

**DISEÑO, SINTESIS Y ESTUDIOS ELECTRONICOS DE NUEVOS SISTEMAS
FOTOACTIVOS BASADOS EN EL MODELO DADOR- π -ACEPTOR Y SU
APLICACION EN ELECTRONICA ORGANICA Y EN CELDAS SOLARES
SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS.**

DANNY ALEJANDRO ARTEAGA FUERTES, Qco



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN CIENCIAS QUIMICA
SANTIAGO DE CALI
2014**

**DISEÑO, SINTESIS Y ESTUDIOS ELECTRONICOS DE NUEVOS SISTEMAS
FOTOACTIVOS BASADOS EN EL MODELO DADOR- π -ACEPTOR Y SU
APLICACION EN ELECTRONICA ORGANICA Y EN CELDAS SOLARES
SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS.**

DANNY ALEJANDRO ARTEAGA FUERTES

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de
Doctor en Ciencias Química.

Director

BRAULIO INSUASTY OBANDO, Ph.D

Codirector

ALEJANDRO ORTIZ GONZALEZ, Ph.D

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN CIENCIAS QUIMICA
SANTIAGO DE CALI**

2014

AGRADECIMIENTOS

- ◆ A Dios
- ◆ A Maritza, mi esposa por su amor y apoyo incondicional, por su comprensión, su ayuda, su tiempo y sobre todo por su gran regalo María José mi hija que desde su nacimiento se ha robado todo nuestro corazón.
- ◆ A toda mi gran familia, especialmente a mis tías y mi hermanita Laura Marcela, por estar a mi lado, escuchándome, apoyándome y siempre animándome en los momentos difíciles.
- ◆ Al profesor Braulio Insuasty, por permitirme ser parte de su grupo de investigación y por la grandiosa dirección de este trabajo, gracias por sus enseñanzas y sabios consejos que contribuyeron en mi formación personal y profesional.
- ◆ Al profesor Alejandro Ortiz González por la codirección de esta tesis doctoral, por sus sugerencias, sus aportes y por su gran amistad.
- ◆ A los profesores Jairo Quiroga y Rodrigo Abonía por sus acertados consejos, sus valiosos aportes y por ser parte de mi formación profesional.
- ◆ A la Dra Margarita Suarez, al Dr Alvaro Angel Arrieta y a la Dra Luz Marina Jaramillo por su disponibilidad y gentileza para participar como jurados evaluadores de esta tesis.
- ◆ A todos mis compañeros del posgrado y del grupo de investigación de compuestos heterocíclicos (GICH) de la Universidad del Valle con quienes he compartido valiosos momentos durante estos largos años de carrera.
- ◆ A todos los profesores del Departamento de Química, de quienes tuve la fortuna de aprender y aprovechar al máximo de todos sus conocimientos que poco a poco fueron complementando mi formación doctoral.
- ◆ Al Dr Luis Echegoyen y a su grupo de investigación de la Universidad de Texas at El Paso (UTEP-USA), donde tuve la oportunidad de realizar mi pasantía doctoral y adelantar parte de este trabajo doctoral.

- ◆ A Carlos Rodriguez y Luis Eduardo Hurtado por su valiosa colaboración en la toma de espectros y mas que todo por haberme brindado su valiosa amistad.
- ◆ A todo el personal técnico y profesional del Departamento de Química, especialmente a Alberto Nieto y Mario Velasco por su gran colaboración durante mi estancia dentro del programa de doctorado.
- ◆ Agradecer a la Universidad del Valle y a COLCIENCIAS por la concesión del espacio, los recursos y la beca para la realización de esta tesis doctoral.
- ◆ Y como olvidarme de mis padres José Fidencio Arteaga y Rosa Matilde Fuertes, quienes soñaron con este momento, estoy seguro que donde quiera que se encuentren estarán felices de este gran paso profesional que estoy dando en mi vida, a ustedes mis queridos viejos va dedicado este gran logro.



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

ACTA DE SUSTENTACIÓN TESIS DE DOCTORADO EN CIENCIAS-QUÍMICA

Jurado conformado por:

1. Dra. MARGARITA SUÁREZ NAVARRO, Universidad de la Habana, Cuba.
2. Dr. ÁLVARO ÁNGEL ARRIETA, Universidad de Sucre, Sincelejo.
3. Dra. LUZ MARINA JARAMILLO, Universidad del Valle.

El día 9 de Octubre de 2014 a las 10:00 a.m. se llevó a cabo la sustentación de la Tesis **“SÍNTESIS Y ESTUDIOS ELECTRÓNICOS DE NUEVAS MOLÉCULAS ELECTROACTIVAS TIPO DADOR-ACEPTOR BASADAS EN CABLES MOLECULARES DE OLIGO-VINILPIRIDINAS, VINILFLUORENOS Y VINILTIOFENOS Y SU POSIBLE APLICACIÓN EN FOTÓNICA MOLECULAR Y EN DSSCs”**, presentada por el estudiante **Danny Alejandro Arteaga Fuertes**, código 0900315, Plan 9193, candidato a grado para la próxima ceremonia.

RESULTADO DE LA EVALUACIÓN:

APROBADA ☒

MERITORIA ()

LAUREADA ()

Regístrese esta calificación.

REPROBADA () El estudiante debe matricularse en esta actividad

PENDIENTE () El estudiante debe acoger las recomendaciones del jurado y presentar nuevamente el documento ante el Director de Tesis.

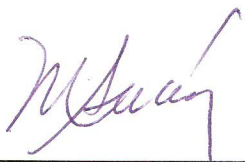
() Requiere. () No requiere nueva sustentación.

El plazo para nueva sustentación y/o presentación del documento es de: _____.

OBSERVACIONES:

Según las sugerencias modificar el título y algunos párrafos debe modificar la redacción.

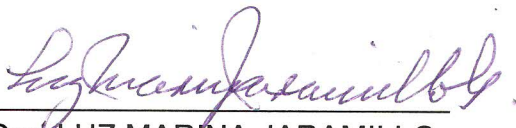
Santiago de Cali, 9 de octubre de 2014.



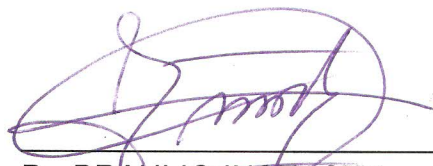
Dra. MARGARITA SUÁREZ
Jurado



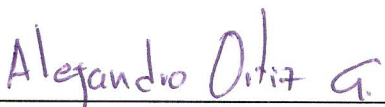
Dr. ÁLVARO ÁNGEL ARRIETA
Jurado



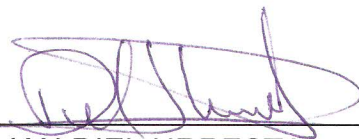
Dra. LUZ MARINA JARAMILLO
Jurado



Dr. BRAULIO INSUASTY
Director de Tesis



Dr. ALEJANDRO ORTÍZ
Codirector de Tesis



Dr. JULIAN DIEL URRESTA
Coordinador de la sustentación
Director del Programa

INDICE

	Página
INTRODUCCION GENERAL.....	1
 <i>Capítulo 1: Diseño, síntesis y estudios electrónicos de nuevos sistemas electroactivos de tipo dador-aceptor unidos covalentemente por cables moleculares de oligovinilpiridinas y su posible aplicación en fotónica molecular.</i>	5
1.1.- ANTECEDENTES.....	6
1.1.1.- Fundamentos en procesos de transferencia electrónica fotoinducida.....	6
1.1.2.- Porphirinas como dadores electrónicos.....	10
1.1.3.- Fullerenos C ₆₀ como fragmento electroaceptor.....	11
1.1.4.- Cables moleculares orgánicos.....	12
1.1.5.- Sistemas D-A basados en C ₆₀ y TPPs enlazados covalentemente a cables moleculares.....	14
1.2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	20
1.3.- OBJETIVOS.....	22
1.3.1.- Objetivo general.....	22
1.3.2.- Objetivos específicos.....	22
1.4.- ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	23
1.4.1.- Síntesis y caracterización.....	23
1.4.1.1.- Síntesis de oligómeros basados en formilvinilpiridinas	23
1.4.1.1.1.- Síntesis de los monómeros de vinilpiridina (34-36).....	23
1.4.1.1.2.- Síntesis de los dímeros de vinilpiridina (39-41).....	24
1.4.1.1.3.- Síntesis de los trímeros π -conjugados (42-43).....	26
1.4.1.2.- Síntesis de sistemas dadores basados en tetrafenilporfirinas (TPPs).....	28
1.4.1.2.1.- Síntesis de tetrafenilporfirinas <i>meso</i> sustituidas (53-56).....	30
1.4.1.3.- Síntesis de diadas dador-cable molecular (D- π)	33
1.4.1.3.1.- Diadas con monómeros y dímeros (57-64).....	33
1.4.1.3.2.- Diadas con trímeros (65-68).....	36
1.4.1.4.- Síntesis de triadas dador-cable molecular-aceptor (D- π -A).....	38
1.4.1.4.1.- Triadas con monómeros y dímeros (69-76).....	39

1.4.1.4.2.- Triadas con trímeros (77-80).....	41
1.4.2.- Estudios de los espectros electrónicos.....	43
1.4.2.1.- Estudio de los espectros de absorción (UV-Vis).....	43
1.4.2.2.- Estudio de los espectros de emisión (fluorescencia)	45
1.4.3.- Estudios electroquímicos.....	47
1.4.4.- Modelamiento molecular (geometría y estructura electrónica).....	50
1.5.- CONCLUSIONES.....	54
 Capítulo 2: Pigmentos basados en complejos de Rutenio y Zn(II)-porfirinas con varios aceptores electrónicos anclados mediante cables moleculares conjugados como vinilpiridinas, vinilfluoreno y viniltiofeno para DSSCs.	55
 2.1.- ANTECEDENTES.....	56
2.1.1.- Celdas solares sensibilizadas por pigmentos DSSCs.....	54
2.2.2.- Principios de funcionamiento de celdas DSSCs.....	57
2.1.3.- Caracterización de una celda solar DSSC.....	60
2.1.4.- Características de los sensibilizadores moleculares.....	61
2.1.5.- Pigmentos sensibilizadores basados en complejos de rutenio.....	61
2.1.6.- Porphirinas como pigmentos sensibilizadores en DSSCs.....	66
2.2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	75
2.3.- OBJETIVOS.....	78
2.3.1.- Objetivo general	78
2.3.2.- Objetivos específicos	78
 Parte I: [Pigmentos basados en complejos de Ru con terpiridinas funcionalizadas Ru-tpy-(SCN)₃]	79
2.4.- ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	79
2.4.1.- Síntesis y caracterización.....	79
2.4.1.1.- Síntesis de <i>p</i> -bromofenilterpiridina (119) y <i>p</i> -formilfenil- terpiridina (122).....	79
2.4.1.2.- Síntesis de la diada electroactiva (123).....	82
2.4.1.3.- Síntesis de pigmentos fotoactivos basados en terpiridinas (126-129).....	83
2.4.1.4.- Síntesis de los complejos de Ru-tpy(SCN) ₃ (132-135).....	86

2.4.2.- Estudios de los espectros de absorción y de emisión.....	89
2.4.3.- Estudios electroquímicos.....	91
2.4.4.- Modelamiento molecular.....	93
2.4.5.- Construcción de celdas solares DSSCs y rendimientos fotovoltaicos.....	94
 Parte II: [Pigmentos tipo D-π-A basados en TPPs y cables moleculares de oligovinilpiridinas]	96
2.5.- ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	96
2.5.1.- Síntesis y caracterización.....	96
2.5.1.1.- Síntesis de sensibilizadores basados en porfirinas (136-143).....	96
2.5.2.- Estudios de los espectros de absorción y de emisión.....	98
2.5.3.- Estudios electroquímicos.....	100
2.5.4.- Modelamiento molecular.....	102
2.5.5.- Construcción de celdas solares DSSCs y rendimientos fotovoltaicos.....	104
 Parte III: [Pigmentos D-π-A con difenilaminoporfirinas ancladas a diferentes electroaceptores mediante cables moleculares de vinilfluoreno y viniltiofeno]	107
2.6.- ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	107
2.6.1.- Síntesis y caracterización.....	107
2.6.1.1.- Síntesis de cables moleculares (145-147).....	107
2.6.1.2.- Síntesis del dador molecular basado en la porfirina (155).....	108
2.6.1.3.- Síntesis de diadas electroactivas (156-157).....	112
2.6.1.4.- Síntesis de pigmentos finales (159-164).....	114
2.6.2.- Estudios de los espectros electrónicos.....	117
2.6.3.- Estudios electroquímicos.....	120
2.6.4.- Modelamiento molecular.....	122
2.6.5.- Construcción de celdas solares DSSCs y rendimiento fotovoltaico.....	124
2.7.- CONCLUSIONES	127
2.8.- PRODUCCION Y EVENTOS ACADEMICOS	129
2.9.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	130
ANEXOS (Sección Experimental)	137

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Datos de absorción de los compuestos 69-80 y 53, 56 en DCM.....	44
Tabla 2. Datos de fluorescencia de los compuestos 69-80 en DCM y THF.....	47
Tabla 3. Potenciales redox para las moléculas 69-80 y fullereno C ₆₀	49
Tabla 4. Niveles energéticos calculados (en eV) de los orbitales HOMO y LUMO de 69-80	52
Tabla 5. Propiedades electroquímicas de los complejos Ru-tpy(SCN) ₃ 132-135	92
Tabla 6. Niveles energéticos calculados (en eV) de los orbitales HOMO y LUMO de 132-135	94
Tabla 7. Parámetros fotovoltaico de las celdas DSSCs basadas en los pigmentos 132-135	95
Tabla 8. Propiedades electroquímicas de los pigmentos 136-143	101
Tabla 9. Niveles energéticos calculados (en eV) de los orbitales HOMO y LUMO de 136-143	104
Tabla 10. Parámetros y rendimiento fotovoltaico de las celdas DSSCs basadas en los pigmentos 136-143	105
Tabla 11. Datos de absorción y emisión electrónica para los pigmentos 159-164	118
Tabla 12. Propiedades electroquímicas de los pigmentos 159-164	121
Tabla 13. Niveles energéticos (en eV) de los orbitales HOMO y LUMO de los compuestos 159-164	124
Tabla 14. Parámetros fotovoltaicos de las celdas DSSCs basadas en los pigmentos 159-164	124

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Representación de una triada D- π -A y mecanismo de la transferencia electrónica.....	2
Figura 2. Procesos de absorción y transferencia electrónica en la fotosíntesis de las plantas a través de clorofilas como pigmentos receptores de luz.....	6
Figura 3. Transferencia electrónica fotoinducida en sistemas D-A a través de fotoexcitación del aceptor (proceso A) y/o dador (proceso B).....	7
Figura 4. Procesos cinéticos de transferencia electrónica para sistemas fotoactivos D- π -A.....	8
Figura 5. Estructura general de porfirinas y espectros de absorción UV-Vis.....	10
Figura 6. Voltamograma cíclico y de onda cuadrada del C ₆₀ a -10 °C en acetonitrilo:tolueno 4:1.....	12
Figura 7. Cables moleculares oligoméricos usados comúnmente en sistemas D-A.....	13
Figura 8. Estructura general de triadas ZnTPP-oPPV-C ₆₀	15
Figura 9. Estructuras de triadas ZnP-pCp-o-PPV-C ₆₀	16
Figura 10. Estructuras de triadas ZnP-pCp-Sc ₃ N@I _h -C ₈₀	16
Figura 11. Estructuras de triadas de H ₂ P/C ₆₀ y ZnP/C ₆₀ unidas por politiofenos.....	17
Figura 12. Triadas electroactivas de ZnP/C ₆₀ conectadas a través de anillos de triazol.....	18
Figura 13. Triadas D- π -A con ZnP y C ₆₀ unidos covalentemente por oligotienilvinilenos (nTV).....	19
Figura 14. Representación de una triada basada en el modelo D- π -A.....	20
Figura 15. Estructuras de triadas con porfirina como electrodador, fullereno C ₆₀ como electroaceptor y oligovinilpiridinas como cables moleculares.....	21
Figura 16. Ruta sintética general para la obtención de los sistemas electroactivos propuestos.....	21
Figura 17. Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto 34 en CDCl ₃	24

Figura 18.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 41 en CDCl ₃	26
Figura 19.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 43 en CDCl ₃	27
Figura 20.	Espectro RMN- ¹³ C (150 MHz) del compuesto 43 en CDCl ₃	28
Figura 21.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) de la porfirina 53 en CDCl ₃	31
Figura 22.	Perfiles aromáticos de los espectros RMN- ¹ H de las porfirinas 53-56 en CDCl ₃	32
Figura 23.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 56 en CDCl ₃	32
Figura 24.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 57 en CDCl ₃	34
Figura 25.	Espectro RMN- ¹³ C (150 MHz) del compuesto 57 en CDCl ₃	35
Figura 26.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 62 en CDCl ₃	35
Figura 27.	Espectro RMN- ¹³ C (150 MHz) del compuesto 62 en CDCl ₃	36
Figura 28.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 68 en CDCl ₃	38
Figura 29.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 69 en CDCl ₃	40
Figura 30.	Espectro RMN- ¹³ C (150 MHz) del compuesto 69 en CDCl ₃	40
Figura 31.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 74 en CDCl ₃	41
Figura 32.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 78 en CDCl ₃	43
Figura 33.	Espectro RMN- ¹³ C (150 MHz) del compuesto 78 en CDCl ₃	43
Figura 34.	Espectros de absorción UV-Vis de 69-80 y 53, 56 como compuestos de referencia.....	44
Figura 35.	Espectros de fluorescencia de 69-80 y 53, 56 como compuestos de referencia.....	45
Figura 36.	Espectros de fluorescencia en DCM y THF de los compuestos 69-80	46
Figura 37.	Voltamperogramas cíclicos de los compuestos 69, 71, 73, 75, 77, 79	48
Figura 38.	Voltamperogramas cíclicos de los compuestos 70, 72, 74, 76, 78, 80	48
Figura 39.	Estructuras optimizadas de mínima energía para los compuestos 69, 71, 73, 75, 77 y 79	50
Figura 40.	Estructuras optimizadas de mínima energía para los compuestos 70, 72, 74, 76, 78 y 80	51
Figura 41.	Contornos de densidad electrónica calculadas para el HOMO (amarillo-rojo) y LUMO (verde-azul) de las moléculas 69, 71, 73, 75, 77 y 79	53

Figura 42.	Contornos de densidad electrónica calculadas para el HOMO (amarillo-rojo) y LUMO (verde-azul) de las moléculas 70, 72, 74, 76, 78 y 80	53
Figura 43.	Etapas fundamentales en el proceso de conversión de energía en una celda DSSC.....	57
Figura 44.	Procesos fundamentales para el funcionamiento de una celda DSSC	58
Figura 45.	Ilustración de procesos electrónicos deseados y competitivos dentro una celda DSSC.....	59
Figura 46.	Curva corriente vs. voltaje y variables determinantes en el rendimiento fotovoltaico.....	60
Figura 47.	Estructuras moleculares de los pigmentos N3 (81), N719 (82) y black dye (83).....	62
Figura 48.	Estructuras moleculares de los fotosensibilizadores Z991 (84) y C101 (85).....	63
Figura 49.	Fotosensibilizadores de Ru (II) tipo antena Z907 (86), KW2 (87) y KW1 (88).....	64
Figura 50.	Estructuras de los complejos sensibilizadores TF-1, TF-2, PRT-11 y PRT-12.....	65
Figura 51.	Estructuras de los fotosensibilizadores TF-11, TF-12, TF-13 y TF-14.....	65
Figura 52.	Estructuras de los pigmentos sensibilizadores Zn-1a, Zn-3 y GD2..	68
Figura 53.	Estructuras de los pigmentos 2b-btda-Zn y tda-2b-bd-Zn	68
Figura 54.	Pigmentos fotosensibilizadores TCCP, 4-CF ₃ , 4-Me y 4-OMe.....	69
Figura 55.	Ejemplos de pigmentos de porfirinas con ácido benzoico como aceptor.....	70
Figura 56.	Ejemplos de pigmentos de porfirina basados en el modelo (D- π -A) 109 y 110	70
Figura 57.	Pigmentos basados en porfirinas funcionalizadas en la posición <i>meso</i> YD0, YD1, YD2	71
Figura 58.	Pigmentos basados en porfirinas funcionalizadas en la posición <i>meso</i> YD2 y YD2-oC₈	72
Figura 59.	Curva J-V y parámetros fotovoltaicos para un celda DSSC de YD2-oC₈	73
Figura 60.	Pigmentos de porfirina D-A tipo <i>push-pull</i> GY21-GY50	74

Figura 61.	Estructuras moleculares de los complejos de Ru-tpy(SCN) ₃ (I-IV)...	75
Figura 62.	Estructuras moleculares de los pigmentos sensibilizadores en DSSCs (V-XII).....	76
Figura 63.	Estructuras moleculares de los pigmentos basados en difenilaminoporfirinas (XIII-XVI).....	77
Figura 64.	Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto 119 en DMSO- <i>d</i> ₆	80
Figura 65.	Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto 122 en DMSO- <i>d</i> ₆	81
Figura 66.	Espectro RMN- ¹³ C (100 MHz) del compuesto 122 en DMSO- <i>d</i> ₆	81
Figura 67.	Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto 123 en DMSO- <i>d</i> ₆	83
Figura 68.	Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto 127 en DMSO- <i>d</i> ₆	85
Figura 69.	Espectro RMN- ¹³ C (100 MHz) del compuesto 127 en DMSO- <i>d</i> ₆	85
Figura 70.	Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto 128 en DMSO- <i>d</i> ₆	86
Figura 71.	Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto 134 en DMSO- <i>d</i> ₆	87
Figura 72.	Espectros IR de los complejos Ru-tpy(SCN) ₃ 132-135	88
Figura 73.	Espectros de absorción UV-Vis de los complejos Ru-tpy(SCN) ₃ 132-135	90
Figura 74.	Espectros de emisión de los complejos Ru-tpy(SCN) ₃ 132-135	90
Figura 75.	Voltamperogramas de pulso diferencial y cíclicos de Ru-tpy(SCN) ₃ 132 y 134	91
Figura 76.	Niveles de energía de 132-135 y materiales usados en la elaboración de celdas DSSC.....	92
Figura 77.	Estructuras optimizadas de mínima energía de los sistemas 132-135	93
Figura 78.	Contornos de densidad electrónica calculadas para el HOMO y LUMO de 132-135	94
Figura 79.	Curvas J-V de los celdas DSSC basadas en los pigmentos 132-135	95
Figura 80.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 136 en THF- <i>d</i> ₈	97
Figura 81.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 141 en DMSO- <i>d</i> ₆	98
Figura 82.	Espectros de absorción UV-Vis normalizados de los compuestos 136-143	98
Figura 83.	Espectros de emisión de los compuestos 136-143	99

Figura 84.	Superposición de espectros de absorción y emisión de los compuestos 137 y 139	100
Figura 85.	Voltamperogramas cíclicos de los compuestos 136-137 y 141-142	101
Figura 86.	Niveles de energía de 136-143 y materiales usados en la elaboración de celdas DSSC.....	102
Figura 87.	Contornos de densidad electrónica HOMO y LUMO para 136-143	103
Figura 88.	Curvas PV de los dispositivos solares basados en los pigmentos 136-143	105
Figura 89.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 145 en CDCl ₃	108
Figura 90.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 150 en CDCl ₃	110
Figura 91.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 152 en CDCl ₃	111
Figura 92.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 155 en CDCl ₃	111
Figura 93.	Espectro RMN- ¹³ C (150 MHz) del compuesto 155 en CDCl ₃	112
Figura 94.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 156 en CDCl ₃	113
Figura 95.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del compuesto 157 en CDCl ₃	114
Figura 96.	Espectro RMN- ¹ H (600 MHz) del pigmento 159 en DMSO- <i>d</i> ₆	116
Figura 97.	Espectro RMN- ¹³ C (150 MHz) del pigmento 159 en CDCl ₃	117
Figura 98.	Espectros de absorción UV-vis de los compuestos 159-164 y 155 como referencia.....	118
Figura 99.	Superposición de espectros de absorción y emisión de los compuestos 159-164	119
Figura 100.	Voltamperogramas cíclicos de los pigmentos 159-164	120
Figura 101.	Niveles de energía de 159-164 y materiales usados en la fabricación de DSSC.....	122
Figura 102.	Estructuras optimizadas de mínima energía para los compuestos 159-164	122
Figura 103.	Contornos de densidad electrónica calculadas para el HOMO y LUMO de 159-164	123
Figura 104.	Curvas PV de las celdas DSSC basadas en los pigmentos 159-164	125
Figura 105.	Curvas EQE de las celdas solares basadas en los pigmentos 159-164	126

LISTA DE ESQUEMAS DE REACCION

	Página
Esquema 1. Síntesis de monómeros π -conjugados de vinilpiridinas 34 y 36	24
Esquema 2. Síntesis de dímeros π -conjugados de vinilpiridinas 39 y 41	25
Esquema 3. Síntesis de trímeros π -conjugados de vinilpiridinas 42 y 43	27
Esquema 4. Metodología general para la síntesis de TPPs.....	28
Esquema 5. Síntesis de 3,5-di- <i>terc</i> -butilbenzaldehído 46	29
Esquema 6. Síntesis de 4-(dimetilfosfonatometil)-benzaldehído 52	29
Esquema 7. Síntesis de <i>meso</i> -tetrafenilporfirinas funcionalizadas 53-56	30
Esquema 8. Síntesis de las diadas electroactivas 57-64	33
Esquema 9. Síntesis de las diadas electroactivas 65-68	37
Esquema 10. Cicloadición 1,3-dipolar entre <i>N</i> -alquilglicinas, C ₆₀ y aldehídos.....	38
Esquema 11. Síntesis de las triadas electroactivas 69-76	39
Esquema 12. Síntesis de las triadas electroactivas 77-80	42
Esquema 13. Síntesis de la <i>p</i> -bromoterpiridina 119 por la metodología de Kröhnke.....	79
Esquema 14. Síntesis de la <i>p</i> -formilterpiridina 122 por la metodología de Kröhnke.....	80
Esquema 15. Síntesis de la terpiridina funcionalizada 123 mediante acoplamiento Heck.....	82
Esquema 16. Síntesis de los pigmentos basados en terpiridinas 126 y 127	83
Esquema 17. Síntesis de los pigmentos basados en terpiridinas 128 y 129	84
Esquema 18. Síntesis de los complejos de Ru-tpy(SCN) ₃ 132-135	86
Esquema 19. Ruta sintética para obtención de los pigmentos fotoactivos 136-143	96
Esquema 20. Síntesis de los cables moleculares 145 y 147 por acoplamientos cruzados de Stille.....	107
Esquema 21. Ruta sintética para la obtención de la difenilaminoporfirina 155	109
Esquema 22. Síntesis de las diadas electroactivas 156-157 a través de acoplamiento tipo Heck.....	113
Esquema 23. Síntesis de los pigmentos fotoactivos 159-164 mediante reacciones de Knoevenagel.....	115

ABREVIATURAS Y ACRONIMOS

A	Aceptor de electrones
ATP	Adenosintrifosfato
BuLi	Butillitio
CB	Banda de conducción
CCD	Cromatografía de capa delgada
CS	Separación de cargas
CT	Transferencia de carga
CV	Voltamperometría cíclica
D	Dador de electrones
D-A	Sistema dador-aceptor
DCM	Diclorometano
DDQ	2,3-dicloro-5,6-diciano- <i>p</i> -benzoquinona
D-π-A	Sistema dador-cable-aceptor
DFT	Teoría de densidad funcional
DMF	Dimetilformamida
DPV	Voltamperometría diferencial de pulsos
DSSCs	Celdas solares sensibilizadas por pigmentos
E_{ox}	Potencial de oxidación
EQE	Eficiencia cuántica externa
E_{red}	Potencial de reducción
ET	Transferencia electrónica
Fc	Ferroceno
FF	Factor de llenado
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
FTO	Óxido de estaño dopado con fluor
GICH	Grupo de investigación de compuestos heterocíclicos
GCE	Electrodo de carbón vítreo
HMTA	Hexametilentetramina
HOMO	Orbital molecular mas alto ocupado
H₂P	Porfirina de base libre
IPCE	Incident Photon to Charge Carrier Efficiency

ITO	Óxido de estaño dopado con indio
J_{sc}	Densidad de corriente de cortocircuito
K_{ET}	Constante de velocidad de transferencia electrónica
K₀	Factor cinético
LCCT	Ligand centered charge transfer
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía
MALDI-TOF	Desorción/ionización láser asistida por matriz
MLCT	Metal to ligand charge transfer
NBS	N-bromosuccinimida
NHE	Normal electrode hydrogen
NMP	N-metilpirrolidona
OPV's	Organic photovoltaic cells
PB	Peróxido de benzoilo
PCE	Poder de conversión energética
PET	Transferencia electrónica fotoinducida
THF	Tetrahidrofurano
TPP	Tetrafenilporfirina
tpy	Terpiridina
V_{oc}	Potencial de circuito abierto
ZnP	Porfirina de Zinc
ZnTPP	Tetrafenilporfirina de Zinc

En la presente tesis doctoral, la cual esta dividida en dos capítulos se describe la síntesis, el estudio optoelectrónico y fotovoltaico de una serie de sistemas moleculares tipo D- π -A basados en la combinación convergente de una variedad de fragmentos electroactivos, tanto de tipo aceptor como dador de electrones y su aplicabilidad en electrónica orgánica y celdas solares sensibilizadas por pigmentos (DSSCs).

