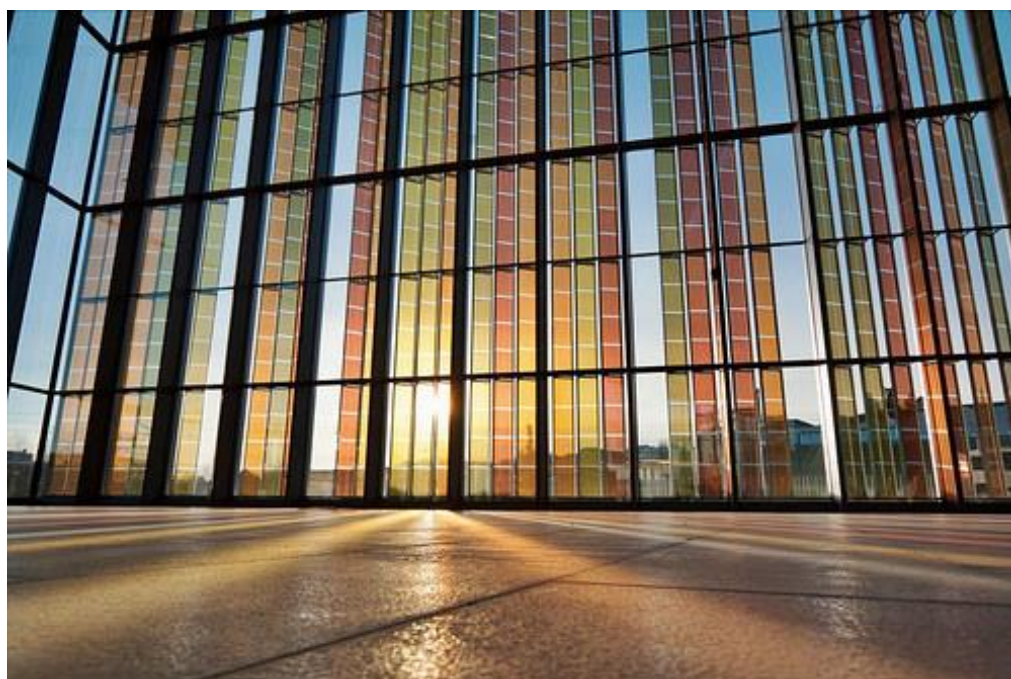


# Colorantes derivados de *N,N*-dialquilanilina con aplicaciones en celdas solares



**Isolda Duerto Jordán**

Trabajo Fin de Grado

Departamento de Química Orgánica

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza



El Trabajo Fin de Grado “**Colorantes derivados de *N,N*-dialquilanilina con aplicaciones en celdas solares**” ha sido realizado en el departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza bajo la dirección de la Dra. María Jesús Blesa Moreno, profesora titular del Departamento de Química Orgánica.

Zaragoza, Junio de 2016



# INDICE

## Resumen

|   |    |
|---|----|
| <b>1.- INTRODUCCIÓN</b> .....   | 1  |
| <b>2.- OBJETIVO y PLAN DE TRABAJO</b> .....   | 3  |
| <b>3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....  | 4  |
| 3.1. Preparación de los sistemas D- $\pi$ -A .....                                      | 4  |
| 3.1.1. Síntesis de la unidad dadora .....   | 4  |
| 3.1.2. Síntesis del espaciador 4-(7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol-4-il) benzaldehído ..... | 5  |
| 3.1.3. Unión de los fragmentos dador-espaciador .....                                   | 5  |
| 3.1.4. Introducción del aceptor .....   | 8  |
| 3.2. Propiedades ópticas lineales .....   | 8  |
| 3.3. Propiedades electroquímicas .....  | 12 |
| <b>4.- EXPERIMENTAL</b> .....   | 15 |
| <b>5.- CONCLUSIONES</b> .....   | 23 |
| <b>6.- TRABAJO FUTURO</b> .....   | 23 |
| <b>7.- BIBLIOGRAFÍA</b> .....   | 24 |
| <b>8.- ANEXOS</b>   |    |



## Resumen

La energía solar es una de las alternativas más competitivas frente al empleo de combustibles fósiles para satisfacer la creciente demanda energética del planeta. Es por ello que se están desarrollando nuevos dispositivos fotovoltaicos que puedan competir con las fuentes de energía empleadas hasta ahora.

El mercado de la energía fotovoltaica está dominado actualmente por los paneles de silicio ultrapuros, que conllevan un alto coste de producción. Con el objetivo de ampliar el mercado con nuevos materiales que sean flexibles y accesibles a un coste competitivo, se han desarrollado alternativas como las DSSCs (Dye-sensitized solar cells), también conocidas como celdas tipo Grätzel. Son un tipo de celdas solares que están compuestas por un semiconductor cristalino, un colorante orgánico y un mediador redox. Los colorantes basados en la estructura D- $\pi$ -A son los colorantes más comunes, son fáciles de sintetizar y poco contaminantes.

En el presente Trabajo de Fin de Grado, se preparan colorantes derivados de *N,N*-dialquilanilinas como grupo dador. Como espaciadores  $\pi$  se utilizan anillos heteroaromáticos, derivados del tiofeno y benzotiadiazol y como aceptor llevan en su estructura un grupo cianoacético cuyo ácido servirá de grupo de anclaje al TiO<sub>2</sub>. Además, se miden sus propiedades con el objetivo de evaluar si son utilizables como celdas solares tipo DSSCs.

## Abstract

Solar energy is one of the most competitive alternatives to replace fossil fuels in order to satisfy the growing energy demand of the planet. Therefore we are developing new photovoltaic devices which could compete with traditional energy sources.

Currently, photovoltaics market is dominated by ultra-pure silicon panels which involves high cost production. In order to expand the market with new materials with better features as flexibility and accessibility at a competitive cost, alternatives such as Grätzel cells or DSSCs (Dye-sensitized solar cells) have been developed. It is a type of solar cell composed by a crystalline semiconductor, an organic dye and a redox mediator. Dyes based on the D- $\pi$ -A structure are the most common and are both easy to synthesize and environmentally friendly.

In this Final Project, dyes derived from *N,N*-dialkylanilines as donor group were prepared. Heteroaromatic rings, like thiophene derivatives and benzothiadiazole unit are used as  $\pi$  bridges, and cyanoacetic acid group as acceptor unit, whose carboxylic acid will be anchored to TiO<sub>2</sub>. In addition, properties were measured in order to evaluate the potential use of these compounds as DSSCs.





## 1.- INTRODUCCIÓN

La energía solar es una de las alternativas renovables que más importancia está cobrando frente al empleo de combustibles fósiles de cara a satisfacer la demanda energética mundial. Actualmente, este mercado está dominado por el empleo de paneles de silicio microcristalino ultrapuro, capaces de transformar en torno al 20% de fotones recibidos en energía útil. Sin embargo, presentan una serie de inconvenientes, como su alto coste de producción y escasa flexibilidad.

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs)<sup>1</sup> o celdas tipo Grätzel, desarrolladas a principios de los años 90, constituyen una alternativa interesante debido a su bajo coste, flexibilidad, bajo peso, color y transparencia.

Los componentes básicos de una DSSC son: un ánodo sobre el que se deposita el colorante, generalmente  $\text{TiO}_2$  y un cátodo, normalmente de platino. La celda se rellena de una disolución orgánica que contiene el par redox ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) que permite el funcionamiento de la celda.

En la **Figura 1.1** se muestra de manera simple el funcionamiento de una celda solar tipo DSSC: al incidir la radiación solar sobre el colorante, este pasa al estado excitado ( $\text{S}^*$ ) y cede un electrón al dióxido de titanio, quedando en su forma oxidada ( $\text{S}^+$ ). Este electrón es transportado a través del semiconductor hasta el cátodo, generando así corriente eléctrica. El colorante oxidado vuelve al estado neutro por los iones yoduro del electrolito ( $\text{I}^-$ ). El ion triyoduro ( $\text{I}_3^-$ ) formado en la regeneración del colorante es reducido a ion yoduro ( $\text{I}^-$ ) en la superficie del cátodo, cerrando el circuito.

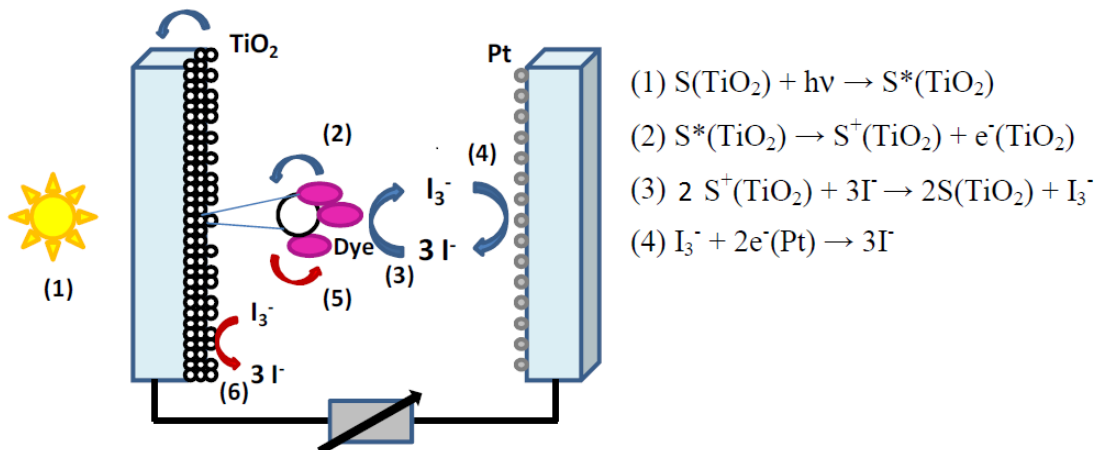
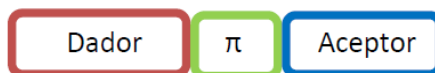


Figura 1.1. Funcionamiento de celdas tipo Grätzel o DSSC.

Así, para el correcto funcionamiento de la celda, los colorantes deben cumplir una serie de requisitos termodinámicos: el valor del potencial redox del estado excitado debe ser más negativo que el valor de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  (-0.5 V vs NHE), y el potencial de oxidación del colorante debe ser más positivo que el potencial redox del electrolito  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  (+0.4 V vs NHE).

Uno de los elementos a tener en cuenta para preparar dispositivos fotovoltaicos es el colorante. Los más eficientes se basan en estructuras del tipo Dador- $\pi$ -Aceptor (**Figura 1.2**); un tipo de sistemas que dan lugar a una transferencia de carga intramolecular (ICT) fotoinducida. En estos sistemas, pequeñas variaciones en diferentes partes de la molécula (dador, espaciador  $\pi$ , aceptor) pueden resultar en cambios significativos en las propiedades fotovoltaicas.



**Figura 1.2.** Estructura de los sistemas D- $\pi$ -A.

Las *N,N*-dialquilanilinas se han usado como dadores en celdas solares por su estructura simple y su capacidad dadora. Diversos estudios han mostrado que colorantes con *N,N*-dialquilanilinas son buenos en cuanto a absorción de luz se refiere<sup>2</sup> y la banda de transferencia de carga aparece desplazada batocrómicamente con respecto a los derivados de trifenilamina (TPA). Este cambio no siempre se traduce en una mayor eficiencia, ya que el impedimento de las *N,N*-dialquilanilinas no es suficiente para retardar la recombinación de carga.

