



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

---

---

**Síntesis de**  
**4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol**  
**unidad para celdas solares orgánicas.**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**Francia Michelle Oropeza Guerrero**

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. José Gustavo Ávila Zárraga**



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**     **Profesor:** Ávila Zárraga José Gustavo

**VOCAL:**           **Profesor:** Flores Pérez Blas

**SECRETARIO:**   **Profesor:** Gómez Dueñas Juan

**1er. SUPLENTE:** **Profesor:** Pérez Díaz José Oscar Humberto

**2° SUPLENTE:**   **Profesor:** Sifuentes Vázquez Luis Daniel

**SITIO DONDE SE LLEVO A CABO EL TEMA**

Facultad de Química, División de estudios de posgrado, Departamento de Química Orgánica Laboratorio 224.

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. José Gustavo Ávila Zárraga

\_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

M. en C. Luis Daniel Sifuentes Vázquez

\_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

Francia Michelle Oropeza Guerrero

\_\_\_\_\_

---

# Contenido

1.Prologo .....	6
2.Antecedentes .....	8
2.1. Necesidad de usos de fuentes de energía sustentables .....	8
2.1.1.Energía renovable en México .....	9
2.2.Energía Solar .....	11
2.2.1.Energía Solar en México .....	12
2.3.Celdas Solares .....	13
2.3.1.Inorgánicas .....	14
2.3.2.Orgánicas .....	16
2.3.3.Híbridadas .....	21
2.4.Diseño de celdas solares teóricas .....	23
2.5.Bromación de sistemas aromáticos .....	24
2.6.Nitrilos de arilo .....	26
2.7.Síntesis de tiazolina y su oxidación para la obtención de tiazol .....	27
2.8.Reacciones de acoplamiento .....	28
3.Determinación experimental del GAP Método electroquímico; Voltamperometría cíclica .....	32
4.Espectrofotometría ultravioleta. Ley de Lambert-Beer .....	33
5.Justificación del proyecto .....	35
6.Objetivos .....	36
6.1.Objetivos generales .....	36
6.2.Objetivos particulares .....	36

7.Hipótesis .....	37
8.Resultados y discusión .....	38
8.1.Síntesis de 2,5-dibromotiofeno .....	38
8.2.Síntesis de 5-bromotiofen-2-carbonitrilo .....	41
8.3.Síntesis de 2-(5-bromotiofen-2-il)-4,5-dihidrotiazol .....	46
8.4.Síntesis de 2-(5-bromotiofen-2-il)tiazol .....	48
8.5.Síntesis de benzo[c][1,2,5]tiadiazol .....	51
8.6.Síntesis de 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol .....	53
8.7.Síntesis de 4-bromo-7-fenilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol .....	55
8.8.Síntesis de ácido(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)borónico .....	59
8.9.Síntesis de 4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol .....	61
8.10.Determinación del GAP. Método óptico .....	66
8.11.Determinación experimental del GAP electroquímico .....	70
9.Parte experimental .....	76
9.1. Reactivos y equipos .....	76
9.2.Metodología .....	78
9.3.Síntesis de 2,5-dibromotiofeno .....	79
9.4.Purificar N-bromosuccinimida (NBS) .....	79
9.5.Síntesis de 2,5-dibromotiofeno .....	80
9.6.Síntesis de 5-bromotiofen-2-carbonitrilo .....	80
9.7.Síntesis de 2-(5-bromotiofen-2-il)-4,5-dihidrotiazol .....	81
9.8.Síntesis de 2-(5-bromotiofen-2-il)tiazol .....	81

9.9.Purificación de <i>o</i> -fenilendiamina .....	82
9.10.Síntesis de benzo[ <i>c</i> ][1,2,5]tiadiazol .....	83
9.11.Síntesis de 4,7-dibromobenzo[ <i>c</i> ][1,2,5]tiadiazol .....	83
9.12.Síntesis de 4-bromo-7-fenilbenzo[ <i>c</i> ][1,2,5]tiadiazol .....	84
9.13.Síntesis de ácido(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)borónico .....	85
9.14.Síntesis de 4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)benzo[ <i>c</i> ][1,2,5]tiadiazol .....	86
9.15.Determinación del GAP. Método óptico .....	87
9.16.Determinación experimental del GAP electroquímico .....	88
10.Conclusiones .....	90
11.Referencias .....	91
12.Anexos .....	97
13.Abreviaturas .....	100

---

# Prologo

El aumento en la demanda de la energía, combinado con la cada vez más patente escasez de nuestra principal fuente (el petróleo), ha derivado en un renovado interés por el estudio de fuentes de energía renovables y limpias tales como: **Energía Hídrica, Eólica, Geotérmica, Marítima, Biomasa y Solar.**

Uno de los procedimientos de generación de energía que mejor representan los aspectos descritos son las celdas fotoeléctricas, debido a que cumplen con los requisitos de funcionamiento mínimos para ser consideradas eficientes. En la actualidad, la fabricación de celdas fotovoltaicas basadas en semiconductores inorgánicos presenta un punto débil importante y es que, no es un proceso sencillo ni mucho menos barato.

Una de las nuevas tecnologías que genera mayores expectativas es la de las celdas solares orgánicas (OPV por sus siglas en inglés).

Los materiales que tienen un sistema de electrones  $\pi$  deslocalizado extendido pueden absorber la luz solar, crear portadores de carga fotogenerados y transportarlos, lo que los hace interesantes como materiales optoelectrónicos. Los polímeros conjugados, compuestos por pequeñas moléculas repetidas de anillos de arilo tales como benceno, tiofeno u otros, son de amplio interés debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Estas características se aplican en diversos dispositivos en las áreas de electrónica orgánica y optoelectrónica, incluidos los diodos emisores de luz, transistores de efecto de campo y celdas fotovoltaicas.

Markus C. Scharber junto con otros investigadores estudiaron y describieron una relación energética que debería existir entre los

materiales utilizados en la capa activa en dichos dispositivos fotovoltaicos. Posteriormente, basándose en este modelo, Alán Aspuru-Guzik y su equipo de trabajo realizaron un cálculo teórico que permitió encontrar moléculas que podrían presentar un alto potencial para su aplicación en celdas solares orgánicas. Con estos trabajos previos se seleccionó una molécula, un tetrámero, esta molécula es 4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol, el cual se sintetizó mediante una reacción de acoplamiento entre dos dímeros heterocíclicos utilizando la reacción de Suzuki.

---

# Antecedentes

## 1. Necesidad de usos de fuentes de energía sustentables

La demanda de energía y de servicios conexos, con miras al desarrollo social, económico, la mejora del bienestar y la salud de las personas, va en aumento. Todas las sociedades necesitan de servicios energéticos para cubrir las necesidades humanas básicas (por ejemplo, de alumbrado, cocina, ambientación, movilidad y comunicación). Desde 1850, aproximadamente, la utilización de combustibles de origen fósil (carbón, petróleo y gas) en todo el mundo ha aumentado hasta convertirse en el suministro de energía predominante, situación que ha dado lugar a un rápido aumento de las emisiones del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Las emisiones que genera La prestación de servicios energéticos ha contribuido considerablemente al aumento histórico de la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera.

Además de su gran potencial para mitigar el cambio climático, las energías renovables pueden aportar otros beneficios. Si se utilizan de forma adecuada, las energías renovables pueden contribuir al desarrollo social, económico, favorecer el acceso a la energía y la seguridad del suministro de energía, al igual que reducir efectos negativos sobre el ambiente y la salud.<sup>[1]</sup>

A nivel mundial, la reducción de las reservas de los combustibles fósiles (petróleo particularmente) muestra la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicas.<sup>[2]</sup> Diversos tipos de políticas gubernamentales, el abaratamiento de numerosas tecnologías de la energía renovable, las variaciones en el precio de los combustibles de origen fósil, el aumento

de la demanda de energía y otros factores han fomentado la utilización creciente de las energías renovables.<sup>[1]</sup>

En una cumbre mundial de energía se encontró que la demanda energética en el 2020 podría ser entre un 50% y 60% más alta que la actual, por lo cual el desarrollo de fuentes energéticas alternativas ha cobrado gran importancia.<sup>[3]</sup>

La búsqueda de fuentes de energía limpias, económicas y renovables es uno de los mayores retos que la humanidad enfrenta en la actualidad.<sup>[4]</sup>

### **1.1 Energía renovable en México**

Hasta 2014, México contaba con una capacidad efectiva instalada para la generación de energía eléctrica de 65,452 MW, de los cuáles 16,047 MW provinieron de fuentes renovables de energía (*eólica, de biomasa, hidráulica, geotérmica y solar*), lo que representa el 24.5% del total de la capacidad instalada. Actualmente el país cuenta con más de 230 centrales en operación y construcción para la generación de energía eléctrica a través de fuentes renovables; Oaxaca y Veracruz son los estados con mayor número de proyectos eólicos y de biomasa, respectivamente.

Se estima que para 2028 la capacidad instalada para la generación de electricidad a partir de energías renovables se incremente en 19,761 MW, de los cuales, se considera que las fuentes de energía eólica e hidráulica tendrán la mayor participación, con 59% y 21%, respectivamente.<sup>[5]</sup>

Las energías renovables pueden contribuir tanto al desarrollo social como al económico; en condiciones favorables, es posible economizar costos en comparación con el uso de las energías no renovables,

particularmente en zonas apartadas y en medios rurales pobres que carecen de acceso centralizado a la energía. En muchos casos, es posible reducir el costo de la importación de la energía adoptando tecnologías de la energía renovable en pequeña escala que sean ya competitivas. Las energías renovables pueden influir de forma positiva en la creación de empleo, aunque los estudios disponibles difieren con respecto a la magnitud del empleo neto. Las energías renovables pueden ayudar a conseguir un más rápido acceso a la energía, particularmente para las 1,400 millones de personas que no tienen acceso a la electricidad. Los niveles básicos de acceso a los servicios energéticos modernos pueden reportar beneficios importantes a nivel de la comunidad o de los hogares.

Las tecnologías de energía renovable, pueden reportar beneficios desde el punto de vista de la contaminación atmosférica y de los consecuentes problemas de salud.

En la mayoría de las situaciones será necesario adoptar políticas orientadas a fomentar modificaciones al sistema energético que incrementen la proporción de la energía renovable en el conjunto de energías. La adopción de tecnologías de la energía renovable ha aumentado rápidamente en los últimos años y las proyecciones indican que su porcentaje de utilización aumentará sustancialmente en los escenarios de mitigación más ambiciosos. Además de aminorar las emisiones de GEI (Gases de efecto invernadero), las tecnologías de la energía renovable pueden reportar otros beneficios medioambientales importantes. El aprovechamiento óptimo de tales beneficios dependerá del tipo de tecnología, del régimen de gestión y de las características del emplazamiento que correspondan a cada proyecto de energía renovable.<sup>[1]</sup>

## **2. Energía solar**

Es una fuente de energía que tiene varias importantes ventajas sobre otras y que, para su aprovechamiento, también presenta varias dificultades. Entre sus ventajas se destacan principalmente su naturaleza inagotable, renovable y su utilización libre de polución. Pero, para su utilización, es necesario tener en cuenta su naturaleza intermitente, su variabilidad fuera del control del hombre y su baja densidad de potencia. Estas dificultades conllevan entonces a la necesidad de transformarla a otra forma de energía para su almacenamiento y posterior uso. La energía solar se transforma en la naturaleza en otras formas de energía, como biomasa y energía eólica, pero también se puede transformar a otras formas de energía como calor o electricidad.<sup>[6]</sup>

En vista de que la mayoría de las fuentes de energía son las que cuyo motor es el sol, la forma más adecuada de aprovechar esta energía es la conversión directa de la energía solar a energía eléctrica.<sup>[2]</sup> La recolección de energía directamente de la luz solar mediante la tecnología fotovoltaica, se considera como una de las maneras más importantes de abordar las crecientes necesidades globales de energía utilizando un recurso renovable.<sup>[7]</sup>

En particular, la energía solar está siendo explotada de varias formas, pero el método más familiar usa celdas solares basadas en silicio en las cuales la transformación directa de la luz del sol en electricidad se realiza a través del efecto fotovoltaico (efecto PV, debido al acrónimo inglés).

La aplicación de esta tecnología solar es encontrada en muchos instrumentos en nuestra vida diaria, como en una calculadora, un reloj, en la alimentación de teléfonos de emergencia en las carreteras, en lámparas decorativas de jardín, entre otros.<sup>[2]</sup>

## **2.1 Energía solar en México**

Hasta 2014, México cuenta con un gran potencial de generación de energías renovables, especialmente energía solar, ya que el país tiene una ubicación geográfica privilegiada, dentro de una de las zonas con mayor irradiación solar a nivel mundial. Sin embargo, hasta hace muy poco tiempo este tipo de energía era muy limitada en la matriz energética del país debido a las condiciones de costos y eficiencia, por lo que otras fuentes de generación se consolidaron como prioritarias. En la búsqueda para revertir esta situación, los avances tecnológicos se han convertido en un gran aliado. Hoy la energía solar se presenta como la fuente de generación más competitiva del mercado. El uso de la energía solar en el mercado mexicano en forma de electricidad, representa grandes oportunidades para la reducción de costos así como también la disminución de emisiones en los principales sectores que demandan energía de la economía nacional, como el sector eléctrico, industrial, residencial y servicios.<sup>[8]</sup>

Además de posibilitar la reducción de GEI, la utilización de energía solar puede reducir la liberación de contaminación en forma de partículas o gases nocivos de las centrales de combustibles fósiles a las que sustituye. Las tecnologías de energía solar térmica y energía fotovoltaica no generan ningún tipo de subproducto sólido, líquido o gaseoso durante la producción de electricidad. Según cómo se gestionen, las tecnologías solares pueden tener otros efectos sobre el aire, el agua, la tierra y los ecosistemas. La industria fotovoltaica utiliza ciertos gases tóxicos y explosivos, así como líquidos corrosivos, en sus líneas de producción. La presencia y cantidad de esos materiales dependerá, en gran medida, del tipo de célula. Sin embargo, las necesidades intrínsecas del proceso productivo de la industria fotovoltaica obligan a introducir unos métodos

de control bastante rigurosos que reducen al mínimo la emisión de elementos potencialmente peligrosos durante la producción de los módulos. En las demás tecnologías solares, se espera que la contaminación atmosférica y del agua sea relativamente menor. Además, en ciertas regiones algunas tecnologías solares podrían necesitar de agua para su limpieza, con el fin de mantener el rendimiento.<sup>[1]</sup>

### **3. Celdas solares**

Durante los últimos 40 años las celdas solares basadas en materiales inorgánicos, tales como Si mono y policristalino, GaAs, CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, etc., se han mostrado como una alternativa viable al problema de la crisis energética, puesto que utilizan una fuente energética renovable, gratuita y prácticamente inagotable, presentan altas eficiencias de conversión de energía radiante y su producción se realiza a escala industrial.<sup>[3]</sup> La tecnología PV basada en semiconductores inorgánicos como el silicio y otros requieren condiciones de fabricación muy especializadas que implican un costo alto que no es rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora ha restringido su uso masivo; además, dichas condiciones de producción generan importantes residuos contaminantes como el CO<sub>2</sub> y la escasez en la corteza terrestre de las materias primas para la producción de algunas de ellas, se presentan como serias limitantes para una mayor aplicación a nivel mundial.<sup>[2]</sup> De esto se deriva que estos sistemas no puedan usarse como fuente primaria de energía.<sup>[9]</sup>

Aunado a que las celdas solares de silicio comerciales son demasiado caras para ser utilizadas como la principal fuente de energía para nuestra vida diaria. Por lo tanto, recientemente se han desarrollado

celdas solares de tercera generación basadas en materiales funcionales con el objetivo de realizar dispositivos fotovoltaicos eficientes y de bajo costo. Dispositivos compuestos de materiales orgánicos, como polímeros conjugados y semiconductores orgánicos de molécula pequeña, han recibido mucho interés de investigación debido a las siguientes ventajas, que incluyen bajo costo, fácil fabricación, flexibilidad y potencial de producción en grandes áreas.<sup>[10]</sup>

Si bien algunas de estas tecnologías están maduras y ya están disponibles en el mercado, la investigación sigue siendo muy activa en los laboratorios académicos e industriales para obtener mejores resultados. Los principales inconvenientes que aún limitan la gran producción industrial de algunos de estos dispositivos no son solo los rendimientos no optimizados, sino también los problemas de estabilidad y el costo. De hecho, la amplia aplicabilidad de la tecnología electrónica orgánica depende en gran medida del desarrollo de una tecnología eficiente, materiales duraderos y rentables.<sup>[11]</sup>

Recientemente existe un notable interés por el desarrollo de la tecnología orgánica fotovoltaica (OPV) como fuente de energía renovable ya que combina bajo costo y fácil fabricación.<sup>[4]</sup>

### **3.1. Inorgánicas**

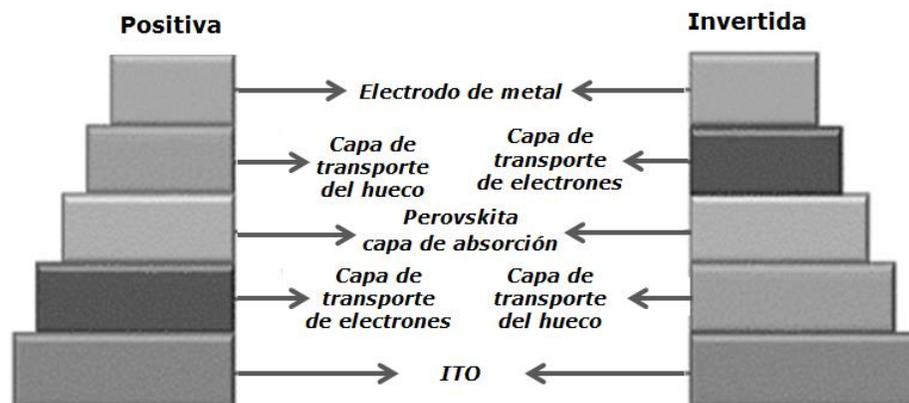
La industria de estas celdas solares se inició en 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5% de la energía del sol produciendo solo 5 mW de potencia eléctrica. Estas celdas solares inorgánicas han sido optimizadas y actualmente pueden

operar con eficiencias de conversión de potencia eléctrica mayor al 20%.<sup>[2]</sup>

La célula solar a base de silicio mono y policristalino (Si) ha demostrado ser la tecnología más eficiente y madurada hasta la fecha. Las celdas solares basadas en obleas de silicio dominaron con una cuota de mercado del 90% de 2014 a 2016. La celda solar basada en el laboratorio demostró la alta eficiencia récord de más del 25% y hasta el 19% en la escala comercial.<sup>[12]</sup>

La celda solar de perovskita puede generar energía limpia que gradualmente se convierte en parte de la vida de las personas. Su eficiencia (cerca del 18%)<sup>[13]</sup> se puede comparar con las celdas solares de silicio monocristalinas tradicionales. La perovskita se usa como capas de absorción de luz. La estructura se puede dividir en dos tipos:

a) Estructura de heterounión planar. Tiene dos tipos de estructura: estructura positiva y estructura de inversión (pinzado y pin). Como se ve en la Figura 1, el orden de la estructura positiva es óxido de estaño dopado con flúor / flúor (FTO) / óxido de indio y estaño (ITO) / cátodo / capa de transporte electrónico / capa de perovskita / capa de transporte de orificios / ánodo.



**Figura 1.** Estructura positiva y estructura invertida de las celdas solares de perovskita

b) Estructura mesoscópica. Por el contrario, la estructura de inversión del dispositivo tiene el orden inverso al de heterounión.

Para inspirar excitones generados, cuando la luz solar del vidrio conductor ingresa al dispositivo, los fotones serán absorbidos por la perovskita cuando la energía del fotón incidente es mayor que el ancho de banda prohibido de la capa de absorción de perovskita.<sup>[14]</sup>

### **3.2. Orgánicas**

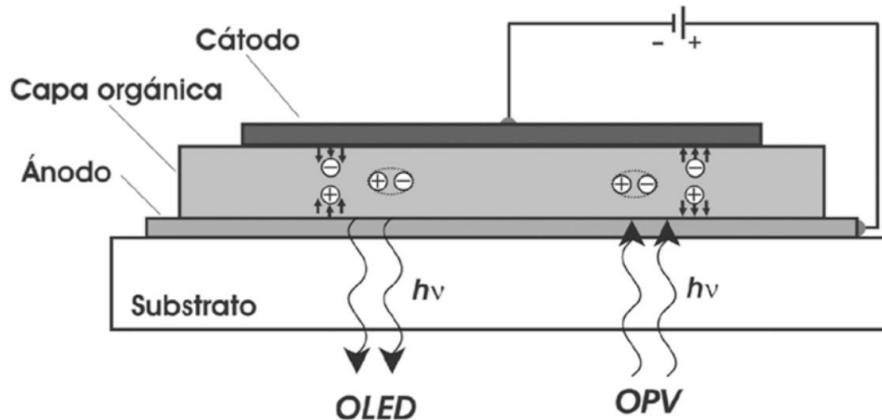
La conversión de la luz solar a electricidad por parte de celdas solares orgánicas es muy interesante y prometedora, debido a que ofrecen la posibilidad de fabricar dispositivos flexibles de gran superficie, ligeros y rentables utilizando técnicas sencillas y amigables con el ambiente. Además, pueden integrarse en una amplia variedad de estructuras y productos de formas no posibles para las celdas solares convencionales.<sup>[15]</sup>

Los polímeros orgánicos conjugados, las moléculas pequeñas y los complejos organometálicos de metales de transición se utilizan como materiales semiconductores activos en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos que incluyen celdas solares orgánicas (OPVs), transistores de efecto de campo orgánico (OFETS), diodos orgánicos emisores de luz (OLED). Si bien algunas de estas tecnologías están maduras y ya están disponibles en el mercado, la investigación sigue siendo muy activa en los laboratorios académicos e industriales para obtener mejores resultados.<sup>[11]</sup>

Los semiconductores orgánicos son una alternativa menos costosa a los semiconductores inorgánicos. Las moléculas orgánicas y los polímeros conjugados como semiconductores orgánicos pueden procesarse mediante técnicas simples que no están disponibles para los semiconductores inorgánicos cristalinos. Una de las ventajas que tienen los compuestos orgánicos es la versatilidad con la que se pueden realizar modificaciones estructurales que permiten modular las propiedades deseadas.

