



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS FLUORADOS COMO MOLÉCULAS
INTERMEDIARIAS DE POSIBLES ACEPTORES, DE LA PARTE
DONADORA DENTRO DE CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS
HETEROMEZCLADAS VOLUMINOSAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

LAURA ELIZABETH RIVERA MÉNDEZ



MÉXICO, CDMX

AÑO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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: Gustavo Alberto García de la Mora

VOCAL: Profesor: Fernando León Cedeño

SECRETARIO: Profesor: José Gustavo Ávila Zárraga

1er. SUPLENTE: Profesor: Juan Gómez Dueñas

2º SUPLENTE: Profesor: Guillermina Yazmín Arellano Salazar

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA, LABORATORIO 206.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Gustavo Alberto García de la Mora

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Luis Daniel Sifuentes Vázquez

SUSTENTANTE:

Laura Elizabeth Rivera Méndez

AGRADECIMIENTOS

A **CONACYT**, por la beca concedida durante la realización de mi tesis de licenciatura y por los recursos brindados a través del proyecto No. 245754 “Predicción, síntesis y calibración de celdas fotovoltaicas de flujo”, a partir del cual se elaboró este trabajo de tesis.

ÍNDICE

1. Introducción.....	6
2. Antecedentes.....	9
2.1 Principios operativos de las CFOs	10
2.2 Clasificación de las CFOs	12
2.2.1 Celda de bicapa	
2.2.2 Celdas heteromezcladas voluminosas	
2.2.3 Celdas tipo tándem	
2.3 Estructura molecular de los polímeros orgánicos	14
2.4 Diseño de los esqueletos de los polímeros orgánicos	15
2.5 Modelo de Scharber.....	15
2.6 Proyecto de Energía Limpia de Harvard	17
3. Objetivo.....	23
4. Síntesis propuesta	25
5. Resultados y discusión	29
5.1 Protección del grupo amino	30
5.2 Reacción de nitración.....	32
5.3 Hidrólisis ácida de la amida	35
5.4 Reacción de bromación	38
5.5 Reducción del grupo nitro con SnCl ₂	40
5.6 Reacción de formación del 4-fenil-6-fluoro-2,1,3-benzotiadiazol	42
5.7 Acoplamiento tipo Suzuki.....	44
6. Conclusiones.....	46
7. Sección experimental.....	48
8. Referencias.....	57

ABREVIATURAS

δ : desplazamiento químico

ppm: partes por millón

J: constante de acoplamiento

IR: Infrarrojo

EM: Espectrometría de masas

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

DEPT: Distortionless enhancement by polarization transfer

c.c.f.: cromatografía en capa fina

TMS: tetrametilsilano

m/z: relación masa/carga

CFO: Celda fotovoltaica orgánica

PEDOT:PSS : poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato)

PC₆₁BM: Éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico

TFD: Teoría de funcionales de la densidad

HOMO: Highest occupied molecular orbital

LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital

D/A: Donador/Aceptor

p. f.: Punto de fusión

1. INTRODUCCIÓN

El incremento de la demanda mundial de energía, aunado a la disminución de los combustibles fósiles, han mostrado la necesidad de contar con fuentes de energía alternativas que sean limpias, renovables y económicas. Debido a esto, las celdas fotovoltaicas orgánicas (CFOs), han surgido como una alternativa muy prometedora para disminuir los costos de fabricación, de producción masiva e instalación, además de generar una menor cantidad de residuos, en comparación con las celdas fotovoltaicas tradicionales basadas en silicio. Es por esto, que ha existido un notable esfuerzo para que las CFOs puedan alcanzar o mejorar la eficiencia de conversión de energía, con respecto a las celdas basadas en sustancias inorgánicas.^[1]

A diferencia de las celdas fotovoltaicas tradicionales basadas en silicio, las CFOs poseen características favorables, como son ligereza y flexibilidad, las cuales permiten que sean fabricadas mediante técnicas muy simples y rentables, tales como el recubrimiento por rotación, deposición por pulverización e impresión.

A pesar de que las CFOs han mostrado una mejora muy rápida en los últimos años, ya que existen celdas que han sido certificadas con el 11.2%^[2] de eficiencia de conversión de energía (PCE, por sus siglas en inglés *Power conversion efficiency*), todavía no son competitivas con las celdas de silicio monocristalino y policristalino que muestran más altas eficiencias del 26.3% y 21.3%^[2], respectivamente. Sin embargo, este no es el único parámetro para determinar el valor potencial de estas tecnologías. Un factor muy importante para el desarrollo a gran escala de estas tecnologías, es su costo. Las tecnologías inorgánicas, tienen en su mayoría, limitaciones de producción debido a la alta toxicidad de los materiales, y a los altos costos debido a la cantidad de material requerido para su fabricación.

Un indicador que es útil para evaluar y comparar diferentes tecnologías fotovoltaicas, junto con su eficiencia de conversión de energía, es el costo de energía nivelado (CEN). Este indicador, es utilizado para comparar la rentabilidad de diferentes tipos de fuentes de energía, con unidades de dinero por kWh (kilowatt hora), el cual es representado por la ecuación 1.^[1]

$$CEN = \frac{\text{Costo de ciclo de vida}}{\text{energía producida}} \quad (1)$$

Los factores que afectan al CEN, incluyen la eficiencia, el costo de producción y la vida útil de la celda solar. Las tecnologías inorgánicas no presentan un valor de CEN suficiente para competir directamente con las fuentes de combustibles fósiles. En cambio, las CFOs debido a los beneficios de fabricación de alto rendimiento y materiales de bajo costo, reduce drásticamente sus costos de fabricación, por lo que su CEN también se reduce, lo que resulta en una tecnología competitiva para poder llegar a sustituir el uso de los combustibles fósiles, al tener un CEN menor.

2. ANTECEDENTES

La primera CFO se obtuvo en 1959, cuando Kallmann y Pope^[3] estudiaban el monocristal del antraceno. El resultado de eficiencia de conversión de energía fue muy bajo, de 0.1%. Tang,^[4] quien comenzó a indagar este campo, fabricó una celda fotovoltaica orgánica basada en una estructura de dos capas de películas delgadas y logró una eficiencia del 1%, bajo una iluminación simulada. Debido a las eficiencias de conversión de energía bajas, surgió un gran interés en estudiar el funcionamiento de las CFOs.

2.1 Principios operativos de las CFOs^[5]

El funcionamiento general de una CFO se puede dividir en cuatro partes fundamentales, las cuales son: la generación de un excitón originado por la absorción de luz, la difusión de esta partícula, su disociación y la recolección de carga (Figura 2.1). El primer paso involucra la absorción de la luz, lo que provoca que un electrón de la parte donadora de la celda sea excitado de su nivel HOMO al LUMO. Debido a que los materiales orgánicos poseen una menor constante dieléctrica en comparación con sus contrapartes inorgánicas, se genera un par electrón-hueco que es conocido como excitón.

Una vez que se forma un excitón, este debe difundirse hacia la interfase donador/aceptor (D/A) vía un gradiente de potencial. Posterior a su difusión, un electrón es disociado al LUMO del aceptor mientras que el hueco permanece en el HOMO del donador. En este momento, este par electrón-hueco es llamado par geminal, debido a que la distancia que existe entre ellos, aún no es suficiente para

considerar cada parte como especies independientes. Este punto es crítico para la generación de carga, ya que si el par geminal no logra disociarse, este se recombina generando el fenómeno de luminiscencia, ocurriendo así la pérdida de la luz absorbida. Para alcanzar la disociación del excitón, es importante tener una diferencia de energías adecuada entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor, ya que la diferencia de potencial entre estos niveles debe ser menor que la del excitón.

Finalmente, las cargas disociadas pueden ser transportadas a través de los dominios de tipo p o tipo n a los electrodos, los huecos son recolectados en el ánodo y los electrones en el cátodo como último paso, donde pueden ser usados para realizar un trabajo en un circuito externo.

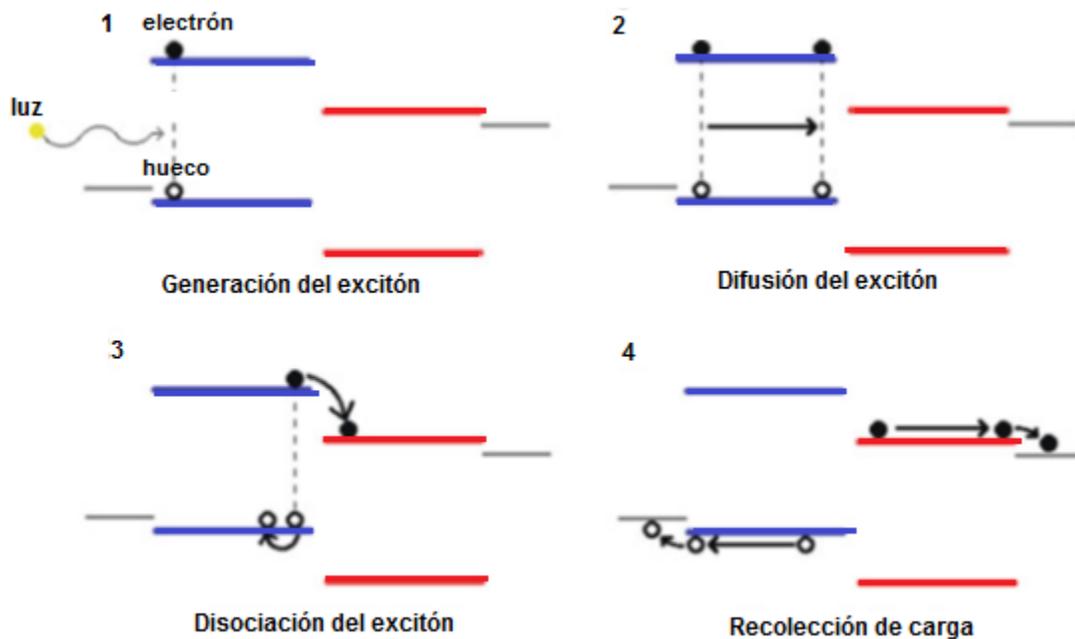


Figura 2.1 Ilustración del principio de separación de carga en una CFO

2.2 Clasificación de las CFOs

Debido a que la distancia entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor, es un factor crítico para la generación de carga, se han desarrollado diferentes modelos de CFO para mejorar la eficiencia de conversión de energía, tales como las celdas de bicapa, las heteromezcladas voluminosas y las celdas tipo tándem.

