



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Síntesis de 1,2,5-tiadiazoles a partir de 4-aminopiridina como  
precursores de polímeros con posible actividad fotovoltaica.**

**TESIS**

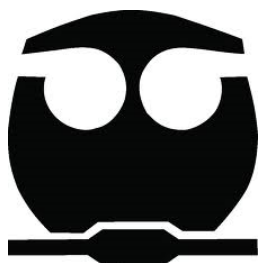
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

**PRESENTA**

**KEVIN DANIEL ZARZA BECERRA.**

**MÉXICO, CDMX. 2018**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

Jurado Asignado.

PRESIDENTE: Yolanda Caballero Arroyo.

VOCAL: Carlos Antonio Rius Alonso.

SECRETARIO: José Manuel Méndez Stivalet.

1er SUPLENTE: Martha Yolanda González Quezada.

2do SUPLENTE: Martha Verónica Escárcega Bobadilla.

Sitio donde se desarrolló el trabajo de tesis:

Laboratorio 204, Departamento de Química Orgánica. División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dr. Carlos Antonio Rius Alonso.**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

**M. en C. Martha Yolanda González Quezada.**

**SUSTENTANTE:**

---

**Kevin Daniel Zarza Becerra.**



## **Agradecimientos.**

Al CONACyT-SENER por el financiamiento y compra de reactivos del proyecto 245754 "Producción, síntesis, elaboración y calibración de celdas fotovoltaicas y baterías".



## **Índice.**

## **Página.**

I.	<b>Introducción.</b>	1
II.	<b>Antecedentes.</b>	3
	A. <b>Energía Solar.</b>	3
	B. <b>Celdas Solares.</b>	6
	C. <b>¿Qué son los fotovoltaicos orgánicos?.</b>	8
	D. <b>Tipos de fotovoltaicos orgánicos.</b>	10
	E. <b>Estructuras de las celdas solares orgánicas.</b>	12
	F. <b>¿Cómo funcionan las celdas de heterounión de volumen?.</b>	14
	G. <b>¿Qué materiales se emplean?.</b>	19
	H. <b>Reactividad de las piridinas.</b>	25
	I. <b>Tiadiazoles.</b>	37
III.	<b>Objetivos.</b>	39
IV.	<b>Justificación.</b>	41
V.	<b>Parte Experimental.</b>	41
VI.	<b>Resultados.</b>	43
VII.	<b>Análisis de resultados.</b>	51
VIII.	<b>Conclusiones.</b>	55
IX.	<b>Metodología.</b>	56
X.	<b>Apéndice I. Espectros de <sup>1</sup>H RMN.</b>	60
XI.	<b>Apéndice II. Espectros de <sup>13</sup>C RMN.</b>	68
XII.	<b>Apéndice III. Espectros de IR.</b>	76
XIII.	<b>Bibliografía.</b>	82

## Índice de figuras.

<b>Figura.</b>		<b>Página.</b>
<b>Figura 1.</b>	<b>Porcentajes de generación de energía de los recursos naturales.</b>	4
<b>Figura 2.</b>	<b>Mapa de irradiación solar horizontal.</b>	5
<b>Figura 3.</b>	<b>Crecimiento anual de la capacidad fotovoltaica acumulativa.</b>	6
<b>Figura 4.</b>	<b>Celda solar orgánica.</b>	9
<b>Figura 5.</b>	<b>Celda de Grätzel.</b>	10
<b>Figura 6.</b>	<b>Diseño de una celda solar de monocapa.</b>	12
<b>Figura 7.</b>	<b>Diseño de una celda solar de doble capa.</b>	13
<b>Figura 8.</b>	<b>Diseño de una celda BHJ.</b>	13
<b>Figura 9.</b>	<b>Principio de trabajo de una celda solar orgánica.</b>	16
<b>Figura 10.</b>	<b>Estructuras químicas del MDMO-PPV y del PC<sub>60</sub>BM.</b>	19
<b>Figura 11.</b>	<b>Estructura química del P3HT.</b>	21
<b>Figura 12.</b>	<b>Estructura química del PFDTBT.</b>	22
<b>Figura 13.</b>	<b>Los 26 bloques básicos.</b>	24
<b>Figura 14.</b>	<b>Dipolo de la piridina.</b>	25
<b>Figura 15.</b>	<b>Orbitales <math>\sigma</math> y <math>n</math> de la piridina.</b>	25
<b>Figura 16.</b>	<b>Estructuras resonantes.</b>	26
<b>Figura 17</b>	<b>Estructuras resonantes en SNA.</b>	28
<b>Figura 18</b>	<b>Mecanismo de reacción de Tschitschibabin.</b>	28
<b>Figura 19</b>	<b>Reacción de adición/eliminación.</b>	29
<b>Figura 20</b>	<b>Reactividad relativa de reacciones de SEA.</b>	30
<b>Figura 21</b>	<b>Estructuras resonantes en reacciones de SEA.</b>	31
<b>Figura 22.</b>	<b>Reacción de nitración de la piridina.</b>	31



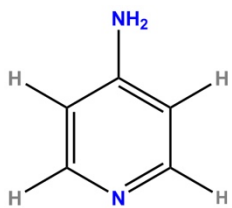
<b>Figura 23</b>	<b>Reacción acilación de Friedel y Crafts.</b>	<b>32</b>
<b>Figura 24</b>	<b>Mecanismo de nitración de la N-óxido piridina.</b>	<b>32</b>
<b>Figura 25</b>	<b>Reducción del grupo nitro con cloruro de estaño II.</b>	<b>34</b>
<b>Figura 26</b>	<b>Reducción con óxidos de hierro.</b>	<b>35</b>
<b>Figura 27</b>	<b>Reducción con In metálico.</b>	<b>35</b>
<b>Figura 28</b>	<b>Reacción de hidrogenación catalítica con paladio.</b>	<b>36</b>
<b>Figura 29</b>	<b>Reducción catalítica con Zn.</b>	<b>36</b>
<b>Figura 30</b>	<b>Nomenclatura de los tiadiazoles.</b>	<b>37</b>
<b>Figura 31</b>	<b>Síntesis de tiadiazoles a partir de dioximas.</b>	<b>37</b>
<b>Figura 32</b>	<b>Síntesis de tiadiazoles a partir de diiminas.</b>	<b>38</b>
<b>Figura 33</b>	<b>Esquema general de síntesis.</b>	<b>40</b>
<b>Figura 34</b>	<b>Reacción de nitración de la 4-aminopiridina.</b>	<b>58</b>
<b>Figura 35</b>	<b>Reacción de bromación.</b>	<b>59</b>
<b>Figura 36</b>	<b>Reacción de reducción I del grupo nitro.</b>	<b>60</b>
<b>Figura 37</b>	<b>Reacción de reducción II del grupo nitro.</b>	<b>60</b>
<b>Figura 38</b>	<b>Reacción de formación del 1,2,5-tiadiazol.</b>	<b>61</b>
<b>Figura 39</b>	<b>Espectro de <sup>1</sup>HRMN de 4-aminopiridina.</b>	<b>62</b>
<b>Figura 40</b>	<b>Espectro de <sup>1</sup>HRMN del compuesto 1.</b>	<b>63</b>
<b>Figura 41</b>	<b>Espectro de <sup>1</sup>HRMN del compuesto 2.</b>	<b>64</b>
<b>Figura 42</b>	<b>Espectro de <sup>1</sup>HRMN de la mezcla de compuestos 3 y 4.</b>	<b>65</b>
<b>Figura 43</b>	<b>Espectro de <sup>1</sup>HRMN del compuesto 3.</b>	<b>66</b>
<b>Figura 44</b>	<b>Espectro de <sup>1</sup>HRMN del compuesto 4.</b>	<b>67</b>
<b>Figura 45</b>	<b>Espectro de <sup>1</sup>HRMN del compuesto 5.</b>	<b>68</b>
<b>Figura 46</b>	<b>Espectro de <sup>1</sup>HRMN del compuesto 6.</b>	<b>69</b>
<b>Figura 47</b>	<b>Espectro de <sup>13</sup>CRMN de 4-aminopiridina.</b>	<b>70</b>
<b>Figura 48</b>	<b>Espectro de <sup>13</sup>CRMN del compuesto 1.</b>	<b>71</b>

<b>Figura 49</b>	<b>Espectro de <math>^{13}\text{CRMN}</math> del compuesto 2.</b>	<b>72</b>
<b>Figura 50</b>	<b>Espectro de <math>^{13}\text{CRMN}</math> de la mezcla de compuestos 3 y 4.</b>	<b>73</b>
<b>Figura 51</b>	<b>Espectro de <math>^{13}\text{CRMN}</math> del compuesto 5.</b>	<b>74</b>
<b>Figura 51</b>	<b>Espectro de <math>^{13}\text{CRMN}</math> del compuesto 6.</b>	<b>75</b>
<b>Figura 53</b>	<b>Espectro de IR de 4-aminopiridina.</b>	<b>76</b>
<b>Figura 54</b>	<b>Espectro de IR del compuesto 1.</b>	<b>77</b>
<b>Figura 55</b>	<b>Espectro de IR del compuesto 2.</b>	<b>78</b>
<b>Figura 56</b>	<b>Espectro de IR de la mezcla de compuestos 3 y 4.</b>	<b>79</b>
<b>Figura 57</b>	<b>Espectro de IR del compuesto 5.</b>	<b>80</b>
<b>Figura 58</b>	<b>Espectro de IR del compuesto 6.</b>	<b>81</b>

## Índice de Tablas.

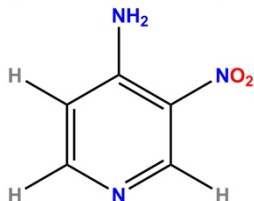
<b>Tabla.</b>		<b>Página.</b>
<b>Tabla 1.</b>	<b>Propiedades físicas de los reactivos y disolventes empleados.</b>	42
<b>Tabla 2.</b>	<b>Rendimiento de la reacción 1.</b>	46
<b>Tabla 3.</b>	<b>Rendimiento de la reacción 2.</b>	48
<b>Tabla 4.</b>	<b>Rendimiento de la reacción 3.</b>	50
<b>Tabla 5.</b>	<b>Rendimiento de la reacción 4.</b>	52
<b>Tabla 6.</b>	<b>Propiedades físicas de los compuestos 1-6.</b>	53
<b>Tabla 7.</b>	<b>Señales espectroscópicas de RMN e IR.</b>	56

## Índice de Compuestos.



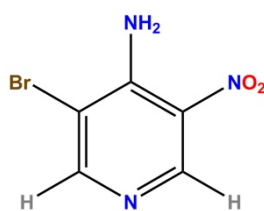
**Materia Prima.**

**4-aminopiridina.**



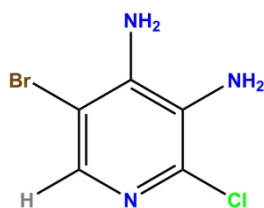
**Compuesto 1.**

**4-amino-3-nitropiridina.**



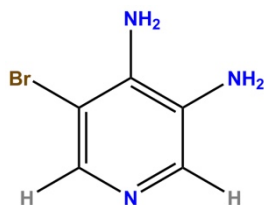
**Compuesto 2.**

**4-amino-3-bromo-5-nitropiridina.**



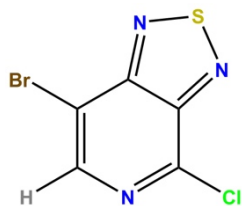
**Compuesto 3.**

**3,4-diamino-5-bromo-2-cloropiridina.**



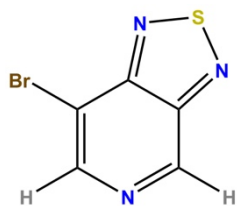
**Compuesto 4.**

**3,4-diamino-5-bromopiridina.**



**Compuesto 5.**

**7-bromo-4-cloro[1,2,5]tiadiazol[3,4,c]piridina.**



**Compuesto 6.**

**7-bromo[1,2,5]tiadiazol[3,4,c]piridina.**

## Listado de abreviaturas.

Abreviatura.

BHJ	Bulk Heterojunction
°C	Celsius
c.c.f.	Cromatografía en capa fina
cm	Centímetro
D	Dalton
D/A	Donador/aceptor
DFT	Density Functional Theory
DMSO	Dimetil Sulfóxido
EtOH	Etanol
eV	Electronvolt
GW	Giga Watt
h	Hora
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarojo
ITO	Indium Tin Oxide
kW	Kilo Watt
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MHz	Mega Herz
ml	Mililitro
mmol	Milimol
nm	Nanómetro
ns	Nanosegundo
OPVs	Organic Photovoltaics
PCE	Power Conversion Energy
pKa	Logaritmo de la constante de acidez
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
SEA	Sustitución Electrofílica Aromática
S <sub>N</sub> 2	Sustitución nucleofílica bimolecular
TCO	Transparent Conductive Oxide
TMS	Tetrametilsilano
ε <sub>r</sub>	Constante Dieléctrica
μm	Micrómetro

## **I. Introducción.**

Desde la antigüedad, la energía ha sido un factor importante para el desarrollo de la especie humana. Desempeña un papel importante tanto para el desarrollo social como el económico mejorando a su vez la calidad de vida del ser humano. En la última generación, el crecimiento poblacional se ha incrementado de manera alarmante<sup>[1]</sup> (2.6 mil millones aproximadamente), lo cual ha llevado a la necesidad de consumir importantes cantidades de energía y se espera que la demanda energética se incremente aún más en los próximos años.

Además del rápido crecimiento poblacional; los avances tecnológicos y la evolución industrial también han sido factores importantes para la alta demanda energética. Ello constituye un gran desafío en este siglo para evitar una inminente crisis energética, por lo que se deben considerar diversas fuentes de energía para poder satisfacer la necesidad global de energía.

Una hora de la energía que llega a la tierra proveniente del sol<sup>[2]</sup>, es el equivalente a la energía que consume la especie humana durante un año; siendo así que la energía solar es una mejor fuente de energía que las utilizadas actualmente provenientes de la quema de combustibles fósiles. Sin embargo, la demanda actual de la energía solar es sumamente costosa debido a que no se tiene la tecnología adecuada para el proceso de fabricación de las celdas solares. Estas celdas, las cuales se fabrican con silicio, tienen una eficiencia del 39% aproximadamente.

Las celdas solares transforman la energía luminosa en energía eléctrica sin utilizar máquinas o equipos en movimiento. La eficiencia de la celda para producir electricidad depende en general de varios factores; del tiempo de exposición y la intensidad de la luz solar<sup>[3]</sup>, el tipo de celda, y de los componentes utilizados en el módulo.

Una de las características más importantes de un dispositivo fotovoltaico, es el material con el que se fabrican y para este fin, se utilizan frecuentemente materiales semiconductores siendo el más común la Sílice<sup>[4]</sup>. Para generar la corriente eléctrica, los electrones se excitan al absorber los fotones pasando de un estado de baja energía a uno de mayor energía, produciendo flujo de electrones

libres, generando una diferencia de voltaje en la celda que se transmite a través de los circuitos de la celda.

Una celda solar de calidad tiene un tiempo de vida de 10 años funcionando con una capacidad del 90%, y hasta 25 años funcionando al 80% de capacidad<sup>[5]</sup>. El uso adecuado de esta tecnología sería una excelente opción para evitar las consecuencias de una inminente crisis energética. Se han realizado gran número de investigaciones para incrementar la eficiencia de la industria solar para hacer un mundo productivo en términos de demanda energética.

Otro acercamiento para la fabricación de celdas solares es utilizando materiales orgánicos<sup>[6]</sup>. En años recientes se han realizado numerosas investigaciones en celdas solares orgánicas y en celdas sensibilizadas por colorante o Celdas de Grätzel.

En el caso de las celdas orgánicas, se utilizan polímeros conjugados como semiconductor. Este tipo de celdas son particularmente atractivas debido a que presentan facilidad en el procesamiento, son mecánicamente flexibles, y tienen un potencial mayor para su fabricación a gran escala.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de compuestos heterocíclicos como precursores en la síntesis de polímeros orgánicos como posibles materiales semiconductores en celdas solares orgánicas.

Se sintetizaron y caracterizaron por espectroscopia de <sup>1</sup>H RMN, <sup>13</sup>C RMN e IR los compuestos (i) 7-bromo-4-cloro[1,2,5]tiadiazol[3,4,c]piridina, (ii) 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4,c]piridina.

## **II. Antecedentes.**

### **A. Energía Solar.**

Las fuentes energéticas utilizadas en la actualidad se clasifican como (i) Recursos nucleares, (ii) combustibles fósiles y (iii) recursos renovables<sup>[7]</sup>. Los recursos nucleares aunque poseen una elevada eficiencia, su uso continuo puede ocasionar serios problemas a la salud y al ambiente, por lo que su utilización es limitada. La quema de combustibles fósiles es actualmente la fuente energética más ampliamente utilizada a nivel mundial y es por tanto la que tiene mayor demanda. No obstante, estos recursos son limitados y su continuo uso está asociado al deterioro ambiental. La quema de combustibles fósiles libera importantes cantidades de CO<sub>2</sub>, metano y otros gases de efecto invernadero al ambiente, resultando en un aumento en el calentamiento global, lo cual es causa de los cambios climáticos alrededor del mundo y que puede llevar a desastres naturales que afecten al ecosistema<sup>[8]</sup>.

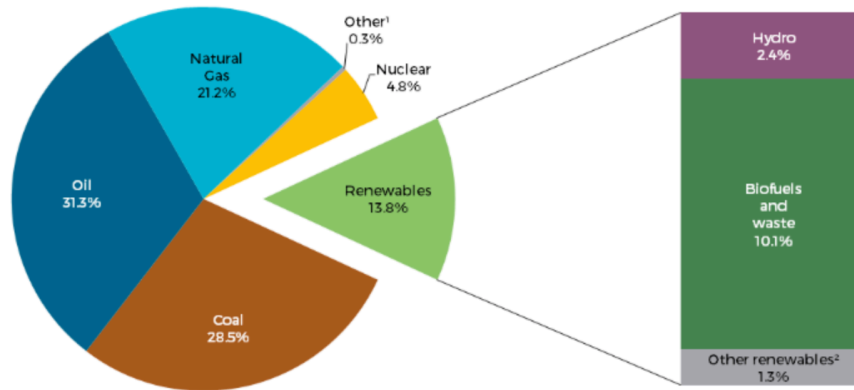
Es por ello que apostar por fuentes energéticas confiables, de menor costo y de larga duración es de suma importancia; por lo que la energía proveniente de los recursos renovables tales como la energía solar, eólica, geotérmica e hidroeléctrica son las mejores alternativas para cubrir la demanda energética. El uso de energía geotérmica está altamente desarrollado<sup>[9]</sup>, mientras que otras como la hidroeléctrica y la solar se encuentran en desarrollo y optimización.

Utilizar este tipo de recursos renovables tiene como beneficio el reducir los contaminantes ambientales, así como los gases de efecto invernadero. Así mismo son una buena fuente de generación de energía sustentable, siendo una alternativa más eficiente que el uso de los combustibles fósiles. El crecimiento de la energía renovable inició en la década de 1990 acelerándose en la década del 2010.

El uso de la energía renovable se ha incrementado a lo largo de los años, sin embargo aún no se ha establecido completamente.<sup>[10]</sup> En el año 2014 la Agencia Internacional de Energía<sup>[11]</sup> reportó que únicamente el 13.8% de la energía



proviene de fuentes renovables (del cuál el 10.1% proviene de biocombustibles, 2.4% de la hidroeléctrica y 1.3% de otras fuentes como la solar); 81% proviene de la quema de combustibles fósiles (31.3% del petróleo, 21.2% de gas natural y 28.5% de carbón), y 4.8% de energía nuclear (Fig. 1).

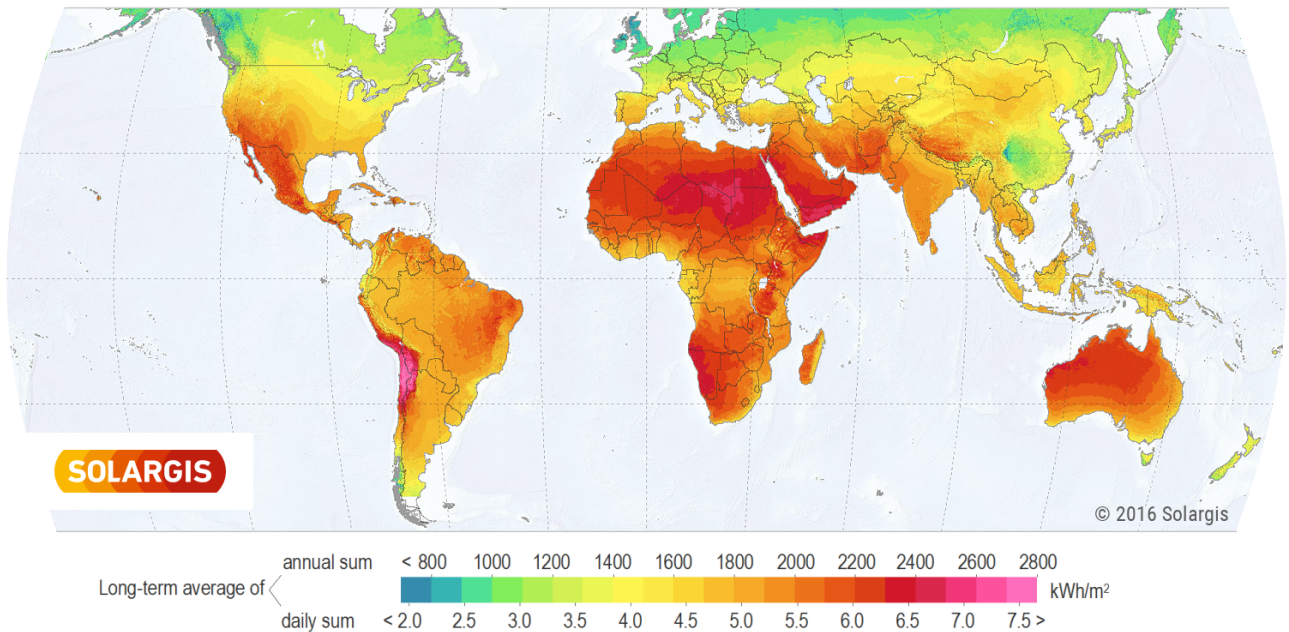


**Figura 1.** Porcentajes de generación de energía de los recursos naturales.

La energía solar es la fuente más importante de energía; además de ser una fuente limpia, inagotable y abundante para la humanidad y entre las ventajas de utilizarla como fuente de energía se encuentran: (i) la energía que emite el sol es aproximadamente de  $3.8 \times 10^{23}$  kW<sup>4</sup>, de los cuales únicamente el  $1.8 \times 10^{14}$  kW alcanzan la tierra<sup>[12]</sup>, y puede utilizarse fundamentalmente de 3 maneras: calor pasivo, energía térmica y energía fotovoltaica. De esta manera, se puede aprovechar de diversas formas, con una alta disponibilidad sin costo. (ii) Es una fuente prometedora de energía en el mundo debido a que presenta una mayor eficiencia que otras fuentes de energía<sup>[13]</sup>. La distribución de la radiación solar y su intensidad (Fig. 2) son dos factores clave que determinan la eficiencia en la industria fotovoltaica. Estos dos parámetros son variables de un país a otro. (iii) La obtención y utilización de la energía solar no tiene impacto negativo en el ecosistema puesto que no produce gases de efecto invernadero, así como desperdicios sólidos o líquidos<sup>[14]</sup>, manteniendo el balance natural<sup>[15]</sup>. (iv) Los

dispositivos solares pueden ser efectivos en poblados pequeños, operaciones industriales y del hogar, por su bajo costo y aplicación.

## GLOBAL HORIZONTAL IRRADIATION

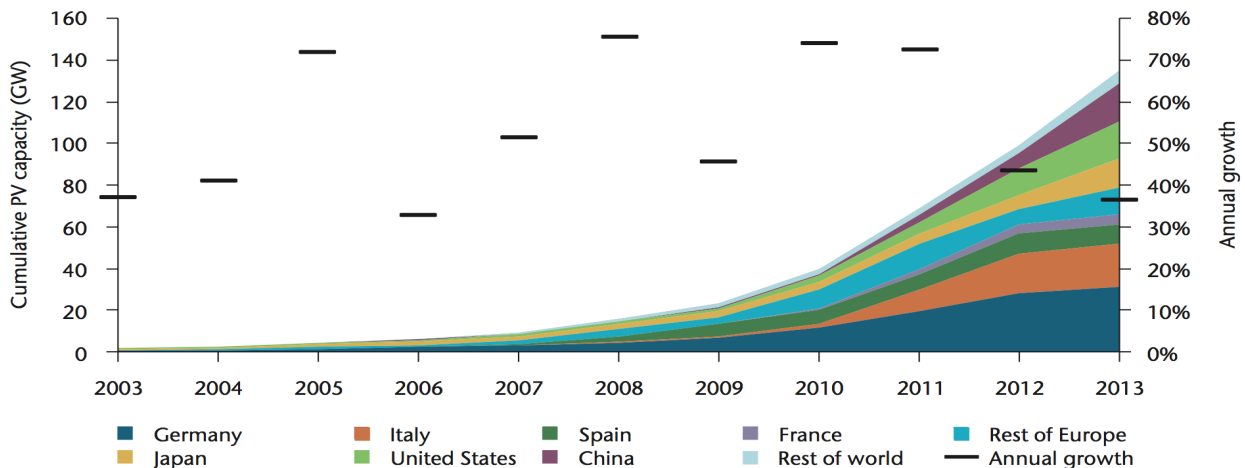


**Figura 2.** Mapa de irradiación solar horizontal<sup>[16]</sup>.

## B. Celdas Solares.

La industria solar se ha desarrollado e implementado a lo largo del mundo, como una opción para generar energía, sin embargo; aunque la energía solar ha adquirido popularidad, la mayor fuente de energía es la obtenida por la quema de combustibles fósiles a pesar de que es limitada y tiene un alto impacto en el medio ambiente. La industria solar tiene potencial para convertirse en la mejor opción para la futura demanda energética en términos de disponibilidad, relación costo/efecto, accesibilidad, capacidad y eficiencia comparada con otras fuentes renovables de energía.

Inicialmente, las celdas solares se desarrollaron en la década de 1950<sup>[17]</sup> durante la "carrera espacial" para su uso en los satélites, mientras que las aplicaciones terrestres se comenzaron hasta la década de 1970, principalmente en telecomunicación y electrificación en zonas rurales. Pero no fue sino hasta la década de 1990 cuando se comenzó a incentivar el desarrollo de sistemas fotovoltaicos; en 1995 en Japón se instalaron aproximadamente 70,000 techos solares y Alemania en 1999 instaló 100,000<sup>[18]</sup>. Al final del año 2000, la energía producida a nivel mundial por sistemas fotovoltaicos alcanzaba 1.4GW, aumentando de manera considerable a finales del año 2013, generándose 139GW, siendo Europa el líder al producir 80GW<sup>[19]</sup> (Fig. 3).



**Figura 3.** Crecimiento anual de la capacidad fotovoltaica acumulativa.

La sílice es el material más común como semiconductor debido a su alta durabilidad y eficiencia. Así mismo, su costo de fabricación se ha disminuido considerablemente de 76.67USD/watt en el año 1977 a 0.74USD/watt en el año 2013, y esto se debe a la incorporación de nuevas tecnologías<sup>[20]</sup>.

Se distinguen 2 tipos de celdas de acuerdo al proceso de manufactura: (i) Celdas solares cristalinas y (ii) Celdas solares de capa fina<sup>[21]</sup>. Las celdas solares cristalinas se dividen a su vez en dos: (i) monocristalinas y (ii) policristalinas<sup>[22]</sup>; mientras que las celdas solares de capa fina se dividen en tres de acuerdo al tipo de material que se utilice como semiconductor: (i) Sílice amorfo, (ii) Telurio/Cadmio y (iii) diselenito de cobre indio y talio<sup>[3]</sup>.

Las celdas cristalinas son las más utilizadas en el mercado, de las cuales, las multicristalinas tienen una eficiencia aproximada del 22-25%% y las monocristalinas tienen una eficiencia del 25-27%, ambas en condiciones estándar. Recientemente, se han realizado investigaciones para el desarrollo de las celdas de capa fina, las cuales tendrían como ventaja un costo menor. Estas celdas se fabrican depositando capas finas del material fotovoltaico sobre un sustrato de vidrio o acero inoxidable. Sin embargo, poseen una eficiencia limitada<sup>[23]</sup>.

A pesar de que las celdas solares son una mejor alternativa para la generación de energía, su principal problema es la generación de residuos durante el proceso de fabricación, buscándose mejorar este proceso u otras alternativas como el caso de las celdas fabricadas a partir de polímeros orgánicos como semiconductor. Las investigaciones realizadas en este tipo de celdas han mostrado que tienen potencial debido a su facilidad de procesamiento, flexibilidad mecánica, y su gran potencial para su fabricación a gran escala.

