

SÍNTESIS DE NUEVOS COLORANTES ORGÁNICOS PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES DE TERCERA GENERACIÓN

Laura Gracia Marcén

Trabajo de Fin de Grado
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Zaragoza
Septiembre 2015

Santiago FRANCO ONTANEDA, Profesor Titular del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza,

HACE CONSTAR:

Que el Trabajo Académicamente Dirigido: *“Síntesis de nuevos colorantes orgánicos para su aplicación en celdas solares de tercera generación”* ha sido realizado por el alumno **Laura GRACIA MARCÉN** en el Departamento de Química Orgánica bajo mi supervisión.

Zaragoza, Junio 2014

Fdo.: Santiago Franco Ontaneda

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos del Trabajo de Fin de Grado.....	4
3. Resultados y discusión	7
3.1. Preparación de sistemas D-π-A.....	7
3.2. Propiedades ópticas lineales.....	9
3.3. Propiedades electroquímicas.....	11
3.4. Estimación de los niveles de energía HOMO/LUMO de los colorantes	11
3.5. Medidas de eficiencia.....	12
4. Parte experimental.....	14
5. Conclusiones.....	19
6. Bibliografía	20
7. Anexo.....	¡Error! Marcador no definido.
7.1. Instrumentación	¡Error! Marcador no definido.
7.2. Espectros y gráficas	¡Error! Marcador no definido.

1. Introducción

Resumen: En la actualidad, la necesidad de la introducción de energías renovables ha llevado a que la energía solar sea una alternativa notable. Aunque ahora son los paneles de silicio los que copan el mercado, sus desventajas –precio, alta rigidez, peligrosidad de su producción– han llevado a la búsqueda de alternativas. Una de ellas son las células DSSCs (Dye Sensitized Solar Cells), más baratas y fáciles de procesar que los paneles de silicio. Están compuestas por dos placas conductoras de vidrio con un electrolito entre ambas. En una de las placas, un colorante es adsorbido sobre una capa de conductor cristalino (en este caso, dióxido de titanio). En este Trabajo de Fin de Grado se sintetizarán tres colorantes orgánicos para ser utilizados en estas células. Estos colorantes son sistemas Dador- π -Aceptor (D- π -A) ya que se han conseguido excelentes resultados con estas estructuras en DSSCs. Se trata de moléculas compuestas por un grupo dador que transfiere densidad electrónica a uno aceptor, anclado al dióxido de titanio, a través de un espaciador π conjugado. Estas unidades se unirán mediante reacciones de Wittig y condensaciones de Knoevenagel. Tras la síntesis y la caracterización habitual, se medirán las propiedades físicas de los colorantes (absorción y emisión UV-vis y potencial redox) y los parámetros fotovoltaicos para calcular su eficiencia.

Abstract: Nowadays, the need for the introduction of renewable energies has led to solar power a significant alternative. Although silicon solar panels dominate now the market, its disadvantages –such as its price, high stiffness, danger of its production– have led to the search for alternatives. One of them is the DSSCs (Dye Sensitized Solar Cells), cheaper and easier to process than silicon solar panels. They are composed of two conductive glass plates with an electrolyte between them. In one of the plates, a dye is adsorbed on a crystalline conductive layer (in this case, titanium dioxide). In this Final Degree Project three organic dyes for use in these cells will be synthesized. These dyes are systems Donor- π -Acceptor (D- π -A) because of the excellent results that have been achieved with these structures in DSSCs. These systems are composed of a donor group which transfers one electron density acceptor anchored to titanium dioxide, through a conjugated π spacer molecules. These molecules are synthesized by coupling reactions such as Wittig and Knoevenagel condensations. After the synthesis and the usual characterization, the physical properties of the dyes (UV-vis absorption and emission and redox potential) are measured and photovoltaic parameters are measured to calculate its efficiency.

1. Introducción

En la sociedad actual cada vez es más necesario asegurar el abastecimiento de energía, ya que se ha llegado a un punto en el que no es concebible una existencia sin ella. Sin embargo, las fuentes de energía tradicionales, también conocidas como combustibles fósiles, tales como el petróleo, el gas natural y el carbón, no son renovables y podríamos enfrentarnos, tarde o temprano a su agotamiento. Es importante destacar que estas fuentes no son solo utilizadas como fuentes de energía, sino que también son fuentes de materias primas de la industria química.

Para prolongar el uso de las materias primas fósiles es conveniente abogar por la introducción de fuentes de energía de origen renovable –solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica– para que, a largo plazo, supongan nuestras fuentes de energía y que el petróleo, el carbón y el gas natural tengan un uso exclusivo como materias primas.

La energía solar es una de las alternativas viables para esta problemática energética como energía limpia y renovable. Se obtiene energía eléctrica a partir de la luz solar convirtiendo los fotones incidentes mediante celdas fotovoltaicas.

Dentro de las celdas solares comerciales, las más extendidas son las de silicio –las de silicio monocristalino tienen una eficiencia superior (alcanzándose un récord del 25,0%), pero son las de silicio policristalino las que tienen una mayor cuota de mercado (en torno al 50%, a pesar de que su eficiencia es inferior, un 20,4%)–, pero presentan algunas desventajas como sus elevados costes de producción, la problemática en la peligrosidad de su producción y su rigidez, lo que impide su integración en dispositivos o superficies para determinadas aplicaciones.

Intentando solventar los problemas que presentan las celdas solares de silicio, surgieron las células fotovoltaicas orgánicas (Organic Photovoltaics, OPV)⁽¹⁾. Sus costes de producción son bajos en grandes volúmenes y las moléculas orgánicas usadas otorgan flexibilidad. Sin embargo, comparándolas con las celdas solares de silicio tienen baja estabilidad, fuerza y eficiencia (se ha llegado al 11,1%).

Un tercer tipo de dispositivos son las celdas solares sensibilizadas por colorante (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs)^{(2), (3)}, también conocidas como celdas de tipo Grätzel. También suponen una alternativa barata y más fácil de procesar que los paneles de silicio, pero la máxima eficiencia que ha llegado a alcanzarse ha sido del 11,4-13%. Estos dispositivos están compuestos por una capa de semiconductor cristalino –típicamente dióxido de titanio– sobre el cual se adsorbe un colorante orgánico (con una estructura particular, denominada Dador- π -Aceptor, D- π -A). El TiO_2 se encuentra interpenetrado por un electrolito que actúa como mediador redox; el dispositivo queda completado con un electrodo de platino.

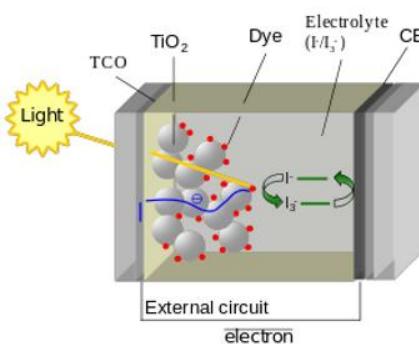


Figura 1: Diagrama sobre los componentes y funcionamiento de las DSSC's.

El funcionamiento de estos dispositivos para transformar la energía solar en electricidad comienza con la excitación del colorante al absorber un fotón, generándose una corriente de electrones que circulan del grupo dador de la molécula orgánica al aceptor. Al estar anclado el colorante al semiconductor a través del grupo aceptor, se transfiere un electrón y se produce separación de cargas. Inmediatamente, el electrolito se encarga de regenerar la forma neutra del colorante para evitar una posible retrodonación del semiconductor al colorante. A su vez, el electrodo de platino se encarga de regenerar el electrolito para que este fenómeno ocurra continuamente.

