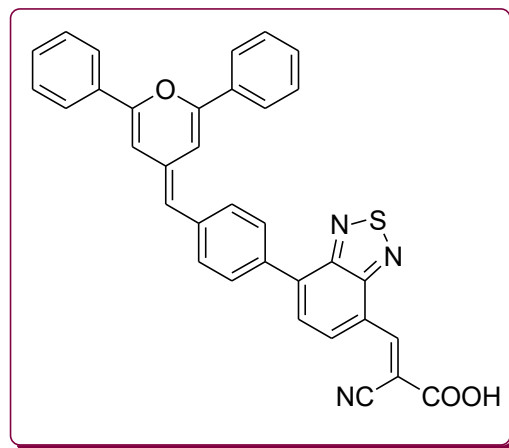
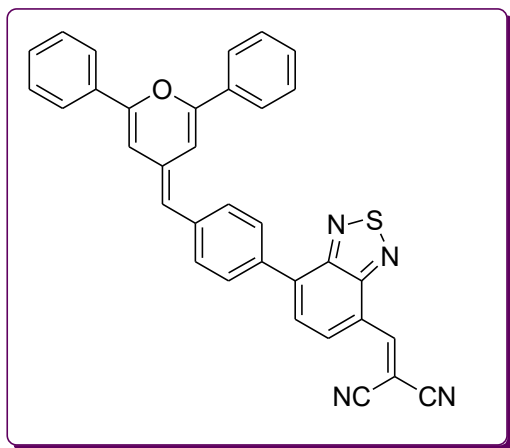


Síntesis y caracterización de derivados de piranilideno para celdas solares

Amelia Domínguez Celorrio



TRABAJO FIN DE GRADO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

JUNIO 2016

M. Raquel ANDREU SOLANO y **Santiago FRANCO ONTANEDA**, Profesores Titulares del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza,

HACEN CONSTAR:

Que el Trabajo Fin de Grado titulado "*Síntesis y caracterización de derivados de piranilideno para celdas solares*" ha sido realizado por la alumna **Amelia DOMÍNGUEZ CELORRIO** en el Departamento de Química Orgánica bajo nuestra supervisión.

Zaragoza, Junio 2016

Fdo.: M. Raquel Andreu Solano

Fdo.: Santiago Franco Ontaneda

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PYRANYLIDENE DERIVATIVES FOR SOLAR CELLS

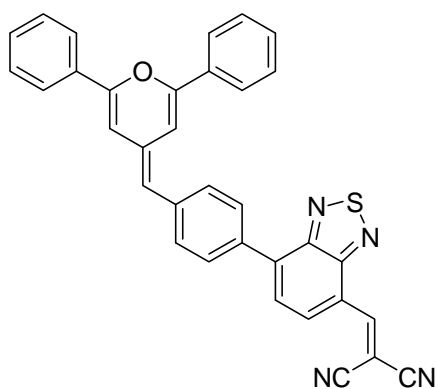
Due to the increasing energy global consumption it is therefore essential to promote the search for alternative sources to fossil fuels, being solar energy one of the most promising.

So far, the field of solar cells has been dominated by devices mainly based on silicon, but now devices based on organic molecules are gaining much relevance, such as: bulk heterojunction solar cells (BHJ) and dye-sensitized solar cells (DSSC).

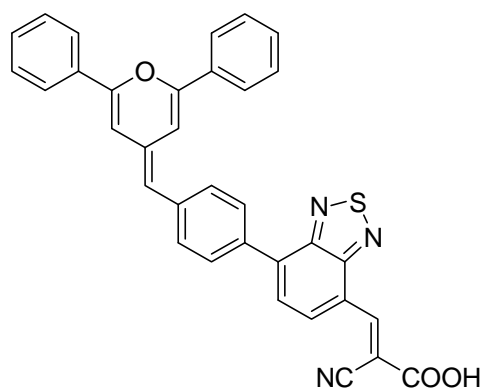
In this work we have synthesized two compounds (**A** and **B**) with a Donor- π -Acceptor structure. Both compounds, bear a 4*H*-pyranylidene unit as donor group and in the conjugated spacer a benzene ring and a benzothiadiazole moiety have been included. The later can also acts as an auxiliary acceptor by its electron-deficient character. By modifying the acceptor group the molecule is oriented toward one or another application: if the acceptor group is the dicyanomethylene group (**A**), the final derivative will be oriented to bulk heterojunction cells and when the acceptor group is the cyanoacetic acid group (**B**) the application of the molecule will be for DSSC.

For compound **A**, two synthetic routes have been developed, a convergent and a divergent route, using palladium-catalyzed reactions and Knoevenagel condensations. Even though the convergent synthesis proceeds with higher yield, the divergent route involves the preparation of an aldehyde derivative of 4*H*-pyranylidene (**11**) which is a very interesting synthetic intermediate for the preparation of other derived compounds.

We have studied the optical and electrochemical properties of **A** and **B**, which have allowed us to establish that **B** is a good candidate for DSSC, whereas in the case of **A**, the HOMO is slightly higher than analogous molecules used for the application in BHJ.



Molecule A



Molecule B

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS DE PIRANILIDENO PARA CELDAS SOLARES

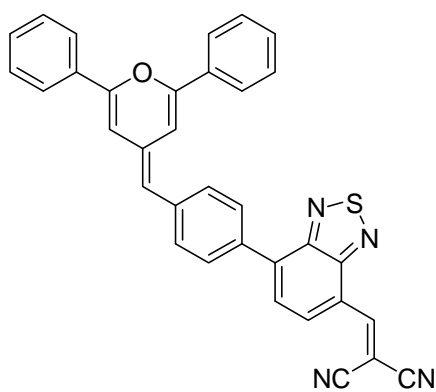
Debido al consumo energético creciente a nivel mundial resulta imprescindible la búsqueda de fuentes alternativas a los combustibles fósiles, siendo la energía solar una de las más prometedoras.

Hasta ahora, el campo de las celdas solares ha estado dominado por dispositivos basados principalmente en silicio, pero están cobrando mucha relevancia los basados en moléculas orgánicas, como por ejemplo: celdas orgánicas de heterounión masiva (BHJ) y celdas solares sensibilizadas por un colorante (DSSC).

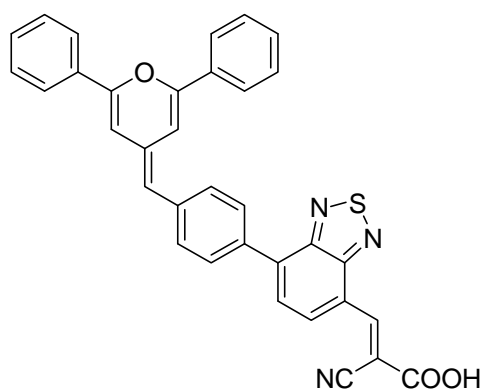
En el presente trabajo se han sintetizado dos compuestos (**A** y **B**) que tienen en común una estructura Dador- π -Aceptor. Para ambos compuestos, como grupo dador se ha empleado una unidad de 4*H*-piranilideno y en el espaciador conjugado se ha incluido un anillo de benceno y otro de benzotiadiazol, que por su carácter deficiente en electrones puede actuar también como aceptor auxiliar. Modificando el grupo aceptor se orienta la molécula hacia una u otra aplicación: si es el grupo dicianometileno (**A**), el derivado final estará orientado a las celdas de heterounión masiva y cuando sea el grupo ácido cianoacético (**B**) la aplicación de la molécula será para DSSC.

Para el compuesto **A** se han ensayado dos rutas sintéticas, una convergente y otra divergente, utilizando reacciones catalizadas por paladio y condensaciones de tipo Knoevenagel. Aunque la síntesis convergente transcurre con un mayor rendimiento, la ruta divergente conlleva la preparación de un aldehído derivado de 4*H*-piranilideno (**11**) que es un intermedio sintético muy interesante de cara a la preparación de otros derivados.

Se han estudiado las propiedades ópticas y electroquímicas de **A** y **B**, que han permitido establecer que **B** es un buen candidato para las celdas de tipo DSSC, mientras que en el caso de **A**, su HOMO es ligeramente superior al de moléculas análogas para la aplicación BHJ.



Molécula **A**



Molécula **B**

ABREVIATURAS:

A: Aceptor

AIBN: Azo-bisisobutironitrilo

APPI: Atmospheric Pressure Photoionization

BHJ: Bulk Heterojunction

BuLi: *N*-butil-litio

C₆₀: Fullerenos

CIGS: Copper Indium Gallium Selenide

D: Dador

DMF: *N,N*-dimetilformamida

DPV: Voltametría de Pulso Diferencial

DSSC: Dye-Sensitize Solar Cell

EM: Espectrometría de Masas

ESI: Electrospray ionization

FTO: Óxido de estaño dopado con flúor

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

IR: Espectroscopia de Infrarrojo

ITO: Óxido de indio y estaño

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MALDI: Matrix-Assisted Laser

NBS: *N*-bromosuccinimida

NHE: Electrodo Normal de Hidrógeno

OPVs: Organic Photovoltaics

PCBM: éster metílico del ácido [6,6]fenil-C₆₁-butírico

RMN: Resonancia magnética de protón

TFG: Trabajo Fin de Grado

THF: Tetrahidrofurano

UV: Ultravioleta

VC: Voltamperometría cíclica

ÍNDICE:

1. Introducción	1
2. Objetivos y planteamiento del trabajo	4
3. Discusión de resultados	
3.1 Síntesis	
3.1.1 Síntesis del producto final A	5
3.1.2 Síntesis del producto final B	12
3.2 Estudio de propiedades	
3.2.1 Propiedades ópticas	12
3.2.2 Propiedades electroquímicas	13
3.3 Adecuación de las moléculas para las aplicaciones fotovoltaicas	
3.3.1 Molécula A (BHJ)	14
3.3.2 Molécula B (DSSCs)	15
4. Parte experimental	
4.1 Síntesis derivados de benzo[c][1,2,5]-tiadiazol	17
4.2 Síntesis derivados de piranilideno	19
4.3 Síntesis de los productos finales: Dador- π -Aceptor	20
5. Conclusiones	23
6. Referencias bibliográficas	24
7. Formación académica	25
8. Anexos	
8.1 Instrumentación	26
8.2 Espectros y gráficos	27
8.3 Resumen de las reacciones llevadas a cabo	50

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

El consumo energético a nivel mundial aumenta de forma considerable como consecuencia del aumento de población. Esto hace que sea imprescindible encontrar alternativas renovables a los combustibles fósiles para satisfacer las necesidades energéticas.

La importancia de la energía solar como fuente renovable radica en el hecho de que el sol es capaz de suministrar a la tierra una energía 10000 veces superior al consumo mundial. Para el aprovechamiento de esta energía es necesaria la disponibilidad de dispositivos solares con propiedades y costes competitivos con el resto de energías.

Actualmente, el mercado de la energía solar está dominado por los paneles de silicio monocristalino ultrapuro. Las razones de su hegemonía son la abundancia del silicio, y la existencia de unos procedimientos de fabricación muy establecidos. Estos dispositivos son capaces de transformar en torno al 20-25% de los fotones que reciben en energía eléctrica útil. Como desventajas, su fabricación es cara y requiere etapas de producción con un alto coste energético. Por otra parte, la rigidez del silicio no permite su integración en dispositivos flexibles.

En los últimos años, los dispositivos basados en películas delgadas de telururo de cadmio (CdTe), seleniuro de indio y cobre (CuInSe) o seleniuro de indio, cobre y galio (CuInGaSe₂ o CIGS, por sus siglas en inglés *Copper Indium Gallium Selenide*) se han hecho un hueco en el mercado. Estos sistemas alcanzan eficiencias en torno al 15%, pero la escasez del telurio y el indio, encarece su coste y dificultan su producción a gran escala. A esto hay que sumarle la alta toxicidad del cadmio, la dependencia de la eficiencia de los dispositivos con la temperatura y su limitada estabilidad a la luz.

Debido a los inconvenientes de los paneles solares comerciales existentes, durante los últimos años se está llevando a cabo un gran esfuerzo investigador con el fin de conseguir nuevos dispositivos basados en materiales accesibles, y con un coste competitivo.