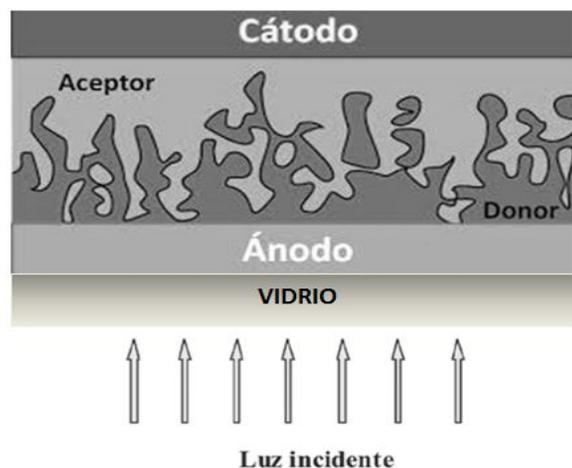
La electroluminiscencia es el proceso por el cual la electricidad es convertida en luz empleando materiales incandescentes. Para el caso de materiales orgánicos, el dispositivo basado en la electroluminiscencia es el **OLED**. El proceso inverso a la electroluminiscencia es el efecto fotovoltaico (PV), proceso para producir electricidad a través de la conversión de fotones, y el dispositivo que ilustra este proceso con materiales orgánicos es la **celda OPV**. En los OLEDs, la electroluminiscencia se basa en la inyección de huecos libres (cargas eléctricas positivas, o tipo p) y electrones (cargas negativas, o tipo n) de los electrodos hacia la película orgánica. Estos huecos y electrones se recombinan en la película para formar un excitón permitiendo la generación de luz. Un excitón es una pareja electrón-hueco fuertemente unida por la atracción coulombica. Por el contrario, cuando una celda OPV se ilumina, la luz es absorbida por el material orgánico y se produce un excitón. El excitón se desplaza entre las moléculas orgánicas ocurriendo una disociación de éste (esto es, la separación de los huecos y electrones), y son los huecos y electrones libres quienes migran a sus respectivos electrodos produciendo un voltaje y una corriente. En la *Figura 2*, se representan ambos fenómenos, tanto para un OLED como para una celda OPV en su configuración más

simple de una sola película orgánica entre dos electrodos (ánodo y cátodo).<sup>[2]</sup>



**Figura 2.** Esquema más simple para dos dispositivos opto-electrónicos: un OLED y una celda OPV.

Las celdas solares orgánicas han evolucionado desde las más simples, hasta llegar a las que han obtenido mejores resultados con respecto a su eficiencia de conversión eléctrica, construidas sobre la base del concepto de heterojuntura (Bulk heterojunction o BHJ), en donde, la capa activa de la celda solar, es decir, la que absorbe la luz y genera los portadores de carga eléctrica, es una mezcla homogénea de un material donador de electrones (el polímero) con otro aceptor de electrones (en general un fulereno).<sup>[9]</sup>



**Figura 3.** Diseño de una celda solar orgánica (celda OPV) en la arquitectura de heterounión de volumen (BHJ).

Los polímeros saturados en los que los cuatro electrones de valencia se utilizan en enlaces covalentes no son muy interesantes como materiales electrónicos ya que son aislantes. Sin embargo, en los polímeros conjugados la configuración electrónica es fundamentalmente diferente.<sup>[7]</sup> La simetría de la cadena, como el número y tipo de átomos dentro de la unidad de repetición, determina la estructura electrónica en los polímeros conductores.<sup>[15]</sup> Como resultado, estos polímeros pueden exhibir propiedades semiconductoras o incluso metálicas. Los materiales que tienen un sistema de electrones  $\pi$  deslocalizado extendido pueden absorber la luz solar y crear portadores de carga fotogenerados y transportarlos, lo que los hace interesantes como materiales optoelectrónicos.<sup>[9]</sup> Los polímeros conjugados, compuestos por pequeñas moléculas repetidas de anillos de arilo tales como benceno, tiofeno u otros, son de amplio interés debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Estas características se aplican en diversos dispositivos en las áreas de electrónica orgánica y optoelectrónica, incluidos los diodos emisores de luz, transistores de efecto de campo y celdas fotovoltaicas. Las propiedades electrónicas promueven la separación de carga y el transporte. Esta propiedad está relacionada con la alternancia de la longitud del enlace a lo largo de la cadena principal del polímero. Por estas razones, se han realizado esfuerzos sintéticos significativos hacia los polímeros conjugados con un Band Gap pequeño.

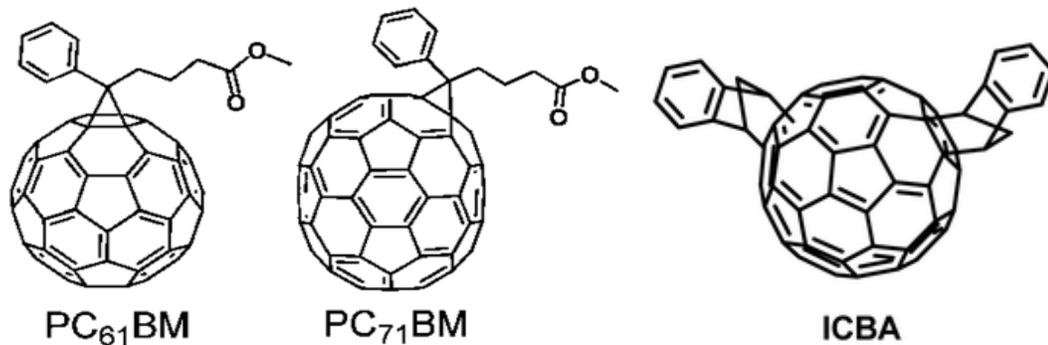
El concepto principal de conductividad del polímero es la planaridad de los grupos aromáticos en el polímero, que produce la deslocalización de electrones  $\pi$  a lo largo de la cadena principal, que soporta portadores de carga móvil. Por lo tanto, cuando la

solubilidad y la procesabilidad del sistema aumentan, la conductividad disminuye.<sup>[16]</sup>

Actualmente, el tiempo de vida de las celdas solares orgánicas producidas en los laboratorios es de semanas a meses, aproximándose cada vez más al año (compárese esta duración con la de materiales inorgánicos que es de 15-20 años). Sin embargo, este valor debe ser mejorado para competir con las celdas solares convencionales. Las celdas OPVs presentan actualmente una eficiencia de alrededor de 9%.<sup>[2]</sup>

La heterounión a granel (BHJ), que está compuesta de donantes de electrones y aceptores de electrones, es la estructura primaria de las OPV de última generación porque puede proporcionar una superficie relativamente grande para la disociación de excitones de alta eficiencia. En la etapa inicial, los derivados de fulerenos (PC<sub>61</sub>BM ([6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-éster metílico del ácido butírico), PC<sub>71</sub>BM ([6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-éster metílico del ácido butírico) e ICBA (bisaducto indeno-C<sub>60</sub>)) son los aceptores de electrones dominantes que poseen su alta afinidad electrónica y su propiedad isótropa de transporte de electrones. Sin embargo, también adolecen de inconvenientes tales como una absorción débil en el espectro solar, niveles de energía difíciles de sintonizar y dificultades en la síntesis y purificación. Afortunadamente, estos inconvenientes pueden resolverse fácilmente por los aceptores de moléculas pequeñas (SMA) debido a sus estructuras flexibles. Mediante el uso de diferentes bloques de construcción, las SMA pueden adquirir una absorción fuerte y amplia, niveles de energía apropiados y cristalinidad adecuada. Todas estas buenas propiedades hacen que SMA sea prometedora para lograr

eficiencias de conversión de alta potencia (PCE) OPV. Y ahora las OPVs basadas en SMA han establecido un récord PCE del 13%.<sup>[16]</sup>



*Figura 4. Estructura molecular del PCBM y ICBA, aceptores de electrones dominantes.*

### 3.3. Híbridas

Las celdas solares híbridas combinan materiales orgánicos e inorgánicos con el objetivo de utilizar la producción de bajo costo de la energía fotovoltaica orgánica (OPV) y obtener otras ventajas, como los espectros de absorción sintonizable, del componente inorgánico.<sup>[17]</sup> Combina las propiedades únicas de los semiconductores inorgánicos con las propiedades de formación de película de los polímeros conjugados. Los materiales orgánicos son baratos, fácilmente procesables, su funcionalidad se puede adaptar mediante diseño molecular y síntesis química.<sup>[18]</sup> Estos dispositivos exhiben una buena eficiencia de conversión de energía, aunque algunos de estos dispositivos contienen metales pesados de cadmio (Cd) y en ocasiones metales raros como telurio (Te), galio (Ga), indio (In).<sup>[19]</sup>

Por otro lado, los semiconductores inorgánicos pueden fabricarse como nanopartículas y las nanopartículas de semiconductores

inorgánicos ofrecen la ventaja de tener altos coeficientes de absorción y capacidad de ajuste de tamaño.<sup>[18]</sup>

Si bien las celdas solares híbridas tienen el potencial de lograr eficiencias de conversión de alta potencia (PCE), las eficiencias obtenidas actualmente son bastante bajas. El diseño del material inorgánico utilizado como aceptor de electrones en celdas solares híbridas, particularmente la estructura electrónica, es crucial para el rendimiento del dispositivo. Existe un diseño de estructura electrónica óptimo para un aceptor inorgánico. Hasta la fecha, se han investigado cuatro tipos de materiales principales, que son compuestos de cadmio, silicio, nanopartículas de óxido metálico y nano partículas de banda prohibida.

Recientemente, se han logrado células solares orgánicas basadas en compuestos de polímero conjugado-fulereno con las eficiencias de conversión de potencia (PCE) de hasta el 9%. Sin embargo, las bajas movilidades del portador y la escasa estabilidad de las capas activas dificultan las aplicaciones prácticas de los dispositivos. Muchos investigadores intentaron superar este problema reemplazando el transportador de electrones orgánico con semiconductores inorgánicos, como CdSe, TiO<sub>2</sub> y ZnO, porque los semiconductores de tipo n exhiben propiedades físicas y químicas más estables. Además, estos semiconductores poseen varias ventajas sobre sus contrapartes orgánicas, que incluyen alta movilidad de electrones, alta constante dieléctrica y control fácil del tamaño y la forma de la nanoestructura. Por lo tanto, nanopartículas inorgánicas, nanohilos, nanofibras y películas porosas han sido popularmente utilizados en celdas solares híbridas. Se han empleado diversas técnicas para mejorar el área

interfacial y las propiedades de las heterouniones orgánico-inorgánicas.<sup>[13]</sup>

Las celdas híbridas tienen una eficacia típica de 11%.<sup>[2]</sup>

#### **4. Diseño de celdas solares teóricas**

La investigación dirigida por Markus C. Scharber en conjunto con otros 6 investigadores más y publicada en *Advanced Materials*,<sup>[20]</sup> fue un trabajo en el que se estudió la relación entre los niveles de energía de la mezcla donador-receptor y la tensión de circuito abierto de 26 dispositivos de heterounión a granel diferentes. Un análisis detallado de las celdas solares revela que la eficiencia está limitada por el bajo voltaje de circuito abierto (Voc) entregado por estos dispositivos bajo iluminación. Típicamente, los semiconductores orgánicos con un intervalo de banda de aproximadamente 2 eV se aplican como materiales fotovoltaicos, pero los voltajes de circuito abierto observados están solamente en el rango de 0.5-1 V.

El trabajo realizado por "Clean Energy Project"<sup>[21]</sup> que se desarrolla en la Universidad de Harvard, el cual consiste en un programa de alto rendimiento sobre el diseño de moléculas para la próxima generación de semiconductores orgánicos. El principio de Scharber fue la base del trabajo de Aspuru y sus compañeros, de esta forma se generaron combinatoriamente 26 bloques estructurales básicos que dieron lugar a 2.3 millones de moléculas y polímeros orgánicos que han sido examinados con cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Cada uno de estos compuestos (tetrámeros) fueron formados por cuatro bloques estructurales básicos, los cuales se combinaron de acuerdo a las reglas de conectividad para tener cierta

factibilidad sintética. En la figura 5 se muestran los 26 bloques de construcción

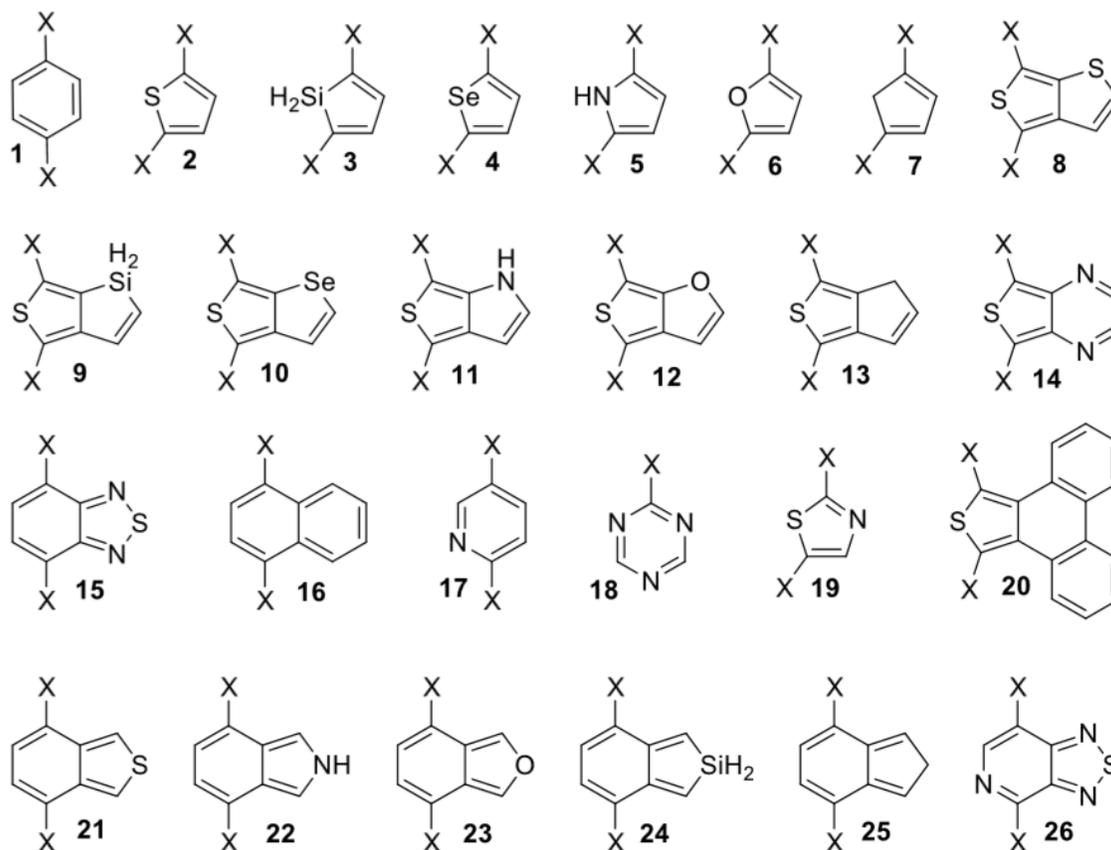


Figura 5. 26 bloques estructurales básicos que fueron utilizados para el diseño de los tetrámeros analizados.

## 5. Bromación de sistemas aromáticos

Los métodos más comunes para la bromación de los anillos aromáticos, involucran el uso de reactivos ácidos no selectivos, tales como, los haluros metálicos (ácidos de Lewis) que producen altos niveles de desechos tóxicos y corrosivos. El bromo molecular es un reactivo de difícil manipulación, contaminante peligroso para la salud como para el ambiente.

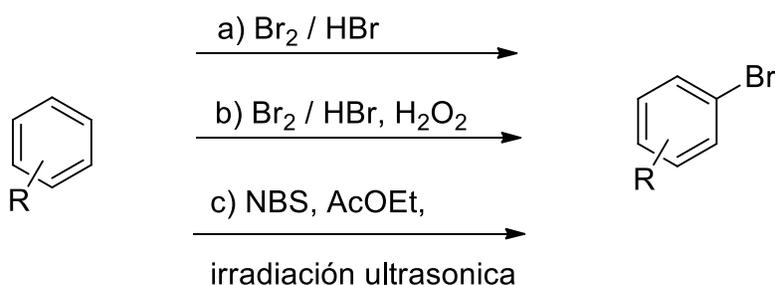
Una metodología popular es la que utiliza un exceso de Br<sub>2</sub> en ácido acético como disolvente. En otro método se logró eliminar el bromo elemental y reducir el tiempo de reacción considerablemente, si la bromación se lleva a cabo en cloruro de bromo en solución acuosa; en este caso los reactivos que se usan son; bromuro de sodio y cloro gaseoso. Este halógeno es difícil de manipular y también representa un alto riesgo.

Para vencer estas dificultades, algunos investigadores han utilizado una combinación de HBr acuoso y un agente oxidante adecuado, como el hidropéroxido de terbutilo o peróxido de hidrógeno y persulfato de potasio.

La reacción de halogenación está dada por una reacción de Sustitución Electrofílica Aromática (SEA), la cual ocurre por la interacción entre un intermediario positivo o electrófilo y los electrones del anillo aromático.<sup>[22]</sup>

La *N*-bromosuccinimida (NBS) también es una alternativa para la bromación, reacciona en diversos disolventes, como DMF o una mezcla de cloroformo y ácido acético, el tiempo de reacción va de 1 a 24 horas, obteniendo buenos rendimientos. Se desarrolló un método más rápido y sencillo, utilizando NBS, acetato de etilo bajo irradiación ultrasónica.<sup>[23]</sup>

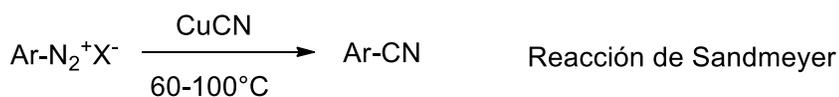
En el Esquema 1 se muestra 3 reacciones reportadas en la literatura con las cuales se podría bromar un sistema aromático<sup>[24,23,25,26]</sup>



**Esquema 1.** Reacciones de bromación

## 6. Nitrilos de Arilo

La síntesis de nitrilos de arilo eficientes es a través de la cianación mediada por metales de transición de haluros de arilo, arenos, ácidos aril borónicos, entre otros. Los catalizadores de cobre son seguramente mucho más económicos y fáciles de manejar, en comparación con cualquier otro catalizador metálico. Teniendo en cuenta la alta eficiencia de los catalizadores de cobre en la activación del enlace C-X, C-H, C-B, así como en la formación del enlace C-CN. Las estrategias sintéticas más populares son la reacción clásica de Rosenmund-von Braun y la reacción de Sandmeyer, a partir de haluros de arilo y sales de aril diazonio, respectivamente. Ambos utilizan cantidades estequiométricas de CuCN como reactivo de cianación a una temperatura relativamente alta<sup>[27,38]</sup>



Ar: sistema aromático  
X: I, Br

**Esquema 2.** Síntesis de nitrilos de arilo catalizada por CuCN como el reactivo de cianación

Otra alternativa para convertir bromuros de arilo en los nitrilos aromáticos correspondientes fue con el tratamiento con virutas de Mg o con una disolución de cloruro de isopropilmagnesio y de cloruro de litio (i-PrMgCl·LiCl), seguido de un tratamiento con DMF y posteriormente con yodo molecular como se muestra en el Esquema 3.<sup>[29]</sup>



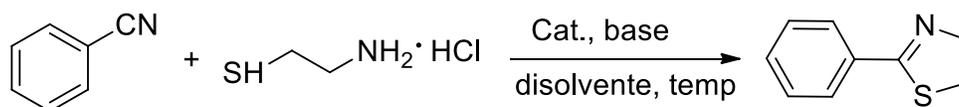
*Esquema 3.*

## 7. Síntesis para la obtención de tiazolina y su oxidación para la obtención de tiazol.

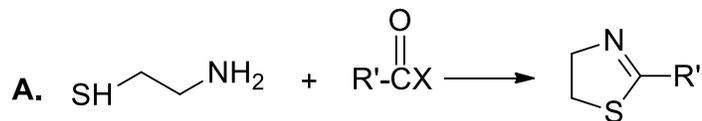
La tiazolina es un compuesto heterocíclico de 5 miembros que contiene tanto azufre como nitrógeno en el anillo.

Los métodos generales para la síntesis de las 2-tiazolinas se pueden dividir en dos categorías: una es la simple ciclodeshidratación de hidroxiamidas y la otra es la condensación de ácidos carboxílicos, nitrilos, etc.

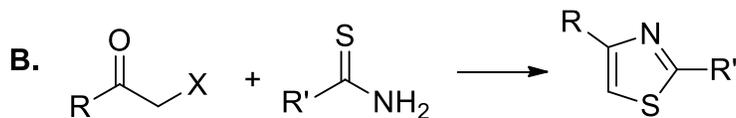
A continuación se muestran rutas sintéticas para la formación de tiazolina.



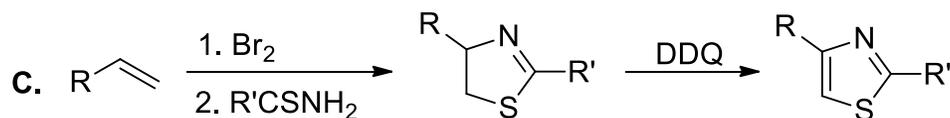
*Esquema 4. Ruta sintética para la obtención de tiazolina a partir de nitrilo de arilo, utilizando un catalizador de Cu(II).*



ácidos carboxílicos y derivados



X: Cl, Br



*Esquema 5. Obtención de tiazolina y su correspondiente oxidación para obtener tiazol.*

Los tiazoles representan un motivo estructural predominante en muchos compuestos naturales, colorantes orgánicos y productos farmacéuticos. En los últimos años, los tiazoles sustituidos en C2 se han utilizado ampliamente en la síntesis orgánica como bloques de construcción debido a su versátil reactividad. Sin embargo, una limitación potencial para la aplicación es la falta de métodos de obtención.<sup>[30,31,32]</sup>

## 8. Reacciones Acoplamiento

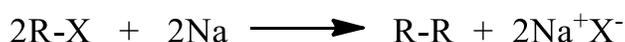
Una reacción de acoplamiento consta en la unión de dos fragmentos de hidrocarburos con ayuda de un catalizador. Representan un tipo de reacciones muy importantes en síntesis orgánica pues permiten crear enlaces carbono-carbono o carbono-heteroátomo.

Las reacciones catalizadas por metales de transición han jugado un papel importante en la química desde mediados del siglo XX. Sin embargo, su papel no era clave hasta que aparecieron las reacciones de acoplamiento cruzado (reacción entre dos compuestos diferentes)

catalizadas por paladio, las cuales iniciaron una verdadera revolución en la industria a finales de la década de 1970. El principio del acoplamiento cruzado catalizado por paladio es que dos moléculas son unidas al paladio a través de la formación de enlaces carbono-metal. En el siguiente paso, estos átomos de carbono se unen entre sí y permiten la formación de un nuevo enlace simple carbono-carbono.

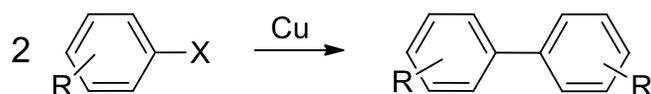
### Reacción de Wurtz

Reacción de combinación adición de un haluro de alquilo con sodio para formar un nuevo enlace carbono-carbono, mediante un acoplamiento homo (entre el mismo compuesto)



### Reacción de Ullmann

Reacción de acoplamiento entre dos haluros de arilo utilizando catalizador de cobre, para generar biarilos simétricos mediante un acoplamiento homo.

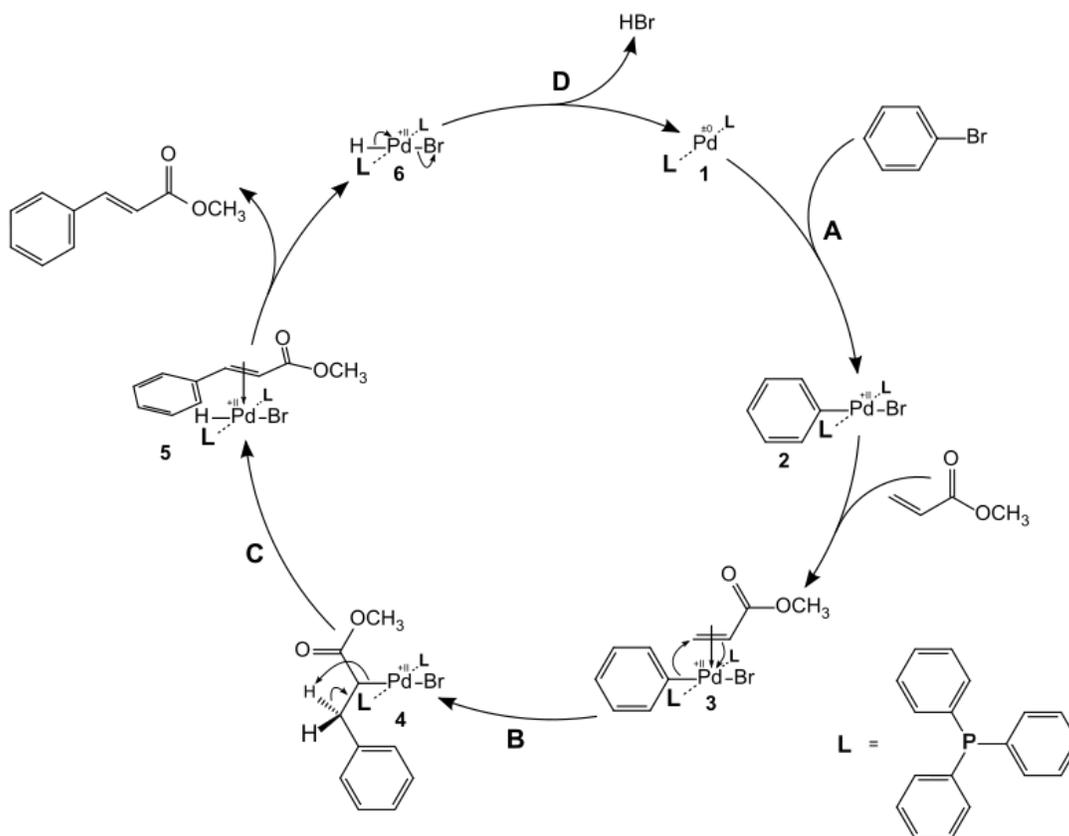
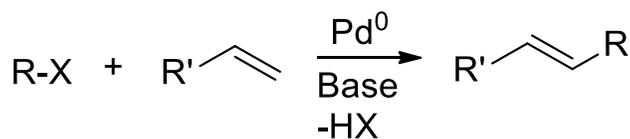


X: I, Br

### Reacción de Heck

Reacción entre un haluro insaturado con un alqueno en presencia de una base y un catalizador de paladio para formar un alqueno sustituido. Esta reacción fue el primer ejemplo de una reacción de formación de enlace Carbono-Carbono que siguió un ciclo catalítico de Pd(0)/Pd(II), el

mismo que se ve en otras reacciones de acoplamiento cruzado con Pd(0).

