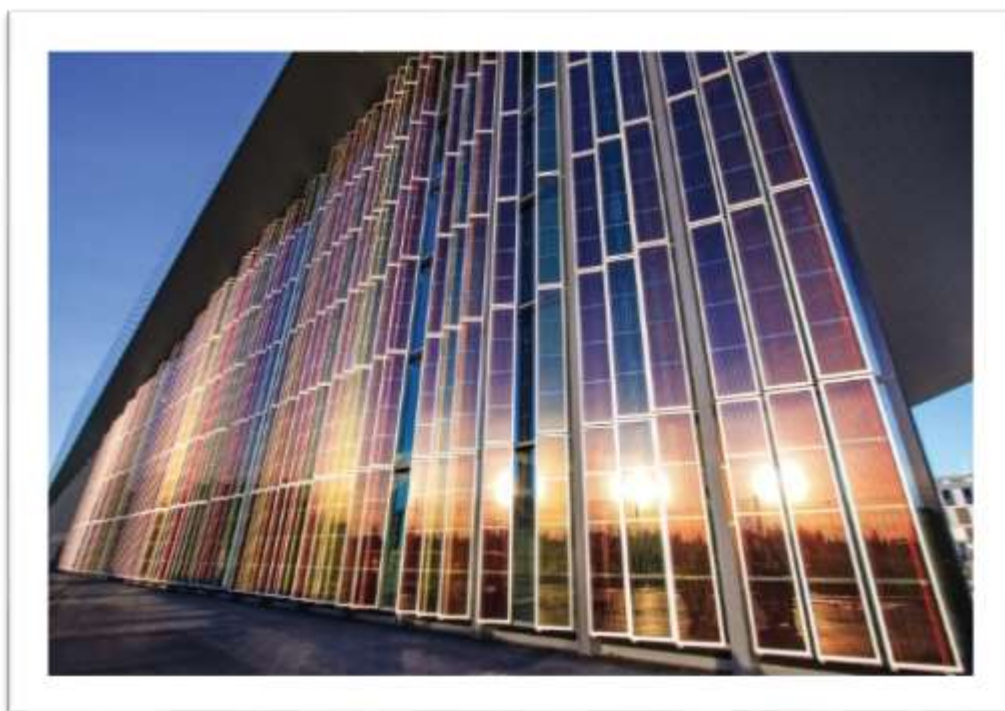


TRABAJO FIN DE MÁSTER

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
COLORANTES ORGÁNICOS
DIFUNCIONALIZADOS BASADOS EN EL 2,2'-
(3-METILCICLOHEXANO)-1,1-DIACÉTICO
CON APLICACIÓN EN CELDAS
FOTOVOLTAICAS.**



Marta García Palacín

Máster en Química Industrial

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

El Trabajo Fin de Máster “**Preparación y caracterización de colorantes orgánicos difuncionalizados basados en el 2,2'-(3-metilciclohexano)-1,1-diacético con aplicación en celdas fotovoltaicas**” 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, Septiembre de 2018

LISTADO DE ABREVIATURAS

A Aceptor

Bu₄NBr Bromuro de tetrabutilamonio

brs *Broad singlet*: Singlete ancho

COSY *Correlation Spectroscopy*: Espectroscopia de correlación

D Dador

D- π -A Dador- π -Aceptor

DMAP Dimetilaminopiridina

DMF Dimetilformamida

DPV *Differential Pulse Voltammetry*: Voltametría de pulso diferencial

DSSC *Dye Sensitized Solar Cell*: Celda solar sensibilizada por colorante

d *Doublet*: Doblete

EDC Clorohidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3- etilcarbodiimida

E₀₋₀ Energía de transición entre niveles vibracionales de mínima energía

E_{ox} Potencial de oxidación

E_{ox}* Potencial de oxidación del estado excitado

Hz Hertzios

HRMS *High Resolution Mass Spectrometry*: Espectrometría de Masas de Alta Resolución

IR *Infrared Spectroscopy*: Espectroscopia de infrarrojo

J Constante de acoplamiento en RMN

m *Multiplet*: Multiplete

nm Nanómetro

ppm Partes por millón

RMN Resonancia magnética nuclear

S Estado fundamental de un colorante

S* Estado excitado de un colorante

S⁺ Estado oxidado de un colorante

s *Singlet*: Singlete

TBAF Fluoruro de tetrabutil amonio

TBDMS *Terc*-butildimetil silil

THF Tetrahidrofurano

t Triplete

UV-Vis Ultravioleta visible

ϵ Coeficiente de extinción molar

λ Longitud de onda

λ_{corte} Longitud de onda de la transición E_{0-0}

$\lambda_{m\acute{a}x}$ Longitud de onda de máxima absorción

ÍNDICE

RESUMEN

1.- INTRODUCCIÓN

2.- OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO

2.1.- Objetivo

2.2.- Plan de trabajo

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Preparación de sistemas multifuncionales D- π -A basados en la plataforma ácido 2,2'-(3-metilciclohexano)-1,1-diacético

3.1.1.- Síntesis de la parte dadora (D)

3.1.2.- Síntesis de los espaciadores 3 y 4

3.1.3.- Síntesis de los alcoholes 8, 9 y 10

3.1.4.- Síntesis de los aldehídos derivados de CHX 11 y 12

3.1.5.- Síntesis de los colorantes derivados de CHX 13 y 14

3.2.- Propiedades ópticas lineales

3.3.- Propiedades electroquímicas

4.- EXPERIMENTAL

5.- CONCLUSIONES

6.- TRABAJO FUTURO

7.- BIBLIOGRAFÍA

8.- ANEXOS

RESUMEN

Una de las fuentes renovables que está cobrando mayor importancia en los últimos años frente a las fuentes de energía fósil es la energía solar; cuya obtención se lleva a cabo en gran medida mediante el empleo de paneles microcristalinos de silicio ultrapuro. Sin embargo, estos paneles llevan asociados una serie de inconvenientes como son su rigidez y difícil procesabilidad, por lo que, a principios de los años 90, aparecen las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs) o celdas tipo Grätzel.

Los colorantes más comúnmente utilizados en este tipo de celdas son aquellos que presentan una estructura molecular dador-espaciador π -aceptor (D- π -A). En el presente Trabajo Fin de Máster se han sintetizado dos nuevos colorantes difuncionalizados unidos a la plataforma ácido 2,2'-(3-metilciclohexano)-1,1-diacético. Los colorantes presentan un derivado de *N,N*-dialquilanilina como grupo dador (D), anillos heteroaromáticos derivados del tiofeno como espaciadores π (π) y ácido cianoacético como aceptor (A) y grupo de anclaje al semiconductor de TiO₂. Además, se han medido sus propiedades ópticas y electroquímicas, de forma que la absorción muestra que estos colorantes podrían trabajar en condiciones de baja luminosidad.

ABSTRACT

In order to replace fossil fuels, one of the renewable sources that is becoming more relevant is solar energy, which has been obtained largely through the use of ultra-pure silicon microcrystalline panels involving rigidity and a difficult procesability as main disadvantages. Therefore, at the beginning of the 90s alternatives such as Grätzel cells or DSSCs (Dye Sintetized Solar Cells) appeared.

Organic dyes used as sensitizers are usually based on a donor- π -spacer-acceptor structure (D- π -A). In this Final Project, two new difunctionalized dyes joined to the platform 2,2'-(3-methylcyclohexane-1,1-diyl) diacetic acid have been sintetized. These dyes present a *N,N*-dialkylaniline derivative as donor group, heteroaromatic rings based on thiophene as π bridges, and cyanoacetic acid as acceptor unit, whose carboxylic acid will be anchored to TiO₂. In addition, optical and electrochemical properties have been measured and the absorption shows that these dyes could work in low luminosity conditions.

1.- INTRODUCCIÓN

Una de las fuentes renovables que está cobrando mayor importancia en los últimos años, frente a las fuentes de energía fósil, es la energía solar. Generalmente su obtención se lleva a cabo mediante el empleo de paneles microcristalinos de silicio ultrapuro, que presentan una eficiencia en torno al 20-25%.¹ Sin embargo, estos paneles llevan asociados una serie de inconvenientes como son su rigidez y difícil procesabilidad. A principios de los años 90 las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs) o celdas tipo Grätzel aparecen como una alternativa interesante debido a su bajo coste, flexibilidad, bajo peso, color, transparencia y posibilidad de trabajo en distintas condiciones de iluminación.^{2,1} Así, durante las últimas dos décadas, se han conseguido eficiencias de conversión energética de hasta el 13,1%, en 2015.³

Las celdas DSSC están constituidas por un colorante orgánico adsorbido sobre TiO_2 nanocrystalino constituyendo el fotoelectrodo que actúa como ánodo; una pareja redox yoduro/triyoduro que actúa como electrolito y un vidrio conductor recubierto con platino que actúa como cátodo.⁴ Cuando la radiación solar incide sobre el colorante; éste pasa a un estado excitado (S^*) y cede un electrón al dióxido de titanio, quedando en su forma oxidada (S^+). El proceso genera pares de electrón-hueco (e^-/h^+). Los electrones son transportados a través del semiconductor de TiO_2 hasta el cátodo⁵, y los huecos por el electrolito hacia el ánodo, generando así corriente eléctrica debida a la diferencia de potencial entre ambos electrodos. El colorante oxidado vuelve al estado neutro por los iones yoduro del electrolito (I^-). El ion triyoduro (I_3^-) formado en la regeneración del colorante es reducido a ion yoduro (I^-) en la superficie del cátodo, cerrando el circuito (Figura 1.1).⁶

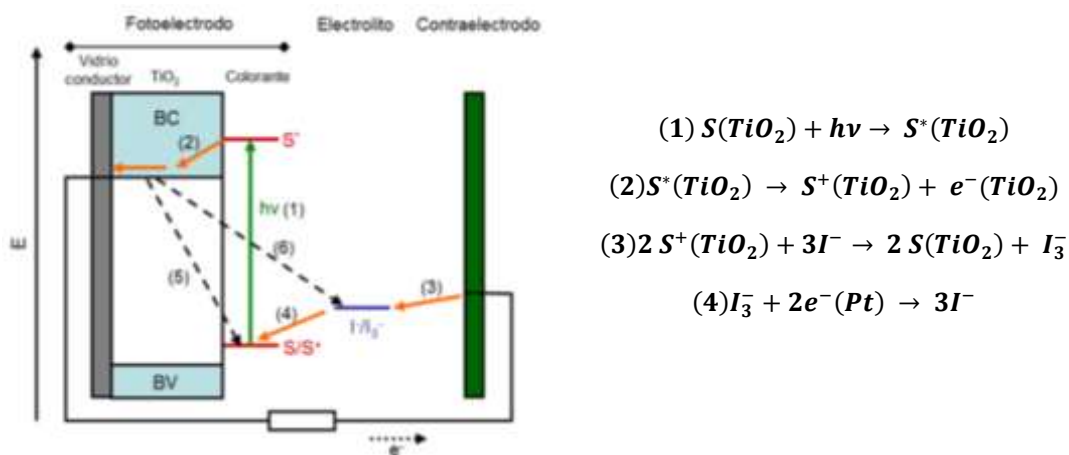


Figura 1.1. Funcionamiento de una celda tipo Grätzel o DSSC.