Una alternativa a los paneles inorgánicos se ha encontrado en las **celdas orgánicas fotovoltaicas (OPVs)**^[1] basadas en la heterounión entre un material dador (D) y un material aceptor (A). La absorción de fotones da lugar a excitones que difunden en la interfase D/A, donde se disocian en huecos y electrones, que se transportan al ánodo (normalmente ITO, óxido de indio y estaño) y al cátodo (p.e. Ca o Al) respectivamente, dando lugar a la generación de una corriente eléctrica. Dos tipos principales de organización se han creado para la heterounión D/A: a) formación en bicapa; b) heterounión masiva. (BHJ, del inglés "*bulk heterojunction*") (Figura 1.1.).^[2]

Tanto para la preparación de celdas bicapa como BHJ se han utilizado ampliamente polímeros conjugados como dadores, especialmente derivados de politiofeno, combinados con derivados de C₆₀ como aceptores.

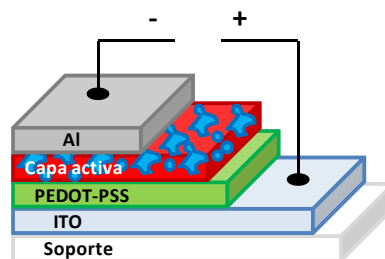


Figura 1.1. Esquema de una celda solar BHJ con una única capa activa que contiene nanodominios de dador y aceptor.

En la actualidad, despiertan mayor interés las denominadas “*small molecules*” debido a su estructura molecular bien establecida, peso molecular definido y elevada pureza sin variaciones de una reacción a otra. Aunque las “*small molecules*” tienen cabida en el campo de los materiales dadores, aceptores o en diadas en las que están incorporados ambos, son aquellas que pertenecen al campo de los dadores las que han experimentado un desarrollo mayor, ya que los fullerenos y sus derivados siguen dominando el apartado de los aceptores.^[3]

En concreto, se ha desarrollado la síntesis y procesado de “D-A *small molecules*”, moléculas con grupos dadores y aceptores de electrones que están considerados como materiales prometedores en el campo de los OPVs debido a tres características principales:

- La posibilidad de ampliar el espectro a longitudes de onda elevadas debido a la banda de transferencia de carga entre los fragmentos dador y aceptor.
- La posibilidad de controlar los niveles de energía (HOMO, LUMO) según la elección de los grupos dador y aceptor de la molécula final.
- En general son fáciles de purificar.

Del conjunto de “*small molecules*” dadoras estudiadas hasta ahora^[4] podemos destacar: colorantes (como ftalocianinas, subftalocianinas, merocianinas), oligotiofenos y derivados de trifenilamina. Como fragmentos aceptores en estas “D-A *small molecules*” se ha utilizado ampliamente la unidad dicianometileno, diceto-pirrolopirrol, y también se han incluido anillos π -deficientes como la unidad de benzotiadiazol.

Las múltiples combinaciones y variaciones de dadores han permitido el estudio sobre la influencia de diversos factores estructurales, pero también hay que considerar la variable del aceptor y de la construcción del dispositivo. Como consecuencia los valores finales de eficiencia se consideran más un parámetro del dispositivo que del material fotovoltaico. Las mejores eficiencias conseguidas hasta el momento para BHJ son del 7-12%.^[5]

Existe otro tipo de dispositivos solares, que combina la presencia de un colorante orgánico con un semiconductor inorgánico. Estas celdas solares híbridas se conocen como **celdas solares sensibilizadas por un colorante (DSSCs)** o celdas de “tipo Grätzel”, en honor a su descubridor.^[6]

Una celda DSSC está basada en un sensibilizador o colorante anclado a un material semiconductor (generalmente TiO_2). La función del colorante es absorber la luz y transferir los electrones al semiconductor. Dicho material está soportado sobre un sustrato de vidrio conductor (óxido de estaño dopado con flúor (FTO)) el cual está unido a un electrodo colector (delgada capa de platino) a través de un circuito externo. El sistema se completa con un electrolito (generalmente una disolución de un mediador redox en un disolvente orgánico o en líquidos iónicos (el más empleado ha sido el I^-/I_3^-), para poder restablecer el sistema y generar energía eléctrica mediante transformaciones químicas no permanentes. (Figura 1.2.)

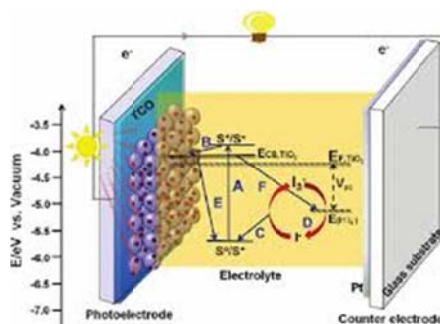


Figura 1.2. Esquema de una celda solar DSSC.

Una familia de compuestos que ha dado muy buenos resultados como colorantes en esta aplicación lo constituyen también los sistemas dador- π -aceptor. La unidad aceptora posee generalmente un grupo de anclaje al semiconductor de titanio, obteniéndose los mejores resultados con grupos ácidos (ácido carboxílico, ácido fosfórico).

Además del grupo funcional que permite la unión al semiconductor y permite el proceso de transferencia electrónica, un buen colorante debe: poseer una elevada absorción para un amplio intervalo de longitudes del espectro solar, tener elevada estabilidad térmica y fotoquímica y los niveles energéticos estimados para el colorante excitado (LUMO) y en su estado fundamental (HOMO) deben ser adecuados para que los procesos de inyección de carga y regeneración del electrolito sean posibles.

Un gran número de derivados han sido estudiados y optimizados^[7] para su aplicación en DSSC, teniendo en la actualidad el récord de eficiencia (13%) una porfirina derivada de cinc.^[8]

Así, tanto los colorantes para DSSC como las “small molecules” que actúen como dador en una celda BHJ tienen en común una **estructura Dador- π -Aceptor**. Dichas moléculas poseen un grupo dador de densidad electrónica unido a un sistema atractor a través de un espaciador π conjugado. **Modificando el aceptor es posible orientar las moléculas hacia una aplicación u otra.**

En el grupo de investigación en el que he realizado el Trabajo Fin de Grado (TFG) existe una amplia experiencia en el diseño de sistemas Dador- π -Aceptor, derivados de 4H-piraniideno como unidad dadora (Figura 1.3), con elevada transferencia de carga, para aplicaciones en Óptica No Lineal de segundo orden^[9] y DSSCs.^[10] Se pretende aprovechar dicha experiencia para la preparación de nuevos derivados con aplicación en celdas orgánicas fotovoltaicas de heterounión masiva, ya que hasta el momento no se conocen en la bibliografía “small molecules” que incorporen un anillo de piraniideno como dador.

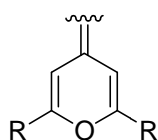


Figura 1.3 Unidad de 4H-piraniideno

2. Objetivos y planteamiento del trabajo

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO:

Como se ha comentado en la Introducción, tanto las celdas solares sensibilizadas por un colorante como las de heterounión masiva, comparten la utilización de moléculas orgánicas del tipo Dador-espaciador conjugado π -Aceptor.

El objetivo de este TFG es la preparación y estudio de sistemas conjugados con dicha estructura (Figura 2.1): una unidad 4*H*-piranilideno actuará como dador, un anillo de benceno y otro de benzotiadiazol (ampliamente usado en ambos tipos de celdas) formarán parte del espaciador conjugado para favorecer la transferencia de carga intramolecular, y un grupo aceptor será el otro extremo de la molécula. Es importante resaltar que el anillo de benzotiadiazol puede actuar también como aceptor auxiliar debido al carácter deficiente de este heterociclo.

* Cuando el aceptor sea el grupo **dicianometileno**, la molécula estará orientada a la preparación de **celdas BHJ** (molécula **A**).

* Cuando el aceptor sea el grupo **ácido cianoacético**, la molécula estará orientada a la preparación de **celdas DSSC** (molécula **B**).

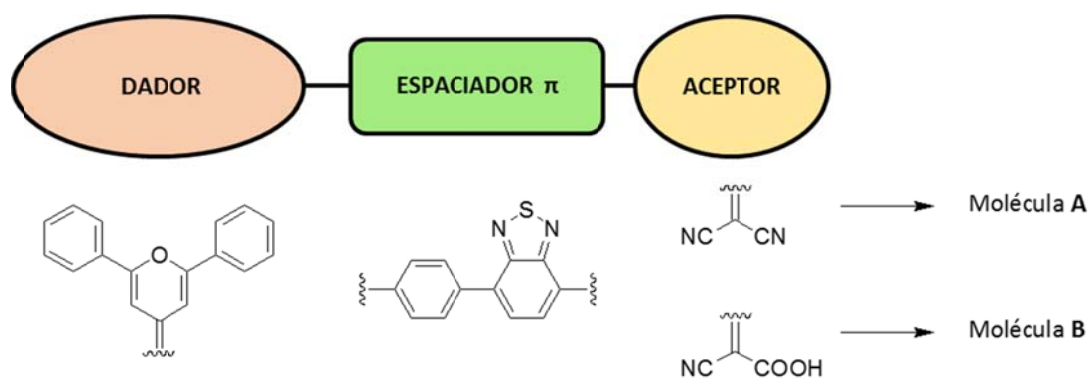


Figura 2.1. Estructura de las moléculas objetivo

El trabajo realizado durante este TFG puede dividirse en tres partes bien diferenciadas:

1) *Síntesis de las moléculas objetivo*: Se prepararán dos productos finales (**A** y **B**) que tienen en común la parte dadora y el espaciador conjugado π , y diferente unidad aceptora, según el tipo de celda a preparar.

Para la preparación de estos productos finales se seguirán diferentes rutas sintéticas que incluyen reacciones de acoplamiento con paladio (reacción de Suzuki y reacción de Stille) y condensaciones de Knoevenagel. Las distintas rutas sintéticas también se diferencian en el orden de incorporación de las distintas unidades para la formación del sistema dador- π -aceptor.

2) *Caracterización* de todas las moléculas sintetizadas por las técnicas espectroscópicas habituales en Química Orgánica (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR y EM).

3) *Estudio de las propiedades* ópticas (UV-visible) y de las propiedades electroquímicas (Voltametría Cíclica (VC), Voltametría de Pulso Diferencial (DPV)) de los productos finales, y posterior estimación de la idoneidad de las moléculas finales para las aplicaciones fotovoltaicas.

3. Discusión de resultados

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Síntesis

Las reacciones llevadas a cabo en este trabajo se recogen de forma conjunta en el Anexo (Esquema 8.1).

3.1.1 Síntesis del producto final A

La síntesis del producto final **A** se exploró según tres rutas diferentes que explicaremos a continuación.

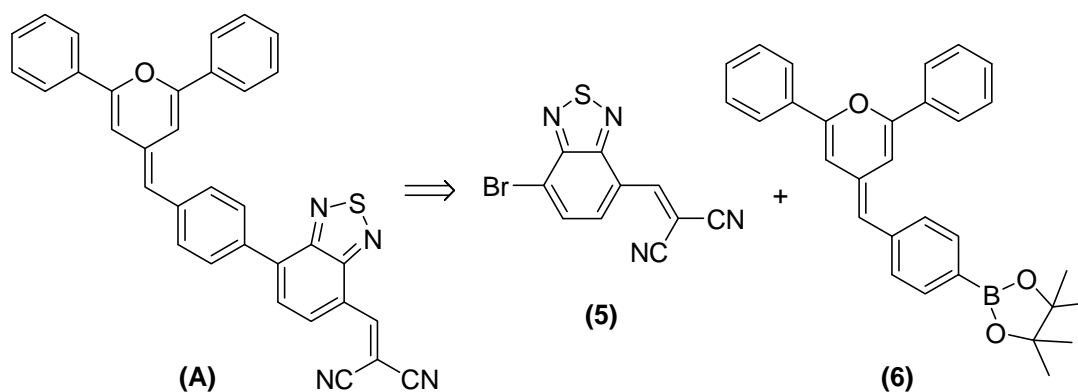
Para cada ruta, el esquema que seguiremos es el siguiente:

- Presentación de un esquema retrosintético, indicando los productos de partida necesarios.
- Preparación de dichos productos de partida.
- Explicación de la reacción final.