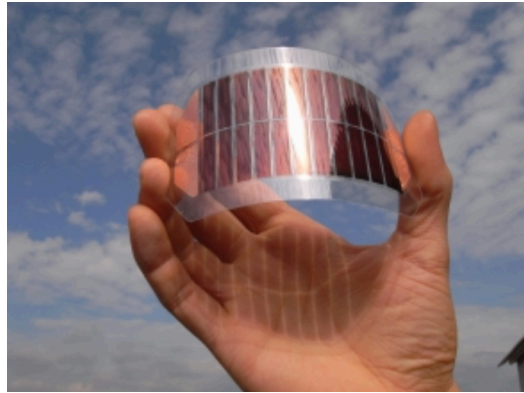
### **C. ¿Qué son los fotovoltaicos orgánicos?**

La tecnología fotovoltaica que genera electricidad a partir de la radiación solar, es la solución más prometedora a la crisis energética actual. Recientemente, se han realizado investigaciones exhaustivas para mejorar la eficiencia de las celdas solares a un costo de fabricación menor. Las celdas solares actuales están fabricadas con materiales semiconductores inorgánicos tales como el Silicio y Telurio/Cadmio, las cuales predominan en el mercado<sup>[24]</sup>. Sin embargo, el costo de producción de estas celdas es elevado y puede generar problemas ambientales debido al proceso de manufactura, por lo que ésta tecnología no ha podido reemplazar a la tecnología de generación eléctrica actual. Únicamente en USA, la generación eléctrica por dispositivos fotovoltaicos es menor al 0.1%, ocurriendo de forma similar en el resto del mundo<sup>[25]</sup>. En años recientes, ha habido un creciente interés por la tecnología basada en fotovoltaicos orgánicos OPV por sus siglas en inglés.

Los OPV pertenecen a la tercera generación de tecnología fotovoltaica, esta tecnología posee al menos un semiconductor o módulo orgánico en la capa absorbente de luz<sup>[26]</sup>. Los OPV surgieron como una alternativa para disminuir el costo actual de fabricación de los dispositivos solares. Esta expectativa, sin embargo, no se ha podido lograr debido a que la tecnología fotovoltaica tradicional ha tenido importantes avances en cuanto a eficiencia, dificultando que la tecnología de OPV pueda competir contra estos sistemas.

Las diferencias fundamentales entre los semiconductores orgánicos e inorgánicos, son que los primeros muestran una gran variabilidad sintética, pueden procesarse fácilmente a temperatura ambiente, son mecánicamente flexibles, de fácil manufactura y bajo costo<sup>[27]</sup>. Así mismo, la abundancia y obtención de las materias primas, la simplicidad en la fabricación de los dispositivos e incluso su fácil integración debido a su semitransparencia, tener afinidad por los colorantes y un bajo impacto ambiental, además de tener tiempos de recuperación cortos, ha propiciado que las celdas solares orgánicas sean atractivas como fuente de energía

verde. Esto sugiere que los OPV tienen un gran potencial para convertirse en tecnología líder del mercado. En años recientes, las publicaciones en el campo de las celdas solares se ha incrementado considerablemente, siendo el 10% del total de OPVs<sup>[28]</sup>. Actualmente se tiene mayor conocimiento de la física detrás del proceso de generación eléctrica.



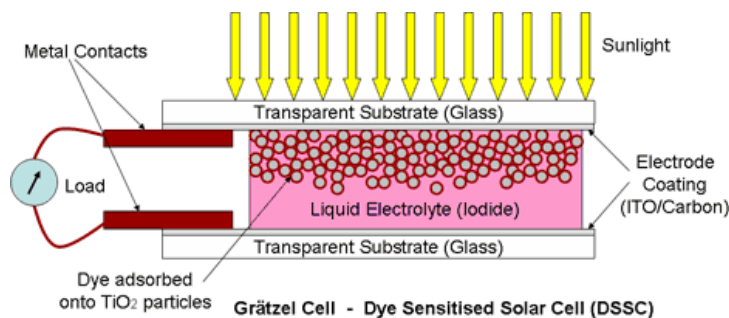
**Figura 4.** Celda Solar Orgánica.

#### **D. Tipos de fotovoltaicos orgánicos.**

Las tecnologías actuales más populares para la fabricación de OPVs son i) electroquímicos “húmedos” y celdas sensibilizadas por colorante o de Grätzel<sup>[29]</sup>, ii) celdas híbridas que consisten en, nanopartículas inorgánicas dispersas en una matriz orgánica polimérica semiconductor, o por semiconductores como ZnO<sup>[30]</sup> o TiO<sub>2</sub>, llenados con semiconductores orgánicos, iii) celdas orgánicas de estado sólido. Éstas últimas incluyen a las celdas fabricadas en base a polímeros/fulerenos<sup>[31]</sup>.

#### **- Celdas Sensibilizadas por Colorante.**

Las celdas nanocrystalinas sensibilizadas por colorante están basadas en el mecanismo de un proceso fotoelectroquímico de rápida regeneración<sup>[32]</sup>. La principal diferencia de este tipo de celdas comparadas con las convencionales es el elemento funcional, el cual es un pigmento responsable de la absorción de la luz. Al emplearse un semiconductor de tipo n- (comúnmente TiO<sub>2</sub>) la absorción del fotón resulta en un ciclo de trabajo que comienza con la excitación del pigmento en la interfase TiO<sub>2</sub>/electrolito y una inyección de electrones en el TiO<sub>2</sub>. Los electrones inyectados migran hacia el cátodo frontal; un vidrio de TCO (óxido conductor transparente por sus siglas en inglés)<sup>[33]</sup>, siendo extraídos como una corriente externa. El pigmento es reducido subsecuentemente por un electrolito redox en un solvente orgánico y el par redox Ioduro/triioduro (Fig. 5).



**Figura 5.** Celda de Grätzel.

La mayor ventaja de la sensibilización por colorante consiste en que el mecanismo de conducción se basa en un transporte de cargas mayoritario, a diferencia del ocurrido en las celdas inorgánicas convencionales donde se lleva a cabo un transporte minoritario<sup>[33]</sup>. Además, la materia prima impura y un procesamiento simple de la celda, resulta en una conversión eficiente prometedora del 7-11% y un dispositivo de conversión fotoelectroquímica de bajo costo. El problema principal de este tipo de celdas, es la estabilidad en el tiempo y los rangos de temperatura en que pueden operar.

#### **- Celdas solares orgánicas.**

Además de las celdas sensibilizadas por colorante, que pueden considerarse como híbridas orgánicas/inorgánicas, se está investigando en otros tipos de celdas solares orgánicas. Estas celdas pueden dividirse ampliamente en celdas moleculares y poliméricas o en celdas de capa plana y de heterounión de volumen.

Los semiconductores orgánicos poseen altos coeficientes de absorción óptica, los cuales ofrecen la posibilidad de una producción de celdas muy delgadas (menor a 1µm de espesor) y por lo tanto se requiere de una cantidad mínima de materiales.

En el año 1999<sup>[34]</sup>, se había logrado una eficiencia de conversión máxima del 1%. Pero, con los sistemas de capas planares basados en monocristales moleculares orgánicos, fabricados a partir de yoduro o bromuro de pentaceno dopado, se alcanzaron conversiones de hasta el 3.3%. Un valor similar se reportó utilizando celdas de heterounión de volumen mejoradas fabricadas con polímeros conjugados y derivados de fulerenos<sup>[35]</sup>.

Para que estas celdas sean rentables, se tiene que incrementar en gran medida la eficiencia de conversión. Así mismo, se debe mejorar la estabilidad en plazos de tiempo largos y protección contra agentes ambientales.

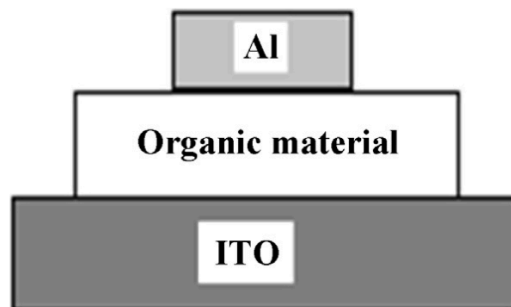


### **E. Estructuras de las celdas solares orgánicas.**

A través de los años, numerosos diseños se han implementado para incrementar el desempeño de las celdas<sup>[36]</sup>. La mayoría de las celdas solares orgánicas tienen un diseño que consiste en capas planas, donde la capa absorbente de luz se encuentra entre dos electrodos distintos. Uno de los electrodos debe ser semitransparente, utilizándose comúnmente Óxido de Estaño e Indio (ITO)<sup>[37]</sup>, pero también puede utilizarse una capa delgada metálica. En el otro electrodo comúnmente se emplea Aluminio<sup>[38]</sup>, pero pueden utilizarse otros metales como Calcio o Magnesio. A continuación, se mencionan las estructuras básicas.

#### **- Celda de una sola capa activa.**

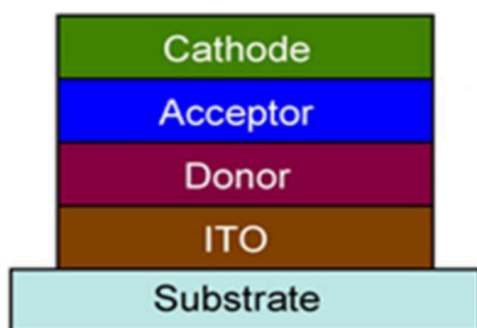
Este tipo de celdas tienen un diseño más simple comparada con otros dispositivos (Fig. 6). En este diseño, una capa fina del semiconductor orgánico se coloca entre los dos electrodos (uno de alto trabajo y otro de bajo trabajo)<sup>[39]</sup>. En este tipo de dispositivos, la diferencia de función entre ambos electrodos genera un campo eléctrico en la capa orgánica el cual ayuda a disociar el par de excitones atrayendo a los electrones hacia el cátodo y los pares huecos hacia el ánodo. Sin embargo, a pesar de tener un diseño simple, poseen una baja eficiencia<sup>[40]</sup> debido a que no funcionan adecuadamente. Usualmente, una sola capa orgánica no es suficiente para absorber la luz visible en su totalidad.



**Figura 6.** Diseño de una celda solar de monocapa.

**- Celda de doble capa activa.**

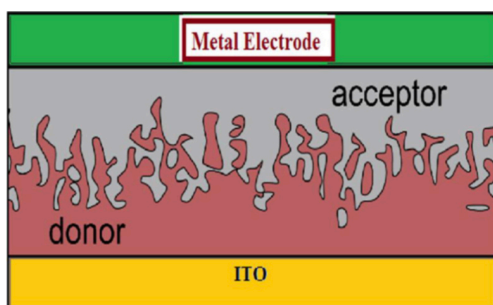
Estas celdas poseen dos tipos diferentes de materiales orgánicos activos de los cuales, uno actúa como donador y el otro como aceptor (Fig. 7). Ambas capas se colocan entre los dos electrodos<sup>[41]</sup>. Este tipo de celdas son más eficientes que las de una sola capa debido a que la separación de los excitones es más eficiente. También se les conoce como de heterounión Donador/Aceptor.



**Figura 7.** Diseño de una celda solar de doble capa.

**- Celdas solares de heterounión de volumen (BHJ).**

Al igual que en las celdas de doble capa, se tienen dos componentes orgánicos como aceptor y donador. Sin embargo, en este tipo de celdas, ambos componentes se mezclan para formar la capa polimérica<sup>[42]</sup> (Fig. 8).



**Figura 8.** Diseño de una celda BHJ.

## **F. ¿Cómo funcionan las celdas de heterounión de volumen?**

Un excitón es una unión par electrón-hueco unidos electrostáticamente, el cual se forma en la fase donadora de la celda y su eficiencia de generación depende de factores como el espesor de la placa comparada con la longitud de absorción, así como de la energía de la brecha energética<sup>[43]</sup>.

Los semiconductores orgánicos, a partir de la absorción de fotones generan el exciton.

Los excitones formados en la fase orgánica son especies con un tiempo de vida corto que tienen tendencia a recombinarse. Debido a la baja constante dieléctrica de los polímeros donadores, los excitones se encuentran fuertemente unidos por atracción coulombica<sup>[44]</sup> y tienen una longitud de difusión de exciton de aproximadamente 10nm. Consecuentemente, la fase polimérica debe ser menor a 20nm de espesor<sup>[45]</sup> para favorecer de esta forma que la interfase con el aceptor esté lo suficientemente cerca para permitir la disociación posterior del excitón.

De forma general, el mecanismo por el cual las celdas poliméricas de heterounión de volumen (BHJ) funciona, involucra cuatro pasos clave<sup>[46]</sup>: i) absorción de fotones y generación de excitones; ii) difusión del excitón a la interfaz BHJ y disociación del excitón; iii) transporte de cargas; iv) recolección de cargas. Cada uno de estos pasos representa un cuello de botella limitando la eficiencia de conversión de la energía solar.

### **- Absorción de luz.**

El primer paso en el proceso fotovoltaico involucra la absorción de la luz. Durante este proceso, el fotón incidente pasa a través de los electrodos transparentes y es absorbido por el material orgánico activo (Donador/Aceptor). Cuando la luz es absorbida, un electrón pasa del orbital HOMO al LUMO formando un excitón<sup>[47]</sup>. Debido al alto coeficiente de absorción de los semiconductores orgánicos, una capa delgada de cientos de nanómetros de espesor es suficiente para absorber la luz

incidente; sin embargo, a pesar de ello, solo una pequeña cantidad de la luz incidente es absorbida debido a que la brecha energética es muy elevada.

#### **- Difusión del excitón y separación de cargas.**

Una vez generado el excitón, éste se difunde a través del par donador/aceptor y decaen o se disocian en cargas libres en la interfaz D/A. Idealmente, todos los fotones fotoexcitados deben alcanzar el sitio de disociación. Pero, debido a la poca distancia de difusión del excitón (entre 6-8nm de acuerdo a lo reportado por Halls et al.)<sup>[48]</sup>, las rutas de recombinación se encuentran en competencia con la generación de portadores de carga, lo cual limita la eficiencia de la celda.

Una vez alcanzada la interfase donador/aceptor, si la diferencia de energía entre el LUMO del donador y el HOMO del aceptor excede la energía de unión del excitón, entonces se lleva a cabo el proceso de disociación. La diferencia energética para que ocurra este proceso es de al menos 0.12eV<sup>[49]</sup>. La generación de cargas a partir de la disociación del excitón en el polímero involucra la transferencia de electrones y no la transferencia del hueco.

Para lograr esta separación de cargas, se requiere de un campo eléctrico<sup>[50]</sup>, el cual está provisto de la energía de ionización asimétrica/función de trabajo de los electrodos.

#### **- Transporte de cargas.**

Después de la disociación del excitón en la interfaz D/A, el electrón migra a la fase aceptora, mientras que el par hueco a la fase donadora. Subsecuentemente, los electrones y los huecos deben ser transportados de la interfaz hacia los electrodos para producir la corriente eléctrica.

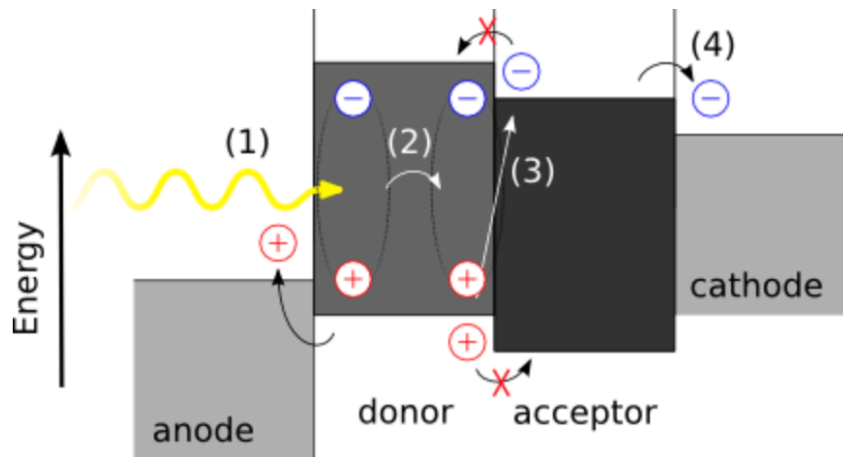
El transporte de cargas se ve afectado por la recombinación durante el traslado hacia los electrodos. Así mismo, la interacción con átomos u otras cargas disminuyen la velocidad de traslado y por tanto limita la generación de corriente.

Una vez disociado el excitón, tanto el electrón libre como el hueco migran hacia el cátodo y ánodo respectivamente. Se pueden incluir capas bloqueadoras de

electrones y de pares huecos en las celdas de heterounión de volumen para dirigir la migración de cargas hacia los electrodos y así disminuir la recombinación. La migración ocurre debido a la fuerza del gradiente del potencial químico de los electrones y huecos en la unión donador/aceptor<sup>[51]</sup>. El gradiente de energía potencial se origina de la diferencia entre el donador HOMO y el aceptor LUMO. Además, la concentración de los gradientes de carga puede producir la difusión de corriente eléctrica.

### - Recolección de cargas.

Una recolección eficiente de cargas en los electrodos requiere que la carga sobrepase el potencial de barrera de la interfaz orgánica/electrodo. La extracción de cargas es un problema complejo debido a la naturaleza química y morfológica de la interfaz orgánica/electrodo. Finalmente, las cargas separadas deben cruzar la interfase de la capa foto-capa activa/electrodo para alcanzar el circuito externo y generar la corriente eléctrica.



**Figura 9.** Principio de trabajo de una celda solar orgánica. En la etapa (1) se genera un excitón de Frenkel por absorción de un fotón. En el paso (2) ocurre la difusión del excitón a la heterounión Donador/Aceptor. Posteriormente, ocurre la separación del excitón en portadores de carga libres (3) y finalmente la recolección de cargas en los electrodos (4).

Desde el punto de vista eléctrico, los semiconductores orgánicos e inorgánicos se diferencian en dos aspectos.

Primeramente los portadores de carga tienen movimiento libre en el espacio, pero en los materiales orgánicos se dificulta el transporte intramolecular de cargas. Esto se debe principalmente a que la carga tiene que saltar de una molécula a otra adyacente, lo cual disminuye su movilidad significativamente en comparación con los materiales inorgánicos<sup>[53]</sup>. Sin embargo, materiales orgánicos como los cromóforos poseen un alto coeficiente de absorción, lo que les permite captar la mayor parte de los fotones en su rango de absorción ( $\sim 100\text{-}200\text{nm}$ ) con lo que se puede evitar una recombinación de cargas.

Segundo, debido a la baja constante dieléctrica ( $\epsilon_r \approx 2\text{-}4$ ) de los semiconductores orgánicos, se puede observar la formación de excitones de Frenkel<sup>[25]</sup> (excitones fuertemente unidos), cuya energía de unión es de  $0.3\text{-}1.0\text{eV}$ ., y excitones de Wannier-Mott<sup>[54]</sup> (excitones débilmente unidos) cuya energía de unión es de  $\sim 26\text{meV}$ <sup>[55]</sup>. Por lo que para separar efectivamente la unión de ambos excitones, se requiere de una heterounión con dos materiales distintos (de tipo n- y p-) y que aporten la suficiente compensación de banda de energía. Debido a todas estas características, se pueden emplear tanto numerosas estructuras en el dispositivo como técnicas de procesamiento para obtener la mayor eficiencia de conversión (PCE por sus siglas en inglés) posible.

La capa absorbente o activa de las celdas orgánicas, se compone de moléculas donadoras (de tipo p-) y moléculasceptoras (de tipo n-)<sup>[56]</sup>. Normalmente se emplean como donadores polímeros conjugados, oligómeros o pigmentos conjugados, mientras que los aceptores comúnmente son derivados de fullerenos.

Debido a que la energía de unión de los excitones excede la energía térmica a temperatura ambiente, las moléculasceptoras y donadoras deben ser añadidas para facilitar la generación de portadores de carga libres<sup>[57]</sup>. La diferencia de energía en el orbital LUMO y la afinidad del donador/aceptor, crean una rápida

fuerza de transferencia de electrones desde el donador hasta el aceptor<sup>[11]</sup>. Esta generación de cargas, requiere de una rápida separación debido a la breve vida del excitón (aproximadamente  $<1\text{ns}$ ).

Existen 5 causas principales de la reducción de la eficiencia en los dispositivos OPV<sup>[58]</sup>: mala alineación de los niveles de energía, absorción insuficiente de luz, baja longitud de difusión de los excitones y recombinación no radiativa de cargas o excitones de transferencia de carga. En la mayoría de los dispositivos OPV poliméricos-fullerenos, más del 50% de la pérdida de energía es causada por la recombinación de los excitones de transferencia de carga.

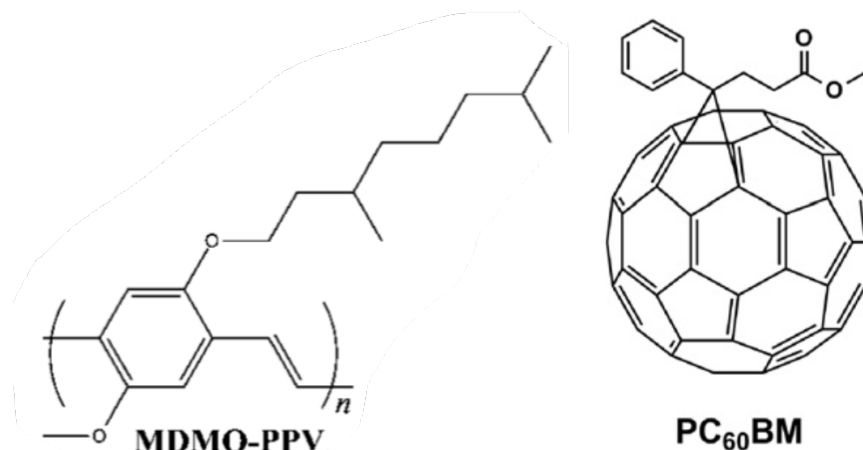
Para determinar la eficiencia de conversión de una celda, se consideran tres factores principalmente, los cuales son i) Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), ii) Densidad de corriente a corto circuito ( $J_{sc}$ ), y, iii) Factor de llenado (FF)<sup>[59]</sup>. Estos parámetros dependen de factores como la intensidad de la luz, la temperatura, composición de los componentes, ancho de la capa activa, los electrodos utilizados, y la morfología en estado sólido de la película<sup>[60]</sup>.

## G. ¿Qué materiales se emplean?

Los materiales opto-electrónicos orgánicos abarcan un amplio espacio químico debido a su versatilidad estructural. Debido a importantes desafíos en la síntesis y caracterización experimental de estos componentes<sup>[61]</sup>, solo una pequeña cantidad de compuestos pueden ser estudiados como candidatos de materiales activos en OPVs, por lo que el progreso tiende a ser lento.

La selección de los materiales adecuados para las celdas solares BHJ es esencial para producir dispositivos con una alta eficiencia de conversión<sup>[62]</sup>. Muchos de los dispositivos BHJ están basados en cadenas poliméricas como el poli-[2-metoxi-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenvinileno] ó MDMO-PPV como material donador y PC<sub>60</sub>BM ([6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil éster) como material aceptor (Fig. 10). El PC<sub>60</sub>BM junto con su análogo C<sub>70</sub><sup>[63]</sup>, han sido estudiados ampliamente como aceptores electrónicos y han producido algunos de los dispositivos fotovoltaicos más eficientes hasta la fecha.

El mayor problema en el desarrollo de OPVs eficientes, es el entendimiento de la relación entre la estructura molecular y el rendimiento del dispositivo fotovoltaico<sup>[62]</sup>.



**Figura 10.** Estructura química del MDMO-PPV y del PC<sub>60</sub>BM.



### **- Materiales electroaceptores.**

Se sabe que los fullerenos y sus derivados son buenos materiales electroaceptores. El fullereno  $C_{60}$  tiene un alto grado de simetría y el arreglo de sus orbitales moleculares le brinda ciertas propiedades físicas y químicas de gran interés<sup>[64]</sup>. La capacidad del  $C_{60}$  para reducirse de forma reversible con hasta 6 electrones, ha propiciado la síntesis de materiales electrodonadores compatibles con los que puede actuar como electroaceptor. Sin embargo, tiene una solubilidad limitada en gran parte de los disolventes orgánicos comunes, por lo que para mejorar su solubilidad y evitar una importante separación de la mezcla D/A, se utilizan derivados como el  $PC_{60}BM$ <sup>[65]</sup> y  $PC_{70}BM$ , siendo el último el que absorbe mejor la luz en el rango visible, pero es mucho más caro que el  $PC_{60}BM$  debido a su proceso de purificación<sup>[66]</sup>.

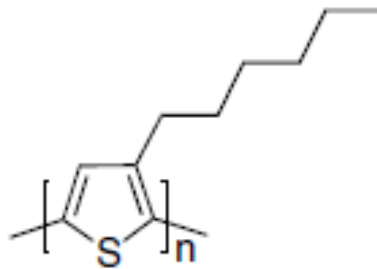
Hasta ahora, los fullerenos y sus derivados son los materiales electroaceptores dominantes para la fabricación de OPVs por su eficiencia. Recientemente se han reportado alternativas a los fullerenos, sin embargo, no han alcanzado la eficiencia de los dispositivos basados en fullerenos.

### **- Materiales electrodonadores.**

Las ftalocianinas y sus homólogos son algunos de los semiconductores más ampliamente estudiados en el campo de los electrónicos orgánicos<sup>[67]</sup>. Sus propiedades fotofísicas y electroquímicas han derivado en su aplicación en sistemas multicomponentes para procesos de transferencia de carga y energía.

Recientemente se han incorporado materiales poliméricos electrodonadores en la capa activa como los politiofenos, tales como los poli-(3-alkiltiofenos) ó P3AT<sup>[47]</sup>, siendo éstos los más utilizados en la fabricación de celdas solares orgánicas debido a que poseen buenas propiedades ópticas y eléctricas, además de poseer una gran estabilidad química y térmica<sup>[68]</sup>.

El poli-(3-hexiltiofeno) ó P3HT (Fig. 11) tiene una banda energética óptica de 1.9eV<sup>[69]</sup>. Dicho politiofeno, ha sido ampliamente utilizado como material absorbente estándar en OPVs.



**Figura 11.** Estructura química del P3HT.

Sin embargo, debido a que su absorción está restringida a longitudes de onda menores a 600nm, el P3HT tiene una eficiencia de conversión limitada menor al 5%<sup>[70]</sup>. Pero, a pesar de esto, el P3HT posee otras características que lo hacen un candidato potencial para la fabricación en masa de módulos solares mediante técnicas de deposición “roll-to-roll”<sup>[71]</sup>, las cuales son: proveer de una movilidad de huecos aceptable, tiene una estabilidad prolongada, fácil procesamiento y escalabilidad.

Se ha reportado que las celdas basadas en una mezcla P3HT:PCBM tienen una eficiencia de conversión de hasta el 3.5%<sup>[72]</sup>.

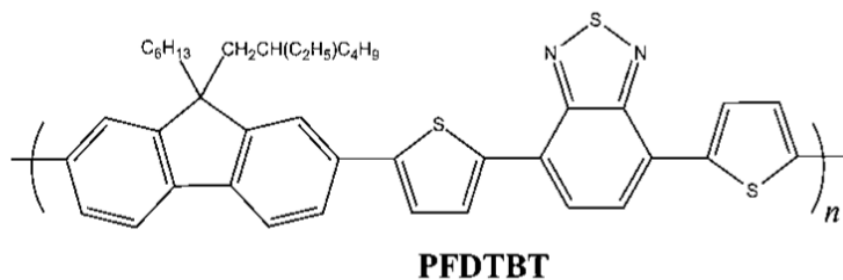
Algunos de los candidatos eficientes más prometedores actualmente, incluyen copolímeros de Carbazoles-Benzotiofenos, Diketopirrolpirrol (DPP), Benzoditiofeno (BDT) e Indacenoditiofeno (IDT).

Una estrategia propuesta por Hayinga et al.<sup>[73-75]</sup> involucra mejorar las propiedades donadoras del polímero utilizando un conjunto de materiales ricos en electrones (donadores) alternados con materiales deficientes en electrones (aceptores) para formar co-monómeros. Este acercamiento, resulta en una disminución de la banda

energética del donador mediante la hibridación de los niveles de energía entre los fragmentos del donador (alto HOMO) y el aceptor (bajo LUMO).<sup>[76]</sup>

La selección de los distintos fragmentos ricos en electrones tales como tiofenos, fluorenos o carbazoles determinan la banda energética óptica, los niveles de energía y la movilidad de los portadores de carga del polímero. Éstos polímeros presentan una banda energética en el rango de 1.3-1.6 eV favoreciendo la absorción de la luz en longitudes cercanas a la infrarroja, la cual en combinación con un derivado de fullereno puede extender la absorción de la luz de la celda hasta longitudes de onda de UV/Visible<sup>[70]</sup>.