Para una transferencia de electrones satisfactoria entre el estado excitado del colorante (S^*) y el dióxido de titanio; y entre el yoduro (I^-) y el estado fundamental del colorante oxidado (S^+), es preciso que el valor del potencial de oxidación del colorante sea más positivo que el correspondiente al potencial redox del electrolito I^-/I_3^- (+0,40 V); y que el valor del potencial redox del estado excitado sea más negativo que el valor de la banda de conducción del TiO_2 (-0,50V).

El grupo sensibilizador, que forma parte del fotoelectrodo, es un colorante orgánico que suele presentar una estructura dador-espaciador π -aceptor (D- π -A) (**Figura 1.2**). En ella, el grupo **dador** (D) es aquel que absorbe los fotones procedentes de la luz, cediendo electrones como respuesta a su excitación al grupo **aceptor** (A); generalmente ácido cianoacético. Éste actúa, además, como punto de anclaje al dióxido de titanio para asegurar una transferencia efectiva de electrones al semiconductor. Además, **el espaciador π** (π) es un fragmento que une las partes dadora y aceptora de la molécula mediante un sistema π conjugado. Por la modificación de estas tres partes D, π , A, se pueden obtener diferentes colorantes con distintas propiedades.



Figura 1.2. Estructura de los sistemas D- π -A.

Las *N,N*-dialquilanilinas se han utilizado como **dadores** en colorantes para celdas solares por su estructura sencilla y buena capacidad dadora.⁷ Los anillos de tiofeno o benzotiadiazol se han usado como **espaciadores** en el diseño de colorantes ya que son anillos heteroaromáticos que aportan estabilidad al sistema al tiempo que dan adecuadas propiedades de transferencia de carga.⁸

Para unir el colorante al semiconductor (TiO_2) es necesario que la molécula tenga al menos un punto de anclaje. Está descrito en la literatura que colorantes con varios puntos de anclaje y una disposición adecuada de estos sistemas D- π -A proporcionan, en general, propiedades fotovoltaicas mejoradas.⁹ La introducción de dos colorantes en una plataforma es interesante ya que, por un lado, permite separar la distancia entre los grupos cromóforos evitando su interacción, y, a su vez, el coeficiente de extinción se ve aumentado, permitiendo al dispositivo trabajar en condiciones de luminosidad más bajas.¹⁰

Dada la experiencia adquirida por el grupo con respecto al uso de derivados difuncionalizados de calix[4]areno con distintas aplicaciones (sensores¹¹, óptica no lineal¹⁰...) se ha trabajado con el *p-terc*-calix[4]areno (**Cx**) como plataforma de unión (**Figura 1.3**) a los colorantes de estructura D- π -A.¹² Estos derivados contienen cadenas alquílicas voluminosas que incrementan la solubilidad del colorante y disminuyen los procesos de agregación; lo que habitualmente supone el aumento de la eficiencia de las celdas además de un aumento del coeficiente de absorción molar si se compara con los colorantes individuales.¹² Así, en un trabajo anterior, se sintetizaron el colorante individual **AT-SIL** y el colorante difuncionalizado **Cx-2-AT** (**Figura 1.3**); demostrando la ventaja que supone difuncionalizar los colorantes en cuanto a la mejora de las propiedades ópticas.¹³

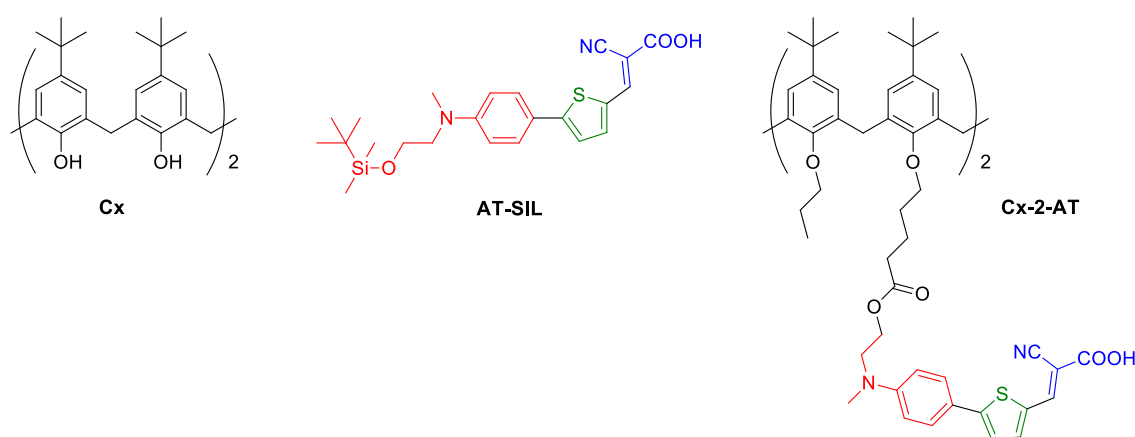


Figura 1.3. Plataforma *p-terc*-calix[4]areno y colorantes **AT-SIL** y **Cx-2-AT**.

En este trabajo Fin de Máster se plantea sintetizar y estudiar las propiedades de colorantes difuncionalizados más sencillos basados en la plataforma ácido 2,2'-(3-metilciclohexano)-1,1-diacético (**Figura 1.4**) como unión entre los cromóforos, que estarán constituidos por *N,N*-dialquilanilina como dador (D), un espaciador π (π) y un grupo cianoacético como aceptor (A) y grupo de anclaje.

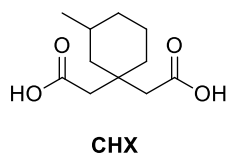


Figura 1.4. Plataforma ácido 2,2'-(3-metilciclohexano)-1,1-diacético.

2.- OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO

2.1.- Objetivo

El principal objetivo de este trabajo es la síntesis de colorantes derivados del ácido 2,2'-(3-metilciclohexano)-1,1-diacético con dos puntos de anclaje (**Figura 2.1.1**), y la determinación de su potencialidad como colorantes en celdas solares de tipo Grätzel.

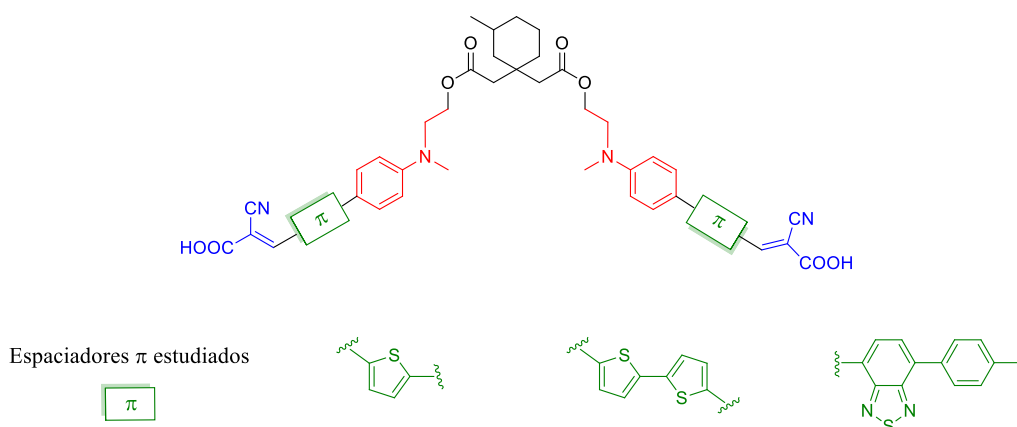


Figura 2.1.1. Colorantes con dos puntos de anclaje.

2.2.- Plan de trabajo

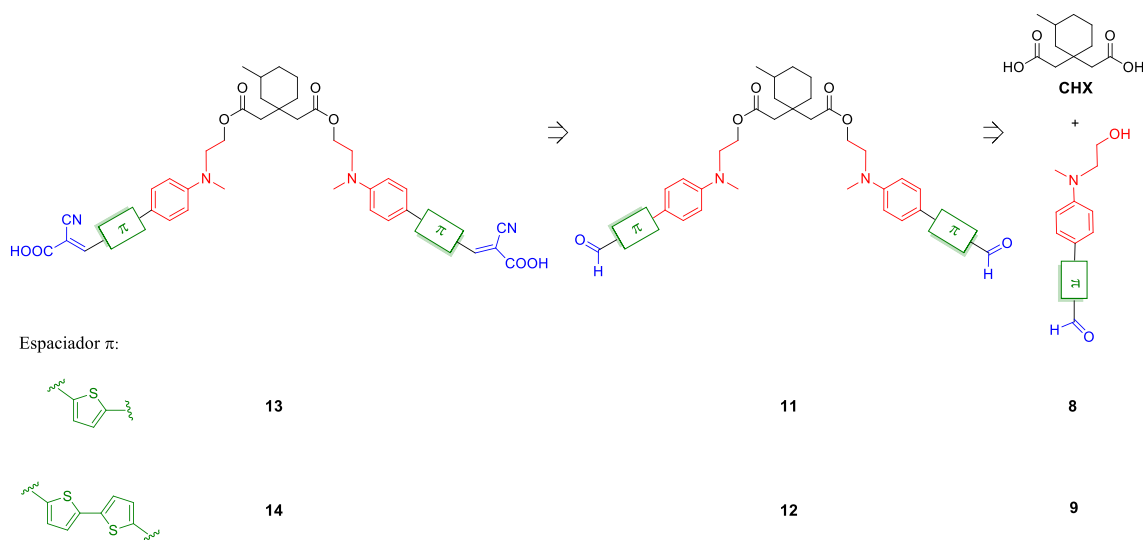
- 1) Se prepararán los colorantes funcionalizados y se unirán a la plataforma ácido 2,2'-(3-metilciclohexano)-1,1-diacético, mediante una reacción de esterificación.
- 2) Se caracterizarán todas las moléculas sintetizadas por las técnicas habituales de elucidación estructural: resonancia magnética nuclear, infrarrojo, espectrometría de masas, etc.
- 3) Se estudiarán las propiedades físicas que permiten evaluar su adecuación como colorantes para celdas solares tipo Grätzel:
 - Propiedades ópticas: Se estudiarán mediante Espectroscopia UV-visible. Se obtendrán los valores de longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) y del coeficiente de extinción molar (ϵ) de la banda de transferencia de carga y se estimará el valor de la energía de transición (E_{0-0}).
 - Propiedades redox: Se estudiarán mediante Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) con el fin de obtener el valor del potencial de oxidación del colorante (E_{ox}).