En el primer capítulo se aborda el estudio de una serie de moléculas electroactivas compuestas por tetrafenilporfirinas (TPPs) y fullereno C₆₀ unidos covalentemente a través de oligovinilpiridinas de diferentes longitudes como cables moleculares π -conjugados. Los compuestos descritos en este capítulo se caracterizaron principalmente por técnicas espectroscópicas como IR, RMN-¹H, RMN-¹³C y espectrometría de masas (MALDI-TOF). Las propiedades electrónicas se estudiaron mediante espectroscopía de absorción-emisión, técnicas electroquímicas y métodos computacionales. Los estudios fotoquímicos, electroquímicos y de modelamiento molecular revelaron un fuerte carácter push-pull de las especies electroactivas, permitiendo predecir la formación de un sistema de cargas separadas por fotoexcitación que conlleva a una interacción de transferencia electrónica fotoinducida desde el fragmento porfirínico a la molécula de C₆₀ a través de cada cable molecular.

En el segundo capítulo se discute el diseño, síntesis, caracterización y estudios fotovoltaicos de una serie de fotosensibilizadores metalorgánicos y orgánicos tipo D- π -A, basados en la unión covalente de fragmentos dadores como terpiridinas y porfirinas a diferentes unidades electroceptoras como grupos de anclaje para celdas DSSCs, mediante cables moleculares de oligovinilpiridinas, oligotiofenos y oligofluorenos. Los pigmentos obtenidos se caracterizaron por técnicas espectroscópicas como IR, RMN-¹H, RMN-¹³C y espectrometría de masas (MALDI-TOF), además se estudiaron sus propiedades electrónicas mediante espectroscopía de absorción-emisión, técnicas electroquímicas y modelamiento molecular que permitieron evaluar los comportamientos *push-pull* y los niveles energéticos de los orbitales frontera y así determinar su aplicabilidad en la construcción de celdas DSSCs.

In this doctoral thesis which is divided into two chapters describes the synthesis, optoelectronic and photovoltaic study of a series of molecular systems type D- π -A based on the convergent combination of a variety of electroactive fragments, both electron acceptor type as an electron donor and their applicability in organic electronics and DSSCs.

In the first chapter is presented the study of a series of electroactive molecules composed of tetraphenylporphyrins (TPP) and fullerene C₆₀ covalently bonded through oligovinylpyridines different lengths as π -conjugated molecular wires. The compounds discussed in this chapter were mainly characterized by spectroscopic techniques as IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and mass spectrometry (MALDI-TOF). Photochemical, electrochemical, and molecular modeling studies have shown a strong push-pull behavior of the electroactive species, allowing predicting the formation of a charges separated system by photoexcitation leads to an interaction of photoinduced electron transfer from the porphyrin fragment to C₆₀ molecule through each molecular wire.

In the second chapter is described the design, synthesis, characterization and photovoltaic studies of a series of metalorganic and organic photosensitizers type D- π -A, based on the covalent binding of electron-donor fragments as terpyridines and porphyrins to different electron-acceptors anchor groups units exposed to DSSCs, through molecular wires as oligovinylpyridines, oligothiophenes and oligofluorenes. The dyes obtained are fully characterized by spectroscopic techniques such as IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and mass spectrometry (MALDI-TOF), furthermore its electronic properties were studied by absorption-emission spectroscopy, electrochemical techniques, and molecular modeling were evaluated *push-pull* behavior and energy levels of the frontier orbitals that allowed their applicability in the construction of DSSCs.

El aumento en el consumo energético es uno de los mayores desafíos que enfrenta el mundo actual. El constante crecimiento de la población humana y el incremento del nivel de vida, hacen que día tras día se necesite más demanda de energía, según pronósticos se cree que durante los próximos 30 años el consumo de energía en todo el mundo llegaría a duplicarse.¹ La disponibilidad de energía no sólo es necesaria para las personas en su vida cotidiana, sino que también es uno de los principales motores de la economía mundial.² Actualmente, el consumo total de energía mundial es alrededor de 14 TW, donde las fuentes energéticas tradicionales como los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) y la energía nuclear son la fuente principal. Sin embargo, debido a las marcadas limitaciones tanto prácticas como medioambientales insalvables que ellas poseen como principales fuentes de energía, ha surgido una creciente necesidad de desarrollar tecnologías energéticas sostenibles. Dentro de las diferentes fuentes de energía alternativas existentes como: nuclear, eólica, geotérmica, hidroeléctrica, biomasa y solar), las que derivan directa o indirectamente de la energía del sol son las fuentes más limpias y prometedoras que podrían abastecer de energía estable y mitigar los problemas ambientales globales.²

Desde el descubrimiento de los semiconductores orgánicos, la fotosíntesis como método perfecto de generación de energía encontrado en la naturaleza ha servido como modelo de inspiración a la electrónica molecular para el desarrollo de materiales orgánicos como elementos potencialmente útiles en fotónica molecular, optoelectrónica, y principalmente en la conversión de la energía solar en eléctrica a través de dispositivos fotovoltaicos. La fotosíntesis involucra procesos complejos basados en estrategias naturales espontáneas de transferencia electrónica intramolecular³ y generación de energía útil entre entidades electroactivas mediante la absorción de luz solar dentro de cada membrana fotosintética.

En este contexto, la síntesis orgánica por medio del diseño de sistemas fotosintéticos artificiales ha sido capaz de proporcionar modelos más simples, los cuales muestran caminos alternativos para el estudio de la química fundamental y los mecanismos de reacción de los procesos biológicos responsables de la mayor parte de la energía fabricada en la naturaleza. Por todo ello y como respuesta al gran reto que enfrenta la química moderna en la búsqueda de moléculas electroactivas que presenten eficiencias de transporte electrónico entre dos reservorios fotoactivos dador y aceptor dentro de una misma molécula, durante las últimas décadas se ha generado un importante auge en el desarrollo

de nuevos sistemas electroactivos que imiten el funcionamiento de la mayoría de las plantas.

Dentro de las diferentes estrategias enmarcadas en el diseño de sistemas electroactivos modelos para el análisis de procesos de transferencia electrónica fotoinducida a nivel molecular, la síntesis de arquitecturas moleculares compuestas por unidades dadoras y aceptoras de electrones, conectadas covalentemente a través de cables moleculares π -conjugados (triadas D- π -A) ha sobresalido enormemente (Figura 1a).

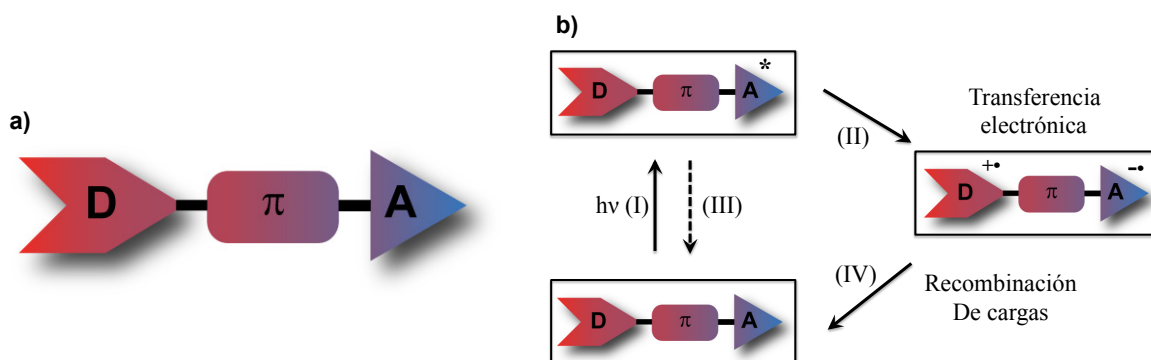


Figura 1. a) Representación de una triada D- π -A y b) Mecanismo de la transferencia electrónica

La transferencia electrónica en sistemas D- π -A inicia con una fotoexcitación local de un fragmento fotoactivo D y/o A generando estados excitados (I), los cuales mediante desactivación no radiativa conducen a procesos de transferencia electrónica a través de la formación de pares ión radical estables (II). La eficacia de la transferencia electrónica entre las dos entidades activas a través del cable molecular se da siempre y cuando se favorezca cinéticamente la secuencia (II) y el proceso de recombinación de cargas (IV), que implica que la desactivación al estado basal (III) se retarde considerablemente (Figura 1b).

La energía solar esta siendo explotada de varias formas, en las cuales la transformación directa de la energía lumínica en electricidad se realiza a través del efecto fotovoltaico, fenómeno expuesto por primera vez por Becquerel en 1839⁴ y aplicado posteriormente por Chapin en 1954.⁵ Hay varios tipos de celdas solares, siendo las celdas solares basadas en silicio cristalino las más utilizadas actualmente dominando el mercado mundial. Estos dispositivos estables, con rendimientos de conversión de energía por encima del 24 % y la posibilidad de utilizar el conocimiento y las tecnologías de la industria de la microelectrónica, le han dado a este tipo de celdas cristalinas un papel de liderazgo sobre otros tipos de celdas solares. No obstante, la tecnología basada en semiconductores

inorgánicos como el silicio requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un alto costo que no es rentable para determinadas aplicaciones restringiendo producciones futuras a gran escala.

Una alternativa para disminuir los costos de fabricación, es el uso de semiconductores orgánicos y/o metalorgánicos en sustitución del tradicional silicio.^{6,7} Desde su descubrimiento, ha existido un notable esfuerzo para que puedan emular el comportamiento de dispositivos basados en sustancias inorgánicas, un factor decisivo ha sido la posibilidad de reemplazar la tecnología costosa del silicio por materiales orgánicos e híbridos, dando lugar al concepto de fotovoltaica orgánica.⁸⁻¹⁰ La ventaja de estos materiales se basa en su pequeño tamaño, flexibilidad, diversidad estructural, relativa facilidad de fabricación y bajo costo potencial.

Es así como durante las dos últimas décadas se han dedicado grandes esfuerzos encaminados al desarrollo de celdas solares orgánicas con diversas variaciones entre cada una de ellas, destacandose principalmente las celdas OPVs (*Organic Photovoltaics*) y las basadas en pigmentos sensibilizadores DSSCs (*Dye Sensitized Solar Cells*),¹¹ siendo las últimas las de mayor interés como una alternativa rentable a las celdas solares convencionales.¹² Las celdas solares DSSCs consisten en un material semiconductor comúnmente dióxido de titanio TiO_2 sensibilizado con un pigmento de carácter orgánico y/o metalorgánico, donde el pigmento molecular ligado a la superficie del semiconductor actúa como antena receptora y absorbente de luz. Esto está en contraste con las celdas solares mencionada anteriormente, donde la luz es absorbida directamente por el material semiconductor. Los pigmentos sensibilizadores unidos a la superficie de la celda mejoran la capacidad del semiconductor para trabajar como portador de absorción y transportador de cargas. Una ventaja importante de estas celdas es la capacidad para separar las dos funciones, lo que facilita en gran medida la producción del dispositivo. Otras ventajas de las DSSCs son la flexibilidad, el tiempo de retorno energético reducido y rendimiento relativamente alto en condiciones de luz difusa.¹³

Los sensibilizadores comúnmente usados en DSSCs se pueden agrupar en dos grandes áreas: pigmentos organometálicos de Ru (II) basados en derivados de polipiridinas¹⁴ y pigmentos orgánicos del tipo dador-aceptor. Generalmente, los pigmentos orgánicos presentan ciertas ventajas sobre los sensibilizadores metálicos, ya que se pueden preparar económicamente siguiendo estrategias de diseño bien establecidas modificando fácilmente sus coeficientes de absorción y los potenciales redox de los orbitales moleculares HOMO y LUMO.¹⁵ Estos sensibilizadores se pueden sintetizar como sistemas *push-pull* con diversas

variaciones de moléculas altamente conjugadas, electrodadores y aceptores de electrones. La conexión entre estas unidades fotoactivas se lleva a cabo típicamente a través de un espaciador π -conjugado, el cual tiene un rol importante en la comunicación electrónica y la transferencia de carga intramolecular entre el material dador y aceptor de electrones. De esta manera para capturar y utilizar la energía solar de forma más asequible y eficiente, el desarrollo de nuevos pigmentos sensibilizadores para las tecnologías DSSCs son de vital importancia.

Así, en el primer capítulo de esta tesis doctoral se presenta el diseño, síntesis y estudios electrónicos de sistemas electroactivos tipo D- π -A basados en fullereno C₆₀, tetrafenilporfirinas y oligovinilpiridinas como cables moleculares, teniendo como objetivo principal la búsqueda de nuevos materiales moleculares orgánicos de gran interés en fotónica molecular. En el segundo capítulo se presentan distintas estrategias sintéticas desarrolladas para obtener pigmentos de origen metalorgánico y orgánico como sensibilizadores para DSSCs. En la primera sección de este capítulo se describen las metodologías sintéticas, junto con los diferentes estudios electrónicos de pigmentos basados en complejos de rutenio funcionalizados con anillos de terpiridina y grupos tiocianato, además se muestran los resultados fotovoltaicos de las celdas solares elaboradas con este tipo de complejos. En la parte final, en dos secciones se muestra la síntesis y estudios electrónicos de una serie de pigmentos de carácter orgánico basados en sistemas *push-pull* (D- π -A) con porfirinas funcionalizadas y diferentes grupos de anclaje como fragmentos fuertemente electrodadores y aceptores, conectados a través de cables moleculares de vinilpiridina, vinilfluoreno y viniltiofeno, así como los resultados fotovoltaicos de los dispositivos elaborados con estos sensibilizadores.

Capítulo 1: Diseño, síntesis y estudios electrónicos de nuevos sistemas electroactivos D-A unidos covalentemente por cables moleculares de oligovinilpiridinas y su posible aplicación en fotónica molecular.

1.1.1.- Fundamentos en procesos de transferencia electrónica fotoinducida

La fotosíntesis como proceso complejo e ingenioso que la naturaleza ha desarrollado desde su existencia, comienza con la absorción de luz a través de las hojas y posterior excitación de las moléculas de clorofila presentes en ellas. Los fotones absorbidos en esta primera etapa pasan espontáneamente a la cadena de transporte electrónico formada por fotosistemas compuestos por un conjunto de moléculas dadoras yceptoras de electrones organizadas en gradiente electroquímico, lo que permite que en una segunda etapa se den una serie de transferencias electrónicas sucesivas (TE) que dan lugar a la generación de un estado de separación de cargas estable (SC).¹⁶ Los electrones separados y la energía liberada son utilizados para reducir diferentes especies que dan lugar finalmente, a la obtención de azúcares con altos contenidos energéticos¹⁷ (Figura 2).

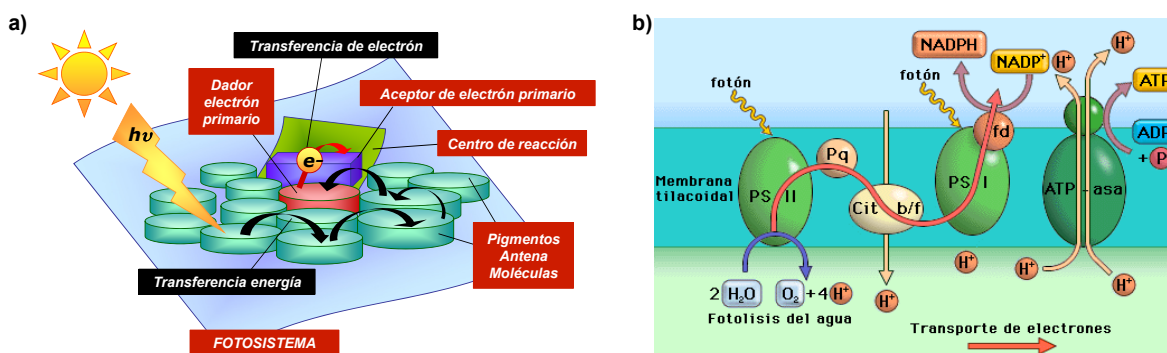


Figura 2. Procesos de absorción y transferencia electrónica en la fotosíntesis de las plantas a través de clorofilas como pigmentos antena receptores de luz.

La transferencia electrónica fotoinducida como proceso fundamental base de los mecanismos fotosintéticos en las plantas, ha jugado un rol fundamental en un gran número de procesos aplicables en diversos campos de la ciencia, principalmente en física, química y biología,¹⁸ el desarrollo de nuevos materiales para la obtención de energía ha sido objeto de un elevado número de estudios. Básicamente, se puede definir como un proceso electrónico mediante el cual se da la transferencia de un electrón bien sea desde una entidad molecular a otra o entre dos partes localizadas dentro de una misma molécula, a través de la fotoexcitación de los elementos activos mediante absorción de luz. Su descripción involucra la existencia de dos componentes, una entidad molecular o un fragmento de una misma molécula de la cual procede el electrón, y otra entidad molecular o fragmento de una misma molécula, la cual recibe el electrón. El acoplamiento efectivo entre los dos

reservorios de electrones está mediado por una serie de parámetros dinámico-energéticos y características electro-geométricas del esqueleto molecular.

En el estudio de sistemas fotosintéticos artificiales, el objetivo final es imitar la capacidad de las plantas verdes en el uso de la luz solar para producir compuestos químicos de elevada energía. En este sentido, la síntesis orgánica y la ingeniería molecular han permitido diseñar nuevos materiales orgánicos con la posibilidad de controlar la forma, el tamaño y las interacciones intermoleculares a escala molecular, con el propósito de que los procesos de transferencia electrónica fotoinducida puedan ser entendidos y mejorados. De este modo, la preparación de diadas (D-A), triadas (D- π -A) o sistemas multicromofóricos que contengan las subunidades estructurales electroactivas dentro de la misma molécula orgánica ha ayudado a entender los procesos fotofísicos que ocurren en la fotosíntesis y constituyen la base del desarrollo de dispositivos electrónicos moleculares, esto debido a las propiedades ópticas y electrónicas que estos derivados presentan.

Como se puede observar en la figura 3, el fenómeno electrónico de transferencia fotoinducida ocurre desde el fragmento dador al aceptor, generando el sistema $^{+}\cdot(D-A)^{-}\cdot$, que se origina bien sea por fotoexcitación del fragmento aceptor A^* (proceso A) o mediante la fotoexcitación del dador D^* (proceso B), en el caso de que sea el aceptor el fragmento fotoexcitado, la transferencia electrónica fotoinducida ocurre a través de huecos y no de electrones.

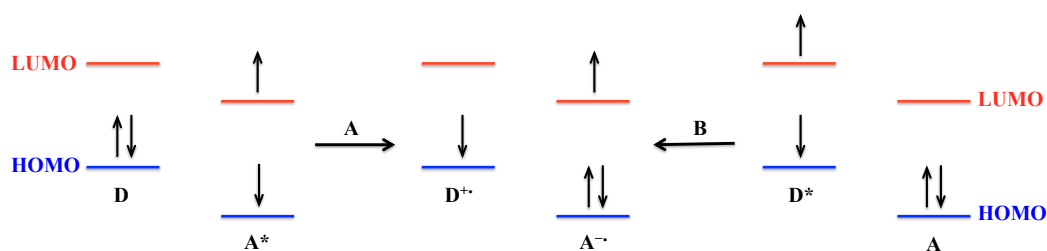


Figura 3. Transferencia electrónica fotoinducida en sistemas D-A a través de fotoexcitación del aceptor (proceso A) y/o dador (proceso B).

Independientemente del tipo de fotoexcitación llevado a cabo, la transferencia electrónica de estos sistemas biomiméticos desde el estado excitado compite con otros procesos de desactivación radiativa como fluorescencia o fosforescencia, desactivación térmica o transferencia de energía. Con objeto de evitar al máximo estos procesos de desactivación competitivos se requiere un control específico de los cromóforos dentro del esqueleto molecular, en cuanto a su orientación relativa como la distancia que los une, una manera de

controlar estos requerimientos asociados a cada entidad molecular activa, se basa en enlazar covalentemente por medio de un espaciador rígido π -conjugado (cable molecular), que module las propiedades electrónicas y estructurales específicas de cada sistema. Básicamente, los procesos de transferencia electrónica fotoinducida entre entidades electroactivas en un sistema molecular modelo D- π -A pueden ser descritos en cinco pasos fundamentales, los cuales son representados esquemáticamente en la Figura 4.

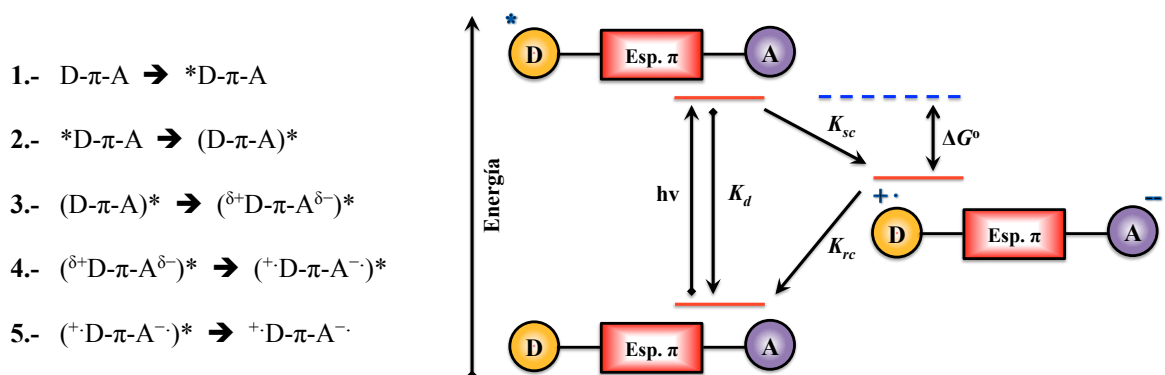


Figura 4. Procesos cinéticos de transferencia electrónica para sistemas fotoactivos D- π -A.