Uno de los factores a tener en cuenta a la hora de diseñar un colorante es la minimización de la formación de agregados por  $\pi$ - $\pi$  stacking porque desfavorece la respuesta final del dispositivo. Esto se puede evitar bien con el uso de aditivos como el ácido desoxicólico o bien por la introducción de grupos voluminosos en el esqueleto de la molécula. Esta modificación en la forma del cromóforo, los hace más esféricos y limita las interacciones intermoleculares entre ellos. Los grupos voluminosos pueden introducirse en el dador o en el espaciador  $\pi$ <sup>3</sup>. Sin embargo, es relativamente difícil sintetizar colorantes con cadenas voluminosas en el espaciador, ya que requiere reacciones tediosas multipaso.

Estudios realizados en el grupo con el grupo alquilsilil en cromóforos para la NLO indica que su presencia mejora la estabilidad y solubilidad de las moléculas, produciéndose además un ligero desplazamiento batocrómico respecto a las moléculas sin el grupo alquil silil<sup>4</sup>. Estos grupos trialquilsilil pueden emplearse a modo de grupo voluminoso para evitar la agregación  $\pi$ , mejorando también la solubilidad del colorante lo que facilitaría la adsorción sobre el TiO<sub>2</sub>. Sintéticamente se pueden introducir porque son grupos protectores que se preparan fácilmente a partir de alcoholes<sup>5</sup>.

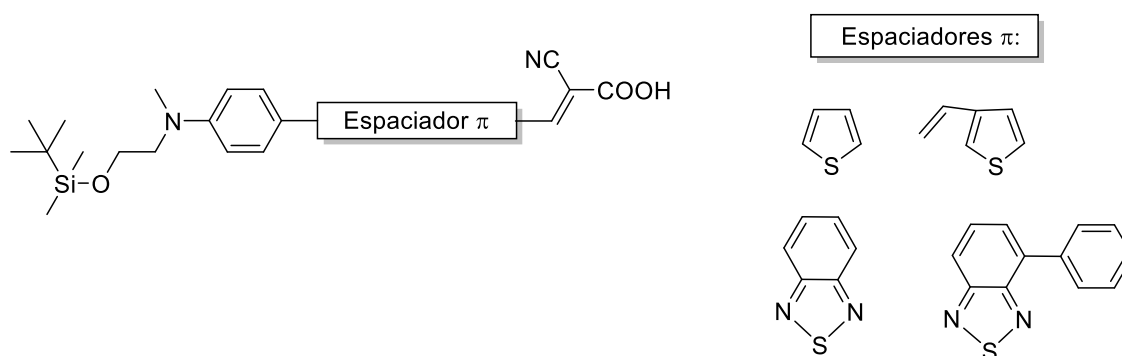
Como ya se ha comentado, en estos colorantes es necesaria la presencia de un espaciador  $\pi$ , es decir, un fragmento que una las partes dadora y aceptora de la molécula mediante un sistema  $\pi$  conjugado. El empleo de estos sistemas se traduce en una disminución de la diferencia de energía entre los orbitales implicados en el proceso de transferencia de carga. Los anillos heteroaromáticos se muestran como buenos espaciadores, combinando adecuadas propiedades de transferencia de carga con altas estabilidades térmicas. Como espaciadores, vamos a estudiar la influencia de poner distintos heterociclos, un anillo de tiofeno, ampliamente estudiado en el diseño de colorantes porque es un anillo que aporta estabilidad al sistema, o un anillo benzotiadiazol, electrodeficiente, que dará lugar a un sistema de

separación de cargas, o un anillo de benzotiadiazol junto a un anillo aromático que estabilizará el sistema y se espera que disminuya la velocidad de recombinación<sup>6</sup>.

Para unir fuertemente el colorante al dióxido de titanio es necesario que la molécula posea un grupo de anclaje, que permita la transferencia efectiva de electrones del colorante al semiconductor. Uno de los grupos que muestra mayor eficiencia son los derivados del ácido cianoacético, habiéndose empleado ya en series de colorantes *N,N*-dialquilanilinas<sup>7</sup>. Por ello será el grupo cianoacético el que se empleará en el presente Trabajo de Fin de Grado.

## 2.- OBJETIVO y PLAN DE TRABAJO

El objetivo de este Trabajo Fin de Grado es la preparación de derivados de *N,N*-dialquilanilina con una estructura D- $\pi$ -A adecuada para que sean colorantes con aplicación en celdas solares DSSCs y el estudio de la influencia del espaciador  $\pi$  en las propiedades finales de la molécula preparada.



Esquema 2.1. Sistemas D- $\pi$ -A sintetizados.

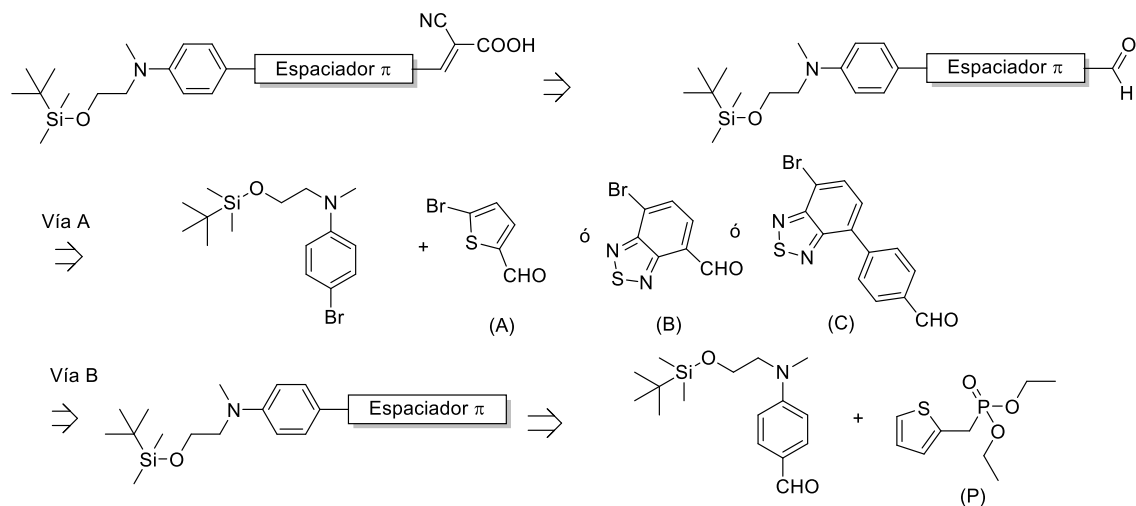
### Plan de trabajo

- 1) Se prepararán los cuatro colorantes mostrados en el **Esquema 2.1**.
- 2) Se caracterizarán por las técnicas habituales: RMN, infrarrojo, espectrometría de masas, etc.
- 3) Además, se medirán sus propiedades físicas de cara a su incorporación en dispositivos fotovoltaicos finales:
  - Propiedades redox. Se estudiarán por Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) con el objetivo de obtener el potencial de oxidación del colorante sensibilizador.
  - Propiedades ópticas. Se estudiarán por espectroscopia UV-visible y por fluorescencia. Se obtendrá tanto el valor de mayor longitud de onda ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) como el coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) de la banda de transferencia de carga, así como se estimara el valor de la energía de transición ( $E_{0-0}$ ) y el potencial de oxidación del estado excitado ( $E_{ox}^*$ ).

### 3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 3.1. Preparación de los sistemas D- $\pi$ -A

El **Esquema 3.1** muestra la retrosíntesis planteada para la preparación de los colorantes.



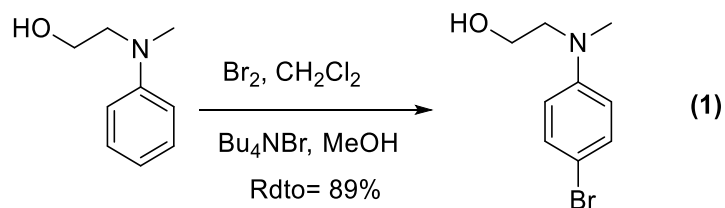
**Esquema 3.1.** Sistemas dador- $\pi$ -aceptor sintetizados.

Para la preparación de los colorantes indicados en el **Esquema 2.1** se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- En primer lugar se sintetizó la unidad dadora de la vía A a partir del 2-(metilfenilamino)-etanol (Apartado 3.1.1).
- Se sintetizó el espaciador que lleva un sistema fenilbenzotiadiazol (C) (Apartado 3.1.2).
- La unidad dadora y los distintos espaciadores se unieron mediante reacciones de tipo A) Stille y B) Wadsworth-Emmons (Apartado 3.1.3).
- Por último, se incorporó como unidad aceptora, el grupo cianoacético, mediante una condensación de Knoevenagel (Apartado 3.1.4).

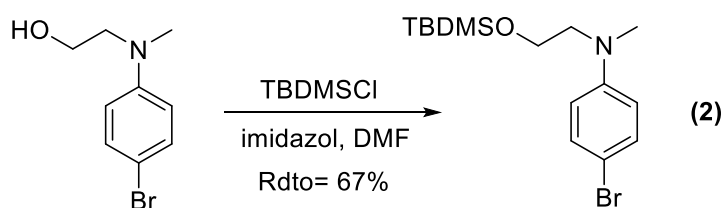
##### 3.1.1. Síntesis de la unidad dadora

El compuesto (**1**) se preparó por bromación de 2-(metilfenilamino)-etanol, siguiendo las condiciones de la síntesis de un análogo al producto deseado, que se encuentran descritas en la bibliografía (**Esquema 3.2**)<sup>8</sup>.



Esquema 3.2. Síntesis del compuesto (1).

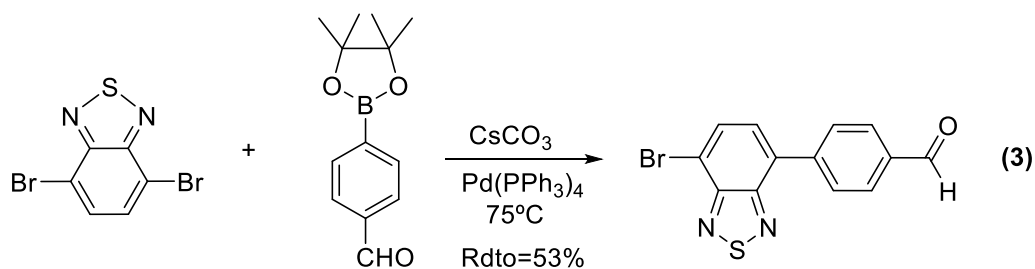
El compuesto (2) se preparó mediante una reacción de Williamson. Se hizo reaccionar el alcóxido de la anilina (1) con el cloruro de *tert*-butildimetilsililo (Esquema 3.3).



Esquema 3.3. Síntesis del compuesto (2).