2.2.1 Celda de bicapa

La estructura de una CFO de bicapa consiste de un ánodo, una capa de colección de hoyos, una capa activa del donador y el aceptor, una capa de colección de electrones, y un cátodo, los cuales son fabricados secuencialmente. Un inconveniente significativo para las celdas de bicapa es la corta longitud de difusión del excitón de los materiales orgánicos que limita el grosor de las capas del donador y el aceptor. Si la capa del donador o el aceptor es muy gruesa, los excitones generados en la fotoabsorción pueden ser recombinados antes de llegar a la interfase D/A. También, las capas del donador y aceptor están limitadas a unas decenas de nanómetros que conducen a una pobre absorción.^[5]

2.2.2 Celdas heteromezcladas voluminosas

En este tipo de celdas, la unión del donador con el aceptor se realiza mezclando ambos materiales en una disolución, formando la capa activa mediante un revestimiento por centrifugación de la disolución mixta sobre un sustrato.^[3] Este arreglo ofrece dos importantes ventajas:

- a) minimiza la distancia de viaje de los excitones a la interfase donador/aceptor (D/A) y maximiza el área de la misma, asegurando la disociación del excitón en la interfase D/A para generar un número máximo de portadores de carga;
- b) Ofrece vías de transporte de carga para facilitar la recolección de carga en los electrodos, completando la conversión de la energía del fotón en energía eléctrica (efecto fotovoltaico).

En una celda fotovoltaica voluminosa heteromezclada, la capa activa es intercalada entre un ánodo transparente (típicamente óxido de indio dopado de estaño) y un cátodo de metal, usualmente aluminio. Adicionalmente, una capa delgada de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS) es generalmente aplicada entre el electrodo transparente y la capa activa (figura 2.2), para mejorar el contacto eléctrico entre ambos y para ajustar niveles de energía. [6]



Figura 2.2 Esquema general de una CFO heteromezclada voluminosa

2.2.3 Celdas tipo Tándem

En las CFO tándem las celdas son apiladas en serie, haciendo que las capas activas con diferentes regiones de absorción en la estructura, puedan permitir la absorción de la luz en un intervalo más amplio de longitud de onda. [5]

2.3 Estructura molecular de los polímeros orgánicos

Generalmente, un polímero orgánico puede ser dividido en tres componentes: el esqueleto conjugado, las cadenas laterales y los sustituyentes (figura 2.3). El esqueleto es el componente más importante porque es el que dicta en mayor proporción las propiedades físicas del polímero, como los niveles de energía, la banda gap y las interacciones intra/inter moleculares.

Por otro lado, las cadenas laterales juegan un papel crucial en mejorar el peso molecular, la solubilidad y la fabricación de los polímeros conjugados. También existe evidencia de que la forma y el largo de estas cadenas, tiene un notable impacto en las propiedades fotovoltaicas. Por último, los sustituyentes se utilizan para ajustar las propiedades fisicoquímicas de los polímeros orgánicos conjugados.^[6]

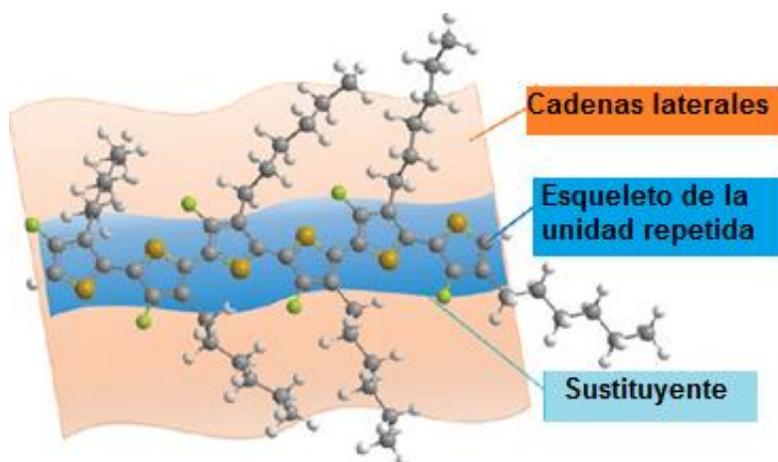


Figura 2.3 Ilustración de un típico polímero orgánico conjugado para CFOs

2.4 Diseño de los esqueletos de los polímeros orgánicos

Como ya se mencionó, las CFO poseen una parte aceptora y una donadora. Para la parte aceptora, existen muy pocos compuestos orgánicos que puedan fungir como aceptores, siendo los derivados del fullereno los más utilizados. De esta familia de compuestos, el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico (PC₆₁BM), es utilizado con mucha frecuencia debido a su disponibilidad y bajo costo. En cambio, para la parte donadora existe una gran diversidad de polímeros orgánicos conjugados que se han empleado y que son factibles de ser modificados. Por esta razón, los polímeros orgánicos están bajo una intensa investigación.

Los esqueletos de polímeros conjugados, pueden ser clasificados en cuatro categorías, las cuales son a) homopolímeros, b) polímeros D/A, c) polímeros quinoides, y d) otros tipos de polímeros. De todos estos, los polímeros D/A han sido ampliamente estudiados, los cuales se componen de un bloque donador rico en electrones y un bloque aceptor deficiente en electrones.

2.5 Modelo de Scharber

Como resultado de la intensa investigación para lograr obtener una CFO ideal, se han descrito una gran cantidad de polímeros orgánicos. En 2006, el grupo de Scharber desarrollo un modelo,^[7] el cual se basó en el estudio de 26 combinaciones de sistemas diferentes de polímeros orgánicos conjugados del tipo D/A, a partir de resultados experimentales hasta ese momento y cálculos teóricos. Dicho estudio, demuestra que en las CFOs heteromezcladas voluminosas, el nivel del HOMO del

donador y el LUMO del aceptor tienen el máximo efecto sobre la eficiencia de conversión de energía. Por lo cual, se generó una ecuación semiempírica (2), la cual se puede usar como una guía en el diseño racional de nuevas celdas heteromezcladas y que permitió calcular los valores del nivel HOMO del donador y del nivel LUMO del aceptor (Figura 2.4), que debería tener un “polímero ideal”, para alcanzar su máxima eficiencia. Todos los valores encontrados están referenciados al aceptor estándar PC₆₁BM, que el grupo de Scharber utilizó en su modelo.

$$V_{oc} = \left(\frac{1}{e}\right) (|E^{Donador} HOMO| - |E^{PC_{61}BM} LUMO|) - 0.3 V \quad (2)$$

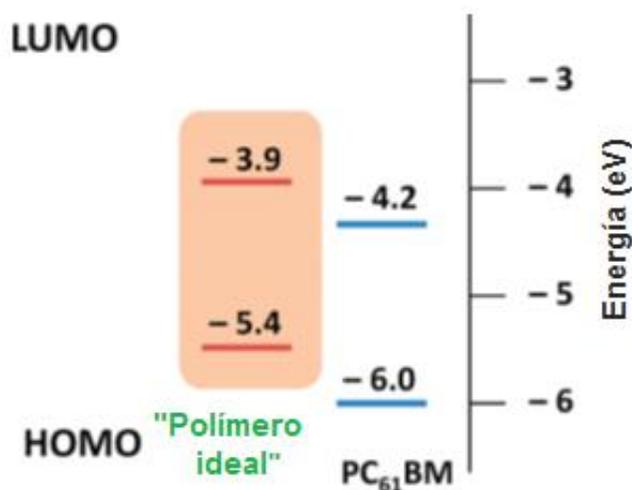


Figura 2.4 Diagrama de energía del polímero ideal con referencia al PC₆₁BM como aceptor

2.6 Proyecto de Energía Limpia de Harvard

Como ya se ha mencionado, las CFOs son una tecnología prometedora, hasta un punto tal que las industrias y los centros de investigación han mostrado interés en esta fuente de energía. Hasta el momento el desarrollo de nuevos y mejores materiales fotovoltaicos orgánicos se basa principalmente en la intuición empírica o en la experiencia de ciertas familias de compuestos, lo que impide que haya un avance eficaz. Una nueva idea de diseño es usual que lleve a una síntesis de trabajo intensivo, caracterización y prototipos de optimización de dispositivos. Los resultados son utilizados como retroalimentación para el rediseño y mejora del candidato original. Este enfoque puede resultar en un ciclo iterativo extendido, que puede o no conducir a un material útil, por lo que tiende a haber un progreso lento.

Debido a estas limitaciones con una alta posibilidad de falla, el grupo de trabajo del Dr. Alán Aspuru de la Universidad de Harvard, propuso el proyecto de Energía Limpia de Harvard,^[8] con el fin de poder realizar una preselección virtual de compuestos candidatos con un alto potencial. Este enfoque fue diseñado para facilitar el rápido desarrollo, enfocándose en los candidatos potenciales, y excluyendo los que a priori no prometen ser buenos materiales fotovoltaicos orgánicos. Este proyecto se basa en la teoría de la estructura electrónica para caracterizar millones de bloques estructurales y evaluar su potencial. La alta necesidad de tiempo de computación requerida para esta investigación, fue proporcionada por la computación voluntaria distribuida por medio de la World Community Grid (WCG).

Basados en la combinatoria de 26 bloques estructurales básicos (Figura 2.5), se generaron 2.3 millones de compuestos que pudieran funcionar como monómeros para la síntesis del “polímero ideal” de acuerdo al modelo de Scharber. Cada uno de estos compuestos (tetrámeros) fueron formados por cuatro bloques estructurales básicos (figura 2.6), los cuales se combinaron de acuerdo a las reglas de conectividad para tener cierta factibilidad sintética.