Así mismo, se han realizado estudios para mejorar la eficiencia de conversión añadiendo compuestos que promueven la movilidad de los portadores de carga. Por ejemplo, uno de los co-monómeros más ampliamente utilizados es poli-[2,7-(9-(2'-etilhexil)-9-hexilfluoreno)-alt-5,5-(4',7')-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazol] ó PFDTBT<sup>[77]</sup> (Fig. 12), el cual tiene tres componentes: Tiofeno como donador, Benzotiadiazol como aceptor y Fluoreno como el fragmento de alta movilidad. Se sabe que el fragmento de fluoreno absorbe longitudes de onda cortas, sin embargo, la mezcla con fragmentos de tienilos cambia la absorción hacia la luz visible roja. El fragmento de tiofeno promueve el transporte de huecos e incrementa la planaridad del polímero<sup>[78]</sup>.



**Figura 12.** Estructura química del PFDTBT.

Blouin et al.<sup>[79]</sup> basaron su trabajo en encontrar mejores unidades de aceptores en el co-monómero. Sustituyeron el fluoreno por un carbazol obteniendo el polímero poli-[N-9'-hepta-decanil-2,7-carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazol)] ó PCDTBT. Park et al.<sup>[80]</sup> obtuvieron una eficiencia de conversión de 6.1% utilizando el PCDTBT y una capa de TiOx como espaciador óptico.

En el año 2011, Hachmann et al.<sup>[81]</sup> mediante cálculos computacionales de DFT, examinaron aproximadamente 2.3 millones de moléculas, generando una biblioteca primaria de materiales orgánicos donadores para las OPV<sup>[82]</sup>. Dichas moléculas, fueron generadas a partir de la combinación de 26 bloques básicos de acuerdo a ciertas reglas predeterminadas y sus posibles uniones. Los fragmentos y las reglas de conectividad fueron seleccionados tomando en cuenta la factibilidad con que se pueden sintetizar.

Así mismo, mediante un análisis empleando el modelo de Scharber<sup>[83]</sup>, modelo especializado para OPVs, encontraron la prevalencia de moléculas como el benzotiadiazol, del cual se conoce su utilidad en materiales poliméricos, utilizándose ampliamente en dispositivos de alto rendimiento reportados en la literatura.

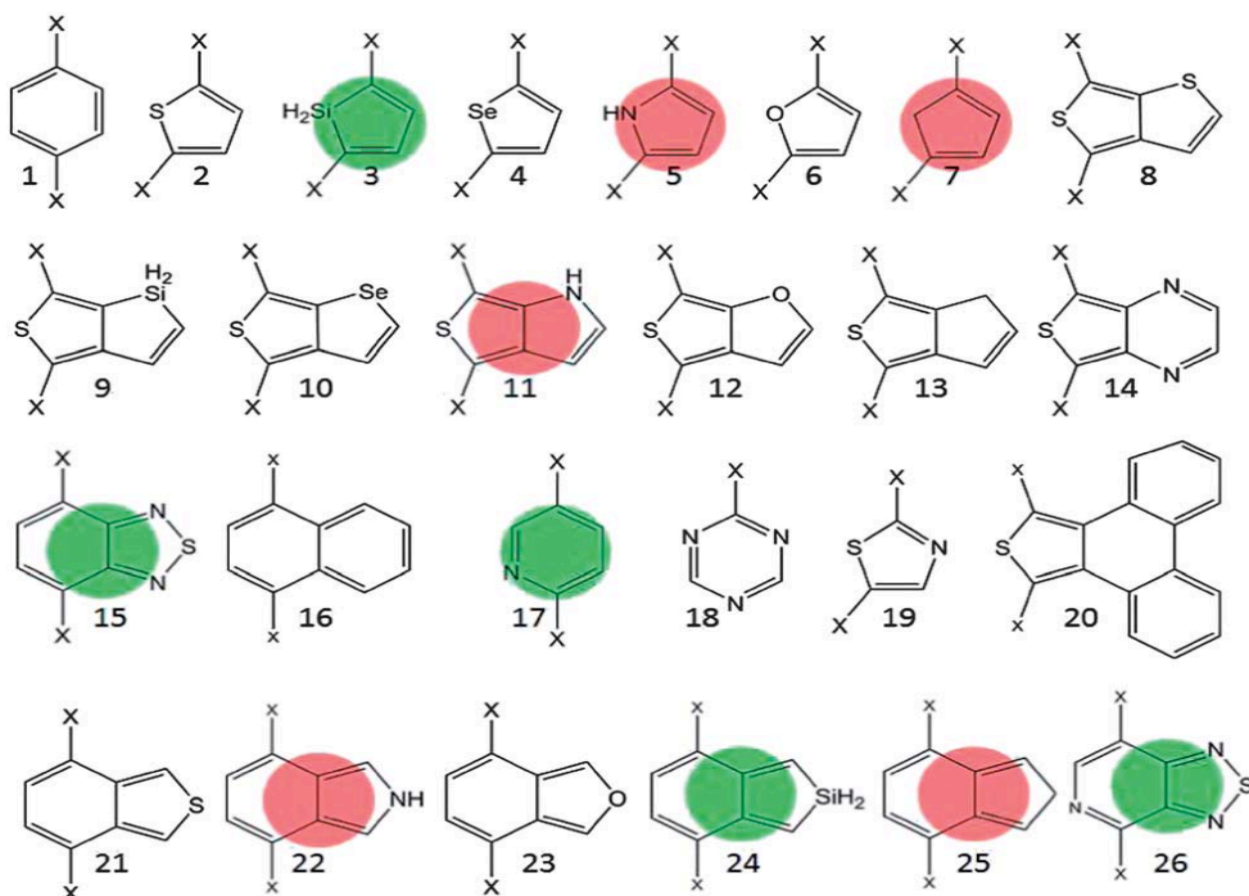
Este modelo requiere únicamente la entrada de las energías del HOMO y LUMO y permite conocer las moléculas que son buenos candidatos como donadores y pueden mejorar el valor de PCE.

Los mejores candidatos poseen complicados patrones de múltiples anillos y repeticiones de tetrámeros, los cuales son muy raros debido al desafío que representa su síntesis, la mayoría de los polímeros OPV poseen repeticiones de trímeros.

De los 26 bloques básicos, los que tienen mayor prevalencia son<sup>[84]</sup>: [1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina (26), piridina (17), benzotiadiazol (15), silaciclopenta-2.3-dieno (3) y 2H-2-silaindeno (24). Mientras los de menor prevalencia son: pirrol (5),

isoindol (22), ciclopentadieno (7), 1H-tien[3,4,b]-pirrol (11) e isoindeno (25)<sup>[84]</sup>. Los 26 bloques se muestran en la figura 13.

Se han realizado numerosos trabajos en OPV basados en tiadiazoles, siendo populares en el desarrollo de materiales donadores. Los tiadiazoles actúan como grupos electroattractores en los co-polímeros. Los benzotiadiazoles se han utilizado en acoplamiento con fluorenos y carbazoles para disminuir la banda energética del donador<sup>[85]</sup>.

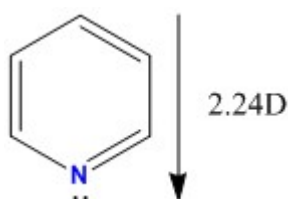


**Figura 13.** Los 26 bloques básicos. En verde se muestran los 5 bloques con mayor prevalencia, mientras que en rojo se observan los de menor aparición.

Este trabajo, está enfocado en la síntesis del [1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina, compuesto mencionado anteriormente, por lo que a continuación se describirá la reactividad de las piridinas y los métodos de síntesis descritos en la literatura.

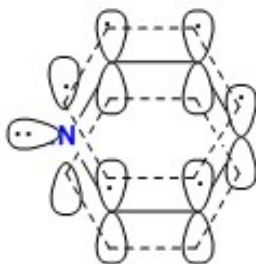
## H. Reactividad de las piridinas.

La piridina es uno de los sistemas heterocíclicos aromáticos más importantes en la naturaleza. El anillo de piridina, está conformado por 5 átomos de carbono y 1 de nitrógeno, y presenta gran similitud con el anillo bencénico en términos de estructura y estabilidad. Así como en el anillo de benceno, los orbitales del anillo de piridina tienen la misma forma y posición, formando tres enlaces dobles, siendo la diferencia más notable, que el átomo de nitrógeno es trivalente y por tanto no existe un enlace NH, y en su lugar, el nitrógeno tiene un par de electrones libre. La piridina tiene un momento dipolar de 2.24D (Fig. 14), en donde el átomo electro-atractor de nitrógeno es el polo negativo del dipolo.



**Figura 14.** Dipolo de la piridina.

Los 6 átomos del anillo se encuentran en un plano hexagonal en el cual, todos los átomos tienen hibridación  $sp^2$  en un arreglo electrónico  $6p-\pi$ <sup>[86]</sup> en el que se puede formar un orbital molecular estable y deslocalizado tal como se muestra en la Fig. 15.



**Figura 15.** Orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  de la piridina.

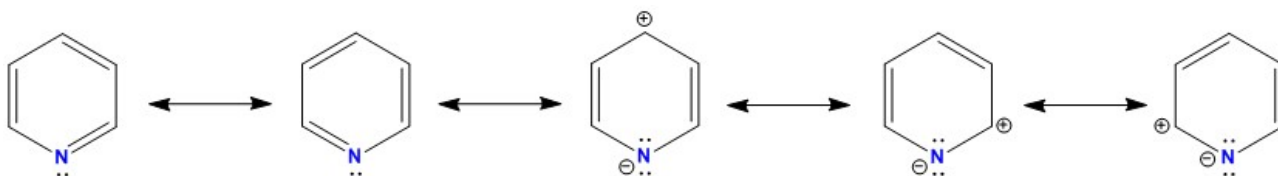
En este arreglo, el orbital 2p remanente del átomo de nitrógeno se encuentra perpendicular al anillo, en el que se encuentra el par de electrones libre para poder formar otro enlace. Por lo tanto, se puede considerar a la piridina como una imina.

Las iminas son intermediarios inestables obtenidos a partir de algunas reacciones del grupo carbonilo, pero en el caso de la piridina, se tiene una imina estable debido a su aromaticidad.

Las iminas son más débilmente básicas que las aminas saturadas y, ciertamente, la piridina es una base débil cuyo  $pK_a = 5.2$ , y, ya que el átomo de nitrógeno posee un par de electrones libre que no se requieren para la estabilización del sistema aromático; se puede protonar y formar el ácido conjugado correspondiente; el ion piridinio, el cual es un ácido tan fuerte como un ácido carboxílico.

En la piridina al igual que en el benceno se tienen dos estructuras resonantes neutras que contribuyen a la aromaticidad del anillo, pero a diferencia del benceno, la piridina posee tres estructuras cargadas estables adicionales.

En el diagrama de la Figura 16, se muestran las estructuras resonantes de la piridina que contribuyen a la estabilidad de la molécula.



**Figura 16.** Estructuras resonantes.

El  $pK_a$  de las piridinas, puede variar de acuerdo a la naturaleza de los sustituyentes que posee, incrementando con grupos electroattractores y disminuyendo con grupos electrodonadores.

Las piridinas también pueden considerarse como aminas terciarias ya que pueden llevar a cabo reacciones características de este tipo de aminas. Por ejemplo, pueden reaccionar con haluros de alquilo y peróxido de hidrógeno mediante una reacción de  $S_N2$  para formar N-óxidos.

Se debe notar que el átomo de nitrógeno al ser más electronegativo produce una deficiencia electrónica en los carbonos del anillo.

Este efecto, va en contra de lo observado en los pirroles y azoles; en donde el anillo adquiere un incremento en la densidad electrónica. Esta influencia electroattractora del heteroátomo es el factor más importante observado en la reactividad de las piridinas.

Al igual que el benceno, la piridina puede reaccionar con electrófilos y nucleófilos; sin embargo, su reactividad es diferente, pues es menos reactiva hacia electrófilos, y más reactiva hacia nucleófilos.

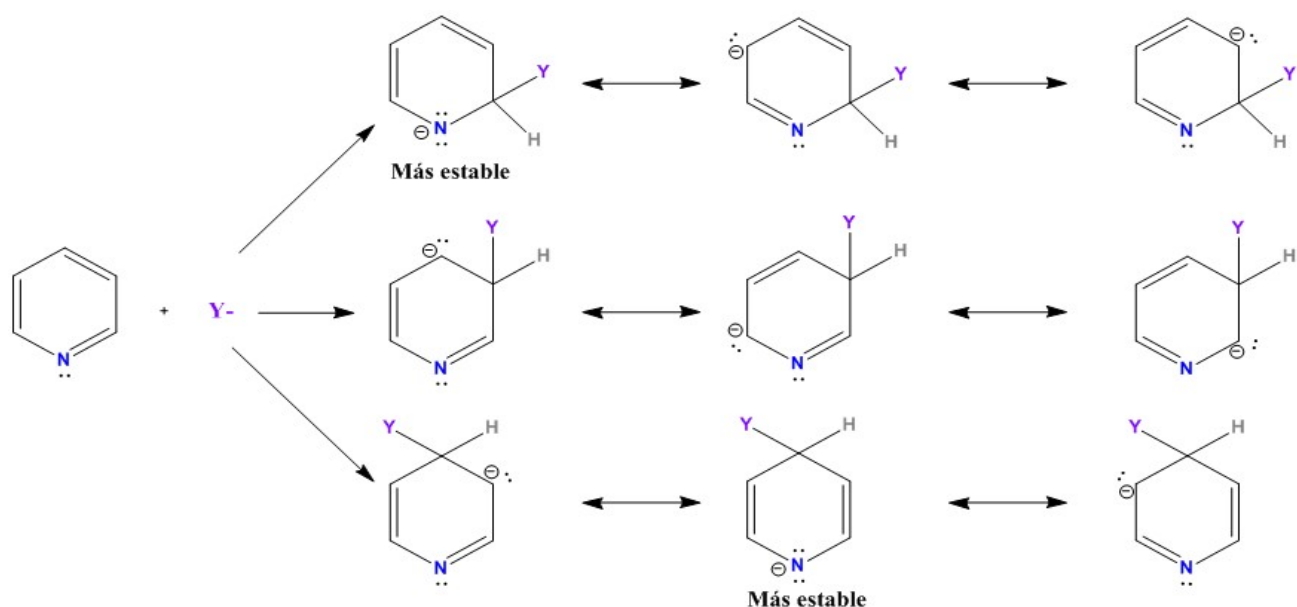
#### **- Sustitución Nucleofílica.**

Las reacciones de sustitución nucleofílica aromática en las piridinas ocurren con mayor facilidad en comparación con el benceno. Estas reacciones aunque son similares a las ocurridas en el benceno, tienen mayor similitud a las reacciones del grupo carbonilo.

El anion intermediario, es un anion tetraédrico en donde se pierde el mejor grupo saliente para regenerar la aromaticidad, así mismo, el anión se estabiliza por el nitrógeno y por deslocalización alrededor del anillo (Fig. 17).

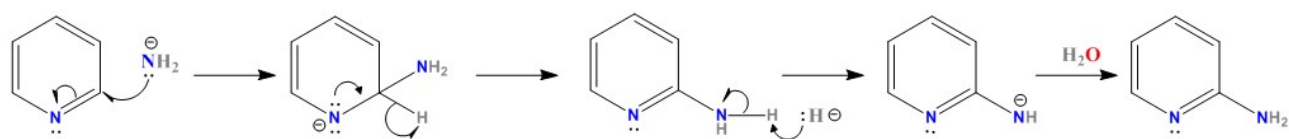
Nucleófilos tales como las aminas o los tioles son utilizados ampliamente para este tipo de reacciones.





**Figura 17.** Estructuras resonantes en reacciones de Sustitución Nucleofílica Aromática.

Una reacción de gran utilidad involucra la síntesis de aminopiridinas a partir de piridina y amiduro de sodio o potasio, esta reacción se conoce como la reacción de Tschitschibabin (Fig. 18).



**Figura 18.** Mecanismo de la reacción de Tschitschibabin.

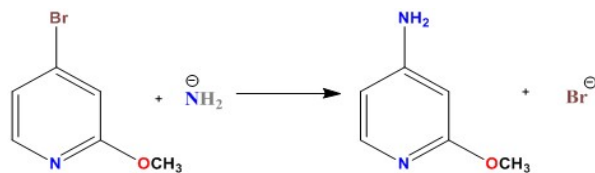
Esta reacción ocurre principalmente en las posiciones 2 y 4 con respecto al átomo de nitrógeno, siendo la formación de la 2-aminopiridina la más favorecida. En esta reacción, un ion hidruro es el grupo saliente, debido a que este puede tomar un protón del grupo amino y generar gas hidrógeno, forzando a que el equilibrio de la reacción se desplace hacia los productos.

Esta reacción tiene una gran utilidad sintética ya que permite la formación de numerosos derivados a partir de las aminopiridinas<sup>[88]</sup>.

Los reactivos de Grignard y de organolitio reaccionan con las piridinas de manera similar que las aminas, sin embargo, se tiene una mayor preferencia por los reactivos de organolitio por su mayor carácter nucleofílico.

Si los grupos salientes en C-2 y C-4 son distintos, el nucleófilo reaccionará preferentemente en la base más débil (mejor grupo saliente) (Fig. 19).

Continuando con la analogía con el grupo carbonilo, las 2- y 4-halopiridinas se



**Figura 19.** Reacción adición/eliminación.

comportan como haluros de ácido, se pueden utilizar éteres piridínicos que reaccionan como ésteres para formar amidas.

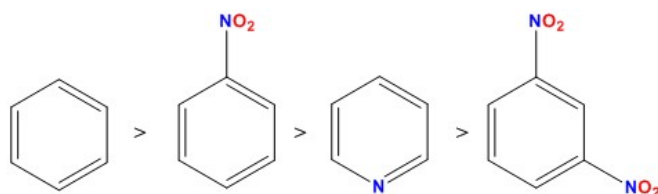
Algunos nucleófilos débiles como el ion hidróxido, pueden reaccionar con las piridinas bajo ciertas condiciones, pero otros como el cianuro o iones haluro no son reactivos.

Cuando la 2- o 4-aminopiridina se diazotiza, se forman la  $\alpha$ -piridona y  $\gamma$ -piridona respectivamente debido a que la sal de diazonio reacciona rápidamente con agua para formar la hidroxipiridina y mediante un equilibrio ceto-enólico, se forma la piridona correspondiente, siendo la forma cetónica la más estable.

Debido al efecto electroatractor del átomo de nitrógeno, los hidrógenos alfa de los grupos alquilo unidos en posición 2 y 4 del anillo, tienen la misma acidez que los hidrógenos alfa de las cetonas. Consecuentemente, pueden ser removidos con una base, formando los carbaniones correspondientes, los cuales pueden llevar a cabo reacciones de condensación aldólica y reacciones S<sub>N</sub>2.

### - Sustitución Electrofílica.

El átomo electrodonador de nitrógeno provoca que los carbonos del anillo de piridina tengan una densidad electrónica menor comparada con los del anillo bencénico, por lo tanto es menos reactiva que el nitrobenceno<sup>[89]</sup> hacia reacciones de sustitución electrofílica (Fig. 20).

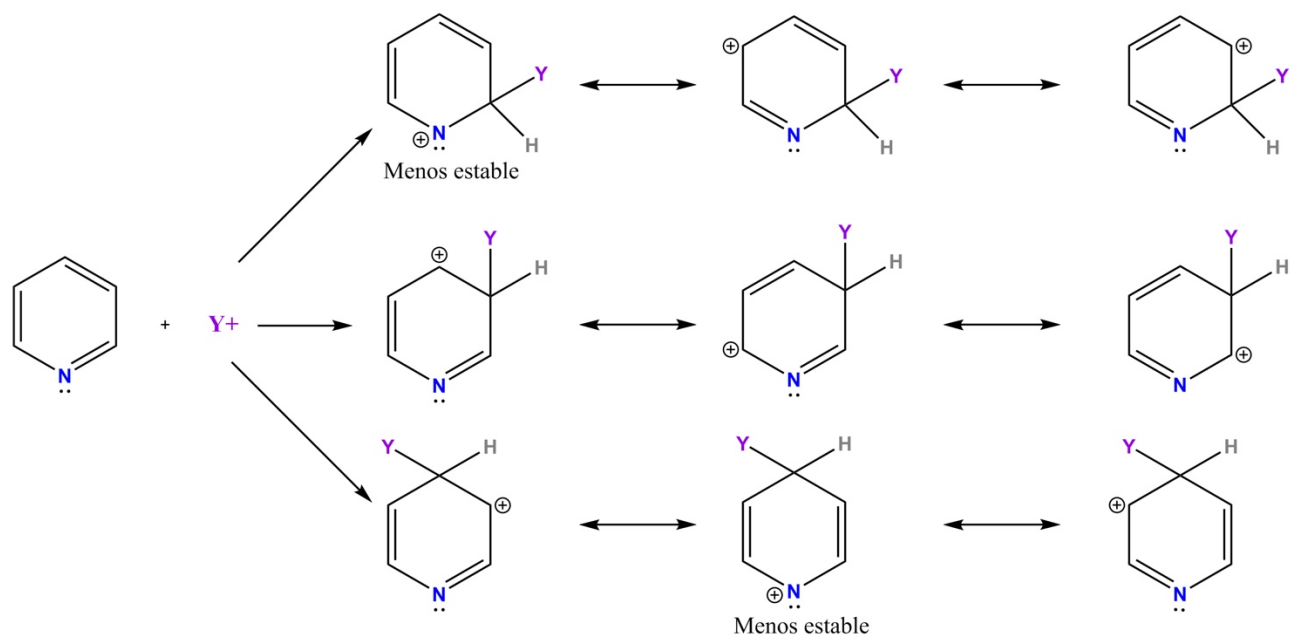


**Figura 20.** Reactividad relativa de reacciones electrofílicas.

Las reacciones de sustitución electrofílica generalmente ocurren bajo condiciones drásticas. Aunque existe la posibilidad de que la piridina reaccione con un electrófilo como molécula neutra, difícilmente se puede efectuar debido a que el par de electrones del átomo de nitrógeno es el sitio más reactivo de la molécula, y la formación inicial de sales de piridinio está cinéticamente favorecido.

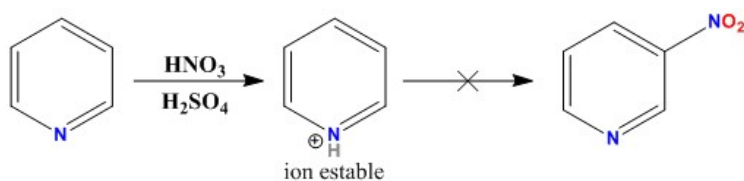
La piridina, al tener una menor energía en los orbitales del sistema electrónico  $\pi$ , dificulta el ataque electrofílico en el anillo, puesto que el átomo de nitrógeno desestabiliza al catión intermediario, especialmente en las posiciones 2 y 4 (Fig. 21).

Sin embargo, cuando las posiciones 2- y 6- del anillo se sustituyen con grupos voluminosos, el átomo de nitrógeno estará estéricamente impedido y la sustitución se favorece en el carbono 3 de la piridina neutra bajo condiciones suaves, puesto que en esta posición se encuentra el intermediario energéticamente más estable.



**Figura 21.** Estructuras resonantes en reacciones de sustitución electrofílica de la piridina.

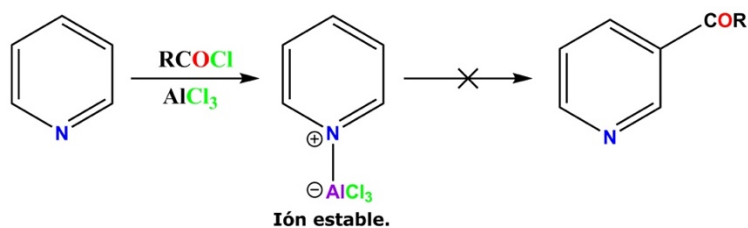
El tratamiento de piridina con la mezcla sulfonítrica (Fig. 22), únicamente protona al átomo de nitrógeno. En general, la piridina no es muy reactiva con electrófilos, mientras que el ion piridinio es completamente inerte.



**Figura 22.** Reacción de nitración de piridina.

Otras reacciones como la acilación de Friedel y Crafts (Fig. 23), requieren de ácidos de Lewis y estos no reaccionan en el anillo, sino en el átomo de nitrógeno. La piridina es un buen ligante para metales como Al (III) o Sn (IV), pero si el nitrógeno se encuentra protonado, la piridina será inerte hacia los electrófilos.

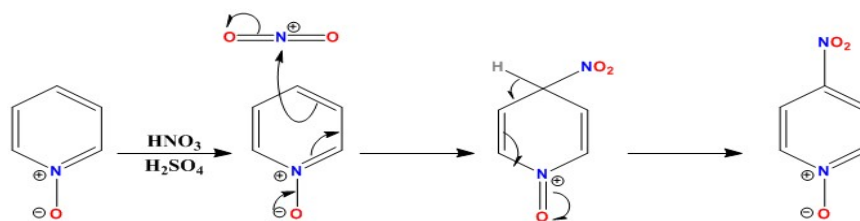
Una estrategia para efectuar reacciones electrofílicas consiste en activar el anillo con un sustituyente electrodonador como por ejemplo un grupo amino o metoxilo.



**Figura 23.** Reacción de acilación de Friedel y Crafts.

Estos grupos también activan al anillo bencénico, pero en el caso de la piridina son necesarios para que ocurran las reacciones electrofílicas, ya que proveen de un par de electrones que se convierten en el orbital HOMO y favorecen la reacción. Ambos grupos son activadores de las posiciones orto y para.

Los N-óxidos de piridinas son considerablemente más reactivos hacia reacciones de sustitución electrofílica que la piridina debido al efecto electrodonador del átomo de oxígeno<sup>[90]</sup>. Este tipo de reacciones, se llevan a cabo en la posición 4 (Fig. 24).



**Figura 24.** Mecanismo de nitración de la N-óxido piridina.

Estas reacciones son particularmente útiles, debido a que una vez introducido el electrófilo en la posición 4, se puede transformar el N-óxido a piridina por el tratamiento con  $\text{PCl}_3$ .

Como se mencionó anteriormente, las reacciones de sustitución electrofílica aromática ( $\text{S}_{\text{E}}\text{A}$ ) en la piridina ocurren con gran dificultad, reaccionando preferentemente en la posición 3 del anillo y obteniéndose el producto de interés con bajos rendimientos. A continuación se describen brevemente algunos métodos de síntesis reportados en la bibliografía para obtener cada uno de los intermediarios involucrados en las reacciones realizadas en este trabajo.

### **a. Reacción de nitración.**

En el año 1913, Franz Friedl reportó<sup>[91]</sup> la formación de la 3-nitropiridina haciendo reaccionar la piridina con nitrato de potasio y ácido sulfúrico en un baño de aceite a una temperatura aproximada de 290-300 °C, obteniendo un rendimiento del 6% de la 3-nitropiridina.

En 1930 den Hertog y Overhoff reportaron<sup>[92]</sup> un rendimiento del 4.5% de formación de la 3-nitropiridina y 0.5% de la 2-nitropiridina, sintetizadas a partir de piridina, ácido sulfúrico y una mezcla de nitrato de sodio y potasio a una temperatura aproximada de 370 °C.

Sin embargo, no fue sino hasta el año de 1994 cuando se obtuvo un progreso considerable, Bakke et al.<sup>[93]</sup> obtuvieron 63% de rendimiento utilizando un método novedoso el cual consiste en hacer reaccionar la piridina con pentóxido de dinitrógeno en dióxido de azufre líquido a -78 °C.

Adicionalmente, en el año 2005 Katritzky et al.<sup>[94]</sup> utilizando anhídrido trifluoroacético, hicieron reaccionar la piridina y el ácido nítrico a 0 °C obteniendo un rendimiento del 83%.

### **b. Reacción de halogenación.**

Al igual que en la reacción de nitración, las reacciones de halogenación ocurren mediante reacciones de sustitución electrofílica aromática. Sin embargo, la reacción de halogenación es más favorecida que la reacción de nitración debido a que no se forma la sal de piridinio, por lo tanto en la halogenación se obtiene un mayor rendimiento de reacción.

En el año 1962 den Hertog et al.<sup>[95]</sup> sintetizaron la 3-bromopiridina utilizando una suspensión de aceite con 66% de bromo a una temperatura de 180 °C con un rendimiento del 86%.