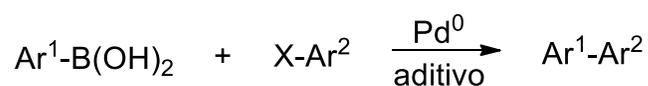


**Esquema 6.** Mecanismo del ciclo catalítico en la reacción de Heck, acoplamiento cruzado (entre dos compuestos distintos).

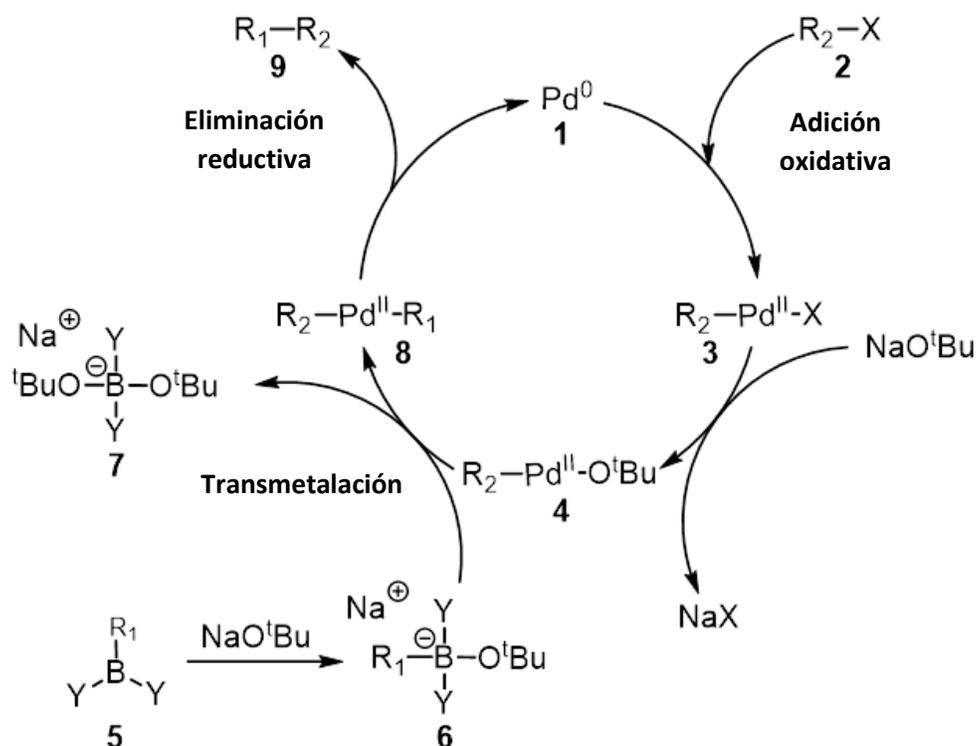
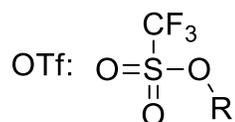
### Reacción de Suzuki (reacción de Suzuki-Miyaura)

Formación de enlaces C-C catalizada por paladio mediante el uso de organoboranos. La aplicación más extendida de esta reacción consiste en la preparación de biarilos y estructuras análogas las cuales son de gran importancia en áreas como la preparación de moléculas biológicamente activas o materiales conjugados con aplicaciones tecnológicas. Esta reacción ha estado sometida a un constante proceso

de mejora enfocado a conseguir condiciones de reacción cada vez más suaves y tolerantes con el mayor número de sustratos posibles. Estas mejoras se han centrado principalmente en el desarrollo de aditivos diseñados para actuar como ligandos y entre los que destacan los basados en fosfinas y más recientemente carbenos heterocíclicos.



Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>: arilo, heteroarilo  
X: Cl, Br, I, OTf



**Esquema 7.** Mecanismo de reacción (ciclo catalítico) para el acoplamiento de Suzuki.

La adición oxidativa es la etapa que determina la velocidad del ciclo catalítico. Durante esta etapa, el catalizador de paladio se oxida de paladio (0) a paladio (II).

La transmetalación es una reacción organometálica en la que los ligandos se transfieren de una especie a otra, los ligandos son transferidos de la especie de organoboro al paladio (II), donde la base que se ha añadido en el paso previo se intercambia con el  $R_1$  sustituyente en la especie de organoboro para dar el nuevo paladio (II) complejo.

En el último paso, eliminación reductiva, el complejo de paladio (II) elimina el producto y regenera el catalizador de paladio (0).<sup>[33,34]</sup>

## **9. Determinación experimental del GAP.**

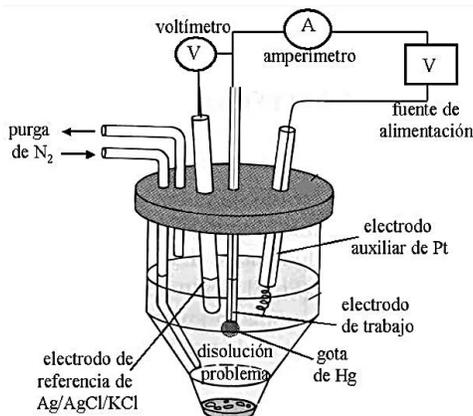
### **Método electroquímico; Voltamperometría cíclica (VC).**

Es quizás la técnica electroquímica más versátil para el estudio de especies electroactivas de allí que su uso se ha extendido en diferentes campos, actualmente se utiliza para investigaciones en química inorgánica, orgánica, bioquímica, entre otros.

Este método también es conocido como "espectroscopía electroquímica" debido a que los voltamperogramas que se obtienen son característicos y dan información inequívoca de las propiedades electroquímicas individuales de los sistemas redox. Mediante la VC podemos tener información cualitativa de los procesos de transferencia de electrones. También se puede estudiar el comportamiento reversible o irreversible de un par redox, así como determinar el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción, y el mecanismo de la reacción, etc.

La mayoría de los equipos usan una celda con tres electrodos: el de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo o electrodo auxiliar. La celda presenta cinco orificios tres de ellos para colocar los electrodos, uno por donde se puede introducir gas inerte si se requiere y

el otro por donde se coloca el electrólito y la muestra que se va a analizar (Figura 6).<sup>[35]</sup>



**Figura 6.**

## **10. Espectrofotometría ultravioleta visible. Ley de Lambert-Beer**

Los métodos espectroscópicos de análisis están basados en la medida de la radiación electromagnética que es absorbida o emitida por una sustancia. El método de absorción se basa en la disminución de la potencia de un haz de radiación electromagnética al interactuar con una sustancia. Para medir los valores de absorbancia de una disolución se utilizan espectrofotómetros UV-Vis.

La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia está directamente relacionada con las propiedades intrínsecas del analito, con su concentración y con la longitud de la trayectoria del haz de radiación al atravesar la muestra. La expresión matemática define la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon l C$$

Donde  $A$  es la absorbancia de la muestra,  $C$  es la concentración expresada en mol/L,  $\ell$  es la longitud del camino óptico (anchura de la celda) expresada en cm y  $\epsilon$  es la absorptividad molar, propiedad característica de cada sustancia correspondiente a la cantidad de radiación que absorbe a una longitud de onda determinada por unidad de concentración, siendo sus unidades  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . [36]

---

# Justificación

Las celdas solares inorgánicas han mostrado un gran desarrollo, sin embargo, el alto costo de producción ha imposibilitado su amplio uso. Por otro lado, el empleo de materiales orgánicos en la fabricación de celdas es una alternativa actualmente considerada por diversos grupos de investigación. Los retos principales para las celdas orgánicas son el incremento de la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica, la reducción en sus costos de fabricación y alcanzar un mayor tiempo de vida. Lo que se buscó con este proyecto fue tener una metodología viable, con buenos rendimientos. Estudiar y desarrollar este tipo de tecnologías es necesario para el país, ya que, como se ha mencionado de forma reiterativa, las fuentes de energía renovables son indispensables para el desarrollo de nuestra sociedad.

A la vista de lo expuesto previamente, para que las celdas OPV tengan realmente un impacto comercial profundo, es necesario que las eficiencias de conversión de luz solar a eléctrica sean mayores al 10 %, con un tiempo de vida de varios años y que cuenten con sistemas de almacenamiento de energía adecuados.

---

# Objetivos

## General

Síntesis de un tetramero heterocíclico no simétrico como unidad en celdas solares orgánicas.

## Particulares

- Diseño de una ruta sintética eficiente.
- Realizar una síntesis convergente.
- Síntesis de dos dímeros heterocíclicos diferentes.

---

# Hipótesis

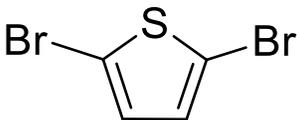
Con base a la ruta sintética establecida, esquemas 19, 20 y 21, se obtendrá una molécula orgánica que cumpla con los puntos clave establecidos en los trabajos teóricos realizados previamente, para que esta molécula tenga actividad como semiconductor en celdas solares con una eficiencia mayor al 10%.

# Resultados y Discusión

## 2,5-dibromotiofeno

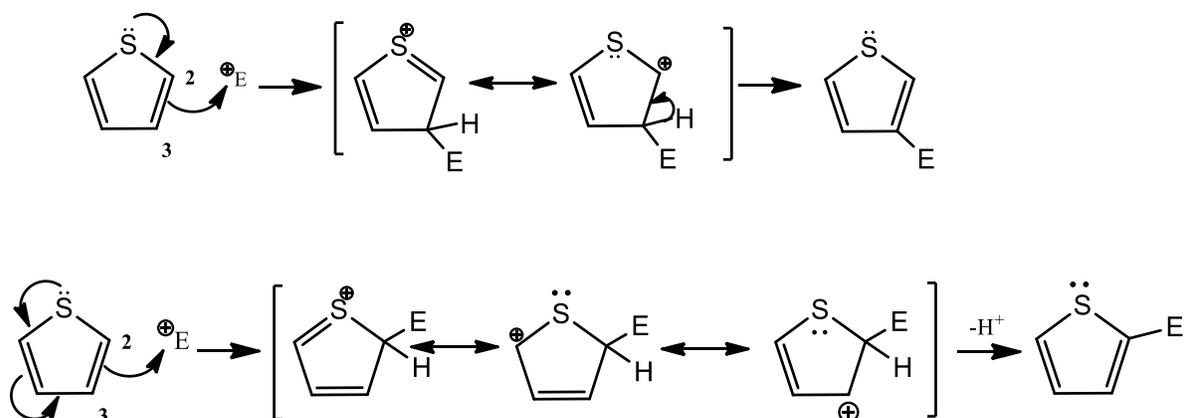
Para la síntesis del 2,5-dibromotiofeno se realizaron dos metodologías, debido a que en la primera se utilizaban reactivos tóxicos y peligrosos. La segunda metodología, ya reportada en la literatura<sup>[28]</sup>, empleaba reactivos no tóxicos ni peligrosos y un menor tiempo de reacción, sin embargo, los resultados no fueron los esperados, para la purificación del crudo en esta reacción tenía que ser mediante placa preparativa, lo que no nos pareció viable y por lo tanto se decidió trabajar con la primera metodología. Los resultados para cada una se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Resultados obtenidos para la síntesis de 2,5-dibromotiofeno, rendimiento y características para los dos métodos de bromación de tiofeno

		
2,5-Dibromotiofeno [a]		
Condiciones	%R	Características
Br <sub>2</sub> /HBr, 3 horas, temperatura ambiente	80%	Crudo: Líquido anaranjado Puro: Líquido amarillo
2,5-Dibromotiofeno [2a]		
Condiciones	%R	Características
Radiación ultrasónica 5 minutos con NBS	---	Líquido incoloro con sólido blanco. No se logró purificar por destilación

Radiación ultrasónica 5 minutos, NBS recristalizada	---	Líquido rojizo. No se logró purificar por destilación
Radiación ultrasónica 10 minutos, NBS recristalizada	---	Líquido rojizo. No se logró purificar por destilación
Radiación ultrasónica 15 minutos, NBS recristalizada	---	Líquido rojizo. No se logró purificar por destilación
Radiación ultrasónica 30 minutos, NBS recristalizada	---	Líquido rojizo. No se logró purificar por destilación

En la primer metodología se realizó una dibromación con Br<sub>2</sub>/HBr a temperatura ambiente, con el cual se obtiene una mezcla de productos del tiofeno mono y dibromado (éste como producto prioritario).



**Esquema 8.** SEA del tiofeno representando la estabilidad de los intermediarios que presenta el ataque en la posición 2 y en la posición 3.

Se lleva a cabo una reacción de Sustitución Electrofílica Aromática (S<sub>E</sub>A) preferentemente en la posición 2, ya que el C-2 posee un intermediario

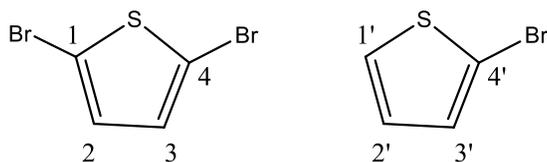
más estable y por lo tanto la reacción es más rápida. La sustitución en la posición 2 es regioselectiva, por ello, el producto en C-3 suele ser inferior al 5% en rendimiento.

Esto mismo pasa de nuevo cuando la relación estequiometrica es 1:2, ahora la posición 5 está más favorecida a ser atacada, de esta forma se logra dibromar el tiofeno.

Esta mezcla se purificó por destilación a presión reducida, dado que el punto de ebullición del 2-bromotiofeno es de 149-151°C y el del 2,5-dibromotiofeno es de 210-212°C, la separación fue sencilla y sin ninguna complicación, obteniendo un líquido color amarillo para el derivado dibromado. El tiofeno bromado en las posiciones 2 y 5 hacen que esta molécula sea simétrica, entonces los hidrógenos de las posiciones 3 y 4 son equivalentes y aparecen como una señal (*Anexo 1*).

**RMN <sup>1</sup>H** (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7.63 (s, 1H, H<sub>2</sub>).

En la segunda metodología se utilizó *N*-Bromosuccinimida (NBS) como la fuente de bromo, utilizando radiación ultrasónica 5 minutos y acetato de etilo. Al utilizar NBS directamente del frasco se obtenía un líquido incoloro y un sólido blanco, el cual era succinimida, por lo que se continuó usando esta metodología pero con NBS recristalizada; de esta forma se obtuvo un líquido rojizo, el cual contenía la mezcla del producto de tiofeno mono y dibromado, en esta ocasión el dibromado no era el producto mayoritario. La purificación por destilación a presión reducida no se logró. **RMN <sup>1</sup>H** (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 6.84 (s, 1H, H<sub>2</sub>); 6.87 (d, 1H, H<sub>3'</sub>); 7.05 (d, 1H, H<sub>2'</sub>); 7.22 (d, 1H, H<sub>1'</sub>).

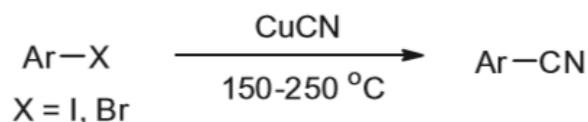


Lo que se hizo posteriormente fue realizar esta metodología a diferentes tiempos de reacción (ver tabla 1), esperando obtener el tiofeno dibromado como producto prioritario o lograr obtenerlo puro, ya que en la literatura no se indicaba la necesidad de purificar el producto bajo las condiciones establecidas. Los resultados no cambiaron y la purificación mediante destilación a presión reducida o por una columna de sílice gel no podían ser, la opción era una placa preparativa, lo cual no nos pareció viable ya que éste era el primer paso de la ruta sintética.

Por esta razón se decidió trabajar con la primera metodología ( $\text{Br}_2/\text{HBr}$ ).

### 5-bromotiofen-2-carbonitrilo

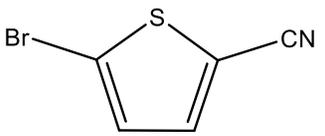
La siguiente etapa de la síntesis es la obtención de 5-bromotiofen-2-carbonitrilo, mediante una modificación de la reacción de Rosenmund-von Braun, la cual consiste en:



*Esquema 9. Reacción general de Rosenmund-von Braun.*

Sin embargo, utilizar estas condiciones es altamente tóxico y costoso, por ello realizamos una modificación, la cual es utilizar una fuente alterna para la activación de la reacción, esto se logró mediante energía de microondas. Este paso consiste en mezclar en un tubo para microondas 2,5-dibromotiofeno, CuCN y DMSO. El cianuro de cobre no se disuelve completamente en la mezcla, por lo que quedan algunas partículas en el medio.

**Tabla 2.** Resultados obtenidos para la síntesis de 5-bromotiofen-2-carbonitrilo, y las pruebas para la optimización del método en un sistema abierto en microondas.

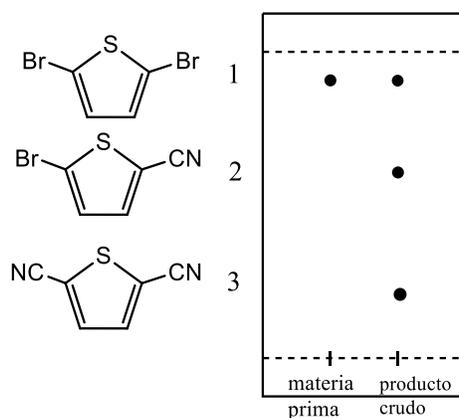
5-bromotiofen-2-carbonitrilo <b>[b]</b>	
	
Método 1	
Condiciones	Rampa de temperatura: 90°C-110°C (2 ciclos) Tiempo: 2 minutos a 110°C Presión: 250 PSI Poder: 60 W Sistema cerrado
%R	78%
Características	Producto purificado por columna. Líquido amarillo con olor característico (dulce)
Método 2	
Condiciones	Temperatura (1er pulso): 160°C Temperatura (2º pulso): 117°C Tiempo: 10 minutos Poder: 70 W Presión: 230 PSI Sistema abierto
%R	43%
Características	Producto purificado por columna. Líquido amarillo

	con olor característico (dulce)
Método 3	
Condiciones	Rampa de temperatura: 90°C-115°C Tiempo: 15 minutos (2 ciclos) Presión: 250 PSI Poder: 60 W Sistema abierto
%R	60%
Características	Producto purificado por columna. Líquido amarillo con olor característico (dulce)
Método 4	
Condiciones	Rampa de temperatura: 90°C-110°C Tiempo: 15 minutos (3 ciclos) Presión: 250 PSI Poder: 60 W Sistema abierto
%R	67%
Características	Producto purificado por columna. Líquido amarillo con olor característico (dulce)
Método 4	
Condiciones	Rampa de temperatura: 90°C-110°C Tiempo: 15 minutos (4 ciclos) Presión: 250 PSI Poder: 60 W

	Sistema abierto
%R	67%
Características	Producto purificado por columna. Líquido amarillo con olor característico (dulce)

El método 1 se llevó a cabo en un sistema cerrado, al término de la reacción la mezcla de reacción se trató con una disolución de EDTA disódico y NaOH, esto para retirar los residuos de cobre como complejos en medio básico (pH=11). Al extraer esta mezcla con acetato de etilo los complejos de cobre están en la fase acuosa que tiene una coloración verde. La fase orgánica con color café se lavó con NH<sub>4</sub>OH para retirar lo que quede del complejo de cobre, posteriormente la fase orgánica se lavó con H<sub>2</sub>O y con una disolución saturada de NaCl, estos lavados son para retirar el DMSO. Todas las fases acuosas son juntadas para tratarlas con hipoclorito de sodio.

A la fase orgánica después de secarla y concentrarla se le realizó una cromatoplaca con dos aplicaciones, una era materia prima y la otra el producto crudo. El crudo presento 3 manchas;



**Figura 7.** Cromatoplaca en capa fina del producto crudo obtenido, tomando como referencia la materia prima

la mancha 1 era materia prima sin reaccionar, de la mancha 2 y 3 no se sabía exactamente cuál de ellas era el producto deseado, al realizar la columna y aislar los 3 productos se mandaron a resonancia RMN-<sup>1</sup>H, comparando nuestros espectros con los reportados en la literatura se logró determinar que la mancha 2 correspondía al producto monocianado, que era el de interés y la mancha 3 era el tiofeno dicianado. El producto **2** pudo ser purificado sin ninguna complicación por medio de una columna de sílice gel. El producto 5-bromotiofen-2-carbonitrilo tiene un olor dulce fuerte, por lo que es fácil saber en qué momento esté está saliendo de la columna, tiene una tonalidad amarilla.

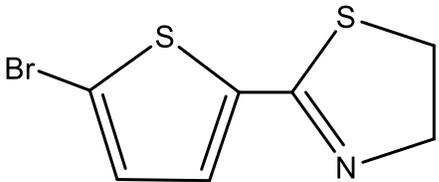
Por razones externas, el equipo de microondas tuvo un daño y por ello ya no se logró continuar utilizando el método 1, porque no se podía llevar a cabo la reacción en un sistema cerrado, por lo cual se buscaron las condiciones más óptimas modificando la temperatura, tiempo y el poder, para llevar a cabo la reacción en un sistema abierto. Para todas las modificaciones se obtuvo la misma mezcla de reacción que para el método 1, pero con variación en el rendimiento del producto deseado. Con el método 4 se obtuvo el rendimiento más alto en un sistema abierto y el método era el más óptimo, aunque fue bajo con respecto al sistema cerrado. El tratamiento de la mezcla de reacción fue exactamente el mismo que el usado para el método 1: adición de la disolución de EDTA/NaOH, extracción con AcOEt, lavados con NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O y con una disolución saturada de NaCl. El producto fue purificado por columna flash de sílica gel.

El producto **2** fue caracterizado mediante **RMN <sup>1</sup>H** (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7.06 (d, 1H, H3); 7.36 (d, 1H, H4).

