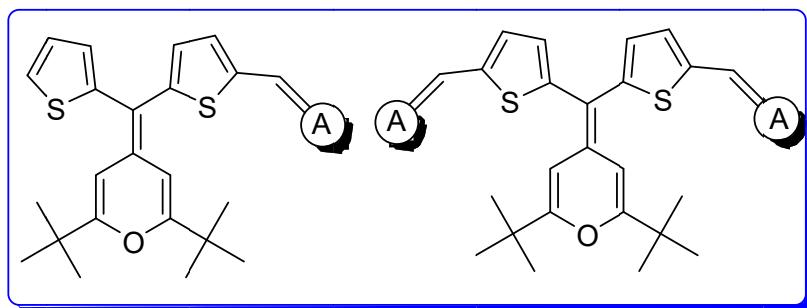


Sistemas conjugados en forma de V derivados de 4H-piranylideno para celdas solares

Víctor Tejeda Orusco



Trabajo Fin de Grado

Departamento de Química Orgánica

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

Junio 2017

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 "*Sistemas conjugados en forma de V derivados de 4H-piranilideno para celdas solares*" ha sido realizado por el alumno **Víctor TEJEDA ORUSCO** en el Departamento de Química Orgánica bajo nuestra supervisión.

Zaragoza, Junio 2017

Fdo.: M. Raquel Andreu Solano

Fdo.: Santiago Franco Ontaneda

V-shaped conjugated 4H-pyranylidene derivatives for solar cells

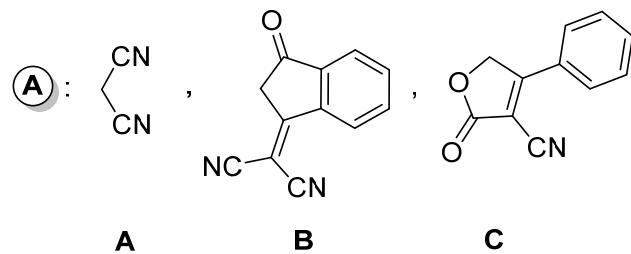
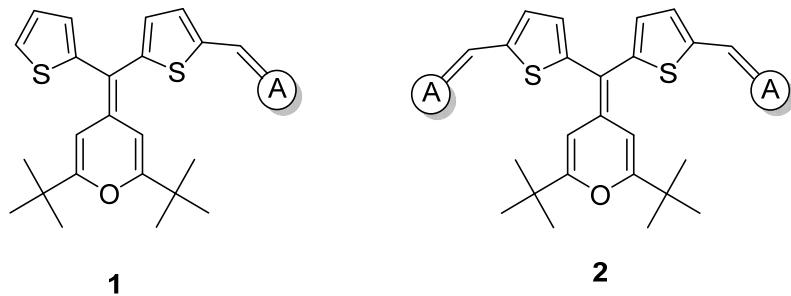
Due to the high increase in world energy consumption, it has been necessary the search of new renewable energies. Solar energy is one of the most promising because it is based on devices capable to convert sun energy into electric energy.

Currently, the field of solar cells has been dominated by devices mainly based on silicon, but organic solar cells like bulk heterojunction solar cells (BHJ) are gaining importance.

In this work we have synthesized six new compounds with a V-shaped Donor- π -Acceptor structure. All compounds bear the same donor group (4H-pyranylidene) and conjugated spacer (di(thiophen-2-yl)methylene), but different number (**1** or **2**) and type of acceptors (malononitrile (**A**), 3-dicyanovinylindan-1-one (**B**) and 2-oxo-4-phenyl-2,5-dihydrofuran-3-carbonitrile (**C**)).

X-Ray analysis of **1** derivatives show that thiophene ring without acceptor group is nearly perpendicular to the conjugated π system.

The optical and electrochemical properties of the final molecules have been studied in order to investigate their potential applications for BHJ cells, finding that they are useful for this purpose. Moreover, systems with two acceptor groups, **2**, show a blue shift of wavelength, when compared to derivatives **1**, but due to their higher oxidation potentials, they show more stabilized HOMOs.



Sistemas conjugados en forma de V derivados de 4H-piranalideno para celdas solares

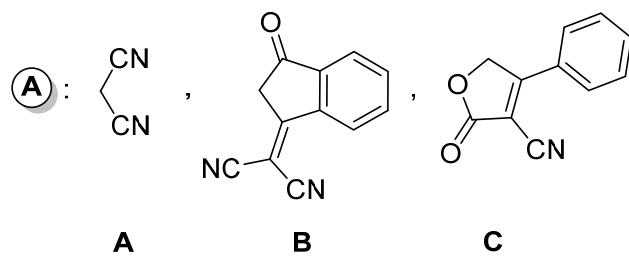
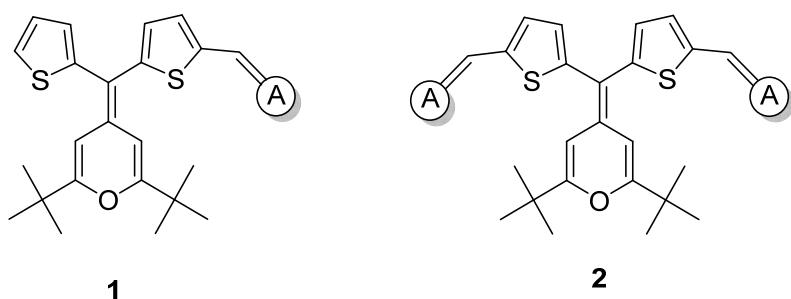
Debido al gran aumento del consumo energético a nivel mundial se ha hecho necesaria la búsqueda de nuevas alternativas energéticas renovables. Una de las que más futuro tiene es la energía solar, basada en dispositivos capaces de convertir la energía que proviene del Sol en energía eléctrica.

Actualmente el mercado lo dominan los dispositivos basados en silicio, pero cada vez están cobrando mayor importancia las celdas solares que utilizan moléculas orgánicas, como por ejemplo las celdas orgánicas de heterounión masiva (BHJ).

En este trabajo se han sintetizado seis nuevas moléculas con la estructura Dador- π -Aceptor con forma de V. Estas moléculas cuentan con la misma parte dadora (unidad 4H-piranalideno) y el mismo espaciador conjugado π (unidad ditiofenilmetileno) pero con distinto número (**1** o **2**) y tipo de aceptores (malononitrilo (**A**), 3-dicianovinilindan-1-ona (**B**) y 2-oxo-4-fenil-2,5-dihidrofuran-3-carbonitrilo (**C**)).

Por análisis de la estructura de Rayos X de los derivados de tipo **1**, se ha visto que el anillo de tiofeno al que no está unida la unidad aceptora se coloca de manera quasi-perpendicular al sistema π -conjugado.

Se han estudiado las propiedades ópticas y electroquímicas de las moléculas finales para investigar su posible aplicación para celdas de tipo BHJ, encontrando que son buenos candidatos. Además, se ha observado que los productos con dos unidades acceptoras, **2**, presentan absorción a menores longitudes de onda, pero debido a los mayores valores del potencial de oxidación, el HOMO aparece más estabilizado.



ABREVIATURAS:

A: Aceptor

Ar: Aromático

BHJ: Bulk Heterojunction

BuLi: *N*-butil-litio

C₆₀: Fullereno

CIGS: Copper Indium Gallium Selenide

D: Dador

DCM: Diclorometano

DMF: *N,N*-dimetilformamida

DSSC: Dye-Sensitize Solar Cell

EM: Espectrometría de Masas

ESI: Electrospray ionization

EtOH: Etanol

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

IR: Espectroscopia de Infrarrojo

ITO: Óxido de indio y estaño

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

OPVs: Organic Photovoltaics

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

TFG: Trabajo Fin de Grado

THF: Tetrahidrofurano

UV: Ultravioleta

VC: Voltamperometría cíclica

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos y planteamiento del trabajo	3
3. Discusión de resultados	5
3.1. Síntesis	5
3.1.1. Síntesis de los aldehídos de partida	5
3.1.2. Aceptores utilizados	6
3.1.3. Síntesis de los productos finales: Dador- π -Aceptor	6
3.1.3.1. Síntesis de los productos con una unidad aceptora	6
3.1.3.2. Síntesis de los productos con dos unidades aceptoras	8
3.2. Determinación estructural por Rayos X	10
3.3. Estudio de propiedades	12
3.3.1. Propiedades ópticas	12
3.3.2. Propiedades electroquímicas	13
3.3.3. Estimación de la adecuación de las moléculas para aplicaciones fotovoltaicas en celdas BHJ	14
4. Parte experimental	17
4.1. Síntesis de los aldehídos	17
4.2. Síntesis de los productos finales con una unidad aceptora	19
4.3. Síntesis de los productos finales con dos unidades aceptoras	20
5. Conclusiones	23
6. Referencias bibliográficas	24
7. Formación académica	25
8. Anexo	26
8.1. Instrumentación	26
8.2. Espectros y gráficas	27
8.3. Rayos X	55

1. Introducción

1. Introducción

Debido al aumento de la población, el consumo energético mundial se ha visto incrementado considerablemente. La búsqueda y desarrollo de alternativas renovables se ha convertido en una prioridad.

El Sol es capaz de proporcionar a la Tierra una energía 10000 veces superior a la necesaria para el consumo actual, lo que convierte a la energía solar en una de las alternativas renovables más atractivas. Para el aprovechamiento de esta energía son necesarios dispositivos solares que resulten competitivos económicamente frente a otras alternativas y cuyas propiedades rivalicen con las energías fósiles actualmente usadas.

Las celdas fotovoltaicas inorgánicas han mostrado un gran potencial. Actualmente el mercado está dominado por los paneles de silicio monocristalino debido a la abundancia de este elemento; y a que los procesos de fabricación de los dispositivos están muy establecidos. Estos paneles son capaces de convertir en energía eléctrica alrededor del 20-25% de los fotones incidentes. Una de las principales desventajas de estos dispositivos es que requieren procesos de fabricación especializados que suponen un precio elevado (aunque cada vez menor) y que liberan una gran cantidad de dióxido de carbono a la atmósfera. Además, los productos finales son rígidos, lo que no permite su integración en dispositivos flexibles.

Otros dispositivos que se están haciendo un hueco en el mercado actual son los basados en películas finas (*Thin-Film Technologies*) de seleniuro de indio y cobre (CuInSe), teluluro de cadmio (CdTe) o seleniuro de indio, cobre y galio (CuInGaSe₂ o CIGS). Estos dispositivos cuentan con una eficacia en torno al 17-20%, pero su desventaja principal es el precio de su proceso de fabricación, ya que algunos de sus componentes son escasos. Además, estos sistemas son muy dependientes de la temperatura y tienen una limitada estabilidad a la luz.

Durante los últimos años se está realizando una gran labor de investigación con el fin de conseguir nuevos dispositivos solares basados en materiales accesibles y con costes menores que puedan resultar una alternativa o complemento a los actuales.

Una de estas alternativas la constituyen **las Celdas Orgánicas Fotovoltaicas (OPVs)**^[1] basadas en la heterounión entre un material dador (D) y otro acceptor (A). Esta mezcla absorbe los fotones que provienen de la radiación solar, generando un estado excitado conocido como excitón que difunde a la interfase D/A, disociándose en electrones y huecos. Los huecos son transportados al ánodo, que generalmente es de óxido de titanio y estaño (ITO) y los electrones migran al cátodo, que puede ser de plata o calcio. Todo esto genera una corriente eléctrica. Dentro de estos dispositivos se pueden encontrar dos tipos según la organización de la interfase: a) formación en bicapa; b) heterounión masiva (BHJ, “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 del politiофeno, combinados con derivados de fullereno (C₆₀) como aceptores.^[3]

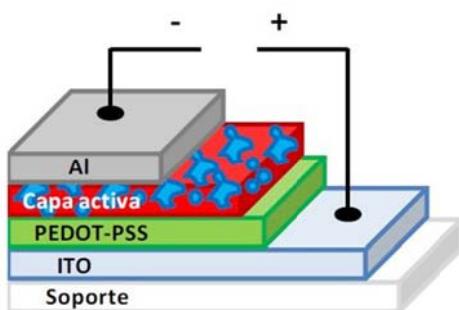


Figura 1.1. Esquema básico de un dispositivo BHJ. La capa activa está formada por una mezcla del dador y el aceptor

En la actualidad están sobresaliendo como alternativa a los polímeros dadores las denominadas “*small molecules*” debido a que poseen una estructura y peso molecular bien definidos y son más fáciles de purificar. Aunque este tipo de moléculas tienen utilidad en el campo de los materiales dadores, aceptores y en diadas D/A, su desarrollo ha sido mayor en el campo de los dadores, ya que el fullereno y sus derivados siguen dominando el campo de los aceptores.^[3]

Las principales ventajas de las “D-A *small molecules*” son:

- Son moléculas generalmente sencillas de purificar.
- Debido a la banda de transferencia de carga entre los fragmentos dador y aceptor, es posible la absorción en el espectro a longitudes de onda mayores.
- Según la elección de los fragmentos dador y aceptor de la molécula final es posible controlar los niveles de energía (HOMO, LUMO).

Del conjunto de “*small molecules*” dadoras estudiadas hasta ahora^[4] podemos destacar: colorantes (como ftalocianinas, subftalocianinas, merocianinas), oligotiofenos y derivados de trifénilamina. Como fragmentos aceptores en estas moléculas se ha utilizado ampliamente la unidad dicianometileno, diceto-pirrolópirrol, y también se han incluido anillos π-deficientes como la unidad de benzotiadiazol. Las mejores eficiencias conseguidas para BHJ hasta el momento rondan entre el 7 y el 12%.^[5]

En el grupo de investigación donde he realizado el Trabajo de Fin de Grado (TFG) existe una gran experiencia a la hora de diseñar sistemas Dador-π-Aceptor, derivados de 4H-piranilideno como unidad dadora (Figura 1.2), con elevada transferencia de carga, para aplicaciones en Óptica No Lineal de segundo orden^[6] y en celdas solares sensibilizadas por un colorante (DSSCs).^[7] 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 piranilideno como dador.

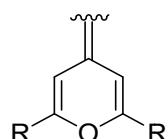


Figura 1.2 Unidad de 4H-piranilideno.

2. Objetivos y

Planteamiento del

trabajo

2. Objetivos y planteamiento del trabajo

Para este TFG se ha planteado la síntesis, caracterización y estudio de “D-A small molecules”, que en una etapa posterior se incorporarían en la preparación de celdas orgánicas de tipo BHJ.

La estructura general de las moléculas es la representada en la Figura 2.1. Se trata de moléculas Dador-Espaciador π -Aceptor (D- π -A) con forma de V que pueden tener una transferencia de carga en dos dimensiones. Serán de dos tipos, según contengan una o dos unidades aceptoras.

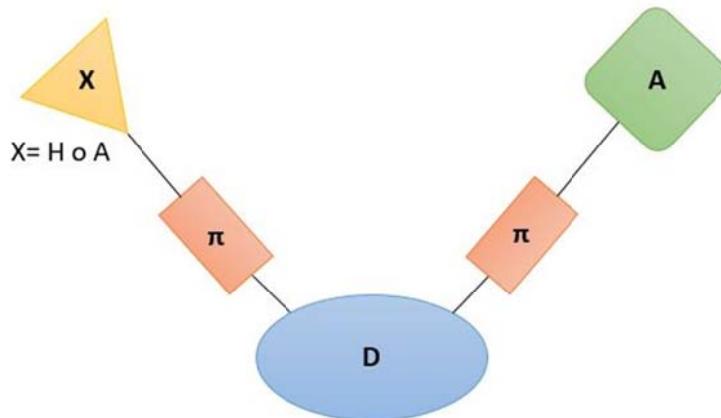


Figura 2.1. Estructura general de las moléculas objetivo.

En las moléculas finales:

- La parte dadora será un anillo 2,6-di-*terc*-butil-4H-piranilideno (Figura 2.2). Como se ha mencionado en la Introducción, este dador ha sido ampliamente utilizado en el grupo de investigación para moléculas con similar estructura. La presencia de los grupos *terc*-butilo favorecerá la solubilidad de los productos finales.
- Una unidad de ditiofenilmetileno actuará como espaciador π (Figura 2.2.). La incorporación de anillos de tiofeno en sistemas conjugados es una estrategia ampliamente utilizada debido a que mejoran la estabilidad química y térmica frente a una cadena poliénica, y a su menor aromaticidad respecto de un anillo de benceno.

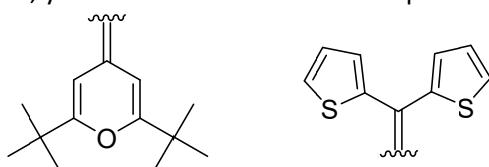
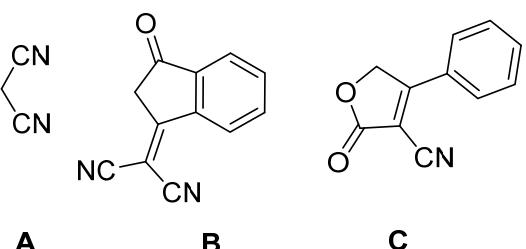


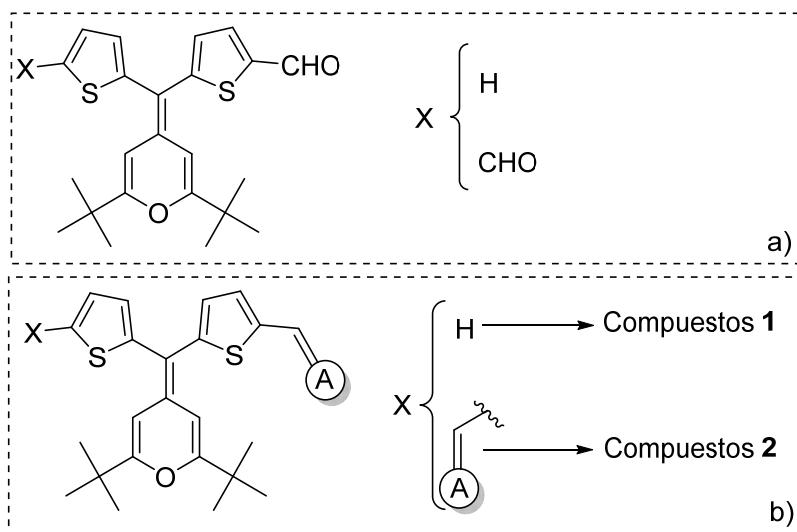
Figura 2.2. Anillo dador (izquierda) y espaciador π (derecha)

- Se han elegido tres grupos aceptores (Figura 2.3.). Para su elección se ha tenido en cuenta que uno de los requerimientos para este tipo de moléculas es que su LUMO debe poseer mayor energía (~0,3 eV) que el LUMO de la molécula que actúa como acceptor,^[1b] para facilitar la transferencia de electrones. Así, los aceptores de la Figura 2.3. son “débiles”, para que al unirlos al sistema π , no den lugar a una estabilidad excesiva del LUMO de las moléculas finales.

**Figura 2.3.** Aceptores utilizados

El trabajo a realizar en este TFG puede diferenciarse en varias partes:

- Síntesis de las moléculas:** Se realizará la síntesis de las seis moléculas objetivo (Figura 2.4.b), a partir de los aldehídos correspondientes (Figura 2.4.a) mediante condensaciones de Knoevenagel. Para la preparación de dichos aldehídos se utilizará una reacción de tipo Wittig, seguida de una reacción Vilsmeier-Haack. Las moléculas finales compartirán el mismo grupo dador y espaciador π , diferenciándose en la parte aceptora (una o dos unidades; y tipo de aceptor).
- Para identificar los compuestos finales a lo largo de la Memoria se va a emplear un código que indique el número de unidades acceptoras: una (**1**) o dos (**2**) y una letra (**A**, **B**, **C**) que corresponderá con el aceptor empleado.

**Figura 2.4.** Estructura general de los aldehídos precursores (a) y de las moléculas objetivo (b).

- Caracterización** de las moléculas sintetizadas por técnicas espectroscópicas habituales en Química Orgánica ($^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$, IR y EM-HR).
- Estudio de las propiedades ópticas** mediante UV-visible y **de las propiedades electroquímicas** mediante Voltametría Cíclica (VC) de las moléculas finales.
- Estimación de la idoneidad** de las moléculas finales para aplicaciones fotovoltaicas, a partir de los datos de VC.

3. Discusión de

Resultados

3. Discusión de resultados

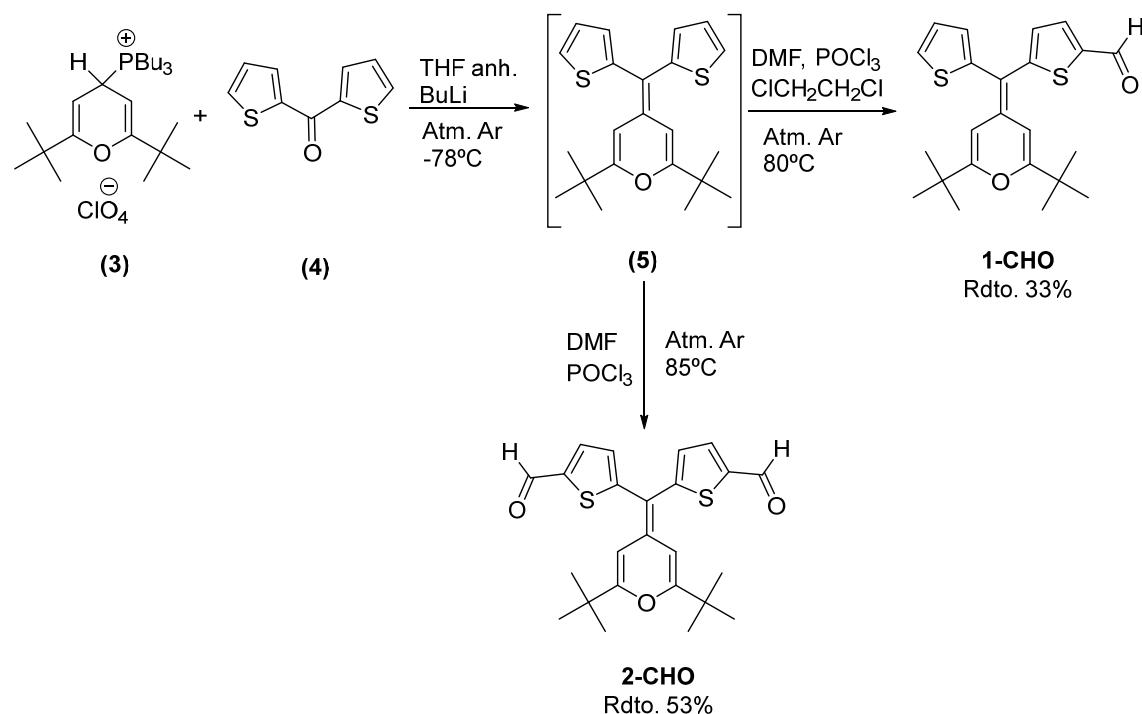
3.1. Síntesis

3.1.1. Síntesis de los aldehídos de partida

Los aldehídos precursores de las moléculas objetivo se prepararon a partir del intermedio **5**^[8] (Esquema 3.1.) que una vez sintetizado y purificado se hace reaccionar a continuación. Este intermedio se sintetizó mediante una reacción de Wittig entre perclorato de tributil(2,6-diterc-butil-4H-piran-4-il)fosfonio (**3**) y di(tiofen-2-il)metanona (**4**), comercial, utilizando BuLi como base. La sal **3** fue anteriormente sintetizada por el grupo de investigación, mediante reacción de perclorato de 2,6-diterc-butilpirilio y tributilfosfina.^[9]

Antes de realizar la reacción de formilación fue necesaria la purificación del intermedio **5** por filtración rápida sobre una capa de sílice. Este proceso debe hacerse rápidamente ya que el intermedio **5** no es muy estable.

El segundo paso es la incorporación del grupo formilo mediante una reacción de Vilsmeier-Haack^[10] (Esquema 3.1.). En este tipo de reacción se forma un catión iminio o reactivo de Vilsmeier que es altamente electrófilo, produciendo la consecuente sustitución electrófila aromática en el anillo aromático activado (en este caso, el tiofeno). Se forma entonces un intermedio iónico iminio que se hidroliza durante el tratamiento para dar el aldehído final.



Esquema 3.1. Síntesis de los aldehídos de partida

Modificando las condiciones de la reacción de formilación se puede favorecer la mono o la doble sustitución. La temperatura y tiempo empleados son similares en ambos casos, pero la utilización de dicloroetano como disolvente favorece la formación del producto

monosustituido (**1-CHO**) ya que se produce la dilución de los reactivos. Por otro lado, si doblamos la cantidad de reactivos y eliminamos el uso de dicloroetano se favorece la formación del dialdehído (**2-CHO**).

En ambos casos, tras el tratamiento del crudo correspondiente (adición sobre una disolución saturada de acetato de sodio y extracción en acetato de etilo), debe realizarse una purificación mediante cromatografía de columna en sílice. En el caso de **2-CHO** se obtienen también trazas del monoaldehído **1-CHO**.

3.1.2. Aceptores utilizados

Los aceptores utilizados para la síntesis de las moléculas finales han sido (Figura 3.1.): malononitrilo (**A**), 3-dicianovinilindan-1-ona (**B**) y 2-oxo-4-fenil-2,5-dihidrofuran-3-carbonitrilo (**C**).

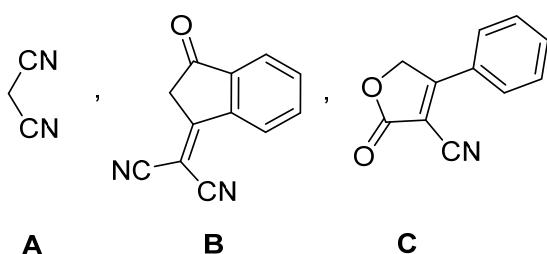


Figura 3.1. Aceptores utilizados

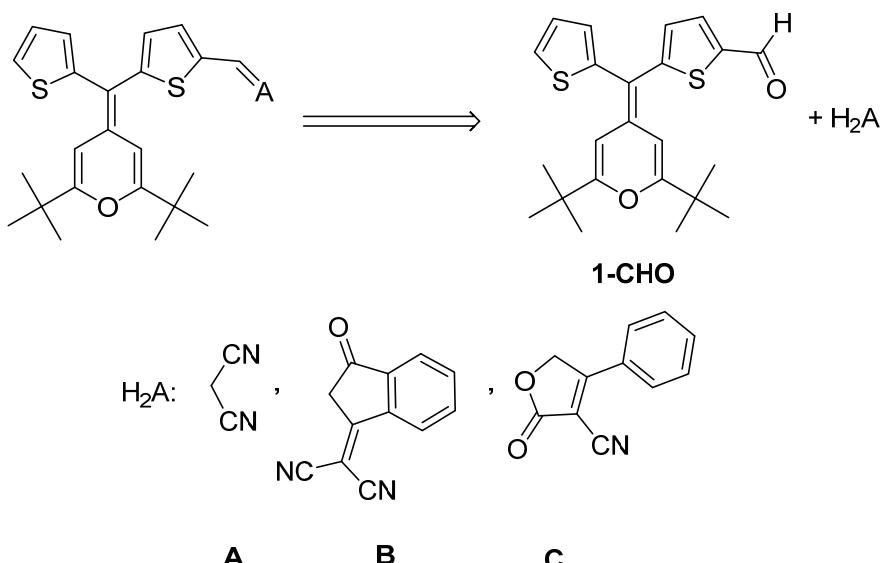
El aceptor **A** es un producto comercial. El aceptor **B** fue sintetizado por el grupo de investigación mediante una reacción de Knoevenagel entre 1,3-indandiona y malononitrilo utilizando acetato de sodio como base.^[11] El aceptor **C** también fue sintetizado previamente partiendo de ácido cianoacético y bromoacetofenona en medio básico mediante una reacción de sustitución nucleófila seguida de una ciclación intramolecular de tipo Knoevenagel.^[12]

Como se ha comentado en el apartado 2, el motivo de la elección de estas tres unidades aceptoras se debe a que son considerados “aceptores débiles” y se espera no contribuyan a una excesiva estabilidad del LUMO de los compuestos finales.