Lokhov et al realizaron un estudio en 1981<sup>[96]</sup> que consistió en la bromación de la piridina utilizando numerosos ácidos de Lewis (cloruros de Aluminio (III), Zinc (II),

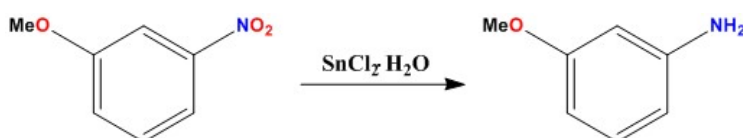
Indio (III), Antimonio (III), Telurio (IV) y Mercurio (II), a tres temperaturas distintas (100, 150 y 200 °C), obteniéndose un aumento del rendimiento en la mayoría de los casos entre 6.0-16.5% cuando se utilizó una relación molar 1:1 piridina:bromo y 6.8-23.8% con una relación molar 1:2.

Aún a pesar de que se han mejorado considerablemente los métodos de síntesis de las reacciones de S<sub>E</sub>A de la piridina, para obtener mayores rendimientos, las condiciones de reacción son extremas, por lo que los mejores métodos de síntesis son mediante el uso de N-óxidos de piridina y de piridinas activadas.

### c. Reducción o hidrogenación del grupo nitro.

Existen numerosas formas descritas en la bibliografía para reducir el grupo nitro a un grupo amino. Sin embargo, todas estas reacciones tienen en común el uso de metales catalíticos como Platino, Paladio, Hierro, Estaño, Zinc, Rhodio, entre otros. Algunos de estos métodos de reducción se ejemplifican a continuación:

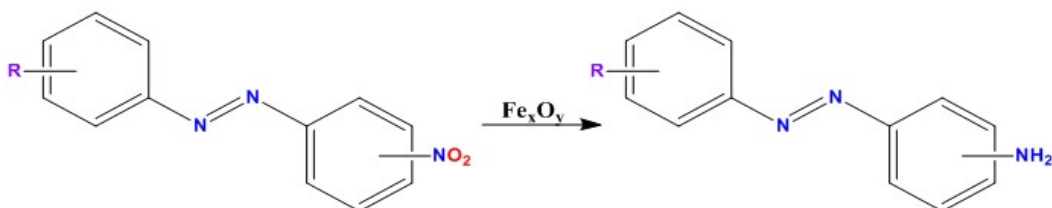
#### - Reducción con Estaño.



**Figura 25.** Reducción del grupo nitro con cloruro de estaño II.

La reducción con estaño es selectiva para los grupos nitroaromáticos (Fig 25), además de que se evita la reacción de otros grupos como cetonas, aldehídos, cianos y halógenos. Esta reacción generalmente se lleva a cabo en un medio de ácido clorhídrico concentrado y etanol<sup>[97]</sup>.

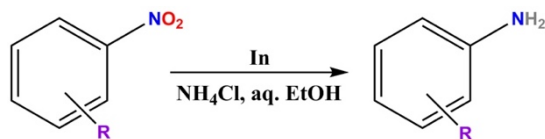
### - Reducción con Hierro.



**Figura 26.** Reducción con óxidos de Hierro.

Los catalizadores de óxido de hierro o hidróxido de hierro son utilizados para reducir el grupo nitro de moléculas que contienen un grupo diazo (Fig. 26), además de ser una alternativa económica y poco dañina para el medio ambiente<sup>[98]</sup>.

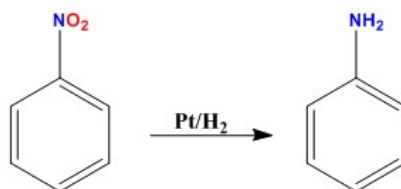
### - Reducción con Indio.



**Figura 27.** Reducción con Indio metálico.

Al igual que la reducción con Estaño y Zinc, el tratamiento de compuestos nitrados con indio es selectiva (Fig. 27), y es ideal para proteger grupos carbonilos, haluros, nitrilos y alquenos<sup>[99]</sup>.

### - Reducción con Platino.

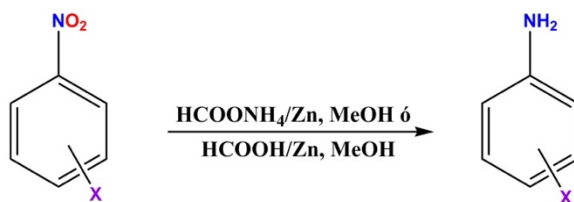


**Figura 28.** Reacción de hidrogenación catalítica con Platino.



Esta reacción es de las más empleadas para hidrogenar dobles y triples enlaces, y también se puede emplear para reducir al grupo nitro (Fig. 28). Durante el proceso de reacción, se burbujea gas hidrógeno en el medio de reacción en presencia del platino<sup>[100]</sup>.

### - Reducción con Zinc.

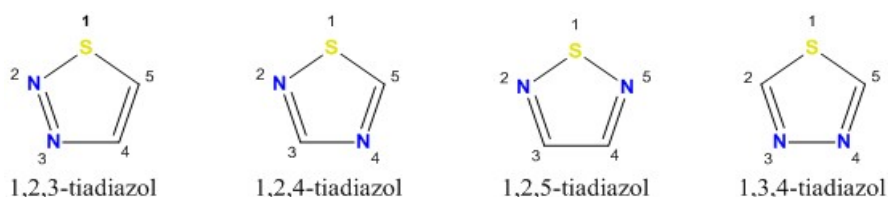


**Figura 29.** Reducción catalítica con Zinc.

Esta reacción es particularmente útil debido a que es selectiva del grupo nitro tanto aromático como alifático<sup>[101]</sup>, con la ventaja de tener altos rendimientos. Esta reacción se puede realizar empleando formiato de amonio como medio de reacción (Fig. 29), y es compatible con sustituyentes sensibles como el -OH, -OCH<sub>3</sub>, -CHO, -COOH entre otros.

## I. Tiadiazoles.

Los Tiadiazoles son una familia de compuestos heterocíclicos aromáticos formados por un anillo de cinco miembros conformado por 1 átomo de azufre y 2 de nitrógeno (Fig. 30). Se nombra de acuerdo a la posición de los átomos de nitrógeno en el anillo.

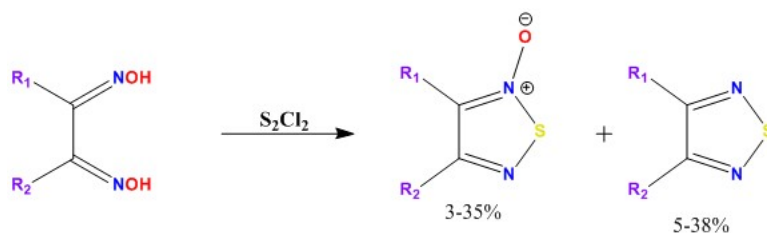


**Figura 30.** Nomenclatura de los Tiadiazoles.

En este trabajo únicamente se detallará la síntesis de los 1,2,5-tiadiazoles.

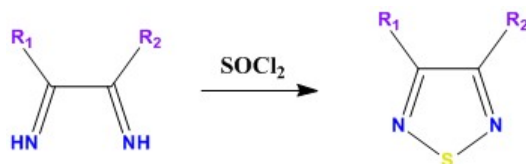
### - Métodos de síntesis.

De acuerdo al trabajo descrito por Konstantinova et al.<sup>[102]</sup>, se realizaron la síntesis de tres análogos de 2-óxidos de 1,2,5-tiadiazoles a partir de dicloruro de disulfuro: i) de o-nitrosoaminobencenos, ii) o-aminonitrobenenos o iii) vic-dioximas (Fig. 31); sin embargo, a pesar de que son reacciones versátiles tienen la desventaja de que no se obtienen buenos rendimientos (por debajo del 60%).



**Figura 31.** Síntesis de tiadiazoles a partir de dioximas.

Otro método de síntesis, consiste en la reacción de compuestos diimínicos con cloruro de tionilo (Fig. 32), de acuerdo a lo descrito por Amato et al.<sup>[103]</sup> Esta reacción es de gran utilidad puesto que se pueden sintetizar una amplia variedad de tiadiazoles dependiendo de los grupos R que contenga la diimina.



**Figura 32.** Síntesis de Tiadiazoles a partir de diiminas.

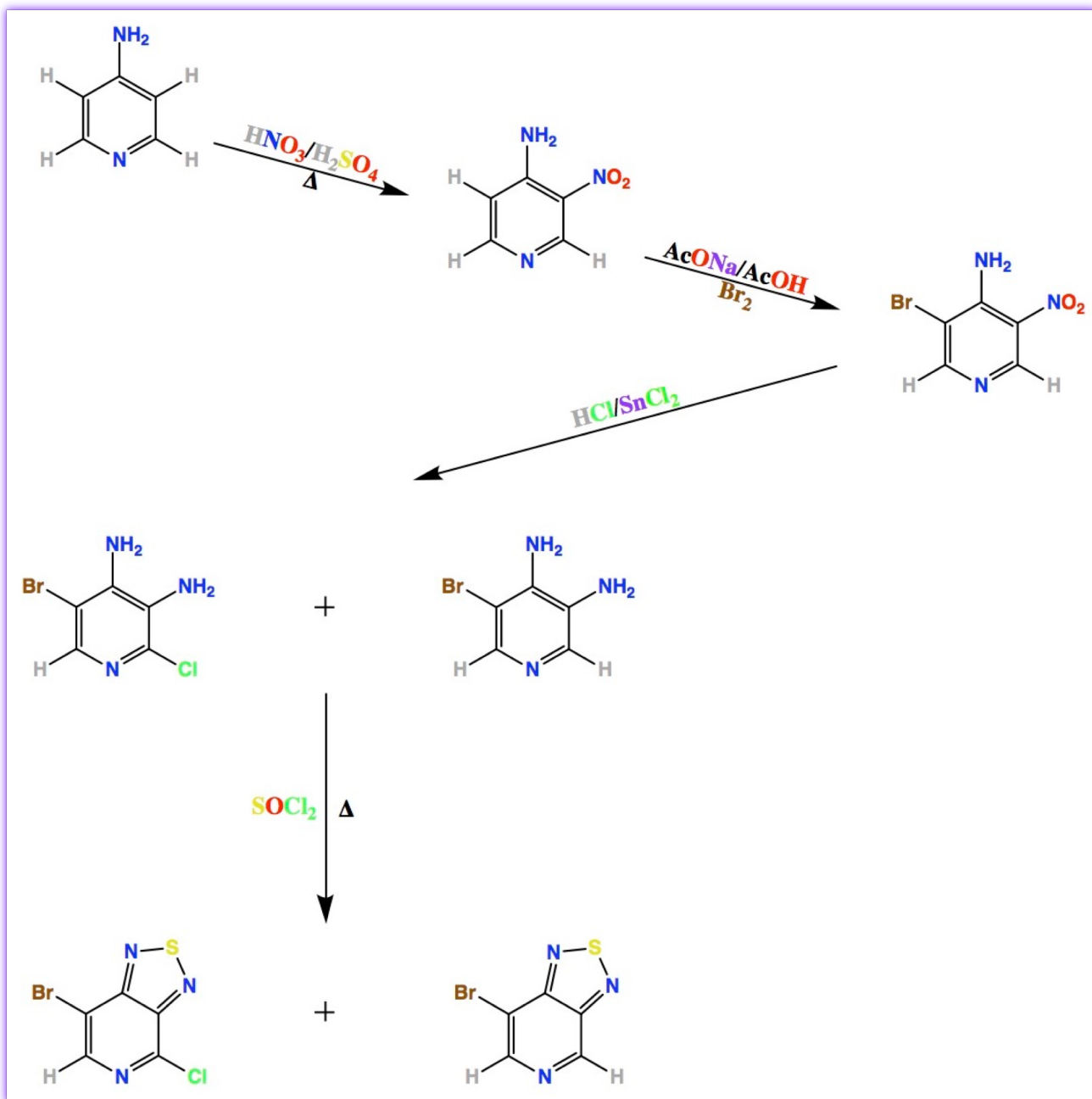
### **III. Justificación.**

La crisis energética es un problema que afecta a todo el planeta. Es por ello que se deben buscar fuentes de energía renovable como la energía solar para satisfacer la demanda de energía y resolver importantes problemas ambientales asociados a la quema de combustibles fósiles y generación energética mediante el uso de fuentes nucleares.

La energía solar puede obtenerse de manera abundante y es una fuente inagotable de energía. Desde hace varias décadas, la energía solar es captada mediante el uso de sistemas fotovoltaicos basados en Silicatos y otros materiales como el Telurio de Cadmio; sin embargo, actualmente se está investigando el potencial de otro tipo de celdas solares basadas en polímeros orgánicos que contienen una fase donadora y una aceptora. Estas celdas tienen como principal ventaja un costo significativamente menor al de las celdas solares comerciales.

Para la fabricación de las celdas orgánicas, se requiere del diseño y síntesis de los componentes del polímero utilizándose herramientas como la modelación molecular, siendo los tiadiazoles una de las moléculas con mayor potencial como material donador.

En este trabajo, se describe la síntesis de dos tiadiazoles, partiendo de la 4-aminopiridina como materia prima, así como su caracterización mediante métodos espectroscópicos estructurales como la RMN e IR.



**Figura 33.** Esquema general de síntesis.

#### **IV. Objetivos.**

- Llevar a cabo la síntesis de compuestos heterocíclicos como precursores de polímeros semiconductores en celdas solares orgánicas.
- Realizar una serie de síntesis lineales.
- Llevar a cabo la formación de 1,2,5-tiadiazoles.
- Caracterizar los compuestos sintetizados mediante espectroscopia de IR, RMN y EM.
- Realizar una síntesis a mayor escala de los 1,2,5-tiadiazoles.

#### **V. Parte Experimental.**

A continuación se muestran las propiedades físicas y químicas de los reactivos y disolventes empleados en cada una de las reacciones realizadas en este trabajo. Todos los reactivos empleados, son reactivos comerciales de Sigma-Aldrich Chemical Company<sup>®</sup>. El cloruro de tionilo se destiló previo a cada reacción, mientras que los disolventes se emplearon destilados.

**Tabla 1.** Propiedades físicas de los reactivos y disolventes empleados.

Reactivo.	Fórmula Condensada.	Masa Molecular (g/mol).	Densidad (g/ml).	Pureza.	Pto Fusión.	Pto Ebullición.
Reacción I. Nitración.						
<b>Ácido Nítrico.</b>	HNO <sub>3</sub>	63.01	1.5	90.0	----	----
<b>Ácido Sulfúrico.</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	1.84	99.99	----	----
<b>4-aminopiridina.</b>	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	94.11	—	99.0	155-158	273
<b>Hidróxido de Amonio.</b>	NH <sub>4</sub> OH	35.05	0.9	99.99	----	----
Reacción II. Bromación.						
<b>Acetato de Sodio.</b>	CH <sub>3</sub> COONa	82.03	—	99.0	>300	----
<b>Ácido Acético.</b>	CH <sub>3</sub> COOH	60.06	0.97	—	16.2	117-118
<b>Bromo.</b>	Br <sub>2</sub>	159.81	3.119	99.99	-7.2	58.8
<b>Bicarbonato de Sodio.</b>	NaHCO <sub>3</sub>	84.01	—	99.5	>300	----
<b>Sulfato de Sodio.</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	—	99.99	884	----
Reacción III. Reducción del grupo nitro.						
<b>Ácido Clorhídrico.</b>	HCl	36.46	1.2	99.0	----	----
<b>Cloruro de Estaño (II).</b>	SnCl <sub>2</sub>	189.62	—	99.99	246	652
<b>Hidróxido de Sodio.</b>	NaOH	40	1.515	99.99	318	----
Reacción IV. Formación del Tiadiazol.						
<b>Cloruro de Tionilo.</b>	SOCl <sub>2</sub>	118.97	1.631	99.5	-105	79
<b>Carbonato de Potasio.</b>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.21	2.43	99.99	891	----
Disolventes.						
<b>Cloruro de Metileno.</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93	1.325	99.8	-97	40
<b>Etanol.</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.07	0.789	99.5	-114	78

## **Equipos Empleados.**

Los puntos de fusión se determinaron utilizando un aparato de Fisher-Jones.

Los espectros de IR se obtuvieron con un equipo Perkin Elmer FTIR (Spectrum 400) mediante la técnica de reflectancia totalmente atenuada (ATR).

Los espectros de RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) se obtuvieron con un equipo Varian Unity Inova 300MHz, utilizándose DMSO- $d_6$  como disolvente y TMS como referencia interna.

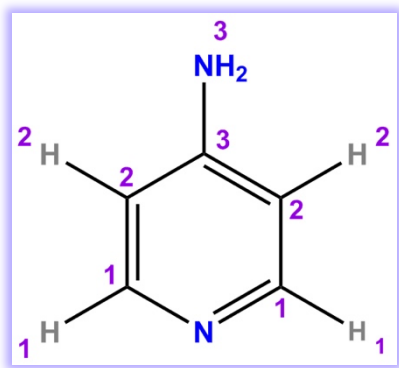
## **VI. Resultados.**

A continuación, se muestran las propiedades espectroscópicas de la materia prima y de los intermediarios 1-4, así como de los compuestos 5 y 6. Se describe brevemente a qué desplazamiento en ppm corresponde cada átomo de Hidrógeno. También se muestran las tablas de los rendimientos de cada uno de los compuestos obtenidos.



## 4-aminopiridina.

Se emplea la 4-aminopiridina como compuesto de partida. Este compuesto es un sólido cristalino blanco y tiene un punto de fusión experimental de 158°C. Posee una baja solubilidad en disolventes polares como el agua y es soluble en disolventes como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y EtOH, mientras que es insoluble en disolventes no polares como Hexano y Benceno.



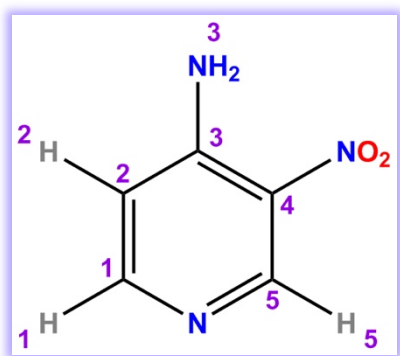
IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3334  $\nu_s$ (NH<sub>2</sub>), 3301  $\nu_s$ (NH<sub>2</sub>), 3074  $\nu_{ar}$ (C-H<sub>ar</sub>), 3038  $\nu_{ar}$ (C-H<sub>ar</sub>), 2990  $\nu_{ar}$ (C-H<sub>ar</sub>), 1646  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1595  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1558  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1506  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>).

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  7.97 (d, J = 6.2 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 6.45 (d, J = 6.3 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 5.97 (s, 2H, H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (60 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  154.5 (C<sub>3</sub>), 149.7 (C<sub>1</sub>), 109.2 (C<sub>2</sub>).

## Compuesto 1.

La 4-amino-3-nitropiridina se obtiene de la reacción de la 4-aminopiridina con ácido nítrico fumante, obteniéndose un polvo amarillo con un rendimiento del 63% y un punto de fusión experimental de 198 °C. Este compuesto es soluble en DMSO, EtOH y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, e insoluble en Hexano y Benceno.

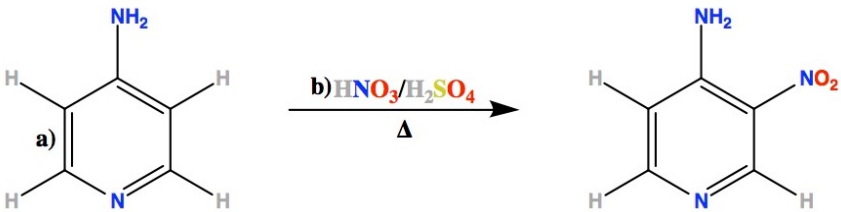


IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3387  $\nu$ (NH<sub>2</sub>), 3300  $\nu$ (NH<sub>2</sub>), 3200  $\nu$ (NH<sub>2</sub>), 3062  $\nu_{ar}$ (C-H<sub>ar</sub>), 1630  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1465  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1455  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1552  $\nu_{as}$ (NO<sub>2</sub>), 1240  $\nu_s$ (NO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  8.97 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 8.13 (d, J = 5.5 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 7.93 (s, 2H, H<sub>3</sub>), 6.88 (d, J = 10.9 Hz, 1H, H<sub>2</sub>).

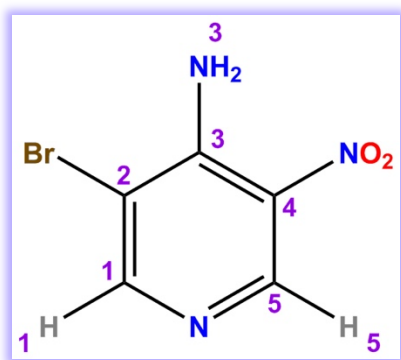
<sup>13</sup>CNMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  151.9 (C<sub>1</sub>), 149.8 (C<sub>3</sub>), 148.3 (C<sub>5</sub>), 129.0 (C<sub>4</sub>), 113 (C<sub>2</sub>).

**Tabla 2.** Resultados de la reacción de Nitración.

Reacción.	Relación Molar. (a:b)	Catalizador.	Rendimiento.
			
1	1:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29.1%
2	1:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.0%
3	1:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	38.9%
4	1:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	57.6%
5	1:1.15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63.7%

## Compuesto 2.

La 4-amino-3-bromo-5-nitropiridina se obtiene mediante la reacción del compuesto 1 con 3 equivalentes de Bromo como un polvo anaranjado con un rendimiento del 100% y punto de fusión de 176 °C. Este compuesto es altamente soluble en EtOH, DMSO y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

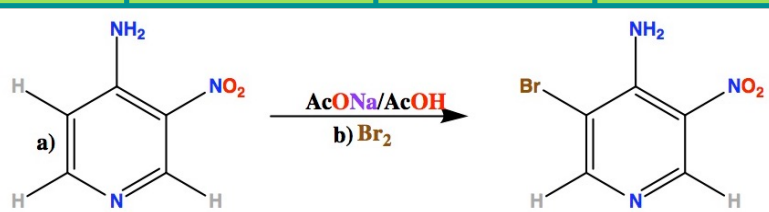


IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3421  $\nu$ (NH<sub>2</sub>), 3311  $\nu_{ar}$ (NH<sub>2</sub>), 3167  $\nu_{ar}$ (C-H<sub>ar</sub>), 3086  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1618  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1590  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1455  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1535  $\nu_{as}$ (NO<sub>2</sub>), 1343  $\nu_{si}$ (NO<sub>2</sub>), 762  $\nu$ (C-Br).

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  9.10 (s, 1H, H<sub>1</sub>), 8.63 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 8.23 (s, 2H, H<sub>3</sub>).

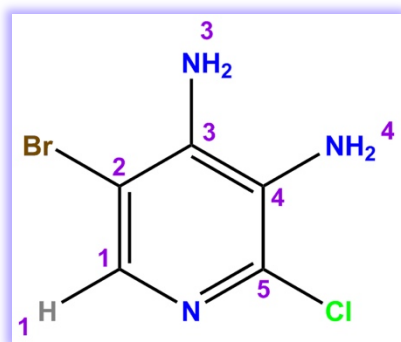
<sup>13</sup>C (60 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 152.7 (C<sub>1</sub>), 149.1 (C<sub>3</sub>), 148.7 (C<sub>5</sub>), 144.8 (C<sub>4</sub>), 107.5 (C<sub>2</sub>).

**Tabla 3.** Resultados de la reacción de Bromación.

Reacción.	Relación Molar. (a:b)	Catalizador.	Rendimiento.
			
1	1:1	AcOH	16.5%
2	1:1.5	AcOH	42.8%
3	1:2	AcOH	100%
4	1:3	AcOH	100%

### Compuesto 3.

La 3,4-diamino-5-bromo-2-cloropiridina se obtiene como uno de los compuestos de la mezcla de 2 productos obtenidos a partir de la reacción de la 4-amino-3-bromo-5-nitropiridina con ácido clorhídrico concentrado y cloruro de estaño. Se obtiene la mezcla de productos como un polvo beige con punto de fusión de 148 °C. El compuesto purificado se obtiene con un rendimiento del 9% y punto de fusión de 128°C. Es soluble en EtOH, DMSO y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



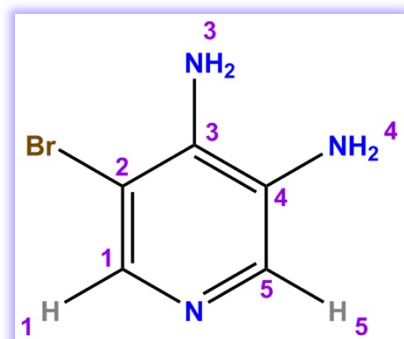
IR (KBr): cm<sup>-1</sup> 3451  $\nu$ (NH<sub>2</sub>), 3408  $\nu$ (NH<sub>2</sub>), 3266  $\nu_{ar}$ (C-H<sub>ar</sub>), 3161  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1655  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1619  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1555  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 1497  $\nu_{ar}$ (C-C<sub>ar</sub>), 790  $\nu$ (C-Br), 877  $\nu$ (C-Cl), 866  $\nu$ (C-Cl).

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  7.53 (s, 1H, H<sub>1</sub>), 5.95 (s, 2H, H<sub>3</sub>), 5.07 (s, 2H, H<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C (60 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  136.2 (C<sub>1</sub>), 130.3 (C<sub>5</sub>), 129.4 (C<sub>3</sub>), 124.8 (C<sub>2</sub>), 101.5 (C<sub>4</sub>).

### Compuesto 4.

La 3,4-diamino-5-bromopiridina se obtiene como uno de los compuestos de la mezcla de 2 productos obtenidos a partir de la reacción de la 4-amino-3-bromo-5-nitropiridina con ácido clorhídrico concentrado y cloruro de estaño. Al purificarse, se obtiene un compuesto con un rendimiento del 11% y punto de fusión de 116 °C. Sin embargo, se puede obtener este compuesto en la reacción del compuesto 2 con SnCl<sub>2</sub> y EtOH obteniéndose un rendimiento del 36.6% y un punto de fusión de 116 °C.



IR (KBr):  $\text{cm}^{-1}$  3451  $\nu(\text{NH}_2)$ , 3408  $\nu(\text{NH}_2)$ , 3266  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 3161  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 1655  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 1619  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 1555  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 1497  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 790  $\nu(\text{C-Br})$ .

$^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  7.65 (s, 1H, H<sub>1</sub>), 7.58 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 5.52 (s, 2H, H<sub>3</sub>), 4.90 (s, 2H, H<sub>4</sub>).

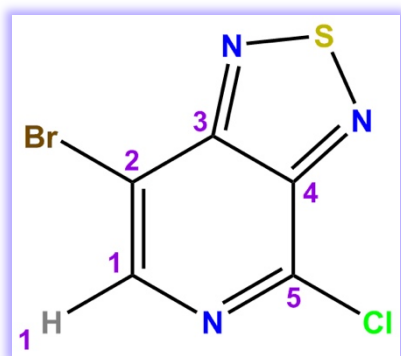
$^{13}\text{C}$  (60 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  137.1 (C<sub>1</sub>), 135.2 (C<sub>5</sub>), 129.7 (C<sub>3</sub>), 115.3 (C<sub>2</sub>), 102.6 (C<sub>4</sub>).

**Tabla 4.** Resultados de la reacción de Reducción del grupo Nitro.

Reacción.	Relación Molar. (a:b)	Catalizador.	Vol. HCl.	Rendimiento.
1	1:3	$\text{SnCl}_2$	1	26.3%
2	1:3	$\text{SnCl}_2$	1	42.5%
3	1:3	$\text{SnCl}_2$	2	43.7%
5	1:3	$\text{SnCl}_2$	2	51.5%
6	1:3	$\text{SnCl}_2$	3	51.6%
7	1:3	$\text{SnCl}_2$	5	62.2%

### Compuesto 5.

Los compuestos 5 y 6 se obtienen a partir de la reacción de la mezcla de los productos 3 y 4 con cloruro de tionilo. Se obtiene la 4-bromo-7-cloro-[1,2,5]-tiadiazol-[3,4,c]piridina como un polvo rojo-anaranjado con un punto de fusión de 118 °C y un rendimiento del 46.8%. Este compuesto es soluble en DMSO y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



IR (KBr): cm<sup>-1</sup> 3173  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 3055  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 3023  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 1620  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 1601  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 1561  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 760  $\nu(\text{C-Br})$ , 864  $\nu(\text{C-Cl})$ , 838  $\nu(\text{C-Cl})$ , 1670  $\nu(\text{C=N})$ , 2089,  $\nu(\text{N-S})$  1942  $\nu(\text{N-S})$ .