Al acabar el apartado, haremos una pequeña valoración de las tres rutas sintéticas.

Ruta 1:

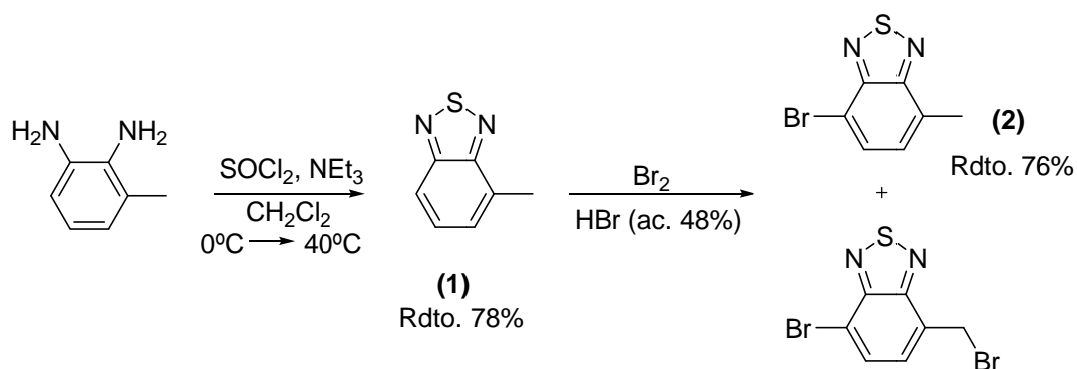
El esquema retrosintético de la ruta 1 se presenta en el Esquema 3.1:



Esquema 3.1

El compuesto **6** fue sintetizado previamente en el grupo de investigación, por reacción de Horner, partiendo del éster pinacólico del ácido *p*-formilfenilborónico, comercial, y me fue proporcionado. El compuesto **5** está descrito en la bibliografía^[11] y su síntesis se realizó siguiendo una ruta sintética que detallamos a continuación:

La primera reacción (Esquema 3.2) es la formación del anillo de benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol, heterociclo que formará parte del espaciador en las moléculas finales, partiendo de 2,3-diaminotolueno y cloruro de tionilo.^[12] El compuesto **1** se obtiene como un líquido amarillento tras purificación por cromatografía en columna.



Esquema 3.2

La siguiente reacción^[12] (Esquema 3.2) es una sustitución electrófila aromática para incorporar un átomo de bromo, en la cual, además de obtener el producto deseado **(2)** se obtuvo también 4-bromo-7-bromometilbenzo-[c][1,2,5]tiadiazol, en proporción 1:0,05 como se deduce del espectro de ¹H-RMN del crudo de reacción. (Figura 3.1)

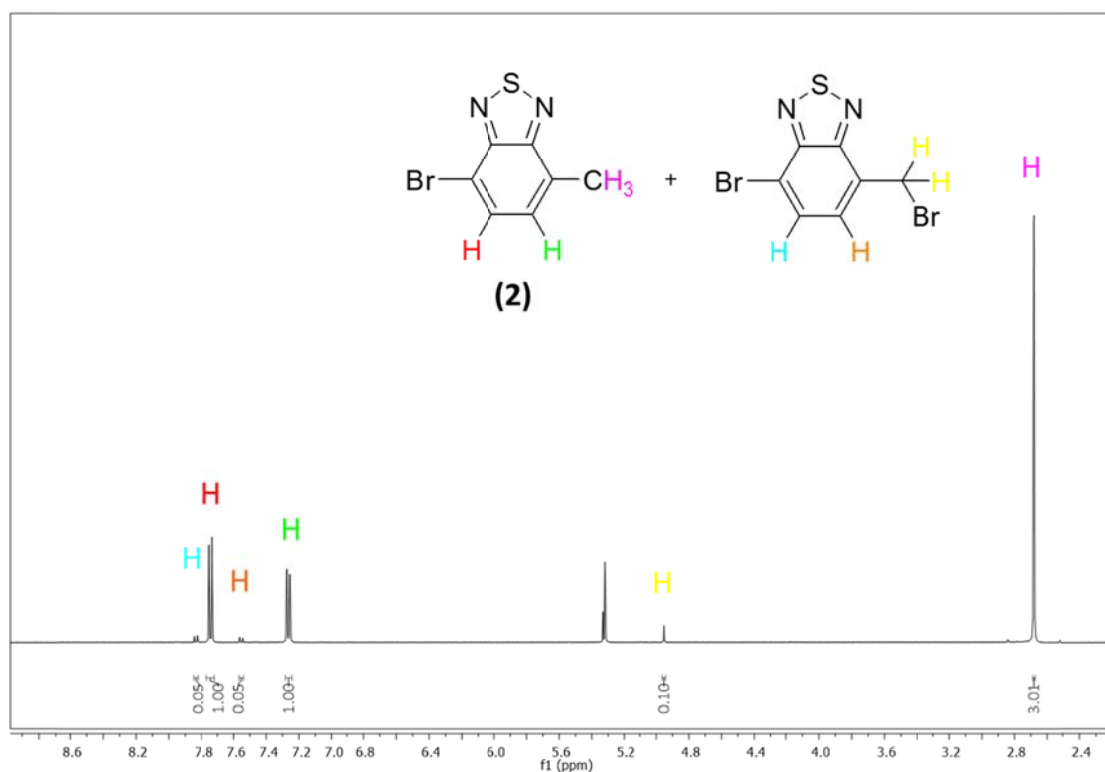
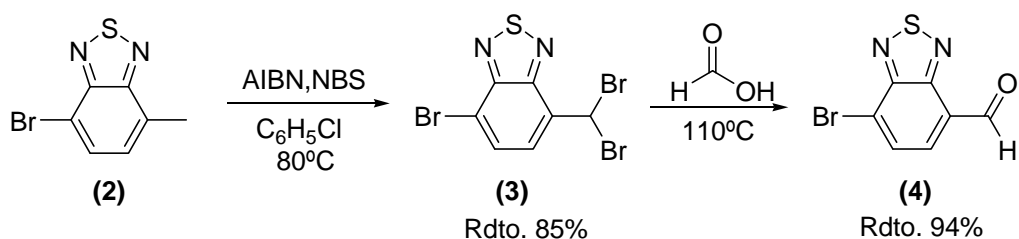


Figura 3.1

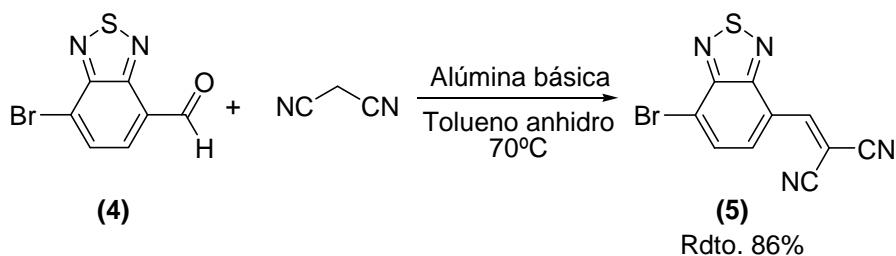
La ruta sintética puede continuarse con la mezcla de productos. La siguiente etapa (Esquema 3.3) es una bromación en la posición bencílica que transcurre vía radicales, y en la que se utiliza azo-bisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. El producto **3**^[11] se obtiene tras purificación por cromatografía en columna, con un elevado rendimiento (85%).



Esquema 3.3

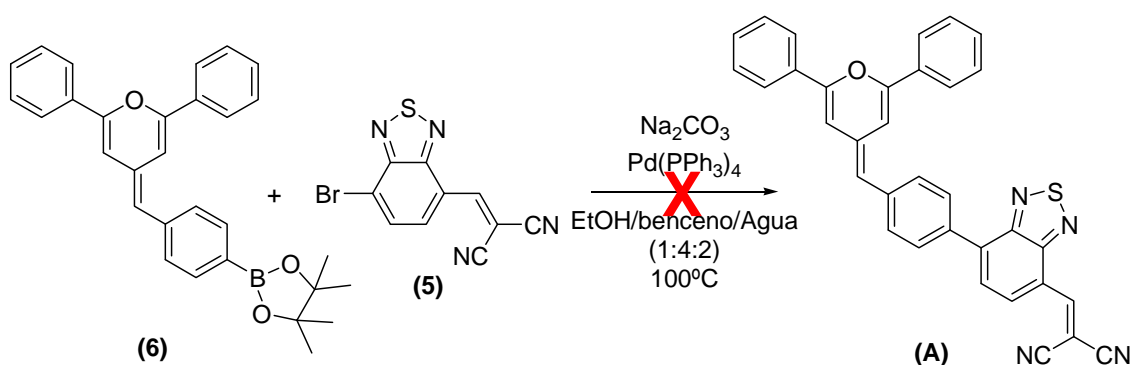
A continuación (Esquema 3.3), el compuesto **3** se hace reaccionar con ácido fórmico a reflujo,^[13] obteniéndose el aldehído **4** como un sólido marrón que se filtra, se lava varias veces con agua y puede emplearse sin necesitar purificación adicional.

La obtención del compuesto **5** se llevó a cabo mediante una reacción de Knoevenagel partiendo del aldehído **4** y malononitrilo (Esquema 3.4), con alúmina básica en tolueno, según las condiciones descritas en la bibliografía.^[11] La purificación del producto se realizó por cromatografía en columna, obteniéndose con un 86% de rendimiento.



Esquema 3.4

La reacción para la obtención del producto final **A** consiste en una reacción de Suzuki (Esquema 3.5) en la que se produce el acoplamiento entre el derivado de boro (**6**) y el compuesto **5**, empleando etanol, agua y benceno previamente desoxigenados, carbonato de sodio como base y tetrakis(trifenil)fosfinapaladio(0) como catalizador.

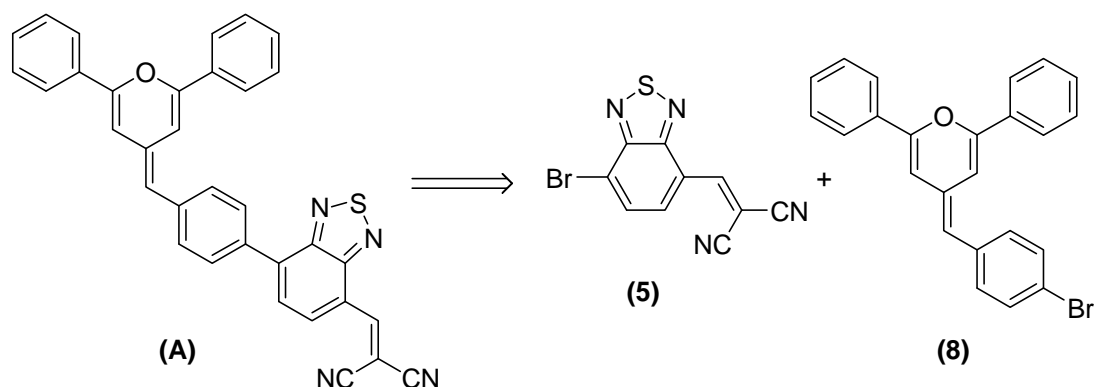


Esquema 3.5

Tras el tratamiento y purificación por cromatografía en columna, no se obtuvo el producto final **A**, sino una mezcla de productos entre los que se detectaron dos aldehídos: el compuesto **4** y el aldehído derivado del compuesto **A** (ver su estructura en Esquema 3.9, producto **11**). Esto es debido a que el grupo dicianovinilo resultó ser poco estable en medio acuoso, y se hidrolizó con facilidad.