Para que los colorantes empleados resulten ser unos óptimos sensibilizadores en celdas solares de tipo Grätzel, deberán cumplir una serie de características:

- Deben incluir un grupo funcional que les permita anclarse al electrodo de TiO_2 , normalmente un ácido carboxílico.
- Deben presentar unos valores de energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO concretos para la adecuada transmisión de los electrones en el dispositivo.

- Deben absorber en un alto rango de longitudes de onda en el visible y preferentemente en la región del rojo y el IR cercano (hasta los 920 nm).
- Deben ser estables térmica y fotoquímicamente ya que, para que los dispositivos fotovoltaicos sean económicamente rentables, deben funcionar de modo adecuado durante al menos 15 años.

2. Objetivos y planteamiento

2. Objetivos del Trabajo de Fin de Grado

El objetivo final de este trabajo es la preparación de nuevos colorantes orgánicos para celdas solares sensibilizadas por colorante introduciendo modificaciones en un colorante previamente sintetizado en el grupo de investigación, el RPT-9.

Posteriormente serán caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas habituales: RMN, IR, espectrometría de masas, etc. Los espectros obtenidos se muestran en el Anexo.

Los productos sintetizados se caracterizarán aplicando las técnicas habituales para este tipo de moléculas:

- Las propiedades ópticas lineales se estudiarán mediante espectroscopia UV-vis, que permitirá determinar el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) y el coeficiente de extinción molar (ϵ) de las bandas de transferencia de carga. Asimismo, se registrarán los espectros de emisión, a partir de los cuales, como se detallará en la memoria, se podrá obtener la energía de transición E_{0-0} de los colorantes.
- Las propiedades redox se determinarán mediante Voltametría de Pulso Diferencial (DPV).

En la *figura 2* se muestra la estructura del RPT-9⁽⁴⁾ y los nuevos colorantes que se prepararán en el Trabajo de Fin de Grado. En todos los casos se trata de sistemas Dador- π -Aceptor (D- π -A), ya que con este tipo de moléculas se han conseguido excelentes resultados en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC). Es decir, todos los colorantes cuentan con una estructura dadora de densidad electrónica que transfiere dicha densidad a la zona aceptora a través de un espaciador π conjugado. El colorante queda anclado al electrodo de TiO₂ a través del aceptor, completando la transferencia de carga.

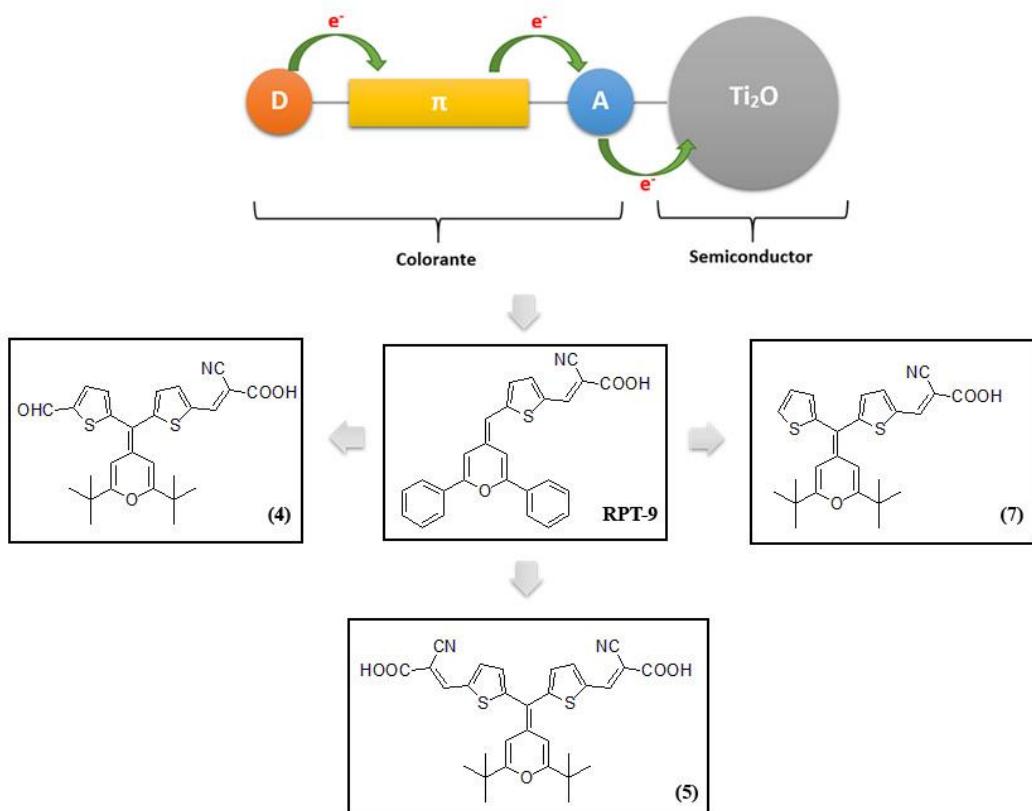


Figura 2: Estructura D- π -A y comparación del RPT-9 con los colorantes sintetizados en este TFG.

Como se ha dicho anteriormente, el objetivo es mejorar la eficiencia del RPT-9 (3,45%) introduciendo una serie de modificaciones estructurales centradas fundamentalmente en el espacio conjugado.

A continuación se detallan las características estructurales de las tres unidades que componen los colorantes que se sintetizan en este Trabajo de Fin de Grado, y que se prepararán mediante reacciones de Wittig y condensaciones de tipo Knoevenagel.

- *Unidad dadora:* En los tres colorantes sintetizados se utiliza una unidad de 2,6-di-*terc*-butil-4*H*-pirano. La introducción del grupo *terc*-butilo tiene un doble objetivo: por un lado evitar la formación de agregados y, por otro, mejorar la solubilidad de la molécula.

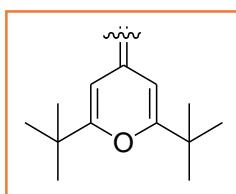


Figura 3: Unidad dadora utilizada en este TFG.

- *Espaciador conjugado:* Las novedades introducidas en este Trabajo de Fin de Grado para mejorar la eficiencia del RPT-9 modificando el espacio conjugado son:
 - Introducir un anillo de tiofeno adicional –con el que se puede modificar la longitud de onda de absorción de la molécula– en una posición que es

altamente reactiva por su alta densidad electrónica. Bloqueando esta posición del doble enlace pretendemos que la molécula resultante sea más estable.

- Incorporar un grupo ligeramente atractor, -CHO, en la posición 2- del anillo de tiofeno para modular las propiedades del colorante.

Los tres colorantes contarán con una unidad puente π con dos unidades de tiofeno, ya que se ha visto que los sistemas heterocíclicos aportan a la molécula estabilidad térmica, química y fotoquímica. De este modo, tendremos los tres espaciadores conjugados que se indican en la *figura 4*.

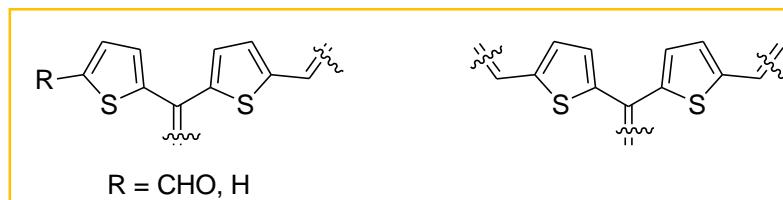


Figura 4: Grupos espaciadores utilizados en este TFG.