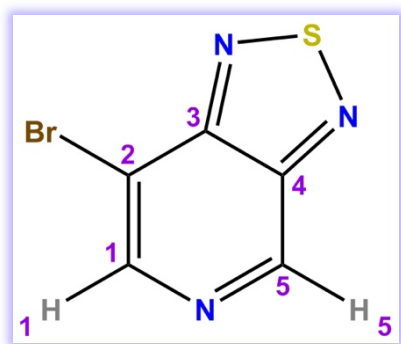
<sup>1</sup>HNMR (60 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  8.55 (s, 1H, H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C (60 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  146.9 (C<sub>1</sub>), 145.5 (C<sub>5</sub>), 144.7 (C<sub>3</sub>), 134.9 (C<sub>2</sub>), 100.5 (C<sub>4</sub>).

### Compuesto 6.

Los compuestos 5 y 6 se obtienen a partir de la reacción de la mezcla de los productos 3 y 4 con cloruro de tionilo. Se obtiene el 4-bromo-[1,2,5]-tiadiazol-[3,4,c]piridina como un polvo color café-anaranjado con un punto de fusión de 156 °C y un rendimiento del 73.2%. Es soluble en EtOH y DMSO.





IR (KBr):  $\text{cm}^{-1}$  3069  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 3022  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 2982  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 1561  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 1503  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 1422  $\nu_{\text{ar}}(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 760  $\nu(\text{C-Br})$ , 1673  $\nu(\text{C=N})$ , 1619  $\nu(\text{C=N})$ , 2424  $\nu(\text{N-S})$ , 2095  $\nu(\text{N-S})$ , 1998  $\nu(\text{N-S})$ .

$^1\text{H}$ NMR (60 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  9.47 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 8.74 (s, 1H, H<sub>1</sub>).

$^{13}\text{C}$  (60 MHz, DMSO- $d_6$ ) 140.8 (C<sub>1</sub>), 134.3 (C<sub>5</sub>), 131.9 (C<sub>3</sub>), 115.8 (C<sub>4</sub>).

**Tabla 5.** Resultados de la Formación del 1,2,5-tiadiazol.

Reacción.	Relación Molar. (a:b)	Catalizador.	Rendimiento.
1	1:75	Calor	c) 29.0%
			d) 20.5%
2	1:75	Calor	c) 46.8%
			d) 73.2%
3	1:85	Calor	c) 47.2%
			d) 73.6%

## VII. Análisis de Resultados.

En la tabla 6, se muestran resumidas las propiedades físicas de los compuestos sintetizados, así como de la materia prima.

**Tabla 6.** Propiedades físicas de los compuestos 1-7.

Compuesto.	Masa Molecular (g/mol).	Fórmula Condensada.	Pto. Fusión lit. (°C)	Pto. Fusión exp. (°C)	%R exp.	%R Total.
4-aminopiridina	94.11	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	155-158	158	----	----
4-amino-3-nitropiridina.	139.11	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	194-195	198	63.7%	63.7%
4-amino-3-bromo-5-nitropiridina.	218.01	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Br	174-175	176-178	100%	63.7%
3,4-diamino-5-bromo-2-cloropiridina.	222.46	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> BrCl	233-234	128-130	62.2%	39.6%
3,4-diamino-5-bromopiridina	188.03	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> Br	121-123	116-118		
4-bromo-7-cloro-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina	250.60	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> SBrCl	115	118	46.6%	18.5%
4-bromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina	216.06	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> SBrCl	-----	156	73.2%	29%

La primer reacción, de nitración, es una reacción muy sensible a la temperatura. En la tabla 2 se puede observar un incremento en el rendimiento, sin embargo, en todas las reacciones las condiciones fueron las mismas.

Este aumento en el rendimiento, se debió al control de la temperatura y al método de calentamiento, lográndose un mejor control utilizando un baño de arena y calentando la reacción de manera lenta y gradual, para evitar proyecciones.

Mediante el uso de c.c.f. se observaron trazas de la materia prima, por lo que se llevó a cabo la purificación del compuesto mediante recristalización en EtOH, obteniéndose un rendimiento del 64%.

El punto de fusión obtenido, corresponde al punto de fusión reportado en la literatura<sup>104</sup>.

En la tabla 3 se puede apreciar un aumento en el rendimiento de la reacción cuando se incrementa el número de equivalentes de Bromo. Esta reacción se lleva a cabo en un periodo de tiempo de 5 días, durante los cuales se siguió el curso de reacción mediante c.c.f., tomando una alícuota cada 24 h, en estas alícuotas se observó un incremento en la formación del producto, así como la disminución de la materia prima, hasta su total transformación.

Como se observa en la tabla 4, el rendimiento de la reacción varía según la cantidad de ácido clorhídrico empleado como catalizador. Observándose un mayor rendimiento en las reacciones con 1 y 5 ml. Sin embargo, se puede observar que la reacción con 5ml, tiene una gran cantidad de impurezas, las cuales no se pueden apreciar en c.c.f. y que presumiblemente se traten de sales de NaCl, dificultando la extracción de los compuestos 3 y 4, mientras que en las reacciones con 1ml de HCl, se obtienen los compuestos deseados con una pureza mayor y un rendimiento aceptable.

En la tabla 5, se muestran los resultados obtenidos para los compuestos 5 y 6, donde se puede observar que se obtiene un rendimiento del 48 y 73% respectivamente de los compuestos puros. Para esta reacción se decidió trabajar con la mezcla de los productos obtenidos en la reacción de reducción. Esto se debe a que la purificación de los compuestos 3 y 4 se lleva a cabo con cierta dificultad, obteniéndose rendimientos bajos, mientras que la purificación de la mezcla de los productos 5 y 6 ocurre con gran facilidad debido a la diferencia en solubilidad entre

ambos compuestos, con lo que se obtienen mejores rendimientos para ambos productos.

Finalmente, en la tabla 6, se puede observar el rendimiento para cada una de las reacciones realizadas, así como el rendimiento total del 18.5 y 29% para los compuestos 5 y 6 respectivamente.

**Tabla 7.** Señales espectroscópicas de RMN e IR de los compuestos 1-7.

	4-amino piridina.	Compuesto 1.	Compuesto 2.	Compuesto 3.	Compuesto 4.	Compuesto 5.	Compuesto 6.
<sup>1</sup> HRMN.							
H1	7.97	8.13	9.10	7.53	7.65	8.55	8.74
H2	6.45	6.88	-----	-----	-----	-----	-----
H3	5.97	7.93	8.23	5.95	5.52	-----	-----
H4	-----	-----	-----	5.07	4.90	-----	-----
H5	-----	8.97	8.63	-----	7.58	-----	9.47
<sup>13</sup> CRMN.							
C1	150.7	151.9	149.2	136.2	137.1	146.9	140.8
C2	109.2	113.1	106.3	124.8	115.3	134.9	-----
C3	155.3	149.8	147.5	129.4	129.8	144.7	131.9
C4	109.2	129.0	130.6	101.5	102.6	100.5	115.9
C5	150.7	148.3	144.0	130.3	135.2	145.5	134.3
IR.							
$\nu$ NH <sub>2</sub>	3334, 3301	3387, 3300, 3200	3421, 3311	3451, 3408		-----	-----
$\nu$ <sub>ar</sub> C-H	3074, 3038, 2990	3062	3167, 3086	3266, 3161		3173, 3055, 3023	3069, 3022, 2982
$\nu$ <sub>ar</sub> C-C	1646, 1506	1630, 1613, 1465	1617, 1590, 1454	1655, 1619, 1555, 1497		1620, 1601, 1561	1561, 1503, 1422
$\nu$ <sub>ar</sub> NO <sub>2</sub>	-----	1552	1535	-----	-----	-----	-----
$\nu$ <sub>si</sub> NO <sub>2</sub>	-----	1240	1343	-----	-----	-----	-----
$\nu$ C-Br	-----	-----	762	790		760	760
$\nu$ C-Cl	-----	-----	-----	877, 866	-----	864, 838	-----
$\nu$ C=N	-----	-----	-----	-----	-----	1670	1673, 1619
$\nu$ N-S	-----	-----	-----	-----	-----	2089, 1942	2424, 2095, 1998

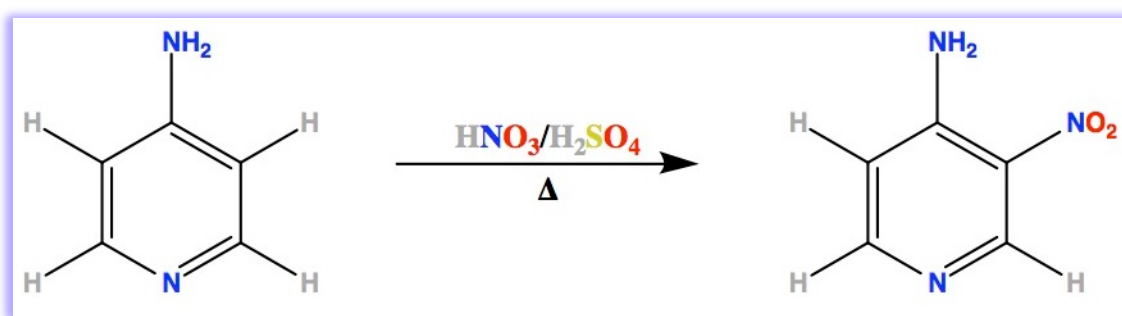
## **VIII. Conclusiones.**

- Se llevó a cabo la síntesis de tres compuestos 1,2,5-tiadiazoles a partir de 4-aminopiridina: (i) 4-bromo-7-cloro-[1,2,5]-tiadiazol[3,4,c]piridina, (ii) 4-bromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4,c]piridina como precursores de polímeros semiconductores de OPVs.
- La síntesis se llevó a cabo mediante una secuencia de 4 reacciones lineales, y se caracterizaron tanto los intermediarios como los productos finales mediante espectroscopía de RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) e IR.
- Se preparó una cantidad a mayor escala de estos compuestos para su posterior uso en la síntesis de los posibles polímeros fotoconductores.

## IX. Metodología.

En esta sección se describirá el trabajo experimental realizado para cada una de las etapas. Para la síntesis de los compuestos 1-4 se empleó la metodología descrita por Antoine et al.<sup>[104]</sup>, mientras que la síntesis de los compuestos 5 y 6 se realizó de acuerdo a lo descrito por Zhao et al.<sup>[105]</sup>.

### A. Nitración. Obtención de 4-amino-3-nitropiridina.



**Figura 34.** Reacción de Nitración de la 4-aminopiridina.

Se colocan 5 g de 4-aminopiridina (53.2 mmol) en un matraz pera de 50 ml en baño de hielo y se agrega por goteo 20 ml de Ácido Sulfúrico concentrado con agitación magnética constante. Se agrega por goteo 2.5 ml de Ácido Nítrico fumante (25.2 mmol) cuidando que la temperatura se mantenga entre 0-10 °C. Se mantiene en agitación constante durante 30 minutos y posteriormente se mantiene a temperatura ambiente por 5 hrs.

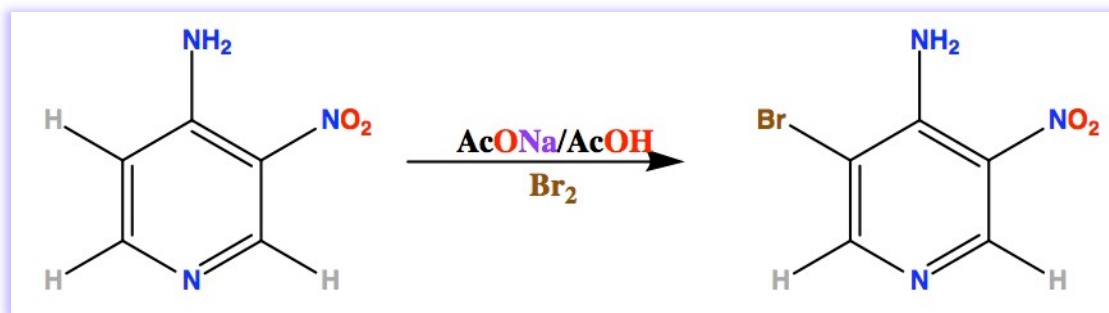
Se coloca a reflujo por 3 hrs a 90 °C y posteriormente se mantiene a temperatura ambiente por 72 hrs.

Una vez terminada la reacción, se vierte en un matraz Erlenmeyer con agua/hielo y se precipita el producto con Hidróxido de Amonio. Se filtra al vacío y se deja secar el producto.

Posteriormente, se purifica mediante recristalización en Etanol y se filtra nuevamente al vacío.

Se obtuvo un sólido cristalino amarillo con punto de fusión de 198 °C con un rendimiento del 63.7%.

2) Bromación. Obtención de 4-amino-3-bromo-5-nitropiridina.



**Figura 35.** Reacción de Bromación.

En un matraz pera de 50 ml se disuelven 2 g del compuesto 1 [4-amino-3-nitropiridina] (14.4 mmol) y 1.2 g de Acetato de Sodio (14.4mmol) en 20 ml de Ácido Acético y se mantiene en agitación constante por 1 hr. Posteriormente se adicionan 2.2 ml de Bromo (44 mmol) y se agita por 5 días. El curso de la reacción se determina por cromatografía en capa fina (c.c.f.).

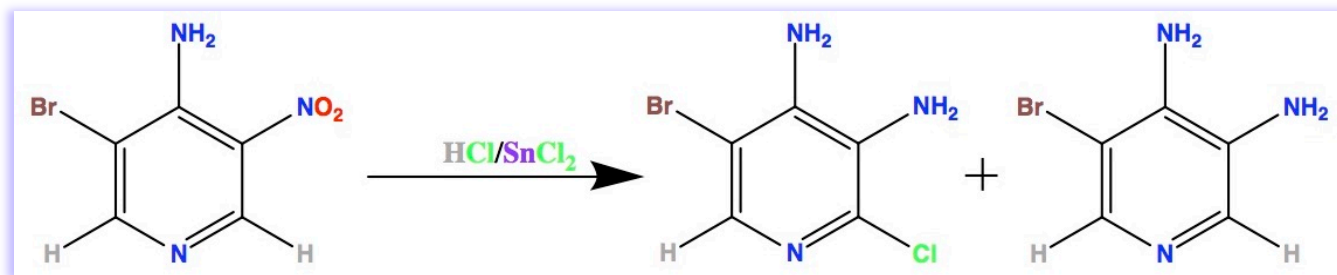
Se precipita el producto agregando 40 ml de agua y se deja reposar. Se filtra al vacío y se evapora a sequedad.

Se obtuvo un sólido cristalino naranja intenso con un punto de fusión de 174 °C con un rendimiento del 100%.



### 3) Reducción.

#### 1. Obtención de 3,4-diamino-5-bromo-2-cloropiridina.



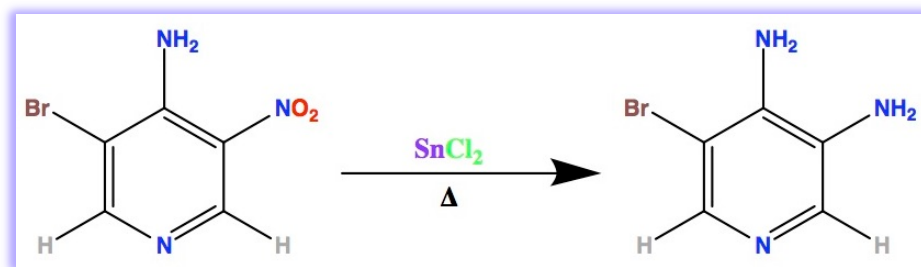
**Figura 37.** Reacción de Reducción I del grupo nitro.

En un matraz pera de 50ml se disuelven 2 g del compuesto 2 [4-amino-3-bromo-5-nitropiridina] (9.2 mmol) y 5.2g de Cloruro de Estaño (II) (27.5 mmol) en Ácido Clorhídrico concentrado (se agregan aproximadamente 1ml por cada 0.2g de compuesto) y se mantiene en agitación magnética por 5 hrs.

Se neutraliza con lentejas de NaOH y se extrae el producto con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se seca la fase orgánica con Sulfato de Sodio Anhídrido y se evapora el disolvente a presión reducida.

Se obtuvo una mezcla de los compuestos 3 y 4, como un sólido color beige con un punto de fusión de 148 °C con un rendimiento del 49%.

#### 2. Obtención de 3,4-diamino-5-bromopiridina.

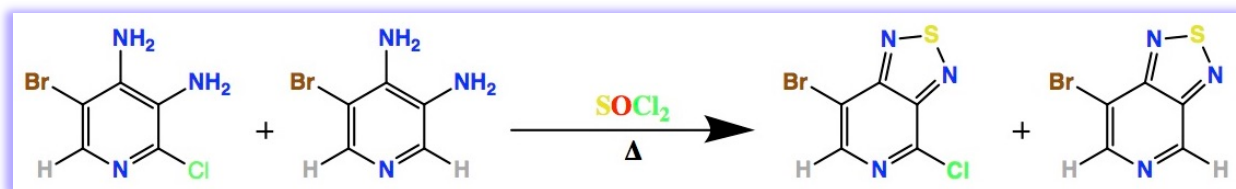


**Figura 37.** Reacción de reducción II del grupo nitro.

En un matraz se colocan 200 mg del compuesto 2 (0.9 mmol) y 872 mg de SnCl<sub>2</sub> (4.6 mmol) y se agregan 5 ml de Etanol y 1 ml de Agua y se calienta a reflujo por 3 hrs.

Se enfría la mezcla y se inactiva con NaOH. Se realiza una extracción con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. Se evapora el disolvente al vacío, obteniéndose el compuesto 4 con un rendimiento del 36.6%.

#### 4) Formación del 1,2,5-tiadiazol.



**Figura 38.** Reacción de formación del 1,2,5-tiadiazol.

A la mezcla de compuestos 3 y 4, obtenida a partir de la reacción 3.1 se le adiciona Cloruro de Tionilo por goteo en relación molar 1:85. Se calienta lentamente hasta alcanzar la temperatura de reflujo (80 °C) por 18 hrs. Posteriormente se destila el cloruro de tionilo del crudo de reacción utilizando una trampa de carbonato de potasio y se obtiene un sólido amarillo/marrón. Se disuelve el sólido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, formándose una fracción soluble y una insoluble. Se separa la fase orgánica de la fracción insoluble (sólido color ladrillo).

Se evapora el disolvente a sequedad de ambas fracciones. Obteniéndose los compuestos 5 y 6.

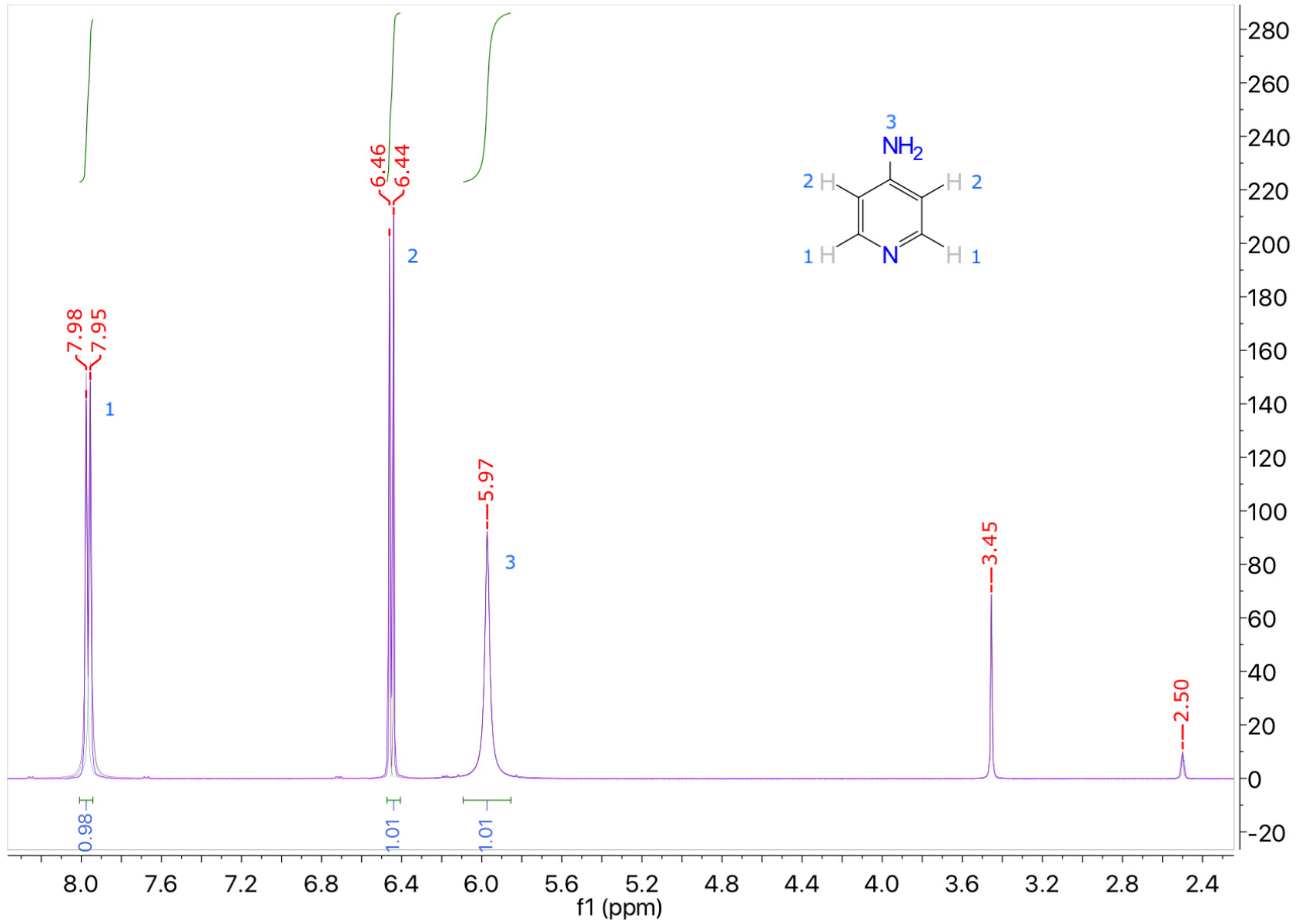
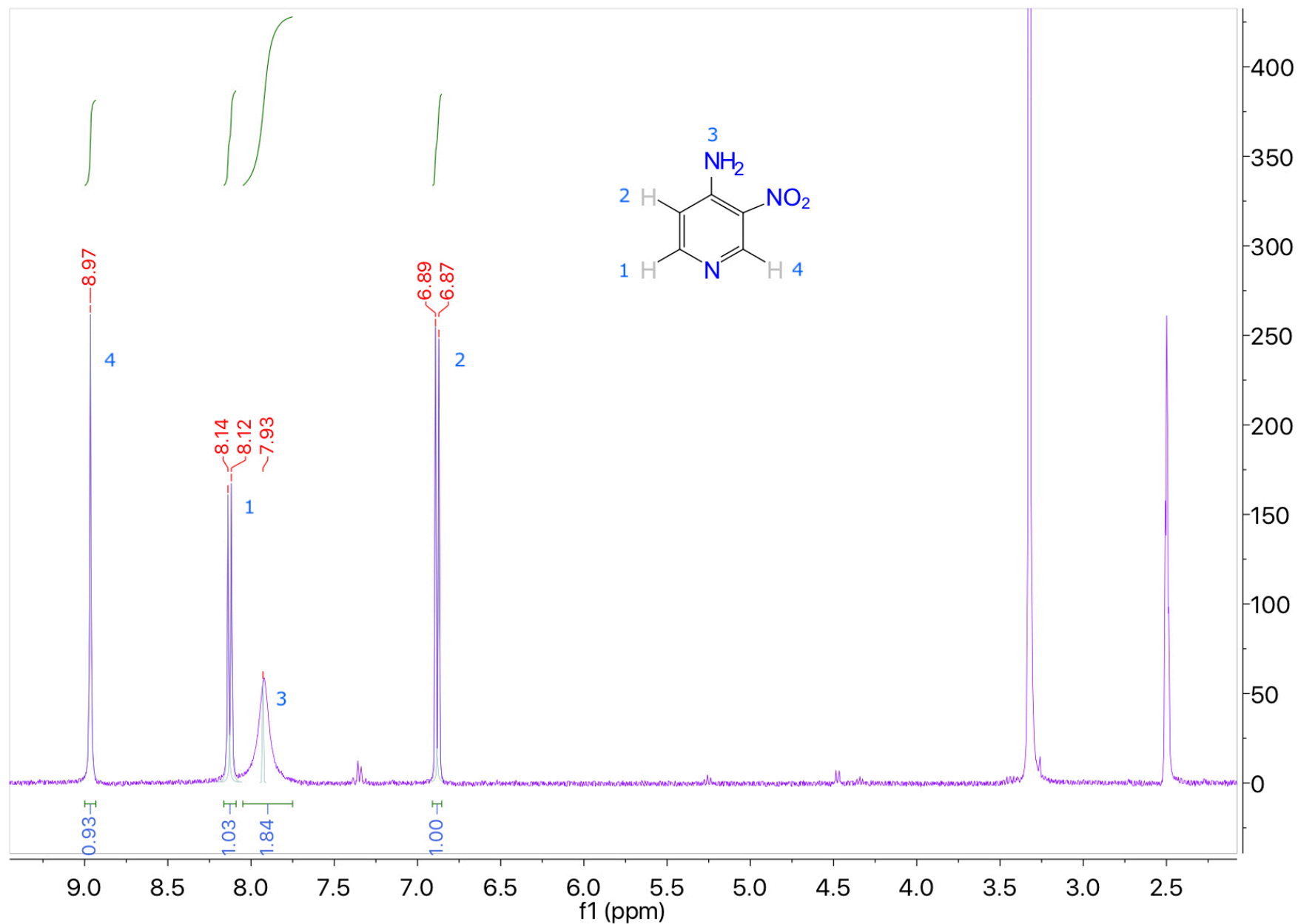


Figura 39. Espectro de 4-aminopiridina.



