



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Materiales compuestos de colorante orgánico y nanoestructuras de carbono para aplicaciones en energía solar

Autor

Miguel Benabarre Marcellan

Directora/es

María Jesús Blesa Moreno
Alejandro Anson Casaos

Año

2024

El Trabajo Fin de Grado “**Materiales compuestos de colorante orgánico y nanoestructuras de carbono para aplicaciones en energía solar**” se ha realizado bajo la dirección de la Dra. María Jesús Blesa Moreno, en el departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias-INMA de la Universidad de Zaragoza-CSIC y del Dr Alejandro Anson Casaos en el Instituto de Carboquímica ICB-CSIC.

ÍNDICE

Resumen.....	1
Abstract	1
1-INTRODUCCIÓN.....	2
2-OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO	4
3-DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	5
3.1 Preparación de los colorantes.....	5
3.1.1 Síntesis de la unidad dadora	5
3.1.2 Síntesis de espaciadores.....	6
3.1.3 Unión de la unidad dadora y el espaciador A'-π.....	7
3.1.4. Introducción del aceptor.....	7
3.2. Estudio computacional.....	8
3.3 Propiedades electroquímicas	11
3.4 Estudio fotoelectroquímico.....	13
3.4.1 Búsqueda de las condiciones de trabajo	13
3.4.2 Resultados del estudio fotoelectroquímico	14
4-EXPERIMENTAL	18
4.1 Síntesis de los colorantes	18
4.2 Preparación de los fotoánodos	23
5-CONCLUSIONES.....	23
6-BIBLIOGRAFÍA.....	24
7-FORMACIÓN ACADÉMICA.....	26
8-ANEXOS	27

Resumen

En el sector energético, la generación de hidrógeno tiene una importancia fundamental por su rol como vector. Una de las alternativas futuras que se contemplan para la producción de hidrógeno verde son los métodos fotoelectroquímicos (fotosíntesis artificial). Este trabajo se centra por un lado en estudiar métodos de síntesis para nuevos colorantes orgánicos que no contengan átomos de elementos metálicos y que presenten propiedades adecuadas para la sensibilización del TiO₂ en el fotoánodo. Y por otro lado en la preparación de photoelectrodos de TiO₂ sensibilizados a los que se medirán sus propiedades fotoelectroquímicas, tratando de buscar la estabilidad del sistema en las condiciones de trabajo. Además, se estudia la introducción de materiales de carbono en el fotoánodo con el objetivo de que actúen como catalizadores, mejorando la transferencia de carga y la estabilidad del colorante orgánico en el fotoánodo.

Abstract

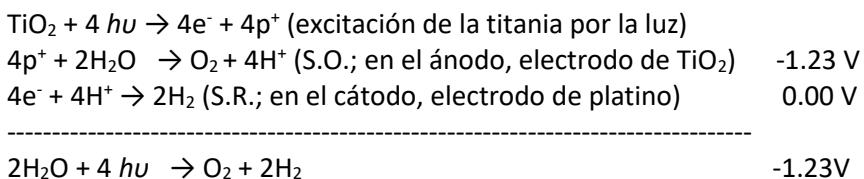
In the energy sector, hydrogen generation is fundamental for its role as energy vector. Photoelectrochemical methods (artificial photosynthesis) are considered a future alternative for the production of green hydrogen. This work focuses, on the one hand, on studying synthesis methods for new organic dyes that do not contain atoms of metallic elements and present suitable properties for the sensitization of TiO₂ at the photoanode. And on the other hand, in the preparation of dye-sensitized photoelectrodes on TiO₂ whose photoelectrochemical properties will be measured, trying to find the stability of the system under working conditions. Furthermore, the introduction of carbon materials in the photoanode is studied with the aim of acting as catalysts, improving charge transfer and the stability of the organic dye in the photoanode.

1-INTRODUCCIÓN

El agotamiento de los recursos energéticos y la preocupación por el calentamiento global empujan cada vez más a los investigadores a encontrar una solución a la crisis energética [1]. Se ha propuesto utilizar fuentes de energía renovables, como la solar o la energía eólica, en lugar de los combustibles fósiles. Un ejemplo de energía renovable surge con los concentradores solares, que utilizan la luz solar para generar electricidad.[2] El hidrógeno es también una posible alternativa,[3] y uno de los procesos para producir este combustible limpio se inspira en la naturaleza, y es la descomposición electrolítica del agua.

En 1972 Fukushima desarrolló un método útil para la fotólisis del agua.[4] Para romper la molécula de agua es necesario aplicar un potencial superior a 1.23 V entre el electrodo en el que se produce la oxidación (ánodo) y en el que se produce la reducción (cátodo). Esta diferencia de potencial es equivalente a la energía de la radiación con una longitud de onda de aproximadamente < 1000 nm. Si la energía de la luz es usada efectivamente en un sistema electroquímico, debe ser posible descomponer el agua empleando luz visible. Al estudiar las curvas de corriente-voltaje de un electrodo constituido por un semiconductor de TiO₂ tipo n con un potenciómetro en oscuridad y bajo irradiación con luz, se observa que la corriente anódica es proporcional a la intensidad de la luz y que comienza a fluir para longitudes de onda inferiores a 415 nm, es decir, con energía > 3.0 eV, que corresponde a la banda prohibida de TiO₂. Este comportamiento es una oxidación electrolítica en un fotoelectrodo (fotoánodo).[5]

Cuando la superficie del electrodo de TiO₂ se irradia, la corriente fluye desde el contraelectrodo o electrodo auxiliar al electrodo de TiO₂ a través del circuito externo. La dirección de la corriente revela que la reacción de oxidación (agua a oxígeno) se produce en el electrodo de TiO₂ y la reducción (agua a hidrógeno) en el contraelectrodo. Por tanto, el agua se puede descomponer por la luz visible en oxígeno e hidrógeno:



Es posible que la reacción de evolución a hidrógeno tenga lugar cuando se irradian electrodos semiconductores tipo p, de la misma forma en que se produce la evolución a oxígeno fotoactivada con electrodos semiconductores tipo n. Si un semiconductor tipo p se utiliza en lugar del contraelectrodo, la fotólisis electroquímica del agua puede ocurrir de manera más efectiva, incluso sin la aplicación de potencial eléctrico externo.

Durante la última década, las células fotoelectroquímicas sensibilizadas por colorante (DSPEC) han despertado un interés creciente debido a su capacidad de producir hidrógeno (H₂) a través de la descomposición del agua impulsada por la luz.[6] Utilizando este concepto, Sun y colaboradores reportaron la primera celda fotoelectroquímica tándem sin platino con compartimentos separados usando catalizadores moleculares para impulsar la oxidación del agua en el fotoánodo y la reducción de los protones en el fotocátodo. Una ventaja de este tipo de celdas (DSPEC) se basa en la posibilidad de utilizar colorantes cuyas propiedades de absorción se puedan modular fácilmente para recolectar eficientemente fotones del rango visible del espectro solar. Se han utilizado complejos de rutenio para sensibilizar tanto fotoánodos,[7] como fotocátodos.[8] Sin embargo, la escasez natural de este elemento, la moderada absorción de luz visible de estos complejos y su posible toxicidad son graves limitaciones que impiden su uso

generalizado, por lo que los colorantes orgánicos libres de metales son alternativas atractivas que contienen únicamente elementos abundantes y, por tanto, pueden prepararse con un menor coste. Además, sus propiedades optoelectrónicas se pueden modular variando su estructura molecular, y generalmente tienen un alto coeficiente de absorción molar en la región del visible, por lo que el espesor de las películas semiconductoras mesoporosas a las que están adheridos se puede reducir sin disminuir la eficiencia de recolección de luz.^[9]

En los últimos años se han dado a conocer nuevos colorantes orgánicos para celdas fotovoltaicas sensibilizadas por colorante (DSSC) y algunos de ellos son fotosensibilizadores muy eficientes que podrían ser una fuente de inspiración para el desarrollo de moléculas con actividad photocatalítica mejorada. Cuando se analizan las estructuras químicas de alguno de los colorantes orgánicos más eficientes en DSSC,^[10] aparece la unidad benzotiadiazol (**BTZ**) como unidad básica.^[11] Sin embargo, rara vez ha sido considerado en la preparación de colorantes aplicables en photocatálisis^[12] o DSPEC.^[13] **BTZ** es una unidad deficiente de electrones que desplaza la banda de transferencia de carga hacia mayores longitudes de onda^[14].

El cambio del anillo de benzotiadiazol (**BTZ**) por un anillo de tienopirrolidiona (**TPD**) permite la introducción de una cadena alquílica en el puente π para mejorar la solubilidad del colorante, así como proteger la superficie del óxido metálico (**Figura 1.1**). **TPD** es bien conocido en la literatura de polímeros electrónicos orgánicos conjugados como un fuerte bloque de construcción aceptor de electrones.^[15] El objetivo de introducir un anillo de **TPD** es reducir el estado de excitación de **BTZ** lo que llevaría a una menor pérdida de energía y potencialmente a una fotocorriente más alta.^[16]

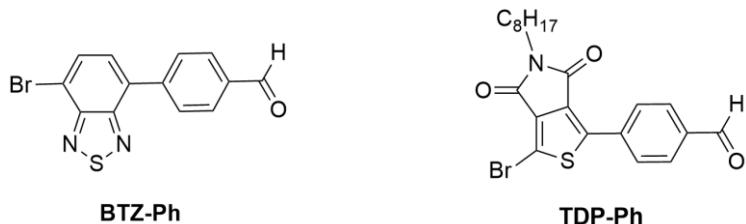


Figura 1.1. Espaciadores A'- π

Optimizar la estructura del fotoánodo es esencial para mejorar el rendimiento general de los sistemas fotoelectroquímicos,^[17] trabajando en su electrónica, movilidad y reduciendo la recombinación electrónica. Nouri y colaboradores compararon dos formas de preparación *in situ/ex situ* de compuestos de TiO₂/óxido de grafeno reducido (rGO) como fotoánodo para DSSC. Los resultados indicaron que la formación del enlace químico Ti-C puede acelerar el transporte de electrones lo que causó un mejor rendimiento de las DSSC.^[18] El rGO tiene una banda de conducción intermedia entre la banda de conducción del TiO₂ y el colector de óxido de estaño fluorado (FTO), que puede actuar como un puente de electrones entre ambas. Los fotoelectrones de la banda de conducción de TiO₂ pueden migrar favorablemente al rGO y saltar a continuación al FTO. Por otro lado, la superficie del rGO puede estabilizar la estructura de red de TiO₂, lo que evitaría la aglomeración de TiO₂ y mejoraría la capacidad de adsorción del colorante a la superficie del ánodo.^[19] Para la preparación de fotoánodos de TiO₂/rGO, se llevaron a cabo procesos hidro/solvotérmicos con los precursores de Ti⁴⁺ y una emulsión de óxido de grafeno para formar el enlace químico titania-carbono en los compuestos.^[20]

Así, en este trabajo se ha planteado el diseño, la síntesis y el estudio de propiedades de un colorante dador-aceptor (D-A) básico y su comparación con otro que incluye un aceptor auxiliar como puede ser el anillo de benzotiadiazol (BTZ) o de tienopirrolidona (TPD) lo que permitirá

estudiar sistemas del tipo D-A'- π -A, de los que se espera una mejora de las propiedades fotoelectroquímicas. En ambos casos se utiliza un grupo dimetiltricbutilsilil con objeto de evitar la agregación.

2-OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO

El **objetivo** de este Trabajo Fin de Grado es la síntesis y estudio de colorantes orgánicos para la elaboración de fotoelectrodos sobre TiO₂ y la correspondiente evaluación de su comportamiento para la producción de hidrógeno verde.

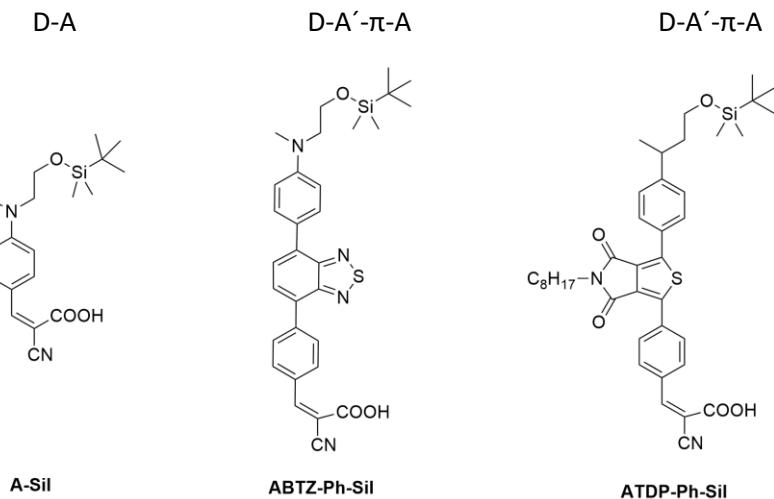


Figura 2.1 Colorantes sintetizados

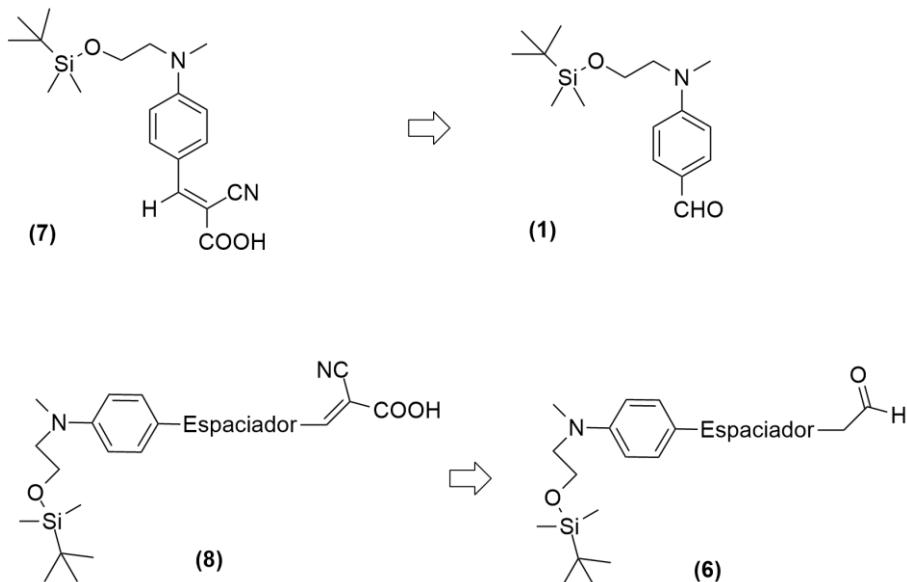
Plan de trabajo

- 1) Preparación de los colorantes (**Figura 2.1**). Caracterización por las técnicas RMN, infrarrojo, espectrometría de masas, etc.
- 2) Estudio de las propiedades optoelectrónicas de los colorantes:
 - Propiedades redox. Se determinará el potencial de oxidación del colorante sensibilizador por Voltametría de Pulso Diferencial (DPV).
 - Propiedades ópticas. Se determinará tanto el valor de longitud de onda del máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) como el coeficiente de extinción molar (ϵ) de la banda de transferencia de carga por espectroscopía UV-visible. Además, se calculará el potencial de oxidación del estado excitado (E_{ox}^*) utilizando el valor de la energía de transición (E_{0-0}).
- 3) Preparación de fotoánodos sensibilizados. Los fotoánodos de TiO₂ proporcionados por el grupo de investigación se sensibilizarán por goteo de las soluciones de los correspondientes colorantes preparados.
- 4) El estudio fotoelectroquímico de los electrodos sensibilizados se llevará a cabo mediante voltametría cíclica, tanto en condiciones de oscuridad como de iluminación, con el objetivo de verificar la fotoactividad del sistema. Además, se determinará el potencial en el que la relación entre la luz y la oscuridad es máxima. A este potencial, se realizará una cronoamperometría para valorar la estabilidad del sistema.

3-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Preparación de los colorantes

La retrosíntesis de los colorantes propuestos se muestra en el **Esquema 3.1**.



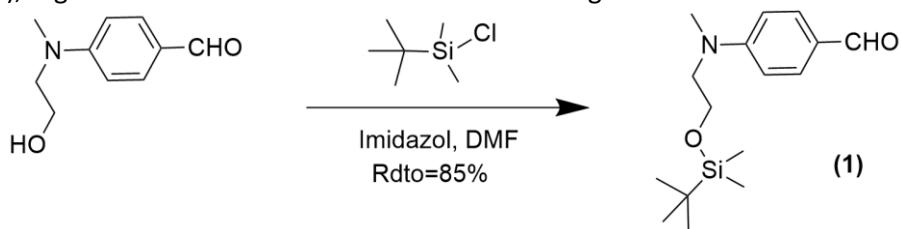
Esquema 3.1. Retrosíntesis de los colorantes **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil**

Para elaborar los colorantes descritos en la **Figura 2.1**, se realizaron los siguientes pasos:

- Síntesis de la unidad dadora (**Apartado 3.1.1**).
- Síntesis de los espaciadores (**Apartado 3.1.2**).
- Unión de la unidad dadora y el espaciador por $\text{A}'\text{-}\pi$ (**Apartado 3.1.3**).
- Introducción del aceptor (**Apartado 3.1.4**).

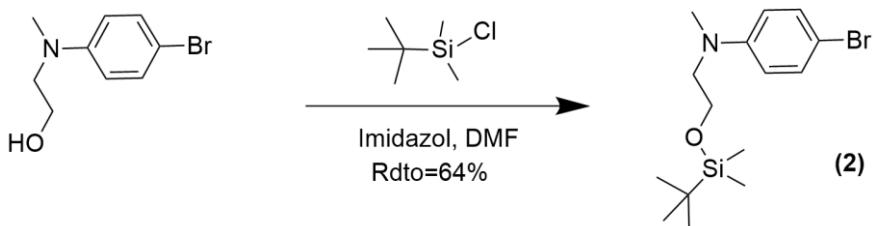
3.1.1 Síntesis de la unidad dadora

Para sintetizar el compuesto **(1)** se forma el alcóxido de la anilina, mostrada en el Esquema 3.2, que actuará como nucleófilo atacando al centro electrófilo del cloruro de *terc*-butildimetsilsililo (TBDMSCl), siguiendo las condiciones descritas en la bibliografía. [21]



Esquema 3.2. Síntesis del compuesto **(1)**

La síntesis del compuesto **(2)** se llevó a cabo de manera análoga a la anterior. Se hace reaccionar el alcóxido de anilina mostrada en el Esquema 3.3 con *terc*-butildimetsilsililo (TBDMSCl). [21]



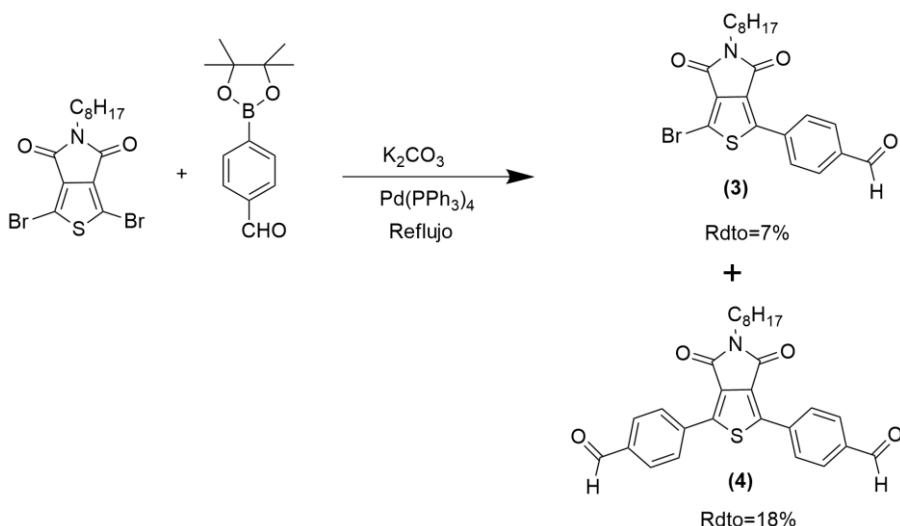
Esquema 3.3. Síntesis del compuesto (2)

De esta manera se ha funcionalizado la anilina, que es la parte dadora, (1) y (2), y que utilizaremos para la síntesis de los colorantes **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil**, respectivamente.

3.1.2 Síntesis de espaciadores

Todas las síntesis llevadas a cabo en este apartado siguen un método experimental análogo. La síntesis del compuesto (3) se lleva a cabo mediante un acoplamiento de Suzuki entre el derivado pinacolínico del ácido 4-formilfenilborónico y el 1,3-dibromo-5-octil-4H-tieno(3,4-c) pirrol-4,6(5H)-diona, en presencia de carbonato de potasio y de un catalizador de paladio (**Esquema 3.4**) siguiendo el protocolo descrito en la bibliografía.^{[22] [23]}

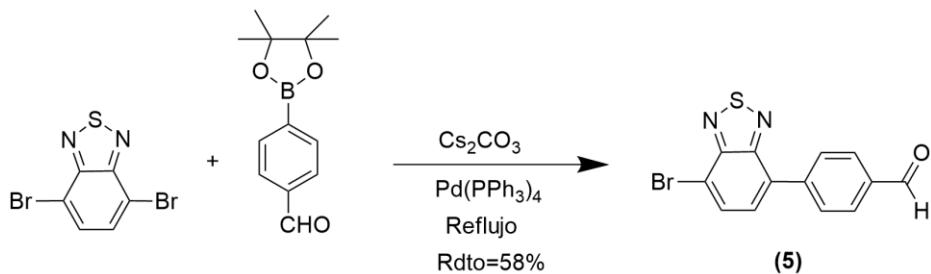
El compuesto (4) se obtiene como consecuencia de una doble reacción de Suzuki sobre el dibromuro del **Esquema 3.4**.