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Preparación de sistemas multifuncionales D- π -A basados en la plataforma ácido 2,2'-(3-metilciclohexano)-1,1-diacético

La preparación de sistemas multifuncionales D- π -A basados en la plataforma ácido 2,2'-(3-metilciclohexano)-1,1-diacético (**CHX**) se llevó a cabo mediante el proceso de síntesis convergente representado en el **Esquema 3.1.1**.

Los alcoholes **8** y **9** se esterificaron con el diácido **CHX** y, a estos compuestos **11** y **12**, se les incorporó la unidad aceptora, quedando conformados los colorantes derivados del **CHX** **13** y **14**.



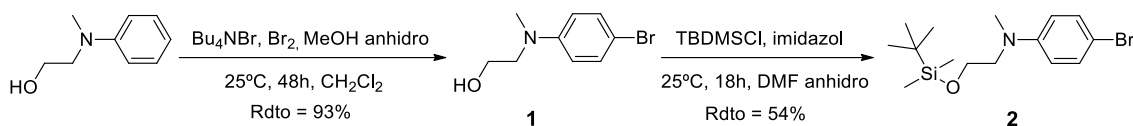
Esquema 3.1.1. Análisis retrosintético de los colorantes **13** y **14**.

3.1.1.- Síntesis de la parte dadora (D)

El **Esquema 3.1.2** muestra el derivado funcionalizado de la *N,N*-dialquilanilina (**2**) que se utiliza como unidad dadora (D) para la preparación de los colorantes.

Primero se llevó a cabo la bromación del 2-(metilfenilamino)-etanol (anilina escogida por el grupo para este trabajo) mediante la adición de bromuro de tetrabutilamonio (Bu_4NBr) y bromo en MeOH anhidro a 0°C , dejando reaccionar la mezcla resultante durante dos días a temperatura ambiente.¹⁴

De este modo, el compuesto **1** se hizo reaccionar con *tert*-butildimetilsililo (TBDMSCl) e imidazol en DMF durante 18 horas a temperatura ambiente, para obtener el derivado de anilina **2**.¹⁴

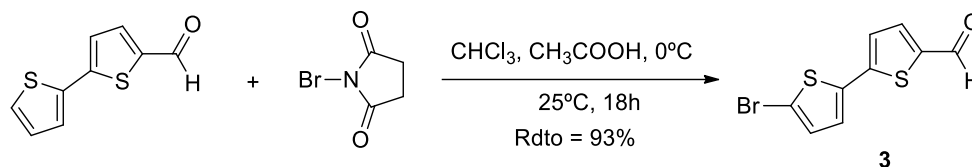


Esquema 3.1.2. Síntesis del compuesto 2.

3.1.2.- Síntesis de los espaciadores 3 y 4

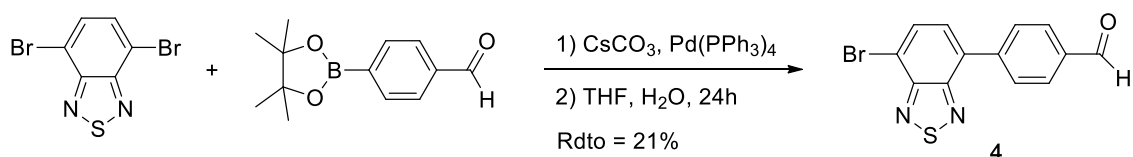
Para llevar a cabo el trabajo planteado en el **Esquema 3.1.1** se hizo necesaria la preparación previa de los espaciadores **3** y **4**.

La síntesis del compuesto **3** se llevó a cabo mediante la bromación de [2,2']bitiofenil-5-carboxaldehído con *N*-bromosuccinimida en una mezcla de cloroformo y ácido acético 1/1 (**Esquema 3.1.3**).^{15,16}



Esquema 3.1.3. Síntesis del compuesto 3.

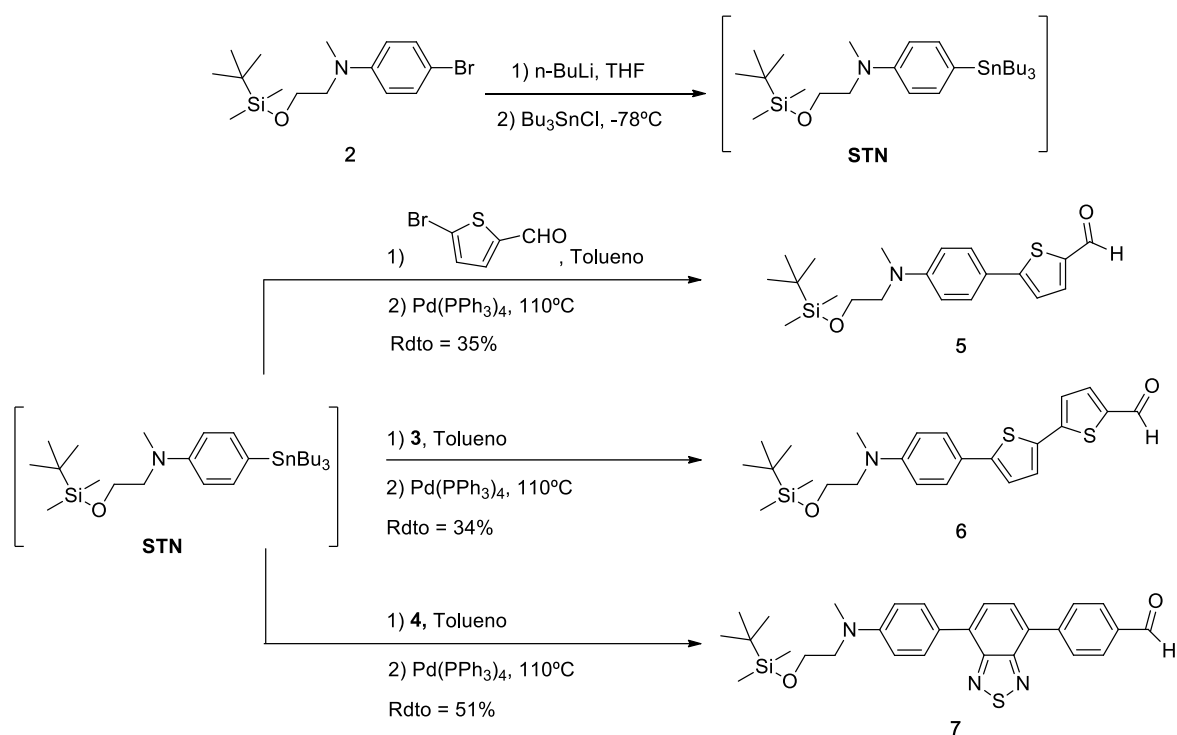
El compuesto **4** se sintetizó mediante un acoplamiento Suzuki entre el derivado pinacólico del ácido 4-formilfenilborónico y el 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol en presencia de carbonato de cesio y un catalizador de paladio (**Esquema 3.1.4**). Las condiciones de reacción que se emplearon se obtuvieron de un artículo en el que se describía la síntesis de un compuesto análogo.¹⁷



Esquema 3.1.4. Síntesis del compuesto 4.

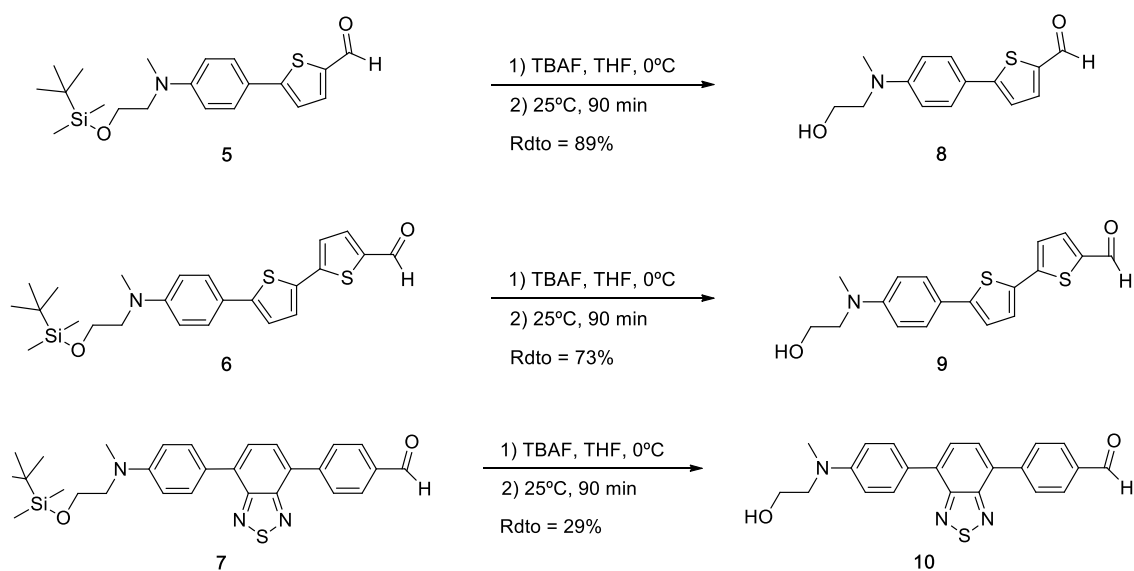
3.1.3.- Síntesis de los alcoholes 8, 9 y 10

Para la síntesis de los alcoholes **8**, **9** y **10**, en primer lugar, se preparó a partir del bromuro **2** el estannano derivado de la anilina, **STN**; un intermedio inestable que se utilizó de forma inmediata en el siguiente paso. En él, se llevó a cabo una reacción de acoplamiento Stille catalizada por Pd con el reactivo comercial 5-bromo-2-tiofencarbaldehído, **3** y **4** (**Esquema 3.1.5**), mediante la que se obtuvieron los compuestos **5**, **6** y **7**, respectivamente.¹⁴



Esquema 3.1.5. Síntesis de los compuestos 5, 6 y 7.