**Figura 40.** Espectro del compuesto 1.

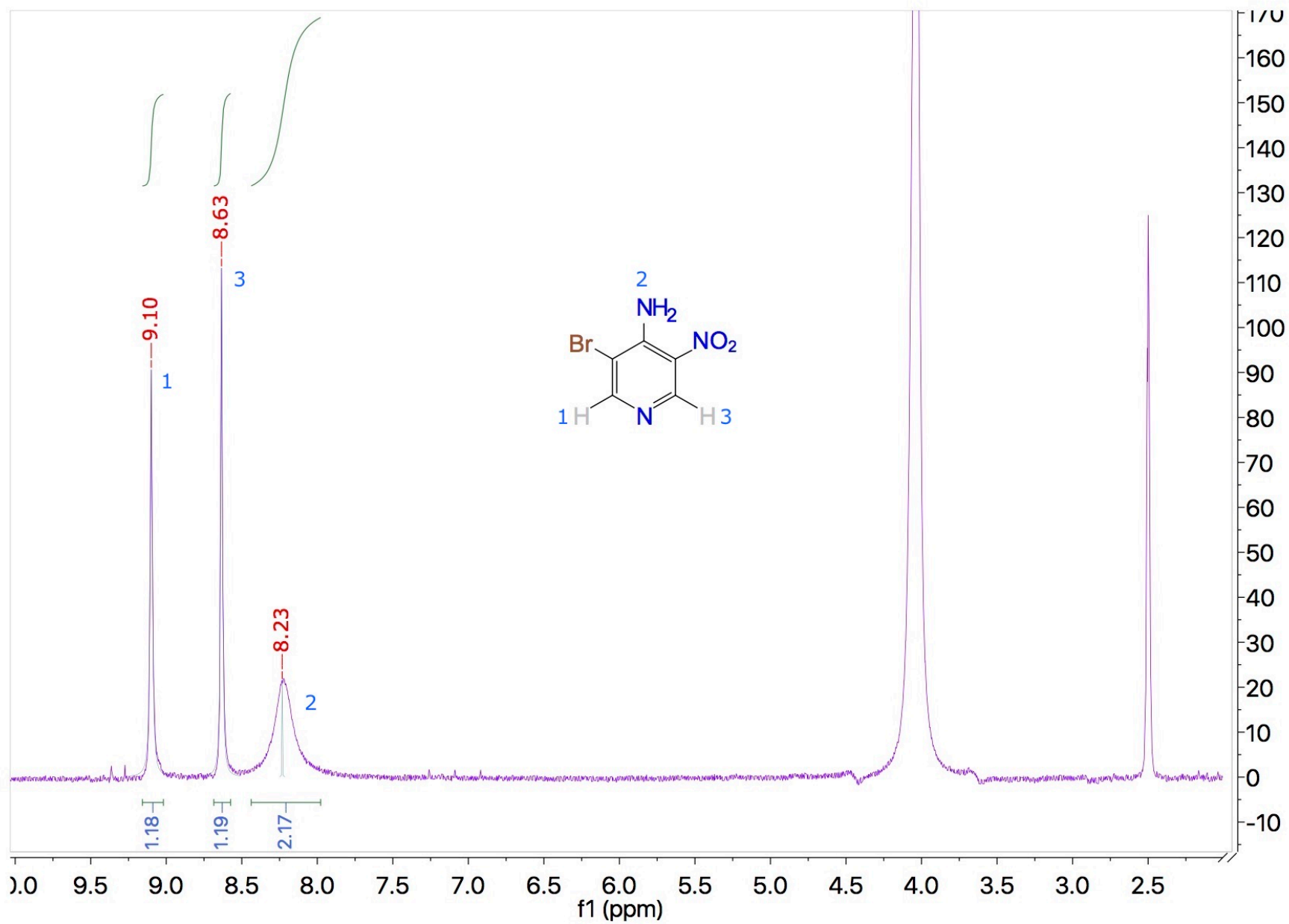
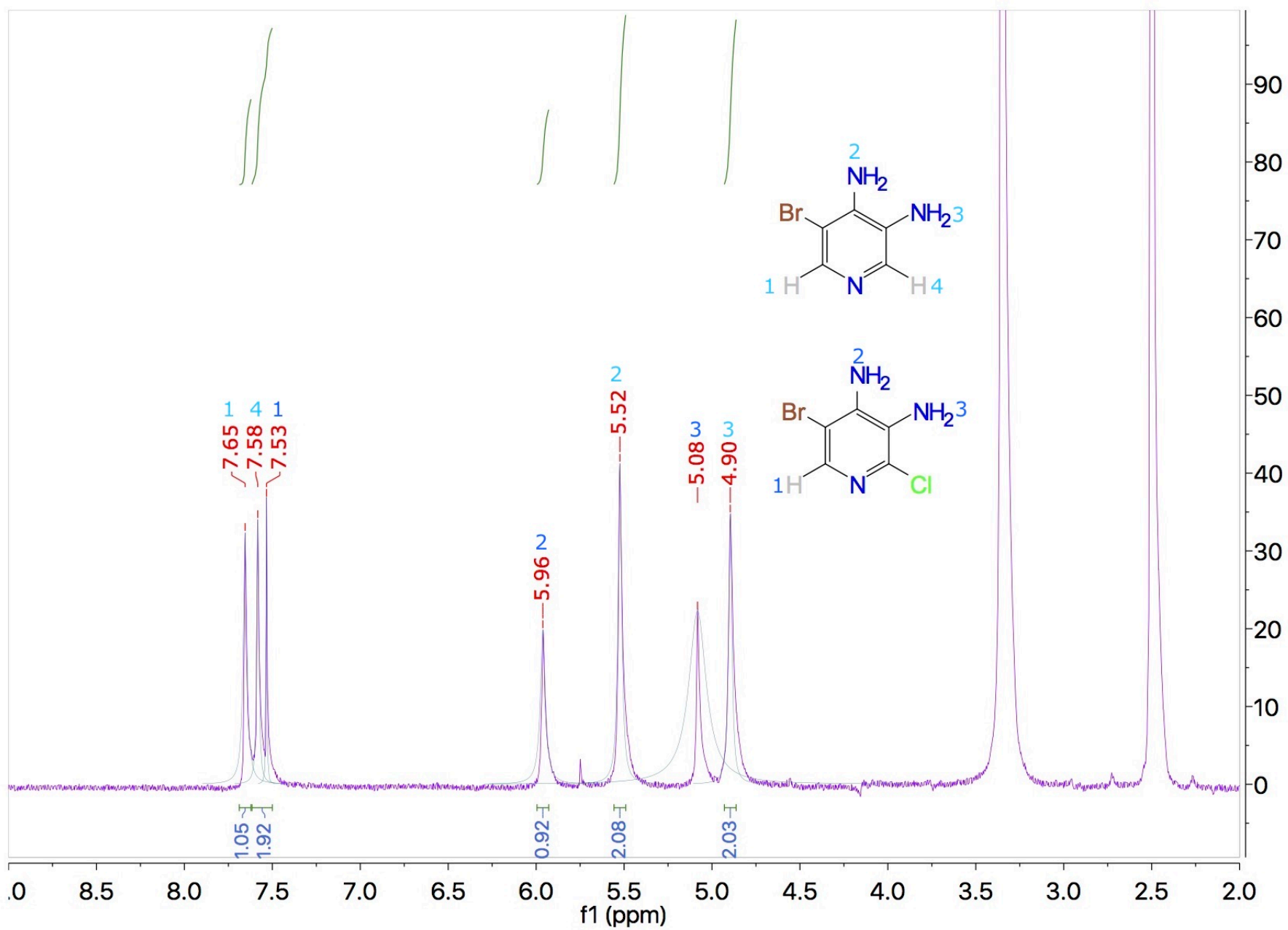
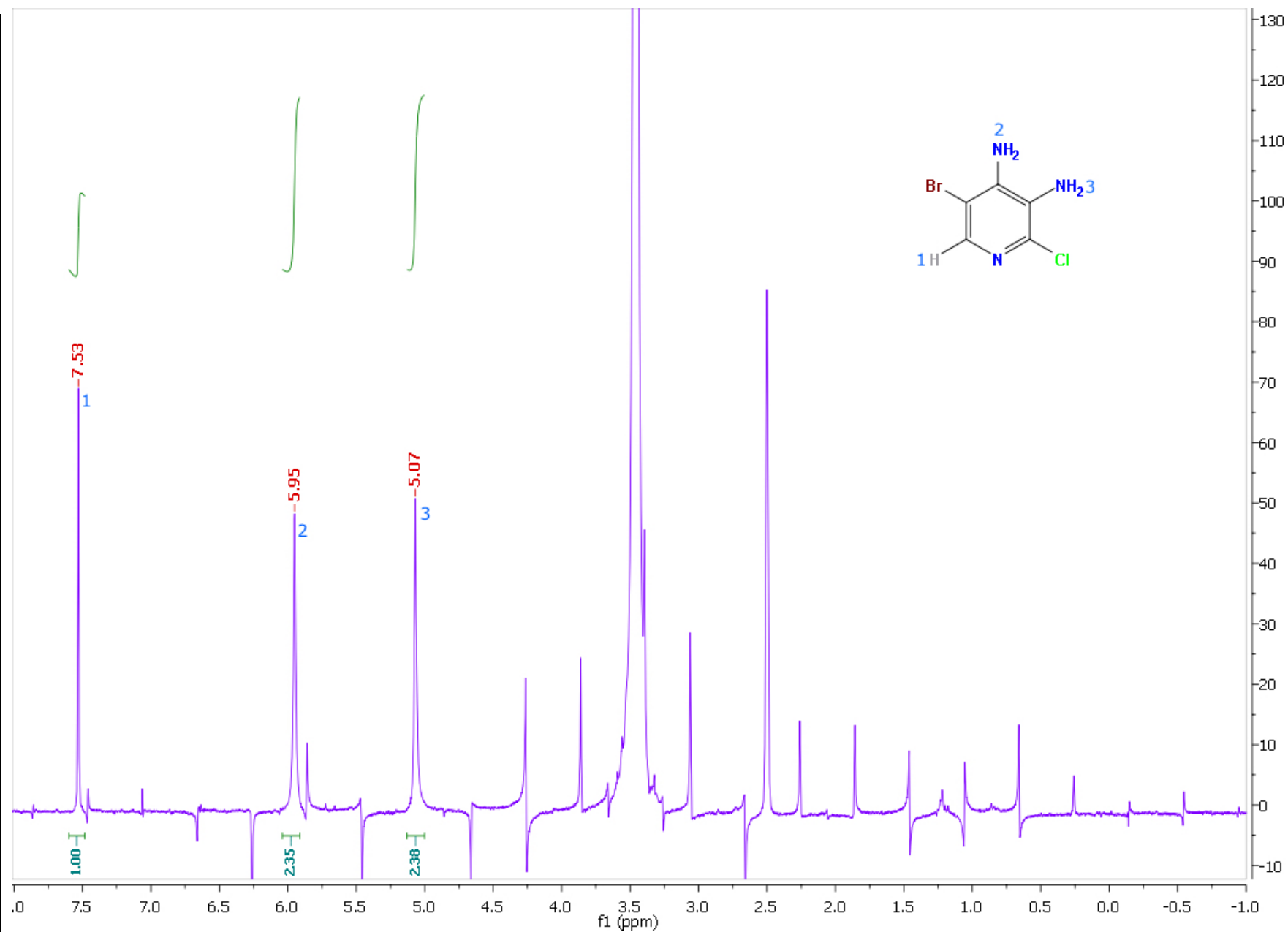


Figura 41. Espectro del compuesto 2.



**Figura 42.** Espectro del crudo de la reacción de reducción.



**Figura 43.** Espectro del compuesto 3.

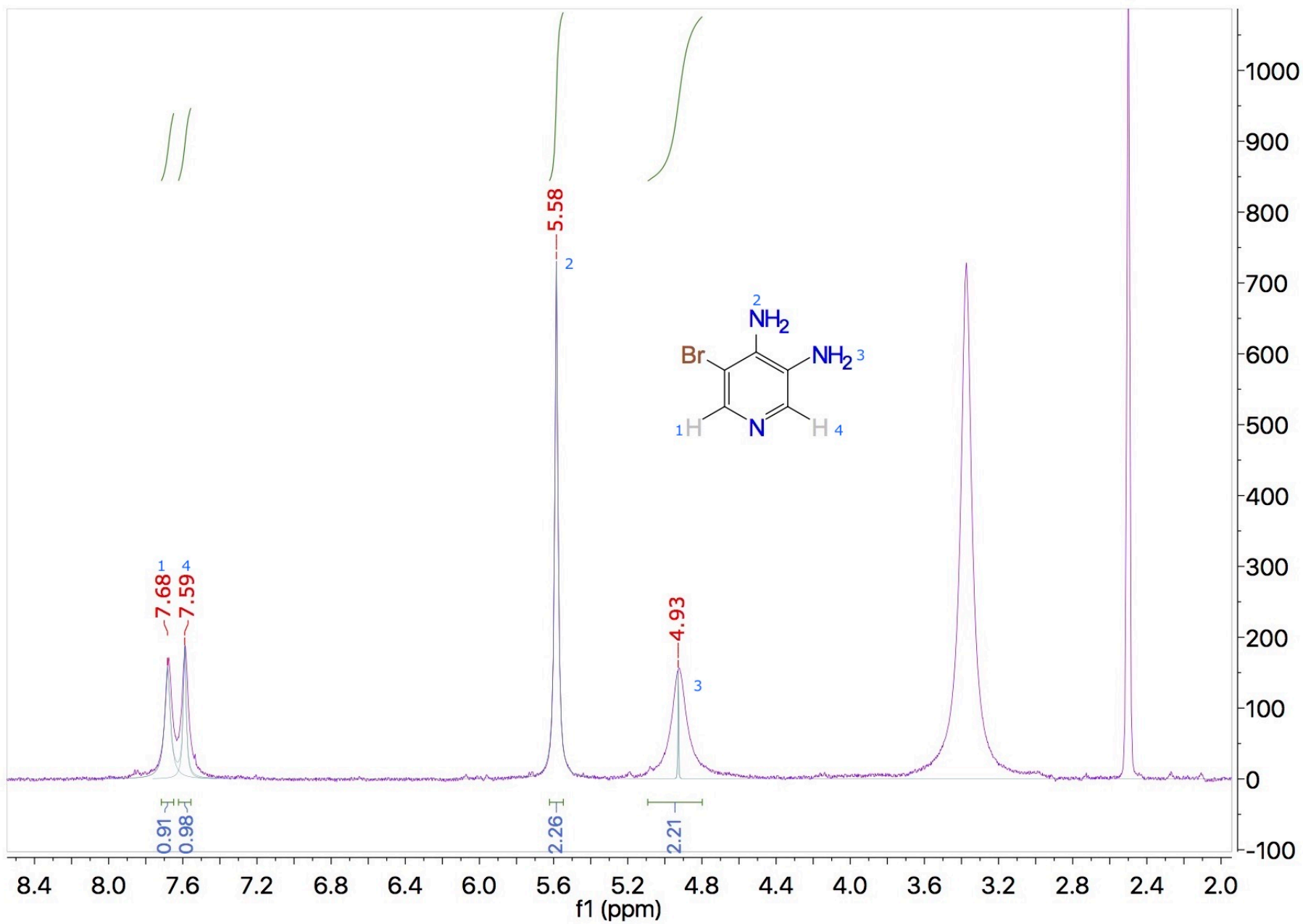
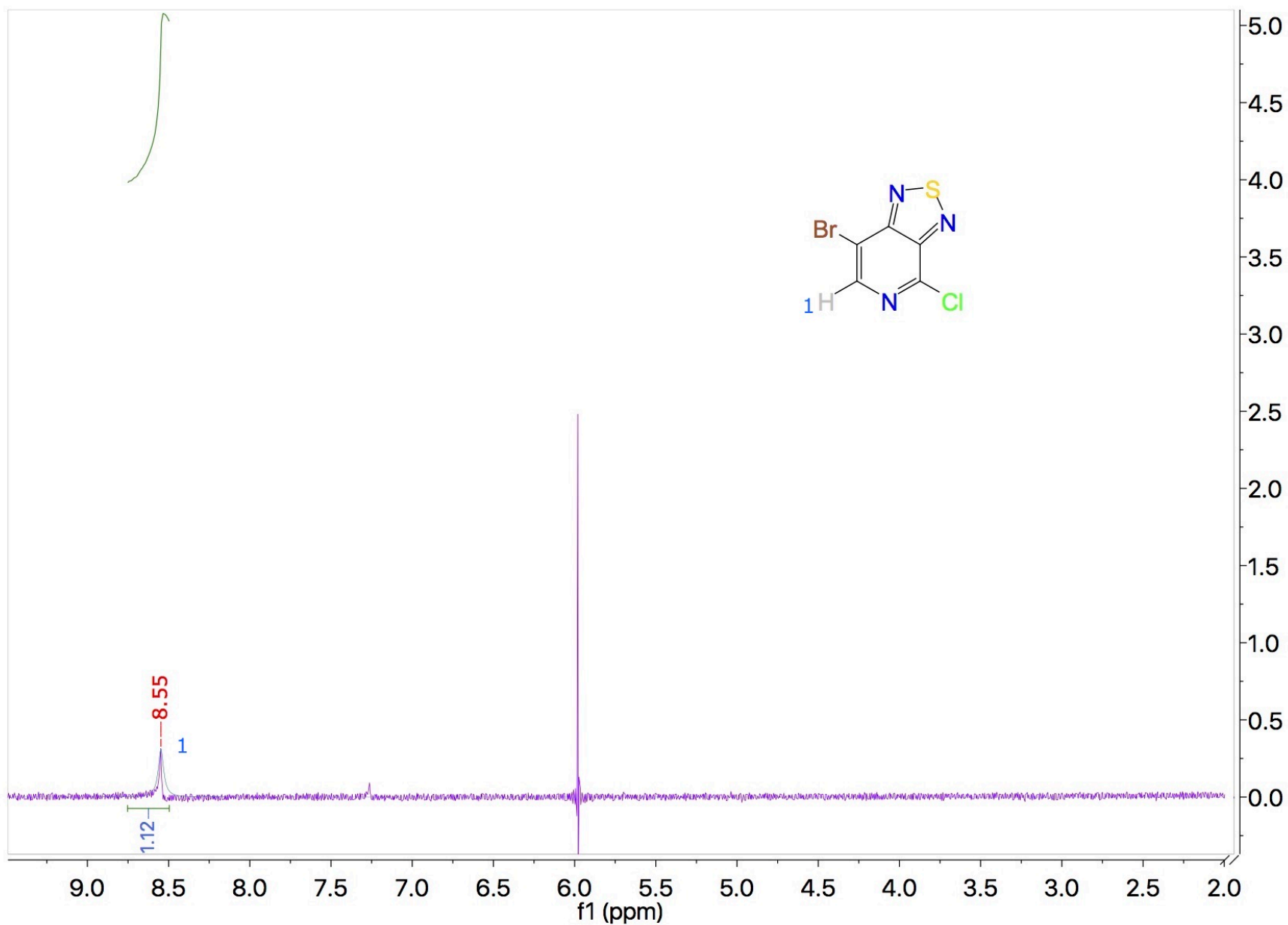


Figura 44. Espectro del compuesto 4.





**Figura 45.** Espectro del compuesto 5.

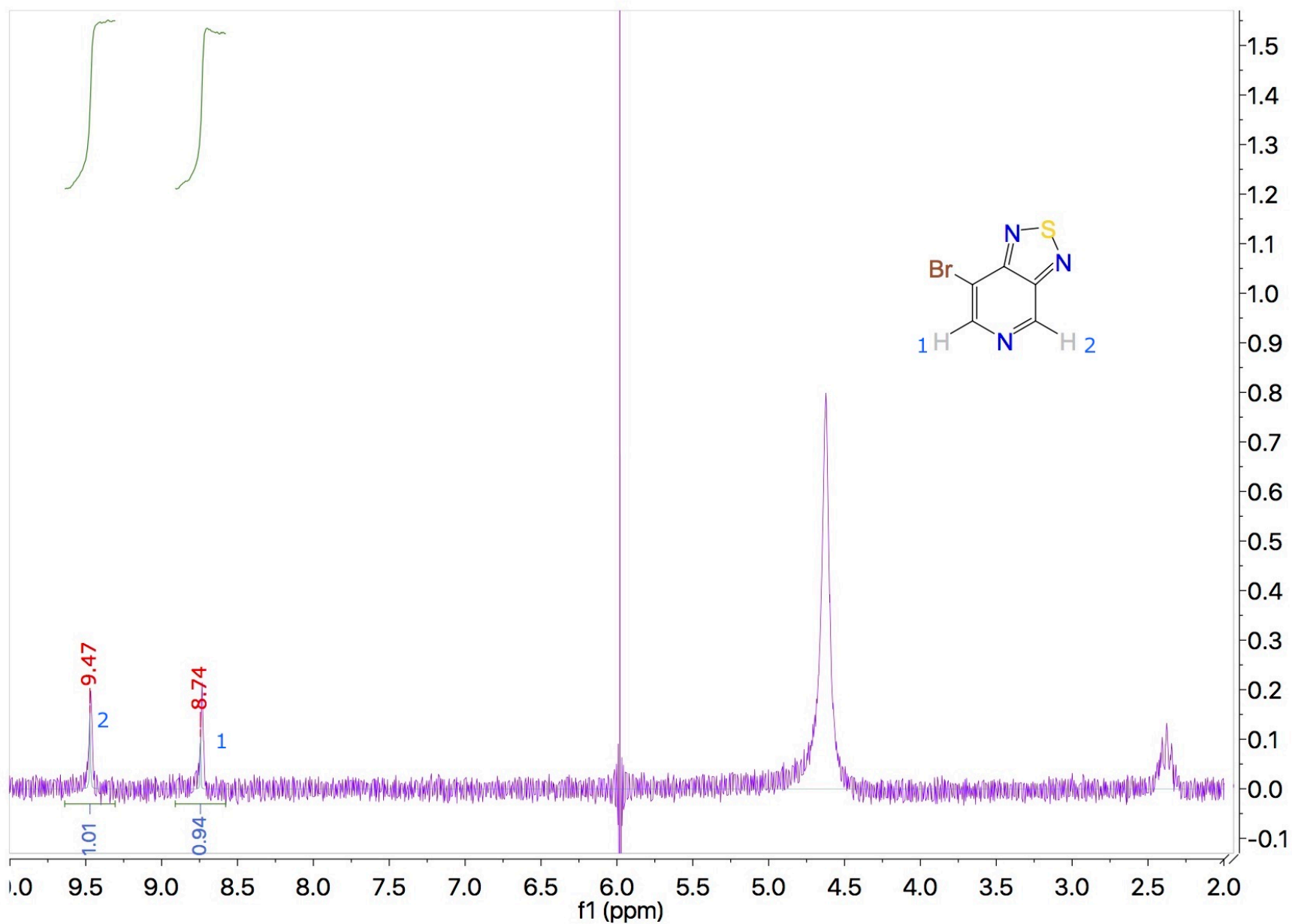


Figura 46. Espectro del compuesto 6.

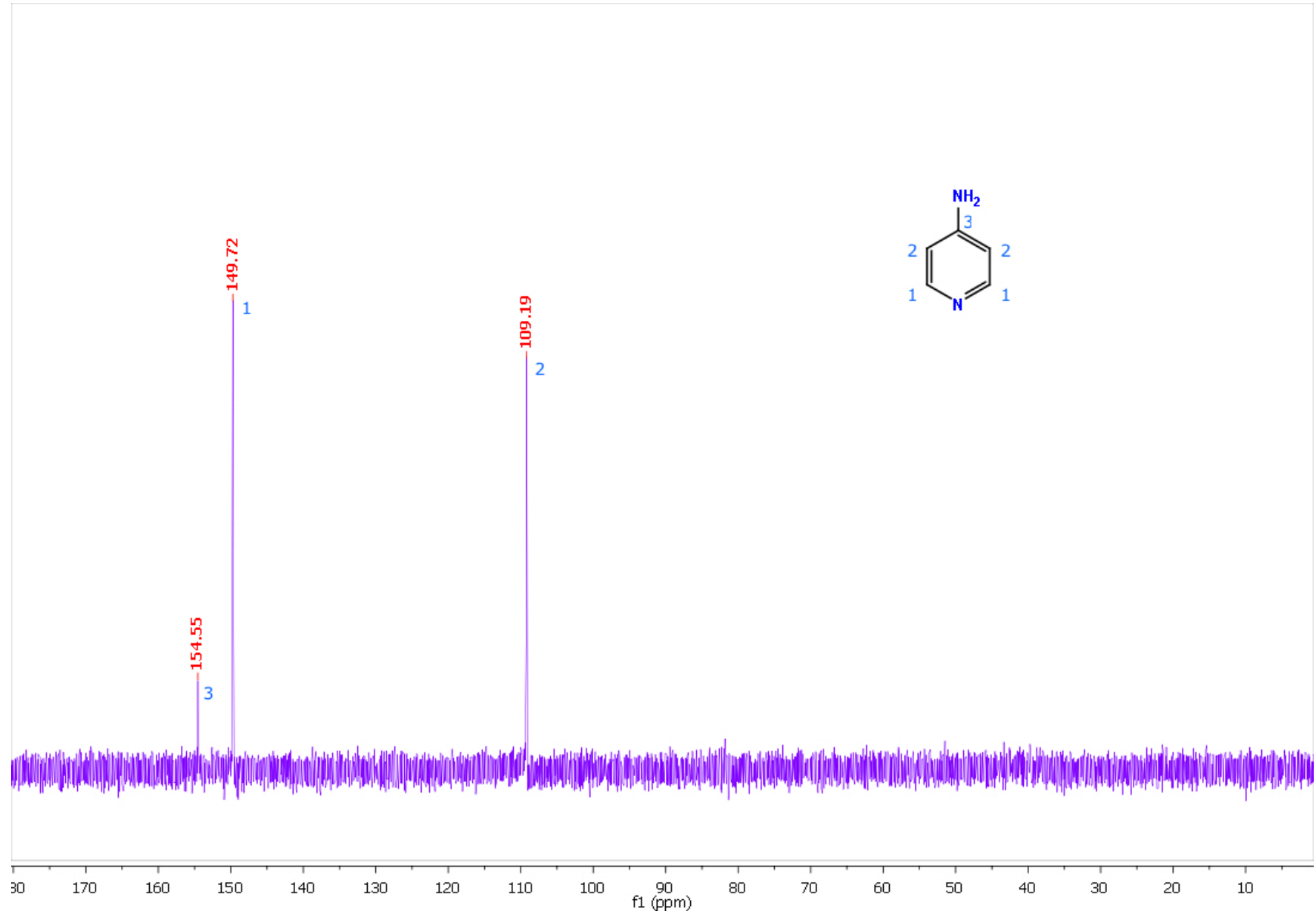
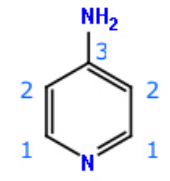
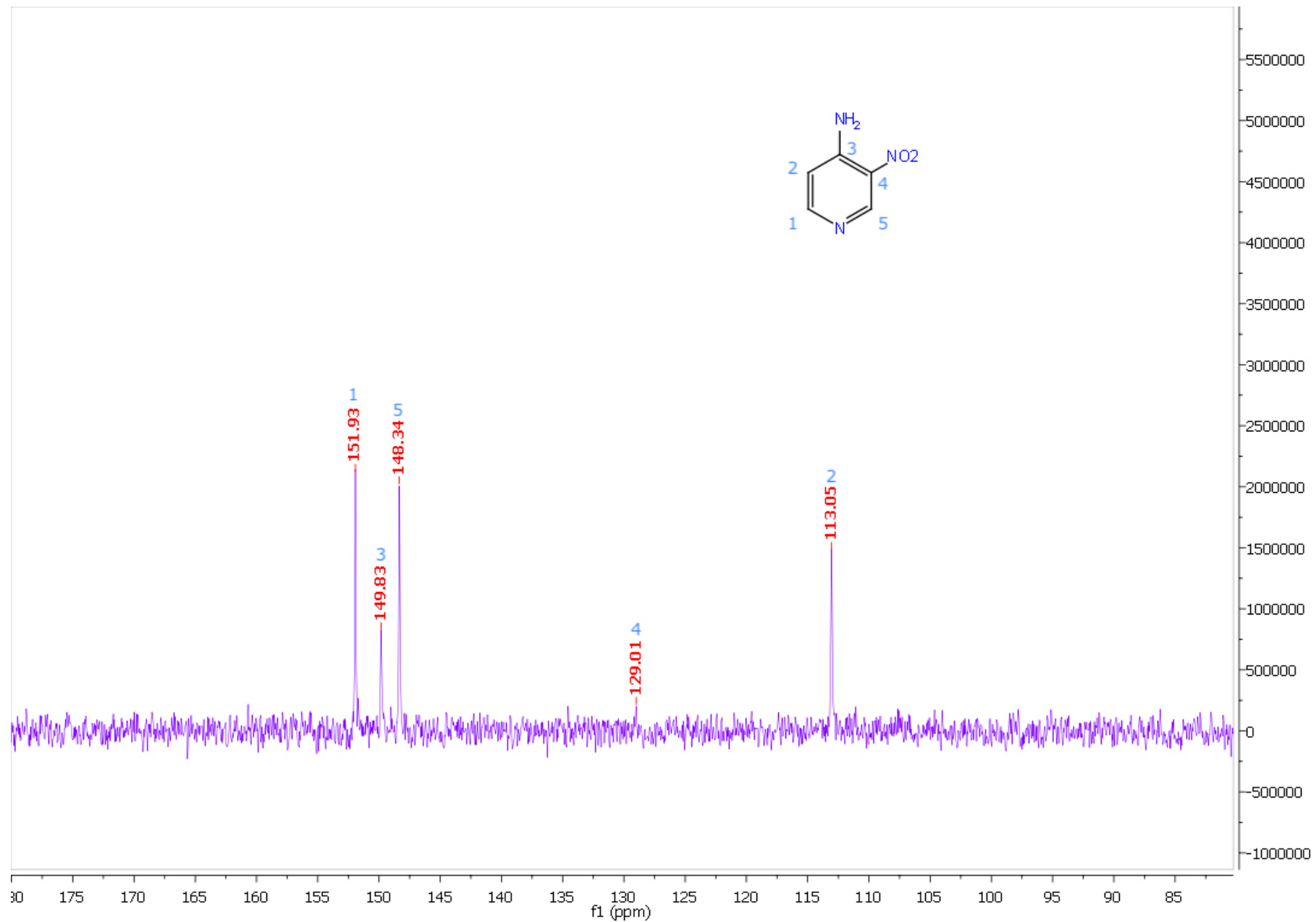


Figura 47. Espectro de la 4-aminopiridina.