### 3.1.2. Síntesis del espaciador 4-(7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol-4-il) benzaldehído

El compuesto (3), espaciador que contiene un anillo de benceno y otro de benzotiadiazol, se sintetizó mediante un acoplamiento de Suzuki entre el derivado pinacolínico del ácido 4-formilfenilborónico y el 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, en presencia de carbonato de cesio y de un catalizador de paladio (Esquema 3.4). Las condiciones empleadas se basan en un artículo encontrado para la síntesis de un compuesto análogo<sup>9</sup>:



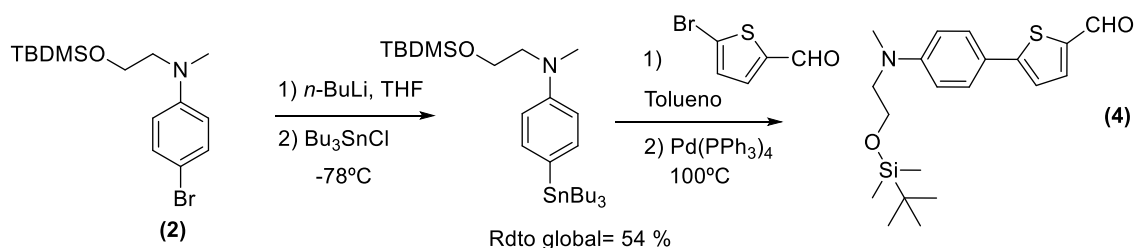
Esquema 3.4. Síntesis del compuesto (3).

### 3.1.3. Unión de los fragmentos dador-espaciador

La unión del fragmento dador **(2)** con los espaciadores indicados en el **Esquema 3.1** se llevó a cabo utilizando dos reacciones diferentes. Para la preparación de los productos finales **(4)**, **(5)** y **(6)** se utilizó la reacción de Stille (Vía A) y para la preparación de **(7)** se llevó a cabo la reacción de Wadsworth-Emmons (Vía B).

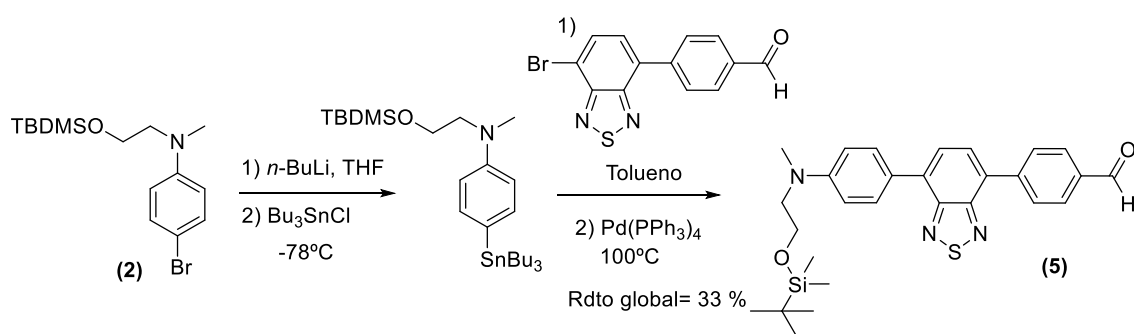
#### A) Reacción de Stille

El compuesto **(4)** se preparó mediante un acoplamiento de Stille catalizado por paladio entre el estannano del compuesto **(2)** y el derivado de bromo 5-bromo-2-tiofencarboxaldehído, siguiendo el protocolo descrito en la bibliografía<sup>10</sup>. El estannano formado en el primer paso de la reacción es algo inestable, por lo que se emplea en la segunda etapa sin purificación previa (**Esquema 3.5**):



**Esquema 3.5.** Síntesis del compuesto **(4)**.

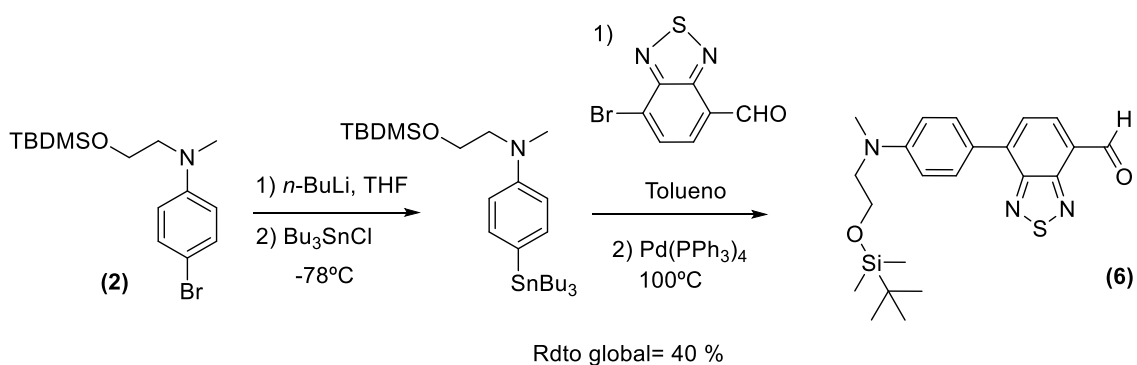
El compuesto **(5)** se preparó de manera análoga al compuesto **(4)** mediante un acoplamiento de Stille catalizado por paladio entre el estannano del compuesto **(2)** y el bromuro sintetizado 4-(7-bromo-2,1,3-benzotiodiazol-4-il) benzaldehído, siguiendo el protocolo descrito en la bibliografía<sup>10</sup>. De nuevo, el estannano formado en el primer paso es inestable, por lo que se emplea en la etapa posterior sin purificación previa (**Esquema 3.6**):



**Esquema 3.6.** Síntesis del compuesto **(5)**.

Finalmente, el compuesto **(6)** se preparó análogamente mediante un acoplamiento de Stille catalizado por paladio entre el estannano del compuesto **(2)** y el 7-bromo-2,1,3-

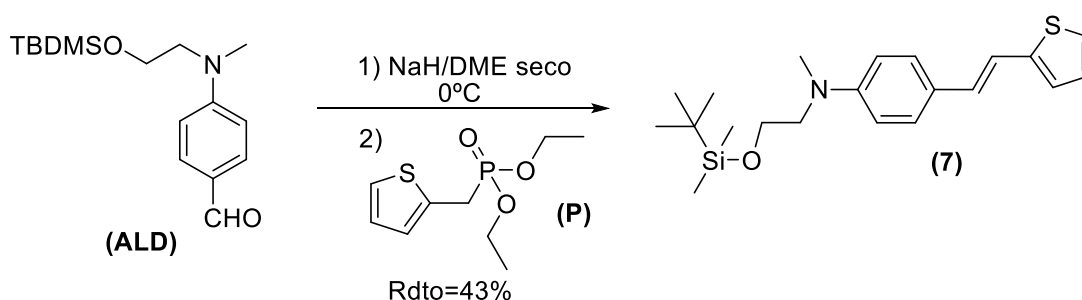
benzotiazol 4-carboxaldehído, siguiendo el protocolo ya citado<sup>10</sup>. De nuevo, el estannano formado en la reacción es inestable, por lo que se emplea en la etapa posterior sin purificación previa (**Esquema 3.7**):



**Esquema 3.7.** Síntesis del compuesto (6).

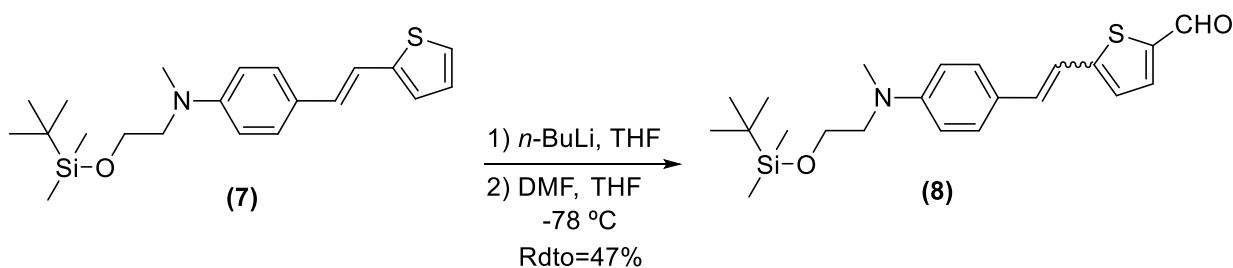
### B) Reacción de Wadsworth-Emmons

El compuesto derivado de la anilina (7) se sintetizó mediante una reacción de Wadsworth-Emmons<sup>11</sup> entre el aldehído (ALD) y el fosfonato (P), ambos proporcionados por el grupo de investigación (**Esquema 3.8**).



**Esquema 3.8.** Síntesis del compuesto (7).

Después, se introdujo el grupo formilo mediante una reacción de formilación, según el protocolo descrito en la literatura<sup>12</sup>, obteniéndose el compuesto (8) (**Esquema 3.9**).

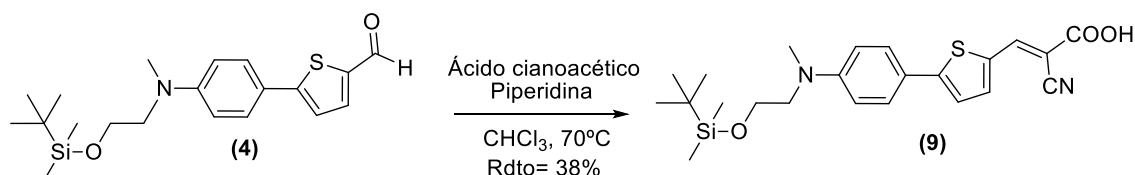


**Esquema 3.9.** Síntesis del compuesto (8).

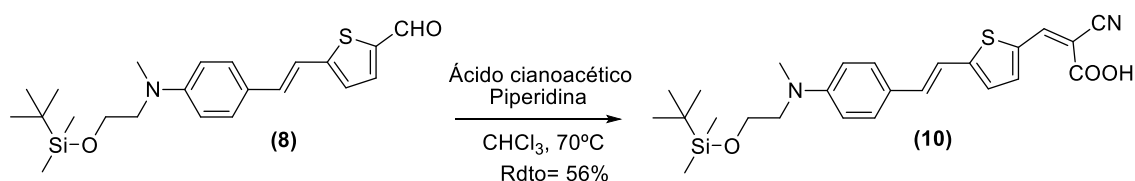
### 3.1.4. Introducción del aceptor

Los Esquemas 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13 presentan la síntesis de los compuestos (9), (10), (11) y (12) que corresponden a los colorantes finales y que presentan la estructura D- $\pi$ -A.

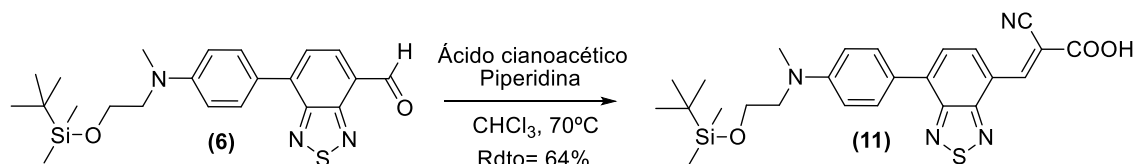
La incorporación de la unidad aceptor se realizó mediante condensaciones de tipo Knoevenagel<sup>13</sup> entre los aldehídos (4), (8), (6) y (5) y el ácido cianoacético en medio básico.



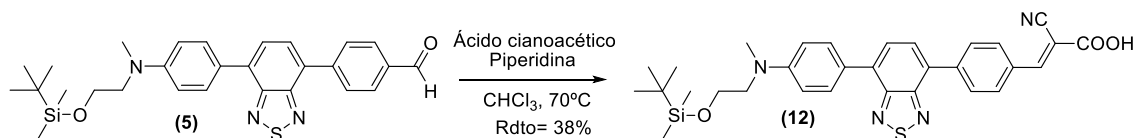
Esquema 3.10. Síntesis del compuesto (9).