Tras la absorción de luz, desde el fragmento dador excitado se da lugar a la formación de un estado excitado singlete deslocalizado entre los fragmentos dador y aceptor (etapas 1 y 2). Seguidamente, el excitón formado se polariza llegando a un estado de transferencia de carga parcial (etapa 3). Finalmente, se forma el par ión-radical (etapa 4) y se llega al estado de separación de cargas final (${}^+D-\pi-A^-$) que será una especie dipolar. Desde el estado excitado deslocalizado compiten de forma directa dos modos de desactivación, el primero es un proceso exergónico que provoca la generación de estados de separación de cargas (k_{sc}) y el otro un modo de decaimiento radiativo al estado fundamental (k_d). Si el sistema se desactiva por medio de k_d , la energía absorbida se pierde en forma de fluorescencia como se había mencionado anteriormente, pero si se desactiva por medio de k_{sc} , ocurre una transducción de energía lumínica a una energía química potencial útil, medida por el cambio de energía libre para la recombinación de carga (ΔG_{CR}).¹⁹

Como se ha mencionado, para que ocurra un proceso de transferencia de electrones fotoinducido en un sistema D-A, junto con el cumplimiento de los criterios energéticos, se debe dar cumplimiento a un segundo parámetro, que es el cinético, donde la velocidad de la transferencia debe ser lo suficientemente grande para contrarrestar las reacciones competitivas de desactivación radiativa y no radiativa que ocasionalmente se producirían en el proceso global de fotoexcitación. En general, el estudio de estos parámetros

termodinámicos y cinéticos en los procesos de transferencia electrónica han sido ampliamente estudiados y pueden ser descritos mediante la ecuación de Weller²⁰ y la teoría de Marcus²¹ que tienen en cuenta las distancias y la orientación entre el fragmento dador y aceptor dentro del esqueleto molecular. Básicamente, la ecuación de Weller descrita para sistemas D-A proporciona una estimación para los cambios en la energía libre originados por el proceso de separación de cargas ΔG_{CS} , al considerar la energía de los estados excitados, el término de Coulomb para las distancias entre cargas positivas y negativas y un término de solvatación de los iones formados:

$$\Delta G_{CS} = e[E_{ox} - E_{red}] - E(S_1) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{cc}} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{ref}} - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \quad (1)$$

Donde $E(S_1)$ es la energía del estado excitado desde el cual tiene lugar la transferencia electrónica, E_{ox} y E_{red} son los potenciales redox de los fragmentos electroactivos, medidos en un disolvente con una permitividad relativa ϵ_r . R_{cc} es la distancia entre los centros de las cargas positivas y negativas en el estado con separación de cargas. El radio de los iones positivos y negativos viene representado por r^+ y r^- , e es la carga del electrón y ϵ_0 es la permitividad en el vacío. Por tanto, esta ecuación muestra que la transferencia electrónica se ve desfavorecida al aumentar la distancia entre los cromóforos pero se favorece al aumentar la polaridad del disolvente (ϵ_r).

Por su parte, la teoría de Marcus²¹ predice la dependencia parabólica de la velocidad de los procesos de transferencia electrónica con relación a los cambios de energía libre de las reacciones. De acuerdo con esta teoría, la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica (k_{ET}) vendría expresada por la Ecuación 2:

$$K_{ET} = A \exp \left[\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda K_B T} \right] \quad (2)$$

En esta ecuación, ΔG^0 es la diferencia en energía libre, λ esta asociada a la energía de reorganización, T es la temperatura absoluta y K_B es la constante de Boltzman. El factor A depende de la distancia de separación entre los cromóforos y de la naturaleza del cable molecular y está relacionado con la naturaleza del proceso de transferencia electrónica y el acoplamiento electrónico entre los fragmentos electroactivos. De esta manera, la constante de velocidad de una transferencia electrónica está gobernada principalmente por la magnitud de la energía libre y de reorganización de cada sistema molecular.

Dentro del estudio de sistemas fotosintéticos artificiales del modelo D- π -A que generen transferencias electrónicas a través de estados de separación de cargas efectivos, los fullerenos y las porfirinas han sido catalogados como los candidatos electroactivos ideales, debido a sus propiedades electrónicas, fotofísicas y estructurales complementarias.

1.1.2.- Porphirinas como dadores electrónicos

Las porfirinas representan una clase importante de moléculas en sistemas biológicos siendo responsables de grandes funciones, como el transporte de oxígeno, el transporte de electrones y la conversión de la energía lumínica.²² Estos procesos biológicos siguen siendo un importante área de investigación tanto para químicos, biólogos y bioquímicos y su estudio ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones en diversas áreas de investigación principalmente en optoelectrónica molecular²³ y en la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales.²⁴ Las porfirinas como entidad molecular fotoactiva han sido preferidas para su uso como dadores electrónicos en sistemas D-A, principalmente debido a su presencia en la naturaleza formando parte del grupo hemo de la hemoglobina y del cromóforo fotosintético natural la clorofila.²⁵

Las porfirinas y/o metaloporfirinas se componen de cuatro anillos de pirrol enlazados por un solo átomo de carbono entre cada anillo para formar un macrociclo totalmente conjugado que contiene 22 electrones π de los cuales 18 están involucrados en la deslocalización (Figura 5a).

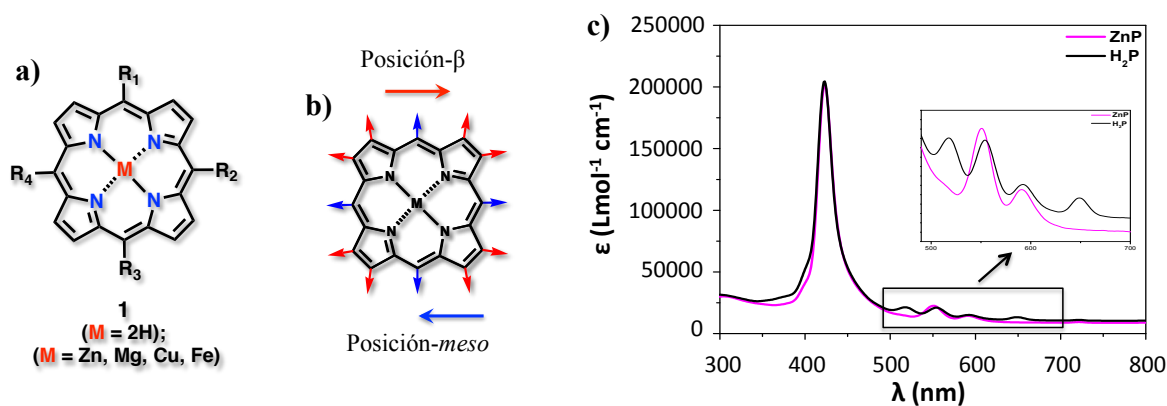


Figura 5. Estructura general de porfirinas y espectros de absorción UV-Vis.

En la estructura general de una porfirina tradicional cada uno de los átomos de nitrógeno se encuentran dentro del núcleo interno del anillo y por lo tanto son capaces de quelar una variedad de cationes metálicos. Desde el punto de vista estructural las porfirinas como

bloques sintéticos presentan una gran versatilidad química, ya que ofrecen la posibilidad de tener diversos sustituyentes y en distintos patrones específicos alrededor de la periferia del macrociclo. Las porfirinas ofrecen dos tipos de sustitución; bien sea en los anillos de pirrol (8 posiciones β) o a través de los enlaces metilénicos (4 posiciones *meso*), que permiten la extensión de la conjugación (Figura 5b). Sin embargo, las modificaciones sintéticas en la posición *meso* se prefieren debido a su facilidad de síntesis relativa.

Dentro de las propiedades más interesantes que presentan las porfirinas se pueden destacar, principalmente, su comportamiento en procesos oxidativos, presentando bajos potenciales de oxidación y su fuerte absorción y emisión en la región visible del espectro electromagnético.²⁶ Los espectros de absorción característicos de estas moléculas altamente conjugadas presentan dos tipos de absorciones, alrededor de 400-450 nm se encuentra una banda intensa llamada Soret con coeficientes de absorción por encima de 200000, seguida por una serie de bandas de menor intensidad en la región de 450-750 nm llamadas bandas Q (Figura 5c). En este contexto, y gracias a la gran capacidad que muestran las porfirinas y sus derivados para participar en procesos redox reversibles así como su sistema de absorción extendido sobre el espectro de emisión solar, han hecho que se conviertan en candidatos ideales para ser utilizados como fragmento electrodador y antenas receptoras de luz en sistemas electroactivos del tipo D-A.

1.1.3.- Fullerenos C₆₀ como fragmento electroceptor

Los fullerenos son moléculas discretas que representan una nueva forma alotrópica del carbono, se componen de un número definido de átomos de carbono (C₆₀, C₇₀, C₈₉, etc) enlazados en un esferoide completamente conjugado.²⁷ Dentro de los fullerenos el C₆₀ se ha utilizado más comúnmente como aceptor de electrones debido a su abundancia y gran disponibilidad comercial relativa a sus análogos, además debido a que presenta mayor simetría. El fullereno C₆₀ presenta un orbital LUMO triplemente degenerado de baja energía, por lo que cabe esperar que acepte hasta un máximo de 6 electrones lo cual lo hace un excelente electroceptor.²⁸ Su baja energía de reorganización, hace que en el anión C₆₀⁻, la carga se deslocalice sobre la esfera tridimensional del C₆₀ y la densidad de carga en cada carbono sea muy baja.²⁹ Para estudiar las propiedades electrónicas del fullereno y sus derivados se han utilizado técnicas electroanalíticas como voltamperometría cíclica y de pulso diferencial. Las medidas electroquímicas llevadas a cabo en disolución, confirman que el proceso de reducción del fullereno C₆₀ transcurre fácilmente a través de etapas consecutivas, la voltametría cíclica presenta seis ondas de reducción reversibles, atribuibles

a procesos de transferencia monoeléctricos, que son favorecidos por la baja energía de reorganización de las especies involucradas³⁰ (Figura 6).

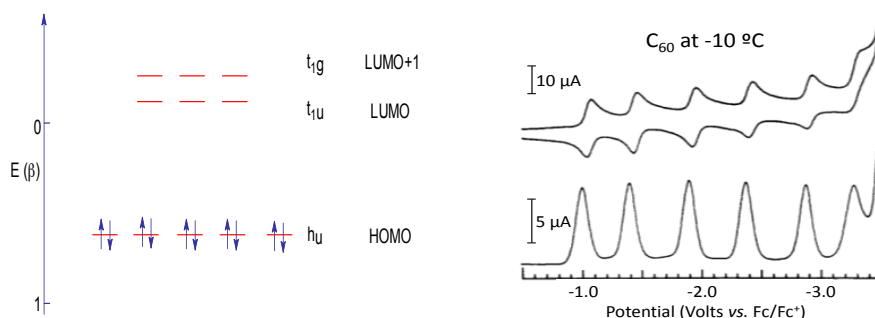


Figura 6. Voltamograma cíclico y de onda cuadrada del C_{60} a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ en acetonitrilo:tolueno 4:1.

La investigación de las distintas propiedades electrónicas y fotofísicas del fullereno C_{60} y sus análogos,³¹ ha permitido su aplicación en la obtención de sistemas fotosintéticos artificiales (nuevos dispositivos moleculares electrónicos).³² Este hecho ha cobrado gran importancia debido a los grandes avances en metodologías sintéticas versátiles de funcionalización de la esfera de fullereno. Entre las posibilidades y formas de funcionalización, uno de los métodos mas ampliamente estudiados y desarrollados es la formación de fulleropirrolidinas mediante reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre un iluro de azometino y uno de los dobles enlaces del fullereno,³³ de hecho, una gran parte de sistemas electroactivos basados en el modelo D- π -A conteniendo C_{60} y porfirinas descritos hasta el momento han sido preparados utilizando esta aproximación sintética.

1.1.4.- Cables moleculares orgánicos

Una metodología sencilla para saber si una molécula se puede comportar como cable molecular (espaciador π -conjugado) es utilizándola bien sea como unión entre dos centros metálicos³⁴ (Figura 7a) o entre dos entidades fotoactivas, dador y aceptor de electrones (Figura 7b) y determinar si entre ellos se produce transferencia de carga, mediante medidas de conductancia y medidas espectroscópicas resueltas en el tiempo que determinan la velocidad de los procesos de transferencia electrónica intramolecular a través de la formación de estados de separación de carga. Básicamente, estas entidades electrónicas puente deben poseer arquitecturas moleculares conjugadas precisas que permitan aprovechar su gran deslocalización y contener funcionalidades complementarias que conlleven a conexiones covalentes accesibles entre cada fragmento fotoactivo.³⁵

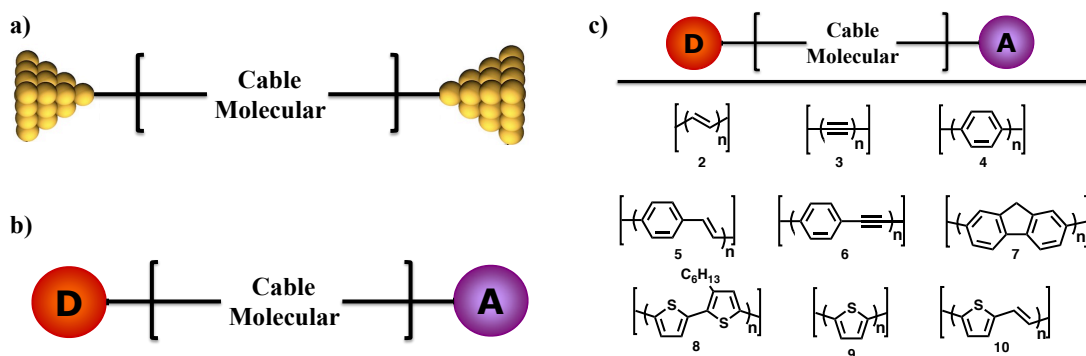


Figura 7. Cables moleculares oligoméricos usados comúnmente en sistemas D-A.

Diferentes tipos de moléculas han sido clasificadas como cables moleculares, desde moléculas organometálicas hasta cadenas alifáticas insaturadas y compuestos aromáticos, sin embargo los sistemas oligoméricos como los mostrados en la figura 7c han sido los espaciadores más ampliamente estudiados debido a su estructura altamente conjugada y a sus características superconductoras.³⁶⁻⁴³

Con el fin de diseñar sistemas D- π -A con propiedades de transferencia electrónica predecible, es esencial entender cómo la estructura electrónica y la composición del cable molecular juega un papel fundamental gobernante en las velocidades de transferencia electrónica y en los procesos de recombinación. La transferencia electrónica fotoinducida puede tener lugar básicamente por dos mecanismos, que en última instancia son direccionados por el cable molecular, un mecanismo de “superexchange” por efecto túnel entre los estados electrónicos del dador y aceptor, o por un mecanismo “hopping” a través de los estados electrónicos localizados en el cable molecular. Debido a su coexistencia y a que la contribución relativa depende de las diferencias energéticas entre el dador y los estados electrónicos virtuales del espaciador, los dos mecanismos pueden contribuir paralelamente al proceso de transferencia electrónica.

El factor de atenuación β es un parámetro clave usado comúnmente como un punto de referencia para evaluar el comportamiento de cable molecular del puente que conecta los dos reservorios activos dador y aceptor.⁴⁴ Tanto los procesos de separación de carga como los procesos de recombinación ocurren con cinética definida por la transferencia electrónica con constante de velocidad: $k_{ET} = Ae^{-\beta R_D-R_A}$ donde A es la constante de Arrhenius y R_D-R_A representa la distancia entre los dos cromóforos. La velocidad de transferencia electrónica se determina en gran medida por la distancia y el medio entre los dos sitios electroactivos, es decir, β ($\text{\AA}^{-1}$). Cuanto menor sea el factor de atenuación, mayor será la distancia sobre la

cual la carga puede transportarse de manera eficiente. El valor de β depende fundamentalmente de la longitud del cable molecular,⁴⁵ de la rigidez conformacional,⁴⁶ así como de las propiedades electrónicas del dador y aceptor.^{46,47} Los valores típicos encontrados oscilan entre 1.0-1.4 Å⁻¹ para proteínas y entre 0.01-0.04 Å⁻¹ para oligómeros π -conjugados.

1.1.5.- Sistemas D-A basados en C₆₀ y TPPs enlazados covalentemente a través de cables moleculares

Como se ha comentado previamente, las propiedades excepcionales que presentan las porfirinas y el fullereno C₆₀ para participar en procesos redox y el desarrollo de metodologías sintéticas versátiles que permiten su funcionalización y posterior conexión covalente, han permitido que esta pareja de cromóforos fotoactivos se convierta como modelo referente en el diseño de sistemas modelos para el estudio e investigación de los complejos procesos electrónicos ocurridos en el fenómeno fotosintético.⁴⁸ En el marco del diseño y obtención de sistemas fotosintéticos artificiales, durante los últimos años se ha desarrollado una variedad de triadas electroactivas tipo (ZnP- π -C₆₀) con diferentes configuraciones en torno a cada uno de sus componentes.

Uno de los parámetros más importantes a considerar en esta línea de investigación y que desde su implementación en la elaboración de arquitecturas moleculares D-A ha cobrado gran protagonismo, es la naturaleza y longitud del cable molecular que cumple la función de conectar covalentemente los cromóforos electroactivos, su importancia radica en que a través de esta entidad molecular se pueden modular las propiedades electrónicas conjuntas del sistema, permitiendo un control adecuado de los procesos de transferencia de carga y los procesos de recombinación, mediante el aumento relativo de la velocidad y los tiempos de vida del estado de separación de cargas resultante tras el proceso de fotoexcitación.

En las siguientes subsecciones se esquematizan algunos de los ejemplos más representativos junto con sus estudios electrónicos que presentan triadas con cables conjugados principalmente de oligofenilenvinilenos y derivados (*o*PPV), oligotiofenos (nOT) y oligo(tienilenvinilenos) (nTV).

Martín y colaboradores⁴⁹ han estudiado el comportamiento de las triadas **11** y **12**, en las cuales un sistema porfirínico ZnP se encuentra unido al C₆₀ mediante oligómeros derivados de *p*-fenilenvinileno (*o*PPV), de forma que el fragmento dador y el aceptor están separados por un sistema π -conjugado a grandes distancias (Figura 8).

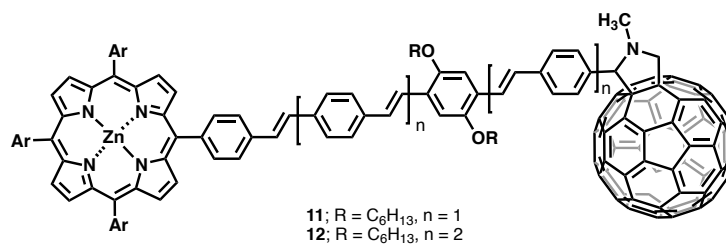


Figura 8. Estructura general de triadas ZnTPP-oPPV-C₆₀.

Las medidas de fluorescencia con resolución temporal revelaron que existe cierta dependencia de la longitud del cable molecular (trímero-pentámero) en la desactivación del estado excitado singlete formado en la ZnP, además esta desactivación de la fluorescencia se acentuó mucho más a medida que se aumentó la polaridad del disolvente desde tolueno-THF-benzonitrilo, gracias a la estabilización brindada por la polaridad del disolvente al par iónico radicalario formado. Este hecho justificaría la presencia de una eficiente transferencia electrónica intramolecular fotoinducida desde la porfirina a la molécula de C₆₀ a través de un estado de separación de cargas ZnP^{•+}-oPPV-C₆₀^{•-}.

Finalmente, los datos de los estudios cinéticos para $^1\text{ZnP}^*-\text{oPPV}-\text{C}_{60} \rightarrow \text{ZnP}^{•+}-\text{oPPV}-\text{C}_{60}^{•-}$ fundamentados en el proceso de separación de cargas ocurrido a largas distancias entre los materiales fotoactivos permitieron determinar un coeficiente de atenuación β_{cs} para los cables moleculares conjugados de oPPV de 0.03 Å⁻¹. Este factor de atenuación ha sido uno de los más bajos reportados y ha servido como referente de comparación para el estudio de otros sistemas electroactivos de este tipo.

Molina-Ontoria y colaboradores,⁵⁰⁻⁵² han llevado a cabo la síntesis y los estudios electrónicos de una serie de triadas D-A (ZnP-pCp-oPPV-C₆₀) **13-16** en las cuales el dador de tetrafenilporfirina de Zn (II) y el aceptor C₆₀, están covalentemente unidos a través de puentes de [2,2']-paraciclofanos π -conjugados con unidades de oPPVs (Figura 9).

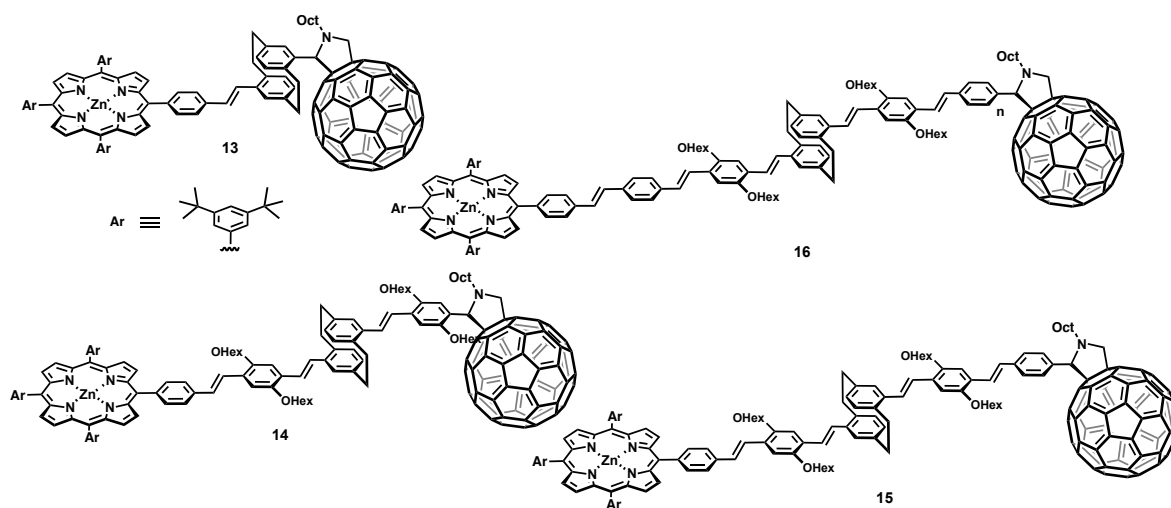


Figura 9. Estructuras de triadas ZnP-pCp-oPPV-C₆₀.

Un estudio interesante llevado a cabo de forma paralela, por el mismo grupo de investigación fue la construcción de los sistemas ZnP-pCp-oPPV-Sc₃N@I_h-C₈₀,⁵¹ **17** y **18** en donde se evaluó la influencia de la naturaleza del fragmento electroaceptor sobre la eficiencia en el transporte de carga de las triadas al implementar en los nuevos diseños un electroaceptor endohedral Sc₃N@I_h-C₈₀ (Figura 10).

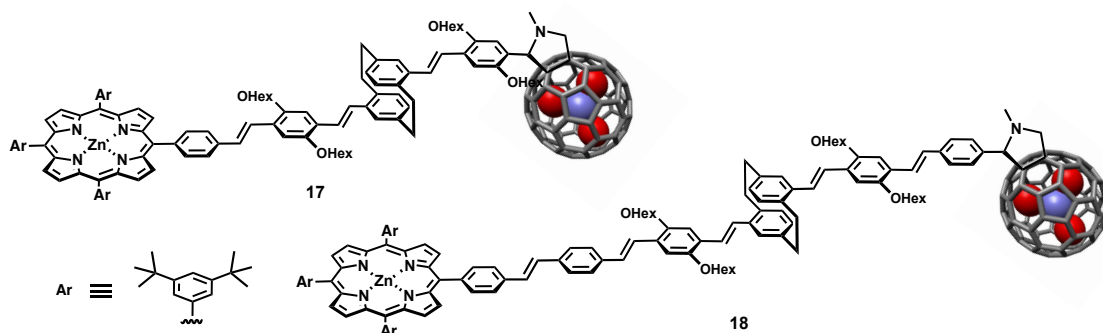


Figura 10. Estructuras de triadas ZnP-pCp-Sc₃N@I_h-C₈₀.

Los estudios de absorción UV-Vis para ambos casos mostraron absorciones en la región visible debido a la fuerte contribución de los fragmentos electrodadores de ZnP incluyendo una banda Soret intensa y bandas Q débiles debidas a las transiciones electrónicas aproximadamente a 430 nm y 550-605 nm, respectivamente. El análisis de fluorescencia hecho para cada una de las triadas objeto de estudio **13-18** permitió reportar rendimientos cuánticos de (**13**, 4.0×10^{-3}), (**14**, 1.6×10^{-2}), (**15**, 1.9×10^{-2}), (**16**, 2.6×10^{-2}), (**17**, 2.0×10^{-2}) y

(**18**, 3.3×10^{-2}) evidenciando para ambos casos el efecto que tiene sobre la fluorescencia el incremento en el espaciador y la polaridad del disolvente. Finalmente, en ambos casos se corroboró por medio de espectrometría de absorción diferencial que el estado con separación de cargas del ión par radical $\text{ZnP}^{+\bullet}\text{-pCp-oPPV-C}_{60}^{\bullet-}$ y $\text{Sc}_3\text{N}@I_h\text{-C}_{80}^{\bullet-}\text{-ZnP}^{+\bullet}$ está gobernado por la rápida desactivación del estado excitado singlete de la ZnP pero marcando la diferencia de que a pesar de que tanto el C_{60} como el $\text{Sc}_3\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ presentan idénticas características en cuanto a energía de reorganización durante las reacciones de transferencia de carga, dicha transferencia de carga puede darse de forma más efectiva en la triada **18** que en la triada **16** gracias al $\text{Sc}_3\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$.

En el marco del estudio de los procesos de transferencia electrónica en triadas electroactivas basadas en cables moleculares π -conjugados, los sistemas ZnP/C_{60} conectados a través de puentes derivados de heterociclos de 5 miembros han cobrado gran importancia, el uso de oligómeros basados en anillos heteroaromáticos de 5 eslabones y, muy especialmente el tiofeno, como espaciadores han permitido obtener modelos D- π -A con una mayor conjugación efectiva derivada de la baja energía de resonancia que posee el tiofeno.⁵³

Un ejemplo significativo, donde se han usado oligotiofenos como cables moleculares entre cromóforos $\text{H}_2\text{P}/\text{C}_{60}$, ZnP/C_{60} es el mostrado por Ikemoto y colaboradores,⁵⁴ los cuales reportaron la síntesis y los estudios electrónicos y fotofísicos de dos series de triadas **19-21** y **22-24** basadas en oligotiofenos (nOT) de diferentes longitudes 4OT, 8OT, 12OT (Figura 11).