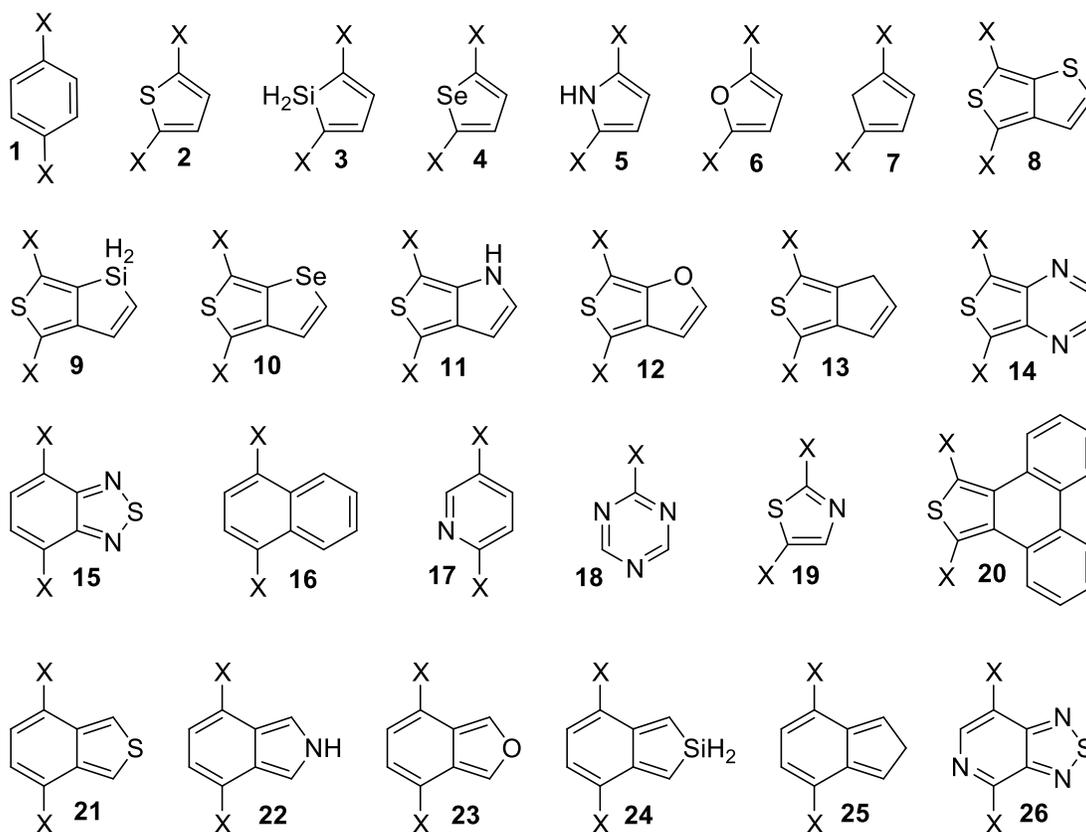


Figura 2.5 Muestra los 26 bloques estructurales básicos que fueron utilizados para diseñar los tetrámeros analizados durante el proyecto, que formaron una biblioteca.

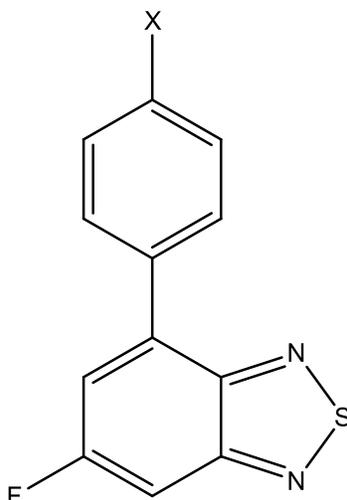


Figura 2.6 Ejemplo de tetrámeros posibles, donde X= un dímero resultante de la combinación de los 26 bloques estructurales básicos.

Para cada candidato se generaron cinco confórmeros de más baja energía, usando mecánica molecular. A continuación, se realizaron optimizaciones de geometría a nivel de teoría de funcionales de la densidad (TFD). Los resultados fueron empíricamente calibrados para corregir algunos de los errores sistemáticos en cada modelo teórico y contar con la situación en un material real. Esta calibración fue basada en regresiones lineales entre un conjunto de prueba de datos experimentalmente conocidos y los correspondientes resultados computacionales.

En el siguiente análisis, emplearon el modelo de Scharber, para poder calcular la eficiencia de conversión de energía. Después se calculó la eficiencia de conversión de energía, la cual corresponde para el aceptor utilizado en el modelo de Scharber, el PC₆₁BM (Figura 2.7).

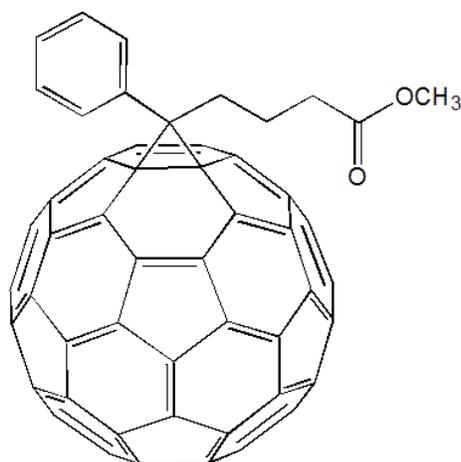


Figura 2.7 Estructura del PC₆₁BM

Como resultado del análisis descrito, se eligieron los candidatos con mayor eficiencia de conversión de energía de los 2.3 millones de compuestos, de los cuales cerca de 1000 resultaron tener una eficiencia de conversión de energía mayor al 11%, y 35 000 por arriba del 10%. Se descartó una gran cantidad de compuestos debido a su baja eficiencia. Esto se puede ver graficado en la figura 2.8.

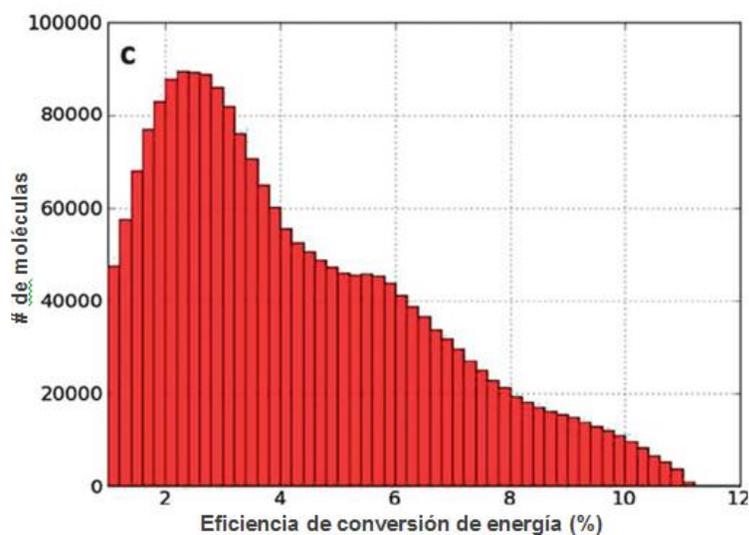


Figura 2.8 Muestra el histograma de los resultados de la eficiencia de conversión de energía obtenido de acuerdo al modelo de Scharber con respecto al aceptor PC₆₁BM. Los candidatos sin actividad fotovoltaica con eficiencia de conversión de energía igual al 0% fueron excluidos de este gráfico.

Posteriormente, se realizó una evaluación empírica de los mejores tetrámeros diseñados, mostrando el predominio de algunos bloques estructurales básicos (como el benzotiadiazol). Después de esto, se realizó un análisis estructural más sistemático de los mejores candidatos, siguiendo la clasificación de los motivos moleculares y su evaluación empírica. Con esto se buscaba identificar patrones y tendencias de las relaciones estructura-propiedad en estos compuestos. Por lo anterior, se realizó un análisis estadístico con respecto a la aparición de los diferentes bloques estructurales usados en la generación de estos candidatos, empleando una distribución hipergeométrica. En la figura 2.9 se aprecian los bloques estructurales que resultaron estadísticamente más expresados en los mejores candidatos, así como los que tuvieron una menor aparición.

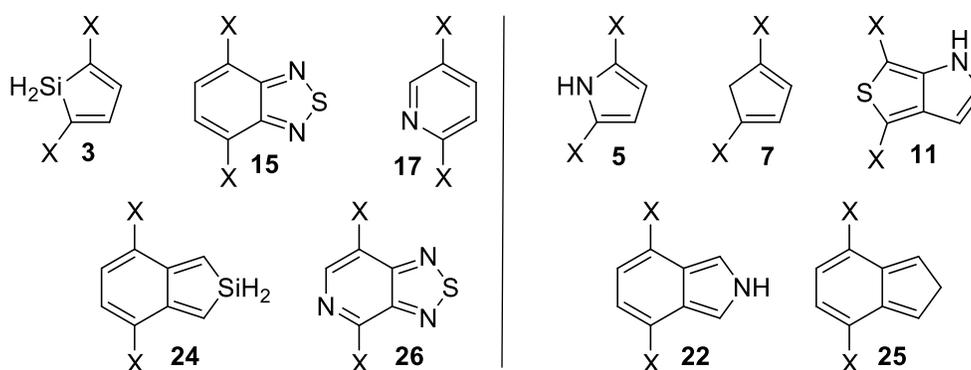


Figura 2.9 Del lado izquierdo se muestran los bloques estructurales con mayor aparición estadística. Del lado izquierdo, los que tuvieron una menor aparición estadística.

Finalmente, realizaron correlaciones entre los bloques estructurales y la eficiencia mostrada, con lo que lograron ver que cuando se presentaban los bloques estructurales con mayor frecuencia en los tetrámeros, contribuía de forma positiva a su eficiencia de conversión de energía. En cambio, cuando se tenían los bloques estructurales de menor importancia, bajaba significativamente su eficiencia de conversión de energía. [6]

El Proyecto de Energía Limpia de Harvard, no pretende que las moléculas propuestas, sean las de mayor eficiencia de conversión de energía, su principal objetivo es proporcionar una guía para los investigadores de este campo, además de acelerar el desarrollo de esta prometedora alternativa de energía.

Como se mencionó, el 2,1,3-benzotidiazol fue un bloque estructural de los que tuvieron una mayor aparición en los mejores candidatos para realizar CFOs (figura 2.9, bloque 15). Esta molécula, es conocida por ser extremadamente útil en CFOs y aparece en numerosos dispositivos que han presentado un alto rendimiento, de los que están descritos en la literatura. Además, se sabe según la literatura, que el flúor mejora las propiedades fotovoltaicas de diferentes polímeros orgánicos dentro de CFOs,^[9] por lo que es de alta importancia desarrollar metodologías de síntesis de los monómeros con mayor probabilidad de funcionar como la parte donadora, que puedan contener a dicho átomo.

3. OBJETIVO

- Sintetizar el 6-fluoro-4-fenil-2,1,3-benzotiadiazol como molécula intermediaria en la síntesis de posibles bloques aceptores, de la parte donadora dentro de celdas fotovoltaicas orgánicas.

4.SÍNTESIS PROPUESTA

En la figura 4.1, se muestra el análisis retrosintético de la molécula objetivo **8**, donde se propuso una desconexión C-C, generando los fragmentos **7** y el ácido fenilborónico el cual es un compuesto comercialmente disponible. La molécula **7** se propone que se obtenga a partir de la diamina **6**. Después de realizar un intercambio de grupos funcionales se propone que la molécula **6** pueda ser obtenida a partir del precursor **4**. Finalmente, realizando otro intercambio de grupos funcionales, se planea que el precursor **4** pueda ser obtenido a partir de la 4-fluoroanilina (**1**), la cual es una sustancia accesible y económicamente viable y que se empleará como materia prima en la síntesis **1**.

