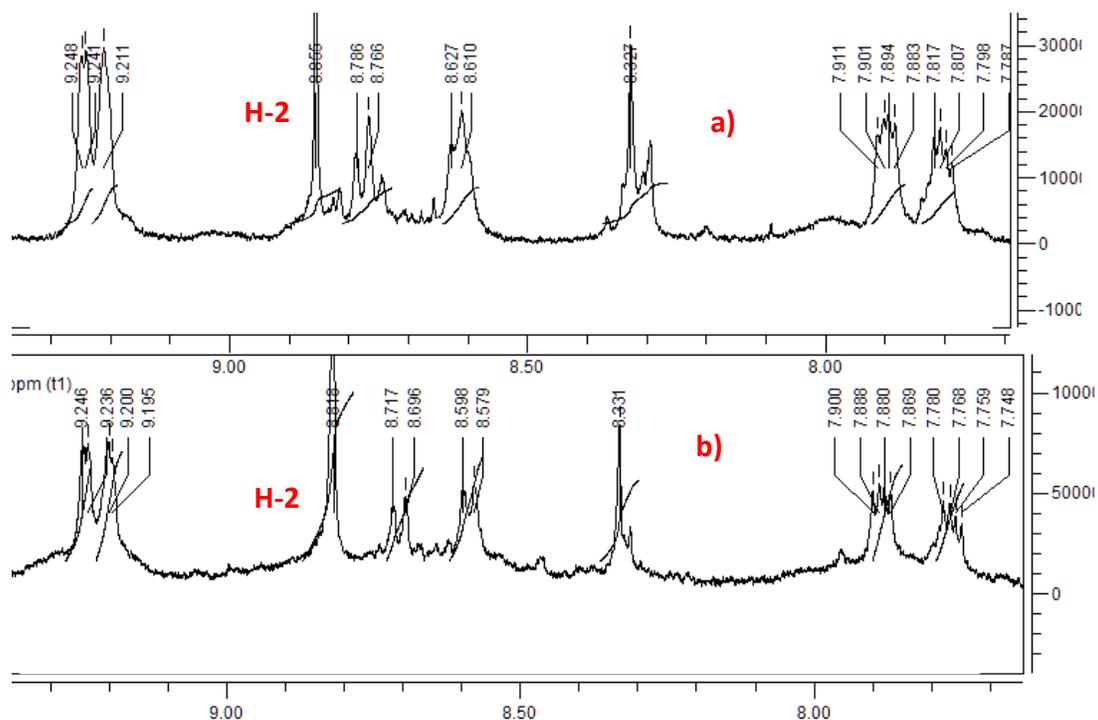
#### 4.3.2. Síntesis y caracterización de **6b**

La síntesis del complejo **6b** fue llevada a cabo en etapas distintas que se muestran en el Esquema 4, en donde el primer intermedio de reacción **6** fue obtenido con un rendimiento del 68 % a través de una reacción de condensación. En el espectro de FTIR de **6** a  $3030\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento C-H aromático. En  $1713$  y  $1672\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento C=O simétrico y asimétrico de los grupos imida, indicando la formación de la NDI.



**Esquema 4.** Ruta de síntesis del complejo **6b**.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **6** fue realizado en  $\text{DMSO}-d_6$  y comparado con el espectro de **5** (Figura 38) se observan las mismas señales características, con la diferencia única de que el singulete correspondiente a los hidrógenos H-8 integra para dos hidrógenos debido a la presencia de los bromos en las posiciones 2,6 de la NDI.



**Figura 38.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de a) compuesto **5** y b) compuesto **6**.

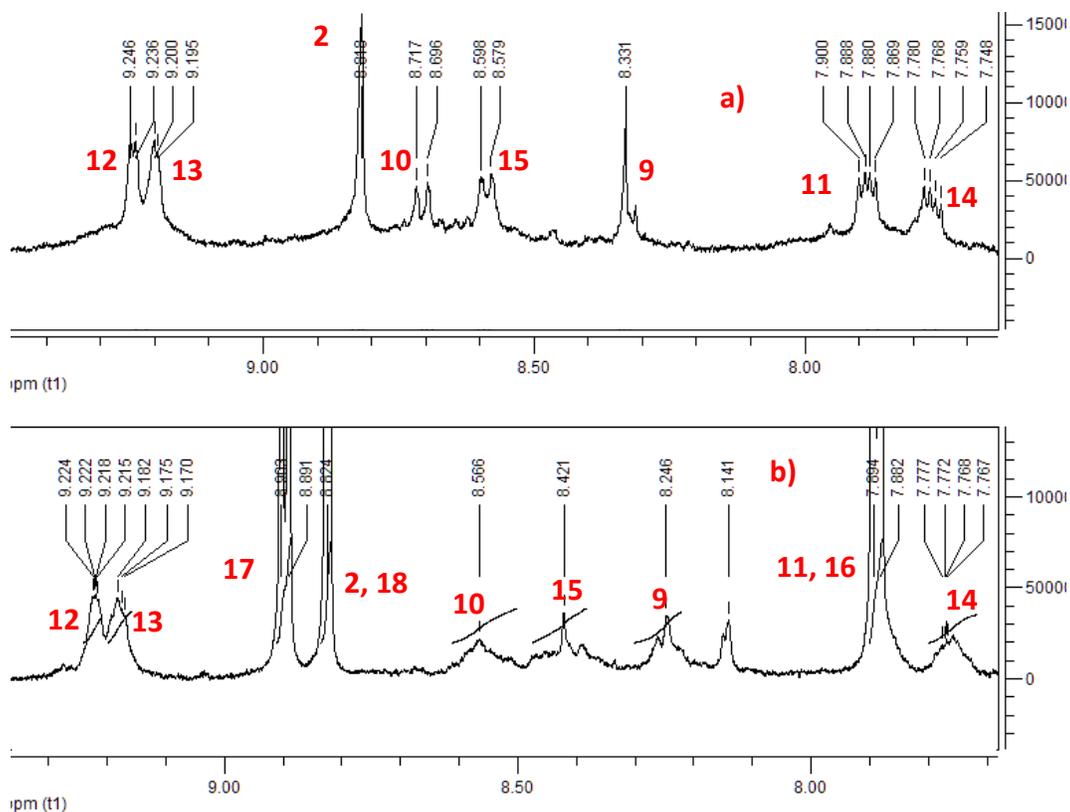
La NDI **6a** fue obtenida con un rendimiento del 58 % mediante la sustitución nucleofílica de los bromos en el compuesto **6**. En el espectro de FTIR se observan en 3250 y 1582  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento y de flexión N-H pertenecientes a la *n*-hexilamina. En 3026 y 3032  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de estiramiento C-H aromático, a 2923 y 2830  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento C-H alifático pertenecientes a los hexilos en las posiciones 2 y 6 de la NDI. En 1688 y 1638  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos imida.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **6a** obtenido en  $\text{CDCl}_3$  se observan las señales pertenecientes a **6**, además de señales nuevas pertenecientes al sustituyente en las posiciones 2,6 de la NDI. En 3.13 ppm se encuentra un multiplete que integra para los cuatro hidrógenos H-3', a 1.56 ppm el multiplete que integra para los cuatro hidrógenos H-4', y en 1.15 ppm el multiplete que integra para doce hidrógenos correspondientes a los metilenos restantes. A 0.90 ppm se tiene un triplete que integra para los seis hidrógenos de los metilos.

El complejo **6b** se obtuvo con un rendimiento de 87% a partir de una reacción de intercambio de ligandos entre **6a** y la sal de rutenio correspondiente. En el espectro de FTIR se observa la banda ancha de estiramiento O-H de los ligandos en 3115  $\text{cm}^{-1}$ . En 3230 y 1585  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento y de flexión N-H de las aminas en las posiciones 2 y 6 de la NDI. En 3040  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda de estiramiento C-H aromático. En 2930 y 2836  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento C-H alifático. En 2050  $\text{cm}^{-1}$  una banda final e intensa perteneciente a N=C=S mostrando la incorporación del ligando. En 1692 y 1639  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos imida.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **6b** realizado en  $\text{DMSO}-d_6$  se observan señales similares a las del compuesto **5** (Figura 39) desplazadas a campo alto y con algunas diferencias. El hidrógeno H-2 se encuentra solapado con el singulete del hidrógeno H-18 a 8.82 ppm, por lo que integra para seis hidrógenos. En 8.90 ppm se observa el doblete con *J* de 4.8 Hz que integra para los cuatro hidrógenos H-16. A 7.89 se observa el doblete

con  $J$  de 4.8 Hz que integra para los seis hidrógenos de las posiciones H-11 y H-17. En 3.05 ppm se observa el multiplete que integra para los cuatro hidrógenos de los metilenos alfa a amina. En 1.61 ppm se observa el multiplete que integra para los cuatro hidrógenos beta al grupo amino, a 1.23 ppm se observa el multiplete que integra para los doce hidrógenos de los metilenos restantes y en 0.79 ppm se observa el triplete con  $J$  de 6.0 Hz que integra para los seis hidrógenos correspondiente a los metilos.

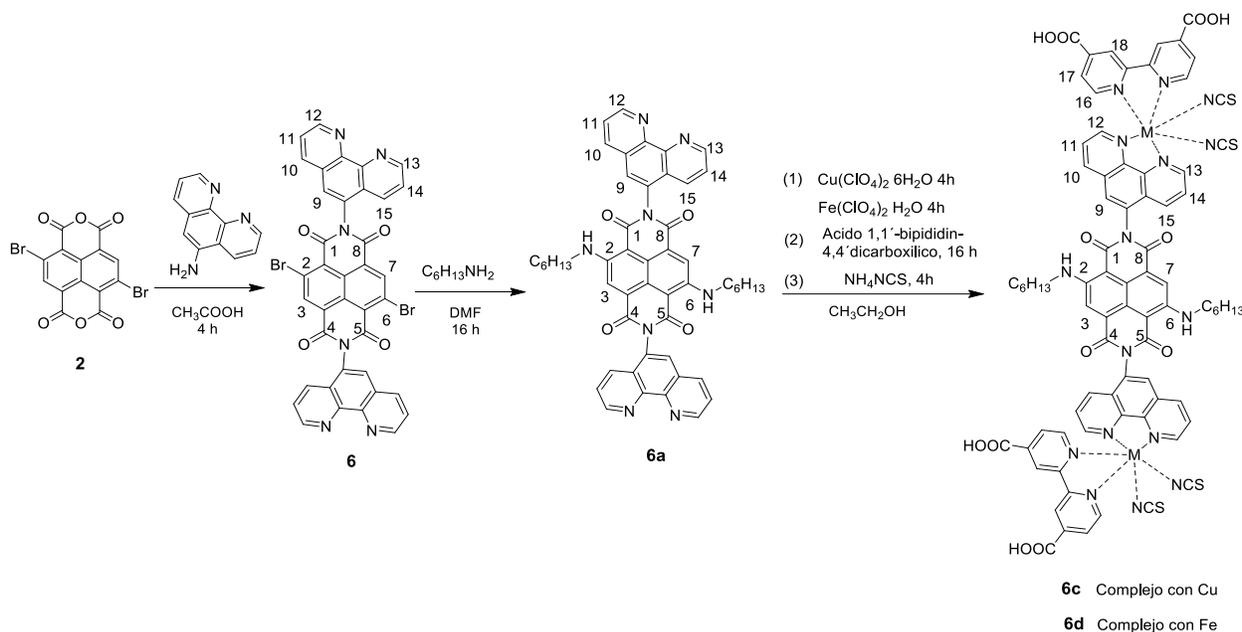


**Figura 39.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de a) compuesto **5** y b) compuesto **6b**.

En el análisis termogravimétrico de **6b** se observa la descomposición térmica de la NDI en dos etapas; la primera caída se da a partir de los 275 °C con una pérdida en peso del 50 %, la segunda caída en peso se da a 375 °C y se observa un residuo metálico del 15.21 %, correspondiente al residuo metálico de la molécula en forma de  $\text{RuO}_2$ .

#### 4.4. Síntesis de complejos de Fe<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> con NDI

La metodología empleada para la síntesis de los complejos con hierro y cobre fue la misma que se utilizó para sintetizar los complejos **6a** y **6b** (Esquema 5) variando la sal metálica utilizada dependiendo del núcleo metálico.



**Esquema 5.** Ruta de síntesis empleada para la obtención de los complejos **6c** y **6d**.

La NDI **6c** fue obtenida con un rendimiento del 78 %. En el espectro de FTIR se observa a 3400-3200 cm<sup>-1</sup> una banda ancha correspondiente al estiramiento OH de los ácidos carboxílicos. En 3224 y 1584 cm<sup>-1</sup> se encuentran las bandas de estiramiento y de flexión N-H pertenecientes a la *n*-hexilamina. En 3018 y 3009 cm<sup>-1</sup> se encuentran las bandas de estiramiento C-H aromático, a 2975 y 2830 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas de estiramiento C-H alifático pertenecientes a los hexilos en las posiciones 2 y 6 de la NDI, a 2101 cm<sup>-1</sup> se observa la banda de estiramiento N=C=S correspondiente al tiocianato, a 1659 y 1639 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos imida.

Debido a que el compuesto **6c** tiene cobre en su estructura no fue posible la obtención de un espectro por resonancia magnética nuclear, al ser el  $\text{Cu}^{2+}$  un ion paramagnético impidiendo el correcto desdoblamiento de las señales.

En el análisis termogravimétrico de **6c** se observa la descomposición térmica de la NDI en dos etapas; la primera caída se da a partir de los 228 °C con una pérdida en peso del 28 %, la segunda caída en peso se da a los 300 °C, observándose un residuo metálico del 11 % que concuerda con el porcentaje en peso del residuo metálico en forma de  $\text{CuO}$ .

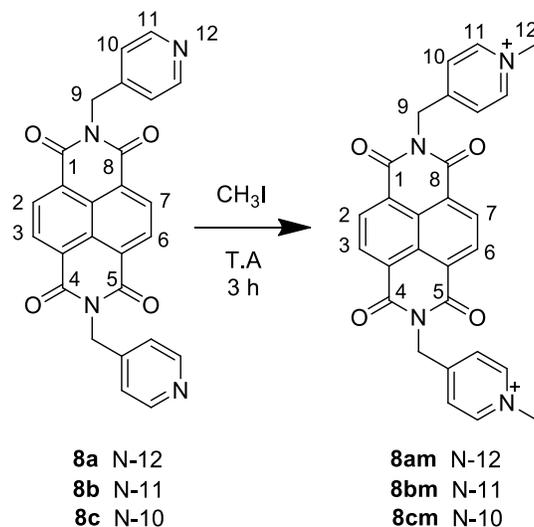
La NDI **6d** fue obtenida con un rendimiento del 84 %. En el espectro de FTIR se observa de 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$  una banda ancha correspondiente al estiramiento OH de los ácidos carboxílicos. En 3372 y 1585  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de estiramiento y de flexión N-H pertenecientes a la *n*-hexilamina, a 3019  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de estiramiento C-H aromático, a 2975 y 2927  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento C-H alifático pertenecientes a los hexilos en las posiciones 2 y 6 de la NDI. En 2050  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento N=C=S correspondiente al tiocianato, a 1687 y 1662  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos imida.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la NDI **6d** se observó un corrimiento de las bandas a campo bajo además de que la presencia del Fe induce que las señales no desdoblen de manera adecuada, debido a que los hidrógenos se acoplan con el Fe. En 10.48 ppm se observa un singulete ancho que integra para dos hidrógenos y a 11.94, 11.81 y 11.68 ppm se observan tres singuletes anchos que integran para cuatro hidrógenos cada uno, estos singuletes anchos corresponden a las 14 señales de las fenantrolinas unidas a las imidas. En 12.65 ppm se observa un singulete ancho que integra para cuatro hidrógenos y a 13.65 y 13.58 ppm se observan dos singuletes anchos que integran para cuatro hidrógenos cada uno, correspondientes a los ácidos 1,4 bipyridincarboxílicos de los ligandos.

En el análisis termogravimétrico de **6d** se observa la descomposición térmica de la NDI en dos etapas, la primera caída se da a partir de los 185 °C con una pérdida en peso del 18 %, la segunda caída en peso se da a los 375 °C, con un residuo metálico del 8 % correspondiente al peso de metal presente en el compuesto en forma de FeO.

#### 4.5. Síntesis de NDIs metiladas

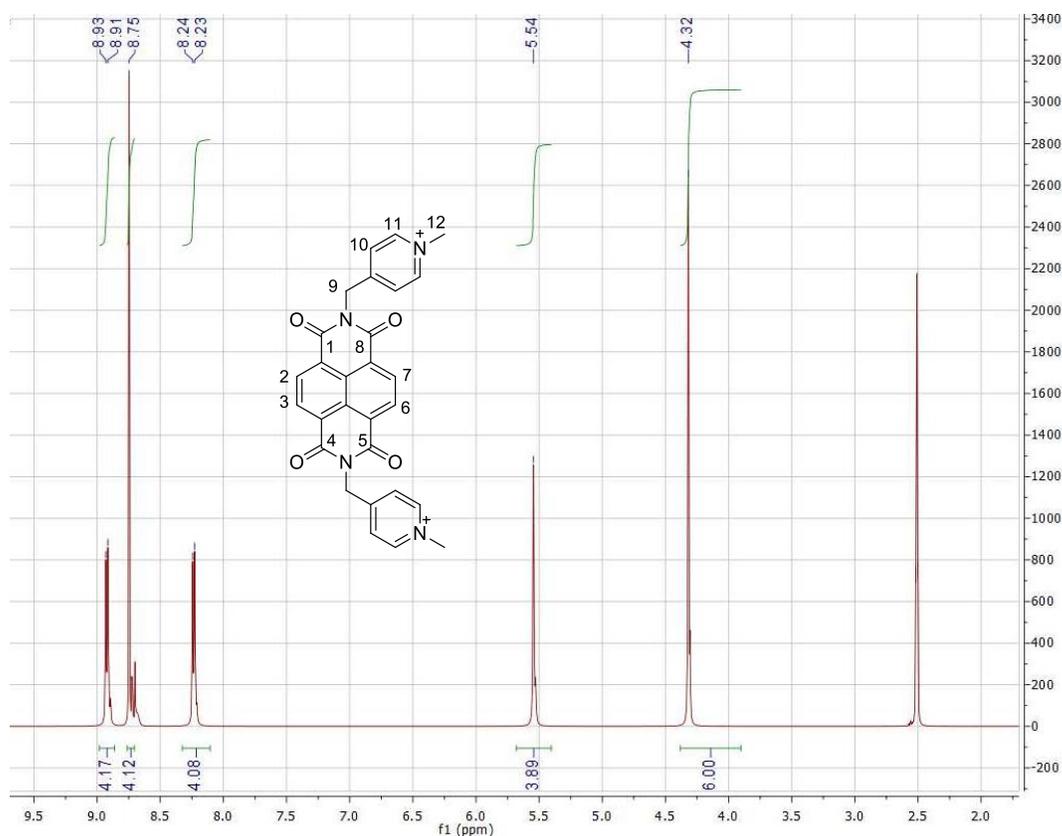
En los reportes de intercaladores de ADN empleando NDIs un requisito importante es que la molécula tenga cargas en su estructura, específicamente en las aminas cuaternarias o piridinas. La razón es conferir propiedades anfífilas a la molécula y favorecer la interacción con los fosfatos de los nucleótidos. En este trabajo se emplearon NDIs previamente sintetizadas,<sup>62</sup> y **3e'** para realizar una reacción de metilación como se observa en la Figura 40. La reacción se llevó a cabo utilizando CH<sub>3</sub>I a temperatura ambiente durante 3 h. Los resultados obtenidos muestran que compuesto **8am** (N en posición 12) fue obtenido con un rendimiento del 83%, mientras que la reacción con la NDI **8c** (N en posición 10) no procedió incluso aumentando el tiempo de reacción y la temperatura. Este resultado se atribuye al impedimento producido por los carbonilos de las imidas dificultando la metilación. En cuanto a la NDI **8b** (N en la posición 11) se obtuvo el producto monometilado en forma pura y se procedió a estudiarse de esta forma. Por otra parte, el compuesto obtenido a partir de **3e'** (**3e'm**) se obtuvo con un rendimiento del 76 %. Los compuestos obtenidos presentan solubilidad parcial en agua a diferencia de sus correspondientes análogos, requisito importante para las pruebas de viabilidad celular y su estudio como intercaladores de ADN posibles.



**Figura 40.** Reacción empleada para sintetizar NDIs metiladas.

En el espectro de FTIR de **8am** se observan en  $3030\text{ cm}^{-1}$  la banda de estiramiento C-H aromática, en  $2879$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento C-H alifáticas y en  $1768$  y en  $1733\text{ cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento simétrica y asimétrica de C=O de las imidas.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  realizado en  $\text{DMSO-}d_6$  (Figura 41) se observa en  $8.92$  ppm un doblete con  $J$  de  $8.0\text{ Hz}$  que integra para los cuatro hidrógenos alfa al nitrógeno H-11, en  $8.75$  ppm se observa un singlete que integra para los cuatro hidrógenos del naftaleno (2, 3, 6, 7), a  $8.23$  ppm se observa un doblete con  $J$  de  $8.0\text{ Hz}$  que integra para los cuatro hidrógenos beta al nitrógeno H-10. En  $5.54$  ppm se observa el singlete que integra para los cuatro hidrógenos de los metilenos y finalmente, en  $4.32$  ppm se observa el singlete que integra para los seis hidrógenos de los metilos.



**Figura 41.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **8am** obtenido en  $\text{DMSO-d}_6$ .

El compuesto **8bm** fue obtenido con un rendimiento del 92%. En el espectro de FTIR se observan en  $3030$  y  $3014\text{ cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento C-H aromáticas, en  $2865$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento C-H alifáticas, en  $1735$ ,  $1723$  y en  $1712\text{ cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento simétrica y asimétrica de C=O de las imidas. Se observan tres señales debido a que la NDI solo esta metilada en una de las piridinas.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  realizado en  $\text{DMSO-d}_6$  (Figura 42) se observa en  $9.10$  ppm un singulete que integra para el hidrógeno H-10, en  $8.95$  ppm se observa un doble de dobles con  $J$  de  $8.0$  y  $2.5$  Hz que integra para dos hidrogeno H-11 y H12. En  $8.77$  ppm se observa el multiplete que integra para el hidrógeno H-13, en  $8.75$  ppm se observa el doblete con  $J$  de  $8.0$  Hz que integra para los hidrógenos H-2 y H-7, mientras que a  $8.73$  ppm se observa el doblete con  $J$  de  $8.0$  Hz que integra para los hidrógenos H-3 y H-6. En  $8.77$  ppm se observa el multiplete que integra para un hidrógeno correspondiente

a H-10'. En 8.13 ppm se observa un doble de dobles con  $J$  de 8.0 y 1.0 Hz que integra para un hidrógeno H-13', en 7.89 ppm se observa un doble de dobles con  $J$  de 8.0 y 1.0 Hz que integra para un hidrógeno H-12'. En 5.45 ppm se observa un doblete con  $J$  de 16 Hz que integra para los cuatro hidrógenos H-9, en 4.34 ppm se observa un singulete que integra para los tres hidrógenos del metilo.

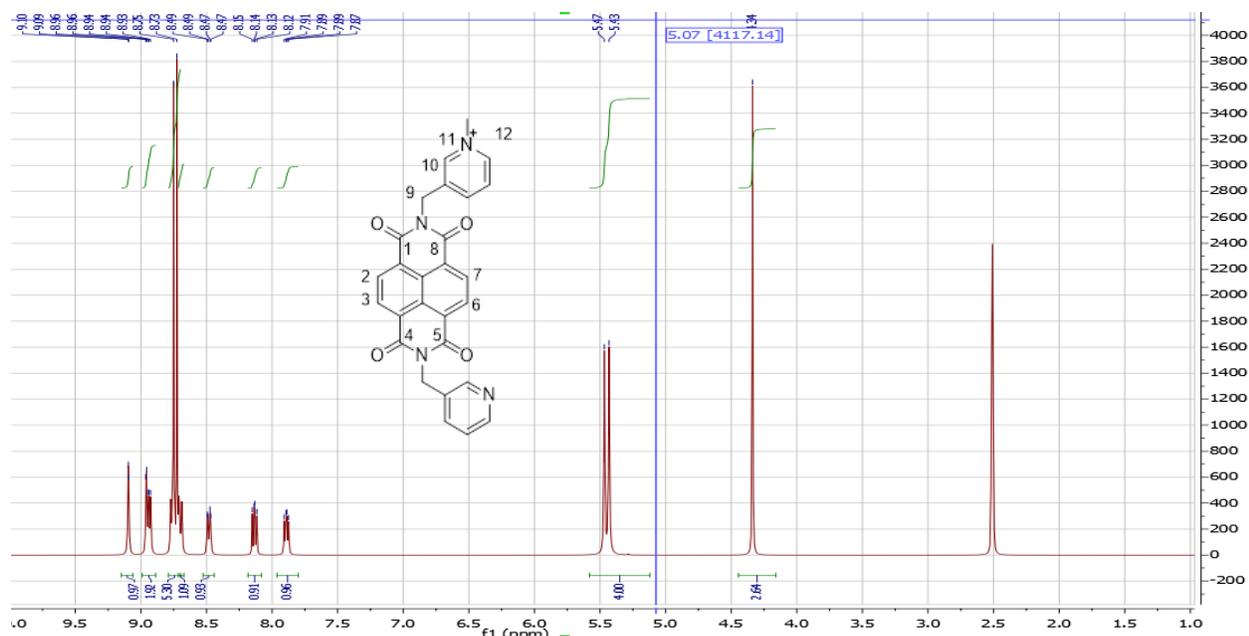


Figura 42. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **8bm** realizado en  $\text{DMSO-d}_6$ .

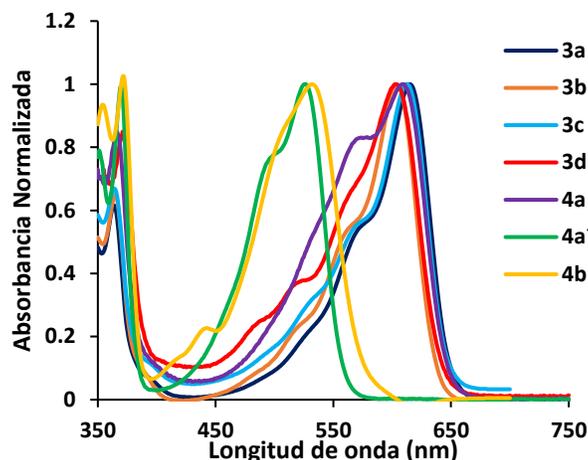
#### 4.6. Propiedades ópticas de las NDIs.

Un de los objetivos de este proyecto fue estudiar el potencial de estas NDIs nuevas como potenciales quimiosensores de cationes.<sup>62-64</sup> Las NDIs sintetizadas tienen bandas de absorción similares (Figura 43), en la región del UV-visible van de 300 a 420 nm y corresponden a las transiciones  $\pi-\pi^*$  de la estructural base de la NDI, por otro lado, debido a la similitud de los cromóforos presentan transiciones  $n-\pi^*$  en la región visible con absorbancias que van de 450 a 700 nm. Los valores máximos son similares con una variación únicamente de 10 a 20 nm, con excepción de **4b** el cual al tener un sustituyente electroattractor en el sistema aromático como es el grupo ciano directamente unido al grupo amino, ocurre una deslocalización electrónica hacia el sustituyente y hacia los anillos del naftaleno desplazando la banda a menores longitudes de onda.

La determinación de los coeficientes de absorptividad molar se realizó en acetonitrilo empleando concentraciones desde  $5 \times 10^{-7}$  hasta  $1 \times 10^{-3}$  M (Tabla 6). Además, se determinó que la concentración de trabajo óptima es de  $5 \times 10^{-5}$  M.

**Tabla 6.** Coeficientes de absorptividad molar de las NDIs sintetizadas.

NDI	$\xi$ (Lcm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	NDI	$\xi$ (Lcm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
<b>3a</b>	19401	<b>4a'</b>	18766
<b>3b</b>	14645	<b>4a</b>	17186
<b>3c</b>	13294	<b>4b</b>	14624
<b>3d</b>	8692	<b>6b</b>	12340
<b>3d'</b>	7546	<b>6c</b>	13573
<b>3e'</b>	8457	<b>6d</b>	8090
<b>3f</b>	9673		
<b>3f'</b>	10007		

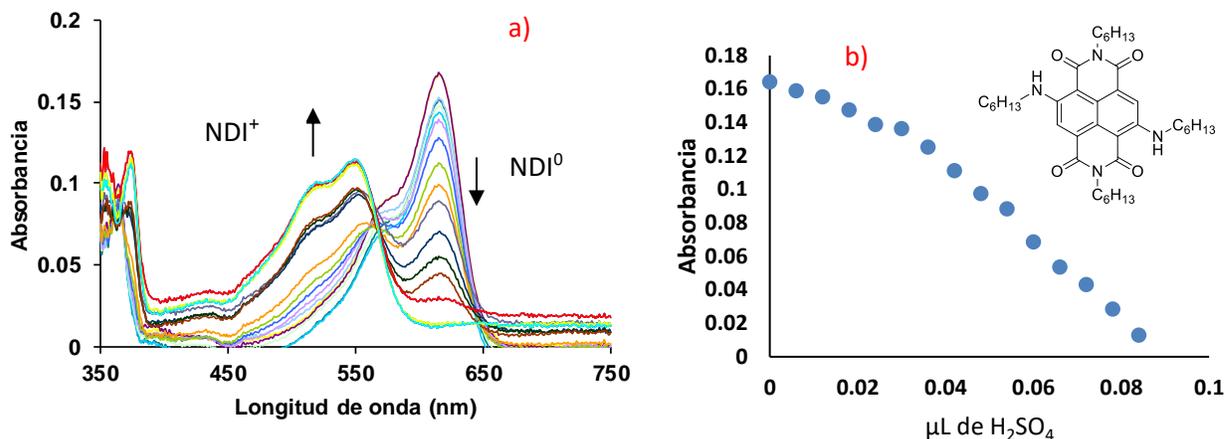


**Figura 43.** Espectro de UV-visible de las NDIs sintetizadas.

Los coeficientes de absorción molar de las NDIs sintetizadas van desde los 7546 a 19401  $\text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , lo que las hace candidatas viables en aplicaciones ópticas. Además, todas las NDIs presentan bandas en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético, además de que pueden ser sensibles al pH del medio debido a los sustituyentes ionizables, volviéndolos candidatos buenos para su aplicación como sensores colorimétricos de pH o sensores de iones.