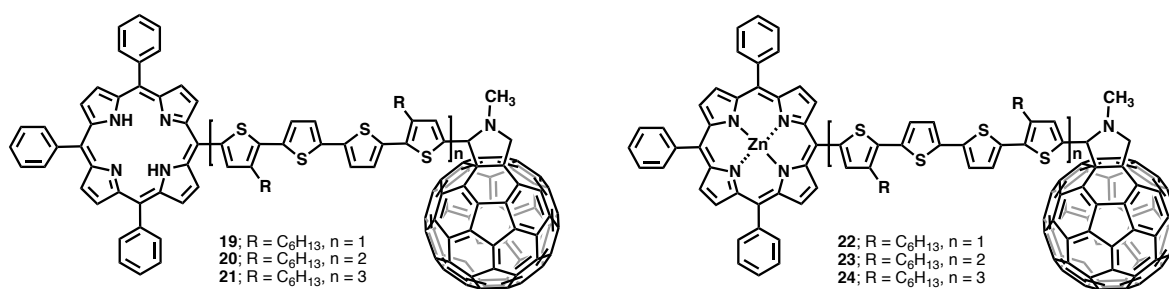


Figura 11. Estructuras de triadas de $\text{H}_2\text{P}/\text{C}_{60}$ y ZnP/C_{60} unidas por politiofenos.

Estos autores⁵⁴ determinaron que el factor de atenuación β para los compuestos **19-21** era significativamente diferente dependiendo de la polaridad del disolvente, en benzonitrilo ($\beta = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$) y en *o*-diclorobenceno ($\beta = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$). La influencia positiva del metal en el macrociclo de porfirina se estableció mediante una comparación del tiempo de vida útil del

estado de cargas separadas de **19-21** y **22-24**. En *o*-diclorobenceno los tiempos de vida aumentan con la longitud hasta un máximo y después disminuyen; **19** ($\tau = 14 \mu\text{s}$) $\rightarrow$ **20** ($\tau = 27 \mu\text{s}$) $\rightarrow$ **21** ($\tau = 20 \mu\text{s}$). Los tiempos de vida útil de los estados se incrementaron drásticamente por la presencia de Zinc (II), especialmente para **22** ($\tau = 450 \mu\text{s}$) y **23** ($\tau = 910 \mu\text{s}$). La presencia del metal además de influir en los tiempos de vida útil influyó también el estado final de cargas separadas. El estado de carga separada de **19-21** fue independiente del disolvente $\text{H}_2\text{P}^{++}\text{-OT-C}_{60}^{\bullet-}$, mientras los procesos de separación y recombinación de cargas en **22-24** estuvieron gobernados por la naturaleza del disolvente y se produjeron a través $\text{ZnP}^{++}\text{-OT-C}_{60}^{\bullet-}$ en benzonitrilo y mediante el equilibrio entre dos estados como $\text{ZnP}^{++}\text{-OT-C}_{60}^{\bullet-}$ y $\text{ZnP-OT}^{++}\text{-C}_{60}^{\bullet-}$ para *o*-diclorobenceno.

Fazio y colaboradores⁵⁵ reportaron la síntesis y estudios fotofísicos de una serie de triadas ZnP/C_{60} **25-27** conectadas mediante un espaciador de triazol (Figura 12).

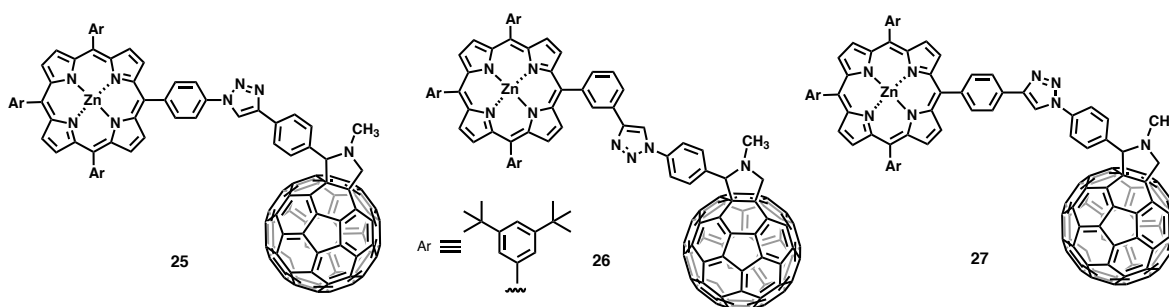


Figura 12. Triadas electroactivas de ZnP/C_{60} conectadas a través de anillos de triazol.

El estudio fotofísico reveló que el puente triazólico representa un buen espaciador para conseguir una rápida y efectiva transferencia electrónica entre los dos cromóforos activos. Al irradiar los sistemas **25-27** con una longitud de onda de 355 nm, se observó la rápida formación de un estado de separación de cargas $\text{ZnP}^{++}\text{-}\pi\text{-C}_{60}^{\bullet-}$, para todos y cada uno de los sistemas, a partir del estado excitado singlete de la ZnP con tiempos de vida alrededor de 450-850 ns, dependientes tanto de la disposición estructural adoptada del triazol para conectar los dos fragmentos fotoactivos como del disolvente. El mejor resultado obtenido fue para la triada **25** (646 ns en benzonitrilo), en donde el fragmento electrodador de ZnP está unido a través del grupo fenilo sobre uno de los nitrógenos del triazol y el C_{60} está anclado en posición *para* al anillo bencénico que conecta con el anillo triazólico.⁵⁶

Recientemente, se han sintetizado un conjunto de sistemas D- π -A (ZnP-nTV-C_{60}) con porfirinas de zinc (ZnP) y fullereno C_{60} , covalentemente unidos por cables moleculares de oligo(tienilenvinilenos) (nTV) de diferentes longitudes 2TV, 3TV, 4TV, 8TV (**28-31**)⁵⁷

(Figura 13). En este trabajo se demostró la gran importancia que tiene la adecuada relación entre los niveles energéticos HOMO y LUMO del dador y del espaciador para obtener un comportamiento de cable molecular, además se determinó la influencia de la longitud de cada espaciador nTV en las propiedades electrónicas y electroquímicas de cada una de las triadas ZnP-nTV-C₆₀ objeto de estudio.

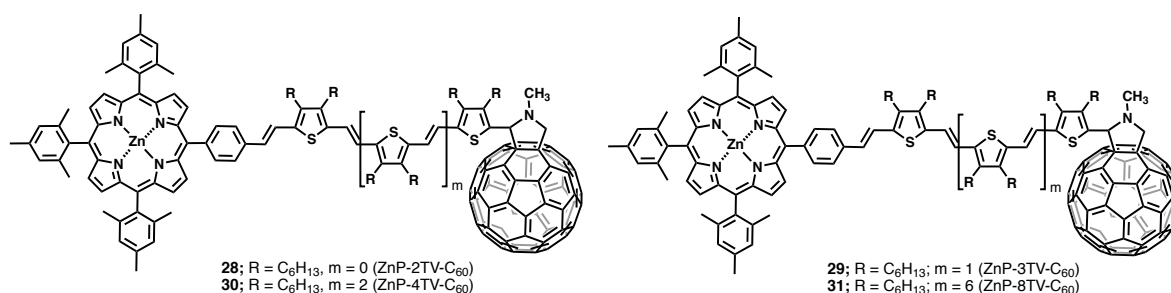


Figura 13. Triadas D- π -A con ZnP y C₆₀ unidos covalentemente por oligotienilvinilenos (nTV).

Las mediciones de absorción transitoria en la región visible y NIR revelaron un eficiente proceso de transferencia electrónica fotoinducida de cargas separadas con constantes de velocidad del orden de 10^{10} - 10^9 s⁻¹ y con formación de iones par radical intermedios (a saber, ZnP^{•+}-nTV-C₆₀^{•-} y ZnP-nTV^{•+}-C₆₀^{•-}). Finalmente, los datos de los estudios cinéticos para ¹ZnP*-nTV-C₆₀ $\rightarrow$ ZnP^{•+}-nTV-C₆₀^{•-} permitieron determinar experimentalmente el factor de atenuación β para los cables moleculares conjugados de nTV. El valor obtenido de $\beta = 0.016$ Å⁻¹ en benzonitrilo, a partir de las constantes cinéticas de transferencia electrónica k_{ET} y de las distancias D-A (R) de acuerdo con la ecuación: $k_{ET} = Ae^{-\beta R_{D-A}}$, es muy pequeño comparado a los encontrados para oligómeros conjugados modelo hasta ahora reportados en la literatura, lo que indica que los cables moleculares de nTV son capaces de inducir transferencia de electrones a larga distancia entre dos cromóforos electroactivos.

1.2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como se mencionó en los antecedentes, la síntesis y caracterización de sistemas D- π -A ha sido objeto de numerosos estudios por ser materiales de interés para su incorporación en dispositivos optoelectrónicos, fotovoltaicos y celdas solares. Su gran importancia se ve reflejada en el carácter electrodador y electroaceptor de sus unidades, que inducen a procesos de transferencia electrónica intramolecular fotoinducida a través del cable molecular π -conjugado, generando especies moleculares de cargas separadas similares a los mostrados en los procesos fotosintéticos. Por tanto, la búsqueda y obtención de nuevos derivados fotoactivos que permitan la construcción de sistemas fotosintéticos artificiales ha cobrado y sigue cobrando enorme interés en la comunidad científica.

De esta forma se propone realizar la síntesis y caracterización de una serie de triadas fotoactivas de H₂P/C₆₀ y ZnP/C₆₀ unidas covalentemente a través de cables moleculares π -conjugados.

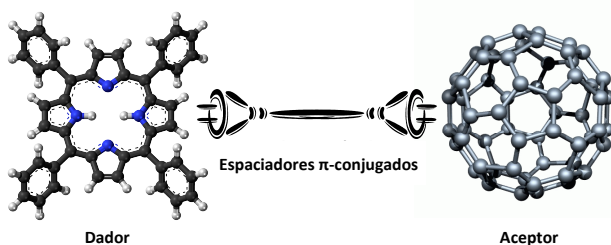


Figura 14. Representación de una triada basada en el modelo D- π -A.

Los nuevos sistemas electroactivos propuestos involucran como unidades dadoras tetrafenilporfirinas (TPPs) y como fragmento electroaceptor fullereno (C₆₀). Con el fin de combinar las propiedades electrónicas de estos dos fragmentos y evaluar la influencia de la longitud y naturaleza del espaciador molecular en procesos de transferencia de carga intramolecular, se pretende unirlos covalentemente mediante cables moleculares π -deficientes, como oligómeros de piridinas de diferentes longitudes, los cuales hasta la fecha no han sido muy explorados como sistemas puente entre reservorios fotoactivos.

De esta forma se propone realizar la síntesis y caracterización de una serie de 12 triadas fotoactivas basadas en cables moleculares de oligovinilpiridinas (Figura 15), también se plantea el estudio de sus propiedades fotofísicas y electrónicas mediante espectroscopía de

absorción (UV-Vis) y de emisión (fluorescencia), complementadas con el estudio de las propiedades redox de cada sistema por medio de voltametría (cíclica y de pulso diferencial) y cálculos mecanocuánticos a nivel DFT.

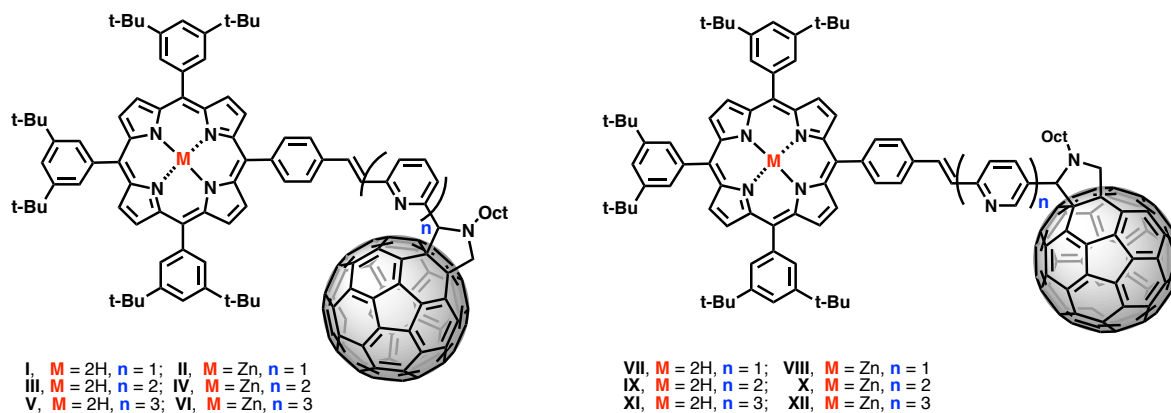


Figura 15. Estructuras de tríadas con porfirina como electrodador, fullereno C_{60} como electroaceptor y oligovinilpiridinas como cables moleculares.

Los sistemas electroactivos propuestos se obtendrán siguiendo una ruta sintética convergente que implique la preparación de diadas precursoras por medio de la conexión covalente de los cables moleculares y las porfirinas debidamente funcionalizadas. Con las diadas obtenidas, se pretenderán obtener las tríadas objetivo, mediante reacciones de cicloadición 1,3-dipolar con fullereno C_{60} y *n*-octilglicina (Figura 16).

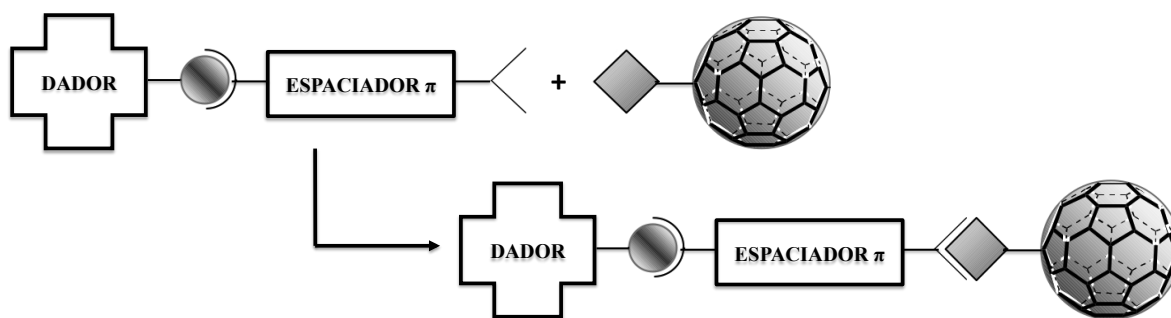


Figura 16. Ruta sintética general para la obtención de los sistemas electroactivos propuestos.

1.3.1.- Objetivo general

♦ Realizar la síntesis de nuevos sistemas moleculares electroactivos del tipo D- π -A, basados en la unión covalente de unidades dadoras (TPP) a unidadesceptoras de electrones (C₆₀) mediante espaciadores de oligovinilpiridinas de diferentes longitudes, llevar a cabo estudios electroquímicos, fotofísicos y modelamiento molecular para estudiar su posible aplicación en el campo de la electrónica orgánica.

1.3.2.- Objetivos específicos

♦ Sintetizar las unidades moleculares dadoras del tipo porfirínico funcionalizadas idóneamente que permitan la realización de acoplamientos cruzados tipo Heck y condensaciones tipo Horner-Emmons con los demás fragmentos electroactivos.

♦ Obtener los oligómeros π -conjugados de vinilpiridinas, partiendo de los reactivos comerciales 6-bromo-2-piridincarboxaldehído, 6-bromo-3-piridincarboxaldehído y 2,6-dibromopiridina mediante reacciones de acoplamiento cruzado del tipo Heck y Stille.

♦ Sintetizar las diadas electroactivas D- π mediante acoplamientos cruzados tipo Heck y reacciones de condensación de Horner-Emmons entre las unidades electrodadoras de TPP y los oligómeros de vinilpiridina.

♦ Obtener los sistemas electroactivos triadas D- π -A mediante reacciones de cicloadición 1,3-dipolar (reacción de Prato) entre las diadas electroactivas D- π , *n*-octilglicina y fullereno C₆₀.

♦ Realizar estudios electroquímicos de voltametría cíclica y determinar las propiedades electrónicas de las moléculas objetivo mediante sus espectros de absorción-emisión y estudios mecanocuánticos a nivel DFT.

1.4.- ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

1.4.1.- Síntesis y caracterización

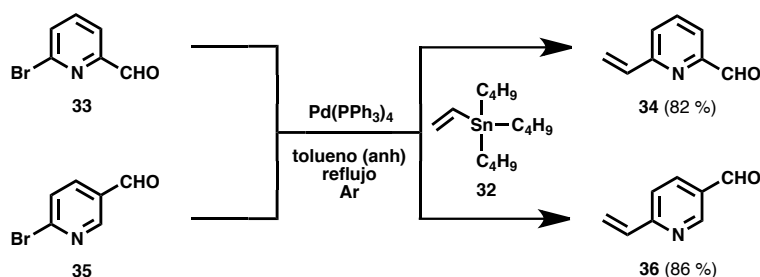
En la presente sección se abordan los procedimientos sintéticos con sus respectivos análisis espectroscópicos en la obtención de triadas como sistemas electroactivos para el estudio de procesos de transferencia electrónica. Con el ánimo de seguir un orden adecuado, en primer lugar se describirá la síntesis de los cables π -conjugados piridínicos funcionalizados, posteriormente se describirá la síntesis de los sistemas dadores del tipo porfirínico. Luego se describirán acoplamientos cruzados tipo Heck y las reacciones de condensación Horner-Emmons entre cada uno de estos fragmentos electroactivos para la generación de las respectivas diadas D- π . Finalmente se describirá la obtención de las triadas objetivo D- π -A, mediante la unión covalente de las diadas con fullereno C₆₀ por medio de reacciones de cicloadición 1,3-dipolar.

1.4.1.1.- Síntesis de oligómeros basados en formilvinilpiridinas

Como se mencionó en los antecedentes, los cables moleculares π -conjugados juegan un papel fundamental en los procesos de transferencia electrónica en sistemas D-A, por esta razón han sido objeto de numerosos estudios, sin embargo dentro de estos estudios no se han evaluado cables moleculares basados en heterociclos π -deficientes como es el caso de las piridinas. Así, el diseño y síntesis de nuevos cables moleculares conjugados basados en oligovinilpiridinas constituye un campo muy interesante para el estudio de procesos de transferencia de carga en sistemas fotosintéticos artificiales. Con el objetivo de estudiar este tipo de procesos electrónicos en las triadas objetivo y evaluar la naturaleza del cable, se llevó a cabo la síntesis de diferentes oligómeros de vinilpiridinas (1,3- y 1,4-disustituidos).

1.4.1.1.1.- Síntesis de los monómeros de vinilpiridina (34-36)

Los correspondientes monómeros vinílicos 6-vinil-2-piridincarboxaldehído **34** y 6-vinil-3-piridincarboxaldehído **36** se obtuvieron mediante reacciones de acoplamiento cruzado tipo Stille entre el tributilvinilestano **32** y los precursores piridínicos **33** y **35**, respectivamente. Estas reacciones de acoplamiento se hicieron bajo atmósfera inerte, se usó tolueno anhidro como disolvente y tetrakis(trifenilfosfina) de paladio (0) Pd(PPh₃)₄ como catalizador en una relación estequiométrica 10 % mol con respecto a cada uno de los precursores piridínicos **33** y **35** (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de monómeros π -conjugados de vinilpiridinas **34** y **36**.

Las mezclas de reacción se calentaron a reflujo por 20 y 22 horas para cada caso, el curso de cada reacción se monitoreó por cromatografía de capa delgada. Al final de cada reacción el disolvente se destiló hasta sequedad, se adicionó agua y se extrajo con diclorometano, las fases orgánicas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. Los crudos de reacción se purificaron mediante cromatografía de columna en sílica gel en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (30/1). Los monómeros se caracterizaron por métodos espectroscópicos: IR, RMN- ^1H , RMN- ^{13}C y espectrometría de masas. En la figura 17, a manera de ejemplo se muestra el espectro protónico del compuesto **34**, en dicho espectro se observan las señales propias del anillo piridínico y las señales características de un grupo vinílico terminal como tres dobles dobletes, cada una de ellas integrando para un solo protón a $\delta = 5.60$, $\delta = 6.33$ y $\delta = 6.88$ ppm. El espectro se completa con la señal singlete a 10.05 ppm característica del protón del grupo formilo.

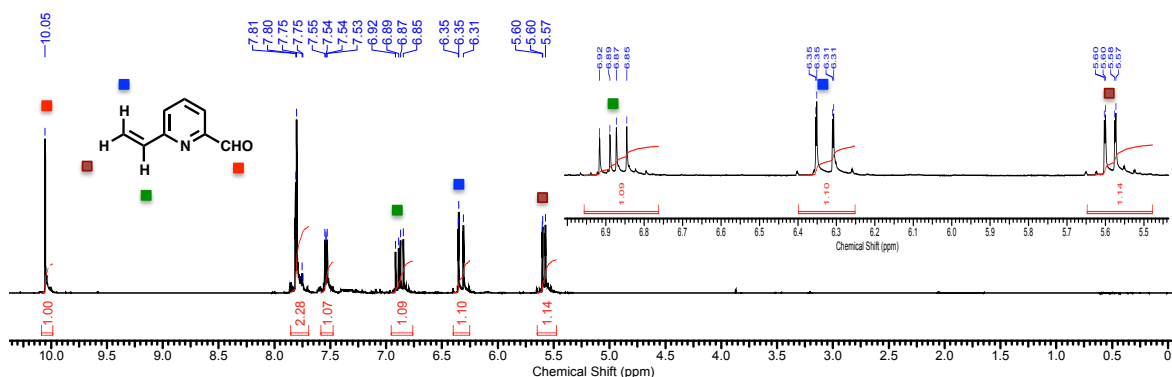


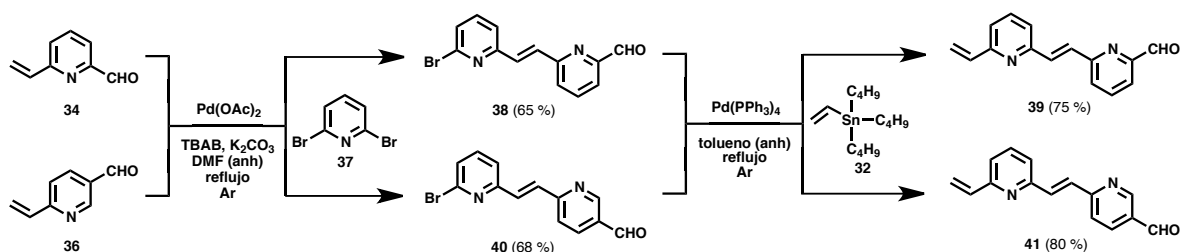
Figura 17. Espectro RMN- ^1H (400 MHz) del compuesto **34** en CDCl_3 .

1.4.1.1.2.- Síntesis de los dímeros de vinilpiridina (**39** y **41**)

La preparación de los dímeros vinílicos π -conjugados **39** y **41** se realizó en dos etapas, en la etapa inicial se realizó una reacción de acoplamiento de Heck catalizada por base entre 2,6-

dibromopiridina **37** y los monómeros obtenidos previamente **34** y **36**. Estas reacciones se realizaron bajo atmósfera de argón usando *N,N*-dimetilformamida anhidra como disolvente, se utilizó como catalizador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 10% mol respecto a cada monómero. Además, en cada caso se añadió bromuro de tetrabutilamonio (Bu_4NBr) como agente de transferencia de fase y carbonato de potasio (K_2CO_3) como base (Esquema 2), para así obtener los dímeros **38** y **40**.

Los dímeros monobromados **38** y **40** se purificaron mediante cromatografía de columna usando $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (40/1) y $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (20/1) como mezclas eluentes, dichos compuestos se obtuvieron con buenos rendimientos (65-68%), los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ muestran las señales características de los protones piridínicos y de los protones vinílicos, debido al aumento en la conjugación de cada sistema, las señales propias de los protones vinílicos se encuentran desplazadas a campo más bajo con respecto a los derivados precursores **34** y **36** solapándose con las señales de los protones aromáticos de los anillos piridínicos.



Esquema 2. Síntesis de los dímeros de vinilpiridinas **39** y **41**.

Una vez obtenidos los bloques de construcción **38** y **40** se procedió a extender su conjugación mediante la introducción de un grupo vinilo sobre los átomos de bromo terminales de cada derivado, con el propósito de garantizar una funcionalidad complementaria útil en cada dímero para posteriores acoplamientos cruzados. De esta manera, los derivados bromados **38** y **40** fueron sometidos a una reacción tipo Stille con tributilvinilestano **32** (Esquema 2) para obtener los dímeros de vinilpiridinas **39** y **41**. La purificación de los sistemas se llevó a cabo mediante cromatografía de columna usando $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (30/1) y $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (20/1).

La estructura de los nuevos derivados fue confirmada por medio de técnicas espectroscópicas como IR, $\text{RMN-}^1\text{H}$, $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ y espectrometría de masas. Así, en el espectro de masas (IE) se observan los picos correspondientes al ión molecular con relación

m/z 236 $[M]^+$, los espectros de infrarrojo y resonancia muestran las bandas y señales esperadas para cada caso (ver sección experimental). A manera de ejemplo en la figura 18 se muestra el espectro de RMN- 1H del dímero π -conjugado **41**, en este espectro se observan las señales correspondientes a los protones de los dos anillos piridínicos destacándose el singlete que integra para un protón a $\delta = 9.02$ ppm, además se observa la señal a $\delta = 10.05$ ppm característica del grupo formilo del sistema, las señales debidas a los protones del grupo vinílico terminal se observan como dos dobletes y un doble doblete a $\delta = 5.50, 6.29, 6.82$ ppm.