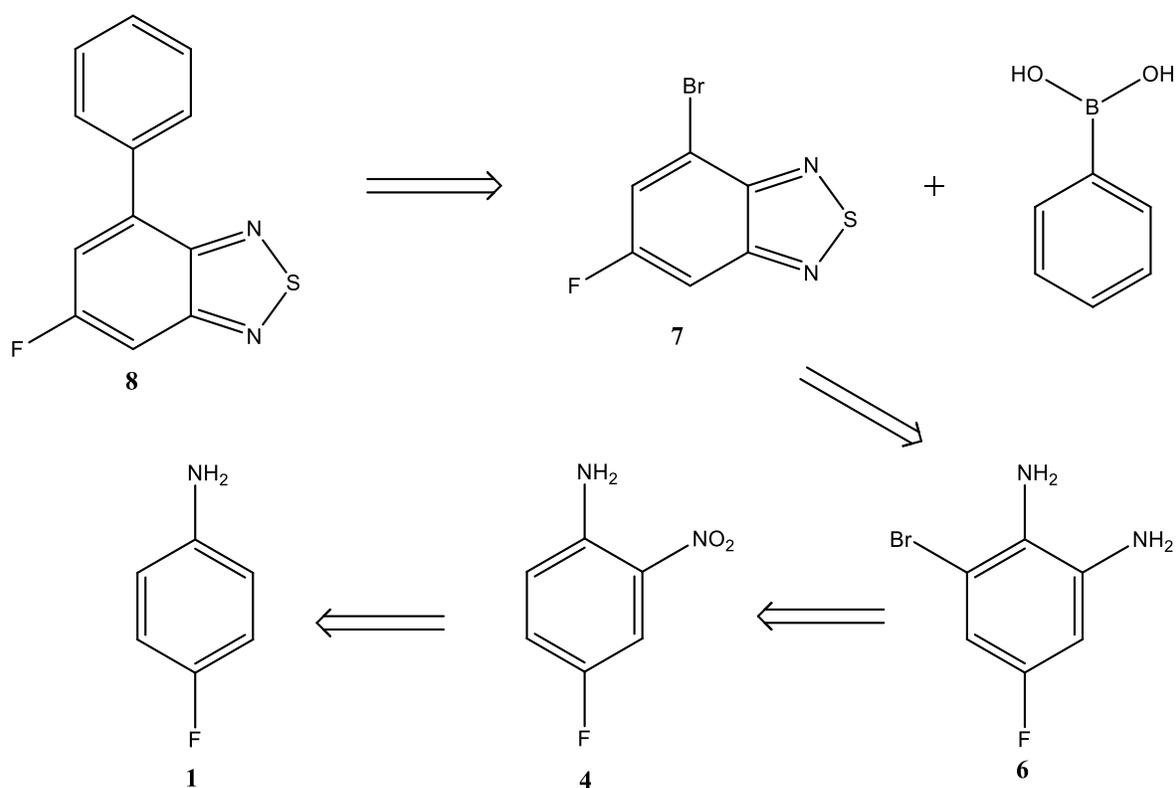


Figura 4.1 Ruta retrosintética propuesta para obtener el 4-fenil-6-fluoro-2,1,3-benzotriazol

Con base en la ruta retrosintética, se generó la ruta de síntesis propuesta (Figura 4.2) que se llevó a cabo para obtener la molécula objetivo **8**, que fungirá como precursor de posibles polímeros aceptores dentro de la parte donadora de celdas fotovoltaicas orgánicas heteromezcladas voluminosas.

En esta síntesis se propone que en **1** se proteja la amina con anhídrido acético para obtener **2**, para posteriormente llevar a cabo una nitración para obtener **3**. Después de esto, **3** se hidrolizará en medio ácido para obtener **4**, el cual sufrirá una bromación en condiciones suaves, para obtener **5**. Luego se planea la reducción del grupo nitro de **5** para generar al intermediario **6**. Después **6** se hará reaccionar con SOCl_2 para generar el derivado **7**. Finalmente, se propuso el acoplamiento tipo Suzuki de **7** con el ácido fenilborónico con un catalizador de paladio.

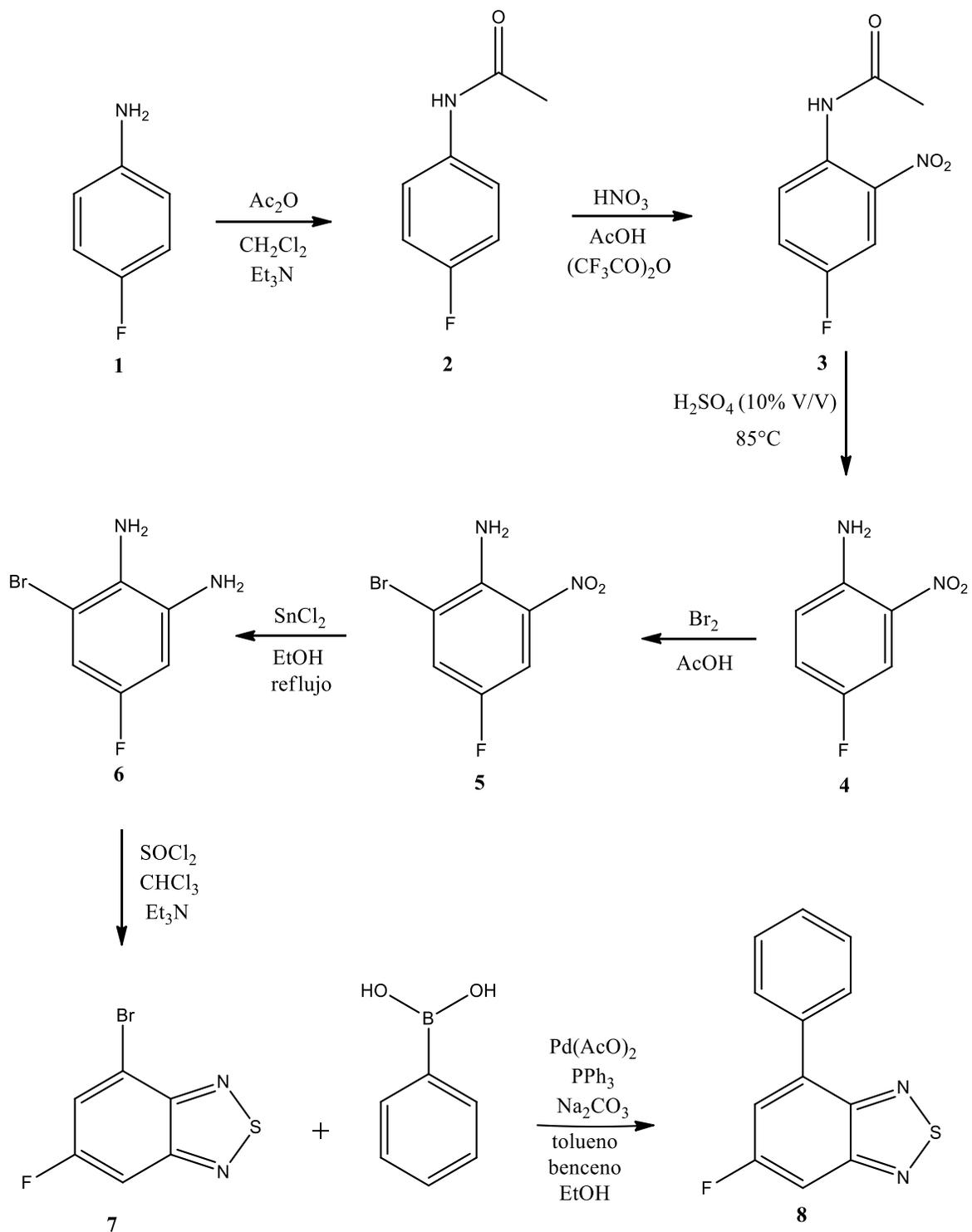
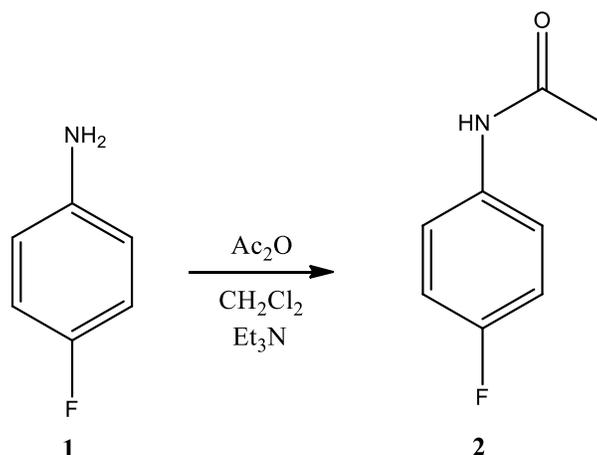


Figura 4.2 Ruta sintética propuesta para obtener el 4-fenil-6-fluoro-2,1,3-benzotiazol

5.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Protección del grupo amino ^[10]



Para proteger al grupo amino de la 4-fluoroanilina, se utilizó el grupo acetato a partir del anhídrido acético en CH₂Cl₂ y Et₃N. La adición del anhídrido acético fue lenta y a 0 °C, debido a que la reacción con el grupo amino es exotérmica.

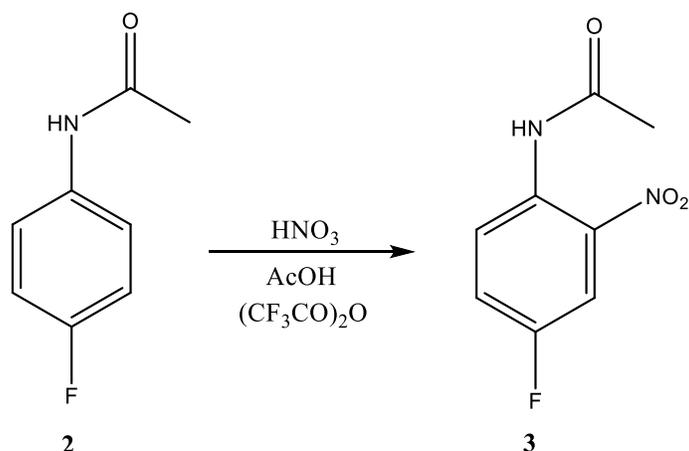
Se decidió proteger a la amina, debido a que el medio de la nitración es ácido y al ser protonada la amina, disminuye la reactividad del anillo hacia la sustitución electrofílica aromática, haciendo que la nitración no se lleve a cabo eficientemente. El grupo protector que se utilizó fue el acetato, ya que su adición es sencilla y la amida obtenida es fácilmente hidrolizable.