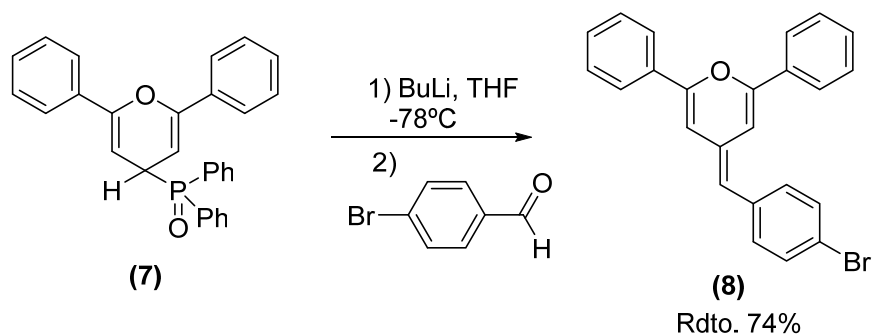
Ruta 2:

Debido al resultado negativo de la ruta 1, planteamos otra síntesis, mediante una reacción de Stille, y cuyo esquema retrosintético está representado en el Esquema 3.6.



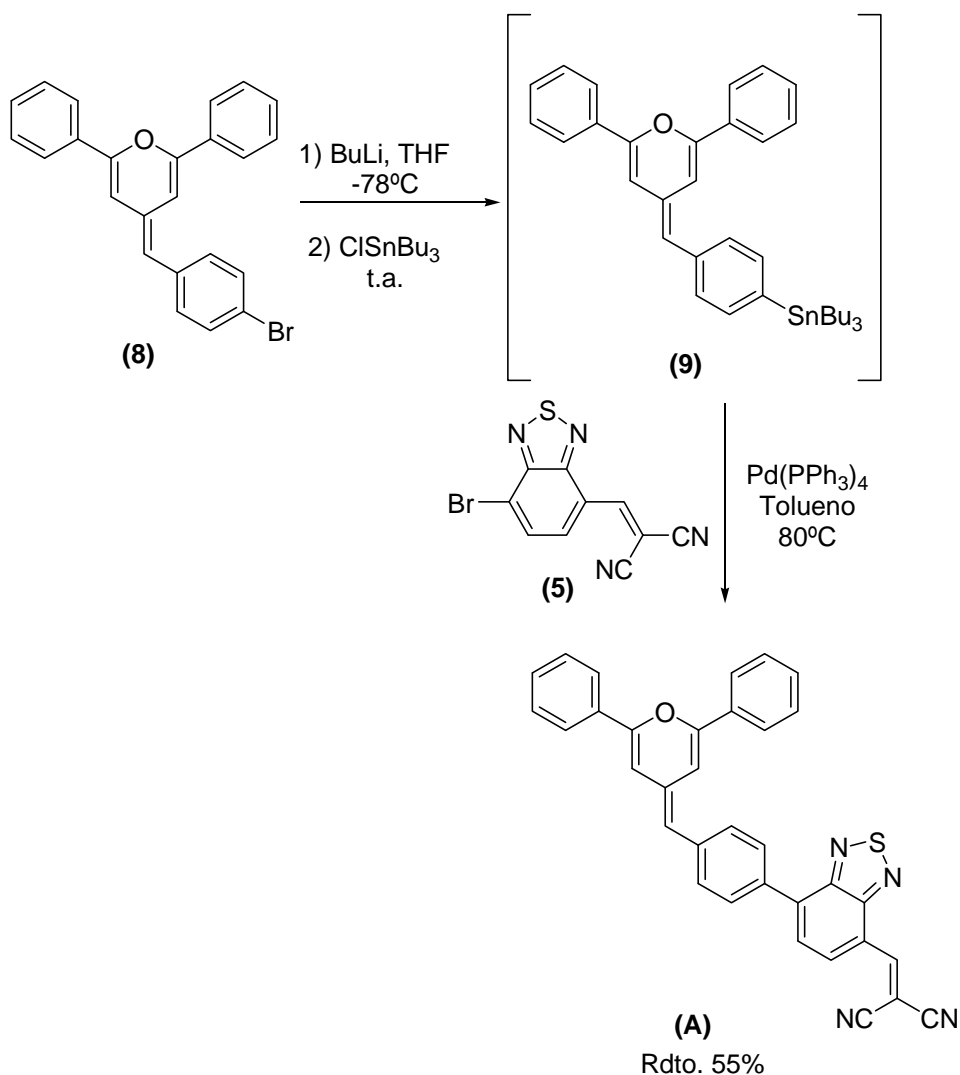
Esquema 3.6

Para la ruta 2 (Esquema 3.6), los productos de partida son el compuesto **5** y el derivado de piranilideno **8**. La síntesis de **8** se realiza mediante una reacción de Horner entre el óxido de fosfina **(7)**^[14] y *p*-bromobenzaldehído (comercial), empleando BuLi como base. (Esquema 3.7) El producto **8** fue aislado tras purificación por cromatografía en columna, con un rendimiento del 74%.



Esquema 3.7

La reacción para la obtención del producto final **A** es una reacción de Stille, reacción de acoplamiento cruzado catalizada con tetrakis(trifenil)fosfinapaladio(0), que emplea un derivado de estaño como reactivo. (Esquema 3.8) Dicho derivado se prepara a partir de **8** (Esquema 3.8), por reacción con BuLi, y a continuación se hace reaccionar el litiado correspondiente con ClSnBu₃. El derivado de estaño **(9)** se aísla tras extracción con éter y evaporación del disolvente como un aceite marrón claro, y debido a su baja estabilidad se emplea a continuación en la reacción de Stille, sin mayor purificación. Así, se disuelve en tolueno, previamente desoxigenado, y a continuación se añade el catalizador y el compuesto **5**. (Esquema 3.8)

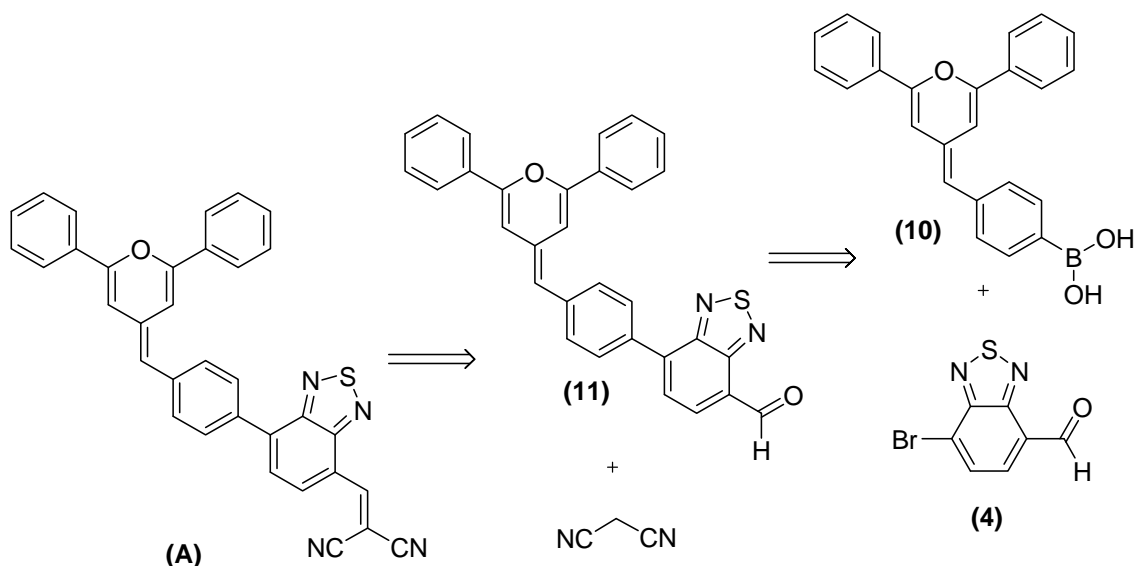


Esquema 3.8

El producto final **A** se obtiene con un 55% de rendimiento tras purificación por cromatografía en columna.

Ruta 3:

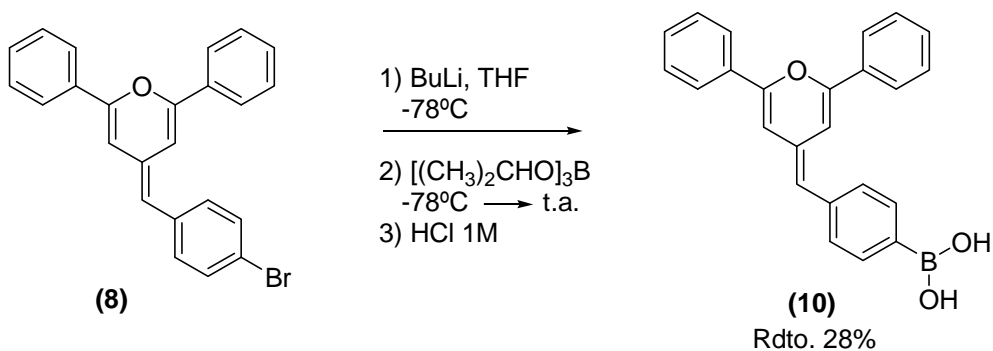
Esta última ruta sintética (Esquema 3.9) incorpora la unidad de malononitrilo en el último paso y lleva asociada la síntesis de un aldehído derivado de piranilideno, intermedio sintético de gran interés, ya que a partir de dicho compuesto **(11)**, variando el aceptor en la última reacción, es posible sintetizar diferentes productos finales (por ejemplo **A** y **B**).



Esquema 3.9

La síntesis de **11** requiere de dos productos de partida (Esquema 3.9): el aldehído **4** y el ácido borónico **10**.

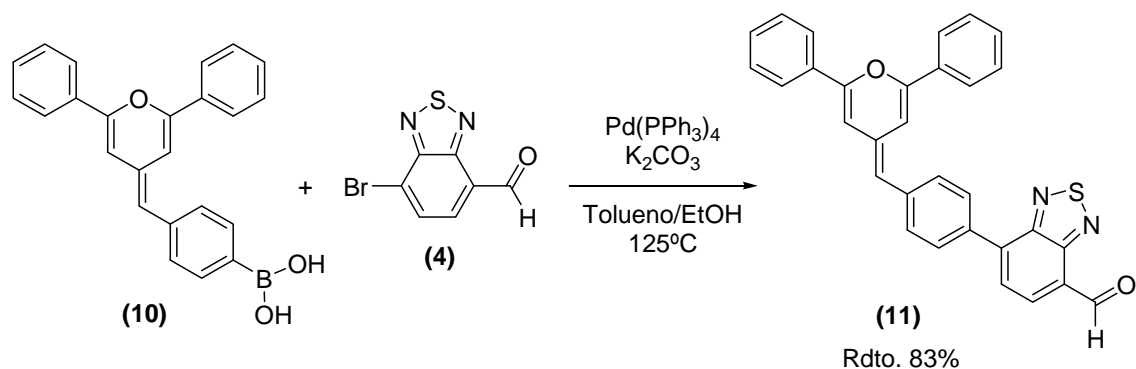
Comenzaremos explicando la síntesis de **10**: partiendo del compuesto **8**, mediante el intercambio bromo-litio, posterior reacción con borato de triisopropilo e hidrólisis final con HCl diluido^[15] se obtiene el producto **10** (Esquema 3.10).



Esquema 3.10

El compuesto **10**, tras ser extraído en CH_2Cl_2 , precipita en acetato de etilo, lo que permite aislarlo por filtración y posterior lavado con acetato de etilo frío, sin necesidad de purificación mediante cromatografía en columna.