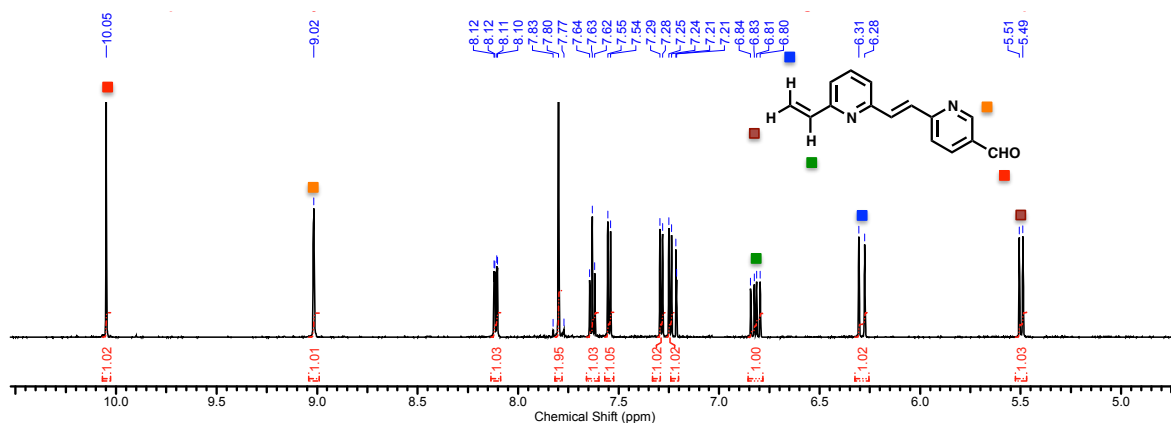
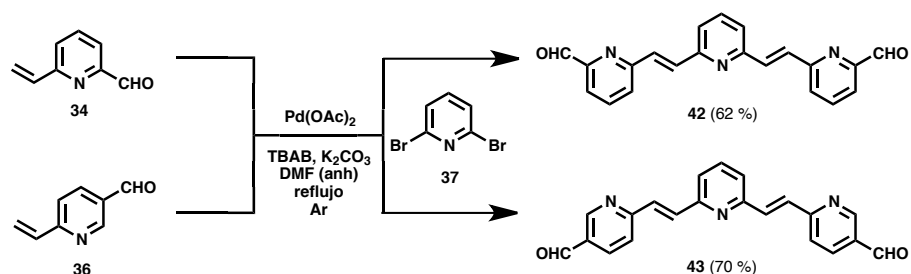


Figura 18. Espectro RMN- 1H (600 MHz) del compuesto **41** en $CDCl_3$.

1.4.1.1.3.- Síntesis de los trímeros π -conjugados (**42** y **43**)

Los trímeros π -conjugados **42** y **43** se prepararon mediante un doble acoplamiento de Heck entre la 2,6-dibromopiridina **37** y las vinilpiridincarboxaldehídos **34** y **36** previamente sintetizadas. Para garantizar un doble acoplamiento cruzado entre los dos fragmentos, fue necesario usar en cada reacción un exceso de los respectivos monómeros (2.5 eq) con respecto a la 2,6-dibromopiridina **37**. Estas reacciones se hicieron usando N,N -dimetilformamida anhidra como disolvente, se utilizó como catalizador $Pd(OAc)_2$ (10% mol respecto a cada monómero). Además, en cada caso se añadió bromuro de tetrabutilamonio (Bu_4NBr) como agente de transferencia de fase y carbonato de potasio (K_2CO_3) como base (Esquema 3). Las mezclas de reacción bajo atmósfera inerte se dejaron en calentamiento a reflujo durante 24 horas, el avance de cada reacción se monitoreó por cromatografía de capa delgada (CCD). Al final de cada reacción se eliminó el disolvente, se adicionó agua y se extrajo con diclorometano, las fases orgánicas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. Los residuos se purificaron mediante cromatografía de columna en sílica gel usando CH_2Cl_2/CH_3OH (20/1)

como fase móvil, obteniendo así los compuestos objetivo **42** y **43** con buenos rendimientos (62 y 70%, respectivamente).



Esquema 3. Síntesis de trímeros π -conjugados de vinilpiridinas **42** y **43**.

La estructura de estos trímeros π -conjugados se confirmó por sus métodos espectroscópicos como IR, RMN- ^1H , RMN- ^{13}C y espectrometría de masas. Así, en los espectros de masas (IE) se observan los picos correspondientes al ión molecular con relación m/z 341 $[\text{M}]^+$. Los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C muestran las señales y desdoblamientos esperados para cada estructura molecular. En la figura 19 se presenta el espectro de RMN- ^1H para el derivado **43**, en dicho espectro se puede apreciar las señales correspondientes a los protones de los tres anillos piridínicos, se destaca la señal singlete a $\delta = 9.06$ ppm que integra para dos protones, esta señal al igual que la correspondiente a los grupos formilo terminales a $\delta = 10.11$ ppm confirman la obtención de los compuestos objetivo, cabe destacar que las señales de los protones vinilénicos se solapan con las señales de los protones piridínicos, por esta razón es difícil asignarlas con precisión.

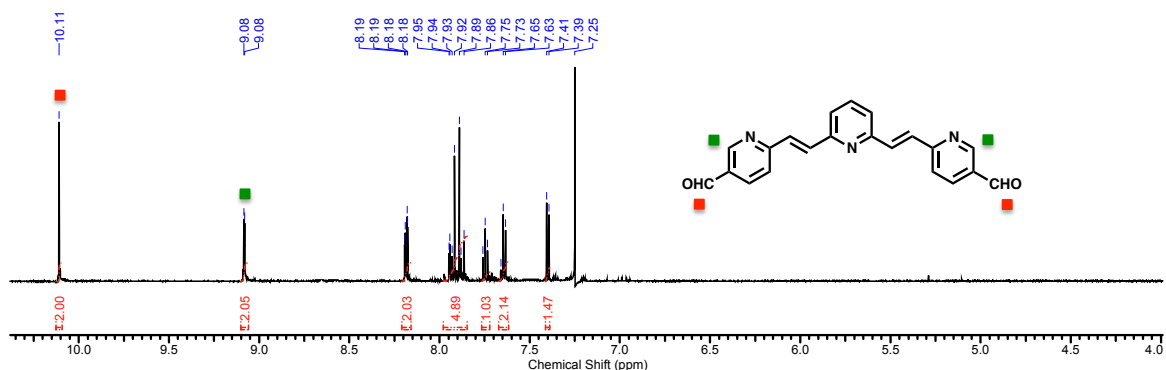


Figura 19. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **43** en CDCl_3 .

El espectro de RMN- ^{13}C para el derivado **43** muestra las señales esperadas para los carbonos aromáticos de los anillos piridínicos entre $\delta = 122.8$ y $\delta = 156.0$ ppm, las señales

debidas a los carbonos del grupo vinilo se encuentran a $\delta = 120.5$ y $\delta = 120.4$ ppm, la señal que se observa a $\delta = 193.9$ ppm corresponde al carbono del grupo formilo (Figura 20)

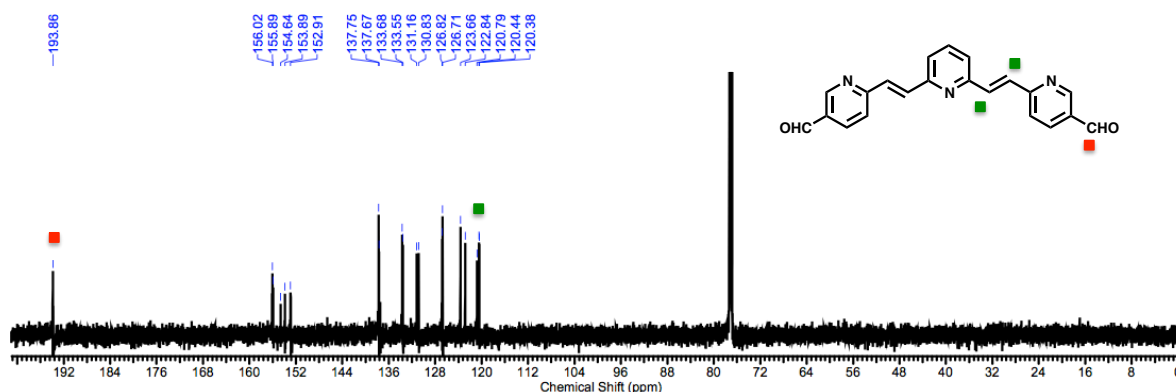
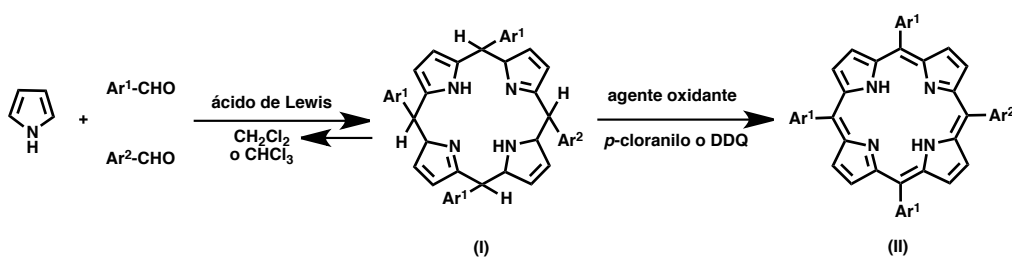


Figura 20. Espectro RMN- ^{13}C (150 MHz) del compuesto **43** en CDCl_3 .

1.4.1.2.- Síntesis de sistemas dadores basados en tetrafenilporfirinas (TPPs)

Las porfirinas denominadas como pigmentos de vida,⁵⁸ son moléculas excepcionales para la construcción de sistemas electroactivos, debido a su fotoestabilidad y recepción de luz, gracias a que poseen una banda de absorción tipo Soret alrededor de 400 nm y tipo Q alrededor de 450-700 nm las cuales experimentan desplazamientos hacia el rojo al funcionalizar el anillo porfirínico con otros sistemas π -extendidos. La ruta sintética más común para la obtención de tetrafenilporfirinas (TPP) se basa en la metodología reportada por Lindsey,⁵⁹ la cual consiste en la tetracondensación de aldehídos aromáticos con pirrol en presencia de un ácido de Lewis como catalizador y posterior oxidación del porfirinógeno formado con un agente oxidante ya sea *p*-cloranilo o DDQ (Esquema 4).

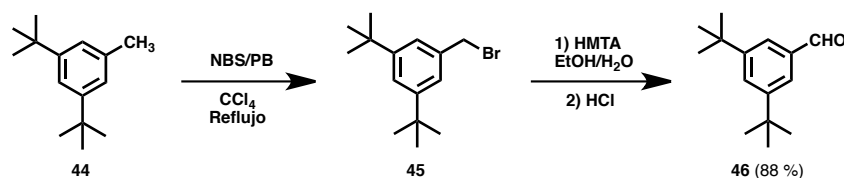


Esquema 4. Metodología general para la síntesis de TPPs.

El pirrol y los aldehídos aromáticos $\text{Ar}^1\text{-CHO}$ y $\text{Ar}^2\text{-CHO}$ (en proporción 3/1) reaccionan de manera reversible a temperatura ambiente en presencia de trazas de ácido de Lewis formando un equilibrio con el tetrafenilporfirinógeno (I). La posterior adición de un agente

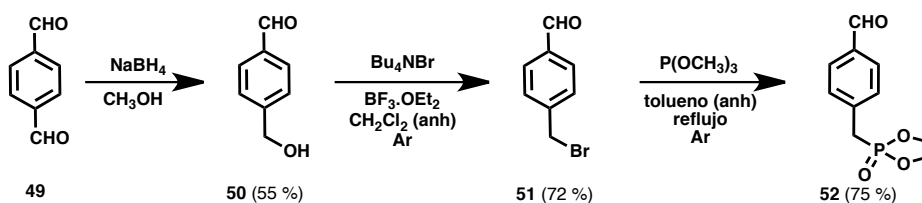
oxidante, como el *p*-cloranilo ó DDQ, convierte de manera irreversible el porfirinógeno en la porfina aromática deseada (II).

Con el propósito de obtener porfirinas altamente solubles, que presenten funcionalidades complementarias para posterior acoplamiento con los cables moleculares π -conjugados anteriormente descritos, se realizó la síntesis con aldehídos aromáticos con grupos voluminosos como el 3,5-di-*tert*-butilbenzaldehído **46** y aldehídos que conlleven la funcionalidad deseada dentro de su estructura molecular como es el caso particular de *p*-yodobenzaldehído **48** y 4-(dimetilfosfonatometil)-benzaldehído **52**. En este contexto fue necesario sintetizar el 3,5-di-*tert*-butilbenzaldehído **46** a partir del reactivo comercial 3,5-di-*tert*-butiltolueno **44**, el cual se sometió a una reacción de bromación vía radicales libres, para obtener el intermedio bromado **45**, dicho derivado se utilizó sin previa purificación y se trató con hexametilentetraamina (HMTA), seguido por hidrólisis en medio ácido para finalmente obtener el aldehído deseado **46** (Esquema 5).⁶⁰



Esquema 5. Síntesis de 3,5-di-*tert*-butilbenzaldehído **46**.

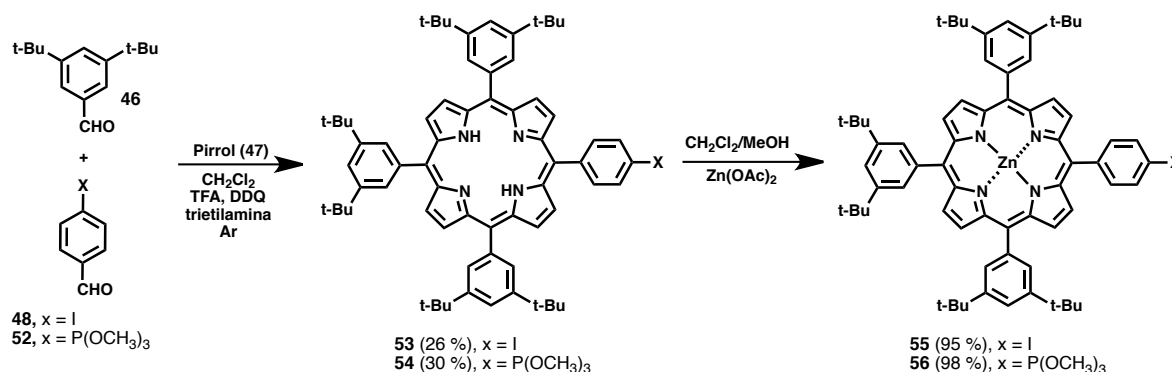
Por otro lado, el aldehído precursor 4-(dimetilfosfonatometil)-benzaldehído **52**, se obtuvo a través de una metodología sintética de tres pasos partiendo del tereftaldehído comercial **49**, en primera instancia se realizó la reducción de uno de los dos grupos formilo, se usó NaBH_4 como agente reductor en una relación 1/3 con respecto a **49**, posteriormente a partir del hidroximetilbenzaldehído formado **50** y mediante una reacción de halogenación se obtuvo el 4-(bromometil)-benzaldehído **51**, finalmente este derivado se sometió a una reacción de Arbuzov en presencia de trimetilfosfito $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ y tolueno como disolvente, conllevando así a la obtención del aldehído funcionalizado deseado **52** (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis de 4-(dimetilfosfonatometil)-benzaldehído **52**.

1.4.1.2.1- Síntesis de tetrafenilporfirinas *meso*-sustituidas (53-56)

La síntesis de las tetrafenilporfirinas funcionalizadas **53** y **54** se llevó a cabo bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente en diclorometano anhidro, haciendo reaccionar los aldehídos aromáticos 3,5-di-*tert*-butilbenzaldehído **46**, *p*-yodobenzaldehído **48** ó 4-(dimetilfosfonatometil)-benzaldehído **52** con pirrol **47**, para esta reacción de tetracondensación se usó como ácido de Lewis ácido trifluoroacético. El porfirinógeno formado en la primera etapa de reacción se oxidó a la porfirina deseada **53** ó **54** usando DDQ como agente oxidante (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis de las meso-tetrafenilporfirinas funcionalizadas 53-56.

En el proceso de obtención de las porfirinas **53** y **54**, se obtuvieron otras 4 porfirinas para cada caso, productos procedentes de todas las posibles combinaciones estadísticas que se pueden dar entre los aldehídos aromáticos **46** y **48** ó **46** y **52** con pirrol **47**. En este punto es preciso señalar que gracias al alto grado de dilución de los reactantes en el disolvente de reacción se pudo obtener las porfirinas objetivo con mayores rendimientos (26-30%), que sus correspondientes análogos. Estas porfirinas se purificaron mediante repetidos procesos cromatográficos en sílica gel, la primera elución se hizo usando como disolvente CH_2Cl_2 , esta previa purificación permitió la remoción de todos los polipirroles formados durante el proceso sintético, una vez eliminados los polipirroles del crudo de reacción se eluyó con los disolventes apropiados para cada caso, la *meso*-yodotetrafenilporfirina **56**, se purificó usando una mezcla de hexanos/tolueno en una relación 7/3, para el caso de la *meso*-fosfonatometiltetrafenilporfirina **54** fue necesario usar una mezcla de hexanos/AcOEt (1/1) como fase móvil.

Con objeto de mejorar la capacidad electrodadora y modificar las propiedades electrónicas, las porfirinas **53** y **54** se sometieron a reacciones de metalación, la inclusión del átomo de zinc dentro de la cavidad porfirínica se hizo usando acetato de zinc, como fuente de metal.

Las reacciones se hicieron usando una mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (9/1) a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte. Las metaloporfirinas obtenidas **55** y **56** se purificaron mediante cromatografía de columna usando CH_2Cl_2 /hexanos (1/1) y hexanos/AcOEt (1/1), respectivamente. Dichas porfirinas se obtuvieron cuantitativamente (95 y 98%) como sólidos de color púrpura.

Todas las porfirinas obtenidas **53-56** se caracterizaron mediante diferentes técnicas espectroscópicas. Los espectros de masas (MALDI-TOF) mostraron los perfiles isotópicos esperados más una unidad de masa $[\text{M}+\text{H}]^+$. En los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C se pudieron observar todas las señales esperadas del núcleo porfirínico y de los grupos arilo que lo sustituyen. En la figura 21 se presenta el espectro de RMN- ^1H de la porfirina **53**, en donde se puede apreciar que gracias al efecto protector que ejercen los electrones del anillo por anisotropía magnética, la señal correspondiente a los dos protones internos de los nitrógenos pirrólicos aparecen a campo alto a $\delta = -2.73$ ppm, también se observa la señal de los protones de los grupos *terc*-butilos a $\delta = 1.54$ ppm, la cual integra para 54 protones y, finalmente en la región aromática se pueden observar las señales debidas a los grupos arilo y las de los protones β -pirrólicos del anillo porfirínico (Figura 21).

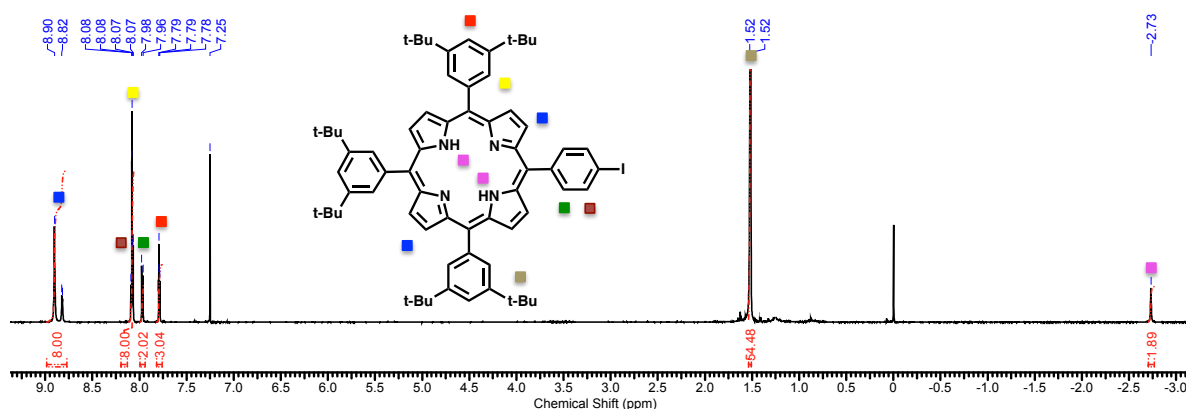


Figura 21. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) de la porfirina **53** en CDCl_3 .

Para todas las porfirinas obtenidas, los protones β de los pirroles en el RMN- ^1H aparecen entre $\delta = 8.9$ -9.0 ppm como un singlete y dos dobletes de un sistema AB con constante de acoplamiento $J = 4.7$ Hz. Los protones H_3 y H_4 del anillo bencénico *para*-sustituido aparecen como dos dobletes, con constantes de acoplamiento J_{orto} alrededor de 8.3 Hz, los protones de los anillos bencénicos di-*terc*-butilsustituídos, H_1 y H_2 , dan lugar a un singlete y a un multiplete respectivamente entre $\delta = 8.1$ -7.8 ppm (Figura 22).

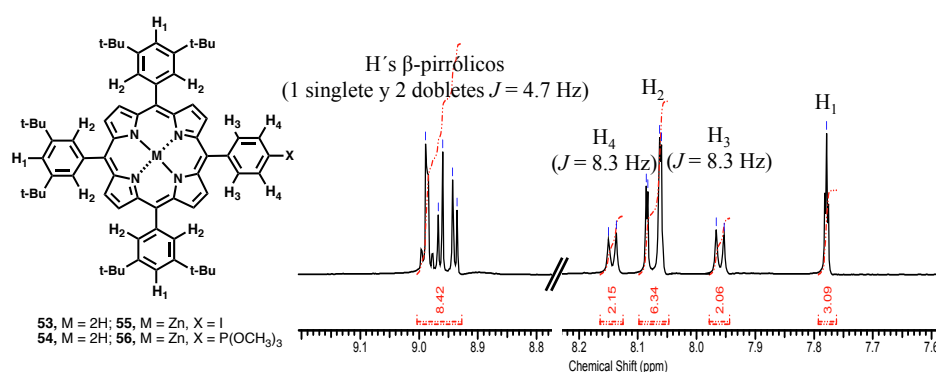


Figura 22. Perfiles aromáticos de los espectros $\text{RMN-}^1\text{H}$ de las porfirinas **53-56** en CDCl_3 .

Los espectros de RMN de las metaloporfirinas **55-56** fueron similares a los de las porfirinas no metaladas en cuanto a la naturaleza y desdoblamiento de las señales. La única excepción se manifiesta en que en los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de las porfirinas de zinc no se observan las señales a campo alto de los protones que corresponden a los grupos amino porfirínicos, debido a la presencia del zinc acomplejado por la porfirina, de hecho este parámetro fue muy útil para determinar el curso de cada reacción de metalación ya que la completa desaparición de dicha señal evidenció la formación exitosa de los nuevos productos.

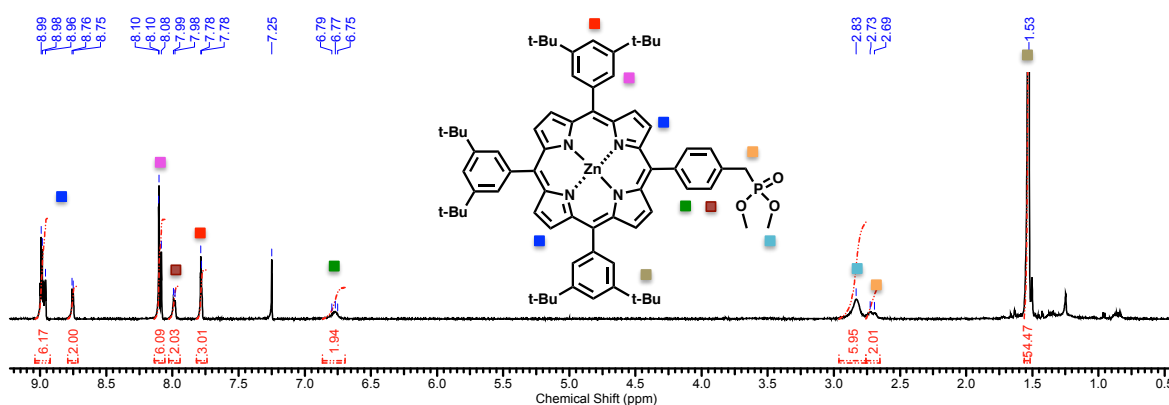


Figura 23. Espectro $\text{RMN-}^1\text{H}$ (600 MHz) del compuesto **56** en CDCl_3 .