En esta técnica se evitó realizar extracciones, debido a que la 4-fluoroanilina se oxida con el oxígeno del medio, y cuando se realizan extracciones el óxido formado se reparte al disolvente orgánico con el producto. Por lo tanto, se decidió obtenerla a través de su precipitación, ya que el óxido formado es soluble en el CH₂Cl₂.

El espectro de IR de **2**, muestra dos bandas intensas y finas en 3301.71 cm^{-1} y 3271.93 cm^{-1} , asignadas para la vibración N-H de la amida y en 1663.26 cm^{-1} y 1617.92 dos bandas intensas y finas, debidas a la vibración del carbonilo, con lo que podemos corroborar que se adicionó el grupo acetato.

En el espectro de RMN- ^1H , se observan señales múltiples en 7.45 ppm, las cuales integran para 3 hidrógenos, de los cuales uno corresponde al hidrógeno de la amida que se encuentra traslapado con la señal de los hidrógenos *orto* a la amida. Después, se tiene un triple en 7.00 ppm, que corresponde a los hidrógenos *orto* al átomo de flúor donde las constantes de acoplamiento *orto* H-H e H-F coinciden en un mismo valor, dando como resultado la multiplicidad de un triple. Finalmente, en 2.15 ppm se presenta una señal simple que integra para 3 hidrógenos, el cual pertenece al CH_3 del grupo acetato.

5.2 Reacción de nitración ^[10]



Se hizo reaccionar la 4'-fluoroacetanilida con HNO₃ (65.5% m/V) a 0 °C, en presencia de AcOH y (CF₃CO)₂. Al realizar la adición del HNO₃, la mezcla de reacción se tornó de color amarillo intenso, lo que sugirió la transformación de la materia prima. Se verificó dicha observación a través de una c.c.f. de la mezcla de reacción, donde se observó al cabo de 5 min la mancha asociada al producto.

Cuando se observó que la reacción había terminado, se adicionaron 20 mL de agua y posteriormente se neutralizó con Na₂CO₃ hasta tener un pH aproximado de 5. Mientras se iba agregando el Na₂CO₃ se observó la precipitación de un sólido, el cual se redisolvió. Sin embargo, al llevar el pH de la disolución por arriba de 5, se observó la formación de un sólido amarillo. Finalmente, se concluyó la neutralización con NaHCO₃ para lograr alcanzar un pH de 8, con el objetivo de evitar la hidrólisis de la amida, dado que esta reacción comienza a temperatura ambiente, aunque no de manera cuantitativa, la cual es una reacción en competencia.

La metodología descrita se desarrolló de esta manera, debido a que cuando se realizaban extracciones con AcOEt, al evaporar el disolvente quedaba un sólido café que no se pudo identificar por c.c.f., ni con RMN-¹H y RMN-¹³C, ya que, en ninguna de éstas técnicas no se observó una señal diferente a la del producto. Además, fue difícil purificar al producto de esta impureza, ya que cuando se intentó su recristalización de un sistema EtOH/H₂O, ese sólido se fundía y al enfriarse coprecipitaba con el producto. La impureza se podía eliminar en la recristalización del siguiente producto, pero se obtenía un rendimiento de reacción muy bajo, debido a que la impureza siempre cristalizaba con una parte del producto. Por esto, que se evitó realizar extracciones con AcOEt, y se optó por obtener mediante su precipitación a pH≈8, con un rendimiento del 87.92%.

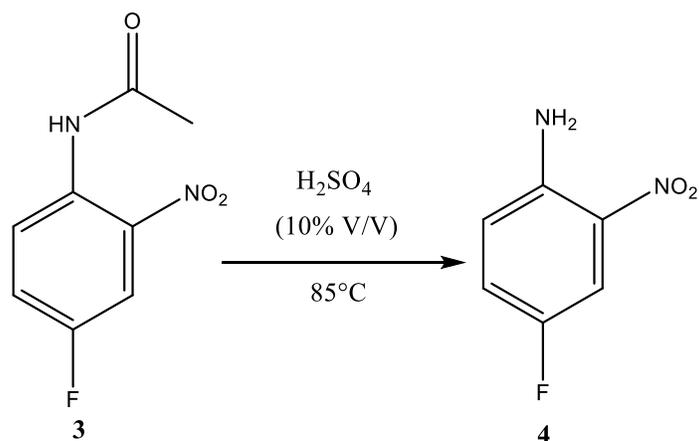
En la espectroscopia de IR se observa una banda en 3273.15 cm⁻¹ que corresponde a la vibración N-H de la amida, en 1678.7 cm⁻¹ la señal del carbonilo y en 1510.10 cm⁻¹ y 1483.37 cm⁻¹ las bandas del grupo nitro (NO₂), las cuales representan el modo de estiramiento asimétrico y simétrico. Con estas últimas señales, se confirmó la sustitución del grupo nitro.

Con el espectro de RMN-¹H, primero se observa la señal del hidrógeno de la amida en 10.16 ppm, luego se tiene un doble de dobles en 8.78 ppm que integra para un hidrógeno, el cual corresponde al hidrógeno *orto* al nitro, ya que al ser un grupo electroattractor fuerte, desplaza a campo bajo la señal de este hidrógeno. Se presenta otro doble de dobles en 7.91 ppm que integra para un hidrógeno, el cual pertenece al hidrógeno *orto* a la amida. Luego se tiene señales múltiples en 7.40 ppm que corresponde para el hidrógeno *orto* al átomo de flúor y *para* al nitro, dado

que es el hidrógeno con mayor multiplicidad porque tiene constantes de acoplamiento *orto* H-H, H-F y una *meta* H-H. Por último, se tiene la señal del CH₃ que se mantiene a 2.29 ppm. Lo cual sugiere que no hay hidrólisis del producto.

Finalmente, en el espectro de RMN-¹³C se tiene en 166.85 ppm la señal del carbonilo, en 154.78 ppm el doble del carbono base de flúor, en 134.32 ppm y 129.03 ppm los carbonos base de nitro y amida respectivamente. Después se presentan los tres metinos que posee la molécula, observando un doble en 121.29 ppm perteneciente al carbono *para* al grupo nitro, una señal simple en 121.76 ppm que pertenece al carbono *orto* a la amida y un doble en 109.90 ppm correspondiente al carbono *orto* al nitro.

5.3 Hidrólisis ácida de la amida



Se colocó la 4-fluoro-2-nitroacetanilida con H₂SO₄ al 10% m/V, y se llevó a una temperatura de 85 °C. Al principio, se observó la formación de una suspensión, y conforme fue aumentando la temperatura se observó que la materia prima se disolvía hasta que alcanzó los 85 °C, donde la mezcla de reacción se volvió una disolución color naranja. Después de 1 h, se dejó llegar a temperatura ambiente la mezcla de reacción y comenzó a precipitar el producto que es un sólido color naranja. Este fenómeno se puede explicar, debido a que el valor de pka del ácido conjugado se espera que esté debajo de cero, provocando que la especie se comporte como un ácido nivelado en agua, por lo cual predomina la forma básica la cual tiene una baja solubilidad en agua. (Figura 5.1)

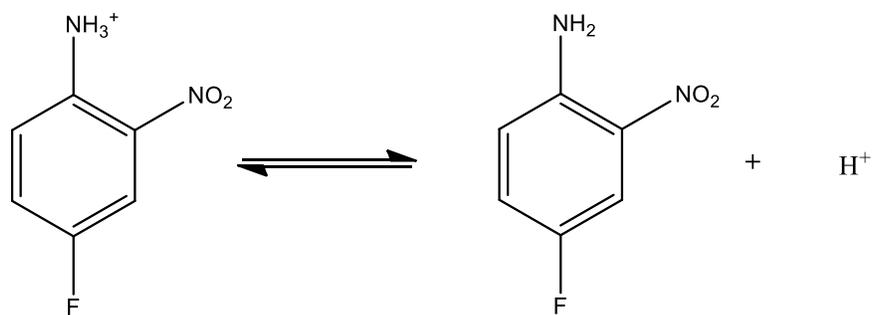


Figura 5.1 Equilibrio de disociación del ácido conjugado de 4.

Cuando se realizó la c.c.f. del producto, se observó que este presentó una menor polaridad al presentar un $R_f = 0.55$, mientras que la materia prima mostró un $R_f = 0.50$ en un sistema 50:50 Hex/AcOEt. Para explicar este fenómeno, se propone un puente de hidrógeno intramolecular que forma un anillo de 6 miembros entre un hidrógeno de la amina y un oxígeno del grupo nitro (figura 5.2), a través de la formación de un puente de hidrógeno interno en la molécula, lo cual hace predominar las interacciones intramoleculares antes que las intermoleculares. Una característica inesperada de la molécula **4** es su solubilidad en disolventes de distinta polaridad, ya que fue soluble a temperatura ambiente en los siguientes disolventes: AcOEt, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , MeOH, EtOH, Acetona y Hexano. En agua presentó una solubilidad parcial a temperatura ambiente, pero total en caliente.

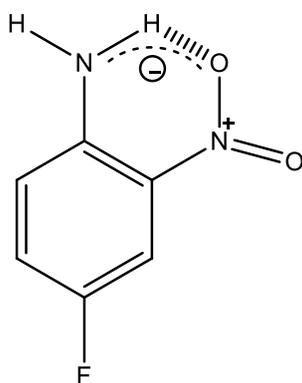


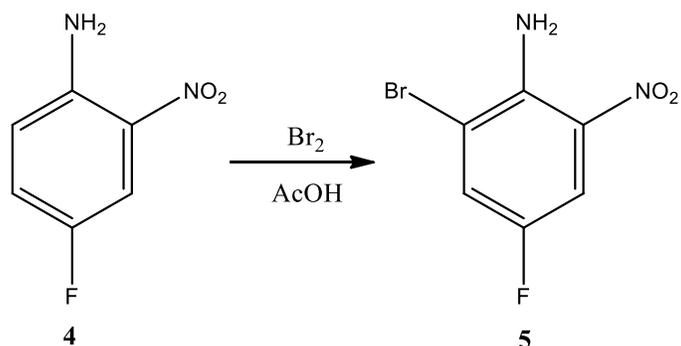
Figura 5.2 Estructura del anillo de 6 miembros de la 4-fluoro-2-nitroanilina

Se corroboró la obtención del producto ya que, en el espectro de IR, se observan dos señales intensas en 3480.23 cm^{-1} y 3354.97 cm^{-1} , que corresponden a la amina, y para el grupo nitro, sólo se observa la banda de 1513.49 cm^{-1} que pertenece al modo de estiramiento asimétrico, que confirma la propuesta del puente de

hidrógeno entre el hidrógeno de la amina y uno de los oxígenos del grupo nitro para formar el anillo de 6 miembros.