Esquema 3.11. Síntesis del compuesto (10).



Esquema 3.12. Síntesis del compuesto (11).



Esquema 3.13. Síntesis del compuesto (12).

### 3.2. Propiedades ópticas lineales

Se han llevado a cabo estudios de espectroscopia UV-Visible de los colorantes preparados (9), (10), (11) y (12) en disolución ( $10^{-4}\text{M}$  en THF).



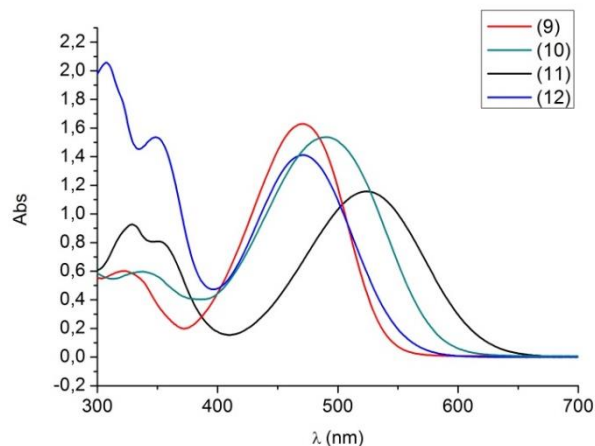


Figura 3.1. Espectros UV de los colorantes en THF.

La Figura 3.1 representa los espectros obtenidos que muestran la existencia de una banda de transferencia de carga entre 400 y 500 nm aproximadamente para los compuestos (9) y (12). Una banda un poco más ancha corresponde al compuesto (10) que se extiende hasta casi los 600 nm y el compuesto (11), sin embargo, presenta menor coeficiente de absorción pero su banda se encuentra más desplazada hacia menores energías.

Los coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ) de los compuestos (9), (10), (11) y (12) fueron determinados en soluciones  $1.10^{-4}$ - $2.10^{-6}$  M en tetrahidrofurano. Se estudió la linealidad de la ley de Lambert-Beer. Los resultados se muestran en las Figuras 3.2-3.5.

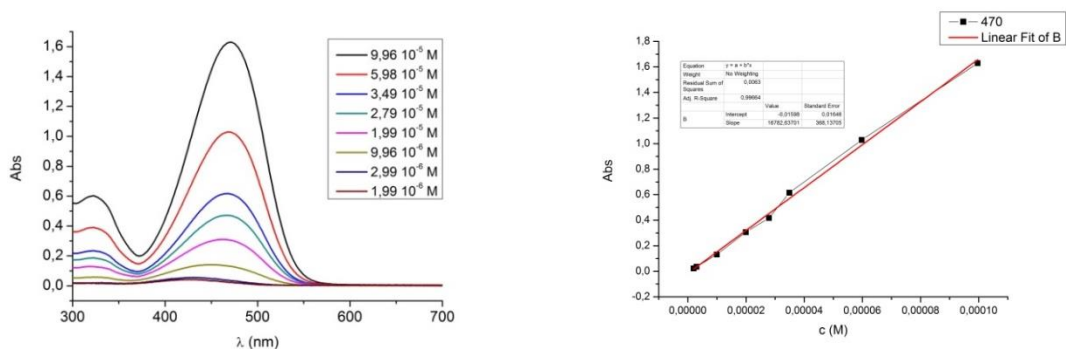


Figura 3.2. Espectros de UV-Vis y recta de calibrado del compuesto (9) en THF.

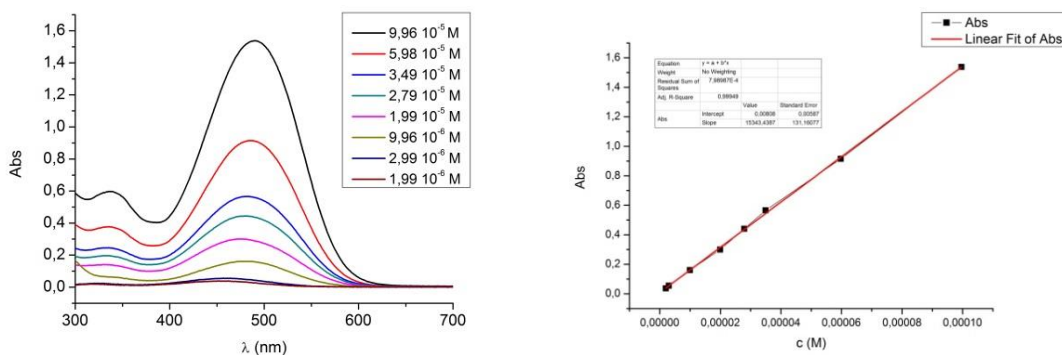


Figura 3.3. Espectros de UV-Vis y recta de calibrado del compuesto (10) en THF.

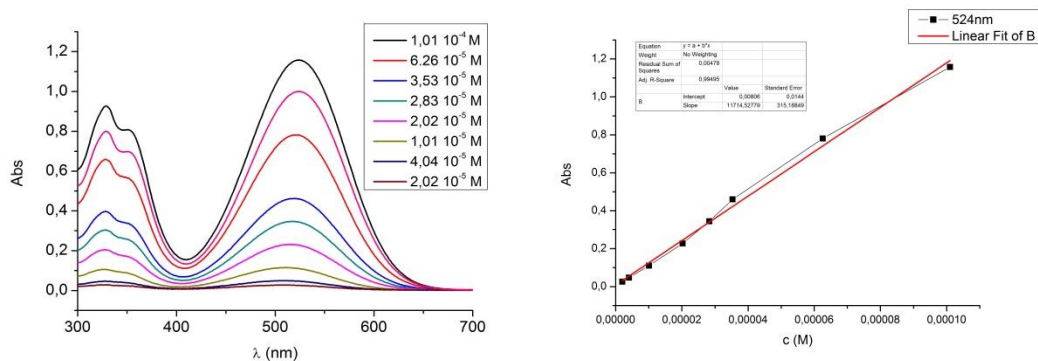


Figura 3.4. Espectros de UV-Vis y recta de calibrado del compuesto (11) en THF.

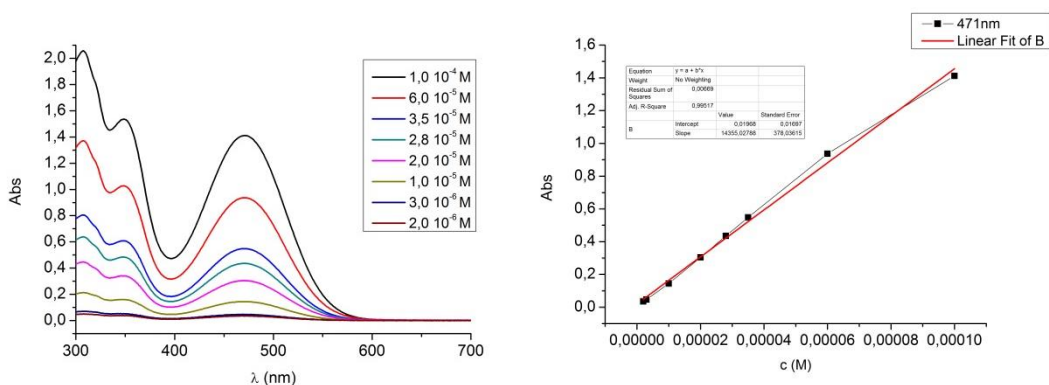


Figura 3.5. Espectros de UV-Vis y recta de calibrado del compuesto (12) en THF.

Para el rango de concentraciones seleccionadas se cumple que la absorbancia es proporcional a la concentración de los compuestos (9), (10), (11) y (12) en la longitud de onda analizada.

La **Tabla 3.1** muestra las propiedades ópticas de absorción y emisión de los colorantes preparados.

**Tabla 3.1** Propiedades ópticas de los colorantes (9), (10), (11) y (12).

| Compuesto | $\lambda_{\text{abs}}$ (nm) | $\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{em}}$ (nm) | $\Delta\lambda$ (nm) |
|-----------|-----------------------------|---|----------------------------|----------------------|
| (9)       | 470                         | 16783   | 578                        | 108                  |
| (10)      | 491                         | 15343   | 616                        | 125                  |
| (11)      | 524                         | 11714   | 637                        | 113                  |
| (12)      | 471                         | 14355   | 617                        | 146                  |

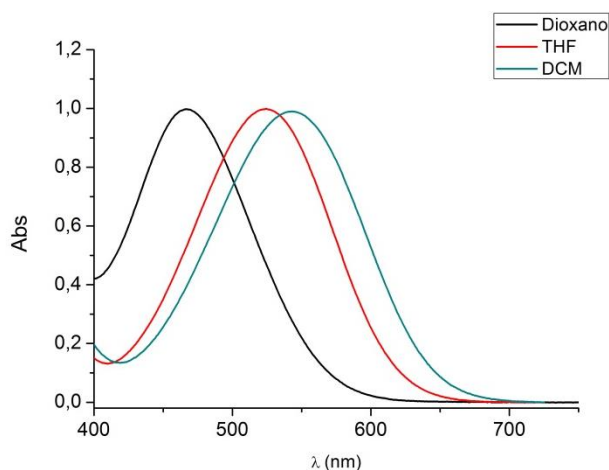
A la vista de los resultados recogidos en la **Tabla 3.1** podemos concluir que:

- En cuanto a los compuestos que poseen como espaciador el tiofeno, compuestos (9) y (10), podemos ver que en el compuesto (10) por la presencia de un doble enlace extra entre dador y espaciador  $\pi$  se produce un desplazamiento batocrómico, hacia mayores  $\lambda_{\text{máx}}$  de la banda de transferencia de carga, al tiempo que se produce un ensanchamiento de la misma; sin embargo, se produce una pequeña disminución del coeficiente de extinción molar.

- En los compuestos **(11)** y **(12)**, que poseen un anillo de benzotiadiazol como espaciador, cuando la incorporación de la unidad de benzotiadiazol, electrodeficiente, es directamente unida al aceptor **(11)** se produce un desplazamiento batocrómico. Sin embargo, cuando se interrumpe con un anillo de benceno antes del aceptor **(12)**, se produce un desplazamiento hipsocrómico de la banda de transferencia de carga (disminuye la  $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) y, además, aumenta el coeficiente de extinción molar lo que indica que previsiblemente se producirá una mayor absorción en los dispositivos preparados con estos colorantes.
- Desplazamientos de Stokes grandes, mayores de 100 nm, indican que en el estado excitado existe transferencia de carga. El mayor valor ( $\Delta\lambda$ ) corresponde con el compuesto **(12)** que es el que previsiblemente tiene una conformación *twist* más marcada en el estado fundamental<sup>14</sup>.

Durante la síntesis de los compuestos **(9)**, **(10)**, **(11)** y **(12)** se observó que el color de algunos de los colorantes sintetizados variaba con la polaridad del disolvente empleado y se decidió llevar a cabo un estudio del solvatocromismo de cada uno los compuestos, es decir, del cambio de posición que se produce en la banda de absorción al cambiar la polaridad del disolvente.