Seguidamente, se desprotegió con TBAF el grupo *terc*-butildimetilsililéter de los compuestos **5**, **6** y **7** (Esquema 3.1.6) dando lugar a los alcoholes funcionalizados **8**, **9** y **10**.¹⁸



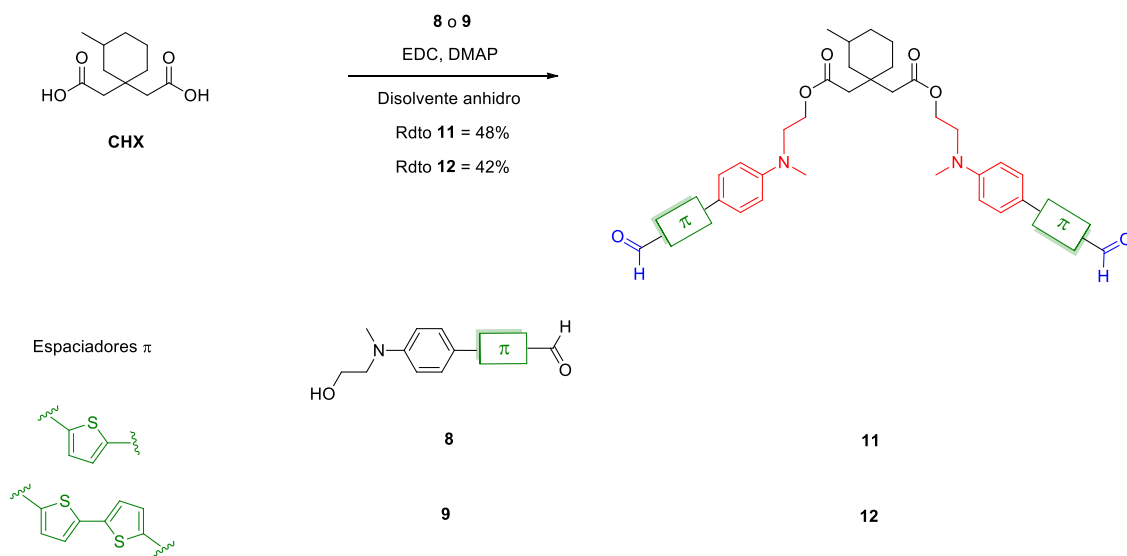
Esquema 3.1.6. Síntesis de los compuestos 8, 9 y 10.

La desprotección de **7** condujo a una insuficiente cantidad de producto para completar las dos etapas de síntesis que hubieran conducido a la preparación del colorante

derivado de **CHX** con el espaciador **4**, y que hubieran sido análogas a las descritas en los apartados **3.1.4** y **3.1.5**.

3.1.4.- Síntesis de los aldehídos derivados de **CHX** **11** y **12**

El diácido comercial **CHX** se esterificó mediante una reacción de Steglich con los alcoholes **8** y **9**, obteniendo así los aldehídos **11** y **12**, respectivamente (**Esquema 3.1.7**), siguiendo el protocolo descrito en la literatura.¹²



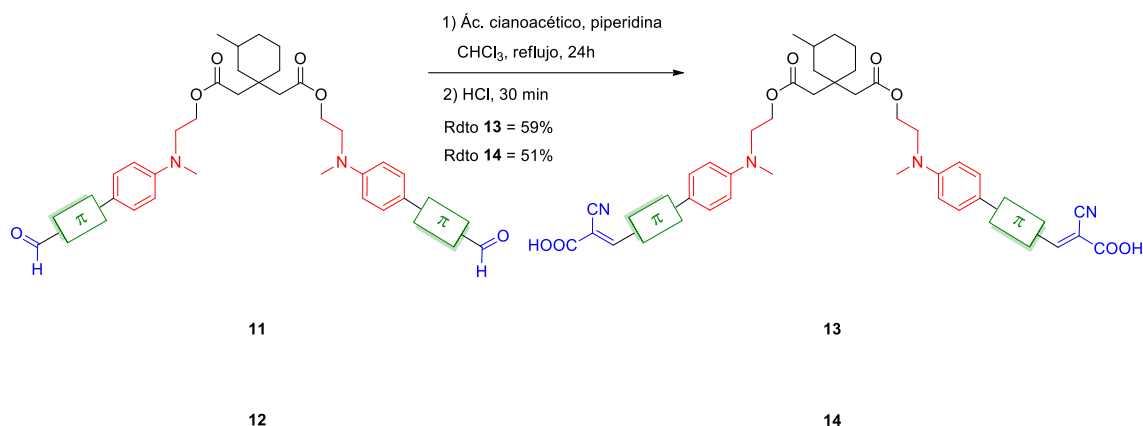
Esquema 3.1.7. Síntesis de los compuestos **11** y **12**.

Debido a la dificultad en la solubilización de los alcoholes **8** y **9** el disolvente de reacción se tuvo que modificar, siendo necesaria la utilización de THF para la preparación de **11** y DMF para la preparación de **12**, respectivamente.

3.1.5.- Síntesis de los colorantes derivados de **CHX** **13** y **14**

Los compuestos **13** y **14** se prepararon a partir de los aldehídos **11** y **12** mediante una condensación de tipo Knoevenagel¹⁸ con ácido cianoacético en presencia de piperidina (**Esquema 3.1.8**), quedando así introducida la parte aceptora (A) de la molécula y conformados los colorantes **13** y **14**.

Para ayudar a la discusión de resultados a partir de ahora los compuestos **13** y **14** se denominarán **CHX-2-AT** y **CHX-2-ATT**, respectivamente.



Esquema 3.1.8. Síntesis de los colorantes derivados de *CHX 13* y *14*.

3.2.- Propiedades ópticas lineales

Como ya se ha comentado en la introducción (**Figura 1.3**), el colorante **AT-SIL**,¹⁴ de estructura D- π -A, podría considerarse como el colorante individual referencia para evaluar la potencialidad de la doble funcionalización planteada en este trabajo. Además, los resultados obtenidos con el derivado de calixareno **Cx-2-AT** van a permitir establecer el interés de la nueva plataforma **CHX**.

Así, en este trabajo se realizaron los estudios de las propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-vis de los colorantes **AT-SIL**, **Cx-2-AT**, **CHX-2-AT** y **CHX-2-ATT**; todos ellos en disolución $2 \cdot 10^{-5}$ M en THF.

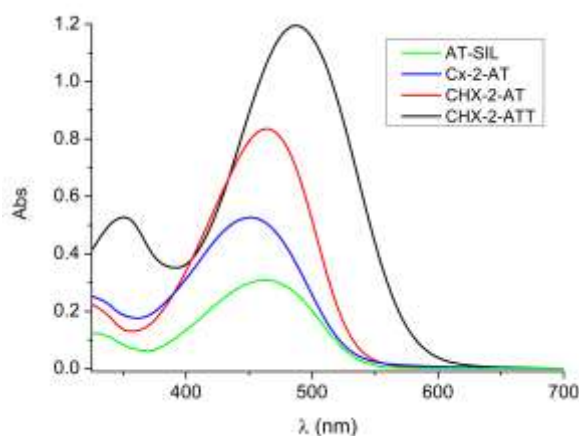


Figura 3.2.1. Espectros UV-vis de *AT-SIL*, *Cx-2-AT*, *CHX-2-AT* y *CHX-2-ATT*.

La **Figura 3.2.1** representa los espectros de absorción obtenidos, que muestran la existencia de una banda ancha correspondiente a la transferencia de carga del dador al aceptor. En los colorantes que contienen como espaciador un anillo de tiofeno (**AT-SIL**, **Cx-2-AT** y **CHX-2-AT**), la banda de transferencia de carga se encuentra entre 400 y 550

nm. El colorante **CHX-2-ATT** presenta una absorción mucho mayor que se extiende hasta 600nm; así como un notable desplazamiento batocrómico.

Los coeficientes de extinción molar (ϵ) de los compuestos **CHX-2-AT** y **CHX-2-ATT** se determinaron con cinco disoluciones entre $2 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ M en THF. Se estudió la linealidad de la ley de Lambert-Beer (Anexos, **Figuras 8.3.1 y 8.3.2**), cumpliendo que la absorbancia es proporcional a la concentración en todos los colorantes a la longitud de onda analizada.

Las longitudes de onda de máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) y los coeficientes de absorción molar (ϵ) se muestran en la **Tabla 3.2.1**.

Tabla 3.2.1. *Propiedades ópticas lineales.*

Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ^a	λ_{corte} (nm) ^b	ϵ (M ⁻¹ ·cm ⁻¹) ^c	log ϵ
AT-SIL	470	539	15550	4,19
Cx-2-AT	452	533	26500*	4,42
CHX-2-AT	464	535	43456	4,64
CHX-2-ATT	487	580	61818	4,79

a) $\lambda_{\text{máx}}$ corresponde a la longitud de onda de máxima absorción a $2 \cdot 10^{-5}$ M en THF. b) El parámetro λ_{corte} se ha calculado como la intersección entre la tangente a la curva a bajas energías y el eje de abscisas. c) El coeficiente de absorción molar (ϵ) se calculó como la pendiente de la representación gráfica de la absorbancia a $\lambda_{\text{máx}}$ frente a la concentración (**Anexos, Figuras 8.3.1, 8.3.2 y 8.3.3**). *) El cálculo del coeficiente de absorción molar (ϵ) del compuesto **Cx-2-AT** determinado a $c = 2 \cdot 10^{-5}$ M en THF.

Analizando los datos de la **Tabla 3.2.1** se llega a las siguientes conclusiones:

- En los colorantes difuncionalizados derivados de anilina y un tiofeno, **AT**; tanto cuando se utiliza **Cx** o **CHX** como plataforma se observa un incremento de los coeficientes de extinción con respecto al colorante individual **AT-SIL**. De esta forma, pasamos de 15550 a 26500 (x 1,7) comparando **AT-SIL** con **Cx-2-AT** y de 15550 a 43456 (x 2,8) si comparamos **AT-SIL** con **CHX-2-AT**. Este aumento del coeficiente de extinción se relaciona directamente con la cantidad de radiación que absorbe la molécula para cada longitud de onda. Por ello, se espera que en el estudio de las propiedades fotovoltaicas un mayor número de fotones absorbidos se traduzca en un aumento de la eficiencia del dispositivo fotovoltaico.

- El colorante **CHX-2-AT** presenta un incremento del coeficiente de extinción con respecto a su análogo **Cx-2-AT**, lo que nos indica el interés de la nueva plataforma estudiada **CHX** frente a la plataforma **Cx**.

- El colorante **CHX-2-ATT** presenta una absorción mayor que el colorante **CHX-2-AT**, y este hecho lo podemos atribuir a que el espaciador π con doble anillo de tiofeno permite mejor la transferencia de electrones entre el dador y el aceptor que el espaciador π con un único anillo de tiofeno.

3.3.- Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los colorantes **CHX-2-AT** y **CHX-2-ATT** sintetizados se estudiaron mediante voltametría de pulso diferencial (DPV) y se compararon con las moléculas ya estudiadas en el grupo **AT-SIL** y **Cx-2-AT**.