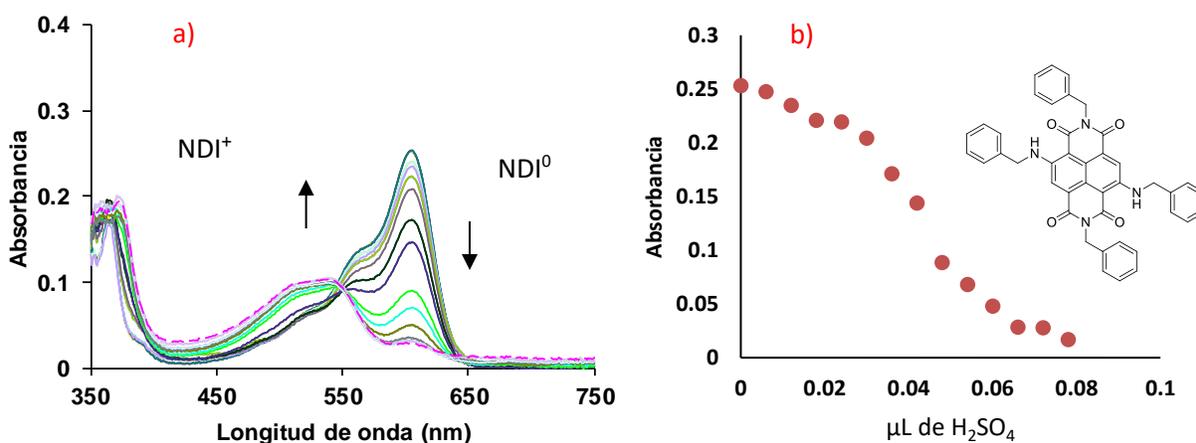
#### 4.7. Efecto de la concentración de iones $\text{H}^+$ en el espectro de absorción de las NDIs

Debido a las capacidades de absorción en la región visible que presentaron las NDIs y la posibilidad que tienen éstas de protonarse, se realizaron titulaciones utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para observar el efecto que tiene la protonación sobre la absorbancia de **3a**. Conforme se realizaron adiciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (3  $\mu\text{L}$ ) la banda de absorción en 640 nm se abatió, mientras que surgió una banda nueva alrededor de 550 nm, mostrando un punto isobéptico a una concentración 10 mM (200 eq) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Este comportamiento se debe a que los electrones de la amina unida al núcleo de la NDI se encuentran comprometidos por la protonación y se minimiza la deslocalización de carga hacia el núcleo de la NDI (Figura 44). Estos experimentos se realizaron en DCM debido a que las NDIs presentan hidrofobicidad alta.



**Figura 44.** Espectro de UV-Vis obtenido en a) la titulación en ACN de **3a**  $5 \times 10^{-5}$  M con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y b) variación de la absorbancia máxima (625 nm) al adicionar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

El mismo experimento se realizó con **3b** titulando con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, conforme se realizaron adiciones de  $3 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la banda de absorción en  $610 \text{ nm}$  se abate, mientras que surge una banda nueva alrededor de  $520 \text{ nm}$ , mostrando un punto isobéptico a una concentración  $8 \text{ mM}$  ( $160 \text{ eq}$ ) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Este efecto es el mismo presentado por **3a**, debido a que los electrones de la amina unida al núcleo de la NDI están comprometidos en la protonación (Figura 45). Sin embargo, **3b** presenta una sensibilidad mayor requiriéndose una menor cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para propiciar cambios en las bandas de absorción, posiblemente por un efecto anisotrópico generado por los bencilos unidos a la amina, favoreciendo la interacción de los electrones de **3b** con los iones hidrón en el medio.



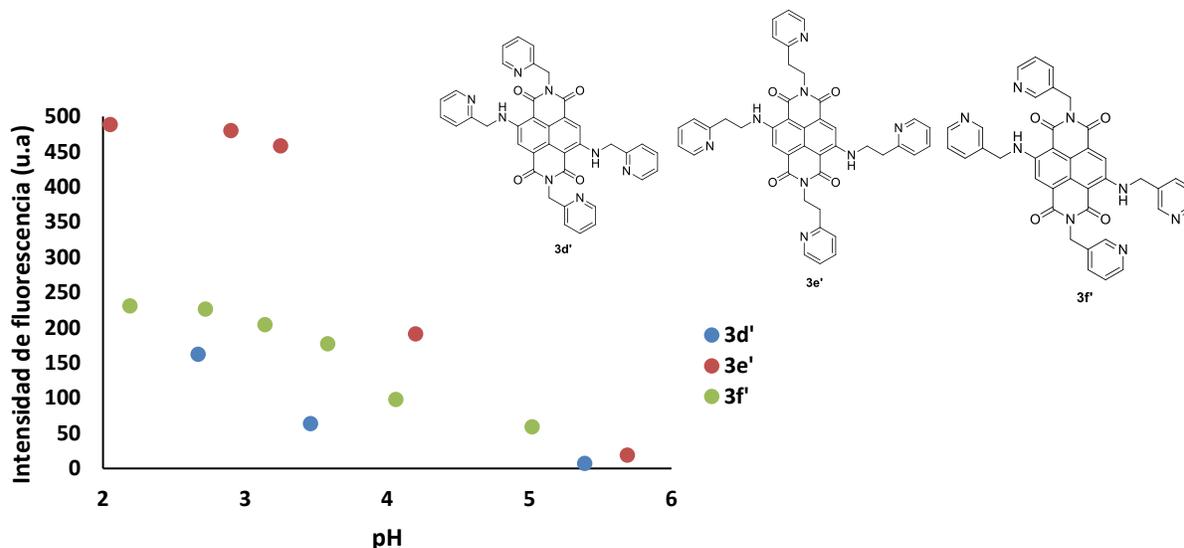
**Figura 45.** Espectros de UV-Vis obtenidos en a) la titulación en ACN de **3b**  $5 \times 10^{-5}$  M con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y b) variación de la absorbancia máxima (615 nm) al adicionar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

#### 4.7.1. Efecto del pH en la emisión de fluorescencia de las NDIs **3d'**, **3e'** y **3f'**.

Las NDIs modificadas con grupos piridina en el naftaleno presentaron solubilidad parcial en agua, lo que permitió estudiar el efecto del pH en la fluorescencia de las NDIs. En la literatura existen reportes de NDIs similares cuya fluorescencia aumenta conforme se disminuye el pH del medio,<sup>65</sup> atribuido a que los grupos piridina unidos a la NDI absorben parte de la energía emitida por la NDI propiciando una disminución de la fluorescencia de la molécula, sin embargo, cuando las piridinas se protonan (por debajo de un valor de pH de 6 ocurre un aumento en la fluorescencia).

En las NDIs estudiadas en este trabajo se observa el mismo efecto, llegando a una intensidad de fluorescencia máxima a un pH de aproximadamente 2, sin embargo, a valores de pH mayores a 5 la fluorescencia se apaga por completo (Figura 46) debido a un FRET interno debido a un cambio conformacional dado por la protonación de las piridinas. Este comportamiento es favorable porque permite estudiar la interacción con cationes en medio ácido, ya que a valores de pH mayores a 6 es posible formar hidróxidos del metal que se está analizando y en algunos casos se forman precipitados

que interfieren con el análisis. En el análisis realizado por UV-visible no se observan cambios significativos en las bandas de absorción de los compuestos indicando que el proceso de transferencia electrónica  $n-\pi^*$  no se ve inhibido significativamente.



**Figura 46.** Efecto del pH en la fluorescencia de las NDIs ( $5 \times 10^{-5}$  M) modificadas con un grupo piridina en medio acuoso.

A pesar de que las tres NDIs presentan un comportamiento similar con el pH del medio, la NDI que presenta una mayor sensibilidad es **3e'**, mientras que la menos sensible es **3f'**. Esto puede deberse a la cercanía que existe entre la densidad electrónica de la piridina y el nitrógeno del sustituyente amino en el caso de **3e'** haciendo la molécula más susceptible a la protonación.

#### 4.8. Estudio de la interacción con cationes por absorción electrónica y espectroscopia de fluorescencia

En la literatura existen trabajos que describen la implementación de NDIs con sustituyentes tanto en los grupos imida como en las posiciones 2 y 6, además de la capacidad de formar complejos de 5 y 6 miembros. Entre los grupos de investigación principales se encuentran Li y colaboradores que han sintetizado NDIs sensibles a

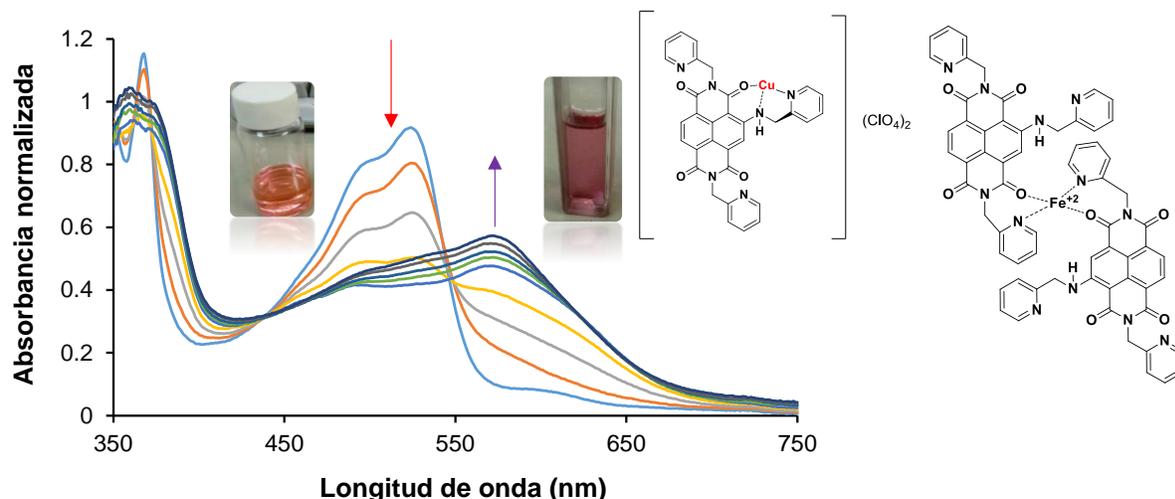
metales distintos.<sup>13,57,62</sup> Por esta razón, se sintetizaron y estudiaron NDIs con estructuras similares en la detección de cationes como son: **3d**, **3d'**, **3e**, **3e'**, **3f** y **3f'**.

Las titulaciones por espectroscopia de fluorescencia (con slit de 2.5) y UV-visible fueron realizadas a una concentración  $5 \times 10^{-5}$  M de NDI en acetonitrilo grado HPLC, agregando alícuotas de 6  $\mu\text{L}$  de la solución del metal correspondiente (sal de perclorato) con una concentración  $5 \times 10^{-3}$  M. Las pruebas realizadas en agua se llevaron a cabo utilizando las mismas condiciones en un medio ácido (pH de 3.84 para **3e'** y 4.32 para **3f'**), en el que las NDIs presentan solubilidad y fluorescencia mayor. Además, esto permitió descartar la formación de hidróxidos de metal en medio alcalino.

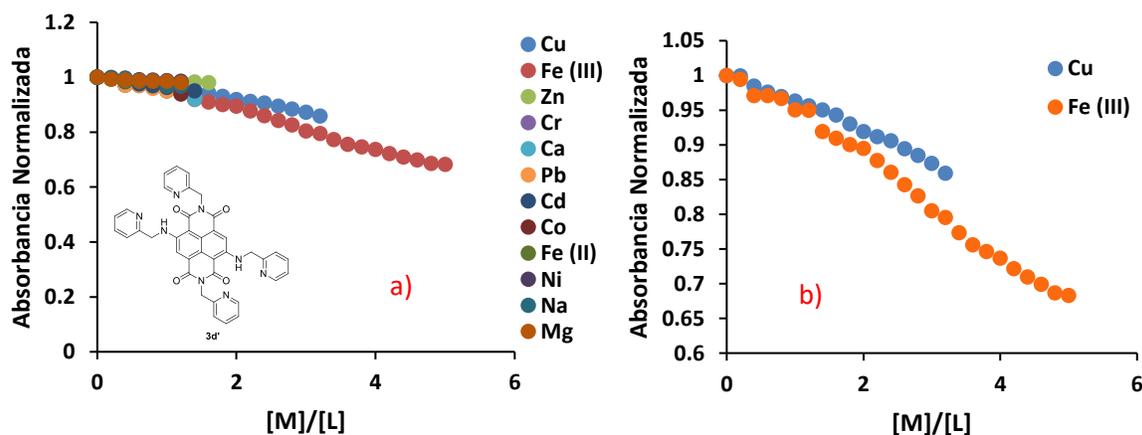
#### 4.8.1. Estudios por absorción electrónica

Las titulaciones realizadas se llevaron a cabo con sales de los cationes siguientes:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Los resultados obtenidos de las titulaciones por espectroscopia de UV-visible mostraron que **3d'** es sensible únicamente a iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . En las mediciones la banda de absorción en 580 nm disminuye de manera similar con ambos metales. En el caso de  $\text{Cu}^{2+}$  también se observa la formación de una banda nueva a 634 nm (Figura 46). Además, la solución presenta un cambio colorimétrico pasando de naranja a violeta, atribuido a la formación de un complejo en el que los electrones libres del grupo amino pueden participar alojándose en los orbitales d vacíos del  $\text{Cu}^{2+}$ , cambiando las transiciones n- $\pi^*$  en la NDI. A pesar de que **3d'** presenta sensibilidad hacia  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 47), el cambio de color ocurre solamente con  $\text{Cu}^{2+}$  formándose una banda nueva a 565 nm. Esto puede estar relacionado con el modo de coordinación, con  $\text{Cu}^{2+}$  formando complejos en los que participan los electrones libres del grupo amino (Figura 48). La geometría que adopta principalmente el  $\text{Cu}^{2+}$  en complejos organometálicos es octaédrica distorsionada con una banda de absorción entre 600-680 nm ya que los electrones de los ligandos entran en orbitales de energía mayor (orbitales de antienlace eg).<sup>66</sup> Por otro lado, los complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  en su mayoría adoptan una geometría tetraédrica, además de que al tener una cantidad de orbitales d libres mayor, los electrones de los ligandos entrarían

preferentemente en orbitales moleculares no enlazantes de menor energía que en el caso de  $\text{Cu}^{2+}$ . Además, es posible que los electrones libres de la amina no participen (Figura 47b), propiciando que no existan cambios colorimétricos. Una forma de conocer con exactitud la geometría y el modo de coordinación exacto de estos complejos sería mediante la cristalización de las estructuras lo cual no ha podido llevarse a cabo hasta el momento.



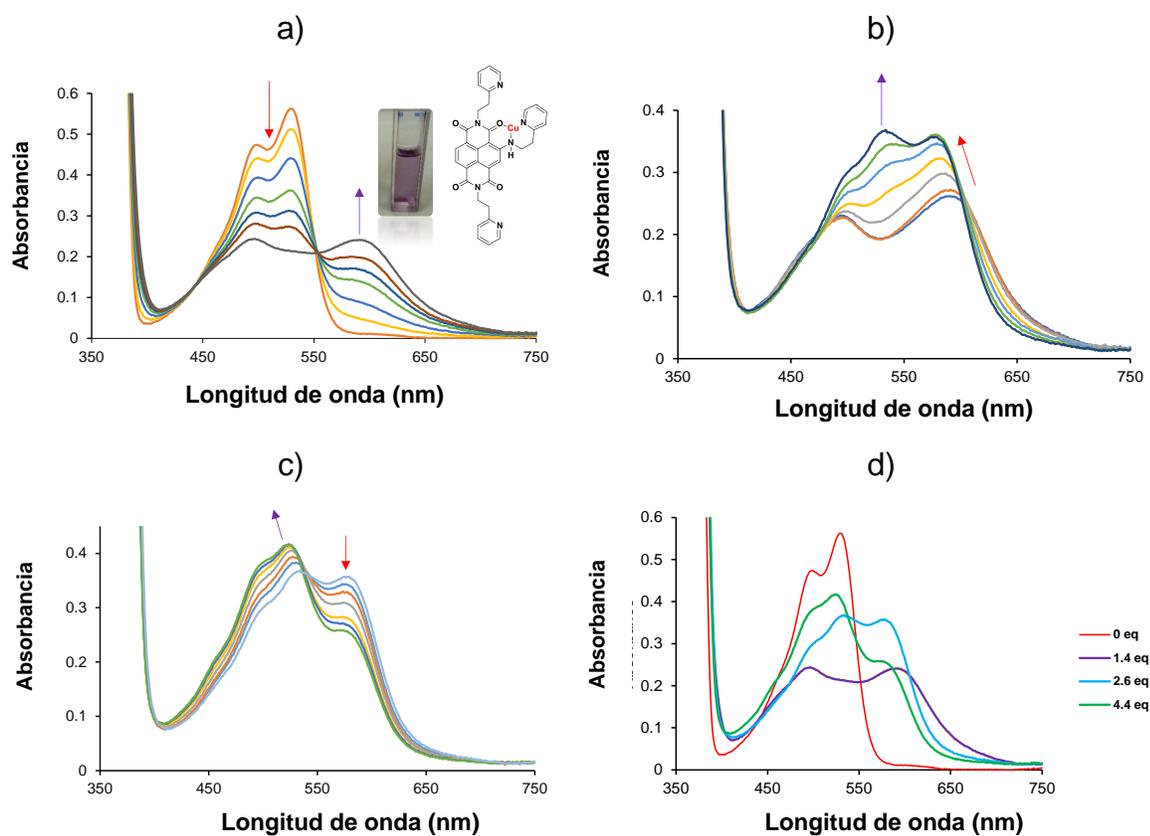
**Figura 47.** a) Espectros de absorción de  $3d'$   $5 \times 10^{-5}$  M obtenidos en la adición de 0 a 1.2 eq de  $\text{Cu}^{2+}$ . Inserto: estructura del complejo posiblemente formado con  $\text{Cu}^{2+}$  con una relación 1:1. b) estructura del posible complejo formado con  $\text{Fe}^{3+}$ .



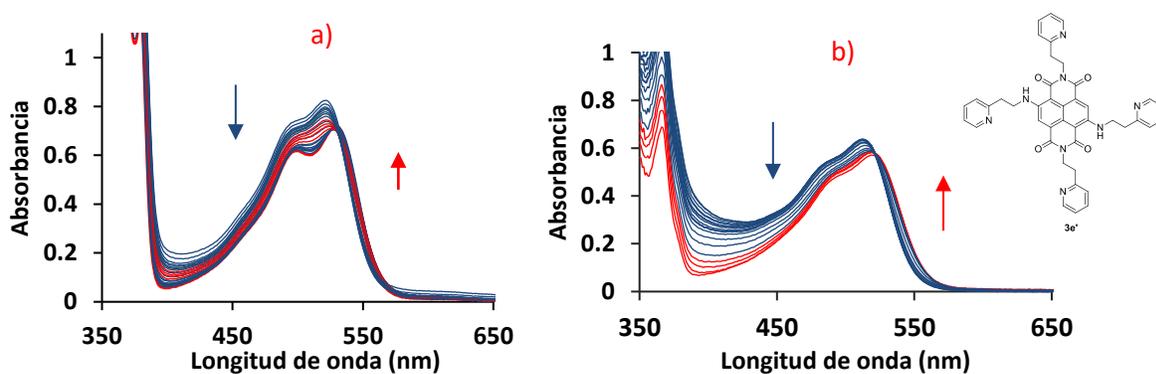
**Figura 48.** Perfil de absorbancia en ACN de  $3d'$  ( $\lambda_{565\text{nm}}$ )  $5 \times 10^{-5}$  M con a) cationes distintos y b)  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

El compuesto **3e'** presenta una respuesta similar a la de **3d'** con  $\text{Cu}^{2+}$  de 0 a 1.4 eq (Figura 49a), sin embargo, en concentraciones mayores (1.4-2.6 eq) se genera un segundo cambio en las bandas de absorción (Figura 49b), aumentando la banda en 460 nm y desplazándose a longitudes de onda mayores, mientras que la banda en 602 nm se desplaza a longitudes de onda menores. Estos resultados indican la formación de una segunda especie o un cambio en la estequiometría. Al continuar agregando alícuotas de 2.6 a 4.4 eq de  $\text{Cu}^{2+}$  la banda a 460 nm continúa desplazándose a longitudes de onda mayores mientras que la banda a 602 nm disminuye (Figura 49c) teniéndose un tercer perfil de sensibilidad.

En el trabajo de Quian y colaboradores se observa un efecto similar al de las primeras dos etapas,<sup>67</sup> atribuido a la desprotonación de la amina en la estructura. En la NDI **3e'** esto podría generar una nueva especie (**3e'**- $\text{Cu}^{2+}$ ) permitiendo explicar los primeros dos perfiles de sensibilidad. Además, un comportamiento similar se obtuvo con  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 50), sin embargo, en las titulaciones no se presenta un cambio visible en la coloración de la solución como el observado con  $\text{Cu}^{2+}$ . Mismo proceso que ocurre también con **3d'**, debido a que el complejo de  $\text{Cu}^{2+}$  es de campo bajo a diferencia de los complejos con hierro.

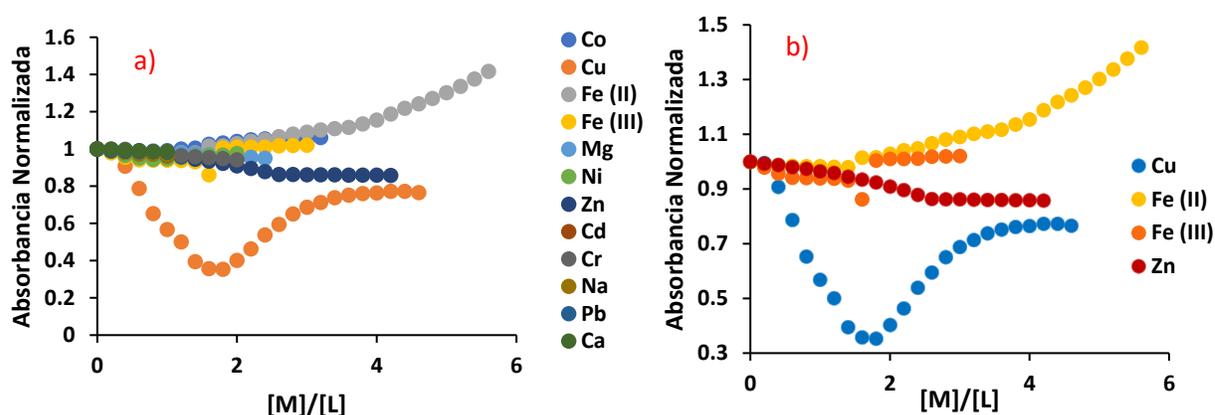


**Figure 49.** Cambios en las bandas de absorción y color en  $3e'$   $5 \times 10^{-5}$  M en ACN atribuidos a la interacción con  $\text{Cu}^{2+}$ , a) de 0 a 1.4 eq, b) de 1.4 a 2.6 eq, c) de 2.6 a 4.4 eq y d) cambios en las bandas de absorción de  $3e'$ .



**Figura 50.** Espectros de UV-Vis obtenidos en la titulación de  $3e'$   $5 \times 10^{-5}$  M en ACN con a)  $\text{Fe}^{2+}$  y b)  $\text{Fe}^{3+}$ .

Los resultados obtenidos con **3d'** y **3e'** mostraron algunos cambios en la sensibilidad y tipo de respuesta con cationes diversos y están relacionados al tamaño de cadena. El más notorio es la sensibilidad mostrada por **3e'** a cationes de tamaño mayor (Figura 51) al contar con una cadena alifática de tamaño mayor que **3d'**, permitiéndole detectar  $\text{Fe}^{2+}$ . Además, **3e'** es seis veces más sensible que **3d'** en las titulaciones realizadas con  $\text{Cu}^{2+}$  (801.22 y 5166.7 L/mol, respectivamente).

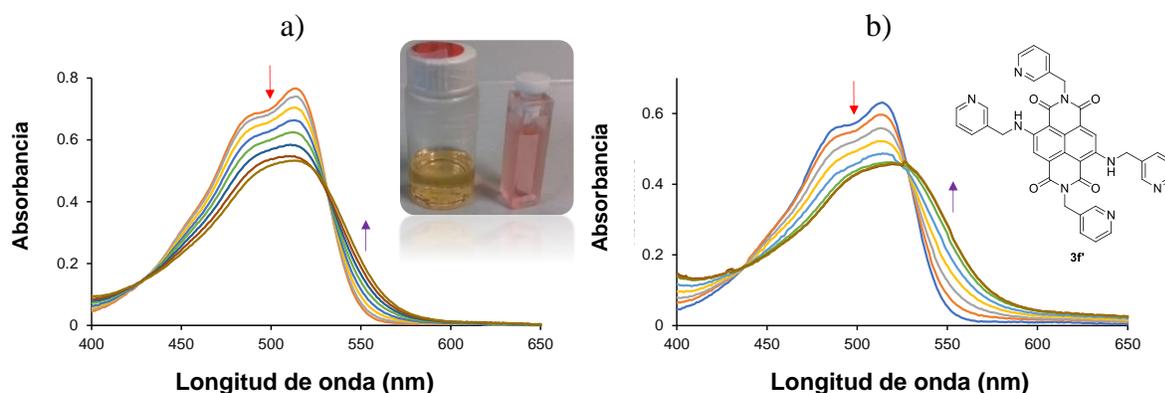


**Figura 51.** Perfil de absorbancia en ACN de **3e'** ( $\lambda_{545\text{nm}}$ )  $5 \times 10^{-5}$  M con a) cationes distintos y b) cationes con respuesta mayor.

Para profundizar en estos efectos se analizó la NDI modificada con nitrógenos en la posición 3 de la piridina **3f'**. Los principales efectos observados al cambiar la posición del nitrógeno son una solubilidad mayor en medios orgánicos, además de respuesta y sensibilidad hacia metales diversos, comportamiento que ha sido reportado en la literatura para moléculas distintas.<sup>68</sup> Es importante resaltar que esta molécula presenta respuesta óptica hacia un número de metales mayor que los análogos, sin embargo, con una sensibilidad menor.

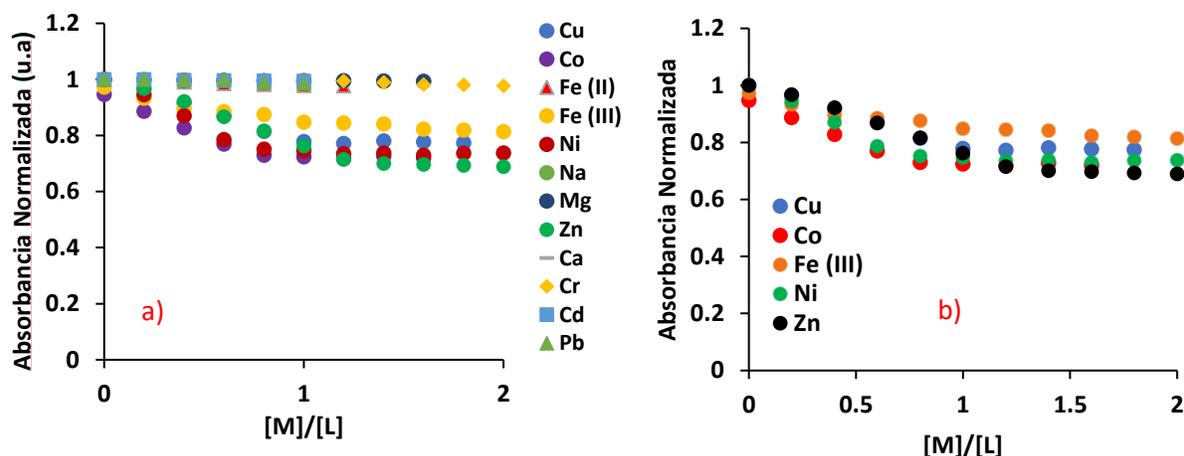
Las respuestas más significativas de **3f'** fueron obtenidas con  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  (Figura 52), pero también interacciona con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . Cuando **3f'** interacciona con estos cationes la banda de absorción a 512 nm disminuye y tiene lugar un desplazamiento batocrómico, cambiando el color de la solución de naranja a rojo (Figura 52a). El cambio colorimétrico de naranja a morado observado con las NDIs **3d'** y **3e'** no ocurre con **3f'**,

esta diferencia en color está relacionada a la participación de orbitales d diferentes en los complejos formados, dependiendo de los ángulos adoptados al cambiar la posición del nitrógeno. También propicia que a pesar de que la estequiometría de **3f'** con  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  (Figura 53) sea la misma que con **3e'** (1:1) los cambios colorimétricos observados son distintos.



**Figura 52.** Espectro UV-Vis en ACN de **3f'**  $5 \times 10^{-5}$  M al realizarse titulaciones con a)  $\text{Zn}^{2+}$  y b)  $\text{Co}^{2+}$  por UV-Visible.

En **3f'** pueden participar los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  produciendo un complejo de espín alto, cambiando las bandas de absorción a longitud de onda menor, en comparación con los complejos de **3d'** y **3e'**, en donde los orbitales que participan pueden ser  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  con energía menor, formando complejos que absorben a longitudes de onda mayores y se ha observado que el cambio en el modo de coordinación con un mismo metal conlleva también cambios en la geometría y coloración del complejo en solución.<sup>69</sup>

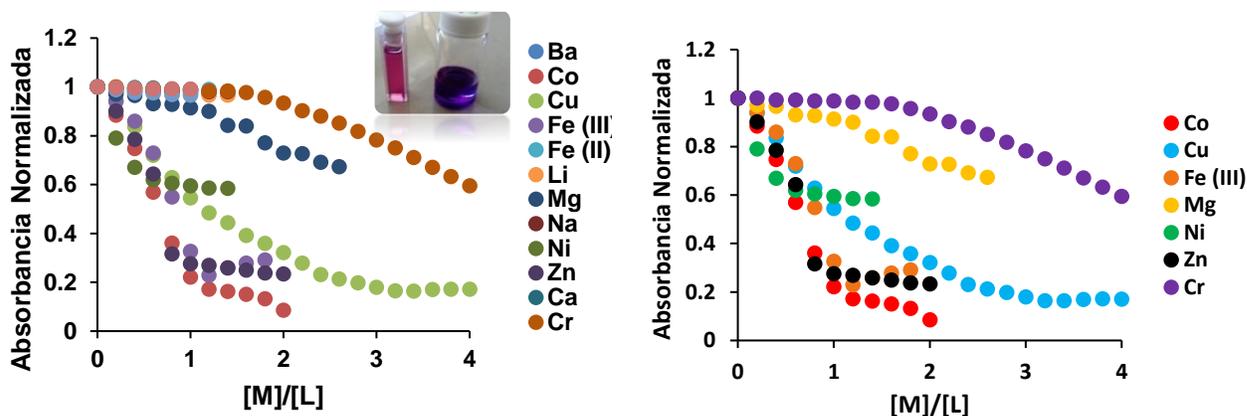


**Figura 53.** Perfil de absorbancia en ACN de **3f'** ( $\lambda_{535\text{nm}}$ )  $5 \times 10^{-5}$  M con a) cationes distintos y b) cationes con respuesta mayor.

La realización de todos estos estudios permitió encontrar que la sensibilidad, tipo de respuesta, estequiometría y modo de coordinación hacia cationes distintos varía significativamente con el tamaño de cadena y posición del nitrógeno, sin embargo, es necesario la obtención de cristales de los complejos formados para poder explicar completamente estos efectos y de esta manera permitir el diseño moléculas con sensibilidad específica hacia cationes de interés.