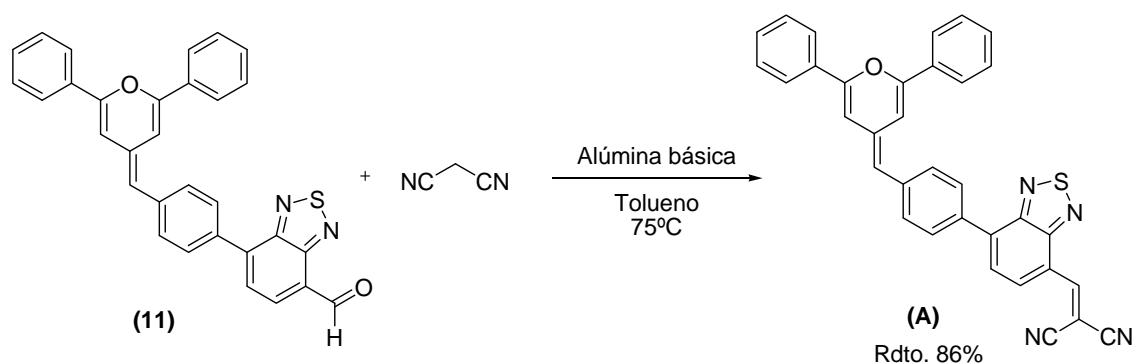
Una vez obtenido el ácido borónico **10**, su reacción con el aldehído **4** en condiciones ligeramente diferentes a las del esquema 3.5 (reacción de Suzuki), permitió la obtención del aldehído **11**. (Esquema 3.11)



Esquema 3.11

El compuesto **11** se purifica por cromatografía en columna, obteniéndose en forma de sólido rojomorado con un 83% de rendimiento. Como ya se ha comentado, este compuesto se empleará tanto en la preparación del producto final **A** como del producto final **B**, variando en cada caso el aceptor y las condiciones de reacción.

Para la preparación del producto final **A**, el compuesto **11** se hace reaccionar con malononitrilo (reacción de Knoevenagel) en tolueno, con alúmina básica (Esquema 3.12), siguiendo las condiciones utilizadas para la preparación de **5** (ver Esquema 3.4).



Esquema 3.12

El producto final **A** se obtiene tras evaporación del tolueno y purificación por cromatografía en columna, con un rendimiento del 86%, en forma de sólido morado oscuro.

Valoración de las rutas:

La **ruta 1** queda descartada por la imposibilidad de obtener el producto **A**. Además se consumió el compuesto disponible **6** en su totalidad y no se pudieron hacer más pruebas.

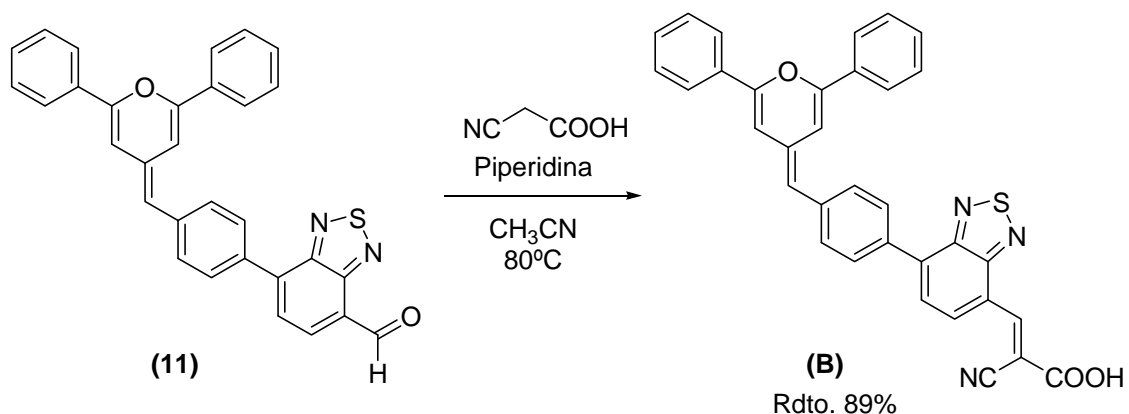
Respecto a los rendimientos globales de las **rutas 2** y **3**, la **ruta 2** (convergente) permite la obtención de **A** con un rendimiento global del 35% en tres etapas, partiendo de **4** y **7**. En cuanto a la **ruta 3** (divergente), el rendimiento global es del 15% en cuatro etapas, partiendo de los mismos compuestos.

Sin embargo, la **ruta 3** permite la obtención del aldehído **11**, intermedio sintético muy versátil, ya que permite incorporar distintos tipos de aceptores en la última etapa de la síntesis, lo que hace que esta ruta tenga un valor añadido. Por otro lado, esta ruta sería más interesante si cabe si se pudiera

mejorar el rendimiento de la síntesis del ácido borónico **10** (28%, ver Esquema 3.10), por ejemplo, intentando recuperar una segunda fracción de producto del filtrado.

3.1.2 Síntesis del producto final **B**

Para la obtención del producto final **B** partimos del aldehído **11**, sintetizado como se ha detallado en el apartado anterior. **B** se obtuvo por reacción de Knoevenagel, con ácido cianoacético en presencia de piperidina. (Esquema 3.13)



Esquema 3.13

El producto **B** precipita en forma de un sólido rojo oscuro muy fino, y se aísla por centrifugación. Se purificó mediante lavados con una mezcla hexano/diclorometano (9:1) aprovechando su baja solubilidad, obteniéndose con un 89% de rendimiento.

3.2 Estudio de propiedades

3.2.1 Propiedades ópticas

Las moléculas orgánicas utilizadas en aplicaciones fotovoltaicas deben presentar absorción en la mayor parte posible del espectro solar. Por ello se han medido las propiedades ópticas de los productos finales sintetizados **A** y **B**. Para el producto **A**, los datos de absorción UV-Vis se han obtenido empleando tres disolventes de distinta polaridad (DMF, CH_2Cl_2 y dioxano) para estudiar el efecto solvatocrómico del disolvente. Para el producto **B**, únicamente se ha utilizado CH_2Cl_2 , debido a su baja solubilidad.

Tabla 3.1 Datos de absorción UV-visible de **A**

	Dioxano		CH_2Cl_2		DMF	
	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{max}	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{max}	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
A	336 (sh)		338 (sh)		322	28827
	373	31275	378	30430	361	29800
	546	22940	561	20453	499	15440

Tabla 3.2 Datos de absorción UV-visible de **B**

B	CH_2Cl_2
	λ_{max} (nm)
	330, 368, 489

Ambos productos presentan dos bandas anchas de absorción (Figura 3.2): la primera de ellas, en la zona de menores longitudes de onda (300-380 nm) se corresponde con transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ del anillo de benzotiadiazol, como está descrito en la bibliografía para otros derivados que incluyen esta unidad.^[16] La otra banda, alrededor de 500-550 nm, corresponde a la banda de transferencia de carga intramolecular entre el anillo de piranilideno y la unidad aceptora.

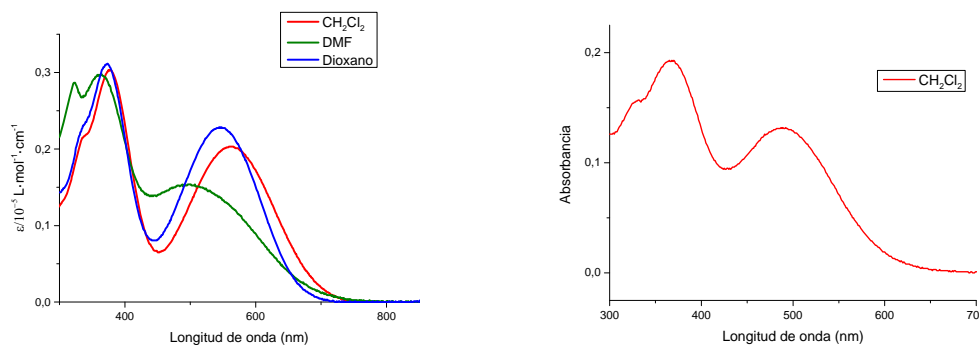


Figura 3.2 Espectros de absorción de **A** (izquierda) y **B** (derecha)

- El compuesto **A** presenta mayores longitudes de onda de absorción que **B**, como consecuencia de la presencia de un aceptor más fuerte.
- Comparando los datos obtenidos en las medidas de absorción de **A** para los distintos disolventes, se observa solvatochromismo positivo (desplazamiento a longitudes de onda mayores en presencia de un disolvente más polar) para dioxano y CH_2Cl_2 . Al comparar los datos de CH_2Cl_2 y DMF se observa que el solvatochromismo es negativo. Este tipo de comportamiento, un tanto atípico, se ha encontrado en otros sistemas dador- π -aceptor derivados de *4H*-piranilideno.^[17]

3.2.2 Propiedades electroquímicas

El estudio de las propiedades electroquímicas se ha realizado por Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría de Pulso Diferencial (DPV), técnica más sensible y más adecuada para **B**, debido a su baja solubilidad. (Todos los voltamperogramas aparecen recogidos en el Anexo). Además, también se realizó el estudio de los compuestos **4** y **5** (ver estructuras en el Esquema 3.4). Los datos obtenidos se recogen en la tabla 3.3 y en la Figura 3.3.

Las condiciones experimentales para obtener las medidas fueron las siguientes: *sal de fondo*: Bu_4NPF_6 0,1M; *disolvente*: CH_2Cl_2 ; *temperatura ambiente*; *electrodos utilizados*: contraelectrodo (Pt), electrodo de trabajo (grafito) y electrodo de referencia (Ag/AgCl); *concentración de producto*: $5 \cdot 10^{-4}$ M; *velocidad de barrido*: 100 mV/s. En estas condiciones el potencial redox del ferroceno es $E_{1/2} = 0,46$ V.

Tabla 3.3 Propiedades electroquímicas

Compuesto	E_{red} (V)	E_{ox} (V)
A	-1,02; -0,77	+ 0,55
B	-1,20*; -0,80	+ 0,50
4	-1,85; -1,66; -1,07	-
5	- 1,00; - 0,66;	-

* Pico reversible: $E_{\text{red}}^{1/2}$

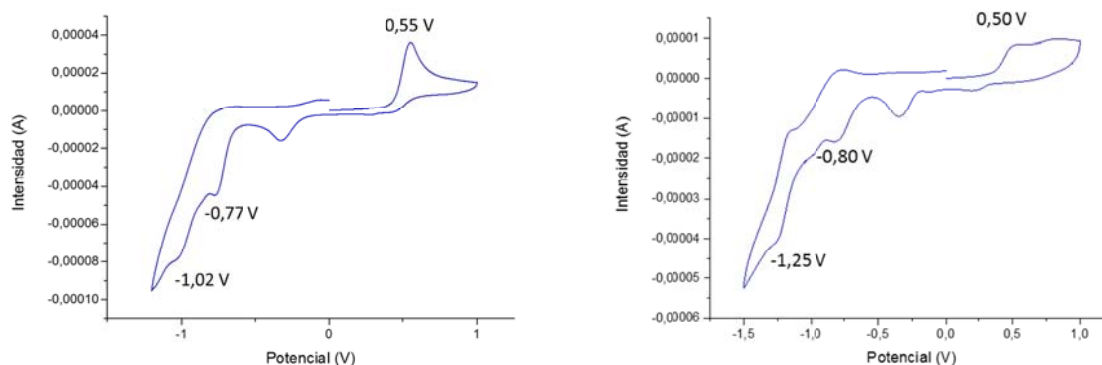


Figura 3.3 Voltamperogramas (VC) de **A** (izquierda) y **B** (derecha)

Ambos compuestos (**A** y **B**) presentan una onda de oxidación irreversible, correspondiente al anillo dador de *4H*-piranilideno, y dos ondas de reducción irreversibles (exceptuando la segunda del compuesto **B**, que es reversible), que corresponden al aceptor (la de menor valor absoluto), y al anillo de benzotiadiazol el valor más negativo. Estos datos están de acuerdo con los observados para otros derivados de dicianovinil-benzotiadiazol.^[11, 18]

3.3 Adecuación de las moléculas para las aplicaciones fotovoltaicas

3.3.1 Molécula A (BHJ)

En el caso de las moléculas para aplicación en celdas de heterounión masiva es necesario hacer una estimación de la energía del HOMO y del LUMO de la molécula. Esto es importante ya que el LUMO debe poseer mayor energía que el del aceptor para facilitar la transferencia de electrones, y su HOMO debe ser lo suficientemente bajo para asegurar un valor de voltaje de circuito abierto elevado.

La energía del HOMO (LUMO) se correlaciona con los valores de potenciales de oxidación (reducción), y se puede estimar a partir de los datos de los potenciales “onset”, obtenidos a partir del punto de corte de las tangentes al pico de oxidación (reducción) con el eje de abscisas.