Esquema 3.4. Síntesis de los compuestos (3) y (4) • TDP-Ph ó Ph-TDP-Ph.

El rendimiento obtenido del compuesto (3) es muy bajo, 7%, por lo que se abandonó la preparación del colorante **ATDP-Ph-Sil** y se consideró la síntesis del sistema A'-π basado en el anillo benzotiadiazol (**BTZ**).

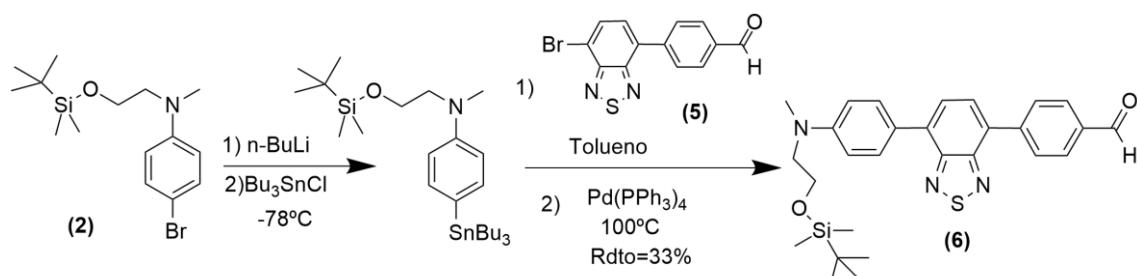
El compuesto (5), un espaciador dotado de un aceptor auxiliar, el benzotiadiazol, se sintetizó siguiendo una metodología análoga al compuesto (3) a partir del derivado pinacolínico del ácido 4-formilfenilborónico y el 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiodiazol, empleando carbonato de cesio y un catalizador de paladio (**Esquema 3.5**). Las condiciones utilizadas se fundamentan en un procedimiento análogo al utilizado para la preparación de (3).^{[22] [23]}



Esquema 3.5. Síntesis del compuesto (5) BTZ-Ph

3.1.3 Unión de la unidad dadora y el espaciador A'-π

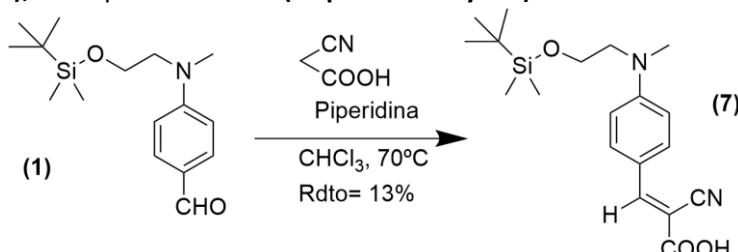
El compuesto (6) se preparó mediante la unión del fragmento (2) con el espaciador (5). Se realizó mediante un acoplamiento catalizado por paladio de un nucleófilo organoestánnico (organoestannano) con un electrófilo, el halogenuro (5) siguiendo las condiciones del artículo bibliográfico,^[24] de la reacción de Stille (**Esquema 3.6**).



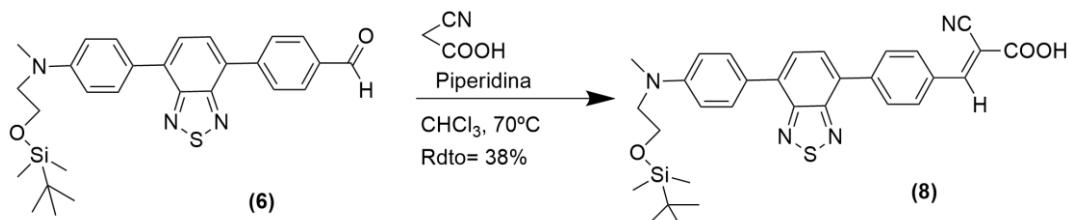
Esquema 3.6. Síntesis del compuesto (6)

3.1.4. Introducción del aceptor

Las síntesis de los colorantes finales (7) y (8) tienen en común la unidad aceptora, que es el ácido cianoacrílico, que se introduce por condensación de Knoevenagel en medio básico con los aldehídos (1) y (6),^[25] respectivamente. (**Esquemas 3.7 y 3.8**).



Esquema 3.7. Síntesis del compuesto (7)



Esquema 3.8. Síntesis del compuesto (8)

En el estudio de propiedades al colorante D-A (**7**) lo denominaremos **A-Sil** porque está constituido por una anilina (A), como grupo dador, con el grupo dimetiltrimetilsilil (Sil) y además contiene el grupo cianoacético, como grupo aceptor y de anclaje.

El colorante (**8**) basado en el espaciador (**5**) tiene una estructura tipo D-A'- π -A. Lo denominaremos **ABTZ-Ph-Sil** porque está constituido por una anilina como dador con el grupo dimetiltrimetilsilil (Sil) , un anillo de benzotiodiazol (**BTZ**) como aceptor auxiliar, un grupo fenilo (**Ph**) como espaciador y el grupo cianoacético como aceptor y anclaje.

3.2. Estudio computacional

La determinación de propiedades moleculares mediante cálculos mecano-cuánticos nos permite predecir propiedades electroquímicas, ópticas, y otras difíciles de obtener experimentalmente, como la estructura electrónica de los estados excitados.

En colaboración con el Dr. Jesús Orduna se ha simulado el estado fundamental, el primer estado excitado y el catión radical formado por la pérdida de un electrón en las moléculas de colorante que aparecen en la **Figura 2.1.** siguiendo la teoría de funcionales de densidad (DFT). En la **Tabla 3.1.** se recogen los parámetros calculados.

Tabla 3.1 Parámetros calculados para las moléculas de colorante.

Molécula	λ_{abs}^a (nm)	f_{osc}	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Gap (eV)	E_{o-o}^b (eV)	E_{ox} (eV)	E_{ox}^* (eV)
A-Sil	387	1.26	-6.97	-1.70	5.27	3.02	1.41	-1.66
ABTZ-Ph-Sil	437	1.13	-6.51	-2.16	4.35	2.39	1.17	-1.21
ATPD-Ph-Sil	427	1.38	-6.68	-2.37	4.31	2.45	1.11	-1.34

^a Calculados utilizando equilibrio de solvatación. ^b Referido al potencial del electrodo normal de hidrógeno (NHE). ^c El potencial de oxidación del estado excitado se calcula como $E_{ox}^* = E_{ox} - E_{o-o}$.

La fuerza del oscilador (relacionada con el coeficiente de extinción molar) indica que estas moléculas son *a priori* adecuadas para ser utilizadas como colorantes. En la **Tabla 3.1** se observa que la energía del orbital HOMO es similar para todas las moléculas debido a la naturaleza de los sistemas. El HOMO se encuentra prácticamente en la parte dadora del sistema, y como todas las moléculas presentan la misma unidad dadora (anilina), la energía del orbital HOMO permanece más o menos constante. En la **Figura 3.1** se ha representado el orbital HOMO y LUMO del colorante **ABTZ-Ph-Sil** y se observa la transferencia de carga del HOMO, localizada en la parte dadora de la molécula, al LUMO, localizada en la parte aceptora.



Figura 3.1 Orbital HOMO (izda.) y LUMO (drcha.) del colorante **ABTZ-Ph-Sil**

También se ha estudiado cual es la probabilidad de localizar al electrón desapareado en la molécula, una vez que se ha cedido un electrón. El efecto es favorable cuanto más alejado se encuentra de la zona aceptora. El electrón que se ha transmitido al semiconductor es menos probable que sufra un retroceso y se aparezca con el que tiene la molécula, lo que haría disminuir la eficiencia del proceso fotoelectroquímico. En la **Figura 3.2** se observa como el electrón desapareado se encuentra en la parte dadora y en el aceptor auxiliar (**BTZ**) por lo que así es difícil que ocurra el retroceso comentado.



Figura 3.2 Mapa de densidad de spin del colorante **ABTZ-Ph-Sil**

La **Figura 3.3** muestra el diagrama de energía con los valores de la **Tabla 3.1**.

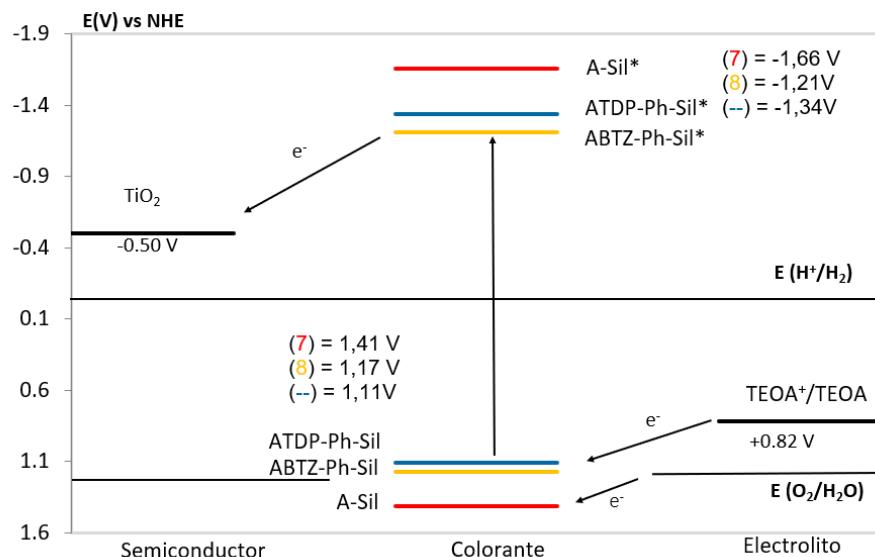


Figura 3.3. Diagrama de energía de los colorantes **A-Sil**, **ABTZ-Ph-Sil** y **ATDP-Ph-Sil**

El potencial de reducción de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ tiene un valor de 1.23V. Si comparamos con los datos calculados en la **Tabla 3.1**, el único colorante capaz de regenerarse y captar del agua el electrón perdido sin presencia de un agente de sacrificio es el **A-Sil** con un valor de 1.41V.

Para la regeneración de **ABTZ-Ph-Sil** y **ATDP-Ph-Sil** necesitamos un agente de sacrificio. El potencial de reducción de la TEOA⁺/TEOA es de 0.82V vs NHE por lo que podemos esperar una buena transferencia electrónica y con ello, la regeneración de nuestros colorantes, que no sería posible en ausencia de la TEOA. Podríamos poner cualquier otro agente de sacrificio siempre que el valor de este sea menor que 1.17V y 1.11V que son los potenciales de nuestros colorantes **ABTZ-Ph-Sil** y **ATDP-Ph-Sil**, respectivamente.

Los estudios de espectroscopia de absorción UV-Visible de los colorantes preparados **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil** se llevaron a cabo a partir de una disolución del colorante en diclorometano (DCM) 6.10^{-5}M .

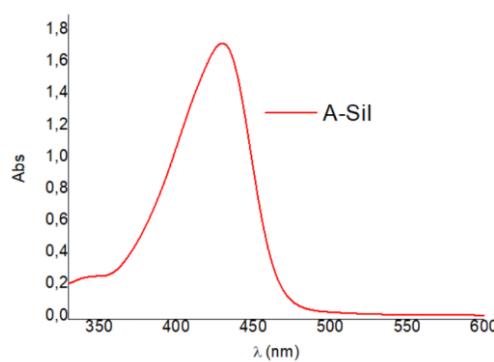


Figura 3.4. Espectro UV de **A-Sil** en DCM

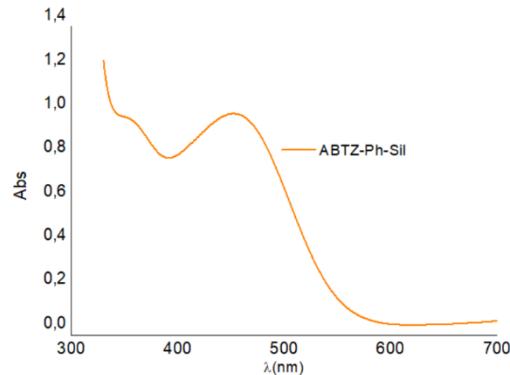


Figura 3.5. Espectro UV de **ABTZ-Ph-Sil** en DCM

En las **Figuras 3.4** y **3.5** se representan los espectros de los compuestos **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil**, respectivamente. El espectro del compuesto **A-Sil** muestra la banda de transferencia de carga entre 370 y 460 nm aproximadamente; sin embargo, el espectro del compuesto **ABTZ-Ph-Sil** presenta una banda más ancha que el del **A-Sil**, que se extiende hasta casi los 600 nm.

El coeficiente de extinción molar (ϵ) de los colorantes se determinó en disoluciones $5.80 \cdot 10^{-4}$ - $4.60 \cdot 10^{-7}$ M en DCM. A modo de ejemplo, se representan los espectros de los colorantes **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil** registrados a distintas concentraciones. Para determinar el coeficiente de extinción, se representan los puntos que se corresponden con los máximos de absorbancia a cada concentración y se comprueba que se cumple la ley de Lambert-Beer. A partir del ajuste de estos datos a una recta, se obtiene la pendiente que se corresponde con el valor del coeficiente de extinción.

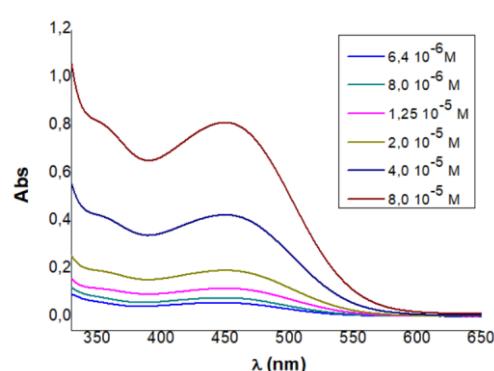
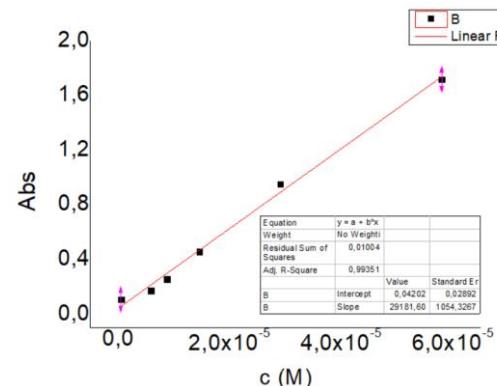
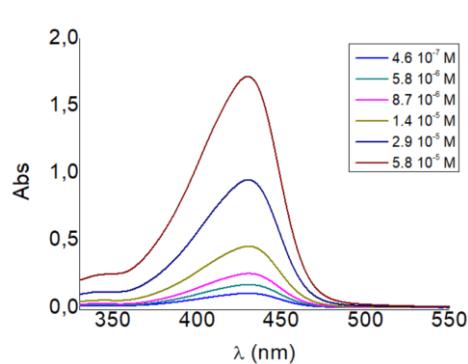


Figura 3.6. Espectros UV-Vis y calibrado de los compuestos **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil** en DCM.

La **Tabla 3.2** muestra el efecto de introducir el espaciador BTZ-Ph entre el dador y el aceptor, que se manifiesta en un desplazamiento batocrómico de 21 nm y una disminución del coeficiente de extinción molar debido a la pérdida de la planidad por la unión directa de los correspondientes anillos de benceno con benzotiadiazol.

Tabla 3.2 Propiedades ópticas de los colorantes **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil** en diclorometano.

Compuesto	λ_{abs} (nm)	$\epsilon(M^{-1} \cdot cm^{-1})$
A-Sil	429	29181 ± 1054
ABTZ-Ph-Sil	450	10316 ± 175

3.3 Propiedades electroquímicas

El estudio de las propiedades electroquímicas de los colorantes **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil** se ha llevado a cabo por Voltametría de Pulso Diferencial (DPV). Dado que la voltametría de pulso diferencial presenta mayor sensibilidad que la voltametría cíclica y posibilita la medida con menor cantidad de muestra.

Para efectuar las medidas se utilizó como sal de fondo una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1M en DCM. Se empleó como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl y como contraelectrodo uno de Pt. El electrodo de trabajo fue un electrodo de grafito sumergido en una disolución 10^{-4} M de cada uno de los colorantes en diclorometano. En la **Figura 3.7** se representan los resultados obtenidos de los estudios de voltametría de pulso diferencial.

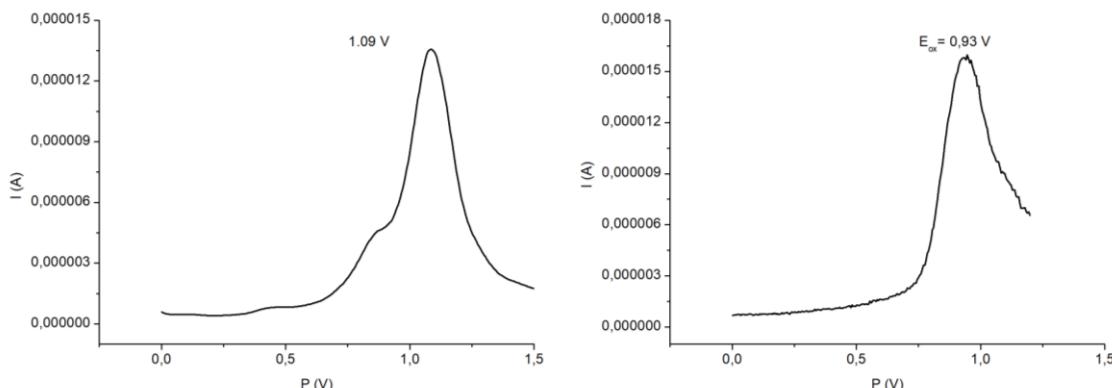


Figura 3.7. Voltamograma del compuesto **A-Sil** referido al electrodo de Ag/AgCl y del compuesto **ABTZ-Ph-Sil** referido al electrodo de Ag/AgCl (izquierda).

El potencial de oxidación E_{ox} de los colorantes **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil** se ha determinado de los voltamogramas registrados frente al electrodo de Ag/AgCl. El máximo del voltamograma se asocia al potencial de oxidación de la anilina. El menor valor obtenido para el colorante **ABTZ-Ph-Sil** (0.93V) implica que se oxida más fácilmente que el colorante **A-Sil** (1.09V). En la **Tabla 3.3** se recogen los potenciales referidos al potencial normal de hidrógeno.

Considerando los resultados presentados en la **Tabla 3.3** y representados en la **Figura 3.8**, los compuestos **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil** muestran potenciales de oxidación del estado excitado (E_{ox}^*) que permiten la transferencia de electrones del colorante al semiconductor.

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

Compuesto	E_{ox} vs NHE ^a	λ corte (nm)	E_{0-0} (eV) ^b	E_{ox}^* ^c vs NHE
A-Sil	1.29	465	2.66	-1.37
ABTZ-Ph-Sil	1.13	560	2.21	-1.08

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

Sin embargo, la regeneración del colorante solo es posible en el caso del colorante **A-Sil** porque posee un $E_{ox}=1.29$ V, mayor que el correspondiente al potencial de O_2/H_2O que tiene un valor de 1.23 V.