3.1.3. Síntesis de los productos finales: Dador-π-Aceptor

3.1.3.1. Síntesis de los productos con una unidad aceptora

La síntesis de los productos finales con una unidad aceptora se realizó mediante reacciones de tipo Knoevenagel. Estas reacciones consisten en una adición nucleófila de un metileno activo sobre el carbonilo. El aceptor correspondiente se desprotona para generar un carbanión que ataca nucleofílicamente al aldehído, produciéndose después la deshidratación para formar un compuesto insaturado. Un esquema retrosintético general de los procesos que se llevaron a cabo se presenta en el Esquema 3.2.:

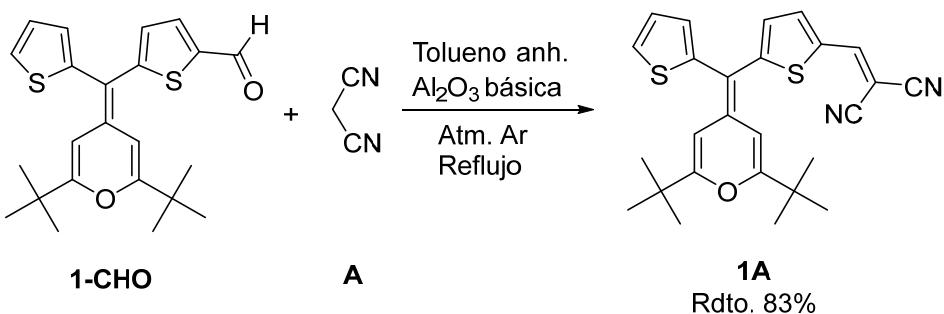


Esquema 3.2. Esquema retrosintético para la síntesis de los productos con una unidad aceptora.

Como podemos observar, los aceptores **B** y **C** cuentan con un mayor impedimento estérico, por lo que es de esperar que el tiempo de reacción para ellos sea mayor que para el acceptor **A**.

Para cada acceptor se han utilizado unas condiciones de reacción descritas en la bibliografía con otros tipos de aldehídos.^[13] Todas las reacciones se siguieron por cromatografía de capa fina (CCF).

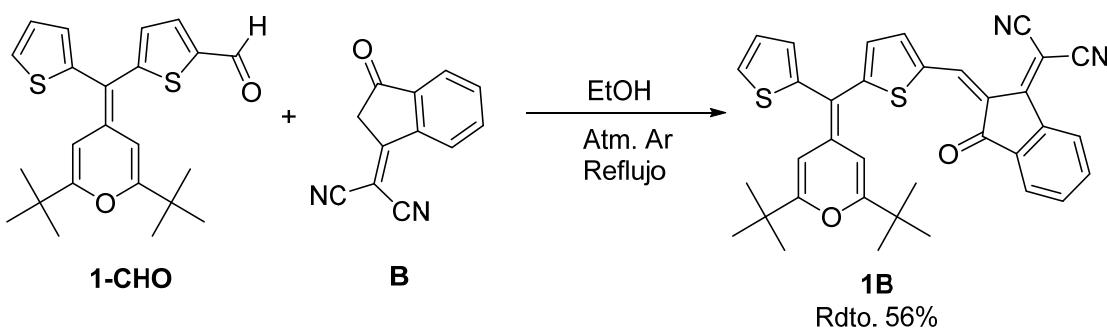
La reacción con malononitrilo (**A**) se llevó a cabo^[13a] utilizando tolueno anhídrico como disolvente y alúmina básica (Esquema 3.3.). El avance de la reacción se pudo observar por el cambio de coloración que se produjo a los pocos minutos, pasando de un color amarillento inicial a un color granate rojizo.



Esquema 3.3. Síntesis del compuesto **1A**

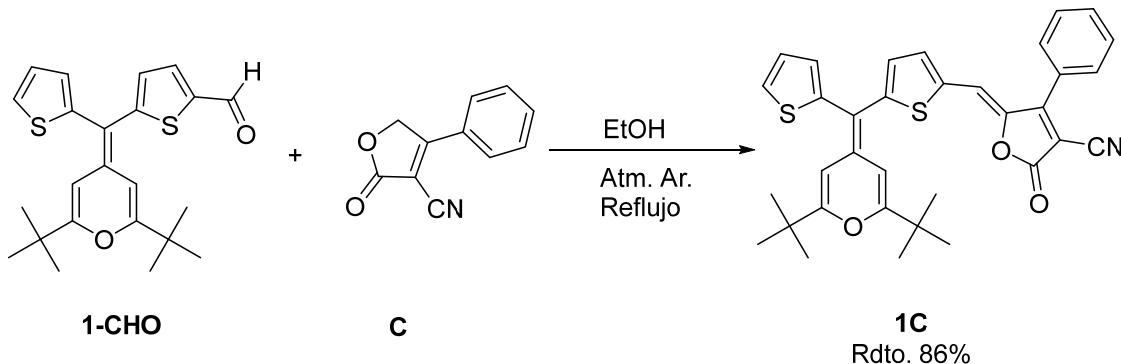
Tras la evaporación del disolvente, se purificó **1A** mediante cromatografía de columna en sílice.

La reacción con 3-dianovinilindan-1-ona (**B**) (Esquema 3.4.) se llevó a cabo^[13b] calentando en EtOH a reflujo bajo atmósfera de argón.

Esquema 3.4. Síntesis del compuesto **1B**

Después de la evaporación del disolvente, es necesaria la purificación del crudo de reacción mediante una cromatografía en columna de sílice.

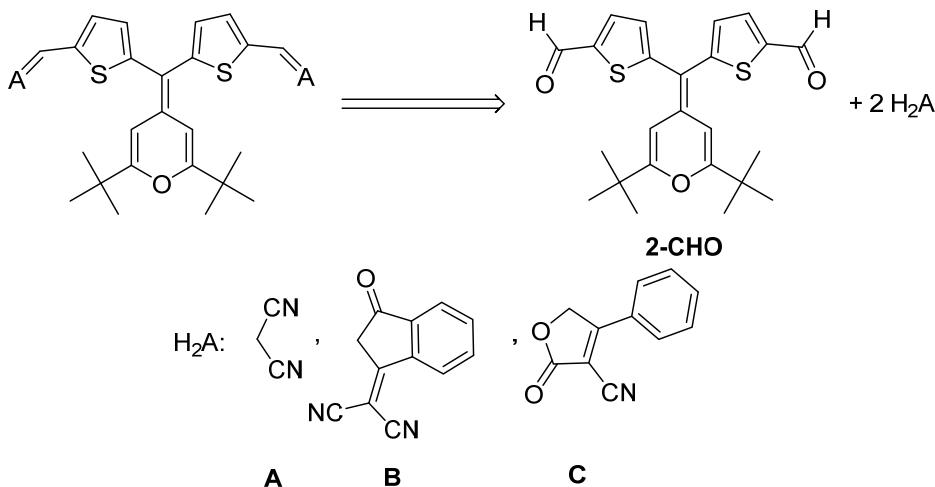
Por último, la reacción del aldehído **1-CHO** con 2-oxo-4-fenil-2,5-dihidrofuran-3-carbonitrilo (**C**) también se realizó^[6c] en EtOH a refugio (Esquema 3.5.).

Esquema 3.5. Síntesis del compuesto **1C**

En esta ocasión, el producto se aisló por filtración y lavados en frío con distintos disolventes. (Ver Parte Experimental)

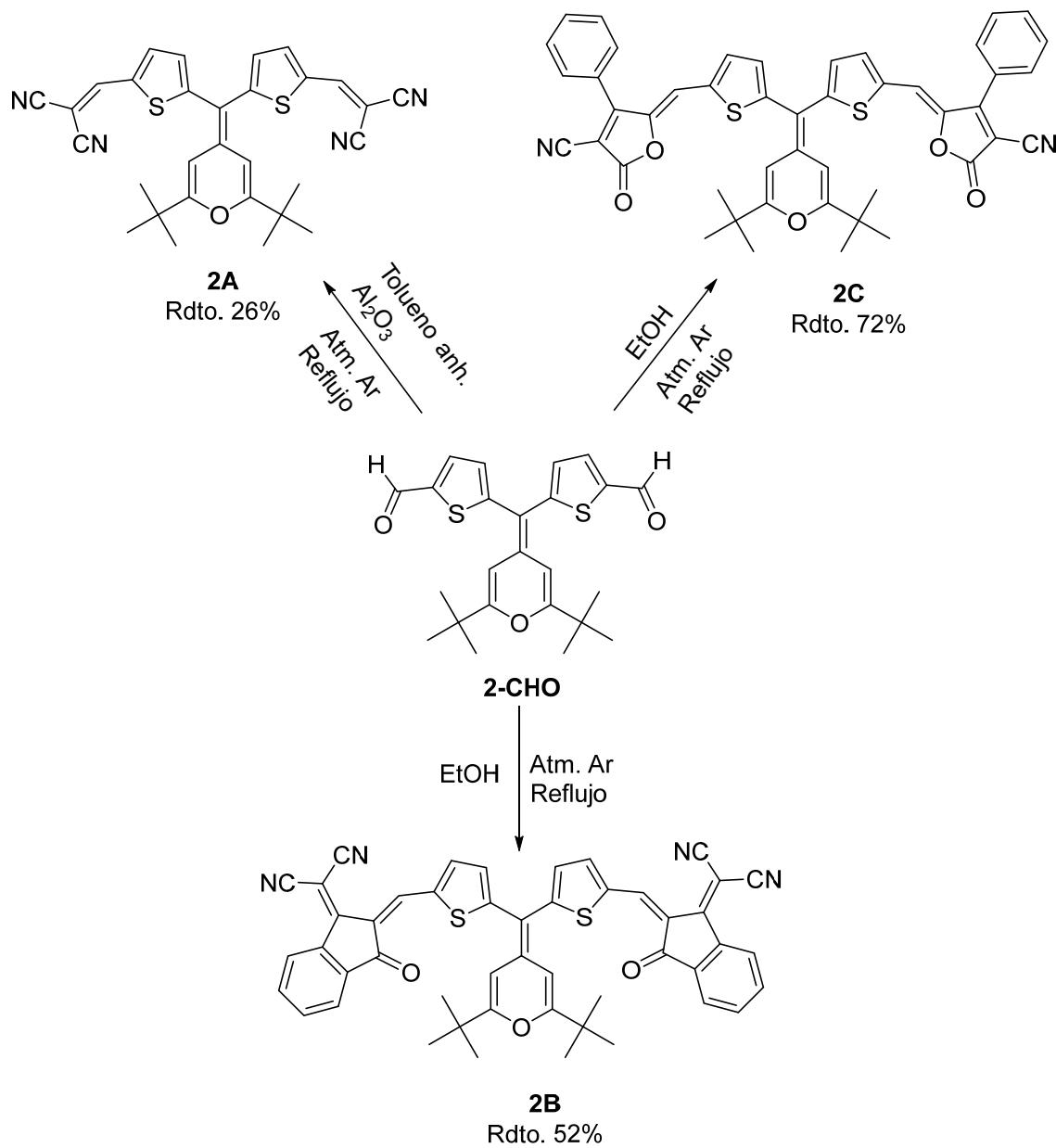
3.1.3.2. Síntesis de los productos con dos unidades aceptoras

Para estos compuestos se opera de forma similar al método utilizado para la síntesis de los anteriores. En el Esquema 3.6 se representa el esquema retrosintético correspondiente:



Esquema 3.6. Esquema retrosintético para las moléculas con dos unidades aceptoras.

Las condiciones de reacción son muy similares a las utilizadas en los productos con una unidad aceptora (Esquema 3.7): se aumentó el tiempo de reacción y la cantidad de aceptor utilizado para favorecer la doble condensación.



Esquema 3.7. Síntesis de los productos con dos unidades aceptoras

El tiempo de reacción en el caso de **2A** fue de 48h frente a 1h de su análogo con una unidad aceptora (**1A**). Se intentó purificar mediante lavados fríos con distintos disolventes, pero no fue posible su completa purificación por lo que se llevó a cabo una columna cromatográfica. Todo esto ocasionó un descenso en su rendimiento con respecto al esperado.

Para **2B** el aumento del tiempo de reacción fue el más notable de todos, pasando de 14h en **1B** a 5 días en **2B**. Este producto se volvió a intentar purificar mediante lavados fríos con distintos disolventes, pero dado que no se consiguió la eliminación total de las impurezas se realizó una purificación con cromatografía de columna.

Por último, en el caso de **2C** la purificación mediante lavados en frío fue satisfactoria y por tanto se evitó la realización de una columna cromatográfica. El aumento del tiempo de reacción para este compuesto no fue tan grande como el caso anterior siendo de 72h frente a las 48h que fueron necesarias para el análogo con una unidad aceptora.

3.2. Determinación estructural por Rayos X

Se han podido preparar monocrystals de los productos **1A** y **1B** para su determinación estructural por Rayos X. La resolución de las estructuras ha sido llevada a cabo por la Dra. Beatriz Diosdado, del Servicio de Rayos X y Análisis por Fluorescencia (UZ), a la que agradecemos su colaboración.

El cristal de **1A** se obtuvo disolviendo una muestra en DCM y colocándola bajo atmósfera de hexano. Los cristales obtenidos resultaron de buena calidad por lo que la resolución de la estructura apropiada. El grupo espacial encontrado es P21/n. La estructura obtenida está representada en la Figura 3.2 (Ver información complementaria en el Anexo).

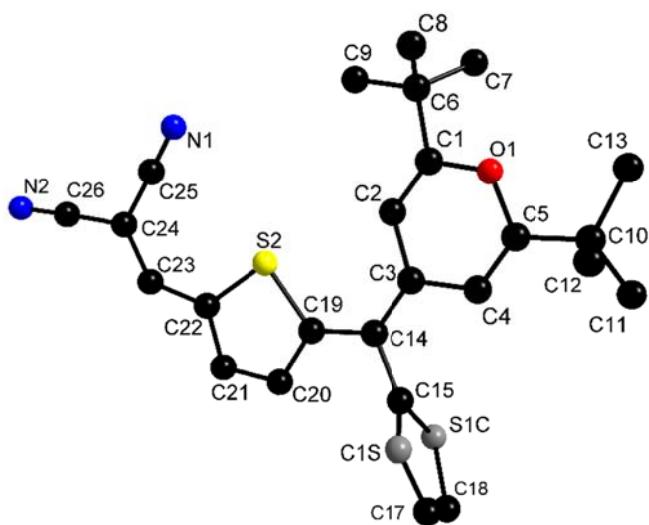


Figura 3.2. Estructura de **1A**.

La información que podemos destacar es la siguiente:

- El enlace C22-C23, que conecta el tiofeno con el acceptor, presenta una conformación *s-trans*, como la encontrada en un compuesto análogo a **1A**, sin el anillo adicional de tiofeno.^[14]
- El sistema π conjugado es esencialmente plano, ya que se ha encontrado que el ángulo entre los planos principales del anillo dador y el tiofeno al que está unido el acceptor es de **6,8°**, y el ángulo entre los planos de dicho tiofeno (S2) y la unidad dicianometileno es de **9,6°**.
- El otro anillo de tiofeno (S1) se dispone de forma casi perpendicular al sistema conjugado (Figura 3.3). El plano que contiene este tiofeno forma un ángulo de **77,2°** con respecto al del anillo dador y de **82,7°** con respecto al del tiofeno del sistema conjugado.

- Se ha observado que el tiofeno (**S1**) quasi-perpendicular posee desorden, es decir, hay moléculas en las que el átomo de azufre está orientado hacia el anillo de pirano (77%; **S1C**) y otras en las que está orientado hacia afuera (23%; **C1S**). Esto se debe a la libertad de giro del enlace C14-C15 al que se encuentra unido dicho anillo.

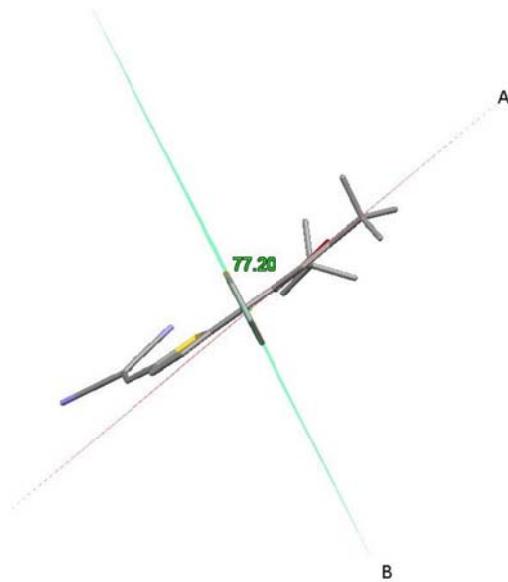


Figura 3.3. Visualización del ángulo formado entre el plano principal del dador (marcado como A) y el plano principal del anillo de tiofeno adicional (denominado B) en la estructura del compuesto **1A**.

Para la obtención del cristal de **1B** se preparó una disolución en acetona que se colocó bajo atmósfera de hexano. Los cristales obtenidos fueron de baja calidad por lo que se obtuvieron reflexiones débiles y datos poco intensos, por tanto la precisión en las distancias es pequeña. El grupo espacial es también P21/n. La estructura obtenida del producto puede verse en la Figura 3.4.

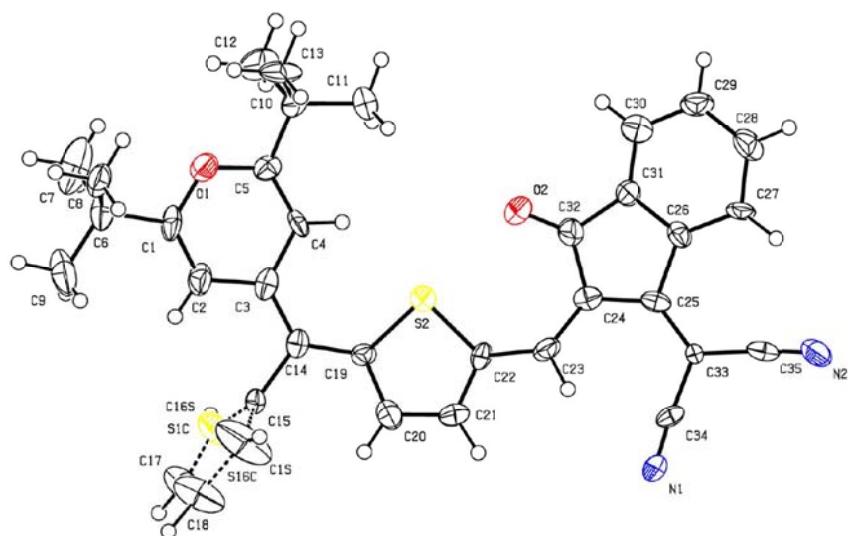


Figura 3.4. Estructura de **1B**.

Sin embargo, teniendo en cuenta lo observado para el compuesto anterior de estructura análoga, también podemos obtener la siguiente información:

- El doble enlace formado durante la reacción de Knoevenagel es de configuración Z. Además, la conformación del enlace C22-C23 que conecta el tiofeno con el aceptor es *s-trans* por lo que las moléculas con el aceptor **B** a lo largo de la Memoria se han dibujado así.
- El sistema π no es totalmente plano y el ángulo entre el plano principal del anillo dador y el del tiofeno al que está unido el aceptor es de **15,6°** y el de este tiofeno con el plano principal del aceptor es de **5,67°**.
- Nuevamente se encuentra que el otro anillo de tiofeno (S1) se dispone de forma casi perpendicular al sistema π , presentando un ángulo de **85°** con el plano que contiene el anillo dador y de **71°** con el otro tiofeno (S2). Además, se vuelve a observar que este tiofeno (S1) presenta desorden (S1C, C1S).

Como no se consiguieron cristales de ningún compuesto **2**, para tener más información acerca de la disposición espacial de dichas moléculas, el Dr. Jesús Orduna, de nuestro grupo de investigación, realizó un cálculo de la geometría de **1A** y **2A** (Figuras 8.50 y 8.51 del Anexo) en DCM (método CPCM M062x/6-31G*) concluyendo:

- El sistema conjugado en el compuesto **1A** se desvía más de la planaridad que lo observado en la estructura de rayos X.
- El compuesto **2A** presenta un eje de simetría C_2 y el ángulo encontrado entre los planos principales del anillo de pirano y cualquiera de los dos tiofenos es de **51°**.

3.3 Estudio de propiedades

3.3.1 Propiedades ópticas

Las moléculas orgánicas utilizadas en aplicaciones fotovoltaicas deben presentar absorción en la mayor parte posible del espectro solar. Con objeto de estudiar las propiedades ópticas de los productos, se realizaron los espectros de UV-vis correspondientes (todos los espectros están recogidos en el Anexo). El estudio se realiza en tres disolventes de diferente polaridad (DCM, DMF y dioxano) para evaluar el efecto del mismo (Tabla 3.1.).

Tabla 3.1. Propiedades ópticas.

Compuesto	DCM		DMF		Dioxano	
	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)
1A	562	35811	545	31878	533	31874
1B	701	63170	686	43110	669	53015
1C	645	38406	613	31197	603	30205
2A	547	33026	531	26263	521	26153
2B	693	57445	690	-	661	-
2C	626	40131	597	35355	592	34628

Para **2B** en DMF y dioxano no se consiguió obtener un valor del coeficiente de extinción molar ya que la solubilidad del producto en esos disolventes era muy baja.

Según estos resultados podemos concluir:

- Todos los compuestos presentan bandas anchas, características de los compuestos con estructura dador- π -aceptor, correspondientes a la transferencia de carga intramolecular que tiene lugar entre la parte dadora de la molécula y la aceptora.
- En cuanto a la influencia del aceptor, tanto para los derivados con una unidad aceptora como con dos, se observa que $\lambda_{MAX}(\mathbf{B}) > \lambda_{MAX}(\mathbf{C}) > \lambda_{MAX}(\mathbf{A})$. Además, los derivados **B** presentan los valores más altos de coeficiente de extinción molar.
- Respecto a la presencia de una o dos unidades aceptora en la molécula final, se observa que salvo **1B** y **2B** en DMF, que presentan absorción a longitudes de onda similares, en el resto de los casos, se cumple $\lambda_{MAX}(\mathbf{2}) < \lambda_{MAX}(\mathbf{1})$. Esto se debe a que los compuestos con dos unidades aceptoras poseen un sistema π menos plano que los análogos con una unidad aceptora.
- Si comparamos los disolventes, podemos ver solvatocromismo positivo al pasar de dioxano a DCM. Pero, si comparamos DCM y DMF este efecto es negativo, ya que pasamos a longitudes de onda menores. Este tipo de comportamiento se ha encontrado en otros sistemas dador- π -aceptor, derivados de 4H-piranilideno^[15] o con otro tipo de dador.^[16]
- Con el objeto de estudiar el efecto del anillo de tiofeno, posicionado de manera cuasi-perpendicular en los derivados **1**, podemos comparar **1A** con su análogo sin dicho anillo (**6**)^[14] (Figura 3.5.), que se ha comentado en el apartado 3.2. (Determinación estructural por Rayos X).

Al comparar los valores de λ_{MAX} en cualquiera de los tres disolventes estudiados, se observa que la presencia del anillo de tiofeno adicional implica un ligero desplazamiento hipsocrómico de la banda de transferencia de carga. Esto puede estar relacionado con el hecho de que la presencia de dicho anillo desvía ligeramente el sistema conjugado de la planaridad (ver apartado 3.2.), mientras que la estructura de rayos X del compuesto **6** muestra un sistema π completamente plano.^[14]

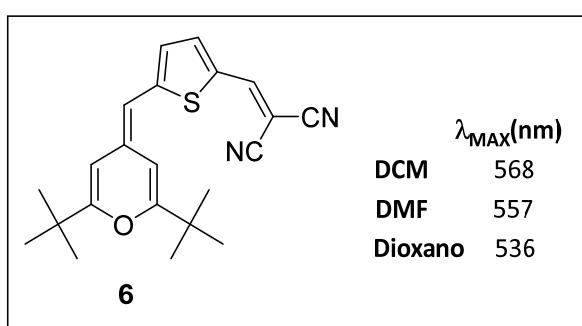


Figura 3.5. Estructura del compuesto **6** y datos de absorción UV-Visible.

3.3.2 Propiedades electroquímicas

El estudio de las propiedades electroquímicas de los seis productos finales se ha llevado a cabo mediante Voltamperometría Cíclica (todos los voltamperogramas se recogen en el Anexo). Los datos obtenidos pueden observarse en la Tabla 3.2.

Las condiciones experimentales para obtener las medidas fueron las siguientes: *sal de fondo*: Bu₄NPF₆ 0,1 M; *disolvente*: DCM; *temperatura ambiente*; *electrodos utilizados*: electrodo de trabajo (grafito), electrodo de referencia (Ag/AgCl) y contraelectrodo (Pt); *concentración de producto*: 5x10⁻⁴ M; *velocidad de barrido*: 0,1 V/s. En estas condiciones el potencial redox del ferroceno es $E_{1/2}=0,45$ V.

Tabla 3.2. Propiedades electroquímicas

Compuesto	$E_{\text{ox}}^{1/2}$ (V)	E_{red} (V)
1A	0,73; 1,04	-1,18
1B	0,70; 0,98	-0,78
1C	0,64; 0,92	-0,87
2A	0,88; 1,29	-1,16
2B	0,77; 1,09	-0,68; -0,78
2C	0,68; 0,95	-0,82

A vista de los resultados se puede deducir que:

- Todos los productos estudiados presentan dos ondas de oxidación reversibles y una onda de reducción irreversible. La onda de reducción corresponde al aceptor presente en las moléculas. En cuanto a las ondas de oxidación, la primera de ellas pertenece a la oxidación del anillo de piranilideno, y la segunda al espaciador heterocíclico.
- Se puede observar que los compuestos con una unidad aceptora presentan valores de E_{ox} menores que los correspondientes análogos con dos unidades aceptoras, pudiendo explicarse porque el sistema π conjugado en los compuestos **1** es más plano, y el catión-radical formado inicialmente estará más estabilizado. Por otro lado, parece que esa variación estructural no afecta mucho al valor de $|E_{\text{red}}|$, salvo en la pareja **1B/2B**.
- En cuanto a la variación del aceptor, podemos ver que tanto para los compuestos **1** como **2** se observa: $|E_{\text{red}}(\mathbf{B})| < |E_{\text{red}}(\mathbf{C})| < |E_{\text{red}}(\mathbf{A})|$. Según estos resultados, **B** es el mejor aceptor redox.

3.3.3. Estimación de la adecuación de las moléculas para aplicaciones fotovoltaicas en celdas BHJ

Para las moléculas usadas como componente dador en celdas de heterounión masiva es necesaria la estimación de los valores de energía del HOMO y del LUMO de las mismas. Esta estimación es importante ya que el valor del LUMO debe ser superior al 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. ^[1b]

La energía de estos orbitales se relaciona con los valores de potenciales de oxidación (HOMO) y reducción (LUMO), 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 correspondiente con el eje de abscisas.

En la Figura 3.6. se representa, a modo de ejemplo, el voltamperograma de la molécula **2C** y cómo se obtienen los potenciales “onset”.

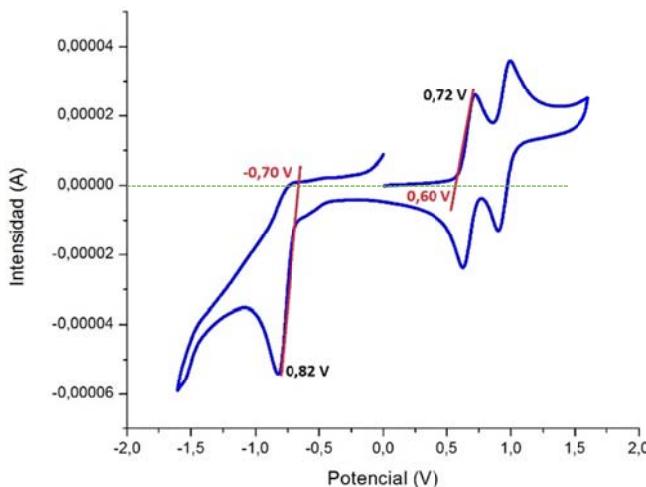


Figura 3.6. Voltamperograma del compuesto **2C**, incluyendo los valores de los potenciales “onset”.