Así, para la molécula **A** los datos son (Figura 3.4): $E_{\text{ox, onset}} = +0,44 \text{ V}$ y $E_{\text{red, onset}} = -0,62 \text{ V}$.

Hay muchas escalas que relacionan los valores de los potenciales con las energías de HOMO y LUMO, y hay que tener precaución a la hora de interpretar los datos, ya que en ellas no están incluidos el efecto del disolvente o del electrolito soporte utilizado en la VC.^[19]

Las relaciones empíricas empleadas son:^[20]

$$\text{HOMO} = -e(E_{\text{ox, onset}} + 4,4) \text{ eV} = -4,84 \text{ eV}$$

$$\text{LUMO} = -e(E_{\text{red, onset}} + 4,4) \text{ eV} = -3,78 \text{ eV}$$

En cuanto al valor del LUMO, es válido, ya que está por encima del valor del LUMO para un derivado del C_{60} ampliamente utilizado en celdas BHJ: PCBM: $-4,3 \text{ eV}$.^[21] Sin embargo, el valor del HOMO es ligeramente superior al de otras moléculas empleadas en esta aplicación (en torno a $-5,0 \text{ eV}$), seguramente debido al fuerte carácter dador del anillo de *4H*-piranilideno.

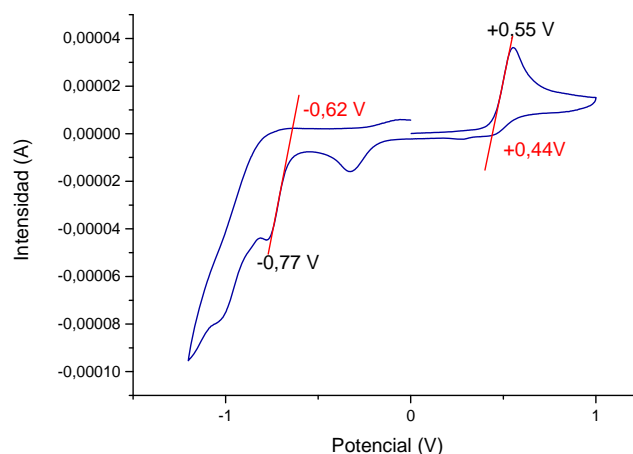


Figura 3.4 Obtención de los valores de los potenciales “onset” de **A**

3.3.2 Molécula B (DSSC)

La transferencia de electrones entre el estado excitado del colorante y el óxido de titanio (semiconductor), y entre el par redox (I^-/I_3^- , el más habitual) y el estado fundamental del colorante, se produce solo si se cumplen las siguientes condiciones:

- El valor del potencial del colorante en el estado fundamental (E_{ox}) es superior al valor del par redox I^-/I_3^- (+ 0,40 V respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE)).
- El valor del potencial redox del estado excitado del colorante (E_{ox}^*) es superior en valor absoluto al valor de la banda de conducción del TiO_2 (-0,50 V vs NHE). El valor de E_{ox}^* se calcula como $E_{ox} - E_{0-0}$, siendo E_{0-0} la energía de transición entre los estados fundamental y excitado del colorante.

En el caso del compuesto **B**:

a) $E_{ox} = 0,70 \text{ V vs NHE}$ (hay que tener en cuenta que el potencial del electrodo de referencia Ag/AgCl es + 0,199 V vs NHE).

b) Para determinar el valor de E_{0-0} se realizaron medidas de fluorescencia con el fin de obtener el valor de forma aproximada con la intersección de las curvas de absorción y emisión de la molécula, pero **B** no presenta fluorescencia, por lo que la obtención de dicha energía se lleva a cabo mediante otra aproximación. Se traza la tangente a la curva de absorción por el lado de menor energía, y el punto donde la tangente corta el eje de abscisas corresponde con la longitud de onda de la transición. (Figura 3.5) Una vez obtenida λ_{corte} , podemos determinar la energía mediante la ecuación de Planck-Einstein. (Ecuación 3.1)

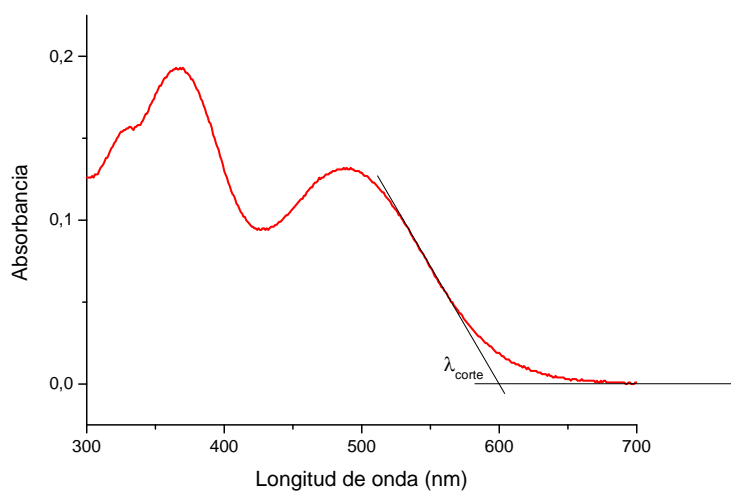


Figura 3.5 Representación de λ_{corte} para **B**

$$E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1239,84}{\lambda_{\text{corte}}} \text{ (eV)}$$

Ecuación 3.1

Así, para **B** obtenemos un valor de E_{0-0} de 2,07eV y por tanto $E_{\text{ox}}^* = -1,37 \text{ V vs NHE}$.

Por tanto, la estimación de los niveles de energía para la molécula **B** (Ver Figura 3.6) nos permite afirmar que se trata de un sistema apto para su aplicación en DSSC.

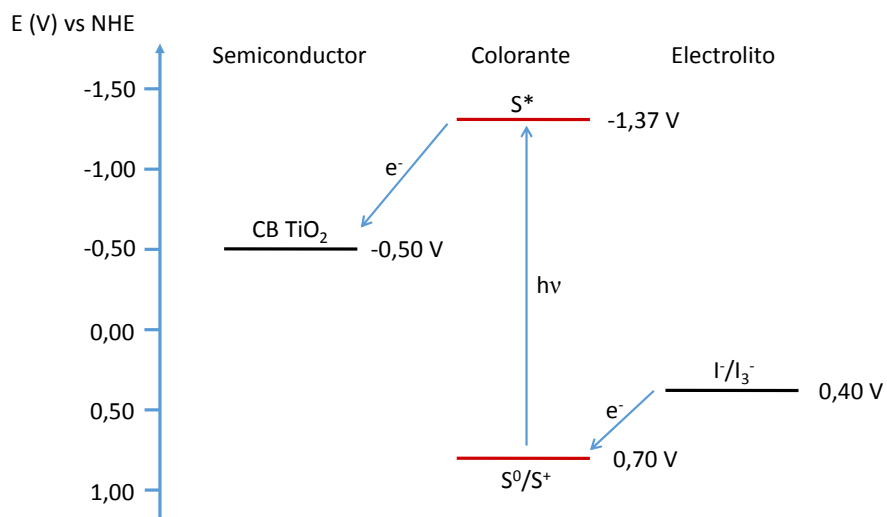


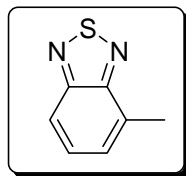
Figura 3.6 Diagrama de niveles de energía

4. Parte experimental

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis derivados de benzo[c][1,2,5]-tiadiazol

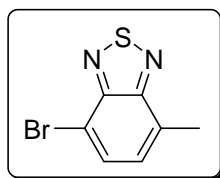
4-metilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (1)



Se disuelven 2,50 g (20,5 mmol) de 2,3-diaminotolueno en 100 mL de CH₂Cl₂ seco, enfriando a 0 °C con baño de hielo. Se añaden 11,5 mL (81 mmol) de trietilamina gota a gota y se deja agitar 15 minutos a 0 °C. Tras ello, se añaden 2,97 mL (41 mmol) de cloruro de tionilo disueltos en 34 mL de CH₂Cl₂ seco gota a gota durante 25 minutos. Se deja una hora con agitación a 0 °C y después se calienta a 40 °C durante 18 horas, obteniendo una disolución marrón-rojiza y un sólido amarillo. Se añaden 140 mL de HCl 2N, se separa la fase orgánica, se seca con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente. El producto se purifica por cromatografía en columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano/CH₂Cl₂ (8:2). Se obtienen 2,39 g de un líquido amarillento. (Rdto. 78%).

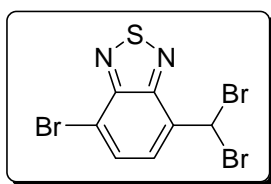
¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7,85-7,77 (m, 1H), 7,50 (dd, *J*₁ = 8,8 Hz, *J*₂ = 6,7 Hz, 1H), 7,36 (dq, *J*₁ = 6,7 Hz, *J*₂ = 1,1 Hz, 1H), 2,73 (s ancho, 3H). ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155,3; 154,8; 131,5; 129,4; 127,8; 118,8; 17,8.

4-bromo-7-metilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (2)



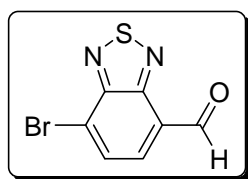
Se disuelven 2,39 g (15,9 mmol) de compuesto **1** en 58 mL de HBr (48% en agua) y se añaden gota a gota 0,86 mL (16,7 mmol) de Br₂ disueltos en 58 mL de HBr (48% en agua). Se va formando una mezcla roja con restos sólidos de color granate que se calienta a reflujo durante 18 horas. Pasado ese tiempo la mezcla de reacción es naranja con cristales blancos. Se enfría a temperatura ambiente, se añaden 100 mL de NaHSO₃ saturado y se deja agitando durante 1 hora. Se extrae el producto con CH₂Cl₂ (2 x 70 mL), se seca la fase orgánica con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente. El crudo de reacción, formado por el producto esperado (**2**) y 4-bromo-7-bromo metilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol en proporción (1:0,5) se purifica por cromatografía en columna con una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (9:1) como eluyente. Se obtienen 2,96 g de un sólido blanco, identificado como **2** (rdto. 76%) y 46 mg de una mezcla de **2** y 4-bromo-7-bromo metilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol. Para la preparación de **3**, se puede partir también de la mezcla de productos.

Punto de fusión (°C): 136-139 [Ref. ^[22]: 135-137]. **IR (Nujol):** $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) = 1613 (C=N), 1529 (C=C, Ar). ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7,75 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7,26 (dc, *J*₁ = 7,4 Hz, *J*₂ = 1,2 Hz, 1H), 2,69 (d, *J* = 0,9 Hz, 3H). ¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 155,8; 153,7; 132,6; 132,0; 129,1; 111,5; 18,0. **EM (HR-APPI)** *m/z*: 227,9358 [M⁺] (calculado para C₇H₅BrN₂S: 227,9351); 228,9437 [M+H]⁺ (calculado para C₇H₆BrN₂S: 228,9430).

4-bromo-7-(dibromometil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (3)

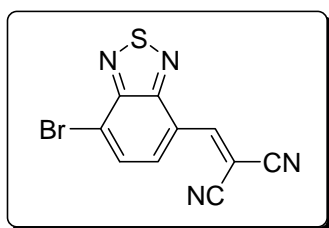
Se disuelven 3,36 g (14,2 mmol) de compuesto **2**, 7,84 g (44,1 mmol) de *N*-bromosuccinimida (NBS) y 485,2 mg (2,9 mmol) de AIBN (azobisisobutironitrilo) en 29,5 mL de clorobenceno. La disolución se calienta bajo atmósfera de argón a 80 °C durante 4 horas, quedando una disolución transparente naranja con restos sólidos de NBS. Se evapora el disolvente y el crudo se redissuelve en 50 mL de CH₂Cl₂. La fase orgánica se lava con disolución saturada de NaCl (2 x 30 mL) y agua (2 x 30 mL), se seca con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente. El producto se purifica por cromatografía en columna con una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (3:1). Se obtienen 4,67 g un sólido anaranjado. (Rdto. 85%).