Para la regeneración del colorante **ABTZ-Ph-Sil** es necesaria la presencia de un agente de sacrificio. El potencial de reducción de la $TEOA^+/TEOA$ es de 0.82 V vs NHE por lo que se esperaría una buena transferencia electrónica del agente de sacrificio al colorante lo que permitiría la correspondiente regeneración del colorante **ABTZ-Ph-Sil**. [26]

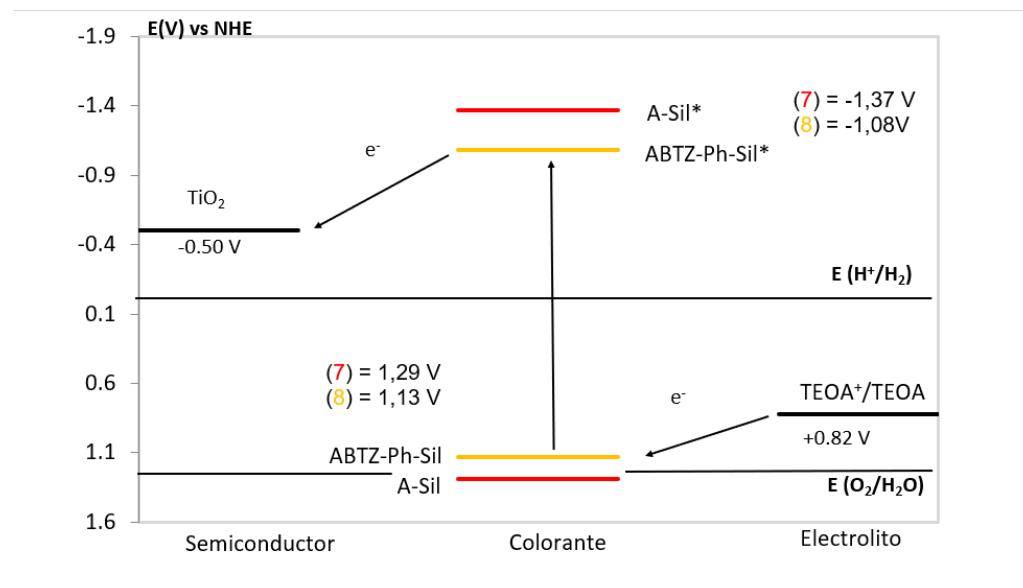


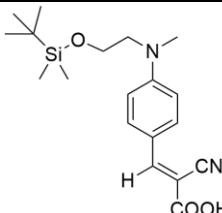
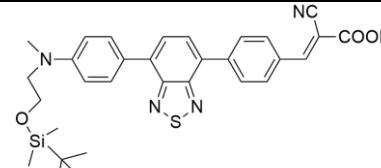
Figura 3.8. Diagrama de energía de los colorantes **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil**

3.4 Estudio fotoelectroquímico

3.4.1 Búsqueda de las condiciones de trabajo

El empleo de H_2O como disolvente está alineado con los principios que se le presuponen a desarrollar una energía limpia. Sin embargo, la mayor parte de los compuestos orgánicos tienen dificultad para disolverse en H_2O . El estudio de solubilidad de los colorantes **A-Sil** y **ABTZ-Ph-Sil** se recoge en la **Tabla 3.4**. Se puede observar que el colorante **A-Sil** es soluble en una gran variedad de disolventes. Sin embargo, no sucede lo mismo con el colorante **ABTZ-Ph-Sil**. Sólo se disolvió en DCM, ácido acético y acetona (tras varias horas y dispersión en un baño de ultrasonidos). Buscando evitar el uso de disolventes halogenados, se estudió la viabilidad de emplear el **A-Sil** en acetona, etanol y ácido acético, y el **ABTZ-Ph-Sil** en ácido acético.

Tabla 3.4 Estudio de solubilidades

Disolvente		
H_2O	✗	✗
DCM	✓	✓
CHCl_3	✓	✗
Acetona	✓	✓
EtOH	✓	✗
Ácido acético glacial	✓	✓

A continuación, se muestra el estudio de espectroscopia UV-Vis de los colorantes en los disolventes seleccionados. Además, se incluye el estudio de los colorantes mezclados con óxido de grafeno (GO), ya que este compuesto se añadió también sobre los fotoánodos de TiO_2 sensibilizados con colorante, buscando proteger a este de la degradación y mejorar el intercambio electrónico.

En las **Figuras 3.9, 3.10 y 3.11** podemos ver los espectros del colorante **A-Sil** en distintos disolventes, siendo en todos ellos la concentración de 0.1 mM. Comparando estos espectros con el obtenido en DCM (**Figura 3.4**) se aprecia que la banda de transferencia de carga se mantiene aproximadamente a la misma longitud de onda. La interacción del colorante con el GO se pone de manifiesto por la desaparición de la banda $\pi-\pi^*$ del GO entre 230 y 240 nm y la $n-\pi^*$ en torno a 300 nm.

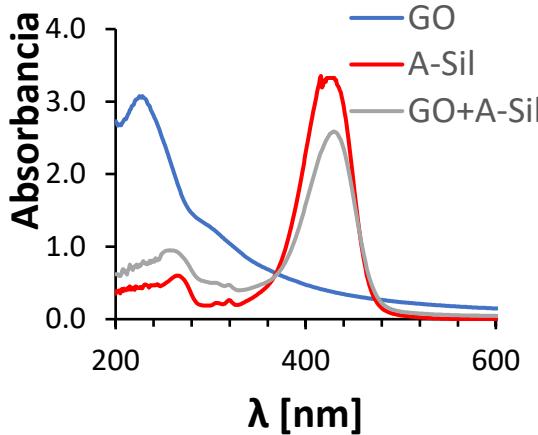


Figura 3.9 Espectro UV-Vis de **A-Sil** en ácido acético.

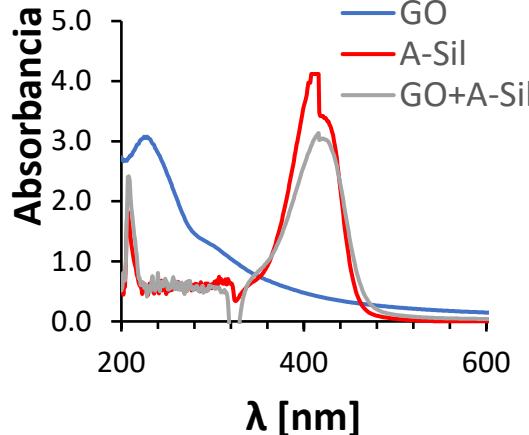


Figura 3.10 Espectro UV-Vis de **A-Sil** en acetona.

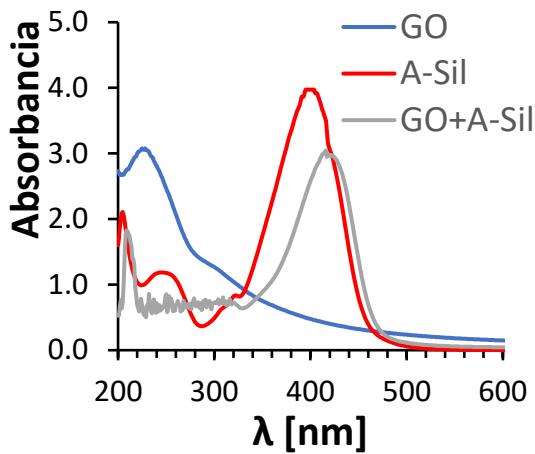
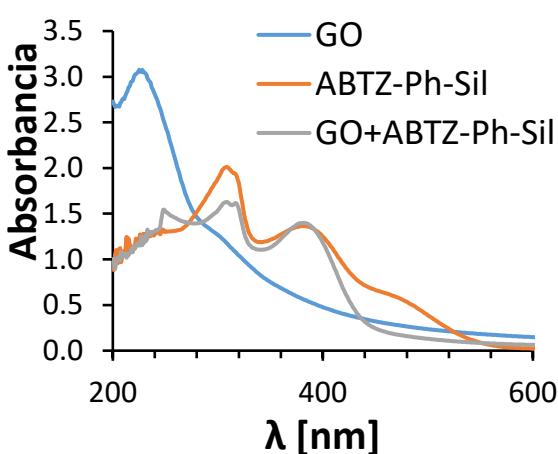


Figura 3.11 Espectro UV-Vis de **A-Sil** en etanol. **Figura 3.12** Espectro UV-Vis de **ABTZ-Ph-Sil** en ácido acético.



Sin embargo, si se compara el espectro del **ABTZ-Ph-Sil** en ácido acético (**Figura 3.12**) con el que se obtuvo en DCM (**Figura 3.5**), se observa ahora que se pierde la banda de transferencia de carga que está entre 470-500 nm. La solubilidad de este colorante en ácido acético está degradando el colorante en ácido acético y no en DCM.

Una vez fueron preparados los fotoánodos de TiO_2 , se sensibilizaron por goteo con las soluciones de los correspondientes colorantes.

3.4.2 Resultados del estudio fotoelectroquímico

Se realizó un estudio de voltametría cíclica (CV), tanto en condiciones de oscuridad como de iluminación, con el objetivo de verificar la fotoactividad del sistema. La CV mide la corriente que se genera en el fotoánodo en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo. Este potencial se varía linealmente en función del tiempo y se realizan varios ciclos en los que el potencial varía en sentido inverso (aplicando potenciales negativos) y directo (aplicando potenciales positivos).

En las **Figuras 3.13 y 3.14** se muestra el estudio por Voltametría Cíclica (CV) de los fotoánodos de TiO_2 en oscuridad y luz, es decir antes de depositar los colorantes.

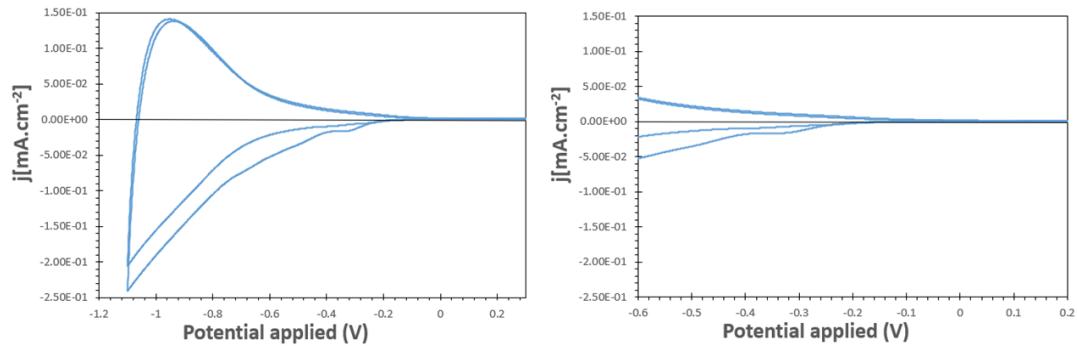


Figura 3.13 CV en oscuridad del TiO_2 . Potencial vs. $Ag/AgCl$; electrolito 0.1 M Na_2SO_4 .

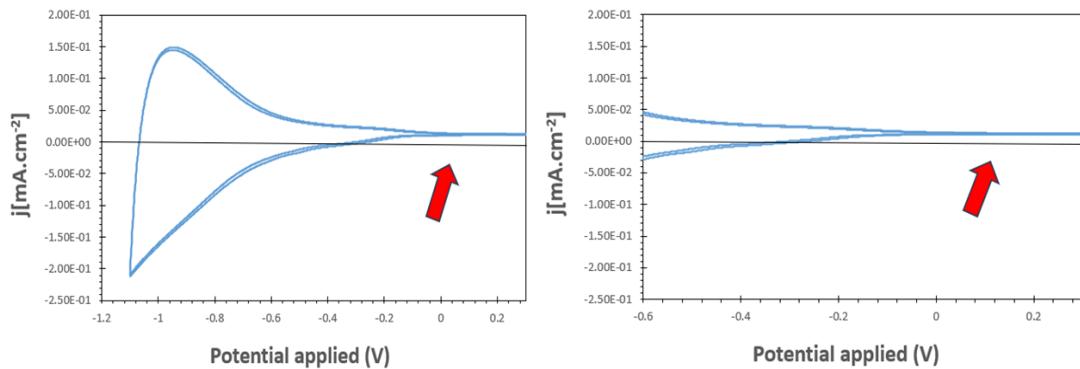


Figura 3.14 CV con luz del TiO_2 . Potencial vs. $Ag/AgCl$; electrolito 0.1 M Na_2SO_4 .

En las **Figuras 3.13 y 3.14** podemos constatar claramente que los fotoánodos de TiO_2 son semiconductores, ya que cuando no aplicamos iluminación, el fotoánodo no da corriente en el rango de -0.2 V a 0.3 V, el cual está totalmente dentro del intervalo de banda prohibida del semiconductor. Sin embargo, cuando iluminamos (irradiación en el rango de 420-680 nm, aprox. 20 $mW\cdot cm^{-2}$) podemos observar cómo el electrón ha sido capaz de saltar a la banda de conducción permitiendo así la aparición de corriente (flecha roja, **Figuras 3.14**). Es decir, la iluminación del fotoánodo permite el salto de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción y la circulación de una corriente anódica (oxidación de agua).

Las Figuras **3.15 y 3.16** se muestra la CV en oscuridad y en luz del fotoánodo impregnado por goteo del colorante **A-Sil** disuelto en ácido acético (Potencial vs. $Ag/AgCl$; electrolito 0.1 M Na_2SO_4).

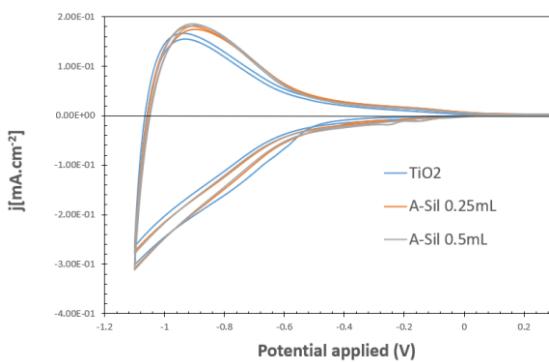


Figura 3.15 CV en oscuridad de A-Sil.

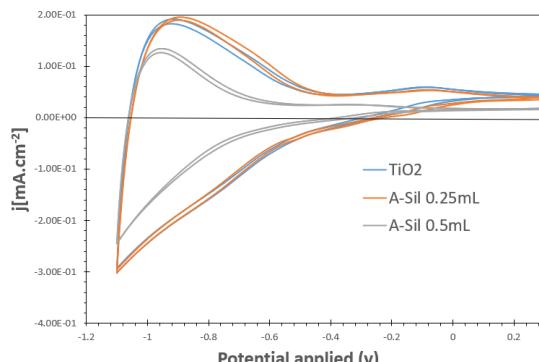


Figura 3.16 CV en luz de A-Sil.

En las Figuras 3.15 y 3.16 podemos ver un comportamiento análogo a lo explicado para las Figuras 3.13 y 3.14. Sin embargo, queda observar si la sensibilización del electrodo con el colorante mejora la photocorriente de la celda. De una manera más directa, el estudio de photocorriente se hizo manteniendo el potencial constante durante 300 segundos e iluminando de forma intermitente el fotoánodo (Figura 3.17).

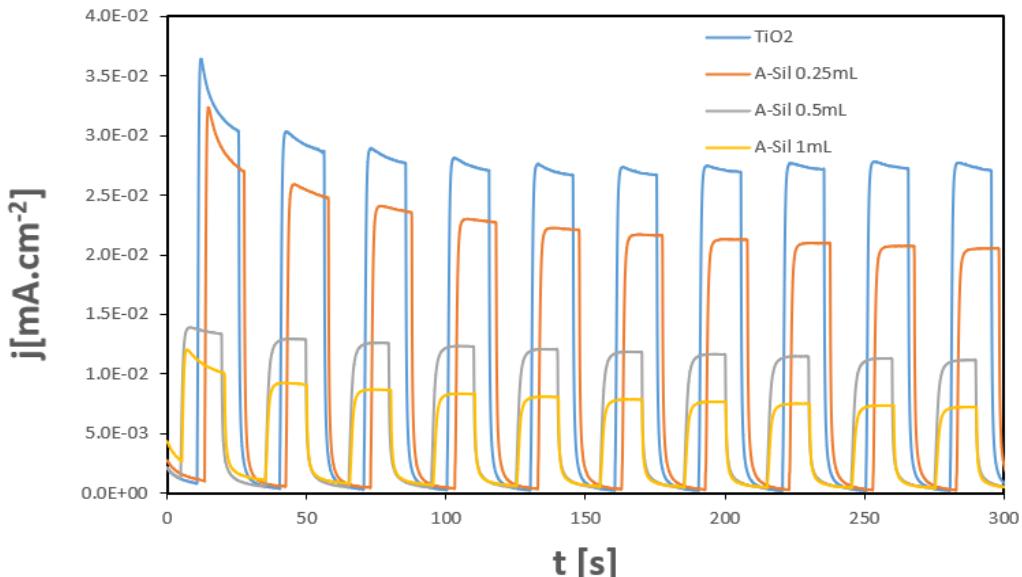


Figura 3.17 Photocurrent of **A-Sil**. Potential 0 V vs. Ag/AgCl; electrolyte 0.1 M Na_2SO_4 . Irradiation with solar simulator in the visible range of 420-680 nm, approx. $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Possiblemente debido a la solubilidad parcial del colorante **A-Sil** en el medio de trabajo, se observó que el colorante se desprendió de la titania poco después de la inmersión en el electrolito.

En las Figuras 3.18 y 3.19 aparece el análisis por CV de los electrodos impregnados del colorante **ABTZ-Ph-Sil**. Se observa nuevamente que la corriente de oxidación de agua aparece cuando se aplica luz. En la medida a potencial constante (Figura 3.20) no se observan mejoras en la photocorriente tras la impregnación con el colorante.

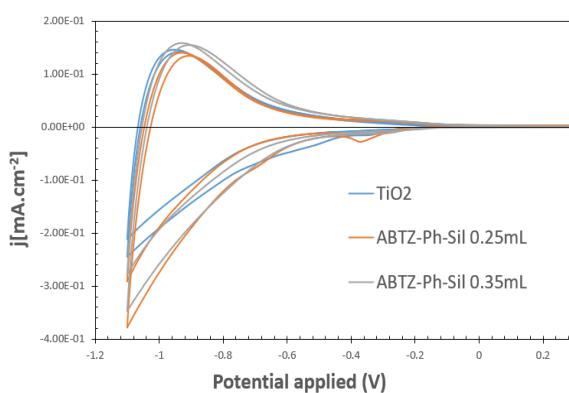


Figura 3.18 CV in darkness of **ABTZ-Ph-Sil**. Potential vs. Ag/AgCl; electrolyte 0.1 M Na_2SO_4 .

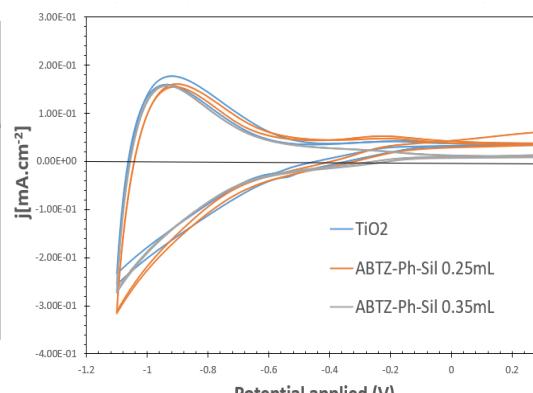


Figura 3.19 CV in light of **ABTZ-Ph-Sil**. Potential vs. Ag/AgCl; electrolyte 0.1 M Na_2SO_4 (irradiation in the range of 420-680 nm, approx. $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Dado que ya se demostró la necesidad de la presencia de un agente de sacrificio para la regeneración del colorante **ABTZ-Ph-Sil** (en la **Figura 3.8** se puede ver el diagrama de energía) a continuación se muestran estudios fotoelectroquímicos usando un agente de sacrificio, la trietanolamina (TEOA), en el electrolito. Además, se probó también su combinación con GO, buscando proteger el fotoánodo sensibilizado de la degradación (**Figuras 3.21 a 3.23**).

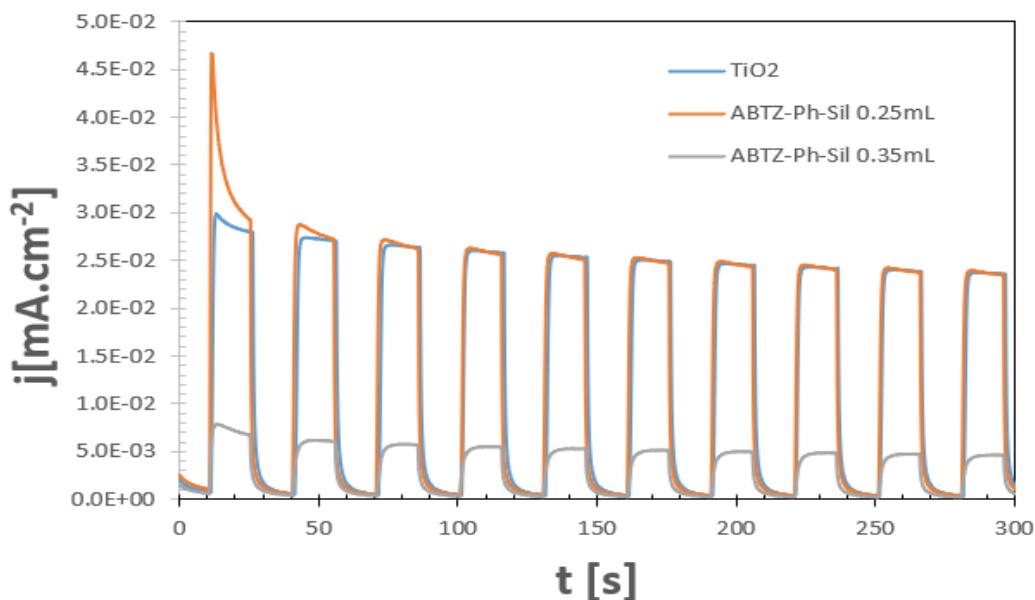


Figura 3.20 Fotocorriente de **ABTZ-Ph-Sil**. Irradiación con simulador solar en el rango visible de 420-680 nm, aprox. $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

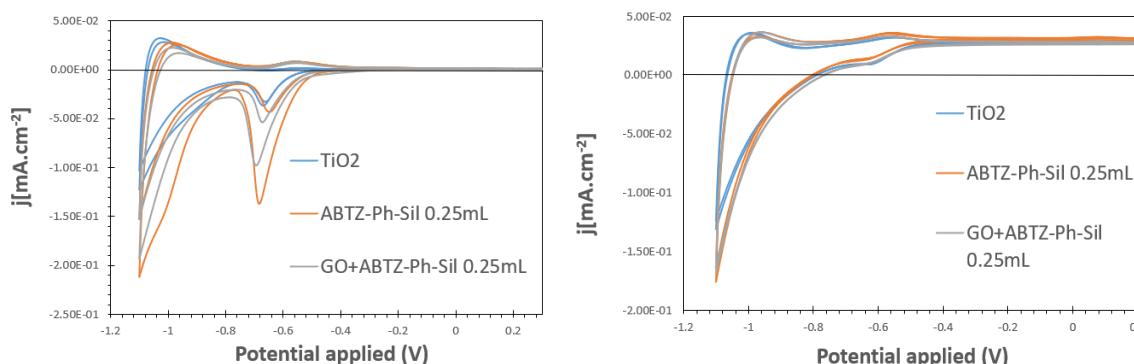


Figura 3.21 CV en oscuridad de **ABTZ-Ph-Sil**. **Figura 3.22** CV en luz de **ABTZ-Ph-Sil**. Potencial Potencial vs. Ag/AgCl; electrolito $0.1 \text{ M } \text{Na}_2\text{SO}_4$ vs. Ag/AgCl; electrolito $0.1 \text{ M } \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M TEOA}$

En ausencia de iluminación, se observa que en los primeros ciclos se está produciendo un proceso redox, tendiendo a estabilizarse con el ciclado. En este nuevo proceso redox posiblemente haya estado implicada la TEOA. En el primer ciclo, en el caso del fotoánodo que lleva GO, se produce también la reducción de GO a óxido de grafeno reducido (rGO). El experimento de fotocorriente (**Figura 3.23**) muestra una leve mejora en la corriente producida por la sensibilización del electrodo de TiO_2 . El colorante ayuda al ánodo a aprovechar la luz visible. No obstante, la presencia de rGO no mejora la fotocorriente.