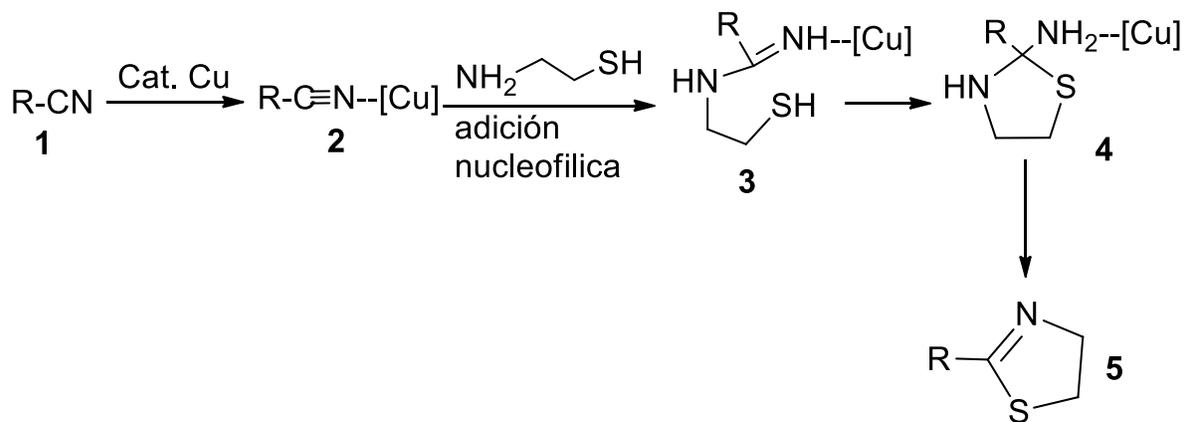
### 2-(5-bromotiofen-2-il)-4,5-dihidrotiazol

El siguiente intermediario a sintetizar fue el 2-(5-bromotiofen-2-il)-4,5-dihidrotiazol. Hay diferentes métodos para obtener 2-tiazolinas, en este caso se llevó a cabo una condensación de nitrilo con un amino-tiol.

**Tabla 3.** Resultados obtenidos para la síntesis de 2-(5-bromotien-2-il)-4,5-dihidrotiazol.

2-(5-bromotiofen-2-il)-4,5-dihidrotiazol [c]		
	<b>%R</b>	96%
	<b>Características</b>	Líquido amarillo

El mecanismo propuesto se muestra en el Esquema 10.

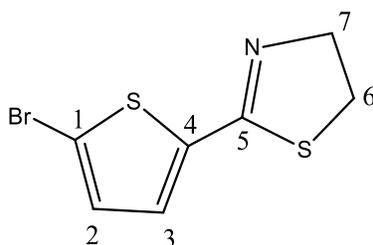


**Esquema 10.** Posible mecanismo de reacción catalizado por cobre para la síntesis de 2-tiazolina.

El primer paso está en la activación del nitrilo (**1**) con el catalizador de cobre,  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_4$ , donde L es metacrilato, para dar el intermediario **2**, el cual sufrirá una adición nucleofílica por parte de la cisteamina para obtener el producto **3**. La ciclación intramolecular de **3** nos proporciona el producto **4**, éste libera  $[\text{Cu}]$  y  $\text{NH}_3$  para producir el producto final (**5**).

En el matraz se mezcló el producto **[b]**, cisteamina,  $\text{NaAcO}$  y el catalizador de cobre, disueltos en cloroformo, esta mezcla se coloca en un baño de arena a  $80^\circ\text{C}$ , tomando una tonalidad amarilla. La cisteamina no se disuelve completamente en cloroformo, tampoco el catalizador de cobre, por lo que pasado las 3 horas, estos sólidos se filtran en un embudo büchner, de esta forma se retira el catalizador y lo que no reaccionó de cisteamina, posteriormente es lavado con  $\text{AcOEt}$  (20 mL) y secado con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para retirar el agua que éste pueda contener y finalmente evaporar el disolvente, obteniendo un líquido amarillo.

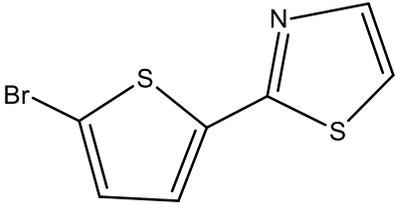
El producto puro fue caracterizado mediante **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 3.45 (t, 2H, H7); 4.38 (t, 2H, H6); 7.07 (m, 2H, H2 y H3). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 34.50 (C7); 64.73 (C6); 117.67 (C1); 130.54 (C2); 130.81 (C3); 143.44 (C4); 160.83 (C5). **EM(IE)** m/z (%): 247 ( $\text{M}^{++2}$ , 60), 166 (69) [fragmento tiofeno-tiazolina], 58 (p.b., 100) [fragmento tiazolina].



### 2-(5-bromotiofen-2-il)tiazol

En el último paso para la obtención del primer dímero se realiza una oxidación de la tiazolina con DDQ (2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona) que es un oxidante altamente efectivo. Con base en la literatura, las tiazolinas con sustituyentes en la posición 4 o 5, tienen una influencia significativa en la reacción de oxidación, sin embargo las que carecen de sustituyentes en estas posiciones son inertes a la oxidación.

**Tabla 4.** Resultados obtenidos para la síntesis de 2-(5-bromotiofen-2-il)tiazol

2-(5-bromotiofen-2-il)tiazol [d]		
	<b>%R</b>	60%
	<b>Características</b>	Líquido color ambar

Se buscó optimizar la metodología variando el tiempo en la adición del oxidante DDQ y cubriendo el matraz de reacción con papel aluminio. Las condiciones que se tomaron para esta síntesis son las que dieron un mejor rendimiento, estos resultados se muestran en la tabla 5.

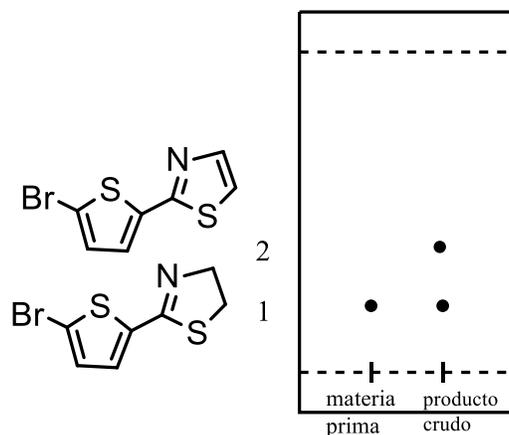
**Tabla 5.** Resultados para las variaciones en las condiciones de reacción

<b>Tiempo en la adición de DDQ</b>	<b>%R producto purificado</b>	<b>%R producto purificado cubriendo el matraz con papel aluminio</b>
<b>Cada 5 minutos</b>	30	30
<b>Cada 10 minutos</b>	55	60
<b>Cada 15 minutos</b>	52	55
<b>Cada 20 minutos</b>	51	53

La oxidación se lleva a cabo mezclando el intermediario **[c]**, malla molecular (5Å) y diclorometano, dejando la mezcla de reacción amarilla en agitación constante y a temperatura ambiente por 10 minutos, al pasar este tiempo se adiciona una porción del oxidante, DDQ, donde la coloración de la mezcla pasa a ser café, el matraz de reacción se cubre con papel aluminio ya que el DDQ es fotosensible. Se añaden 5 porciones de la misma cantidad cada 10 minutos y se deja reaccionar toda la noche a temperatura ambiente, tapado con aluminio y con agitación constante.

El uso de malla molecular es indispensable ya que la exposición del DDQ con agua libera HCN (ácido cianhídrico), cuyo compuesto es altamente tóxico y volátil.

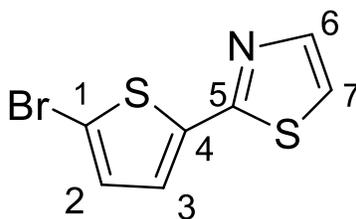
Después de completada la reacción se inactiva con NaOH al 10%. La mezcla se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la fase orgánica de color amarilla se separó, se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y concentró para su posterior purificación mediante columna flash de silica gel.



**Figura 8.** Cromatoplaca en capa fina del producto crudo obtenido, tomando como referencia la materia prima

Se realizó una cromatoplaca comparando la materia prima y el producto crudo, la mancha número 1 corresponde a la materia prima **[c]** sin reaccionar y la mancha número 2 corresponde al producto deseado **[d]**. Ya que estos productos no están descritos en la literatura se necesitó obtener los espectros de resonancia RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , al igual que espectrometría de masas para determinar si el producto obtenido era el de interés.

El producto puro fue caracterizado mediante **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 7.07 (d, H2); 7.29 (d, H3, H7); 7.74 (d, H6). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 115.29 (C1); 118.41 (C7); 126.51 (C6); 130.80 (C3); 138.82 (C4); 143.44 (C2); 160.98 (C5). **EM(IE)** m/z (%): 247 ( $\text{M}^+$ , 100), 166 (98) [Fragmento tiofeno-tiazol], 58 (p.b., 79) [Fragmento tiazol].

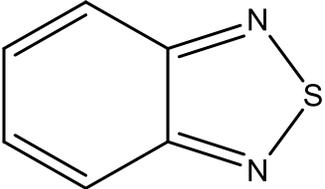


## SEGUNDO DIMERO

Para la síntesis del segundo dímero, se comenzó con la purificación de *o*-fenilendiamina, ésta se llevó a cabo mediante una destilación a presión reducida, calentando el matraz bola con *o*-fenilendiamina (polvo negro) en un baño de arena a 260°C, concentrando los cristales amarillos en un matraz bola sumergido en un baño de hielo. Los cristales tenían un punto de fusión de 101-103°C.

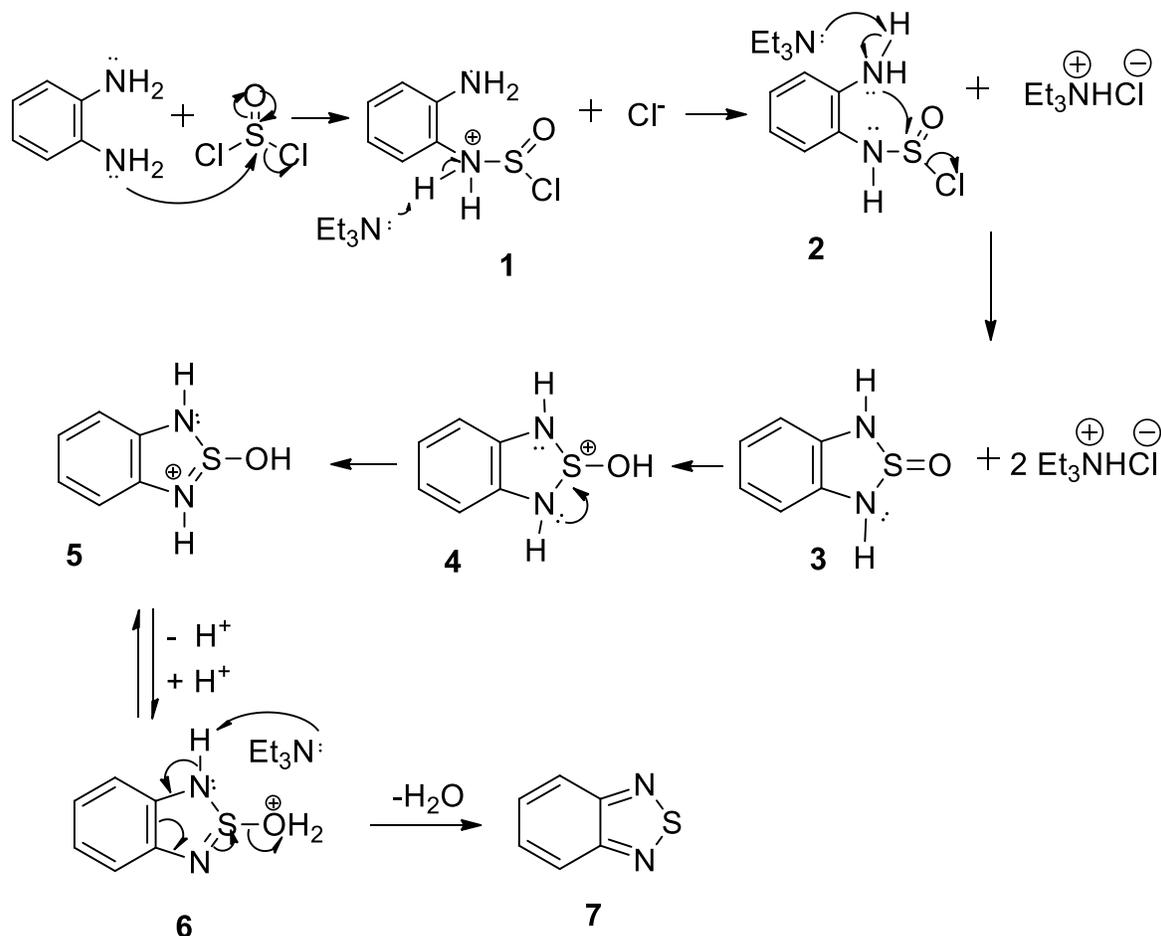
### benzo[c][1,2,5]tiadiazol

**Tabla 6.** Resultados obtenidos para la síntesis de benzo[c][1,2,5]tiadiazol

benzo[c][1,2,5]tiadiazol [e]		
	<b>%R</b>	84%
	<b>Características</b>	Cristales blancos
	<b>Punto de fusión</b>	42-43°C

Posteriormente en un matraz bola se adiciono *o*-fenilendiamina, cloroformo y trietilamina (Et<sub>3</sub>N), en agitación constante y baño de hielo. Después de 10 minutos se agregó una disolución de SOCl<sub>2</sub> en CHCl<sub>3</sub> lentamente, una vez terminada la adición se dejó reaccionar con calentamiento a reflujo toda la noche. La mezcla de reacción se lava con agua fría, NaHCO<sub>3</sub> y con una disolución saturada de NaCl. La fase acuosa se lavó con cloroformo. Todas las fases orgánicas se juntaron y se secaron para posteriormente concentrar, obteniéndose un sólido rojo que se purificó mediante una destilación a presión reducida para obtener cristales blancos con un punto de fusión de 42-43°C. El mecanismo de

reacción propuesto se puede observar en el Esquema 11. Se caracterizó mediante **RMN <sup>1</sup>H** (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7.65 (m, H5, H6); 7.91 (m, H4, H7).



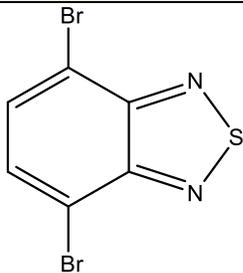
**Esquema 11.** Mecanismo de reacción propuesto para la obtención de benzotriazol a partir de *o*-fenilendiamina.

El mecanismo inicia con el ataque del nitrógeno de la *o*-fenilendiamina al azufre del cloruro de tionilo liberando cloruro y generando el intermediario 1, posteriormente la trietilamina que es una base más fuerte que el cloruro presente, desprotona al nitrógeno, obteniendo el intermediario 2. En el siguiente paso se forma un ciclo heterocíclico de 5 miembros. En el cuarto paso, al estar presente en un medio ácido el oxígeno será protonado y habrá un movimiento electrónico, que

generara el intermediario 5 en donde se presentara una prototropía, de la cual se liberará agua por un movimiento electrónico con el que se obtiene el producto final.

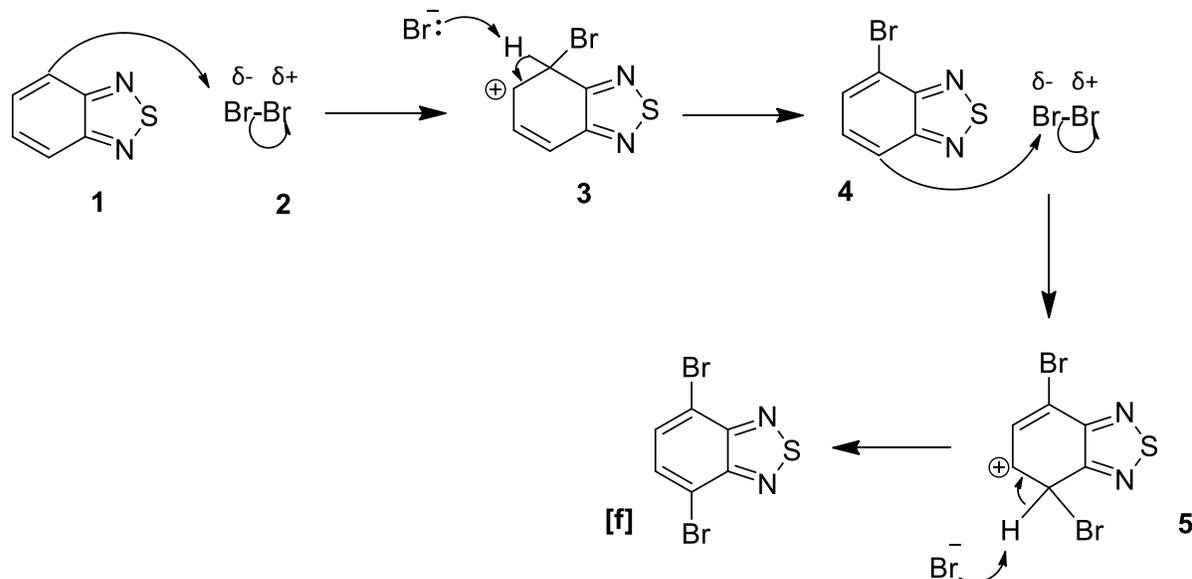
4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol

**Tabla 7.** Resultados obtenidos para la síntesis de 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol

4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol [f]		
	<b>%R</b>	70%
	<b>Características</b>	Cristales beige, con aspecto de fibras
	<b>Punto de fusión</b>	183-185°C

El penúltimo paso en la obtención del segundo dímero, es la bromación del benzo[c][1,2,5]tiadiazol, que se realizó bajo las siguientes condiciones; en un matraz bola se mezcló benzo[c][1,2,5]tiadiazol y Br<sub>2</sub>, se adicionó gota a gota una disolución de Br<sub>2</sub>/HBr en un sistema a reflujo por 2 horas, la adición necesita ser lenta ya que es una reacción peligrosa, el bromo es un líquido volátil y emite vapores sofocantes, por ello el sistema tiene que ser abierto pero utilizando una trampa para gases.

El benzotiadiazol es una molécula aromática que sufrirá una reacción de Sustitución Electrofílica Aromática (S<sub>E</sub>A), el mecanismo de reacción se muestra en el esquema 12.



**Esquema 12.** Mecanismo de reacción propuesto para la bromación del benzotriazol.

El  $\text{Br}_2$  es una molécula polarizable que al estar presente un ácido (HBr) se formara una interacción dipolo-dipolo, esto promueve el ataque del C4 del benzotriazol (**1**) a uno de los bromos (**2**). Se genera el intermediario **3**, en donde el bromo entró en el C4 y en el medio hay bromuros, el cual ataca al hidrógeno del C4 para regenerar la aromaticidad como se muestra en el intermediario **4**.

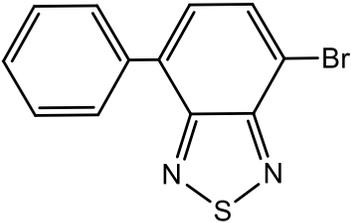
La reacción está diseñada con una estequiometría 1:2 entre el benzotriazol y el  $\text{Br}_2$ , respectivamente, lo que promueve una segunda sustitución de bromo en el C7 del benzotriazol, para obtener el intermediario **5**, en donde la aromaticidad se pierde. Finalmente el ataque del bromuro al hidrógeno del C7 regresa la aromaticidad al sistema para obtener el producto deseado [**f**], en donde el C4 y el C7 están enlazados a bromo.

Al término de las 2 horas la mezcla de color rojo oscuro se dejó enfriar a temperatura ambiente para posteriormente filtrarla en un embudo

sinterizado y lavar con bisulfito de sodio al 5%, el sólido se recristalizó en etanol caliente y se adicionó carbón activado para retirar impurezas coloridas. Se obtuvieron cristales color beige, con un aspecto tipo fibras de vidrio. Se caracterizó por punto de fusión, para comparar con el reportado en la literatura, éste fue de 183-185°C, y por **RMN <sup>1</sup>H** (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 8.06 (s, 2H , H5).

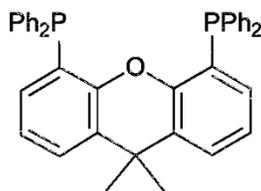
4-bromo-7-fenilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol

**Tabla 8.** Resultados obtenidos para la síntesis de 4-bromo-7-fenilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol

4-bromo-7-fenilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol <b>[g]</b>	
	
<b>%R</b>	50%
<b>Reactivos comerciales</b>	Ácido Fenilborónico de Sigma-Aldrich Número CAS 98-80-6
<b>Purificación</b>	Cromatoplaaca de silica gel GF UV254 20x20 cm 1000 micron Sigma-Aldrich
<b>Características</b>	Cristales blancos
<b>Punto de fusión experimental</b>	184-188°C

En el caso de la obtención del intermediario 4-bromo-7-fenilbenzo[*c*][1,2,5]tiadiazol, se utilizó ácido fenilborónico de Sigma-Aldrich.

En un matraz bola de dos bocas se adicionó  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  y XantPhos.

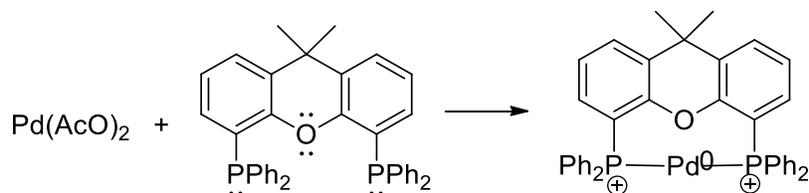


**Figura 9.** Estructura molecular de XantPhos, su nombre IUPAC es, 4,5-Bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno.

El compuesto sintetizado en el paso anterior, intermediario **[f]**, se disolvió en tolueno y en esta disolución se agregó el ácido fenilborónico, esta mezcla se vierte en el matraz que contiene los sólidos, seguido de la adición de dimetilacetamida (DMA) y bombeo de nitrógeno para desoxigenar el medio, para que el catalizador de paladio no se oxide antes de tiempo. Se coloca un refrigerante en una de las bocas y se sella todo el sistema para que este quede en atmósfera inerte. Con ayuda de una cánula se adicionó el catalizador de acetato de paladio (II) en disolución con DMF, de la misma forma se adiciona agua. La mezcla verde oscuro se sumergió en un baño de arena a  $80^\circ\text{C}$  y se dejó reaccionar por 2 horas a reflujo. Al finalizar el tiempo de reacción la mezcla color verde oscuro se deja enfriar a temperatura ambiente. Se extrae la fase acuosa y a la fase orgánica (color verde) se le realizaron lavados con agua y disolución saturada de NaCl. La fase orgánica color verde se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró.

Se llevó a cabo una reacción de acoplamiento, mediante la reacción de Suzuki. El primer paso que se lleva a cabo, es la activación del paladio

con el ligante bidentado (XantPhos), el paladio (II) se reduce a paladio(0).