Los datos obtenidos para las moléculas finales se recogen en la Tabla 3.3.:

Tabla 3.3. Potenciales “onset” obtenidos para los productos finales y estimaciones de la energía del HOMO y el LUMO.

Compuesto	$E_{\text{ox, onset}} \text{ (V)}$	$E_{\text{red, onset}} \text{ (V)}$	E. HOMO (eV)	E. LUMO (eV)
1A	0,62	-0,52	-5,02	-3,88
1B	0,58	-0,60	-4,98	-3,80
1C	0,53	-0,72	-4,93	-3,68
2A	0,74	-0,83	-5,14	-3,57
2B	0,66	-0,56	-5,06	-3,84
2C	0,60	-0,70	-5,00	-3,70

Hay muchas escalas que relacionan los valores de potenciales con las energías de estos orbitales y hay que tener cuidado a la hora de interpretar los resultados ya que en ellas no se incluye la influencia del disolvente o del electrolito soporte utilizado en la VC.^[17]

Las relaciones empíricas empleadas son:^[15]

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

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

Las estimaciones de las energías del HOMO/LUMO realizadas se recogen en la Tabla 3.3.

Los valores de energía del HOMO obtenidos para todas las moléculas son los adecuados, ya que son muy similares (en torno a -5 eV) al de otras moléculas empleadas para BHJ. En cuanto a los correspondientes valores de energía del LUMO obtenidos, son válidos, ya que están por encima del valor correspondiente para un derivado de C₆₀ ampliamente utilizado en este tipo de celdas: PCBM ([6,6]fenil-C₆₁-butirato de metilo): -4,3 eV (Figura 3.7.)^[18]

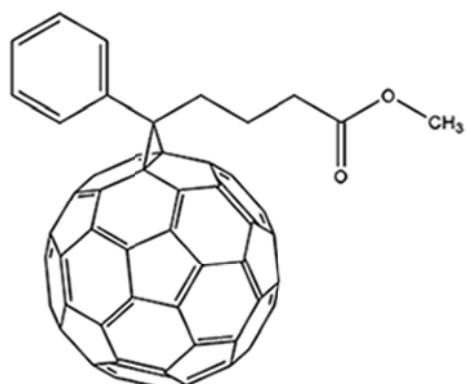


Figura 3.7. Estructura del compuesto PCBM.

Los compuestos **2** presentan valores de energía del HOMO más negativos, y por tanto, más adecuados para esta aplicación. Estos resultados concuerdan, obviamente, con los potenciales de la Tabla 3.2., ya que los compuestos **2** poseían mayor E_{ox} que los análogos con una unidad aceptora y por tanto es lógico que tengan un HOMO más estable.

Una vez preparadas y estudiadas las moléculas presentadas en el TFG, el siguiente paso será la preparación de los dispositivos solares correspondientes, en colaboración con el grupo de investigación del Dr. Philippe Blanchard de la Universidad de Angers (Francia).

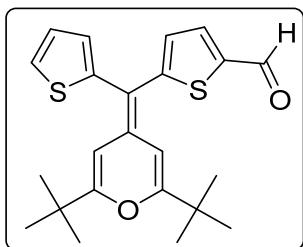
4. Parte

experimental

4. Parte experimental

4.1 Síntesis de los aldehídos

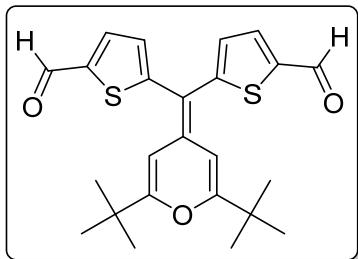
5-((2,6-diterc-butil-4H-piran-4-iliden)(tiofen-2-il)metil)tiofen-2-carbaldehído (1-CHO)



Sobre una disolución de 714 mg (1,44 mmol) de perclorato de tributil(2,6-diterc-butil-4H-piran-4-il)fosfonio (**3**) disueltos en 12 mL de THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón, se añaden 0,64 mL de BuLi 2,5 M (1,60 mmol), volviéndose la disolución naranja. Tras 15 minutos de agitación a -78°C se añaden 221,8 mg (1,14 mmol) de di(tiofen-2-il)metanona (**4**) disueltos en 8,5 mL de THF anhidro, pasando la disolución a marrón oscuro. Tras 30 minutos de agitación a -78°C, se deja alcanzar temperatura ambiente durante 3h. A continuación, se añaden 15 mL de una disolución saturada de NH₄Cl y 15 mL de DCM. Se separa la fase orgánica y la fase acuosa se extrae con DCM (2×15 mL). Las fases orgánicas se juntan, se secan con MgSO₄ y se evaporan. El crudo se purifica por filtración rápida a través de una capa de sílice, utilizando primero hexano y después una mezcla hexano/acetato de etilo 9:1. Se obtienen 341 mg (0,92 mmol) de 2,6-diterc-butil-4-di(tiofen-2-il)-metileno-4H-pirano (**5**), un sólido anaranjado que se hace reaccionar a continuación.

El sólido se disuelve en 13 mL de dicloroetano y se añaden 92,2 μL (1.19 mmol) de DMF bajo atmósfera de argón. A esta disolución, se le añaden lentamente 105,4 μL (1,12 mmol) de cloruro de fosforilo a 0°C. La mezcla se calienta a 80°C durante 14 horas en atmósfera de argón. Se deja enfriar y la mezcla se añade gota a gota sobre una disolución saturada de acetato de sodio y se agita durante 20 min, pasando la disolución a amarilla. Se añaden 10 mL de acetato de etilo y se deja agitar durante otros 5 min más. Esta disolución se pasa a un embudo de decantación, se separa la fase orgánica y la fase acuosa se extrae con DCM (3×15 mL). Se juntan las fases orgánicas, se secan con MgSO₄ y se evaporan. El producto se purifica mediante una columna cromatográfica en sílice utilizando una mezcla hexano/DCM 9,5:0,5 como eluyente. Se obtienen 121,9 mg de un sólido amarillento. (Rdto. 33%)

Pf (°C) 192-194. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3094 (Csp²-H), 2962 (Csp³-H), 1664 (C=O), 1645, 1550 y 1502 (C=C Ar.). ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ(ppm) 1,14 (s, 9 H), 1,23 (s, 9 H), 5,96 (d, J = 2,2 Hz, 1 H), 6,55 (d, J = 2,2 Hz, 1 H), 6,91 (dd, J = 3,5 y 1,2 Hz, 1 H), 6,93 (d, J = 4,0 Hz, 1 H), 7,06 (dd, J = 5,2 y 3,5 Hz, 1 H), 7,34 (dd, J = 5,2 y 1,2 Hz, 1 H), 7,62 (d, J = 4,0 Hz, 1 H), 9,77 (s, 1 H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 28,1, 28,2, 36,2, 36,4, 101,1, 102,5, 106,7, 126,2, 127,1, 127,6, 128,2, 134,5, 137,3, 140,7, 144,0, 156,8, 165,6, 166,5, 182,7. EM-HR (ESI⁺): m/z 399,1452 [M+H]⁺ (calculado para C₂₃H₂₇O₂S₂: 399,1447).

5,5'-((2,6-diterc-butil-4H-piran-4-iliden)metilen)bis(tiofen-2-carbaldehido) (2-CHO)

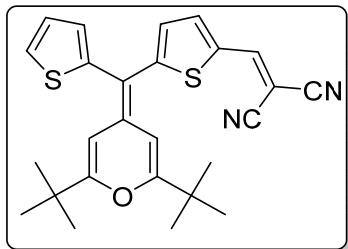
Sobre una disolución de 712 mg (1,44 mmol) de perclorato de tributil(2,6-diterc-butil-4*H*-piran-4-il)fosfonio (**3**) disuelto en 12 mL de THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón, se añaden 1,00 mL de BuLi 1,6 M (1,60 mmol), volviéndose la disolución naranja. Tras 15 minutos de agitación a -78°C se añaden 222,9 mg (1,14 mmol) de di(tiofen-2-il)metanona (**4**) disueltos en 8,5 mL de THF anhidro, pasando la disolución a marrón oscuro. Tras 30 minutos de agitación a -78°C, se deja alcanzar temperatura ambiente durante 3h. A continuación, se añaden 15 mL de una disolución saturada de NH₄Cl y 15 mL de DCM. Se separa la fase orgánica y la fase acuosa se extrae con DCM (2×15 mL). Las fases orgánicas se juntan, se secan con MgSO₄ y se evaporan. El crudo se purifica por filtración rápida a través de una capa de sílice, utilizando primero hexano y después una mezcla hexano/acetato de etilo 9:1. Se obtiene el sólido anaranjado (**5**), que reacciona en la siguiente etapa.

El sólido se disuelve en 1,5 mL de DMF (19,26 mmol) y se añaden lentamente 206 µL (2,22 mmol) de cloruro de fosforilo a 0°C y bajo atmósfera de argón. La mezcla se calienta a 85°C durante 30 minutos y entonces se añaden 0,66 mL DMF (8,50 mmol) y 206 µL (2,22 mmol) de cloruro de fosforilo a 0°C. La mezcla se calienta a 85°C durante 14 horas en atmósfera de argón. Se deja enfriar y se añade gota a gota sobre una disolución saturada de acetato de sodio y se agita durante 20 min, pasando la disolución a amarilla. Se añaden entonces 15 mL de DCM y se deja agitar 5 minutos más. Esta disolución se pasa a un embudo de decantación, se separa la fase orgánica y la fase acuosa se extrae con DCM (3×15 mL). Las fases orgánicas se juntan, se secan con MgSO₄ y se evaporan. El sólido resultante es purificado por cromatografía de columna en sílice utilizando como eluyente hexano/acetato de etilo 8,5:1,5. Se obtienen 260 mg de un sólido anaranjado. (Rdto. 53%)

Pf (°C) 209-211. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3076 (Csp²-H), 2966 (Csp³-H), 2722 y 2780 (O=C-H), 1654 (C=O), 1594, 1531 y 1514 (C=C Ar.). ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 1,18 (s, 9 H), 6,28 (s, 1 H), 6,95 (d, J = 3,8 Hz, 1 H), 7,65 (d, J = 3,8 Hz, 1 H), 9,80 (s, 1 H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 28,1, 36,4, 101,8, 105,7, 128,7, 135,9, 137,4, 142,3, 154,9, 167,1, 183,0. EM-HR (ESI⁺): *m/z* 426,1337 [M]⁺ (calculado para C₂₄H₂₆O₃S₂: 426,1318); *m/z* 449,1241 [M+Na]⁺ (calculado para C₂₄H₂₆NaO₃S₂: 449,1216).

4.2. Síntesis de los productos finales con una unidad aceptora

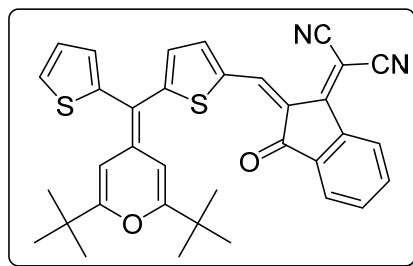
((5-((2,6-diterc-butil-4H-piran-4-iliden)(tiofen-2-il)metil)tiofen-2-il)metilen)malononitrilo (1A)



Una mezcla de 33,2 mg (0,50 mmol) de malononitrilo (**A**), 95,5 mg (0,24 mmol) de aldehído **1-CHO** y 125 mg de alúmina básica en 2,8 mL de tolueno anhidro se calienta a refluro bajo atmósfera de argón y protegida de la luz durante una hora, volviéndose la disolución final de color granate. Se evapora el disolvente y el crudo se purifica por cromatografía de columna en sílice utilizando como eluyente una mezcla DCM/hexano 6:4. Se obtienen 88,4 mg de un sólido cristalino de color morado. (Rdto. 83%)

Pf (°C) 165-168. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3070 (Csp²-H), 2971 (Csp³-H), 2213 (C≡N), 1658, 1562 y 1534 (C=C). ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 1,14 (s, 9 H), 1,29 (s, 9 H), 5,90 (d, J = 2,2 Hz, 1 H), 6,83 (d, J = 4,3 Hz, 1 H), 6,86 (d, J = 2,2, 1 H), 6,92 (dd, J = 3,5 Hz y 1,2 Hz, 1 H), 7,10 (dd, J = 5,2 Hz y 3,5 Hz, 1 H), 7,41 (dd, J = 5,2 Hz y 1,2 Hz, 1 H), 7,53 (d, J = 4,4 Hz, 1 H), 7,66 (d, J = 0,4 Hz, 1 H). ¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 28,0, 28,2, 36,4, 36,7, 72,2, 101,8, 103,8 107,3, 115,2, 116,1, 126,9, 127,3, 127,9, 128,9, 132,1, 137,6, 140,0, 142,8, 149,9, 159,6, 167,0, 168,6. EM-HR (ESI⁺) *m/z* 446,1478 [M]⁺ (calculado para C₂₆H₂₆N₂OS₂: 446,1481); *m/z* 469,1390 [M+Na]⁺ (calculado para C₂₆H₂₆N₂NaOS₂: 469,1379)

(Z)-{2-((5-((2,6-diterc-butil-4H-piran-4-iliden)(tiofen-2-il)metil)tiofen-2-il)metilen)-3-oxo-2,3-dihidro-1*H*-indan-1-ilidan)malononitrilo (1B)

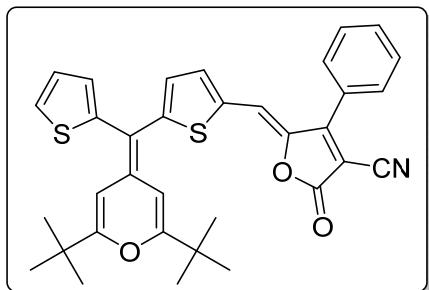


Una disolución de 46,6 mg (0,24 mmol) de 3-dicianovinilindan-1-ona (**B**) y 95,5 mg (0,24 mmol) de aldehído **1-CHO** en 3,5 mL de EtOH se calienta a refljo, protegido de la luz y bajo atmósfera de argón durante 14 horas, obteniendo una disolución verde oscuro. El sólido resultante se filtra y se lava con hexano frío. El sólido marrón verdoso obtenido se purifica mediante una cromatografía de columna en sílice utilizando una mezcla hexano/acetato de etilo 9,3:0,7 como eluyente. Finalmente se recuperan 77,59 mg de un sólido brillante y cristalino de color marrón azulado. (Rdto. 56%)

Pf (°C) 195-197. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2964 (Csp³-H), 2212 (C≡N), 1696 (C=O), 1656, 1589, 1562, y 1532 (C=C Ar.). ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 1,16 (s, 9 H), 1,35 (s, 9 H), 5,96 (d, J = 2,2 Hz, 1 H), 6,98 (dd, J = 3,5 Hz y 1,2 Hz, 1 H), 7,00 (d, J = 4,4 Hz, 1 H), 7,08 (d, J = 2,2 Hz, 1 H), 7,15 (dd, J = 5,2 Hz y 3,4 Hz, 1 H), 7,45 (dd, J = 5,2 Hz y 1,2 Hz, 1 H), 7,74-7,66 (m, 2 H), 7,76 (d, J =

4,5 Hz, 1 H), 7,84-7,81 (m, 1 H), 8,62-8,60 (m, 1 H), 8,73 (s, 1 H). ^{13}C -RMN (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 28,1, 28,3, 36,5, 36,8, 67,2, 102,9, 104,5, 109,1, 115,9, 116,4, 120,4, 123,6, 125,3, 127,1, 128,0, 128,1, 129,1, 134,3, 135,0, 135,1, 137,2, 137,4, 139,1, 140,6, 142,9, 146,2, 161,5, 165,4, 167,7, 169,2, 188,5. EM-HR (ESI $^+$): m/z 574,1761 [M] $^{+}$ (calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: 574,1743).

5-((5-((2,6-diterc-butil-4*H*-piran-4-iliden)(tiofen-2-il)metil)tiofen-2-il)metilen)-2-oxo-4-fenil-2,5-dihidrofuran-3-carbonitrilo (1C)

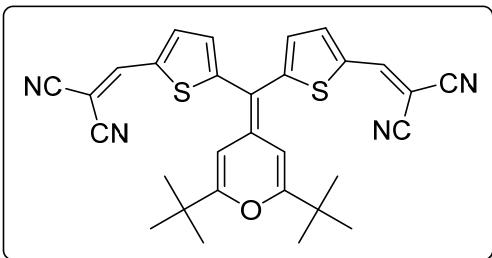


Se disuelven 48,3 mg (0,26 mmol) de 2-oxo-4-fenil-2,5-dihidrofuran-3-carbonitrilo (**C**) en 5,5 mL de EtOH y se añaden a un matraz que contiene 93,13 mg (0,23 mmol) del aldehído **1-CHO**. La reacción se calienta 48h en atmósfera de argón a reflujo, se deja enfriar y el sólido oscuro resultante se lava con hexano, EtOH y finalmente con una mezcla de pentano/DCM 9,5:0,5 todos ellos enfriados a 0 °C. Se obtienen 0,112 mg de un sólido verdoso oscuro. (Rdto. 86%)

Pf (°C) 160-162. IR (KBr): ν (cm $^{-1}$) 3038 (Csp 2 -H), 2967 (Csp 3 -H), 2219 (C≡N), 1744 (C=O), 1651, 1597 y 1533 (C=C Ar.). ^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 1,12 (s, 9 H), 1,25 (s, 9 H), 5,91 (d, J = 2,2 Hz, 1 H), 6,70 (d, J = 2,2 Hz, 1 H), 6,71 (s ancho, 1 H), 6,90 (d, J = 4,2 Hz, 1 H), 6,92 (dd, J = 3,4 Hz y 1,3 Hz, 1 H), 7,0 (dd, J = 5,2 Hz y 3,4 Hz, 1H), 7,37 (dd, J = 5,2 Hz y 1,2 Hz, 1 H), 7,39 (d, J = 4,2 Hz, 1 H), 7,63-7,61 (m, 5 H). ^{13}C -RMN (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 28,1, 28,2, 36,3, 36,5, 93,8, 101,7, 103,2, 113,2, 116,0, 126,6, 127,2, 128,7, 129,4, 130,0, 132,4, 134,0, 135,4, 136,8, 143,6, 161,6, 166,1, 167,3. EM-HR (ESI $^+$): m/z 565,1719 [M] $^{+}$ (calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}_2$: 565,1740).

4.3. Síntesis de los productos finales con dos unidades aceptoras

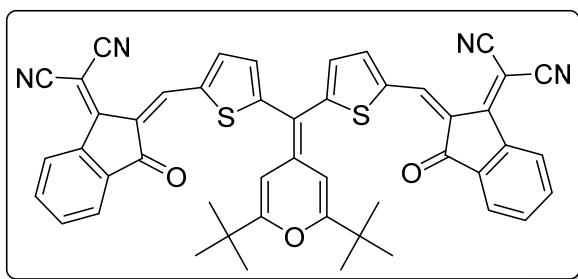
((((2,6-diterc-butil-4*H*-piran-4-iliden)metilen)bis(tiofen-5,2-diil))bis(metaniliden))dimalononitrilo (2A)



Una mezcla de 105 mg (0,25 mmol) de aldehído **2-CHO**, 66 mg (1,00 mmol) de malononitrilo (**A**) y 250 mg de alúmina neutra en 4 mL de tolueno anhidro, se calienta a reflujo, bajo atmósfera de argón y protegido de la luz durante 48h. Se evapora el disolvente y el crudo se purifica mediante una columna cromatográfica en sílice usando como eluyente DCM/hexano 9:1. Se recuperan 33,94 mg de sólido granate. (Rdto. 26%)

Pf (°C) 206-207. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2958 (Csp³-H), 2218 (C≡N), 1659, 1571 y 1530 (C=C Ar.). ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 1,23 (s, 9 H), 6,46 (s, 1 H), 7,00 (d, J = 4,1 Hz, 1 H), 7,66 (dd, J = 4,2 Hz y 0,4 Hz, 1 H), 7,78 (s ancho, 1 H). ¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 27,9, 30,1, 75,6, 102,7, 105,4, 114,3, 115,1, 129,2, 134,2, 138,9, 139,9, 150,5, 156,7, 168,9. EM-HR (ESI⁺): *m/z* 523,1599 [M+H]⁺ (calculado para C₃₀H₂₇N₄OS₂: 523,1621); *m/z* 545,1432 [M+Na]⁺ (calculado para C₃₀H₂₆N₄NaOS₂: 545,1440).

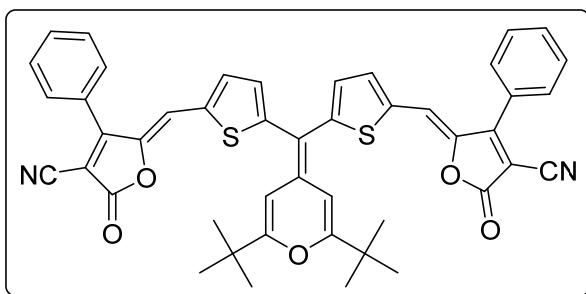
(Z,Z)-(((2,6-diterc-butil-4H-piran-4-iliden)metilen)bis(tiofen-5,2-diil))bis(metaniliden))bis(3-oxo-2,3-dihidro-1*H*-indan-2,1-diliden))dimalononitrilo (2B)



Se disuelven en 5 mL de EtOH 92,3 mg (0,22 mmol) de aldehido **2-CHO** y 93,28 mg (0,48 mmol) de 3-dicianovinilindan-1-ona (**B**). La mezcla se calienta a reflujo bajo atmósfera de argón y protegido de la luz durante 5 días. Se deja enfriar y el sólido obtenido se lava con pentano, EtOH y finalmente con una mezcla de pentano/DCM 9,5:0,5 todos ellos enfriados a 0 °C. El sólido se purifica mediante cromatografía de columna en sílice utilizando como eluyente DCM. Se obtienen 89 mg de un sólido azul oscuro. (Rdto. 52%)

Pf (°C) 326-327. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3075 (Csp²-H), 2927 (Csp³-H), 2215 (C≡N), 1698 (C=O), 1651, 1592 y 1547 (C=C Ar.). ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 1,27 (s, 9 H), 6,64 (s, 1 H), 7,18 (d, J = 4,2 Hz, 1 H), 7,75-7,74 (m, 2 H), 7,85-7,87 (m, 2 H), 8,67-8,65 (m, 1H), 8,85 (s, 1 H). ¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 28,2, 36,8, 103,9, 108,3, 115,4, 115,5, 122,6, 124,0, 125,6, 129,9, 134,9, 135,5, 136,9, 137,5, 137,7, 140,0, 140,6, 145,9, 161,3, 161,9, 169,3. EM-HR (ESI⁺): *m/z* 778,2062 [M]⁺ (calculado para C₄₈H₃₄N₄O₃S₂: 778,2067).

5,5'-(((2,6-diterc-butil-4H-piran-4-iliden)metilen)bis(tiofen-5,2-diil))bis(metaniliden))bis(2-oxo-4fenil-2,5-dihidrofuran-3-carbonitrilo) (2C)



Se disuelven en 5 mL de EtOH 84,6 mg (0,20 mmol) de aldehido **2-CHO** y 84,7 mg (0,44 mmol) de 2-oxo-4-fenil-2,5-dihidrofuran-3-carbonitrilo (**C**), y la disolución se calienta a reflujo bajo atmósfera de argón y protegida de luz durante 3 días. La mezcla se deja enfriar y el sólido obtenido se filtra y lava con pentano, EtOH y una mezcla de pentano/DCM 9:1 todos ellos enfriados a 0 °C. Se obtienen 109 mg de un sólido verde oscuro. (Rdto. 72%)

Pf (°C) 215 (descompone). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3064 ($\text{Csp}^2\text{-H}$), 2964 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 2224 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1761 (C=O), 1655, 1613 y 1553 (C=C Ar.). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 1,22 (s, 9 H), 6,40 (s, 1 H), 6,79 (s, 1 H), 7,05 (d, $J = 4,0$ Hz, 1 H), 7,46 (d, $J = 4,0$ Hz, 1 H), 7,65-7,64 (m, 5 H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 28,1, 36,5, 97,1, 102,8, 107,0, 112,9, 115,6, 128,4, 129,2, 129,4, 130,1, 132,6, 135,7, 136,5, 136,6, 143,7, 155,8, 162,3, 164,7, 167,7. EM-HR (ESI $^+$): m/z 783,1960 [M+Na] $^+$ (calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}_2$: 783,1958).

5. Conclusiones

5. Conclusiones

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

- Se han preparado y caracterizado seis nuevos compuestos que contienen como unidad dadora 2,6-diterc-butil-4H-piranilideno, ditiofenilmeleno como espaciador conjugado, y uno o dos grupos aceptores (**A**, **B**, **C**), para aplicaciones en celdas fotovoltaicas de tipo BHJ.
- Mediante el estudio de la estructura por rayos X se ha visto que en las moléculas **1**, el tiofeno que no posee unidad aceptora se coloca de manera quasi-perpendicular al sistema conjugado.
- Todos los productos sintetizados presentan bandas anchas de absorción en el UV-Visible que llegan hasta 700 nm (cuando el aceptor es 3-dicianovinilindan-1-ona (**B**)), teniendo los compuestos **1** absorción a longitudes de onda mayores que los compuestos **2**.
- Mediante el estudio de las propiedades electroquímicas por VC, se han podido estimar los valores de energía de HOMO y LUMO de las moléculas finales, resultando todas ellas adecuadas para aplicaciones en celdas fotovoltaicas de tipo BHJ. Los compuestos **2** muestran potenciales más altos de E_{ox} que los análogos con una unidad aceptora, **1**, y por tanto, poseen un HOMO más estabilizado.

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; c) J. Wang, K. Liu, L. Ma, X. Zhan, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14675–14725.
- [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] 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.
- [7] 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.
- [8] Laura Gracia Marcén, “Síntesis de nuevos colorantes orgánicos para su aplicación en celdas solares de tercera generación”, Trabajo Fin de Grado en Química, septiembre 2015.
- [9] G. A. Reynolds, C. H. Chen, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 1235–1237.
- [10] Condiciones basadas en: A. Bolzoni, L. Viglianti, A. Bossi, P. R. Mussini, S. Cauteruccio, C. Baldoli, E. Licandro, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7489–7499.
- [11] K. A. Bello, L. Cheng, J. Griffiths, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 815–818.
- [12] J. A. Ford Jr., C. V. Wilson, W. R. Young, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 173–177.
- [13] a) Condiciones para el aceptor **A**: 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; b) Condiciones para el aceptor **B**: R. Andreu, J. Aramburo, M. A. Cerdán, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 661–664; c) Condiciones para el aceptor **C**: Referencia 6c.
- [14] A. B. Marco, P. Mayorga Burrezo, L. Mosteo, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. E. Diosdado, B. Villacampa, J. T. López Navarrete, J. Casado, R. Andreu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 231–242.
- [15] Ver por ejemplo: 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.
- [16] a) M. C. Ruiz Delgado, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Roncali, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3109–3120; b) X. Ma, F. Ma, Z. Zhao, N. Song, J. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2369–2380.
- [17] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.
- [18] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.

7. Formación

Académica

7. Formación académica

Durante la realización del TFG 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:

- *Nuevos conocimientos en síntesis orgánica experimental* como reacciones a baja temperatura, en atmósfera inerte y protegidas de la luz, adición de reactivos en condiciones especiales, secado de disolventes o la purificación de productos por cromatografía en columna con bombas de media presión.
- *Experiencia y autonomía* para trabajar en un laboratorio químico.
- *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 Espectroscopía Infrarroja (IR) y la Espectroscopía UV-Visible.
- Información sobre la estructura de las moléculas mediante *determinación estructural de Rayos X*.
- *Estudio de propiedades electroquímicas* mediante técnicas como la Voltametría Cíclica (VC).
- *Manejo adecuado de instrumentación, programas y software* para la obtención, análisis y procesado de resultados: Instrumentos como espectrofotómetro de UV, potenciómetro para medidas redox y espectrómetro de IR, programas y software como MestReNova (tratamiento de espectros de RMN), Origin (tratamiento de curvas de VC, UV y de espectros de IR), DataAnalysis (procesado de espectros de masas ESI), ChemDraw (dibujo de estructuras moleculares), entre otros.
- *Búsqueda de material bibliográfico* (Scifinder, ScienceDirect) 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.