Se realizó el estudio empleando disolventes de polaridad diferenciada: dioxano, tetrahidrofurano (THF), y diclorometano (DCM). Una vez preparadas las diferentes disoluciones ( $10^{-4}$ M), se midió su absorción y se determinó la  $\lambda_{m\acute{a}x}$  por espectroscopia UV-Vis. De todos los colorantes estudiados, el que más claramente presentaba esta propiedad es el **(11)**. A continuación, en la **Figura 3.6** se representan los espectros obtenidos para este compuesto.



**Figura 3.6.** Estudio del solvatocromismo del compuesto **(11)**.

**Tabla 3.2.** Desplazamiento de la banda de absorción del compuesto **(11)** con la polaridad del disolvente.

| Compuesto   | $\lambda_{m\acute{a}x}$ dioxano (nm) | $\lambda_{m\acute{a}x}$ THF (nm) | $\lambda_{m\acute{a}x}$ DCM (nm) |
|-------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| <b>(11)</b> | 467                                  | 524                              | 543                              |

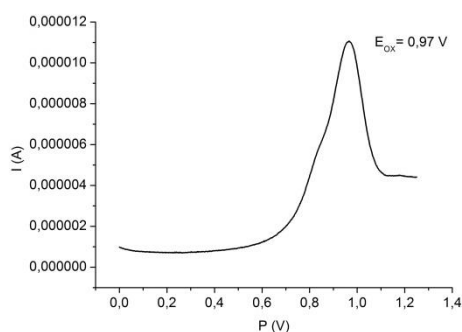
A la vista de los resultados recogidos en la **Tabla 3.2**, podemos decir que el compuesto **(11)** presenta solvatocromismo positivo, es decir, la banda de absorción se desplaza hacia valores mayores de longitud de onda al aumentar la polaridad del disolvente (desplazamiento batocrómico) lo que indica que las moléculas tienen mayor momento dipolar en el estado excitado que en el fundamental y que la especie que predomina en el estado fundamental es la neutra.

### 3.3. Propiedades electroquímicas

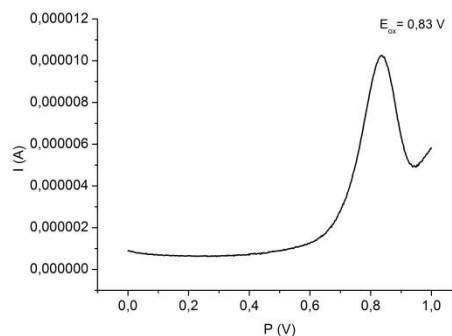
Las propiedades electroquímicas de los colorantes **(9)**, **(10)**, **(11)** y **(12)** sintetizados se han estudiado mediante las técnicas de Voltametría Cíclica (CV) y Voltametría de Pulso Diferencial (DPV). La DPV presenta mayor sensibilidad que la voltametría cíclica, lo que nos permite calcular el potencial de oxidación de la molécula ( $E_{ox}$ ) con mayor precisión.

Para realizar las medidas se empleó como sal de fondo una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M en THF. Se utilizó como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl y como contraelectrodo uno de Pt. El electrodo de trabajo consistió en un electrodo de grafito inmerso en una disolución de concentración  $10^{-4}$ M en THF de cada uno de los compuestos a analizar.

Las **Figuras 3.7-3.10** muestran los resultados obtenidos en los experimentos de voltametría de pulso diferencial. Los experimentos de Voltametría Cíclica pueden consultarse en los Anexos (**Figuras 7.36, 7.42, 7.47 y 7.52**).



**Figura 3.7.** DPV del compuesto **(9)**.



**Figura 3.8.** DPV del compuesto **(10)**.

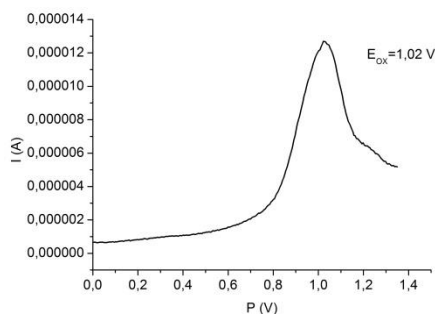


Figura 3.9. DPV del compuesto (11).

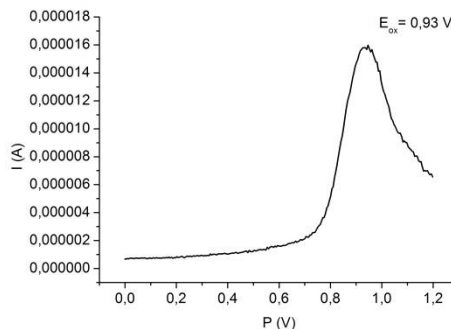


Figura 3.10. DPV del compuesto (12).

El potencial de oxidación ( $E_{ox}$ ) de los compuestos (9), (10), (11), y (12) está indicado en las Figuras anteriores así como en la **Tabla 3.3** y corresponde a la oxidación del dador, la anilina. Comparando los compuestos (9) y (10), podemos observar que a mayor longitud del espaciador poliénico, se producen más fácilmente los procesos de oxidación y reducción. Esto supone una disminución entre los niveles de energía implicados en el proceso, y una mayor interacción dador-aceptor. Cuando se comparan los compuestos (11) y (12) se puede decir que aunque el compuesto (12) se oxida más fácilmente, no supone la disminución del gap energético ya que se debe de producir una torsión entre en anillo de benzotiadiazol y el anillo de benceno lo que disminuye la interacción dador-aceptor.

Como se ha comentado en la introducción, para el correcto funcionamiento de la celda los potenciales de oxidación de los colorantes empleados en las celdas solares tipo Grätzel deben cumplir dos requisitos. El potencial de oxidación del colorante en el estado excitado debe ser más negativo que el potencial asociado a la banda de conducción del dióxido de titanio (-0.50 V), lo que permitirá la cesión de electrones del colorante al semiconductor. A su vez, el potencial de oxidación del colorante debe ser más positivo que el par redox del electrolito ( $I^-/I_3^-$ ) (+0.4 V), permitiendo así la regeneración del colorante oxidado.

Por tanto, en la **Figura 3.11** se representan, a modo de ejemplo, los Espectros UV-Vis y fluorescencia de (11) donde se indica la  $\lambda_{corte}$ , valor necesario para calcular la Energía de transición ( $E_{0-0}$ ), que se utiliza para estimar el valor del potencial de oxidación del estado excitado ( $E_{ox}^*$ ).

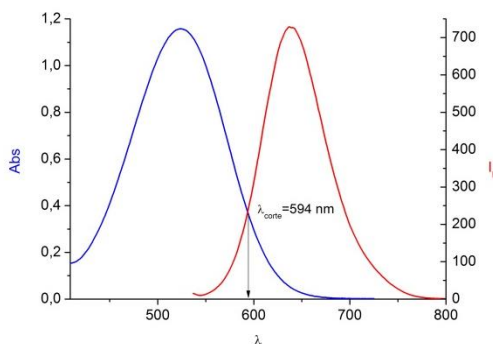


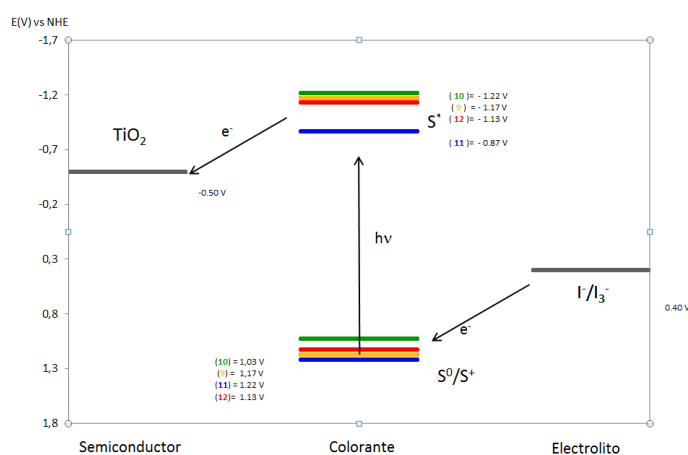
Figura 3.11. Espectros UV-Vis y fluorescencia de (11).

La estimación de los niveles de energía involucrados en el proceso fotovoltaico para los colorantes **(9)**, **(10)**, **(11)** y **(12)** se recoge en la **Tabla 3.3** y se representa en la **Figura 3.12**

**Tabla 3.3.** Energía de transición  $E_{0-0}$  y potenciales  $E_{ox}$  y  $E_{ox}^*$ .

| Compuesto   | $E_{ox}$ vs NHE <sup>a</sup> | $\lambda_{corte}$ (nm) | $E_{0-0}$ (eV) <sup>b</sup> | $E_{ox}^*$ <sup>c</sup> |
|-------------|------------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| <b>(9)</b>  | 1.17                         | 529                    | 2.34                        | -1.17                   |
| <b>(10)</b> | 1.03                         | 552                    | 2.25                        | -1.22                   |
| <b>(11)</b> | 1.22                         | 594                    | 2.09                        | -0.87                   |
| <b>(12)</b> | 1.13                         | 550                    | 2.26                        | -1.13                   |

a) El primer potencial de oxidación ( $E_{ox}$  vs NHE) es el resultado de la medida de DPV (potencial del electrodo de Ag/AgCl) +0.199 V b) la energía de la transición ( $E_{0-0}$ ) es el resultado del punto de corte entre los espectros de absorción y emisión,  $E_{0-0}=1239.84/\lambda_{corte}$ . c) El potencial de oxidación del estado excitado ( $E_{ox}^*$ ) se calcula como  $E_{ox}^*=E_{ox}-E_{0-0}$ .

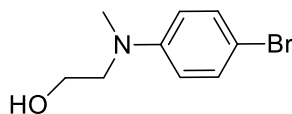


**Figura 3.12.** Diagrama de energías de los colorantes **(9)**, **(10)**, **(11)** y **(12)**.

A la vista de los resultados recogidos en la **Tabla 3.3** y en la **Figura 3.12** los compuestos **(9)**, **(10)**, **(11)** y **(12)** tienen en todos los casos, unos potenciales de oxidación ( $E_{ox}$  y  $E_{ox}^*$ ) que indican que está permitida tanto la cesión de electrones del colorante al semiconductor como la regeneración del colorante oxidado, por lo tanto, se puede decir que se han preparado colorantes susceptibles de ser utilizados en DSSCs.

#### 4.- EXPERIMENTAL

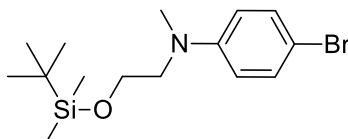
##### 2-[(4-bromofenil)metilamino]-etanol (1)



En un matraz en atmósfera inerte se introducen 2.96 g (15.57 mmol) de 2-(metilfenilamino)-etanol y se disuelven en 6 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se añaden 61 mg (0.189 mmol) de  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ , 0.4 mL de metanol anhidro y 1 mL de  $\text{Br}_2$  (19.5 mmol) y se deja reaccionar toda la noche a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo, se vierte la mezcla de reacción en una disolución saturada de acetato de sodio y se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x40 mL). La fase orgánica resultante se lava con agua repetidas veces para eliminar las posibles sales formadas en la reacción, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtienen 3.99 g de un sólido marrón claro (**Rdto: 89%**).