En la espectroscopia de RMN-¹H se espera que en las señales se observe una multiplicidad igual a la materia prima **3**, ya que se conserva el mismo número de hidrógenos en el anillo, pero con diferentes desplazamientos debido a que se tiene como sustituyente una amina, que es un grupo electrodonador fuerte, el cual desplaza a los hidrógenos *orto* a campo alto. Primero se puede ver la señal más desplazada en 7.82 ppm, que es el hidrógeno en posición *orto* al grupo nitro. Luego, en 7.19 ppm se observan unas señales múltiples que corresponden al hidrógeno en posición *para* al grupo nitro y al final, el hidrógeno en 6.79 ppm es el protón en posición *orto* a la amina. Por último, se observa la señal de 5.66 ppm, que corresponde a los dos protones de la amina, lo cual confirma que se llevó a cabo la hidrólisis de la amida, así como la desaparición de la señal del metilo. Finalmente, en el DEPT se tienen 3 dobles pertenecientes a los 3 metinos del anillo, en los desplazamientos 124.54 ppm, 120.04 ppm y 111.01 ppm, siendo el primero el carbono en posición *para* al grupo nitro, el segundo el carbono *orto* a la amida y el último el carbono *orto* al grupo nitro. Sólo se presentan las señales de los carbonos terciarios debido a que se usó un equipo de RMN-¹H de 60 MHz, el cual no permitió distinguir los carbonos cuaternarios del ruido del equipo.

5.4 Reacción de bromación^[11]



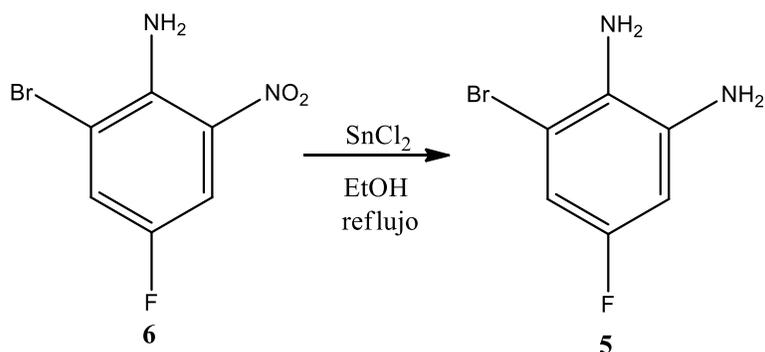
Para la reacción de bromación se puso a agitar una mezcla de AcOH, Br₂ y 4-fluoro-2-nitroanilina por 5h a temperatura ambiente. Esta mezcla toma el color rojo intenso del Br₂, y permanece así hasta que la mezcla se vierte en agua, en este momento se observó la precipitación de un sólido color amarillo y las aguas madres se tornan color amarillo también. Después se dejó reposar por 12 h a una temperatura de -4 °C. Al día siguiente, se filtró el producto, al cual se le realizó una c.c.f. y solo reveló una mancha con un Rf= 0.38. Las aguas madres presentan la misma mancha tenue, sin observarse la mancha correspondiente a la materia prima que tiene un Rf=0.48.

En esta reacción después de las 5 h de agitación, nunca se observó la desaparición de la materia prima en c.c.f, aun cuando en otras ocasiones se dejó en agitación 24 h, la c.c.f. no permitió observar un cambio. Incluso, se intentó elevar la temperatura de la reacción para tratar de terminar la reacción, pero esto no ocurrió, fue hasta los 70 °C que se vio un cambio con la aparición de un nuevo producto en c.c.f., pero seguía apareciendo la mancha de la materia prima sin ningún cambio aparente. Este problema se resolvió cuando se dejó reposar la reacción a una temperatura de -4 °C, después de haberle agregado agua. Cuando se comenzó a hacer esto, ya no

se encontraron remanentes de materia prima en las aguas madre. Con lo anterior, se puede pensar que la reacción es exotérmica, debido a que cuando se bajó la temperatura logró concluirse, con un rendimiento del 92.7%.

En la espectroscopia de IR del producto, se tienen dos señales en 3463.31 cm^{-1} y 3351.92 cm^{-1} correspondiente a la vibración N-H de la amina y en 1506.28 cm^{-1} la señal del modo de vibración de estiramiento asimétrico del nitro. Con esta información no se puede confirmar que se obtuvo el producto **5** dado que muestra señales similares que **4**. En cambio, con la RMN- ^1H se puede observar que ya sólo hay dos señales de hidrógeno en el anillo, dado que el hidrógeno *orto* a la amina ya fue sustituido por bromo, que se confirma con el doble de dobles en 7.9 ppm que pertenece al hidrógeno *orto* al grupo nitro debido a su desplazamiento a campo bajo, con constantes de acoplamiento con valores de 2.94 Hz y 8.8 Hz, que corresponden a los acoplamientos H-H en *meta* e H-F en *orto*, respectivamente. Luego se observa la señal de 7.56 ppm que corresponde al hidrógeno *orto* al bromo el cual presenta constantes de acoplamiento de 3.1 Hz y 6.9 Hz, que también corresponde a los acoplamientos H-H en *meta* e H-F en *orto*, respectivamente. Con esto podemos confirmar que la bromación se dio en la posición esperada. Finalmente, se sigue observando la señal de los hidrógenos correspondientes a la amina.

5.5 Reducción del grupo nitro con SnCl_2 ^[12]

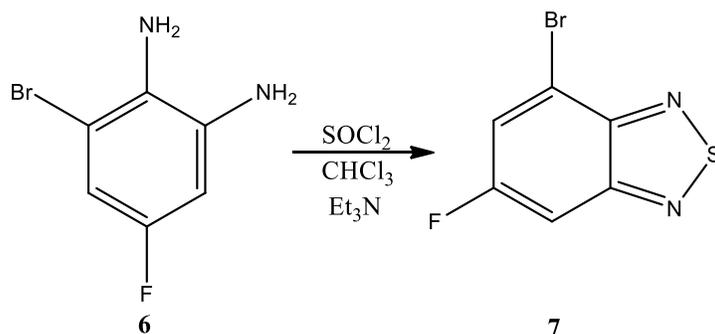


Para esta reacción se calentó a reflujo una mezcla de 2-bromo-4-fluoro-6-nitroanilina y SnCl_2 en EtOH por 5 h. Cuando comenzó el calentamiento, la mezcla se volvió homogénea y presentó un color café oscuro. Después se dejó enfriar y se evaporó el EtOH, para luego agregar AcOEt y una disolución saturada de NaHCO_3 . Precipitó un sólido blanco que fue filtrado sobre celita, y el sólido lavado con AcOEt. Este procedimiento se repitió tres veces. Luego se colectaron las fases orgánicas y se lavaron con NaHCO_3 hasta que ya no se observó la formación de un precipitado. El cual fue filtrado y la fase orgánica fue concentrada al vacío. Al inicio del trabajo de la reacción la fase orgánica tenía una tonalidad gris, pero con el paso del tiempo se tornó de color café. Situación que era esperada dado que se conoce que las aminas y sobre todo las primarias, se oxidan con facilidad. Además, en esta molécula se tienen dos aminas.

Con el espectro de IR se puede confirmar que se llevó a cabo la reducción del grupo nitro, ya que no se encuentra la señal de la vibración N-O. A 3427.45 cm^{-1} , 3372.16 cm^{-1} , 3350.37 cm^{-1} y 3266.50 cm^{-1} , se observan las señales de los modos de vibración de estiramiento simétrico y asimétrico de cada amina. En la

espectroscopia de RMN-¹H se sigue observando los dos sistemas doble de dobles para cada hidrógeno del anillo, pero con un desplazamiento en campo alto, dado que ya no se tiene al grupo nitro que ocasionaba que el hidrógeno *orto* a él se desplazara a campo bajo. Por lo que ahora los desplazamientos para los dos hidrógenos son de 6.71 ppm y 6.40 ppm, y los hidrógenos de las aminas se encuentran como una señal ancha simple en 6.58 ppm. Finalmente, con el DEPT se logró observar los dos metinos del anillo con desplazamientos a 108.98 ppm y 102.43 ppm.

5.6 Reacción de formación del 4-fenil-6-fluoro-2,1,3-benzotiadiazol^[13]



El 3-bromo-5-fluoro-1,2-diaminobenceno se hizo reaccionar con SOCl₂ en presencia de CHCl₃ y Et₃N. En esta reacción se obtuvo un sólido café con un rendimiento del 75.91% en crudo. Para purificar este producto se le realizó una cromatografía en columna tipo flash con un sistema de elución 95:5 Hex/AcOEt. Al final, se obtuvo el producto puro con un rendimiento del 53.5%.

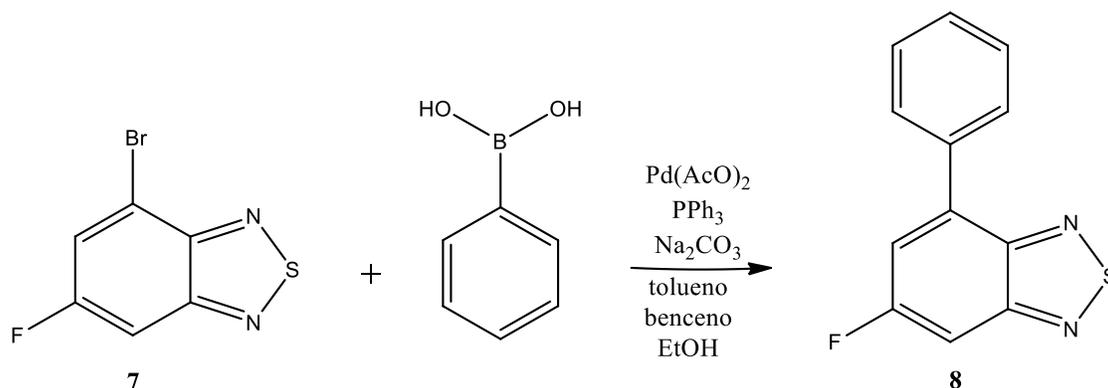
En la espectroscopia de RMN-¹H, se observan dos dobles que integran para un hidrógeno cada uno, con una constante de acoplamiento de 8.4 Hz en ambos casos, el primero con un desplazamiento de 7.73 ppm que corresponde al hidrógeno *orto* al nitrógeno, y el segundo con un desplazamiento de 7.61 correspondiente al hidrógeno *orto* al átomo de bromo. También es notable la desaparición de la señal de los hidrógenos de las aminas.