8. Anexos

8. ANEXOS

8.1 Instrumentación

La purificación de los productos finales por cromatografía en columna se ha llevado a cabo empleando una bomba de media presión, modelo Buchi C-605 con controlador C-615 y columnas Buchi de diferentes diámetros, siempre con soporte de silicagel (tamaño de partícula 0,04-0,06 mm).

Los puntos de fusión se han medido en un Gallenkamp, en capilares abiertos.

Los espectros de IR se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer 1600FT en pastilla de KBr. Las vibraciones se expresan en número de ondas (cm^{-1}).

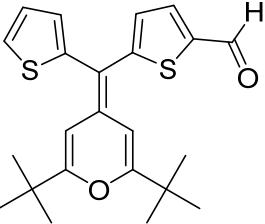
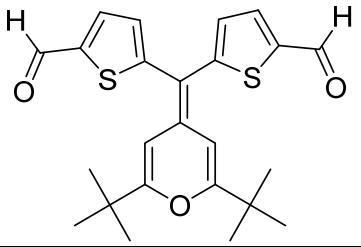
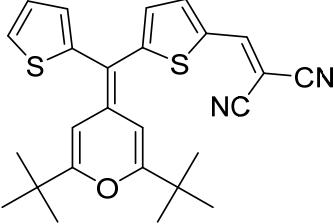
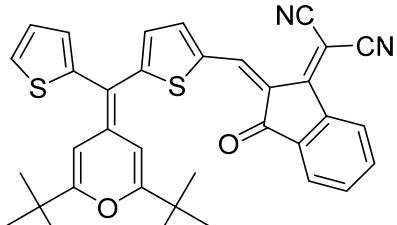
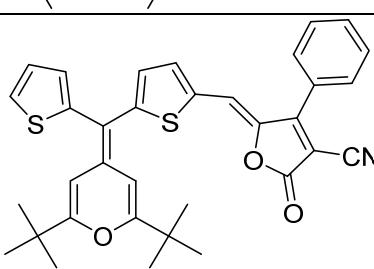
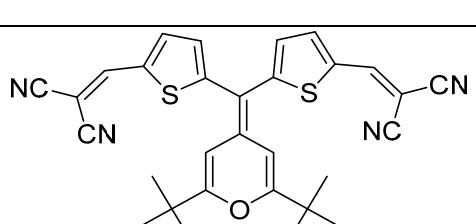
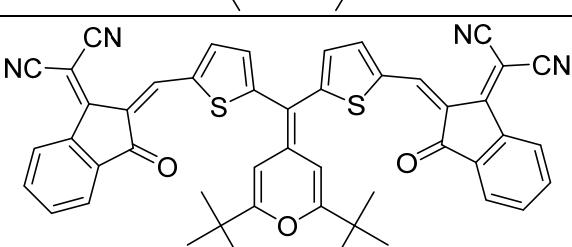
Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se han registrado en un Bruker ARX-300, a 75 MHz para ^{13}C -RMN; o en un Bruker AV-400, a 400 MHz para ^1H -RMN y a 100 MHz para ^{13}C -RMN. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm.

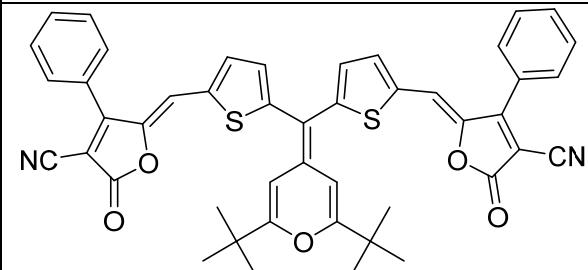
Los espectros de masas ESI $^+$ se registraron en un Bruker MicroTOF-Q, usando formiato de sodio como referencia externa, para los espectros de masa exacta.

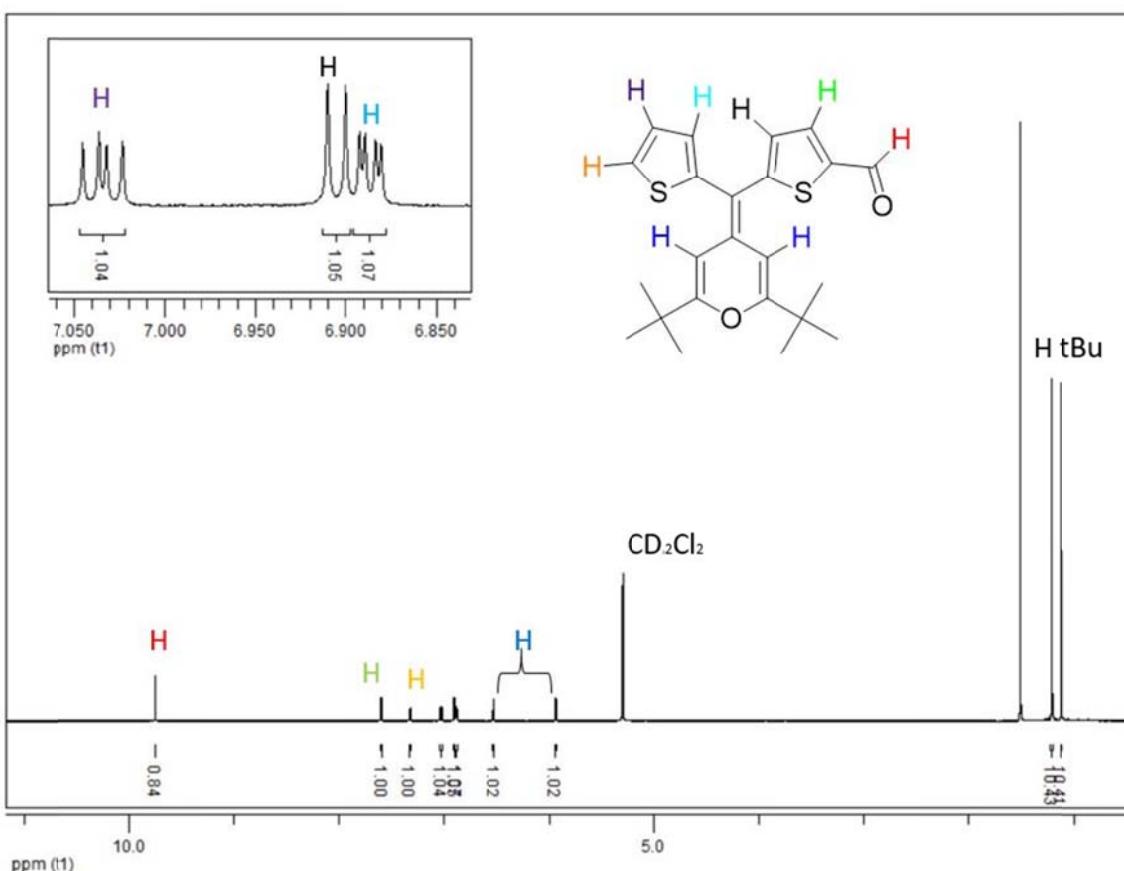
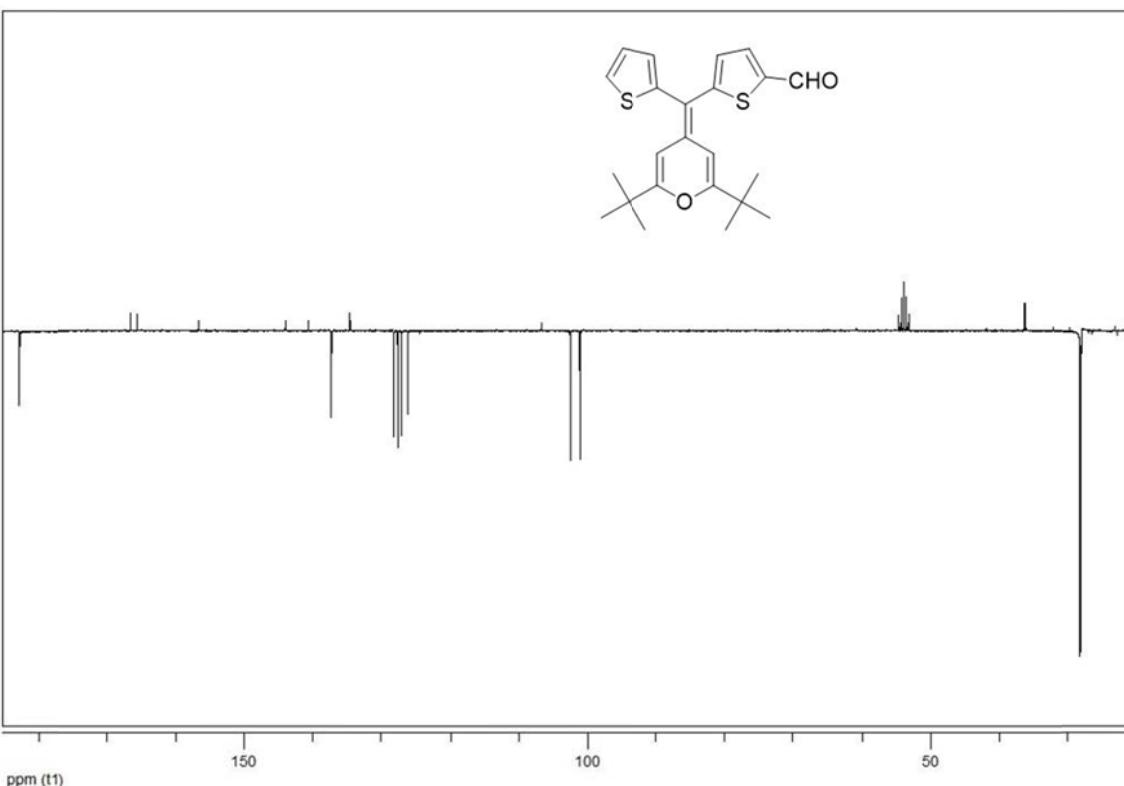
Los espectros de absorción UV-vis se han realizado en un espectrofotómetro UNICAM UV4. Los resultados se expresan en longitud de onda (nm).

Los experimentos de Voltamperometría Cíclica (VC) se han llevado a cabo en un potenciómetro μ -Autolab type III, utilizando como electrodo de trabajo uno de grafito, electrodo de referencia Ag/AgCl, un electrodo de platino como referencia, Bu₄NPF₆ 0,1 M en CH₂Cl₂ como electrolito soporte y velocidad de barrido 100 mV/s.

8.2. Espectros y gráficas

Molécula	Referencia	Espectro	Figura	Pág.
	1-CHO	¹ H-RMN ¹³ C-RMN EM (HR-ESI ⁺) IR	8.1 8.2 8.3 8.4	29 29 30 30
	2-CHO	¹ H-RMN ¹³ C-RMN EM (HR-ESI ⁺) IR	8.5 8.6 8.7 8.8	31 31 32 32
	1A	¹ H-RMN ¹³ C-RMN EM (HR-ESI ⁺) IR UV-Vis VC	8.9 8.10 8.11 8.12 8.13 8.14	33 33 34 34 35 36
	1B	¹ H-RMN ¹³ C-RMN EM (HR-ESI ⁺) IR UV-Vis VC	8.15 8.16 8.17 8.18 8.19 8.20	36 37 37 38 39 39
	1C	¹ H-RMN ¹³ C-RMN EM (HR-ESI ⁺) IR UV-Vis VC	8.21 8.22 8.23 8.24 8.25 8.26	40 40 41 41 42 43
	2A	¹ H-RMN ¹³ C-RMN EM (HR-ESI ⁺) IR UV-Vis VC	8.27 8.28 8.29 8.30 8.31 8.32	43 44 44 45 46 46
	2B	¹ H-RMN ¹³ C-RMN EM (HR-ESI ⁺) IR UV-Vis	8.33 8.34 8.35 8.36 8.37 8.38 8.39	47 47 48 48 49 50 50

		VC	8.40	51
	2C	¹ H-RMN	8.41	51
		¹³ C-RMN	8.42	52
		EM (HR-ESI ⁺)	8.43	52
		IR	8.44	53
		UV-Vis	8.45	54
		VC	8.46	54

Figura 8.1. Espectro de ^1H -RMN de **1-CHO**.Figura 8.2. Espectro de ^{13}C -RMN (APT) de **1-CHO**.

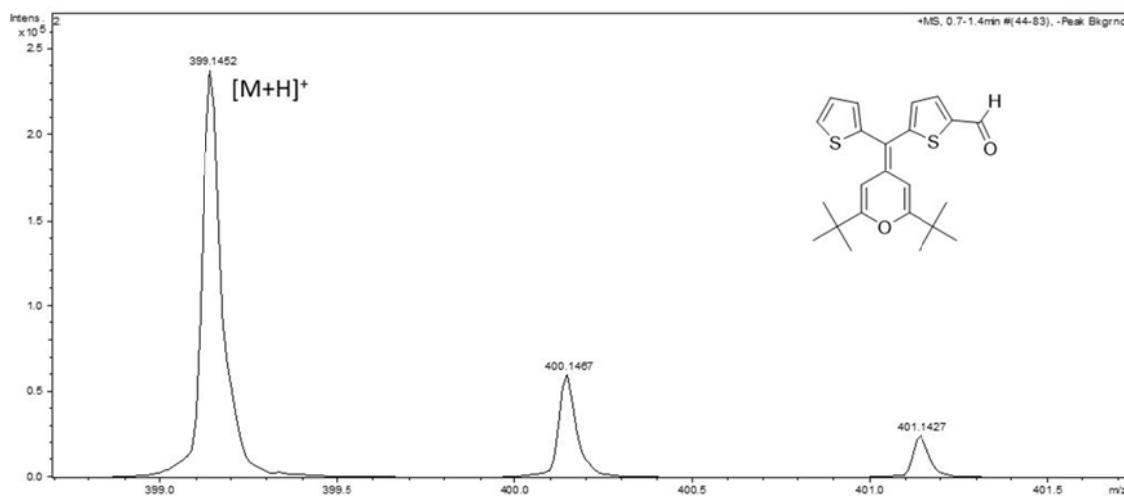


Figura 8.3. Espectro EM (HR-ESI⁺) de **1-CHO**.

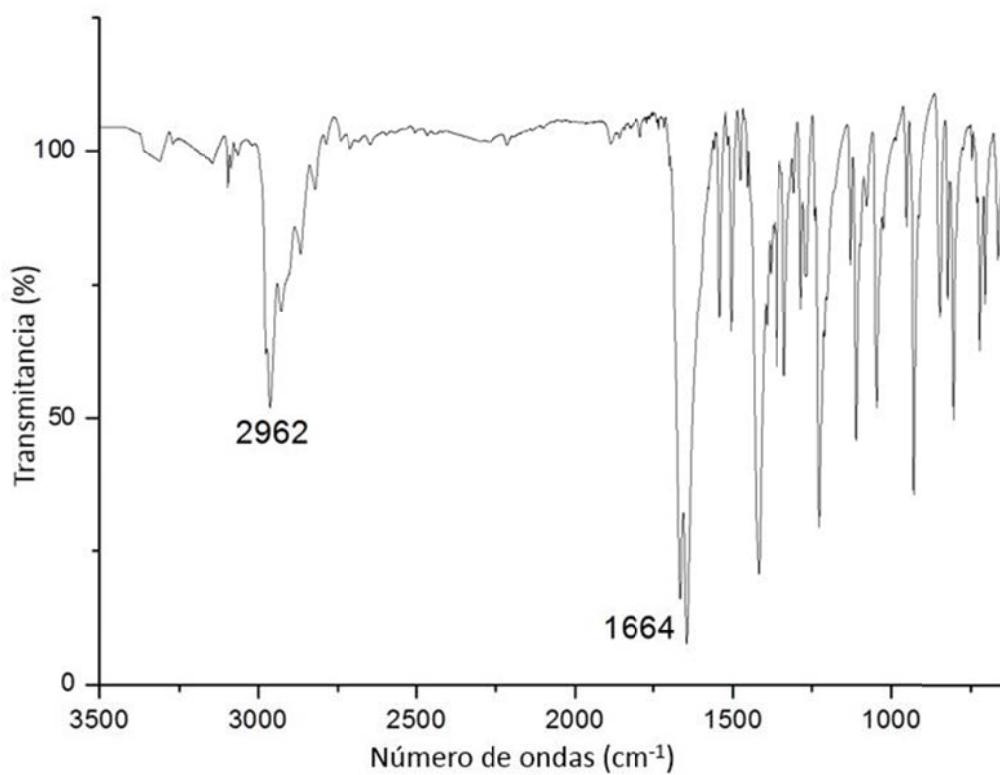
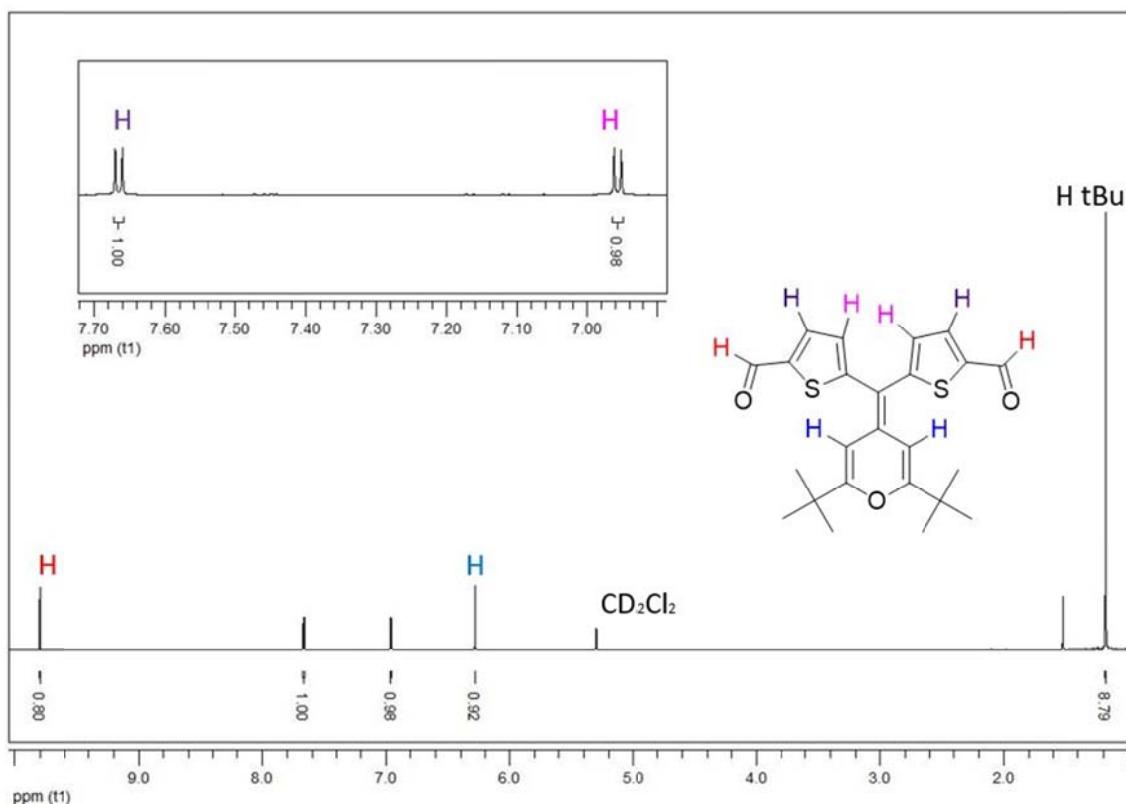
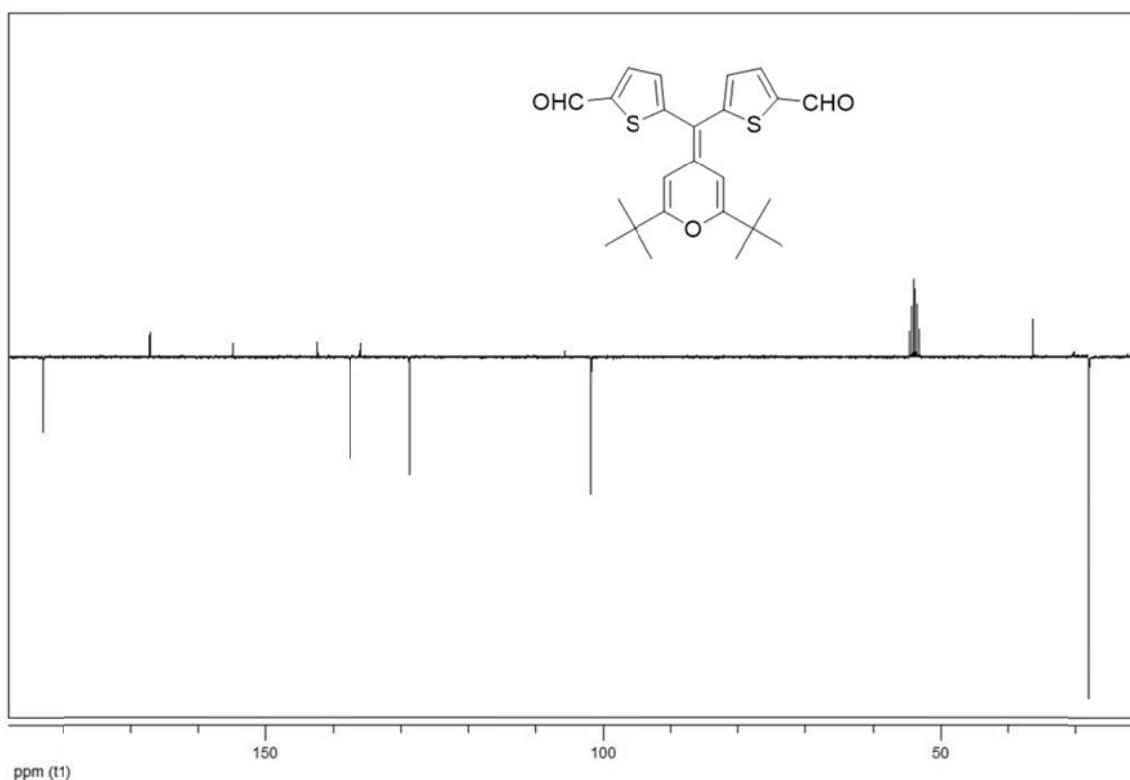


Figura 8.4. Espectro de IR de **1-CHO**.

Figura 8.5. Espectro de ^1H -RMN de **2-CHO**.Figura 8.6. Espectro de ^{13}C -RMN (APT) de **2-CHO**.

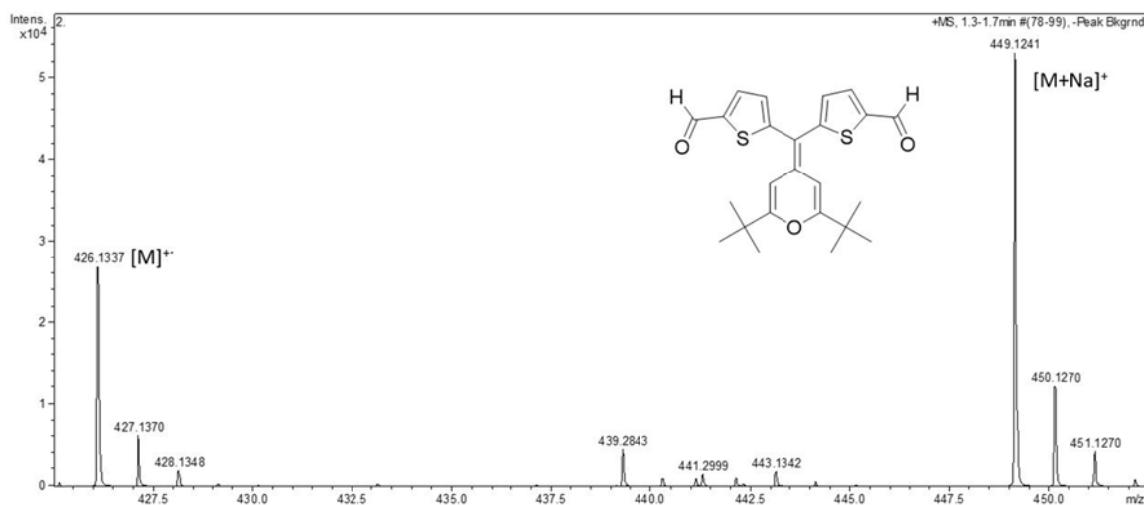


Figura 8.7. Espectro EM (HR-ESI⁺) de 2-CHO.

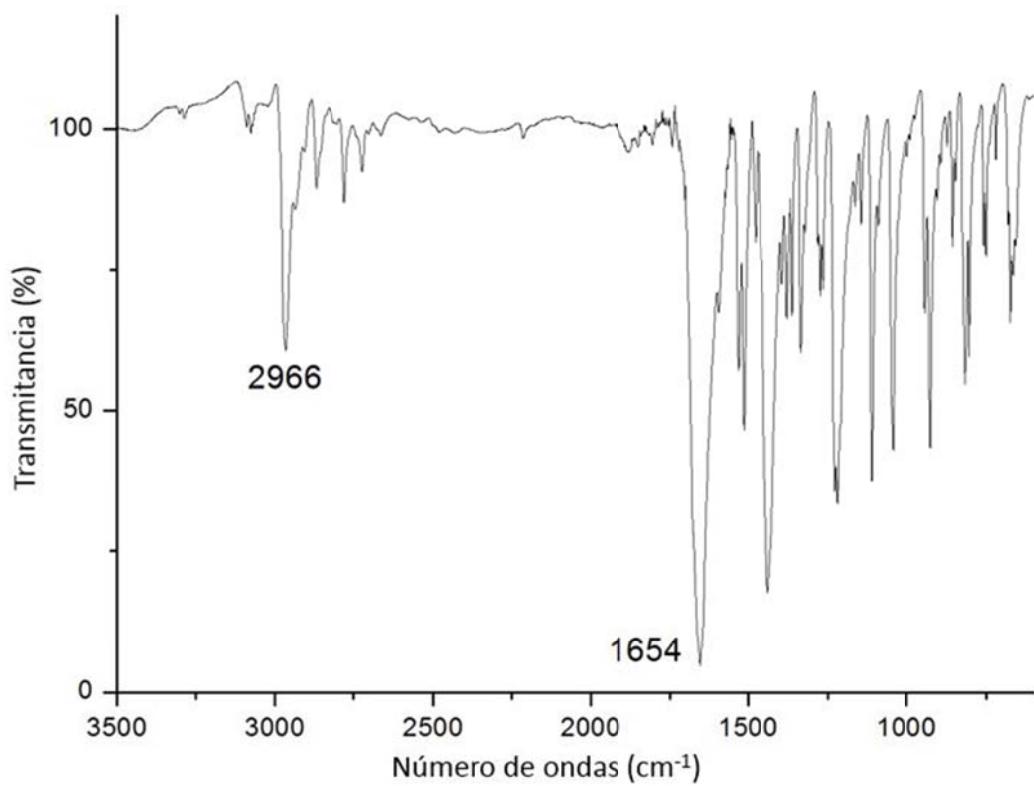


Figura 8.8. Espectro de IR de 2-CHO.