Punto de fusión (°C): 102-105 [Ref. ^[11]: 119-120]. **IR (Nujol):** $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) = 1613 (C=N), 1596 (C=C, Ar), 1515 (C=C, Ar). **¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ (ppm) = 7,96 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H), 7,94 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H), 7,43 (s, 1 H). **¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂):** δ (ppm) = 153,6; 150,4; 134,0; 132,6; 130,0; 116,4; 34,8.

7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-carbaldehído (4)

Se disuelven 4,63 g (12 mmol) del derivado **3** en 52 mL (117 mmol) de ácido fórmico (> 95%) y se calienta a 110 °C durante 2 horas bajo atmósfera de argón. Tras este tiempo la mezcla se deja enfriar y se añade agua, observándose la aparición de un precipitado marrón, que se filtra y lava repetidas veces con agua, hasta pH neutro. Se obtienen 2,64 g de un sólido marrón claro, que puede utilizarse sin más purificación. (Rdto. 94%).

Punto de fusión (°C): 193-197 [Ref. ^[11]: 185-186]. **IR (Nujol):** $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) = 1734 (C=O), 1691 (C=N), 1613 (C=C, Ar), 1586 (C=C, Ar) y 1515 (C=C, Ar). **¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ (ppm) = 10,73 (s, 1H), 8,08 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 8,07 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H). **¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) = 188,8; 154,6; 153,0; 132,4; 132,3; 127,5; 122,1. **EM (HR-ESI⁺):** *m/z* 264,9037 [M+Na]⁺ (calculado para C₇H₃BrN₂NaOS: 264,9042).

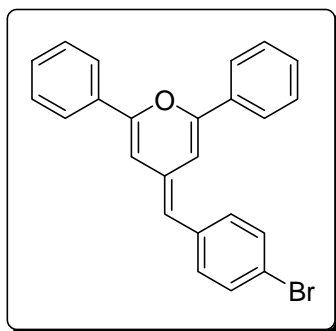
4-bromo-7-dicianovinil-benzo[c]-[1,2,5]-tiadiazol (5)

A una disolución de 300 mg (1,24 mmol) de aldehído **4** y 163,1 mg (2,46 mmol) de malononitrilo en 14 mL de tolueno anhidro se le añaden 621 mg de alúmina básica. La mezcla se calienta a reflujo bajo atmósfera de argón durante 2 horas, y transcurrido el tiempo se deja alcanzar temperatura ambiente, y se evapora el disolvente. El producto se purifica por cromatografía en columna con una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (1:1) como eluyente. Se obtienen 309 mg de un sólido amarillo. (Rdto. 86%).

Punto de fusión (°C): 187-189 [Ref. ^[11]: 179-180]. **IR (KBr):** $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) = 3041 (Csp²-H), 2227 (C≡N), 1692 (C=N), 1518 (C=C, Ar), 1375 (N-S). **¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) = 8,74 (s, 1H), 8,54 (dd, J_1 = 7,9 Hz, J_2 = 0,7 Hz, 1H), 8,05 (dd, J_1 = 7,9 Hz, J_2 = 0,4 Hz, 1H). **¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) = 153,2; 152,7; 152,4; 132,1; 130,2; 123,1; 122,0; 113,2; 112,4; 85,2. **EM (HR-ESI⁻)** m/z: 288,9185 [M-H]⁻ (calculado para C₁₀H₂BrN₄S: 288,9189).

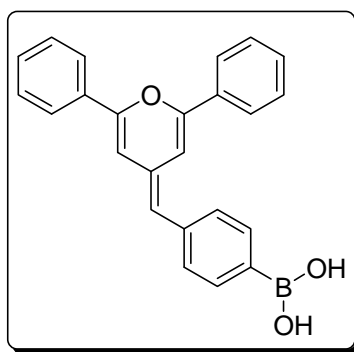
4.2 Síntesis derivados de piranilideno

4-(4-bromobenciliden)-2,6-difenil-4H-pirano (**8**)



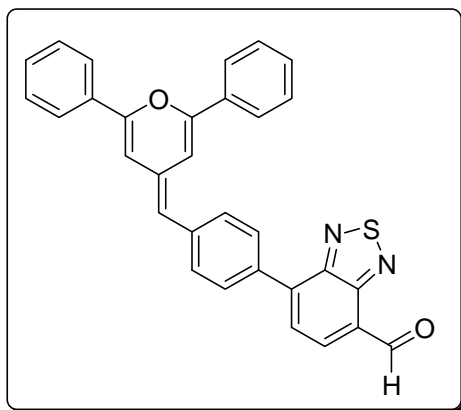
Se disuelven en atmósfera de argón 547 mg (1,27 mmol) de óxido de (2,6-difenil-4H-piran-4-il)difenilfosfina (**7**)^[14] en 10 mL de THF anhidro y la disolución se enfría a -78 °C. A continuación, se añaden 0,86 mL (1,4 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M en hexanos) observándose un cambio de color a verde muy oscuro y la disolución se agita durante 20 minutos a -78 °C. Se añaden 234,8 mg (1,27 mmol) de *p*-bromobenzaldehído disueltos en 10 mL de THF anhidro y se deja alcanzar temperatura ambiente. Tras 18 horas se añaden 5 mL de disolución saturada de NH₄Cl y se deja agitar durante 30 minutos. El producto se extrae en CH₂Cl₂ (2 x 15 mL), la fase orgánica se seca con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente. El producto se purifica por cromatografía en columna con una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (9:1) como eluyente. Se obtienen 367 mg de un sólido naranja. (Rdto. 74%).

Punto de fusión (°C): 194-196. **IR (KBr):** $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) = 3062 (Csp²-H), 1657 (C=C, Ar), 1600 (C=C, Ar), 1579 (C=C, Ar), 1545 (C=C, Ar), 1075 (Csp²-Br). **¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ (ppm) = 7,82-7,76 (m, 4H), 7,50-7,41 (m, 8H), 7,32-7,26 (m, 2H), 6,95 (dd, J_1 = 1,8 Hz, J_2 = 0,6 Hz, 1H), 6,45 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 5,88 (s, 1H). **¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) = 153,6; 151,5; 138,1; 133,8; 133,6; 132,0; 130,5; 130,0; 129,9; 129,7; 129,2; 125,4; 125,0; 119,2; 113,3; 108,8; 102,1. **EM (HR-ESI⁺):** m/z 401,0546 [M+H]⁺ (calculado para C₂₄H₁₈BrO: 401,0536).

Ácido 4-((2,6-difenil-4H-piran-4-iliden)metil)fenilborónico (10)

Se disuelven en atmósfera de argón 243 mg (0,67 mmol) de compuesto **8** en 8 mL de THF anhidro y la disolución se enfría a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A continuación se añaden 0,54 mL (0,73 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M en hexanos) observándose que la disolución pasa de color amarillo a naranja. Tras 1 hora de agitación a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden 0,21 mL (0,92 mmol) de borato de triisopropilo, observándose que la disolución vuelve a tener un color más amarillo. Se deja alcanzar temperatura ambiente y se agita durante 22 horas. Se añaden 6 mL de HCl (1N) para detener la reacción, oscureciéndose la disolución y se deja agitar durante 30 minutos. Se extrae el producto con CH_2Cl_2 (2 x 20 mL), la fase orgánica se seca con MgSO_4 anhidro y se evapora el disolvente quedando un sólido marrón. Se añaden 10 mL de acetato de etilo al crudo produciéndose la aparición de un precipitado amarillo que se filtra y se lava con acetato de etilo frío. Se obtienen 68,4 mg de un sólido amarillo. (Rdto. 28%).

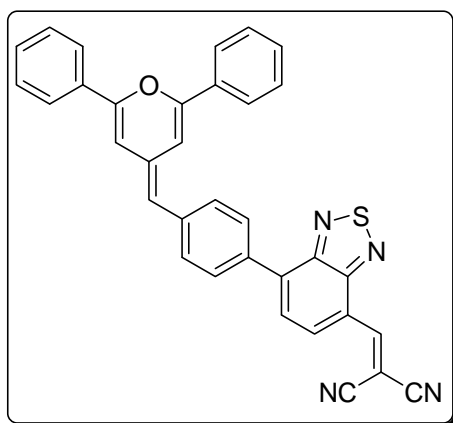
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$): 217-220. **IR** (KBr) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) = 3243 (BO-H), 3045 ($\text{Csp}^2\text{-H}$), 1658 (C=C, Ar), 1591 (C=C, Ar), 1572 (C=C, Ar), 1376 (B-O). **$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, THF- d_6):** δ (ppm) = 7,84-7,77 (m, 4H), 7,75 (d, $J = 8,1\text{ Hz}$, 2H), 7,45-7,33 (m, 8H), 7,08 (d, $J = 1,8\text{ Hz}$, 1H), 7,04 (s, 2H), 6,59 (d, $J = 1,8\text{ Hz}$, 1H), 5,97 (s, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, THF- d_6):** δ (ppm) = 154,0; 152,0; 141,6; 135,6; 135,0; 134,8; 130,8; 130,7; 130,6; 130,3; 130,0; 129,9; 128,1; 126,2; 125,8; 116,4; 110,0; 103,5. **EM (HR-ESI $^+$)** m/z : 366,1449 [M^+] (calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{BO}_3$: 366,1426).

4.3 Síntesis de los productos finales: Dador- π -Aceptor**4-carbaldehído-7-(4-((2,6-difenil-4H-piran-4-iliden)metil)fenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (11)**

Se disuelven 69 mg (0,189 mmol) de ácido borónico **10**, 33,5 mg (0,164 mmol) de aldehído **4**, 239 mg (1,64 mmol) de K_2CO_3 y 19,1 mg (0,0164 mmol) de tetrakis(trifenil)fosfina-paladio(0) en 25 mL de tolueno y 5 mL de etanol, previamente desoxigenados, y la mezcla se calienta a 125 °C. La reacción se sigue por cromatografía de capa fina (eluyente hexano/ CH_2Cl_2 (6:4)) y se observa que ha terminado tras 45 minutos de reacción. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se evapora el disolvente y se realiza la purificación del producto por cromatografía en columna empleando una mezcla hexano/ CH_2Cl_2 (1:9) como eluyente. Se obtienen 55 mg de un sólido rojo-morado oscuro. (Rdto. 83%).

Punto de fusión (°C): 188-190. **IR (KBr):** $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) = 2921 y 2848 (C-H), 1680 (C=O), 1656 (C=N), 1583 (C=C, Ar), 1535 (C=C, Ar). **1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2):** δ (ppm): 10,78 (s, 1H), 8,30 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 8,09-8,06 (m, 2H), 7,94 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,85-7,80 (m, 4H), 7,62-7,60 (m, 2H), 7,51-7,40 (m, 6H), 7,15 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H), 6,53 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H), 6,04 (s, 1H). **EM (HR-ESI $^+$)** m/z: 507,1149 [M+Na] $^+$ (calculado para $C_{31}H_{20}N_2NaO_2S$: 507,1138).