- *Unidad aceptora:* Como unidad aceptora se ha empleado la que mejores resultados ha dado, el ácido 2-cianoacético. Como se ha comentado anteriormente, la unidad aceptora se encarga de que el colorante quede anclado al semiconductor de TiO_2 . El grupo $-\text{COOH}$ sirve como anclaje pero también se encuentran descritas moléculas con grupos $-\text{PO}_3\text{H}$ o $-\text{OH}$ con esta función.

Tal y como se ha comentado en el punto anterior, uno de los colorantes sintetizados cuenta con dos unidades aceptoras, es decir, con dos grupos de anclaje $-\text{COOH}$. Esta modificación es introducida con el objetivo de conseguir una unión más firme del colorante al electrodo de Ti_2O y estudiar si, de este modo, la inyección de electrones es más o menos efectiva.

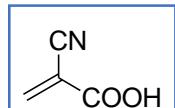


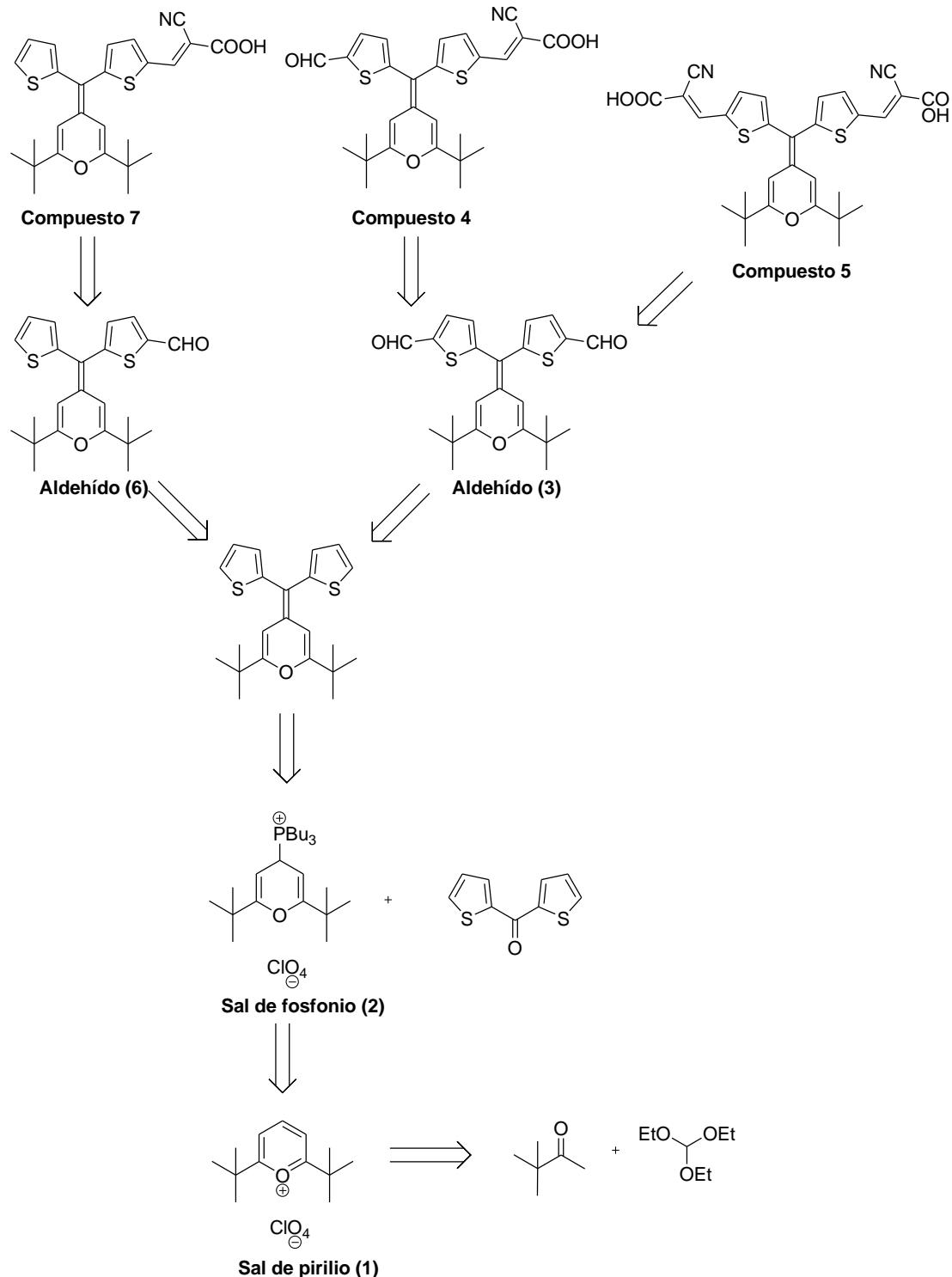
Figura 5: Grupo aceptor utilizado en este TFG.

3. Resultados y discusión

3. Resultados y discusión

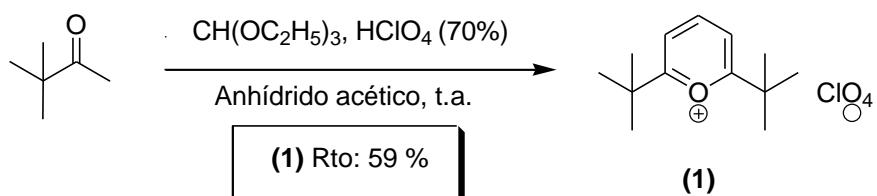
3.1. Preparación de sistemas D- π -A

En el *esquema 1* se muestra el análisis retrosintético de los colorantes preparados a lo largo de este Trabajo de Fin de Grado para poder contar con una visión global y sencilla de la síntesis.



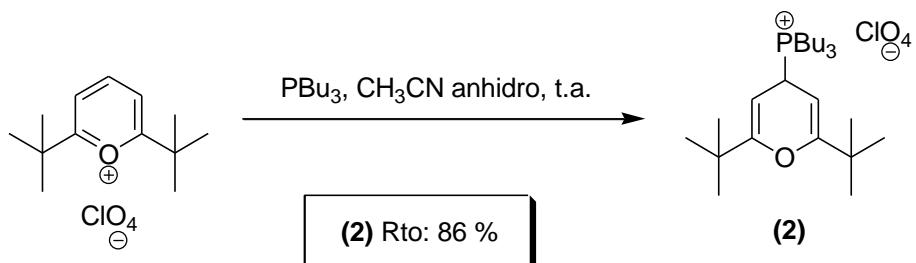
Esquema 1: Análisis retrosintético de los colorantes preparados.

La síntesis general de todos los compuestos preparados es detallada a continuación.



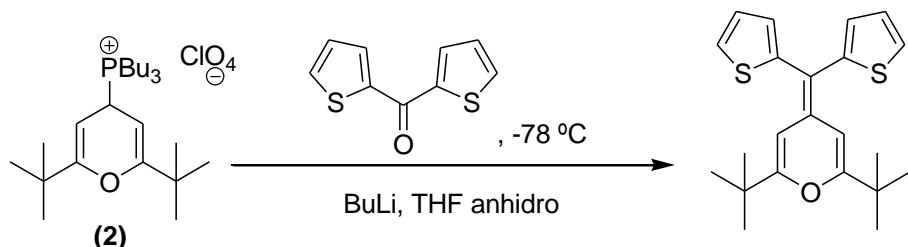
Esquema 2: Síntesis del compuesto 1.

La sal de pirilio **1** se sintetizó siguiendo un procedimiento experimental descrito en la literatura⁽⁵⁾. Esta sal es preparada por reacción de 3,3-dimetilbutan-2-ona con trietil ortoformiato y HClO_4 acuoso en anhídrido acético a temperatura ambiente.