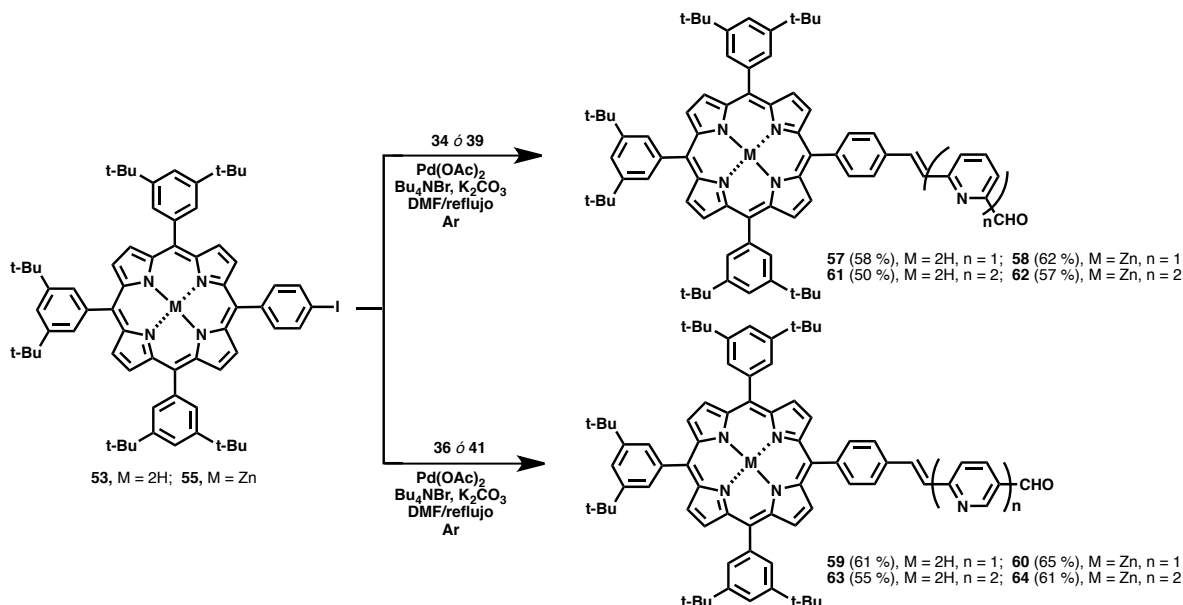
En la figura 23 se muestra el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de la porfirina **56**, donde se pueden ver las señales alifáticas de los protones de los grupos *terc*-butilo a $\delta = 1.53$ ppm, las señales debidas al núcleo de porfirina y las de los grupos arilos que lo sustituyen se encuentran en la región aromática entre $\delta = 7.78$ -8.99 ppm. A campo alto $\delta = 2.71$ ppm se observa la señal del grupo metilénico unido al grupo fosfonato, esta señal aparece desdoblada con un $J = 21$ Hz debido al acoplamiento electrónico con el átomo de fósforo, el singlete a $\delta = 2.83$ ppm se atribuye a los 6 protones de los dos grupos metílicos del grupo fosfonato.

1.4.1.3.- Síntesis de diadas dador-cable molecular (D- π)

Para llevar a cabo la síntesis de las diadas **57-68**, se usaron los oligómeros de piridinas previamente sintetizados con funcionalidades apropiadas para realizar reacciones de acoplamiento cruzado tipo Heck y reacciones de condensación Horner-Emmons con las porfirinas funcionalizadas **53-56**. Este tipo de reacciones se realizaron bajo calentamiento a reflujo en DMF y THF anhidros, respectivamente.

1.4.1.3.1- Diadas con monómeros y dímeros (**57-64**)

Las funcionalidades idóneas de las porfirinas sintetizadas previamente **53**, **55** y de los oligómeros de vinilpiridinas (monómeros y dímeros) **34**, **36**, **39**, **41** permitieron realizar reacciones de acoplamiento cruzado tipo Heck entre estas dos unidades electroactivas, conllevando así a la obtención de las diadas deseadas **57-64** (Esquema 8).



*Esquema 8. Síntesis de las diadas electroactivas **57-64**.*

Este tipo de reacciones se llevaron a cabo usando acetato de paladio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) como catalizador, bromuro de tetrabutilamonio (Bu_4NBr) como agente de transferencia de fase y carbonato de potasio (K_2CO_3) como base. Las diadas obtenidas **57-64** se purificaron mediante cromatografía de columna en sílica gel, utilizando gradientes de polaridad entre diferentes mezclas de disolventes como hexanos/tolueno (7/3), CH_2Cl_2 /hexanos (1/1) y CHCl_3 .

Todas las diadas electroactivas se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas como IR, RMN- ^1H , RMN- ^{13}C y espectrometría de masas (MALDI-TOF). Los espectros de IR para cada compuesto mostraron una banda alrededor de 1700 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del grupo formilo. Los espectros de masas (MALDI-TOF), mostraron los perfiles isotópicos respectivos, mostrando en cada caso la masa molecular de cada diada mas una unidad $[\text{M}+\text{H}]^+$. Los espectros de RMN- ^1H y de RMN- ^{13}C presentaron las señales esperadas para cada caso. En la figura 24 como ejemplo representativo de la serie **57-60** se muestra el espectro RMN- ^1H del compuesto **57**.

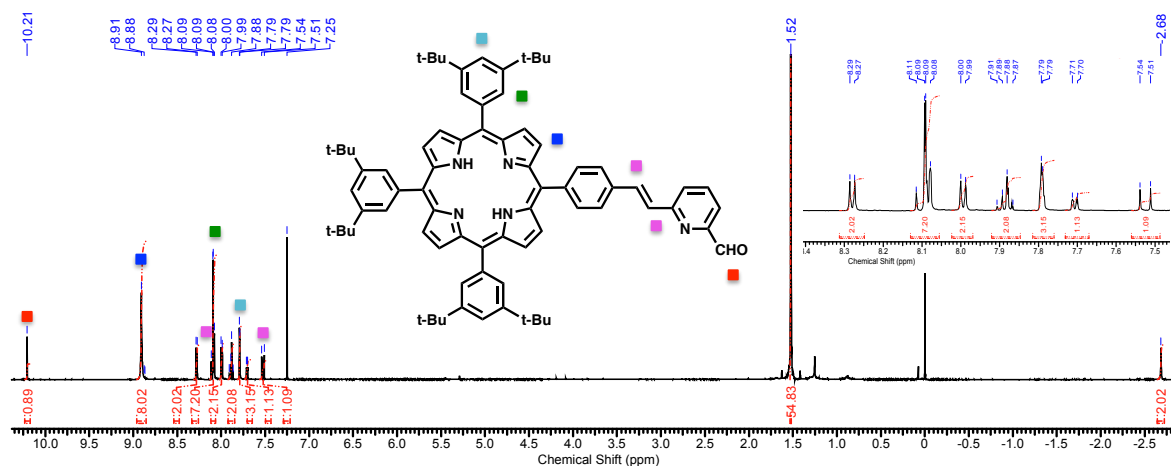


Figura 24. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **57** en CDCl_3 .

En este espectro se pueden observar las señales de los protones aromáticos del anillo porfirínico a $\delta = 8.88\text{--}8.91\text{ ppm}$, las señales debidas a los protones de los grupos 3,5-di-*tert*-butilbenceno unidos al anillo porfirínico se observan como un multiplete a $\delta = 8.09\text{ ppm}$ y singlete a $\delta = 7.79\text{ ppm}$. Los protones vinilénicos se observan a $\delta = 7.53\text{ ppm}$ y $\delta = 8.09\text{ ppm}$ como dos dobletes con constantes de acoplamiento $J_{\text{trans}} = 16.5\text{ Hz}$, cabe destacar que la señales debidas a los protones del anillo piridínico se encuentran en la región aromática junto con las demás señales de los grupos arilo, la señal característica del protón del grupo formilo se observa como un singlete a $\delta = 10.21\text{ ppm}$.

El espectro de RMN- ^{13}C de la diada **57** (Figura 25) presenta todas las señales esperadas para los correspondientes carbonos aromáticos y alifáticos del sistema, las señales correspondientes a los carbonos aromáticos se encuentran entre $\delta = 119.0\text{--}156.5\text{ ppm}$, a $\delta = 119.0\text{ ppm}$ y $\delta = 119.9\text{ ppm}$ se observan dos señales de los carbonos del grupo vinilo que une la piridina con el anillo porfirínico. A un desplazamiento químico $\delta = 193.9\text{ ppm}$ se

observa una señal debida al carbono del grupo formilo, los carbonos alifáticos de los grupos *terc*-butilo se observan a campo alto a $\delta = 31.8$ y $\delta = 35.1$ ppm.

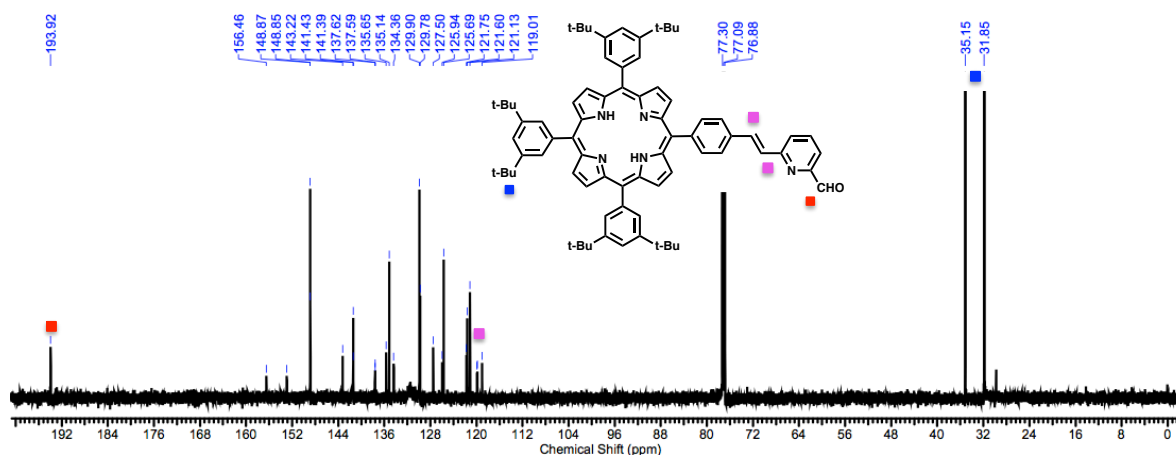


Figura 25. Espectro RMN- ^{13}C (150 MHz) del compuesto **57** en CDCl_3 .

Para las diadas que contienen en su estructura dímeros de piridina conjugados **61-64**, los espectros de RMN- ^1H se tornan un tanto más complejos debido a la presencia de más protones que saturan la región aromática de cada espectro. Sin embargo, se alcanzan a observar las señales correspondientes a los protones aromáticos de la porfirina, de forma análoga a las señales observadas en la figura 22. Particularmente, en la figura 26 se muestra el espectro de RMN- ^1H del derivado **62**, en este espectro se puede apreciar las señales alifáticas y aromáticas esperadas y que están de acuerdo con la estructura molecular propuesta.

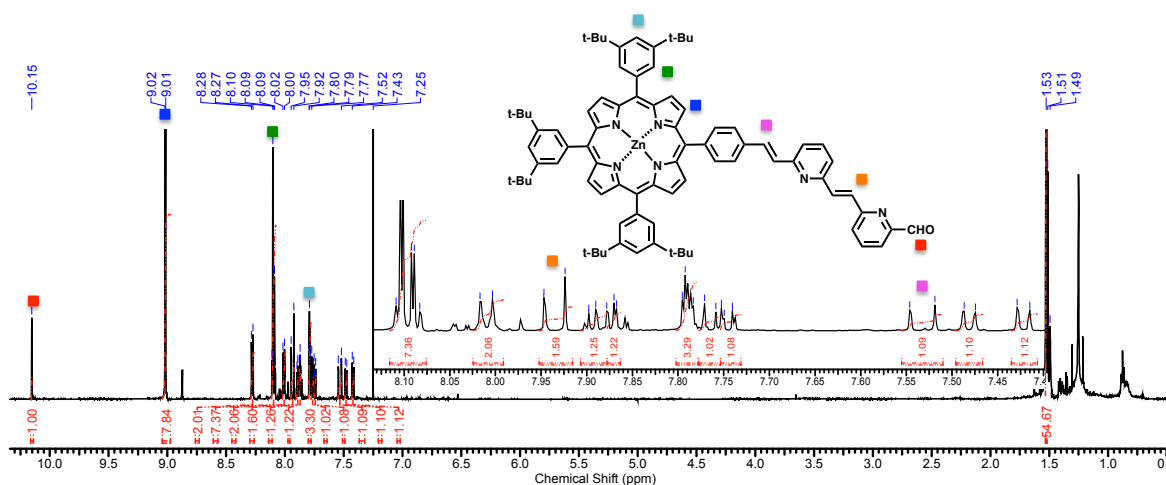


Figura 26. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **62** en CDCl_3 .

Se pueden destacar las señales de los protones pirrólicos del anillo a $\delta = 9.02$ ppm, las señales debidas a los protones de los grupos arilo que lo sustituyen a $\delta = 7.92$ ppm y $\delta = 8.02$ ppm. Los protones vinilénicos del fragmento oligomérico se observan a $\delta = 7.53$ ppm y $\delta = 8.09$ ppm como dos dobletes con constantes de acoplamiento $J_{trans} = 13.8$ Hz y $J_{trans} = 16.5$ Hz, las señales debidas a los protones de los anillos piridínicos se visualizan en la región aromática junto con las correspondientes a los grupos arilo que sustituyen el núcleo porfirínico, la señal correspondiente al protón del grupo formilo se observa como un singlete a $\delta = 10.15$ ppm.

En el espectro de RMN- ^{13}C de la diada **62** (Figura 27) se pueden visualizar todas las señales esperadas para los carbonos aromáticos y alifáticos del sistema. Las señales correspondientes a los carbonos aromáticos se encuentran entre $\delta = 120.8$ -160.3 ppm, la señal debida al grupo formilo aparece a $\delta = 190.1$ ppm, los carbonos alifáticos de los grupos *terc*-butilo se observan a campo alto a $\delta = 31.8$ y $\delta = 35.1$ ppm.

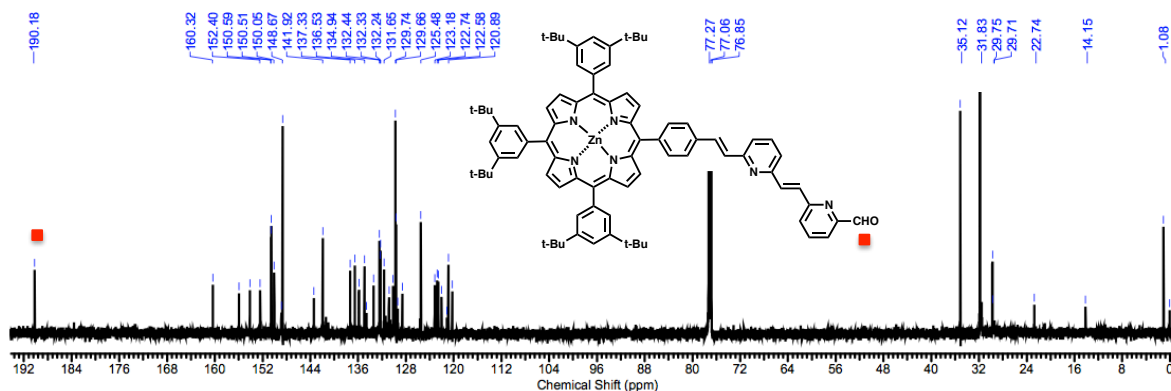
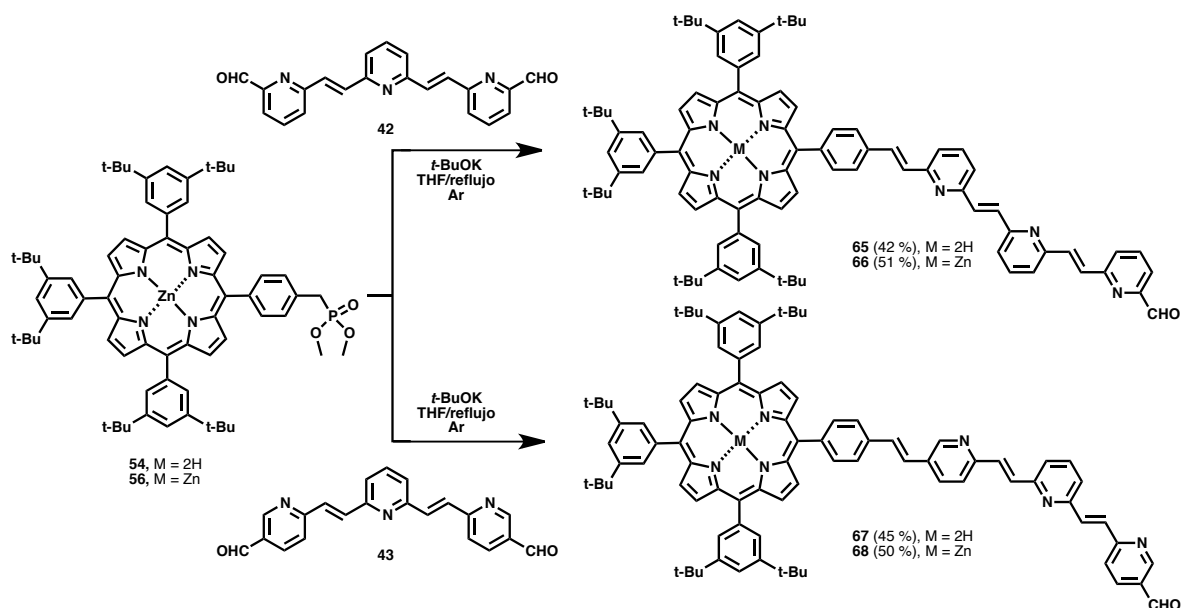


Figura 27. Espectro RMN- ^{13}C (150 MHz) del compuesto **62** en CDCl_3 .

1.4.1.3.2.- Diadas con trímeros (65-68)

Para llevar a cabo la síntesis de las diadas **65-68**, se utilizaron las *meso*-fosfonato-metilporfirinas **54** y **56** y los trímeros derivados **42** y **43**. Las reacciones de condensación tipo Horner-Emmons entre estas unidades electroactivas se hicieron en medio básico, bajo atmósfera inerte y calentamiento a reflujo, para cada reacción de olefinación se usó como base *terc*-butóxido de potasio y como disolvente tetrahidrofurano anhidro (Esquema 9). Con objeto de evitar la doble condensación de las porfirinas sobre los trímeros diformilados y garantizar la obtención exclusiva de los productos de la monocondensación se usó un exceso de los trímeros conjugados **42** y **43** (2 eq) con respecto a cada porfirina, además el

tert-butóxido de potasio se adicionó lentamente a la mezcla de reacción en pequeñas porciones.



Esquema 9. Síntesis de las diadas electroactivas **65-68**.

Una vez terminadas las reacciones se hicieron los tratamientos respectivos y los crudos se purificaron mediante cromatografía de columna en sílica gel, utilizando gradientes de polaridad entre diferentes mezclas de disolventes como hexanos/AcOEt (1/1) y CH₂Cl₂/hexanos (1/1). En los espectros de RMN-¹H de las diadas **65-68** se observan las señales correspondientes a los protones del anillo porfirínico, de forma análoga a las señales observadas en la figura 22. Sin embargo, las señales de los protones del resto oligomérico se vuelven mucho más complejas, para estos sistemas resulta difícil distinguir los protones vinilénicos y piridínicos debido a la congestión de señales en la región aromática. En la figura 28 a manera de ejemplo se muestra el espectro de RMN-¹H de la diada **68**, este y los demás espectros protónicos de cada diada muestran la señal correspondiente al protón del grupo formilo alrededor de $\delta = 10.11$ ppm, además entre $\delta = 1.24$ - 1.54 ppm se observan las señales alifáticas debidas a la presencia de los grupos *tert*-butilo. Los espectros de masas (MALDI-TOF), mostraron junto con los perfiles isotópicos la masa molar de cada diada más una unidad $[M+H]^+$.

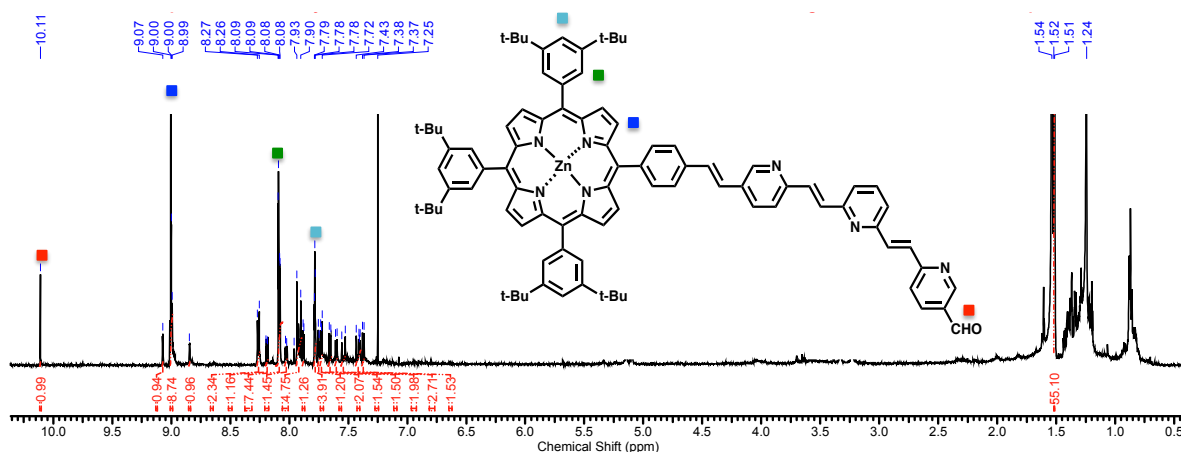
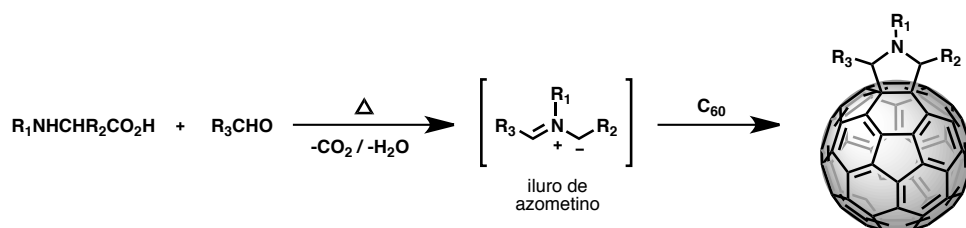


Figura 28. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **68** en CDCl_3 .

1.4.1.4.- Síntesis de triadas dador-cable molecular-aceptor (D- π -A)

La reactividad del fullereno C_{60} y sus derivados son típicas de compuestos olefinicos π -deficientes, por lo que reaccionan fácilmente con nucleófilos. Uno de los métodos más versátiles para incorporar la unidad de fullereno C_{60} a restos orgánicos es la cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino a los dobles enlaces de su esfera. Los generación de iluros de azometino es producida *in situ* por la condensación de aldehídos (o cetonas) con α -aminoácidos generalmente derivados de glicinas *N*-sustituidas, seguida por una descarboxilación oxidativa para así generar el reactivo 1,3-dipolar. Esta reacción de iluros de azometino con el C_{60} conocida como reacción de Prato⁶¹ es selectiva, originando exclusivamente productos de cicloadición [6,6] debido a que en este punto la densidad electrónica es mayor (Esquema 10).

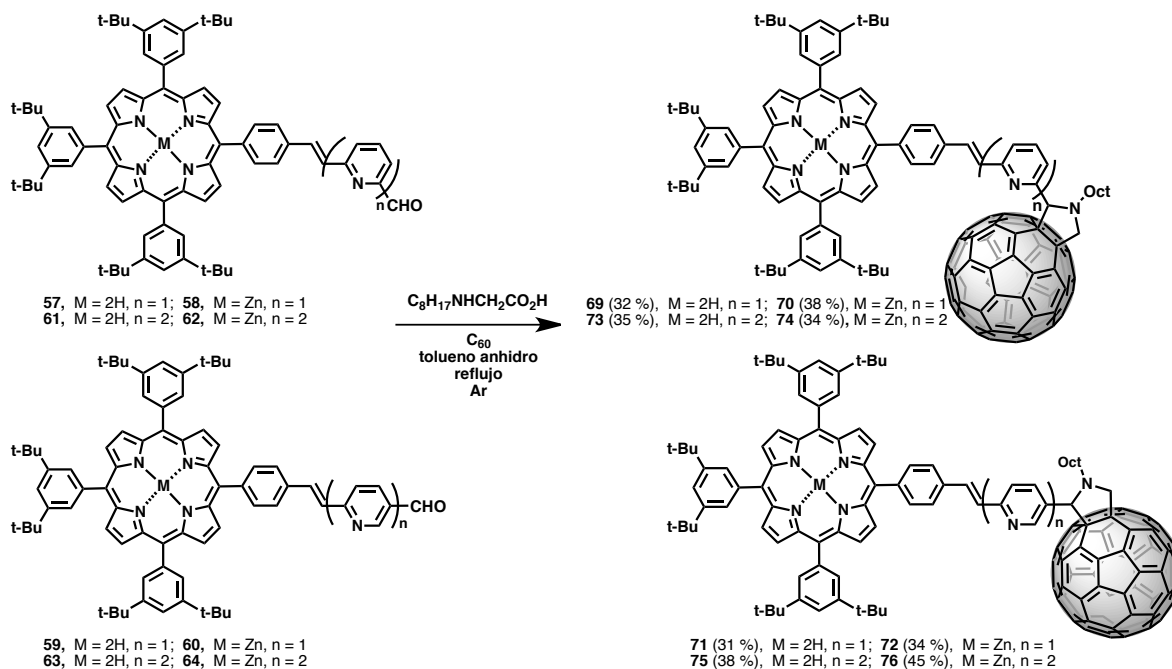


Esquema 10. Cicloadición 1,3-dipolar entre *N*-alquilglicinas, C_{60} y aldehídos.

De esta manera con el objetivo de unir covalentemente las diadas obtenidas previamente **57-68** a la molécula electroaceptora de C_{60} , se realizaron reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre los dos fragmentos electroactivos y *n*-octilglicina (Esquemas 11 y 12).

1.4.1.4.1- Triadas con monómeros y dímeros (69-76)

Las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar que permitieron obtener las triadas electroactivas **69-76**, se hicieron en tolueno anhidro bajo calentamiento a reflujo durante periodos de 4-5 horas de las diadas funcionalizadas **57-64**, fullereno C₆₀ (2 eq) y *n*-octilglicina (4 eq) como aminoácido generador de los iluros de azometino (Esquema 11).



Esquema 11. Síntesis de las triadas electroactivas 69-76.

Finalizada cada una de las reacciones se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad, posteriormente los residuos se purificaron por cromatografía de columna en sílica gel, con CS₂, para la remoción del C₆₀ y seguidamente se eluyó con diferentes mezclas de disolventes, según cada caso, como tolueno/CS₂ (1/1); (2/1); (3/1) para la separación de los compuestos de interés **69-76** como sólidos marrón. Así, siguiendo las condiciones descritas se obtuvieron las triadas objetivo con rendimientos moderados entre el 31-45 %.