4-dicianovinil-7-(4-((2,6-difenil-4H-piran-4-iliden)metil)fenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (A)



Síntesis a partir de **8**

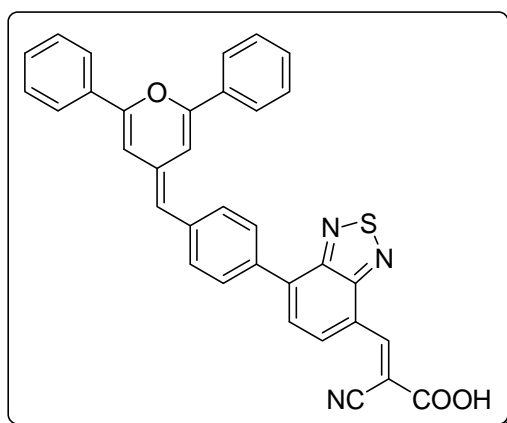
Se disuelven en atmósfera de argón 101,3 mg (0,25 mmol) de compuesto **8** en 5 mL de THF anhidro y la disolución se enfría a -78 °C. A continuación se añaden 0,187 mL (0,3 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M en hexanos) y se agita durante 30 minutos. Se añaden 0,81 mL (0,3 mmol) de cloruro de tributilestaño, y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. Pasado ese tiempo se añaden 50 mL de agua para detener la reacción, se extrae el producto con dietiléter (3 x 20 mL), la fase orgánica se seca con $MgSO_4$ anhidro y se evapora el disolvente. El crudo obtenido es un aceite de color marrón claro y se utiliza sin mayor purificación. Así, se disuelve en 5 mL de tolueno, previamente desoxigenado, y se añaden 64,3 mg (0,22 mmol) de **5** y 13 mg (0,011 mmol) de tetrakis(trifenil)fosfina-paladio(0). La mezcla se calienta durante 12 horas a 80 °C, y a continuación se añaden 50 mL de agua para detener la reacción. El producto se extrae con CH_2Cl_2 (2 x 20 mL), la fase orgánica se seca con $MgSO_4$ anhidro y se evapora el disolvente. El producto se purifica por cromatografía en columna empleando una mezcla hexano/acetato de etilo (7:3) como eluyente inicial, y a continuación CH_2Cl_2 /metanol (8:2) como eluyente final. Se obtienen 72,7 mg de un sólido morado oscuro. (Rdto. 55%)

Síntesis a partir de **11**

A una disolución de 50 mg (0,103 mmol) de aldehído **11** y 17,1 mg (0,258 mmol) de malononitrilo en 2 mL de tolueno anhidro se le añaden 55,2 mg de alúmina básica. La mezcla se calienta a 75 °C bajo atmósfera de argón durante 1 hora y transcurrido el tiempo se deja alcanzar temperatura ambiente, y se evapora el disolvente. El producto se purifica por cromatografía en columna comenzando con una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (0,3:9,7) como eluyente inicial y aumentando después la polaridad a CH₂Cl₂ 100%. Se obtienen 47 mg de un sólido morado oscuro. (Rdto. 86%).

Punto de fusión (°C): 253-255. **IR (KBr):** $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) = 2223 (C≡N), 1652 (C=N), 1567 (C=C, Ar), 1527 (C=C, Ar), 1358 (N-S). **¹H-RMN (400 MHz, THF-d₈):** δ (ppm) = 8,93 (s, 1H), 8,79 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 8,25-8,21 (m, 2H), 8,14 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,89-7,85 (m, 4H), 7,63-7,60 (m, 2H), 7,47-7,38 (m, 6H), 7,22 (d, *J* = 1,3 Hz, 1H), 6,69 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H), 6,06 (s, 1H). **¹³C-RMN (75 MHz, THF-d₈):** δ (ppm) = 154,5; 153,7; 141,7; 134,5; 134,2; 134,0; 131,7; 130,9; 130,5; 130,1; 129,7; 129,6; 129,0; 127,6; 126,0; 125,5; 123,7; 114,9; 114,2; 109,9; 103,1. **EM (HR-MALDI)** *m/z*: 532,1354 [M⁺] (calculado para C₃₄H₂₀N₄OS: 532,1352).

Ácido 3-(7-(4-((2,6-difenil-4H-piran-4-iliden)metil)fenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)-2-cianoacrilico (B)



Se disuelven 46 mg (0,095 mmol) de aldehído **11**, 12 mg (0,142 mmol) de ácido cianoacético y 62 μ L (0,627 mmol) de piperidina en 6 mL de acetonitrilo secado con tamices moleculares de 3 Å y la mezcla se calienta a 85 °C durante 24 horas, siguiendo el avance de la reacción por cromatografía de capa fina (eluyente hexano/CH₂Cl₂ (1:9)). Pasado ese tiempo se deja enfriar hasta temperatura ambiente y el sólido obtenido se aísla por centrifugación a 40.000 rpm. Después, el producto se purifica mediante lavados con una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (9:1). El sólido se recupera por centrifugación (40.000 rpm) obteniéndose 46 mg de un sólido rojo oscuro. (Rdto. 89%).

Punto de fusión (°C): 219-221. **IR (KBr):** $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) = 3433 (ancha, O-H), 3022 (Csp²-H), 2213 (C≡N), 1655 (C=O), 1638 (C=N), 1577 (C=C, Ar), 1529 (C=C, Ar), 1337 (C-O). **¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆):** δ (ppm) = 8,74 (s, 1H), 8,59 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 8,13 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 8,10 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 7,92-7,88 (m, 2H), 7,64 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 7,56-7,44 (m, 6H), 7,16 (s ancho, 1H), 6,88 (d, *J* = 1,2 Hz, 1H), 6,12 (s, 1H). **¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-d₆):** 162,4; 154,7; 152,9; 152,7; 150,3; 140,6; 138,9; 134,8; 133,5; 132,8; 132,6; 130,1; 129,9; 129,8; 129,7; 129,3; 129,2; 128,3; 128,1; 127,6; 125,2; 125,2; 124,6; 119,6; 114,5; 109,2; 102,0. **EM (HR-ESI⁻)** *m/z*: 506,1328 [M-COOH]⁻ (calculado para C₃₃H₂₀N₃OS: 506,1333); **(MALDI)** *m/z*: 551,2 [M⁺].

5. Conclusiones

5. CONCLUSIONES

El trabajo desarrollado en la presente memoria nos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- Se han preparado y caracterizado dos nuevos compuestos (**A** y **B**) que contienen una unidad dadora de 2,6-difenil-4*H*-piranilideno, un anillo de benceno y otro de benzotiadiazol como espaciador conjugado, y un grupo aceptor (dicianometileno o cianoacético) en el extremo de la molécula, para aplicaciones en celdas fotovoltaicas.
- Durante la puesta a punto de las diferentes rutas sintéticas empleadas para la preparación de **A**, hemos desarrollado la síntesis de un aldehído derivado de 4*H*-piranilideno (**11**) que resulta ser un interesante intermedio sintético para la posible preparación de otros sistemas con la estructura Dador- π -Aceptor.
- Ambos derivados **A** y **B** presentan bandas anchas de absorción en el UV-visible que llegan hasta 600 nm.
- El compuesto **A**, que contiene dicianometileno como grupo aceptor presenta un valor de LUMO adecuado para su utilización en celdas solares de heterounión masiva, pero el valor del HOMO es ligeramente superior a los encontrados habitualmente en moléculas diseñadas para esta aplicación, debido al elevado carácter dador del anillo 4*H*-piranilideno.
- El sistema **B**, con el grupo cianoacético como grupo aceptor presenta valores de energía para el estado fundamental y excitado adecuados para su aplicación en celdas de tipo DSSC.

6. Referencias bibliográficas

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Reviews: a) Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245–4272; b) S. P. Singh, G. D. Sharma, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 419–481.
- [2] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719–1730.
- [3] J. L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4853–4865.
- [4] Review: J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821–3838.
- [5] A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, D. Wynands, J. Zhang, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3796–3801.
- [6] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [7] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. C. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [8] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- [9] Ver por ejemplo: a) R. Andreu, L. Carrasquer, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, N. Martínez de Baroja, R. Alicante, B. Villacampa, M. Allain, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6647–6657; b) R. Andreu, E. Galán, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, J. T. López Navarrete, J. Casado, J. Garín, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 826–838; c) C. Moreno-Yruela, J. Garín, J. Orduna, S. Franco, E. Quintero, J. T. López Navarrete, B. E. Diosdado, B. Villacampa, J. Casado, R. Andreu, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12115–12128.
- [10] Ver por ejemplo: a) S. Franco, J. Garín, N. Martínez de Baroja, R. Pérez-Tejada, J. Orduna, Y. Yu, M. Lira-Cantú, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 752–755; b) R. Pérez-Tejada, N. Martínez de Baroja, S. Franco, L. Pellejà, J. Orduna, R. Andreu, J. Garín, *Dyes Pigm.* **2015**, *123*, 293–303; c) J. M. Andrés-Castán, S. Franco, B. Villacampa, J. Orduna, R. Pérez-Tejada, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 106706–106709.
- [11] L.-Y. Lin, Y.-H. Chen, Z.-Y. Huang, H.-W. Lin, S.-H. Chou, F. Lin, C.-W. Chen, Y.-H. Liu, K.-T. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15822–15825.
- [12] R. Agneeswari, V. Tamilavan, M. Song, M. H. Hyun, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8515–8524.
- [13] S. Holliday, R. S. Ashraf, C. B. Nielsen, M. Kirkus, J. A. Röhr, C.-H. Tan, E. Collado-Fregoso, A.-C. Knall, J. R. Durrant, J. Nelson, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 898–904.
- [14] El compuesto me fue suministrado por el grupo de investigación; su síntesis está recogida en: V. T. Abaev, I. V. Karsanov, Zh. Kh. Urtaeva, A. F. Blinokhvatov, A. A. Bumber, O. Y. Okhlobystin, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60*, 1012–1019.
- [15] Condiciones utilizadas para la preparación de ácido 4-(difenilamino)fenilborónico: H.-Y. Wang, J.-J. Shi, C. Wang, X.-X. Zhang, Y. Wan, H. Wu, *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 268–274.
- [16] a) B. A. Da Silveira Neto, A. S. Lopes, G. Ebeling, R. S. Gonçalves, V. E. U. Costa, F. H. Quina, J. Dupont, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10975–10982; b) D. Aldakov, M. A. Palacios, P. Anzenbacher, Jr., *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5238–5241.
- [17] Ver por ejemplo: E. Galán, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, B. E. Diosdado, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8684–8691.
- [18] a) L.-Y. Lin, C.-W. Lu, W.-C. Huang, Y.-H. Chen, H.-W. Lin, K.-T. Wong, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4962–4965; b) D. Jiang, S. Chen, Z. Xue, Y. Li, H. Liu, W. Yang, Y. Li, *Dyes Pigm.* **2016**, *125*, 100–105.
- [19] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.
- [20] A. B. Marco, R. Andreu, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, B. E. Diosdado, J. T. López Navarrete, J. Casado, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 6338–6349.
- [21] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.
- [22] M. Jørgensen, F. C. Krebs, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6004–6017.

7. Formación académica

7. FORMACIÓN ACADÉMICA

Durante la realización del Trabajo Fin de Grado considero haber desarrollado y ampliado mis conocimientos en el campo de la investigación en un laboratorio de Química Orgánica. Considero estos aspectos de gran valor académico para mi formación, así como de cara a realizar mis estudios de postgrado. Estos conocimientos pueden resumirse en:

- *Experiencia y autonomía* para trabajar en el laboratorio.
- *Nuevos conocimientos en síntesis orgánica experimental* como secado y desoxigenado de disolventes, reacciones a baja temperatura y/o en atmósfera inerte, transferencia de reactivos vía cánula, técnicas de aislamiento como el centrifugado, o la purificación de productos por cromatografía en columna con bombas de media presión.
- *Preparación de muestras* para la realización de experimentos, como la preparación de tubos para realizar espectros de RMN, muestras para espectrometría de masas, disoluciones para pruebas cuantitativas o preparación de pastillas de KBr para IR.
- *Procedimientos de caracterización* mediante técnicas espectroscópicas comunes en Química Orgánica como son la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón y de carbono, la Espectrometría de Masas (EM), la Espectroscopia Infrarroja (IR) y la Espectroscopia UV-Visible.
- *Estudio de propiedades electroquímicas* mediante técnicas como la Voltametría Cíclica y la Voltametría de Pulso Diferencial.
- *Manejo adecuado de instrumentación, programas y softwares* para la obtención, análisis y procesado de resultados: Instrumentos como espectrofotómetro de UV, fluorímetro, potencióstato para medidas redox y espectrómetro de IR, programas y softwares como MestReNova (tratamiento de espectros de RMN), Origin (tratamiento de curvas de UV, VC y DPV, y de espectros de IR), FlexAnalysis (procesado de espectros de masas MALDI), DataAnalysis (procesado de espectros de masas ESI y APPI), ChemDraw (dibujo de estructuras moleculares), entre otros.
- *Búsqueda de material bibliográfico* para la comprensión y explicación de los aspectos teórico-prácticos dentro del marco de la síntesis orgánica, así como del campo de las celdas fotovoltaicas.