En la síntesis de **3d** y **3f** fue posible aislar por columna cromatográfica el compuesto disustituido puro, permitiendo realizar estudios de su interacción con cationes.

La NDI **3f** mostró sensibilidad alta a la mayoría de los metales empleados en las titulaciones por espectroscopia UV-visible (Figura 54). Es importante señalar que **3f'** no muestra sensibilidad a algunos de estos cationes ( $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) a pesar de tener el mismo tipo de sustituyentes en el naftaleno, indicando que el número de sustituyentes tiene una influencia importante en las especies supramoleculares que se pueden formar.



**Figura 54.** Perfiles de absorbancia de **3f** ( $\lambda_{645\text{nm}}$ ) en ACN  $5 \times 10^{-5}$  M con a) cationes distintos y b) cationes con respuesta mayor.

Dependiendo del catión utilizado para la titulación, se presentan perfiles de sensibilidad y relaciones metal ligando distintos. Por UV-visible se puede observar la formación de un complejo 1:1 con  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , y un complejo 2:1 con  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ . Este comportamiento está relacionado con los grados de libertad de la NDI y su capacidad de formar complejos con ángulos distintos que en otras NDIs no son posibles. Existen cambios en el color de la solución cuando se realizan titulaciones con  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{2+}$  de azul a rojo conforme se añaden alícuotas del catión, indicando un complejo de campo alto y posiblemente una geometría octaédrica al igual que con  $\text{Cu}^{2+}$ , sin embargo, la sensibilidad mayor se presenta con  $\text{Co}^{2+}$ .<sup>70</sup>

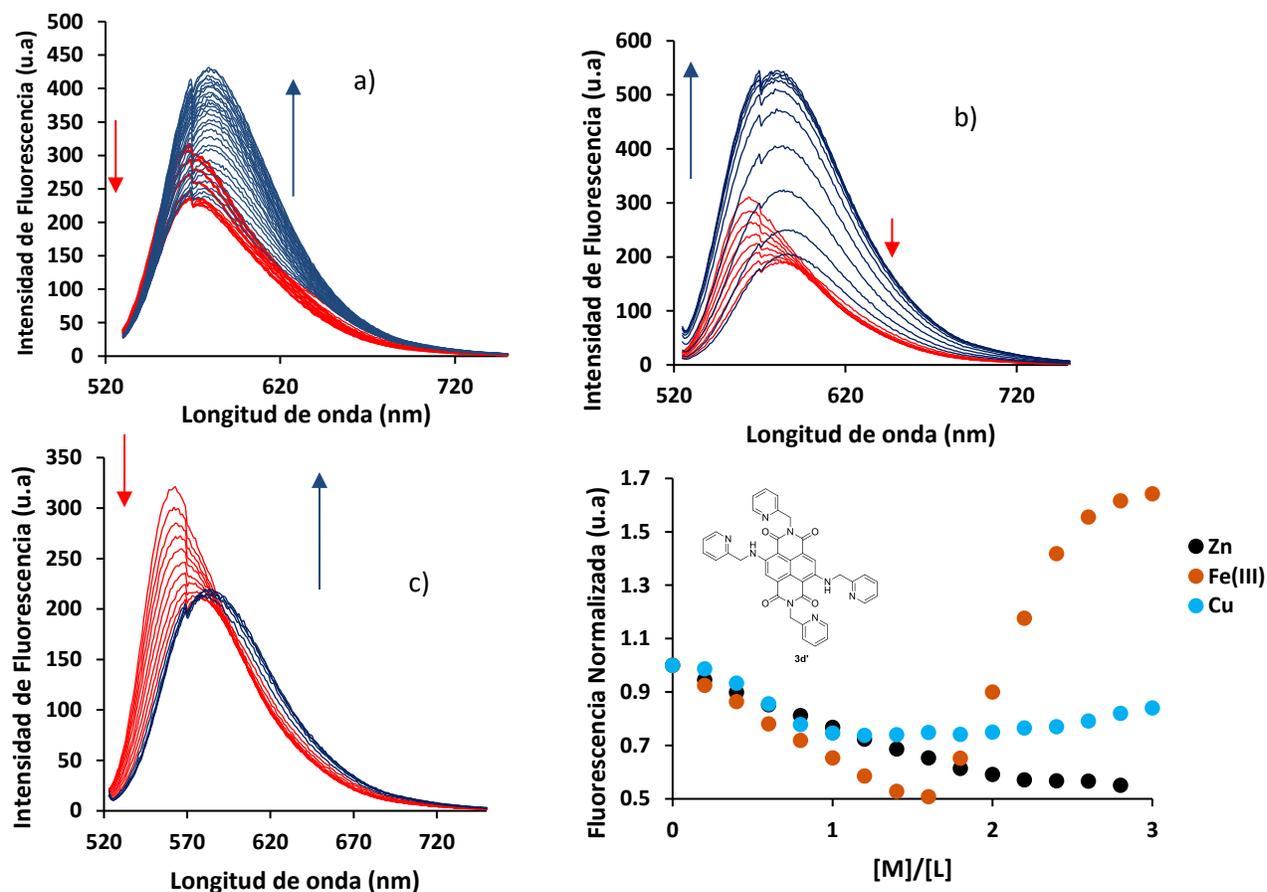
#### 4.8.2. Estudios por espectroscopia de fluorescencia

En los estudios realizados por espectroscopia de fluorescencia el compuesto **3d'** presentó respuesta hacia  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Esta respuesta solo ocurre en estado excitado, además, también muestra sensibilidad hacia  $\text{Cu}^{2+}$ . Estas interacciones presentan dos perfiles de respuesta, una disminución inicial de la fluorescencia (Figura 55) por la interacción de los electrones del nitrógeno de la amina con el catión, disminuyendo la deslocalización electrónica e inhibiendo el proceso de fluorescencia. El segundo perfil de respuesta se obtiene a mayores concentraciones del catión, observándose un

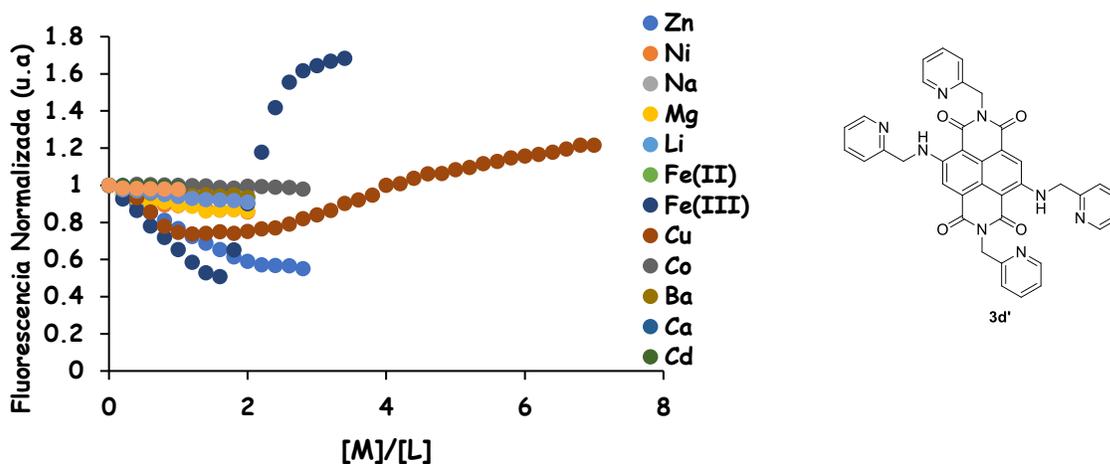
incremento en la fluorescencia, otra posibilidad es que las piridinas participen en la coordinación inhibiendo el proceso PET, permitiendo el proceso de fluorescencia. En estos tres casos se observa un desplazamiento hacia el rojo de la banda original de la NDI con  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 55a) y  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 55b) de 18 nm y para  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 55c) de 25 nm. Este efecto es atribuido a la desprotonación del grupo amino lo que tiene como resultado electrones libres nuevos que pueden deslocalizarse en la NDI permitiendo el proceso de fluorescencia. Además, existe una tendencia, incremento en la acidez de Pearson del catión (radios iónicos  $\text{Zn}^{2+}$  75,  $\text{Cu}^{2+}$  73 y  $\text{Fe}^{3+}$  63 ppm) la sensibilidad y la formación de la nueva banda incrementa proporcionalmente (Figura 55d). También se puede observar que la relación metal ligando a partir de los espectros de fluorescencia muestra estequiometrías distintas con los tres cationes, para  $\text{Fe}^{3+}$  la relación metal ligando es 3:2, si se continúan adicionando alícuotas de metal el modo de coordinación cambia a 1:3. En el caso de  $\text{Cu}^{2+}$  la relación metal ligando es 1:1 y con  $\text{Zn}^{2+}$  la relación metal ligando es 2:1.

Un dato importante es que la desprotonación no es observada de manera significativa por UV-visible, debido a una sensibilidad menor con respecto a la técnica de fluorescencia, aunado a que **3d'** es la NDI menos sensible a los cambios de acidez (Figura 46). También, es importante resaltar que solo existen reportes de NDIs modificadas con estructuras complejas y moléculas grandes para la determinación de  $\text{Zn}^{2+}$ ,<sup>69,70</sup> por esta razón la determinación directa de este metal es prometedora.

En el resto de las titulaciones con los cationes utilizados ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ ) la respuesta fue muy pobre o nula (Figura 56) usando un máximo de 2.2 eq del metal.

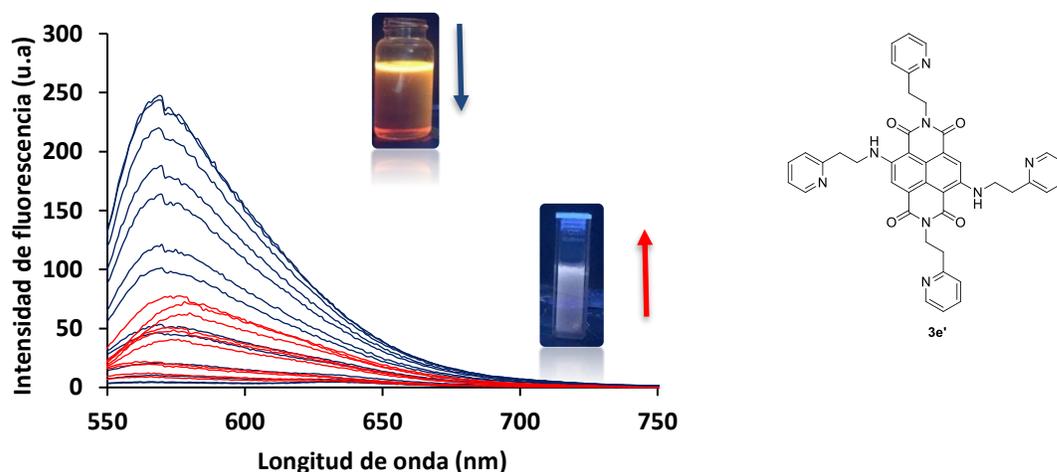


**Figura 55.** Perfil de fluorescencia  $\lambda_{\text{ex } 525\text{nm}}$  en el ACN en el que se muestra la sensibilidad de  $3d'$   $5 \times 10^{-5}$  M en presencia de a)  $\text{Cu}^{2+}$ , b)  $\text{Fe}^{3+}$ , c)  $\text{Zn}^{2+}$  y d) los tres cationes.

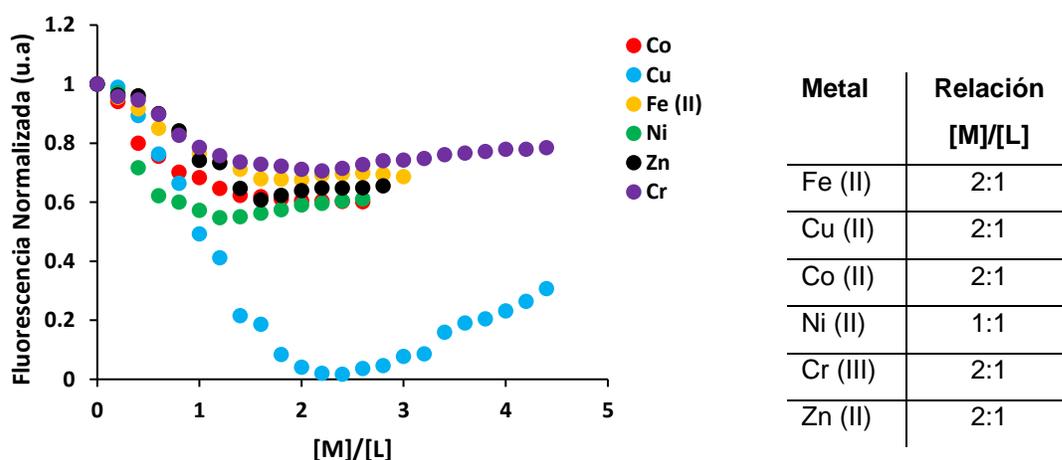


**Figura 56.** Perfil de fluorescencia  $\lambda_{\text{ex } 525\text{nm}}$  en el ACN en el que se muestra la sensibilidad de  $3d'$   $5 \times 10^{-5}$  M con cationes distintos.

La NDI **3e'** tiene un comportamiento similar al de **3d'** en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ , con una sensibilidad alta de 0 a 1.4 eq, sin embargo, el proceso de desprotonación no es tan favorable como en **3d'** (Figura 57). La NDI **3e'** también presenta respuesta a  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  a diferencia de **3d'**, atribuido a un grado de libertad mayor que le permite aceptar metales de tamaño distinto. Los resultados se muestran en la Figura 58.

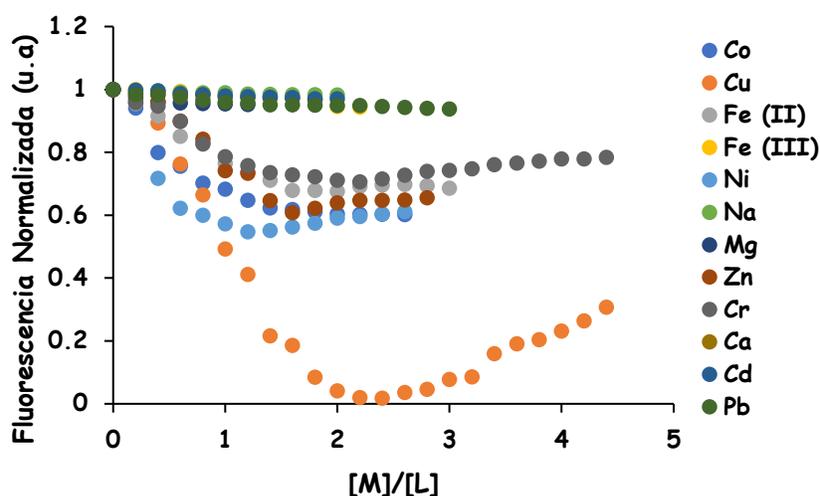


**Figura 57.** Perfil y variación de intensidad de fluorescencia ( $\lambda_{\text{ex}} 535\text{nm}$ ) **3e'** en ACN  $5 \times 10^{-5}$  M con concentraciones distintas de  $\text{Cu}^{2+}$ , así como el cambio de color de la fluorescencia del proceso.



**Figura 58.** Perfil de fluorescencia en ACN de **3e'**  $5 \times 10^{-5}$  M a concentraciones distintas de cationes con respuesta mayor ( $\lambda_{\text{ex}} 535\text{nm}$ ) y relaciones catión ligando.

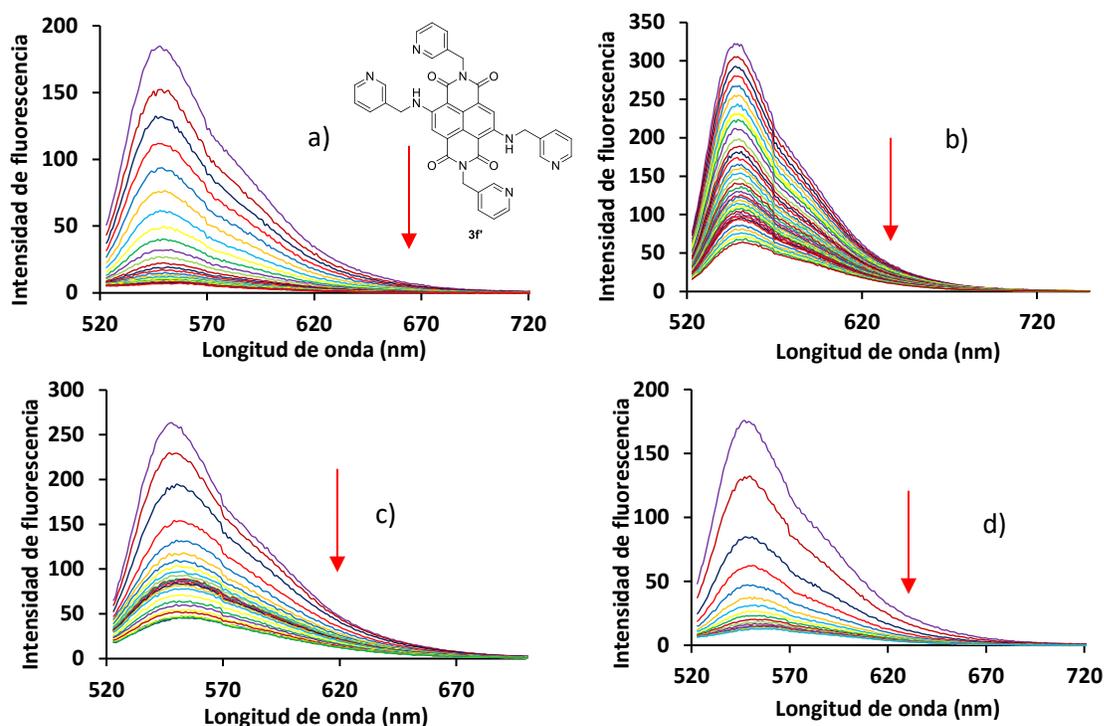
Las titulaciones con el resto de los cationes empleados no presentaron variaciones significativas de la intensidad de fluorescencia (Figura 59)



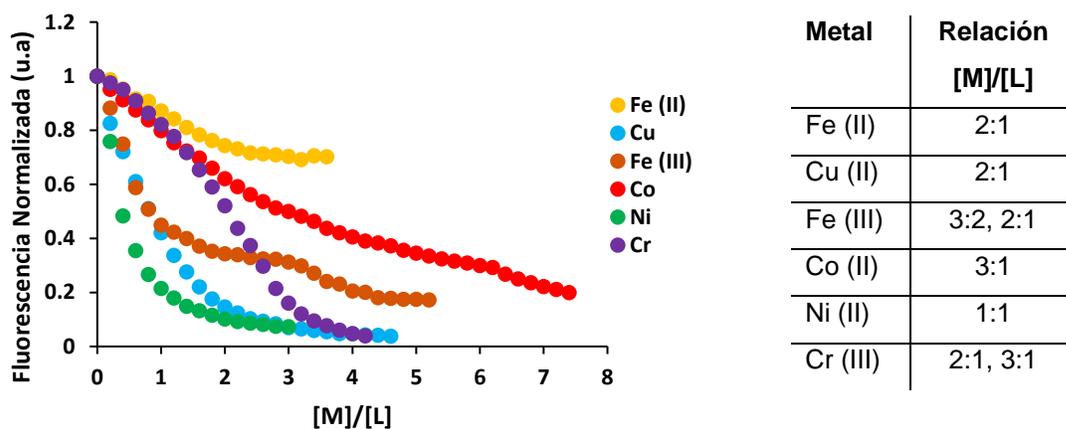
**Figura 59.** Perfil de fluorescencia en ACN de **3e'**  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  a concentraciones distintas de cationes ( $\lambda_{\text{ex}} 535 \text{nm}$ ).

El número de cationes con los que interacciona **3f'** en el estado excitado incrementa, existen dos razones posibles para ello; la primera es una sensibilidad mayor a la carga de los metales pesados, efecto que desactiva la fluorescencia; la segunda es el cambio en los ángulos de los complejos formados, lo que permite geometrías distintas, como octaédrica y tetraédrica, que son las más comunes en los cationes a los que **3f'** es sensible (Figura 60).

La estequiometría de **3e'** y **3f'** con cationes distintos fue la misma para los cationes en común ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ ) a los que son sensibles, con excepción de  $\text{Co}^{2+}$  (Figura 61). Sin embargo, en concentraciones altas de catión, **3f'** presenta un cambio de estequiometría con  $\text{Cr}^{3+}$  además de una sensibilidad distinta a cationes como  $\text{Zn}^{2+}$  (solo **3e'** es sensible) y  $\text{Fe}^{3+}$  (solo **3f'** es sensible). Esto indica que el posicionamiento del nitrógeno en la piridina amplía el intervalo de trabajo de las NDIs empleadas en este trabajo.

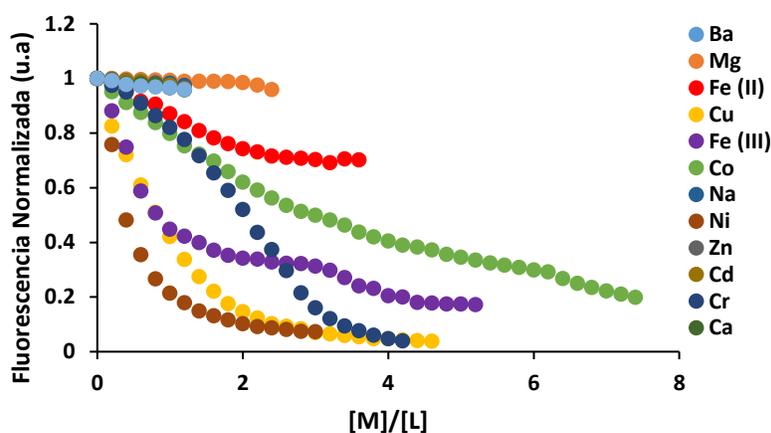


**Figura 60.** Espectros de fluorescencia en ACN de  $3f'$   $5 \times 10^{-5}$  M al realizarse titulaciones con a)  $Cu^{2+}$ , b)  $Co^{2+}$ , c)  $Fe^{3+}$  y  $Ni^{2+}$  por fluorescencia ( $\lambda_{ex}$  505nm).



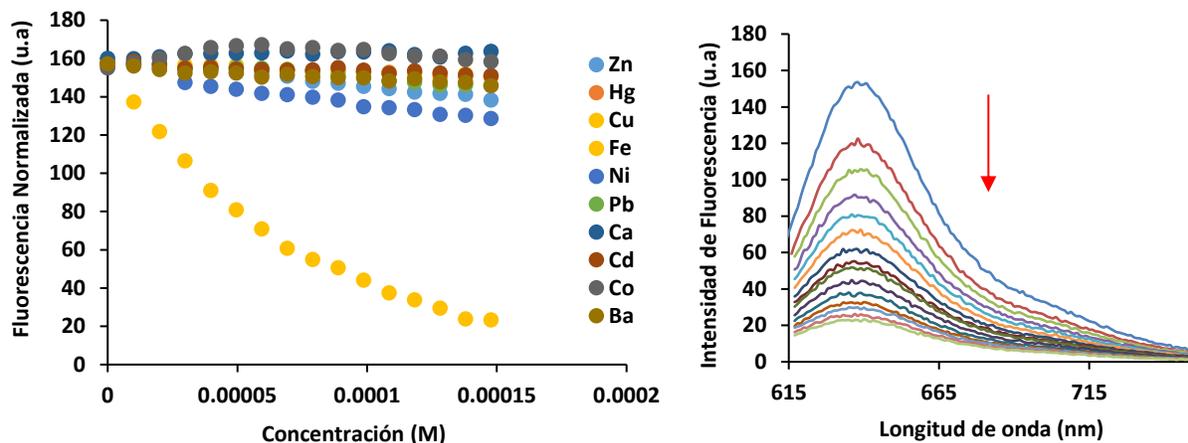
**Figura 61.** Perfiles de fluorescencia en ACN de  $3f'$   $5 \times 10^{-5}$  M en presencia de cationes con respuesta mayor ( $\lambda_{ex}$  505nm). Inserto: relaciones metal:ligando en los complejos formados.

Las titulaciones con el resto de los cationes empleados no presentaron variaciones significativas de la intensidad de fluorescencia (Figura 62)



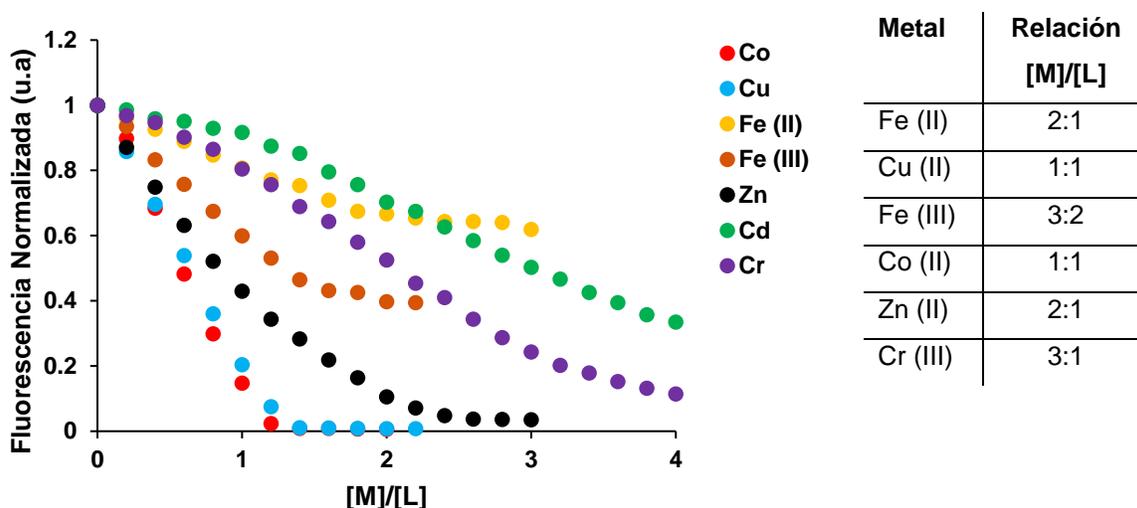
**Figura 62.** Perfil de fluorescencia en ACN de **3f'**  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  a concentraciones distintas de cationes ( $\lambda_{\text{ex}} 535 \text{nm}$ ).

En las titulaciones de **3d** con cationes de transición por espectroscopia de fluorescencia se observó sensibilidad alta hacia  $\text{Cu}^{2+}$ , resultando en un abatimiento de la fluorescencia (Figura 63). Este efecto solo se observó con cobre. Esto puede ser atribuido a la formación de un complejo de manera similar al reportado por Doria y colaboradores,<sup>62</sup> lo que explicaría el abatimiento de la fluorescencia de la NDI, ya que tanto los electrones de las piridinas y de las aminas en las posiciones 2,6 de la NDI se encuentran comprometidos con el cobre, por lo que la conjugación de la molécula se pierde resultando en un abatimiento de la fluorescencia. Es importante destacar que a diferencia de **3d'** con  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  no se observa sensibilidad significativa indicando que la sensibilidad se ve disminuida al tener un sustituyente extra en el naftaleno (posición 6), esto puede ser atribuido al impedimento estérico entre una molécula de NDI y otra impidiendo la formación de un complejo como el mostrado en la Figura 45. También existe una diferencia en la estequiometría, en **3d'** es 1:1 al tener un solo sustituyente en el naftaleno, mientras que en **3d** la estequiometría es 2:1 ya que se tienen dos sustituyentes en el naftaleno, por lo tanto, dos sitios de interacción.



**Figura 63.** Perfil de fluorescencia en ACN de **3d**  $5 \times 10^{-5}$  M en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} 595\text{nm}$ ).

En las titulaciones por fluorescencia del compuesto **3f** se observó sensibilidad alta a la mayoría de los cationes (Figura 64). Existe una diferencia significativa entre la sensibilidad mostrada por **3d** y **3f**, que presentan variación en la posición del nitrógeno de los sustituyentes piridina (posiciones 2 y 3, respectivamente), encontrando con **3d** sensibilidad únicamente hacia  $\text{Cu}^{2+}$ , mientras que al cambiar de posición el nitrógeno se observa sensibilidad a la mayoría de los cationes empleados, indicando la importancia de los ángulos y geometría de los complejos formados. Por otra parte, al comparar con el análogo **3f'** se observa un cambio en la estequiometría con la mayoría de los cationes utilizados, principalmente por especies supramoleculares diferentes que se pueden formar al tener solamente un sustituyente en el naftaleno en **3f'** con respecto a **3f**. La única diferencia en cuanto a cationes censados fue con  $\text{Cd}^{2+}$  que solo interacciona con **3f**. Es importante señalar que aún son necesarios estudios detallados para conocer las características estructurales que afectan la sensibilidad hacia cationes distintos y también las diferencias en estequiometrías observadas.



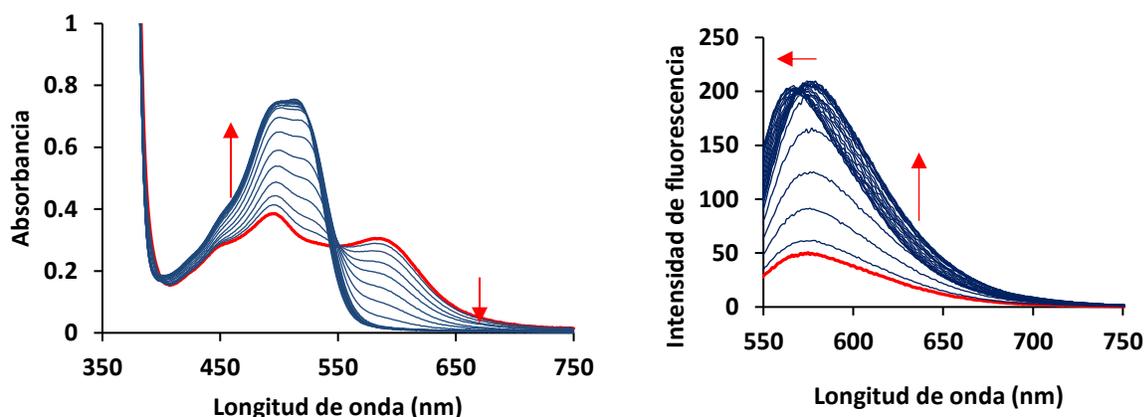
**Figura 64.** Perfiles de fluorescencia en ACN de **3f**  $5 \times 10^{-5}$  M en presencia de cationes distintos ( $\lambda_{\text{ex}} 590\text{nm}$ ). Inserto: Relaciones metal:ligando en los complejos formados.

