



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE COMPUESTOS  
DERIVADOS DE TIAZOL Y TIADIAZOL**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA**

**RAÚL MOLINA ESCOBEDO**



**Directora de Tesis**

**Dra. Martha Eugenia Albores Velasco**

**Ciudad Universitaria, Cd. Mx.**

**AÑO 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: Martha Eugenia Albores Velasco

**VOCAL:** Profesor: José Manuel Méndez Stivalet

**SECRETARIO:** Profesor: Fernando León Cedeño

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Ana Adela Sánchez Mendoza

**2° SUPLENTE:** Profesor: Aldo Arellano Hernández

Este trabajo se realizó en el laboratorio 202 del departamento de Química Orgánica en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

Agradecimiento a CONACYT por el financiamiento económico para el desarrollo de esta Tesis con el N° de Proyecto 245754

**ASESOR DEL TEMA: Martha Eugenia Albores Velasco**

**SUSTENTANTE: Raúl Molina Escobedo**

## **Contenido**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introducción</b>  | <b>5</b>  |
| <b>2. Antecedentes</b>  | <b>7</b>  |
| <b>2.1 Celdas orgánicas fotovoltaicas</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2.1.1 Mecanismo general del proceso de transformación de energía luminosa a energía eléctrica</b>                    | <b>9</b>  |
| <b>2.1.2 Celdas fotovoltaicas de "Heterounión"</b>  | <b>11</b> |
| <b>2.1.3 Diseño y selección de las moléculas con las propiedades necesarias para la elaboración de celdas solares</b>   | <b>12</b> |
| <b>2.1.4 Reacciones de acoplamiento entre dos heterocícl</b><br><b>y/o compuestos aromáticos</b>                        | <b>14</b> |
| <b>2.2 Tiadiazoles</b>  | <b>16</b> |
| <b>2.2.1 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol</b>  | <b>16</b> |
| <b>2.2.2 Síntesis de 4-bromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol y 4,7-dibromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol para su acoplamiento</b> | <b>18</b> |
| <b>2.2.3 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol</b>   | <b>19</b> |
| <b>2.2.4 Síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol para su acoplamiento</b>                              | <b>21</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.3 Tiazoles</b>   | <b>22</b> |
| <b>2.3.1 Obtención de Fenilacetaldehído</b>                           | <b>23</b> |
| <b>2.3.2 Halogenación de Fenilacetaldehído</b>                        | <b>24</b> |
| <b>2.3.3 Tioformamida</b>   | <b>24</b> |
| <b>2.3.4 Síntesis de Feniltiazoles</b>                                | <b>25</b> |
| <b>2.3.5 Síntesis de 5-feniltiazol y 4-feniltiazol</b>                | <b>26</b> |
| <b>3. Justificación e hipótesis</b>                                   | <b>27</b> |
| <b>3.1 Justificación</b>  | <b>27</b> |
| <b>3.2 Hipótesis</b>  | <b>28</b> |
| <b>4. Objetivos</b>   | <b>28</b> |
| <b>5. Resultados y discusión</b>                                      | <b>29</b> |
| <b>5.1 Síntesis de tiadiazoles</b>                                    | <b>29</b> |
| <b>5.1.1 Síntesis de-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol</b>                    | <b>29</b> |
| <b>5.1.2 Síntesis de 4-bromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol</b>            | <b>31</b> |
| <b>5.1.3 Síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5.benzo-[c]-tiadiazol</b>        | <b>33</b> |
| <b>5.1.4 Síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol</b> | <b>34</b> |
| <b>5.2 Síntesis de tiazoles</b>                                       | <b>36</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>5.2.1 Obtención de fenilacetaldehído</b>                           | <b>37</b> |
| <b>5.2.2 Desprotección de cetales por microondas</b>                  | <b>37</b> |
| <b>5.2.3 Bromación de fenilacetaldehído</b>                           | <b>38</b> |
| <b>5.2.4 Síntesis de bromuro de fenacilo</b>                          | <b>39</b> |
| <b>5.2.5 Síntesis de tioformamida</b>                                 | <b>41</b> |
| <b>5.2.6 Síntesis de 5-feniltiazol</b>                                | <b>43</b> |
| <b>5.2.7 Síntesis de 2-amino-5-feniltiazol</b>                        | <b>46</b> |
| <b>5.2.8 Síntesis de 2-amino-4-feniltiazol</b>                        | <b>47</b> |
| <b>6. Parte experimental</b>  | <b>51</b> |
| <b>6.1 Síntesis de Tiadiazoles</b>                                    | <b>51</b> |
| <b>6.1.1 Síntesis de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol</b>                    | <b>51</b> |
| <b>6.1.2 Síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol</b>        | <b>52</b> |
| <b>6.1.3 Síntesis de 4-bromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol</b>            | <b>53</b> |
| <b>6.1.4 Síntesis de 2,5-Dibromo-3,4-diaminopiridina</b>              | <b>54</b> |
| <b>6.1.5 Síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol</b> | <b>54</b> |
| <b>6.2 Síntesis de tiazoles</b>                                       | <b>55</b> |
| <b>6.2.1 Síntesis <math>\alpha</math>-bromoacetofenona</b>            | <b>55</b> |
| <b>6.2.2 Síntesis de 2-amino-4-feniltiazol</b>                        | <b>55</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>6.2.3 Síntesis de fenilacetaldehído</b>                          | <b>56</b> |
| <b>6.2.4 Síntesis de <math>\alpha</math>-bromofenilacetaldehído</b> | <b>56</b> |
| <b>6.2.5 Síntesis de 2-amino-5-feniltiazol</b>                      | <b>57</b> |
| <b>6.2.6 Síntesis de 5-feniltiazol</b>                              | <b>57</b> |
| <b>6.2.7 Síntesis de Tioformamida con el Reactivo de Lawesson</b>   | <b>58</b> |
| <b>6.2.8 Síntesis de Tioformamida con Pentasulfuro de Fósforo</b>   | <b>58</b> |
| <b>7. Conclusiones</b>  | <b>59</b> |
| <b>8. Perspectivas futuras</b>                                      | <b>60</b> |
| <b>9. Espectroscopía</b>  | <b>61</b> |
| <b>10. Bibliografía</b>   | <b>73</b> |

## 1. Introducción

En este trabajo se estudió la síntesis de: (A) 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol, (B) 4-bromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol, (C) 4,7-dibromo-1,2,5-[c]-benzotiadiazol, (D) 4,7-dibromo-[3,4-c]-piridino-1,2,5-tiadiazol, (E) 5-feniltiazol, (F) 2-amino-5-feniltiazol y (G) 2-amino-4-feniltiazol, que forman parte de un gran número de tetrámeros lineales de heterociclos, cuyas propiedades electrónicas se calcularon en el Proyecto de Energía Limpia.

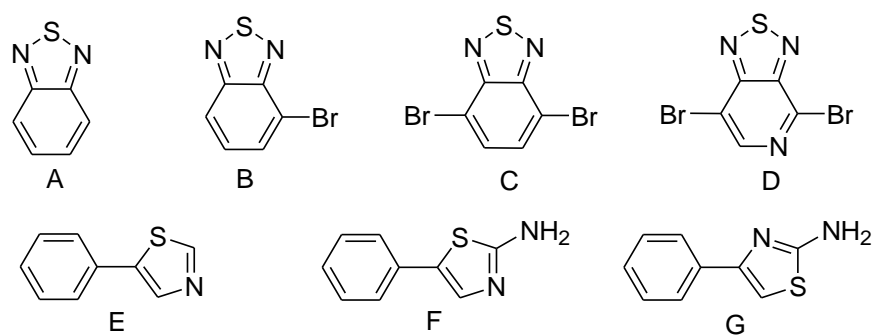


Figura 1: Compuestos sintetizados

En este proyecto de la Universidad de Harvard con la colaboración de la Facultad de Química, se desarrollan nuevos materiales para la próxima generación de celdas solares (1).

Después de un proceso de filtro empleando cálculos teóricos, se propusieron moléculas con propiedades óptimas para ser usadas en Celdas Solares Orgánicas. Para obtener estas moléculas se requiere la preparación de monómeros heterocíclicos y su posterior acoplamiento para formar tetrámeros, mediante reacciones de Heck, Suzuki, Stille, Negishi, u otras similares.



En esta tesis se seleccionaron monómeros abundantes en los tetrámeros calculados y dos dímeros que contienen tiazol.

El 1,2,5 [c]- piridinotiadiazol, 1,2,5 [c]- benzotiadiazol, forman parte de un gran número de tetrámeros, por lo que se sintetizaron estos compuestos y sus derivados bromados, a partir de la reacción de las diaminas correspondientes, con cloruro de tionilo, para llevar a cabo su posterior bromación. El dímero 5-feniltiazol se sintetizó mediante la reacción de Hantzsch, a partir de 2-bromo-fenilacetaldehído y tioformamida. Los compuestos se caracterizaron por métodos espectroscópicos.

Debido a que el 5-feniltiazol se obtiene con materias primas reguladas por instituciones federales, se sintetizó también un compuesto análogo: el 4-fenil-2-aminotiazol, el cual se puede transformar al 4-feniltiazol. Las materias primas del isómero en posición 4 son asequibles y de menor costo.

Mediante cálculos teóricos se determinó la diferencia energética entre los orbitales frontera de la moléculas de ambos feniltiazoles (band-gap), no varía de forma significativa, por lo que se podría sustituir el isómero con fenilo en posición 5 por su isómero, en los tetrámeros.

## **2. Antecedentes**

### **2.1 Celdas orgánicas fotovoltaicas**

Las celdas orgánicas fotovoltaicas (COF), consisten en una delgada capa constituida por compuestos orgánicos que puede absorber luz y convertirla en electricidad. (2) El mecanismo mediante el cual estos dispositivos convierten la luz en corriente eléctrica, se denomina efecto fotovoltaico.

El equilibrio entre facilidad de producción y costo, ha favorecido comercialmente las celdas solares a base de Silicio, que han alcanzado una eficiencia cercana al 25%, con altos costos de producción. Esto ha mantenido el uso excesivo de los combustibles fósiles. El desarrollo de las COF han sido una promesa durante 25 años, debido a su bajo costo, así como la abundancia de los materiales base.

En 1959 se describió la primera celda fotovoltaica orgánica basada en un cristal individual de antraceno (3). Las celdas basadas en materiales orgánicos tienen una eficiencia insuficiente que se atribuyó a la naturaleza aislante de los semiconductores orgánicos.

En los primeros dispositivos, las capas constituyentes de la celda medían cientos de micrones de grosor, lo cual producía altas resistencias y en consecuencia una baja eficiencia. En 1986 hubo un gran avance usando celdas fotovoltaicas de doble capa, constituidas de una película delgada de ftalocianina de cobre (II) y un derivado de perileno tetracarboxílico (3).

Otro ejemplo de celdas solares es el de derivados de *PPV*, Poli( *p*-fenilenvinileno) como donadores de electrones y derivados de fulerenos como aceptores, que alcanzan eficiencias del 3%.

Sin embargo, las eficiencias de las celdas de silicio alcanzan el 15%, lo que significa que se necesitan mayores desarrollos en las celdas orgánicas para mejorar su eficiencia.

Las moléculas orgánicas con propiedades conductoras, están constituidas por un número no muy grande de monómeros, con enlaces  $\pi$  conjugados y que forman cristales.

Estos cristales se diferencian de los cristales de silicio o de carbono (diamante) ya que los polímeros, que son moléculas con enlaces covalentes, interactúan mediante fuerzas débiles (fuerzas de van der Waals), mientras que en los cristales inorgánicos los iones están fuertemente unidos por enlaces iónicos.

Esta diferencia origina que los cristales iónicos, cuyos estados energéticos son bajos y su matriz cristalina ordenada, permanezcan inalterados y favorezcan el transporte de excitones de una manera más eficiente, mientras que en los cristales de enlace covalente, el estar unidos por atracciones débiles, el movimiento de cargas en diferentes direcciones origina que su conductividad sea baja y que su eficiencia se altere con mucha facilidad.

Cabe señalar que, pese a la facilidad con que se interrumpe el orden energético en compuestos covalentes, los cristales de tetrámeros de compuestos heterocíclicos mantienen un orden considerable.

Las moléculas que se requieren para este proyecto son tetrámeros de compuestos heterocíclicos, acoplados por enlaces carbono-carbono, (4). Estos tetrámeros presentan mejores niveles de conducción que los conductores poliméricos.

### **2.1.1 Mecanismo general del proceso de transformación de energía luminosa a energía eléctrica. (5)**

Para que una celda solar orgánica funcione, entre los dos electrodos se intercalan dos materiales orgánicos activos, uno llamado donador (D) y el otro aceptor (A). Al menos uno de los electrodos debe ser transparente para permitir la foto-excitación de los materiales activos. La estructura de la celda se debe construir sobre un soporte inerte, el cual puede ser de vidrio, plástico, lámina metálica, etc.

El mecanismo del proceso consiste de tres etapas fundamentales:

1.- En la primera etapa de este proceso, el material orgánico absorbe el fotón incidente. La absorción de fotones activa a los electrones de un compuesto convirtiéndolos en excitones. Los altos coeficientes de absorción de luz de las moléculas orgánicas hacen que una capa de un espesor de unos cientos de nanómetros sea suficiente para absorber la luz incidente. Con el fin de lograr una gran producción de excitones, el espectro de absorción del material (D/A) debe ser similar al espectro solar. Cuando los excitones alcanzan una interfase donador-aceptor, ocurre una transferencia rápida de electrones de una molécula donadora a una aceptora, en el intervalo de los picosegundos.

Esto se favorece si el band gap (gradiente de energía entre los niveles HOMO y LUMO del donante al aceptor) es pequeño.

La migración constante de electrones genera un trabajo eléctrico, ya que los excitones se disocian y los iones van hacia los electrodos correspondientes (ánodo y cátodo), de tal forma que se origina la energía eléctrica.

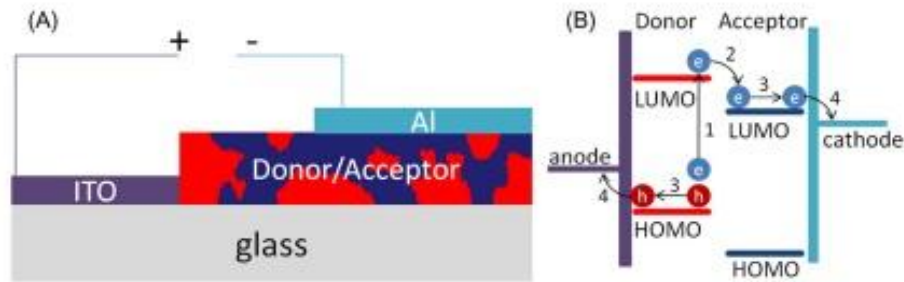


Figura 2: A) Estructura de una COF

B) Movimiento de electrones en los electrodos referencia

## 2. Difusión y separación de cargas

Después de la generación de excitones, éstos se difunden a través de la fase (donador -aceptor) donde se disocian en cargas libres en la interfaz.

## 3. Transporte de carga

Después de la disociación, las cargas se deben transportar hacia los electrodos para producir una corriente de electrones. El transporte de cargas se ve afectado por su recombinación durante el viaje a los electrodos. Además, su interacción con átomos, u otras cargas, puede disminuir la velocidad de desplazamiento y limitar de este modo la corriente.

### 2.1.2 Celdas fotovoltaicas de “Heterounión”

En este tipo de celdas los materiales donador y aceptor se mezclan entre sí, para formar una mezcla polimérica. La figura 3 muestra la estructura de “heterounión”, en la cual los excitones generados pueden llegar a la interfaz, en donde se depositan de manera eficiente. Los portadores de carga (electrones) se quedan en sus respectivos electrodos durante el proceso de transporte a través de la mezcla. De este modo, se incrementa la eficiencia de la conversión fotón - electrón.

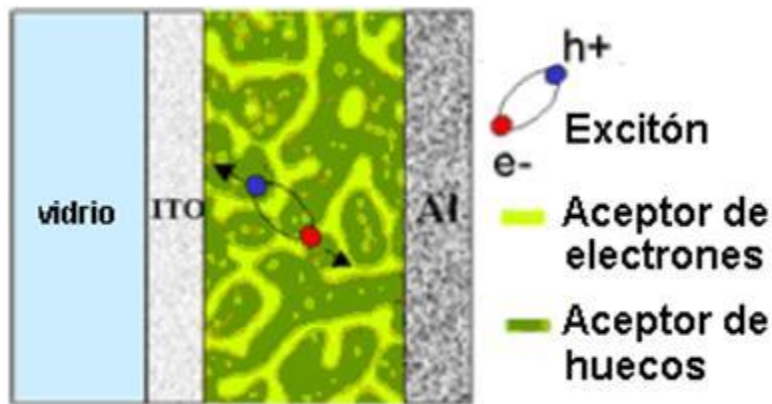


Figura 3: Celda fotovoltaica con heterounión.

Como la transferencia de electrones en la interfaz de la unión ocurre muy rápido, el decaimiento de energía es casi nulo, con lo cual se alcanzan teóricamente mejores eficiencias. Sin embargo, las cargas separadas aun permanecen enlazadas debido a la fuerza de Coulomb. Esto produce que, en condiciones normales de operación, la eficiencia de conversión exciton-electrón libre no sea máxima.

Aun en el proceso de transporte, la recombinación de cargas fotogeneradas puede limitar la fotocorriente. Este proceso sucede cuando el tiempo de tránsito de los portadores de carga es mayor que su tiempo de vida.

Los requerimientos esenciales para una celda fotovoltaica eficiente son (6):

- El espectro de absorción del donante debe ser semejante al espectro solar, con el fin de obtener una alta tasa de generación de excitones.
- La longitud de difusión de los excitones debe ser amplia, con el fin de incrementar el volumen activo para la disociación eficiente.
- Bajo costo: Producción a gran escala usando la tecnología existente de procesamiento de polímeros.
- Gran área: Las películas delgadas de plástico pueden ser producidas en grandes formatos.
- Flexibilidad: Permite que los dispositivos se adapten a cualquier superficie.
- Los materiales usados son moléculas orgánicas no tóxicas
- La producción de este tipo de celdas se lleva a cabo a temperatura ambiente y sin producir gases peligrosos.