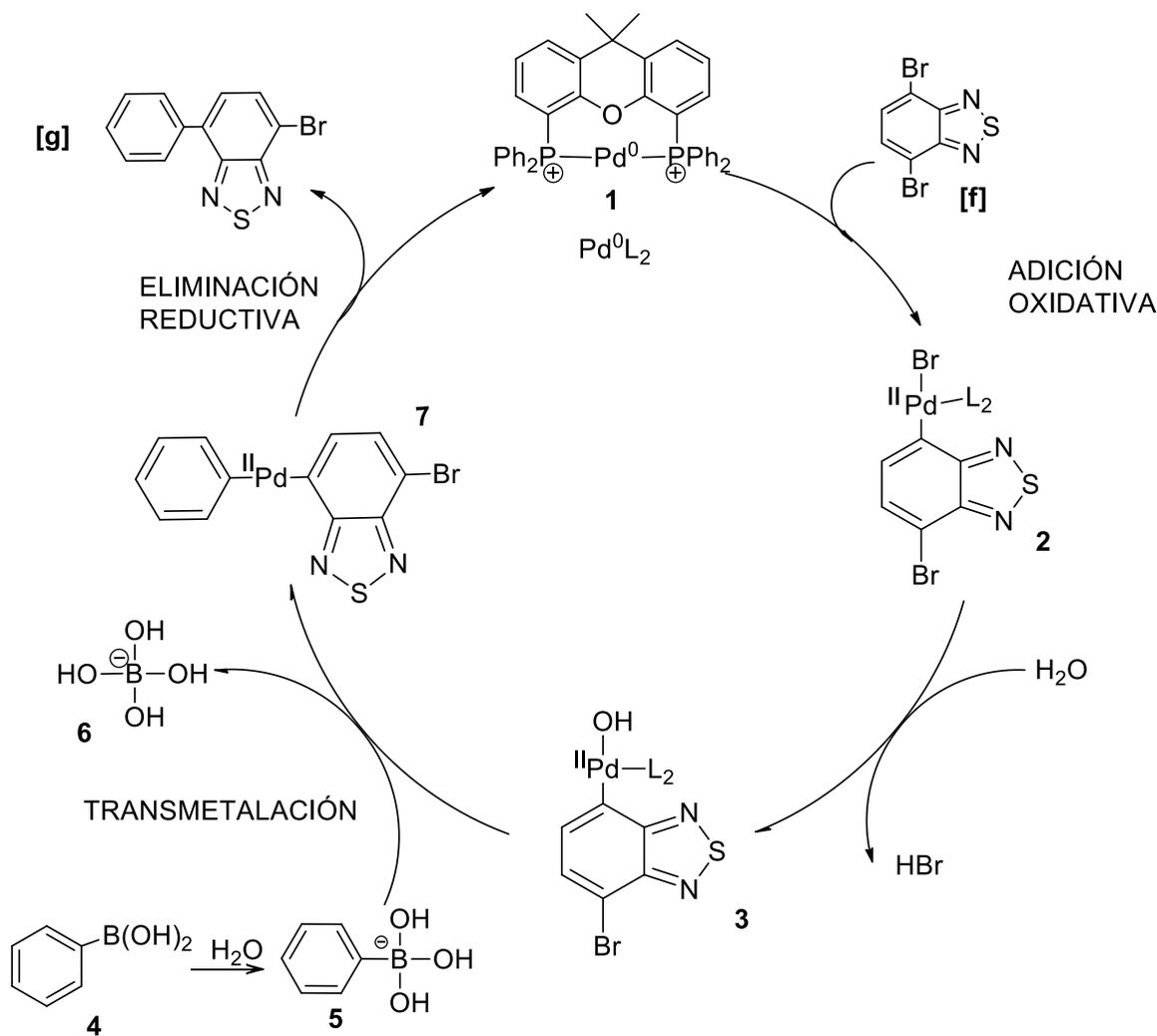


**Esquema 13.** Activación del catalizador de paladio (II).

La estequiometría para esta reacción es de suma importancia debido a que el intermediario **[f]** es una molécula simétrica, se tienen dos posiciones en las cuales se puede llevar a cabo el acoplamiento, si no se tiene cuidado podríamos obtener como producto predominante el trímero, ya que la adición del fenil podría ser en el carbono 4 y 7 del 4,7-dibromobenzo[*c*][1,2,5]tiadiazol **[f]**.

En el siguiente paso se lleva a cabo la adición oxidativa de la especie catalíticamente activa **1** al reactivo **[f]** para formar la especie de organopaladio **2**, en donde el paladio(0) ha pasado a Pd(II), este intermediario en presencia de agua, da el intermediario **3**, liberando HBr.

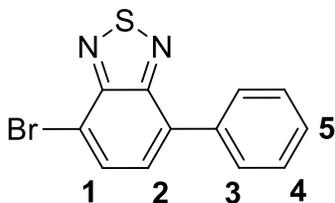
La reacción entre el ácido borónico **4**, en presencia de agua, genera el intermediario **5**, el cual llevará a cabo la transmetalación con el intermediario **3**, liberando tetrahidroxiborato **6** (el cual será neutralizado con la base de carbonato de cesio) y generando el intermediario **7**, donde se puede apreciar el Pd(II) unido a **[f]** y al fenil. Posteriormente y como último paso en el ciclo catalítico, es la obtención del dímero **[g]**, después de una eliminación reductiva del paladio.



**Esquema 14.** Ciclo catalítico para la obtención del segundo dímero, mediante la reacción de acoplamiento de Suzuki, utilizando un catalizador de paladio.

Posteriormente se llevó a cabo la purificación de este producto mediante una cromatopla. El producto puro deseado era una mancha que a longitud larga en la lámpara de UV fluoresce amarillo, esta mancha es predominante ante las demás.

El producto puro fue caracterizado mediante: **RMN  $^1\text{H}$**  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 8.35 (m, 7H, H1, H2, H3, H4).



ácido(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)borónico

Se realizaron dos síntesis para la obtención de ácido(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)borónico;

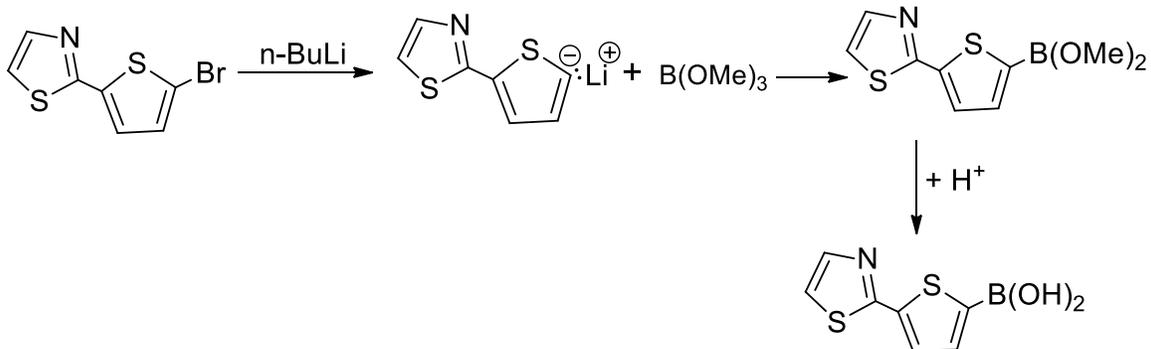
**Tabla 9.** Resultados para la síntesis del intermediario **[d]**

Metodología	Condiciones	%R
<b>A)</b>	1.2 eq n-BuLi, éter anhidro 2 eq B(OMe) <sub>3</sub> HCl 3M	50
<b>B)</b>	1.1 eq n-BuLi, éter anhidro 1.2 eq B(OiPr) <sub>3</sub> HCl 3M	81

Con base en los resultados presentados en la tabla 9, el proyecto se trabajó con las condiciones de la metodología **B**.

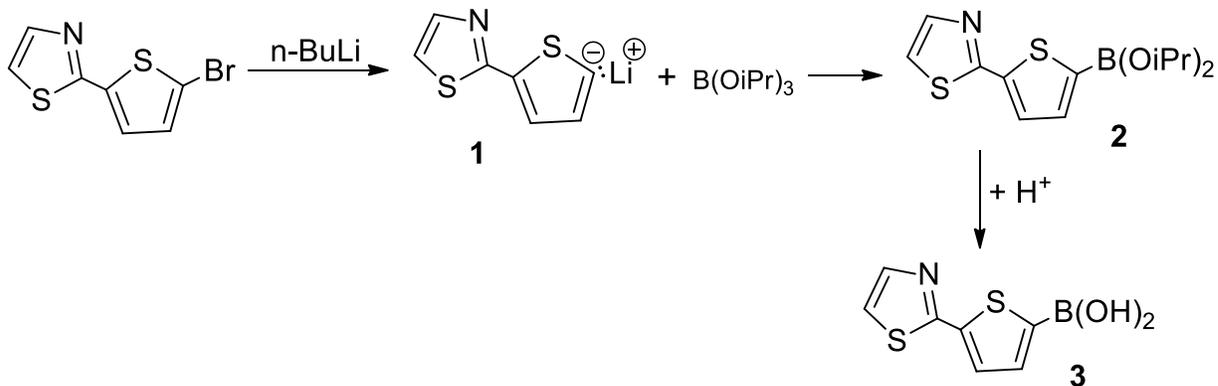
**A)** En un matraz seco se mezcló, 0.52 mmol del intermediario **[d]**, 1.2 eq de n-BuLi en éter anhidro a -77°C por 30 minutos en atmósfera inerte. Al término de la media hora se adicionó 1.044 mmol de trimetil borato (B(OMe)<sub>3</sub>) dejando reaccionar por 2 horas a -77°C y posteriormente toda la noche a temperatura ambiente. Finalmente la mezcla de reacción es tratada con HCl 3M. La fase orgánica se lavó con NaOH 10% m/V, a la fase acuosa resultante se le adicionó HCl

concentrado hasta un pH=3. Extracciones con AcOEt (4x20mL). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentró. De inmediato se vierte al matraz de reacción del tetrámero.



Esquema 15.

**B)** En un matraz bola seco se adicionó el intermediario **[d]** y se selló, a éste se le adicionó éter seco con ayuda de una cánula, al final de la adición, el matraz se sumerge en un baño de acetona para mantener la temperatura a  $-77^\circ\text{C}$  y se agitó la mezcla color amarilla. En seguida se adicionó  $n\text{-BuLi}$  (base fuerte) y se dejó reaccionar durante una hora para generar el intermediario organolitiado **1** que se muestra en el esquema 16, mezcla verde oscuro que al paso del tiempo tomó una coloración beige.



Esquema 16.

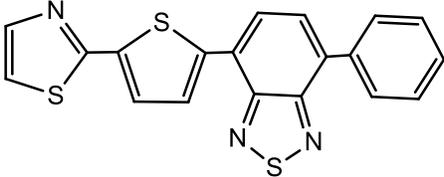
Se preparó una disolución de triisopropil borato con éter, se tomó una alícuota y se inyectó a la mezcla de reacción. Para este paso la mezcla de reacción tomó una coloración anaranjado oscuro. Se dejó reaccionar durante una hora más en atmósfera inerte y a una temperatura de -77°C. Al término de la hora se retiró el baño de acetona y se dejó la reacción una hora más a temperatura ambiente. El resultado de un ataque nucleofílico de parte del C5 del tiofeno al boro dio el intermediario **2**, una mezcla de color café-rojizo, al cual se le adicionó HCl 3M, al tener la fase acuosa un pH=0 (f. ac. 1) se separó de la fase orgánica. La fase orgánica se lavó con NaOH 10% y de ésta la fase acuosa tenía un pH=14 (f. ac. 2). La fase acuosa 1 y 2 se juntan y se extrajeron con éter a la fase acuosa color amarillo, se le adicionó HCl, para protonar los oxígenos unidos al boro, hasta la aparición de un sólido verde (intermediario **3**) y un pH ácido. A esta mezcla sólido-líquido se le realizaron extracciones con éter para separar la fase orgánica en donde está el producto deseado. Se secó y concentro. El sólido verde con un olor característico desagradable de inmediato se adicionó en la reacción de acoplamiento vía la reacción de Suzuki. Por la baja estabilidad de los ácidos borónicos, éste no fue caracterizado y todo lo que se obtuvo de masa se utilizó para la siguiente reacción.

*4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol*

El último paso en la síntesis es la obtención del tetrámero mediante la reacción de acoplamiento de Suzuki, en donde se involucran dos especies diferentes.

La obtención del tetrámero con el intermediario **[h]** de las dos metodologías realizadas se llevó a cabo bajo las mismas condiciones.

**Tabla 10.** Resultados obtenidos para la síntesis de 4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol **[i]**

	
Síntesis del tetrámero utilizando el intermediario <b>[h]</b> de la metodología <b>A</b>	
<b>%R</b> producto crudo	40
<b>Purificación</b>	No se realizó
Síntesis del tetrámero utilizando el intermediario <b>[h]</b> de la metodología <b>B</b>	
<b>%R</b>	65
<b>Purificación</b>	Cromatoplaqueta de sílica gel GF UV254 20x20 cm 1000 micron Sigma-Aldrich
<b>Características</b>	Polvo color anaranjado brillante Fluorece de color amarillo-anaranjado
<b>Punto de fusión</b>	Se descompone a 222°C

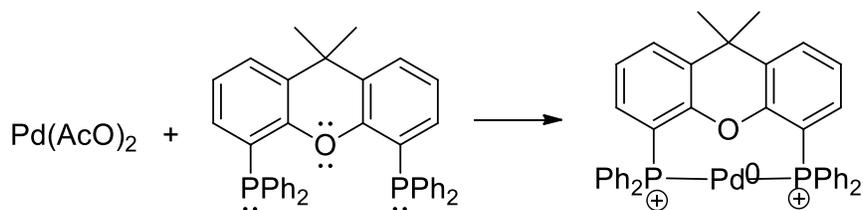
El producto crudo que se obtuvo mediante el intermediario **[h]** se envió a analizar por RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y fue difícil elucidar alguna estructura por lo que no podemos decir que se obtuvo el tetrámero.

Además, con la cromatoplaca se observó que se tenía un compuesto fluorescente, pero no era predominante en relación a los subproductos presentes. Por esta razón no se llevó a cabo la purificación.

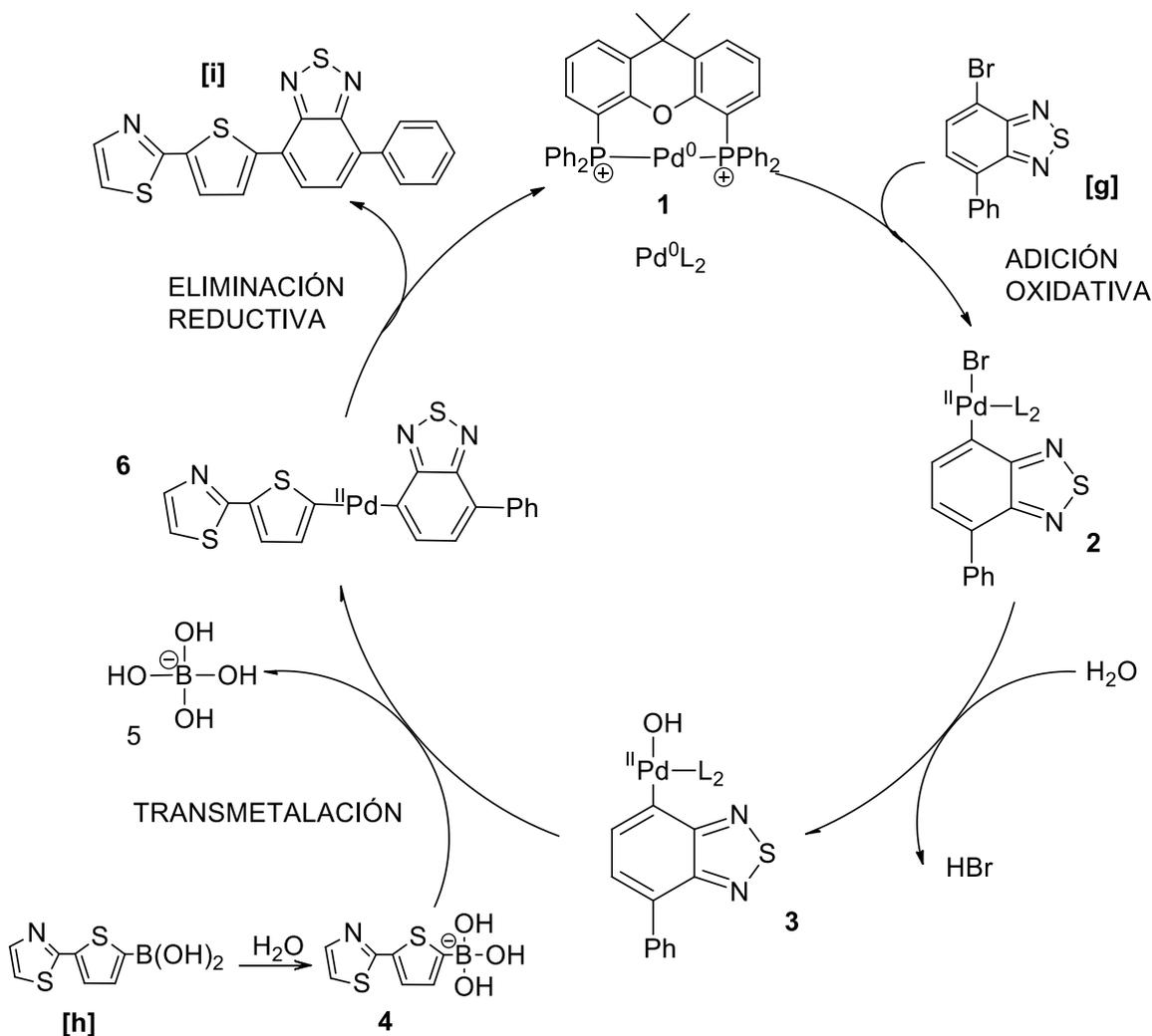
La síntesis usada para los dos productos diferentes del intermediario **[h]** es la siguiente:

En un matraz bola de dos bocas se adicionó  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  y XantPhos. El intermediario **[g]** se disuelve en tolueno y a esta disolución se le agregó el intermediario **[h]** para disolverlo y posteriormente transvasarlo al matraz donde se encuentra la base y el ligando. En seguida se adicionó DMA, se colocó un refrigerante sellado y se desoxigenó la mezcla color verde oscuro por 3 minutos y se adicionó agua. Se agregó el catalizador sin dejar de burbujear nitrógeno en la mezcla, una vez agregado el catalizador de paladio se selló el sistema.

El primer paso que se lleva a cabo, es la activación del paladio con el ligante bidentado (XantPhos), el paladio (II) se reduce a paladio (0).



**Esquema 17.** Activación del catalizador de paladio (II).



**Esquema 18.** Ciclo catalítico para la obtención de un tetrámero asimétrico mediante la reacción de acoplamiento de Suzuki, utilizando un catalizador de paladio.

En el siguiente paso se lleva a cabo la adición oxidativa de la especie catalíticamente activa **1** al reactivo **[g]** para formar la especie de organopaladio **2**, en donde el paladio (0) pasa a Pd (II), este intermediario en presencia de agua, da el intermediario **3**, liberando HBr.

La reacción entre el ácido borónico **[h]** en presencia de agua genera el intermediario **4**, el cual llevará a cabo la transmetalación con el

intermediario **3**, liberando tetrahidroxiborato **5** (el cual será neutralizado con la base de carbonato de cesio) y generando el intermediario **6**, donde se puede apreciar el Pd (II) unido a las dos materias primas (dímeros **g** y **h**). Posteriormente y como último paso en el ciclo catalítico, es la obtención del producto deseado [**i**], después de una eliminación reductiva del paladio.

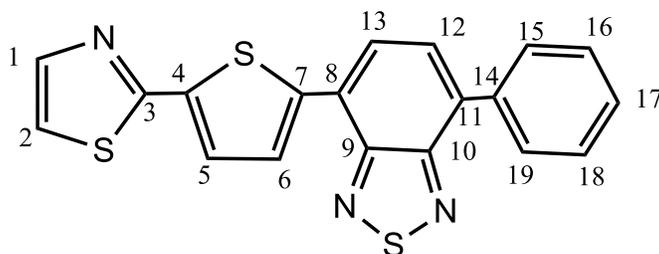
La mezcla toma un tono rojo oscuro, que se dejó en atmósfera inerte y en un baño de arena a 80°C por 2 horas. Es muy importante que el sistema esté en atmósfera inerte, de lo contrario el paladio podría oxidarse antes de tiempo.

Una vez terminada la reacción, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se separan las fases con agua y acetato de etilo, la fase orgánica (color café) se lavó con agua y disolución saturada de NaCl, 3 lavados de cada uno, intercalando el lavado de agua y salmuera. La fase orgánica resultante (color anaranjado) se secó y concentró. El producto crudo color anaranjado se purificó mediante una cromatoplaaca preparativa. El producto puro fue un polvo muy fino de color anaranjado brillante que en longitud larga (365 nm) fluoresce de color anaranjado-amarillo.

Se determinó el punto de fusión, el cual presentó descomposición a 222°C.

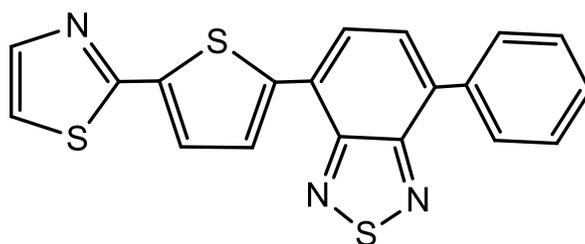
El producto puro fue caracterizado mediante: **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7.29 (d, H15); 7.45 (d, H17); 7.54 (t, H16); 7.62 (d, H2); 7.76 (d, H5); 7.81 (d, H6); 7.94 (d, H1); 7.98 (d, H13); 8.14 (d, H12). **RMN <sup>13</sup>C** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 118.36 (C2); 123.95 (C1); 125.73 (C17); 125.97 (C15); 127.23 (C19); 128.03 (13); 128.20 (C16); 128.52 (C18); 128.65 (C4); 129.21 (C12); 132.78 (C5); 133.60 (C6); 137.16 (C8);

137.93 (C11); 139.27 (C7); 140.05 (C14); 141.11 (C9); 141.26 (10); 143.52 (C3). **EM(PCI)** m/z: 377+1 (M<sup>+</sup>+1)



Determinación del GAP.

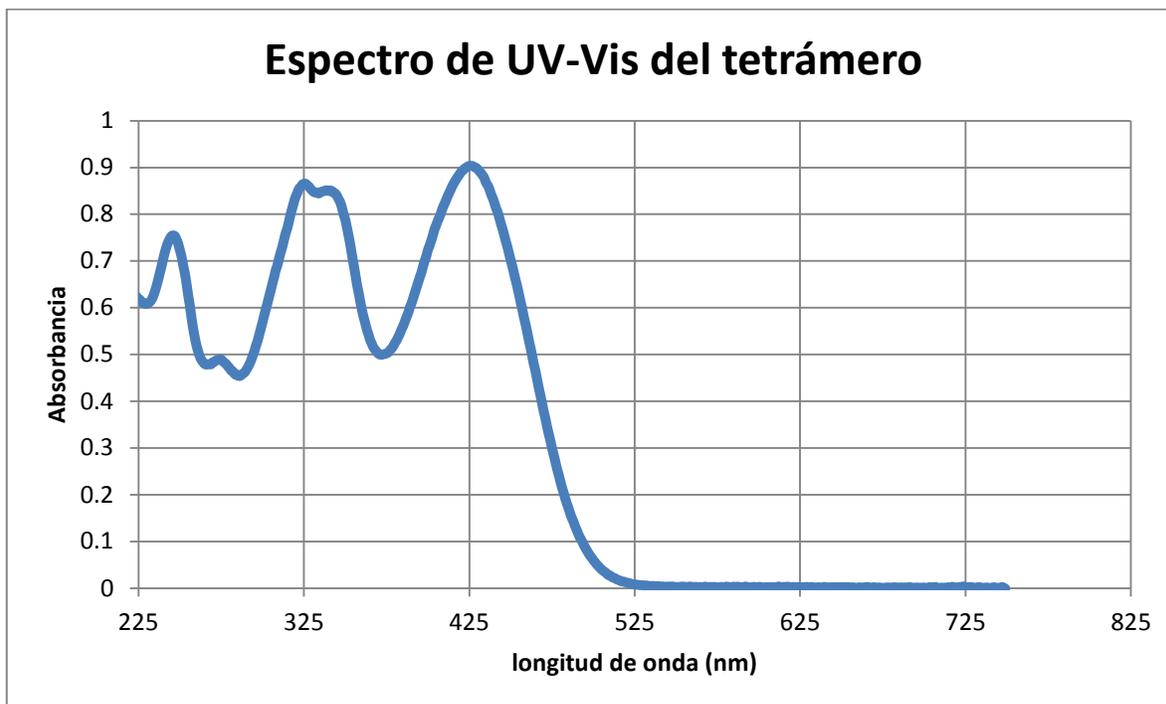
*Método óptico.*



**Figura 10.**

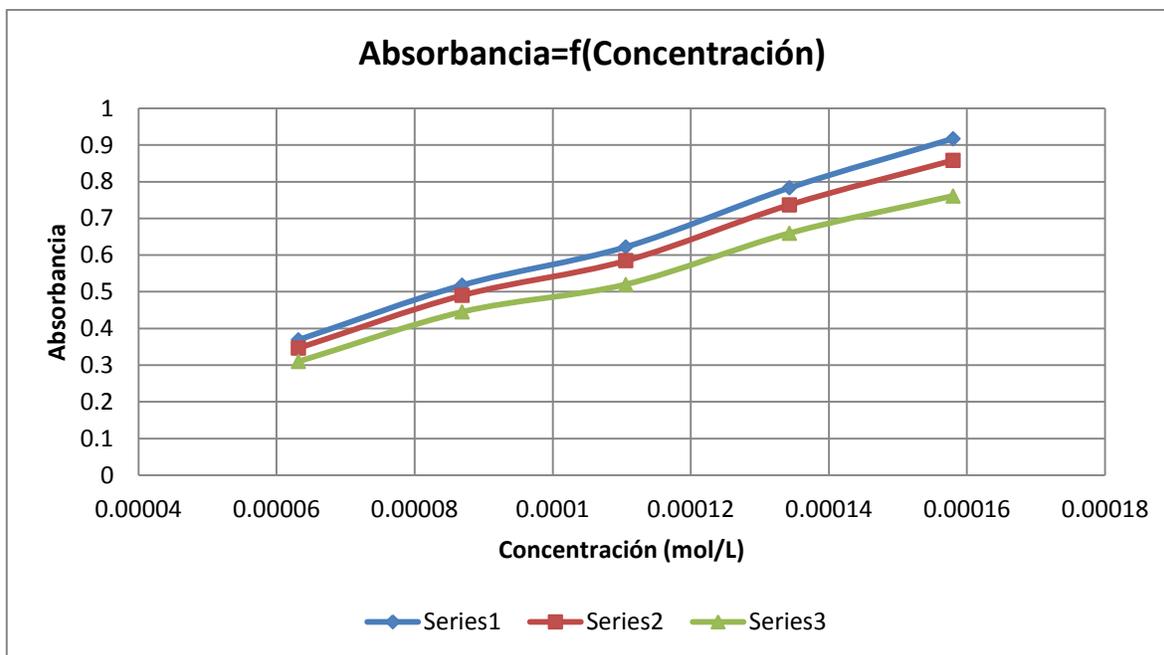
Para obtener el espectro de UV-Vis se preparó una disolución (matraz 1) de 10 mL a una concentración  $C_1=1.58 \times 10^{-3}$  mol/L del tetrámero, mostrado en la Figura 10, en acetonitrilo, de esta disolución se tomó una alícuota de 1 mL y se llevó a un volumen final de 10 mL en acetonitrilo. Esta disolución tuvo valores muy altos de absorbancia por lo que no se logran apreciar los picos máximos en longitud de onda, debido a esto se realizó una dilución de la disolución del matraz 1, tomando una alícuota de 1 mL y llevando a un volumen final de 10 mL

con acetonitrilo (matraz 2,  $C_2=1.58 \times 10^{-4}$  mol/L), en el espectro obtenido se muestran los picos de  $\lambda_{max}$  (Figura 11)



**Figura 11.** Espectro de absorción del tetrámero.

Se determinaron 3 valores de  $\lambda_{max}$ , el primero en 243 nm, el segundo en 334 nm y el tercero en 426 nm. A partir de estos resultados se procedió a determinar los coeficientes de extinción molar para cada uno de estos valores de longitud de onda. En la figura 12 se presenta las 3 curvas trazadas en concentraciones conocidas.