**Peso molecular** (g/mol): 230.10 **IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3245 (O-H) **P. fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ): 66-69  **$^1\text{H-RMN}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.94 (s, 3H), 3.44 (t,  $J=5.7$  Hz, 2H), 3.80 (t,  $J=5.7$  Hz, 2H), 5.30 (s, 1H), 6.63-6.67 (m, 2H), 7.27-7.31 (m, 2H)  **$^{13}\text{C-RMN}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 39.0, 55.5, 60.2, 114.6, 132.0 **H.R.M.S** (MALDI) $^+$ , DIT: calculada para  $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrNO}]$ : 229.0097, encontrada: 229.0097 [ $\text{M}^{+*}$ ]

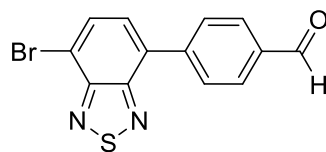
##### 4-bromo-N-[2-(*terc*-butildimetilsililo)etil] N-metil benzamina (2)



Sobre una disolución de 1.77 g (11.74 mmol) de cloruro de *terc*-butildimetilsililo (TBDMSCl) y 1.66 g (24.48 mmol) de imidazol en 2.5 mL de DMF anhidro en atmósfera inerte se añaden gota a gota 1.5 g (6.52 mmol) del alcohol (1) disueltos en 2.5 mL de DMF anhidro y se deja reaccionar durante 12h a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo, se vierte la reacción en  $\text{H}_2\text{O}$  y se extrae dos veces con éter dietílico (2x30 mL). La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/ $\text{AcOEt}$  (10:0.5). Se obtienen 1.5 g de un aceite amarillento (**Rdto: 67%**).

**Peso molecular** (g/mol): 344.36 **IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  2928 (C-H)  **$^1\text{H-RMN}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.01 (s, 6H), 0.87 (s, 9H), 2.96 (s, 3H), 3.44 (t,  $J=4$  Hz, 2H), 3.76 (t,  $J=4$  Hz, 2H), 6.61 (m, 2H), 7.28 (d,  $J=8$  Hz, 2H)  **$^{13}\text{C-RMN}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -4.4, 26.3, 39.9, 55.3, 61.0, 107.9, 114.1, 129.5, 132.1, 149.0 **H.M.R.S** ( $\text{ESI}^+$ )  $m/z$ : calculada para  $[\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{BrNOSi}]$ : 346.1026, encontrada 346.1014 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$

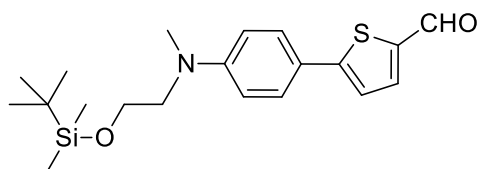
### 4-(7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol-4-il) benzaldehído (3)



En un matraz se añaden 1.26 g (4.31 mmol) de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, 1 gramo (4.31 mmol) de 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-benzaldehído, 11.23 g (34.46 mmol) de carbonato de cesio y 0.49 g (4.31 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Se disuelven en 25 ml de THF y 9 ml de agua, y se deja reaccionar calentando a reflujo un total de 10 h en atmosfera inerte. Transcurrido ese tiempo se deja enfriar el matraz a temperatura ambiente, tras lo cual se vierte la mezcla de reacción en una disolución saturada de NaCl. La mezcla resultante se extrae dos veces con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x30 mL). La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:8). Se obtienen 0.73 g de un sólido amarillo claro (**Rdto: 53%**).

**Peso molecular** (g/mol): 319.18 **IR** (KBr) cm<sup>-1</sup>:1694 (C=O), 2924, 2853 (C<sub>al</sub>-H alifáticos) **P. fusión** (°C):202-204 **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.66 (d, *J*= 7.6 Hz, 1H), 7.98 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 8.04-8.08 (m, 4H), 10.12 (s, 1H) **<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 114.7, 129.1, 129.8, 130.0, 132.3, 132.5, 136.1, 142.4, 191.9 **M.S** (MALDI)<sup>+</sup>, DCTB: calculada para [C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>BrN<sub>2</sub>OS]: 319.9, encontrada: 319.9 [M<sup>++</sup>]

### 5-[4-(*N*-(2-terc-butildimetilsiloxi)etil)*N*-metil fenilamino]tiofen-2-carbaldehído (4)



Sobre una disolución de 0.50 g (1.45 mmol) del derivado de bromo (**2**) en 30 mL de THF anhidro a -78°C y bajo atmosfera de argón se adicionan gota a gota lentamente 1.47 mL (2.36 mmol) de *n*-BuLi (1.6M en hexano). Se deja reaccionar 30 minutos con agitación, y al cabo de ese tiempo se añaden 0.5 mL (1.74 mmol) de cloruro de tributilestaño. Tras 5 minutos, se deja calentar el matraz a temperatura ambiente y se deja reaccionar otros 150 minutos. Transcurrido ese tiempo se detiene la reacción adicionando unos 50 mL de éter dietílico. Se lava la fase orgánica con disolución saturada de NaCl y H<sub>2</sub>O, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo claro, que debido a su inestabilidad se emplea en la siguiente reacción sin purificar.

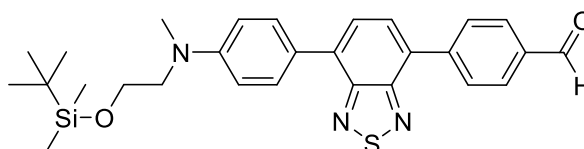
En un matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en 22 mL de tolueno anhidro se añaden 0.18 mL (1.45 mmol) de 5-bromo-2-tiofencarboxaldehído y la mezcla resultante se borbotea con argón durante 15 minutos. Seguidamente se añaden 0.087 g de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.0754 mmol) y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 15 horas. Pasado ese tiempo, se detiene la reacción adicionando 66 mL de H<sub>2</sub>O. La mezcla se extrae con tolueno (2x60 mL). La fase orgánica así obtenida se lava con disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl (1x60 mL) y



H<sub>2</sub>O (2x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyente hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N (1:1:0.001). Se obtienen 297 mg de un sólido naranja (**Rdto global: 54 %**).

**Peso molecular** (g/mol): 375.70 **IR** (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1643 (C=O), 2928, 2953 (C<sub>al</sub>-H alifáticos) **P. fusión** (°C): 94-95 **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): -0.01 (s, 6H), 0.88 (s, 9H), 3.05 (s, 3H), 3.52 (t, J=5.8 Hz, 2H), 3.80 (t, J= 5.8 Hz, 2H), 6.73 (d, J= 9 Hz, 2H), 7.26 (d, J= 4 Hz, 1H), 7.55 (d, J= 9 Hz, 2H), 7.69 (d, J= 4 Hz, 1H) 9.80 (s, 1H) **<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): -5.3, 26.0, 30.1, 39.5, 54.4, 60.9, 112.2, 120.7, 121.7, 127.8, 138.5, 140.4, 150.7, 156.1, 182.6 **H.M.R.S** [ESI]<sup>+</sup> m/z: calculada para [C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>2</sub>SSi]: 376.1761, encontrada 376.1755 [M+H]<sup>+</sup>

**4-(7-(4*N*-tercbutildimetilsiloxi)etil *N*-metilfenilamino)-2,1,3 benzotiadiazol)-benzaldehído (5)**



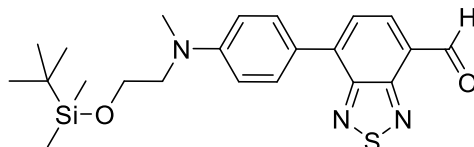
Sobre una disolución de 0.5 g (1.45 mmol) del derivado de la anilina (**2**) en 30 mL de THF anhidro a -78°C y bajo atmosfera de argón se adicionan gota a gota lentamente 1.47 mL (2.36 mmol) de *n*-BuLi (1.6M en hexano). Se deja reaccionar 30 minutos con agitación, y al cabo de ese tiempo se añaden 0.5 mL (1.74 mmol) de cloruro de tributilestaño. Tras 5 minutos, se deja calentar el matraz a temperatura ambiente y se deja reaccionar otros 150 minutos. Transcurrido ese tiempo se detiene la reacción adicionando unos 50 mL de éter dietílico. Se lava la fase orgánica con disolución saturada de NaCl y H<sub>2</sub>O, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo claro, que debido a su inestabilidad se emplea en la siguiente reacción sin purificar.

En un matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en 22 mL de tolueno anhidro se añaden 417 mg (1.31 mmol) del derivado de bromo (**3**) y la mezcla resultante se borbotea con argón durante 15 minutos. Seguidamente se añaden 0.087 g de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.0754 mmol) y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 15 horas. Pasado ese tiempo, se detiene la reacción adicionando 66 mL de H<sub>2</sub>O. La mezcla se extrae con tolueno (2x60 mL). La fase orgánica así obtenida se lava con disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl (1x60 mL) y H<sub>2</sub>O (2x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano/Et<sub>3</sub>N (9:1:0.05). Se obtienen 0.240 mg de un sólido rojo-anaranjado (**Rdto global: 33 %**).

**Peso molecular** (g/mol): 503.74 **IR** (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1691 (C=O), 2926 (C<sub>al</sub>-H) **P. fusión** (°C): 94 **<sup>1</sup>H-RMN**: (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 0.06 (s, 6H), 0.9 (s, 9H), 3.09 (s, 3H), 3.57 (t, J= 6.0 Hz, 2H), 3.84 (t, J= 6.0 Hz, 2H), 6.87 (d, J= 9.0 Hz, 2H), 7.78 (d, J= 7.5 Hz, 1H), 7.87 (d, J= 7.5 Hz, 1H), 7.95 (d, J= 9.0 Hz, 2H), 8.02 (d, J= 8.5 Hz, 2H), 8.20 (d, J= 8.5 Hz, 2H), 10.10 (s, 1H) **<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): -5.3, 26.4, 30.2, 39.7, 55.1, 61.0, 112.2, 124.6, 125.9, 126.1, 129.6,

130.1, 130.6, 144.1, 192.3 **H.R.M.S** (ESI<sup>+</sup>) m/z: calculada para [C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SSiNa]: 526.1960, encontrada: 526.1959 [M+Na]<sup>+</sup>

**7-(4-N-tercbutildimetilsiloxietil N-metil fenilamino)-2,1,3-benzotiazol 4-carboxaldehído (6)**

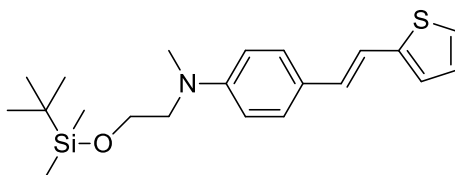


Sobre una disolución de 0.88 g (2.57 mmol) del derivado de la anilina (**2**) en 30 mL de THF anhidro a -78°C y bajo atmosfera de argón se adicionan gota a gota lentamente 2.6 mL (4.18 mmol) de *n*-BuLi (1.6M en hexano). Se deja reaccionar 30 minutos con agitación, y al cabo de ese tiempo se añaden 0.93 mL (3.08 mmol) de cloruro de tributilestaño. Tras 5 minutos, se deja calentar el matraz a temperatura ambiente y se deja reaccionar otros 150 minutos. Transcurrido ese tiempo se detiene la reacción adicionando unos 50 mL de éter dietílico. Se lava la fase orgánica con disolución saturada de NaCl y H<sub>2</sub>O, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo claro, que debido a su inestabilidad se emplea en la siguiente reacción sin purificar.