### **2.1.3 Diseño y selección de las moléculas con las propiedades necesarias para la elaboración de celdas solares**

En la primera fase del proyecto de energía limpia de Harvard, el objetivo de los cálculos era entender cómo se unen las moléculas candidatas potenciales para formar un sólido (un cristal, una película, un polímero, etc.) y pronosticar si ese

sólido tendría las propiedades electrónicas correctas. En esa fase se propusieron las mejores moléculas que se podrían convertir en la próxima generación de materiales para su posible uso como celdas solares de bajo precio.

Usando CHARMM, un paquete de software de mecánica cuántica, desarrollado por el grupo de Karplus, en la Universidad de Harvard y con la ayuda un gran número de investigadores voluntarios, se determinaron cerca de 2.3 millones de compuestos candidatos para la formación de materiales eléctricos orgánicos que serían parte de las COF, mediante la predicción de sus propiedades ópticas y de transporte. Este conjunto de moléculas es la base de datos del proyecto de energía limpia (CEPDB, Clean Energy Project Database) y es de fácil acceso para la comunidad de investigadores.

De acuerdo con sus propiedades y efectividad, se descartaron muchas de estas moléculas hasta llegar a las más eficientes del orden de cientos (7) .

La idea de la fase 2, es determinar otras propiedades ópticas, electrónicas y físicas de las moléculas orgánicas candidatas a materiales solares. Se realizaron cálculos de mecánica cuántica con el software de Química Cuántica desarrollado por Q-Chem Inc, de cada una de las moléculas candidatas. Estas moléculas deben de ser excitadas por energía luminosa del espectro visible, con mayor selectividad a la luz roja. Parte de la radiación incidente se pierde por reflexión y otra parte por transmisión. El resto es capaz de mover electrones del orbital HOMO al LUMO y producir una corriente proporcional a la radiación incidente.



Esta fase proporcionó sugerencias directas a grupos de investigación experimental que participan en el proyecto de celdas solares. Las moléculas propuestas son tetrámeros lineales de compuestos heterocíclicos. Su síntesis puede concretarse mediante el acoplamiento de monómeros heterocíclicos sustituidos con bromo u otro grupo saliente, para formar enlaces C-C.

Entre los compuestos heterocíclicos más abundantes en los tetrámeros calculados están: tiazoles, benzotiadiazoles y piridinotiadiazoles, los cuales son el objeto de estudio de este trabajo.

#### 2.1.4 Reacciones de Acoplamiento entre dos heterocícllos y/o compuestos aromáticos.

Para la síntesis de tetrámeros de compuestos heterocíclicos se requiere que haya átomos de un halógeno en posiciones específicas, para el acoplamiento directo con un catalizador de paladio en la reacción de Heck (8) y con metales a) boranos (acoplamiento de Suzuki) (9), b) trialquil estananos (acoplamiento de Stille) (10), c) compuestos de organozinc (acoplamiento de Negishi) (11).

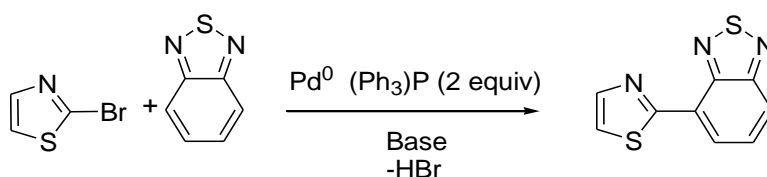


Figura 4: Acoplamiento de Heck

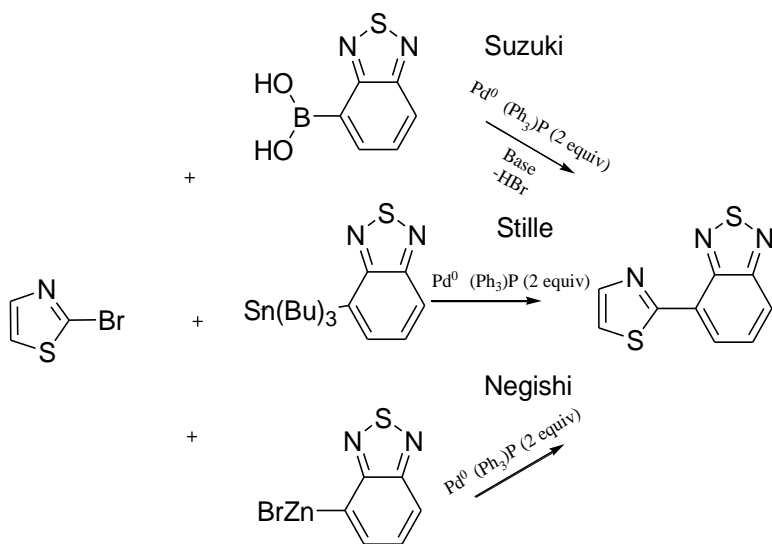


Figura 5: Condiciones de reacción de Suzuki, Stille y Negishi

El mecanismo de reacción, por el cual se explican estas reacciones de acoplamiento, consisten en una serie de tres pasos. (12)

1: El primer paso inicia con una adición oxidativa, en la que el catalizador (Paladio II) con los ligandos correspondientes, se inserta en el enlace C-Br del bromuro de arilo o C-Metal de los diferentes grupos salientes.

2 : En el segundo paso se forma un complejo  $\pi$  con un doble enlace del compuesto aromático y se lleva a cabo una  $\beta$ -eliminación, con la formación de un nuevo complejo  $\pi$  de paladio-R. Este paso se le conoce como transmetalación. Es un estado de transición.

3: El compuesto de paladio (0) se regenera mediante la eliminación reductora del compuesto de paladio (II) con carbonato de potasio en la etapa final. En el curso de la reacción, se consume la base estequiométricamente. El complejo se des-

truye y el paladio, agente catalizador, se regenera y se reinicia el ciclo de nuevo. El acoplamiento ya se ha llevado a cabo.

## 2.2 Tiadiazoles

Hay 4 clases de tiadiazoles, cuyo nombre depende de las diferentes posiciones de los heteroátomos, tomando con mayor prioridad el átomo de azufre y después el átomo de nitrógeno.

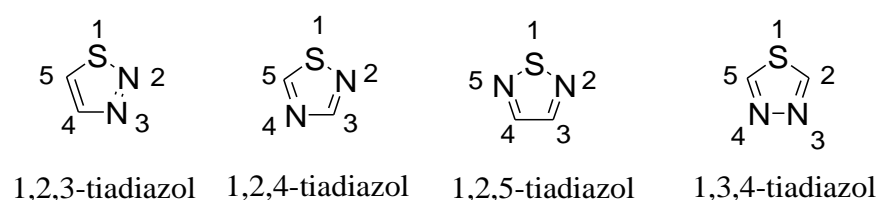


Figura 6: Tiadiazoles existentes

### 2.2.1 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol

El 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol es un sistema aromático de dos anillos fusionados: benceno y 1,2,5-tiadiazol, unidos por la cara C del tiadiazol. Se obtiene por la ciclación de 1,2-diaminobenceno con cloruro de tionilo. Es una molécula potencialmente adecuada para aplicaciones tecnológicas en diversas áreas (13). Esta molécula se ha usado para obtener compuestos farmacológicos y materiales fluorescentes. Sus características impulsaron aplicaciones en Biología y Bioquímica. Por ejemplo, algunos derivados de benzotiadiazol se utilizaron por primera vez para detectar y cuantificar ADN en disolución, mediante un derivado polimérico que se utilizó como un sensor multicolor (14) .



Figura 7: Estructura de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol

Se han realizado mediciones de la absorción de luz de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol que demuestran que moléculas con esta estructura son candidatas para llevar a cabo el efecto fotovoltaico; además, son capaces de formar películas delgadas con propiedades eléctricas, (15) por lo que tienen un buen potencial para el desarrollo de diversos dispositivos eléctricos y electroquímicos en estado sólido.

Se utiliza como un aceptor de electrones. El uso del 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol como núcleo en sistemas conjugados, da excelentes resultados en la fluorescencia y valores adecuados del band gap para la construcción de compuestos orgánicos conductores, para la construcción de nuevos cromóforos y materiales conductores orgánicos. Se espera que su principal uso sea en la construcción de celdas solares (16). Los acoplamientos que menciona DaSilveira (17) con 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol como núcleo, parten de la molécula bromada para la realización de reacciones de acoplamiento.

Su síntesis se lleva a cabo por dos métodos, utilizando 1,2-diaminobenceno como materia prima, el primero propuesto por el grupo de trabajo de Bagryanskaya (18) donde preparan el compuesto N,N-disulfínil-1,2-diaminobenceno con cloruro de tionilo, 1,2-diaminobenceno en presencia de tetracloruro de carbono. Este intermediario es termodinámicamente inestable y al tratarlo con calor, se elimina  $\text{SO}_2$  para formar el 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol.

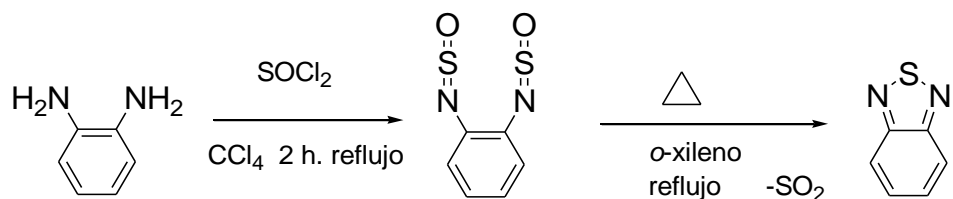


Figura 8: Síntesis de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol a través de N,N-disulfínil-1,2-diaminobenceno

El otro método, propuesto por DaSilveira es el más común. Se forma el tiadiazol usando un equivalente de cloruro de tionilo y exceso de trietilamina como base, la cual elimina el ácido de la sal de amonio formada. La aromatización del producto y la eliminación de agua forma el 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol.

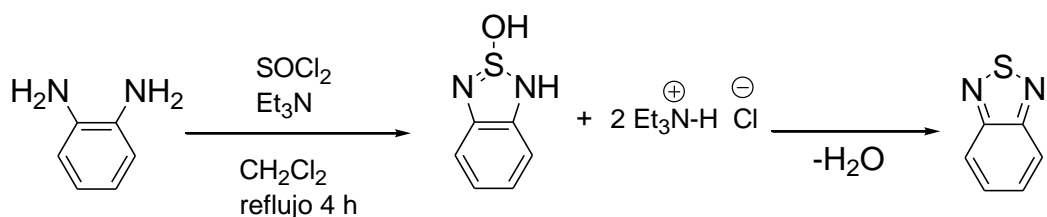


Figura 9: Síntesis de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol a través de 1,2-diaminobenceno

### 2.2.2 Síntesis de 4-bromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol y 4,7-dibromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol para su acoplamiento

El uso del 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol para ser utilizado como componente de celdas fotovoltaicas requiere su acoplamiento con otros heterocícllos, por lo que se requiere del 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol bromado o bien dibromado para acoplarse mediante uno de los métodos de acoplamiento conocidos (Heck, Suzuki, Stille o Negishi). La bromación se lleva a cabo por la sustitución electrofílica aromática ( $S_{EAr}$ ) de un hidrógeno por bromo.

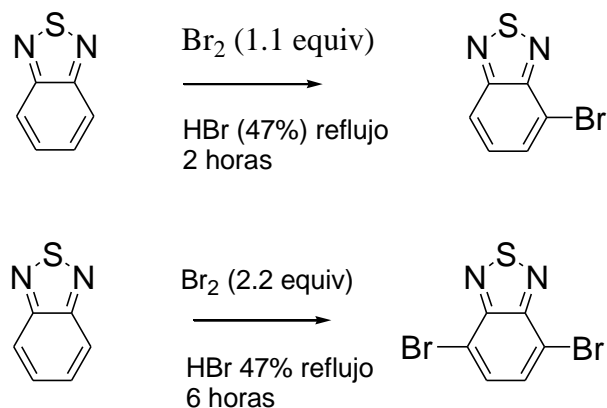


Figura 10 : Derivados halogenados de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol

El bromo en la molécula de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol dibromado, puede sustituirse con dos compuestos heterocíclicos, pero en el caso de que la molécula se necesite como monómero terminal, se requiere la síntesis del compuesto monobromado para realizar lo misma reacción de acoplamiento. Esto último se logra con la adición de un solo equivalente de bromo.

### 2.2.3 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol

De manera similar al 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol, el 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol es un sistema que resulta de la fusión de dos anillos aromáticos, 1,2,5-tiadiazol y piridina. Tiene una gran aplicación en materiales orgánicos conductores.

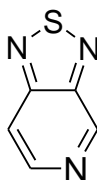


Figura 11 : Estructura de 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol

Se han llevado a cabo pruebas con la molécula 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol acoplado con otras moléculas heterocíclicas, y se ha demostrado que su incorporación en celdas solares genera diferencias de las energías de los orbitales HOMO y LUMO (19), que dan por resultado un espectro de absorción en la región del color rojo, cubriendo toda la región visible (20). Esto hace que esta molécula pueda ser candidata para la construcción de celdas solares.

Este compuesto se ha sintetizado por diversos autores. El método de Ying Sun (21), que emplea 3,4-diaminopiridina y cloruro de tionilo en cantidades equimolares, en presencia de un exceso de piridina ha dado buenos resultados. El uso de la base es para eliminar el protón de la sal de amonio formada como intermediario de la reacción de piridina con cloruro de tionilo, para finalmente obtener la ciclación del 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol.

Otro método que da buenos resultados es el de Xin Li (22), que hace reaccionar 3,4-diaminopiridina y cloruro de tionilo en exceso. El 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol se forma de la sal de amonio intermediaria y la eliminación de agua mediante calentamiento completa la síntesis.

## 2.2.4 Síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol para su acoplamiento

La eficiencia de materiales orgánicos conductores con 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol aumenta cuando se une con otras moléculas heterocíclicas, para su acoplamiento se necesita tener la molécula bromada.

La bromación por sustitución electrofílica de 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol es difícil ya que el anillo está desactivado, se pueden usar condiciones drásticas de reacción (20). Pero es más fácil bromar la molécula de 3,4-diaminopiridina antes de formar el ciclo con el tiadiazol.

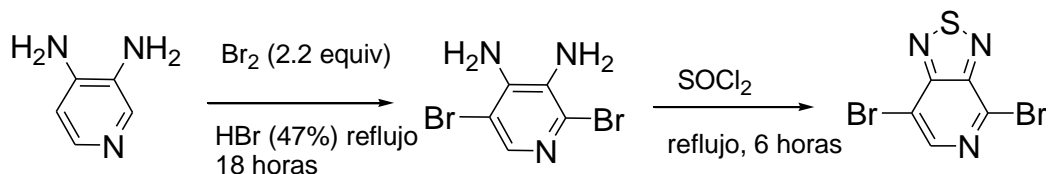


Figura 12 : Síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol

Estos compuestos han sido estudiados por DaSilveira (17) y por Bathula (19), como moléculas candidatas a formar parte de Celdas solares.

Bathula (23) y colaboradores sintetizaron compuestos conjugados con la molécula de 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol, acoplada a otros heterocícllos que muestran band gap (Diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO) muy reducidos, lo que se requiere para la construcción de celdas solares. Además, son termodinámicamente estables a temperaturas de 380- 405°C, una característica que es también deseable para su aplicación en el campo de las celdas solares fotovoltaicas.



## 2.3 Tiazoles

El tiazol, se encuentra en un gran número de moléculas seleccionadas como "las óptimas" para la elaboración de celdas solares. Es una molécula aromática con dos heteroátomos: azufre y nitrógeno. Pertenece a un grupo de moléculas llamado azoles que tienen un átomo de nitrógeno y un segundo heterátomo que varía entre oxígeno, nitrógeno y azufre, los que conocemos como oxazol, imidazol y tiazol respectivamente.

En el proyecto de celdas solares cerca del 50% de los tetrámeros propuestos contienen tiazol. Las reglas de nomenclatura asignan la numeración del tiazol como se muestra en la siguiente figura:

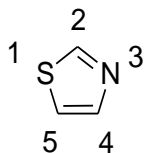


Figura 13: Asignación de posiciones del tiazol

Las reacciones de sustitución electrofílica aromática ( $S_EAr$ ) se favorecen en el carbono 5 del tiazol y las reacciones de sustitución nucleofílica aromática ( $S_NAr$ ) se realizan en el carbono 2.

Se puede encontrar amplia información sobre la síntesis de tiazoles con sustituyentes alquilo, arilo ó compuestos heterocíclicos (24). La síntesis más común de tiazoles es la de Hantzsch (25) a partir de tioamidas y compuestos  $\alpha$ -halocarbonílicos como se ve en la figura 14.

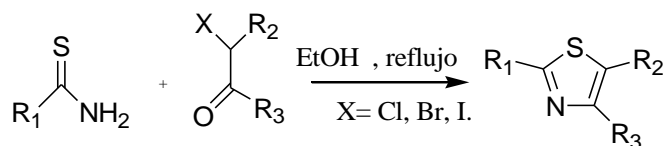


Figura 14: Reacción de Hantzsch

### 2.3.1 Obtención de Fenilacetaldehído

Este aldehído se obtiene por la reducción del ácido fenilacético (26). Se usa en fragancias y sabores (27). Su aroma se puede describir como "de miel", "dulce, "a hierba". En perfumería se agrega fenilacetaldehído a fragancias para impartirles matices de rosa. El compuesto a veces se puede encontrar en cigarrillos y bebidas con sabor.

El fenilacetaldehído también se ha usado para producir fenilalanina a través de la reacción de Strecker, como un paso en la producción del edulcorante de aspartame (28).

En la industria de los polímeros el fenilacetaldehído se utiliza en la síntesis de poliésteres, como aditivo para controlar la rapidez de la polimerización (29).

También se utiliza en la síntesis de metanfetaminas y por ello su uso en México es regulado(30).

El fenilacetaldehído se puede obtener a través de otros precursores y otras rutas sintéticas. Dos ejemplos notables son:

- Isomerización de óxido de estireno (31).

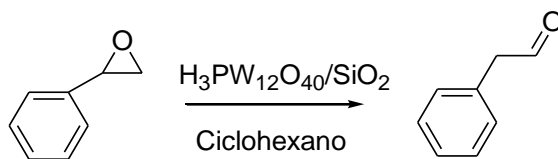


Figura 15: Isomerización de óxido de estireno con ácido fosfotúngstico

- Oxidación de estireno (Reacción de Wacker) (32) .