En los espectros de RMN-¹H, todas las triadas exhibieron las señales correspondientes a los protones del sistema AX de cada pirrolidina formada, como un patrón típico de pirrolidinas 2-sustituidas. En particular, en la figura 29 se presenta el espectro protónico de la triada **69**, en este espectro se pueden observar las señales debidas a los protones diasterotópicos de la pirrolidina como dos dobletes (J = 10.1 Hz) a δ = 4.95 y δ = 3.99 ppm, se observa también

un singlete a $\delta = 5.27$ ppm, correspondiente al hidrógeno en posición 2 del anillo pirrolidínico.

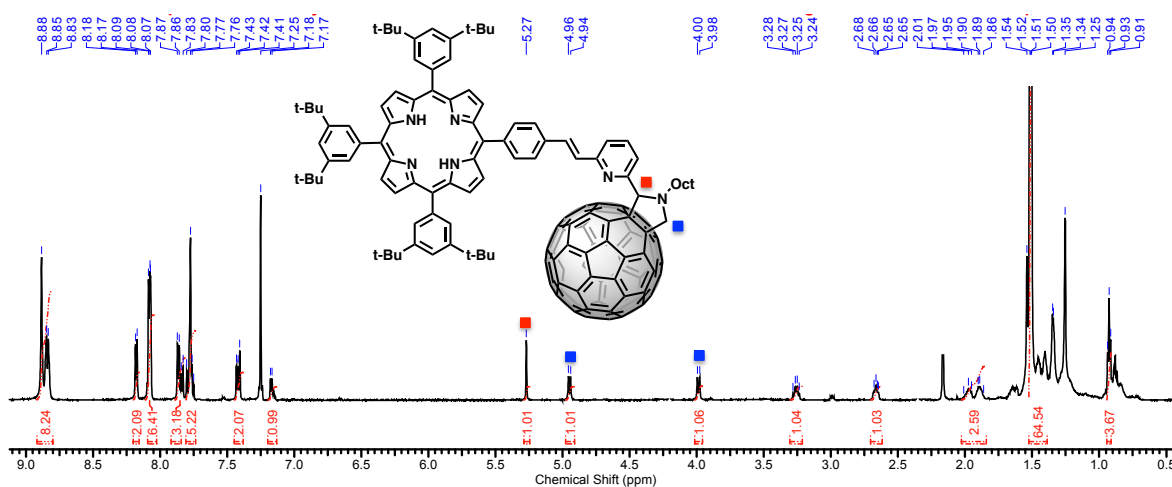


Figura 29. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **69** en CDCl_3 .

El espectro de RMN- ^{13}C de la triada **69** muestra, en la zona de los átomos de carbono sp^2 , las señales correspondientes al núcleo porfirínico, al cable molecular y a la unidad del fullereno C_{60} a $\delta = 119.3$ - 158.1 ppm y, en la zona de los carbonos con hibridación sp^3 , las correspondientes a los átomos de carbono del anillo de fulleropirrolidina y los de la unión tipo [6,6] a la unidad de fullereno C_{60} a 83.2, 75.6, 68.9, 68.1 y 67.0 ppm, respectivamente (Figura 30).

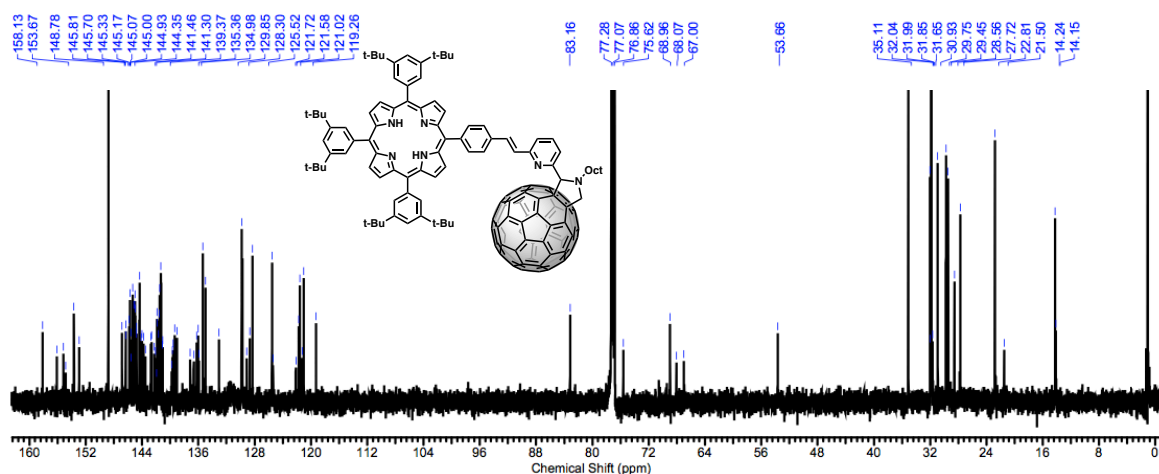


Figura 30. Espectro RMN- ^{13}C (150 MHz) del compuesto **69** en CDCl_3 .

Los espectros de masas (MALDI-TOF) muestran la masa molecular de los derivados más una unidad $[\text{M}+\text{H}]^+$ y la masa molecular debida a la pérdida de la unidad de C_{60} (reacción

retroprato) $[M-C_{60}]^+$. Los espectros de IR muestran una banda intensa alrededor de 527 cm^{-1} correspondiente a la vibración de deformación de los enlaces C=C del fullereno C_{60} .

En la figura 31 se muestra el espectro RMN- ^1H de la triada **74**, en este espectro al igual que en el caso anterior, se pueden visualizar las señales de los protones pirrólicos como un singlete y dos dobletes a $\delta = 5.22\text{ ppm}$, $\delta = 4.93\text{ ppm}$ ($J = 9.1\text{ Hz}$) y $\delta = 3.95\text{ ppm}$ ($J = 8.2\text{ Hz}$). Las señales correspondientes a la cadena alifática se encuentran a campo alto junto con las debidas a los grupos *terc*-butilo de los grupos arilo que sustituyen al núcleo porfirínico.

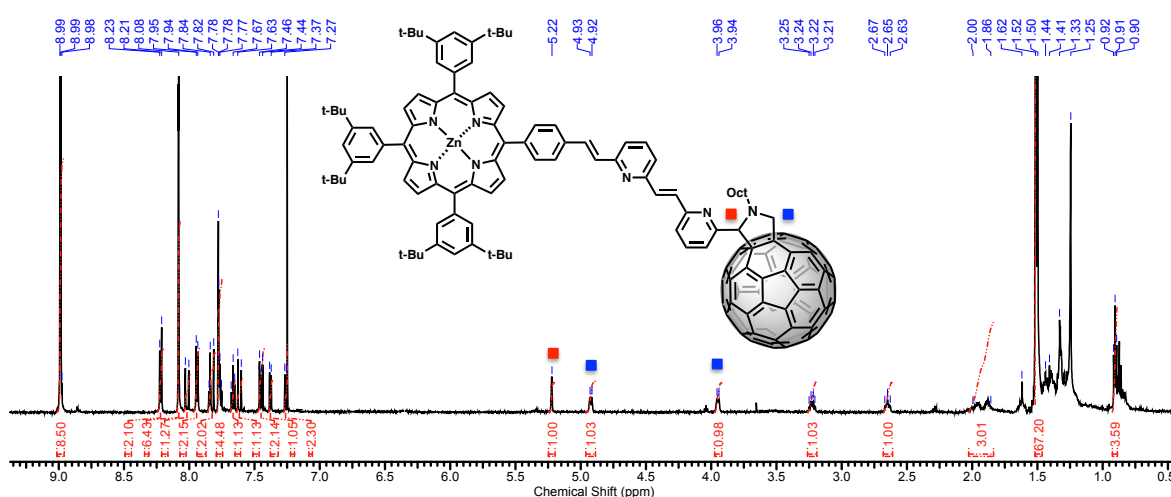
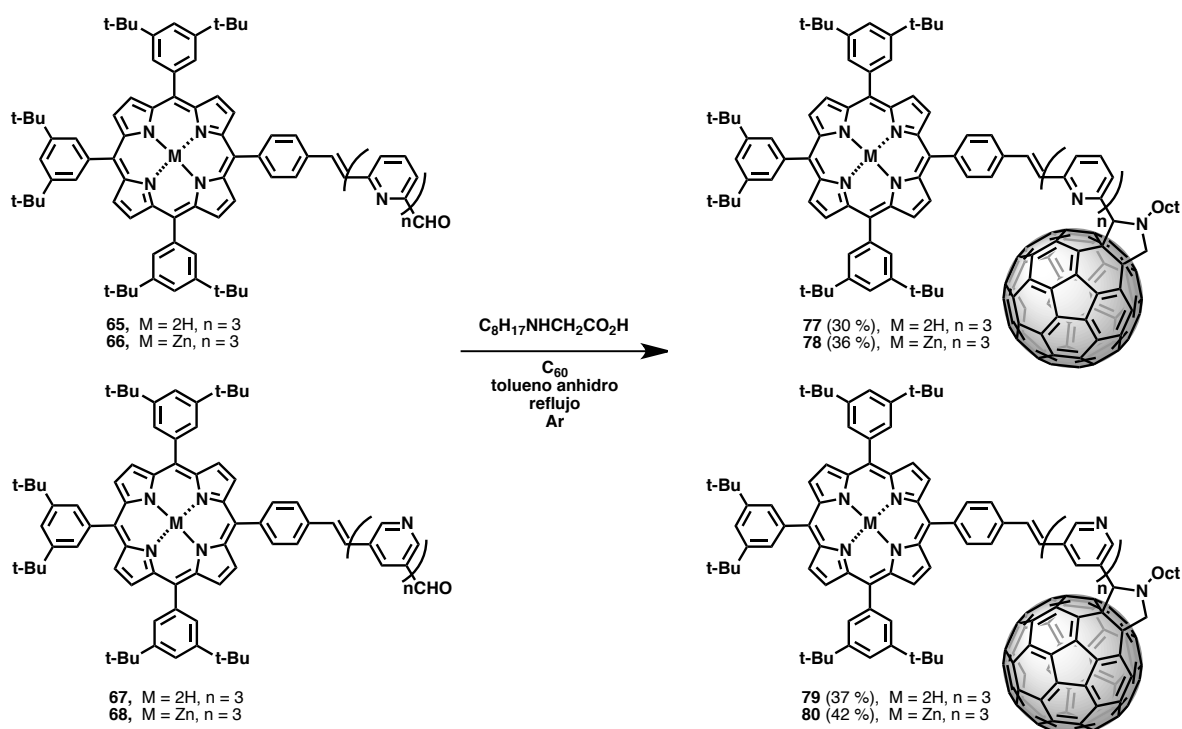


Figura 31. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **74** en CDCl_3 .

Los espectros de RMN- ^{13}C para todas las triadas, como cabría esperar, muestran la unión de la diada orgánica conjugada al C_{60} , confirmando que dicha unión al fullereno es [6,6] ya que se observan las dos señales correspondientes a los carbonos sp^3 presentes en la molécula en torno a 70.0 ppm , según se ha descrito para otros derivados de C_{60} .^{61a}

1.4.1.4.2.- Triadas con trímeros (77-80)

Las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar que permitieron obtener las triadas electroactivas **77-80** se hicieron en tolueno anhidro y bajo calentamiento a reflujo durante 5 horas de las diadas funcionalizadas con grupos formilo **65-68**, fullereno C_{60} (2 eq) y *n*-octilglicina (4 eq) como aminoácido generador de los iluros de azometino (Esquema 12). Las triadas obtenidas en esta serie se purificaron también mediante cromatografía de columna en sílica gel, con CS_2 , para la remoción del C_{60} y con diferentes mezclas de disolventes, según cada caso, como tolueno/ CS_2 (1/1); (2/1); (3/1).



Esquema 12. Síntesis de las triadas electroactivas **77-80**.

Al igual que para el caso anterior los compuestos de interés **77-80** se obtuvieron con rendimientos moderados entre el 30-42 %. Los espectros de masas registrados mediante (MALDI-TOF) muestran la masa molecular de los derivados más una unidad $[M+H]^+$ y la masa molecular debida a la pérdida de la unidad de C₆₀ $[M-C_{60}]^+$. Como ejemplo representativo de la serie, en la figura 32 se presenta el espectro RMN-¹H de la triada **78**, en este espectro se pueden observar las señales correspondientes a los protones del sistema AX de la pirrolidina formada a $\delta = 4.93$ y $\delta = 3.97$ ppm ($J = 9.1$ Hz), se observa también un singlete a $\delta = 5.24$ ppm, correspondiente al hidrógeno en posición 2 del anillo pirrolidínico.

El espectro de RMN-¹³C de la triada **78** (Figura 33) muestra la unión de la diada al C₆₀, confirmando la unión [6,6]. Se observan las dos señales correspondientes a los carbonos sp^3 presentes en la molécula a $\delta = 68.9$ y 66.9 ppm, las señales de los carbonos de la pirrolidina se visualizan a $\delta = 83.2$ y $\delta = 75.6$ ppm. Las señales asociadas a los carbonos del anillo aromático, sus grupos periféricos y las debidas al resto oligomérico se encuentran en la región aromática entre $\delta = 120.4$ -158.1 ppm.

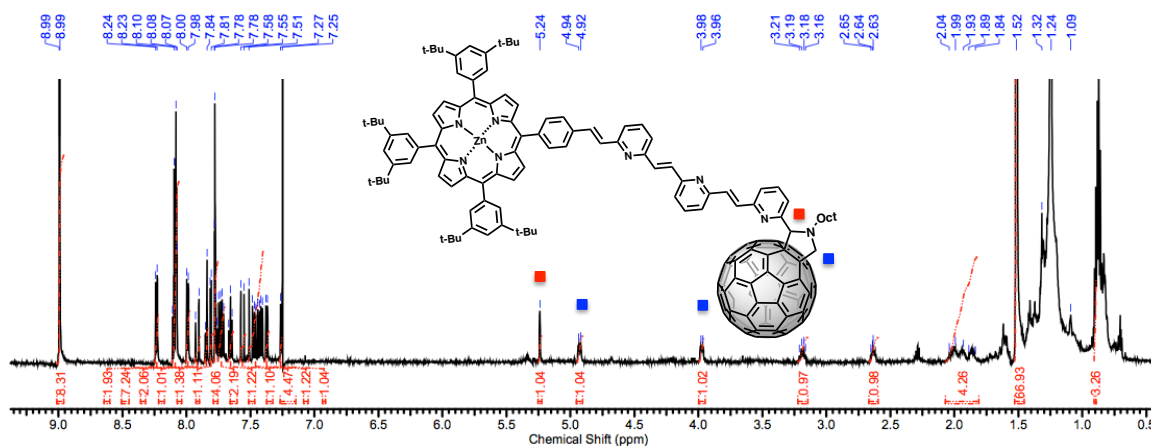


Figura 32. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **78** en CDCl_3 .

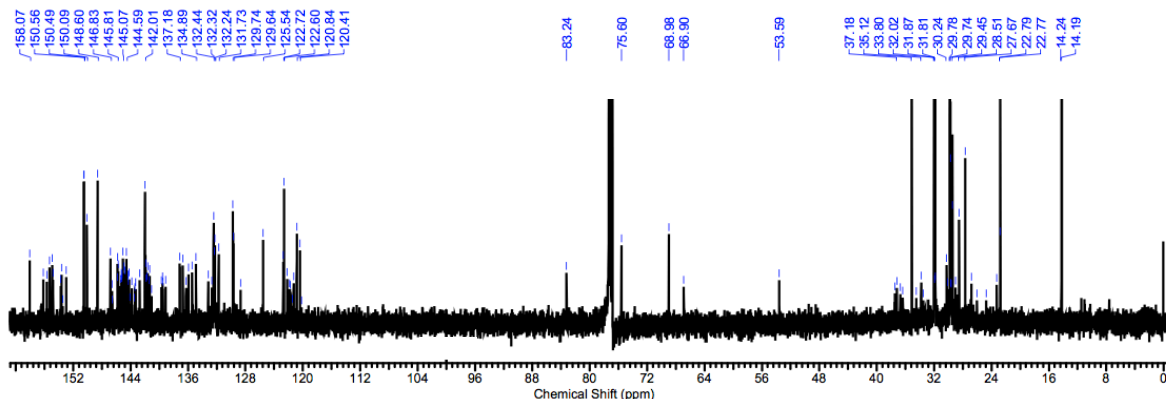


Figura 33. Espectro RMN- ^{13}C (150 MHz) del compuesto **78** en CDCl_3 .

1.4.2.- Estudios de los espectros electrónicos

Los estudios de las propiedades electrónicas y fotofísicas en el estado excitado de los nuevos sistemas electroactivos D- π -A **69-80** se llevaron a cabo bajo estudios de absorción y emisión en soluciones diluidas de diclorometano (DCM) y tetrahidrofurano (THF).

1.4.2.1.- Estudios de los espectros de absorción (UV-Vis)

Los espectros de absorción de los compuestos **69-80** y las porfirinas referencia **53** y **56** se muestran en la Figura 34. Los estudios de absorción muestran que los espectros UV-Vis de esta familia son el resultado de la contribución de todos los cromóforos electroactivos independientes con una mayor contribución de los anillos porfirínicos de cada sistema, indicando que no existe interacción electrónica entre ellos en el estado fundamental.

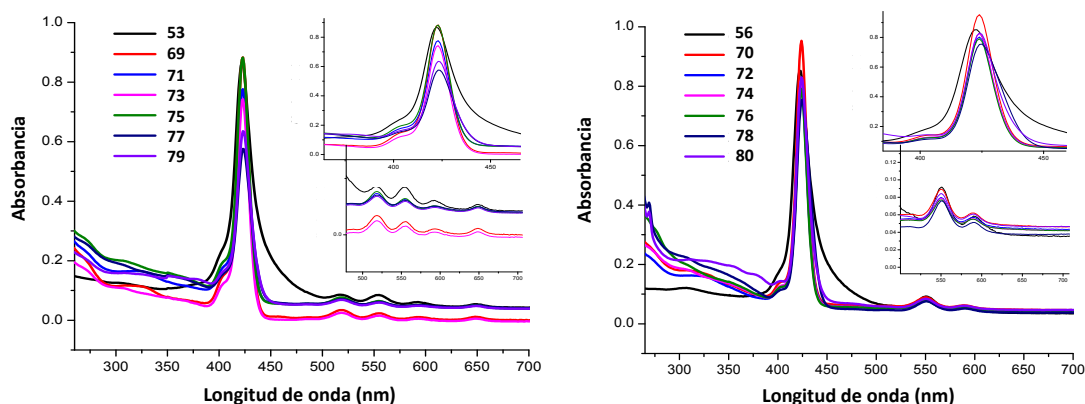


Figura 34. Espectros de absorción UV-Vis de **69-80** y **53, 56** como compuestos de referencia.

Estos compuestos presentan intensas bandas Soret en el rango de 420-450 nm, bandas Q débiles entre 500 y 650 nm, que son bandas de absorción típicas para los compuestos basados en porfirinas (Tabla 1). Además, se observan bandas de absorción en el rango entre 280-350 nm, debido a las transiciones de fullereno C₆₀. Las bandas de absorción de los oligómeros como cables moleculares se encuentran solapadas por otras bandas. La típica banda de absorción alrededor de 430 nm, la cual es característica de los monoadductos sustituidos en el enlace [6,6] del fullereno C₆₀ se encuentra solapada con la banda intensa de absorción Soret del núcleo porfirínico de cada sistema. Tanto las bandas de absorción Soret como las bandas Q se encuentran desplazadas hacia el rojo si se comparan con la absorción de cada referencia, debido a un aumento en la conjugación del sistema ocasionado por el anclaje de los cables moleculares π -conjugados al núcleo porfirínico.

Tabla 1. Datos de absorción de los compuestos **69-80** y **53, 56** en DCM.

Compuesto	λ_{Soret} (nm)	λ_{Q} (nm)	Compuesto	λ_{Soret} (nm)	λ_{Q} (nm)
53	422	515, 553, 591, 647	56	423	550, 589
69	424	517, 554, 593, 648	70	425	551, 590
71	424	517, 554, 593, 648	72	425	551, 590
73	424	517, 554, 593, 648	74	425	551, 590
75	424	517, 554, 593, 648	76	425	551, 590
77	424	517, 554, 593, 648	78	425	551, 590
79	424	517, 554, 593, 648	80	425	551, 590

1.4.2.2.- Estudios de los espectros de emisión (fluorescencia)

Las propiedades del estado excitado de derivados funcionalizados de fullereno C₆₀ constituyen una excelente herramienta para el estudio y detección de procesos de transferencia electrónica fotoinducida en sistemas D- π -A. La irradiación de estos derivados con luz UV conduce a la formación de estados excitados singlete (S1), cuya vida media es del orden de los nanosegundos, estos estados evolucionan rápidamente a los estados excitados triplete (T1) con rendimientos cuánticos próximos a la unidad. La desactivación de cada estado excitado singlete formado se produce mediante fluorescencia, presentando emisión en longitudes de onda relativamente altas.

Con el propósito de analizar las propiedades fotofísicas de los sistemas D- π -A obtenidos, se estudiaron sus espectros de emisión frente a sistemas de referencia como las porfirinas **53** y **56**. Las medidas de fluorescencia se hicieron en disoluciones de DCM y THF anhidros a partir del λ_{max} de absorción de cada compuesto. En los compuestos investigados **69-80** en DCM, el perfil del espectro de fluorescencia es el mismo para todos e igual al de cada referencia, sin embargo la intensidad varía de acuerdo a cada sistema (Figura 35).

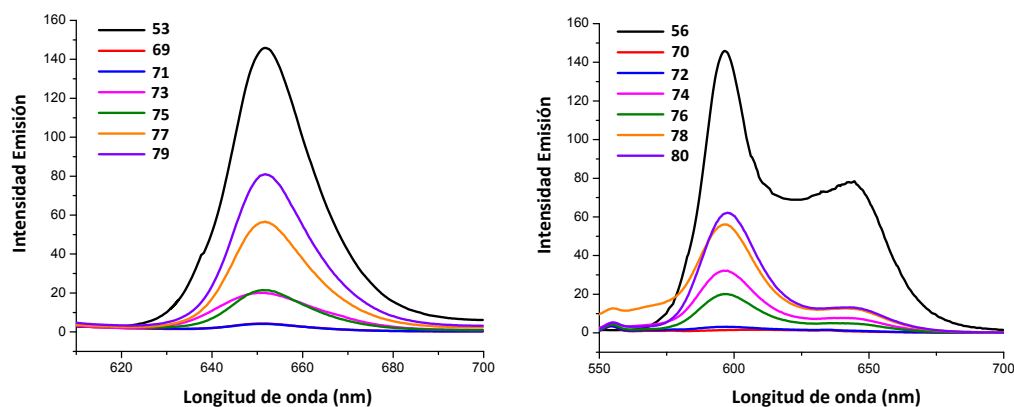


Figura 35. Espectros de fluorescencia de **69-80** y **53, 56** como compuestos de referencia

En relación con la fuerte emisión de los sistemas de referencia **53** y **56**, las características de todas las triadas electroactivas proporcionan a primera vista la existencia de un camino de desactivación de la fluorescencia de los estados excitados singlete. Como se puede apreciar en la figura 35 la magnitud de desactivación (quenching) de la fluorescencia varía en función de la longitud del cable molecular π -conjugado, esta desactivación de la fluorescencia es más intensa para los compuestos **69-72** (97-98 %) y **73-76** (78-86 %), los cuales conectan las dos unidades electroactivas dador-aceptor a través de monómeros y dímeros de piridina; para **73-76** la fluorescencia es muy débil y para **69-72** llega a ser

prácticamente inexistente en tetrahidrofurano. Por lo tanto, se puede deducir que, la disminución parcial y casi absoluta de la fluorescencia presentada por los compuestos estudiados, principalmente los que tienen monómeros y dímeros como espaciadores moleculares **69-76**, posiblemente pueda ser atribuida a una interacción de transferencia electrónica fotoinducida desde el fragmento porfirínico a la molécula de C₆₀ a través de cada cable molecular. Al parecer, en los compuestos **77-80** debido a la pérdida de planaridad del cable y la gran distancia entre los fragmentos electrodador y aceptor, la transferencia electrónica entre ellos no es demasiado eficaz, lo cual podría posiblemente ser precedido por los moderados porcentajes de desactivación de fluorescencia de estos sistemas (44-61 %).

El efecto del disolvente sobre los espectros de emisión se estudió mediante medidas de fluorescencia en disolventes de diferente polaridad como diclorometano y tetrahidrofurano. Tal y como se puede observar en figura 36, todos los compuestos muestran un desplazamiento hacia el rojo (con un máximo alrededor de 600-653 nm), cuando los espectros de fluorescencia se realizaron en el disolvente con mayor polaridad (tetrahidrofurano).