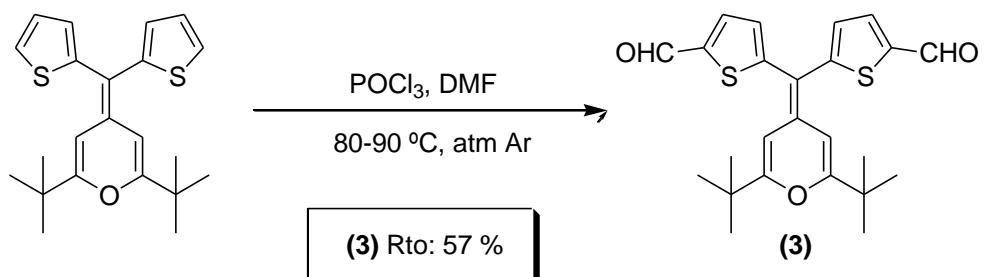
Esquema 3: Síntesis del compuesto 2.

La sal de fosfonio **2** se preparó, siguiendo un procedimiento descrito en la literatura⁽⁶⁾, haciendo reaccionar la sal de pirilio **1** con tributilfosfina en acetonitrilo anhídrido a temperatura ambiente.

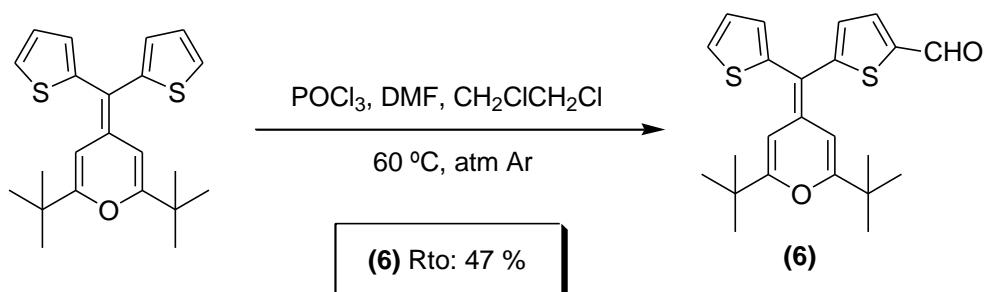


Esquema 4: Síntesis general del intermedio de los compuestos 3 y 6.

La reacción de Wittig de la sal de fosfonio **2** con di-2-tienilcetona en presencia de butil litio da lugar a un intermedio inestable, el cual se emplea inmediatamente en la reacción posterior.

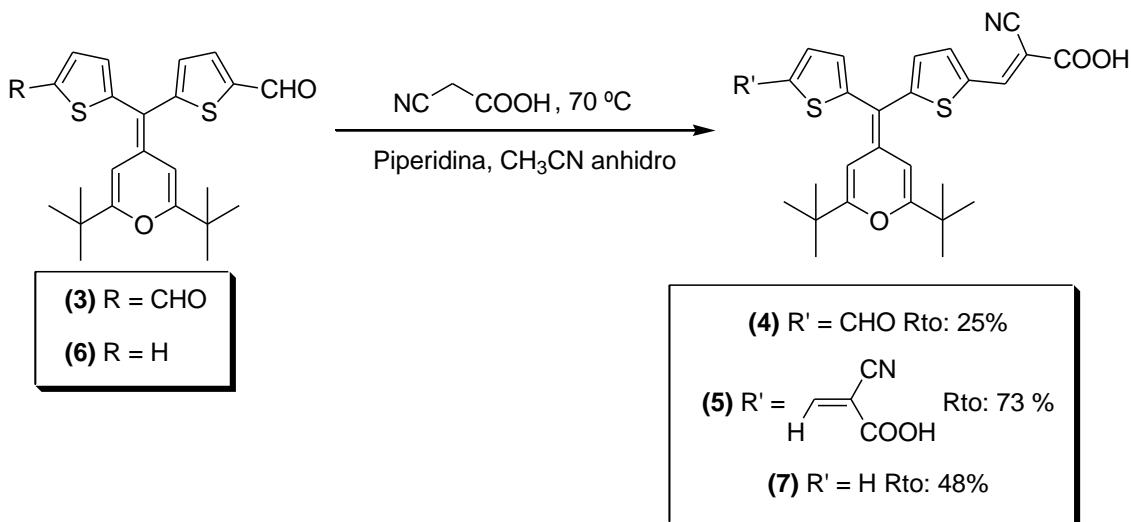


Esquema 5: Síntesis del compuesto 3.



Esquema 6: Síntesis del compuesto 6.

Los aldehídos **3** y **6** fueron sintetizados mediante reacciones de Vilsmeier-Haak siguiendo distintos procedimientos descritos en la literatura. Variando las cantidades de reactivos, el disolvente y la temperatura se consigue que el intermedio reaccione dando un dialdehído o un monoaldehído. Los valores de rendimiento indicados para cada una de las reacciones han sido calculados tras los dos pasos de reacción, partiendo de la sal de fosfonio **2**.



Esquema 7: Síntesis general de los compuestos 4, 5 y 7

Los colorantes finales se sintetizaron a mediante una condensación de Knoevenagel, haciendo reaccionar los aldehídos correspondientes con ácido cianoacético en presencia de piperidina. Se siguió un procedimiento utilizado con derivados similares en el grupo de investigación^[7]. Los colorantes **4** y **5** se obtuvieron a partir del dialdehído **3** –variando el tiempo de reacción–, y el colorante **7**, a partir del monoaldehído **6**. En los tres casos, cuando la reacción finaliza, se añadió HCl 1N para protonar la sal que se forma en las condiciones de reacción.

3.2. Propiedades ópticas lineales

Tras sintetizar los compuestos D- π -A se procedió a medir sus espectros de absorción UV-vis y de emisión de fluorescencia en disoluciones de CH_2Cl_2 . Los datos extraídos de las bandas de absorción se muestran bajo estas líneas en la *tabla 1* bajo la *figura 6* en la que se muestran los espectros de los tres colorantes.

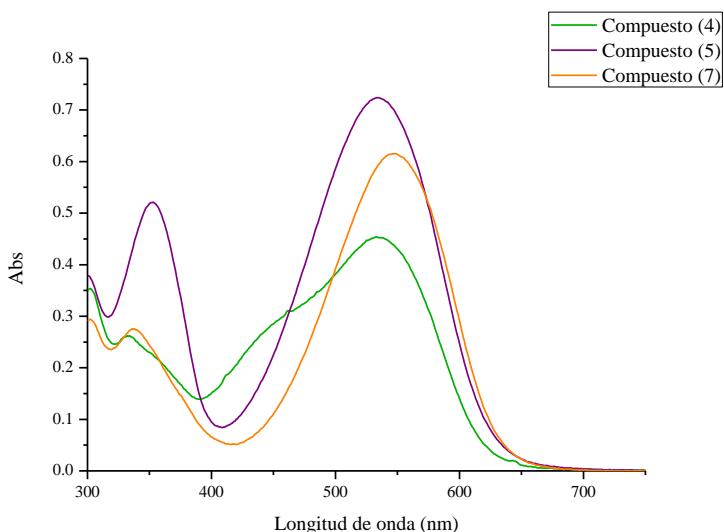


Figura 6: Espectro de UV-vis de los compuestos 4, 5 y 7.