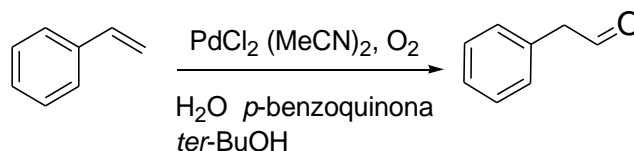


Figura 16: Reacción de Wacker

### 2.3.2 Halogenación fenilacetaldehído

La sustitución de un hidrógeno del carbono alfa de aldehídos o cetonas por bromo, se lleva a cabo adicionando bromo en medio ácido (33). Se propone la enolización del aldehído y la adición de bromo al enol resultante. Si en el medio hay exceso de bromo y HBr, podría llevar a cabo más de una halogenación, por ello es importante usar cantidades equivalentes de bromo si se desea la monosustitución del aldehído (34).

### 2.3.3 Tioformamida

La tionación de amidas es una reacción importante. Se ha utilizado para la síntesis de polipéptidos y proteínas. Se lleva a cabo con pentasulfuro de fósforo o con el Reactivo de Lawesson (35).

La metodología con pentasulfuro de fósforo da resultados positivos y es fácil obtener productos puros con un alto rendimiento, El uso del reactivo de Lawesson genera subproductos propios del reactivo que son difíciles de remover, incluso llevando a cabo la separación con varias columnas de cromatografía.

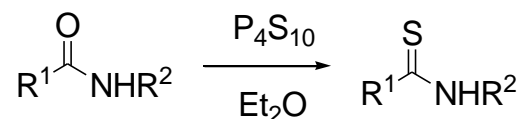


Figura 17: Reacción de tionación con Pentasulfuro de fósforo en amidas (36)

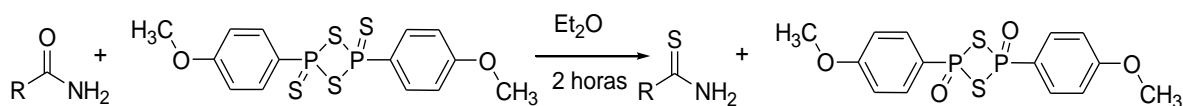


Figura 18: Reacción de tionación con Reactivo de Lawesson en amidas

### 2.3.4 Síntesis de Feniltiazoles

Los feniltiazoles se obtienen usando fenilacetaldehído o acetofenona bromados como materia prima. El aldehído o la cetona forman parte del núcleo del tiazol. El grupo fenilo tomará la posición 4 o 5 en el anillo, dependiendo del sustrato empleado, con aldehído será en la posición 5 y con cetona en la posición 4 (37) . Las reacciones con tioformamida producen tiazol sin sustituyente en la posición 2 mientras que otras tioamidas producen tiazoles sustituidos en la posición 2.

### 2.3.5 Síntesis de 5-feniltiazol y 4-feniltiazol

La síntesis de Hantzsch de feniltiazoles consiste en hacer reaccionar el  $\alpha$ -bromo-fenilacetaldehído con tioformamida para producir el 5-feniltiazol o bromuro de fenacilo con tioformamida para producir el 4-feniltiazol (38).

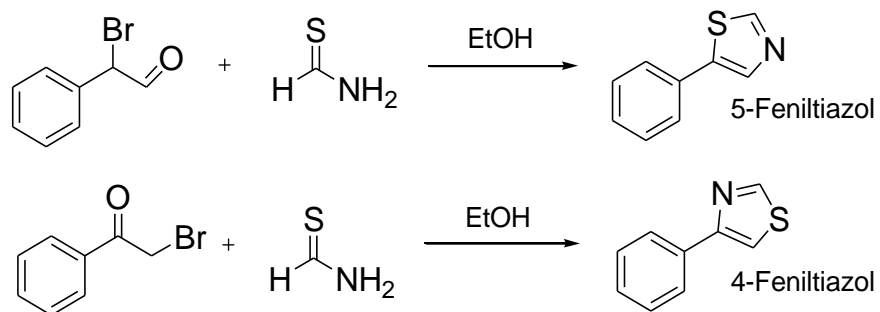


Figura 19: Síntesis de feniltiazoles

### **3. Justificación e hipótesis**

#### **3.1 Justificación**

La conservación del medio ambiente requiere de dos acciones elementales: la disminución del uso de combustibles fósiles y el aumento del uso de energías renovables. El estudio y desarrollo de nuevos materiales eficientes y de bajo costo para tener esta energía renovable, es un objetivo de la comunidad científica.

El desarrollo de celdas solares, es una alternativa para la obtención de energía renovable, ya que requieren de la luz solar, fuente inagotable de energía. Se está trabajando en el desarrollo de celdas orgánicas, las cuales se espera que sean efectivas y de menor costo, al estar constituidas por elementos de gran abundancia en el planeta.

El efecto fotovoltaico, que se realiza en las celdas, sucede cuando un material absorbe luz solar y la transforma en energía eléctrica. Con ayuda de cálculos computacionales se diseñaron moléculas que llevarían a cabo este proceso de manera eficiente. Estas moléculas son tetrámeros de compuestos heterocíclicos. Por ello es importante la síntesis de los monómeros ó dímeros para llevar a cabo reacciones de acoplamiento. De esta manera se podrá obtener los compuestos y probarlos para la construcción de celdas orgánicas fotovoltaicas.

### 3.2 Hipótesis

Mediante cálculos teóricos se diseñaron moléculas que forman tetrámeros de compuestos heterocíclicos, estas moléculas pueden llevar a cabo el efecto fotovoltaico eficientemente.

Es posible sintetizar monómeros y dímeros de compuestos heterocíclicos halogenados que mediante reacciones de acoplamiento carbono-carbono formarán trímeros o tetrámeros que puedan ser evaluados para la elaboración de celdas solares.

### 4. Objetivos

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo la síntesis de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol y 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol, monómeros elementales de celdas fotovoltaicas y dímeros de 5-feniltiazol, 2-amino-5-feniltiazol componentes de tetrámeros de heterociclos cuyas propiedades electrónicas han sido previamente calculados

Objetivos particulares

- Síntesis de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol monobromado y dibromado
- Síntesis de 1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol dibromado
- Síntesis de tioformamida a partir de formamida
- Síntesis de 5-feniltiazol y 2-amino-5-feniltiazol a través de la reacción de Hantzsch

## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Síntesis de tiadiazoles

#### 5.1.1 Síntesis de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol

Este heterociclo se sintetizó haciendo reaccionar *o*-fenilendiamina, con un equivalente de cloruro de tionilo y dos equivalentes de base (triethylamina) según el procedimiento descrito por DaSilveira (17). El método es conveniente y se pueden obtener buenos rendimientos. Se ha propuesto como intermediario el compuesto que se muestra en la figura 18. La reacción propuesta por Bagryanskaya (18) a partir de *o*-fenilendiamina y cloruro de tionilo en *o*-xileno que tiene como intermediario el N,N,-disulfenil-1,2-diaminobenceno, requiere de mayor temperatura (14). Los mismos autores han desarrollado también los métodos para obtener los derivados bromados y reacciones para romper el ciclo del tiadiazol y llegar a las aminas(39)

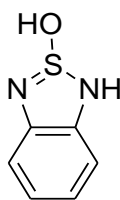


Figura 20: intermediario precursor de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol

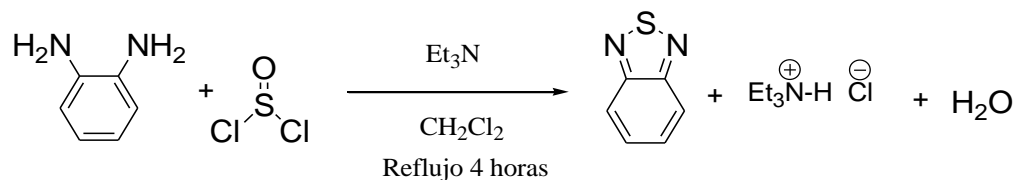


Figura 21: Síntesis de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol



El aislamiento del producto se llevó a cabo por la acidificación de la mezcla para protonar la base restante, que queda en la fase acuosa.

Se intentó realizar extracción y purificación en columna de sílice para aislar el producto pero al final, la mejor opción fue la destilación por arrastre por vapor y filtrado al vacío.

Se formaron cristales blancos con punto de fusión de 43-45 °C, que coincide con el descrito en la literatura (40) en un rendimiento del 76 %. Cabe mencionar que si se realiza la extracción líquido-líquido con diclorometano, al retirar el disolvente a presión reducida con el rotavapor, el producto sublima y el rendimiento disminuye.

En el espectro de infrarrojo se observaron las bandas de nitrógeno-carbono 1519  $\text{cm}^{-1}$ , C-H aromáticos 3089  $\text{cm}^{-1}$ , 1608  $\text{cm}^{-1}$ , C=N 1608  $\text{cm}^{-1}$ , C=C 1519  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de resonancia magnética nuclear se pudo observar claramente que el 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol se formó de manera correcta, se observan los protones del anillo de benceno y se observan dos señales a campo más alto, ya que la molécula es simétrica. Los hidrógenos cercanos al tiadiazol (A), presentan como doblete dobleteado a 7.95 ppm ( $J= 12\text{Hz}, 4 \text{ Hz}$ ) y los hidrógenos alejados del tiadiazol (B) son dobletes en 7.52 ppm ( $J= 12 \text{ Hz}, 4\text{Hz}$ ).

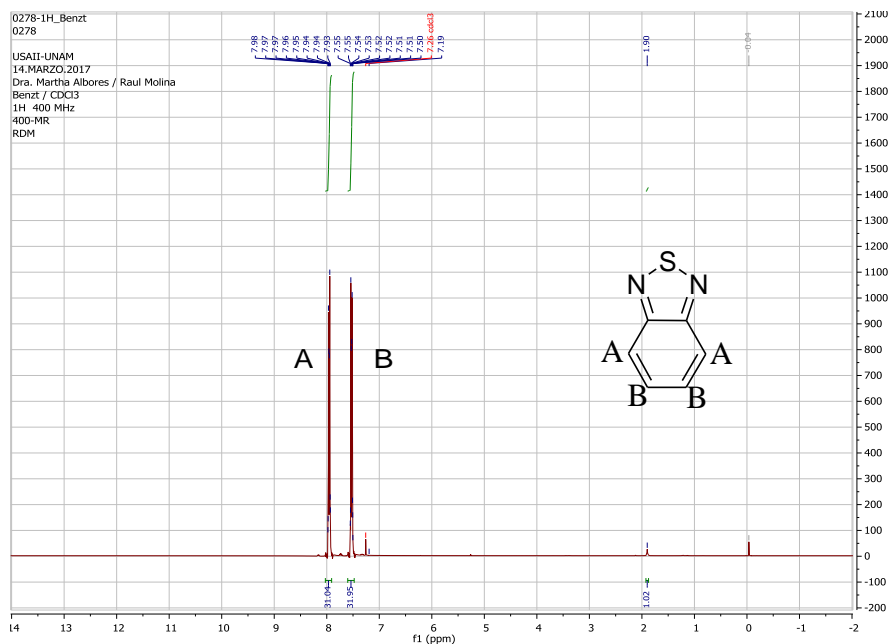


Figura 22: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol

### 5.1.2 Síntesis de 4-bromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol

Para la síntesis de los derivados monobromados se utilizó 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol y bromo con ácido bromhídrico al 47 %; se fue calentando la mezcla mientras se adicionaba el bromo lentamente con la ayuda de un embudo de adición de presión compensada. Es importante hacer notar que la adición del bromo debe ser muy lenta para que vaya reaccionando en cuanto se adiciona, de lo contrario se pierde reactivo y por lo tanto disminuye el rendimiento.

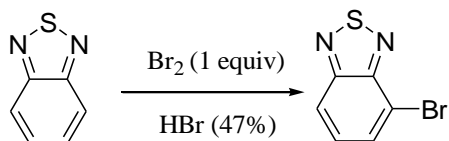


Figura 23: Síntesis de 4-bromo- 2,1,5-benzo-[c]-tiadiazol



último (C) un doblete dobleteado en 7.47 ppm ( $J = 7.5$  Hz, 9 Hz) que integra también para un hidrógeno respectivamente.

### 5.1.3 Síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol

Para el 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol dibromado se llevo a cabo la reacción con la adición muy lenta de dos equivalentes de bromo, con ayuda de un embudo de adición para evitar la pérdida de bromo. Se empleó HBr (47%) como disolvente. La mezcla se calentó a reflujo durante 6 horas.

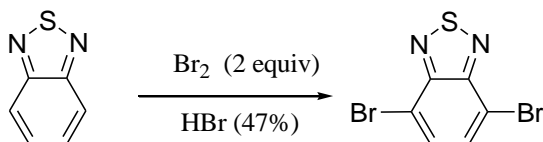


Figura 25: Síntesis de 4,7-dibromo, 1,2,5-benzotriazol

Se siguió el avance de la reacción por TLC y se pudo observar que después de 6 horas la composición de la mezcla de reacción ya no presentó cambio alguno por lo que se detuvo la reacción y se llevó a cabo el aislamiento del producto crudo empleando destilación por arrastre de vapor para separar los productos monobromado y dibromado, posteriormente se realizó cromatografía en columna con un eluyente de 8:2 hexano-acetato de etilo para conseguir el producto puro.

Se obtuvieron cristales de color amarillo pálido con forma de agujas. Punto de fusión 180- 183 °C.

El espectro de infrarrojo presentó bandas de absorción a  $3046\text{ cm}^{-1}$  de aromáticos,  $1476\text{ cm}^{-1}$  C=N . El espectro de resonancia presenta la banda de

singulete a 7.8 ppm en la posición esperada, para los dos hidrógenos del producto..

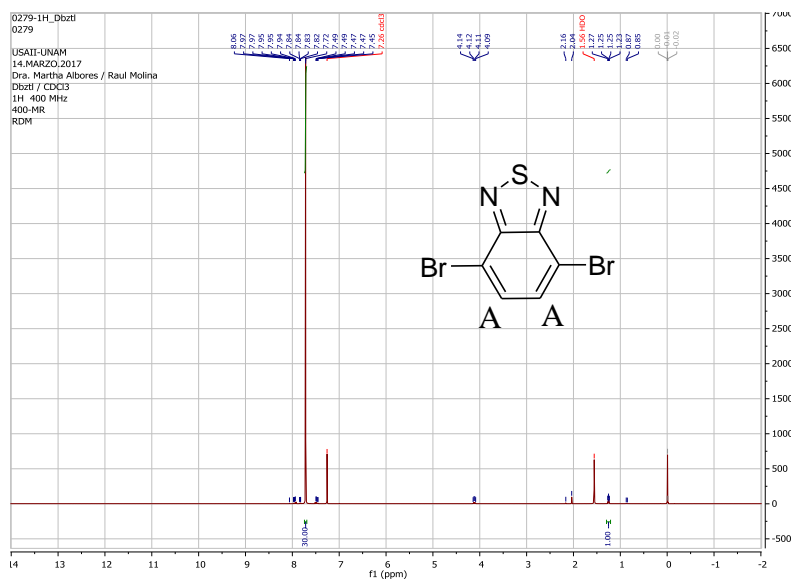


Figura 26 : Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 4,7-dibromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol

#### 5.1.4 Síntesis de 4,7dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol

Esta unidad monomérica es muy parecida al 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol, pero la reactividad que presenta el anillo aromático de la piridina es distinta al benceno, por lo que primero se consideró la dibromación del anillo de la piridina con dos equivalentes de bromo. El nitrógeno de la piridina desactiva el anillo por su electronegatividad, por lo que se necesitan condiciones más drásticas para generar el ataque electrofílico del bromo. El disolvente que se emplea es HBr (47%), bajo calentamiento a reflujo pero con un tiempo de reacción mucho mayor al empleado al 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol.

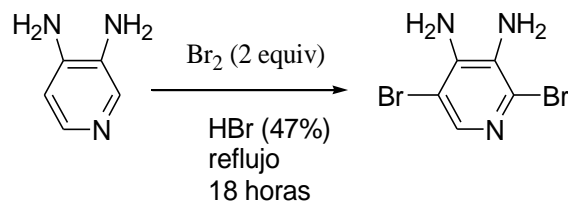


Figura 27 : dibromación de la 3,4-diaminopiridina

Una vez que el producto se purificó en columna, se obtuvo un sólido de color amarillo con punto de fusión de 121- 122°C, se llevó a cabo la ciclación del anillo del tiadiazol con cloruro de tionilo en exceso y a reflujo por 4 horas. Se eliminó el exceso de cloruro de tionilo en el rotavapor. El residuo, un sólido amarillo, se recristalizó de metanol produciendo cristales amarillo claro en forma de agujas con punto de fusión de 145-147°C.

El espectro de infrarrojo muestra estas bandas características IR  $\text{cm}^{-1}$  , 3077 Ar-H, 1559 Ar, 1436 C=N.

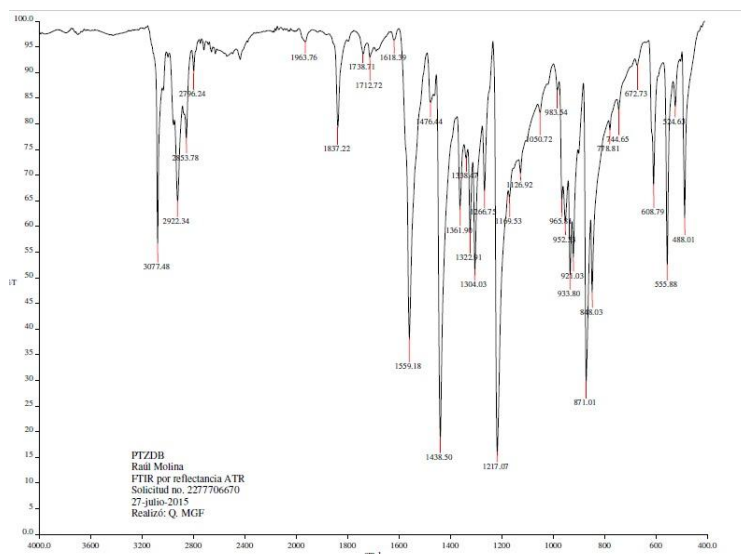


Figura 28 : Espectro de IR de 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se observó una señal singulete de un hidrogeno en 8.6 ppm.