**Figura 12.** Absorbancias obtenidas para diferentes concentraciones conocidas del tetrámero

En la tabla 11 se muestran los datos obtenidos con respecto a la curva de calibración mostrada en la Figura 12 y utilizando la ecuación de Lambert-Beer. Se determinaron los valores de los coeficientes de absortividad ( $\epsilon$ ), utilizando la regresión lineal para cada una de las 3 curvas de la figura 12

$$A = \epsilon l C$$

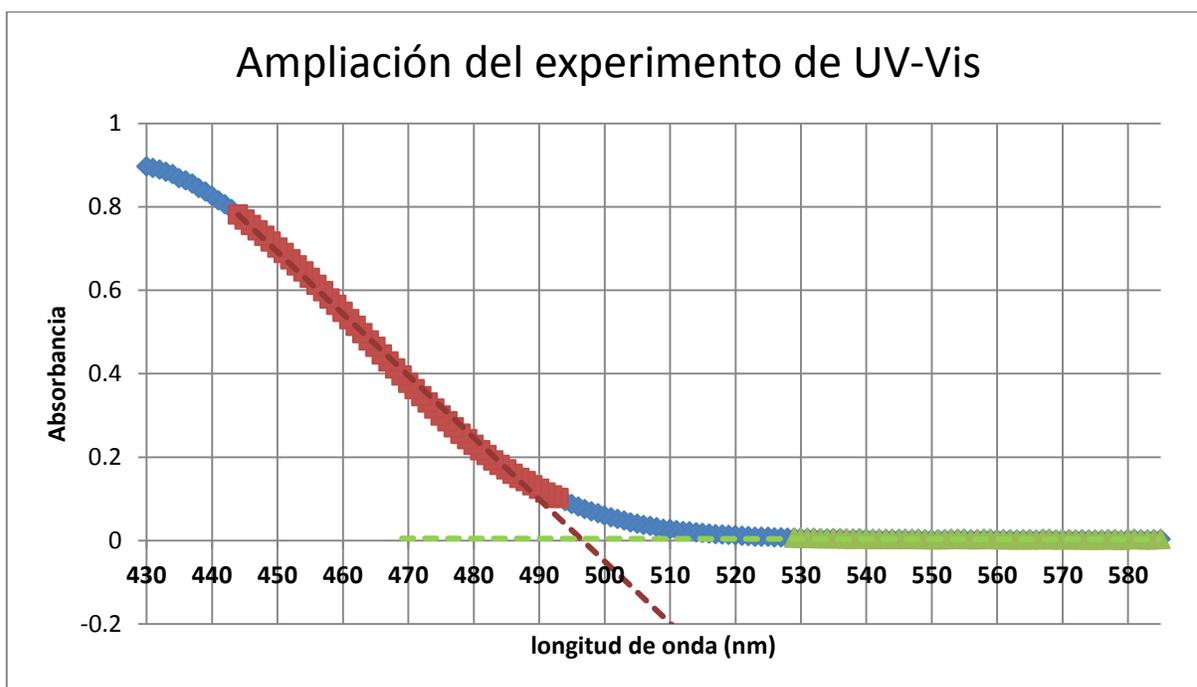
Donde la pendiente equivale a  $m = \epsilon l$ ,  $l$  es el ancho de la celda, para este caso es 1 cm, por lo que se utilizó la siguiente expresión:

$$\epsilon = m / l$$

**Tabla 11.** Datos obtenidos de la regresión líneal de las muestras.

Longitud de onda (nm)	Coefficiente de determinación ( $r^2$ )	Pendiente ( $L \cdot mol^{-1}$ )	Ordenada al origen	Coefficiente determinado ( $\epsilon$ , [ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ])
<b>426</b>	0.9939	5682	0.0121	5682
<b>334</b>	0.9926	5337.6	0.0125	5337.6
<b>243</b>	0.9877	4743.9	0.0154	4743.9

Una vez obtenidos los coeficientes de extinción molar se calculó la brecha energética, utilizando la Figura 13, donde se presenta una ampliación del espectro de UV-Vis en la región en la que inicia la absorción en la región del visible para el tetrámero



*Figura 13.*

En la figura 13, se hizo pasar una línea por los puntos marcados en color rojo (puntos pendiente) y otra línea a través de la mayor cantidad de

puntos marcados en verde (línea base). La intersección de ambas líneas se encuentra en 496 nm, con este valor se calculó la brecha energética mediante la siguiente ecuación

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck que tiene un valor de  $4.13566766 \times 10^{-15}$  eV\*s,  $c$  es la velocidad de la luz que equivale a  $3 \times 10^8$  m/s y  $\lambda$  es el valor obtenido de la intersección del gráfico de la Figura 13, en metros.

El valor de la brecha energética es de 2.50 eV, este dato es conocido como el valor del *GAP ÓPTICO*.

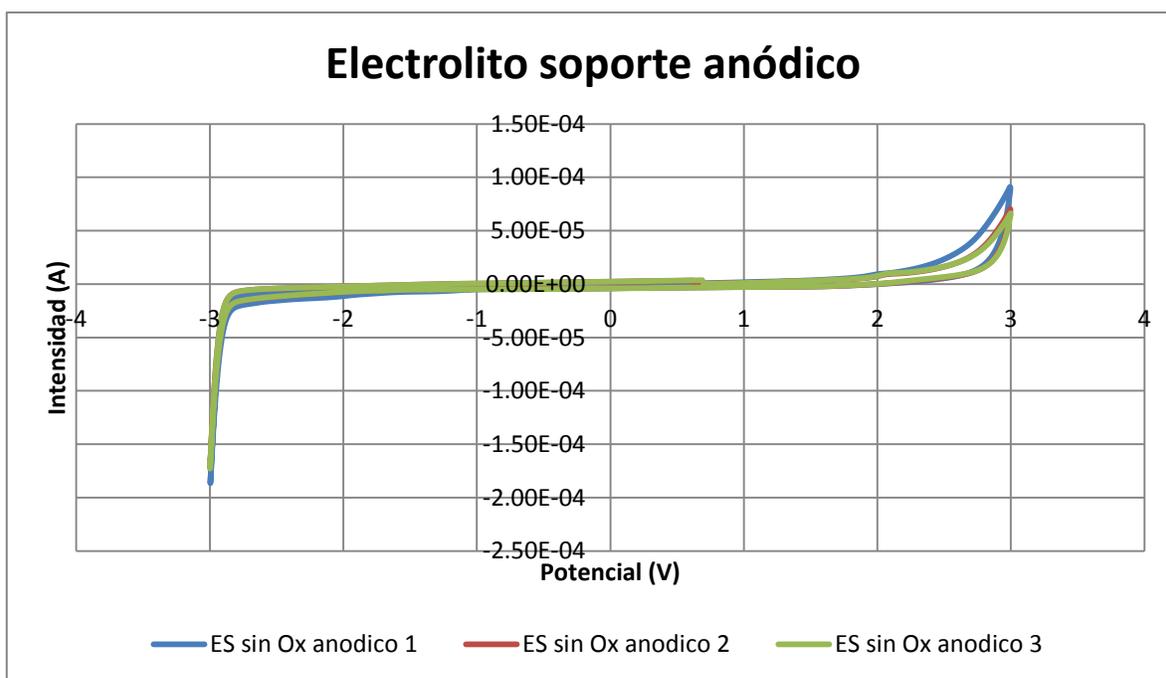
Determinación experimental del GAP electroquímico.

**Tabla 12.** Equipo y reactivos utilizados en el experimento de electroquímica.

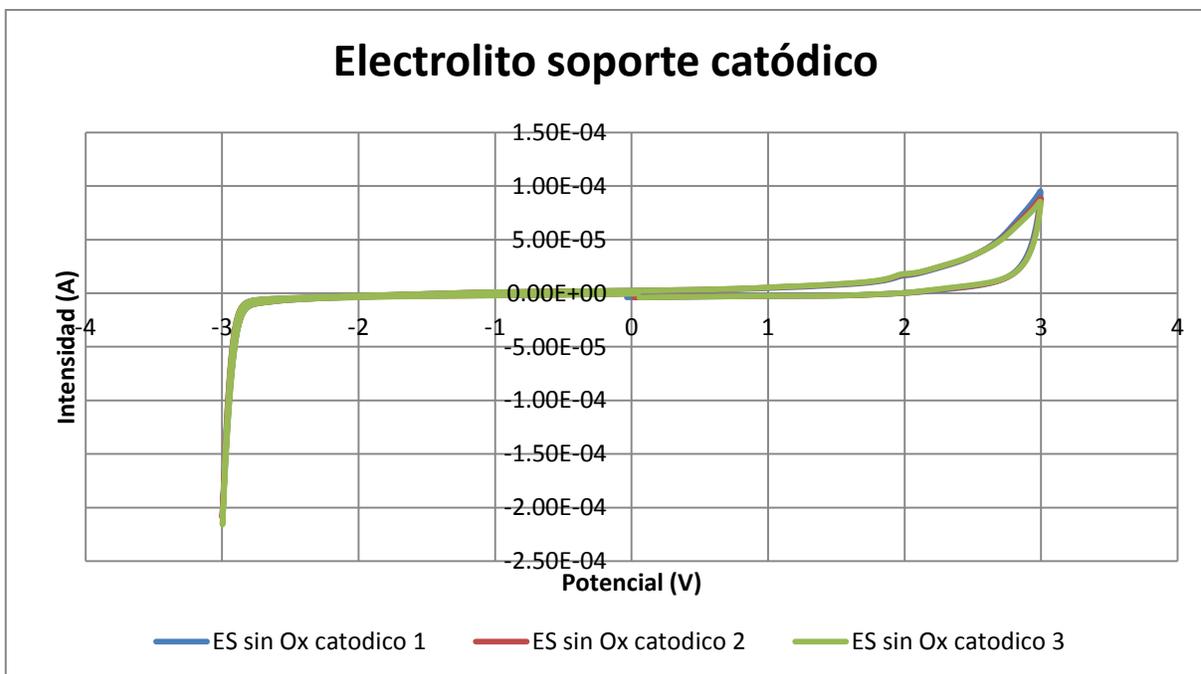
<b>Electrodo de referencia (ER)</b>	<i>Plata cloruro de plata en acetonitrilo con electrolito de tetrabutilamonio 0.1 M</i>
<b>Electrodo de trabajo (ET)</b>	<i>Carbón vítreo</i>
<b>Contraelectrodo (CE)</b>	
<b>Analito/Muestra</b>	<i>Tetrámero</i>
<b>Electrolito Soporte</b>	<i>Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio</i>
<b>Disolvente</b>	<i>Acetonitrilo</i>

Para la realización de los experimentos electroquímicos mediante voltamperometrías cíclicas fue necesario preparar 3 disoluciones. Cada análisis fue realizado por triplicado para tener una mayor confiabilidad de los datos.

La primera disolución fue del electrolito soporte (ES) en acetonitrilo a una concentración 0.1 M. De esta disolución se obtuvo el voltamperograma en sentido anódico y catódico para tener la línea base, como se muestra en la figura 14 y 15.



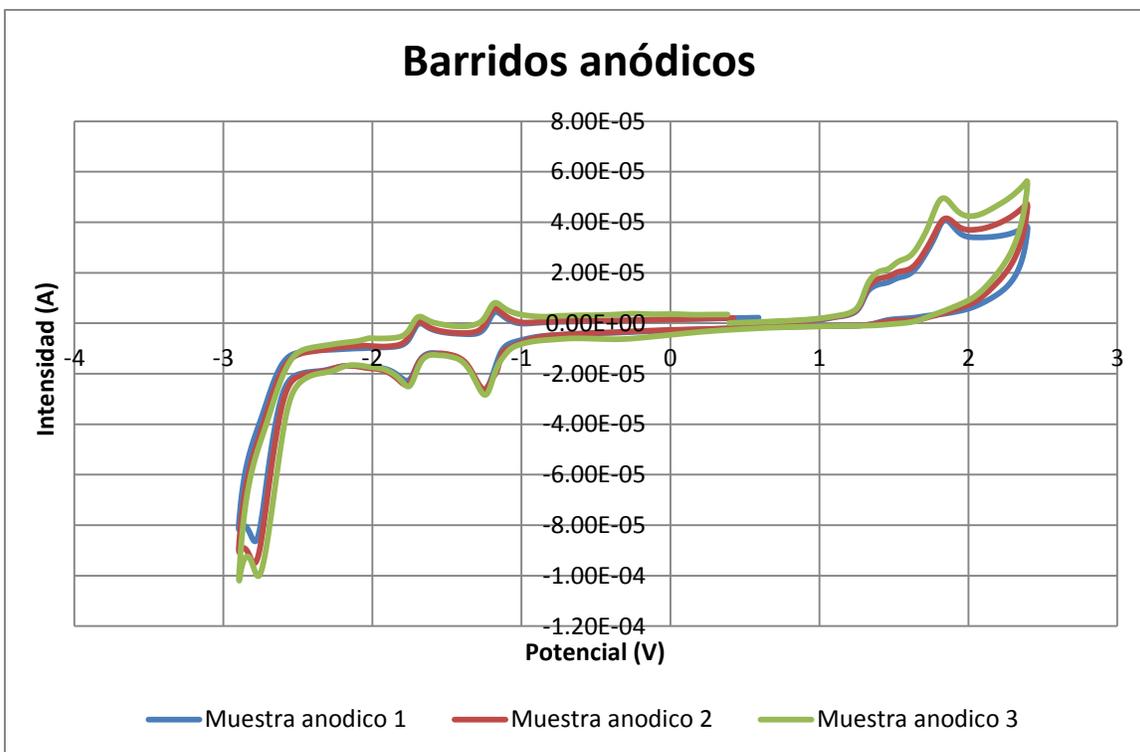
**Figura 14.** Voltamperograma del sistema en ausencia del analito realizado en sentido anódico y con burbujeo de nitrógeno.



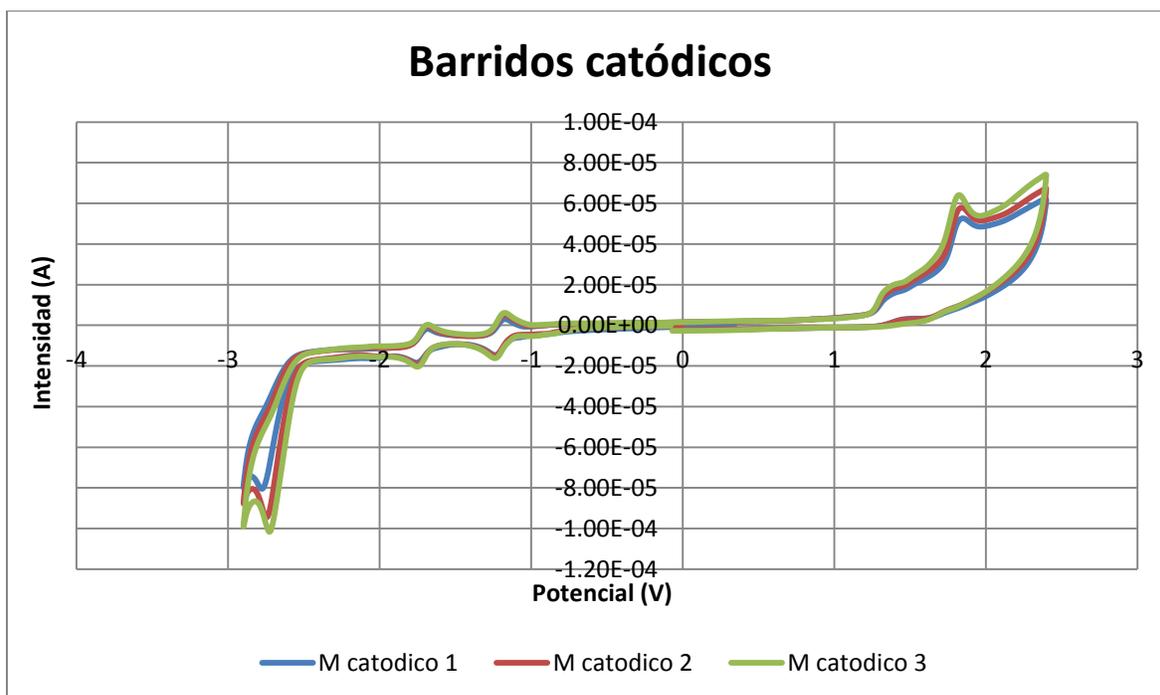
**Figura 15.** Voltamperograma del sistema en ausencia del analito realizado en sentido catódico y con burbujeo de nitrógeno.

La siguiente disolución preparada fue la disolución madre (DM) a una concentración  $1.24 \times 10^{-3}$  M del analito en acetonitrilo.

De esta disolución se tomó una alícuota de 403  $\mu\text{L}$  para preparar 10 mL de la tercer disolución, que contiene DM y electrolito soporte (0.3799 g), en una concentración  $5 \times 10^{-5}$  M (ES+M). Al realizar el análisis de la disolución ES+M, ésta estaba diluida, por lo que las señales de oxidación y reducción no lograban apreciarse. Por ello se preparó de nuevo la disolución ES+M, ahora a una concentración 0.1 M. Con esta disolución se obtuvieron los voltamperogramas que se muestran en la figura 16 y 17, donde se pueden observar las señales de oxidación y reducción del tetrámero

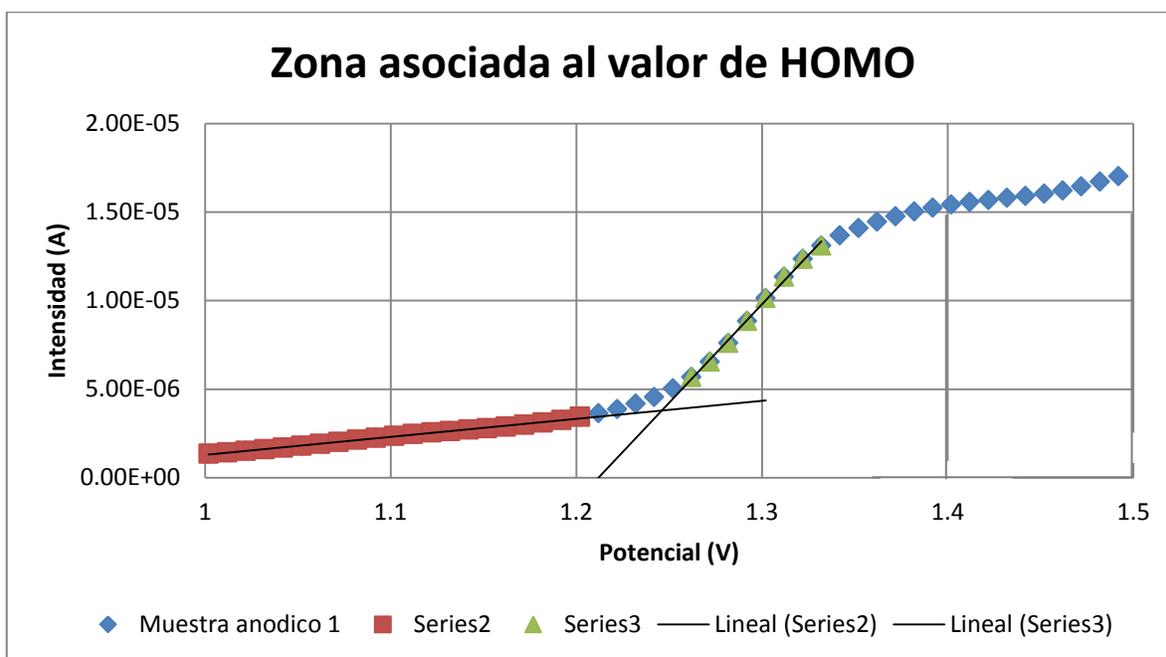


**Figura 16.** Voltamperograma del sistema con analito en sentido anódico.



**Figura 17.** Voltamperograma del sistema con analito en sentido catódico.

A partir de los voltamperogramas obtenidos en sentido anódico, se determinó el potencial de inicio de oxidación (on-set) asociado con la energía del nivel HOMO para el tetrámero. En la figura 18 se muestra una ampliación del barrido anódico de la figura 16 para determinar el valor energético para el nivel HOMO

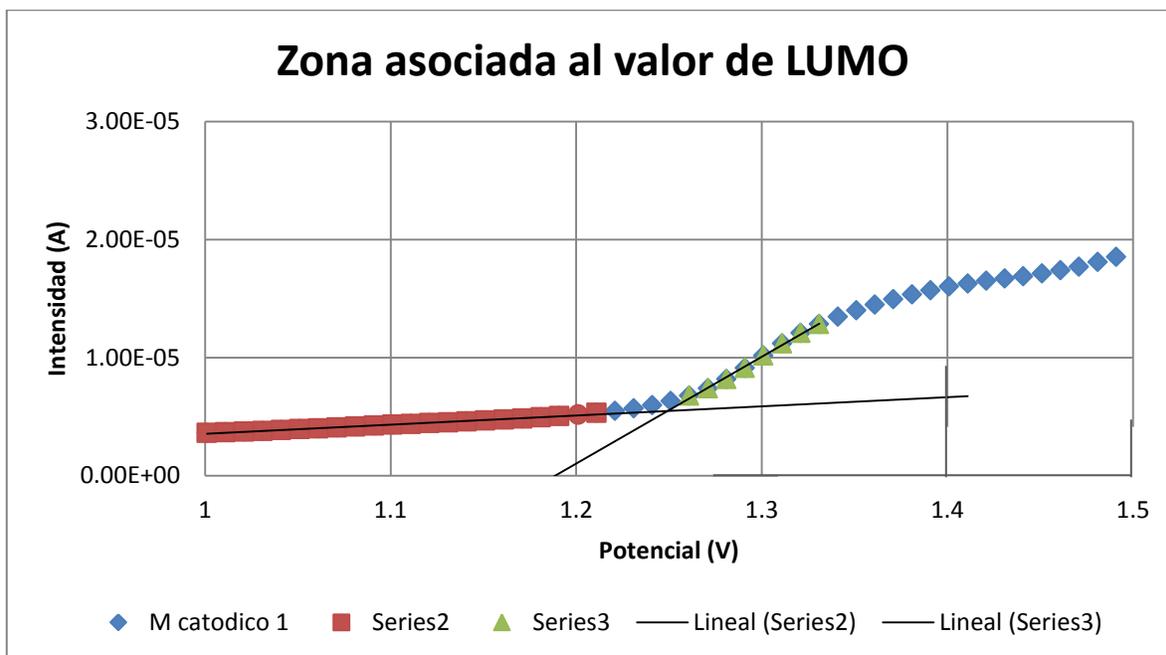


**Figura 18.** Ampliación utilizada para determinar el valor asociado con el nivel HOMO en el tetrámero.

El valor para el HOMO se tomó de la intersección de las pendientes de la primera oxidación del tetrámero, el potencial para este punto fue de 1.24 V.