En la RMN-¹³C, se observan los 6 diferentes carbonos del anillo, teniendo el primero la señal del carbono base de flúor como un doble en 162.95 ppm, el segundo la señal del carbono base de nitrógeno en posición *meta* a flúor con un doble en 153.87 ppm, el tercero la señal simple del carbono base de nitrógeno *orto* al bromo en 150.91 ppm, el cuarto el metino *orto* al bromo con un doble en 124.00 ppm, el quinto

el carbono base de bromo con un doble en 115.08 ppm y por último, el metino *para* al bromo con un doble en 104.38 ppm.

Finalmente, para corroborar la presencia del átomo de bromo en la molécula, se realizó una espectrometría de masas, donde se notó el patrón isotópico del bromo en ión molecular, prueba contundente de la presencia de bromo en la molécula. Presentando un $[M]^+$ en 231.9 y un $[M]^{+2}$ en 233.9, con una intensidad del 100% para ambos.

5.7 Acoplamiento tipo Suzuki^[15]



En esta reacción se comenzó con la preparación del catalizador de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, mezclando $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ en tolueno, seguido de PPh_3 . Esto se realizó en atmósfera de nitrógeno debido a que el catalizador es sensible al oxígeno del medio, y se agitó por 1 h. Durante este tiempo, en la mezcla de reacción se observaba como un sólido de color amarillo oscuro. Después se elevó la temperatura a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y se adicionaron el 4-bromo-6-fluoro-2,1,3-benzotriazol disuelto en benceno y el ácido fenilborónico en etanol. Después de esta adición se tornó la mezcla de color café claro. Posteriormente, se incrementó la temperatura a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y se adicionó una disolución 1 mol/L de Na_2CO_3 y se mantuvo esta temperatura por 3h. En este momento se veía una mezcla con dos fases, la fase orgánica era de color café y la acuosa transparente. Finalmente, se separó la fase orgánica, se lavó con agua y se concentró al vacío. Al producto se le realizó una cromatografía tipo flash con un sistema de elución 95:2.5:2.5: Hex/AcOEt/ CH_2Cl_2 . Al final, se obtuvo el producto en mezcla con su materia prima, debido a que tienen el mismo R_f con la diferencia de que el producto fluoresce de color azul en onda larga.

Se obtuvo el espectro de RMN-¹H, pero no se logró interpretar y obtener información que permitiera confirmar la estructura, debido a que la mayor parte de las señales están traslapadas, como era de esperarse debido a que ya se tiene una molécula con dos anillos aromáticos, por lo tanto se carece de información para confirmar que se tiene el producto esperado.

Sin embargo, en RMN-¹³C, a pesar de que aún se tiene una mezcla de productos con la materia prima, las señales de cada uno son apreciables y no se encuentran traslapadas, siendo las del producto las de mayor intensidad. De las señales que pertenecen al producto, se observa el doble del carbono base de flúor en 155.56 ppm, el doble del carbono base de nitrógeno *meta* al flúor en 155.56 ppm, la señal simple del carbono base de nitrógeno *para* al flúor en 150.76 ppm, la señal simple del carbono del benceno que está formando el acoplamiento C-C 135.99, el doble del carbono que tiene benceno como sustituyente, las 3 señales simples de los metinos correspondientes al anillo de benceno en 129.14 ppm, 128.99 ppm y 128.63 ppm, el doble del metino orto al benceno en 119.01 ppm y finalmente el doble del metino para al benceno en 103.49 ppm.

Debido a que las señales en la RMN-¹H no se podían describir, se realizó un experimento de HSQC, con el cual se pudo asignar que las señales de 7.938 ppm a 7.906, pertenecen al anillo de benceno que fue acoplado al 4-bromo-6-fluoro-2,1,3-benzotiadiazol.

6.CONCLUSIONES

- Se logró desarrollar una metodología para sintetizar el 4-fenil-6-fluoro-2,1,3-benzotiadiazol, una molécula intermediaria de un posible aceptor, de la parte donadora dentro de celdas fotovoltaicas orgánicas heteromezcladas voluminosas.
- Se sintetizó y caracterizó mediante espectroscopia de RMN-¹³C y EM, una molécula nueva **8**, que no se encuentra descrita en la literatura.
- Se realizó la caracterización de cada uno de los intermediarios de la ruta de síntesis propuesta, mediante el uso de técnicas espectroscópicas apropiadas, de IR, RMN-¹H y RMN-¹³C, y EM.
- Se lograron optimizar las metodologías para la síntesis de **2**, **3**, **4** y **5**.

7.SECCIÓN EXPERIMENTAL

NOTAS

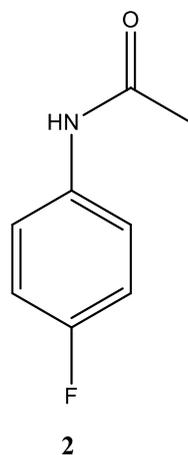
- Los reactivos utilizados para la síntesis de los compuestos son de grado RA o QP.
- Se utilizó sílica gel 60 como fase estacionaria en las cromatografías en columna. La técnica empleada fue de tipo “flash” [10].
- El avance de las reacciones fue observado mediante el uso de cromatoplasmas de TLC Plates SILICA GEL 60 F-254, y fueron reveladas usando lámpara de UV de onda corta y larga, una cámara de yodo sólido, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ y ninhidrina.
- Los espectros de infrarrojo (IR) se adquirieron usando un espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum 400 FT.IR/FT.FIR Spectrometer usando el accesorio Universal ATR Sampling Accesory.
- En la descripción de los espectros de IR, (I) significa muy intensa, (i) intensa, (m) media, (a) ancha, (f) fina, (F) muy fina y las bandas están en una escala de cm^{-1} .
- Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), se obtuvieron en un equipo Varian Unity Inova de 300 MHz y 60 MHz. La referencia interna utilizada fue TMS.
- En RMN- ^1H , la multiplicidad se describe de la siguiente manera; (s): señal simple, (dd): doble de dobles, (m): señales múltiples, (sa): señal simple ancha y (J): la constante de acoplamiento en Hertz (Hz).
- Los puntos de fusión de los compuestos, fueron determinados en un aparato de Fischer-Jones, marca Osyma ©, de 120 V.

4'-fluoroacetanilida (2)

En un matraz de fondo redondo se adicionaron 5 mL (52.8 mmol) de 4-fluoroacetanilida, 25 mL de CH₂Cl₂ y 7.5 mL de Et₃N. Después, se adicionaron lentamente a 0°C, 7.5 mL (79.4 mmol) de (AcO)₂ con un embudo con presión compensada a la mezcla anterior. Al término de la adición, se dejó en agitación por 20 min a temperatura ambiente, enseguida se agregaron 15 mL de agua y precipitó el producto, el cual fue aislado por filtración al vacío. Se obtuvieron 7.4794 g de un sólido blanco (p. f.= 150-152 °C) con un rendimiento del 92.52%.

IR: (FTIR por reflectancia ATR) λ^{-1} (cm⁻¹), 3301.71 (i,f), 3271.93 (i,f), 1663.26 (i,f), 1617.92 (i,f).

RMN-¹H: (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm], 7.45 (m, 3H); 7.00 (t, 2H, J = 8.7), 2.15 (s, 3H).



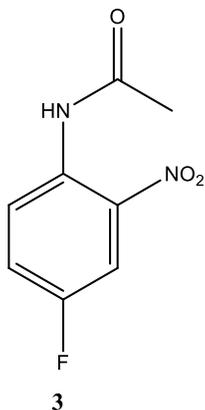
4-fluoro-2-nitroacetanilida (3)

En un matraz de fondo redondo se adicionaron 5 g (32.7 mmol) de la 4-fluoroacetanilida y 16 mL de AcOH a un matraz bola. Enseguida, se adicionaron 15.4 mL de $(CF_3CO)_2O$ a $0^\circ C$, seguido de 3.2 mL (33.3 mmol) de HNO_3 al 65.5% m/V, los cuales fueron adicionados lentamente a la misma temperatura. Al término de la adición, se dejó en agitación por 5 min y luego se agregaron 20 mL de agua. Se adicionó Na_2CO_3 hasta llegar a un $pH \approx 5$ y se completó la neutralización con $NaHCO_3$ hasta llegar a un $pH \approx 8$. Se filtró el producto. Se obtuvieron 5.6898 g de un sólido amarillo (p. f.= $68^\circ C$) con un rendimiento del 87.92%.

IR: (FTIR por reflectancia ATR) λ^{-1} (cm^{-1}), 3273.15 (i, a), 1678.7 (i, f), 1510.10 (l, a), 1483.37 (l,a).

RMN- 1H : (300 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm], 10.16 (sa, 1H); 8.78 (dd, 1H, $J = 5.4, 9.6$); 7.91 (dd, 1H, $J = 3.3, 8.7$); 7.40 (m, 1H); 2.29 (s, 3H).

RMN- ^{13}C : (15 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm], 166.85 (s, 1C); 154.78 (d, 1C, $J = 245.5$ Hz); 134.32 (s, 1C); 129.03 (s, 1C); 121.29 (d, 1C, $J = 31.6$ Hz); 121.76 (s, 1C); 109.90 (d, 1C, $J = 28.47$), 23.02 (s, 1C).



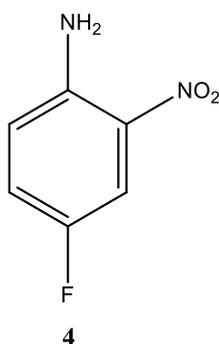
4-fluoro-2-nitroanilina (4)

En un matraz de fondo redondo se adicionaron 5.6898 g (28.7 mmol) de 4-fluoro-2-nitroacetanilida con 128 mL de H₂SO₄ 10% (V/V) y se calentó la mezcla a 85 °C por 1 h. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y precipitó el producto. El producto fue aislado por filtración, obteniendo 4.2073 g de un sólido anaranjado (p. f.= 92-94 °C) con rendimiento del 93.79%.

IR: (FTIR por reflectancia ATR) λ^{-1} (cm⁻¹), 3480.23 (i, f), 3354.96 (l, a), 1513.49 (i,f).