#### 4.8.3. Estudios de competencia de **3d'**- $\text{Cu}^{2+}$ y **3e'**- $\text{Cu}^{2+}$

En muestras reales generalmente están presentes cationes distintos que dificultan la determinación específica de una especie. En los estudios realizados con cationes distintos la sensibilidad mayor de **3d'** y **3e'** se presenta con  $\text{Cu}^{2+}$  (0.001 y 6.17 ng/mL respectivamente), con un cambio colorimétrico. Para estudiar la viabilidad de estos compuestos como sensores colorimétricos de  $\text{Cu}^{2+}$  se realizaron estudios de competencia. Los estudios de competencia fueron realizados empleando una solución de NDI a una concentración de  $5 \times 10^{-5}$  M con un equivalente de  $\text{Cu}^{2+}$  debido a que el complejo formado tiene una relación metal:ligando 1:1. Esta solución fue titulada empleando alícuotas de 6  $\mu\text{L}$  del catión de interferencia a una concentración de  $5 \times 10^{-3}$  M. De existir alguna interferencia se esperan ver diferencias en el espectro inicial del complejo NDI- $\text{Cu}^{2+}$ .

En la titulación de los complejos NDI- $\text{Cu}^{2+}$ , ambas NDIs presentan comportamiento similar. Sin embargo, las variaciones de **3e'** son más significativas y con

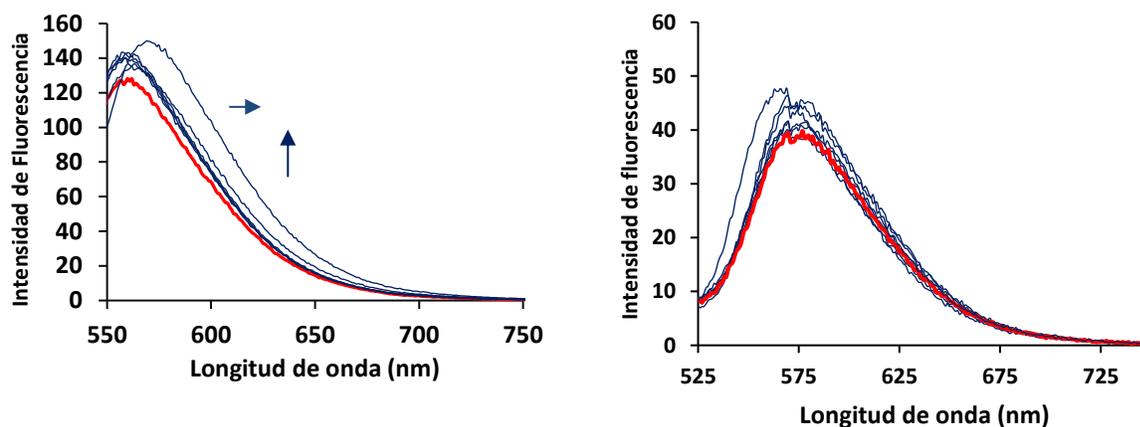
sensibilidad mayor. En las titulaciones con  $\text{Fe}^{2+}$  se observó que la banda del complejo disminuye gradualmente con el incremento de  $\text{Fe}^{2+}$  en la solución y una banda nueva se forma en 485 nm (Figura 65a). Sin embargo, esta banda nueva no es la banda original correspondiente a  $\mathbf{3e'}$  libre, indicando la formación de una especie nueva que solo se observa cuando la NDI tiene al  $\text{Cu}^{2+}$  en su estructura, cambiando la afinidad hacia  $\text{Fe}^{2+}$  con un cambio colorimétrico. Este efecto también es observado por espectroscopia de fluorescencia con  $\mathbf{3e'}$ . La intensidad de fluorescencia incrementa a más del doble que la banda original del complejo con la adición consecutiva de  $\text{Fe}^{2+}$  formándose una banda de emisión nueva distinta a la de  $\mathbf{3e'}$  libre. Esto puede estar relacionado a un cambio en el estado de oxidación de  $\text{Cu}^{2+}$  en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$ . Varios estudios han mostrado la viabilidad de esta reacción, en algunos casos ocurre de forma espontánea con y sin  $\text{O}_2$ .<sup>72</sup> El  $\text{Cu}^+$  es diamagnético lo que desfavorece el cruzamiento entre sistemas aumentando la fluorescencia. Se realizó una prueba de titulación con  $\text{Fe}^{3+}$  para corroborar el efecto del estado de oxidación en la titulación.



**Figura 65.** Espectros de a) absorción electrónica y b) fluorescencia ( $\lambda_{\text{ex}} 595\text{nm}$ ) obtenidos en el estudio de competencia usando  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\mathbf{3e'}$ . Línea roja complejo  $\mathbf{3e'}$ - $\text{Cu}^{2+}$   $5 \times 10^{-5}$  M en ACN.

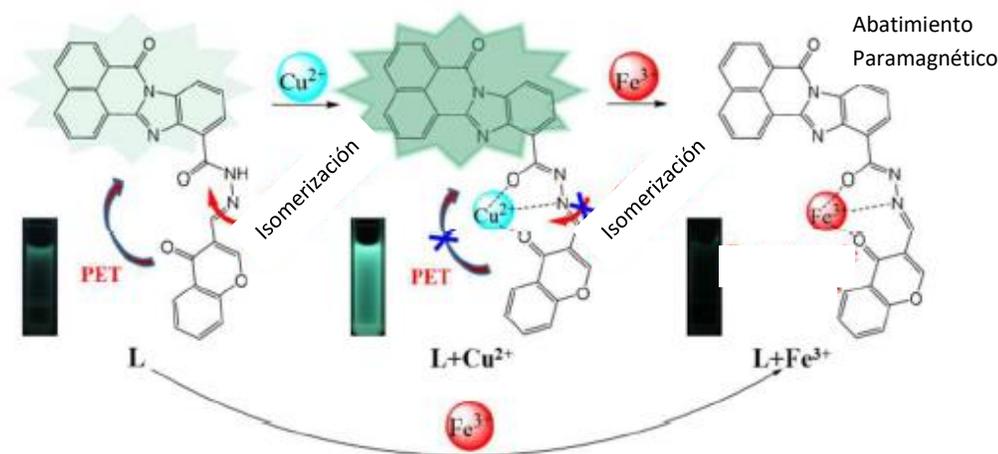
La titulación del complejo  $\mathbf{3e'}$ - $\text{Cu}^{2+}$  directamente con  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 66) muestra un incremento en la banda de emisión con un desplazamiento a longitudes de onda menores, sin embargo, es poco significativo con respecto a la titulación realizada con  $\text{Fe}^{2+}$ . Este efecto es atribuido al estado de oxidación del  $\text{Fe}^{3+}$  con el que el proceso red-

ox observado con  $\text{Fe}^{2+}$  no puede ocurrir, indicando que sí existe una relación entre el estado de oxidación del segundo catión y la sensibilidad de la NDI. En las titulaciones realizadas con el complejo  $3e'$ - $\text{Cu}^{2+}$  en espectroscopia UV-visible no se observa respuesta con  $\text{Fe}^{3+}$ .



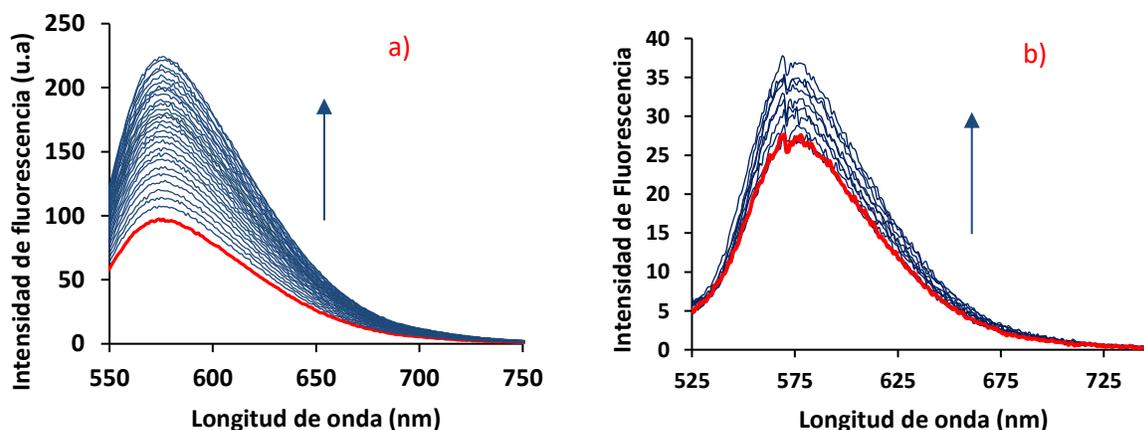
**Figura 66.** Espectros de emisión de fluorescencia obtenidos en ACN en el estudio de competencia utilizando  $\text{Fe}^{3+}$ . Izquierda  $3e'$ , derecha  $3d'$   $5 \times 10^{-5}$  M.

La respuesta de un analito en presencia de dos cationes ya ha sido reportada en otros trabajos con un proceso de respuesta distinto según Liu y colaboradores<sup>53</sup>. Además, en el trabajo de We y Zheng<sup>73</sup> se sintetizó una naftalimida que es muy sensible a  $\text{Cu}^{2+}$  presentando una señal de encendido de fluorescencia debido a un cambio en la conformación (Figura 67), mientras que en presencia  $\text{Fe}^{3+}$  no se observa ninguna variación. Al tener la NDI con  $\text{Cu}^{2+}$  y titular con  $\text{Fe}^{3+}$  se observa una respuesta de abatimiento de fluorescencia atribuida al efecto paramagnético del hierro. Ellos muestran que este tipo de sensores duales pueden ser utilizados como sensores de hierro en presencia de cobre, proporcionándoles una versatilidad mayor.



**Figura 67.** Respuesta de fluorescencia de la naftalimida en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

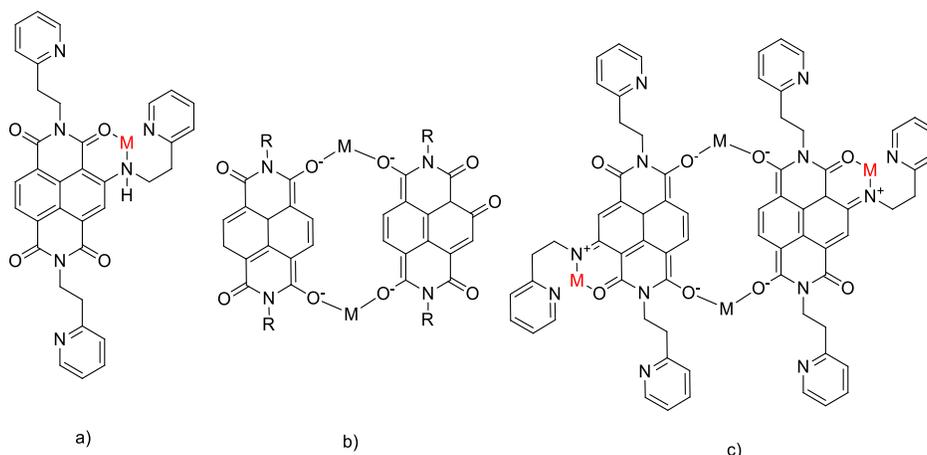
La titulación de competencia por espectroscopia UV-visible realizada con  $\text{Mg}^{2+}$  no generó cambios en el espectro del complejo  $\text{NDI-Cu}^{2+}$ . Sin embargo, en la titulación realizada por espectroscopia de fluorescencia se observa un encendido de la fluorescencia proporcional a la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  (Figura 68).



**Figura 68.** Espectros de fluorescencia en ACN obtenidos en la titulación del complejo  $\text{NDI-Cu}^{2+}$   $5 \times 10^{-5}$  M (línea roja) a)  $3e'$  y b)  $3d'$  con  $\text{Mg}^{2+}$ .

En el trabajo de Wade y colaboradores,<sup>64</sup> fue posible cristalizar complejos formados entre NDIs y metales con cargas distintas entre ellos complejos con  $\text{Mg}^{2+}$  (Figura 69b). En este complejo solo participan los oxígenos de las imidas dejando disponibles los sustituyentes piridina, lo que permite que se formen complejos como el

mostrado en la Figura 69c con **3e'** y **3d'** aumentando la rigidez de la molécula y con ello la fluorescencia.



**Figura 69.** a) Estructura del complejo **3e'** en concentración baja de catión, b) dímero formado en el trabajo de Wade y colaboradores,<sup>62</sup> c) dímero posiblemente formado a concentración de catión alta.

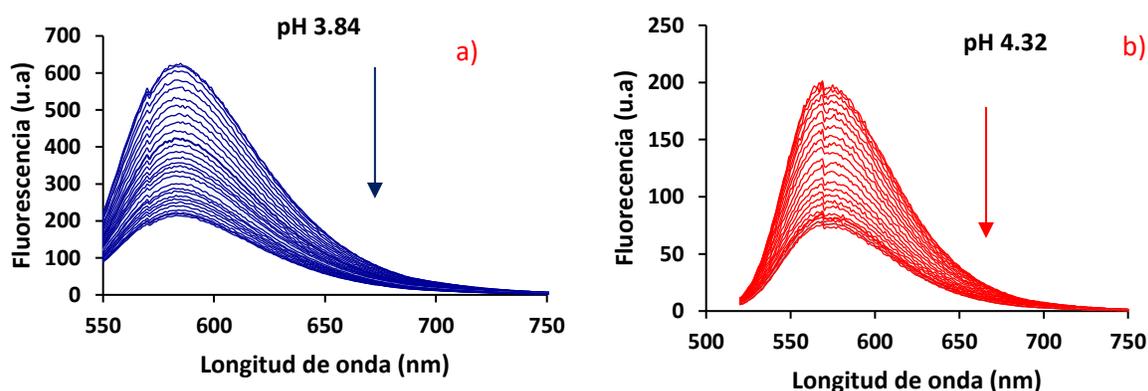
#### 4.8.4. Titulaciones en medio acuoso de las NDIs **3d'**, **3e'**, **3f** y **3f'** con cationes metálicos

La finalidad principal en el estudio de un sensor es llegar a una aplicación práctica, con las NDI modificadas con grupos piridina (**3d'**, **3e'**, **3f** y **3f'**) una de las aplicaciones posibles es la remoción de iones metálicos contaminantes presentes en agua. Los estudios de solubilidad realizados previamente (Figura 46) para ver el intervalo de trabajo de las NDIs en medio acuoso mostraron que las NDIs son solubles en valores de pH < 6.0 y la intensidad de fluorescencia mayor se tiene a pH < 4.0. Esto es muy importante ya que muchas aguas provenientes de la industria presentan pH bajos, por lo que, no serían necesarios tratamientos o ajustes de pH previos, además en medio alcalino se forman hidróxidos metálicos que interfieren con la medición.

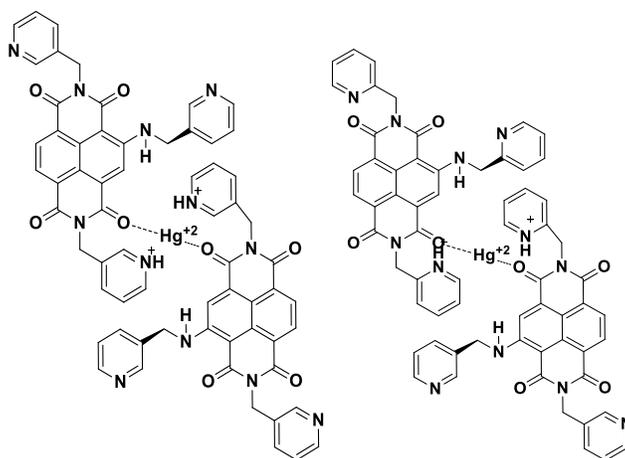
Las mediciones en agua se realizaron a una concentración de  $5 \times 10^{-5}$  M y un *slit* de 5, agregando alícuotas de 6  $\mu$ L de solución del catión a una concentración  $5 \times 10^{-3}$  M, a un pH de 4.2-4.5. Pese a que todas las NDIs mostraron solubilidad, fluorescencia y

absorbancia en el visible en medio acuoso las NDIs **3f** y **3d'** no presentan respuesta medible hacia ningún catión empleado en las titulaciones.

Los resultados obtenidos en las titulaciones de **3e'** y **3f'** mostraron que la sensibilidad que presentan las NDIs en medio orgánico con cationes como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{2+}$  es inhibida. La razón principal es que en los complejos formados con estos metales las piridinas participan en la coordinación con los metales. Como se observó en estudios previos, a un pH menor a 5 las piridinas se encuentran protonadas y esto inhibe la formación del complejo. Sin embargo, las moléculas **3e'** y **3f'** presentaron afinidad hacia  $\text{Hg}^{2+}$  (Figura 70). El mercurio tiene la capacidad de coordinar de forma lineal o angular por lo que podría formar complejos sin la necesidad de que participen las piridinas de la NDI **3f'** (Figura 71a), mientras que con la NDI **3d'** la cercanía entre las piridinas cargadas y los oxígenos de carbonilo pueden propiciar un enlace de hidrógeno y, por lo tanto, en esta molécula no se forma el complejo con  $\text{Hg}^{2+}$  (Figura 71b). Este resultado es muy importante debido a que la respuesta obtenida es selectiva hacia este catión, que tiene características contaminantes y peligrosas para los sistemas biológicos.



**Figura 70.** Espectros de fluorescencia obtenidos en las titulaciones en medio acuoso de a) **3e'** ( $\lambda_{\text{ex}} 535\text{nm}$ ) y b) **3f'** ( $\lambda_{\text{ex}} 505\text{nm}$ )  $5 \times 10^{-5}$  M con  $\text{Hg}^{2+}$ .



**Figura 71.** Estructura posible a) de los complejos formado entre las NDIs **3e'** y **3f'** y  $\text{Hg}^{+2}$  y b) que muestra porque no existe interacción entre **3d'** y  $\text{Hg}^{+2}$ .

El complejo formado con **3f'** y  $\text{Hg}^{2+}$  precipita espontáneamente, mientras que con **3e'** es necesario un ajuste de pH del valor inicial de 4.32 a 5.2 añadiendo una solución de KOH 0.1 M. El hecho de que el complejo precipite permite su remoción por filtración, removiendo el  $\text{Hg}^{2+}$  del medio acuoso. El análisis por ICP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy) del filtrado obtenido muestra que la remoción fue de hasta el 92.5 y 83.6 % con **3e'** y **3f'**, respectivamente (Tabla 7). Este tipo de moléculas muestra la viabilidad de las NDIs como sensores de  $\text{Hg}^{2+}$  y como agentes que favorecen su remoción del medio acuoso.

**Tabla 7.** Remociones de  $\text{Hg}^{2+}$  obtenidas y medidas por ICP.

Relación molar NDI/ $\text{Hg}^{2+}$	% de remoción de Hg con <b>3e'</b>	% de remoción de Hg con <b>3f'</b>
0.25:1	88.1	55.9
0.5:1	89.3	64.4
1:1	90.0	68.5
2:1	92.3	80.4
4:1	92.5	83.6

#### 4.9. Pruebas en celdas solares con NDIs como colorantes

Las celdas solares DSSC se ensamblaron empleando las NDIs sintetizadas como colorantes. Existen parámetros de importancia que se tomaron en consideración con la finalidad de optimizar el desempeño de las celdas:

- Efecto de la matriz de  $\text{TiO}_2$  (tamaño de poro) y número de capas, tratamiento térmico, concentración de  $\text{TiCl}_4$ , tiempo de deposición
- Metal en el complejo de la NDI
- Naftalimida, tiempo de adsorción y concentración

El valor del orbital LUMO de la mayoría de las NDIs de las series **3** y **4** se encuentran por debajo del valor de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , favoreciendo una transferencia de electrones directa, en los casos en los que el valor del orbital LUMO se encuentra por encima del valor de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  la transferencia electrónica tiene que darse por entrecruzamiento de sistemas o por difusión. Las celdas fueron irradiadas en el simulador solar con una potencia de  $100 \text{ mW/cm}^2$ , y las mediciones fotovoltaicas fueron realizadas a tiempos distintos: 0, 5, 10, y 15 min.

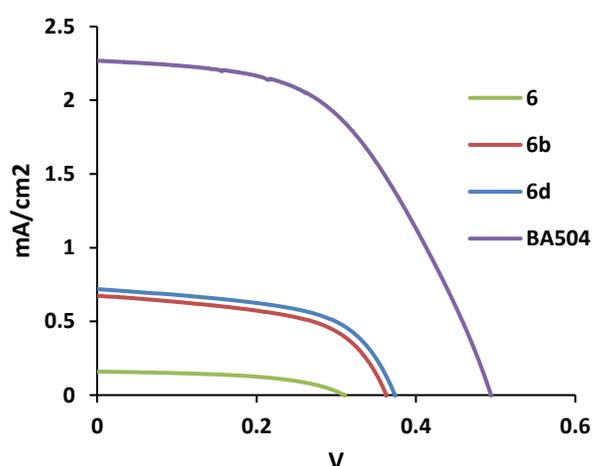
En la Figura 72 se observa la absorción de los complejos de NDIs (**6**, **6b**, **6c** y **6d**) y del colorante comercial BA504. En estas celdas solares se empleó una malla RossFrames 160, y se colocaron dos capas de película de  $\text{TiO}_2$  comercial de Solaronix. Los complejos **6b** y **6d** presentaron una absorción mayor a simple vista, además del colorante comercial BA504, sin embargo, las películas obtenidas no fueron homogéneas debido a que el tratamiento con isopropóxido de titanio empleado fue muy agresivo para las películas de  $\text{TiO}_2$  comercial.



**Figura 72.** Absorción sobre el ánodo de: a) BA504, b) **6b**, c) **6c**, d) **6d** y e) **6**. Celdas de izquierda a derecha.

En la celda solar ensamblada con **6d** (complejo NDI-Cu) el colorante adsorbido sobre la matriz de TiO<sub>2</sub> se desorbió al agregar el electrolito, esto debido posiblemente a la ruptura de las interacciones del colorante y el ánodo, por lo que no fue posible realizar mediciones del desempeño de esta celda solar. Las curvas de corriente contra voltaje de las celdas restantes se muestran en la Figura 73. En las curvas se observa que **BA504**, el colorante comercial que se empleará como co-sensibilizador presenta densidades de corriente de hasta 2.27 mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta$  de hasta 0.54 %.

En el caso de las NDIs el desempeño mejor fue con la NDI **6b**, presentando corrientes y voltajes mayores que **6d** y **6** (Tabla 8). Sin embargo, la celda ensamblada con **6b** presentó desorción del colorante con el paso del tiempo o el desprendimiento de una de las películas de TiO<sub>2</sub>, por lo que es necesario realizar un estudio del número de capas de TiO<sub>2</sub>. La NDI **6d** presenta un cambio de coloración dentro de la celda posiblemente debido a la oxidación del Fe por el par I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> se realizarán estudios por voltamperometría cíclica para determinar si existe un cambio en el estado de oxidación del Fe al tenerse la presencia del electrolito. Finalmente, la NDI **6** mostró un desempeño bajo con corrientes y voltajes menores al de las demás celdas ensambladas, este resultado puede ser atribuido a que al no tenerse sustituyentes en el núcleo el intervalo de absorción de luz es limitado.



**Figura 73.** Polarograma de las celdas solares ensambladas con colorantes distintos.

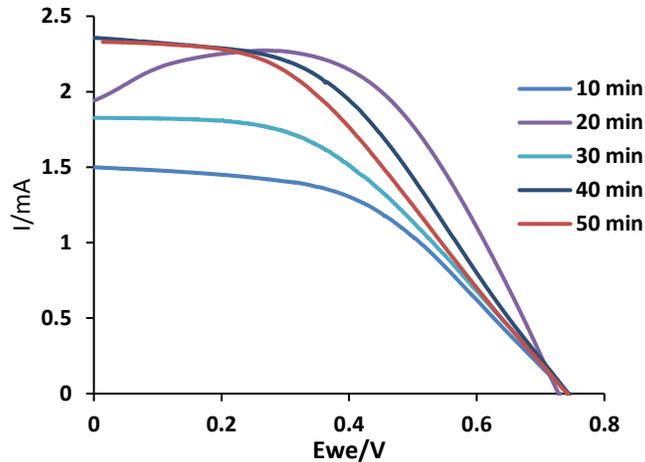
**Tabla 8.** Parámetros del desempeño mostrado por las celdas solares.

<b>NDI</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
<b>6</b>	0.16	0.310	51.4	0.025
<b>6b</b>	0.96	0.374	56.4	0.202
<b>6d</b>	0.15	0.298	45.4	0.021
<b>BA504</b>	2.27	0.492	49.5	0.540

#### 4.9.1. Optimización de los parámetros en las celdas solares.

Para poder atribuir los cambios en los parámetros fotovoltaicos únicamente al cambio de colorante en las celdas solares, se realizaron estudios de optimización de los parámetros de celdas empleando únicamente componentes comerciales. El primer parámetro que se varió fue el tiempo de deposición de la capa compacta de TiCl<sub>4</sub> a una concentración 20 mM durante 10, 20, 30, 40 y 50 min, con dos capas de TiO<sub>2</sub> mesoporoso de solaronix SP, empleando una malla de 160 mesh, tratamiento térmico a 450 °C por una hora a 3 °C/min y como colorante N719 a una concentración de 3x10<sup>-4</sup> M en adsorción durante 24 h. En el cátodo se emplearon 6 capas de Platisol con tratamiento térmico de 110 °C durante 10 min entre cada capa y un sinterizado a 450 °C durante 30 min con rampa de 3 °C/min, separador de 25 μm y electrolito de I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>.

En los resultados que se muestran en la Tabla 9. Se observa que el factor de llenado mejor es obtenido para la celda armada con un tiempo de deposición de capa compacta de 20 min, además se obtiene un η mayor (Figura 74), a pesar de que en las celdas de 30 y 40 min se obtienen densidades de corriente mayores, debido a una posible saturación de la superficie anódica impidiendo que la transferencia de carga se lleve a cabo de manera eficiente para completar el ciclo de óxido-reducción. En cuanto a los voltajes de circuito abierto, los valores obtenidos son muy similares indicando que el proceso de difusión debe ser el mismo.



**Figura 74.** Polarograma de las celdas solares ensambladas empleando tiempos de deposición de capa compacta distintos ( $\text{TiCl}_4$  20 mM).

**Tabla 9.** Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas empleando tiempos de deposición de capa compacta distintos ( $\text{TiCl}_4$  20 mM).

Tiempo	FF	$\eta$ (%)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)
10	46.1	2.8	8.05	0.747
20	63.8	4.52	9.7	0.730
30	50.1	4.09	9.75	0.819
40	45.8	4.19	11.8	0.773
50	40.8	3.53	11.65	0.730

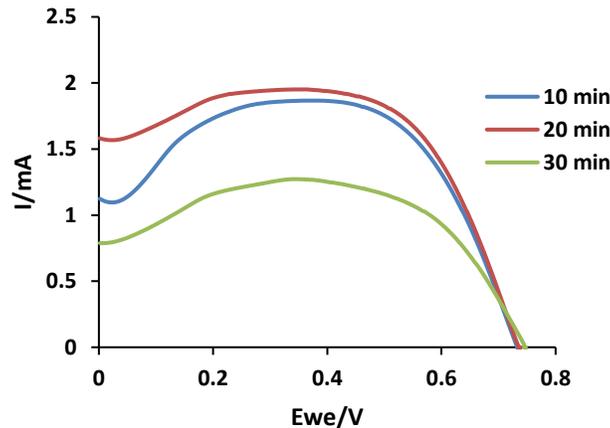
La concentración de  $\text{TiCl}_4$  se varió en la deposición de la capa compacta con tiempos de deposición de 10, 20 y 30 min, ya a que a tiempos mayores ocurre un efecto adverso en el desempeño de la celda. La concentración de  $\text{TiCl}_4$  fue de 40 mM y los demás parámetros se mantuvieron fijos.

Los resultados fotovoltaicos obtenidos se resumen en la Tabla 10. Se observa que los valores de densidad de corriente y porcentajes de conversión de energía mayor se siguen obteniendo para la celda ensamblada con un tiempo de deposición de película compacta de 20 min, sin embargo, se observaron caídas en la corriente atribuidas a recombinaciones electrónicas indeseadas en la superficie anódica (Figura 75), como

consecuencia las celdas solares pierden estabilidad además de que los factores de llenado no se pueden calcular de forma confiable.

**Tabla 10.** Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas empleando tiempos de deposición de capa compacta distintos ( $\text{TiCl}_4$  40 mM).

Tiempo	FF	$\eta$ (%)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)
10	-	4.42	5.6	0.735
20	-	4.62	7.9	0.796
30	-	2.95	3.9	0.746



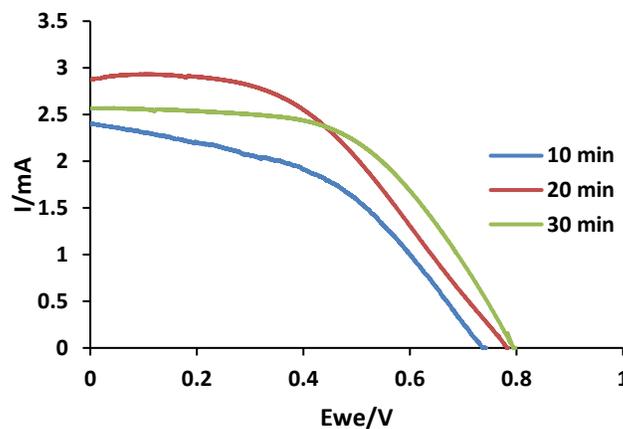
**Figura 75.** Polarograma de las celdas solares ensambladas empleando tiempos de deposición de capa compacta distintos ( $\text{TiCl}_4$  40 mM).

En general se observaron desempeños mejores en las celdas solares armadas a 40 mM, por lo que se decidió seguir utilizando esa concentración. La inestabilidad en el comportamiento fotovoltaico de las celdas puede ser atribuido a defectos superficiales, por lo que se utilizó un tratamiento térmico escalonado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  a  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 10 min, posteriormente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 10 min, y finalmente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  a  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 60 min. La temperatura se baja a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  a  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , para evitar fracturas por un descenso drástico de temperatura.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 11. En los polarogramas (Figura 76) ya no se observan procesos de transferencia indeseados, lo que es atribuido a una superficie más homogénea al tener cristalinidad y homogeneidad estructural del TiO<sub>2</sub> mayor. En general se ve un aumento de la densidad de corriente y los porcentajes de conversión de energía proporcional al tiempo de deposición de la capa compacta, la diferencia entre los factores de llenado de 20 min (FF=46.6) y 30 min (FF=54.2) se ve reflejada en sus eficiencias de 5.23 y 5.53 %, respectivamente, a pesar de que la celda de 20 min tiene una J<sub>sc</sub> mayor.

**Tabla 11.** Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas empleando tiempos de deposición de capa compacta distintos (TiCl<sub>4</sub> 40 mM) y rampa de temperatura escalonada.