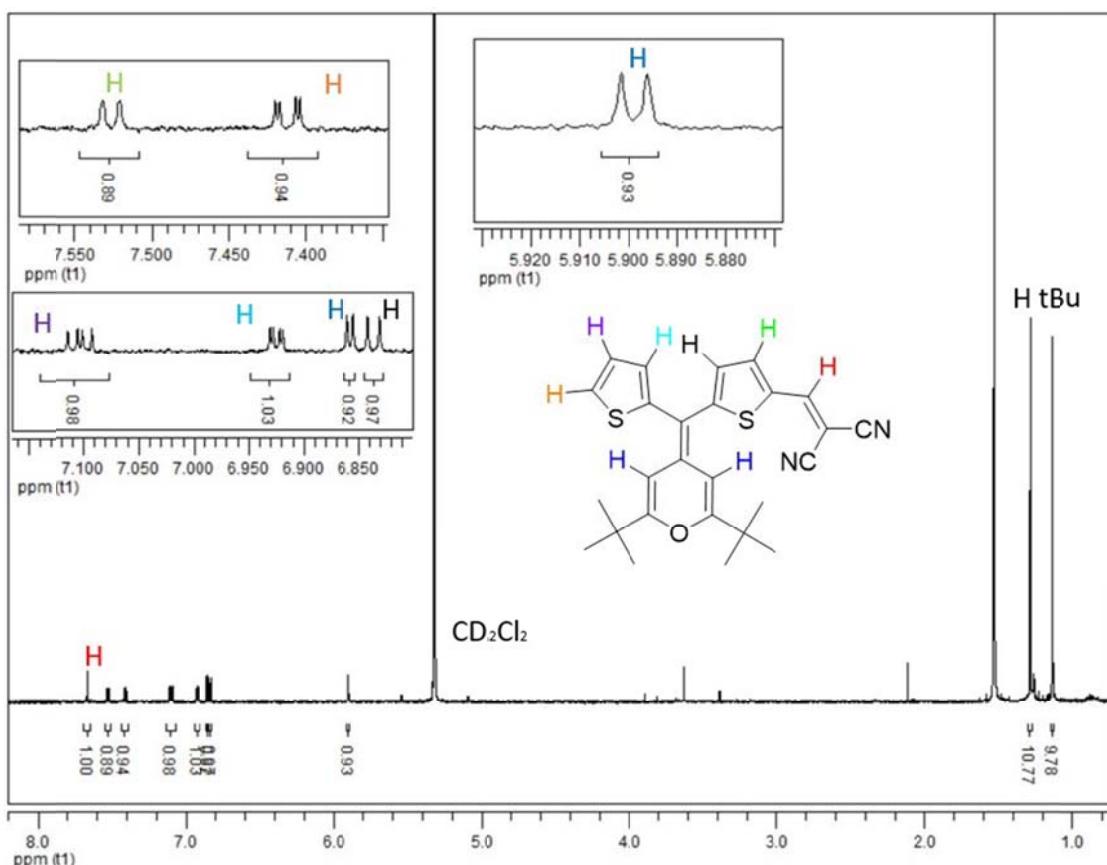


Figura 8.9. Espectro de ^1H -RMN de **1A**.

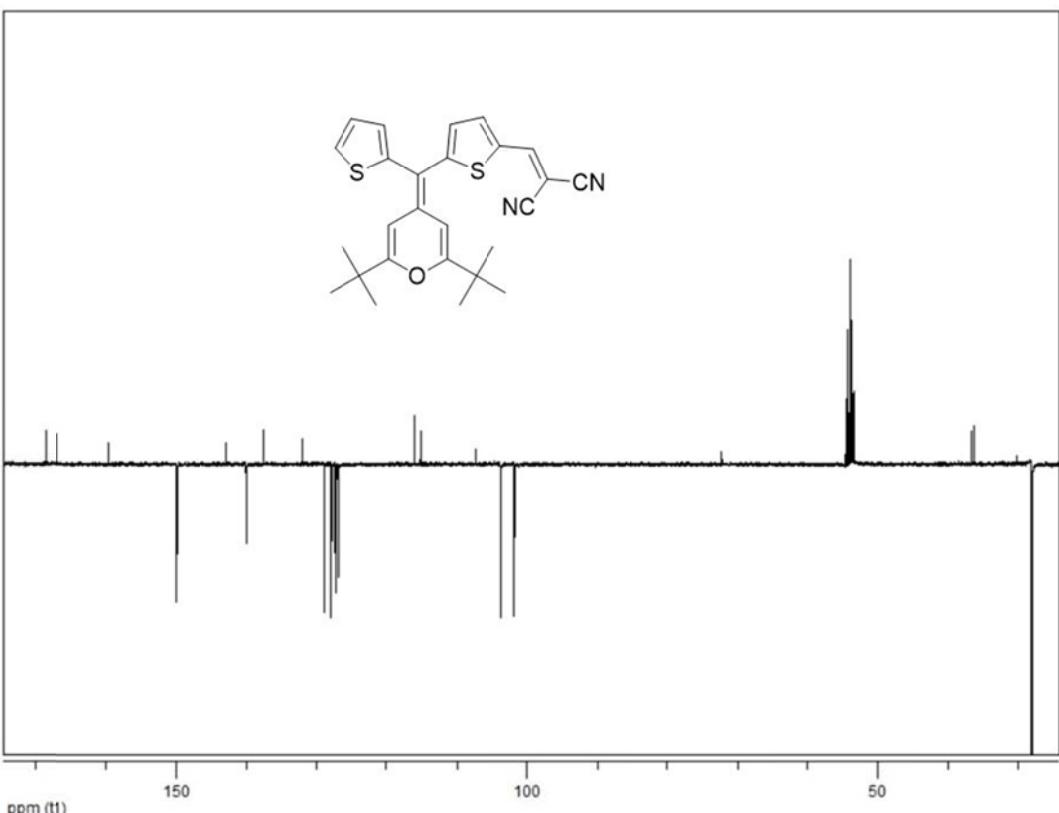


Figura 8.10. Espectro de ^{13}C -RMN (APT) de **1A**.

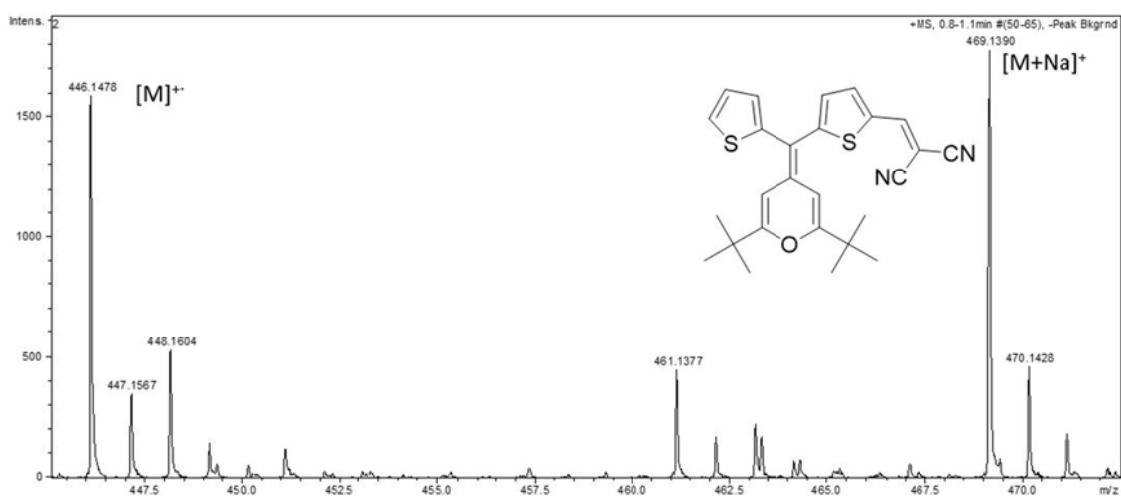


Figura 8.11. Espectro EM (HR-ESI⁺) de 1A.

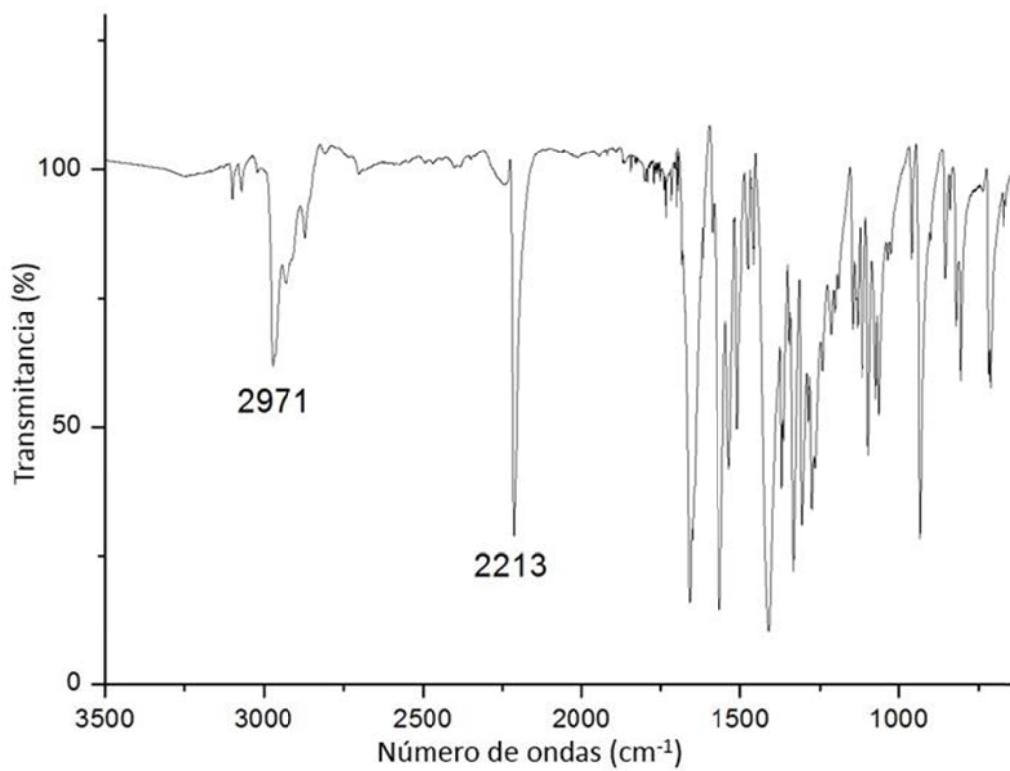
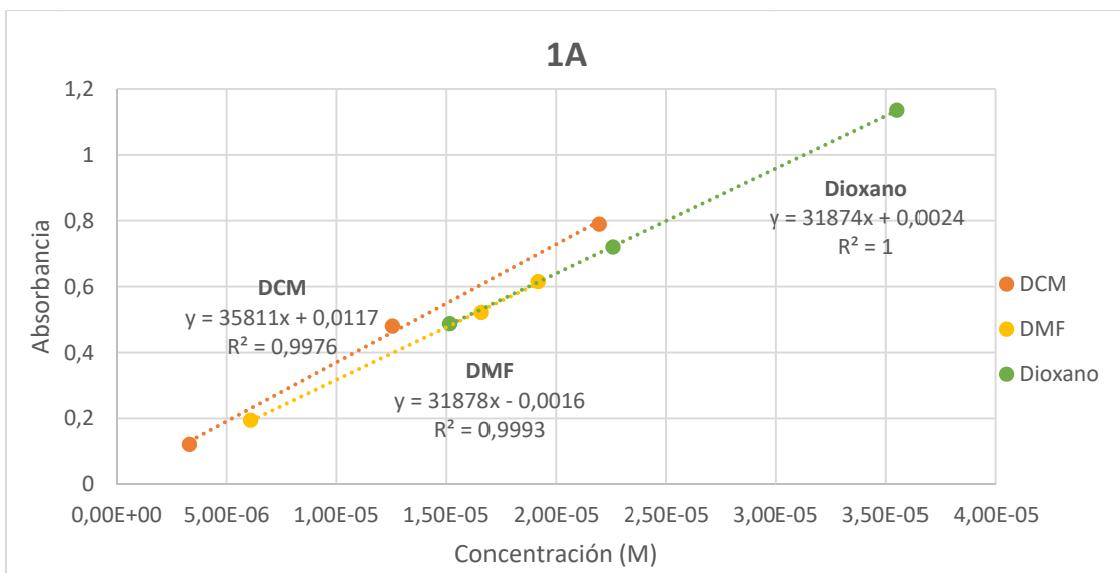


Figura 8.12. Espectro de IR de 1A.



Gráfica 8.1. Recta de calibrado para 1A.

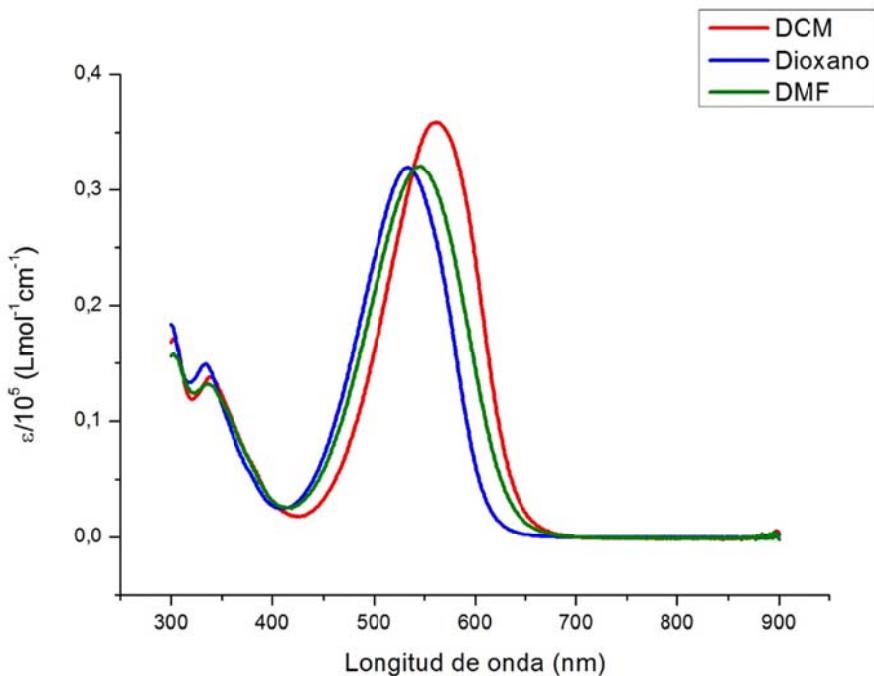


Figura 8.13. Espectro de UV-Visible de 1A

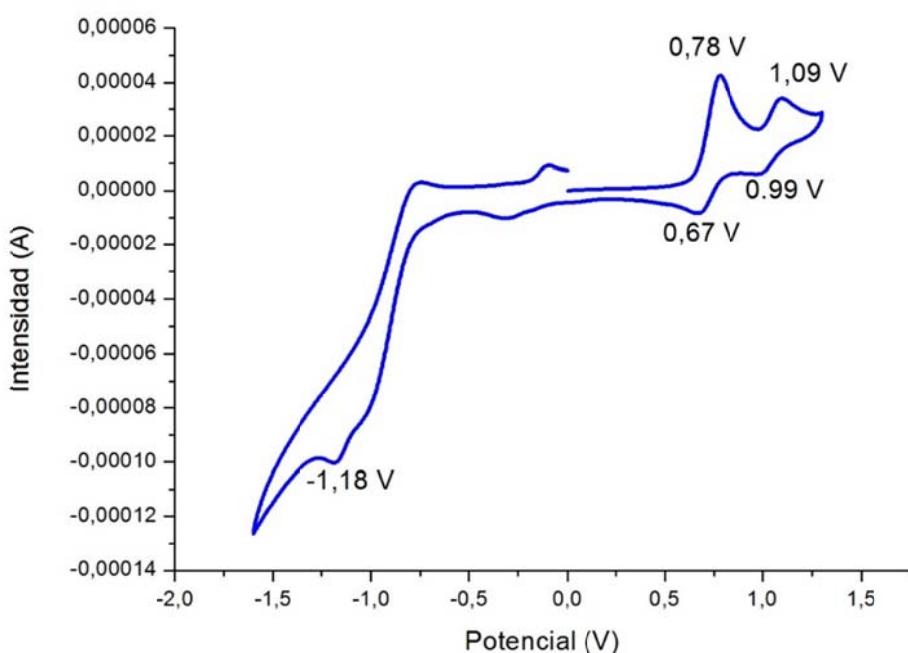


Figura 8.14. Voltamperograma de **1A**.

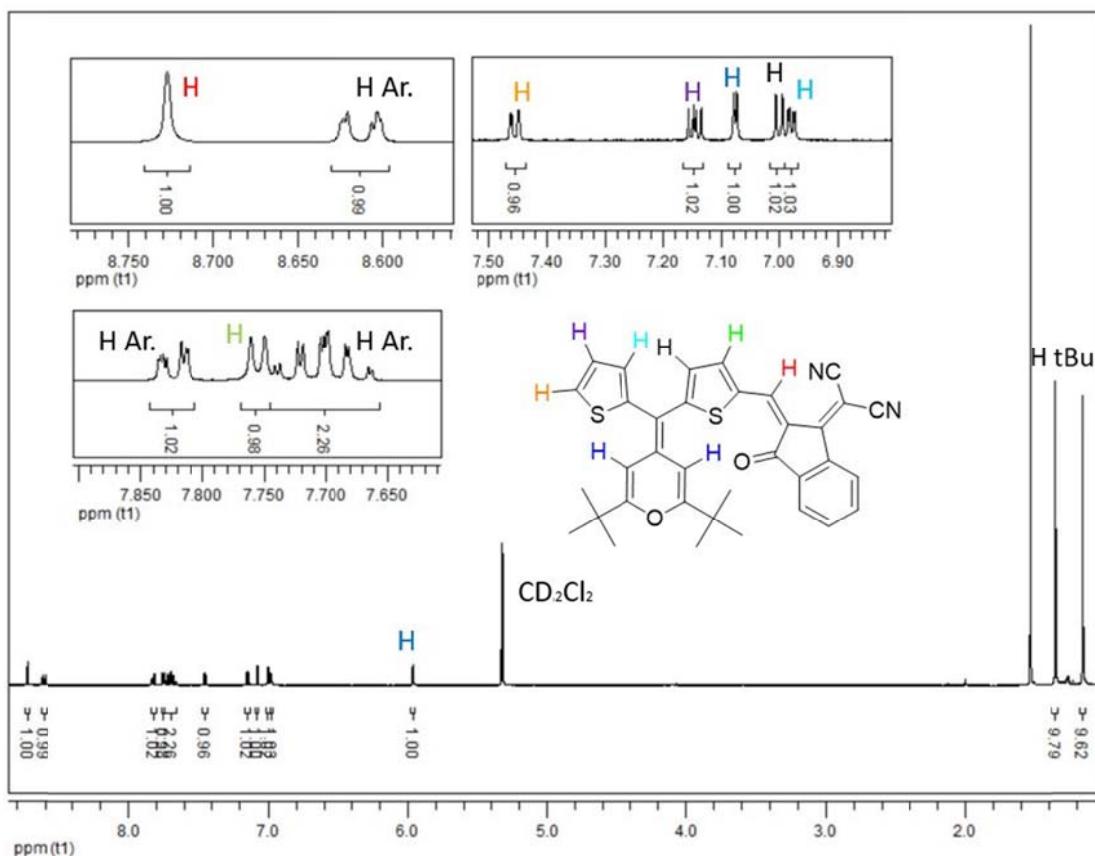


Figura 8.15. Espectro de ^1H -RMN de **1B**.

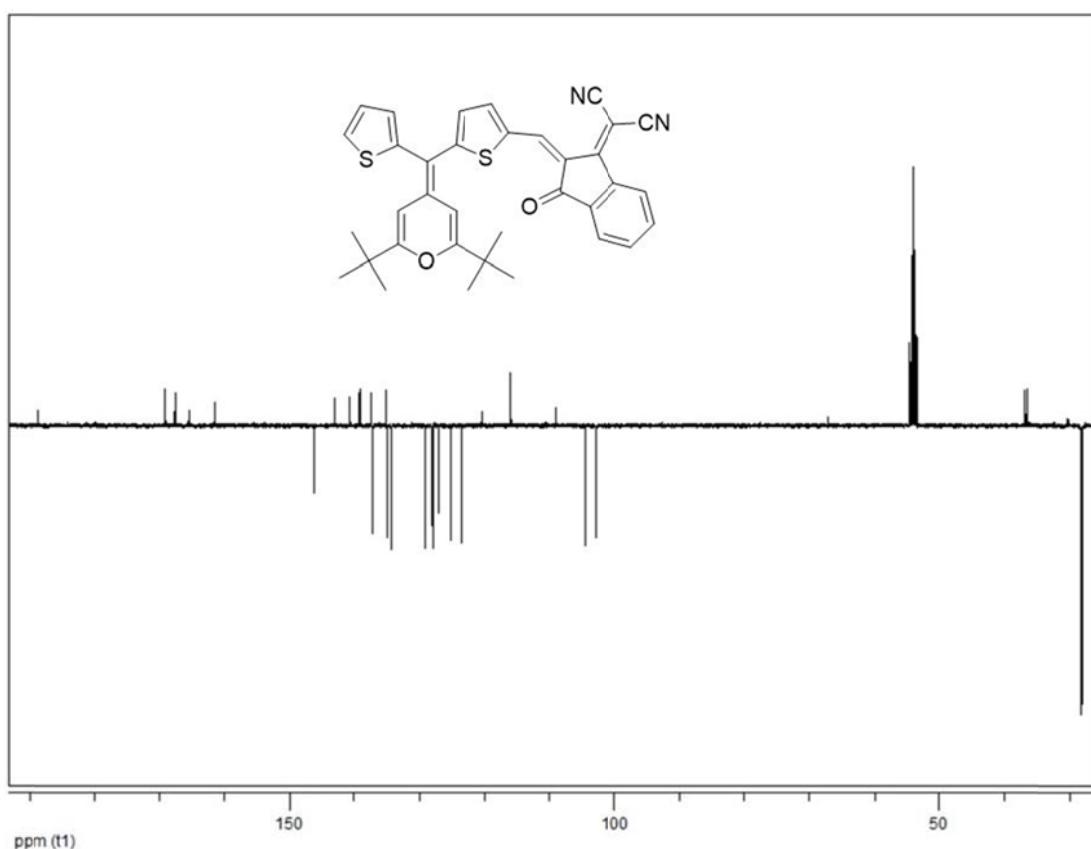


Figura 8.16. Espectro de ^{13}C -RMN (APT) de **1B**.

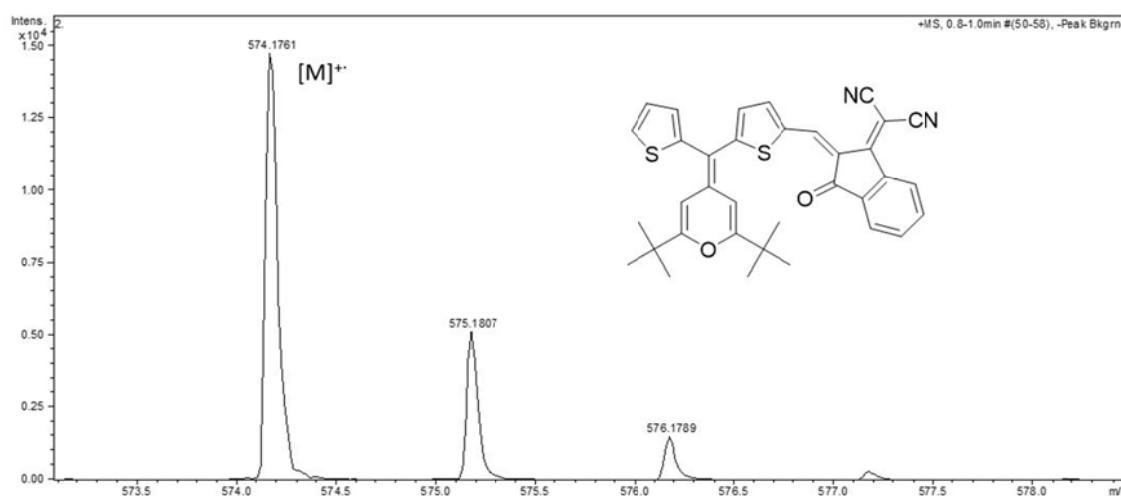


Figura 8.17. Espectro EM (HR-ESI $^+$) de **1B**.

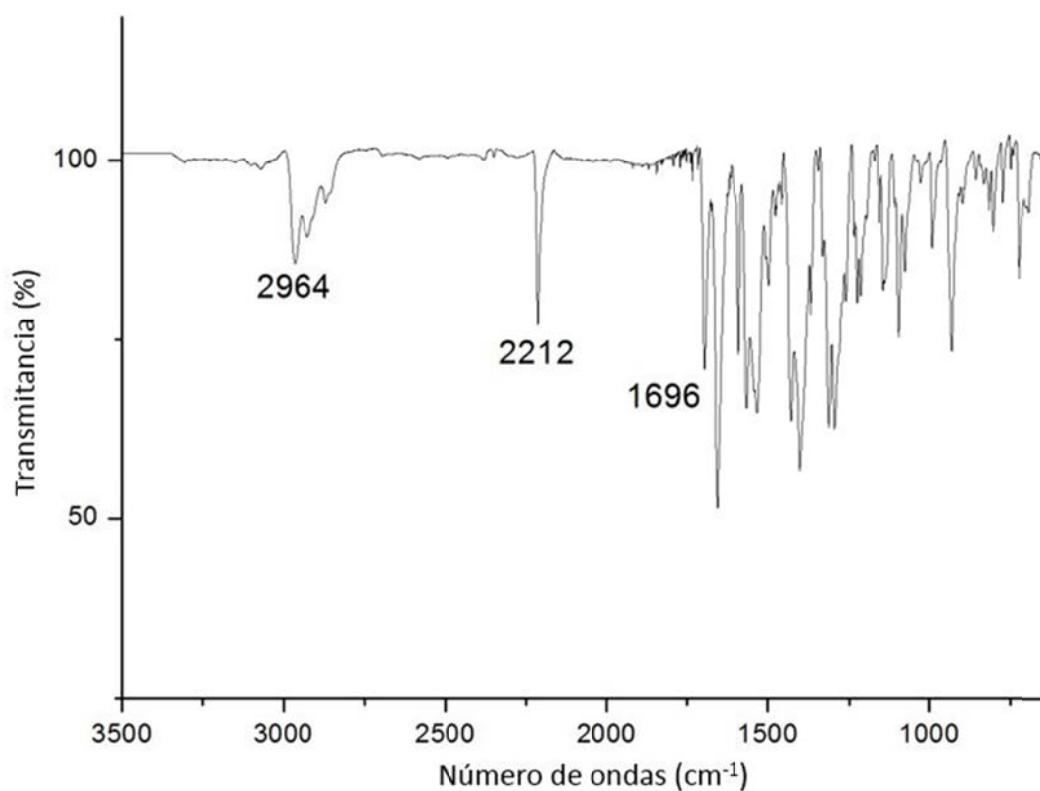
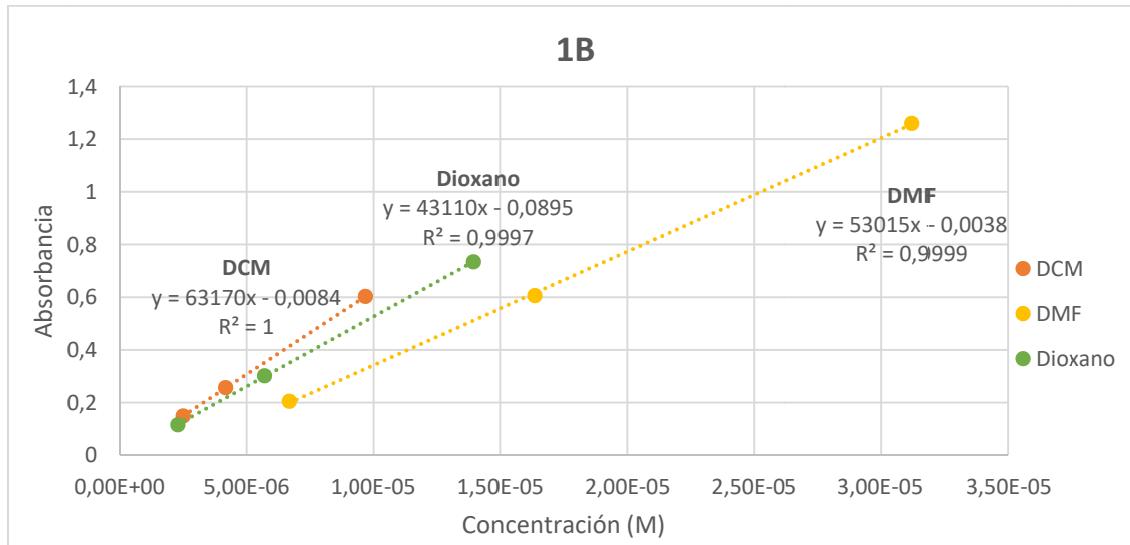


Figura 8.18. Espectro de IR de **1B**.