**Figura 48.** Espectro del compuesto 1.

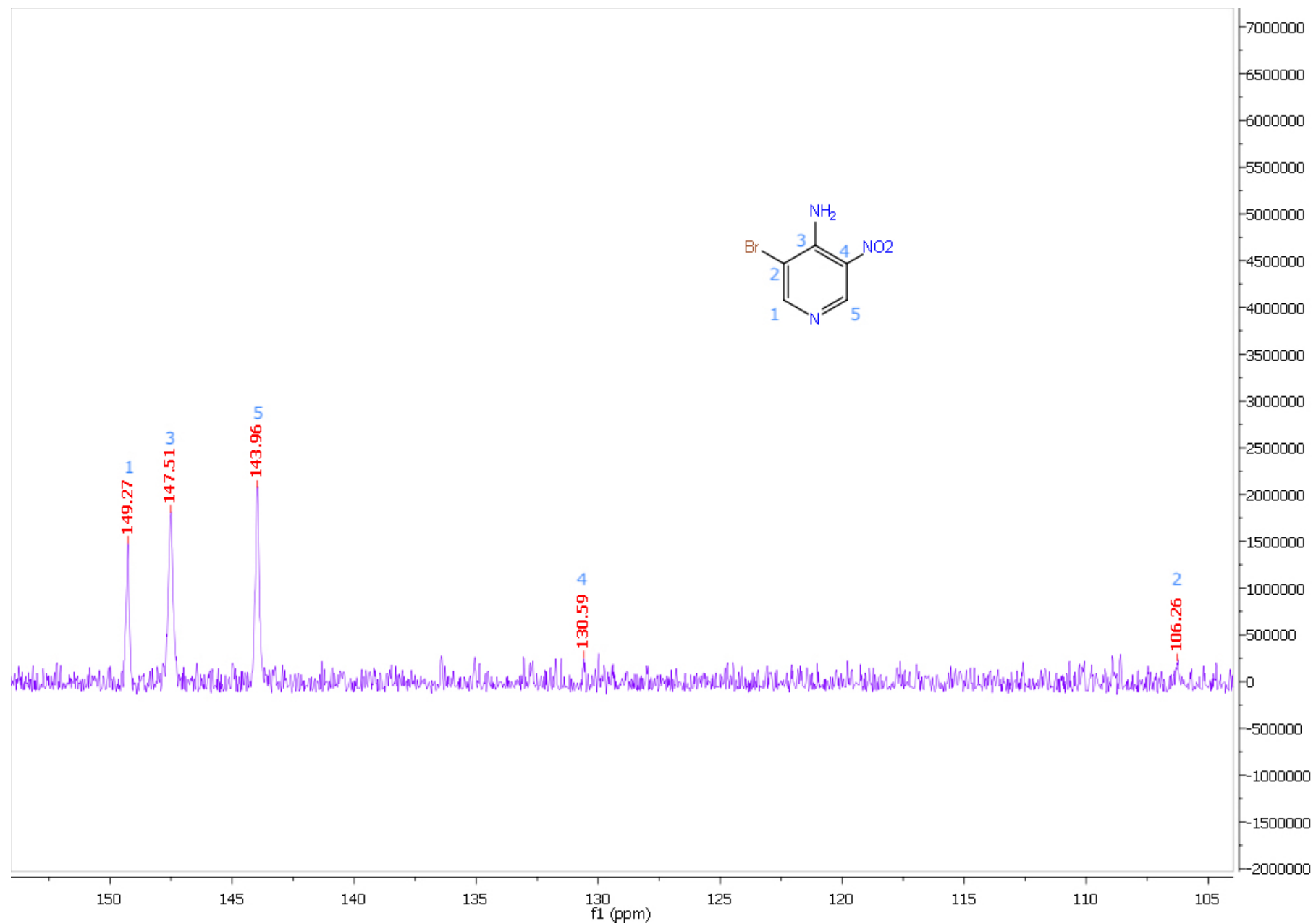
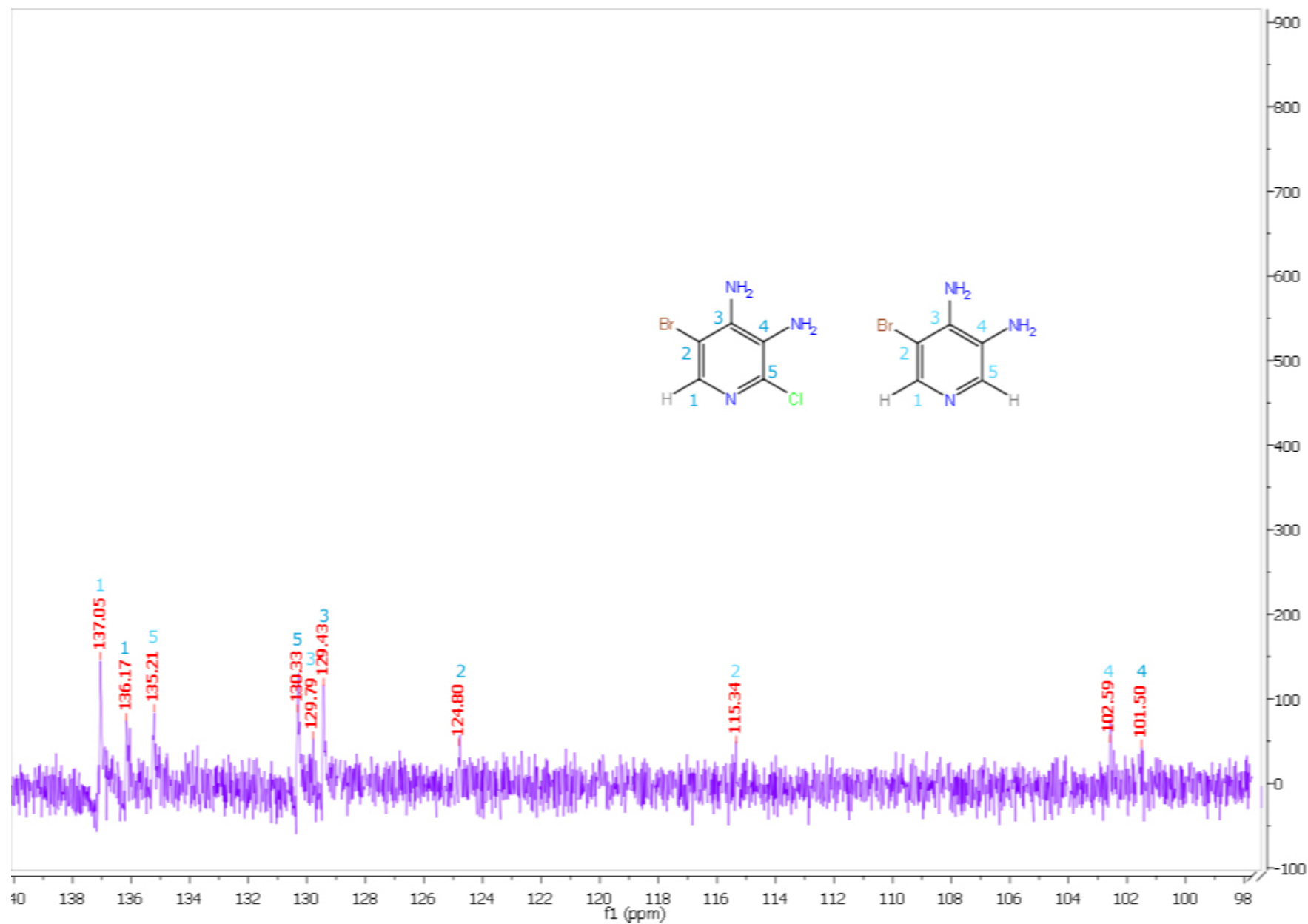


Figura 49. Espectro del compuesto 2.



**Figura 50.** Espectro de la mezcla de compuestos 3 y 4.

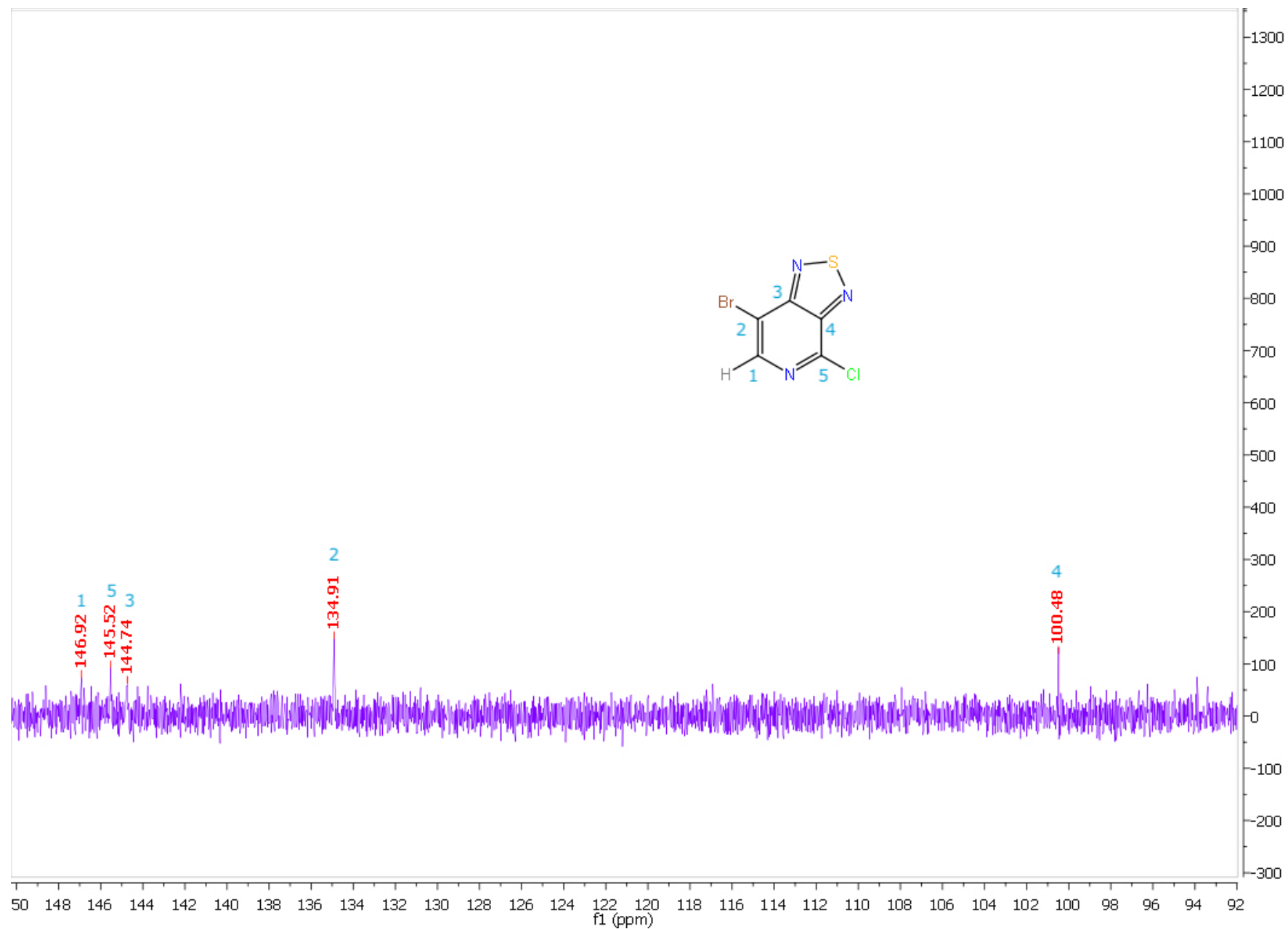


Figura 51. Espectro del compuesto 5.

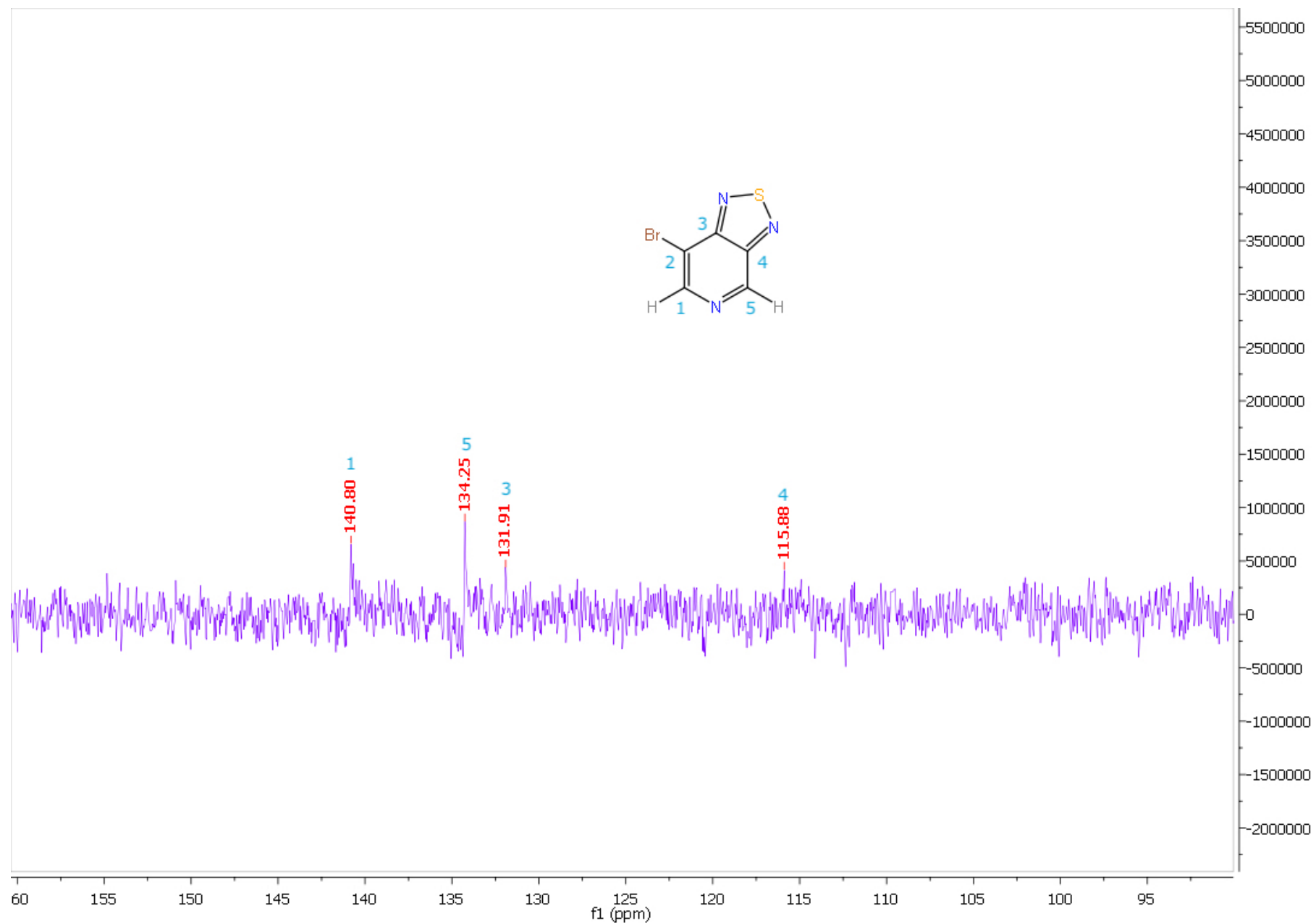


Figura 62. Espectro del compuesto 6.



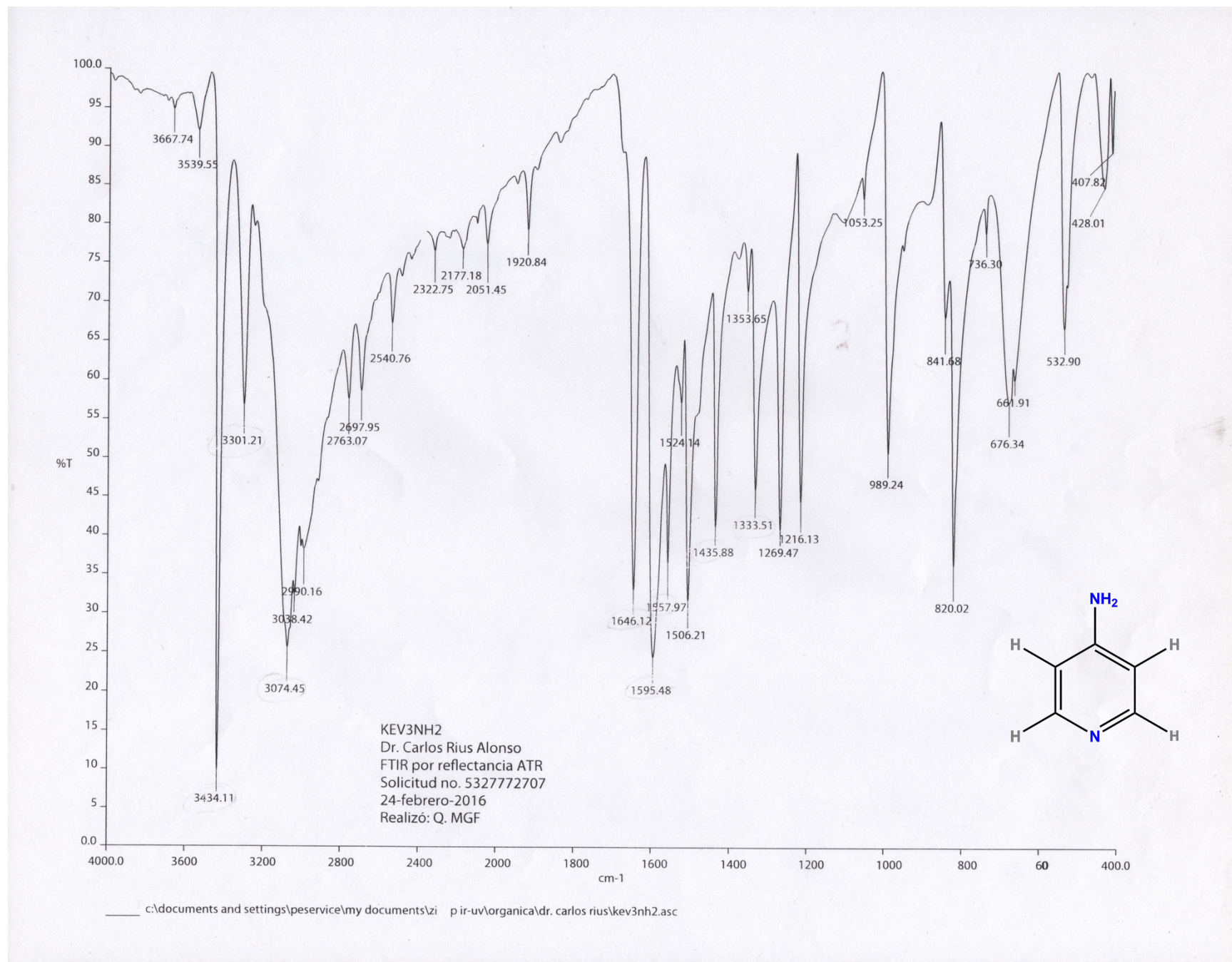
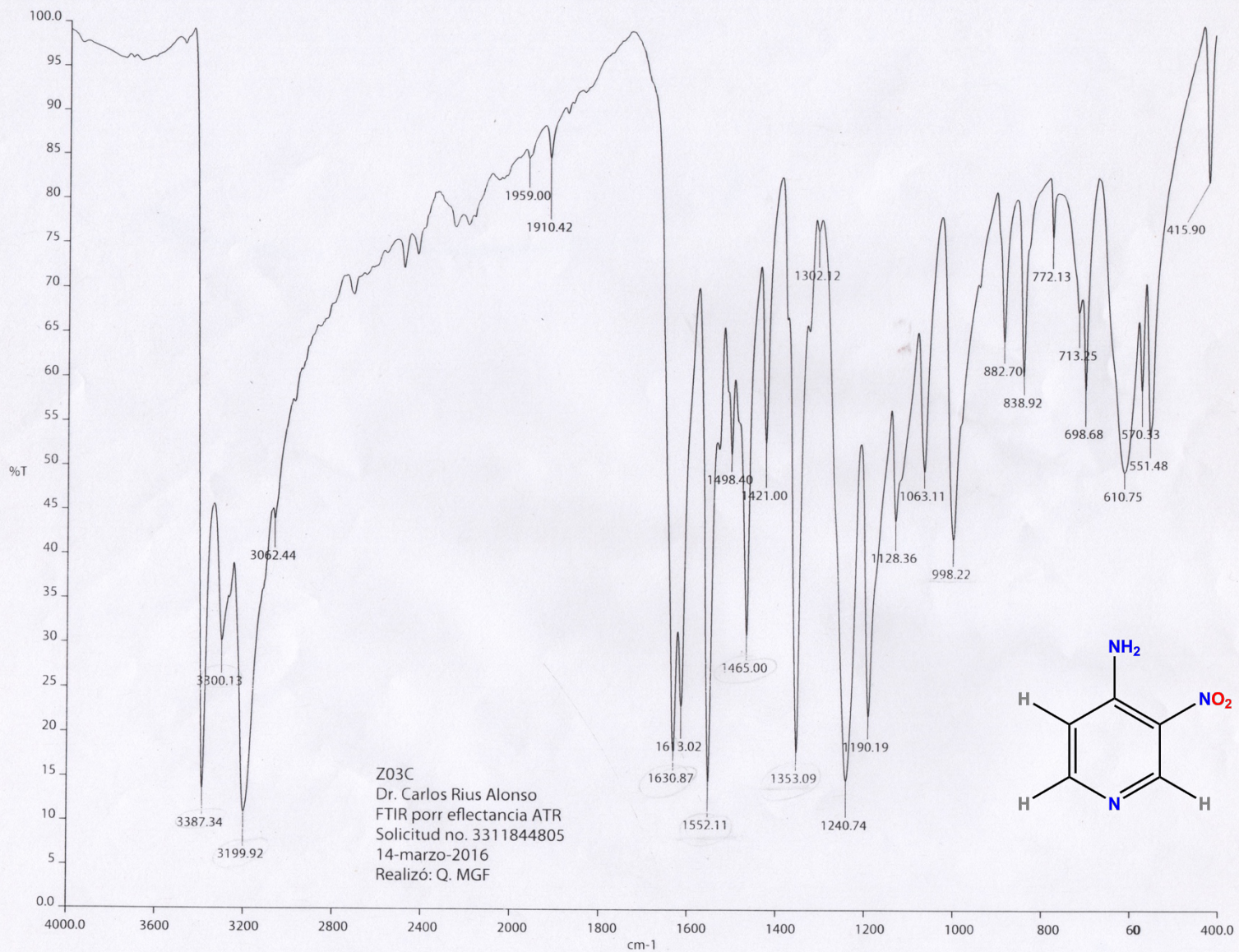


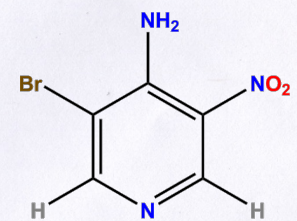
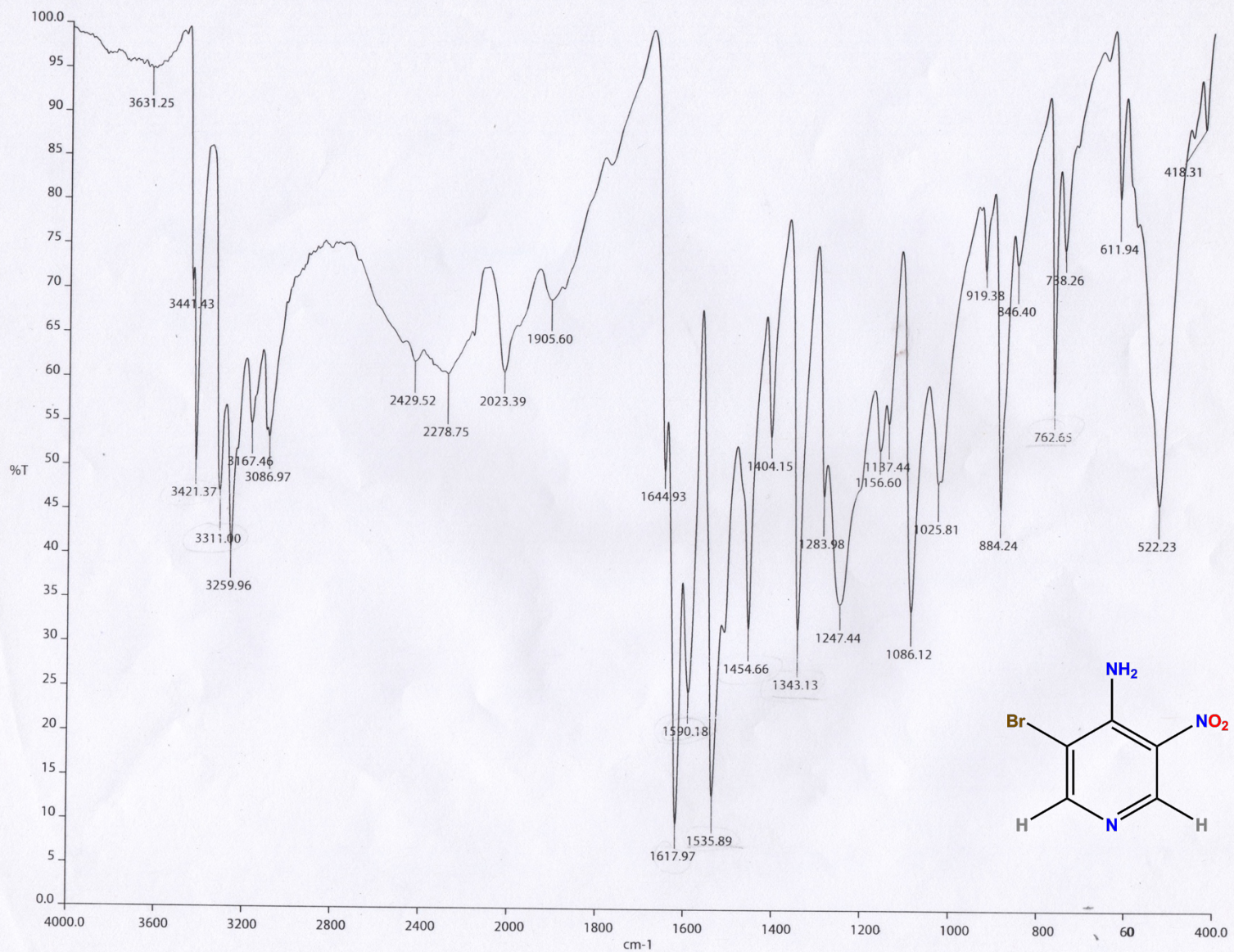
Figura 53. Espectro de la 4-aminopiridina.



Z03C  
 Dr. Carlos Rius Alonso  
 FTIR porr efectancia ATR  
 Solicitud no. 3311844805  
 14-marzo-2016  
 Realizó: Q. MGF

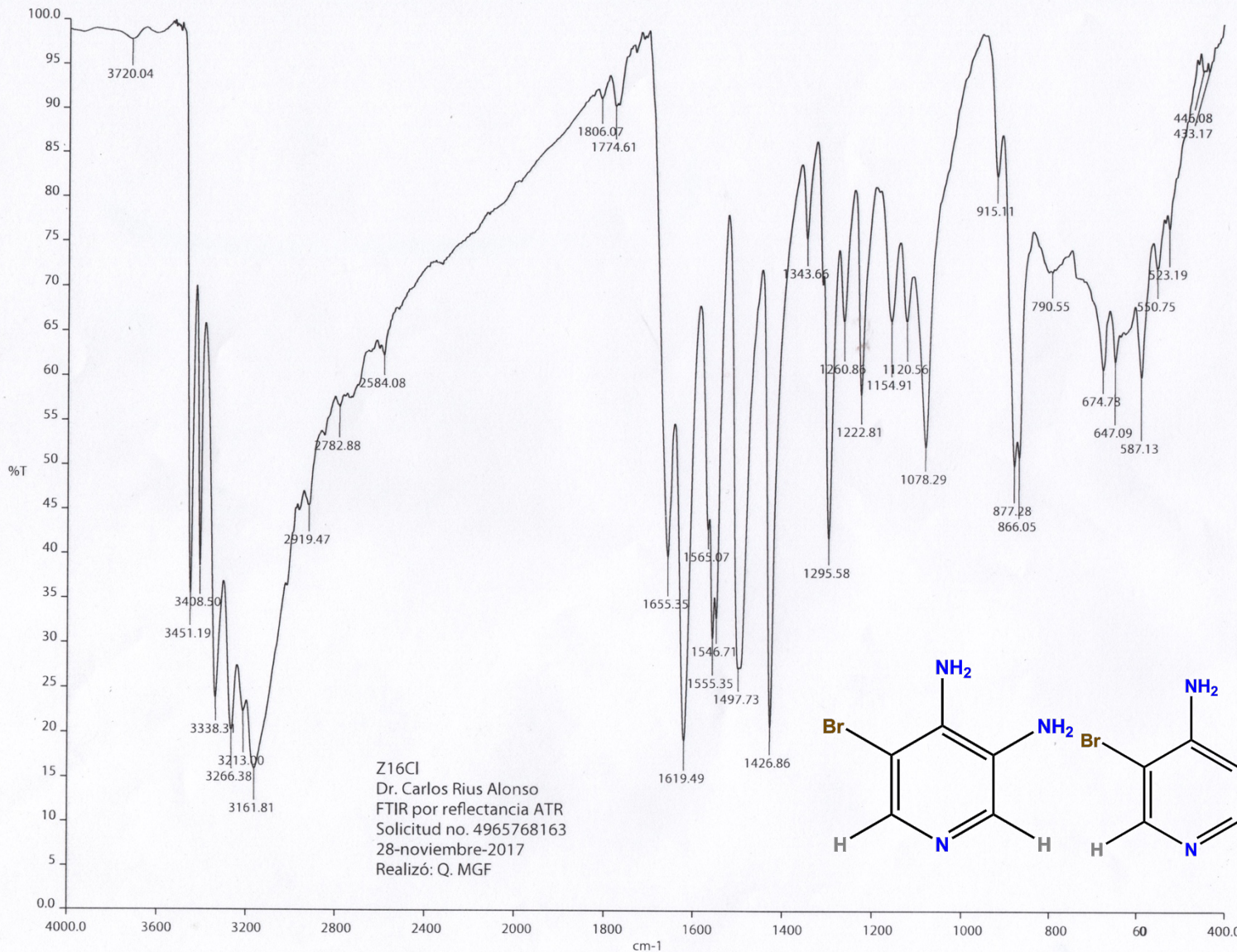
c:\documents and settings\peservice\my documents\zi p ir-uv\organica\dr. carlos rius\z03c.asc

Figura 54. Espectro del compuesto 1.