Tiempo	FF	$\eta$ (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)
10	45.6	4.04	12.0	0.739
20	46.6	5.23	14.4	0.783
30	54.2	5.53	12.8	0.796



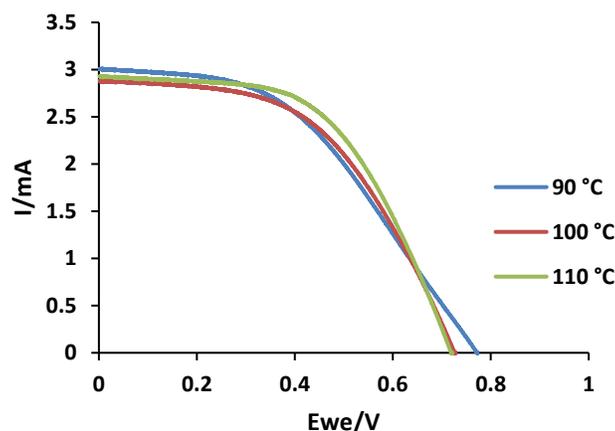
**Figura 76.** Polarograma de las celdas solares ensambladas empleando tiempos de deposición de capa compacta distintos (TiCl<sub>4</sub> 40 mM) con rampa de temperatura escalonada.

Debido a las mejoras en los parámetros fotovoltaicos con la rampa de temperatura escalonada, se optó por dejar este parámetro fijo y con tiempo de deposición de 30 min. La temperatura de sellado es un factor importante, contribuye a evaporar moléculas de solvente en el colorante adsorbidas durante la sensibilización que podrían intervenir con la transferencia de carga, por lo que se realizó una variación de la temperatura de sellado utilizando temperaturas de 90, 100 y 110 °C.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 12. En los polarogramas (Figura 77) obtenidos se observa un aumento en los  $\eta$  y los FF conforme se aumenta la temperatura de sellado. La densidad de corriente mayor se obtiene cuando se sella a 90 °C sin embargo el  $V_{oc}$  es mayor, afectando el FF y por lo tanto disminuye la eficiencia. Éste aumento en el  $V_{oc}$  puede deberse a una cantidad mayor de moléculas de solvente adsorbida en la superficie del ánodo lo que dificulta el proceso de difusión.

**Tabla 12.** Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas empleando temperaturas de sellado distintos.

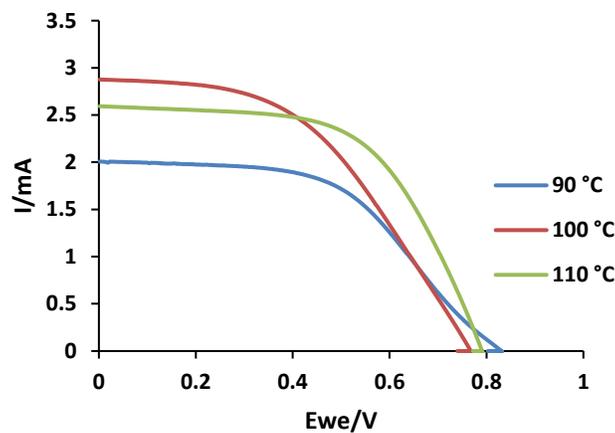
Temperatura	FF	$\eta$ (%)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)
90 °C	44.80	5.20	15.04	0.77
100 °C	51.20	5.35	14.39	0.73
110 °C	54.70	5.77	14.64	0.72



**Figura 77.** Polarograma de las celdas solares ensambladas empleando temperaturas de sellado distintas.

Otro parámetro que es de importancia vital es el envejecimiento de las celdas, es decir, el desempeño fotovoltaico de las celdas después de un periodo de tiempo. El tiempo de envejecimiento permite que los componentes de las celdas regresen a su condición original, proceso que puede no ocurrir durante la irradiación de la celda, ya que la difusión en un componente puede ser muy rápido comparado con otro, impidiendo el flujo de carga. El tiempo también puede propiciar reacciones indeseadas dentro de la celda.

El estudio de envejecimiento se realizó con las celdas solares armadas en las que se varió la temperatura de sellado, estas fueron medidas tres días después del armado (Figura 78).



**Figura 78.** Polarograma de las celdas solares ensambladas empleando temperaturas de sellado distintas con 72 h de envejecimiento.

En los resultados obtenidos en estudios de envejecimiento se observó que los valores de  $V_{oc}$  aumentan, esto puede atribuirse a que parte del solvente del electrolito se evapora dificultando la difusión de cargas en el medio (Tabla 13), lo que se ve reflejado en valores menores de  $J_{sc}$ . La celda ensamblada a 110 °C es la única que obtuvo un incremento en el FF y en el  $\eta$ , por lo que en experimentos posteriores se utilizó esta temperatura de sellado.

**Tabla 13.** Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas empleando temperaturas de sellado distintos con envejecimiento.

Temperatura	FF	$\eta$ (%)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)
90 °C	51.80	4.30	10.04	0.83
100 °C	47.20	5.20	14.38	0.77
110 °C	58.40	5.98	12.97	0.79

Los mismos estudios se realizaron en la capa pasivadora que los realizados en la capa compacta, observándose una tendencia similar, fijando una concentración de 40 mM de TiCl<sub>4</sub> durante 30 min con rampa de temperatura controlada.

Por otro lado, se estudió la transferencia de carga en los cátodos por impedancia electroquímica. El estudio se realizó en celdas simétricas variando el número de capas de Platisol y su tratamiento con precursores de platino.

En los resultados obtenidos (Tabla 14) se observa que las resistencias por área menores fueron obtenidas con la celda ensamblada empleando seis capas de Platisol (121.4 Ohm/cm<sup>2</sup>) y la celda con una capa de Platisol con precursor de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (123.2 Ohm/cm<sup>2</sup>). Sin embargo, a pesar de que los valores de resistencia obtenidos son muy similares la cantidad de Platisol utilizado es muy diferente, por lo que se decidió utilizar solo una capa de Platisol con precursor de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, debido a que el platino es un metal noble de costo alto.

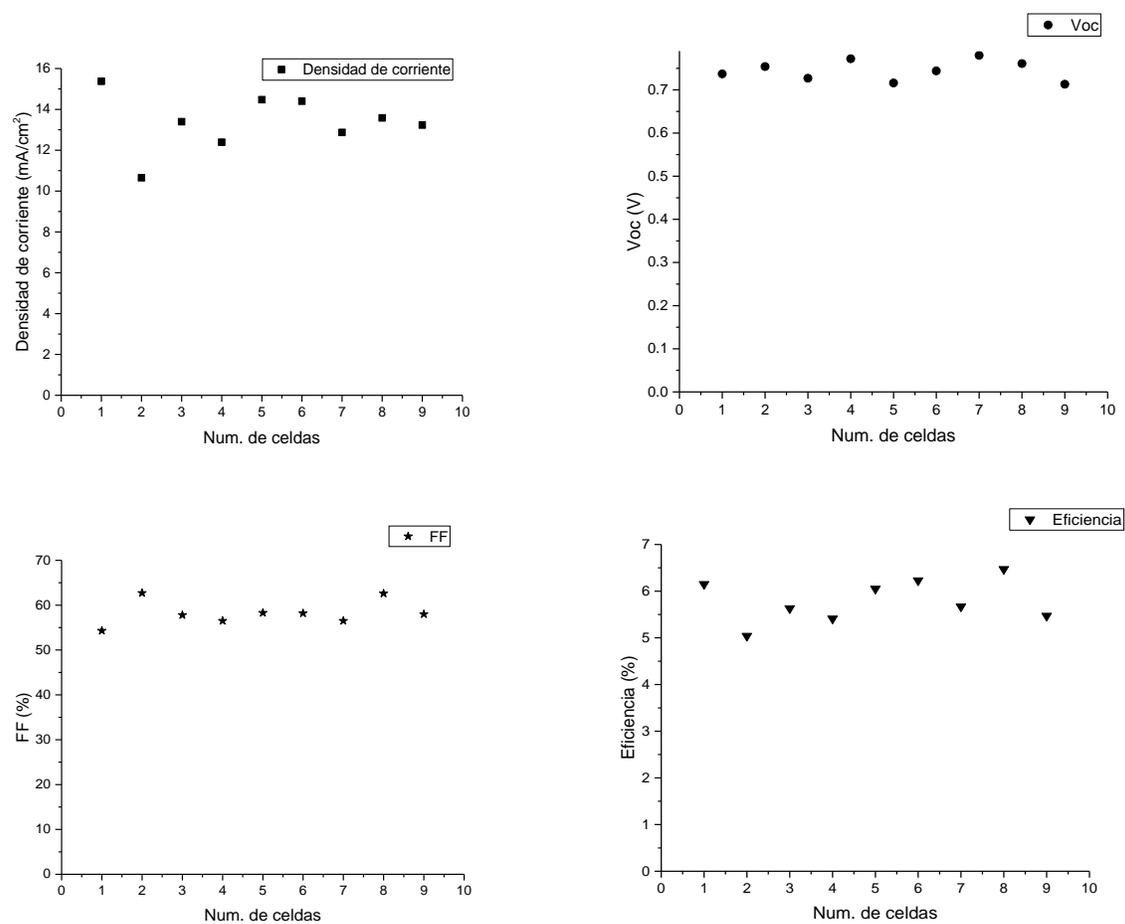
**Tabla 14.** Resistencias obtenidas por impedancia electroquímica en celdas simétricas.

Celda	R1 (cátodo) $\Omega$	R2 (ánodo) $\Omega$	R2/Área (Ohm/cm <sup>2</sup> )
Platisol 1C	28.41	316.5	142.05
Platisol 2C	36.77	285.4	183.85
Platisol 3C	68.39	908.8	341.95
Platisol 6C	24.28	360.9	121.4
Platisol 1C + H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	24.64	38.69	123.2
Platisol 1C + K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	23.12	403.8	115.6

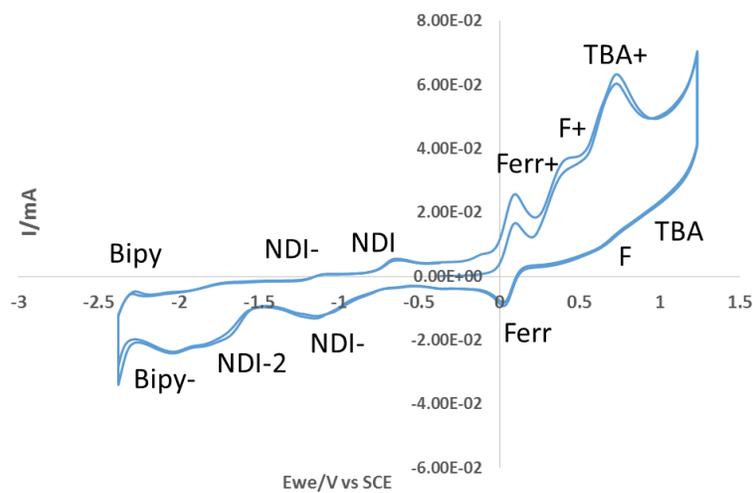
Al optimizar todos los parámetros de celda es importante estudiar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. Por lo que se armaron diez celdas solares con los parámetros optimizados. En los parámetros fotovoltaicos obtenidos (Figura 79) se observan variaciones ligeras entre una celda y otra, ya que, esto es algo inevitable en un proceso de manufactura manual. En el trabajo de Ehrmann y colaboradores<sup>74</sup> también se reportan estudios de reproducibilidad utilizando solamente series de tres celdas bajo las mismas condiciones. Ellos encontraron variaciones de más del 20% en cada uno de los parámetros estudiados, demostrando que la metodología de armado propuesta es reproducible y garantiza un buen desempeño de cada uno de los componentes de las celdas aun en series de hasta nueve celdas solares, obteniendo variaciones inferiores al 10% en los distintos parámetros fotovoltaicos con excepción de la eficiencia y densidad de corriente.

El funcionamiento correcto de los colorantes en las celdas solares depende de varios factores, uno de ellos es que su orbital LUMO se encuentre situado energéticamente por encima del orbital LUMO del TiO<sub>2</sub> del ánodo.

En el voltamperograma del complejo **6b** (Figura 80) las bandas de reducción de la NDI se encuentran a -1.07 y -1.68 V correspondientes a NDI<sup>-</sup> y NDI<sup>-2</sup> respectivamente. Mientras que sus picos de oxidación se encuentran a -1.15 y -0.58 V para NDI<sup>-</sup> y NDI<sup>0</sup>, respectivamente. El sistema es cuasireversible indicando que no todas las NDI reducidas se oxidan nuevamente, esto puede atribuirse a un tiempo de separación de cargas grande. Sin embargo, se observa que la intensidad de los picos de oxidación y reducción no varían indicando que es un sistema estable que puede ser utilizado en celdas solares sin pérdidas de corriente considerables con el transcurso del tiempo.

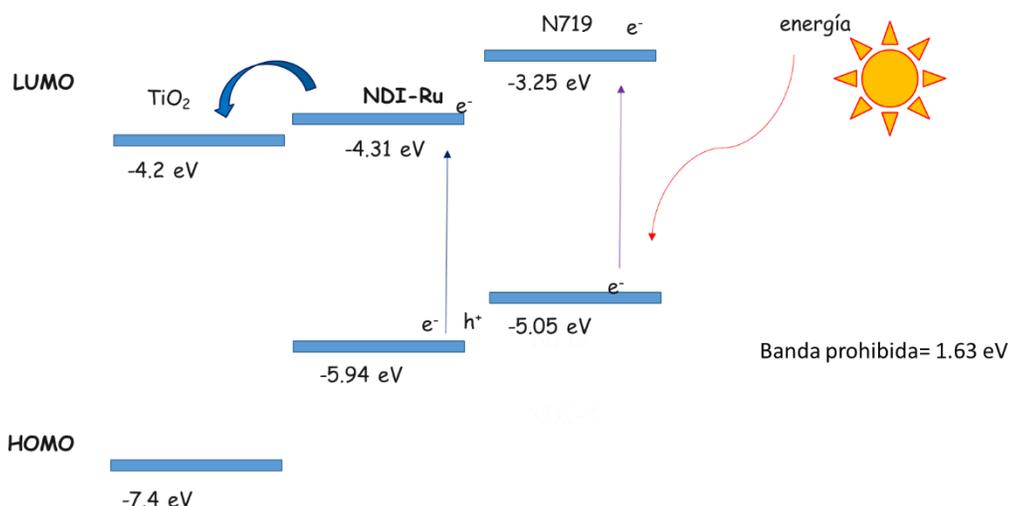


**Figura 79.** Valores obtenidos en los estudios de reproducibilidad de los parámetros de celda distintos a)  $J_{SC}$ , b)  $V_{oc}$ , c) FF, y d)  $\eta$ .



**Figura 80.** Voltamperograma de **6b** con ferroceno como sistema de referencia.

Los valores de los orbitales HOMO y LUMO obtenidos a partir de la voltamperometría cíclica fueron de -5.94 y -4.31 eV respectivamente, con una banda prohibida de 1.63 eV (Figura 81). Estos valores muestran que es posible realizar la transferencia electrónica de **6b** hacia el TiO<sub>2</sub>, indicando que es un colorante viable para celdas DSSC.



**Figura 81.** Diagrama de orbitales moleculares de **6b**, N719 y TiO<sub>2</sub>.

#### 4.9.2. Estudios de la concentración de colorante en las celdas solares.

Un parámetro de gran importancia en celdas DSSC es la cantidad de colorante absorbido en el ánodo, ya que la finalidad principal es disminuir costos de producción. Para cuantificar la cantidad de colorante adsorbido sobre el ánodo se realizaron pruebas de absorción-desorción. Las pruebas preliminares de desorción se realizaron empleando solventes distintos (DMT, DMF, MeOH, EtOH, tolueno) para propiciar la desorción del colorante, la desorción mayor se obtuvo en DCM. Se obtuvieron curvas de calibración con cada una de las NDI por UV-Vis a concentraciones de  $5 \times 10^{-7}$  M a  $5 \times 10^{-5}$  M en DCM para conocer las ecuaciones de absorbancia contra concentración para cada una de ellas. Posteriormente se prepararon ánodos con las NDI distintas a una concentración inicial de  $3 \times 10^{-4}$  M y se realizaron desorciones en DCM, la absorbancia de la solución que contenía la NDI desorbida fue medida por UV-Vis y con base en estos resultados se

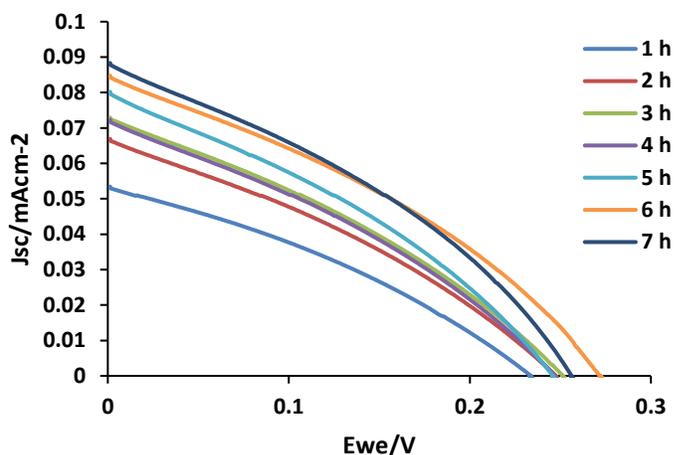
calculó la concentración desorbida de en la NDI. Así como los parámetros fotovoltaicos resultantes de celdas ensambladas bajo las mismas condiciones (Tabla 15).

Las concentraciones calculadas por UV-Vis van  $5.55 \times 10^{-6}$  a  $2.34 \times 10^{-4}$  mmol/cm<sup>2</sup>. Los valores de concentración obtenidos se encuentran en el mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura.<sup>75</sup> La concentración de colorante adsorbido sobre el TiO<sub>2</sub> es diferente con cada NDI a pesar de tener la misma concentración inicial y los parámetros fotovoltaicos no están directamente relacionados a esa concentración. Las celdas solares sensibilizadas con **3d** y **4a** muestran una eficiencia similar (0.29 y 0.32 %, respectivamente) pero la diferencia en concentraciones es de un factor de diez ( $3.39 \times 10^{-5}$  y  $1.19 \times 10^{-4}$  M, respectivamente). Es importante notar que las NDIs que presentaron  $\eta$  mayores contienen grupos polares en su estructura y las celdas que presentaron un factor de llenado mayor fueron obtenidos con las concentraciones más bajas de NDIs (**3c** y **4a**).

**Tabla 15.** Concentraciones de NDIs calculadas a partir de los experimentos de absorción-desorción, con una concentración inicial de NDI de  $3 \times 10^{-4}$  M.

NDI	mmolcm <sup>-2</sup>	$\eta$ (%)	J <sub>sc</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF
<b>3a</b>	$3.39 \times 10^{-5}$	0.10	0.38	0.53	0.49
<b>3b</b>	$1.68 \times 10^{-5}$	0.03	0.16	0.42	0.43
<b>3c</b>	$2.03 \times 10^{-5}$	0.16	0.60	0.47	0.53
<b>3d</b>	$1.19 \times 10^{-4}$	0.29	1.09	0.42	0.42
<b>4a</b>	$1.35 \times 10^{-5}$	0.32	1.53	0.41	0.51
<b>4a'</b>	$2.37 \times 10^{-5}$	0.09	0.71	0.38	0.38
<b>4b</b>	$3.40 \times 10^{-5}$	0.10	0.43	0.46	0.51

Un estudio detallado de la concentración y los parámetros fotovoltaicos fue realizado variando los tiempos de sensibilización (3, 6, 12, 18 y 24 h), así como pruebas de adsorción-desorción. Las NDIs **4a**, **4a'** y **3d** fueron seleccionadas para realizar estos estudios debido a que mostraron una estabilidad alta a tiempos de irradiación distintos (Figura 82) y un desempeño mejor en estudios preliminares.



**Figura 82.** Polarograma de **4a** a tiempos distintos de irradiación solar.

Las NDIs **4a** y **4a'** inducen un cambio de coloración visible y la intensidad incrementa proporcionalmente al tiempo de exposición (3 a 12 h), pero la intensidad de color disminuye de 18 a 24 h (Figura 83). Es posible que la NDI se apile y se desprenda de la superficie anódica durante el experimento a concentraciones altas.



**Figura 83.** Ánodos con tiempos de sensibilización de 3, 6, 12, 18 and 24 h empleando **4a** como sensibilizador (de izquierda a derecha).

Este análisis es congruente con los resultados mostrados en la Tabla 16, la cantidad de NDI en la superficie anódica incrementa de 3 a 12 h, pero después de un

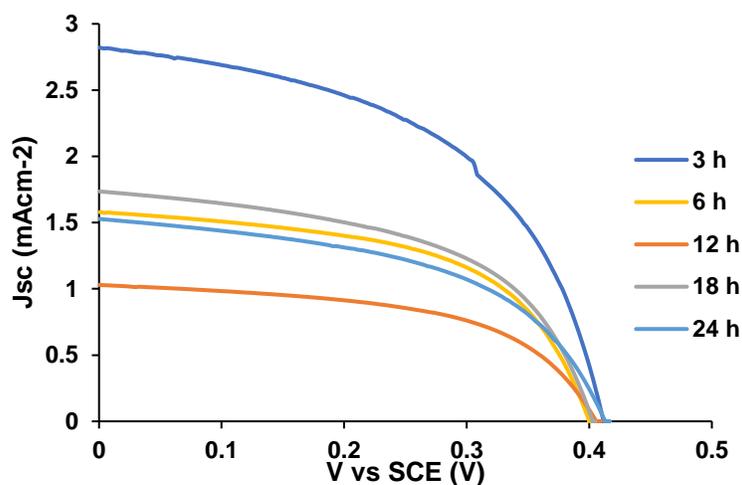
periodo de sensibilización largo la concentración de NDI disminuye. Por otra parte, la adsorción de la NDI **3d** es mayor y más rápida, la cantidad de **3d** en el ánodo es un orden de magnitud mayor que con **4a** y **4a'** y la interacción con la superficie anódica es mayor, requiriendo un tiempo mayor para desorberse de la superficie. La concentración de **3d** aumenta proporcionalmente al tiempo de sensibilización. Este comportamiento es típico en los colorantes de celdas DSSC.

**Tabla 16.** Efecto del tiempo de sensibilización con respecto a concentración de NDI adsorbida.

NDI	Tiempo de sensibilización	mmolcm <sup>-2</sup>
<b>4a'</b>	3 h	7.83×10 <sup>-6</sup>
	6 h	9.54×10 <sup>-6</sup>
	12 h	2.07×10 <sup>-5</sup>
	18 h	1.05×10 <sup>-5</sup>
	24 h	2.37×10 <sup>-5</sup>
<b>3d</b>	3 h	1.03×10 <sup>-4</sup>
	6 h	1.69×10 <sup>-4</sup>
	12 h	2.34×10 <sup>-4</sup>
	18 h	1.07×10 <sup>-4</sup>
	24 h	1.19×10 <sup>-4</sup>
<b>4a</b>	3 h	2.19×10 <sup>-5</sup>
	6 h	2.60×10 <sup>-5</sup>
	12 h	3.23×10 <sup>-5</sup>
	18 h	2.51×10 <sup>-5</sup>
	24 h	1.35×10 <sup>-5</sup>

La Figura 84 muestra la curva de J-V para las celdas sensibilizadas con **4a** a tiempos de sensibilización distintos. Los resultados muestran la concentración óptima de **4a** ( $2.19 \times 10^{-5}$  mmol cm<sup>-2</sup>) en la superficie de TiO<sub>2</sub> mesoporoso que permite una fotocorriente máxima (2.81 mA cm<sup>-2</sup>) se obtiene con 3h de sensibilización (Tabla 17). Estos resultados pueden ser corroborados mediante el análisis de J-V generado a un tiempo de sensibilización de 24 h, en el que **4a** tiene una concentración de  $1.51 \times 10^{-5}$  mmol cm<sup>-2</sup> y una Jsc de 1.53 mA cm<sup>-2</sup>.

En las celdas solares sensibilizadas con **4a'** y **4a** se observa un pico máximo de eficiencia a una concentración óptima y con concentraciones mayores la eficiencia disminuye principalmente por problemas de apilamiento (Tabla 17). La celda solar **4a'** alcanza la eficiencia y  $J_{sc}$  máxima a  $9.54 \times 10^{-6} \text{ mmolcm}^{-2}$ , mientras que **4a** alcanza los valores máximos de eficiencia y  $J_{sc}$  a una concentración de  $2.19 \times 10^{-5} \text{ mmolcm}^{-2}$ . Un comportamiento distinto es observado en la celda sensibilizada con **3d**, la eficiencia y densidad de corriente incrementan proporcionalmente a la concentración, este comportamiento es común con la mayoría de los colorantes en celdas solares, debido al incremento del compuesto activo en la superficie ( $2.24 \times 10^{-4} \text{ mmolcm}^{-2}$ ).



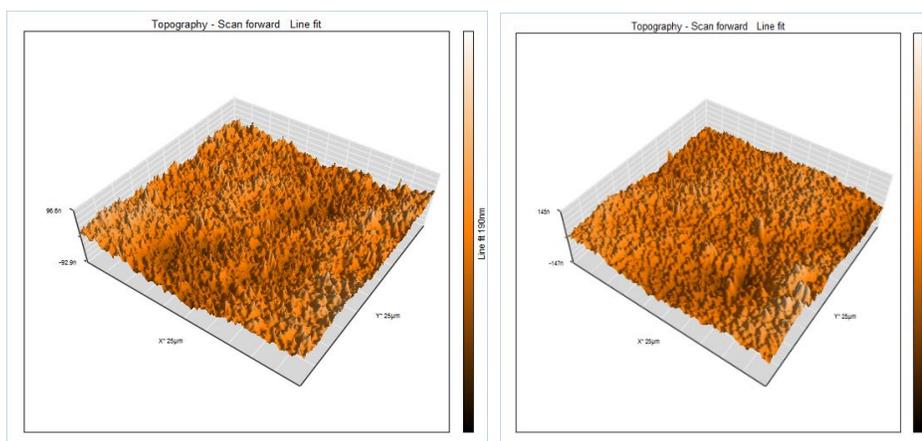
**Figura 84.** Curvas de J-V obtenidas de las celdas sensibilizadas con **4a** a tiempos distintos.

Ambas celdas (**4a** y **3d**) tienen curvas características debidas a la combinación de la  $R_s$  (resistencia en serie) alta y la  $R_{sh}$  (Resistencia *Shunt*) baja, adicionalmente pueden existir algunos procesos de recombinación en la interface  $\text{TiO}_2/\text{NDI}$ .

**Tabla 17.** Efecto de la concentración en los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares ensambladas empleando **4a**, **4a'** y **3d**.

	mmolcm <sup>-2</sup>	η (%)	J <sub>sc</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF
<b>4a'</b>	7.83×10 <sup>-6</sup>	0.021	0.019	0.414	25.8
	9.54×10 <sup>-6</sup>	0.162	1.101	0.366	40.1
	1.05×10 <sup>-5</sup>	0.137	1.010	0.343	39.4
	2.07×10 <sup>-5</sup>	0.097	0.716	0.348	38.5
	2.37×10 <sup>-5</sup>	0.094	0.717	0.384	38.2
<b>3d</b>	1.03×10 <sup>-4</sup>	0.195	0.98	0.413	55.3
	1.07×10 <sup>-4</sup>	0.224	1.77	0.434	37.9
	1.19×10 <sup>-4</sup>	0.24	0.90	0.50	50.9
	1.69×10 <sup>-4</sup>	0.325	1.41	0.446	51.4
	2.34×10 <sup>-4</sup>	0.534	2.36	0.473	47.8
<b>4a</b>	1.35×10 <sup>-5</sup>	0.322	1.53	0.414	50.8
	2.19×10 <sup>-5</sup>	0.601	2.81	0.412	51.6
	2.51×10 <sup>-5</sup>	0.369	1.52	0.402	54.9
	2.60×10 <sup>-5</sup>	0.348	1.06	0.407	54.4
	3.23×10 <sup>-5</sup>	0.228	1.73	0.404	52.6

La superficie anódica fue analizada por microscopia de fuerza atómica antes y después de la adsorción del colorante (Figura 85). Un incremento ligero en la rugosidad se observada (información de rugosidad Sa) generado por la absorción de **4a**. En ambos casos una superficie lisa se observa sin aglomeraciones que puedan actuar como trampas o centros de recombinación, confirmando la mejora en el factor de llenado por la maximización de la resistencia *shunt*.<sup>75</sup>



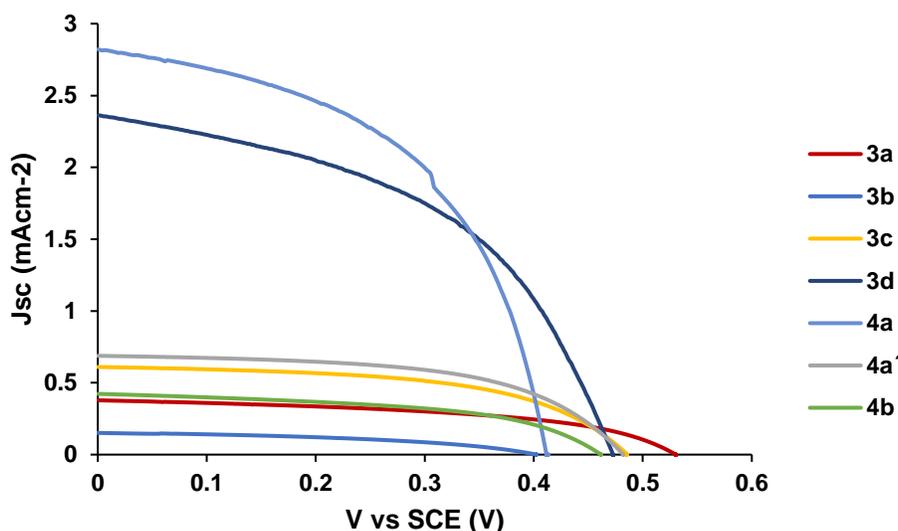
**Figure 85.** Imágenes de AFM del a) ánodo de  $\text{TiO}_2$  sin NDI, b) ánodo de  $\text{TiO}_2$  con la NDI **4a** después de 24 h de adsorción.

#### 4.9.3. Análisis general de las NDIs en las celdas solares DSSC.

El análisis de todas las celdas DSSC indica que la posición de los niveles energéticos de las NDIs contra los del electrolito son independientes de la concentración de la NDI en la superficie, por lo que el  $V_{oc}$  para todos los casos es de  $408 \pm 6$  mV. Para los casos en el que la concentración de la NDI es mayor ( $2.5 - 3.2 \times 10^{-5}$  mmol  $\text{cm}^{-2}$ ) se obtienen valores de factor de llenado similares, por lo que la corriente fotogenerada baja es atribuida a procesos de recombinación que ocurren entre moléculas de colorante que se encuentran apiladas y de ahí al ETL (capa de transporte de electrones).

Las curvas J-V de la Figura 86 muestran las curvas características causadas por una resistencia en serie alta ( $R_s$ ) y una moderada resistencia *shunt* ( $R_{sh}$ ), resultando en factores de llenado bajos debido a procesos de recombinación en la transferencia de carga fotogenerada. En la Tabla 17 se pueden observar los valores mayores de  $J_{sc}$  que se obtienen con las NDIs **4a** y **3d** ( $2.81$  y  $2.36$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , respectivamente). La corriente generada con **4a** como colorante se debe a la concentración óptima de colorante adsorbido en la capa transportadora de electrones mesoporosa, limitada por procesos de recombinación posibles en la interfase  $\text{TiO}_2/\text{NDI}$ . Por otra parte, una de las limitantes

posibles en la transferencia de carga a pesar de tener una generación alta de portadores de carga (debida a la alta concentración de colorante) es el proceso de recombinación que se da entre moléculas de colorante.