Gráfica 8.2. Recta de calibrado para **1B**.

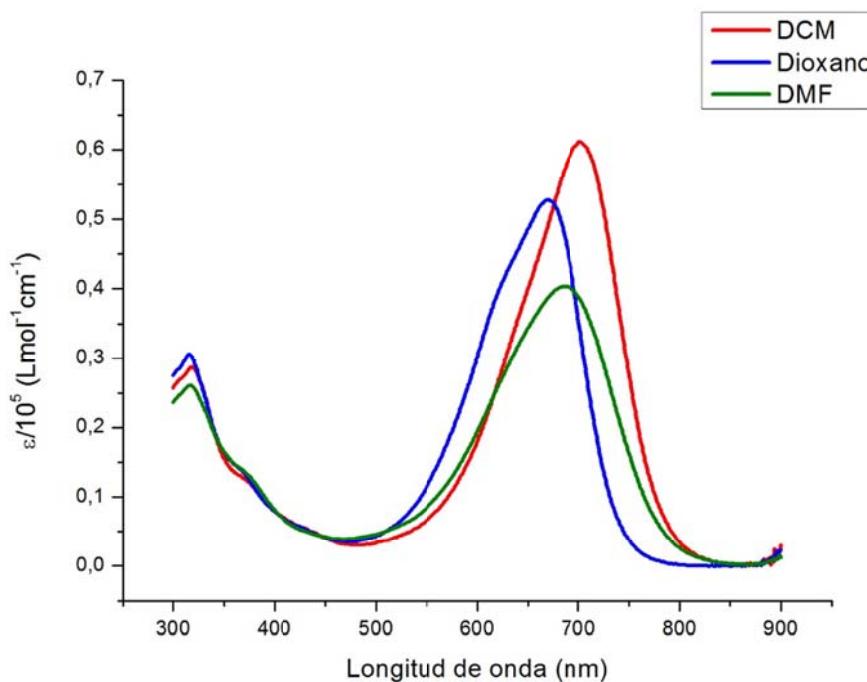


Figura 8.19. Espectro de UV-Visible de **1B**.

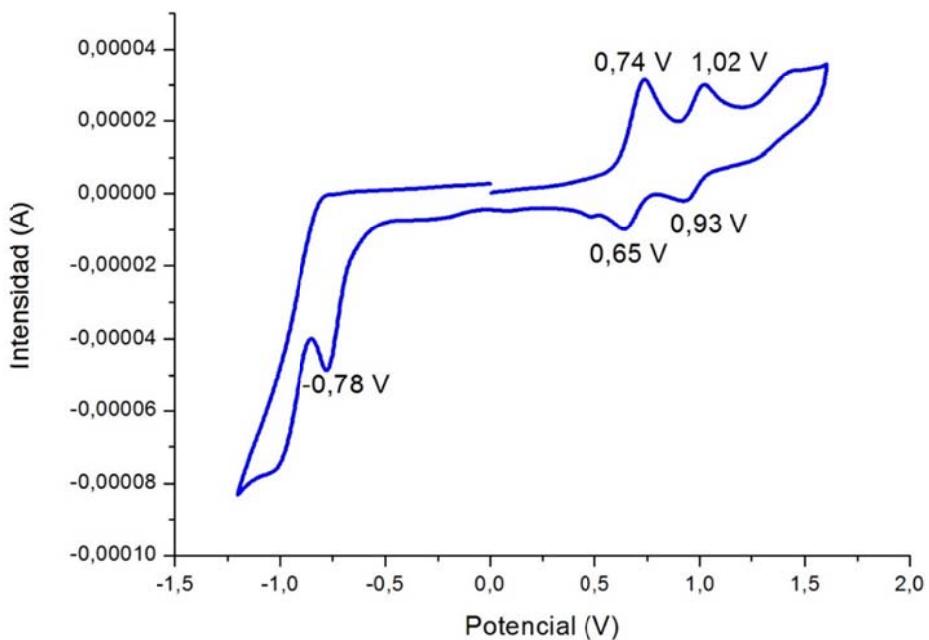
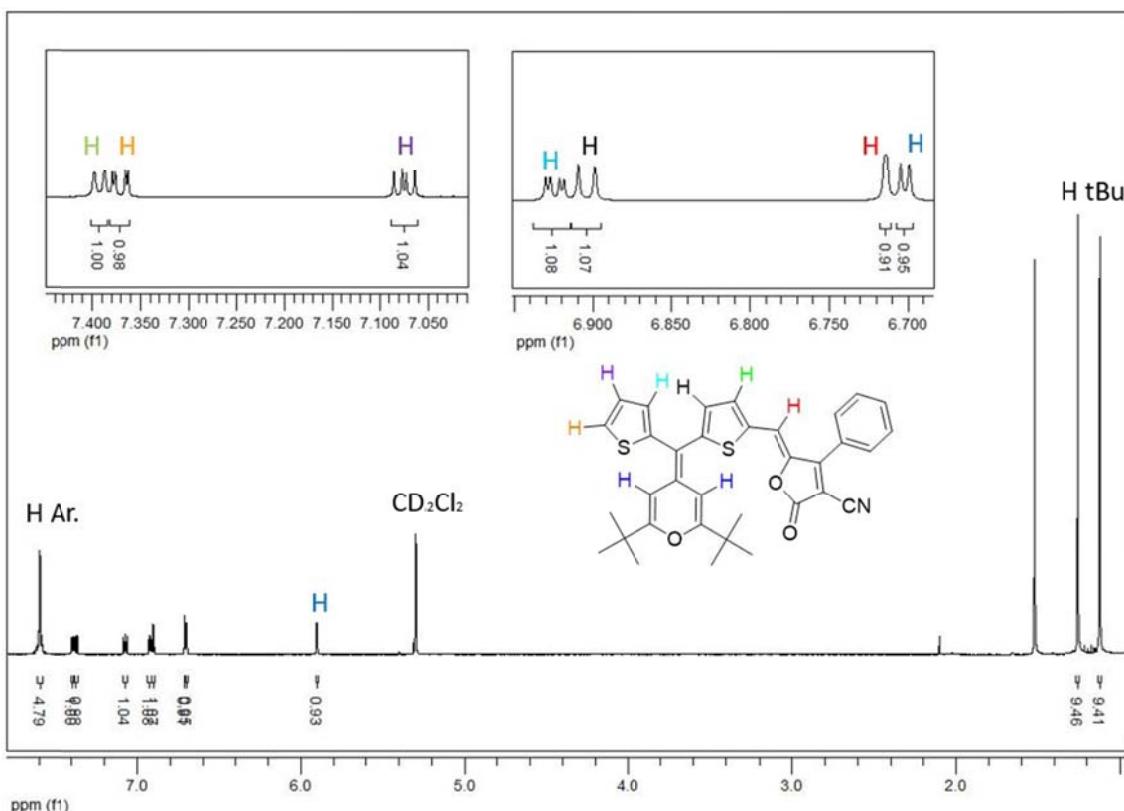
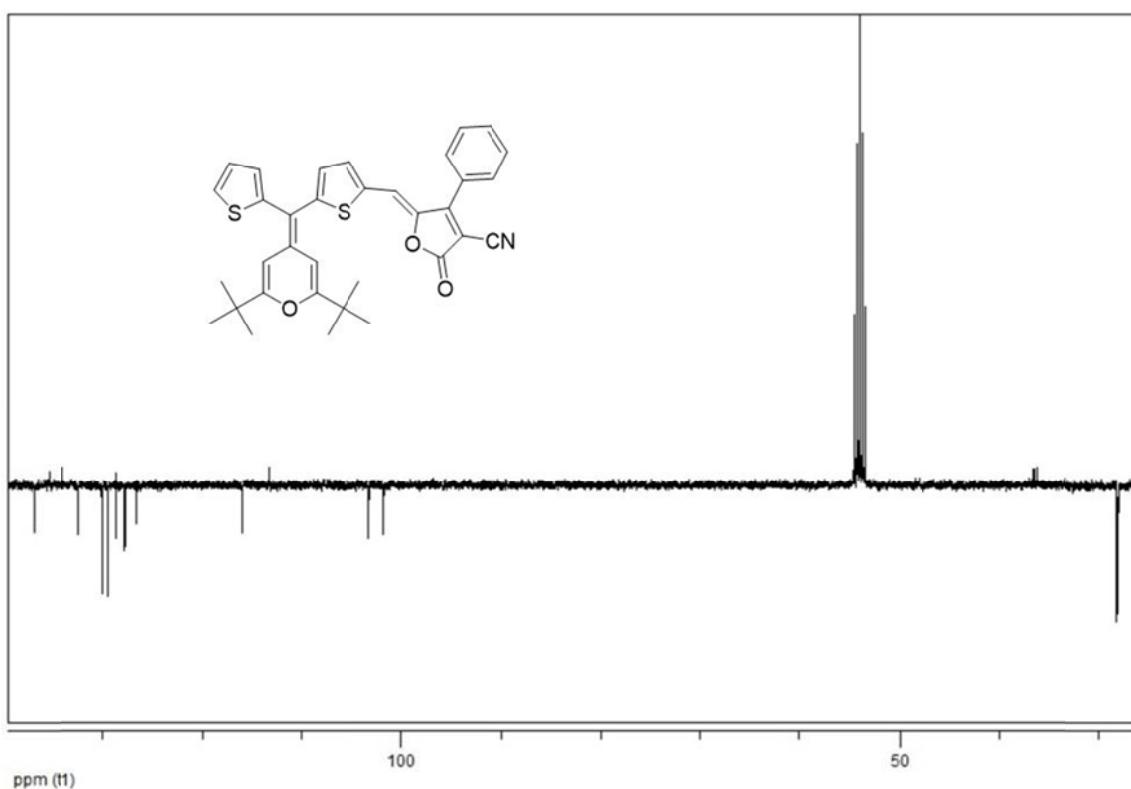


Figura 8.20. Voltamperograma de **1B**.

Figura 8.21. Espectro de ^1H -RMN de **1C**.Figura 8.22. Espectro de ^{13}C -RMN (APT) de **1C**.

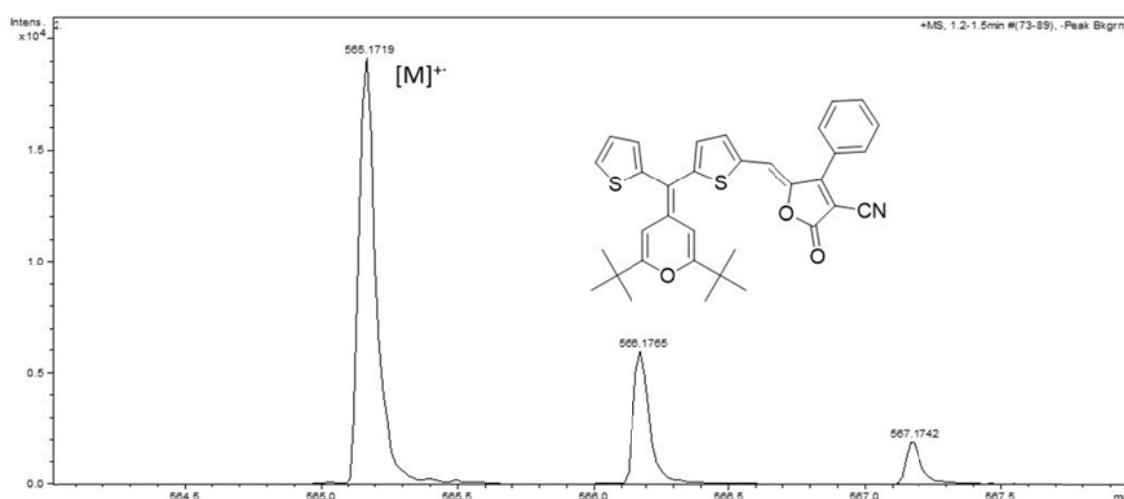


Figura 8.23. Espectro EM (HR-ESI⁺) de **1C**.

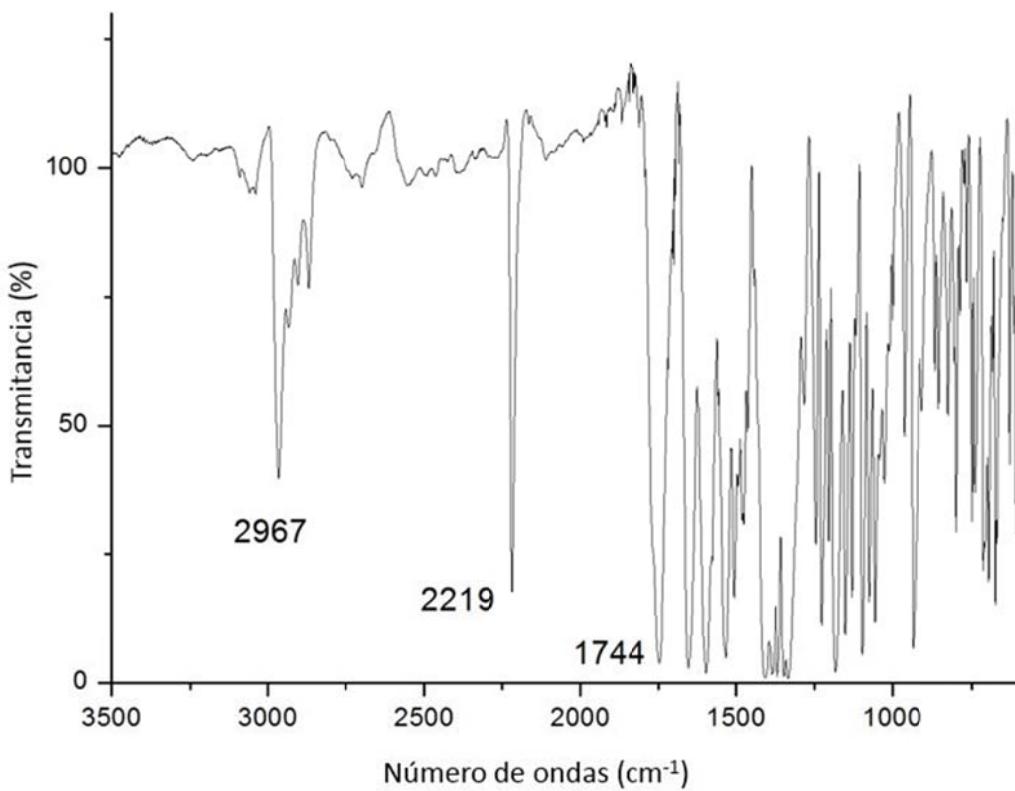
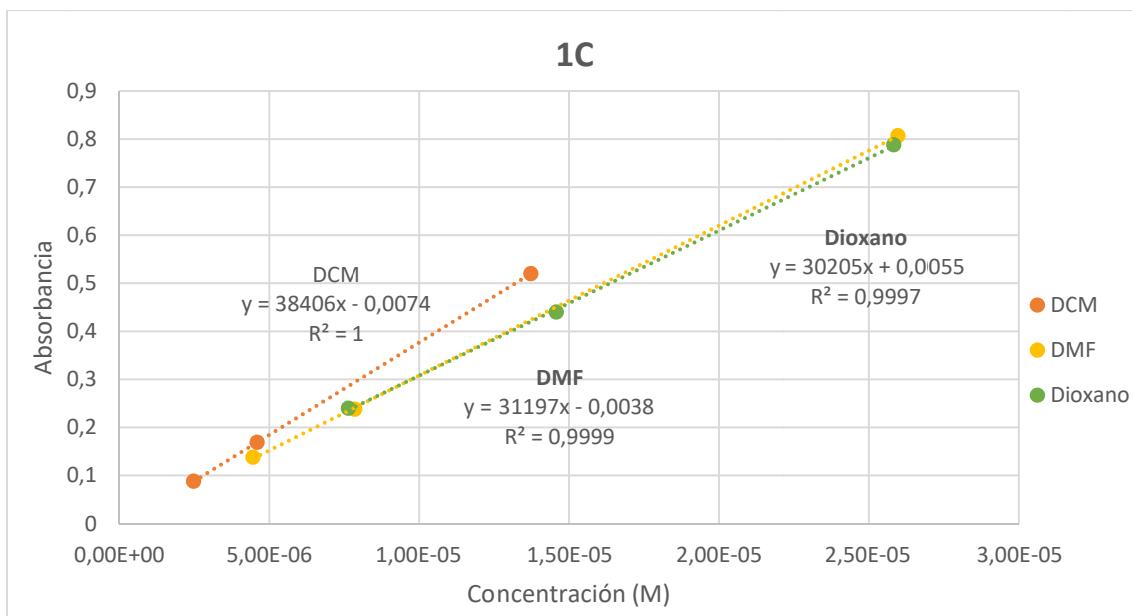
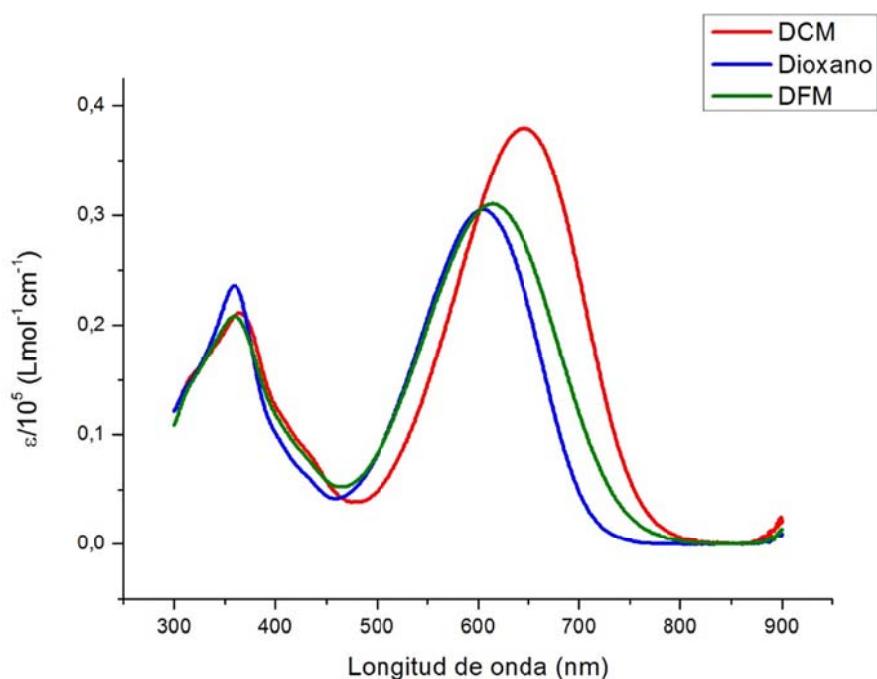
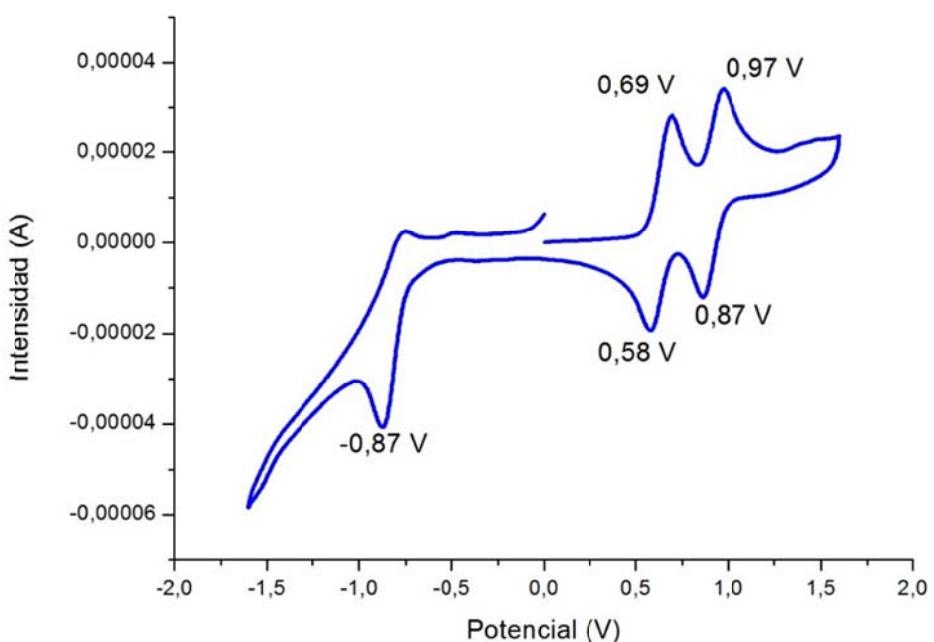
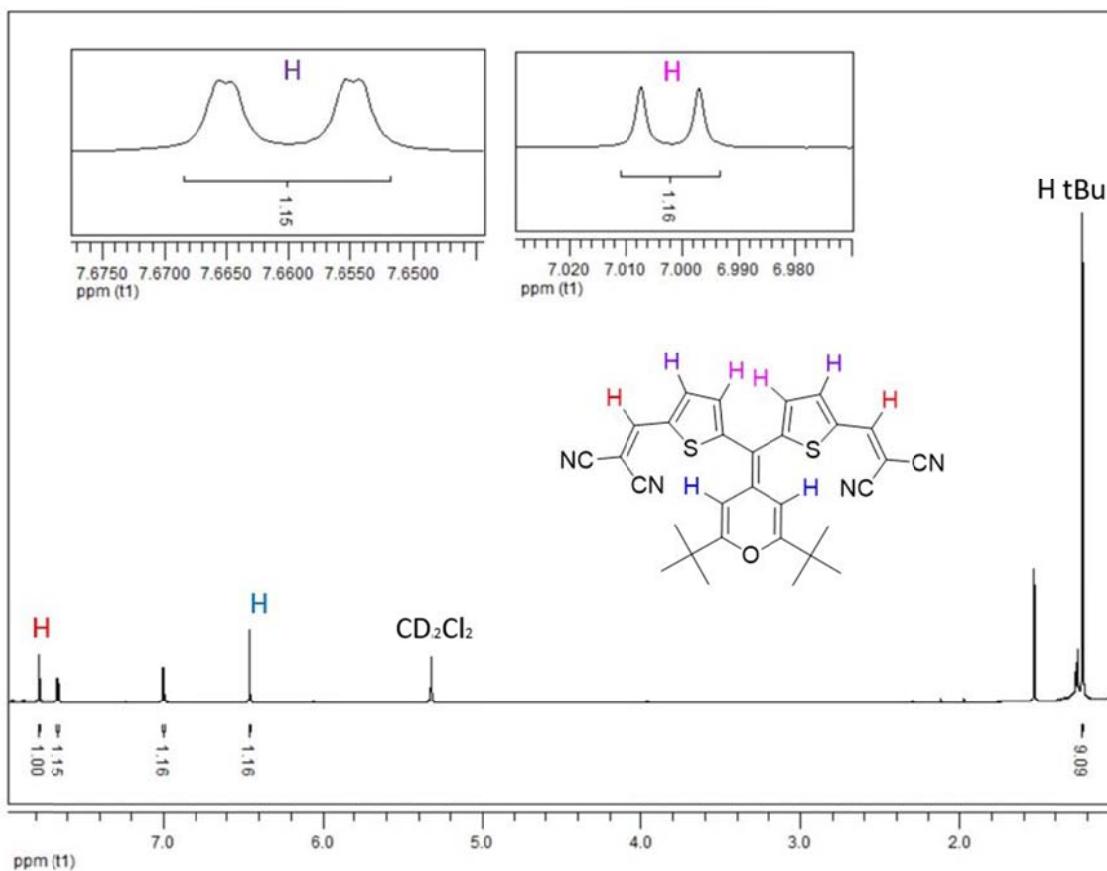


Figura 8.24. Espectro de IR de **1C**.

**Gráfica 8.3.** Recta de calibrado para **1C**.**Figura 8.25.** Espectro de UV-Visible de **1C**.

Figura 8.26. Voltamperograma de **1C**.Figura 8.27. Espectro de ¹H-RMN de **2A**.

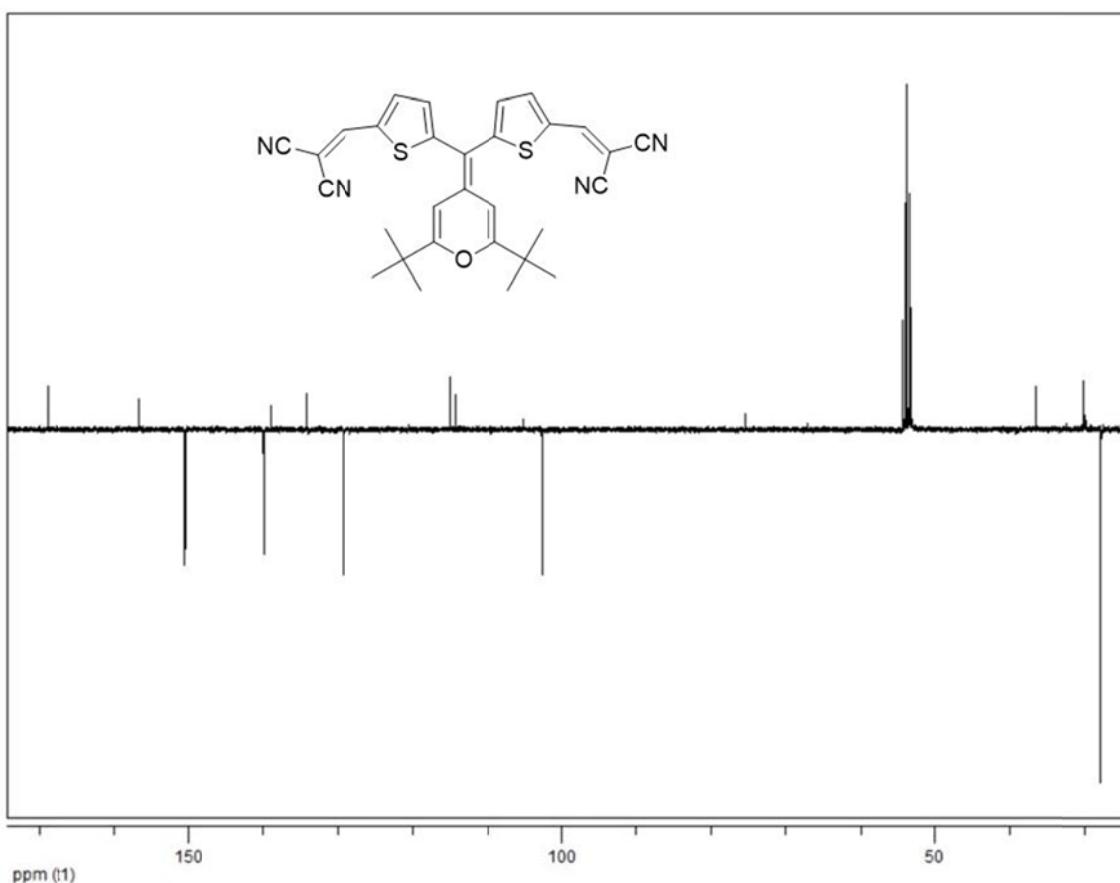


Figura 8.28. Espectro de ^{13}C -RMN (APT) de **2A**.

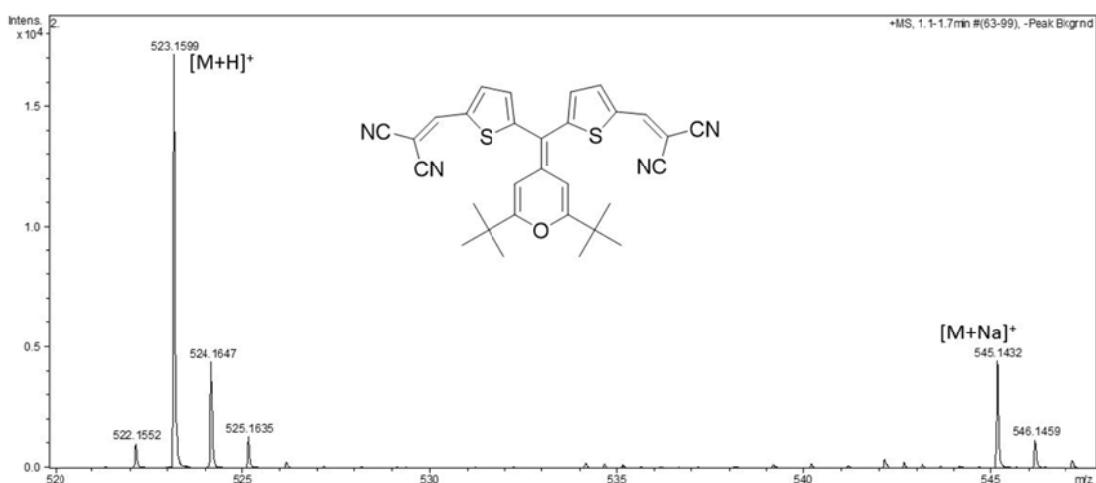


Figura 8.29. Espectro EM (HR- ESI^+) de **2A**.