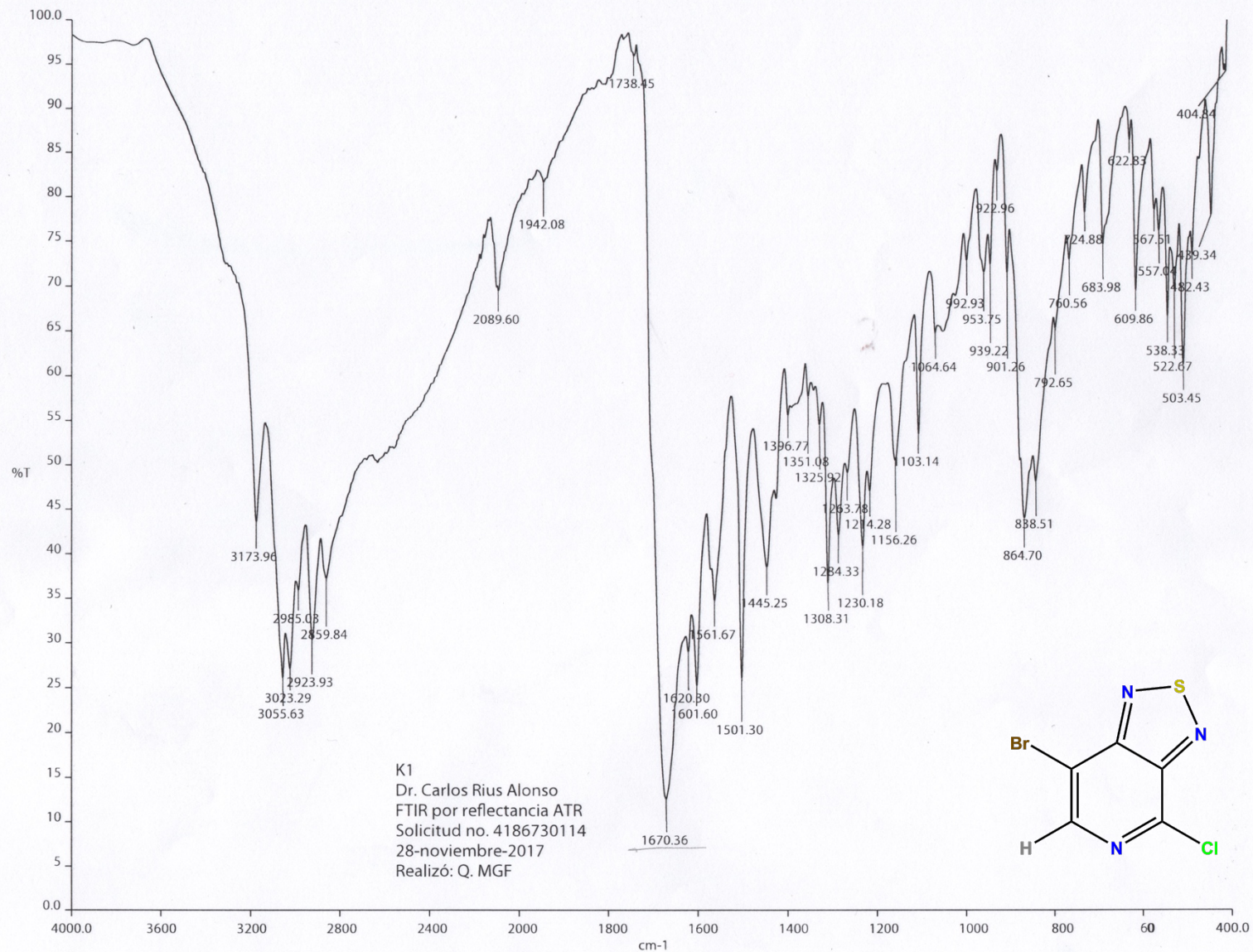
c:\documents and settings\peservice\my documents\zi p ir-uv\organica\dr. carlos rius\z07br.asc

Figura 55. Espectro del compuesto 2.



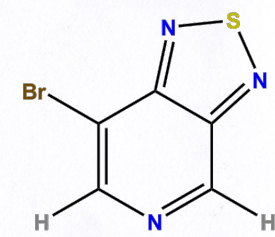
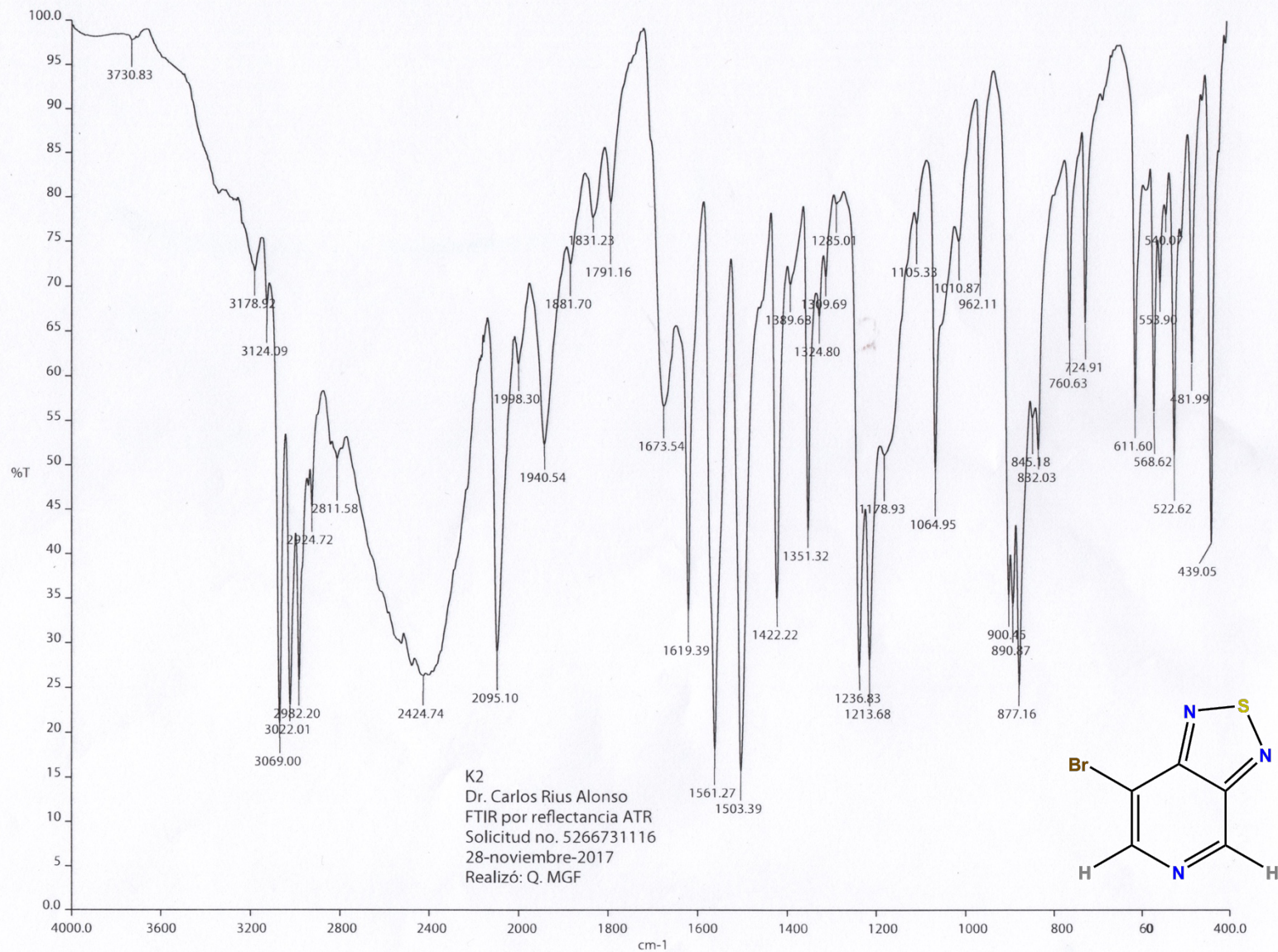
c:\documents and settings\peservice\my documents\zi p ir-uv\organica\dr. carlos rius\28nov2017\z16clas c

Figura 57. Espectro de la mezcla de compuestos 3 y 4.



c:\documents and settings\peservice\my documents\zi p ir-uv\organica\dr. carlos rius\28nov2017\k1.asc

Figura 58. Espectro del compuesto 5.



c:\documents and settings\peservice\my documents\zi p ir-uv\organica\dr. carlos rius\28nov2017\k2.asc

Figura 59. Espectro del compuesto 6.

### **XIII. Bibliografía.**

1. <http://www.worldometers.info/world-population/> consultado el 9/Febrero/2017 a las 19:40hrs.
2. Lewis, N. S. (2007). *Toward Cost-Effective Solar Energy Use*, Science 315(5813), 798-801.
3. Hosenuzzaman, M., Rahim, N. A., Selvaraj, J., Hasanuzzaman, M., Malek, A. B. M. A., Nahar, A. (2015). Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation, Renewable and Sustainable Energy Reviews 41(C), 284-297.
4. Kannan, N., Vakeesan, D. (2016). Solar energy for future world: - A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 62, 1092-1105.
5. Devabhaktuni, V., Alam, M., Depuru, S., Green II, R. C., Nims, D., and Near, C. (2013). Solar energy: trends and enabling technologies, Renew. Sustain. Energy Rev. 19, 555-564.
6. Barbosa-García, O., Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Rodríguez, M., Pérez-Gutiérrez, E., Meneses-Nava M. A., Pichardo, J. L., Ornelas, N., López de Alba, P. L. (2012). Celdas Solares Orgánicas como Fuente de Energía Sustentable, Acta Universitaria, 22(5), 36-48.
7. Bilgili, M., Ozbek, A., Sahin, B., Kahraman, A. (2015). An overview of renewable electric power capacity and progress in new technologies in the world, Renewable and Sustainable Energy Reviews 49, 323-334.
8. Schou, P. (2000). Polluting non-renewable resources and growth, Environ. Resour. Econ., 16(2), 211-227.
9. IEA. Deploying renewables, 2011.
10. Phuangpornpitak, N., Kumar, S. (2007). Hybrid systems for rural electrification in Thailand, Renew. Sustain. Energy Rev., 11(7), 1530-1543.
11. <https://www.iea.org/newsroom/news/2016/july/renewable-energy-continuing-to-increase-market-share.html> consultado el 24/Enero/2017.
12. Panwar, N., Kaushik, S., Kothari, S., (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: a review, Renew. Sustain. Energy Rev., 15(3), 1513-1524.
13. Nozik, A. J., (1978). Photoelectrochemistry: applications to solar energy conversion, Annual Rev. Phys. Chem., 29(1), 189-222.
14. Tsoutsous, T., Frantzeskaki, N., Gekas, V. (2005). Environmental impacts from the solar energy technologies, Energy Policy, 33(3), 289-296.
15. Schlamadinger, B., Apps, M., Bohlin, F., Gustavsson, L., Jungmeier, G., Marland, G., Pingoud, K., and Savolainen, I. (1997). Towards a standard methodology for greenhouse gas balances of bioenergy systems in comparison with fossil energy systems, Biomass energy, 13(6), 359-375.
16. Solar GIS, Global Horizontal Irradiation (GHI); 2016, (<http://solargis.com/assets/graphic/free-map/GHI/Solargis-World-GHI-solar-resource-map-en.png>) consultado el 21 de Marzo de 2017.
17. Ragoussi, M. E., and Torres, T. (2015). New Generation Solar Cells: Concepts, Trends and Perspectives, Chem. Commun. 51(19), 3957-3972.

18. IEA. *Solar Energy Perspectives*, 2011.
19. EPIA, European Photovoltaic Industry Association, *Global market outlook for photovoltaics*, 2013.
20. <http://www.economist.com/blogs/graphicdetail/2012/12/daily-chart-19> consultado el 31 de Marzo de 2017.
21. Yamaguchi, M. (2001). Present status and prospects of photovoltaic technologies in Japan, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 5(2), 113-135.
22. Jungbluth, N., (2005). Life cycle assessment of crystalline photovoltaics in the Swissecoinvent database, *Prog. Photovol. Appl. Res.*, 13(5), 429-446.
23. Zhang, H.L., Van Gerven, T., Baeyens, J., Degreve, J. (2014). Photovoltaics: reviewing the European feed in tariffs and changing PV efficiencies and costs, *Sci. World J.* 2014, 1-10.
24. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., (2012). Solar Cell efficiency tables (version 39), *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20(1), 12-20.
25. Dou, L., You, J., Hong, Z., Xu, Z., Li, G., Street, R. A., and Yang, Y. (2013). A decade of Organic/polymeric Photovoltaic Research, *Adv. Mater.* 25(46), 6642–6671.
26. Kippelen, B., and Bradas, J. (2009). Organic Photovoltaics, *Energy Environ. Sci.*, 2(3), 251-261.
27. Etxebarria, I., Ajuria, J., and Pacios, R. (2015). Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%., *Organic Electronics* 19, 34–60.
28. Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C., and Brabec, C. J. (2009). Organic tandem solar cells: a review, *Energy Environ. Sci.* 2(4), 347-363.
29. Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells, *Nature* 414(6861), 338-344.
30. Beek, W. J. E., Wienk, M. M., and Janssen, R. A. J. (2004). Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer, *Adv. Mater.* 16(12), 1009-1013.
31. Brabec, C. J., Gowrisanker, S., Halls, J. J. M., Laird, D., Jia, S., and Williams, S. P. (2010). Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.* 22(34), 3839–3856.
32. O'Regan, B., Grätzel M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature* 353(6346), 737-740.
33. Goetzberger, A., Luther, J., and Willeke, G. (2002). Solar Cells: past, present, future, *Solar energy materials & solar cells* 74, 1-11.
34. Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A. J., Wudl F. (1992). Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, *Science* 258(5087), 1474-1476.
35. Shaheen S. E., Brabec C. J., Sariciftci, N. S., Padinger, F., Fromherz, T., and Hummelen, J. C. (2001). 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 78(6), 841-843.
36. Kim, J. Y., Kim, S. H., Lee, H. H., Ma, W., Gong, X., Heeger, A. J. (2006). New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. *Adv. Mater.* 18(5), 572–576.



37. Peumans, P., Forrest, S. R. (2001). Very high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C<sub>60</sub> photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 79(1), 126-128.
38. Saunders, B. R. (2008). Turner, M., Nanoparticle-polymer photovoltaic cells, *Adv. Colloid Interface Sci.* 138(1), 1-23.
39. Nelson, J., (2002). Organic Photovoltaic Films, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6(1), 87 - 95.
40. Hoppe, H., and Sariciftci, N. S. (2004). Organic solar cells: an overview, *J. Mater. Res.* 19(7), 1924-1945.
41. Tang, C. W. (1986). Two layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48(2), 183-185.
42. Yu, G., and Heeger, J. (1995). Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, *J. Appl. Phys.* 78(7), 4510-4515.
43. Kaur, N., Singh, M., Pathak, D., Wagner, T., and Nunzi, J.M. (2014). Organic materials for photovoltaic applications: review and mechanism, *Synthetic Metals* 190, 20-26.
44. Yan, J., and Saunders, B. R. (2014). Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells, *RSC Adv.* 4(82), 43286-43314.
45. Deibel, C., Dyakonov, V. (2010). Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells, *Rep. Prog. Phys.*, 73(9), 09640.
46. Heeger, A. J. (2014). Bulk heterojunction solar cells: understanding the mechanism of operation, *Adv. Mater.* 26(1), 10-27.
47. Lu, L., Kelly, M. A., You, W., and Yu, L. (2015). Status and prospects for ternary organic photovoltaics, *Nphoton* 9(8), 491-500.
48. Halls, J. J. M., Pichler, K., Friend, R. H., Moratti, S. C., and Holmes, A. B. (1996). Exciton diffusion and dissociation in a poly-(p-phenylenevinylene)/C<sub>60</sub> heterojunction photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 68(22), 3120-3122.
49. Gong, X., Tong, M., Brunetti, F. G., Seo, J., Sun, Y., Moses, D., Wudl, F., Heeger, A. J. (2011). Bulk heterojunction solar cells with large open-circuit voltage: electron transfer with small donor/acceptor energy offset, *Adv. Mater.* 23(20), 2272-2277.
50. Spanggaard, H., and Krebs, F. C. (2004). A brief history of the development of organic polymeric photovoltaics, *Solar energy materials & solar cells* 83(2-3), 125-146.
51. Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N., S. (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.* 107(4), 1324-1338.
52. Nüesch, F., Rotzinger, F., Si-Ahmed, L., and Zuppiroli, L. (1998). Chemical potential shifts at organic device electrodes induced by grafted monolayers, *Chem. Phys. Lett.* 288(5-6), 861-867.
53. Zaumseil, J., Sirringhaus, H. (2007). Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors, *Chem. Rev.* 107(4), 1296-1323.
54. Wannier, G. H. (1937). The structure of electronic excitation levels in insulating crystals, *Phys. Rev.* 52(3), 191-197.
55. Pope, M., Swenberg, C. E. (1999). *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford

Univ.

56. Moliton, A., and Nunzi, J.-M. (2006). How to model the behavior of organic photovoltaic cells, *Polym. Int.* 55(6), 583–600.
57. Scharber, M.C., Sariciftci N. S. (2013). Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Progress in Polymer Science* 38(12), 1929–1940.
58. Yuan, Y., Reece, T. J., Sharma, P., Poddar, S., Ducharme, S., Gruverman, A., Yang, Y., and Huang, J., (2011). Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers, *Nmat* 10(4), 296-302.
59. Wurfel, W. (2005). *Physics of Solar Cells*, Wiley-VCH.
60. Bagher, A. M. (2014). Introduction to Organic Solar Cells, *Sustainable Energy*, 2(3), 85-90.
61. Sánchez-Carrera, R. S. S., Atahan, S., Schrier, J., and Aspuru-Guzik, A. (2010). Theoretical characterization of the air-stable, high-mobility Dinaphtho[2,3-b:2'3'-f]thieno[3,2-b]-thiophene Organic Semiconductor, *J. Phys. Chem. C.* 114(5), 2334–2340.
62. Shoaee, S., Clarke, T. M., Eng, M. P., Huang, C., Barlow, S., Espíldora, E., Delgado, J. L., Campo, B., Marder, S. R., Heeney, M., McCulloch, I., Martín, N., Vanderzande, D., Durrant, J. R. (2012). Charge photogeneration in donor/acceptor organic solar cells, *J. Photon Energy*, 2(1), 021001.
63. Dennler, G., Scharber, M. C., Brabec, C. J. (2009). Polymer fullerene bulk heterojunction solar cells, *Adv. Mater.* 21(13), 1323–1338.
64. Ishii, T., Kanehama, R., Aizawa, N., Yamashita, M., Matsukawa, H., Sugiura, K., Miyasaka, H., Kodama, T., Kikuchi, K., Ikemoto, I., Tanaka, H., Marumoto, K., and Kuroda, S. (2001). Fullerene C<sub>60</sub> exhibiting a strong intermolecular interaction in a cocrystallite with C<sub>4</sub> symmetrical cobalt tetrakis(di-tertbutylphenyl)porphyrin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 0(20), 2975-2980.
65. Hou, J., Guo, X. (2013). Active layer materials for organic solar cells, *Org. Sol. Cells Green Energy Technol.* 42, 17-42.
66. Hummelen, J. C., Knight, B. W., Lepeq, F., Wudl, F. (1995). Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives, *J. Am. Org. Chem.* 60(3), 532-538.
67. Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH Publishers.
68. Cheng, Y. J., Yang, S. H., and Hsu, C. S. (2009). Synthesis of conjugated polymers for organic solar cells applications, *Chem. Rev.* 109(11), 5868-5923.
69. Bundgaard, E., and Krebs, F. C. (2007). Low band gap polymers for organic photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91(11), 954-985.
70. Etxebarria, I., Ajuria, J., Pacios, R. (2015). Polymer: fullerene solar cells: materials, processing issues, and cell layouts to reach power conversion efficiency over 10%, a review, *J. Photon. Energy*, 5(1), 057214.
71. Krebs, F. C., Spanggaard, K., Kjær, T., Biancardo, M., Alstrup, J. (2007). Large area plastic solar

- cell modules, *Mater. Sci. Eng. B.* 138, 106-111.
72. Al-Ibrahim, M., Ambacher, A. (2005). Effects of solvent and annealing on the improved performance of solar cells based on poly(3-hexylthiophene): fullerene, *Appl. Phys. Lett.* 86(20), 201120.
73. Havinga, E., Hoeve, W., Wynberg, H. (1992). A new class of small band gap organic polymer conductors, *Polym. Bull.* 29(1-2), 119-126.
74. Zhang, Q. T., and Tour, J. M. (1998). Alternating donor/acceptor repeat units in polythiophenes. Intramolecular charge transfer for reducing band gaps in fully substituted conjugated polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 120(22), 5355-5362.
75. Van Mullekom, H. A. M., Vekemans, J. A. J. M., Havinga, E. E., Meijer, E. W. (2001). Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers, *Mater. Sci. Eng. R.* 32(1), 1-40.
76. Brocks, G., and Tol, A. (1996). Small band gap semiconducting polymers made from dye molecules: polysquiaraines, *J. Phys. Chem.* 100(5), 1838-1846.
77. Svensson, M., Zhang, F., Veenstra, S. C., Verhees, W. J.H., Hummelen, C., Kroon, J. M., Inganäs, O., Andersson, M. R. (2003). High-performance polymer solar cells of an alternating polyfluorene copolymer and a fullerene derivative, *Adv. Mater.* 15(12), 988-991.
78. Olivares-Amaya, R., Amador-Bedolla, C., Hachmann, J., Atahan-Evrenk, S., Sánchez-Carrera, R. S., Vogt, L., and Aspuru-Guzik, A. (2011). Accelerated computational discovery of high-performance materials for organic photovoltaics by means of cheminformatics, *Energy Environ. Sci.* 4(12), 4849-4861.
79. Blouin, N., Michaud, A., Leclerc, M. (2007). A low band gap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high performance solar cells, *Adv. Mater.* 19(17), 2295- 2300.
80. Park, S., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J., Moses. D., Leclerc, M., Lee, K., Heeger, A. (2009). Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, *Nat. Photonics* 3(5), 297-302.
81. Hachmann, J., Olivares-Amaya, R., Atahan-Evrenk, S., Amador-Bedolla, C., Sánchez-Carrera, R. S., Gold-Parker, A., Vogt, L., Brockway, A. M., and Aspuru-Guzik, A. (2011). The Harvard Clean Energy Project: Large-scale computational screening and design of organic photovoltaics on the world community grid, *J. Phys. Chem. Lett.* 2(17), 2241-2251.
82. <http://cepdb.molecularspace.org> consultado el 18/Abril del 2017.
83. Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., and Brabec, C. J. (2006). Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - towards 10% energy-conversion efficiency, *Adv. Mater.* 18(6), 789-794.
84. Hachmann, J., Olivares-Amaya, R., Jinich, A., Appleton, A. L., Blood-Forsythe, M. A., Seress, L., Román- Salgado, R., Trepte, K., Atahan-Evrenk, S., Er, S. Shrestha, S., Mondal, R., Sokolov, A., Bao, Z., and Aspuru-Guzik, A. (2014). Lead candidates for high-performance organic

- photovoltaics from high-throughput quantum chemistry - the Harvard Clean Energy Project, *Energy Environ. Sci.* 7(2), 698-704.
85. Chen, J., Cao, Y. (2009). Development of novel conjugated donor polymers for high-efficiency bulk-heterojunction photovoltaic devices, *Acc. Chem. Res.* 42(11), 1709-1718.
86. Paquette, L. A. (1978). *Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*, The Benjamin Cummings Publishing Company Inc.
87. Harris, M. G., Stewart, R. (1977), Amino group acidity in aminopyridines and aminopyrimidines, *Can. J. Chem.* 55(21), 3800-3806.
88. Clayton, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P. (2001). *Organic Chemistry*, Oxford University Press.
89. Bruice, P. Y. (1995). *Organic Chemistry*, Prentice Hall.
90. Joule, J. A., Mills, K. (2002). *Heterocyclic Chemistry*, Blackwell Publishing.
91. Friedl, F. (1913). Über das  $\beta$ -nitropyridin und einige seiner Reduktionsprodukte, *Monatshefte für Chemie* 34(5), p. 759-767.
92. den Hertog, H. J., and Overhoff, J. (1930). Über die Nitrierung des Pyridins. (Darstellung des 2-Nitropyridins)., *Rec. Trav. Chim.* 49(6), p. 552-556.
93. Bakke, J. M., Hegbom, I., Ovreeide, E. and Aaby, K. (1994). Dinitrogen pentaoxide-sulfur dioxide, a new nitration system, *Acta Chemica Scandinavica* 48(2), p. 181-182.
94. Katritzky, A. R., Scriven, E. F. V., Majumder, S., Akhmedova, R. G., Vakulenko, A. V., Akhmedov, N. G., Murugan, R., and Abboud, K. A. (2005). Preparation of nitropyridines by nitration with nitric acid, *Organic and Biomolecular Chemistry* 3(3), p. 538-541.
95. den Hertog, H. J., den Does, L. V., Laandheer, C. A. (1962). Bromination of Methylpyridines in Fuming Sulfuric Acid, *Recl. Trav. Chim. Pays-bas* 81(10), 864-870.
96. Lokhov, R. E., Lokhova, S. S., Gaidarova, N. M. and Belen`kii, L. I. (1981). Bromination of pyridine in the presence of some Lewis acids, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 17(9), p. 923-926.
97. Morrison, R. T., Boyd, R. N. (1985). *Morrison y Boyd Química Orgánica*, Fondo Educativo Interamericano.
98. Lauwiner, M., Roth, R. and Rys, P. (1999). Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine in the presence of an iron oxide/hydroxide catalyst. III. The selective reduction of nitro groups in aromatic azo compounds, *Applied Catalysis A: General* 177(1), pp. 9-14.
99. Gamble, A. B., Garner, J., Gordon, C. P., O'Conner, S. M. J., and Keller, P. A. (2007). Aryl nitro reduction with iron powder or stannous chloride under ultrasonic irradiation, *Synthetic Communications*, 37(16), 2777-2786.
100. Gowda, D. C., Mahesh, B., and Gowda, S. (2001). Zinc-catalyzed ammonium formate reductions: Rapid and selective reduction of aliphatic and aromatic nitro compounds., *Indian Journal of Chemistry* 40B(1), 75-77.

101. Moody, C. J., and Pitts, M. R. (1998). Indium as a reducing agent: reduction of aromatic nitro groups, *Synlett* 1998(9), p. 1028-1029.
102. Konstantinova, L. S., Knyazeva, E. A., Obruchnikova, N. V., Vasilieva, N. V., Irtegova, Irina G., Nelyubina, Y. V., Bagryanskaya, I. Y., Shundrin, L. A., Sosnovskaya, Z. Y., Zibarev, A. V. and Rakitin, O. A. (2014). 1,2,5-Thiadiazole 2-oxides: selective synthesis, structural characterization, and electrochemical properties, *Tetrahedron* 70(35), p. 5558-5568.
103. Amato, J. S., Karady, S., Reamer, R. A., Schlegel, H. B., Springer, J. P. and Weinstock, L. M. (1982). 1,2,5-thiadiazole 1-oxides. An experimental and theoretical investigation of the inversion barrier, *J. Am. Chem. Soc.* 104(5), p. 1375-1380.
104. Antoine, M., Czech, M., Gerlach, M., Günther, E., Schuster, T., and Marchand, P., (2011). Preparation of novel 2,3,8-trisubstituted pyrido[3,4-b]pyrazines and pyrido[2,3,b]pyrazines, *Synthesis* 2011(5), 794–806.
105. Zhao, H., Tang, D., Zhao, J., Wang, M., and Dou, J. (2014). Two novel ambipolar donor-acceptor type electrochromic polymers with the realization of RGB (red-green-blue) display in one polymer, *RSC Adv.* 4(106), 61537-61547.
106. Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon. W., *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alhambra Mexicana S.A.