En un matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en 22 mL de tolueno anhidro se añaden 500 mg (1.31 mmol) de 7-bromo-2,1,3-benzotiazol 4-carboxaldehído y la mezcla resultante se borbotea con argón durante 15 minutos. Seguidamente se añaden 155 mg de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.134 mmol) y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 15 horas. Pasado ese tiempo, se detiene la reacción adicionando 66 mL de H<sub>2</sub>O. La mezcla se extrae con tolueno (2x60 mL). La fase orgánica así obtenida se lava con disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl (1x60 mL) y H<sub>2</sub>O (2x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano/Et<sub>3</sub>N (9:1:0.05). Se obtienen 367 mg de un sólido granate oscuro (**Rdto global: 40 %**).

**Peso molecular** (g/mol): 427.64 **IR** (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1679 (C=O), 2925 y 2853 (C<sub>al</sub>-H alifáticos) **P. fusión** (°C): 104-107 **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 0.05 (s, 6H), 0.89 (s, 9H) 3.10 (s, 3H), 3.58 (t, *J*= 6.0 Hz, 2H), 3.84 (t, *J*= 6.0 Hz, 2H), 6.86 (d, *J*= 9.0 Hz, 2H), 7.82 (d, *J*= 7.5 Hz, 1H), 8.03 (d, *J*= 9.0 Hz, 2H), 8.22 (d, *J*= 7.5 Hz, 1H), 10.71 (s, 1H) **<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): -5.3, 26.0, 30.1, 39.5, 55.0, 61.0, 112.0, 123.8, 124.6, 125.1, 131.2, 133.1, 140.8, 150.8, 189.0 **H.R.M.S** (ESI)<sup>+</sup>: calculada para [C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SSiNa]: 450.1642, encontrada: 450.1633 [M+Na]<sup>+</sup>

**(E)-N-(2-((terc-butildimetilsilil)oxi)etil)-N-metil-4-(2-(tiofen-2-il)vinil)anilina (7)**

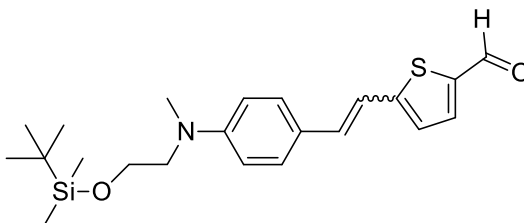


Se dispersan 89 mg (2.22 mmol) de hidruro de sodio (al 60%) en unos 3 mL de dimetoxietano (DME) anhidro. En ausencia de luz, atmósfera de argón y a 0°C se adicionan los reactivos. Se añaden 260 mg (1.11 mmol) de fosfonato de tiofeno disuelto en 2.5 mL de DME. Al cabo de 5 minutos se añaden 326 mg (1.11 mmol) de 4-[N-(2-(*terc*-butildimetilsililo)etil) N-metil]-benzaldehído disueltos en 2.5 mL de DME. Se añaden unos 3 mL más de DME. Se deja remontar a temperatura ambiente desde la adición del último reactivo, y se deja reaccionar durante 24 horas.

Pasado ese tiempo, a la mezcla de reacción se añaden unos 10 g de hielo y se agita durante 5 minutos. Se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x50 mL). La fase orgánica se lava con H<sub>2</sub>O (3x25 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyentes hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6:4). Se obtienen 178 mg de un sólido amarillo (**Rdto: 43%**).

**Peso molecular** (g/mol): 373.63 **IR** (Nujol) cm<sup>-1</sup>: 1100 (C-O), 2980 (C-H) **P. fusión** (°C): 73 **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.02 (s, 6H), 0.88 (s, 9H), 3.03 (s, 3H), 3.49 (t, *J*=5.6 Hz, 2H), 3.79 (t, *J*=5.6 Hz, 2H), 6.86 (d, *J*=16 Hz, 1H), 6.97 (m, 2H), 7.04 (d, *J*=16 Hz, 1H), 7.11 (d, *J*=4.4 Hz, 1H), 7.35 (d, *J*=8.8 Hz, 2H). **<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)-5.4, 18.3, 25.9, 39.2, 54.8, 60.5, 111.9, 117.3, 122.9, 124.4, 124.9, 127.4, 127.5, 128.7, 144.0, 148.8. **H.M.R.S** [ESI]<sup>+</sup> *m/z*: calculada para [C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>NOSSi]: 374.1974, encontrada 374.1977 [M+H]<sup>+</sup>

#### **5-(4-((2-*terc*-butildimetilsilil)oxi)etil)(metil)amino)estiril)tiofen-2-carbaldehído (8)**



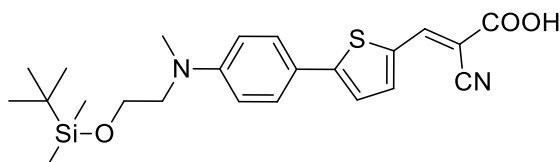
Sobre una disolución de 200.2 mg (0.536 mmol) del compuesto (**10**) en 10 mL de THF anhidro a -78°C y bajo atmósfera de argón se añaden muy lentamente 0.60 mL de *n*-BuLi (0.965 mmol). Tras una hora, se añaden 0.125 mL (1.62 mmol) de DMF. Se deja la reacción a -78°C y en ausencia de luz durante 2 horas. Pasado ese tiempo, se remonta la temperatura a 0°C y se para la reacción con agua. Se deja alcanzar la temperatura ambiente.

Se añade cloruro de amonio, y se extrae con diclorometano (3x70 mL). Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyentes hexano: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 6:3 para recuperar el producto de partida, y después se cambia a hexano: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:7 para obtener el producto. Se obtienen 100.8 mg de un sólido ligeramente aceitoso rojo-anaranjado. (**Rdto: 47%**)

**Peso molecular** (g/mol): 401.64 **IR** (Nujol) cm<sup>-1</sup>: 1256 (C-O), 1662 (C=O) **P. fusión** (°C): 84 **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) mezcla *E/Z*: 0.02 (s, 6H), 0.03 (s, 6H), 0.88 (s, 9H), 0.88 (s, 9H), 3.03 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 3.40-3.55 (m, 4H), 3.70-3.81 (m, 4H), 6.48 (d, *J*=12 Hz, 1H), 6.63-6.68 (m, 2H), 6.68 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.00 (d, *J*=16 Hz, 1H), 7.04 (d, *J*=4 Hz, 1H), 7.07-7.09 (m,

2H), 7.13 (d,  $J=12$  Hz, 1H), 7.24 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 7.37 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 7.55 (d,  $J=4$  Hz, 1H), 7.62 (d,  $J=4$  Hz, 1H), 9.82 (s, 1H), 9.79 (s, 1H).  $^{13}\text{C-RMN}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -5.4, 25.8, 39.3, 54.7, 60.4, 111.9, 124.9, 128.4, 129.9, 133.5, 137.5, 182.3. **H.M.R.S** [ESI] $^+$   $m/z$ : calculada para  $[\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{SSi}]$ : 402.1923, encontrada 402.1942  $[\text{M}+\text{H}]^+$

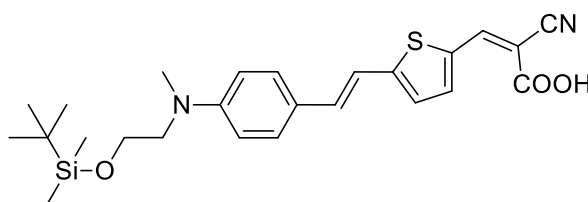
**Ácido (2-ciano-3-(7-(4Nterbutildimetilsiloxietil-N-metil fenilamino)tiofen)-acrílico (9)**



A una disolución de 88 mg (0.234 mmol) del aldehído (**4**) en 10 ml de  $\text{CHCl}_3$  se añaden 56 mg (0.662 mmol) de ácido cianoacético y 0.184 mL (1.85 mmol) de piperidina y de deja reaccionar a reflujo durante 4 horas. Transcurrido ese tiempo de detiene la reacción añadiendo unos 18 mL de HCl 0.1M y agitando vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con  $\text{H}_2\text{O}$  (3x50 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica lavando el sólido con pentano, y se filtra posteriormente en una placa filtrante. Se obtienen 40 mg de un sólido morado muy oscuro. (**Rdto: 38%**).

**Peso molecular** (g/mol): 442.64 **IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2215 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1682 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 3394 ( $\text{O-H}$ ) **P. fusión** ( $^\circ\text{C}$ ): 173  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  (ppm): 0.03 (s, 6H), 0.89 (s, 9H), 3.07 (s, 3H), 3.56 (t,  $J=5.8$  Hz, 2H), 3.82 (t,  $J=5.8$  Hz, 2H), 6.76 (d,  $J=8.9$  Hz, 2H), 7.36 (d,  $J=4$  Hz, 1H), 7.60 (d,  $J=8.9$  Hz, 2H), 7.76 (d,  $J=4$  Hz, 1H), 8.28 (s, 1H)  $^{13}\text{C-RMN}$  (100 MHz,  $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  (ppm): -5.3, 24.5, 26.4, 39.5, 53.3, 61.5, 112.7, 117.0, 121.0, 121.5, 122.4, 127.3, 128.3, 133.8, 140.7, 146.7, 151.3 **H.R.M.S:** (MALDI) $^+$ , DIT: calculada para  $[\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{SSi}]$ : 442.1741, encontrada: 442.1736  $[\text{M}^+]$

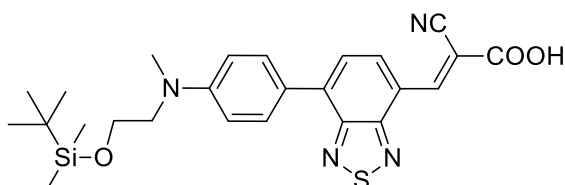
**Ácido (2-ciano-3-(7-(4Nterbutildimetilsiloxietil-N-metil fenilamino)estiril)tiofen)-acrílico (10)**



A una disolución de 100.8 mg (0.251 mmol) de (**11**) en 10 ml de  $\text{CHCl}_3$  se añaden 36 mg (0.43 mmol) de ácido cianoacético y 0.187 mL (1.83 mmol) de piperidina y de deja reaccionar a reflujo durante 2 horas y media. Transcurrido ese tiempo de detiene la reacción añadiendo unos 18 mL de HCl 0.1M y agitando vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con diclorometano (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con  $\text{H}_2\text{O}$  (3x50 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica lavando el sólido con una mezcla de hexano:diclorometano 9:1, y se filtra posteriormente en una placa filtrante. Se obtienen 65.7 mg de un sólido rojo oscuro. (**Rdto: 56%**).