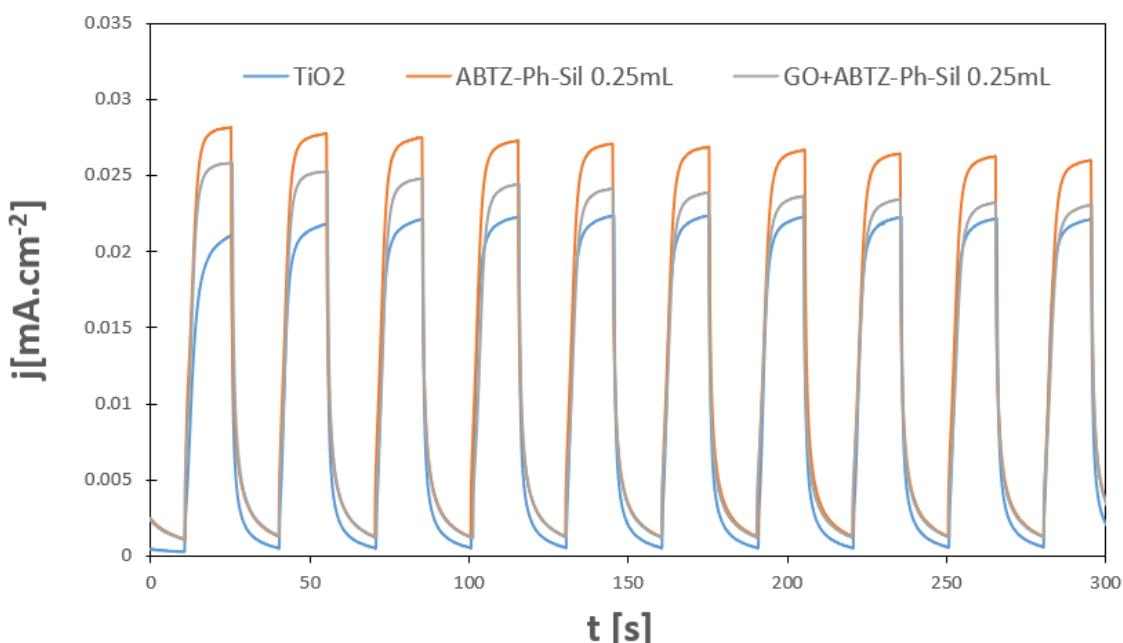
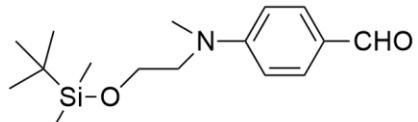


Figura 3.23 Fotocorriente de **ABTZ-Ph-Sil**. Potencial 0 V vs. Ag/AgCl; electrolito 0.1 M Na_2SO_4 + 0.1M TEOA. Irradiación con simulador solar en el rango visible de 420-680 nm, aprox. 20 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

4-EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de los colorantes

- **4-(*N*-(2(*terc*-butildimetilsiloxi)etil)(*N*-metil)amino)benzaldehído (1)**



A 0°C y en atmósfera inerte de argón, disolvemos 0.25g (3.75 mmol) de imidazol y 0.56 g (3.75 mmol) de cloruro de *terc*-butildimetilsililo en 5 ml de *N,N*-dimetilformamida (DMF) seca. A la disolución se introducen 0.44g (2.50 mmol) de 4-((2-hidroxietil)(metil)amino)benzaldehído disueltos en DMF. Dejamos reaccionar la reacción durante 24 horas a temperatura ambiente. Se evapora a presión reducida la DMF obteniéndose un aceite. Añadimos agua al aceite y se extraer la fase orgánica con acetato de etilo (3x60 mL). Para lavar la fase orgánica usamos una disolución de NaCl (3x60mL) y una disolución saturada de NH₄Cl (3x60 mL). Finalmente se seca con MgSO₄, se filtra y se evapora el disolvente en el rotavapor. La purificación la llevamos a cabo mediante una cromatografía en columna con eluyente hexano/AcOEt (80/20). Finalmente, se obtuvieron 0.62 g de un aceite naranja (Rdto: 85%)

Peso molecular: 293.05 g/mol

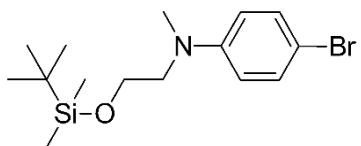
IR (KBr) cm⁻¹: 1683 (C=O), 1114 (Si-H)

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.73 (s, 1H), 7.72 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 6.72 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 3.80 (t, *J*= 5.8 Hz, 2H), 3.60 (t, *J*= 5.8 Hz, 2H), 3.10 (s, 3H), 0.86 (s, 9H), 0.00 (s, 6H)

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 190.2, 153.6, 132, 125.1, 111, 60.4, 54.5, 39.5, 25.8, 18.2, -5.5

HRMS (ESI⁺) m/z: calculada para [C₁₆H₂₈NO₂Si]⁺: 294.1889 encontrada 294.1883[M+H]⁺

■ **4-bromo-N-[2-(terc-butildimetilsiloxi)etil] N-metil benzamina (2)**



Se llevo a cabo la reacción mediante la 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. A esta mezcla, se adicionaron gradualmente 1.5 g (6.52 mmol) de 2-[(4-bromofenil) metilamino]-etanol, disueltos en 2.5 mL de DMF anhidro, y se permitió que la reacción se llevara a cabo durante 12 horas a temperatura ambiente. Después de este periodo de tiempo, la mezcla se vertió en agua y se extrajo dos veces con éter dietílico (2x30 mL). La fase orgánica resultante se secó utilizando sulfato de magnesio anhidro y posteriormente se eliminó el disolvente bajo presión reducida. La purificación del producto se realizó mediante cromatografía en columna de silicagel, utilizando hexano/AcOEt (95/5) como eluyente. El rendimiento de la reacción fue del 64%, obteniéndose 1.4 g de un aceite amarillo.

Peso molecular (g/mol): 344.36

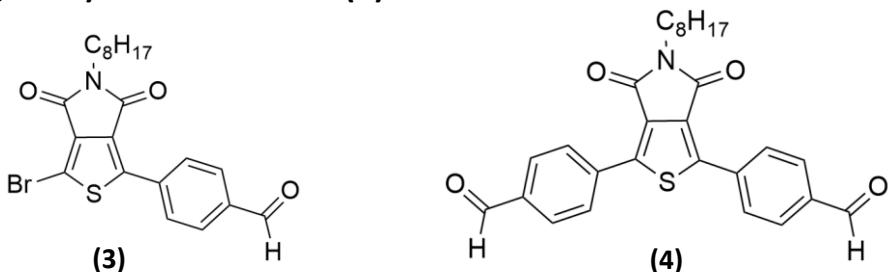
IR (KBr) cm⁻¹: 2928 (C-H)

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.28 (d, *J*= 8 Hz, 2H), 6.61 (m, 2H), 3.76 (t, *J*= 4 Hz, 2H), 3.44 (t, *J*= 4 Hz, 2H), 2.96 (s, 3H), 0.87 (s, 9H), 0.01 (s, 6H)

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂): 149.0, 132.1, 129.5, 114.1, 107.9, 61.0, 55.3, 39.9, 26.3, -4.4

HMRS (ESI⁺) m/z: Calculada para [C₁₅H₂₇BrNOSi]: 346.1026, encontrada 346.1014 [M+H]⁺

■ **4-(3-bromo-5-octil-4,6-dioxo-4H,5H,6H-tieno[3,4-c]pirrol-1-il) benzaldehido (3) y 4,4'-(5-octil-4,6-dioxo-5,6-dihidro-4H-tieno(3,4-c) pirrol-1,3-diil)dibenzaldehido (4)**



En un matraz de 50 mL de dos bocas y en atmósfera inerte, se ponen 10 mL de disolvente, en nuestro caso THF (tetrahidrofurano). Se añaden 139 mg (0.60 mmol) de 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il) benzaldehído y posteriormente 212.10 mg (0.50 mmol) de 1,3-dibromo-5-octil-4H-tieno(3,4-c) pirrol-4,6-(5H)-diona. Pasados 10 minutos borboteando argón sobre mi disolución añado 29 mg (0.03 mmol) de tetra(trifenilfosfina) paladio (0) para acabar añadiendo una disolución 2M de carbonato de potasio (1.7 mL) y dejamos la reacción calentando a refluo durante 24 horas. A continuación, añadimos más K₂CO₃, (0.86mmol). Y la dejamos 48 horas más. Previo a la extracción, al haber utilizado THF como disolvente tenemos que evaporarlo. El producto obtenido tras su evaporación tiene color naranja y para extraerlo se usó CH₂Cl₂ (3x15mL). Secamos con MgSO₄ y evaporamos el diclorometano.

Para la purificación del producto se hace una columna, se utiliza una mezcla de hexano/DCM (33/67)

Finalmente obtenemos 17 mg del producto monosustituido amarillo (3) (Rdto: 7%).

Peso molecular: 448.4 g/mol

IR (KBr) cm⁻¹: 1680 (C=O)

Punto de fusión (°C): 124.2

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.06 (s, 1H), 8.21 (d, J=12 Hz, 2H), 7.96 (d, J= 12 Hz, 2H), 3.65 (t, J= 8 Hz, 2H), 1.67 (t, J= 8 Hz, 2H), 1.30 (m, 11H), 0.87 (t, J= 8 Hz, 3H)

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 191.3, 161.7, 161.5, 146.3, 137.2, 135.4, 131.3, 130.5, 128.5, 112.9, 39, 31.9, 29.3 (2), 28.5, 27, 22.8, 14.8

Y del producto disustituido (**4**) obtenemos 67 mg (Rdto=18%)

Peso molecular: 473.58 g/mol

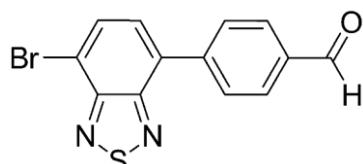
IR (KBr) cm⁻¹: 1680 (C=O)

Punto de fusión (°C): 152.1

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.06 (s, 1H), 8.32 (d, J=12 Hz, 2H), 7.96 (d, J= 4 Hz, 4H), 3.69 (t, J= 8 Hz, 2H), 1.67 (t, J= 8 Hz, 2H), 1.30 (m, 11H), 0.86 (t, J= 8 Hz, 3H)

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 191.3, 162.6, 144, 137.2, 135.6, 132.7, 130.4, 128.8, 39.1, 31.9, 29.3 (2), 28.5, 27.1, 22.7, 14.2

■ **4-(7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol-4-il) benzaldehído (5)**



En un matraz en atmósfera inerte, se introducen 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 0.017 g (0.02 mmol) de Pd(PPh₃)₄. Estos compuestos se disuelven en una mezcla de 25 mL de THF y 9 mL de agua. La reacción se lleva a cabo mediante calentamiento a refluo durante un total de 10 horas en atmósfera inerte. Pasado este tiempo, el matraz se enfriá a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se vierte en una disolución saturada de NaCl. La mezcla resultante se somete a extracción con CH₂Cl₂ (2x30 mL). La fase orgánica obtenida se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente bajo presión reducida. El residuo resultante se somete a purificación mediante cromatografía en columna de silicagel, utilizando hexano/CH₂Cl₂ (20/80) como eluyente. El producto final, un sólido amarillo, se obtiene con un rendimiento del 58%, siendo 0.8 g (2.5 mmol) el peso obtenido.

Peso molecular (g/mol): 319.18

IR (KBr) cm⁻¹: 1694 (C=O)

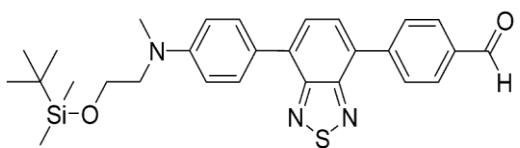
Punto de fusión (°C): 202-204

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.12 (s, 1H), 8.04-8.08 (m, 4H), 7.98 (d, J=7.6 Hz, 1H), 7.66 (d, J= 7.6 Hz, 1H)

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 191.9, 142.4, 136.1, 132.5, 132.3, 130, 129.8, 129.1, 114.7

HMRS (MALDI)⁺, DCTB: Calculada para [C₁₃H₇BrN₂OS]⁺: 319.9, encontrada: 319.9 [M]⁺

■ **4-(7-(4*N*-tercbutildimetsilsiloxi)etil *N*-metilfenilamino)-2,1,3-benzotiadiazol-benzaldehído (6)**



En una solución de 0.5 g (1.45 mmol) de la anilina (**2**) en 30 mL de THF anhidro a -78°C y bajo atmósfera de argón, se añaden gradualmente 1.47 mL (2.36 mmol) de n-BuLi (1.6 M en hexano) gota a gota de manera lenta. La reacción se deja reaccionar durante 30 minutos con agitación, y luego se introduce 0.5 mL (1.74 mmol) de cloruro de tributilestaño. Después de 5 minutos, se permite que la mezcla alcance la temperatura ambiente y se deja reaccionar durante dos horas y media. Al finalizar este tiempo, la reacción se detiene mediante la adición de aproximadamente 50 mL de éter dietílico. La fase orgánica resultante se lava con una solución saturada de NaCl y con agua, se seca utilizando sulfato de magnesio anhidro, se filtra y finalmente se elimina el disolvente bajo presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo, que, debido a su inestabilidad, se utiliza en la siguiente reacción sin someterlo a un proceso de purificación.

Al crudo de la reacción anterior disuelto en 22 mL de tolueno anhidro, se añaden 417 mg (1.31 mmol) del derivado de bromo (**5**), y la mezcla resultante se desoxigena con argón durante 15 minutos. Luego, se incorporan 0.09 g de Pd(PPh₃)₄ (0.08 mmol), y se permite que la reacción se desarrolle calentando a reflujo durante 15 horas. Al finalizar este periodo, se detiene la reacción mediante la adición de 66 mL de agua. La mezcla se extrae con tolueno (2x60 mL). La fase orgánica obtenida se somete a lavados con una disolución saturada de NH₄Cl (1x60 mL) y agua (2x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y, posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se somete a purificación mediante cromatografía en columna de sílica gel utilizando primero hexano/DCM/Et₃N (90/10/0.5) y después hexano/CH₂Cl₂/Et₃N (10/90/0.5) como eluyente. Se obtienen 0.15 g (0.29mmol) de un sólido rojo con un rendimiento global del 22%.

Peso molecular (g/mol): 503.74

IR (KBr) cm⁻¹: 2926 (C-H), 1691 (C=O)

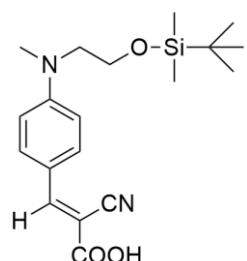
Punto de fusión (°C): 94

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.10 (s, 1H), 8.20 (d, J= 8.5 Hz, 2H), 8.02 (d, J= 8.5 Hz, 2H), 7.95 (d, J= 9.0 Hz, 2H), 7.87 (d, J= 7.5 Hz, 1H), 7.78 (d, J= 7.5 Hz, 1H), 6.87 (d, J= 9.0 Hz, 2H), 3.84 (t, J= 6.0 Hz, 2H), 3.57 (t, J= 6.0 Hz, 2H), 3.09 (s, 3H), 0.9 (s, 9H), 0.06 (s, 6H)

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 192.3, 144.1, 130.6, 130.1, 129.6, 126.1, 125.9, 124.6, 112.2, 61.0, 55.1, 39.7, 30.2, 26.4, -5.3

HMRS (ESI⁺) m/z: Calculada para [C₂₈H₃₃N₃O₂SSiNa]: 526.1960, encontrada: 526.1959 [M+Na]⁺

- **(E)-3-((2-(terc-butildimethylsilyloxy)ethyl)(metilamino)fenil)-2-ácido ciano acrílico (7)**



Para la preparación del compuesto, tenemos que llevar a cabo varios pasos; el primero será disolver 0.09 g de ácido cianoacético (1.02 mmol) en 5 mL de CHCl₃ seco, este proceso lo hacemos en un matraz a 0°C para posteriormente añadir gota a gota piperidina 0.44mL (4.5 mmol).

Por último, añadir 0.2 g del aldehído (**1**) (0.6 mmol) y dejar que la reacción evolucione 24 horas.

A continuación, añadimos 20 mL de HCl 0.1 N y lo tenemos en agitación durante 30 minutos, la mezcla se extrae con DCM. La fase orgánica obtenida se somete a lavados con una disolución saturada de NH₄Cl (1x60 mL) y agua (2x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y, posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida.

Se obtienen 0.04 g con un rendimiento del 16%.

Peso molecular (g/mol): 360.52 g/mol

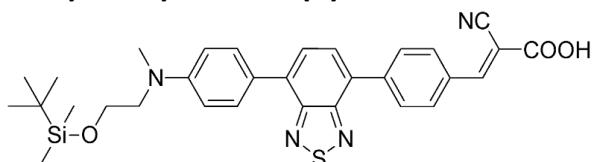
IR (KBr) cm⁻¹: 3454 (O-H), 2217 (C≡N)

Punto de fusión (°C): 116

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.1 (s, 1H), 7.85 (s, 2H), 6.6 (s, 2H), 3.78 (s, 2H), 3.52 (s, H), 3.05 (s, 2H), 0.85 (s, 9H), 0.06 (s, 6H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 155, 152.7, 134.3, 119.9, 11.50, 77.6, 76.7, 60.6, 54.5, 39.6, 29.8, 25.9, 18.3, -5.30

▪ **Ácido (2-ciano-3-(7-(4*N*-tercbutildimetilsiloxietil-N-metil fenilamino)-1,2,3 benzotiodiazol)-fenil) acrílico (8)**



Sobre una disolución que contiene 0.09 g (0.19 mmol) del aldehído (**6**) en 10 ml de CHCl₃, se introducen 23.7 mg (0.28 mmol) de ácido cianoacético y 121 μL (1.23 mmol) de piperidina. La mezcla reacciona a reflamo durante 48 horas. Transcurrido este período, se interrumpe la reacción para hacer una cromatografía de capa fina y ver en qué punto esta nuestra reacción, y vemos que queda producto de partida, así que se añaden: 3mL de CHCl₃, 53 mg (0.62 mmol) de cianoacético y 109 μL (1.11 mmol) de piperidina, se dejó 24 horas y la cromatografía capa fina sigue saliendo parecida a la primera, así que se añade más reactivos: 2mL de CHCl₃, 24 mg (0.28 mmol) de cianoacético y 55 μL (0.55 mmol) de piperidina y se deja otras 24h.

Para la prepurificación de la muestra, lo que vamos a hacer es separar la fase orgánica de la acuosa, para ello utilizaremos NH₄Cl saturado y AcOEt. Con el NH₄Cl nos llevamos la piperidina y el ácido cianoacético en exceso a la fase acuosa. Evaporamos la fase orgánica en el rotavapor y nos queda un aceite naranja. Disolvemos este aceite en DCM y añadimos 25 mL de HCl 0.1M, dejamos que reaccione durante 30min, hasta que se observa un oscurecimiento de la reacción, a continuación, pasados los 30 minutos quitamos la acidez, lavando con agua y finalmente evaporamos el DCM.