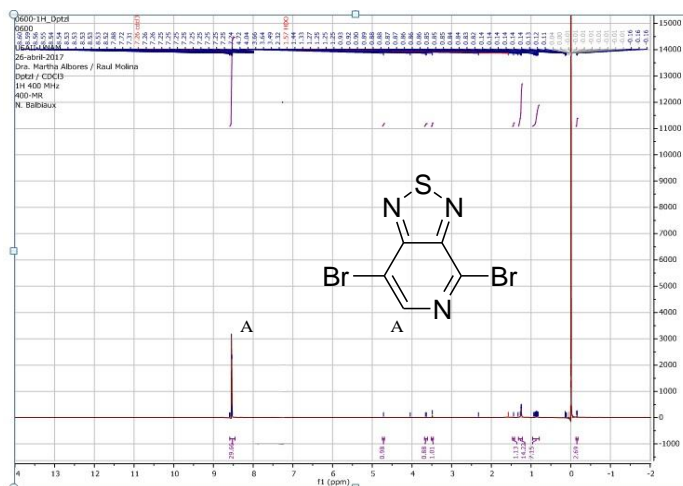


Figura 29: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol

## 5.2 Síntesis de tiazoles

La síntesis de tiazoles a través de la reacción de Hantzsch, requiere un sistema  $\alpha$ -bromocarbonílico y una tioamida para cerrar el ciclo del tiazol. Uno de los dímeros que parecía tenerse de inmediato es el 5-feniltiazol, que procedería de fenilacetaldehído, sin embargo, nos encontramos con el problema de obtener el producto derivado del ácido fenilacético, ya que está prohibida su venta, pues su uso principal es para la fabricación de narcóticos y sustancias adictivas, por lo que no es fácil obtener dicho producto (42). Se contaba con el dimetilacetal del fenilacetaldehído en el laboratorio en pequeñas cantidades.

### 5.2.1 Obtención de fenilacetaldehído

La síntesis de los tiazoles que se requieren, fue a partir de la reacción de Hantzsch, en la que se requiere un sistema  $\alpha$ -bromocarbonílico y una amida para cerrar el ciclo de tiazol. Se contaba con tres compuestos que están dentro de la lista de derivados regulados, en el laboratorio: cloruro de fenilacetilo, ácido fenilacético y fenilacetaldehído-dimetil-acetal.

Se intentó realizar la reducción del ácido fenilacético con  $\text{LiAlH}_4$  en THF (Tetrahidrofurano) a  $-76^\circ\text{C}$  (43), pero la reacción no tuvo éxito.

Con el cloruro de fenilacetilo se intentó también una reducción con  $\text{NaBH}_4$ , en THF a  $-76^\circ\text{C}$  (44), dando nuevamente resultados negativos.

Se intentó la desprotección hidrolítica del cetal de fenilacetaldehído con ácido fórmico (88%) y hexano para obtener el aldehído, donde se hizo reaccionar por un periodo de 18 horas y finalmente se obtuvo el fenilacetaldehído con un rendimiento del 30%, un rendimiento bajo pero con un resultado positivo en la prueba de Brady.

### 5.2.2 Desprotección de cetales por microondas

Se encontró después que el agua en un reactor de microondas a temperatura alta, aldehídos y cetonas se solvatan muy eficientemente y con un buen método para hidrolizar cetales en periodos de tiempo cortos y con un rendimiento alto, además de obtener compuestos puros y cumple también con las condiciones impuestas para calificar dentro de la química verde (45).



Se llevo a cabo la desprotección del fenilacetaldehído-dimetil-acetal mediante la irradiación de microondas a la temperatura a 120° C, 100 watts de potencia y 30 minutos de irradiación, dando un rendimiento del 95%. Se empleo como disolvente agua y se pudo comprobar que efectivamente se obtiene el aldehído usando dichas condiciones.

Para comprobar la presencia del aldehído se empleo el reactivo de Brady (2,4-dinitro-fenilhidrazina (46). Al dar positiva la prueba con un precipitado amarillo, se empleo el fenilacetaldehído en la siguiente reacción.

El regioisómero 4-feniltiazol se puede obtener del bromuro de fenacilo, derivado bromado de acetofenona, es muy fácil de conseguir, y de un costo muy bajo comparado con el fenilacetaldehído, ambos compuestos,  $\alpha$ -bromofenilacetaldehído y bromuro de fenacilo, se hicieron reaccionar con tiourea para obtener 2-amino-5-feniltiazol y 2-amino-4-feniltiazol ó con tioformamida obtener 5-feniltiazol y 4-feniltiazol.

### **5.2.3 Bromación de fenilacetaldehído**

La halogenación del fenilacetaldehído se llevó a cabo con un equivalente de bromo como lo propuso Trabanco (47). La materia prima se disolvió con dioxano a 0°C en un baño de hielo, y poco a poco se fue adicionando un equivalente de bromo.

La liberación de HBr, funciona como catalizador, se pueden formar compuestos dibromados si se agrega más de un equivalente de bromo. Terminada la adición del bromo, se quitó el hielo y se dejó agitando a temperatura ambiente, desaparece el color rojo del bromo y se torna naranja la mezcla de reacción. Se lavó el producto

con agua para retirar el HBr formado, ya que si se mantiene el ácido bromhídrico, el compuesto tiende a descomponerse en un líquido negro. El producto se aisló por una extracción líquido-líquido con diclorometano, posteriormente el disolvente es eliminado a presión reducida con el rotavapor dejando un líquido de color verde, con un olor ligeramente lacrimógeno, se pudo emplear de manera directa para la siguiente reacción como lo mencionan en la patente (48) la reacción es muy cuantitativa, por lo que se puede emplear inmediatamente.

#### 5.2.4 Síntesis de bromuro de fenacilo

La bromación de acetofenona dio como resultado el compuesto bromado en la posición alfa a la cetona. Se hizo reaccionar acetofenona con bromo en éter etílico a 0° C, usando AlCl<sub>3</sub> como catalizador, para iniciar la reacción de bromación. Se observó la desaparición del color rojo del bromo durante la adición y se formó una mezcla de color naranja claro, además se observó el desprendimiento de HBr. El ácido bromhídrico contenido en la mezcla se retiró con lavados de agua. Para evitar que el compuesto se descomponga y disminuya su rendimiento.

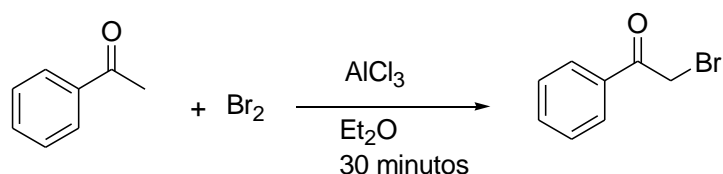


Figura 30: Síntesis de bromuro de fenacilo

Al eliminar el disolvente por evaporación al alto vacío, se obtuvo un sólido blanco, que para ser purificado, se lavó con una suspensión de agua y hexano 1:1.

Finalmente se filtró el sólido obtenido con punto de fusión igual al reportado el cual es de 48-49°C (49).

Es evidente la formación del bromuro de fenacilo, ya que presenta un olor desagradable y lacrimógeno, el rendimiento fue del 85%. La caracterización se realizó sólo por espectroscopía de infrarrojo, donde se observan las bandas características de fenilo en  $3064\text{ cm}^{-1}$ ,  $2952\text{ cm}^{-1}$ , la banda del carbonilo de la cetona que es de  $1690\text{ cm}^{-1}$  y la banda de C-Br que es de  $684\text{ cm}^{-1}$ .

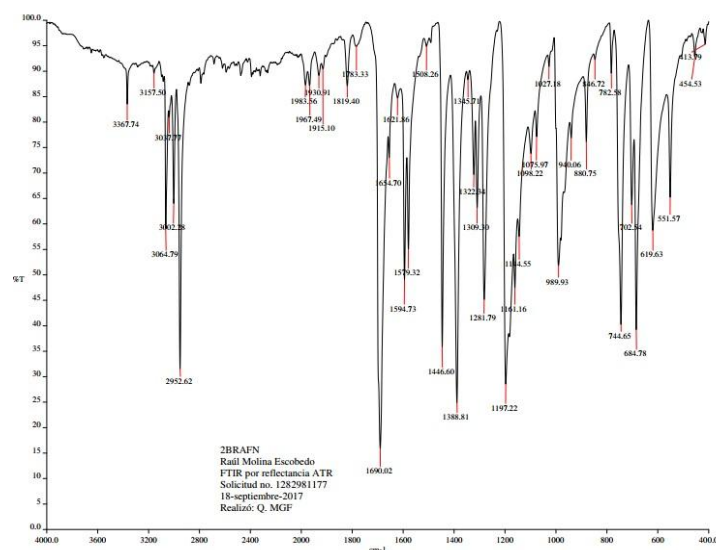


Figura 31: Espectro de IR de Bromuro de Fenacilo

A continuación se muestra el mecanismo en tres pasos correspondientes de la halogenación para cetonas y aldehídos.

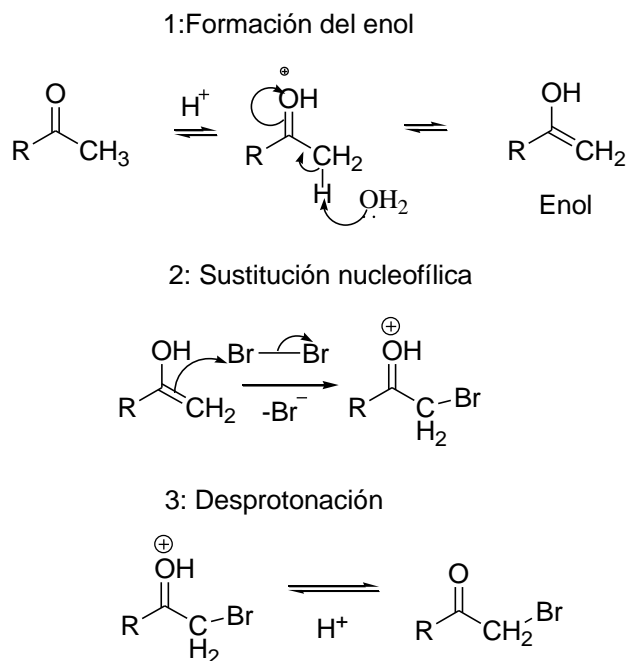


Figura 32 : Mecanismo de halogenación de aldehídos y cetonas

### 5.2.5 Síntesis de tioformamida

Además del compuesto  $\alpha$ -bromofenilacetaldehído, el otro reactivo en la síntesis del feniltiazol es la tioformamida cuya síntesis requiere de la tiónación de formamida, que se puede lograr por dos rutas distintas: con el reactivo de Lawesson o con Pentasulfuro de fósforo.

Primero se intentó la reacción de formamida con el reactivo de Lawesson empleando dos equivalentes de formamida por cada equivalente del reactivo de Lawesson en éter etílico.

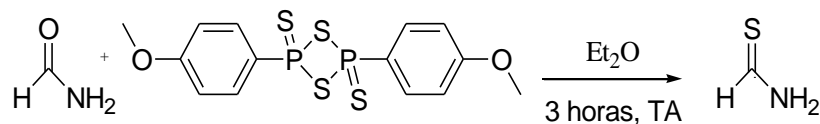


Figura 33: Tiónación de formamida con el reactivo de Lawesson

La reacción duró tres horas a temperatura ambiente, al inicio sólo se colocó un baño de hielo porque la adición del reactivo de Lawesson desprende calor. Ya que la tioformamida puede polimerizar, la temperatura de la reacción debe mantenerse a menos de 30 °C. Una vez completado el tiempo de reacción, se formaron dos fases, una de ellas era un compuesto de consistencia viscosa y otra fase era líquida, la cual era la del disolvente con un notable cambio de color amarillo donde contenía la tioformamida soluble en ella, la cual se filtró y se retiró el éter etílico a presión reducida en el rotavapor, dejando un líquido naranja de consistencia viscosa. El seguimiento de la reacción por cromatografía en capa fina mostró la presencia de una serie de subproductos con un eluyente de Hexano/acetato de etilo en proporción 7:3, que no pudo separar eficientemente los subproductos, por lo que se empleó sin purificar en la siguiente reacción,

El otro método que se probó para la tionación de amidas, fue el uso de pentasulfuro de fósforo, que se describió para otras amidas con buenos resultados (35). La relación empleada de la formamida y pentasulfuro fue de 1:4 en éter etílico.

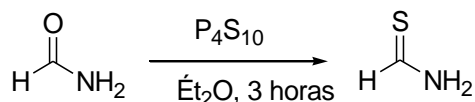


Figura 34: Reacción de Formamida con Pentasulfuro de Fósforo

La formamida se disolvió en éter etílico a 0°C, la adición de pentasulfuro de fósforo se hizo en porciones muy pequeñas. La reacción se dejó por tres horas. Se pudo observar la formación de tioformamida, la cual fue evidente por el cambio de

coloración que se presentó después de 3 horas, por lo que se detuvo la reacción y se filtró obteniendo un líquido amarillo con aspecto aceitoso y olor desagradable. Muy similar al producto obtenido del reactivo de Lawesson pero con la diferencia de que este líquido amarillo tiene un aspecto más uniforme y el anterior presentaba un aspecto coloidal de subproductos, mismos que se observaron en TLC. Se obtuvo la tioformamida con un rendimiento del 70%, sin impurezas.

### 5.2.6 Síntesis de feniltiazol

Una vez que se obtuvo el  $\alpha$ -bromofenilacetaldehído y la tioformamida, se llevó a cabo la reacción de Hantzsch con calentamiento a reflujo de etanol por 18 horas.

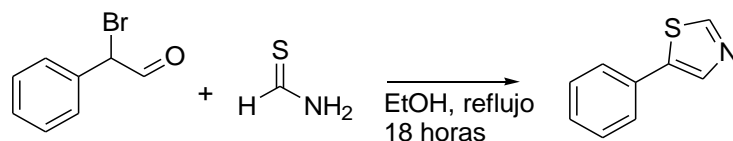


Figura 35 : Síntesis de 5-feniltiazol

Se siguió la reacción por TLC durante 6 horas y aún se observaba materia prima, pero después de 18 horas no se notó cambio en el consumo de la materia prima, por lo que se detuvo la reacción. Se eliminó el disolvente y se vertió en agua, se basificó con hidróxido de amonio, donde se observó precipitación. Se hizo una extracción líquido-líquido con éter etílico para aislar el producto, el éter se eliminó a presión reducida, el producto se recristalizó de metanol-agua, obteniéndose un sólido de color blanco y con aspecto de agujas muy finas. El punto de fusión fue 44-45°C y las señales en el espectro de RMN<sup>1</sup>H se observan, un multiplete en la región del 7.45- 7.54 ppm del fenilo, un doblete en 7.54 ppm con una J= 8 Hz con

integración de dos hidrógenos, un singulete de 7.95 ppm que es el hidrógeno de la posición 4 y un hidrógeno muy ácido, el cual es el del tiazol en la posición 2, un singulete de 8.90 ppm con integración, por lo que se confirmó la presencia del 5-feniltiazol.

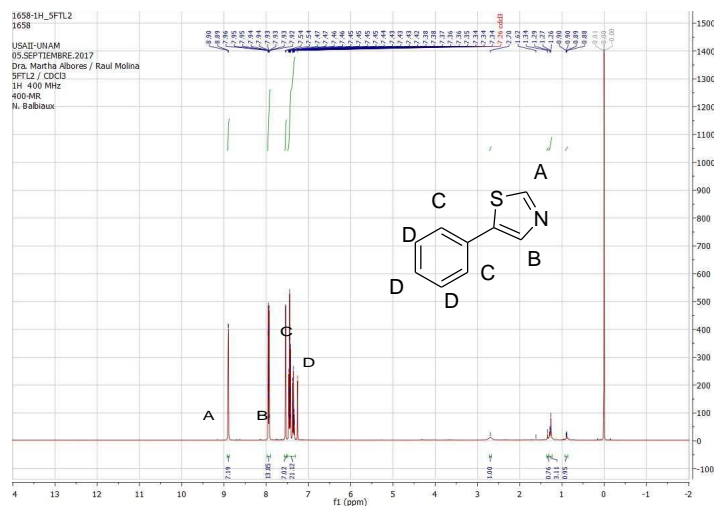


Figura 36: Espectro de RMN<sup>1</sup>H de 5-feniltiazol

El rendimiento de esta reacción es solo 10 %, una reacción ineficiente.

Se intento llevar a cabo la síntesis de 4-feniltiazol utilizando bromuro de fenacilo y tioformamida, pero la reacción no se llevó a cabo, aplicando el mismo tiempo de reacción que el 5-feniltiazol. Se dejó el doble de tiempo y aún así los resultados fueron negativos.

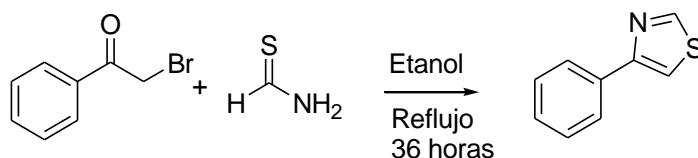


Figura 37: Síntesis de 4-feniltiazol

### 5.2.7 Síntesis de 2-amino-5-feniltiazol

La síntesis del 2-amino-5-feniltiazol, se llevó a cabo a partir de  $\alpha$ -bromofenilacetaldehído y tiourea en relación 1:1, en etanol bajo calentamiento a reflujo.

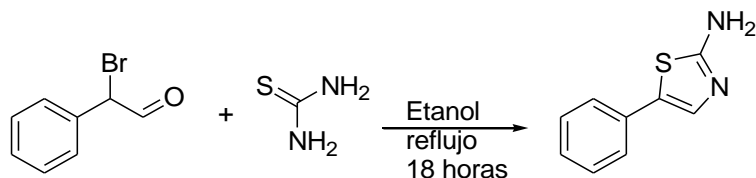


Figura 38: Síntesis de 2-amino-5-feniltiazol

El tiempo de reacción fue de 18 horas. Se eliminó el etanol y se adicionó agua destilada, con HCl se llevó a pH de 2, formando la sal del compuesto, se lavo con cloroformo para retirar de la fase acuosa impurezas, la fase acuosa se llevo a un pH de 11 con  $\text{NH}_4^+\text{OH}$ , formando un precipitado blanco, el cual se filtró al vacío, obteniendo un rendimiento de reacción del 75%.