RMN-¹H: (60 MHz, CDCl₃) δ [ppm], 7.82 (dd, 1H, J= 2.9, 9); 7.19 (m, 1H); 6.79 (dd, 1H, J = 4.7, 9.2), 5.66 (sa, 2H).

DEPT (135): (15 MHz, CDCl₃) δ [ppm], 124.54 (d, 1C, J=23.8); 120.04 (d, 1C, J=7.26); 111.01 (d, 1C, 26.1).

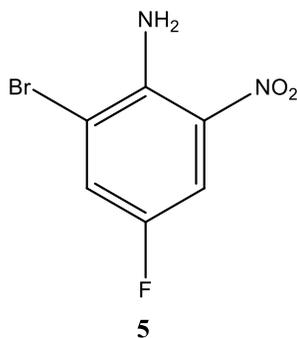


2-bromo-4-fluoro-6-nitroanilina (5)

En un matraz de fondo redondo se adicionaron 6.2 mL de AcOH y 0.79 mL (1.53 mmol) de Br₂. Después, se adicionaron 2 g (1.28 mmol) de 4-fluoro-2-nitroanilina y se dejó en agitación por 5 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la mezcla de reacción fue adicionada a 50 mL de agua, y se dejó reposar a -4 °C durante 12 h. Al día siguiente, el producto fue aislado por filtración, obteniendo 2.7927 g de un sólido amarillo (p. f.= 71 °C), con un rendimiento del 92.7%.

IR: (FTIR por reflectancia ATR) λ^{-1} (cm⁻¹), 3463.31 (d, f), 3351.92 (m, a), 1506.28 (l, a).

RMN-¹H: (60 MHz, CDCl₃) δ [ppm], 7.90 (dd, 1H, J= 2.94, 8.8); 7.56 (dd, 1H, J= 3.1, 6.9); 6.45 (sa, 2H).



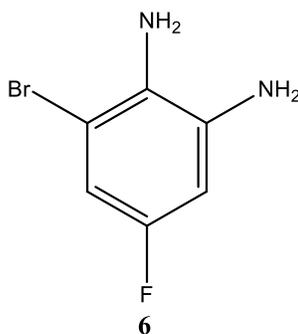
3-bromo-5-fluoro-1,2-diaminobenceno (6)

En un matraz de fondo redondo se adicionaron 2.1636 g (9.21 mmol) de 2-bromo-4-fluoro-6-nitroanilina, 8.7239 g (46.01 mmol) de SnCl₂ y 7.7 mL de EtOH. Se colocó en agitación y se calentó a reflujo durante 5 h. Al término del tiempo, se evaporó el EtOH, y se le agregaron 16 mL de AcOEt y 30 mL de una solución saturada de NaHCO₃. La mezcla fue filtrada sobre celita y se lavó el sólido con 16 mL de AcOEt tres veces. Se colectaron las fases orgánicas y fueron lavadas con NaHCO₃ hasta que ya no precipitó más sólido, se filtró y lavó con 16 mL de AcOEt. Se eliminó el disolvente por evaporación a presión reducida (rotavapor), obteniendo 1.0781 g de un sólido café, con un rendimiento del 57.1%

IR: (FTIR por reflectancia ATR) λ^{-1} (cm⁻¹), 3427.45 (l,f), 3372.16 (l,f), 3350.37 (l,f), 3266.50 (i, a).

RMN-¹H: (60 MHz, CDCl₃) δ [ppm], 6.71 (dd, 1H, J= 2.8, 8.2); 6.40 (dd, 1H, J= 2.8, 9.6); 6.58 (sa, 4H).

DEPT (135): (15 MHz, CDCl₃) δ [ppm], 108.98 (d, 1C, J=25.2 Hz); 102.43 (d, 1C, J=25.2 Hz).



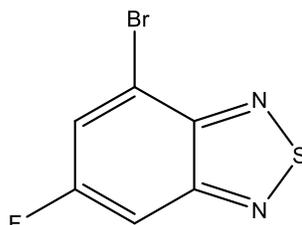
4-bromo-6-fluoro-2,1,3-benzotiadiazol (7)

En un matraz de fondo redondo se colocaron 1 g (4.88 mmol) de 3-bromo-5-fluoro-1,2-diaminobenceno con 2 mL de CHCl_3 y 2.7 mL de Et_3N en agitación. Se adicionó lentamente a 0°C , una disolución de 0.53 mL (7.31 mmol) de SOCl_2 con 5 mL de CHCl_3 . Al terminar la adición, se calentó a reflujo por 5 h. Transcurrido el tiempo, se realizaron dos lavados con agua, y se colectaron las fases orgánicas, las cuales se lavaron con una disolución saturada de NaCl . El disolvente fue eliminado por evaporación a presión reducida (rotavapor). Se obtuvieron 0.6082 g de un sólido amarillo, con un rendimiento del 53.5%.

RMN- ^1H : (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm], 7.73 (d, 1H, $J= 8.4$); 7.61 (d, 1H, $J=8.4$)

RMN- ^{13}C : (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm], 162.95 (d, 1C, $J= 253.9$); 153.87 (d, 1C, $J= 14.6$); 150.91 (s, 1C); 124.00 (d, 1C, $J= 31.7$); 115.08 (d, 1C, $J= 12.7$); 104.38 (d, 1C, $J= 23.63$).

EM: m/z: 231.9 $[\text{M}]^+$, $I=100\%$; 233.9 $[\text{M}]^{+2}$, $I=100\%$



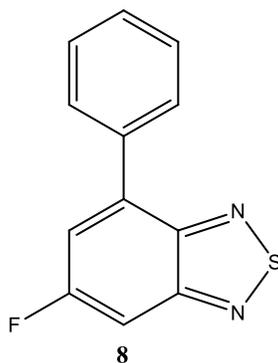
7

4-fenil-6-fluoro-2,1,3-benzotiadiazol (8)

En un matraz de fondo redondo se colocaron 0.0431 g (0.192 mmol) de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y se agregaron 5 mL de tolueno bajo atmósfera de N_2 . Enseguida se adicionaron 0.2065 g (0.787 mmol) de PPh_3 y se dejó en agitación por 1 h en atmósfera de N_2 . Después la mezcla de reacción se llevó a 60 °C y se adicionaron 0.5589 g (2.4 mmol) de 4-bromo-6-fluoro-2,1,3-benzotiadiazol en 2.5 mL de benceno. Enseguida, se agregaron 0.3215 g (2.64 mmol) de ácido fenilborónico en 5 mL de EtOH. éstas dos últimas disoluciones se adicionaron bajo atmósfera de N_2 . Posteriormente, se llevó la temperatura a 80 °C y se adicionaron 14.4 mL de Na_2CO_3 (1 mol/L). Se mantuvo la reacción a esta temperatura por 3 h. Finalmente, se separó la fase orgánica, se lavó con agua y se eliminó el disolvente por evaporación a presión reducida (rotavapor). Se obtuvieron 0.4123 g con un rendimiento del 74.73% en crudo.

RMN- ^{13}C : (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm], 163.57 (d, 1C, J= 250.5 Hz); 155.56 (d, 1C, J= 14.6 Hz); 150.76 (s, 1C); 135.99 (s, 1C); 135.54 (d, 1C, J= 10.7 Hz); 129.14 (s, 1C); 128.99 (s, 1C); 128.63 (s, 1C); 119.01 (d, 1C, J= 29.63 Hz); 103.49 (d, 1C, J= 23.7).

EM: m/z: 229.1 $[\text{M}]^+$



8. REFERENCIAS

1. Mazzi, K.; Luscombe, C. The future of organic photovoltaics, *Chem. Soc. Rev* **2015**, *44*, 78-90.
2. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D.; Levi, D.H.; Ho-Baillie; Anita, W. Y. Solar cell efficiency tables (version 49), *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2017**, *25*, 3-13.
3. Kaur, N.; Singh, M.; Pathak, D.; Wagner, T.; Nunzi, J.M. Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism, *Synthetic Metals* **2014**, *190*, 20–26.
4. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
5. Fung, D.; Choy, W.; Chapter 1 Introduction to Organic Solar Cells, *Organic Solar Cells. Materials and Device Physics*, 1st ed, Choy W.; London, 2013, 1-15.
6. Zhou, H.; Yang, L.; You, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules* **2012**, *45*, 607–632.
7. Scharber, M.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A.; Brabec, C.J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells – Towards 10% Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
8. Hachmann, J.; Olivares-Amaya, R.; Jinich, A.; Appleton, A. L.; Blood-Forstyle, M. A.; Seress, L. R.; Román-Salgado, C.; Trepte, K.; Atahan-Evrenk, S.; Süleyman Er; Shrestha, S.; Mondal, R.; Sokolov, A.; Bao, Z; Aspuru-Guzik, A. Lead candidates for high-performance organic photovoltaics from high-

- throughput quantum chemistry – the Harvard Clean Energy Project, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 698–704.
9. Chen, H. Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency, *Nature Photonics* **2009**, *3*, 649-653.
 10. Brindisi, M.; Brogi, S.; Marami, S.; Grillo, A.; Borrelli, G.; Butini, S.; Novellino, E.; Allarà, M.; Ligresti, A.; Campiani, G.; Di Marzo, V.; Gemma, S. Harnessing the pyrroloquinoxaline scaffold for FAAH and MAGL interaction: definition of the structural determinants for enzyme inhibition, *RSC. Adv.* **2016**, *6*, 64651-64664.
 11. Adams, R.; Rinehart, K. L. Directed Biosynthesis of 5''-fluoropactamycin in *Streptomyces pactum*, *The Journal of Antibiotics* **1994**, *47*, 1456-1465.
 12. Hoffmann-la Roche F.; Aliagas-Martin I.; Crawford J.; Lee W.; Mathieu S.; Rudolph J.; Serine/Threonine PAK1 Inhibitors, U.S. Patent WO2013/26914 A1, February 24, 2013.
 13. Mancilha, F. S.; DaSilveira Neto, B. A.; Lopes, A. S.; Moreira Jr., P. F.; Quina, F.H.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. Are Molecular 5,8- π -Extended Quinoxaline Derivatives Good Chromophores for Photoluminescence Applications?, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4924-4933.
 14. Zimdars, S.; Langhals, H.; Knochel, P. Functionalization of the Benzo[c][1,2,5]thiadiazole Scaffold via Mg-, Zn- and Mn-Intermediates, *Synthesis* **2011**, *8*, 1302-1308.

15. Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. Band-Gap Engineering of Donor-Acceptor-Substituted π -Conjugated Polymers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1235-1243.
16. Still, W.; Kahn, M.; Mitra, A. Rapid Chromatographic Technique for preparative separations with modern Resolution, *J. of Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2935.