El rendimiento de la síntesis es del 38%, obteniendo 42.7 mg de un sólido rojo oscuro.

Peso molecular (g/mol): 570.78 g/mol

IR (KBr) cm⁻¹: 3414 (O-H), 2217 (C≡N), 1655 (C=O)

Punto de fusión (°C): 278

¹H-RMN (400 MHz, THF-d8) δ (ppm): 8.43 (s, 1H), 8.13 (s, 4H), 7.95 (d, *J*= 8.9 Hz, 2H), 7.92 (m, 2H), 6.92 (d, *J*= 8.9 Hz, 2H), 3.95 (t, *J*= 5.9 Hz, 2H), 3.63 (t, 2H), 3.13 (s, 3H), 0.90 (s, 9H), 0.06 (s, 6H)

¹³C-RMN (100 MHz, THF-d8) δ (ppm): 166.4, 131.6, 131.1, 130.3, 129.8, 126.4, 125.8, 112.8, 61.8, 55.5, 39.7, 30.8, 26.6, -5.1
HRMS (ESI)⁺: Calculada para [C₃₁H₃₅N₄O₃SSi]: 571.2193, encontrada: 571.2166 [M+H]⁺

4.2 Preparación de los fotoándos

Una vez se obtuvieron y caracterizaron los colorantes, se prepararon los fotoánodos sensibilizados. Los fotoánodos con TiO₂ fueron preparados por serigrafía sobre soporte de óxido de estaño fluorado (FTO) y suministrados por el grupo de investigación. Para la sensibilización de los fotoánodos se utilizó la deposición por goteo. El proceso consistió en gotear sobre el TiO₂/FTO, mediante una pipeta, distintos volúmenes de disolución del colorante preparado.

En algunos casos se añadió sobre el fotoánodo sensibilizado, un volumen variable de una disolución de GO. El proceso se realizó por goteo, ya que se añadió conjuntamente con el colorante. La disolución de GO, también fue suministrada y preparada por el grupo de investigación.

De este modo, se pueden distinguir tres tipos de fotoelectrodos: aquellos sólo con TiO₂, los sensibilizados con colorante y los que además cuentan con GO.

5-CONCLUSIONES

- Se han preparado y caracterizado un colorante D-π-A y otro D-A'-π-A basados en la anilina como dador. Se han determinado sus propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-vis, demostrando la aptitud de dichos colorantes para la sensibilización de fotoelectrodos, dado el coeficiente de extinción molar obtenido y la banda de transferencia de carga obtenida.
- Se han preparado y evaluado distintos fotoelectrodos sensibilizados, demostrándose la incompatibilidad del colorante **A-Sil** con el medio de trabajo, ya que se desprendió del electrodo de TiO₂/FTO. Esto pone de manifiesto la necesidad de proteger, por otros métodos físicos o químicos, los fotoelectrodos sensibilizados.
- Con el colorante **ABTZ-Ph-Sil** se ha logrado una leve mejora en la corriente producida por la sensibilización del electrodo de TiO₂. No obstante, al combinarlo con GO para formar una capa protectora de rGO, se ha empeorado levemente su eficiencia. Esto pone de manifiesto la necesidad de optimizar un método efectivo de protección.

Como **trabajo futuro** se podría plantear la estabilización del fotoánodo de **A-Sil** con nanomateriales basados en carbono en hibridización sp² como son los nanotubos de carbono o el grafeno. Este trabajo se podría combinar con otros métodos para la deposición del colorante (inmersión, etc.).

También, en vista a maximizar el rendimiento de producción de hidrógeno, sería interesante emplear un co-catalizador que favorezca la oxidación de agua.

6-BIBLIOGRAFÍA

1. Barnham, K.W.J.; Mazzer, M.; Clive, B. Resolving the energy crisis: nuclear or photovoltaics? *Nature Mater.*, (2006) 5, 161-164.
2. Zhao, H.; Benetti, D.; Tong, X.; Zhang, H.; Zhou, Y.; Liu, G.; Ma, D.; Sun S.; Wang, Z.M.; Wang, Y.; Rosei, F. Efficient and stable tandem luminescent solar concentrators based on carbon dots and perovskite quantum dots, *Nano Energy*, (2018) 50, 756-765.
3. Bashiri, R.; Mohamed, N.M.; Sufian, S.; Kait, C.F. Improved photoelectrochemical hydrogen production over decorated titania with copper and nickel oxides by optimizing the photoanode and reaction characteristics, *Materials Today Chem.*, (2020) 16, 100241.
4. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* (1972) 238, 37-38.
5. Fujishima, A.; Honda, K.; and Kikuchi, S., Photosensitized Electrolytic Oxidation on Semiconducting n-Type TiO₂ Electrode. *J. Soc. Chem. Ind.* (1969), 72, 108-113.
6. Moinel, A.; Brochnow, M.; Aumaître, C.; Giannoudis, E.; Fize, J.; Saint-Pierre, C.; Pécaut, J.; Maldivi, P.; Artero, V.; Demadrille, R.; Chavarot-Kerlidou, M. Push–Pull Organic Dyes and Dye-Catalyst Assembly Featuring a Benzothiadiazole Unit for Photoelectrochemical Hydrogen Production. *Sustain. Energy Fuels* (2022), 6 (15), 3565–3572.
7. Zhang, S.; Ye, H.; Hua, J.; Tian, H. Recent Advances in Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells for Water Splitting. *EnergyChem* (2019), 1 (3), 100015.
8. Gibson, E. A. Dye-Sensitized Photocathodes for H₂ Evolution. *Chem. Soc. Rev.* (2017), 46 (20), 6194–6209.
9. Clifford, J.N.; Martínez-Ferrero, E.; Viterisi, A. and Palomares, E. Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.*, (2011), 40 (3), 1635–1646.
10. Warnan, J. and Reisner, E. Synthetic Organic Design for Solar Fuel Systems. *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2020), 59, 17344–17354.
11. Muñoz-García, A.B.; Benesperi, I.; Boschloo, G.; Concepcion, J.J.; Delcamp, J.H.; Gibson, E.A.; Meyer, G.J.; Pavone, M.; Pettersson, H.; Hagfeldt, A. and Freitag, M. Dye-sensitized solar cells strike back. *Chem. Soc. Rev.*, (2021), 50, 12450–12550.
12. Bartolini, M.; Gombac, V.; Sinicropi, A.; Reginato, G.; Dessì, A.; Mordini, A.; Filippi, J.; Montini, T.; Calamante, M.; Fornasiero, P. and Zani, L. Tuning the Properties of Benzothiadiazole Dyes for Efficient Visible Light-Driven Photocatalytic H₂ Production under Different Conditions. *ACS Appl. Energy Mater.*, (2020), 3, 8912–8928
13. Nhon, L.; Shan, B.; Taggart, A.D.; Wolfe, R.M.W.; Li, T.T.; Klug, C.M.; Nayak, A.; Bullock, R.M.; Cahoon, J.F.; Meyer, T.J.; Schanze, K.S. and Reynolds, J.R. Influence of Surface and Structural Variations in Donor–Acceptor–Donor Sensitizers on Photoelectrocatalytic Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2021), 13, 47499–47510
14. Godfroy, M.; Liotier, J.; Mwalukuku, V.M.; Joly, D.; Huault, Q.; Cabau, L.; Aumaitre, C.; Y. Kervella, Y.; S. Narbey, S.; F. Oswald, F.; E. Palomares, E.; C. A. González Flores, C.A.; G. Oskam, G. and R. Demadrille, R. Benzothiadiazole-based photosensitizers for efficient and stable dye-sensitized solar cells and 8.7% efficiency semi-transparent mini-modules. *Sustainable Energy Fuels*, (2021), 5, 144–153.
15. Chen, H.; Gong, Y.; Vázquez-Mayagoitia, Á.; Zhang, J. and Cole, J.M Dye Aggregation, Photostructural Reorganization and Multiple Concurrent Dye–TiO₂ Binding Modes in Dye-Sensitized Solar Cell Working Electrodes Containing Benzothiadiazole-Based Dye RK-1. *ACS Appl. Energy Mater.*, (2020), 3, 423–430.
16. Urbani, M.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* (2019), 2, 5547–5556

17. Shaikh, J.S.; Shaikh, N.S.; Mali, S.S.; Patil, J.V.; Pawar, K.K.; Kanjanaboos, P.; Hong, C.K.; Kim, J.H.; Patil, P.S.; Nanoarchitectures in dye-sensitized solar cells: metal oxides, oxide perovskites and carbon-based materials. *Nanoscale* **2018**, 10, 4987–5034.
18. Nouri, E.; Mohammadi, M.R.; Lianos, P.: Impact of preparation method of ~ TiO₂-RGO nanocomposite photoanodes on the performance of dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2016**, 219, 38–48.
19. Guo, X.; Lu, G.; Chen, J.; Graphene-based materials for photoanodes in dye-sensitized solar cells. *Front. Energy Res.* **2015**, 3, 50.
20. Li, T.; Wang, T.; Qu, G.; Liang, D.; Hu, S.; Synthesis and photocatalytic performance of reduced graphene oxide–TiO₂ nanocomposites for orange II degradation under UV light irradiation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, 24, 12416–12425.
21. Yu, D.; Gharavi, A.; Yu, L. Novel aromatic polyimides for nonlinear optics. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (47), 11682–11686.
22. Khadem, M.; Zhao, Y. Tetrathiafulvalene Vinylogue-Fluorene Co-oligomers: Synthesis, Properties, and Supramolecular Interactions with Carbon Nanotubes. *Journal of Organic Chemistry* **2015**, 80 (15), 7419–7429.
23. Banerjee, M.; Emond S.J.; Lindeman S. V. and Rathore R. Practical Synthesis of Unsymmetrical Tetraarylethylenes and Their Application for the Preparation of [Triphenylethylene–Spacer–Triphenylethylene] Triads. *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 8054.
24. 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. *Chem Commun* **2012**, 48, 8907–9.
25. Baroja, N. M. D.; "Nuevos derivados de 4H-piranolideno y 1,4 ditiafulveno para aplicaciones en óptica no lineal y celdas solares tipo Grätzel". *Tesis doctoral* **2012**.
26. Anson-Casaos, A.; Martinez-Baron C.; Angoy-Benabarre S.; Hernandez-Ferrer J.; Benito A.M.; Maser W.K.; Blesa M.J. Stability of a pyrimidine-based dye-sensitized TiO₂ photoanode in sacrificial electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2023**, 929, 117114.

7-FORMACIÓN ACADÉMICA

A lo largo de la realización de este TFG, he adquirido y expandido mis habilidades en laboratorios de química, lo cual considero fundamental para mi desarrollo académico y para mis estudios futuros. Los conocimientos adquiridos pueden resumirse en:

- Capacidad para trabajar de manera autónoma y en equipo en un laboratorio de química.
- Elaborar cuadernos de laboratorio detallando la planificación de experimentos y reacciones a realizar, así como la recolección de datos y resultados tanto cuantitativos como cualitativos.
- Adquisición de habilidades avanzadas en síntesis orgánica experimental, incluyendo técnicas como el secado y eliminación de disolventes, reacciones a diferentes temperaturas y en atmósfera inerte, extracción, lavado de mezclas inmiscibles, y purificación de productos mediante cromatografía en columna con bomba de media presión.
- Preparaciones específicas para diferentes análisis: cromatografía de capa fina (TLC), preparación de pastillas de KBr para espectroscopía de IR.
- Utilización de técnicas espectroscópicas convencionales en química orgánica para la caracterización, incluyendo Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones y carbono, Espectrometría de Masas (EM), Espectroscopía Infrarroja (IR) y Espectroscopía UV-Vis.
- Manejo efectivo de equipos y software especializados para el análisis y procesamiento de resultados, tales como MestReNova para el tratamiento de espectros de RMN, Origin para la espectroscopía IR, preparación de electrodos y medidas de voltametría cíclica y fotocorriente, DataAnalysis para el procesamiento de los espectros de espectrometría de masas, ChemDraw para el diseño de moléculas orgánicas, NOVA 2.1 para la adquisición de los experimentos fotoelectroquímicos, y operación del robot AV400 para el registro de los espectros de RMN.
- Investigación en bases de datos bibliográficas como Scifinder y Web of Science para comprender y contextualizar aspectos teóricos y prácticos en el ámbito de la síntesis orgánica y la fotoelectroquímica.
- Elaboración de un informe final que documente los resultados obtenidos en los experimentos y analice dichos resultados en detalle.

8-ANEXOS

Instrumentación

La purificación por cromatografía en columna requirió los siguientes materiales: columnas Omnifit y una bomba Buchi C-605 con un controlador C-615.

La medida de los puntos de fusión se llevó a cabo en un Gallenkamp.

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron registrados mediante diferentes aparatos: Bruker AV-300 (300 MHz para ^1H -RMN y 75 MHz para ^{13}C -RMN), Bruker ARX-300 (300 MHz para ^1H -RMN y 75 MHz para ^{13}C -RMN) y Bruker AV-400 (400 MHz para ^1H -RMN y 100 MHz para ^{13}C -RMN). Los espectros de infrarrojo se han registrado mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer 1600FT utilizando pastillas de KBr. Los espectros HRMS-ESI $^+$ fueron registrados en un Bruker MicroTOF-Q con formiato de sodio como referencia externa.

Las voltametrías de pulso diferencial se realizaron con un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un electrodo de trabajo de grafito y un contraelectrodo de platino. Se utilizó un potenciómetro μ -Autolab ECO-Chemie.

La absorción UV-Vis se midió con un espectrofotómetro Cary 6000 en Ciencias pR los estudios moleculares y en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu para la búsqueda de condiciones para estudio fotoelectroquímico en el Instituto de Carboquímica.

Los ánodos utilizados en las celdas están formados por pasta de TiO₂ depositada en un sustrato de vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor. Para sensibilizar los ánodos se sumergieron en disoluciones 0,1 mM de sensibilizante disuelto en diclorometano. Transcurrido este tiempo, se aclararon con diclorometano y se secaron.

Los experimentos fotoelectroquímicos se realizaron utilizando un Autolab PGSTAT302 de MetroOhm utilizando como fuente de luz una lámpara de Xenón de 150 W de LOT-Oriel.

La celda utilizada consiste en un recipiente de vidrio con una ventana de cuarzo para que traspase la luz UV. Se trabaja con tres electrodos: el electrodo de referencia de Ag/AgCl que se coloca junto a una pequeña malla de oro para reducir el ruido y conseguir una señal más limpia, una barra de grafito que funciona como contraelectrodo y el electrodo de trabajo, el cual se monta pegando con cinta de cobre el FTO. Los electrolitos utilizados en este trabajo son: una disolución 0,1 M de Na₂SO₄. En función de la respuesta obtenida se añaden agentes de sacrificio como TEOA. La disolución se desoxigena con nitrógeno. La voltámetro cíclica (CV) consiste en una medición electroquímica en la que se registra la densidad de corriente en el electrodo de trabajo mientras que el potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el de referencia abarca un rango fijo. Se realiza tanto en condiciones de luz como de oscuridad para verificar la fotoactividad del sistema.

Los experimentos se realizan en un rango de -1,4 a 0,4 V vs. Ag/AgCl en condiciones de iluminación u oscuridad. Los experimentos potencióstáticos se realizaron bajo iluminación intermitente a un voltaje constante de 0 V.

Espectros

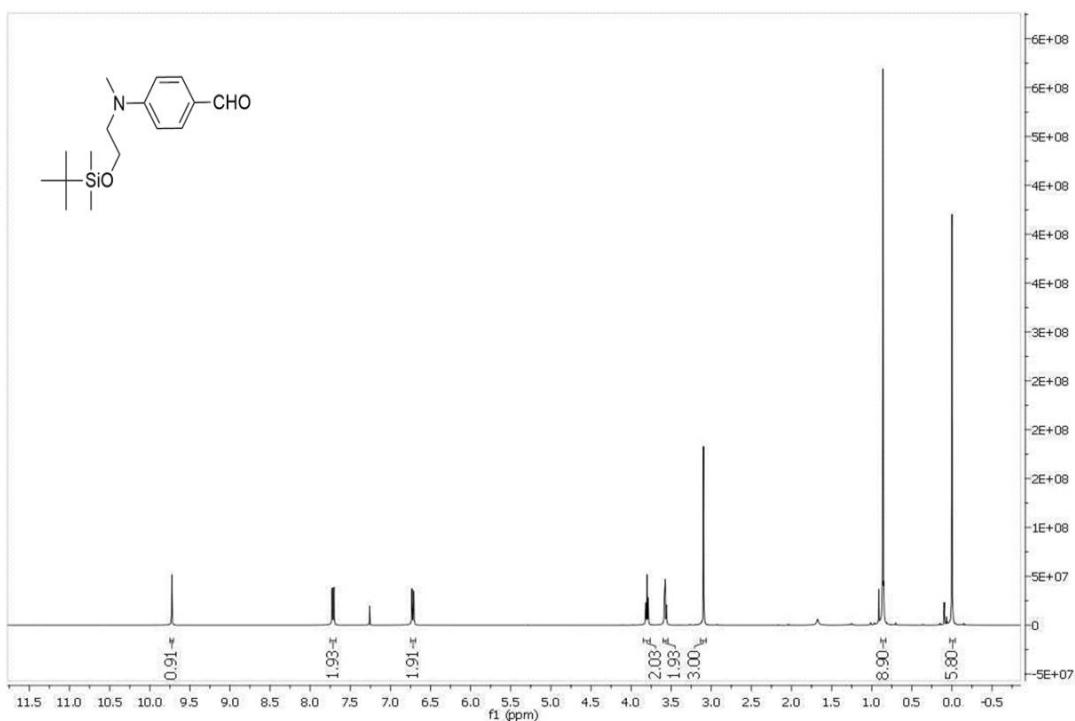


Figura A.1 Espectro ^1H -RMN de (1)

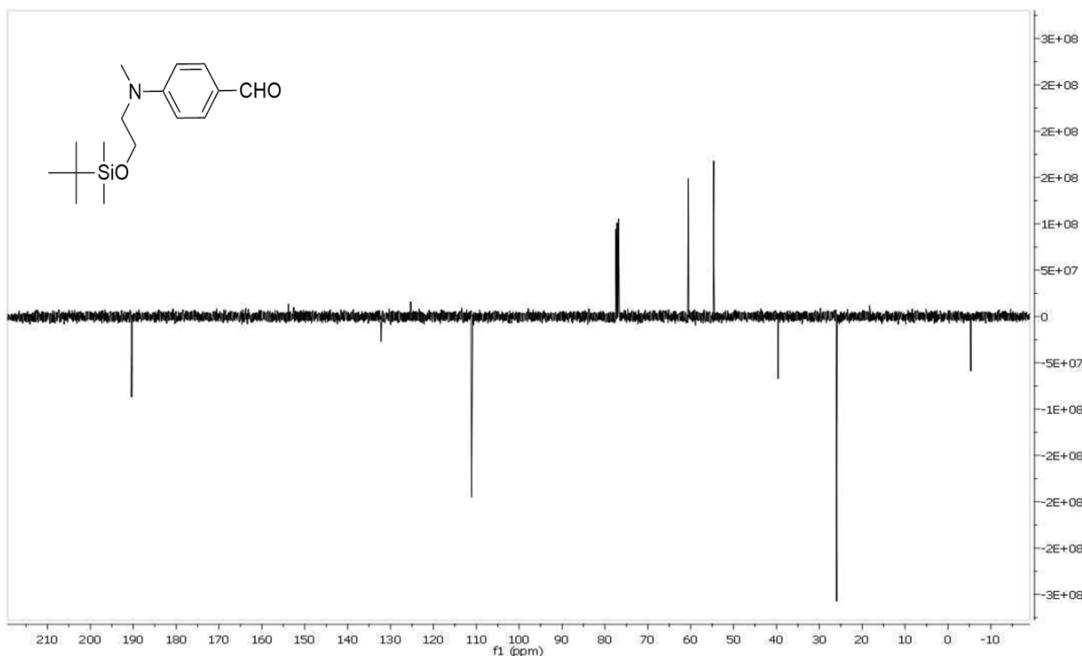


Figura A.2 Espectro ^{13}C -RMN de (1)