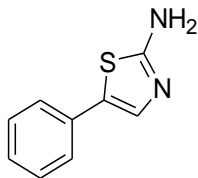


Figura 39 : 2-amino-5-feniltiazol

El punto de fusión del producto fue 195-198 °C. En el espectro de IR se muestran las bandas características de 3415  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al enlace  $-\text{N}-\text{H}$ , 3268  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{NH}_2$  3040  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}$ - Aromáticos 2900  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  1631  $\text{cm}^{-1}$ .



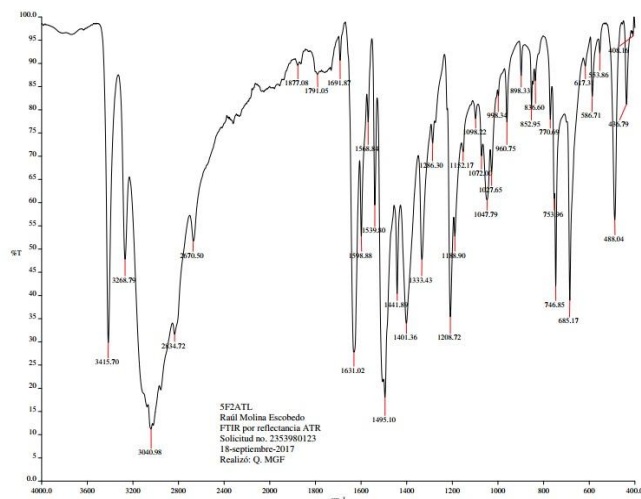


Figura 40 : Espectro de IR de 2-amino-5-feniltiazol

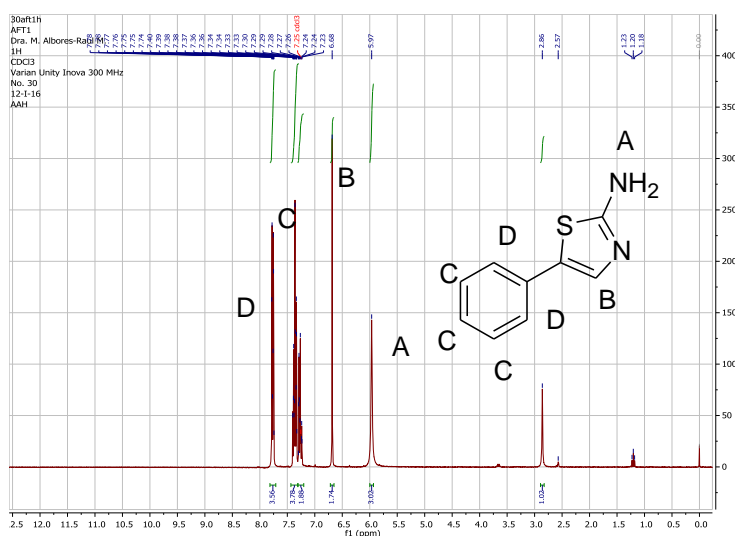


Figura 41: Espectro de RMN<sup>1</sup>H de 2-amino-5-feniltiazol

En el espectro de resonancia magnética nuclear se observaron las siguientes señales: (D) un doblete de 7.78 ppm con integración de dos hidrógenos ( $J= 7.2$  Hz), (C) un multiplete de 7.27-7.40 ppm con integración para tres Hidrógenos, (B) un singulete en 6.68 ppm con integración para un hidrógeno y (A) un singulete de 5.96 ppm con integración de dos hidrógenos.

El 2-amino-5-feniltiazol se obtuvo con un mejor rendimiento. Sin embargo, es complicado obtener el reactivo precursor de este producto por normativas de venta. Esta situación nos llevó a la búsqueda de una alternativa.

### 5.2.8 Síntesis de 2-amino-4-feniltiazol

Para la síntesis del tiazol se hicieron reaccionar el bromuro de fenacilo con la tiourea, empleando como disolvente etanol. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 18 horas.

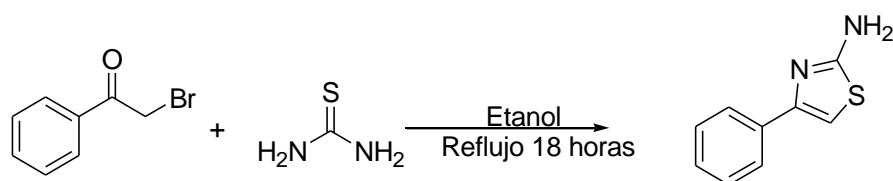


Figura 42: Síntesis de 2-amino-4-feniltiazol

Para el asilamiento del producto se llevo a cabo la misma técnica en la que se obtuvo el 2-amino-5-feniltiazol, eliminando el etanol a presión reducida, usando el rotavapor, posteriormente se agregó agua y acidificando la mezcla con HCl concentrado se formó la sal del 2-amino-4-feniltiazol, compuesto que se protonó en el grupo amino y se conservó en la fase acuosa, los subproductos fueron extraídos con cloroformo dejando en la fase acuosa el producto deseado.

Finalmente se basificó la fase acuosa para dar un precipitado de color blanco, el cual se filtró y se dejó secar. Las bandas en el espectro de IR fueron 3435 N-H , 3115 aromáticos, 1597 -C=N, 1483 -CH<sub>2</sub>-

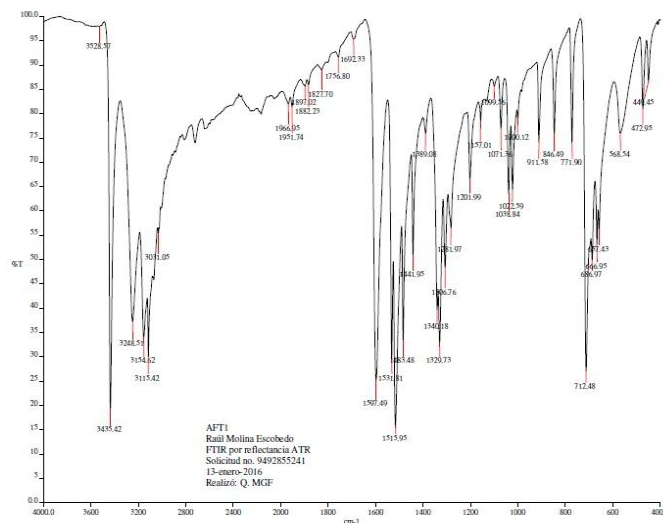


Figura 43: Espectro de IR de 2-amino-4feniltiazol

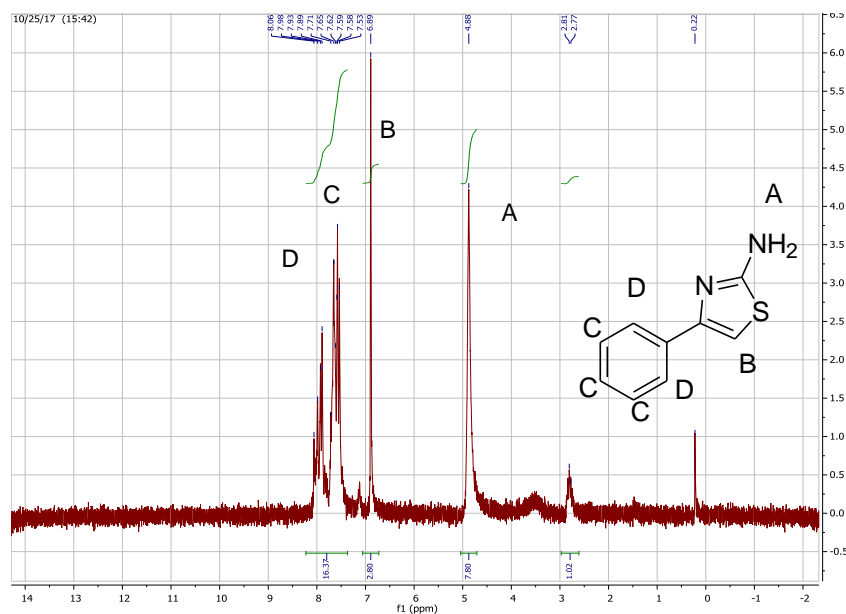


Figura 44: Espectro de RMN<sup>1</sup>H de 2-amino-4-feniltiazol

Este espectro se determinó en un equipo de resonancia de 60 MHz, por lo que se observa una resolución menor. Se ven señales de (A) un singulete de la amina en 4.88 ppm, (B) un singulete del hidrógeno del tiazol en 6.89 ppm, (C) un multiplete

en la región de 7.59-7.71 ppm con integración para tres hidrógenos del fenilo y finalmente (D) un doblete de 7.91 ppm de los dos hidrógenos del fenilo ( $J = 3$  Hz).

Se obtuvo el feniltiazol sustituido en la posición 2 por amina, se realizaron algunas comparaciones de las energías de las moléculas con el tiazol sustituido con fenilo en posición 4 y 5. Usando el programa Spartan14V1,1,4.

Con este cuadro comparativo entre la diferencia de energías, se observa que no hay mucha diferencia entre el 4-feniltiazol y 5-feniltiazol y tampoco sus derivados con amina en la posición dos, son dímeros potencialmente útiles para formar componentes de celdas fotovoltaicas. Una diferencia significativa en estas moléculas sería cerca de una unidad (eV).

| Compuesto             | Fórmula      | HOMO (eV) | LUMO (eV) | Band gap (eV) |
|-----------------------|--------------|-----------|-----------|---------------|
| 4-feniltiazol         | $C_9H_7NS$   | -8.28     | 2.63      | -5.65         |
| 2-amino-4-feniltiazol | $C_9H_8N_2S$ | -7.76     | 3.0       | -4.76         |
| 5-feniltiazol         | $C_9H_7NS$   | -8.69     | 2.6       | -6.09         |
| 2-amino-5-feniltiazol | $C_9H_8N_2S$ | -7.78     | 3.1       | -4.68         |

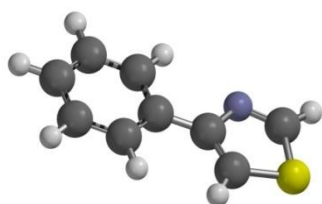
Figura 45: Tabla comparativa de energías de los orbitales HOMO Y LUMO

A todas las moléculas finales, se les hizo el estudio de UV/vis para ver si presentaban alguna propiedad óptica de interés.

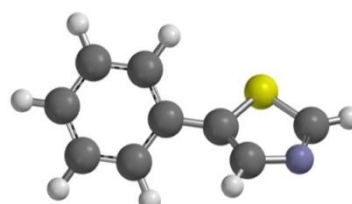
| Compuesto                                    | Absorción máxima (nm) |
|--|-----------------------|
| Benzotiadiazol                               | 310.88                |
| 4-bromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol            | 333.40                |
| 4,7-dibromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol        | 350.10                |
| 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol | 281.15                |
| 5-feniltiazol                                | 250.71                |
| 2-amino-5-feniltiazol                        | 305.65                |
| 2-amino-4-feniltiazol                        | 261.69                |

Figura 46: Tabla con los valores de absorción máxima

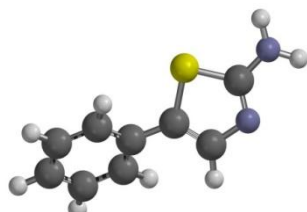
La absorción máxima de los tetrámeros útiles para la construcción de celdas solares debe estar por arriba de los 400 nm. Los dímeros y monómeros sintetizados en este trabajo no cumplen aún con esa condición. Sin embargo se observa que el 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol y sus derivados bromados, se acercan a los valores deseados.



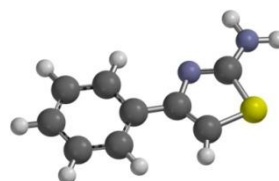
4-feniltiazol



5-feniltiazol



2-amino-5- feniltiazol



2-amino-4-feniltiazol

Figura 47: Estructuras de los conformeros estables

Se muestran las estructuras minimizadas en energía, donde se observa que son moléculas planas, propiedad que ayuda a que los arreglos en una estructura polimérica favorezcan un transporte de electrones eficiente.

## **6. Parte Experimental**

Todos los reactivos y gel de sílice se obtuvieron de Sigma-Aldrich. El éter etílico y Tetrahidrofurano, se secaron con sodio metálico. Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Fisher-Johns sin corregir. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  se obtuvieron en un espectrofotómetro Variant Unity Inova 400 MHz usando Cloroformo ó acetona deuterados como disolventes. La espectroscopia de infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer con el accesorio universal ATR Sampling Perkin Elmer Precisely. La espectroscopia UV/visible se realizó en un espectrofotómetro Lambda 2, Perkin Elmer. Las reacciones de microondas se realizaron con el equipo CEM Discover Explorer Hybrid.

### **6.1 Síntesis de Tiadiazoles**

#### **6.1.1 Síntesis de 2,1,5-benzo-[c]-tiadiazol (39)**

1.081 g (10 mmol) de *o*-fenilendiamina junto con el 30 mL de diclorometano y 5.5 mL (40 mmol) de trietilamina, se colocaron en agitación magnética hasta que se

disolvió el sólido. Una vez ya disuelto se adicionaron 0.73 mL (10 mmol) de cloruro de tionilo con un embudo de adición de presión compensada de manera lenta (gota a gota) . La mezcla de reacción se calentó a reflujo por un periodo de cuatro horas, se enfrió a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó a presión reducida con rotavapor. Posteriormente se adicionaron 70 mL de agua, se llevó a un pH de 2, el cual se consiguió con ácido clorhídrico concentrado. Para la purificación se hizo una destilación con arrastre de vapor, se filtró el sólido blanco y se hizo una extracción del producto restante contenido en la fase acuosa con 20 mL de diclorometano (tres veces), se secó con sulfato de sodio anhidro, se eliminó por evaporación a presión reducida el diclorometano y quedaron cristales de color blanco. Rendimiento 70%, Pf.40-42°C, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3100, 1615, 1600 RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ( $\delta$  ppm) (7.9, dd, 2H, J=12 Hz y 4 Hz) , (7.52, dd, 2H J=12 Hz y 4 Hz).

### **6.1.2 Síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol (41)**

En un matraz de dos bocas se añadieron 0.6 g (5.5 mmol) de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol y 4 mL de ácido bromhídrico 47%, se agitó hasta que se disolvió el sólido. Posteriormente con el embudo de adición de presión compensada se mezcló 2 mL de HBr 48% con 0.6 mL (11.1mmol ) de  $\text{Br}_2$ , la adición fue muy lenta con ayuda del embudo de adición de presión compensada. Se dejó la reacción bajo calentamiento a reflujo por un periodo de 6 horas. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Se llevó a pH básico con una disolución saturada de bicarbonato de sodio. Para reducir el exceso de bromo se añadieron 10 mL de

solución saturada de bisulfito de sodio. La mezcla se filtró al vacío y se lavó con éter frío. Se obtuvo el producto dibromado y monobromado por lo que se realizó cromatografía en columna con un eluyente en proporción 8:2 Hexano/ Acetato de etilo.

Rendimiento 46%. Pf.184-187 °C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3100, 1476,1183, 585 RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$  ppm) (7.84, 1s, 2H).

### 6.1.3 Síntesis de 4-bromo-2,1,5-benzo-[c]-tiadiazol (41)

1 g (7.3 mmol) de 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol y 5 mL de ácido bromhídrico 47% en un matraz de dos bocas con agitación magnética, disolvió el sólido. Se adicionaron 5 mL de HBr 48% y 0.4 mL (7.5mmol) de bromo en un embudo de adición de presión compensada y se adicionó lentamente la mezcla, (aproximadamente en una hora) al 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol . La mezcla de reacción se calentó a reflujo otras dos horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se hizo destilación con arrastre de vapor de la fase acuosa, posteriormente se extrajo el producto con éter etílico de la fase acuosa, se separaron las fases y la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida con el rotavapor. La purificación se realizó por cromatografía en columna con un eluyente de Hexano/Acetato de etilo en proporción 7:3. Rendimiento 23%, Pf.80-82 °C, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3078, 3047,1587,1477, 1184, 586. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  ppm), (7.96, dd, 1H, J= 0.9 Hz, 8.7 Hz), (7.83, dd, 1H, J= 0.6 Hz, 7.2 Hz), (7.47, dd, 1H, J=7.5 Hz, 9 Hz).



#### 6.1.4 Síntesis de 2,5-Dibromo-3,4-diaminopiridina (21)

Se preparó una solución de diaminopiridina 0.327 g (3 mmol) con 4 mL de HBr 48% en un matraz de bola de 10 mL y se disolvió bajo agitación, se agregó lentamente 0.3 mL (6 mmol) de bromo y se calentó a reflujo durante 18 horas. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró al vacío. El sólido que se obtuvo se lavó con una disolución de carbonato de sodio saturado y con una disolución de bisulfito de sodio. Para purificar, se hizo una cromatografía en columna de gel de sílice. Eluyente: diclorometano /acetato de etilo (4/1), obteniendo un sólido amarillo. Pf. 220-222°C, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3388, 3189, 1667, 1584, 42, 593, RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  ppm), (7.89, 1s, 1H), (4.49, 1s, 2H), (3.68, 1s, 2H).

#### 6.1.5 Síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol (50)

En un matraz de bola se colocaron 0.5 g (1.8 mmol) de 2,5-dibromo-3,4-diaminopiridina en baño de hielo a 0 °C, se adicionaron lentamente 1.7 mL (14 mmol) de cloruro de tionilo. La mezcla se dejó agitando por dos horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se retiró el exceso de cloruro de tionilo a presión reducida en el rotavapor, se le agregó agua y el producto formado se aisló por filtración al vacío. La purificación se hizo por una cromatografía en columna con Hexano/Acetato de etilo 10:1. Rendimiento 20% Pf.146-148°C, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ), 1600, 3100, 1615. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  ppm) (8.54, 1s, 1H).