**Figura 86.** Curvas de densidad de corriente y voltaje de las celdas solares ensambladas empleando las NDIs distintas.

El colorante **3d** tiene el fotovoltaje más alto a pesar de tener el valor LUMO más electropositivo que **4a**. El origen del fotovoltaje no está comprendido en su totalidad, sin embargo, el  $V_{oc}$  se encuentra principalmente relacionado a la diferencia entre el nivel de Fermi del electrodo semiconductor (ahora acoplado con el nivel LUMO del colorante) y el potencial redox del electrolito. La diferencia de potencial mayor en el proceso de transferencia electrónica está dada por el nivel de energía HOMO y LUMO del colorante. El espectro de irradiación del simulador solar de lámpara de xenón permite calcular el número de portadores de carga (fotones) que tocan la superficie de la celda solar y atraviesan las capas del colorante, este número puede ser útil para determinar la densidad de corriente máxima que puede ser obtenida de un dispositivo fotovoltaico sensibilizado con un colorante con una banda prohibida determinada. En el caso de las NDIs **3d** y **4a**, las eficiencias de colección (IPCE) se encuentran en el intervalo de 18.27 y 20.16%, respectivamente.

## 4.9.4. Influencia de la estructura de la NDI sobre el desempeño de las celdas DSSC.

Los resultados previos muestran que sustituyentes con grupos polares en las NDIs tienen una influencia importante en el desempeño fotovoltaico debido a que se favorece la absorción del colorante en la superficie del TiO<sub>2</sub>. Por ejemplo, si se comparan las celdas sensibilizadas con **3a** (sustituyentes hexilo) y **4a** (sustituyentes (hidroxifenil)etilo), ambos NDIs tienen una banda de absorción ancha (de 450 a 650 nm), y sus  $\zeta$  y bandas prohibidas son similares. Sin embargo, la concentración de **4a** en el ánodo es menos de la mitad de **3a** propiciando una diferencia significativa en el desempeño de las celdas, atribuido a una inyección de los electrones más eficiente al TiO<sub>2</sub>, además de una recombinación menor con **4a**.

La diferencia en la conjugación electrónica entre **4a** y **4b** por la conectividad en el naftaleno tiene un efecto importante en el desempeño fotovoltaico, principalmente atribuida a la conjugación de los electrones del grupo amino a lo largo de toda la molécula generando una banda de absorción más estrecha (400 a 600 nm) comparada con la banda de absorción de **4a** (400 a 680 nm). Las diferencias en conectividad producen una disminución en la eficiencia y  $J_{sc}$  en las celdas solares sensibilizadas con **4b**, probablemente debido al efecto electroatractor de los grupos ciano, disminuyendo la transferencia electrónica a la superficie del fotoánodo. Por otra parte, en la molécula **4a** la conjugación electrónica se encuentra interrumpida por un espaciador etileno, permitiendo que los electrones se deslocalicen en el núcleo de naftaleno y se favorezca la transferencia a la superficie del fotoánodo, incrementando la  $J_{sc}$ .

El número de sustituyentes unidos al núcleo de naftaleno, también tiene una influencia importante en el desempeño fotovoltaico de las celdas DSSC. Un claro ejemplo son las celdas sensibilizadas con **4a** (disustituida en las posiciones 2 y 6) y **4a'** (monosustituida en la posición 2) a la misma concentración tienen factores de llenado similares, pero la celda solar sensibilizada con **4a** genera cuatro veces más  $J_{sc}$  y tres veces más  $\eta$  que **4a'**. La presencia de dos grupos electrodonadores en el naftaleno enriquece la densidad electrónica, favoreciendo la transferencia electrónica a la

superficie anódica. Además, la banda de absorción de **4a** es más amplia que la banda de absorción de **4a'** y desplazada hacia el rojo, aprovechándose una cantidad de radiación solar mayor con **4a**.

Aún existen algunos factores limitantes que afectan el desempeño fotovoltaico en las celdas solares sensibilizadas con NDIs, uno de ellos es la formación de radicales estables que pueden inhibir la difusión de carga hacia el ánodo.<sup>76</sup> La NDI **4a** tiene el valor de banda prohibida menor calculado a partir de los experimentos electroquímicos, favoreciendo la transferencia de electrones del orbital HOMO al orbital LUMO generando radicales aniónico y afectando el desempeño de la celda con concentraciones de NDI altas. Por otra parte, la NDI **3d** a pesar de tener una adsorción mayor sobre el ánodo, también presenta la banda prohibida mayor, requiriendo una cantidad de energía solar mayor para generar los portadores de carga o radicales aniónicos.

A pesar de sus limitantes **4a** tiene las características mejores como colorante en las celdas DSSC debido a varias características electrónicas y estructurales que lo hacen adecuado para esta aplicación y que pueden ser de ayuda para el diseño de NDIs nuevas. La NDI **4a** tiene dos sustituyentes con grupos hidroxilo, promoviendo la adsorción de la molécula en los poros y en la superficie del fotoánodo, tiene una banda de absorción estrecha y desplazada hacia el rojo, además un  $\xi$  mayor al del resto de NDIs. La banda prohibida de **4a** es una de las más estrechas calculadas, además sus orbitales HOMO y LUMO se encuentran por encima de la BV y BC del TiO<sub>2</sub>, alcanzando su eficiencia máxima a concentraciones bajas sin afectar la rugosidad en la superficie del ánodo.

Finalmente, existen reportes diversos en la literatura relacionados al uso de NDIs en celdas solares DSSC y de heterounión.<sup>1,77</sup> Los valores de  $\eta$  obtenidos con las NDIs estudiadas en este trabajo son comparables o superiores a las reportadas previamente, a pesar de la diferencia en los FF o el área de trabajo (Tabla 18). Otro aspecto importante es que las estructuras de las NDIs de este trabajo son simples, facilitando su síntesis y aplicación en celdas solares.

**Tabla 18.** Parámetros fotovoltaicos obtenidos de las celdas DSSC con NDIs.

NDI	Area de trabajo (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	J <sub>sc</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF
<b>4a</b>	0.20	0.60	2.80	0.41	0.52
<b>3d</b>	0.20	0.53	2.36	0.47	0.48
Py-NDI <sup>[15]</sup>	0.20	0.10	0.64	0.41	0.47
R1 <sup>[27]</sup>	0.16	0.48	1.40	0.97	0.35
R2 <sup>[27]</sup>	0.16	0.43	1.40	0.92	0.34
NDI-I <sup>[28]</sup>	0.25	0.11	0.40	0.39	0.63
NDI-II <sup>[28]</sup>	0.25	0.21	0.77	0.43	0.59

#### 4.10. Estudio del desempeño de NDIs como intercaladores de ADN

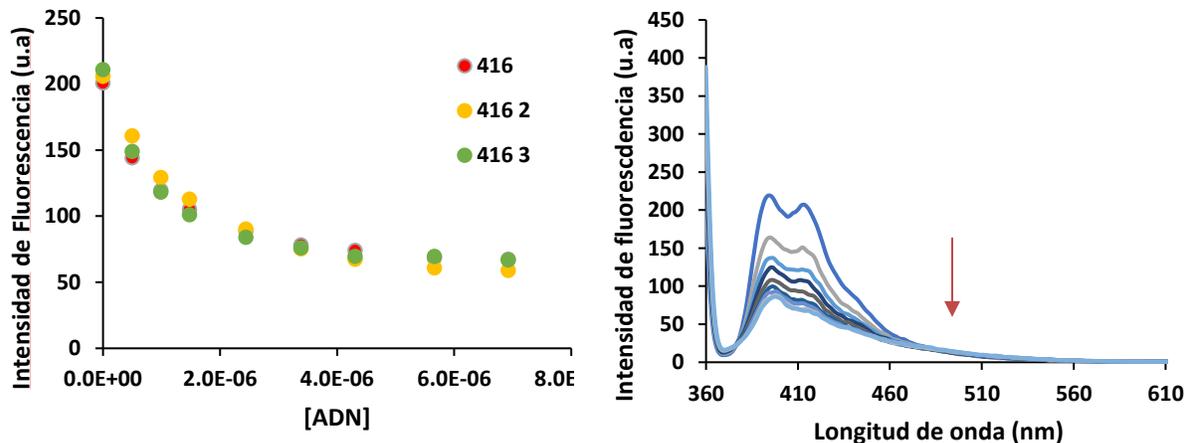
En la actualidad algunos de los compuestos que han mostrado actividad alta como intercaladores de ADN y como anticancerígenos, presentan características y propiedades similares a las de algunas NDIs sintetizadas en este proyecto. Los intercaladores de ADN presentan propiedades anfífilas, capacidad de formar enlaces de hidrógeno e interacciones  $\pi$ - $\pi^*$ , además de fluorescencia y un  $\epsilon$  alto. Debido a estos criterios se decidió probar estas NDIs como intercaladores de ADN mediante titulaciones con ADN en solución.

Las titulaciones con ADN se realizaron en un buffer de fosfatos simulando las condiciones fisiológicas. El buffer consiste en una solución 6.6 mM de fosfato (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) y 10 mM de NaCl a un pH 7.2. El primer paso fue probar la solubilidad de las NDI **3d'**, **3e'**, **3f'**, **3e'm**, **8a**, **8b**, **8c**, **8am** y **8bm** en el intervalo de concentración de 5-10  $\mu$ M, en el buffer de fosfatos y DMSO (utilizado para predissolver las NDIs en una proporción no mayor a 5% en volumen, debido a que a concentraciones mayores el DMSO puede ser dañino para el ADN afectando las mediciones). Posteriormente se realizaron pruebas preliminares con un equivalente de ADN de esperma de salmón sintético (5-

GAATCATCTTAC-3). Las NDI que fueron solubles y presentaron interacción con ADN fueron **3d'**, **3f'**, **3e'm**, **8am** y **8bm**.

Las titulaciones se realizaron por espectroscopia de fluorescencia a una concentración inicial de ADN de  $1 \times 10^{-4}$  M añadiendo alícuotas de 2.5, 2.5, 2.5, 5, 5, 5, 7.5 y 7.5  $\mu$ L para tener un perfil de abatimiento de fluorescencia gradual, empleando una concentración de NDI **8am**, **8bm** y **3e'm** de  $5 \times 10^{-6}$  M, mientras que con las NDI **3d'** y **3f'** de  $1 \times 10^{-5}$  M debido a su fluorescencia menor. Las titulaciones se realizaron por triplicado para validar la reproducibilidad.

Los resultados obtenidos de las titulaciones con ADN de salmón presentan una tendencia similar a pesar de sus diferencias estructurales. En las titulaciones se observa el abatimiento de la fluorescencia conforme se adiciona el ADN (Figura 87). Estos resultados fueron procesados y se obtuvieron las constantes de unión entre ADN-NDI, el promedio de las tres mediciones se muestra en la Tabla 19, así como la desviación estándar (DesE) y el porcentaje de error.



**Figura 87.** a) Perfiles de fluorescencia en buffer de fosfatos obtenidos en la titulación de **8am**  $5 \times 10^{-5}$  M con ADN de salmón (triplicado). b) Espectros de fluorescencia de **8am** obtenidos en la primera titulación con ADN de salmón ( $\lambda_{ex}$  345nm).

**Tabla 19.** Constantes de unión promedio de las titulaciones con ADN de salmón.

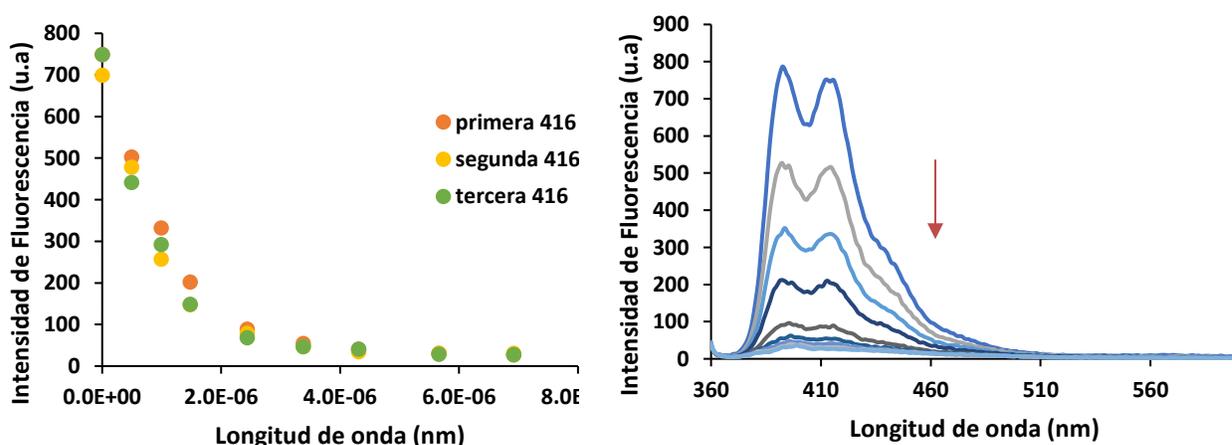
<b>NDI</b>	<b>Kp x10<sup>6</sup></b>	<b>DesE x10<sup>5</sup></b>	<b>Error %</b>
<b>3d'</b>	1.24	1.01	8.16
<b>3f'</b>	0.47	0.08	1.84
<b>3e'm</b>	5.21	3.16	6.08
<b>8am</b>	1.26	0.83	6.58
<b>8bm</b>	0.95	0.75	7.89

Los valores de las constantes se encuentran en el orden de  $10^6$  y son similares a los reportados en la literatura con otros intercaladores.<sup>7,11</sup> Sin embargo, los resultados obtenidos con estas NDIs presentan una ventaja significativa, ya que en la literatura no hay resultados de NDIs que presenten sensibilidad medible por fluorescencia de forma directa. En todos los trabajos reportados las mediciones por fluorescencia son de forma indirecta, mediante la formación inicial de un complejo entre ADN y bromuro de etidio, lo que propicia que el bromuro de etidio disminuya su fluorescencia. Al titular el complejo ADN-bromuro de etidio con una NDI la fluorescencia del bromuro de etidio aumenta. La determinación de la afinidad se realiza de esta forma debido a la fluorescencia baja de las NDIs en solución.

La fluorescencia de las NDIs es relativamente alta y la constante de unión más grande que se obtuvo fue con **3e'm**. Esta NDI contiene tres cargas positivas en su estructura, mientras que la constante menor fue con **3f'** que no presenta cargas en su estructura, indicando que el número de cargas juega un rol muy importante en la afinidad hacia ADN de salmón. Otro dato importante es que a pesar de que **3e'm** presenta la afinidad mayor, su análogo sin carga no fue sensible a ADN aun después de emplear el doble de concentración de ADN utilizada en las titulaciones.

## 4.10.1. Pruebas de unión entre NDIs y ADN genómico.

Debido a que los resultados con ADN de salmón fueron muy prometedores, se decidió realizar titulaciones con ADN genómico, debido a que el ADN de salmón es un modelo de cadena corta que solo permite o favorece una coordinación 1:1 en la mayoría de los casos. Sin embargo, en el ADN genómico las cadenas son de cientos de pares de nucleótidos y es una aproximación más realista. Las titulaciones se realizaron bajo las mismas condiciones, obteniéndose resultados similares por apagado de la fluorescencia de la NDI hasta llegar a la saturación (Figura 88). En cuanto a los valores de las constantes de unión se encontraron algunas diferencias (Tabla 20). La NDI **3e'm** presentó una afinidad tres veces menor con respecto al ADN de salmón, mientras que con las NDIs **8bm**, **3d'** y **3f'** las constantes de formación se duplicaron, los valores mayores se observan con las NDIs sin carga, mientras que aquéllas que tienen cargas en su estructura tienen valores menores. Esto está relacionado con que en el ADN genómico se tiene un número mayor de nucleótidos y una conformación tridimensional distinta, lo que podría permitir la participación de los sustituyentes de la posición 2 de la NDI en la formación del complejo.



**Figura 88.** Titulaciones por triplicado de **8am**  $5 \times 10^{-5}$  M con ADN genómico realizadas en buffer de fosfatos. a) Perfil de fluorescencia y b) espectro de emisión de la primera titulación ( $\lambda_{ex}$  345nm).

**Tabla 20.** Constantes de unión promedio de las titulaciones con ADN genómico.

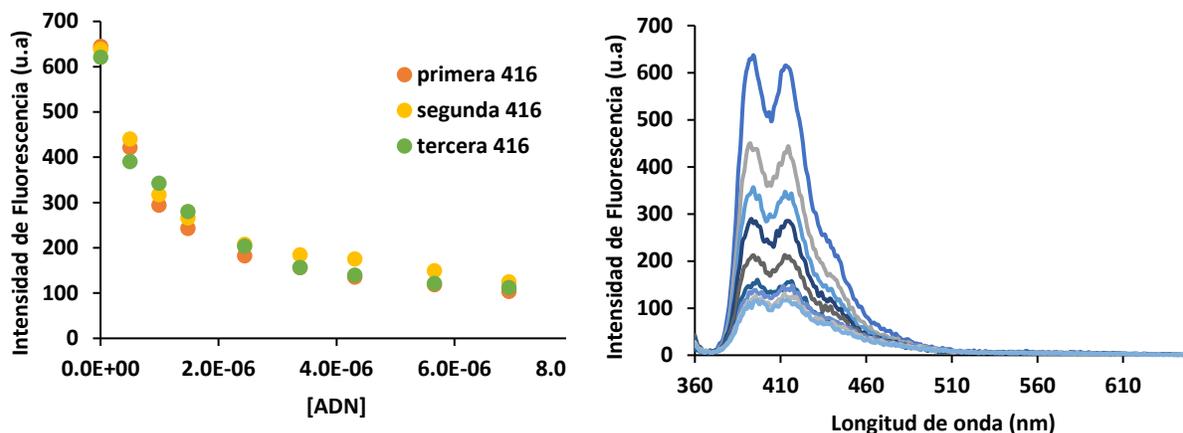
<b>NDI</b>	<b>K<sub>p</sub> x10<sup>6</sup></b>	<b>DesE x10<sup>5</sup></b>	<b>Error %</b>
<b>3d'</b>	3.46	0.34	9.99
<b>3f'</b>	2.79	3.31	11.9
<b>3e'm</b>	1.44	1.40	9.75
<b>8am</b>	1.16	1.24	10.7
<b>8bm</b>	2.95	2.03	6.9

## 4.10.2. Pruebas de unión entre NDIs con ADN poli CG y poli AT.

Uno de los retos principales en intercaladores de ADN es obtener una unión específica a nucleótidos o regiones determinadas de la doble hélice. La estructura característica de las NDIs con grupos dimidas planos unidos a un anillo aromático puede permitir la unión selectiva a bases con grupos amino y guaninas,<sup>77</sup> presentes principalmente en los surcos menores del ADN. Para determinar si las NDIs empleadas en este trabajo tienen selectividad hacia algún tipo de bases se realizaron titulaciones con cadenas de ADN de 18 bases de poli AT y también se realizaron titulaciones con ADN de 18 bases de poli CG. En la Tabla 21 se muestran las constantes de unión promedio, así como el error y desviación estándar de las mediciones obtenidas en las titulaciones con poli CG (Figura 89).

**Tabla 21.** Constantes de unión promedio de las titulaciones con ADN poli CG.

<b>NDI</b>	<b>K<sub>p</sub> x10<sup>6</sup></b>	<b>DesE x10<sup>5</sup></b>	<b>Error %</b>
<b>3d'</b>	1.07	0.50	4.73
<b>3f'</b>	0.51	0.07	1.39
<b>3e'm</b>	1.38	1.00	7.29
<b>8am</b>	1.20	1.32	10.95
<b>8bm</b>	0.85	0.39	4.57

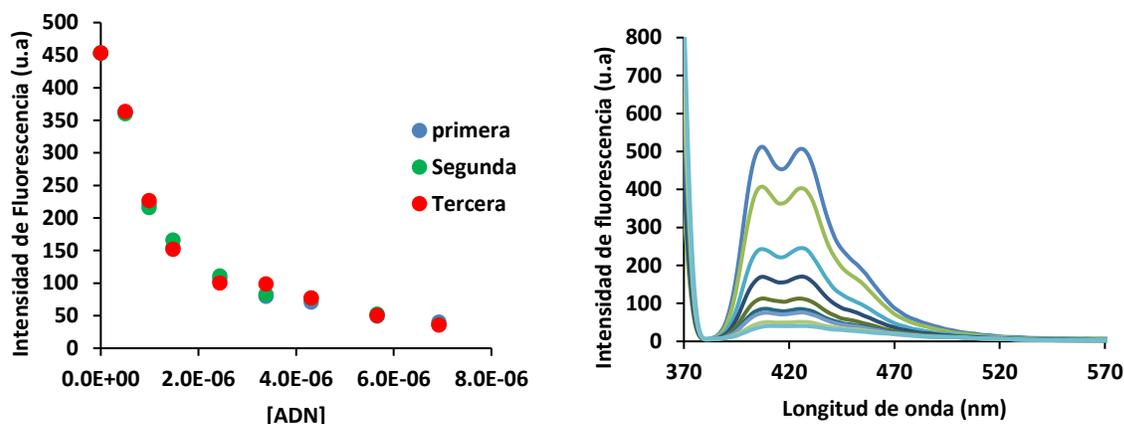


**Figura 89.** a) Titulaciones por triplicado de **8am**  $5 \times 10^{-5}$  M con ADN de poli CG en buffer de fosfatos. a) perfil de fluorescencia y b) espectro de emisión de la primera titulación ( $\lambda_{\text{ex}}$  345nm).

En los resultados obtenidos solo se observa una disminución ligera en las constantes de unión de las NDIs **3d'** y **3f'** con ADN poli CG en comparación a las obtenidas en las titulaciones de ADN genómico. Una característica importante es que estas NDIs no tienen carga en su estructura, sin embargo, los valores obtenidos se encuentran en el mismo orden de magnitud que los de ADN genómico y de salmón.

Por otra parte, en el análisis de los resultados obtenidos con ADN poli AT se observa el mismo perfil de abatimiento que con los otros ADNs (Figura 90). Sin embargo, la mayoría de las NDIs, con excepción de **8bm** experimentan una disminución en las constantes de unión (Tabla 22), siendo más notorio con la NDI **3e'm**, debido a que la  $K$  disminuye hasta un orden de magnitud con respecto a la titulación con poli AT. Este resultado indica que existe sensibilidad mayor hacia ADN que contiene en su estructura bases CG o que hay interacción de los grupos funcionales de **3e'm** con los surcos menores del ADN. Resultados similares han sido reportados por Rill y colaboradores,<sup>77</sup> en el que utilizan una NDI modificada en los grupos imida con propilaminas cuaternarias, su trabajo demuestra que la longitud de la cadena alifática tiene un papel fundamental en la sensibilidad de la NDI, además de que al tener dos guaninas adyacentes en la estructura de ADN incrementa la constante de unión entre la NDI y el ADN. Por otra parte, Müller y colaboradores,<sup>78</sup> observan una sensibilidad mayor a ADN poli CG con

colorantes como la acridina y derivados, en los que existe una polarizabilidad del cromóforo en presencia de guaninas consecutivas.



**Figura 90.** Titulaciones por triplicado de **8am**  $5 \times 10^{-5}$  M con ADN de poli AT en buffer de fosfatos. a) Perfil de fluorescencia y b) espectro de emisión de la primera titulación ( $\lambda_{ex}$  345nm).

**Tabla 22.** Constantes de unión promedio de las titulaciones con ADN poli AT.

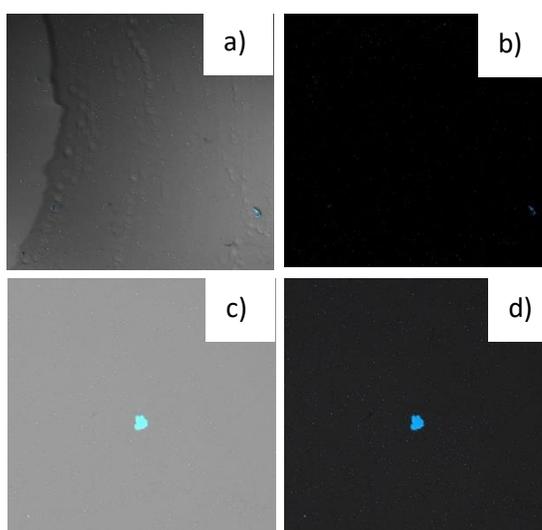
NDI	$K_p \times 10^6$	$DesE \times 10^5$	Error %
<b>3d'</b>	0.50	0.02	3.94
<b>3f'</b>	0.33	0.03	1.06
<b>3e'm</b>	0.08	0.04	5.41
<b>8am</b>	0.79	0.54	6.83
<b>8bm</b>	1.72	1.00	5.81

#### 4.10.3. Análisis por microscopía confocal.

Por otra parte, se realizaron estudios preliminares con las NDIs por microscopía confocal para determinar si es posible seguir su internalización celular. El microscopio confocal cuenta con longitudes de onda fijas de excitación que no corresponden a la longitud de onda de excitación de las NDI (405, 488, 561 y 640 nm). Sin embargo, se realizaron mediciones por espectroscopia de fluorescencia de las NDIs sin ADN y con 1 o 2 equivalentes de ADN de salmón. A pesar de que sí se observó fluorescencia al excitar

con 405 y 488 nm se detectó un cambio poco significativo al agregar ADN. La sensibilidad alta del microscopio confocal podría ayudar a que este cambio sea suficiente para llevar a cabo un seguimiento de las moléculas a nivel celular.

En la Figura 91 se muestran imágenes tomadas con el microscopio confocal, tanto en campo claro como en campo oscuro para la NDI **8am** sin y con ADN. En estas imágenes se puede observar un aumento en la intensidad de fluorescencia al interactuar con ADN, lo que indica que sería posible evaluar la internalización de las NDIs en células mediante microscopia confocal, por el cambio en la fluorescencia, además las NDIs sensibles al pH también podrían interactuar con algunos organelos en los que excita un medio ligeramente ácido.

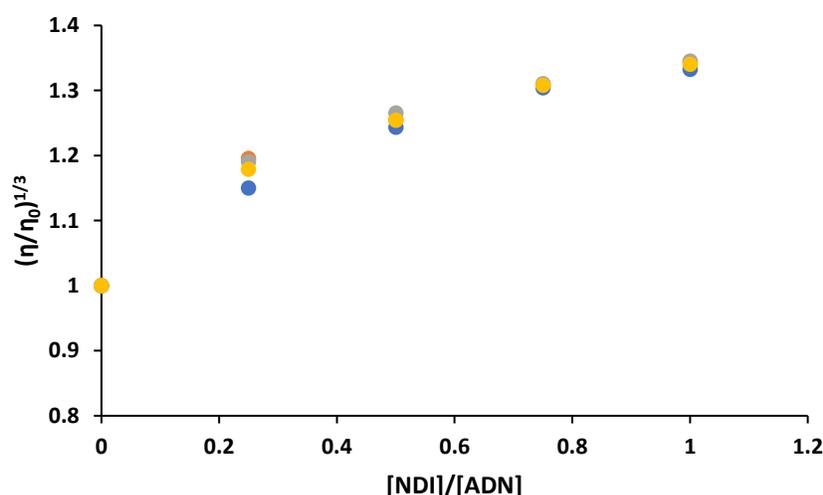


**Figura 91.** Análisis por microscopia confocal de **8am** a) sin ADN campo claro, b) sin ADN campo oscuro, c) con ADN campo claro, d) con ADN campo oscuro.

## 4.10.4. Determinación del modo de unión entre NDI-ADN por viscosimetría.

Una de las herramientas principales para la determinación del modo de unión de una molécula a ADN es la viscosimetría, ya que dependiendo del modo de unión pueden existir cambios en la viscosidad del ADN.<sup>79</sup> Al intercalarse una molécula entre el par de bases del ADN existe una elongación o apertura de la cadena propiciando el aumento de la viscosidad de la molécula, sin embargo, si la molécula se une a los surcos del ADN no habrá cambios en la viscosidad.

En los resultados obtenidos se encontró un aumento en la viscosidad con el aumento de la concentración de la NDI **8am**. En la Figura 92 se grafica una relación de la viscosidad específica de ADN sin ligando ( $\eta_0$ ) y la viscosidad específica de ADN con ligando ( $\eta$ ), concordando con un modo de unión “clásico” en el cual la molécula de NDI se intercala entre el par de bases del ADN aumentando la viscosidad y con ello, el tiempo de retención.



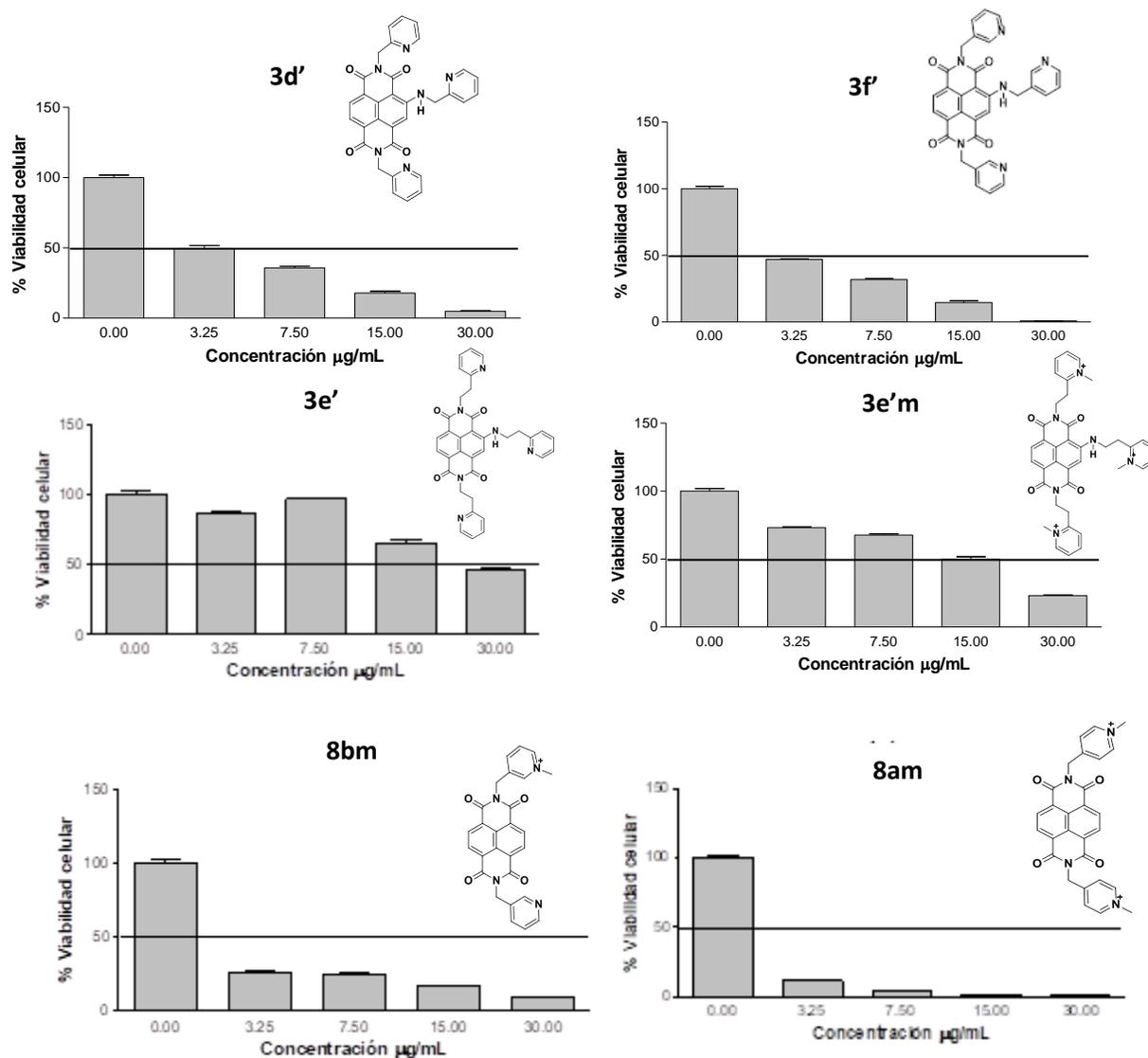
**Figura 92.** Cambios en la viscosidad específica del ADN genómico con la NDI **8am**.