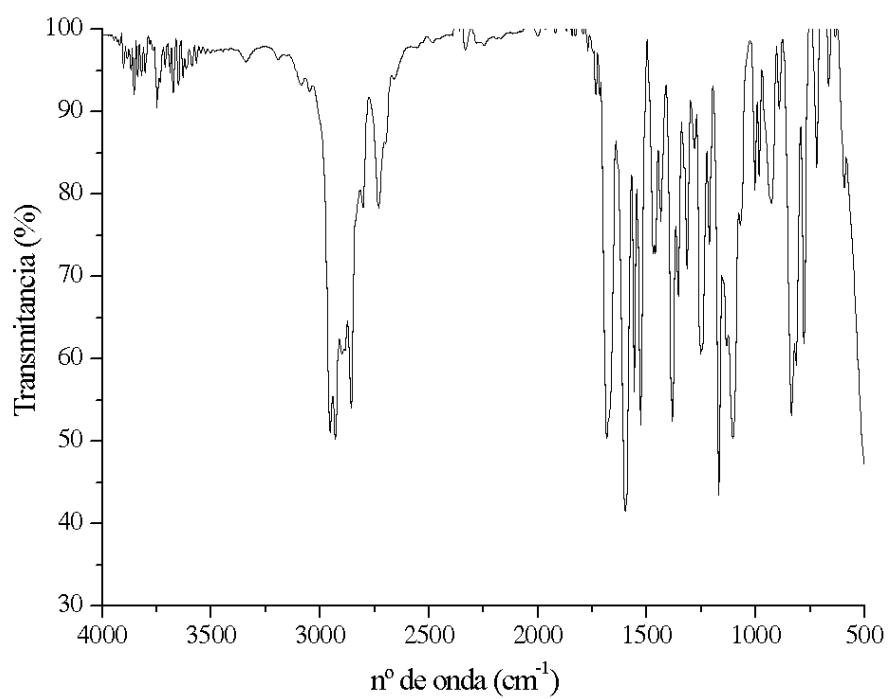


Figura A.3 Espectro IR de (1)

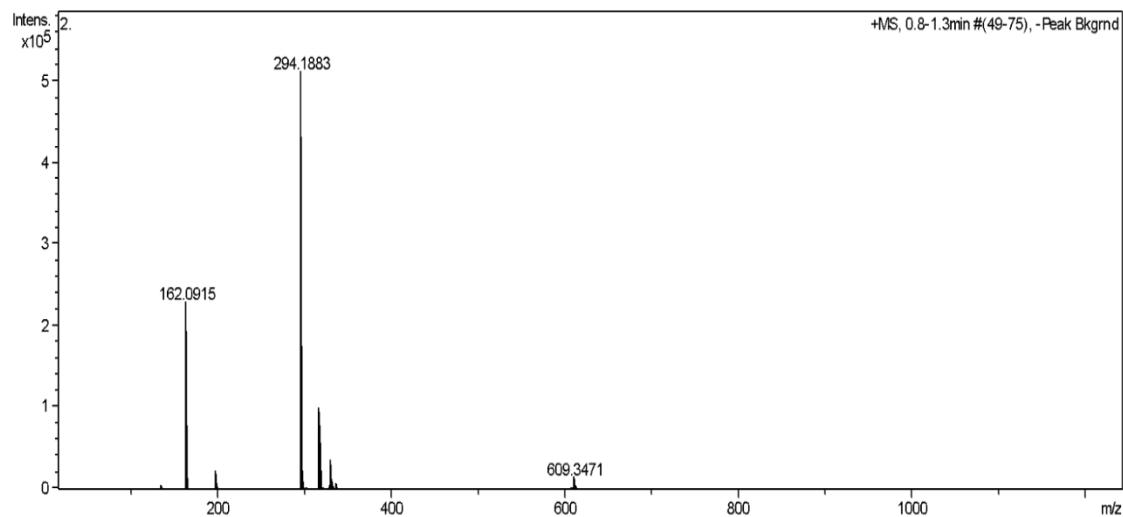


Figura A.4 Espectro IHRMS (ESI⁺) de (1)

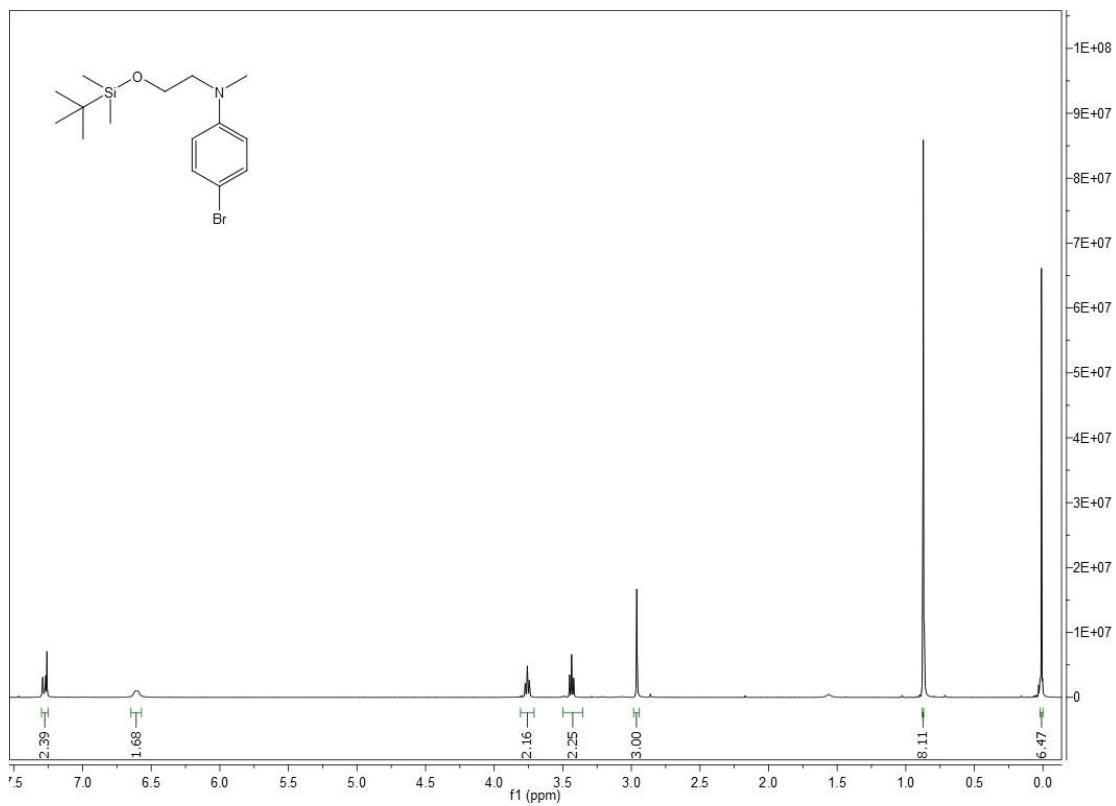


Figura A.5 Espectro ^1H -RMN de (2)

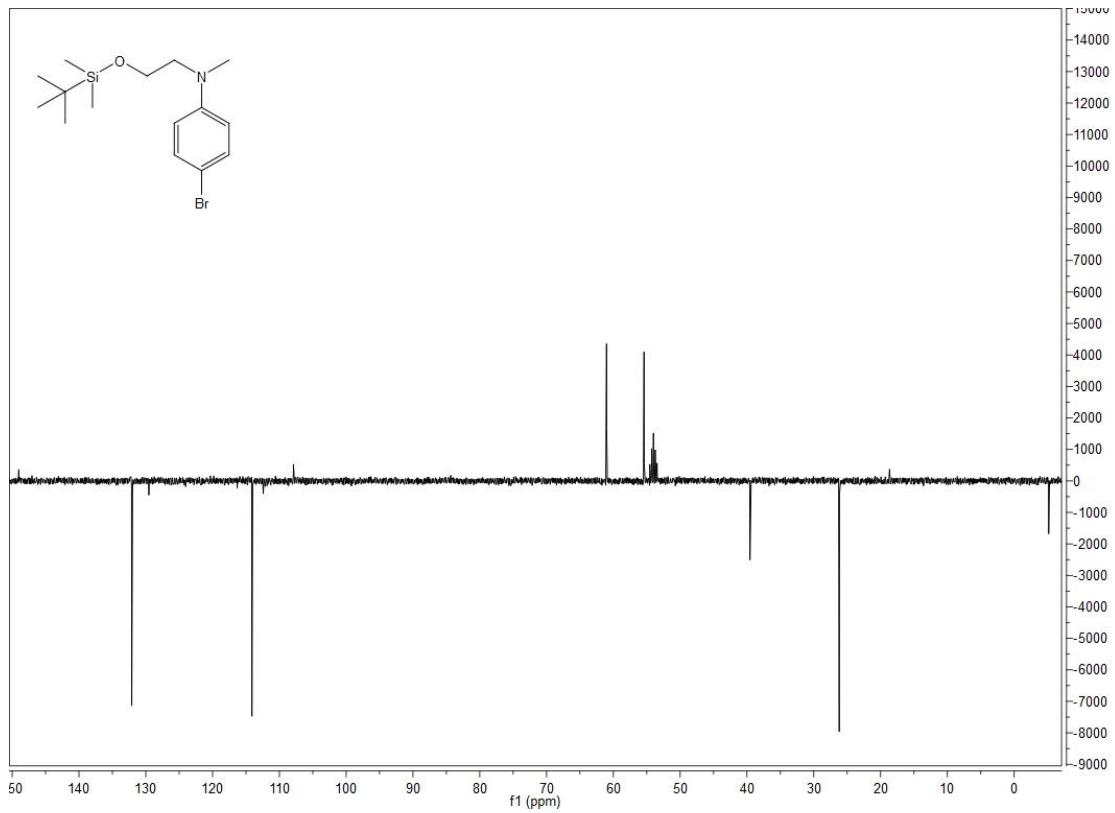


Figura A.6 Espectro ^{13}C -RMN de (2)

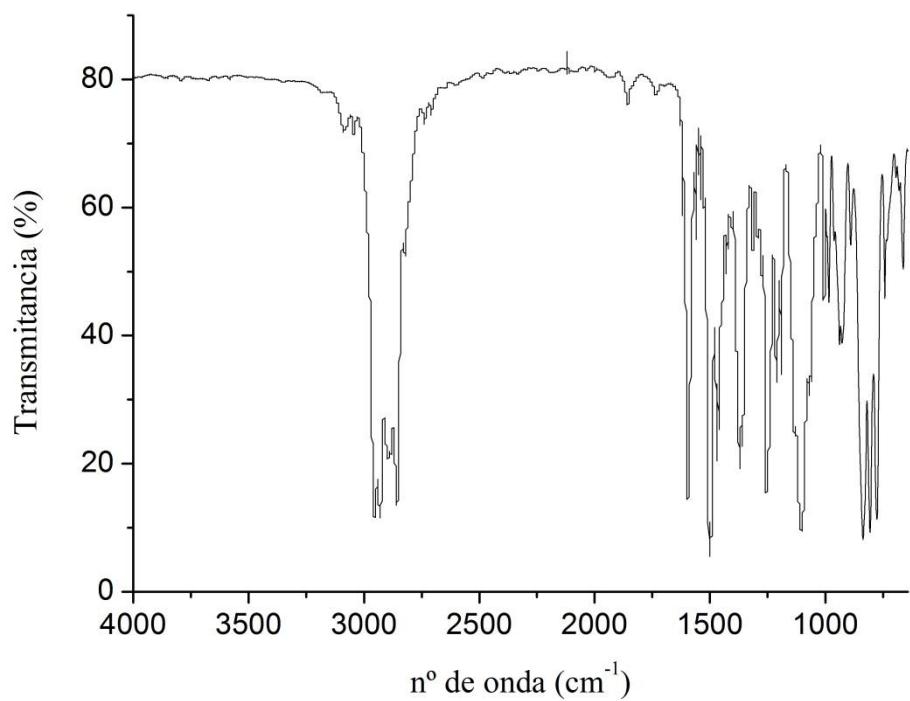


Figura A.7 Espectro IR de (2)

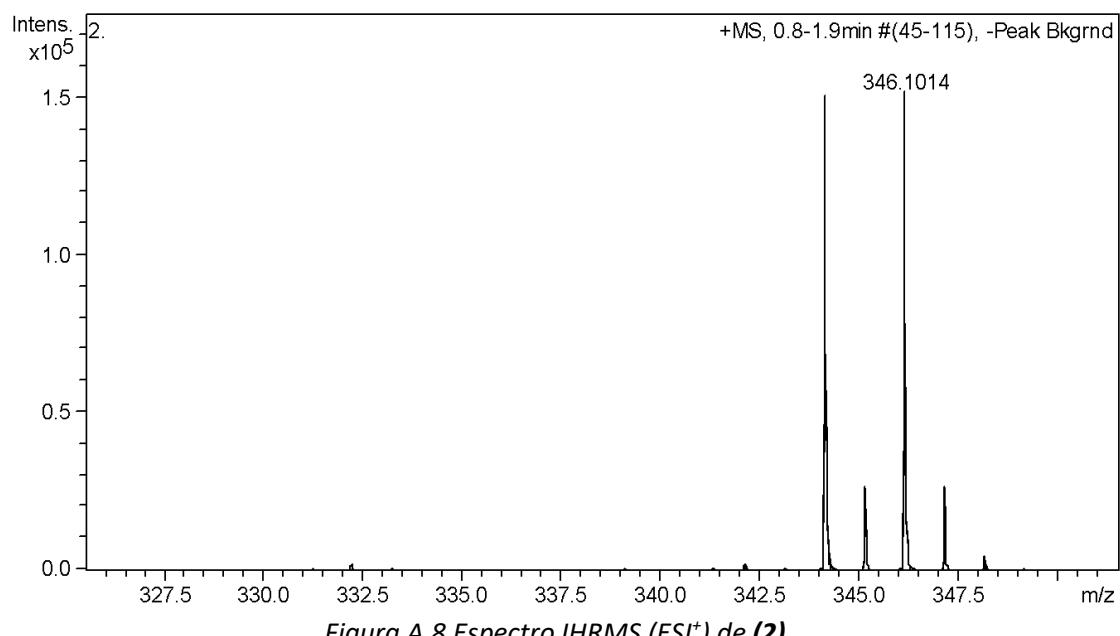


Figura A.8 Espectro IHRMS (ESI^+) de (2)

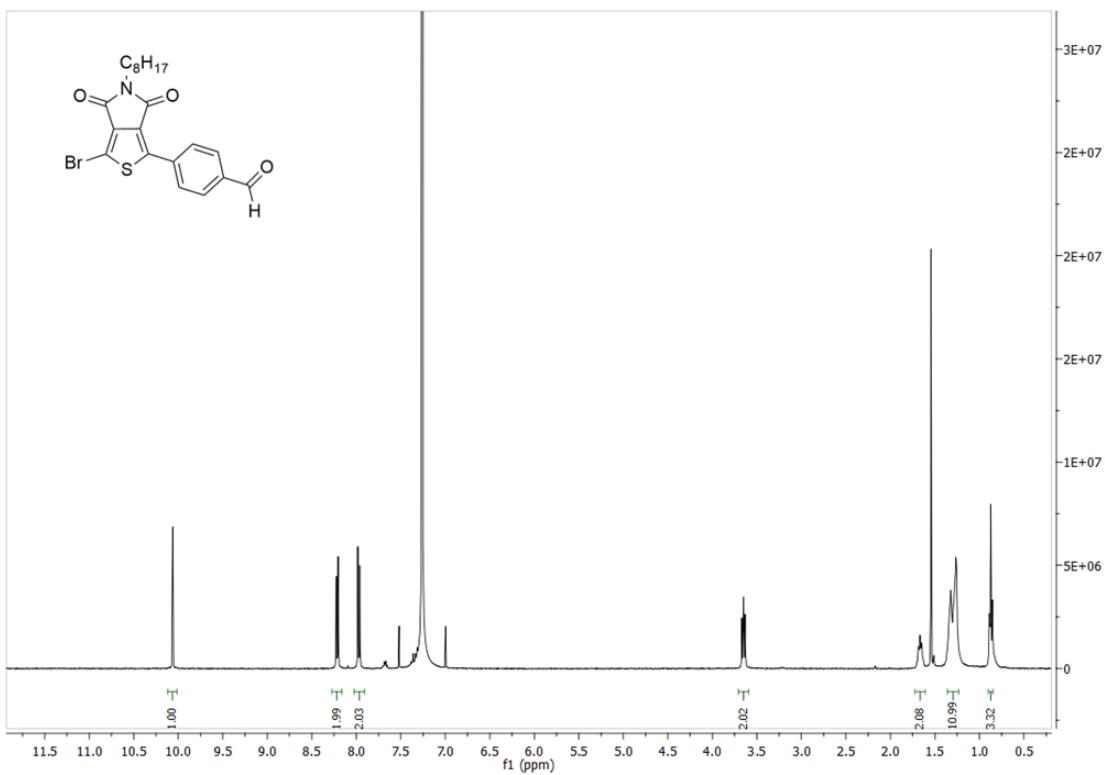


Figura A.9 Espectro ^1H -RMN de (3)

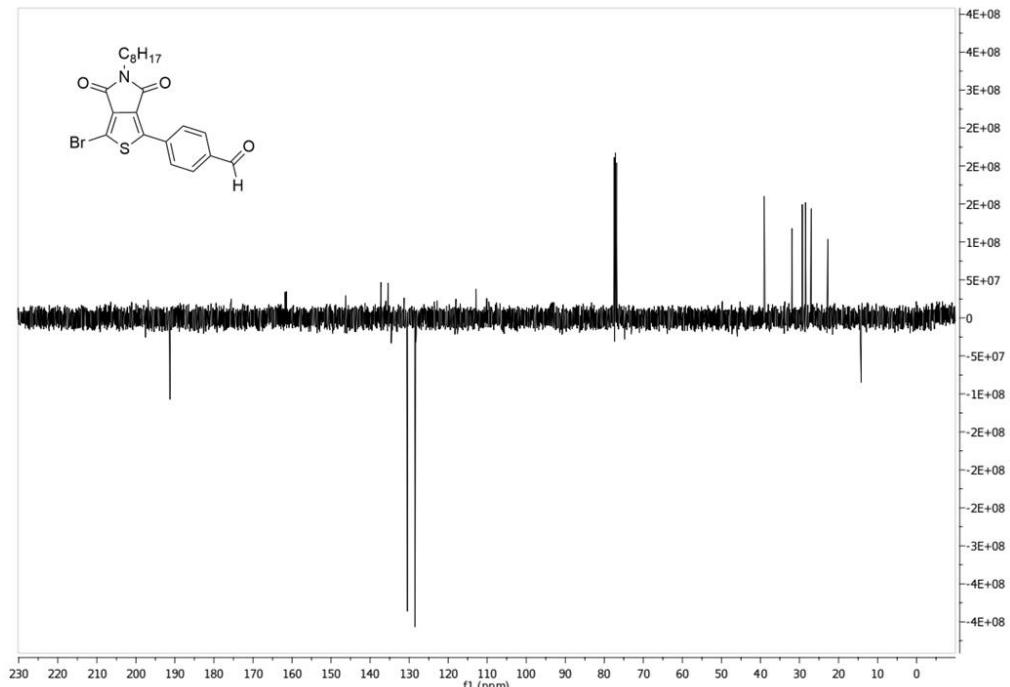


Figura A.10 Espectro ^{13}C -RMN de (3)

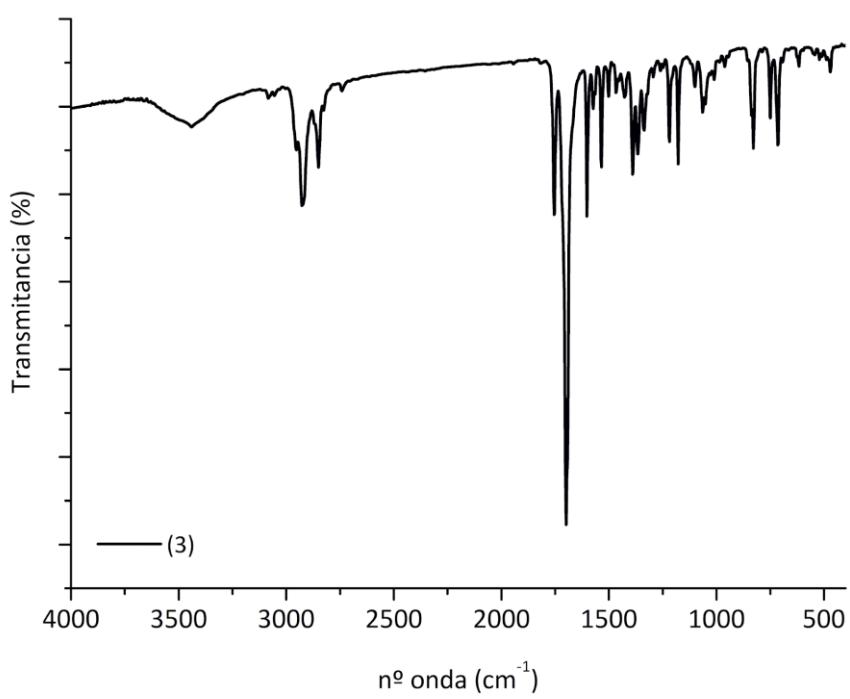


Figura A.11 Espectro IR de (3)