## 6.2 Síntesis de tiazoles

### 6.2.1 Síntesis $\alpha$ -bromoacetofenona (49)

Una disolución de acetofenona 4.85 mL (0.042 mol) en 5 mL de éter anhidro, se colocó en un matraz de dos bocas con un embudo de adición de presión compensada, un refrigerante y agitación magnética. La mezcla se llevó a 0° C y se agregó 0.2 g de cloruro de aluminio anhidro. Se adicionaron muy lentamente 2.15 mL de Br<sub>2</sub> (0.042 mol), la reacción perdió coloración y se formó HBr. El producto se lavó con agua y se aisló por medio de una extracción líquido-líquido con éter etílico; el disolvente se eliminó a presión reducida con el rotavapor y se formó un sólido que se lavó con agua / hexano 1:1, el sólido se filtró. Se purificó por medio de una cristalización de metanol. Rendimiento de 83% Pf. 49-51°C. IR (cm<sup>-1</sup>) 3064, 2952, 1690, 1388, 1197, 684.

### 6.2.2 Síntesis de 2-amino-4-feniltiazol (38)

Una mezcla de 1.99 g (0.01 mol) de bromuro de fenacilo y 0.76 g (0.01 mol) de tiourea en 50 mL de etanol absoluto, se colocaron en un matraz con agitación. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 18 horas con agitación vigorosa. Se eliminó el etanol a presión reducida con el rotavapor y se agregaron 200 mL de agua destilada, se basificó la solución con unas gotas de NH<sub>4</sub>OH. Se observó la formación de un precipitado de color amarillo, el cual se filtró al vacío y se purificó por medio de recristalización en metanol, dando un sólido de color amarillo claro. Rendimiento de 87% Pf. 145-148°C. IR (cm<sup>-1</sup>) 3435, 3115, 1597, 1483, RMN <sup>1</sup>H

(60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ( $\delta$  ppm) (4.88, 1s, 2H),( 6.89, 1s, 1H) (7.65, m, 3H) ( 7.91, d, 2H, J= 3 Hz).

### 6.2.3 Síntesis de fenilacetaldehído (45)

Se hizo una mezcla de 2 mL (0.012 mol) de fenilacetaldehído-dimetilacetal con 4 mL de agua en un reactor para microondas, la reacción se dejó 30 minutos con calentamiento de microondas a 120°C con una potencia de 100 watts y agitación vigorosa. Después de la radiación por microondas, se dejó enfriar a temperatura ambiente y con 30 mL de éter etílico se realizó una extracción líquido-líquido. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y el disolvente fue eliminado a presión reducida con en el rotavapor. Obteniendo un líquido ligeramente amarillo. Rendimiento del 90%.

### 6.2.4 Síntesis de $\alpha$ -bromofenilacetaldehído (47)

En un matraz de bola se colocaron 3 mL dioxano, se agregaron 2 g (16 mmol) de fenilacetaldehído y se mantuvo en constante agitación. La mezcla se llevo a 0 °C con un baño de hielo y se agregaron lentamente 0.8 mL (16 mmol) de Br<sub>2</sub>. Se dejo agitar por una hora en hielo y otra hora a temperatura ambiente. Se hizo un extracción líquido- líquido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la fase orgánica se lavó con agua y se le retiró el HBr y dioxano. La fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y el disolvente fue eliminado a presión reducida en el rotavapor. Como resultado quedó un líquido de color verde reportado en la literatura (47).P.e.75-77°C, 1.5 Torr.

### 6.2.5 Síntesis de 5-fenil-2-aminotiazol (38)

En un matraz de bola se colocaron 2.1 mL (16 mmol) de  $\alpha$ -bromofenilacetaldehído y 1.216g (16 mmol) de tiourea, con 40 mL de etanol y agitación magnética. Se calentó a reflujo por 18 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se eliminó el etanol a presión reducida con el rotavapor y se agregaron 50 mL de agua. Se llevó a pH de 2 con HCl concentrado formando la sal del producto, se lavó con cloroformo para retirar subproductos y la fase acuosa fue tratada con unas gotas de  $\text{NH}_4^+\text{OH}$  y se formó un precipitado blanco, que se filtró y recristalizó de metanol. Pf. 195- 198°C, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3415, 3040, 1598, 1333, 746. RMN<sup>1</sup>H (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  ppm), (7.78, d, 2H, J= 7.2 Hz), (7.27- 7.40, m, 3H), (6.68, 1s, 1H), (5.96, 1s, 2H).

### 6.2.6 Síntesis de 5-feniltiazol (38)

En un matraz de bola se colocó 1 mL de  $\alpha$ -bromofenilacetaldehído (76 mmol), 0.75 g de tioformamida (76 mmol) y 50 mL de etanol, se calentó a reflujo la mezcla por 18 horas, se eliminó el etanol a presión reducida en el rotavapor y se adicionaron 50 mL de agua, se basificó la mezcla con unas gotas de  $\text{NH}_4^+\text{OH}$  y por medio de una extracción líquido-líquido con acetato de etilo se aisló el 5-feniltiazol, se eliminó el acetato de etilo a presión reducida y se purificó por cromatografía en columna Hexano/ acetato de etilo 5:1. Pf. 45-47 °C. Rendimiento 10%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3082, 1473, 1411, 1275, 1069, 902, 770. RMN<sup>1</sup>H (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  ppm) (7.45- 7.54, m, 3H), (7.54, d, 2H, J= 6.4Hz), (7.95, 1s, 1H), (8.9, 1s, 1H).

### **6.2.7 Síntesis de Tioformamida con el Reactivo de Lawesson (51)**

En un matraz de bola se colocaron 0.5 g (0.011 mol) de formamida, 30 mL de éter etílico y 4.44 g (0.006 mol) del reactivo de Lawesson, la adición fue lenta y la reacción se dejó agitando durante 2 horas a temperatura ambiente, posteriormente fue filtrada la mezcla y el disolvente fue eliminado a presión reducida en rotavapor. Dando 0.25 g de un líquido amarillo con olor desagradable.

Rendimiento 36%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3159, 1325.

### **6.2.8 Síntesis de Tioformamida con Pentasulfuro de Fósforo (35)**

En un matraz de bola se colocaron 1 mL, (0.025 mol) de formamida con 15 mL de éter etílico a 0° C con un baño de hielo. Se agregaron poco a poco 1.4 g (0.006 mol) de Pentasulfuro de Fósforo. La reacción se dejó en agitación por 10 minutos en hielo, se dejó calentar a temperatura ambiente y se dejó agitando por dos horas. Al finalizar las dos horas, se observaron dos fases, una sólida y otra líquida, se recuperó la fase líquida por filtración y se retiró el éter etílico a presión reducida en el rotavapor, dejando un líquido de color amarillo de olor desagradable. El rendimiento fue del 78 %, y así se usó para la siguiente reacción.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3159, 1325.

## 7. Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis del 1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol con el uso de trietilamina como base, además de sus derivados monobromado y dibromado donde es importante la cantidad de bromo y el tiempo de adición lenta para formar el compuesto halogenado que se desea.

La síntesis de 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4-c]-tiadiazol se llevó a cabo al bromar la 3,4-diaminopiridina antes de ciclar con cloruro de tionilo para obtener el anillo del tiadiazol, con mayor temperatura y mayor tiempo de reacción que los requeridos para obtener benzotiadiazol.

La tionación de la formamida se realiza de una manera más efectiva con penta-sulfuro de fósforo que con el reactivo de Lawesson.

La reacción de Hantzsch para la síntesis del 2-amino-5-feniltiazol usando tiourea dio mucho mejores rendimientos que los obtenidos con tioformamida para obtener 5-feniltiazol.

El uso de bromuro de fenacilo puede ser una alternativa para formar el tiazol sustituido por fenilo en la posición 4 y reemplazar el dímero sustituido en la posición 5, al no poder conseguir de manera sencilla la materia prima. Con la ventaja de que la acetofenona es más fácil de obtener y de menor costo.

## **8. Perspectivas futuras**

Con los monómeros bromados se llevarán a cabo reacciones de acoplamiento (Heck, Stille, Suzuki ó Negishi) para formar dímeros y posteriormente tetrámeros.

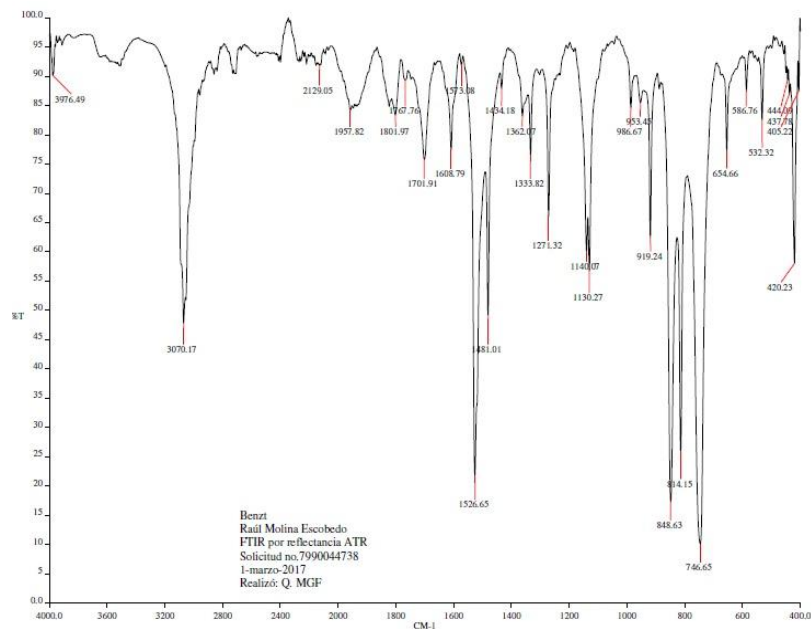
El dímero de 5-feniltiazol se funcionalizará en la posición 2 para su acoplamiento con otro dímero.

Los dímeros 2-amino-5-feniltiazol y 2-amino-4-feniltiazol se halogenarán en la posición 2 mediante una reacción de Sandmeyer.

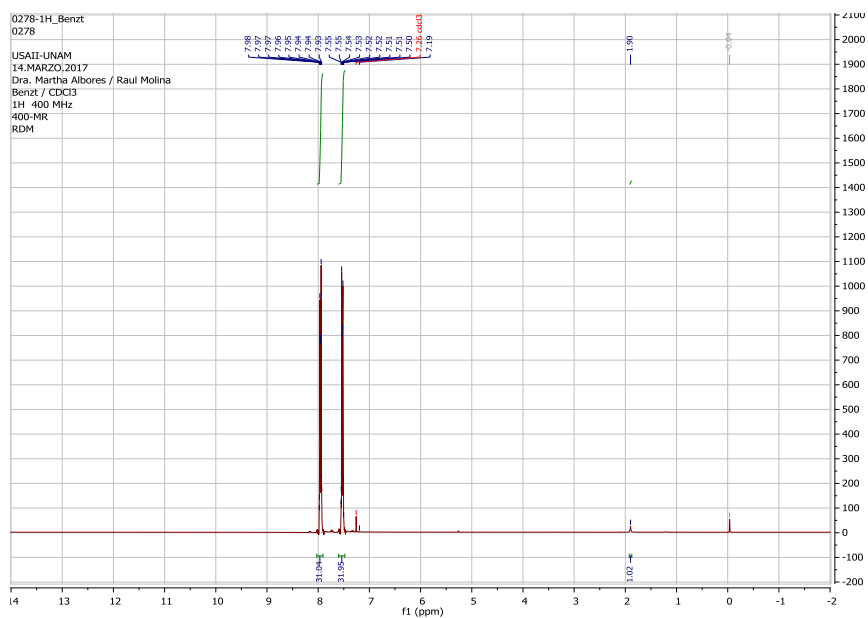
Una vez que se obtengan los tetrámeros, se realizaran los estudios necesarios para medir sus propiedades ópticas y eléctricas.

## 9. Espectroscopía

### Espectroscopía de Infrarrojo de 2,1,5-benzo-[c]-tiadiazol

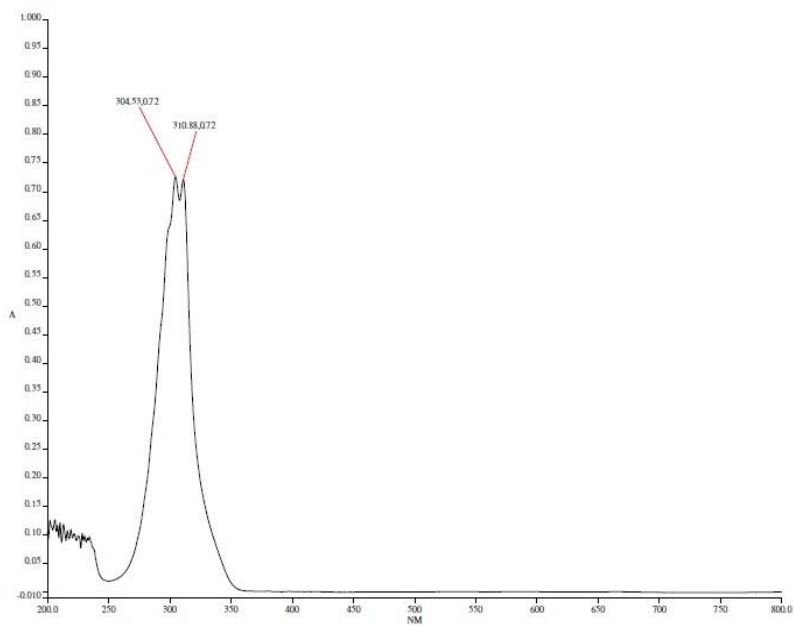


### Resonancia Magnética Nuclear de Protón <sup>1</sup>H de 2,1,5-benzo-[c]-tiadiazol

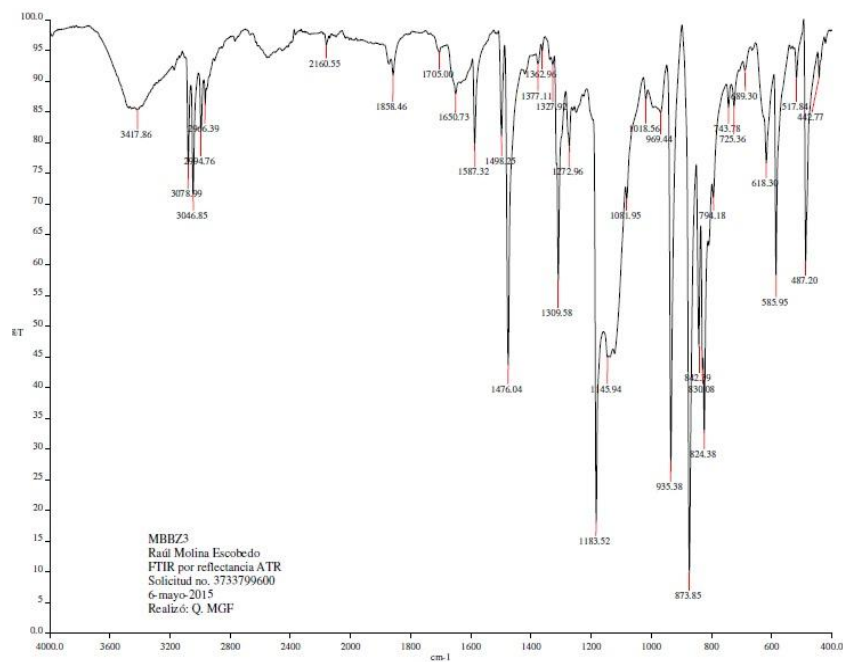




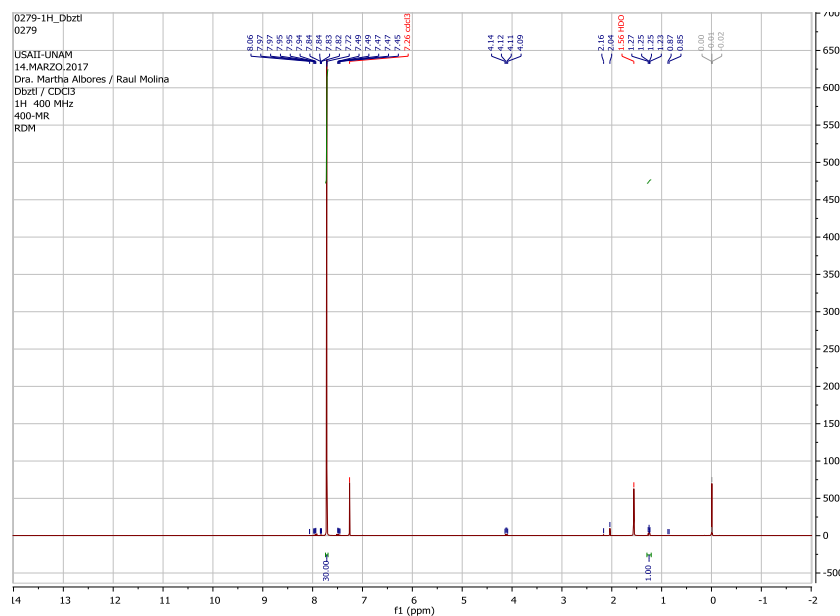
## Espectroscopía UV visible de 2,1,5-benzo-[c]-tiadiazol



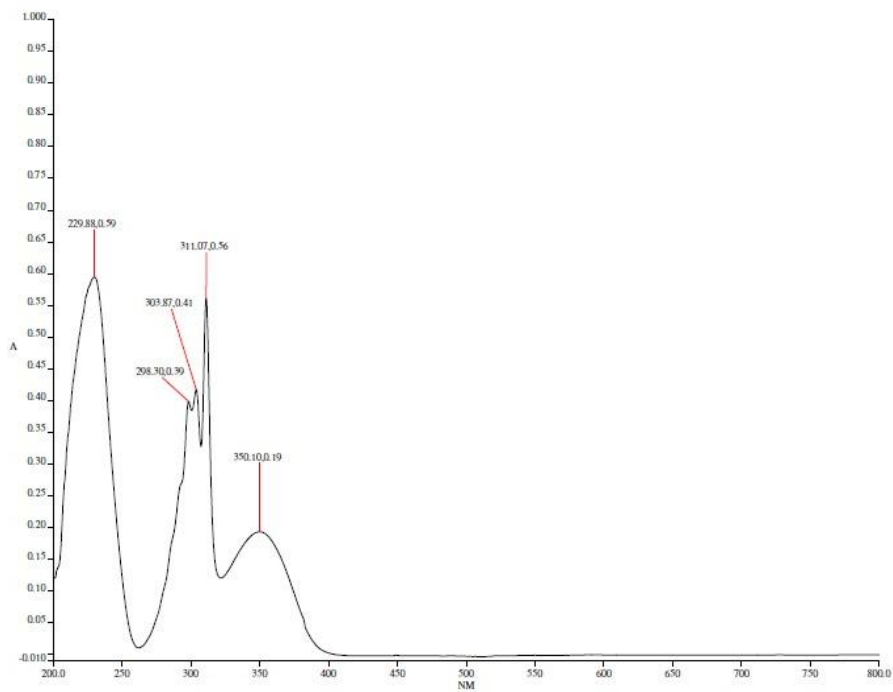
## Espectroscopía de Infrarrojo de 4,7-dibromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol



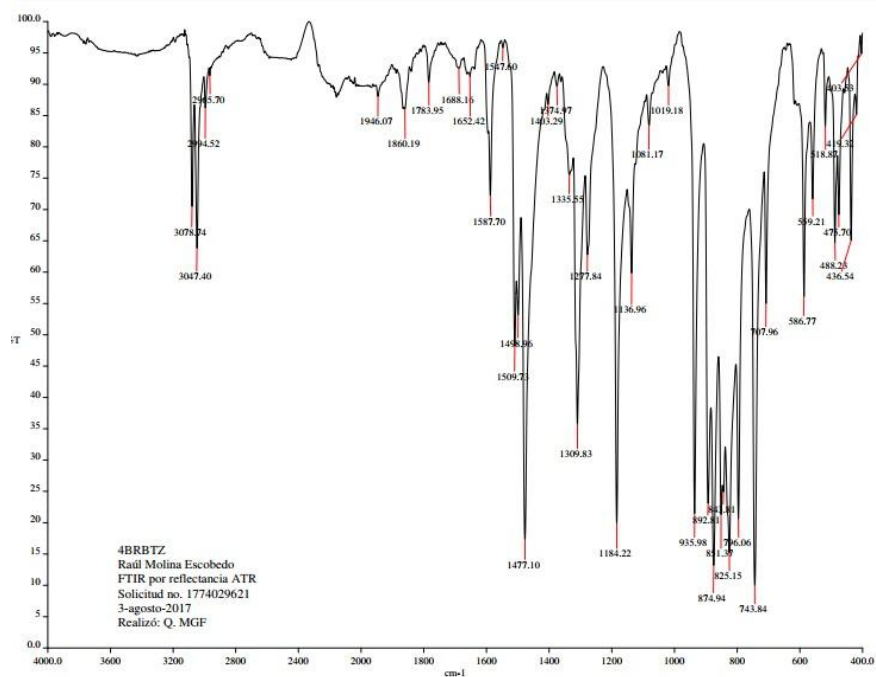
# Resonancia Magnética Nuclear de Protón $^1\text{H}$ de 4,7-dibromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol



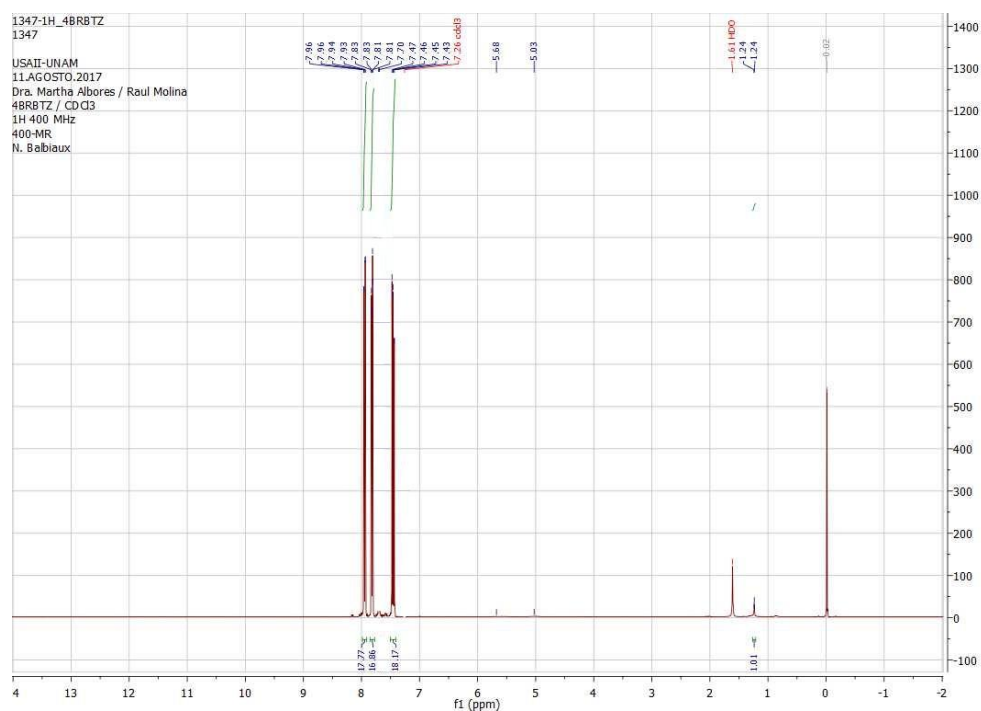
# Espectroscopía UV visible de 4,7-dibromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol



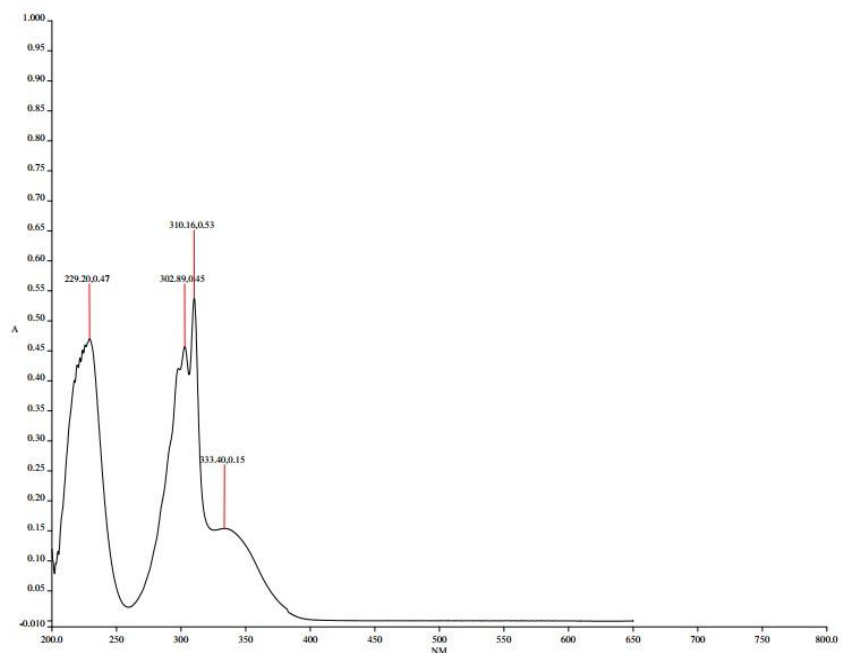
## Espectroscopía de Infrarrojo de 4-bromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol



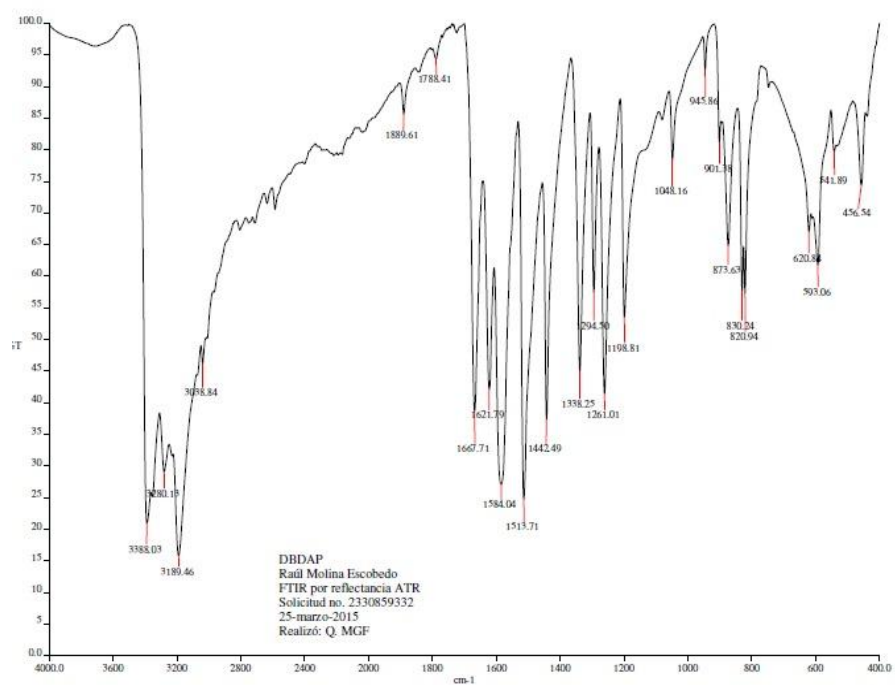
## Resonancia Magnética Nuclear de Protón <sup>1</sup>H de 4-bromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol



## Espectroscopía UV visible de 4-bromo-1,2,5-benzo-[c]-tiadiazol

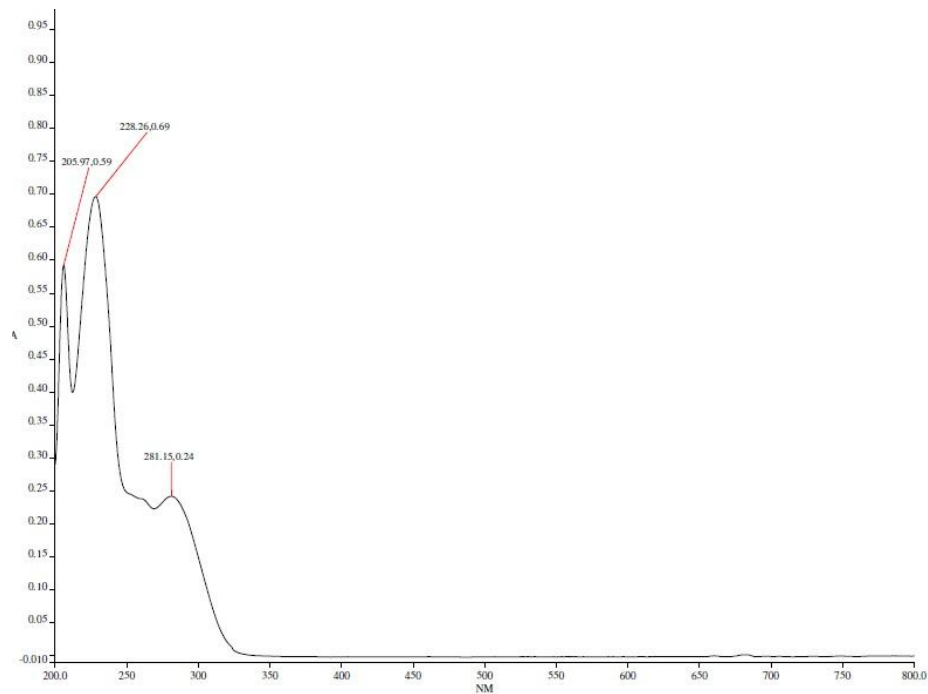


## Espectroscopía e Infrarrojo de 2,5-dibromo-3,4-diaminopiridina

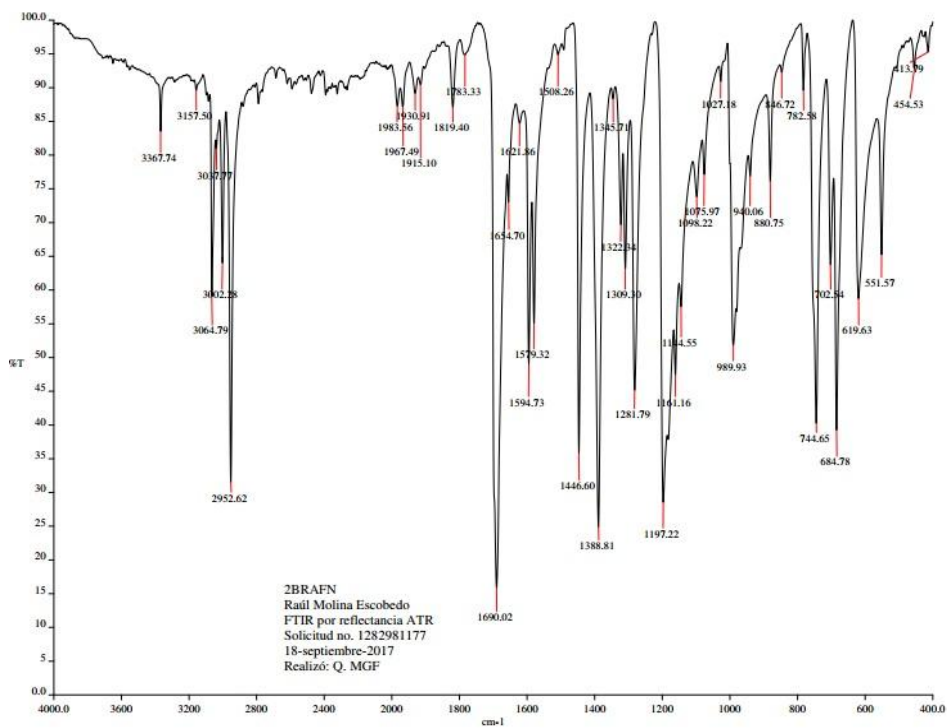




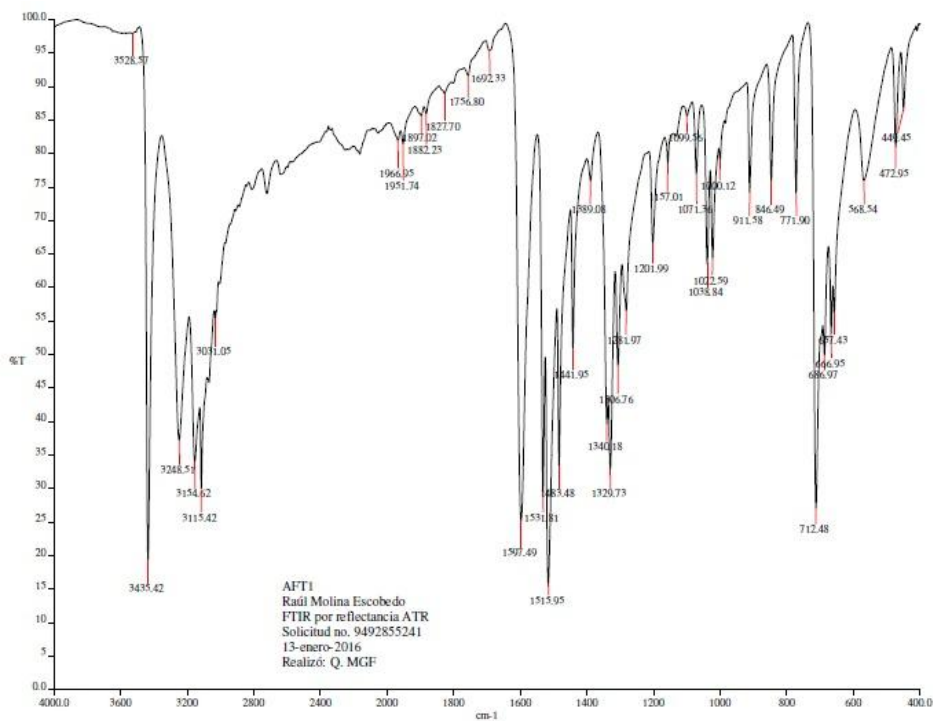
## Espectroscopía UV visible de 4,7-dibromo-1,2,5-piridino-[3,4c]-tiadiazol



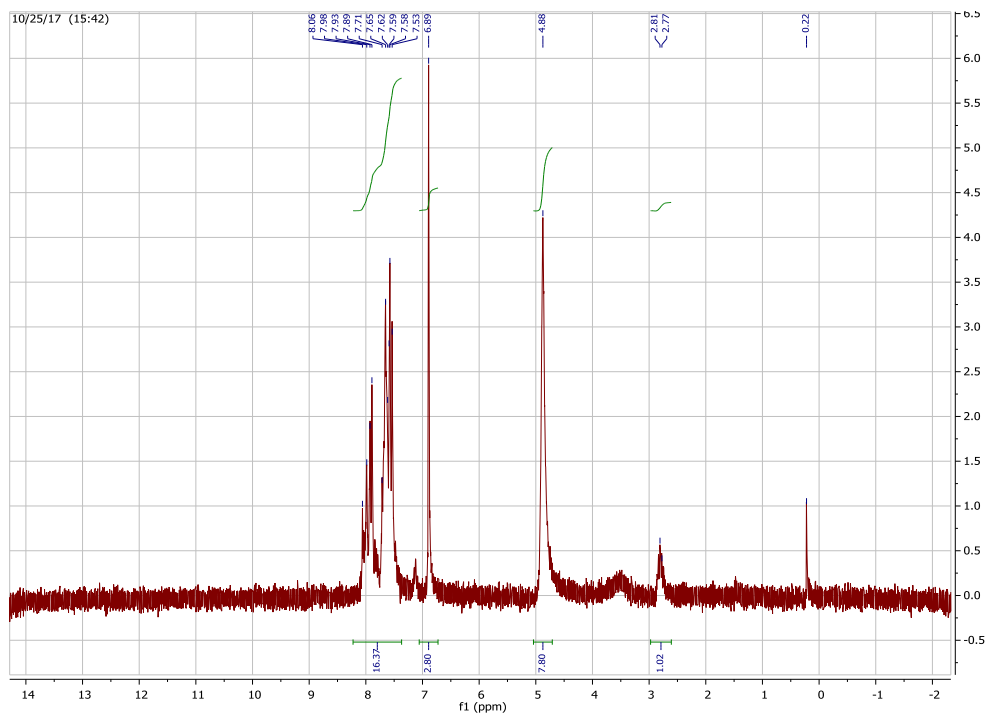
## Espectroscopía de Infrarrojo de bromuro de fenacilo