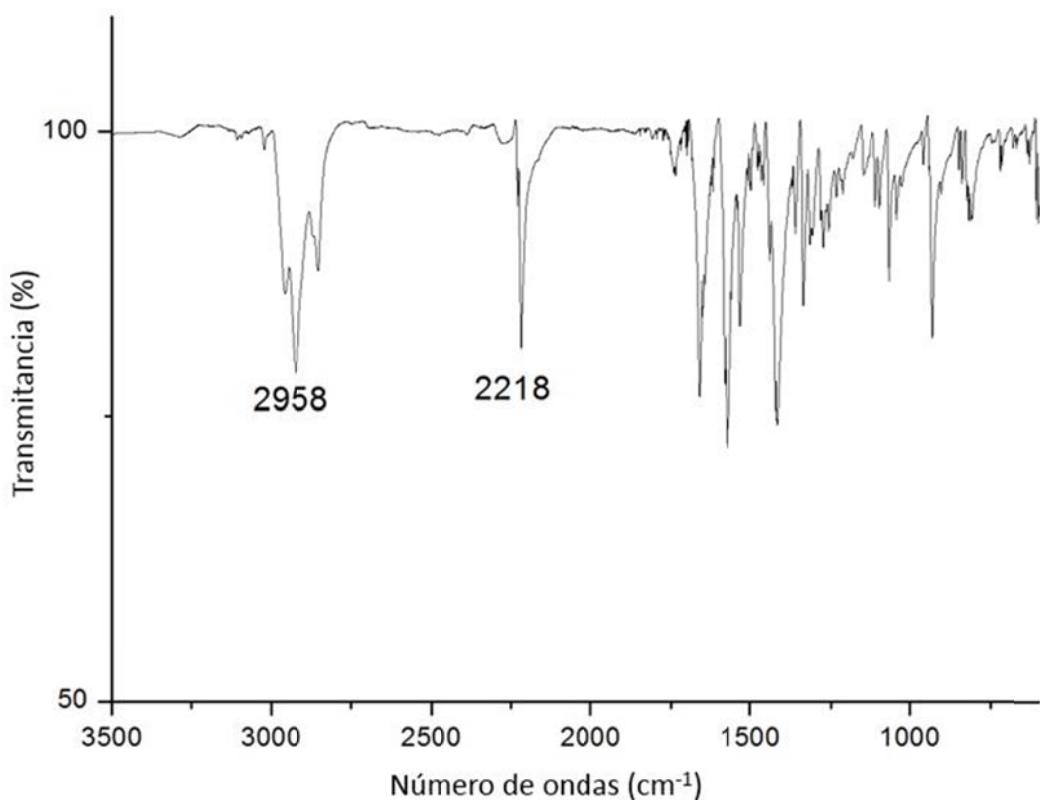
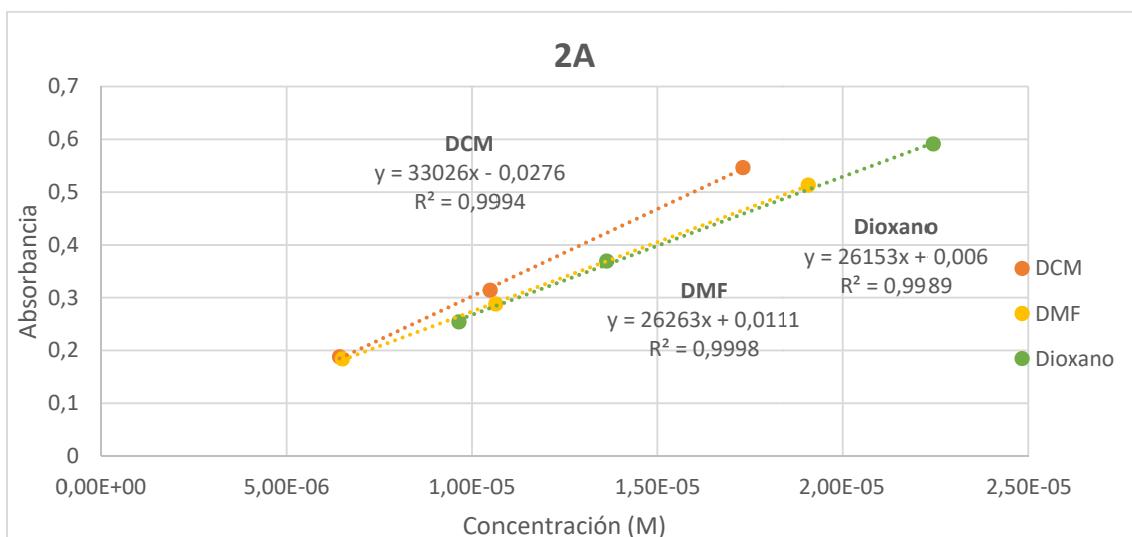


Figura 8.30. Espectro de IR de **2A**.



Gráfica 8.4. Recta de calibrado para **2A**.

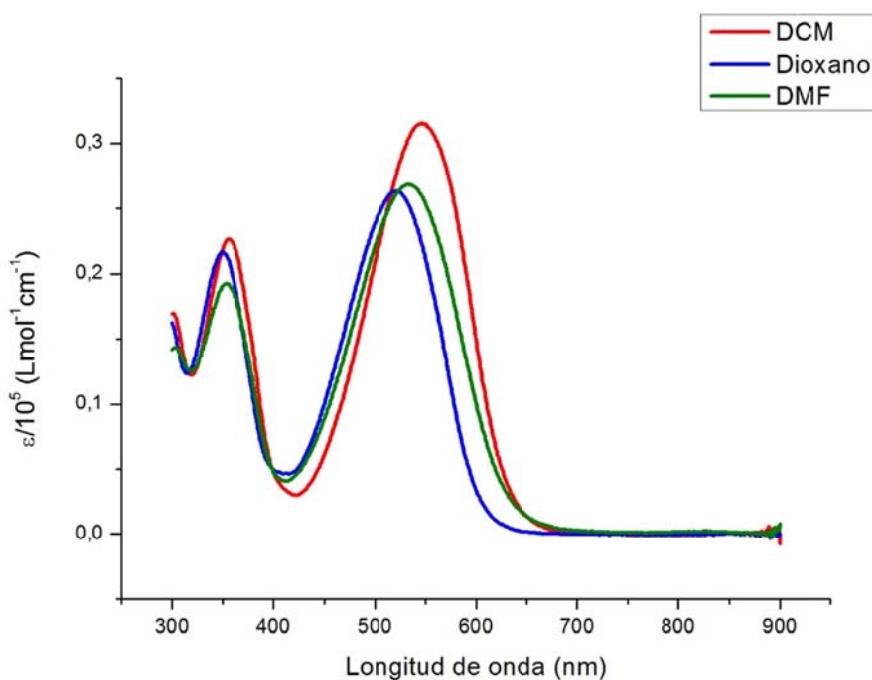


Figura 8.31. Espectro de UV-Visible de **2A**.

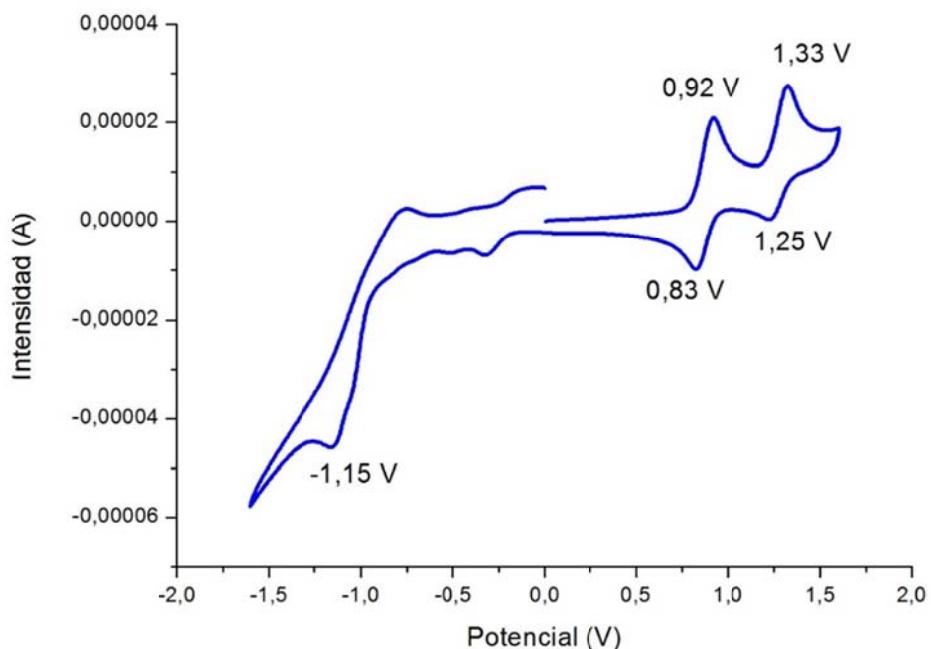
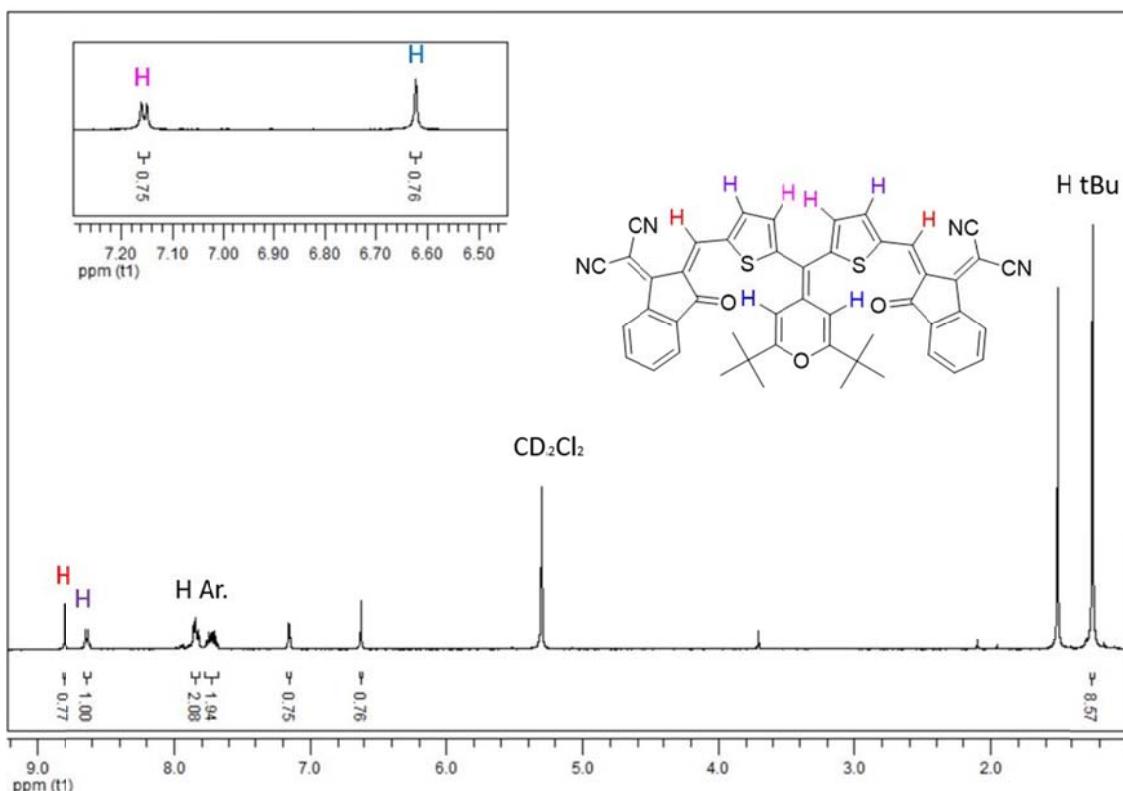
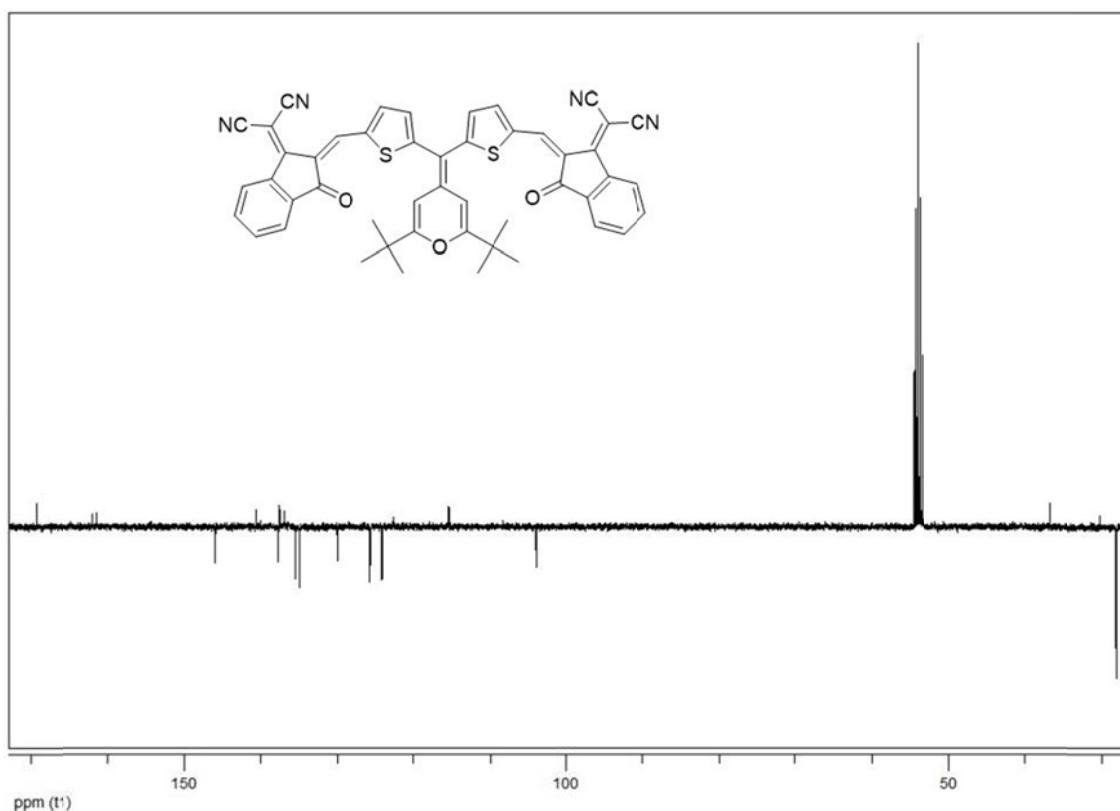


Figura 8.32. Voltamperograma de **2A**.

**Figura 8.33.** Espectro de ^1H -RMN de **2B**.**Figura 8.34.** Espectro de ^{13}C -RMN (APT) de **2B**.

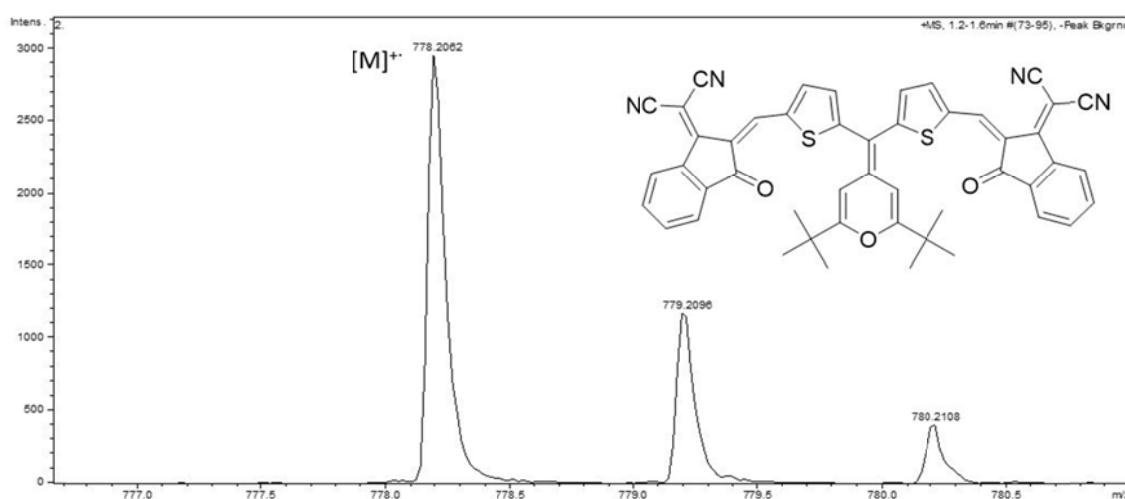


Figura 8.35. Espectro EM (HR-ESI⁺) de **2B**.

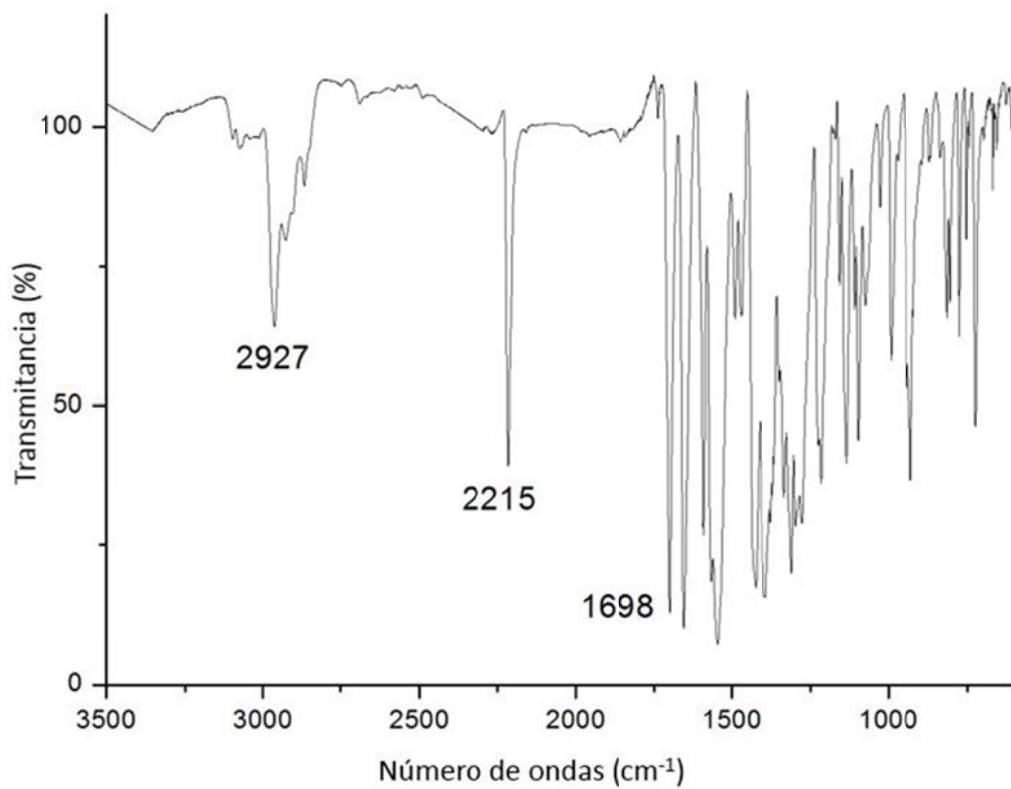
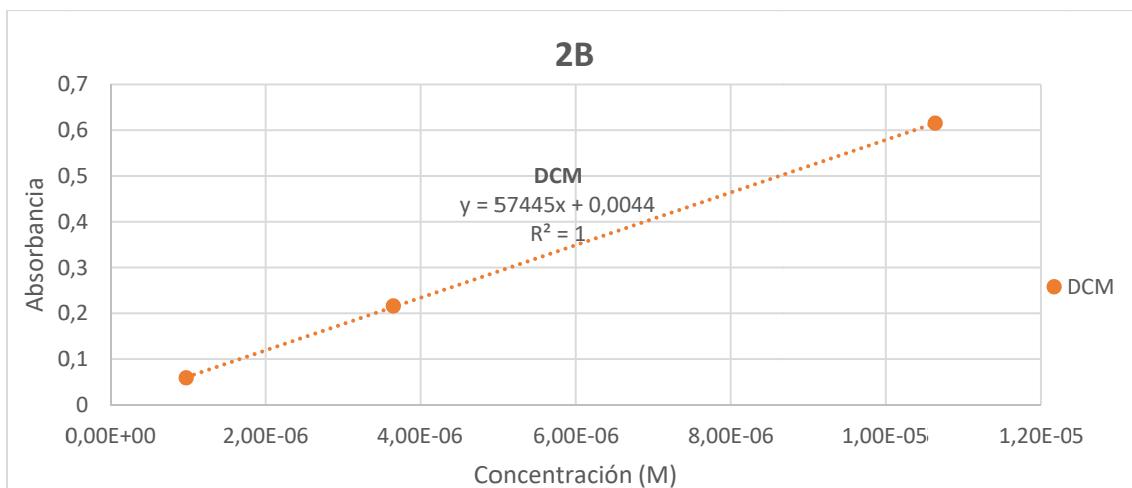


Figura 8.36. Espectro de IR de **2B**.



Gráfica 8.5. Recta de calibrado para **2B**.

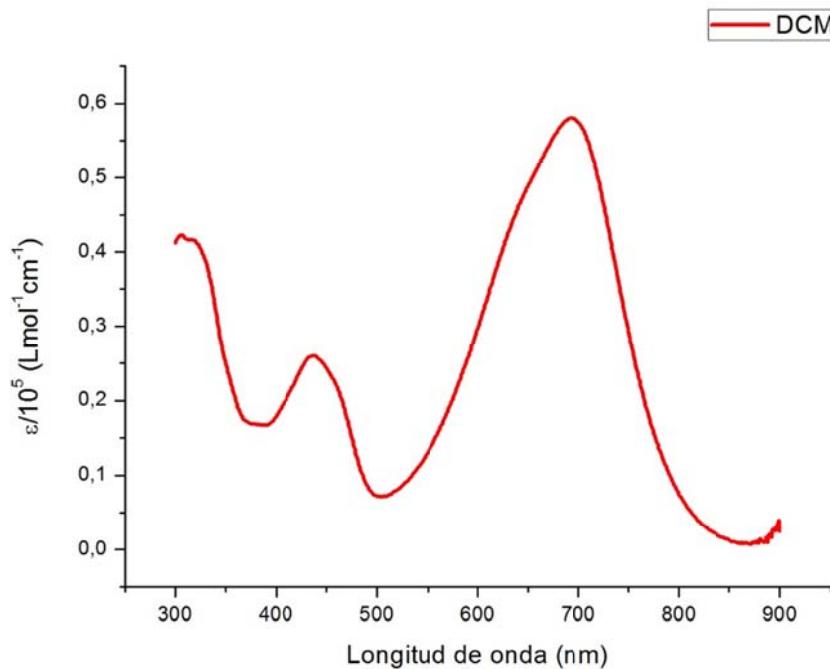


Figura 8.37. Espectro de UV-Visible de **2B** en DCM.

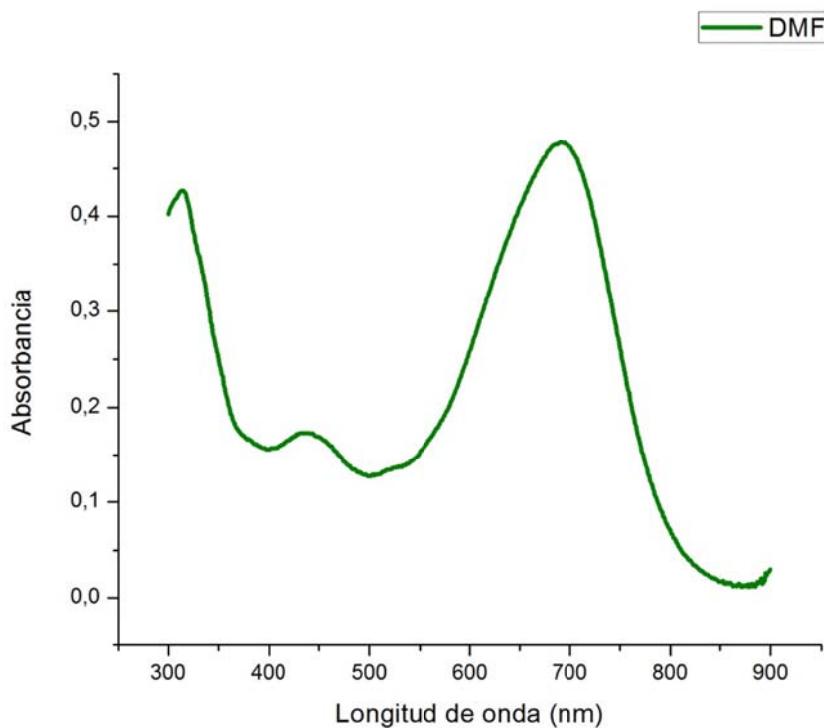


Figura 8.38. Espectro de UV-Visible de **2B** en DMF.

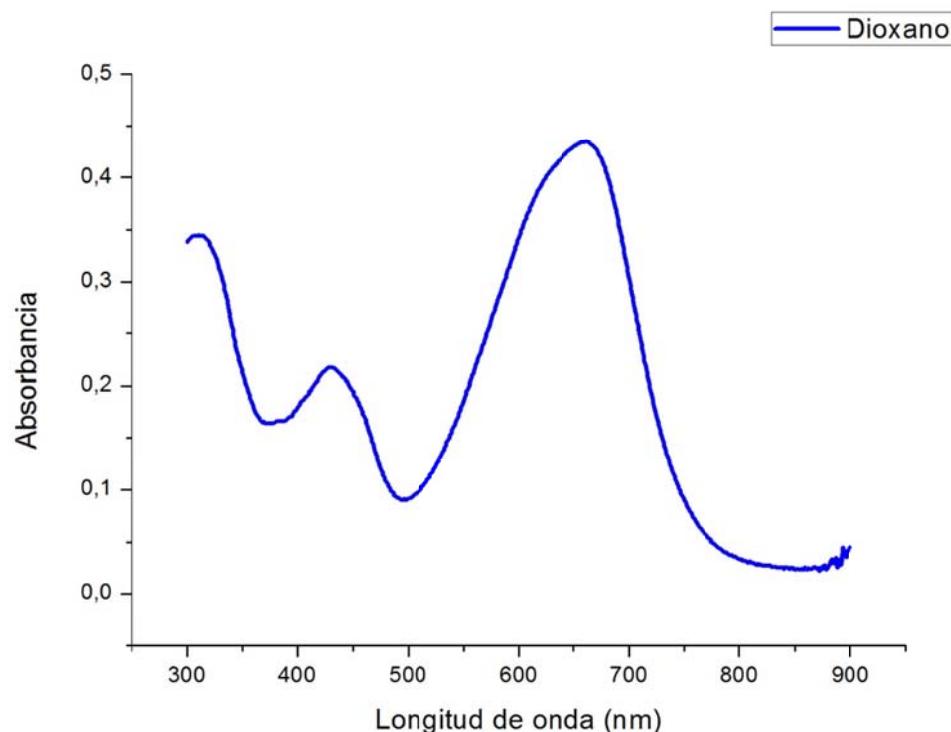


Figura 8.39. Espectro de UV-Visible de **2B** en dioxano.