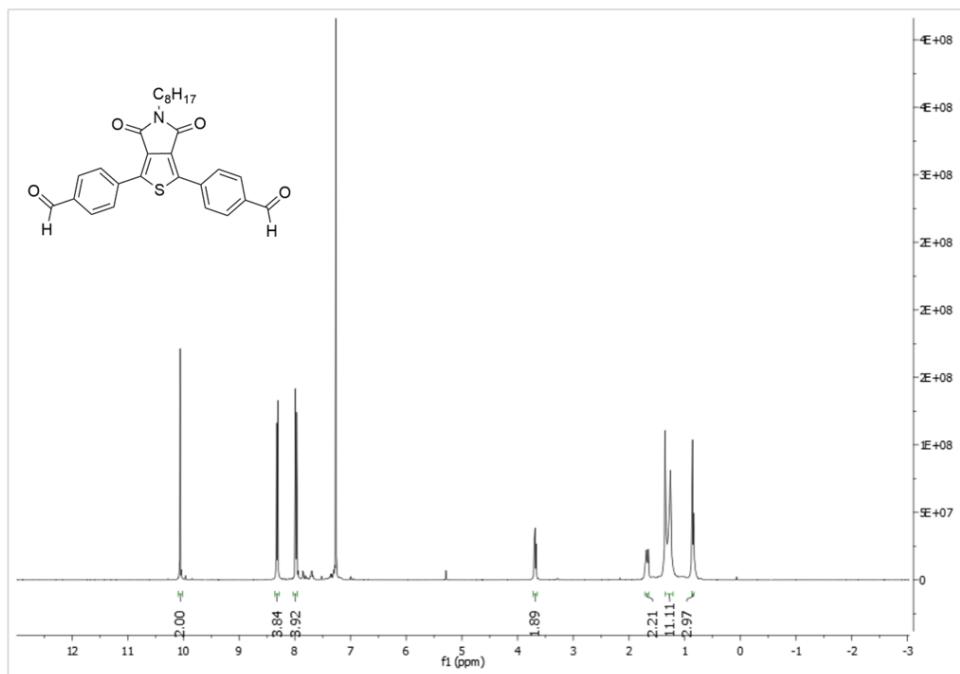


Figura A.12 Espectro ¹H-RMN de (4)

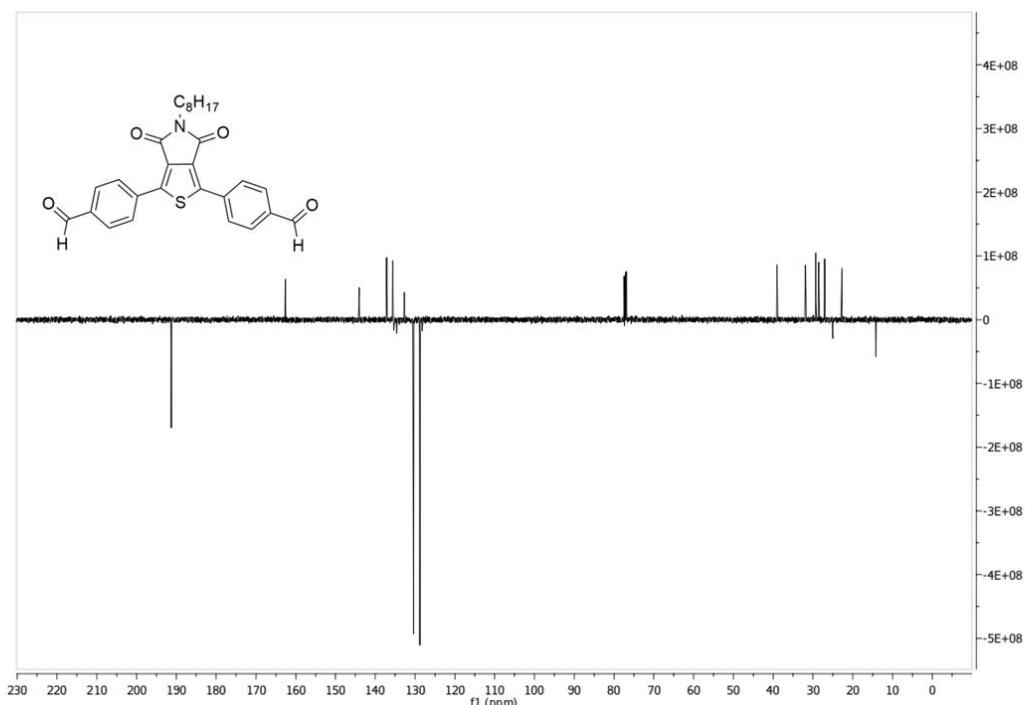


Figura A.13 Espectro ^{13}C -RMN de (4)

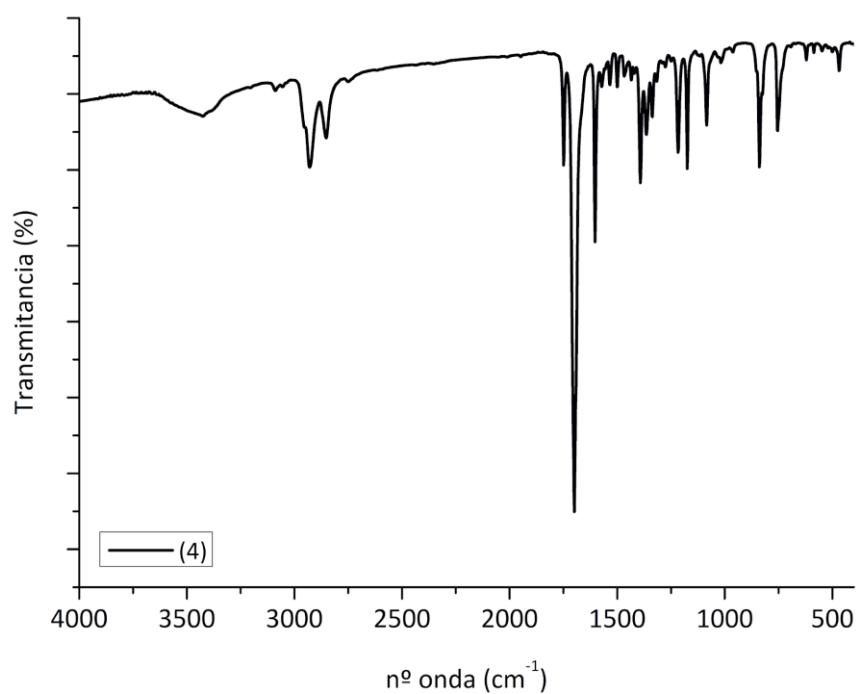


Figura A.14 Espectro IR de (4)

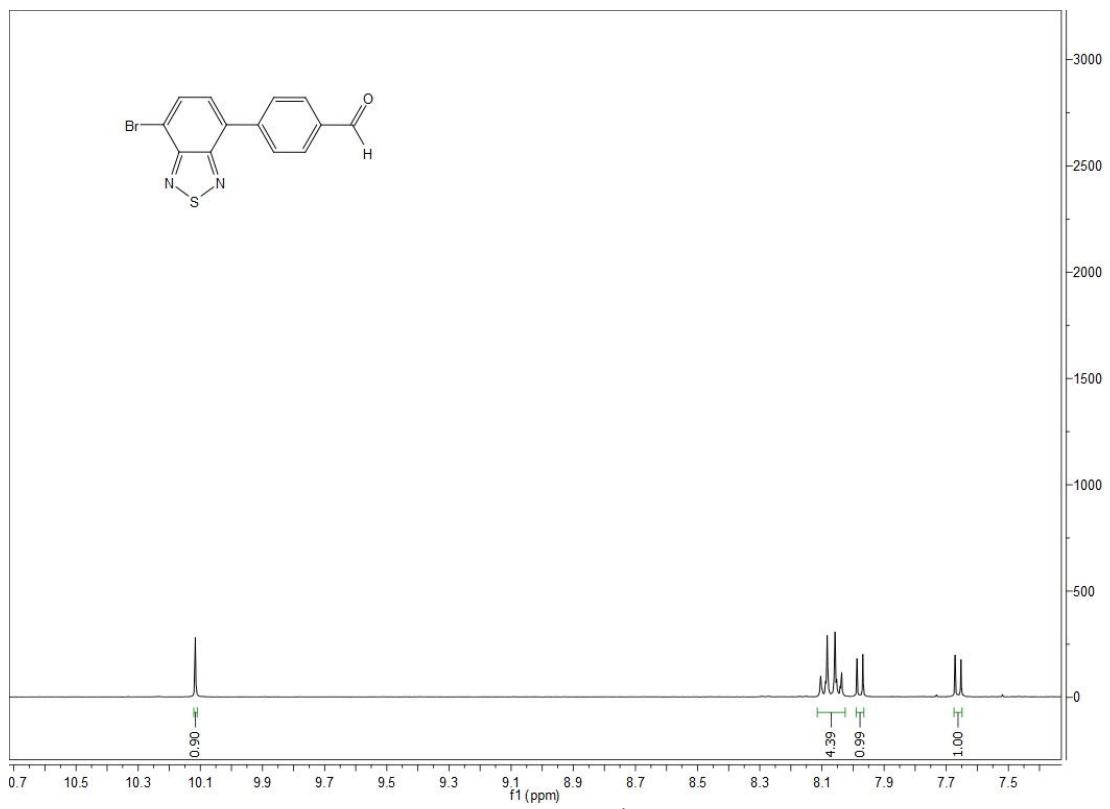


Figura A.15 Espectro ^1H -RMN de (5)

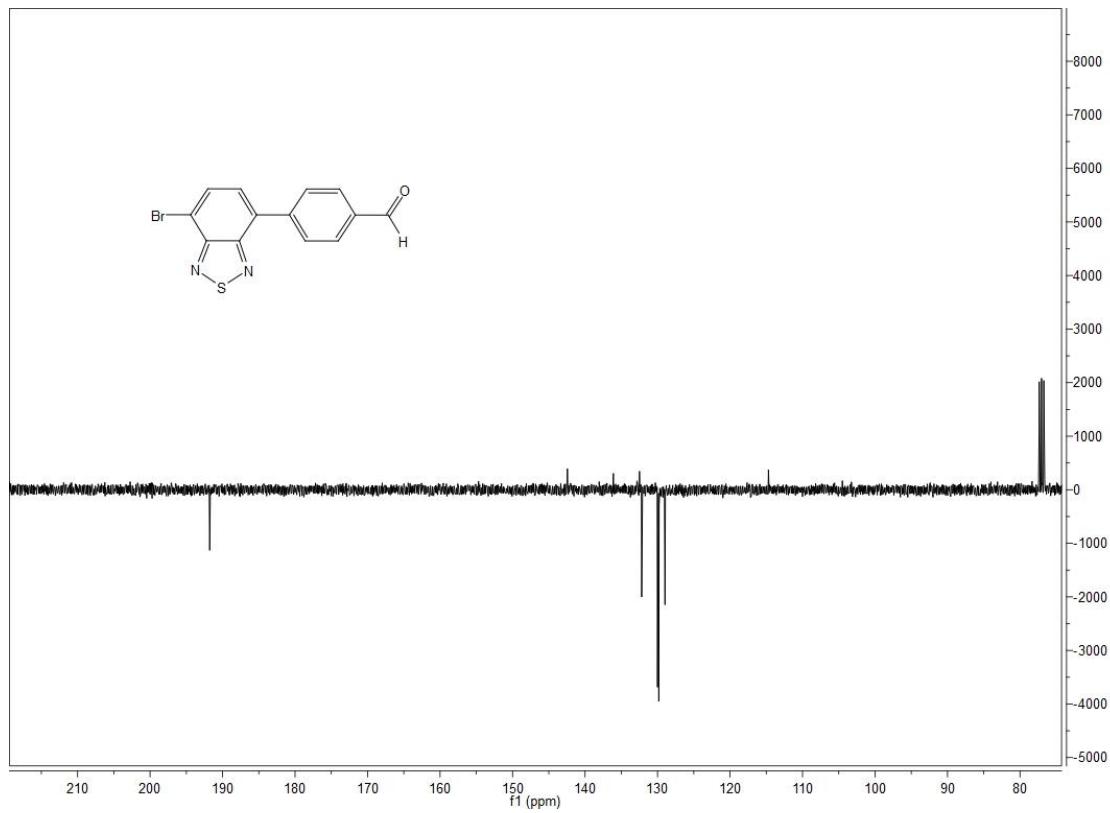


Figura A.16 Espectro ^{13}C -RMN de (5)

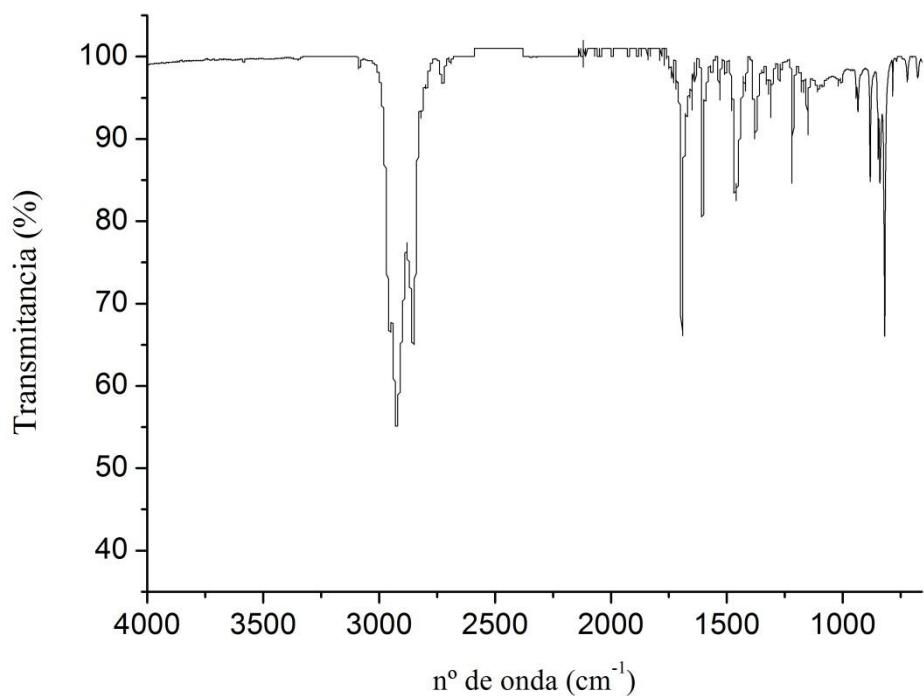


Figura A.17 Espectro IR de (5)

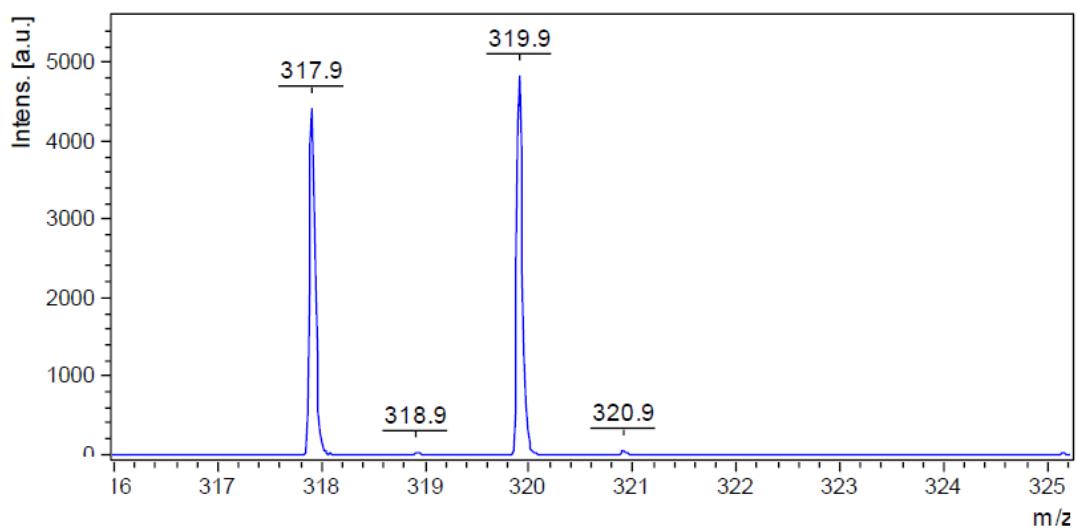


Figura A.18 Espectro IHRMS (MALDI⁺) de (5)

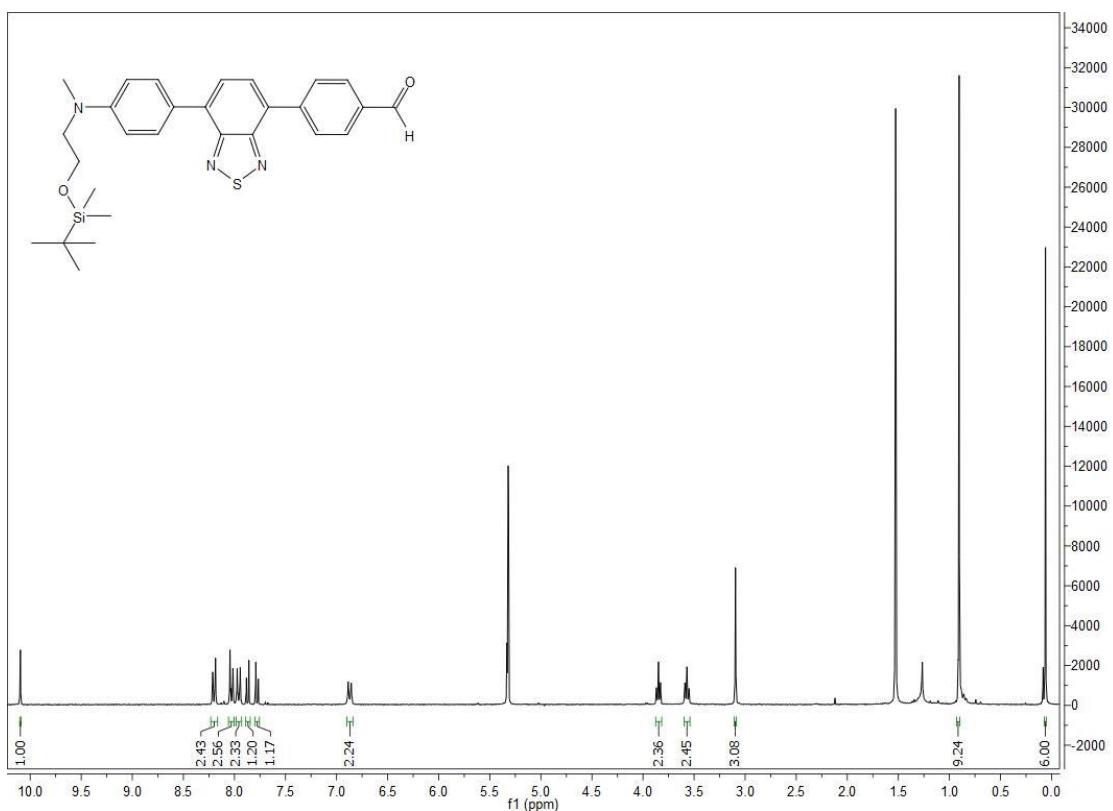


Figura A.19 Espectro ^1H -RMN de (6)

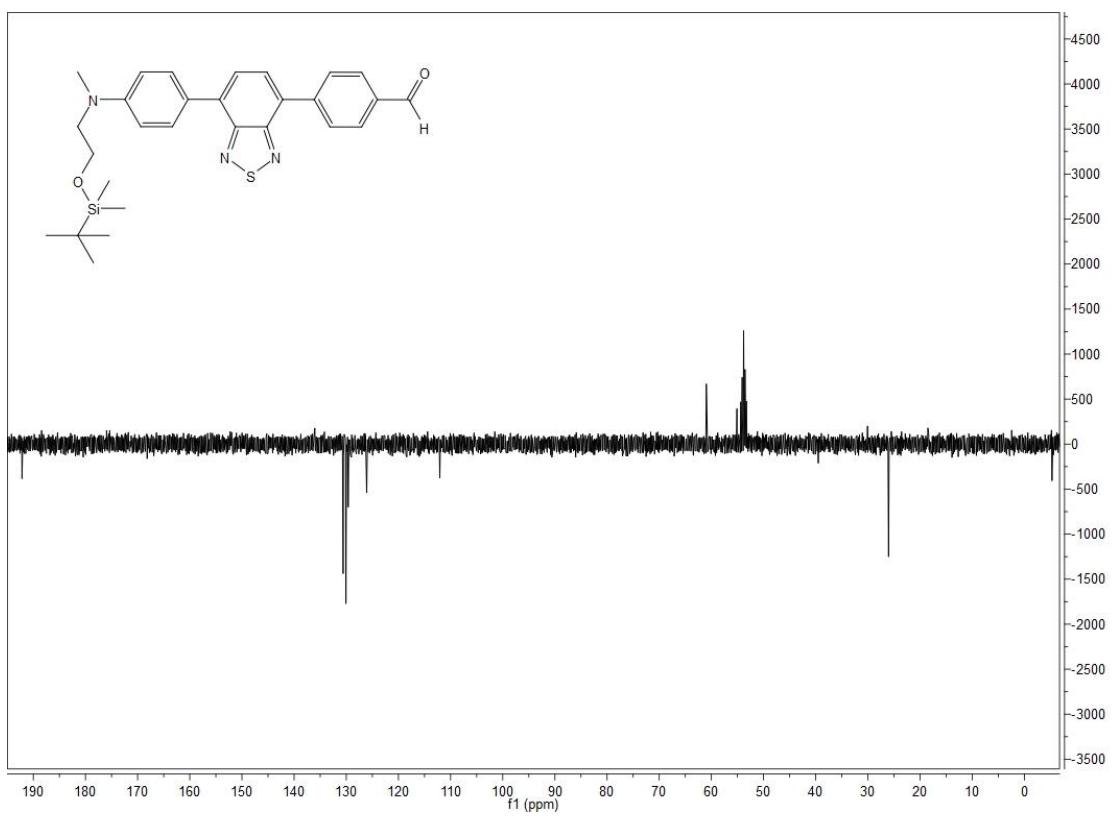


Figura A.20 Espectro ^{13}C -RMN de (6)