Para realizar las medidas se empleó una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M en THF, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de Pt y un electrodo de trabajo de grafito. Los electrodos quedaron sumergidos en una disolución de colorante de concentración entre $6 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ M en THF.

Los resultados obtenidos en los experimentos de voltametría de pulso diferencial se muestran en los Anexos (**Figuras 8.3.4, 8.3.5, 8.3.6 y 8.3.7**). El potencial de oxidación (E_{ox}) de los compuestos se indica en las correspondientes **Figuras**, así como en la **Tabla 3.3.1** y corresponde a la oxidación del dador, el derivado de anilina. Por ello, los colorantes derivados de **AT** (**AT-SIL**, **Cx-2-AT** y **CHX-2-AT**) muestran potenciales de oxidación similares. Comparando los compuestos **CHX-2-AT** y **CHX-2-ATT**, se puede observar que a mayor longitud del espaciador π , más fácilmente se producen los procesos de oxidación.

La estimación de los niveles de energía involucrados en el proceso fotovoltáico para los colorantes **AT-SIL**, **Cx-2-AT**, **CHX-2-AT** y **CHX-2-ATT**, se recoge en la **Tabla 3.3.1** y se representa en la **Figura 3.3.1**.

Tabla 3.3.1. Energía de transición E_{0-0} y potenciales E_{ox} y E_{ox}^* .

Compuesto	E_{ox} (V) vs NHE ^a	λ_{corte} (nm)	E_{0-0} (eV) ^b	E_{ox}^* (V) ^c
AT-SIL	1,17	539	2,34	-1,17
Cx-2-AT	1,15	533	2,33	-1,18
CHX-2-AT	1,20	535	2,32	-1,12
CHX-2-ATT	1,07	580	2,14	-1,07

a) El primer potencial de oxidación (E_{ox} vs NHE) es el resultado de la medida de DPV (potencial del electrodo de Ag/AgCl) +0,20 V b) La energía de la transición (E_{0-0}) es el resultado de la intersección entre la tangente a la curva a bajas energías y el eje de abscisas, $E_{0-0}=1239,84/\lambda_{corte}$. c) El potencial de oxidación del estado excitado (E_{ox}^*) se calcula como $E_{ox}^* = E_{ox} - E_{0-0}$. Ferroceno como referencia interna.

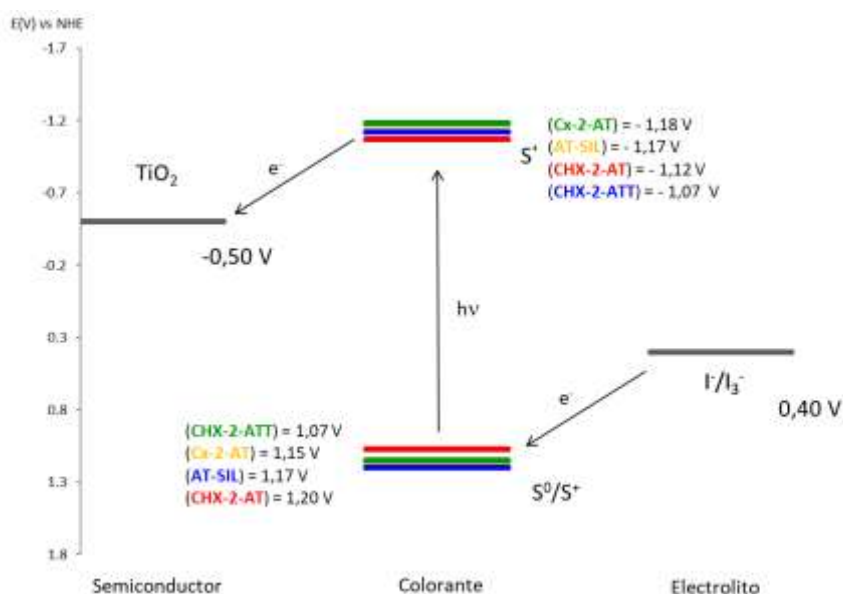
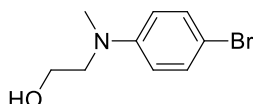


Figura 3.3.1. Diagrama de energías de los colorantes AT-SIL, Cx-2-AT, CHX-2-AT y CHX-2-ATT.

En la **Figura 3.3.1** se puede apreciar que los colorantes estudiados cumplen los requisitos termodinámicos mencionados en la introducción y que, por tanto, son susceptibles de ser utilizados en celdas tipo Grätzel.

4.- EXPERIMENTAL

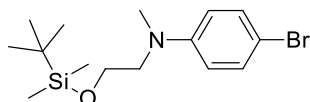
2-[(4-bromofenil)metilamino]-etanol (1)



Se introducen en un matraz en atmósfera inerte 2,96 g (15,57 mmol) de 2-(metilfenilamino)-etanol y se disuelven en 6 mL de CH₂Cl₂ y se enfría a 0°C. Tras ello, se adicionan 61,4 mg (0,19 mmol) del reactivo Bu₄NBr, 0,4 mL de metanol anhidro y 1 mL (19,50 mmol) de Br₂. La mezcla se deja reaccionar durante dos días. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se vierte sobre una disolución saturada de acetato de sodio y se extrae tres veces con CH₂Cl₂ (3x40 mL). La fase orgánica así obtenida se lava con agua con el fin de eliminar las posibles sales formadas durante la reacción (3x50 mL). La disolución se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y evapora el disolvente a presión reducida. Se obtienen 4,18 g de un sólido marrón claro (**Rdto: 93%**).

Peso molecular (g/mol): 230,10 ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 293 K): δ (ppm) 1,66 (t, 1H), 2,94 (s, 3H), 3,45 (t, *J* = 5,4 Hz, 2H), 3,81 (c, *J* = 5,4 Hz, 2H), 6,64-6,67 (m, 2H), 7,28-7,31 (m, 2H).

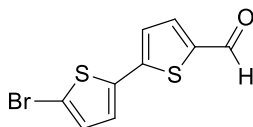
4-bromo-N-[2-(*tert*-butildimetilsililoxi)etil] N-metil benzamina (2)



En un matraz en atmósfera inerte se introducen 1,77 g (11,74 mmol) de TBDMSCI y 1,66 g (24,48 mmol) de imidazol en 2,5 mL de DMF anhidro. Sobre la disolución se añaden gota a gota y a 0°C 1,50 g (6,52 mmol) del compuesto **1** disueltos en 2,5 mL de DMF anhidro y se deja reaccionar durante una noche a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se evapora la DMF y la mezcla de reacción se vierte sobre H₂O y se extrae con éter dietílico (2x30 mL). La fase orgánica obtenida se lava con H₂O (3x30 mL), 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/AcOEt (10:0,5). Se obtienen 1,20 g de un aceite amarillento (**Rdto: 54%**).

Peso molecular (g/mol): 344,36 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 293 K): δ (ppm) 0,02 (s, 6H), 0,88 (s, 9H), 2,95 (s, 3H), 3,44 (t, *J*= 6,0 Hz, 2H), 3,75 (t, *J*= 6,0 Hz, 2H), 6,56-6,58 (m, 2H), 7,26-7,28 (m, 2H).

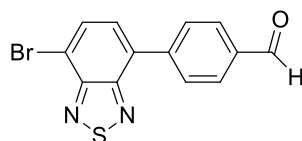
5'-bromo-[2,2'-bitiofenil]-5-carbaldehído (3)



Sobre una disolución a 0°C y en atmósfera inerte de 400 mg (2,06 mmol) de [2,2']bitiofenil-5-carboxaldehído en 30 mL de una mezcla (1:1) de CHCl₃ y HCOOH, se adicionan gota a gota 367 mg (2,06 mmol, 1 eq.) de *N*-bromosuccinimida y se deja reaccionar durante una noche a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción se extrae con AcOEt. La fase orgánica obtenida se lava con NaHCO₃ (3x30 mL) y con H₂O (3x30 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (1:1). Se obtienen 522 mg de un sólido amarillento (**Rdto: 93%**).

Peso molecular (g/mol): 273,17 ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 293 K): δ (ppm) 7,03 (d, *J*= 3,9 Hz, 1H), 7,10 (d, *J*= 3,9 Hz, 1H), 7,18 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H), 7,66 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H), 9,86 (s, 1H).

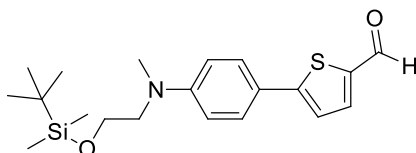
4-7(7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol-4-il) benzaldehído (4)



Se introducen en un matraz 1,26 g (4,31 mmol) de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, 1 g (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 0,049 g (0,43 mmol) de Pd(PPh₃)₄. Se añaden 25 mL de THF y 9 mL de agua y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 24 horas en atmósfera inerte. Pasado este tiempo, se deja enfriar el matraz a temperatura ambiente y se evapora el THF a presión reducida. Al sólido obtenido se le añade una disolución de NaCl y la mezcla se extrae con CH₂Cl₂ (2x30 mL). La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/ CH₂Cl₂ (3:7). Se obtienen 260 g de un sólido amarillo claro. (**Rdto: 21%**).

Peso molecular (g/mol): 319,18 ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 293 K): δ (ppm) 7,66 (d, *J*= 7,6 Hz, 1H), 7,97 (d, *J*= 7,6 Hz, 1H), 8,02-8,11 (m, 4H), 10,11 (s, 1H).

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



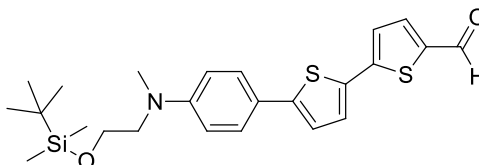
Sobre una disolución de 1 g (2,90 mmol) del derivado de bromo **2** en 30 mL de THF anhidro a -78°C y bajo atmósfera inerte de argon se adicionan gota a gota 2,94 mL (4,72 mmol) de una disolución de n-BuLi (1,60 M en hexano). Tras 30 minutos de agitación, se añade 1 mL (3,48 mmol) de cloruro de tributilestaño (SnBu₃Cl) y 5 minutos después se deja calentar el matraz a temperatura ambiente. Se detiene la reacción mediante la adición de 100 mL de éter dietílico 150 minutos más tarde. La fase orgánica así obtenida se lava con una disolución saturada de NaCl y H₂O, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo que debido a su inestabilidad se introduce inmediatamente sin purificar en la siguiente reacción.