#### 4.10.5. Pruebas de citotoxicidad.

Uno de los principales retos en los tratamientos anticancerígenos es el mitigar los daños celulares colaterales y efectos secundarios obtenidos por la mayoría de los tratamientos actuales, por lo que es un requisito fundamental es realizar pruebas de citotoxicidad (viabilidad celular) para las NDIs utilizadas como intercaladores. Estas pruebas fueron llevadas a cabo en cultivos de células ARPE-19 (células de córnea normales) empleando concentraciones de NDI de 3.25, 7.5, 15 y 30  $\mu\text{g/mL}$  además de un control (sin NDI). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 93. Se puede observar que los compuestos **3e'** y **3e'm** son los compuestos que presentan la viabilidad celular mayor de la serie de NDIs. Cabe destacar que **3e'** no mostró unión con ADN siendo el compuesto de viabilidad celular mayor, también se puede observar que la concentración a la cual el 50% de las células muere disminuye de aproximadamente 30 a 15  $\mu\text{g/mL}$  al tener la molécula con cargas (**3e'm**).

Por otra parte, al comparar las NDIs **3d'** y **3f'** no se observan cambios significativos en la viabilidad celular indicando que la posición del nitrógeno en la estructura no juega un papel fundamental en la citotoxicidad de la molécula, finalmente aquéllas NDIs sin sustituyentes en el naftaleno (**8am** y **8bm**) presentan la citotoxicidad mayor, obteniéndose cerca de un 90 % de muerte celular a concentraciones por debajo de los 3.25  $\mu\text{g/mL}$  con la NDI **8am**. Esta NDI presenta la unión mayor con ADN indicando que en las NDIs analizadas, las cargas y el no tener sustituyentes en la posición 2 de la NDI disminuyen la viabilidad celular, por que posiblemente se internaliza e interacciona con el ADN del núcleo.

Estos resultados son congruentes con la literatura, ya que se ha reportado que la intercalación de este tipo de compuestos está dada por el naftaleno en la estructura y favorecida por las interacciones electrostáticas, por lo que sustituyentes sin carga en el naftaleno pueden dificultar la unión con ADN.



**Figura 93.** Histogramas de viabilidad celular de las NDIs empleadas a concentraciones distintas.

## V. EXPERIMENTAL

### 5.1. Generalidades

El desarrollo experimental se realizó en los laboratorios de Química Supramolecular y Nanosensores Ópticos, Electroquímica y Energías alternas del Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana. Además de una estancia en la Universidad de Sonora (UNISON) en el laboratorio de química supramolecular bajo la supervisión de la Dra. Karen Lillian Ochoa Lara.

#### 5.1.1. Materiales, Reactivos y solventes

Los materiales, reactivos y solventes utilizados fueron obtenidos de las compañías Sigma Aldrich, VWR y SOLARONIX.

#### 5.1.2. Equipos

1. Destilador a presión reducida, Buchi Rotavapor R110
2. Espectrofotómetro de Infrarrojo, Perkin Elmer FT-IR Spectrum 400
3. Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear: Bruker Avance III HD 400 MHz
4. Espectrómetro de Masas Agiltec Technologies 5975C
5. Espectrofotómetro de fluorescencia Varian, modelo Eclipse Cary
6. Espectrofotómetro de UV/visible de doble haz Shimadzu, modelo UV2700
7. Simulador solar Oriel LCS-100 AM 1.5G
8. Potenciostato/galvanostato Bio-Logic.
9. Espectrofotómetro Inductivo de Plasma Acomplado (ICP)
10. Sistema Purificador de agua Milli-Q® Advantage A10
11. Espectrofotómetro de UV/visible Agilent 8435 con arreglo de diodos, Perkin Elmer LS50B
12. Espectrofotómetro de fluorescencia Shimadzu RF-6000 acoplado a un baño de recirculación Thermo Scientific SC100

## 5.2. Síntesis de dianhídrido 2,6-dibromonaftoico (2)

La síntesis de **2** fue realizada siguiendo la metodología de Marder y colaboradores modificando los tiempos de reacción, temperatura y utilizando un matraz de Schlenk.<sup>39</sup> Esta metodología se eligió debido a que al utilizarse SO<sub>3</sub> la reacción de tetrabromación se ve favorecida, a pesar de limitar el número de equivalentes. En un matraz Schlenk se colocaron 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 100 mg de dianhídrido naftoico (NDA) (0.376 mmol) y se agitó a 85°C durante 30 min, posteriormente se agregó 1.3 equivalentes de ácido dibromoisocianurico (DBI) con respecto al NDA y se dejó en agitación durante 20 h a 120°C. Transcurrido el tiempo de reacción se agregaron 10 mL de H<sub>2</sub>O desionizada y se dejó en agitación durante 2 h, finalmente el producto de la reacción se precipitó con metanol frío y se filtró.

## 5.3. Ruta general de síntesis de NDIs

La síntesis de las NDIs **3** se llevó a cabo utilizando el compuesto **2** sintetizado y caracterizado previamente por espectrometría de masas. Las aminas utilizadas en esta reacción fueron: hexilamina, bencilamina, 2-metoxifenetilamina y 2-metilaminopiridina. La reacción fue llevada a cabo a reflujo durante 6 h utilizando clorobenceno como solvente y un exceso de la amina (6 eq.) para asegurar que la reacción se llevara a cabo tanto en los anhídridos como en las posiciones 2 y 6 de la NDI. Posteriormente se eliminó el disolvente a presión reducida.

### 5.3.1. Síntesis y caracterización de **3a**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **2** (0.376 mmol) y 228 µL de hexilamina (6 eq) en 10 mL de clorobenceno, el tiempo de reacción fue de 6 h. Para realizar la purificación de este compuesto se eliminó el solvente por presión reducida, el compuesto se precipitó con acetona y metanol, y posteriormente se filtró el producto. El sólido obtenido es de color azul y se obtuvo con un rendimiento del 84%, es soluble en DCM y DMSO y fue caracterizado por IR, RMN <sup>1</sup>H, espectrometría de masas y análisis termogravimétrico. FTIR: 3276, 2956, 2926, 2856, 1677, 1622, 1586 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.27 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H), 8.01 (s, 2H), 4.14 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 3.47 (dt, *J* =

7.6, 5.2 Hz, 4H), 2.10-1.38 (m, 32H), 0.90 (t,  $J = 7.2$  Hz, 12H). EM (IE)  $m/e$ : 632 ( $M^+$ , 100), 561 (50), 477 (25). TGA:  $T_d = 350 \pm 2$  °C,  $T_f = 192 \pm 2$  °C.

### 5.3.2. Síntesis y caracterización de **3b**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **2** (0.236 mmol) y 245  $\mu$ L de bencilamina (6eq) en 10 mL de clorobenceno, el tiempo de reacción fue de 6 h. Para realizar la purificación de este compuesto se eliminó el solvente por presión reducida, se precipitó con acetona y metanol, el producto aislado por filtración fue llevado a columna empacada con gel de sílice y una fase móvil 3:1 de DCM: éter de petróleo. El sólido obtenido es morado con un rendimiento de 74%, soluble en DCM y DMSO y fue caracterizado por IR, RMN- $^1H$ , espectrometría de masas y análisis termogravimétrico. FTIR: 3310, 3065, 3031, 2963, 1690, 1632, 1583  $cm^{-1}$ . RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.77 (t,  $J = 5.6$  Hz, 2H), 8.21 (s, 2H), 7.71-7.69 (m, 8H), 7.54-7.51 (m, 8H), 7.41 (m, 4H), 5.36 (sa, 4H), 4.73 (d,  $J = 5.6$  Hz, 4H). EM (IE)  $m/e$ : 656 ( $M^+$ , 17), 566, (20), 476 (15), 121 (80), 64 (100). TGA:  $T_d = 350 \pm 2$  °C,  $T_f = 310 \pm 2$  °C.

### 5.3.3. Síntesis y caracterización de **3c**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **2** (0.376 mmol) y 1.87 mL de 4-metoxifenetilamina (6 eq) en 10 mL de clorobenceno, el tiempo de reacción fue de 6 h. Para realizar la purificación de este compuesto se eliminó el solvente a presión reducida, se purificó mediante en columna cromatográfica empacada utilizando como fase móvil una mezcla de DCM:hexano en proporción 1:1. El producto obtenido es color azul y es soluble en DMSO y parcialmente soluble en DCM. El rendimiento fue del 74% y fue caracterizado por IR, RMN- $^1H$ , espectrometría de masas y análisis termogravimétrico. FTIR: 3250, 3072, 2961, 1682, 1659, 1630, 1581  $cm^{-1}$ . RMN  $^1H$  (400 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  9.44 (t,  $J = 5.6$  Hz, 2H), 8.16 (s, 2H), 8.72-8.69 (m, 8H), 7.54-7.51 (m, 8H), 4.35 (td,  $J = 7.2, 5.6$  Hz, 4H), 3.73 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 3.04 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 2.94 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 2.17 (s, 6H) ppm. EM (IE)  $m/e$ : 832 ( $M^+$ , 18), 711, (66), 562 (30), 135 (100). TGA:  $T_d = 398 \pm 2$  °C,  $T_f = 220 \pm 2$  °C.

#### 5.3.4. Síntesis y caracterización de **3d**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **2** (0.376 mmol) y 231  $\mu$ L de 2-picolilamina (6 eq) en 10 mL de clorobenceno, el tiempo de reacción fue de 6 h. Para llevar a cabo la purificación de este compuesto se eliminó el solvente a presión reducida, el producto se purificó en una columna cromatográfica empacada utilizando como fase móvil una mezcla de DCM:hexano en una proporción 1:2. El producto obtenido es color morado y se obtuvo con rendimiento del 44%. Este compuesto presentó menos solubilidad que los análogos de esta serie de NDIs, solo fue soluble en DMSO y fue caracterizado por IR, RMN-<sup>1</sup>H, espectrometría de masas, análisis termogravimétrico y voltamperometría cíclica. FTIR: 3249, 3038, 3007, 2924, 2853, 1680, 1636, 1581  $\text{cm}^{-1}$ . RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 10.08 (t, *J*= 4.8 Hz, 2H), 8.73 (s, 2H), 8.42 (m, 2H) 8.40 (m, 2H), 7.78 (m, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.74 (m, 2H), 7.46 (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 5.55 (s, 4H), 4.83 (d, *J*= 4.8 Hz, 4H) . EM (IE) *m/e*: 660 (M<sup>+</sup>, 2), 569, (31), 478 (100), 92 (24). TGA: T<sub>d</sub>= 334 $\pm$ 2 °C, T<sub>f</sub>= 240 $\pm$ 2 °C.

##### 5.3.4.1. Síntesis y caracterización de **3d'**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **2** (0.376 mmol) y 229  $\mu$ L de 2-picolinamina (6 eq) en 10 mL de dimetilformamida, el tiempo de reacción fue de 6 h. Para realizar la purificación de este compuesto se eliminó el solvente precipitando el producto con H<sub>2</sub>O y filtrando la mezcla, el producto se purificó en una columna cromatográfica empacada utilizando como fase móvil una mezcla de DCM: metanol en una proporción 95:5. El producto obtenido es color rojo y se obtuvo con rendimiento del 25 %. Este compuesto fue caracterizado por IR, RMN-<sup>1</sup>H. FTIR: 3236, 3020, 3005, 2820, 2843, 1676, 1626, 1541  $\text{cm}^{-1}$ . RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 10.04 (t, *J*= 5.6 Hz, 1H), 9.03 (d, *J*= 8.0 Hz, 2H), 8.55 (s, 1H), 8.57-7.26 (m,12H), 4.47 (d, *J*= 5.6 Hz, 2H), 4.42 (s, 4H). T<sub>f</sub>= 168 $\pm$ 2 °C.

### 5.3.5. Síntesis y caracterización de **3e'**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **2** (0.376 mmol) y 229  $\mu$ L de 2-etiaminopiridina (6 eq) en 10 mL de clorobenceno, el tiempo de reacción fue de 6 h. Para llevar a cabo la purificación de este compuesto se eliminó el solvente a presión reducida, el producto se purificó en una columna cromatográfica empacada utilizando como fase móvil una mezcla de DCM: metanol en una proporción 10:2. El producto obtenido es color rojo y se obtuvo con rendimiento del 46%. Este compuesto fue caracterizado por IR, RMN-<sup>1</sup>H. FTIR: 3252, 3072, 3065, 2961, 2919, 1665, 1616, 1582  $\text{cm}^{-1}$ . RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 10.25 (t, *J*= 5.6 Hz, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.72 (sa, 1H), 8.70 (sa, 1H), 8.62 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 8.53 (d, *J*= 4.8 Hz, 1H), 8.51 (m, 1H), 8.49 (m, 1H), 7.64 (m, 2H), 7.61 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.14 (m, 2H), 4.58 (m, 4H), 4.04 (m, 2H), 3.25 (m, 8H). *T*<sub>f</sub>= 138 $\pm$ 2 °C.

#### 5.3.6.1. Síntesis y caracterización de **3f**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **2** (0.376 mmol), y 231  $\mu$ L de 3-picolilamina (6 eq) en 10 mL de clorobenceno, el tiempo de reacción fue de 6 h. Para realizar la purificación de este compuesto se eliminó el solvente a presión reducida, el producto se purificó en una columna cromatográfica empacada utilizando como fase móvil una mezcla de DCM:metanol en una proporción 100:0.5 v/v. El producto obtenido es color azul y se obtuvo con rendimiento del 23%. Este compuesto presenta un *R*<sub>f</sub> muy parecido a **3f'** por lo que se obtuvo con rendimientos bajos. El producto fue caracterizado por IR, RMN-<sup>1</sup>H, espectrometría de masas y análisis termogravimétrico. FTIR: 3242, 3068, 3053, 2960, 2923, 1663, 1616, 1575  $\text{cm}^{-1}$ . RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 9.77 (t, *J*= 5.6 Hz, 2H), 8.12 (s, 2H), 8.76 (m, 4H), 8.50 (m, 4H), 7.85 (m, 4H), 7.20 (m, 4H). 4.76 (d, *J*= 3.6 Hz, 4H), 4.04 (d, *J*= 5.6 Hz, 4H). *T*<sub>f</sub>= 158 $\pm$ 2 °C.

#### 5.3.6.1. Síntesis y caracterización de **3f'**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **2** (0.376 mmol) y 229  $\mu$ L de 2-etiaminopiridina (6 eq) en 10 mL de dimetilformamida, el tiempo de reacción fue de 18 h. Para llevar a cabo la purificación de este compuesto se eliminó el solvente precipitando el producto con H<sub>2</sub>O y filtrando la mezcla, el compuesto se purificó en una

columna cromatográfica empacado utilizando como fase móvil una mezcla de DCM: metanol en una proporción 10:1. El producto obtenido es color rojo y se obtuvo con rendimiento del 26 %. Este compuesto fue caracterizado por IR, RMN-<sup>1</sup>H. FTIR: 3273, 3068, 3033, 2965, 2927, 1689, 1640, 1580 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 10.41 (t, *J*= 5.6 Hz, 1H), 8.80 (m, 2H), 8.71 (s, 1H), 8.68 (d, *J*= 7.6 Hz, 1H), 8.62 (m, 1H), 8.38 (d, *J*= 7.6 Hz, 1H), 8.51 (m, 2H), 8.19 (m, 1H), 7.86 (m, 2H), 7.75 (m, 1H), 7.36 (m, 1H), 7.26 (m, 2H). 5.36 (d, *J*= 8.0 Hz, 1H), 5.31 (d, *J*= 8.0 Hz, 1H), 4.83 (d, *J*= 5.6 Hz, 2H). EM (IE) *m/e*: 554 (M<sup>+</sup>, 10), 463, (25), 448 (93), 431 (100), 313 (38). T<sub>f</sub>= 162±2 °C.

#### 5.4. Serie de NDIs sustituidas con aminas distintas en las posiciones 2,6 y N,N'

La síntesis de **4** se realizó en un matraz de fondo redondo utilizando 100 mg de **2** (0.236 mmol) y 78 µL de hexilamina (2.5 eq) en 20 mL de ácido acético glacial a 120 °C durante 4 h. Posteriormente se precipitó y filtró con una mezcla de metanol:acetona en una proporción 1:1. El producto se purificó por columna cromatográfica empacada con una fase móvil DCM:hexano en una proporción 1:2 obteniéndose rendimientos del 60-70%, y se caracterizó por IR, RMN de <sup>1</sup>H y espectrometría de masas. FTIR: 3059, 2918, 2847, 1702, 1651 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.89 (s, 2H), 4.18 (t, *J*= 7.6 Hz, 4H), 1.81 (m, 16H), 0.91 (t, *J*= 7.2 Hz, 6H). EM (IE) *m/e*: 592 (M<sup>+</sup>, 100), 509 (50), 407 (25).

##### 5.4.1. Síntesis y caracterización de **4a**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **4** (0.236 mmol) y 81 mg de tiramina (2.5 eq) en 30 mL de DMF, el tiempo de reacción fue de 12 h. La purificación del compuesto se llevó a cabo realizando lavados con agua destilada y una mezcla de acetona y metanol en una proporción 1:1. El producto obtenido es un sólido azul y se obtuvo con un rendimiento del 67%, el cual fue caracterizado por espectroscopia FTIR, RMN <sup>1</sup>H, espectrometría de masas y análisis termogravimétrico. FTIR: 3265, 3460, 3060, 2926, 2857, 1624, 1581, 1510 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.54 (t, *J*= 5.6 Hz, 2H), 8.40 (s, 2H), 7.15 (d, *J*= 8.4 Hz, 4H), 6.81 (d, *J*= 8.4 Hz, 4H), 4.16 (c, *J*= 4.0 Hz, 4H), 3.70 (t, *J*= 5.6 Hz, 4H), 1.75-1.35 (m, 16H), 0.90 (t, *J*= 6.4 Hz, 6H). EM (IE) *m/e*: 704 (M<sup>+</sup>, 2), 661 (20), 647 (50), 633 (80), 619 (100). TGA: T<sub>d</sub>= 206, T<sub>f</sub>= 124±2 °C.

#### 5.4.1.1. Síntesis y caracterización de **4a'**.

El compuesto **4a'** fue obtenido como producto minoritario de la reacción de **4** monobromado y tiramina, el producto es un sólido de color rojo y se obtuvo con un rendimiento del 12%. El compuesto fue purificado mediante lavados con metanol y acetona en una proporción 1:1 y posteriormente se eliminó el solvente a presión reducida, fue caracterizado por espectroscopia FTIR y RMN  $^1\text{H}$ . FTIR: 3265, 3460, 3060, 2926, 2857, 1624, 1581, 1510  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.13 (t,  $J= 5.6$  Hz, 1H), 8.57 (d,  $J= 7.6$  Hz, 1H), 8.27 (d,  $J= 7.6$  Hz, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.17 (d,  $J= 8.4$  Hz, 2H), 6.81 (d,  $J= 8.4$  Hz, 2H), 4.14 (c,  $J= 5.6$  Hz, 4H), 3.76 (c,  $J= 5.6$  Hz, 2H), 3.03 (t,  $J= 7.2$  Hz, 2H), 1.74-1.26 (m, 16H), 0.90 (t,  $J= 5.6$  Hz, 6H).

#### 5.4.2. Síntesis y caracterización de **4b**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **4** (0.236 mmol) y 68 mg de 4-aminobenzonitrilo (2.5 eq) en 30 mL de DMF, el tiempo de reacción fue de 6 h. La purificación del compuesto se llevó a cabo realizando lavados con agua destilada y unas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. El producto obtenido es un sólido rojo con un rendimiento del 89%, el cual fue caracterizado por FTIR, RMN  $^1\text{H}$  y espectrometría de masas. FTIR: 3028, 2924, 2857, 2213, 1685, 1665, 1561  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.90 (d,  $J= 7.2$  Hz, 4H), 8.82 (s, 2H), 8.52 (d,  $J= 7.2$  Hz, 4H), 4.18 (c,  $J= 6.4$  Hz, 2H), 1.71 (q,  $J= 7.6$  Hz, 8H), 1.34 (m, 8H), 0.90 (t,  $J= 4.8$  Hz, 6H). EM (IE)  $m/e$ : 666 ( $\text{M}^+$ ,3), 630, (100), 584 (50), 550 (92). TGA:  $T_d= 363\pm 2$  °C,  $T_f= 152\pm 2$  °C.

### 5.5. Síntesis y caracterización de **5a**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **1** (0.403 mmol) y 2.1 equivalentes de 5-amino-1,10-fenantrolina (165.3 mg), en 15 mL de DMF a reflujo durante 6 h, el producto fue precipitado con agua y posteriormente filtrado. El compuesto obtenido **5** es un sólido café con un rendimiento de 90%, el cual fue caracterizado por FTIR y RMN. FTIR: 3072, 1710, 1671  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  9.24 (d,  $J= 4.0$  Hz, 1H), 7.88 (dd,  $J= 4.0, 4.8$  Hz, 2H), 8.71 (d,  $J= 8.4$  Hz, 2H), 8.33 (s, 2H), 8.59 (d,  $J= 7.6$  Hz, 2H), 7.76 (dd,  $J= 3.6, 4.8$  Hz, 2H), 9.20 (d,  $J= 3.6$  Hz, 2H), 8.82 (s, 4H).

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **5** (0.223 mmol) y 2.1 equivalentes de Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (144 mg) en DMF durante 4h, posteriormente se agregaron 4.2 equivalentes de ácido 1',1, bipyridin-4',4-dicarboxílico (228 mg) y se mantiene la reacción durante 6 h. El producto fue precipitado con agua y posteriormente filtrado. El compuesto obtenido **5a** es un sólido rojizo con un rendimiento de 72%, el cual fue caracterizado por FTIR y RMN. FTIR: 3350, 3080, 2105, 1710, 1634, 1620 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 9.24 (2H), 7.88 (2H), 8.71 (2H), 8.33 (s, 2H), 8.59 (2H), 7.76 (2H), 9.20 (2H), 8.82 (s, 4H), 8.91 (d, *J* = 4.8 Hz, 8H), 8.84 (s, 4H), 7.91 (d, *J* = 4.8 Hz, 8H).

#### 5.5.1. Síntesis y caracterización de **6b**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **2** (0.236 mmol) y 2.1 equivalentes de 5-amino 1,10-fenantrolina (82 mg), en 10 mL de CH<sub>3</sub>COOH a reflujo durante 6 h, el compuesto fue precipitado con metanol y acetona, y filtrado posteriormente. El producto obtenido **6** es un sólido rojizo y se obtuvo con un rendimiento de 68%, fue caracterizado por FTIR y RMN. FTIR: 3030, 1713, 1672 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 9.24 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.88 (dd, *J* = 4.0, 4.8 Hz, 2H), 8.71 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.33 (s, 2H), 8.59 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.76 (dd, *J* = 3.6, 4.8 Hz, 2H), 9.20 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 8.82 (s, 2H).

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **6** (0.154 mmol) y 2.1 equivalentes de *n*-hexilamina (33.67 μL) en clorobenceno a reflujo durante 6 h. El solvente fue evaporado a presión reducida, el producto fue purificado en columna empacada con alúmina básica utilizando como fase móvil una mezcla 7:3, DCM: metanol. La alúmina se utilizó como fase estacionaria debido a que en gel de sílice el compuesto se descompone. El producto obtenido **6a** es un sólido azul con un rendimiento de 58%, y fue caracterizado por FTIR y RMN. FTIR: 3250, 3032, 3026, 2923, 2830, 1688, 1638, 1582 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.24 (m, 2H), 7.88 (m, 2H), 8.71 (m, 2H), 8.33 (s, 2H), 8.59 (m, 2H), 7.76 (2H), 9.20 (m, 2H), 8.82 (s, 2H). 3.13 (m, 4H), 1.56 (m, 4H), 1.15 (m, 12H), 0.90 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **6a** (0.121 mmol) y 2.1 equivalentes de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_2$  (78 mg) en 10 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  a reflujo durante 4 h. Posteriormente se adicionaron 2.1 equivalentes de ácido 1',1-bipiridin- 4',4-dicarboxílico (62 mg), y se mantuvo en reacción durante 4 h y finalmente se adicionaron 4.2 equivalentes de  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (30 mg) y se dejó reaccionar durante 6 h. El solvente se elimina a presión reducida y se precipitó con acetonitrilo, el sólido se filtró posteriormente. El producto **6b** es un sólido azul y fue obtenido con un rendimiento de 87%, el cual fue caracterizado por FTIR y RMN. FTIR: 3230, 3115, 3040, 2930, 2836, 2050, 1692, 1639, 1585  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  9.24 (m, 2H), 7.88 (m, 2H), 8.71 (m, 2H), 8.33 (s, 2H), 8.59 (m, 2H), 7.76 (m, 2H), 9.20 (m, 2H), 8.82 (s, 2H). 3.13 (m, 4H), 1.61 (m, 4H), 1.23 (m, 12H), 0.76 (t,  $J= 6.0$  Hz, 6H), 8.82, (s, 4H), 8.90, (d,  $J= 4.8$  Hz, 4H), 7.89 (d,  $J= 4.8$  Hz, 4H). TGA:  $T_d= 310\pm 2$  °C,  $T_f > 300$  °C.

#### 5.5.2. Síntesis y caracterización de **6c**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **6a** (0.121 mmol) y 2.1 equivalentes de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (90 mg) en 10 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  a reflujo durante 4 h. Posteriormente se adicionaron 2.1 equivalentes de ácido 1',1-bipiridin- 4',4-dicarboxílico (62 mg), y se mantuvo a reacción durante 4 h y finalmente se adicionaron 4.2 equivalentes de  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (30 mg) y se dejó reaccionar durante 6 h. El solvente se eliminó a presión reducida y se precipitó con acetonitrilo, el sólido se filtró posteriormente. El compuesto **9** es un sólido azul y fue obtenido con un rendimiento de 78%, el cual fue caracterizado por FTIR y RMN. FTIR: 3400-3200, 3224, 3018, 3009, 2975, 2830, 2101, 1659, 1639, 1584  $\text{cm}^{-1}$ . TGA:  $T_d= 295\pm 2$  °C,  $T_f > 300$  °C.

#### 5.5.3. Síntesis y caracterización de **6d**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **6a** (0.121 mmol) y 2.1 equivalentes de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (66 mg) en 10 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  a reflujo durante 4 h, posteriormente se adicionarán 2.1 equivalentes de ácido 1',1-bipiridin- 4',4-dicarboxílico (62 mg), y se mantuvo a reacción durante 4 h y finalmente se adicionaron 4.2 equivalentes de  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (30 mg) y se dejó reaccionar durante 6 h. El solvente se eliminó

a presión reducida y se precipitó con acetonitrilo, el sólido se filtró posteriormente. El producto **9** es un sólido azul y fue obtenido con un rendimiento de 84%, el cual fue caracterizado por FTIR y RMN. FTIR: 3400-3200, 3372, 3019, 2975, 2927, 2050, 1687, 1662, 1585  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  13.65 (sa, 4H), 13.58 (sa, 4H), 12.65 (sa, 4H), 11.94 (sa, 4H), 11.81 (sa, 4H), 11.68 (sa, 4H), 10.48 (sa, 2H). TGA:  $T_d= 243\pm 2$  °C,  $T_f > 300$  °C.

#### 5.5.4. Síntesis y caracterización de **8am**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **8a** (0.223 mmol) en 1.5 mL de  $\text{ICH}_3$  durante 3 h a temperatura ambiente. Se elimina el  $\text{ICH}_3$  residual a presión reducida, se disolvió en una solución 0.1 M de HCl, se filtró y se eliminó el solvente a presión reducida. El compuesto **8am** es un sólido rojo obtenido con un rendimiento de 83 %, el cual fue caracterizado por FTIR y RMN. FTIR: 3030, 2879, 2854, 1768, 1733,  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  8.92 (d,  $J= 8.0$  Hz, 4H), 8.23 (d,  $J= 8.0$  Hz, 4H), 5.54 (s, 4H), 4.32 (s, 6H).  $T_f= 332\pm 2$  °C

#### 5.5.5. Síntesis y caracterización de **8bm**

En un matraz de fondo redondo se colocaron 100 mg de **8b** (0.223 mmol) en 1.5 mL de  $\text{ICH}_3$  durante 3 h a temperatura ambiente. Se elimina el  $\text{ICH}_3$  residual a presión reducida, se disolvió en una solución 0.1 M de HCl se filtra y se elimina el solvente a presión reducida. El compuesto **8bm** es un sólido naranja obtenido con un rendimiento de 92 %, el cual fue caracterizado por FTIR y RMN. FTIR: 3030, 3014, 2865, 2853, 1735, 1723, 1712  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  9.10 (s, 1H), 8.95 (dd,  $J= 8.0, 2.5$  Hz, 2H), 8.77 (m, 1H), 8.75 (d,  $J= 8.0$  Hz, 2H), 8.73 (d,  $J= 8.0$  Hz), 8.13 (dd,  $J= 8.0, 1.0$  Hz, 1H), 7.89 (dd,  $J= 8.0, 1.0$  Hz, 1H), 5.45 (d,  $J= 16.0$  Hz, 4H), 4.34 (s, 3H).  $T_f= 299\pm 2$  °C

## 5.6. Ensamble de las celdas solares

La construcción de los ensambles de las celdas solares sensibilizadas con colorantes consta de los siguientes pasos:

- ❖ Corte y limpieza de los vidrios
- ❖ Preparación del ánodo
- ❖ Preparación del cátodo
- ❖ Proceso de ensamblaje y sellado de la celda

### 5.6.1 Corte y limpieza del vidrio conductor

- 1.- Los vidrios de óxido conductor  $\text{SnO}_2\text{-F}$  (SOLARONIX – TCO 30-8 25×25 cm) se cortan en cuadros de 2.5×1.4 cm para el ánodo y cátodo de la celda solar. A los vidrios que serán empleados como cátodos se les realizan dos orificios en un área de 2.0 cm<sup>2</sup> por donde se introduce el electrolito.
- 2.- Posteriormente a los vidrios de TCO se les realizan tres lavados en ultrasonido: uno con jabón al 1% en agua desionizada, otro en agua desionizada y finalmente en etanol. Cada lavado fue de 10 min y se les realiza un tratamiento con radiación UV y  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 1% por 10 min.