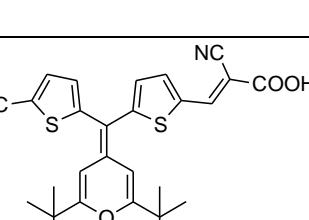
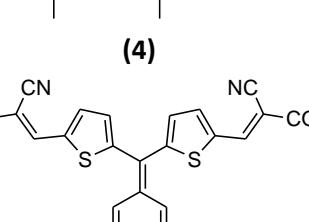
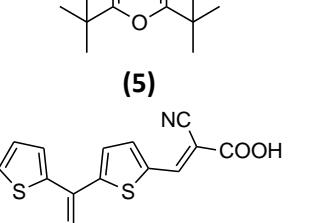
Sistema D-π-A	$\lambda_{\text{máx}}$ absorción (nm)	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^a	$\lambda_{\text{máx}}$ emisión (nm) ^b
 (4)	534	22787	614
 (5)	534	36292	626
 (7)	546	30666	623

Tabla 1: Propiedades ópticas de los compuestos 4, 5 y 7 en disolución de CH_2Cl_2 .

^a Para el cálculo de ϵ se prepararon tres disoluciones de 10^{-6} , 10^{-5} y $2 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 .

^b Datos extraídos del espectro de emisión de la disolución $2 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 .

Como se puede observar, el compuesto **7** presenta un desplazamiento batocrómico de la banda de transferencia de carga. A la vista de los datos experimentales, es el compuesto **5** el que presenta un mayor valor de ϵ ; lo que está relacionado con la cantidad de fotones que dicha molécula es capaz de absorber.

3.3. Propiedades electroquímicas

El potencial de oxidación de las moléculas se estudió mediante la técnica de Voltametría de Pulso Diferencial (DPV). Se usó esta técnica debido a que su sensibilidad es superior a la Voltametría Cíclica convencional.

Se preparó, como sal de fondo, una disolución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en CH_2Cl_2 . Los electrodos utilizados fueron uno de grafito como electrodo de referencia, uno de Ag/AgCl como electrodo de referencia y uno de platino como contraelectrodo.

3.4. Estimación de los niveles de energía HOMO/LUMO de los colorantes

A partir de los datos obtenidos de los espectros UV-vis y fluorescencia y la voltametría (DPV) para los respectivos colorantes, podremos estimar los valores de sus orbitales frontera.

El valor de E_{HOMO} corresponde al valor del potencial de oxidación del colorante, calculado mediante las medidas electroquímicas.

El valor de E_{LUMO} , en este trabajo, es calculado a partir de la energía de transición E_{0-0} . Para estimar el valor de E_{0-0} determinaremos la longitud de onda a la que los espectros de absorción UV-vis y emisión de fluorescencia se intersectan y sustituiremos ese valor en la expresión $E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{corte}}$. Por último, la energía del nivel LUMO se obtiene sustituyendo en la ecuación $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} - E_{0-0}$.

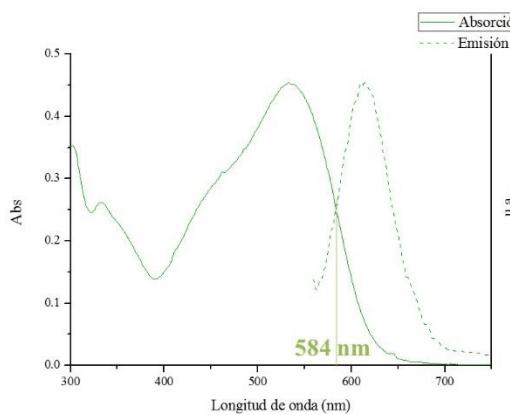


Figura 7: Ejemplo de cómo encontrar la longitud de onda a la que se intersectan los espectros de absorción y emisión para el compuesto **4**.

Sistema D-π-A	E_{HOMO} (V) vs NHE ^a	Corte entre la gráfica de absorción UV y emisión de fluorescencia (nm)	$E_{\text{o-o}}$ (eV)	E_{LUMO} (V) vs NHE
Compuesto 4	0,989	584	2,123	-1,134
Compuesto 5	0,984	586	2,116	-1,132
Compuesto 7	0,878	593	2,091	-1,213

^a El valor de E_{HOMO} calculado a partir del potencial de oxidación frente al NHE (calculado sumando +0,199 V al potencial medido).

Tabla 2: Datos de los niveles de energía de los compuestos sintetizados.

Los colorantes sintetizados cumplen los requisitos necesarios para ser usados en celdas solares de tipo Grätzel ya que, como puede apreciarse en la figura 8, el valor del HOMO está situado por debajo del potencial de oxidación del electrolito (+0,40 V) y el LUMO por encima de la banda de conducción del TiO_2 (-0,50 V); esto asegura la regeneración del colorante oxidado y evita que se produzcan procesos de recombinación no deseados.

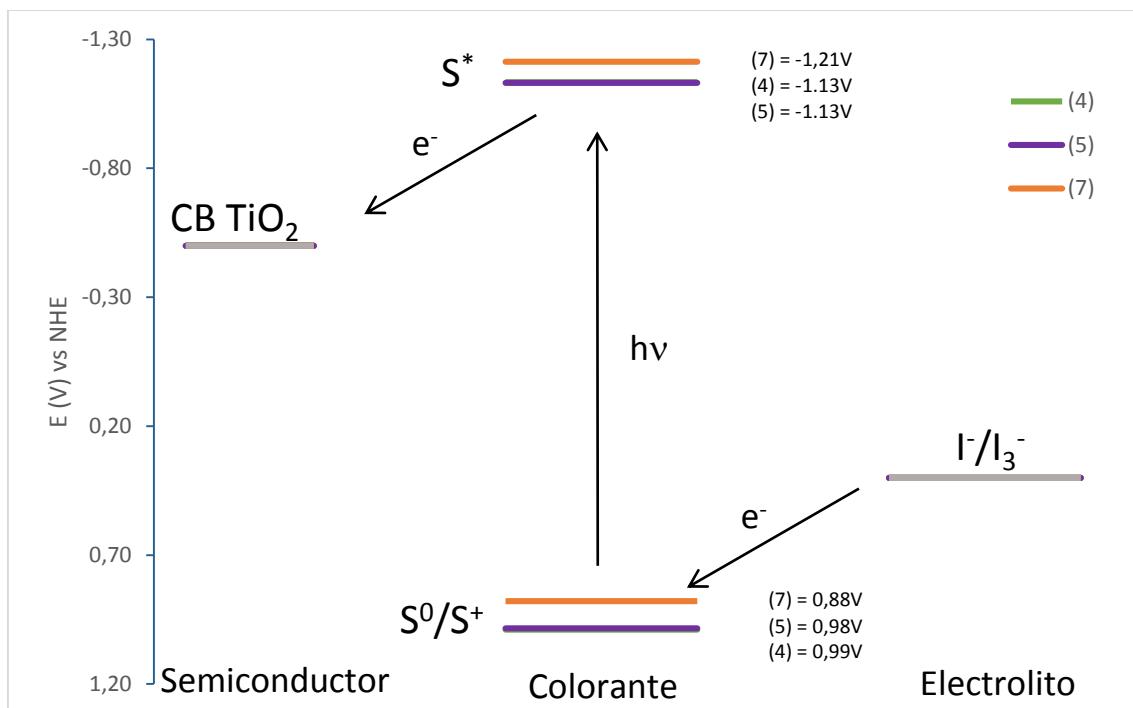


Figura 8: Diagrama de la estimación de los niveles de energía HOMO/LUMO de los colorantes 4, 5 y 7.

3.5. Medidas de eficiencia

Se han llevado a cabo medidas preliminares de los parámetros fotovoltaicos de las moléculas preparadas en este Trabajo de Fin de Grado.