Para el caso del barrido en dirección catódico (figura 17), se realizó el mismo procedimiento que para el anódico, de esta forma se determinó el valor de LUMO. En la siguiente figura 19 se muestra la ampliación de la zona correspondiente a la primera reducción en donde la interacción

de las dos pendientes determinan el potencial del nivel LUMO que es de -1.13 V.



**Figura 19.** Ampliación utilizada para determinar el valor asociado con el nivel LUMO en el tetrámero.

A partir de la diferencia del valor de potencial para HOMO y LUMO se estableció que el valor de la brecha energética es de 2.38 eV.

---

# Parte experimental

## Reactivos y equipos

Los reactivos utilizados se adquieren en Sigma-Aldrich. Los reactivos purificados fueron, *N*-bromosuccinimida y *o*-fenilendiamina.

Los disolventes grado reactivo fueron adquiridos en la compañía Conquimex.

El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo por cromatografía de capa fina (ccf), en placas de aluminio cubiertas de sílice gel on TLC Al foils, 254 nm, silica gel matrix with fluorescent indicator, de Sigma-Aldrich y como eluyentes se utilizaron mezclas de hexano, acetato de etilo y cloroformo. Las placas fueron reveladas con una lámpara de luz UV a longitud de onda de 254 nm y 365 nm.

La purificación de los compuestos fue realizada en cromatografía "flash" utilizando silica gel como fase estacionaria, con placas preparativas de silica gel GF Sigma-Aldrich, de 20x20 cm y por destilación a presión reducida.

A los productos sólidos se les determinó el punto de fusión utilizando un equipo marca Mel-Temp<sup>®</sup>.

El equipo de microondas utilizado fue CEM-Discover<sup>®</sup> SP. La reacción se llevó a cabo en sistema cerrado y en sistema abierto.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C fueron realizados en dos espectrómetros de RMN, uno de 90 MHz y otro de 300 MHz, modelos EFT-90-745 y Jeol eclipse, respectivamente. Como disolvente se utilizó CDCl<sub>3</sub>. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm), y para indicar la multiplicidad de las señales en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H se utilizó la siguiente terminología:

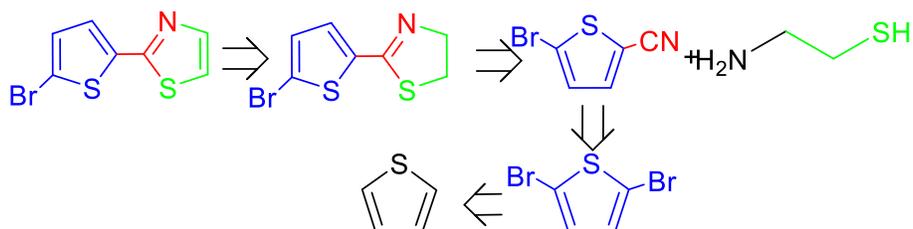
s: simple, t: triple, d: doble, m: multiple.

Los espectros de UV se realizaron en un equipo Thermo Scientific<sup>™</sup> Espectrofotómetros Evolution<sup>™</sup> 201/220 UV Vis.

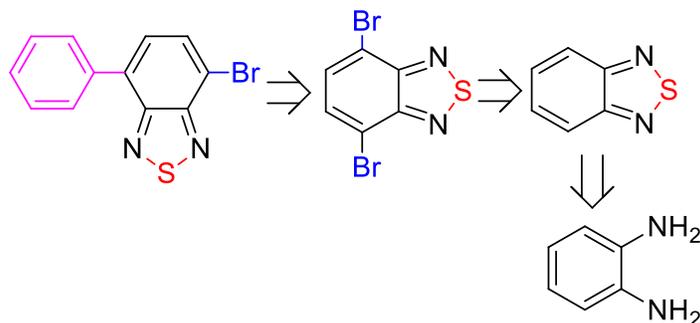
Las pruebas electroquímicas fueron realizadas en un equipo CH instruments, Electrochemical Workstation.

## Metodología

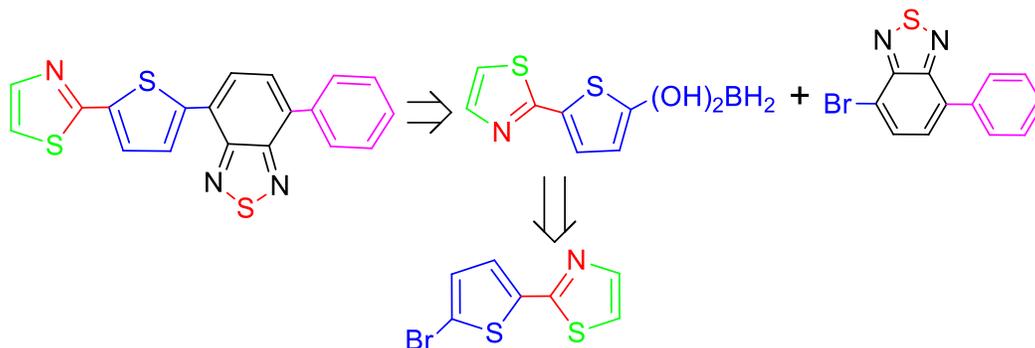
En los esquemas 19, 20 y 21, se muestra la ruta retrosintética que se llevó a cabo para la obtención del tetrámero, 4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiófen-2-il)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol.



**Esquema 19.** Ruta retrosintética para la obtención del primer dimero, 2-(5-bromotiöfen-2-il)tiazol.



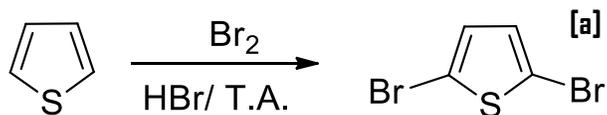
**Esquema 20.** Ruta retrosintética para la obtención del segundo dimero, 4-bromo-7-fenilbenzo[*c*][1,2,5]tiadiazol.



**Esquema 21.** Ruta retrosintética para la obtención del tetrámero, 4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiófen-2-il)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol.

## SÍNTESIS DEL PRIMER DIMERO

- Síntesis de 2,5-dibromotiofeno.<sup>[7]</sup>



*Esquema 22. Síntesis de 2,5-dibromotiofeno.*

En un matraz bola de 250 mL, sumergido en un baño de hielo/agua, se colocó una mezcla de tiofeno (5 mL, 62.4 mmol) y ácido bromhídrico (63 mL, 1160 mmol), se adicionó lentamente durante una hora una mezcla de Br<sub>2</sub> (1.9 equivalentes) y ácido bromhídrico (62 mL, 1141 mmol) con agitación constante. Al término de la adición se retiró el baño de hielo y se dejó reaccionar durante 2 horas más con agitación fuerte.

De la mezcla de reacción se le extrajo la fase orgánica con hexano (3x25mL). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentró. Los residuos de la fase acuosa fueron tratados con NaOH al 10% hasta un pH=10.

Posteriormente se purificó el 2,5-dibromotiofeno por destilación a presión reducida. En un matraz bola sumergido en un baño de arena se adicionó el líquido rojizo, se colocó la T de destilación, el refrigerante, el colector y un matraz bola de 25 mL sumergido en un baño de hielo/agua, el matraz bola de 50 mL se calentó a una temperatura entre 90°C-105°C en agitación constante. El destilado es un líquido amarillo.

- Purificación de la *N*-bromosuccinimida (NBS).<sup>[37]</sup>

En un vaso de precipitados de 50 mL se pesó *N*-bromosuccinimida (5.62 mmol) y se disolvió en 28 mL de agua caliente en agitación constante. Posteriormente se filtró en un embudo de vidrio previamente caliente y

el filtrado se colectó en un vaso de precipitado de 50 mL sumergido en un baño de hielo/agua y se dejó cristalizar por 2 horas. Después de este tiempo se filtran los cristales por filtración al vacío y se lavan con 8 mL de agua fría. Se obtienen unos cristales blancos.

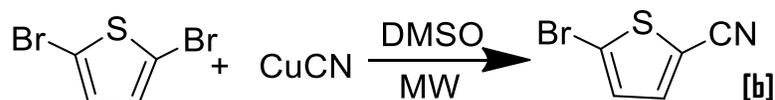
➤ Síntesis de 2,5-dibromotiofeno.<sup>[23]</sup>



**Esquema 23.** Síntesis de 2,5-dibromotiofeno.

En un matraz bola de 50 mL se agregó 2 mmol de NBS y se adicionó gota a gota 0.16 mL de tiofeno, posteriormente se adicionó 30 mL de AcOEt. La mezcla de reacción se dejó reaccionar en ultrasonido 5 minutos, al término de los 5 minutos al líquido amarillo se le realizan extracciones con una disolución saturada de cloruro de sodio (4x15mL), la fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentró.

➤ Síntesis de 5-bromotiofen-2-carbonitrilo.<sup>[27]</sup>



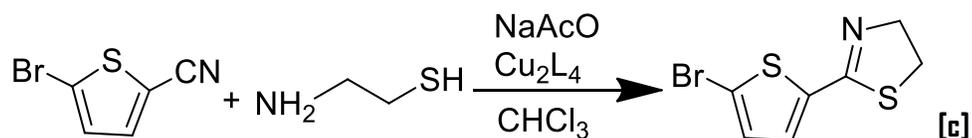
**Esquema 24.** Síntesis de 5-bromotiofen-2-carbonitrilo.

En un tubo para microondas se mezcló 2 equivalentes de 2,5-dibromotiofeno, 4.1 mmol de CuCN y 4 mL de DMSO. La mezcla de reacción se introduce al microondas hasta una temperatura de 90°C con rampa de temperatura hasta 110°C por dos minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionó 100 mL

de una disolución de EDTA/NaOH, 9.23 mmol y 13.85 mmol respectivamente. Posteriormente se extrajo la fase acuosa con AcOEt (4x50mL) y a la fase orgánica se le realizaron lavados con hidróxido de amonio acuoso (4 mL NH<sub>4</sub>OH en 65 mL H<sub>2</sub>O), agua (6x20 mL) y por ultimo con una disolución saturada de NaCl (2x20 mL). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y se evaporó el disolvente.

El compuesto es purificado mediante cromatografía en silica gel.

➤ Síntesis de 2-(5-bromotiofen-2-il)-4,5-dihidrotiazol.<sup>[30]</sup>

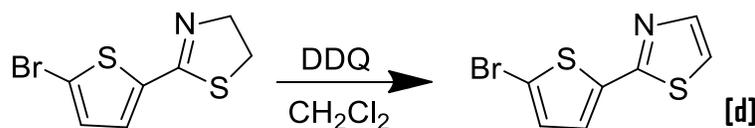


**Esquema 25.** Síntesis de 2-(5-bromotiofen-2-il)-4,5-dihidrotiazol.

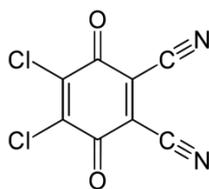
En un matraz bola de 100 mL se colocó 6.42 mmol del compuesto 5-bromotiofen-2-carbonitrilo, 2 equivalentes de cisteamina, 2.4 equivalentes de NaAcO, 4% en mol del catalizador Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>L<sub>4</sub> (donde L es metacrilato) y 30.2 mL de cloroformo, la reacción se dejó a reflujo a 80°C durante 3 horas.

La mezcla de reacción se filtró y lavó con AcOEt, el líquido amarillo filtrado se secó y concentró.

➤ Síntesis de 2-(5-bromotiofen-2-il)tiazol.<sup>[32]</sup>



**Esquema 26.** Síntesis de 2-(5-bromotiofen-2-il)tiazol.



**(DDQ)** 2,3-Dicloro-5,6-Diciano-1,4-Benzoquinona

En un matraz bola se adicionó malla molecular 5Å (250 mg/mmol, 593.36 mg) a una solución del producto **[c]** (2.37 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (72 mL) a temperatura ambiente. Después de 10 minutos se añadió DDQ en porciones (5x161.4 mg), se dejó reaccionar por 12 horas.

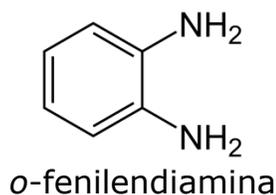
Después de completarse la reacción, se inactivó con NaOH 10% (70 mL). Se realizan extracciones con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x15 mL). La fase orgánica es secada y concentrada.

El compuesto es purificado mediante cromatografía en silica gel.

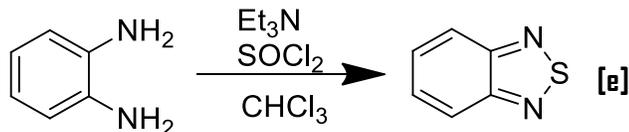
### SÍNTESIS DEL SEGUNDO DIMERO

➤ Purificación de *o*-fenilendiamina

Se realizó una destilación a presión reducida de 150.78 mmol de *o*-fenilendiamina en un matraz bola. El destilado se colectó en un matraz bola sumergido en agua de hielo.



➤ Síntesis de benzo[c][1,2,5]tiadiazol. [25]



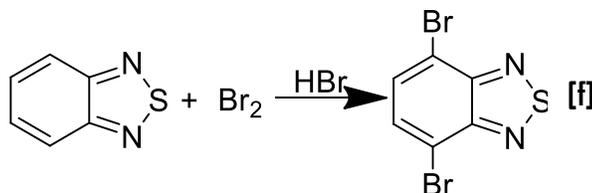
**Esquema 27.** Síntesis de benzo[c][1,2,5]tiadiazol.

En un matraz de fondo plano se pesó 101.75 mmol de *o*-fenilendiamina y se adicionaron 60 mL de cloroformo en agitación constante y 4 equivalentes de trietilamina. La mezcla de reacción se sumergió en un baño de hielo. Pasados 10-15 minutos se adicionó una disolución de  $\text{SOCl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , 7.5 mL y 10 mL respectivamente, con un embudo de adición para tener control de la velocidad de adición que necesita ser lenta. Al término de la adición se retiró el embudo y se colocó un refrigerante y se dejó reaccionar a reflujo toda la noche.

Se realizaron lavados con  $\text{H}_2\text{O}$  fría (2x125 mL). Posteriormente se lavó la fase orgánica con 100 mL de  $\text{NaHCO}_3$  acuoso al 5% y con 100 mL de una disolución de  $\text{NaCl}$  saturado.

La fase orgánica se secó y se concentró. El sólido rojo obtenido se destiló a presión reducida, colectando el producto puro en un matraz bola sumergido en agua de hielo.

➤ Síntesis de 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol. [25]



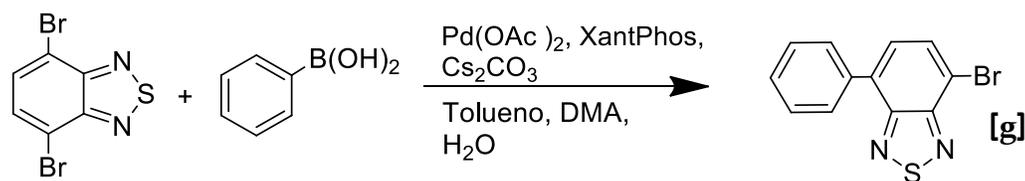
**Esquema 28.** Síntesis de 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol.

En un matraz bola de 50 mL se pesó 28.73 mmol de benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol y se agregó 5 mL de Br<sub>2</sub>, a esta mezcla se le adicionó lentamente (con un embudo de adición) una disolución de Br<sub>2</sub>/HBr, 3.7 mL y 2 mL respectivamente, en un sistema a reflujo por 2 horas, colocando una trampa de humedad.

Al término de la reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente para posteriormente filtrar la mezcla de reacción en un embudo de vidrio sinterizado y se lavó con bisulfito de sodio al 5%.

El sólido fue purificado por recristalización de etanol, utilizando carbón activado.

➤ Síntesis de 4-bromo-7-fenilbenzo[*c*][1,2,5]tiadiazol.<sup>[38]</sup>



**Esquema 29.** Síntesis de 4-bromo-7-fenilbenzo[*c*][1,2,5]tiadiazol.

En un matraz bola de 2 bocas de 50 mL se pesó 2.31 mmol de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.07 mmol XantPhos y en una de las bocas se coloca un refrigerante.

Se preparó una disolución de 0.622 mmol del producto [f] en tolueno (3 mL), y se adicionó 0.77 mmol de ácido fenil borónico. La disolución se vierte al matraz de reacción, posteriormente se agregó 3 mL de DMA y enseguida se desoxigenó la mezcla por 3 minutos, al término del tiempo se selló todo el sistema.

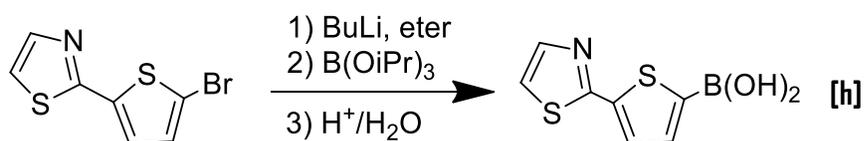
Se preparó una disolución de Pd(OAc)<sub>2</sub>, 10% en mol del producto [f], en 0.5 mL de DMF, que se inyectó a la mezcla de reacción, seguido de 1.5 mL de agua.

El matraz fue sumergido a un baño de arena a 80°C durante 2 horas a reflujo. Pasado este tiempo el matraz se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se extrajo la fase acuosa con agua y acetato de etilo (5x20 mL). La fase orgánica se lavó con agua y una disolución concentrada de NaCl, 6x15mL.

La fase orgánica se secó y se concentró. El sólido se purificó mediante placa preparativa.

### SÍNTESIS DEL TETRÁMERO

- Síntesis de ácido(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)borónico



*Esquema 30. Síntesis de ácido(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)borónico.*

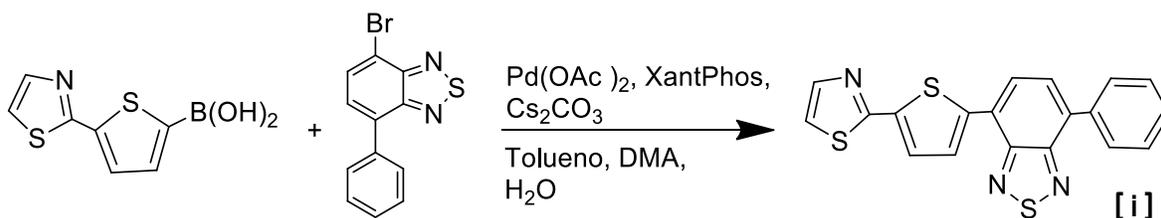
En un matraz bola de 20 mL seco (matraz 1) se adicionó 0.412 mmol del producto **[d]** y se selló el sistema perfectamente. Se inyectaron 10 mL de éter seco. El matraz se sumergió a un baño de acetona a -77°C con agitación constante. Posteriormente se adicionó 0.1 mL de n-BuLi y se dejó reaccionar por 1 hora.

En otro matraz seco (matraz 2) se adicionó 1 mL de isopropil borato. El matraz se selló perfectamente y se agregó 5 mL de éter seco, de esta dilución se tomaron 0.5 mL y se inyectaron al matraz 1. La reacción continúa por 1 hora más en atmósfera inerte y a -77°C. Después de la hora se retira el baño de acetona y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 1 hora.

Al matraz 1 se le inyectó gota a gota 3 mL de una disolución 3M de HCl y se deja agitando por 15 minutos. Una vez que la fase acuosa llegó a

pH=0, se extrae la fase orgánica y esta se lava con NaOH al 10% (2x5mL), la fase acuosa resultante, ahora con un pH=14, se mezcla con la fase acuosa a pH=0, para posteriormente lavarlas con éter (4x10mL), la fase acuosa obtenida en este lavado se le adicionó HCl concentrado, gota a gota, hasta un pH ácido y la aparición de un precipitado. A la mezcla de sólido líquido se le realizaron extracciones con éter (6x10mL), la fase orgánica se secó y se concentró.

➤ Síntesis de 4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol



**Esquema 31.** Síntesis de 4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol.

En un matraz bola de 2 bocas se pesó 0.34 mmol de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10% en mol de XantPhos, con respecto al intermediario [g], en una de las bocas del matraz se colocó un refrigerante. 0.103 mmol del intermediario [g] se disolvieron en 2 mL de tolueno y a esta disolución se le adicionó 0.206 mmol del intermediario [h], para posteriormente adicionarla al matraz seguido de la adición de 3 mL de DMA, enseguida se desoxigenó la mezcla por 3 minutos, sin quitar el bombeo de nitrógeno se adicionó 1 mL de agua y 10% en mol de Pd(OAc)<sub>2</sub>, con respecto al intermediario [g], se selló todo el sistema perfectamente.

El matraz fue sumergido a un baño de arena a 80°C durante 2 horas a reflujo. Pasado ese tiempo el matraz se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se extrajo la fase acuosa con 10 mL de agua y 100 mL de

acetato de etilo (5x20 mL). La fase orgánica se lavó con agua y una disolución saturada de NaCl, 6x10 mL.

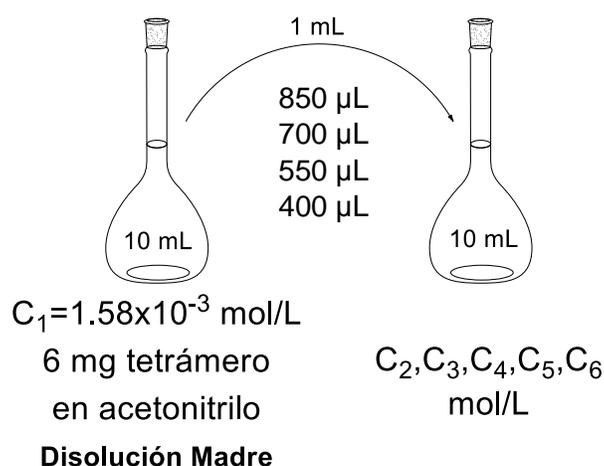
La fase orgánica se secó y se concentró. El sólido se purificó mediante placa preparativa.

### Determinación del GAP.

#### *Método óptico.*

Para la realización de la espectroscopia UV-Vis del producto **[i]** que se muestra en la figura 10, se preparó 10 mL de una disolución de concentración  $C_1=1.58 \times 10^{-3}$  mol/L del tetrámero (6 mg) disuelto en acetonitrilo, esta disolución se consideró como la disolución madre.