### 5.6.2. Preparación del ánodo.

La preparación del ánodo consistió en cuatro pasos principales, el depósito de la capa compacta, el depósito de la capa mesoporosa, el depósito de la capa pasivadora y la sensibilización del ánodo.

#### 5.6.2.1. Capa compacta.

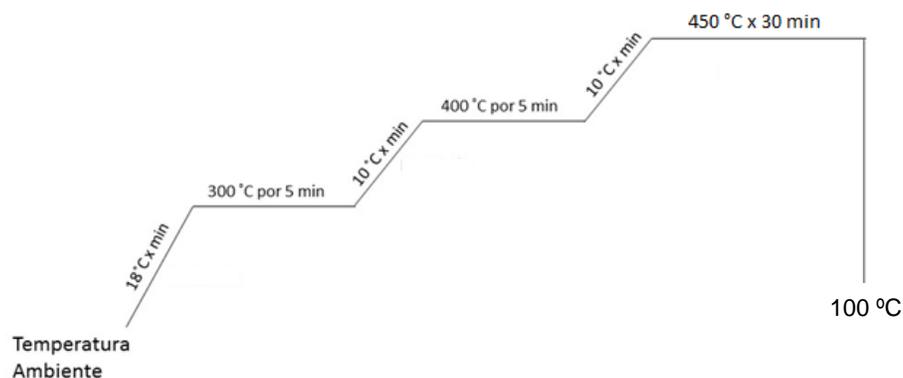
- 1.- Los vidrios que fueron utilizados para el ánodo se protegen con cinta adhesiva *Scotch mate* del lado no conductor, así la capa compacta solo se deposita del lado conductor.
- 2.- Los vidrios se sumergieron en una solución 40 mM de  $\text{TiCl}_4$  y se colocan en el horno a 70 °C durante 30 min.
- 3.- Se despegó la cinta adhesiva y se enjuaga el vidrio con etanol.
- 4.- Posteriormente se realiza un tratamiento térmico de la película de  $\text{TiO}_2$  a 450 °C por 30 min a 3 °C/min para eliminar las fronteras de grano conocido, este proceso es conocido como sinterizado. El enfriamiento controlado se realiza a 3 °C/min hasta llegar a los 100 °C.

#### 5.6.2.2. Capa mesoporosa

- 1.- Se utiliza una pasta comercial de de Ti-Nanoxide T/SP de SOLARONIX (ánodo) y se deposita por el método de Doctor-Blade, empleando una malla RossFrames 160 delimitando el área de trabajo a 0.2 cm<sup>2</sup>, se calienta en el horno a 120 °C durante 10 min y se repite el proceso (depósito de 2 capas).

Nota: el paso 1 de la capa mesoporosa puede variar dependiendo del estudio realizado, indicándose en la sección correspondiente.

- 2.- Se sinterizan los ánodos utilizando una rampa escalonada mostrada en la Figura 94.



**Figura 94.** Rampa de temperatura del tratamiento térmico de la capa mesoporosa.

#### 5.6.2.3. Capa pasivadora y sensibilización del ánodo.

- 1.- Para la deposición de la capa pasivadora se sigue el mismo proceso realizado en la sección 5.6.2.1.
- 2.- La sensibilización se llevó a cabo sumergiendo los ánodos en una solución de NDI  $3 \times 10^{-4}$  M con DCM o DMSO como solvente (con excepción de los ánodos empleados en estudios de concentración) y tiempos de sensibilización de 24 h (con excepción de los ánodos empleados en estudios de tiempo de sensibilización), empleando una temperatura inicial del vidrio de 70 °C y el tiempo restante a temperatura ambiente.

#### 5.6.3. Preparación del cátodo.

1. Se colocó una película de catalizador Pt-Catalizador T/SP (SOLARONIX) por el método de Doctor-Blade empleando una malla RossFramess 360, se deja secar a 120 °C por 10 minutos y posteriormente se sumerge en una solución 10 mM de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  preparada en isopropanol durante un minuto, se escurre y se calienta a 120 °C por 10 min.
2. Se realizó un tratamiento térmico con una rampa de 1.2 °C/min hasta 400 °C por 15 min y se enfría a 10°C/min hasta 100°C.

#### 5.6.4. Ensamblaje de las celdas.

- 1.- Se coloca una película termoplástica de 25  $\mu\text{m}$  (SOLARONIX DuPont Surlyn®) para separar el ánodo y el cátodo, el sellado de la celda se lleva a cabo calentando a una temperatura de 110 °C
- 2.- Una vez sellada y enfriada la celda se introduce el electrolito preparado de  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  ( $\text{I}_2$  0.05 M, KI 0.1 M, TBP 0.5 M, 3-metoxipropionitrilo).
- 3.- Después de realizado el armado de las celdas se prosigue a realizar la caracterización utilizando un simulador solar Oriel LCS-100 AM 1.5G acoplado con un potencióstato/galvanostato Bio-Logic.

#### 5.7. Titulaciones de NDIs con cationes distintos.

Las titulaciones realizadas en este trabajo para determinar la sensibilidad a cationes fueron llevadas a cabo empleando una solución  $5 \times 10^{-5}$  M de NDI en acetonitrilo HPLC o agua. La concentración óptima de trabajo fue determinada empleando concentraciones distintas de NDI desde  $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^{-6}$  M. Por otra parte, la concentración de la sal fue de  $5 \times 10^{-3}$  M.

Las titulaciones realizadas por UV-visible y fluorescencia consistieron en colocar en una celda de cuarzo 3 mL de la solución de NDI y adicionar alícuotas de 6  $\mu\text{L}$  de solución del metal correspondiente. Cada alícuota corresponde a 0.2 equivalentes (mol/mol) de metal con respecto a la NDI, después de cada adición la solución se agitó durante 1 min antes de realizar la medición con la finalidad de llegar a un equilibrio de las especies en la solución y de esta manera poder observar el perfil de sensibilidad. En el equipo de fluorescencia se empleó una apertura óptica de 2.5.

## 5.8. Titulaciones de NDIs con ADN distintos.

Las titulaciones realizadas en este trabajo para determinar la interacción con ADN fueron llevadas a cabo por espectroscopia de fluorescencia empleando una solución  $5 \times 10^{-6}$  M de las NDIs **8am**, **8bm** y **3e'm**, mientras que con las NDIs **3e'** y **3f'** se utilizó una concentración  $1 \times 10^{-5}$  M, debido a la diferencia significativa en la fluorescencia de las moléculas. Las NDIs se disolvieron en DMSO y se utilizó un buffer de fosfatos para simular el pH y ambiente fisiológico. La cantidad de DMSO empleado para disolver las NDIs debe ser menor al 10% v/v. La solución de buffer se preparó en un matraz aforado de 100 mL donde se colocaron 44  $\mu$ L de  $\text{H}_2\text{PO}_4$  (6.4 mM) y se ajustó a un pH de 7.2 (pH fisiológico) utilizando una solución 2 M de NaOH y como electrolito se utilizó NaCl 10 mM (58.4 mg). La concentración de la solución fue de  $1 \times 10^{-4}$  M empleando agua miliQ.

### 5.8.1. Pruebas de viscosimetría

Las pruebas de viscosimetría fueron realizadas utilizando un viscosímetro (modelo) y midiendo el tiempo de flujo en un buffer de fosfatos, buffer de fosfatos y ADN genómico ( $1 \times 10^{-4}$  M), y buffer de fosfatos con ADN genómico ( $1 \times 10^{-4}$  M) variando la concentración de NDI 0.25, 0.50, 0.75 y  $1.0 \times 10^{-4}$  M. Cada solución se midió 10 veces con fines de reproducibilidad, a 20 °C y 1 atm.

## VI. CONCLUSIONES

1. Los métodos sintéticos implementados han permitido obtener NDIs con rendimientos del 44 a 90%, mayores a los reportados en la literatura para NDIs similares.
2. El desdoblamiento de las señales de RMN  $^1\text{H}$  de los complejos sintetizados y la integración de las señales, son indicadores de que se obtuvo exitosamente el complejo NDI-metal.
3. Las NDIs de las series **3** y **4** tienen una absorbancia máxima en el espectro visible (550-650 nm) y coeficientes de absortividad molar similares. Estas propiedades ópticas están dadas por la amina unida a las posiciones 2,6 de la NDI.
4. El cambio colorimétrico y en las bandas de absorción de **3a** y **3b** en presencia de iones  $\text{H}^+$ , son indicio de la protonación de las aminas en la posición 2 y 6, inhibiendo las transiciones  $n-\pi$ .
5. El aumento de la intensidad de fluorescencia de **3d'**, **3e'** y **3f'** con la disminución del valor de pH del medio, indican que el proceso de transferencia de energía interna se ve inhibido al protonarse las piridinas.
6. El cambio de coloración (de rosa a azul) de las soluciones de **3d'** y **3e'** en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  indica que los electrones libres del grupo amino participan en la formación del complejo, por otra parte, los complejos formados con cationes distintos ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) deben tener geometrías y unirse con átomos distintos.
7. Los cambios de coloración de naranja a rosa al titular **3f'** (nitrógeno en posición 3) con  $\text{Cu}^{2+}$  se deben a la formación de complejos con un ángulo distinto a los formados con **3d'** y **3e'** nitrógeno en posición.

8. La desprotonación de la amina en la NDI **3e'** es inversamente proporcional al radio catiónico, observándose un aumento de la fluorescencia mayor al tenerse un radio catiónico menor.
9. Las NDIs con nitrógeno en la posición 3 de la piridina (**3f** y **3f'**) pueden formar un número de especies intramoleculares mayor y estequiometrias diversas, que los análogos con nitrógeno en posición 2 (**3d** y **3d'**), presentando respuesta a una variedad cationes más amplia.
10. El incremento de la intensidad de fluorescencia de **3d'**-Cu<sup>2+</sup> y **3e'**-Cu<sup>2+</sup> en las titulaciones con Fe<sup>2+</sup> indican un proceso de óxido-reducción espontáneo que únicamente ocurre cuando se tiene el complejo NDI-Cu<sup>2+</sup> previamente formado, permitiendo el uso de las NDIs como sensores duales.
11. La protonación de las aminas y piridinas de **3e'** y **3f'** en medio acuoso favorece la selectividad a Hg<sup>2+</sup> al inhibir la formación de los complejos obtenidos en medio orgánico.
12. La precipitación de los complejos NDI-Hg<sup>2+</sup> en medio ácido es inducida por su estabilidad alta permitiendo su remoción del medio (hasta un 92%).
13. La optimización de los parámetros de celda permitió tener una reproducibilidad alta de las celdas con componentes comerciales.
14. De acuerdo a los valores obtenidos por voltamperometría cíclica es posible transferir electrones del orbital HOMO de la NDI a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, para la mayoría de las NDI.
15. La concentración de NDI adsorbida sobre el ánodo depende de los sustituyentes y no de la concentración inicial o el tiempo de sensibilización.
16. El apilamiento en de las NDIs **4a** y **4a'** en el ánodo a tiempos largos de sensibilización (mayores a 12 h) propicia su desorción y el aumento de la resistencia.

17. Existe una concentración óptima para obtener un máximo desempeño fotovoltaico en celdas solares empleando como colorante NDIs para **4a** es  $2.19 \times 10^{-5}$ , para **4a'** es  $9.54 \times 10^{-6}$  y para **3d** es de  $2.24 \times 10^{-4}$  mmolcm<sup>-2</sup>, disminuyendo la eficiencia a concentraciones mayores.
18. Los grupos polares en NDIs favorecen la adsorción en el ánodo de TiO<sub>2</sub>, al incrementarse las interacciones supramoleculares.
19. Un coeficiente de absortividad molar e intervalo de absorción mayor, así como una banda prohibida menor aumentan la J<sub>sc</sub> y el η.
20. Las cargas favorecen la unión con ADN por interacciones electrostáticas, aumentando la constante de unión y disminuyendo la viabilidad celular (ADN de salmón).
21. Los sustituyentes en la posición 2 de la NDI desfavorecen la unión con ADN observándose una viabilidad celular mayor y una constante de unión menor (con ADN de salmón)
22. El tamaño de cadena del ADN influye en la constante de unión de NDIs con sustituyentes en la posición 2 (aumenta), debido a un número mayor de interacciones con bases.
23. El aumento en la viscosidad específica del ADN genómico al incrementar la concentración de NDI indica un modo de unión "clásico" o por intercalación

## VII. REFERENCIAS

1. Roshan, F.; Zhenghao, M.; Evan, M.; Fei, Ruan; Sauv e, G. Tuning the organic solar cell performance of acceptor 2,6-dialkylaminonaphthalene diimides by varying a linker between the Imide nitrogen and a thiophene group. *J. Phys. Chem.* **2014**, *118*, 3433-3442.
2. Bhosale, S. V.; Ghule, N. V.; Kobaisi, M. A.; Kelson, M. M.; Bhosale, S. V. A core-substituted naphthalene diimide fluoride sensor. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10775-10781.
3. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Petterson, H. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.
4. Sheshanath, V. B.; Sidhanath, V. B.; Mohan B. K.; Steven J. L. A core-substituted naphthalene diimide fluoride sensor. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5418-5421.
5. Rosalind, P. C.; Heather, F. H.; Brenton, A. G.; Saman, S.; Steven, J. L.; Toby, D. M, A new fluorescent H<sup>+</sup> sensor based on core-substituted naphthalene diimide. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *521*, 59-63.
6. Brenno, A. D.; Alexandre, A. M. Recent developments in the chemistry of deoxyribonucleic acid (DNA) intercalators: principles, design, synthesis, applications and trends. *Molecules* **2009**, *14*, 1725-1747.
7. Tumiatti, V.; Milelli, A.; Minarini, A.; Micco, M.; Gasperi, C. A.; Roncuzzi, L.; Baiocchi, D.; Marinello, J.; Capranico, J.; Zini, M.; Stefanelli, C.; Melchiorre, C. Design, synthesis, and biological evaluation of substituted naphthalene imides and diimides as anticancer agent. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 7873-7877.
8. Chang, J.; Ye, Q.; Huang, K.; Zhang, J.; Chen, Z.; Wu, J.; Chi, C. Stepwise cyanation of naphthalene diimide for n-channel field-effect transistors. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2964-2967.

9. Schottky, W. H. The mechanism of the thermionic emission from oxide coated cathodes. *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 158-162.
10. Bhosale, S. V.; Bhosale, S. V.; Kalyankar, M.; Langford, J. S. Core substituted naphthalene diimide–metallo bisterpyridine supramolecular polymers: synthesis, photophysics and morphology. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5418-5421.
11. Suseela, Y. V.; Shubhajit, D.; Swapan, K. P.; Govindaraju, T. Imidazolyl-naphthalenediimide-based threading intercalators of DNA. *Chem. Biochem.* **2016**, *17*, 2162-2171.
12. Kobaisi, A. M.; Bhosale, V. S.; Latham, K.; Raynor, A.; Boshale, V. S. Functional naphthalene diimides: synthesis, properties, and applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11685-11796.
13. Boshale, V. S.; Janiab, H. C.; Langford, J. S. Chemistry of naphthalene diimides, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331-342.
14. Earmme, T.; Hwang, J. Y.; Murari, M. N.; Subramaniyan, S.; Jenekhe, A. S. All-polymer solar cells with 3.3% efficiency based on naphthalene diimide-selenophene copolymer acceptor. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14960-14963.
15. Kolhe, B. N.; Lee, H.; Kuzuhara, D.; Yoshimoto, N.; Koganezawa, T.; Jenekhe, A. S. All-polymer solar cells with 9.4% efficiency from naphthalene diimide-biselenophene copolymer acceptor. *Chem. Mater* **2018**, *30*, 6540-6548.
16. Qin, Y.; Li, X.; Sun, W.; Luo, X.; Li, M.; Tang, X.; Jin, X.; Xie, Y.; Ouyanga, X.; Li, Q. Small bandgap naphthalene diimide copolymers for efficient inorganic–organic hybrid solar cells. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 2147-2154.
17. Jung, S. K.; Heo, J. H.; Lee, D. W.; Lee, S.C.; Lee, S.H.; Yoon, W.; Kwon, O. P. Nonfullerene electron transporting material based on naphthalene diimide small molecule for highly stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 20%. *Adv. Funct. Mater* **2018**, *28*, 1800346.

18. Solís-Delgado, L. D.; Ochoa-Teran, A.; Yatsimirsky, A. K., Pina-Luis, G. Colorimetric and fluorescent determination of fluoride using a novel naphthalene diimide boronic acid derivative. *Anal. Lett.* **2016**, *49*, 2301-2311.
19. Weißenstein, A.; Grande, V.; Saha, M. S.; Würthner, F. Water-soluble naphthalene diimides: synthesis, optical properties, and colorimetric detection of biogenic amines. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2641-2651.
20. Bobe, R. S.; Bhosale, R. S.; Goskulwad, S. P.; Puyad, A. L.; Bhosale, S. V.; Bhosale, Naphthalene diimide-based non-fullerene acceptors for simple, efficient, and solution-processable bulk-heterojunction devices S. V. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 100697-100701.
21. Basak, S.; Nandi, N.; Paul N.; Banerjee, A. Luminescent naphthalene diimide-based peptide in aqueous medium and in solid state: rewritable fluorescent color code. *ACS Omega* **2018**, *3*, 2174-2182.
22. Ye, Y.; Huang, S.; Wu, Y. UNBS5162 and amonafide inhibits tumor progression in human melanoma by the AKT/mTOR pathway. *Cancer Manag. Res.* **2019**, *11*, 2339-2348.
23. Saez, R.; Craig, J. B.; Kuhn, J. G.; Weiss, G. R.; Koeller, J.; Phillips, J.; Melink, T. J. Phase I clinical investigation of amonafide. *Am. J. Clin. Oncol.* **1989**, *7*, 1351-1358.
24. Freeman, C. L.; Swords, R.; Giles, F. J. Amonafide: a future in treatment of resistant and secondary acute myeloid leukemia? *Expert. Rev. Hemato*, **2012**, *5*, 17-26.
25. Milelli, A.; Tumiatti, V.; Micco, M.; Rosini, M.; Zuccari, G.; Raffaghello, L.; Bianchi, G.; Pistoia, V.; Díaz, J. F.; Pera, B.; Trigili, C.; Barasoain, I.; Musetti, C.; Toniolo, M.; Sissi, C.; Alcaro, E.; Moraca, F.; Zini, F.; Stefanelli, C.; Minarini, A. Structure-

- activity relationships of novel substituted naphthalene diimides as anticancer agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *57*, 417-428.
26. Wang, Y.; Zhang, X.; Zhao, J.; Xie, S.; Wang, C. Nonhematotoxic naphthalene diimide modified by polyamine: synthesis and biological evaluation. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 3502-3512.
27. Guechia, A.; Chegaar, M.; Ailleriecd, M. Air mass effect on the performance of organic solar cells. *Energy Procedia* **2013**, *36*, 714-721.
28. Schlosser, V.; Ghitas, A. Measurement of silicon solar cells ac parameters. *Ahmed.* **2006**, *75*, 2732-2735.
29. Conibeer, G. Third-generation photovoltaics, *Mat. Today* **2007**, *10*, 42-50.
30. Orak, I.; Turut, A.; Toprak, M. The comparison of electrical characterizations and photovoltaic performance of Al/p-Si and Al/Azure C/p-Si junctions devices. *Synthetic Metals* **2015**, *200*, 66-73.
31. Ma, G.; Du, R.; Cai, Y.; Shen, C.; Gao, X.; Zhang, Y.; Zhang, Y. Improved power conversion efficiency of silicon nanowire solar cells based on transition metal oxides. *Sol. Energy Mater Sol. Cells.* **2019**, *193*, 163-168.
32. Avila. A. J.; Mejia, I.; Alshareef, H. N.; Guo, Z.; Young, C.; Quevedo, L. M. In-situ CdS/CdTe heterojunctions deposited by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* **2016**, *608*, 1-7.
33. Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E.; Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells: a brief overview. *Solar Energy* **2011**, *85*, 1172-1178.
34. Sugathan, V.; John, E.; Sudhakar, K. Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *52*, 54-64.

- 
35. Fahrenbruch L. A.; Bube H. R. Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion. *Academic Press, Inc.* 1983; p9.
36. Ali, F. H.; Alwan, D. B. Effect of particle size of TiO<sub>2</sub> and additive materials to improve dye sensitized solar cells efficiency. *J. Phys. Conf. Ser.* **2018**, *1003*, 012077(1-8).
37. Vivo, P.; Ojanperä, A.; Smått, J.H.; Sandén, S.; Ghufraan, S. H.; Kaunisto, K.; Ihalainen, O.; Talha, M. M.; Österbacka, R.; Lund, P. D.; Lemmetyinen, H. Influence of TiO<sub>2</sub> compact layer precursor on the performance of perovskite solar. *Organic Electronics* **2017**, *41*, 287-293.
38. Eun, J, N.; Jeong, H. J.; Ho, D. Son.; Hwan, D. K.; Kyu, Y. K. Effect of ZnO double layer as anti-reflection coating layer in ZnO dye-sensitized solar cells. *Applied Mechanics and Materials* **2015**, *705*, 320-323.
39. Conradt, J.; Sartor, J.; Thiele, C.; Maier-Flaig, F.; Fallert, J.; Kalt, H. Catalyst-free growth of zinc oxide nanorod arrays on sputtered aluminum-doped zinc oxide for photovoltaic applications. *J. Phys. Chem. C.* **2011**, *115*, 3539-3543.
40. Zhang, Q.; Cao Z. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Nanotoday* **2011**, *6*, 91-109.
41. Gu, P.; Yang, D.; Zhu, X.; Sun, H.; Wangyang, P.; Li, J.; Tian, H. Influence of electrolyte proportion on the performance of dye-sensitized solar cells. *AIP. Adv.* **2017**, *7*, 105219.
42. Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Luo, G. Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136-2173.
43. Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S. S. Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status. *Nanoscale. Res. Lett.* **2018**, *13*, 381-387.

44. Zimmermann, J.; Zeug, A.; Röder, B. A generalization of the Jablonski diagram to account for polarization and anisotropy effects in time-resolved experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2964-2969.
45. Hurley, L. H. DNA and its associated processes as targets for cancer therapy. *Nat. Rev. Cancer* **2002**, *2*, 188-200.
46. Graves, D. E.; Velea, L. M. Intercalative binding of small molecules to nucleic acids. *Curr. Org. Chem.* **2000**, *4*, 915-929.
47. Ihmels, H.; Otto, D. Intercalation of organic dye molecules into double-stranded DNA general principles and recent developments. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 161-204.
48. Zeglis, B. M.; Pierre, V. C.; Barton, J. K. Metallo-intercalators and metallo-insertors. *Chem. Commun.* **2007**, *44*, 4565-4579.
49. Huang, X.; Borgström, B.; Stegmayr, J.; Abassi, Y.; Kruszyk, M.; Leffler, H.; Strand, D. The molecular basis for inhibition of stemlike cancer cells by salinomycin. *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 760-767.
50. Suseela, Y. V.; Das, S.; Pati, S. K.; Govindaraju, T. Imidazolyl-naphthalenediimide-based threading intercalators of DNA. *Chem. Bio. Chem.* **2016**, *17*, 2162-2171
51. Cai, K.; Xie, J.; Yang, X.; Zhao, D. First synthesis of 2,3,6,7-tetrabromonaphthalene diimide. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1852-1855.
52. Würthner, F.; Suraru, S. L. Regioselectivity in sequential nucleophilic substitution of tetrabromonaphthalenediimides. *J. Ing. Chem.* **2013**, *78*, 5227-5238.
53. Hwang, K. J.; Park, P. W.; Jin, S.; Kang, S. O.; Cho, D. W. Influence of dye-concentration on the light-scattering effect in dye-sensitized solar cell. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *7*, 1-7.

54. Johansson, O.; Borgstro, M.; Lomoth, R.; Palmblad, M.; Bergguist, J.; Hammarström, L.; Sun, L.; Åkermark, B. Electron donor–acceptor dyads based on ruthenium(II) bipyridine and terpyridine complexes bound to naphthalenediimide. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2908-2918.
55. Zong, L.; Xie, Y.; Li, Q.; Li, Z. A new red fluorescent probe for Hg<sup>2+</sup> based on naphthalene diimide and its application in living cells, reversibility on strip papers. *Sens. Actuators B* **2017**, *238*, 735-743.
56. Lovitt, I. J.; Hawes, S. C.; Gunnlaugsson, T. Crystallographic studies of 2-picolyly substituted naphthalene diimide and bis-phthalimide ligands and their supramolecular coordination chemistry. *Cryst. Eng. Comm.* **2019**, *21*, 207-217.
57. Zong, L.; Wang, C.; Song, L.; Xie, Y.; Zhang, P.; Peng, Q.; Li, Q.; Li, Z. A dual-function probe based on naphthalene diimide for fluorescent recognition of Hg<sup>2+</sup> and colorimetric detection of Cu<sup>2+</sup>. *Sens. Actuators B* **2017**, *252*, 1105-1111.
58. Polander, E. L.; Romanov, S. A.; Barlow, S.; Hwang, D.; Kippelen, B.; Timofeeva, V. T.; Marder, R. S. Stannyl derivated of naphthalene diimides and their use in oligomer synthesis. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *521*, 59-63.
59. Sxule, E.; Tevgen, P.; Serap, A. The study of the solubility of naphthalene diimides with various bulky flanking substituents in different solvents by UV-vis spectroscopy. *Dye and Pigments* **2005**, *64*, 171-178.
60. Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazon, G. C. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367-2371.
61. Susarova, K. D.; Troshin, A. P.; Höglinger, D.; Koeppel, R.; Babenko, D. S.; Lyubovskaya, N. R.; Razumov, F. V.; Sariciftci, S. N. Donor–acceptor complex

- formation in evaporated small molecular organic photovoltaic cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 803-811.
62. Doria, F.; Amendola, F.; Grande, V.; Bergamaschi, G.; Freccero, M. Naphthalene diimides as selective naked-eye chemosensor for copper(II) in aqueous solution. *Sens. Actuators B.* **2015**, *212*, 137-144.
63. Bhosale, S. V.; Jani, C. H.; Langford, S. J. Chemistry of naphthalene diimides. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331-342.
64. Reiner, R. B.; Foxman, M. B.; Wade, R. C. Electrochemical and structural investigation of the interactions between naphthalene diimides and metal cations *Dalton Trans.* **2017**, *00*, 1-10
65. Zong, L.; Xie, Y.; Li, Q.; Li, Z A new red fluorescent probe for Hg<sup>2+</sup> based on naphthalene diimide and its application in living cells, reversibility on strip papers. *Sens. Actuators B.* **2017**, *238*, 735-743.
66. Boča, M.; Izakovič, M.; Kikelbick, G.; Valko, M.; Renz, F.; Fuess, H.; Matuzsná, H. Structure of the copper (II) perchlorate complex with schiff base ligand containing pyridine N-oxide fragments and propylene bridges: Solvatochromic effect. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1913-1921.
67. Xu, Z.; Qian, X.; Cui, J. Colorimetric and radiometric fluorescent chemosensor with a large red-shift in emission: Cu (II)-only sensing by deprotonation of secondary amines as receptor conjugated to naphthalimide fluorophore. *Org. Lett.* **2015**, *7*, 3029-3032.
68. Wang, Z.; Palacios, A. M.; Anzenbacher, P. Fluorescence sensor array for metal ion detection based on various coordination chemistries: general performance and potential application. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 7451–7459.

69. Balamurugan, R.; Palaniandavar, M. Trigonal planar copper(I) complex: synthesis, structure, and spectra of a redox pair of novel copper(II/I) complexes of tridentate bis(benzimidazol-2'-yl) ligand framework as models for electron-transfer copper proteins. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2246-2255.
70. Czerwinska, I.; Sato, S.; Takenaka, S. Improving the affinity of naphthalene diimide ligand to telomeric DNA by incorporating Zn<sup>2+</sup> ions into its dipicolylamine groups. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 6416–6422.
71. Wang, M. L.; Fu, C.; Li, L.; Zhang, H. A 2D photochromic zinc-based metal–organic framework with naphthalene diimide-type chromophore. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *94*, 142–145.
72. Matocha, J.; Karathanasis, A. D.; Rakshit, S.; Wagner, K. M. Reduction of copper(II) by iron(II) *J. Environ. Qual.* **2005**, *5*, 1539-1546.
73. We, H.; Zheng, L. A fluorescent sensor for Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> based on multiple mechanisms. *RSC Adv* **2016**, DOI: 10.1039/C6RA09535F
74. Hölscher, F.; Trümper, P. R.; Juhász, J. P.; Schwenzfeier, H. E.; Ehrmann, A. Raising reproducibility in dye-sensitized solar cells under laboratory conditions. *J. Renew. Sust. Energ. Rev.* **2018**, *10*, 0135061–0135068.
75. Ma, Z.; Tang, Z.; Wang, E.; Andersson, M. R.; Inganäs, O.; Zhang, F. Air-stable efficient inverted polymer solar cells using solution. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24462–24468.
76. Kumar, S Ajayakumar, M. R.; Hundal, G.; Mukhopadhyay, P. Extraordinary stability of naphthalenediimide radical ion and its ultra-electron-deficient precursor: strategic role of the phosphonium group. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12004–12010.

77. Niu, H.; Mu, J.; Zhang, M.; Luo, J.; Luo, P.; Bai, X.; Wang, W. Naphthalene-containing polyimides: synthesis, characterization and photovoltaic properties of novel donor-acceptor dyes used in solar cell. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2009**, *19*, 587-593.
78. Tang, X.; Wang, Y.; Cao, G. Effect of the adsorbed concentration of dye on charge recombination in dye-sensitized solar cells. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *694*, 6–11.
79. Liu, Z. R.; Hecker, K. H.; Rill, L. R. Selective DNA binding of (N-alkylamine)-substituted naphthalene imides and diimides to G+C-rich DNA. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1996**, *14*, 331-339.
80. Müller, W. Bunemann, H. Dattagupta, N. Influence of substituents on the base and sequence specificity of intercalating ligands. *Eur. J. Biochem.* **1975**, *54*, 279-291.
81. Cohen, G.; Eisenberg, H. Viscosity and sedimentation study of sonicated DNA-proflavine complexes. *Biopolymers* **1969**, *8*, 45-55.
82. Suh, D.; Chaires, J. B. Criteria for the mode of binding of DNA binding agents. *Per. Bioorg. Med. Chem.* **1995**, *3*, 723-728.