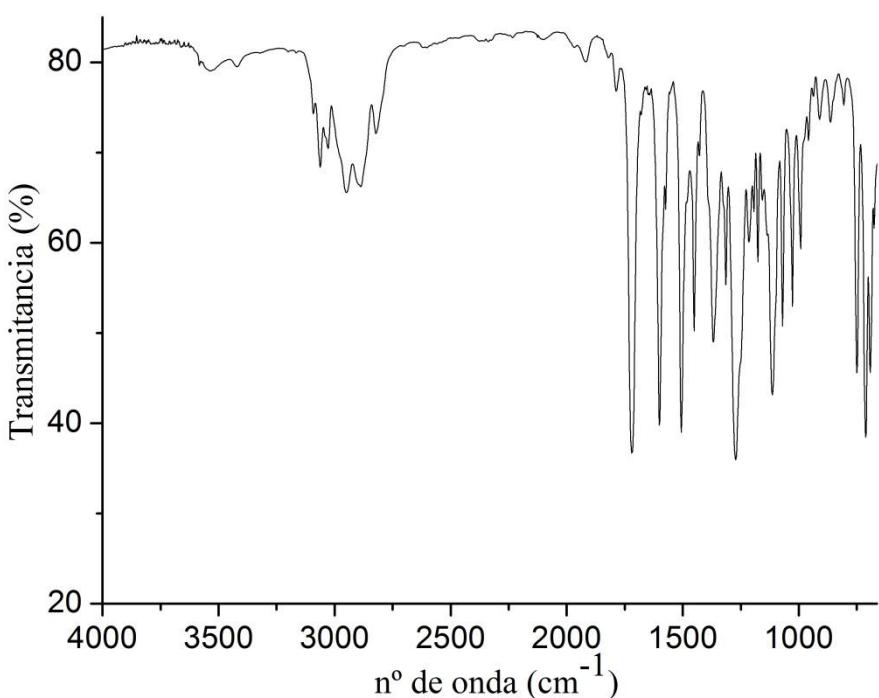


Figura A.21 Espectro IR de (6)

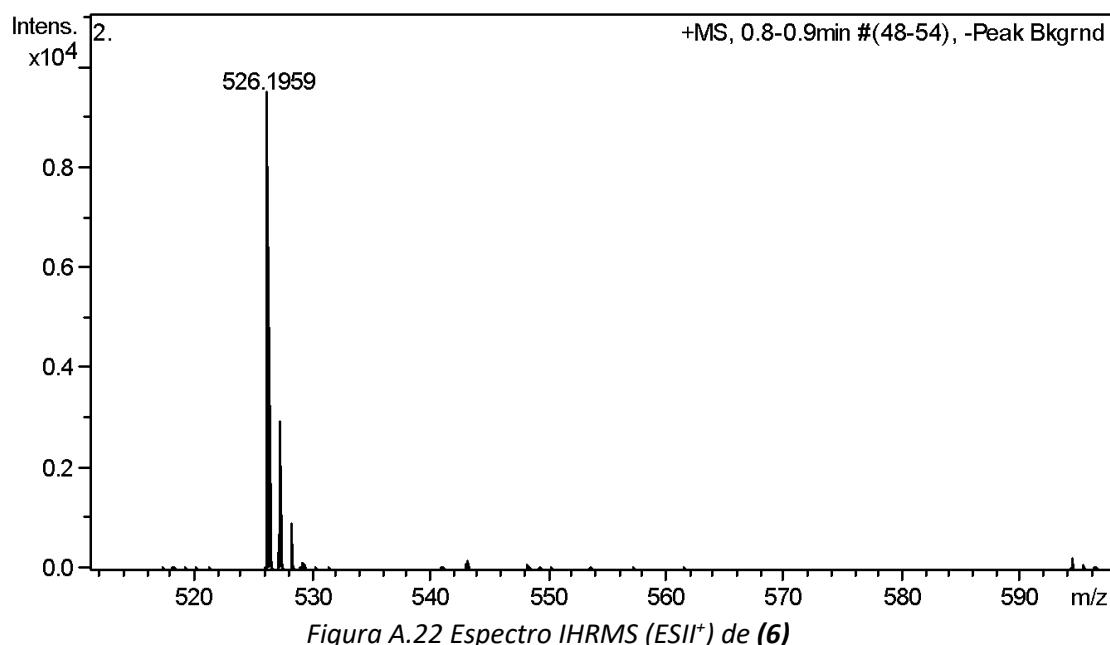


Figura A.22 Espectro IHRMS ($ESII^+$) de (6)

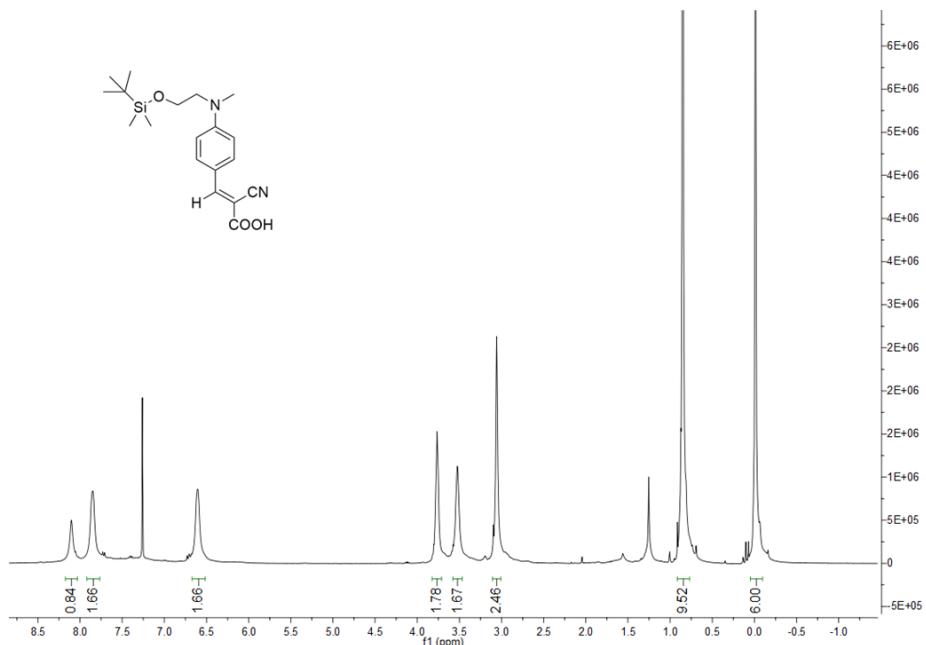


Figura A.23 Espectro ^1H -RMN de (7)

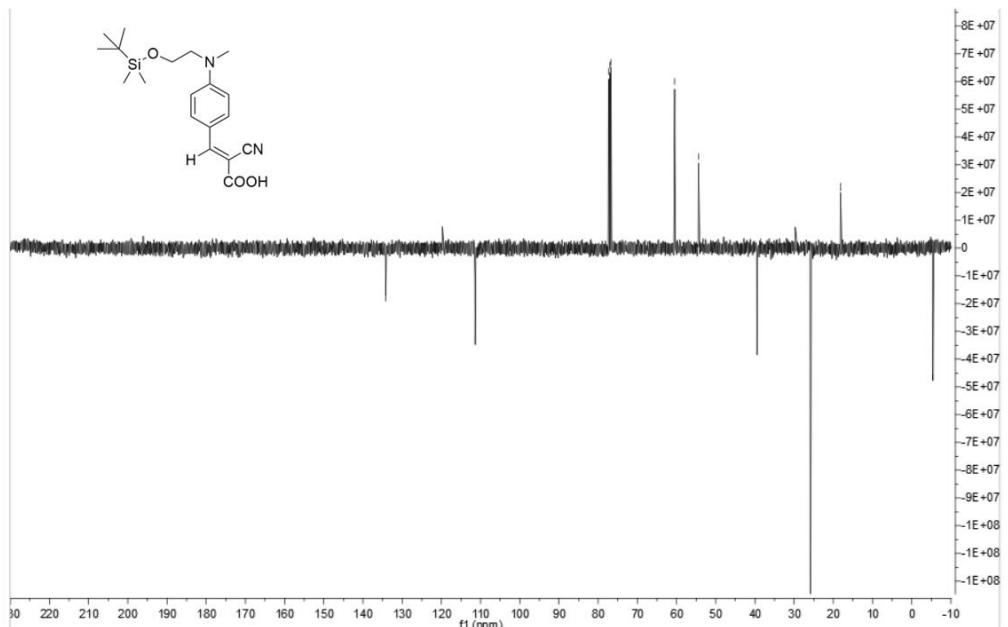


Figura A.24 Espectro ^{13}C -RMN de (7)

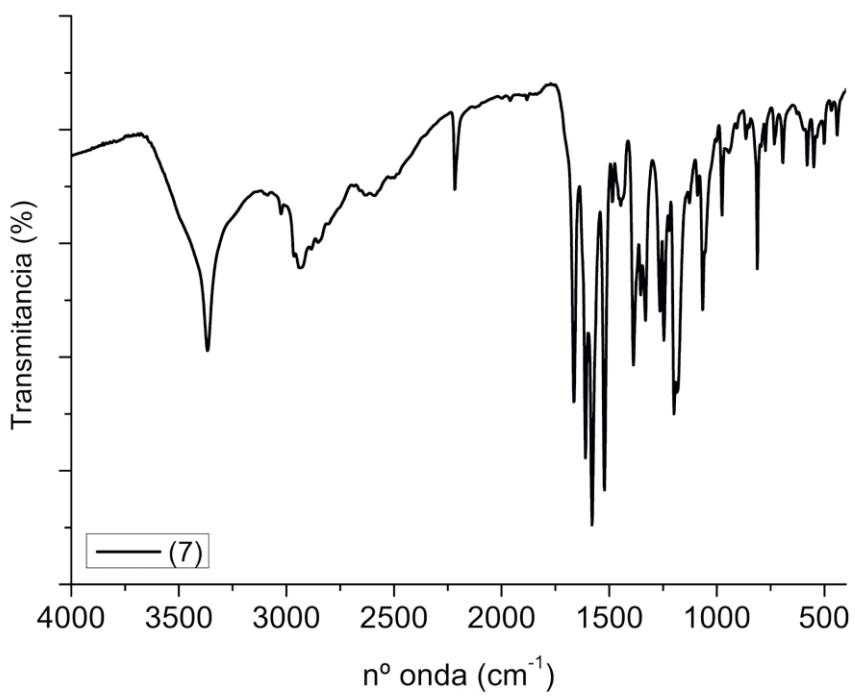


Figura A.25 Espectro IR de (7)

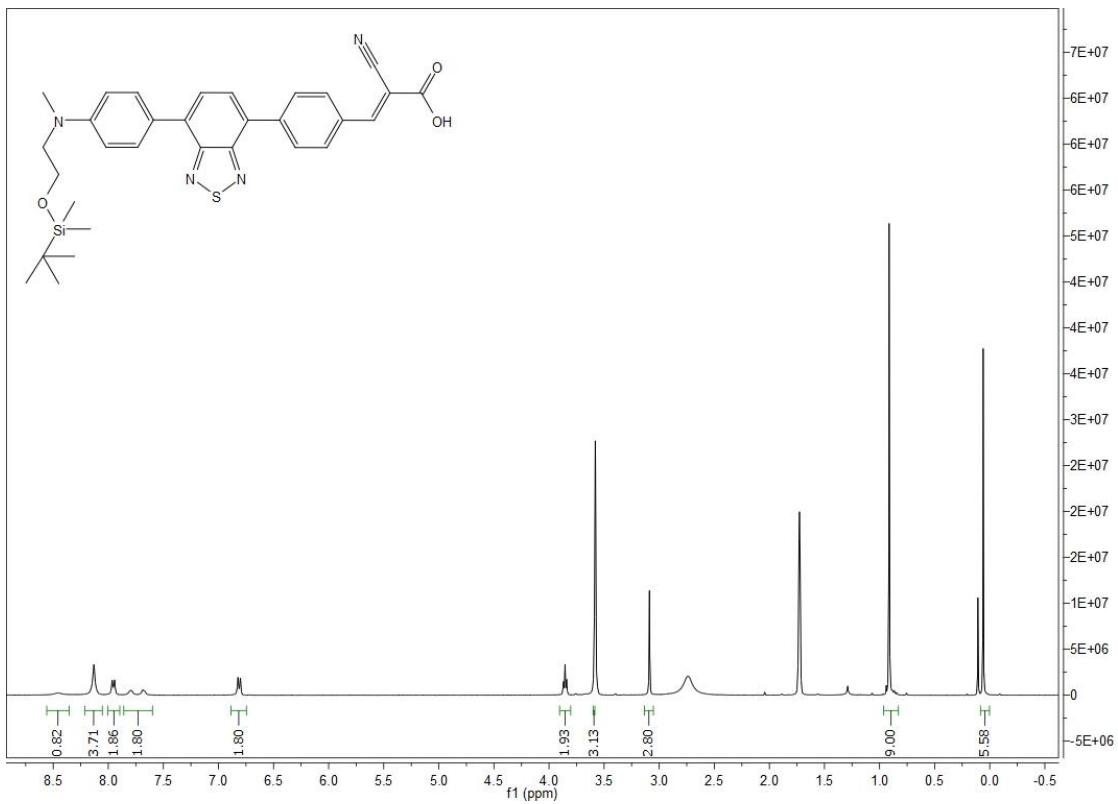


Figura A.27 Espectro ¹H-RMN de (8)

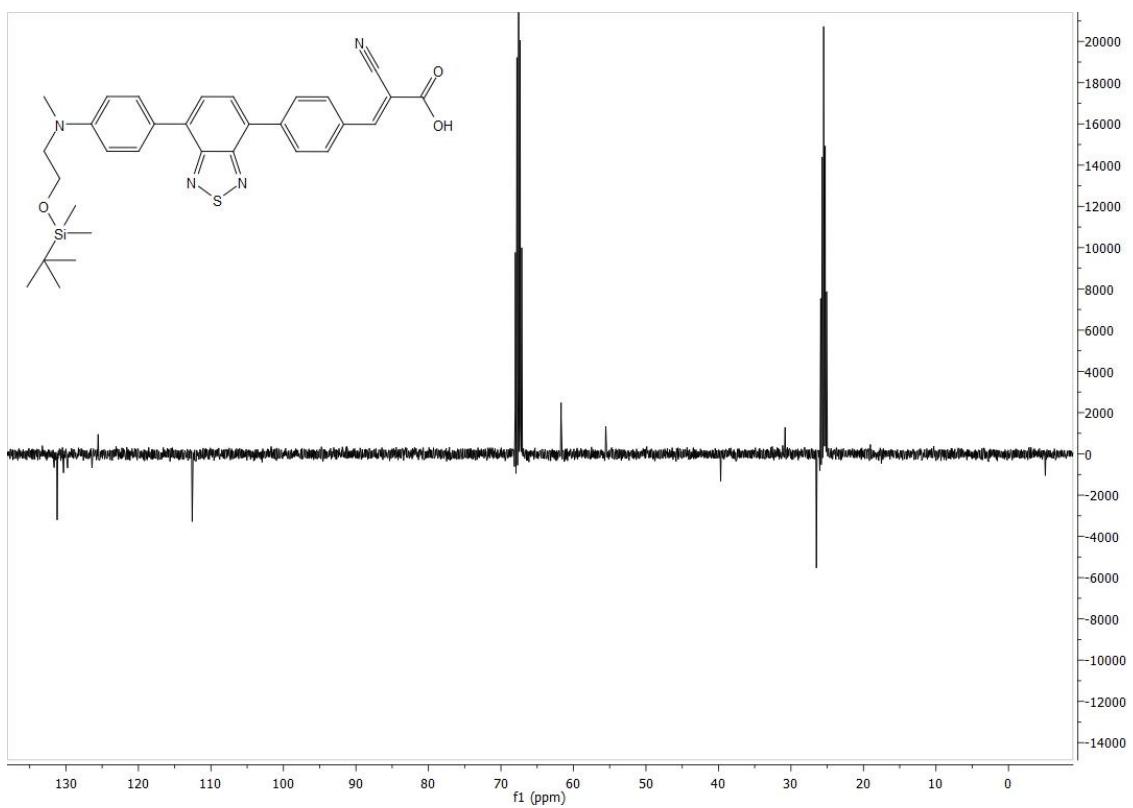


Figura A.28 Espectro ^{13}C -RMN de (8)

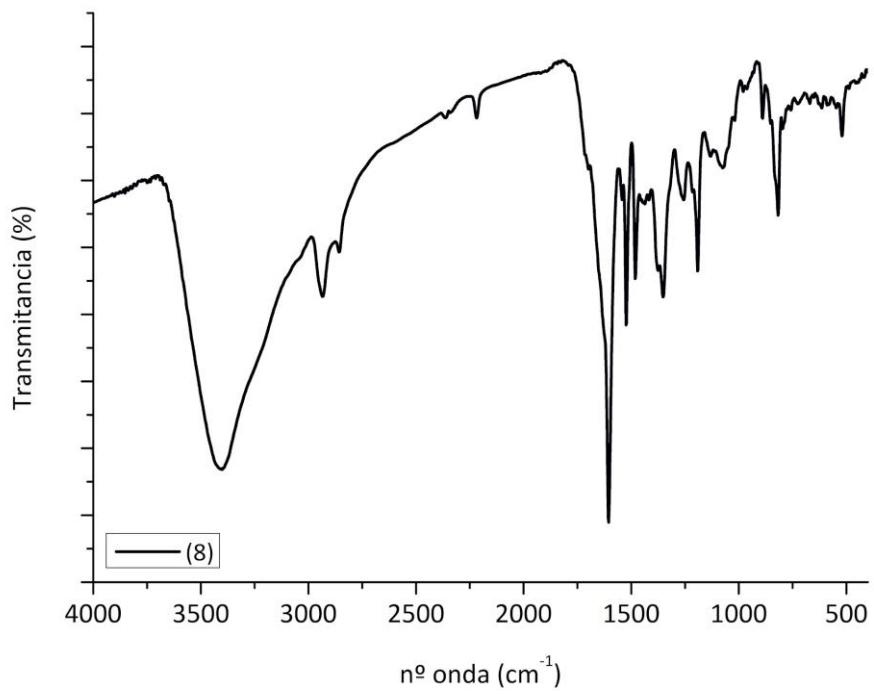


Figura A.29 Espectro IR de (8)

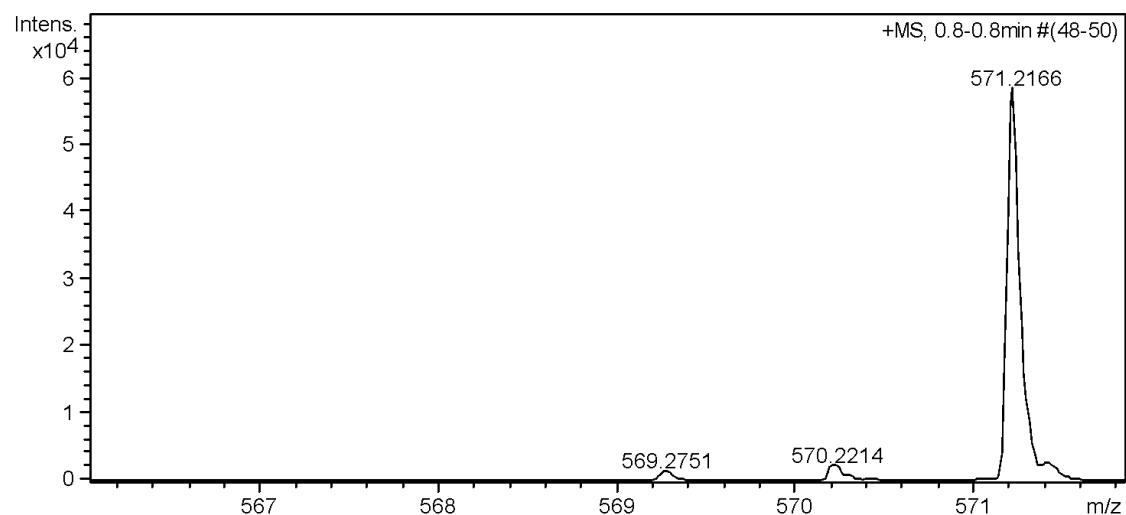


Figura A.30 Espectro IHRMS (MALDI⁺) de (8)