Al matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en 22 mL de tolueno anhidro se le añaden 0,36 mL (2,90 mmol) de 5-bromo-2-tiofencarboxaldehído y

la mezcla resultante se borbotea con argón durante 15 minutos. Tras ello, se añaden 0,17 g (0,15 mmol) de Pd(PPh₃)₄ y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se detiene la reacción adicionando 132 mL de H₂O. La mezcla se extrae con tolueno (2x120 mL) y la fase orgánica obtenida se lava con una disolución saturada de NH₄Cl (1x120 mL) y H₂O (2x120 mL). La disolución resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/CH₂Cl₂/NEt₃ (1:1:0,001). Se obtienen 381 mg de un sólido rojo-anaranjado (**Rdto global: 35%**).

Peso molecular (g/mol): 375,70 ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ (ppm) 0,02 (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*= 9,0 Hz, 2H), 7,26 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H), 7,55 (d, *J*= 9,0 Hz, 2H), 7,69 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H), 9,80 (s, 1H).

5'-(4-((2-(*terc*-butildimetilsililo)etil)(metil)amino)fenil)-[2,2'-bitiofen]-5-carbaldehído (6)



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 atmósfera inerte de argón se adicionan gota a gota 1,47 mL (2,36 mmol) de una disolución de n-BuLi (1,60 M en hexano). Tras 30 minutos de agitación se añaden 0,50 mL (1,74 mmol) de SnBu₃Cl y 5 minutos después se deja calentar el matraz a temperatura ambiente. Se detiene la reacción mediante la adición de 50 mL de éter dietílico 150 minutos más tarde. La fase orgánica así obtenida se lava con una disolución saturada de NaCl y H₂O, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo que debido a su inestabilidad se introduce inmediatamente sin purificar en la siguiente reacción.

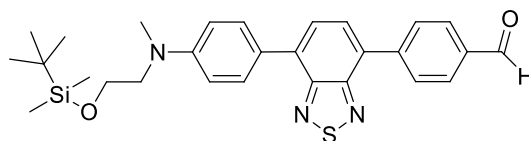
Al matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en 22 mL de tolueno anhidro se le añaden 317 mg (1,16 mmol) del derivado de bromo **3** y la mezcla resultante se borbotea con argón durante 15 minutos. Tras ello, se añaden 87 mg (0,07 mmol) de Pd(PPh₃)₄ y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se detiene la reacción adicionando 66 mL de H₂O. La mezcla

se extrae con tolueno (2x60 mL) y la fase orgánica obtenida se lava con una disolución saturada de NH₄Cl (1x60 mL) y H₂O (2x60 mL). La disolución resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/éter dietílico (9:1). Se obtienen 179 mg de un sólido rojo oscuro (**Rdto global: 34%**).

Peso molecular (g/mol): 457,72 **IR** (KBr) cm⁻¹:1658 (C=O) **P.fusión** (°C): 145 **¹H-RMN** (300 MHz, CD₃(CO)CD₃, 293 K): δ (ppm) 0,03 (s, 6H), 0,88 (s, 9H), 3,07 (s, 3H), 3,57 (t, *J*= 5,7 Hz, 2H), 3,86 (t, *J*= 5,8 Hz, 2H), 6,80 (d, *J*= 8,9 Hz, 2H), 7,27 (d, *J*= 3,9 Hz, 1H), 7,41 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H), 7,46 (d, *J*= 3,9 Hz, 1H), 7,53 (d, *J*= 8,9 Hz, 2H), 7,90 (d, *J*= 4,0 Hz, 2H), 9,90 (s, 1H) **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₃(CO)CD₃, 293K): δ (ppm) -5,2, 18,8, 26,2, 39,5, 55,1, 61,4, 113,0, 121,7, 122,7, 124,6, 127,5, 128,5, 139,2, 142,1, 148,3, 150,2, 183,4 **HMRS** (ESI⁺) *m/z*: Calculada para [C₂₄H₃₁NO₂S₂Si]⁺: 457,1560, encontrada: 457,1545 [M]⁺.

4-(7-(4*N*-tercbutildimetilsililoxi)etil *N*-metilfenilamino)-2,1,3 benzotiadiazol)-

benzaldehído (7)



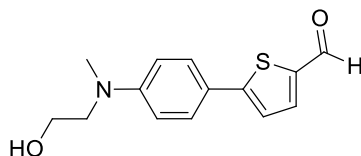
Sobre una disolución de 0,50 g (1,45 mmol) del derivado de bromo **2** en 30 mL de THF anhidro a -78°C y bajo atmósfera inerte de argón se adicionan gota a gota 1,47 mL (2,36 mmol) de una disolución de n-BuLi (1,60 M en hexano). Tras 30 minutos de agitación se añaden 0,50 mL (1,74 mmol) de SnBu₃Cl y 5 minutos después se deja calentar el matraz a temperatura ambiente. Se detiene la reacción mediante la adición de 50 mL de éter dietílico 150 minutos más tarde. La fase orgánica así obtenida se lava con una disolución saturada de NaCl y H₂O, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo que debido a su inestabilidad se introduce inmediatamente sin purificar en la siguiente reacción.

Al matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en 22 mL de tolueno anhidro se le añaden 167 mg (0,52 mmol) del derivado de bromo **4** y la mezcla resultante se borbotea con argón durante 15 minutos. Tras ello, se añaden 0,09 g (0,07 mmol) de Pd(PPh₃)₄ y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se detiene la reacción adicionando 66 mL de H₂O. La mezcla

se extrae con tolueno (2x60 mL) y la fase orgánica obtenida se lava con una disolución saturada de NH₄Cl (1x60 mL) y H₂O (2x60 mL). La disolución resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/CH₂Cl₂/NEt₃ (1:9:0,002). Se obtienen 134 mg de un sólido rojo-anaranjado (**Rdto global: 51%**).

Peso molecular (g/mol): 503.74 ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 293 K): δ (ppm) 0,06 (s, 6H), 0,91 (s, 9H), 3,10 (s, 3H), 3,57 (t, *J*= 4,5 Hz, 2H), 3,84 (t, *J*= 4,5 Hz, 2H), 6,87 (d, *J*= 6,5 Hz, 2H), 7,74 (d, *J*= 5,5 Hz, 1H), 7,82 (d, *J*= 5,5 Hz, 1H), 7,94 (d, *J*= 6,5 Hz, 2H), 8,04 (d, *J*= 6,0 Hz, 2H), 8,16 (d, *J*= 6,0 Hz, 2H), 10,10 (s, 1H).

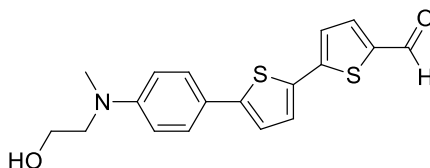
5-(-4-((2-hidroxi)etil)(metil)amino)fenil)tiofen-2-carbaldehído (8)



Sobre una disolución a 0°C y atmósfera inerte de 187 mg (0,50 mmol) del derivado de *tert*-butildimetilsilil (**5**) en 20 mL de THF se añade lentamente 1 mL (1 mmol, 2 eq) de TBAF (1M en THF) y se deja reaccionar durante 90 minutos con agitación. Pasado este tiempo, se detiene la reacción adicionando 50 mL de H₂O y 100 mL de una disolución saturada de NH₄Cl. La fase acuosa se extrae con acetato de etilo (3x60 mL) y la fase orgánica obtenida se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/AcOEt (1:1). Se obtienen 116 mg de un sólido anaranjado (**Rdto: 89%**).

Peso molecular (g/mol): 261.34 ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ (ppm) 1,63 (t, 1H), 3,04 (s, 3H), 3,54 (t, *J*= 5,7 Hz, 2H), 3,82 (t, *J*= 5,7 Hz, 2H), 6,79 (d, *J*= 9,0 Hz, 2H), 7,27 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H), 7,57 (d, *J*= 9,0 Hz, 2H), 7,69 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H).

5'-(-4-((2-hidroxi)etil)(metil)amino)fenil)-[2,2'-bitiofen]-5-carbaldehído (9)

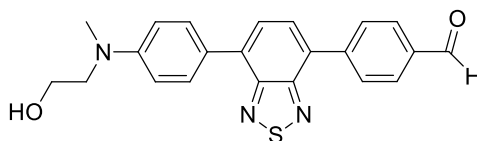


Sobre una disolución a 0°C y atmósfera inerte de 167 mg (0,37 mmol) del derivado de *tert*-butildimetilsilil (**6**) en 20 mL de THF se añaden lentamente 73 μL (0,73

mmol, 2 eq) de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) (1 M en THF) y se deja reaccionar durante 90 minutos con agitación. Pasado este tiempo, se detiene la reacción adicionando 50 mL de H₂O y 100 mL de una disolución saturada de NH₄Cl. La fase acuosa se extrae con acetato de etilo (3x60 mL) y la fase orgánica obtenida se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/AcOEt (1:1). Se obtienen 112 mg de un sólido granate (**Rdto: 73%**).

Peso molecular (g/mol): 343,46 **IR** (KBr) cm⁻¹: 1652 (C=O), 3480 (O-H) **P.fusión** (°C): 187 **¹H-RMN** (400 MHz, DMSO-d⁶, 293 K): δ (ppm) 2,98 (s, 3H), 3,44 (t, *J*= 5,8 Hz, 2H), 3,56 (c, *J*= 5,8 Hz, 2H), 4,72 (t, 1H), 6,74 (d, *J*= 8,9 Hz, 2H), 7,33 (d, *J*= 3,9 Hz, 1H), 7,48 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H), 7,50 (d, *J*= 8,9 Hz, 2H), 7,54 (d, *J*= 3,9 Hz, 1H), 7,98 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H), 9,86 (s, 1H) **¹³C-RMN** (100 MHz, DMSO-d⁶, 293K): δ (ppm) 38,6, 54,0, 58,1, 111,8, 120,0, 122,1, 124,3, 126,5, 128,3, 131,3, 139,4, 140,4, 146,1, 146,8, 149,3, 183,6. **HMRS** (ESI⁺) *m/z*: Calculada para [C₃₆H₃₄N₂NaO₄S₄]⁺: 709,1293, encontrada: 709,1289 [2M+Na]⁺.

4-(7-(4-((2-hidroxietil)(metil)amino)fenil)-2,1,3 benzotiadiazol)-benzaldehído (10)

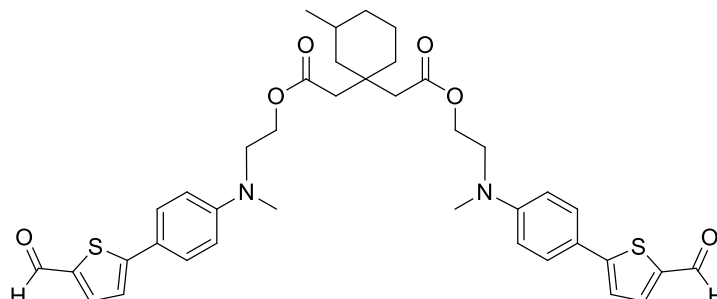


Sobre una disolución a 0°C y atmósfera inerte de 270 mg (0,54 mmol) del derivado de terc-butildimetilsilil (7) en 20 mL de THF se adicionan gota a gota 1,07 mL (1,07 mmol, 2 eq) de TBAF (1 M en THF) y se deja reaccionar durante 90 minutos con agitación. Pasado este tiempo, se detiene la reacción adicionando 50 mL de H₂O y 100 mL de una disolución saturada de NH₄Cl. La fase acuosa se extrae con CH₂Cl₂ (3x60 mL) y tolueno (1x60 mL), y la fase orgánica obtenida se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (1:4). Se obtienen 60 mg de un sólido rojo (**Rdto: 29%**).