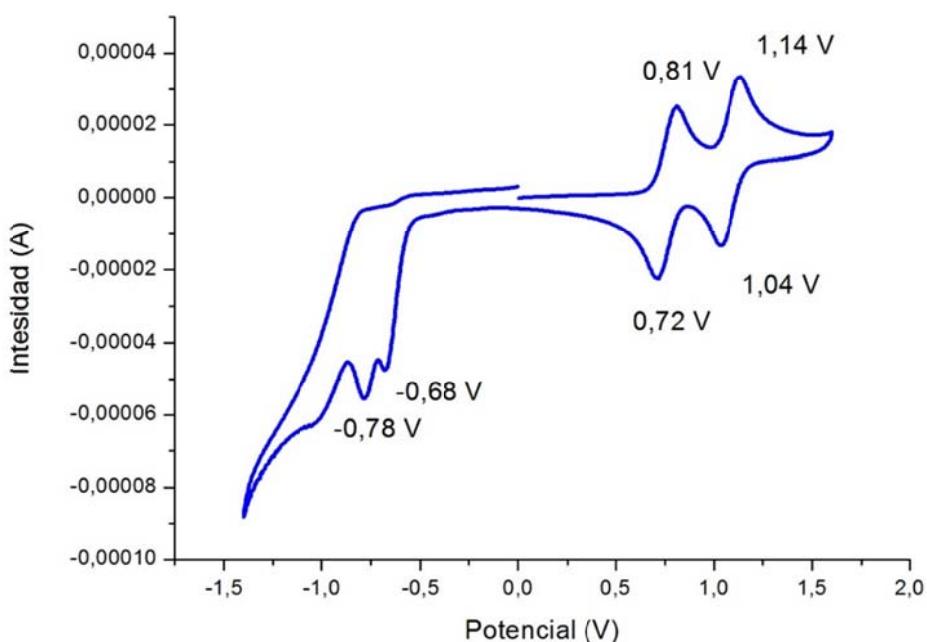


Figura 8.40. Voltamperograma de **2B**.

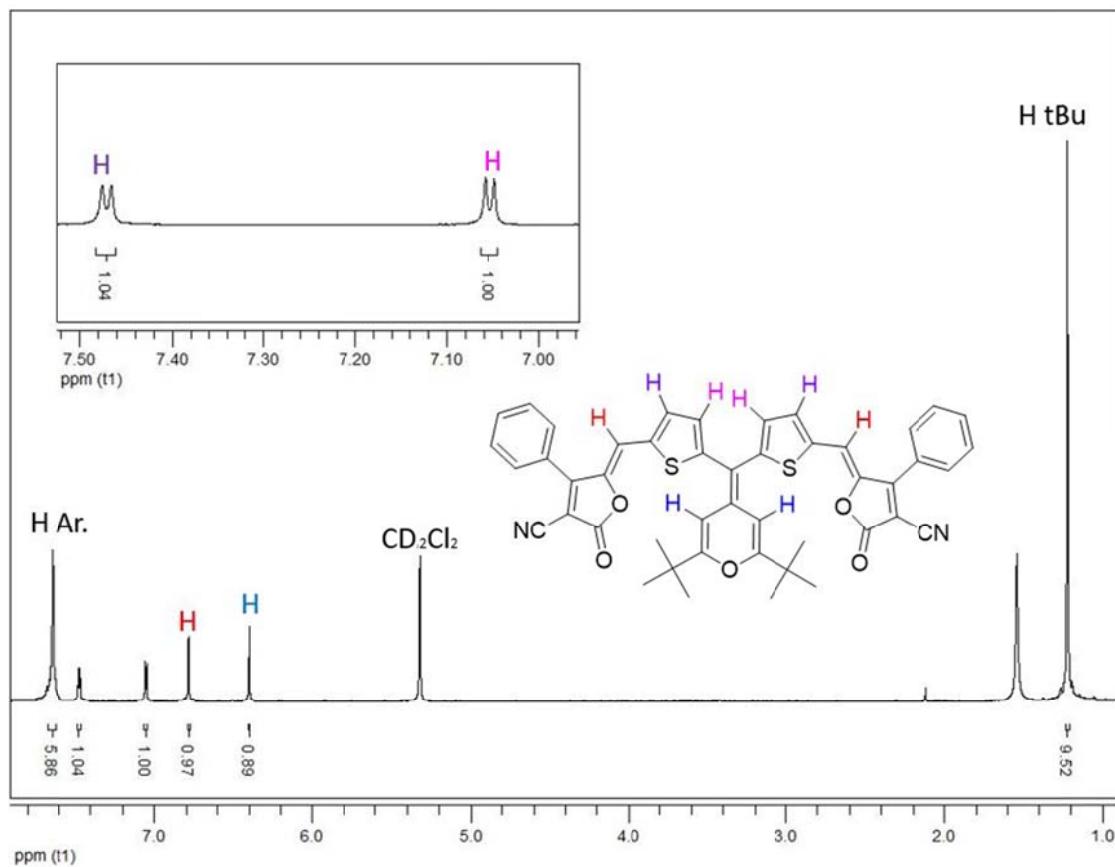


Figura 8.41. Espectro de ¹H-RMN de **2C**.

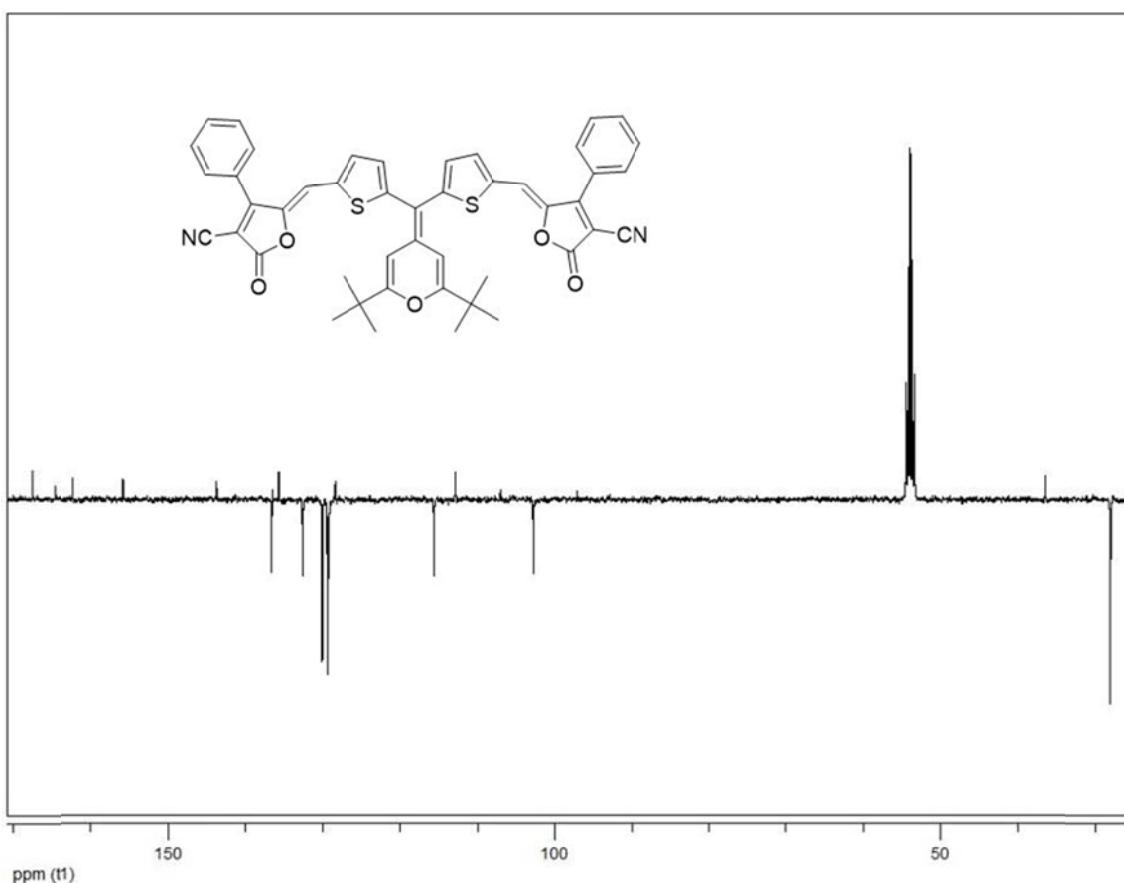


Figura 8.42. Espectro de ^{13}C -RMN (APT) de **2C**.

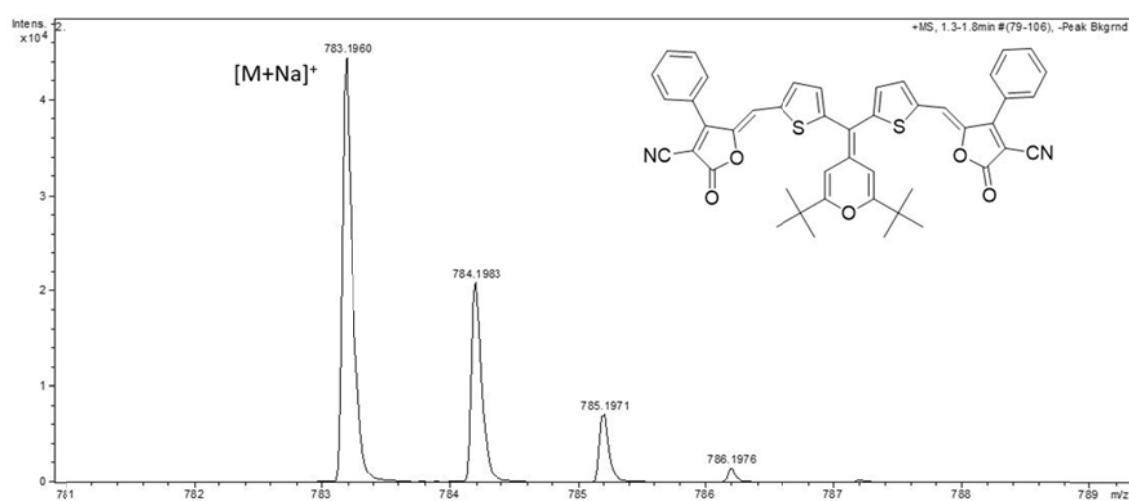


Figura 8.43. Espectro EM (HR-ESI $^+$) de **2C**.

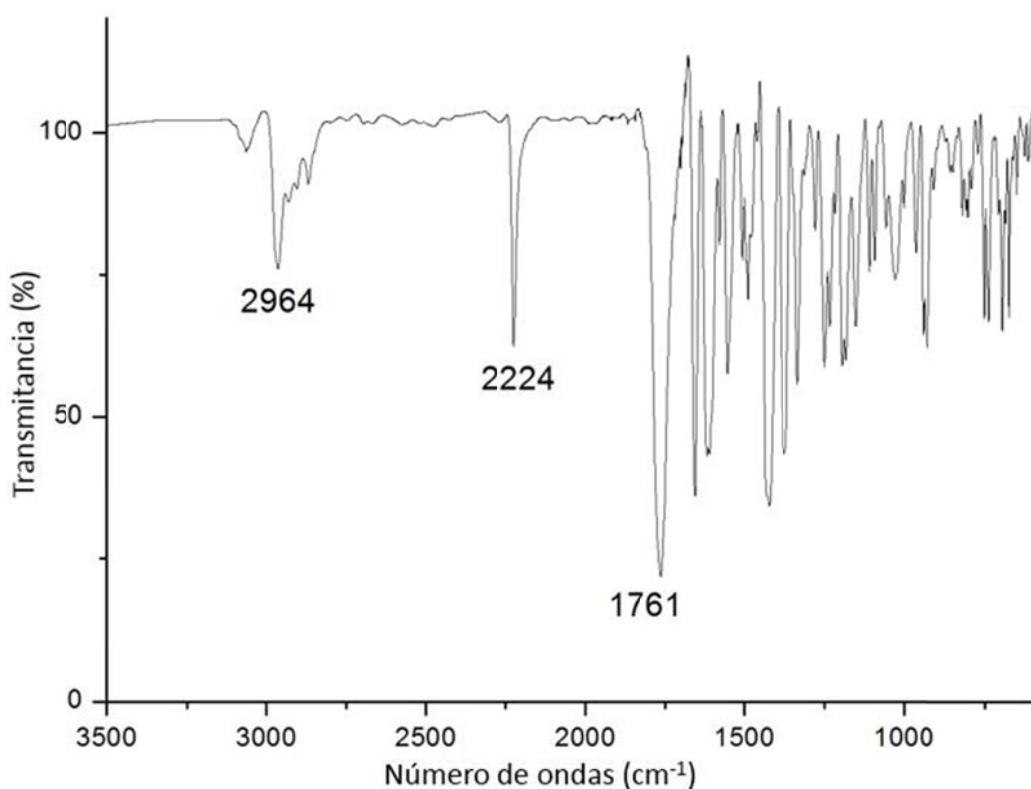
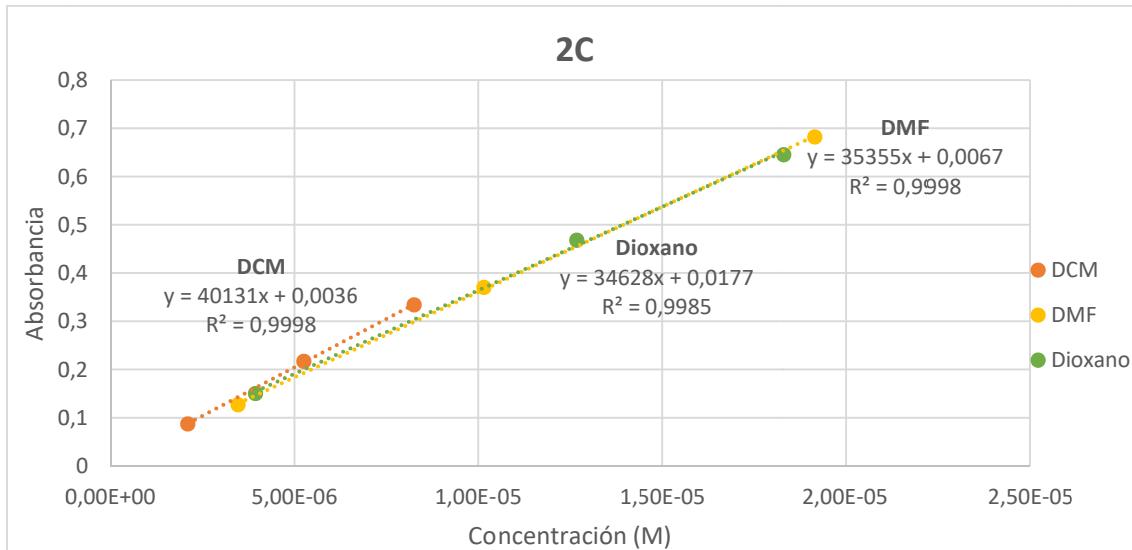


Figura 8.44. Espectro de IR de **2C**.



Gráfica 8.6. Recta de calibrado para **2C**.

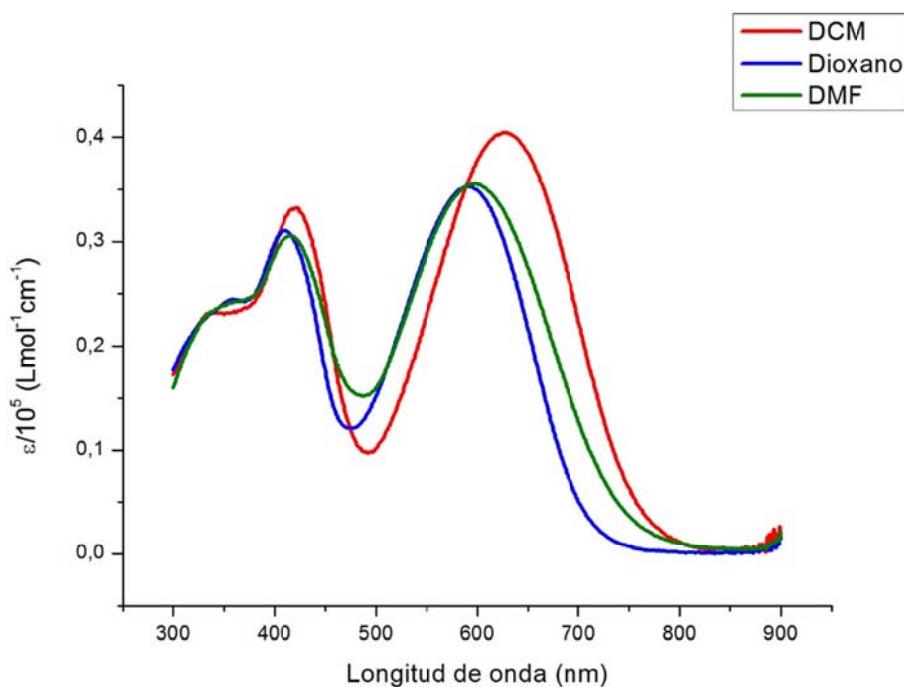


Figura 8.45. Espectro de UV-Visible de **2C**.

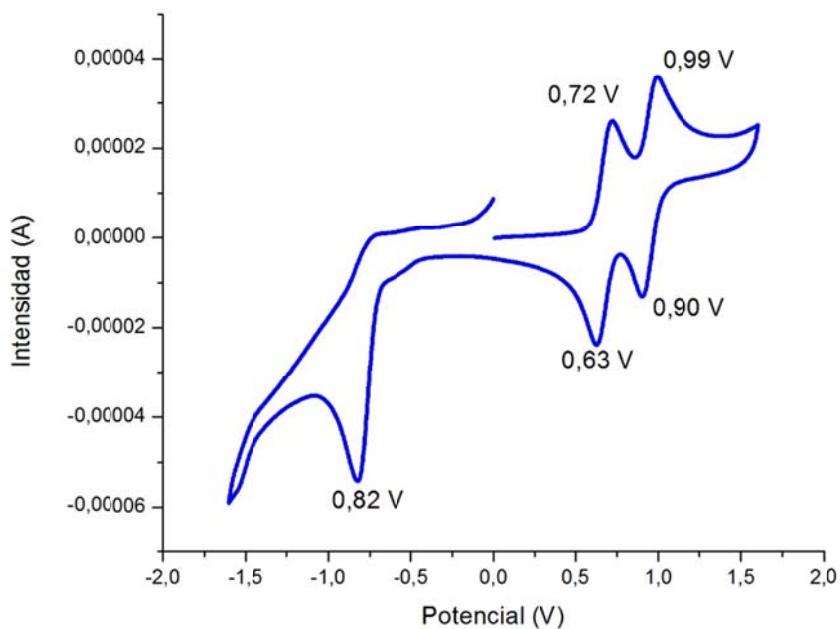


Figura 8.46. Voltamperograma de **2C**.

8.3. Rayos X

Por razones de espacio, se han omitido las tablas de datos de coordenadas atómicas, distancias y ángulos de enlace.

Crystal data and structure refinement for **1A**

Empirical formula	C26 H26 N2 O S2
Formula weight	446.61
Temperature	150(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 8.6195(3) Å alpha = 90 deg. b = 21.1663(6) Å beta = 107.473(3) deg. c = 13.5680(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	2361.17(13) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.256 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.246 mm ⁻¹
F(000)	944
Crystal size	0.520 x 0.430 x 0.150 mm
Theta range for data collection	3.289 to 24.999 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -25<=k<=25, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	32987 / 4148 [R(int) = 0.0300]
Completeness to theta = 25.000	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.94680
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4148 / 0 / 289
Goodness-of-fit on F ²	1.031
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0852
R indices (all data)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0893
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.326 and -0.232 e.Å ⁻³

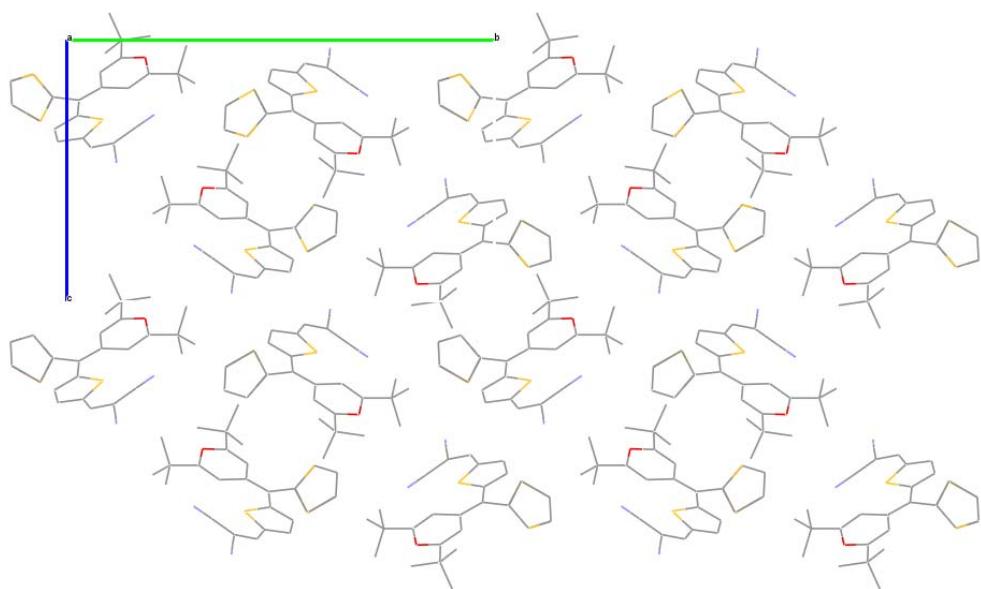


Figura 8.47. Empaquetamiento de **1A** a lo largo del eje **a**.

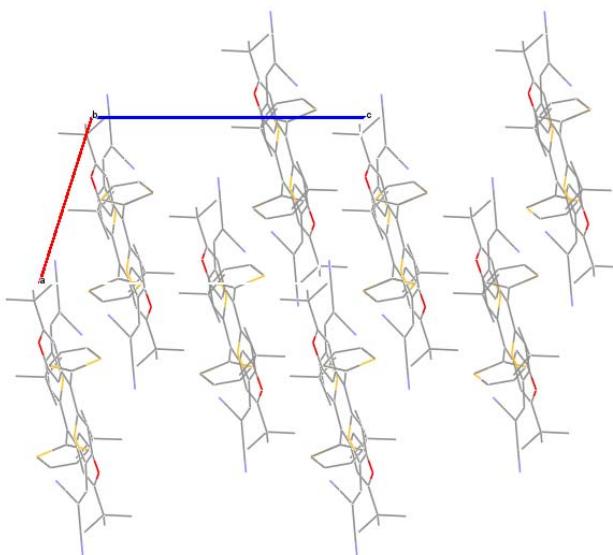


Figura 8.48. Empaquetamiento de **1A** a lo largo del eje **b**.

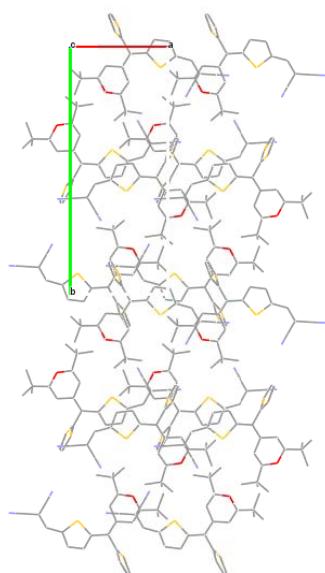


Figura 8.49. Empaquetamiento de **1A** a lo largo del eje c.

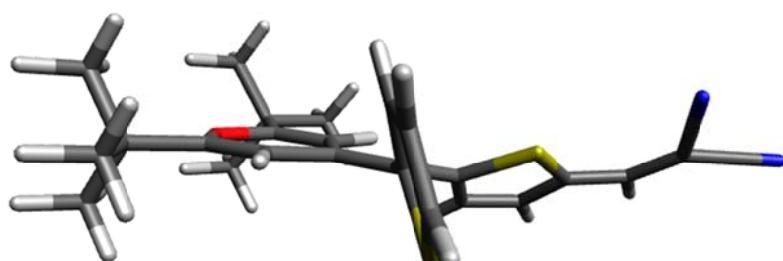


Figura 8.50. Estructura molecular calculada (método CPCM M062x/6-31G*) del compuesto **1A** en DCM.

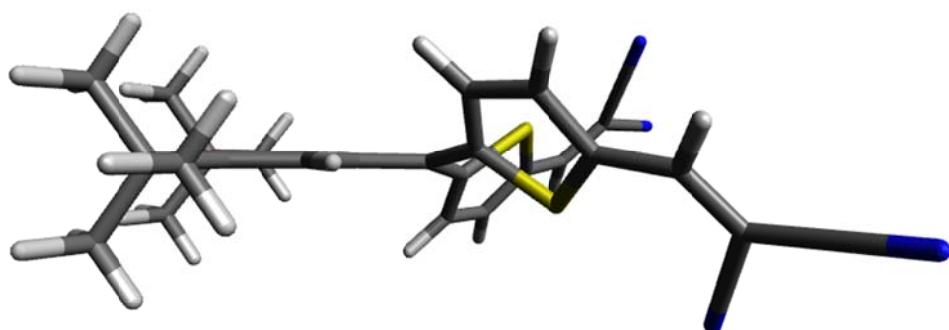


Figura 8.51. Estructura molecular calculada (método CPCM M062x/6-31G*) del compuesto **2A** en DCM

Crystal data and structure refinement for **1B**

Empirical formula	C35 H30 N2 O2 S2
Formula weight	574.73
Temperature	150(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 11.728(2) Å alpha = 90 deg. b = 6.0061(12) Å beta = 90.647(19) deg. c = 43.409(7) Å gamma = 90 deg.
Volume	3057.5(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.249 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.208 mm ⁻¹
F(000)	1208
Crystal size	0.510 x 0.050 x 0.030 mm
Theta range for data collection	3.424 to 24.998 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -6<=k<=7, -51<=l<=50
Reflections collected / unique	17317 / 5113 [R(int) = 0.3068]
Completeness to theta = 25.000	95.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.60273
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5113 / 51 / 379
Goodness-of-fit on F ²	0.917
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1060, wR2 = 0.1244
R indices (all data)	R1 = 0.3623, wR2 = 0.2063
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.326 and -0.320 e.Å ⁻³

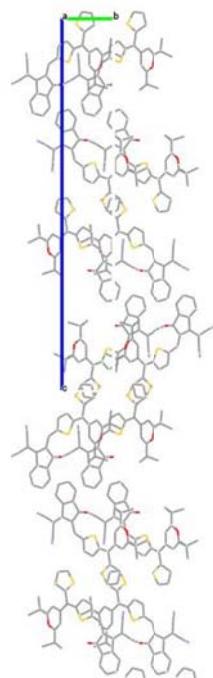


Figura 8.52. Empaquetamiento de **1B** a lo largo del eje **a**.

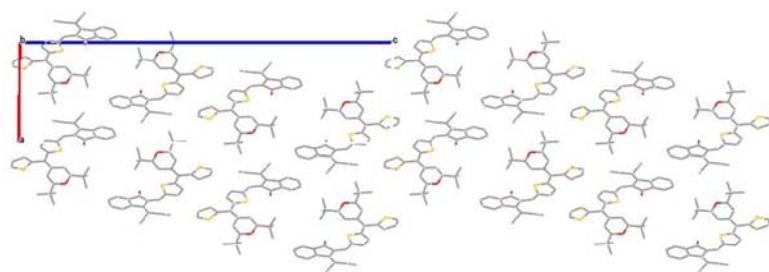


Figura 8.53. Empaquetamiento de **1B** a lo largo del eje **b**.

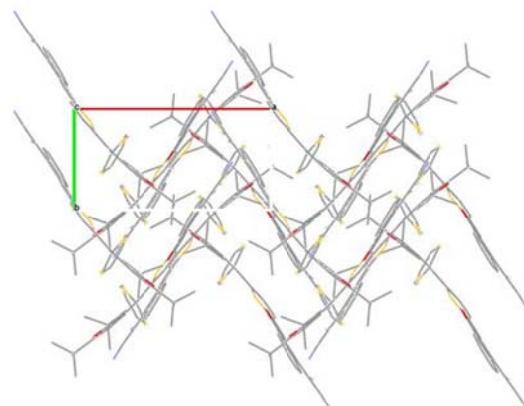


Figura 8.54. Empaqueamiento de **1B** a lo largo del eje c.