Para ello, el ánodo se sensibilizó un electrodo de FTO sobre el que previamente se había depositado TiO_2 , en una disolución 10^{-6} M en CH_2Cl_2 . El tiempo de inmersión fue de 5 horas.

El dispositivo se construyó empleando como cátodo un electrodo de FTO sobre el que se había depositado una disolución de Pt. El electrolito empleado se basó en el par redox I^-/I_3^- .

Las medidas se llevaron a cabo empleando un simulador solar, iluminando las celdas con una potencia de radiación de 100 mW/cm^2 (1 SUN). La potencia fue calibrada con una celda de referencia de Si.

En la *tabla 3* se muestran los resultados obtenidos:

Colorante	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA)	ff	η (%)
Compuesto 4	0,629	11,351	62,9	4,5
Compuesto 5	0,606	14,458	56,4	4,9
Compuesto 7	0,554	11,856	62,1	4,1
RPT-9	0,545	9,35	68,5	3,5

Tabla 3: Parámetros fotovoltaicos para los compuestos 4, 5 y 7 comparándolos con los obtenidos para RPT-9.

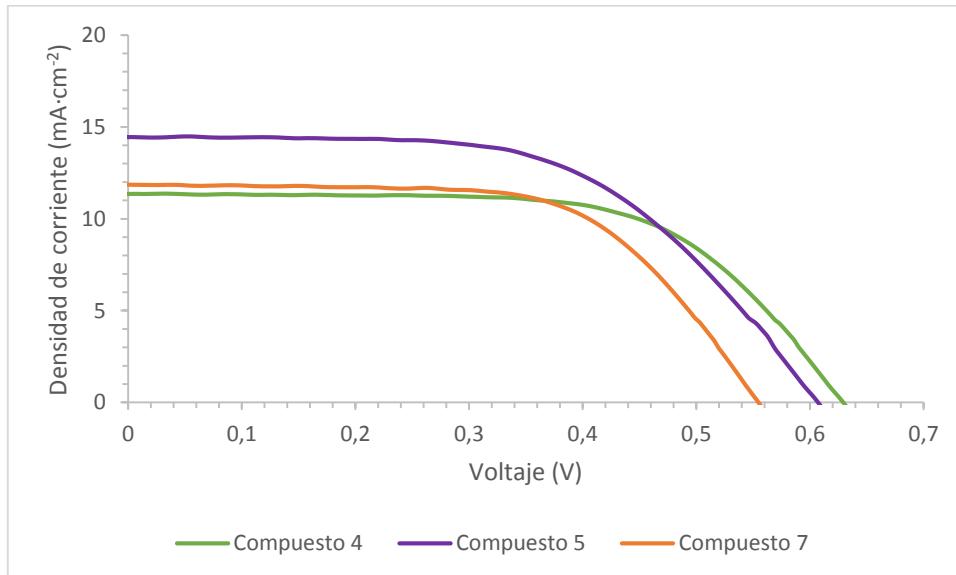


Figura 9: Curvas densidad de corriente-voltaje para los compuestos 4, 5 y 7.

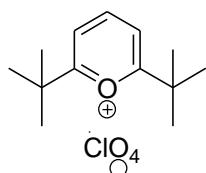
Como puede observarse, en todos los casos se mejora el RPT-9, destacando el colorante 5, con el que se obtiene la mejor eficiencia. Este colorante cuenta con dos unidades aceptoras para anclarse al electrodo de TiO_2 . Parece probable que debido a la unión más firme de dicho colorante al electrodo de Ti_2O , la inyección de electrones es más efectiva.

Cabe recordar que estos valores son preliminares y que actualmente se están optimizando los mismos, lo que se sale de los objetivos del presente Trabajo de Fin de Grado.

4. Parte experimental

4. Parte experimental

Perclorato de 2,6-di-terc-butilpirilio (1)



Sobre una mezcla de 5,003 g de pinacolona (0,05 mol) y 22,221 g de trietilortoformato (0,15 mol) sumergida en baño de hielo se adiciona, gota a gota, una mezcla preparada en baño de hielo, de 14,17 mL de anhídrido acético (0,15 mol) y 3,11 mL de ácido perclórico del 70% (0,05 mol). La mezcla se agita durante 30 minutos.

Se añaden 550 mL de dietil éter frío, provocando la aparición de un precipitado blanquecino que se filtra y se lava con más dietil éter frío. Se obtuvieron 4,351 g. (Rto: 59,4 %)

Peso molecular (g/mol): 292,76

Punto de fusión (°C):

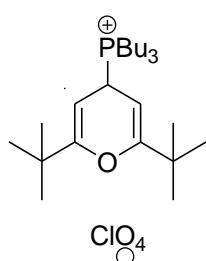
IR () cm⁻¹:

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9,09 (t, *J* = 6,0 Hz, 1H), 8,12 (d, *J* = 6,3 Hz, 2H), 1,57 (s, 18H)

¹³C-RMN: (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 189,4, 160,1, 120,5 40,0, 28,6.

M.S. (ESI⁺) m/z: Calculada para C₁₃H₂₁ClO₅. Encontrada [M+H]⁺: 193,1568

Perclorato de tributil(2,6-di-terc-butil-4H-piran-4-il)fosfonio (2)



Añadir 2,53 mL de tributilfosfina (10,12 mmol) a una disolución de la sal de pirilio **1** (2,993 g, 9,76 mmol) en 28,58 mL de acetonitrilo (anhídrido?). La mezcla reactante se deja agitando bajo atmósfera inerte durante 2 horas a 25 °C.

Se añaden 500 mL de dietil éter frío y se deja toda la noche en baño de hielo, apareciendo un precipitado blanco. Filtrar y lavar con dietil éter frío. Se obtuvieron 3,322 g. (Rto: 86,3 %)

Peso molecular (g/mol): 495,07

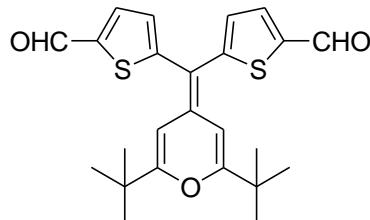
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 4,59 (dd, *J*₁ = 4,9 Hz, *J*₂ = 1,9 Hz, 2H); 4,12 (dt, *J*_{1(H-P)} = 11 Hz, *J*₂ = 4,9 Hz, 1H); 2,21-2,14 (m, 6H), 1,58-1,47 (m, 12H), 1,15-1,11 (m, 18H), 0,95 (t, 9H).

³¹P-RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 30,64 (s).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,6, 85,4 (d, J_{C-P} = 5,9 Hz), 35,6 (d, J_{C-P} = 2,3 Hz), 29,7 (d, J_{C-P} = 47,6 Hz), 27,5, 24,2 (d, J_{C-P} = 14,3 Hz), 23,8 (d, J_{C-P} = 5,2 Hz), 17,2, 16,6, 13,4.

M.S. (ESI⁺) m/z: Calculada para C₂₅H₄₈ClO₅P. Encontrada [M+H]⁺: 495,3403

5-((2,6-di-terc-butil-4H-piran-4-ilideno)metil)tiофено-2-carbaldehido (3)



En un matraz, bajo atmósfera inerte, se disuelven 711,9 mg de sal de fosfonio **2** (1,44 mmol) con 12 mL de THF anhídrico y se deja agitando, a -78 °C, 5 minutos. Se añade, gota a gota, 1 mL de butil litio (1,6 mmol en hexano) y, tras 15 min, se añade una disolución de 222,3 mg de di-2-tienil cetona (1,11 mmol) en 9 mL de THF anhídrico. Pasados 30 minutos, se deja subir la temperatura y se deja reaccionar durante unas 3 horas. Se puede controlar la reacción por cromatografía de capa fina utilizando hexano/AcOEt (7:3) como eluyente.