Peso molecular (g/mol): 389,47 **IR** (KBr) cm⁻¹: 1698 (C=O), 3390 (O-H) **P.fusión** (°C): 170-171 **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ (ppm) 3.08 (s, 3H), 3.58 (t, *J*= 5,8 Hz, 2H), 3.86 (brs, 2H), 6.93 (d, *J*= 9.0 Hz, 2H), 7.76 (d, *J*= 7,4 Hz, 1H), 7.85 (d, *J*= 7,4 Hz, 1H), 7.95 (d, *J*= 9,0 Hz, 2H), 8.02 (d, *J*= 8,5 Hz, 2H), 8.16 (d, *J*= 8,5 Hz, 2H), 10.09 (s, 1H) **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₂Cl₂, 293K): δ (ppm) 30,4, 39,3, 55,4, 60,7,

112,8, 125,5, 126,4, 129,8, 130,2, 130,2, 130,4, 130,8, 135,0, 136,2, 144,2, 150,7, 154,6, 154,8, 192,4 **HMRS** (ESI⁺) m/z: Calculada para [C₂₂H₂₀N₃O₂S]⁺: 390,1271, encontrada: 390,1265 [M+H]⁺.

Derivado diéster del compuesto 8 (11)



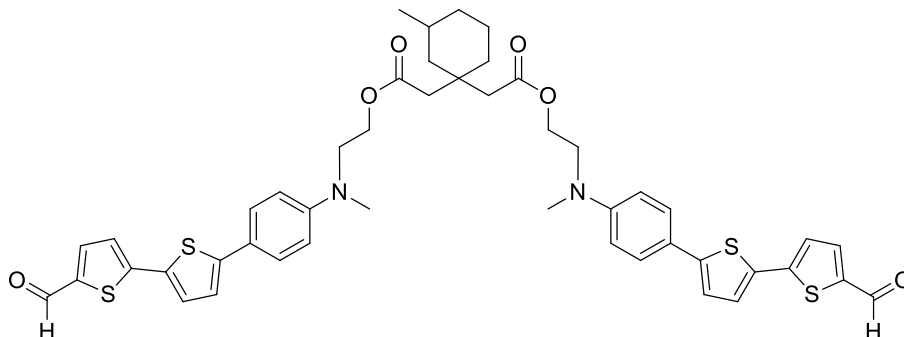
En un matraz en atmósfera inerte se introducen 45 mg (0,21 mmol) del diácido dicarboxílico **CHX** y 110 mg (0,42 mmol) del alcohol **8** y se disuelven en 3 mL de THF anhidro a 0°C. A continuación, se añaden 8 mg (0,06 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP), y 97 mg (0,50 mmol) de clorohidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida (EDC) y se deja reaccionar durante 30 minutos con agitación. Pasado este tiempo, se deja calentar el matraz a temperatura ambiente. Al día siguiente, se añaden 4 mg (0,03 mmol) de DMAP y 48 mg (0,25 mmol) de EDC; al quinto día, 8 mg (0,06 mmol) de DMAP y 97 mg (0,50 mmol) de EDC; y al sexto, 2 mg (0,02 mmol) de DMAP y 24 mg (0,13 mmol) de EDC. Al séptimo día, se detiene la reacción y se evapora el THF a presión reducida. La fase orgánica se extrae con AcOEt (3x60 mL), y se lava con H₂O (3x60 mL). La disolución obtenida se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida.

El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/AcOEt (1:1). Se obtienen 71 de un aceite amarillo (**Rdto: 48%**).

Peso molecular (g/mol): 700,91 **IR** (NaCl) cm⁻¹: 1377 (C-O), 1444 (C-O), 1605 (C=O), 1657 (C=O), 1733 (C=O) **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ (ppm) 0,62-0,76 (m, 1H), 0,79 (d, *J*= 6,4 Hz, 3H), 0,82-0,94 (m, 1H), 1,03-1,10 (m, 1H), 1,31-1,41 (m, 2H), 1,42-1,52 (m, 2H), 1,65-1,68 (m, 2H), 2,38 (s, 2H), 2,53 (s, 2H), 3,01 (s, 3H), 3,01 (s, 3H), 3,61 (t, *J*= 6,0 Hz, 2H), 3,61 (t, *J*= 6,0 Hz, 2H), 4,21 (t, *J*= 6,0 Hz, 2H), 4,21 (t, *J*= 6,0 Hz, 2H), 6,74 (d, *J*= 9,0 Hz, 4H), 7,25 (d, *J*= 4,0 Hz, 2H), 7,55 (d, *J*= 9,0 Hz, 4H), 7,68 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H), 7,68 (d, *J*= 4,0 Hz, 1H), 9,79 (s, 1H), 9,80 (s, 1H) **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₂Cl₂, 293K): δ (ppm) 23,1, 27,9, 35,1, 35,7, 36,3, 37,7, 39,0, 39,1, 45,0,

45,9, 51,3, 61,4, 61,5, 112,6, 121,5, 122,1, 128,0, 138,7, 150,5, 158,9, 172,1, 172,5, 182,8
HMRS (ESI⁺) m/z: Calculada para [C₃₉H₄₄N₂NaO₆S₂]⁺: 723,2533, encontrada: 723,2514
[M+Na]⁺.

Derivado diéster del compuesto 9 (12)



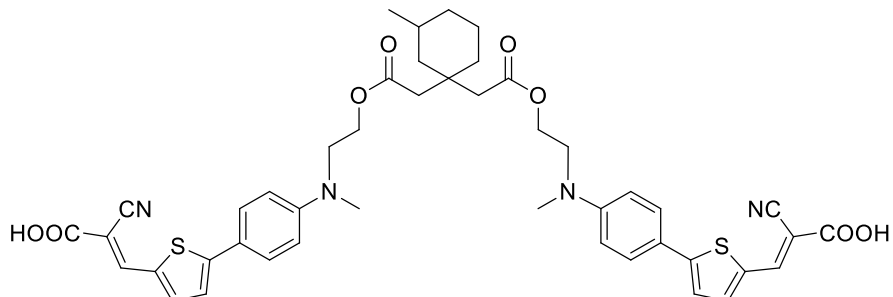
En un matraz en atmósfera inerte se introducen 35 mg (0,16 mmol) del derivado diácido carboxílico **CHX** y 112 mg (0,33 mmol) del alcohol **9**; y se disuelven en 3 mL de DMF anhidro a 0°C. A continuación, se añaden 24 mg (0,20 mmol) de DMAP y 301 mg (1,57 mmol) de EDC y se deja reaccionar durante 30 minutos con agitación. Pasado este tiempo, se deja calentar el matraz a temperatura ambiente. Al día siguiente, se añaden 9 mg (0,07 mmol) de DMAP y 113 mg (0,59 mmol) de EDC. Al tercer día se añaden 3 mg (0,02 mmol) de DMAP y 38 mg (0,20 mmol) de EDC y se detiene la reacción. La fase orgánica se extrae con CH₂Cl₂ (3x60 mL) y se lava con H₂O (3x60 mL). La disolución obtenida se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida.

El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente tolueno/AcOEt/NEt₃ (8:2:0,0025). Se obtienen 60 mg de un sólido rojo (**Rdto: 42%**).

Peso molecular (g/mol): 865,15 **IR** (KBr) cm⁻¹: 1457 (C-O), 1606 (C=O), 1659 (C=O), 1735 (C=O) **P.fusión** (°C): 122 (D) **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ (ppm) 0,68-0,78 (m, 1H), 0,81 (d, *J*= 6,4, 3H), 0,82-0,94 (m, 1H), 1,05-1,12 (m, 1H), 1,32-1,44 (m, 1H), 1,45-1,53 (m, 2H), 1,61-1,64 (m, 1H), 1,67-1,79 (m, 2H), 2,40 (s, 2H), 2,55 (s, 2H), 2,99 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,60 (t, *J*= 5,5 Hz, 2H), 3,60 (t, *J*= 5,5 Hz, 2H), 4,21 (t, *J*= 5,5 Hz, 2H), 4,21 (t, *J*= 5,5 Hz, 2H), 6,73 (d, *J*= 9,0 Hz, 4H), 7,10 (d, *J*= 3,8 Hz, 2H), 7,22 (d, *J*= 4,0 Hz, 2H), 7,30 (d, *J*= 3,8 Hz, 2H), 7,47 (d, *J*= 9,0 Hz, 4H), 7,66 (d, *J*=4,0 Hz, 2H), 9,82 (s, 2H) **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₂Cl₂, 293K): δ (ppm) 22,1, 23,2, 27,9, 35,2, 35,8, 36,3, 37,8, 39,0, 39,1, 45,0, 46,0, 51,4, 61,5, 61,6, 112,7, 122,1, 122,3,

123,2, 124,0, 125,4, 126,7, 127,3, 127,4, 127,9, 133,2, 138,1, 141,6, 148,0, 149,7, 170,1, 172,5, 182,8 **HMRS** (ESI⁺) m/z: Calculada para [C₄₇H₄₈N₂NaO₆S₄]⁺: 887,2287, encontrada: 887,2267 [M+Na]⁺.