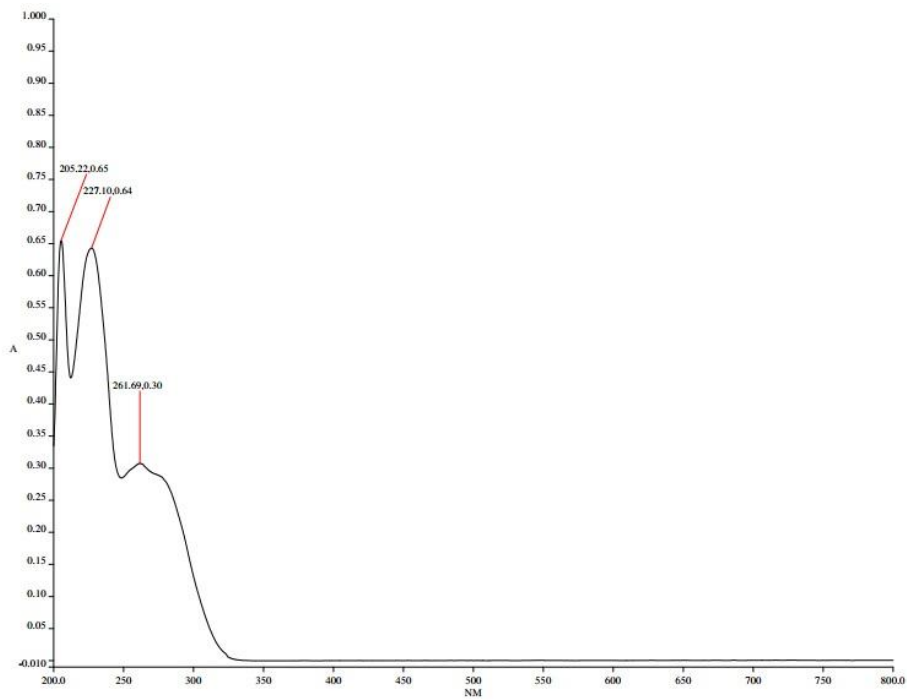
## Espectroscopía de Infrarrojo de 2-amino-4-feniltiazol



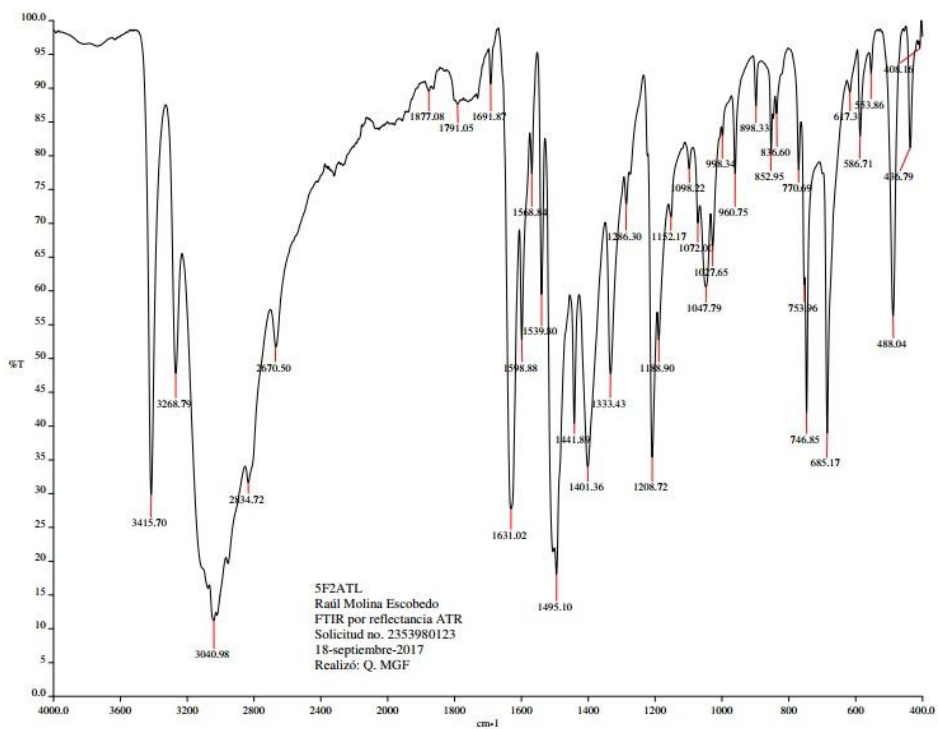
## Resonancia Magnética Nuclear de Protón <sup>1</sup>H de de 2-amino-4-feniltiazol



## Espectroscopía UV visible de de 2-amino-4-feniltiazol

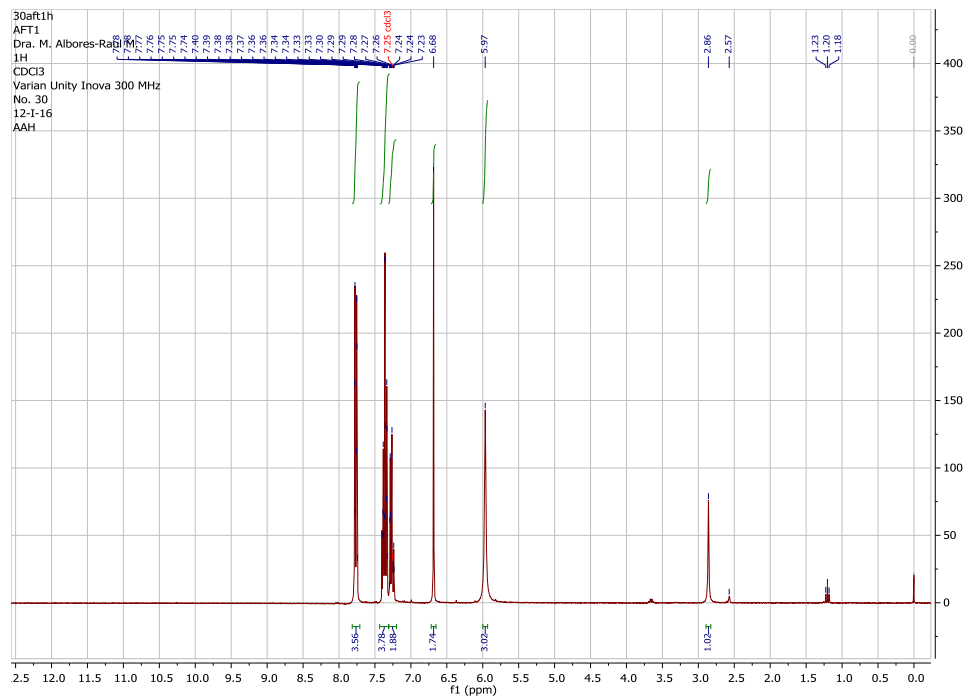


## Espectroscopía de Infrarrojo de 2-amino-5-feniltiazol

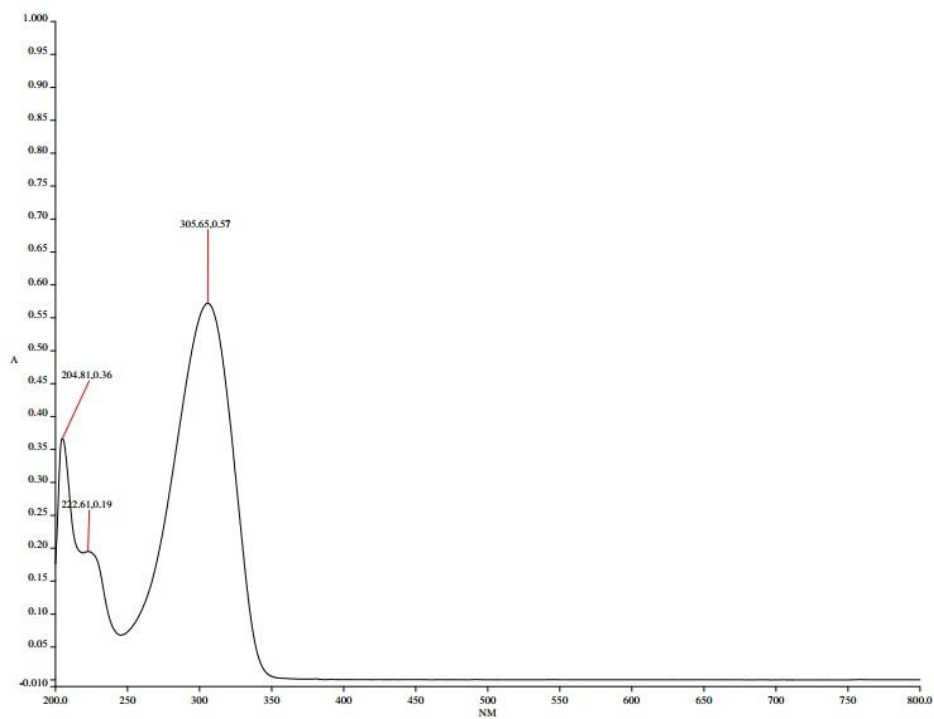




## Resonancia Magnética Nuclear de Protón $^1\text{H}$ de 2-amino-5-feniltiazol

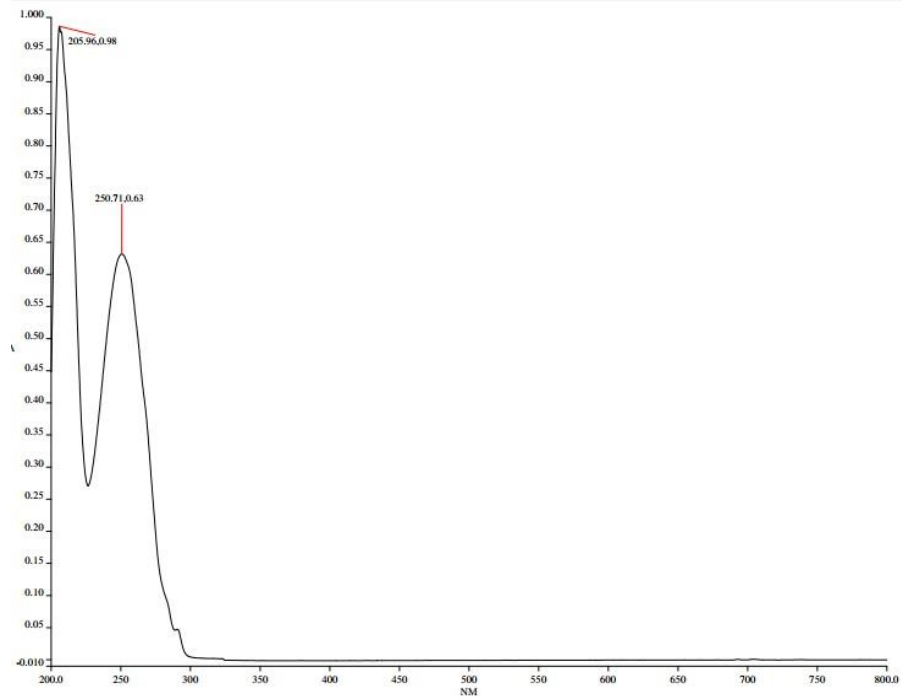


## Espectroscopía UV visible de 2-amino-5-feniltiazol

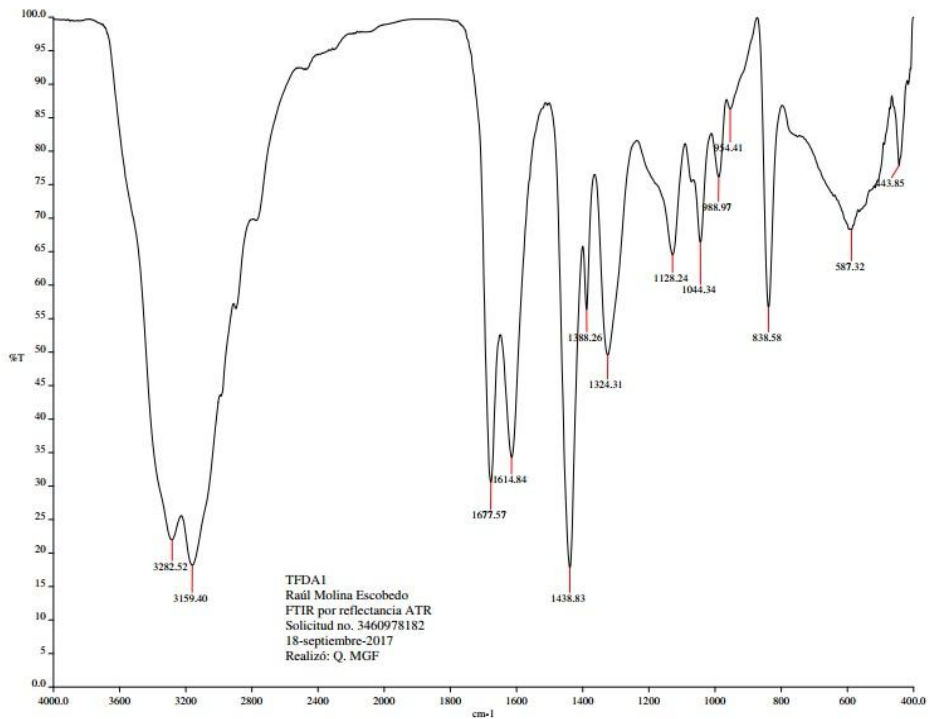




## Espectroscopía UV visible de 5-Feniltiazol



## Espectroscopía de Infrarrojo de Tioformamida



## 10. Bibliografía

1. Hachman G. J; Olivares R. *J. Phys.Chem.Lett.* **2011**, 2. 2241-2251
2. Amador C; Olivares R; Aspuru Guzik A; *Inf. for Mat. Sci & Eng.* **2013**, 423-442
3. Venkataraman L.; Benanti D. *Photosynthesis Res.* **2006**, 87,173, 81
4. Nowakowska O.; Cabaj A. *J. Fluoresc.* **2011**, 1625-1633
5. Navpreet K.; Mandeep S., *Synthetic Metals*, **2014**, 190. 20-26
6. Namakura M. Chunche Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 2, 12. 2703-2706
7. Hachmann J.; Olivares R.; Jinich A. *Energy Environ Sci*, **2014**, 7, 698-704
8. Heck R.F.; Nolley J.P. Jr. *J.Org. Chem.* **1972**, 37, 14, 2320-2322
9. Miyaura N.; Suzuki A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 7. 2457-2483
10. Stille J.K.; *Angew. Chem. Int.* **1986**, 25, 508-524
11. Negishi E.; King A. *J.Org. Chem.***1977**, 42, 10 ,1821-1823
12. Liégault B.; Lapointe D.; *J.Org. Chem.* **2009**, 74, 5, 1826-1834
13. Operamolla A.; Colella S. *Solar. Ener. Mat & Solar Cells*, **2011**, 95. 3490–3503
14. DaSilveira B.; Lapis A. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 228–255
15. Chávez B.; Hualme M. Q. *J. Mater. Chem.* **2016**, 4, 4296-4303
16. Nowakowska A.; Cabaj J. *J. Fluoresc.* **2011**, 21,1625-1633
17. DaSilveira B.; Sant'Ana A. *Tetrahedron* , **2005**, 61, 10975-10982
18. Bagryanskaya I.; Gatilov Y. *Russian J. Gen. Chem.* **2001**, 71, 7,1050-1054
19. Yong H.; Hongda W., Xunjin Zhu. *Dyes and Pigments*, **2014**,102, 196-203
20. Xiaoxia S.; Yazhou L.; *Adv. Mater. Res*, **2011**, 335, 90-95

21. Ying S.; Chieh S. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21,13247-13255
22. Li X.; Hua J. *Chem. Asian. J.* **2014**, 9, 3549-3557
23. Bathula C.; Kalode P. *Tetrahedron Letters*, **2016**, 57; 998-1002
24. Zerong W. *Com. Org. Name Reactions and Reagents*, **2010**, 1330-1334
25. Bramley S.; Dupplin V. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **1987**, 639-643
26. Soon J.; Euog J. *Tetrahedron Letters*, **1987**, 28, 21, 2389-2392
27. Kohlpaintner C.; Schulte M. *Enciclopedia de Quím. Ind. de Ullman*, **2014**, 1-7
28. Saijo R, Takeo T. *Agr. Biol. Chem.*, **1970**, 34, 2, 222-226
29. Eduard K.; Heinrich H. US Patent; # 3,227779, **1966**
30. Moffett R. B.; Willard M. Hoehn. *J. Amer. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1792-1794
31. Vinicius V.; Kelly A. Da Silva, *App. Catalysis A*, **2010**, 383, 217-220
32. Teo P.; Wickens Z. *Org. Lett.* **2012**, 14, 13, 3237-3239
33. Chan Lee J.; Park H. *Synthetic Comm.*, **2006**, 36, 777-780
34. Bertelsen S.; Halland Nis, *Chem. Commun*, **2005**, 4821-4823
35. Narayana B.; Ashalatha ,*Eur. J. Med. Chem.* **2004**, 39, 867-872
36. Polsherttiwar V; Kaushik P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2315-2317
37. Wiley R. H.; England D.C., Behr. *Org. Reactions*, **2011**, 6, 8, 367-409
38. Patente Synthesis of 2-amio-5-(4-nitrophenyl)-thiazole, **2007**, CN101768135A
39. DaSilveira B.; Aline S, Lopes, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6843-6846
40. Allievi T.E.; Valdivia J. C. *Dyes and Pigments*, **2016**, Vol. 135. 26-35
41. Pilgram K.; Zupan M. *J. Het. Chem.*, **1970**, 7, 3, 629-633

42. Diario Oficial de la Federación  
[http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5172205&fecha=23/12/2010](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5172205&fecha=23/12/2010) , (Visto ultima vez 21-11-2017)
43. Nystrom R.; Brown W.G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1197-1199
44. Chaikin S. W.; Brown W.G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1949**, 71, 122-125
45. Procopio A.; Gaspari M.; Nardi M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8623-8627
46. Brady O.; Elsmie G. *Analyst*, **1926**, 51, 77-78
47. Trabanco A.; Tresadern J.; Vega J. WO2009062676 **2009**.
48. McNeil J. *Pharmaceutcals Inc, Addex Pharma. S.A.* **2009**, WO2009/62676 A2
49. Cowper R. M.; Davidson L.H. *Org. Synth*, **2003**. 480
50. Ying W.; Zhang X. *Tetrahedron*. **2014**, 70, 3901-3908
51. Kaleta Z.; Makowski B.T. *Org. Lett.* **2006**, 8, 1625-1628
52. Preparation method of 2-amino-5-trifluoromethyl thiazole, **2010**, CN101768135A