Se detiene la reacción añadiendo NH₄Cl (sat). Se extrae la fase acuosa con CH₂Cl₂ y se evapora el disolvente de la fase orgánica para después purificar el producto por cromatografía en columna de alúmina neutra utilizando como eluyente hexano/AcOEt (7:3). El producto es rojizo y, debido a su inestabilidad, se hace reaccionar inmediatamente.

Para ello, se prepara una disolución en 1,5 mL de DMF anhidra (19,26 mmol) y se añaden 206 μL de cloruro de fosforilo (2,22 mmol) a un matraz con el producto rojizo. Dejar reaccionar bajo atmósfera de argón a 85 °C. Al cabo 30 min, se añaden otros 206 μL de cloruro de fosforilo y 0,66 mL de DMF anhidra, y se deja toda la noche.

Se detiene la reacción añadiendo 50 mL de agua y se añade acetato de sodio para saturar la fase acuosa. Se separan las fases en un embudo de decantación, extrayendo la fase acuosa con CH₂Cl₂. Tras evaporar, el producto se purifica por cromatografía de columna de alúmina neutra utilizando como eluyente hexano/AcOEt (7:3). Se obtienen 268 mg de un sólido pardo. (**Rto: 56,6 %**)

Peso molecular (g/mol): 426,59

Punto de fusión (°C): 209 - 211

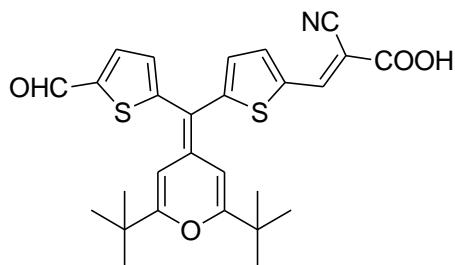
IR (KBr) cm⁻¹: 2969 (Csp³-H), 1659 (C=O), 1643

¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9,82 (s, 1H), 7,68 (d, J = 3Hz, 1H), 6,97 (d, J = 3Hz, 1H), 6,30 (s, 1H), 1,20 (s, 9H).

¹³C-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂): 183,0, 167,1, 154,9, 142,3, 137,4, 135,9, 128,7, 105,7, 101,8, 36,4, 28,1.

M.S. (MALDI⁺) m/z: Calculada para C₂₄H₂₇O₃S₂ [M+H]⁺: 427,1. Encontrada: 427,2

LGM-42 (4)



En un matraz bajo atmósfera inerte se añaden 120 mg del dialdehído **3** (0,282 mmol), 106,9 mg de ácido cianoacético (1,26 mmol), 20 mL de acetonitrilo anhidro y 0,45 mL de piperidina (4,27 mmol) y calentar con agitación a 70 °C. Tras 4 horas, se para la reacción enfriando el matraz en un baño de hielo, se filtra el precipitado y se lava con un poco de acetonitrilo frío.

Disolver el precipitado en 25 mL de CH_2Cl_2 y añadir unas gotas de HCl 1M. La disolución pasa de tener un tono rojizo a uno morado y, tras separar y evaporar, se obtiene un sólido morado con brillo metálico.

El producto se purifica por cromatografía de columna en fase reversa, utilizando como eluyente acetonitrilo/tampón 20 mM acetato de amonio en agua (1:1, después 6:4), añadiendo al finalizar HCl 1N. Se obtienen 35,3 mg de este producto morado metálico. (**Rto: 25,4 %**)

Peso molecular (g/mol): 493,64

Punto de fusión (°C): 211 - 213

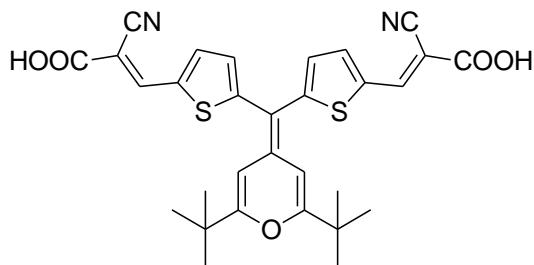
IR (KBr) cm^{-1} : 2965 (Csp³-H), 2220 (C≡N), 1666 (C=O), 1657

¹H-RMN (400 MHz, THF-d8) δ (ppm): 9,84 (s, 1H), 8,29 (s, 1H), 7,79 (d, J = 4 Hz, 1H), 7,74 (d, J = 4 Hz, 1H), 7,05 (d, J = 4 Hz, 1H), 6,91 (d, J = 4,4 Hz, 1H), 6,63 (d, J = 2,0 Hz, 1H), 6,20 (d, J = 2 Hz, 1H), 1,25 (s, 9H), 1,19 (s, 9H).

¹³C-RMN (400 MHz, THF-d8): 182,7, 167,7, 167,0, 164,3, 154,7, 153,8, 146,4, 144,3, 139,0, 137,4, 135,7, 135,3, 129,7, 128,9, 116,9, 107,1, 102,8, 102,3, 98,8, 36,8, 36,6, 28,1, 28,1.

H.R.M.S. (ESI⁺) m/z: Calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{S}_2$ [M+H]⁺: 494,1454. Encontrada: 494,1425.

LGM-45 (5)



En un matraz bajo atmósfera inerte se añaden 132 mg del dialdehído **3** (0,31 mmol), 106,0 mg de ácido cianoacético (1,24 mmol), 20 mL de acetonitrilo anhidro y 0,43 mL de piperidina (4,34 mmol) y calentar con agitación a 70 °C. Tras 2 días, se para la reacción enfriando el matraz en un baño de hielo, se filtra el precipitado y se lava con un poco de acetonitrilo frío.

Se extrae el precipitado en CH_2Cl_2 –aunque se ve que el producto es algo insoluble en él– y se añade HCl 1M. Tras evaporar, obtenemos un sólido morado con brillo metálico. Se obtienen 126,8 mg de este producto. (**Rto: 73,0 %**)

Peso molecular (g/mol): 560,68

Punto de fusión (°C): 213-215

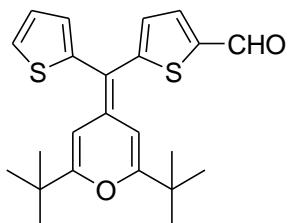
IR (KBr) cm⁻¹: 2968 (Csp³-H), 2221 (C≡N), 1682, 1655.

¹H-RMN (400 MHz, THF-d8) δ (ppm): 8,32 (s, 1H), 7,80 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 6,99 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 6,49 (s, 1H), 1,24 (s, 9H).

¹³C-RMN (400 MHz, THF-d8) δ (ppm): 167,6, 164,2, 154,4, 146,5, 139,0, 136,2, 135,9, 129,6, 116,8, 107,1, 102,8, 99,2, 36,8, 28,1.

H.R.M.S. (ESI⁺) m/z: Calculada para C₃₀H₂₉N₂O₅S₂ [M+H]⁺: 561,1512. Encontrada: 561,1514.

LGM-56 (6)



En un matraz, bajo atmósfera inerte, se disuelven 711,9 mg de sal de fosfonio **2** (1,44 mmol) con 12 mL de THF anhídrico y se deja agitando, a -78 °C, 5 minutos. Se añade, gota a gota, 1 mL de butil litio (1,60 mmol) y, tras 15 min, se añade una disolución de 222,31 mg de di-2-tienil cetona (1,11 mmol) en 9 mL de THF anhídrico. Pasados 30 minutos, se deja subir la temperatura y se deja reaccionar durante unas 3 horas. Se puede controlar la reacción por cromatografía de capa fina utilizando hexano/AcOEt (7:3) como eluyente.