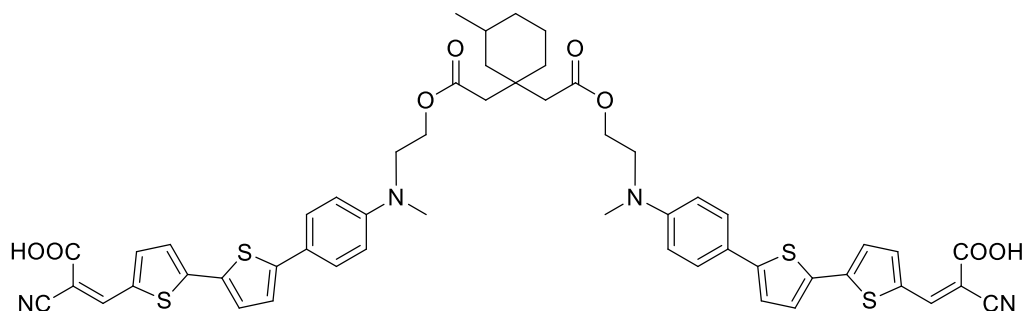
Colorante derivado de CHX y 8 (13)



A una disolución de 68 mg (0,10 mmol) del compuesto **11** en 10 mL de CHCl₃ seco en atmósfera inerte, se le añaden 25 mg (0,29 mmol) de ácido cianoacético y 0,13 mL (1,28 mmol) de piperidina; y la mezcla resultante se deja reaccionar a reflujo durante 24 horas. Pasado este tiempo, se detiene la reacción y se acidifica con unos 9 mL HCl 0,10 M, agitando vigorosamente durante 30 minutos a temperatura ambiente. Tras ello, se extrae con CH₂Cl₂ (3x60 mL), y la fase orgánica resultante se lava con H₂O (4x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto resultante se lava con MeOH frío. Se obtienen 48 mg de un sólido negro (**Rdto: 59%**).

Peso molecular (g/mol): 835,00 **IR** (KBr) cm⁻¹: 1195 (C-O), 1217 (C-O), 1378 (C=O), 1415 (C=O), 1568 (C=O); 1606 (C=O), 2214 (C≡N), 3408 (O-H) **P.fusión** (°C): 167 (D) **¹H-RMN** (400 MHz, DMSO-d₆, 293 K): δ (ppm) 0,54-0,64 (m, 1H), 0,69 (d, J= 6,2, 3H), 0,66-0,72 (m, 1H), 0,94-1,01 (m, 1H), 1,19-1,28 (m, 1H), 1,33-1,36 (m, 2H), 1,45-1,48 (m, 1H), 1,52-1,55 (m, 2H), 2,26 (s, 2H), 2,38 (s, 2H), 2,94 (s, 3H), 2,95 (s, 3H), 3,62 (brs, 4H) 4,15 (m, 2H), 4,16 (m, 2H), 6,77 (d, J= 8,9, 4H), 7,49 (d, J= 3,8, 2H), 7,56 (d, J= 8,9, 4H), 7,87 (d, J= 3,8, 2H), 8,33 (s, 2H) **¹³C-RMN** (100 MHz, DMSO-d₆, 293K): δ (ppm) 21,0, 22,8, 26,8, 34,2, 34,4, 35,3, 37,0 38,1, 38,2, 43,8, 44,8, 49,9, 61,0, 61,0, 112,2, 118,0, 120,1, 122,1, 125,9, 127,2, 127,3, 132,6, 133,6, 142,1, 144,5, 149,8, 149,9, 164,5, 171,0, 171,4 **HMRS** (ESI) m/z: Calculada para [C₄₅H₄₅N₄O₈S₂]⁻: 833,2684, encontrada: 833,2646 [M-H]⁻.

Colorante derivado de CHX y 9 (14)



A una disolución de 58 mg (0,07 mmol) del compuesto **12** en 10 mL de CHCl_3 seco en atmósfera inerte, se le añaden 17 mg (0,20 mmol) de ácido cianoacético y 0,09 mL (0,88 mmol) de piperidina; y la mezcla resultante se deja reaccionar a reflujo durante 24 horas. Pasado este tiempo, se detiene la reacción y se acidifica con unos 3 mL HCl 0,10 M, agitando vigorosamente durante 30 minutos a temperatura ambiente. Tras ello, se extrae con CH_2Cl_2 (3x60 mL), y la fase orgánica resultante se lava con H_2O (4x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto resultante se lava con MeOH frío. Se obtienen 34 mg de un sólido negro (**Rdto: 51%**).

Peso molecular (g/mol): 999,25 **IR** (KBr) cm^{-1} : 1155 (C-O), 1210 (C-O), 1414 (C=O), 1440 (C=O) 1578 (C=O), 1608 (C=O), 2214 (C≡N), 3439 (O-H) **P.fusión** (°C): 194 **¹H-RMN** (400 MHz, DMSO- d_6 , 293 K): δ (ppm) 0,56-0,67 (m, 1H), 0,71 (d, $J= 6,2$, 3H), 0,68-0,75 (m, 1H), 0,96-1,04 (m, 1H), 1,22-1,29 (m, 1H), 1,32-1,39 (m, 2H), 1,48-1,51 (m, 1H), 1,54-1,57 (m, 2H) 2,27 (s, 2H), 2,40 (s, 2H), 2,92 (s, 3H), 2,93 (s, 3H), 3,58-3,61 (m, 4H), 4,3-4,16 (m, 4H), 6,73 (d, $J= 8,5$, 4H), 7,31 (d, $J= 3,7$, 1H), 7,32 (d, $J= 3,7$, 1H), 7,47 (d, $J= 4,1$, 2H), 7,48 (d, $J= 8,5$, 4H), 7,51 (d, $J= 3,7$, 2H), 7,90 (d, $J= 4,1$, 2H), 8,40 (s, 2H) **¹³C-RMN** (75 MHz, DMSO- d_6 , 293K): δ (ppm) 21,0, 21,7, 22,2, 22,7, 26,7, 34,2, 34,4, 35,3, 37,0, 38,1, 38,2, 43,7, 44,8, 59,0, 60,9, 61,0, 91,9, 98,2, 112,1, 116,9, 120,5, 122,4, 124,1, 126,5, 126,6, 128,3, 131,5, 133,3, 141,2, 145,7, 146,0, 146,9, 149,0, 163,7, 170,9, 171,4 **HMRS** (ESI⁺) m/z: Calculada para $[\text{C}_{53}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4]^+$: 999,2584, encontrada: 999,2587 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.- CONCLUSIONES

- Se han preparado dos colorantes difuncionalizados nuevos con utilizando el ácido 2,2'-(3-metilciclohexano)-1,1-diacético como plataforma de unión, un derivado funcionalizado de la *N,N*-dialquilanilina como unidad dadora, ácido cianoacético como unidad aceptora y dos derivados de tiofeno como espaciadores π .
- 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.
- En los colorantes difuncionalizados derivados de **AT**, cuando se utiliza **Cx** o **CHX** como plataforma, se observa un incremento de los coeficientes de extinción con respecto al colorante individual **AT-SIL**, lo que permitirá a estos colorantes difuncionalizados trabajar en condiciones de baja luminosidad.
- El colorante **CHX-2-AT** presenta un incremento del coeficiente de extinción con respecto a su análogo **Cx-2-AT**, lo que nos indica el interés de la nueva plataforma estudiada **CHX** frente a la plataforma **Cx**.
- El colorante **CHX-2-ATT** presenta una absorción mayor que el colorante **CHX-2-AT**; hecho que podemos atribuir a que el espaciador π con doble anillo de tiofeno permite una mejor transferencia de electrones entre el dador y el aceptor que el espaciador π con un único anillo de tiofeno.

6.- TRABAJO FUTURO

Se prepararán los correspondientes dispositivos fotovoltaicos de los colorantes **Cx-2-AT**, **CHX-2-AT** y **CHX-2-ATT** y se medirán las propiedades fotovoltaicas. Se espera que los valores alcanzados sean buenos para preparar sistemas que trabajen bajo luz artificial.

7.- BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ Jacoby, M., Commercializing low-cost solar cells. *C&EN*, **2016**, *94* (18), 30–35.
- ² O'Regan, B.; Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- ³ Yao, Z.; Wu, H.; Li, Y.; Wang, J.; Zhang, J.; Zhang, M.; Guo, Y.; Wang, P., Dithienopicenocarbazole as the kernel module of low-energy-gap organic dyes for efficient conversion of sunlight to electricity. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (11), 3192-3197.
- ⁴ Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H., Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- ⁵ Ardo, S.; Meyer, G. J., Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 115–164.
- ⁶ Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D., The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nat. Photon.* **2012**, *6* (3), 162–169.
- ⁷ 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 Pigm.* **2012**, *92* (3), 1292-1299.
- ⁸ Jia, H.; Ju, X.; Zhang, M.; Lu, Z.; Zheng, H., Effects of heterocycles containing different atoms as π -bridges on the performance of dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 16334-16340.
- ⁹ Hung, W.I.; Liao, Y.Y.; Lee, T.H.; Ting, Y.C.; Ni, J.S.; Kao, W.S.; Lin, J.T.; Wei, T.C.; Yen, Y.S., *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 2152-2155.
- ¹⁰ Andreu, R.; Franco, S.; Garín, J.; Romero, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J.; Orduna, J., Multichromophoric calix[4]arenes: effect of interchromophore distances on linear and nonlinear optical properties. *ChemPhysChem.* **2012**, *13* (13), 3204-3209.
- ¹¹ Blesa, M. J.; Zhao, B. T.; Allain, M.; Le Derf, F.; Salle, M., Bis(calixcrown)tetrathiafulvalene receptors. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12* (7), 1906-1914.
- ¹² Castillo-Vallés, M.; Andres-Castán, J. M.; Garín, 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.
- ¹³ Duerto, I. "Colorantes orgánicos derivados de *N,N*-dialquilanilina con varios puntos de anclaje para aplicación en celdas solares". *Trabajo Fin de máster* **2017**.
- ¹⁴ Duerto, I.; Colom, E.; Andrés-Castán, J.M.; Franco, S.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M.J., DSSCs based on aniline derivatives functionalized with a tert-butyldimethylsilyl group and the effect of the p-spacer. *Dyes Pigm.* **2018**, *148*, 61-71.
- ¹⁵ Amro, K.; Daniel, J.; Clermont, G.; Bsaibess, T.; Pucheault, M.; Genin, E.; Vaultier, M.; Blanchard-Desce, M., A new route towards fluorescent organic nanoparticles with red-shifted emission and increased colloidal stability. *Tetrahedron* **2014**, *70* (10), 1903-1909.
- ¹⁶ Kuo, C. Y.; Liu, Y.; Yarotski, D.; Li, H.; Xu, P.; Yen, H. J.; Tretiak, S.; Wang, H. L. Synthesis, Electrochemistry, STM Investigation of Oligothiophene Self-Assemblies with Superior Structural Order and Electronic Properties, *Chem. Phys.* **2016**, *481*, 191-197.
- ¹⁷ Khadem, M.; Zhao, Y., Tetrathiafulvalene Vinylogue-Fluorene Co-oligomers: Synthesis, Properties, and Supramolecular Interactions with Carbon Nanotubes. *J. Org. Chem.* **2015**, *80* (15), 7419-7429.
- ¹⁸ Martínez de Baroja, N. "Nuevos derivados de 4H-piranilideno y 1,4 ditiافلveno para aplicaciones en óptica no lineal y celdas solares tipo Grätzel". *Tesis doctoral* **2012**.