**Peso molecular** (g/mol): 468.69 **IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1682 (C=O), 2220 (C≡N), 3395 (O-H) **P. fusión** (°C): 174 **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, THF- $d^8$ )  $\delta$  (ppm): -0.02 (s, 6H), 0.88 (s, 9H), 3.05 (s, 3H), 3.54 (t,  $J=5.8$  Hz, 2H), 3.82 (t,  $J=5.8$  Hz, 2H), 6.81 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 7.15 (d,  $J=4$  Hz, 1H), 7.18 (s, 2H), 7.45 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 7.71 (d,  $J=4$  Hz, 1H), 8.27 (s, 1H) **<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz, THF- $d^8$ )  $\delta$  (ppm): -8.2, -1.5, 16.0, 23.0, 23.4, 52.4, 58.7, 95.3, 109.8, 113.7, 114.0, 122.1, 123.2, 126.5, 131.5, 131.9, 137.5, 143.6, 148.0, 152.5, 161.5 **H.M.R.S** [ESI]<sup>+</sup> m/z: calculada para [C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>2</sub>SSi]: 402.1976, encontrada 402.1970 [M+H]<sup>+</sup>

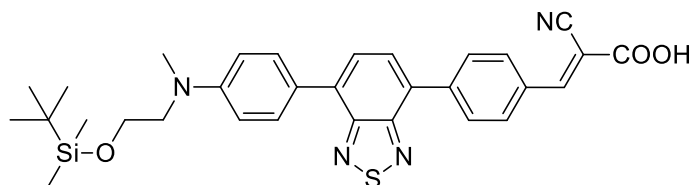
**Ácido (2-ciano-3-(7-(4Ntercbutildimetilsiloxietil-N-metil fenilamino)-2,1,3 benzotiazol)acrílico (11)**



A una disolución de 100 mg (0.234 mmol) del aldehído (**6**) en 10 ml de CHCl<sub>3</sub> se añaden 108 mg (1.28 mmol) de ácido cianoacético y 0.244 mL (2.47 mmol) de piperidina y se deja reaccionar a reflujo durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo se detiene la reacción añadiendo unos 25 mL de HCl 0.1M y agitando vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con H<sub>2</sub>O (3x50 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyentes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro, posteriormente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH/Et<sub>3</sub>N (99:1:0.05) y finalmente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (90:10). Se obtienen 74.5 mg de un sólido morado. (**Rdto: 64%**).

**Peso molecular** (g/mol): 494.68 **IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2222 (C≡N), 1678 (C=O), 3403 (O-H), **P. fusión** (°C): 111 **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): 0.05 (s, 6H), 0.89 (s, 9H), 3.11 (s, 3H), 3.59 (t,  $J=5.7$  Hz, 2H), 3.85 (t,  $J=5.7$  Hz, 2H), 6.87 (d,  $J=9$  Hz, 2H), 7.85 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H), 8.09 (d,  $J=9$  Hz, 2H), 8.86 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H), 9.23 (s, 1H) **<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): -5.2, 26.1, 39.6, 55.1, 60.2, 60.1, 112.2, 112.5, 118.9, 123.2, 130.1, 137.8, 144.6, 150.5, 153.6, 155.9, 166.4 **H.R.M.S** (MALDI)<sup>+</sup>, DIT: calculada para [C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>SSi]: 494.1802, encontrada: 494.1815 [M<sup>+</sup>]

**Ácido (2-ciano-3-(7-(4Nterbutildimetilsiloxietil-N-metil fenilamino)-2,1,3 benzotiazol)-fenil)acrílico (12)**



A una disolución de 100 mg (0.198 mmol) del aldehído (**5**) en 10 ml de CHCl<sub>3</sub> se añaden 113.3 mg (1.33 mmol) de ácido cianoacético y 0.242 mL (2.35 mmol) de piperidina y se deja reaccionar a reflujo durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo se detiene la reacción

añadiendo unos 24 mL de HCl 0.1M y agitando vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con H<sub>2</sub>O (3x50 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica lavando el sólido con una mezcla de hexano: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1, y se filtra posteriormente en una placa filtrante. Se obtienen 42.7 mg de un sólido rojo oscuro. (**Rdto: 38%**).

**Peso molecular** (g/mol): 570.78 **IR** (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2217 (C≡N), 1655 (C=O), 3414 (O-H) **P. fusión** (°C): 278 **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, THF-d<sup>8</sup>) δ (ppm): 0.06 (s, 6H), 0.91 (s, 9H), 3.08 (s, 3H), 3.58 (t, 2H), 3.85 (t, *J*= 5.9 Hz, 2H), 6.81 (d, *J*= 8.9 Hz, 2H), 7.67-7.82 (m, 2H), 7.95 (d, *J*= 8.9 Hz, 2H), 8.13 (s, 4H), 8.46 (s, 1H) **<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ (ppm): -5.1, 26.6, 30.8, 39.7, 55.5, 61.8, 112.8, 125.8, 126.4, 129.8, 130.3, 131.1, 131.6, 166.4 **H.R.M.S:** (ESI)<sup>+</sup>: calculada para [C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Si]: 571.2193, encontrada: 571.2166 [M+H]<sup>+</sup>

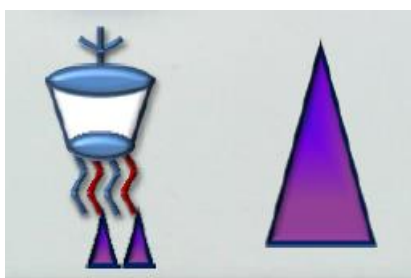
## 5.- CONCLUSIONES

- Se han preparado cuatro colorantes nuevos con estructura D- $\pi$ -A basados en las *N,N*-dialquilanilinas como grupo dador y en derivados del tiofeno y benzotiadiazol como espaciadores  $\pi$ , con rendimientos aceptables.
- Se han medido las propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-vis y las electroquímicas mediante voltametría de pulso diferencial (DPV) para estimar el valor del potencial de oxidación del colorante tanto en estado fundamental como excitado. Los valores se encuentran dentro de los parámetros exigidos para que puedan ser utilizados como colorantes sensibilizadores en DSSCs.
- Con los datos disponibles hasta el momento, de los cuatro colorantes sintetizados, el colorante **(11)**, que contiene un anillo de benzotiadiazol, presenta un menor gap de energía entre los niveles implicados en el proceso. Además, presenta la banda de transferencia de carga más ancha, por lo que se espera que absorba en un mayor rango del espectro con respecto al resto de colorantes preparados.

## 6.- TRABAJO FUTURO

En breve se realizará el montaje de los dispositivos, el estudio por UV de la reducción de la agregación de los sistemas preparados con las cadenas de silicio y el estudio de las propiedades fotovoltaicas de los dispositivos preparados con los colorantes **(9)**, **(10)**, **(11)** y **(12)**.

Trabajos ya realizados en el grupo de investigación han mostrado que el anclaje de dos moléculas de colorante unidas a la plataforma calixareno produce una mejora en las propiedades del colorante<sup>15</sup> (**Ilustración 6.1**).



**Ilustración 6.1.** Sistema multicromofórico con la plataforma calixareno

Entonces se plantea que los sistemas D- $\pi$ -A funcionalizados con un grupo protector de silicio que se han sintetizado en este trabajo se desprotejan y se anclen a la plataforma calixareno funcionalizada con un ácido mediante una reacción de esterificación con objeto de mejorar las propiedades del colorante: aumentar el coeficiente de extinción, evitar la posible formación de agregados y mejorar la solubilidad.

## 7.- BIBLIOGRAFÍA

1. (a) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H., Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6595-6663; (b) Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D., The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics* **2012**, *6* (3), 162-169.
2. Cheng, X.; Sun, S.; Liang, M.; Shi, Y.; Sun, Z.; Xue, S., Organic dyes incorporating the cyclopentadithiophene moiety for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2012**, *92* (3), 1292-1299.
3. (a) Wang, Z. H.; Liang, M.; Wang, H.; Wang, P.; Cheng, F. Y.; Sun, Z.; Song, X., Joint Electrical, Photophysical, and Photovoltaic Studies on Truxene Dye-Sensitized Solar Cells: Impact of Arylamine Electron Donors. *ChemSusChem* **2014**, *7* (3), 795-803; (b) Choi, H.; Baik, C.; Kang, S. O.; Ko, J.; Kang, M. S.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M., Highly efficient and thermally stable organic sensitizers for solvent-free dye-sensitized solar cells. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, *47* (2), 327-330; (c) Xu, M. F.; Zhang, M.; Pastore, M.; Li, R. Z.; De Angelis, F.; Wang, P., Joint electrical, photophysical and computational studies on D-pi-A dye sensitized solar cells: the impacts of dithiophene rigidification. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (4), 976-983; (d) Cai, L. P.; Tsao, H. N.; Zhang, W.; Wang, L.; Xue, Z. S.; Gratzel, M.; Liu, B., Organic Sensitizers with Bridged Triphenylamine Donor Units for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (2), 200-205; (e) Shi, J.; Chai, Z. F.; Zhong, C.; Wu, W. J.; Hua, J. L.; Dong, Y. Q.; Qin, J. G.; Li, Q. Q.; Li, Z., New efficient dyes containing tert-butyl in donor for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2012**, *95* (2), 244-251.
4. Gonzalez-Lainez, M.; Jimenez-Ruiz, M. T.; Martinez de Baroja, N.; Garin, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J., Using functionalized nonlinear optical chromophores to prepare NLO-active polycarbonate films. *Dyes and Pigments* **2015**, *119*, 30-40.
5. Wuts PGM, G. T., Protection for the hydroxyl group, including 1,2- and 1,3-diols. *Greene's protective groups in organic synthesis* **2006**.
6. Haid, S.; Marszalek, M.; Mishra, A.; Wielopolski, M.; Teuscher, J.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; Baeuerle, P., Significant Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Small Structural Modification in pi-Conjugated Donor-Acceptor Dyes. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22* (6), 1291-1302.
7. (a) Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Murai, M.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H., Novel conjugated organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (2), 246-252; (b) Hara, K.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H., Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications* **2003**, (2), 252-253.
8. Yu, D.; Gharavi, A.; Yu, L. P., Novel aromatic polyimides for nonlinear optics. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (47), 11680-11686.
9. Khadem, M.; Zhao, Y., Tetrathiafulvalene Vinyllogue-Fluorene Co-oligomers: Synthesis, Properties, and Supramolecular Interactions with Carbon Nanotubes. *Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80* (15), 7419-7429.
10. Leliege, A.; Le Regent, C.-H.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J., Structural modulation of internal charge transfer in small molecular donors for organic solar cells. *Chemical Communications* **2012**, *48* (71), 8907-8909.
11. Saadeh, H.; Wang, L. M.; Yu, L. P., A new synthetic approach to novel polymers exhibiting large electrooptic coefficients and high thermal stability. *Macromolecules* **2000**, *33* (5), 1570-1576.
12. Marco, B., Trabajo de fin de máster. **2008**.
13. Baroja, N. M. d., "Nuevos derivados de 4H-piraniilideno y 1,4 ditiافلvenno para aplicaciones en óptica no lineal y celdas solares tipo Grätzel". *Tesis doctoral* **2012**.
14. Chou, H.-H.; Chen, Y.-C.; Huang, H.-J.; Lee, T.-H.; Lin, J. T.; Tsai, C.; Chen, K., High-performance dye-sensitized solar cells based on 5,6-bis-hexyloxy-benzo[2,1,3]thiadiazole. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (21), 10929-10938.
15. Castillo-Valles, M.; Andres-Castan, J. M.; Garin, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Franco, S.; Blesa, M. J., Dye-sensitized-solar-cells based on calix 4 arene scaffolds. *RSC Adv.* **2015**, *5* (110), 90667-90670.