Se detiene la reacción añadiendo NH₄Cl (sat). Se extrae la fase acuosa con CH₂Cl₂ y se evapora el disolvente de la fase orgánica para después purificar el producto por cromatografía en columna de alúmina neutra utilizando como eluyente hexano/AcOEt (7:3). El producto es rojizo y, debido a su inestabilidad, se hace reaccionar inmediatamente.

Para ello, se añaden 115 μL de DMF anhidra (1,458 mmol) sobre el producto rojizo obtenido disuelto en 15 mL de 1,2-dicloroetano. Se enfriá a 0 °C y se adicionan 130 μL de cloruro de fosforilo (1,376 mmol), gota a gota, bajo atmósfera de argón. Posteriormente, se calienta a 60 °C y se deja reaccionar, con agitación, durante la noche.

Se añade, poco a poco y con agitación, el contenido del matraz de reacción a un Erlenmeyer con 150 mL de disolución de acetato de sodio saturada, observándose el cambio de color morado a amarillo en la disolución. Dejar un rato agitando y posteriormente extraer la fase acuosa con AcOEt. Tras evaporar el disolvente, el producto se purifica por cromatografía de columna de sílice utilizando como eluyente hexano/AcOEt (8:2). Se obtienen 210,4 mg de producto. (**Rto: 46,6 %**)

Peso molecular (g/mol): 398,58

Punto de fusión (°C): 192 - 194

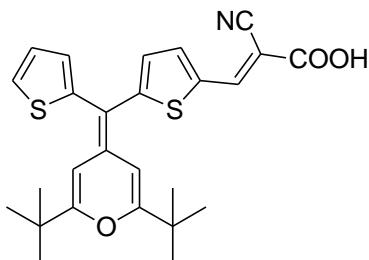
IR (KBr) cm⁻¹: 2963 (Csp³-H), 1666 (C=O), 1644.

¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9,77 (s, 1H), 7,61 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 7,34 (dd, *J*₁ = 6 Hz, *J*₂ = 3 Hz, 1H), 7,05 (dd, *J*₁ = 6 Hz, *J*₂ = 3 Hz, 1H), 6,92 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 6,90 (dd, *J*₁ = 3 Hz, *J*₂ = 1 Hz, 1H), 6,55 (d, *J* = 1 Hz, 1H), 5,95 (d, *J* = 1 Hz, 1H), 1,23 (s, 9H), 1,13 (s, 9H).

¹³C-RMN (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 182,7, 166,5, 165,6, 156,8, 137,3, 137,3 134,5, 128,2, 128,2 127,6, 127,6, 127,3, 127,1 126,2, 118,1, 106,8, 102,5, 102,5, 101,2, 101,2, 36,4, 36,2, 28,2, 28,1.

M.S. (ESI⁺) m/z: Calculada para C₂₃H₂₇O₂S₂ [M+H]⁺: 399,1447. Encontrada: 399,1452.

LGM-54 (7)



Sobre una disolución de 103 mg del aldehído **6** (0,259 mmol) y 44,6 mg de ácido cianoacético (0,524 mmol), en 18 mL de acetonitrilo anhídrico se añaden 0,2 mL de piperidina (1,813 mmol). Se calienta con agitación a 70 °C en atmósfera de argón. Tras 28 horas, se detiene la reacción enfriando el matraz en un baño de hielo, se filtra el precipitado naranja y se lava con un poco de agua fría.

El precipitado se disuelve en 50 mL de CH₂Cl₂ y se añaden 50 mL de HCl 1N. Separar, extraer la fase acuosa con CH₂Cl₂ y evaporar el disolvente para obtener 57,6 mg de un sólido morado con brillo metálico verdoso. (**Rto: 47,8 %**)

Peso molecular (g/mol): 465,63

Punto de fusión (°C): 224 - 226

IR (KBr) cm⁻¹: 2964 (Csp³-H), 2218 (C≡N), 1658 (C=O).

¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 8,25 (s, 1H), 7,67 (d, *J* = 4,2 Hz, 1H), 7,45 (dd, *J*₁ = 5,4 Hz, *J*₂ = 1,2 Hz, 1H), 7,07 (dd, *J*₁ = 5,1 Hz, *J*₂ = 3,6 Hz, 1H), 6,91 (dd, *J*₁ = 3,6 Hz, *J*₂ = 1,2 Hz, 1H), 6,85 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H), 6,80 (d, *J* = 4,2 Hz, 1H), 5,94 (d, *J* = 2,1 Hz, 1H), 1,28 (s, 9H), 1,14 (s, 9H).

¹³C-RMN (300 MHz, THF-d8) δ (ppm): 167,3, 165,7, 164,5, 156,4, 146,3, 143,7, 138,8, 135,0, 134,0, 128,8, 128,0, 128,0, 117,1, 108,3, 103,5, 101,9, 97,4, 36,8, 36,4, 30,7, 28,3, 28,1.

H.R.M.S. (ESI⁺) m/z: Calculada para C₂₆H₂₈NO₃S₂ [M+H]⁺: 466,1505. Encontrada: 466,1483.

5. Conclusiones

5. Conclusiones

El trabajo realizado en esta memoria ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

Se han preparado y caracterizado tres nuevos colorantes que podrían ser utilizados como sensibilizadores en celdas solares de tipo Grätzel.

Los valores estimados para los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO son adecuados para el funcionamiento del dispositivo final.

Las modificaciones introducidas en el espaciador conjugado han conseguido mejorar la eficiencia del colorante RPT-9.

El compuesto 5, que cuenta con dos unidades dadoras para anclarse al electrodo de TiO₂, tiene el mejor valor de eficiencia de los tres colorantes. Esto nos indica que la inyección de electrones es más efectiva con este doble anclaje.

La comparación entre el compuesto 4 y el 7 nos indica que la incorporación de un grupo formilo (–CHO) en la posición 2- del anillo de tiofeno se traduce en una mejora de la eficiencia.

6. Bibliografía

6. Bibliografía

- (1) Cao, W. and J. Xue, *Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(7): p. 2123-2144.
- (2) Hardin, B.E., H.J. Snaith, and M.D. McGehee, *The renaissance of dye-sensitized solar cells*. Nature Photon., 2012. **6**(3): p. 162-169
- (3) Hagfeldt, A., et al., *Dye-Sensitized Solar Cells*. Chem. Rev., 2010. **110**(11): p. 6595-6663.
- (4) Franco, S., et al., *New D-π-A-Conjugated Organic Sensitizers Based on 4H-Pyran-4-ylidene Donors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells*. Org. Lett., 2012. **14**(3): p. 752-755.
- (5) Doddi, G. and G. Ercolani, *One-pot synthesis of 2,6-di-tert-butyl- and 2,6-diarylthiopyrylium perchlorates*. Synthesis, 1985(8): p. 789-90.
- (6) Reynolds, G.A. and C.H. Chen, *Some reactions of 4H-pyrylium salts with tributylphosphine and with tertiary amines*. J. Heterocycl. Chem., 1981. **18**(6): p. 1235-
- (7) Pérez-Tejada, R., et al., *Novel 4H-pyranylidene organic dyes for dye-sensitized solar cells: Effect of different heteroaromatic rings on the photovoltaic properties*. Org. Electron., 2014. **15**(11): p. 3237-3250