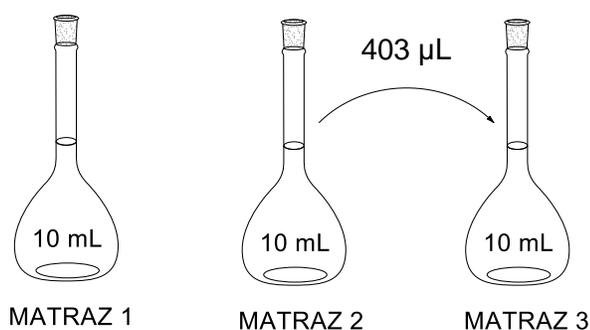
A partir de la disolución madre se prepararon 5 disoluciones estándar para la realización de la curva de calibración. Se tomaron alícuotas de 1 mL, 850  $\mu$ L, 700  $\mu$ L, 550  $\mu$ L y 400  $\mu$ L de la disolución  $C_1$  y se llevó a un volumen final de 10 mL con acetonitrilo, teniendo una concentración  $C_2=1.58 \times 10^{-4}$  mol/L,  $C_3=1.34 \times 10^{-4}$  mol/L,  $C_3=1.1 \times 10^{-4}$  mol/L,  $C_4=8.7 \times 10^{-5}$  mol/L,  $C_5=6.32 \times 10^{-5}$  mol/L.



**Figura 20.** Preparación de la disolución madre y las disoluciones estándar.

### Determinación experimental del GAP electroquímico.

- Preparación de la disolución de *electrolito soporte* (**ES**) a una concentración 0.1 mol/L: Se pesó 0.3798 g de la sal de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio que fue disuelto en acetonitrilo para posteriormente llevar a un volumen final de 10 mL.
- Preparación de la *disolución madre* (**DM**) a  $1.24 \times 10^{-3}$  mol/L: Se pesó 4.7 mg del tetrámero y se disolvió en acetonitrilo, para posteriormente llevar a un volumen final de 10 mL.
- Preparación de disolución con *electrolito soporte y muestra* (**ES+M**): Se disolvió 0.1165 g de la sal de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (ES) en acetonitrilo y se tomó una alícuota de la DM de 403  $\mu$ L y se adicionó. Se llevó a un volumen final de 10 mL, con una concentración de 0.1 mol/L.



**Figura 21.** El matraz 1 contiene el ES y disolvente (acetonitrilo), el matraz 2 contiene la muestra problema que es el tetrámero y disolvente (DM), y por último el matraz 3 contiene DM, la sal que es el ES y disolvente (ES+M).

El análisis para cada disolución se realizó por triplicado para cada sentido (catódico y anódico). El sistema de celda se montó, colocando los 3 electrodos;

Electrodo de referencia (**ER**) de plata cloruro de plata en acetonitrilo con electrolito de tetrabutilamonio en concentración 0.1 M. Electrodo de trabajo (**ET**) de carbón vítreo. Contraelectrodo (**CE**).

El primer análisis de voltamperometría cíclica fue determinar la línea base con la disolución de electrolito soporte, por triplicado para la dirección anódica y catódica en presencia de oxígeno y en atmosfera inerte.

El siguiente análisis es la disolución ES+M, se realizó por triplicado en dirección anódico y catódico únicamente en atmosfera inerte.

---

## Conclusiones

- ✓ Se logró la obtención de un tetrámero asimétrico partiendo de dos dímeros diferentes.
- ✓ La ruta sintética establecida fue la más óptima para la obtención de 4-fenil-7-(5-(tiazol-2-il)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol.
- ✓ Se logró sintetizar dos dímeros heterocíclicos completamente diferentes.
- ✓ Se logró el acoplamiento entre los dos dímeros.

---

# Referencias

Las referencias están en formato APA  
(Asociación Americana de Psicología)

**[1]** Arvizu, D., Bruckner T., Christensen, J., Chum, H., Devernay, J., & Faaij, A. et al. (2011). *Fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático. Resumen para responsables de políticas y resumen técnico* [Ebook]. Obtenido de [https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/srren\\_report es.pdf](https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/srren_report_es.pdf)

**[2]** Barbosa, O., Maldonado, J.L., Ramos, G., Rodríguez, M., Pérez, E., Meneses, M.A.,... López,P.L. (2012). Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable. *Acta Universitaria*, 22(5), 36.

**[3]** Chamorro Coral, W., & Urrego Riveros, S. (2013). Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro. *ELEMENTOS*, 2(2). Doi: 10.15765/e.v2i2.181

**[4]** Salinas Torres, J. (2009). *Fabricación y estudio de celdas fotovoltaicas basadas en polímeros y moléculas orgánicas* (maestría). Centro de Investigaciones en Óptica A. C.

**[5]** Energías renovables. (2016). Obtenido de <https://www.gob.mx/promexico/acciones-y-programas/energias-renovables-26802>

**[6]** Rodríguez Murcia, H. (2008). Desarrollo de la energía solar en Colombia y sus perspectivas. *Revista de Ingeniería*, (28), 83-89.

**[7]** Yen-Ju Cheng, Sheng-Hsiung Yang, y Chain-Shu Hsu. (2009). Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical Reviews*, 109(11), 5868.

**[8]** Rodríguez Suárez, J., Espinoza Navarrete, E., Rosenbuch, J., Ortega Navarro, H., Martínez Fernández, M., Cedano Villavicencio, K., & Armenta, M. (2017). *LA INDUSTRIA SOLAR FOTOVOLTAICA Y FOTOTÉRMICA EN MÉXICO* [Ebook] (1st ed.). Ciudad de México. Obtenido de <http://www.promexico.mx/documentos/biblioteca/industria-solar.pdf>

**[9]** Urrego, S., Sierra C., Rodríguez, O. (2012). Síntesis, caracterización y aplicación de poli-3,4-dialcoxitiofenos. *Elementos*, 2(1). 152.

**[10]** Lo, S., Liu, Z., Li, J., Laiwa Chan, H., & Yan, F. (2013). Hybrid solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers modified with CdS nanoparticles. *Progress In Natural Science: Materials International*, 23(5), 514-518. Doi: 10.1016/j.pnsc.2013.09.003

**[11]** Ragni, R., Punzi, A., Babudri, F., & Farinola, G. (2018). Organic and Organometallic Fluorinated Materials for Electronics and Optoelectronics: A Survey on Recent Research. *European Journal Of Organic Chemistry*, 2018(27-28), 3500-3519. Doi: 10.1002/ejoc.201800657

**[12]** Pandey, K., Raval, D., Kalam, A., Kumar, M., Kumar, M., Kim, J., & Yadav, P. (2018). Electro-analytical method for the quantities evaluation of the silicon solar cell by DC and AC characterization technique. *Materials Research Bulletin*, 100, 440-445. Doi: 10.1016/j.materresbull.2018.01.004

**[13]** Nie, W., Tsai, H., Asadpour, R., Blancon, JC, Neukirch, AJ, Gupta, G., Mohite, AD (2015). Células solares de perovskita procesadas en solución de alta eficiencia con granos de escala milimétrica. *Science*, 347 (6221), 522-525. Doi: 10.1126 / science.aaa0472

**[14]** Mao, G., Wang, W., Shao, S., Sun, X., Chen, S., Li, M., & Li, H. (2017). Research progress in electron transport layer in perovskite solar cells. *Rare Metals*, 37(2), 95-106. Doi: 10.1007/s12598-017-0951-4

**[15]** Günes, S. (2011). Organic Solar Cells and Their Nanostructural Improvement. *Energy Efficiency And Renewable Energy Through Nanotechnology*, 171. Doi: 10.1007/978-0-85729-638-2\_4

**[16]** González-Henríquez, C., Tagle, L., Terraza, C., Leiva, Á., Barriga González, A., & Volkmann, U. et al. (2012). Thiophene- and silarylene-containing polyesters. Resonance effect on conductivity after polarization in an external electric field. *Polymer International*, 61(5), 810-817. Doi: 10.1002/pi.4147

**[17]** Wright, M., & Uddin, A. (2012). Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 107, 87-111. Doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.006

**[18]** Günes, S., & Sariciftci, N. (2008). Hybrid solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3), 581-588. Doi: 10.1016/j.ica.2007.06.042

**[19]** Chaudhary, D., Ghosh, A., Thangavel, R., & Kumar, L. (2018). Bulk-heterojunction hybrid solar cells with non-toxic, earth abundant stannite phase CuZn<sub>2</sub>AlS<sub>4</sub> nanocrystals. *Thin Solid Films*, 649, 202-209. Doi: 10.1016/j.tsf.2018.01.055

**[20]** Scharber, M., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A., & Brabec, C. (2006). Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials*, 18(6), 789-794. Doi: 10.1002/adma.200501717

**[21]** Hachmann, J., Olivares-Amaya, R., Jinich, A., Appleton, A., Blood-Forsythe, M., & Seress, L. et al. (2014). Lead candidates for high-performance organic photovoltaics from high-throughput quantum chemistry – the Harvard Clean Energy Project. *Energy Environ. Sci.*, 7(2), 698-704. Doi: 10.1039/c3ee42756k

**[22]** Romero Martínez, A., Jaimes Molina, G., & Haro Castellanos, J. (2018). Bromación amigable de anillos aromáticos. *Educación Química*, 17(2), 118. doi: 10.22201/fq.18708404e.2006.2.66049

**[23]** Arsenyan, P., Paegle, E., & Belyakov, S. (2010). A novel method for the bromination of thiophenes. *Tetrahedron Letters*, 51(1), 205-208. Doi: 10.1016/j.tetlet.2009.10.133

**[24]** Wu, J., Lai, G., Li, Z., Lu, Y., Leng, T., Shen, Y., & Wang, C. (2016). Novel 2,1,3-benzothiadiazole derivatives used as selective fluorescent and colorimetric sensors for fluoride ion. *Dyes And Pigments*, 124, 268-276. doi: 10.1016/j.dyepig.2015.09.021

**[25]** Wu, J., Lai, G., Li, Z., Lu, Y., Leng, T., Shen, Y., & Wang, C. (2016). Novel 2,1,3-benzothiadiazole derivatives used as selective fluorescent and colorimetric sensors for fluoride ion. *Dyes And Pigments*, 124, 268-276. doi: 10.1016/j.dyepig.2015.09.021

**[26]** Keegstra, M., & Brandsma, L. (1988). Convenient High-Yield Procedures for 2-Bromothiophene and 2,5-Dibromothiophene. *Synthesis*, 1988(11), 890-891. doi: 10.1055/s-1988-27740

**[27]** Erker, T., & Nemeč, S. (2004). Palladium-Catalyzed Cyanation Reactions of Thiophene Halides. *Synthesis*, 2004(1), 23-25. doi: 10.1055/s-2003-42490

**[28]** Wen, Q., Jin, J., Zhang, L., Luo, Y., Lu, P., & Wang, Y. (2014). Copper-mediated cyanation reactions. *Tetrahedron Letters*, 55(7), 1271-1280. doi: 10.1016/j.tetlet.2014.01.032

**[29]** Ishii, G., Harigae, R., Moriyama, K., & Togo, H. (2013). Practical one-pot conversion of aryl bromides and  $\beta$ -bromostyrenes into aromatic nitriles and cinnamonitriles. *Tetrahedron*, 69(5), 1462-1469. doi: 10.1016/j.tet.2012.12.022

**[30]** Li, X., Zhou, B., Zhang, J., She, M., An, S., & Ge, H. et al. (2012). Solvent-Free Tandem Synthesis of 2-Thiazolines and 2-Oxazolines Catalyzed by a Copper Catalyst. *European Journal Of Organic Chemistry*, 2012(8), 1626-1632. doi: 10.1002/ejoc.201101786

**[31]** Alsharif, Z., & Alam, M. (2017). Modular synthesis of thiazoline and thiazole derivatives by using a cascade protocol. *RSC Advances*, 7(52), 32647-32651. doi: 10.1039/c7ra05993k

**[32]** Li, X., Li, C., Yin, B., Li, C., Liu, P., Li, J., & Shi, Z. (2013). DDQ-Induced Dehydrogenation of Heterocycles for C-C Double Bond Formation: Synthesis of 2-Thiazoles and 2-Oxazoles. *Chemistry - An Asian Journal*, 8(7), 1408-1411. doi: 10.1002/asia.201300267

**[33]** Arismendi Romero, G. (2010). Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio. *Revista De Química PUCP*, 24. <http://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/viewFile/2866/2800>

**[34]** Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. (2007). *Organic chemistry* (2nd ed., pp. 1085-1090). New York: Oxford University Press.

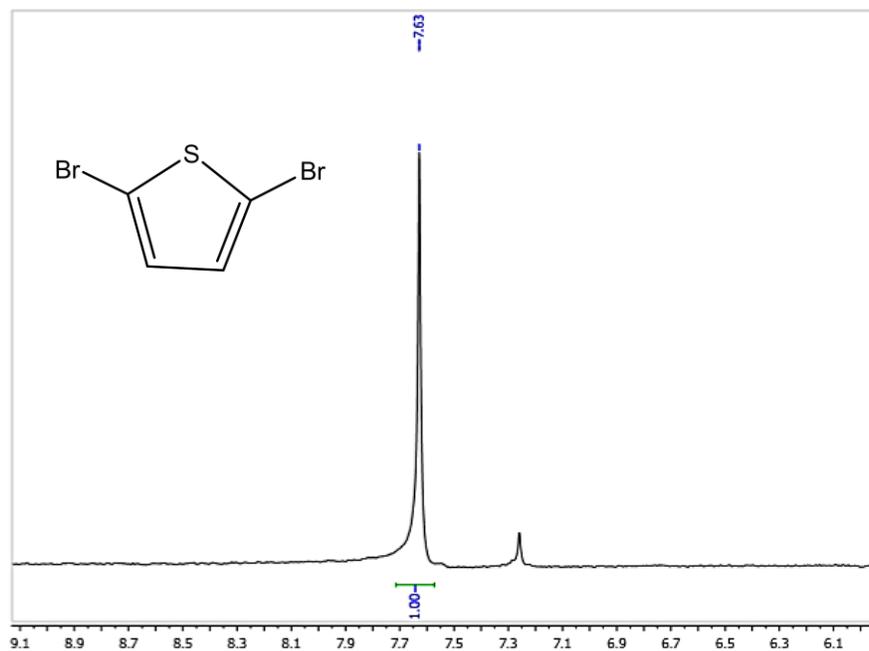
**[35]** Flores B., E. (1995). VOL T AMETRIA CICLICA: LA ESPECTROSCOPIA ELECTROQUIMICA PARTE I. *Revista De Química*, IX, 165-166.

**[36]** Harris, D. C. *Análisis Químico Cuantitativo*. 3ª ed. Capítulo 18. Ed. Reverté, 2007.

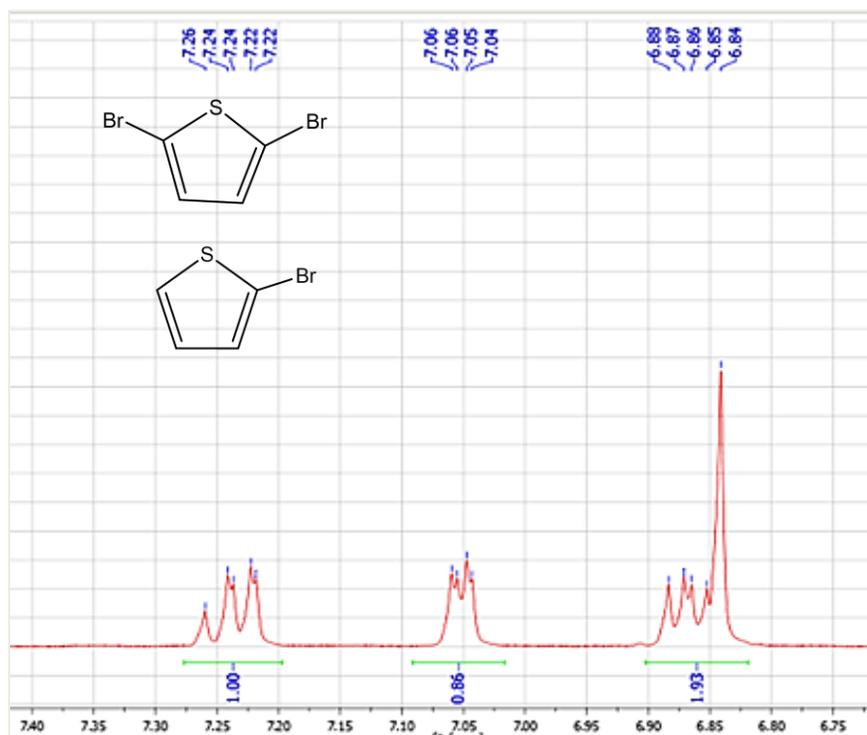
**[37]** Armarego, W., & Chai, C. (2013). Purification of laboratory chemicals, seventh edition (7th ed., p. 121). Kidlington, Oxford, U.K.: Butterworth-Heinemann.

**[38]** Sandanayaka, A., Matsukawa, K., Ishi-i, T., Mataka, S., Araki, Y., & Ito, O. (2004). Photoinduced Charge Separation and Charge

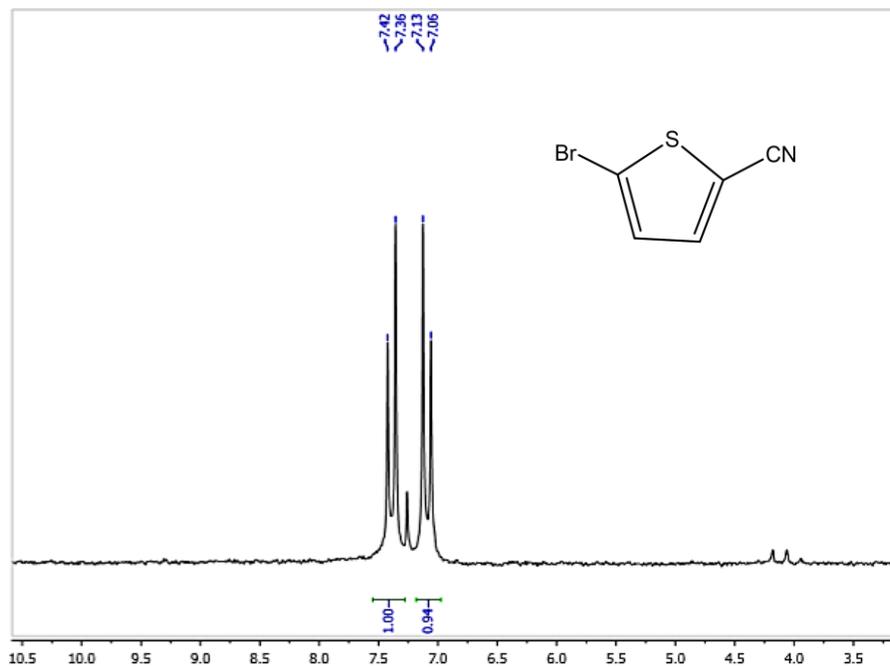
Recombination in [60]Fullerene-(Benzothiadiazole-Triphenylamine) Based Dyad in Polar Solvents. *The Journal Of Physical Chemistry B*, 108(52), 19995-20004. doi: 10.1021/jp045534r



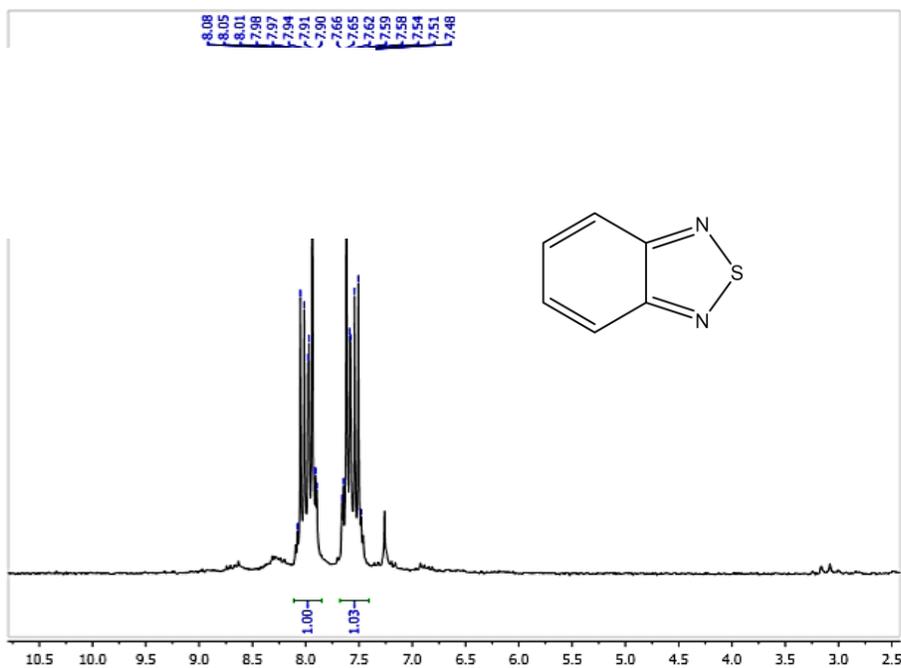
ANEXO 1. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del producto purificado de 2,5-dibromotiofeno [a]



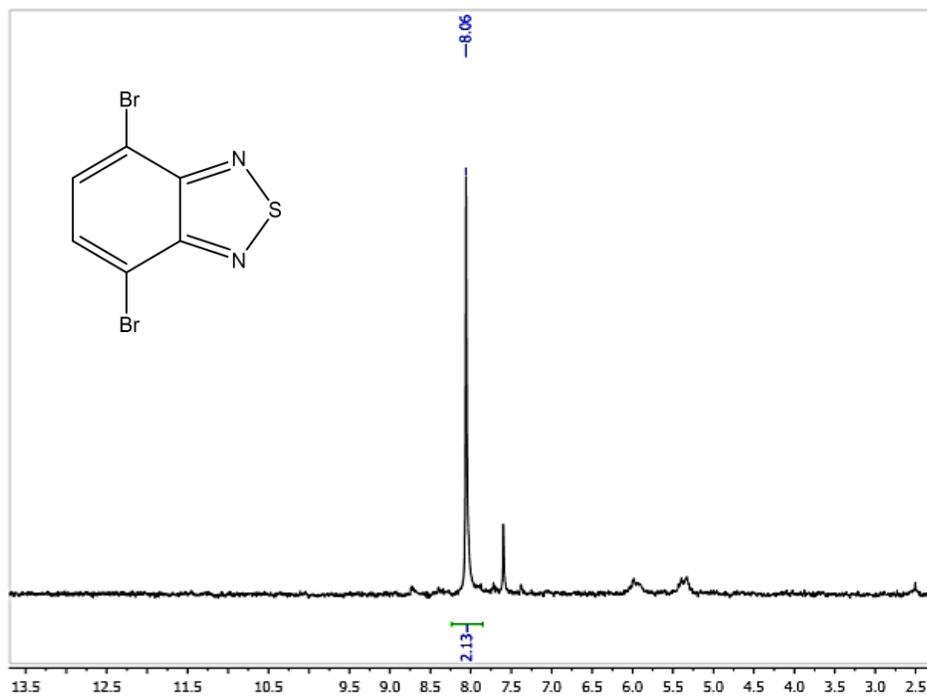
ANEXO 2. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del producto 2,5-dibromotiofeno [2a].



ANEXO 3. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del producto 5-Bromotiofen-2-carbonitrilo [b].



ANEXO 4. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del producto benzo[c][1,2,5]tiadiazol [e].



ANEXO 5. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del producto 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol **[f]**.

---

# Abreviaturas

GAP: Banda prohibida, brecha de bandas o brecha energética. Es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.

HOMO: Sus siglas en inglés significan, Highest Occupied Molecular Orbital, que hace referencia al Orbital Molecular más Alto Ocupado.

LUMO: Sus siglas en inglés significan, Lowest Unoccupied Molecular Orbital, que hace referencia al Orbital Molecular más Bajo Vacío.

eV: electrón volt es la unidad de energía, resultante de multiplicar carga,  $e$ , por voltaje,  $V$ .

mmol: milimol es la unidad para expresar la cantidad de materia igual a una milésima de un mol.