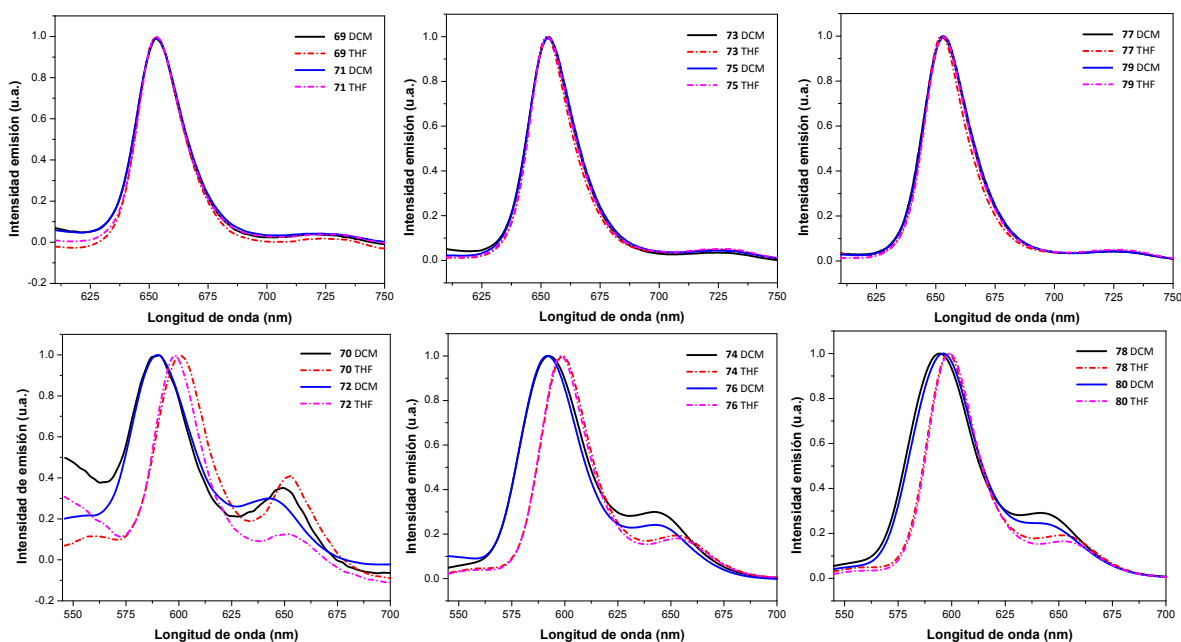


Figura 36. Espectros de fluorescencia en DCM y THF de los compuestos **69-80**.

Los desplazamientos batocrómicos entre 3-11 nm, que experimentan las bandas en los espectros de los compuestos de la serie 2 (**70, 72, 74, 76, 78, 80**) son más pronunciados que

los referentes a los desplazamientos alrededor de 1 nm de la serie 1 (**69**, **71**, **73**, **75**, **77**, **79**), debido a que se favorece la formación del estado de separación de cargas y el hecho de que los disolventes polares estabilizan los niveles energéticos por solvatación dependiendo del grado de polaridad del sistema en el estado de separación de cargas (Tabla 2). Estos desplazamientos hacia el rojo de las bandas en los espectros, observados en tetrahidrofurano comparado con los máximos en diclorometano han sido asignados en otros sistemas D- π -A a un proceso de transferencia electrónica intramolecular en el estado excitado entre los fragmentos porfirínicos y la molécula de C₆₀.

Tabla 2. Datos de fluorescencia de los compuestos **69-80** en DCM y THF.

Compuesto (serie 1)	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm] (DCM)	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm] (THF)	Compuesto (serie 2)	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm] (DCM)	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm] (THF)
69	652	653	70	590	601
71	652	653	72	589	598
73	652	652	74	592	599
75	652	652	76	591	598
77	652	652	78	594	598
79	653	653	80	595	598

1.4.3.- Estudios electroquímicos

Con el objetivo de determinar las propiedades redox de los sistemas obtenidos, se llevaron a cabo estudios electroquímicos mediante voltametría cíclica y voltametría de pulso diferencial, como una herramienta fundamental para interpretar los procesos de transferencia de carga fotoinducida. Estas medidas electroquímicas se realizaron en una celda electrolítica convencional con un sistema de tres electrodos compuestos por un electrodo de pseudo-referencia (alambre de Ag), un electrodo de carbono vitrificado como electrodo de trabajo y un electrodo de platino como contraelectrodo. Las medidas se hicieron a temperatura ambiente, bajo atmósfera de argón usando como disolvente DCM anhidro y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) como electrolito soporte.

En las figuras 37 y 38 se presentan los voltamperogramas cíclicos con corrección de ferroceno de las dos series de compuestos (**69-80**). En la zona catódica las triadas de la serie 1 (**69**, **71**, **73**, **75**, **77**, **79**) muestran cuatro ondas de reducción cuasireversibles, correspondientes a un único electrón, tres de ellas pueden ser atribuidas a las primeras reducciones monoelectrónicas de la unidad de fullereno C₆₀. Estas ondas de reducción se encuentran desplazadas catódicamente respecto a las de la propia unidad de fullereno C₆₀

debido a que la saturación de uno de los dobles enlaces de su esfera aumenta la energía del nivel LUMO del derivado que se forma (Tabla 3). En la zona catódica, además de las tres ondas de reducción de la fulleropirrolidina, se observa una onda adicional de reducción atribuible a la reducción monoelectrónica del fragmento de porfirina.

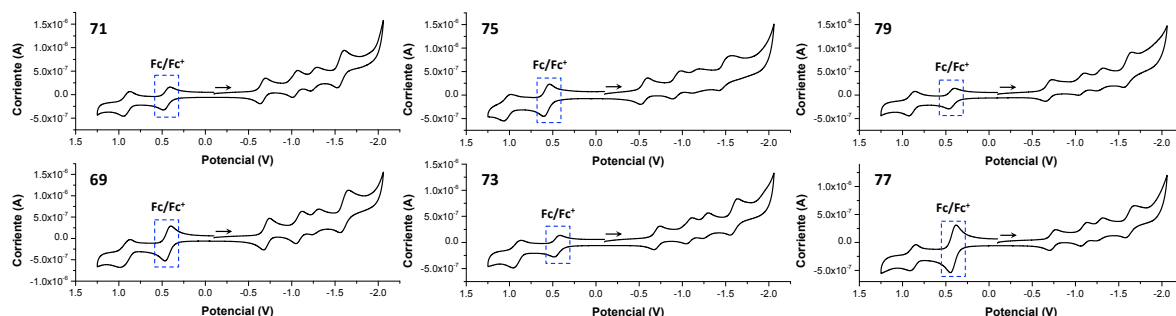


Figura 37. Voltamperogramas cíclicos de los compuestos **69**, **71**, **73**, **75**, **77**, **79**.

En la zona anódica se observa una onda reversible de oxidación debida a la oxidación monoelectrónica del fragmento porfirínico, junto con esta onda de oxidación se observa una onda reversible de oxidación debida al sistema ferroceno/ferrocenil usado como estándar de referencia. Para la segunda serie de triadas (**70**, **72**, **74**, **76**, **78**, **80**), en la zona catódica se observan cinco ondas de reducción reversibles, tres de ellas al igual que en el caso anterior se atribuyen a las primeras reducciones de C₆₀, junto a ellas se observan dos ondas adicionales de reducción debidas a dos procesos monoelectrónicos del fragmento de porfirina de zinc.

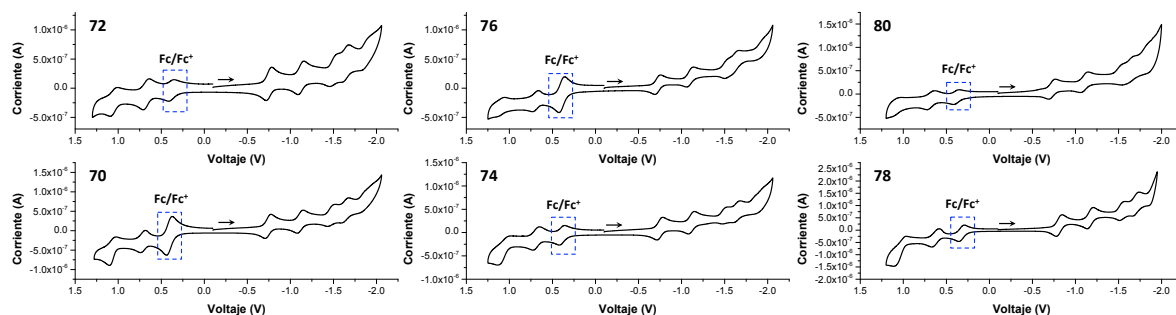


Figura 38. Voltamperogramas cíclicos de los compuestos **70**, **72**, **74**, **76**, **78**, **80**.

En la zona anódica, junto a la onda de oxidación debida al sistema ferroceno/ferrocenil (estándar interno) se observan dos ondas reversibles de oxidación correspondientes a dos procesos monoelectrónicos de oxidación del fragmento de porfirina de zinc. Los

potenciales de oxido-reducción para cada serie (1-2) y fullereno C₆₀ como sistema de referencia, se reportan en la tabla 3.

Tabla 3. Potenciales redox para las moléculas **69-80** y fullereno C₆₀^a.

Compuesto	$E^{1/2}_{red}$	$E^{2/2}_{red}$	$E^{3/2}_{red}$	$E^{4/2}_{red}$	$E^{5/2}_{red}$	$E^{1/2}_{ox}$	$E^{2/2}_{ox}$
C ₆₀	-0.977	-1.369	-	-1.817	-2.253		
Serie 1 (sin Zn)							
69	-1.122	-1.500	-1.698	-2.021	-	0.457	-
71	-1.102	-1.477	-1.693	-2.001	-	0.447	-
73	-1.119	-1.488	-1.687	-2.004	-	0.455	-
75	-1.095	-1.469	-1.719	-2.011	-	0.443	-
77	-1.125	-1.485	-1.674	-2.013	-	0.437	-
79	-1.098	-1.474	-1.692	-2.005	-	0.445	-
Serie 2 (con Zn)							
70	-1.104	-1.475	-1.821	-1.993	-2.209	0.306	0.628
72	-1.086	-1.466	-1.831	-1.984	-2.224	0.277	0.645
74	-1.109	-1.464	-1.856	-2.001	-2.253	0.292	0.639
76	-1.090	-1.462	-1.877	-1.994	-2.259	0.283	0.677
78	-1.109	-1.469	-1.823	-2.004	-2.152	0.271	0.627
80	-1.086	-1.458	-1.845	-1.994	-2.187	0.271	0.692

^a Potenciales $E_{1/2}$ reportados en V; condiciones experimentales: velocidad de barrido 100 mV/s; diclorometano anhidro como disolvente y TBAPF₆ como electrolito soporte (0.1 M).

El gran poder electrodador de las porfirinas con y sin metal dentro de los sistemas electroactivos se confirmó por el valor, notablemente bajo, de sus primeras ondas de oxidación a ~0.27-0.48 V, similar al encontrado para otros compuestos de este tipo. En cuanto a los procesos de reducción, según los datos reportados en la tabla se observa que todos los sistemas presentan un valor del primer potencial de reducción desplazado catódicamente hacia valores más negativos ~110-148 mV sobre el primer potencial de reducción del fullereno C₆₀, lo que evidencia el fuerte carácter *push-pull* de las especies electroactivas, permitiendo predecir la formación de un sistema de cargas separadas por fotoexcitación. La comparación entre los potenciales de reducción de cada serie muestra que los desplazamientos no presentan ninguna significancia notable si se compara la influencia que ejerce la longitud del cable molecular, sin embargo cuando se compara su naturaleza, es decir los isómeros 1,3- ó 1,4-disustituídos debidos a la posición de unión de la fulleropirrolidina con el sistema oligomérico, si se encuentran diferencias en los desplazamientos catódicos entre ellos de ~20-27 mV, siendo los sistemas en posición 1,4 los que presentan valores del primer potencial de reducción menos negativos.

1.4.4.- Modelamiento molecular (geometría y estructura electrónica)

Con el fin de racionalizar los resultados anteriormente discutidos y con el propósito de disponer de mayor información sobre la geometría y propiedades electrónicas de las triadas obtenidas, se llevó a cabo una serie de cálculos mecánico-cuánticos a nivel DFT. Todas las estructuras moleculares se optimizaron a este nivel, para esto se usó M06 como funcional meta-híbrido y como conjunto de bases para todos los átomos se usó Pople 6-31G**.^{62,63}

En las figuras 39 y 40 se muestran las geometrías optimizadas para las moléculas **69-80**. Se observaron cambios conformacionales entre cada una de ellas sin detectar variaciones energéticas significativas. Para evaluar la conjugación π del sistema aromático, se determinaron los ángulos diedros entre el núcleo porfirínico y el arilo que lo sustituye en su posición *meso*, el arilo y la piridina adyacente, y en los sistemas más grandes, también se determinó dicho ángulo entre piridinas adyacentes (Figura 39).

La similitud más significativa dentro de los sistemas está reflejada en los ángulos diedros casi perpendiculares entre el núcleo de porfirina y el arilo que lo sustituye con una torsión de $65^\circ \pm 2^\circ$; tal efecto se puede racionalizar por el posible impedimento estérico existente entre los hidrógenos *orto* del grupo arilo con los hidrógenos β -pirrólicos del anillo porfirínico.

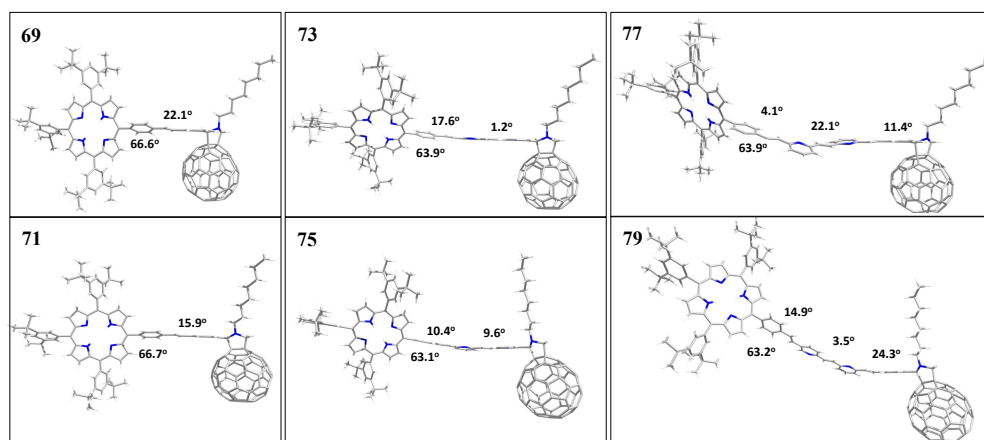


Figura 39. Estructuras optimizadas de mínima energía para los compuestos **69**, **71**, **73**, **75**, **77** y **79**.

En general, la influencia del átomo de Zn presente en el anillo porfirínico de los sistemas (**70**, **72**, **74**, **76**, **78**, **80**) a esta torsión es insignificante (Figura 40). También, en este punto cabe resaltar que la presencia del átomo de Zn en los sistemas electroactivos reduce la torsión entre el arilo y la piridina adyacente en todos los casos.

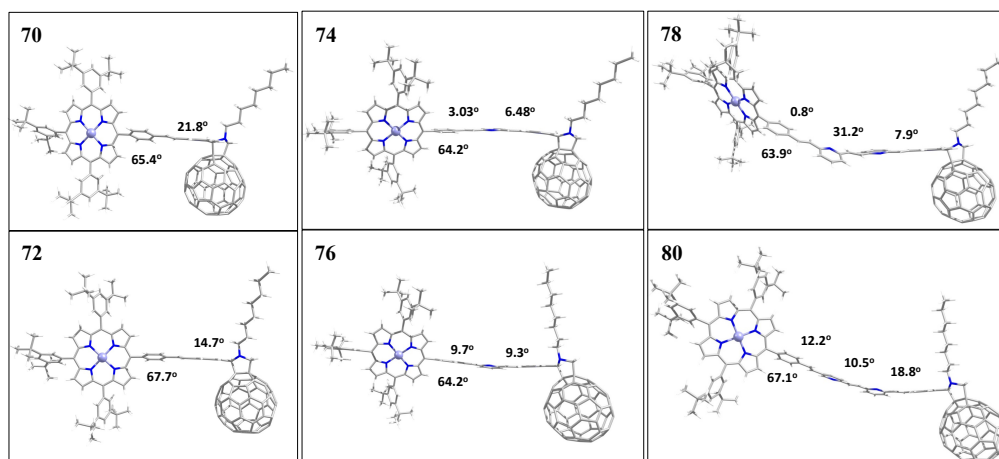


Figura 40. Estructuras optimizadas de mínima energía para los compuestos **70**, **72**, **74**, **76**, **78** y **80**.

Por otra parte, la superposición de los orbitales π se encuentra bien establecida a lo largo del cable molecular, incluso aunque la longitud del espaciador no está relacionada a la misma. De hecho, los impedimentos estéricos entre los hidrógenos *orto* de los grupos arilo y los hidrógenos de los grupos vinilo son el principal obstáculo para que cada sistema presente alta planaridad en su estructura. Este efecto es más significativo en los sistemas electroactivos que contienen en su estructura dímeros y trímeros como cables moleculares (**73-80**), probablemente debido a que la torsión entre piridinas se readapta para minimizar el efecto del impedimento estérico antes mencionado, por lo tanto, el ángulo diedro cercano entre piridinas aumenta significativamente mientras que el más alejado (sólo presente en los sistemas más grandes **77-80**) se reduce.

En resumen, los cables moleculares con mayor planaridad dentro del sistema electroactivo, en su orden son aquellos con un anillo de piridina (monómeros **69-72**) y con dos anillos de piridina (dímeros **73-76**), lo que significa que con estos espaciadores se presentan las estructuras con mayor conjugación, requisito indispensable para una efectiva comunicación electrónica entre los fragmentos dador y aceptor, hechos que soportan lo concluido a partir de los estudios electroquímicos y de fluorescencia. En este sentido, Armaroli⁶⁴ demostró que la transferencia de carga en el estado excitado, y posiblemente también en el estado fundamental, tiene lugar si los fragmentos dador y aceptor se encuentran conectados mediante un espaciador conjugado coplanar a distancias de Van der Waals.

El análisis de los orbitales frontera HOMO y LUMO para las estructuras optimizadas de mínima energía de los sistemas electroactivos **69-80** muestran, en general, que las energías

de los orbitales son constantes con una diferencia de energía en el orden de los meV. En la tabla 4 se presentan las energías de los orbitales frontera de todas las estructuras calculadas (series 1 y 2), así como la diferencia de energía entre ellos. Estas diferencias de energía de las dos series de compuestos se deben a la presencia del átomo de Zn en los núcleos porfirínicos de la serie 2, que estabiliza a cada triada electroactiva por 40 ± 1 meV.

Para cada serie de compuestos las mayores variaciones de energía se observan en los orbitales LUMO. Dichas diferencias son el resultado de la naturaleza de conexión entre los anillos piridínicos y la fulleropirrolidina, los isómeros 1,3-disustituídos (respecto a la unión de la fulleropirrolidina con el sistema oligomérico) tienen energías LUMOs alrededor de 70 ± 5 meV más inestables que los correspondientes isómeros 1,4-disustituídos. Además, no hay ningún cambio significativo en ninguna de las energías de los orbitales debida a la prolongación y longitud del cable molecular conjugado. Las energías tanto del orbital HOMO y LUMO son casi imperturbables en comparación con la porfirina y el fullereno C₆₀, respectivamente, lo cual está en concordancia con el hecho de que dichos orbitales están bien separados y no hay superposición entre ellos a través del cable molecular (Figuras 41 y 42).

Tabla 4. Niveles energéticos calculados (en eV) de los orbitales HOMO y LUMO de **69-80**.

Compuesto (serie 1)	HOMO	LUMO	H-L GAP	Compuesto (serie 2)	HOMO	LUMO	H-L GAP
69	-4.34	-2.48	1.86	70	-4.38	-2.48	1.90
71	-4.34	-2.55	1.79	72	-4.38	-2.55	1.83
73	-4.34	-2.49	1.85	74	-4.38	-2.48	1.90
75	-4.34	-2.55	1.79	76	-4.38	-2.55	1.83
77	-4.33	-2.49	1.84	78	-4.38	-2.49	1.89
79	-4.35	-2.56	1.79	80	-4.40	-2.56	1.84

Un análisis más profundo de la forma de los orbitales muestra un claro comportamiento químico dador-aceptor (sistema *push-pull*) de cada entidad electroactiva. En todos los casos el LUMO se encuentra bien distribuido alrededor de la esfera de fullereno C₆₀, el HOMO se localiza principalmente sobre la porfirina mostrando buena superposición con los orbitales π del arilo, lo que proporciona una comunicación electrónica con el cable molecular (Figuras 41 y 42).

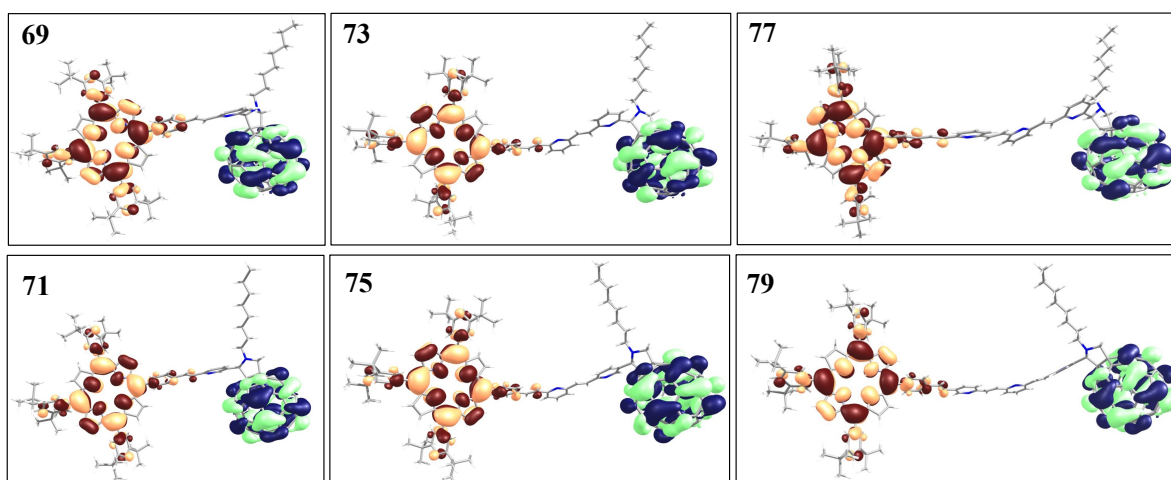


Figura 41. Contornos de densidad electrónica calculadas para el HOMO (amarillo-rojo) y LUMO (verde-azul) de las moléculas **69**, **71**, **73**, **75**, **77** y **79**.

Para la serie 2 se observa el mismo comportamiento *push-pull* de los sistemas electroactivos, los orbitales del átomo de Zn muestran una alta contribución en la distribución electrónica del HOMO alrededor de toda la porfirina, incrementando la distribución electrónica alrededor de ella. Además, no hay ningún cambio significativo en ninguna de las energías de los orbitales debida a la prolongación y longitud del espaciador molecular conjugado

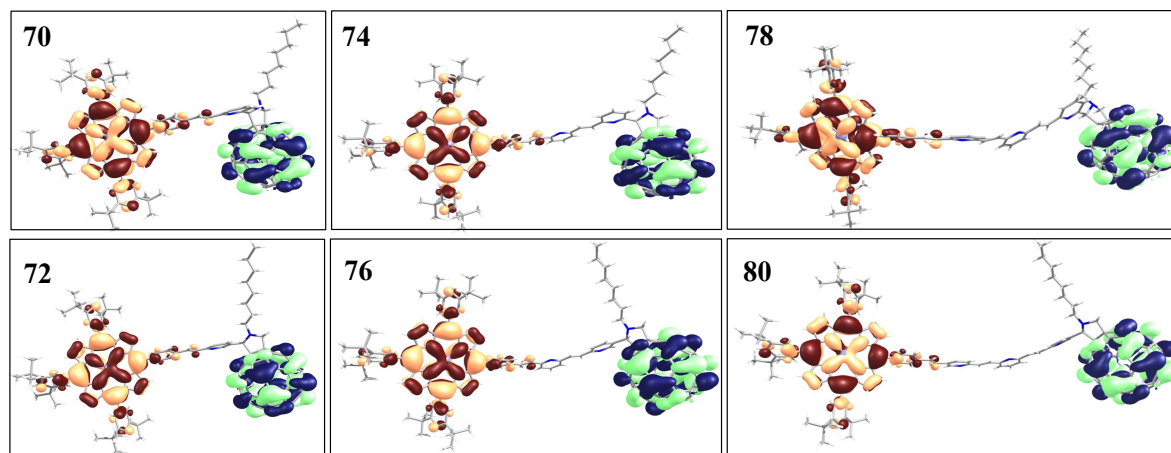


Figura 42. Contornos de densidad electrónica calculadas para el HOMO (amarillo-rojo) y LUMO (verde-azul) de las moléculas **70**, **72**, **74**, **76**, **78** y **80**.

1.5.- CONCLUSIONES

- ♦ Se realizó la síntesis de nuevos cables moleculares π -conjugados basados en oligovinilpiridinas, mediante reacciones de acoplamiento cruzado de tipo Heck y Stille catalizadas por paladio entre derivados de la piridina dibromada, 1,3-bromoformilada y 1,4-bromoformilada.
- ♦ Se sintetizaron diadas electroactivas funcionalizadas con grupos formilo terminales por medio de reacciones de acoplamiento Heck y condensación tipo Horner-Emmons entre los oligómeros de la piridina y las tetrafenilporfirinas obtenidas con funcionalidad complementaria. Posteriormente, se realizó síntesis de las triadas objetivo por medio de reacciones 1,3-dipolar (reacción de Prato) entre las diadas electroactivas obtenidas en primera instancia con fulleropirrolidina generada *in situ* a partir de la reacción del fullereno C₆₀ con *N*-octilglicina.
- ♦ A través de voltamperometría cíclica y modelamiento molecular a nivel DFT se determinó el carácter *push-pull* de las triadas electroactivas, particularmente las técnicas electroquímicas permitieron determinar sus propiedades redox anfóteras. En la zona catódica se visualizaron 4 y 5 ondas de reducción correspondientes a los procesos de reducción monoelectrónicos del C₆₀ y de las tetrafenilporfirinas libres y metaladas. La zona anódica mostró 1 y 2 ondas de oxidación debidas a procesos de oxidación de los núcleos porfirínicos y del metal dentro de su cavidad. Estos resultados permiten predecir la formación de un estado de cargas separadas por fotoexcitación.
- ♦ Los estudios electrónicos de las triadas obtenidas llevados a cabo mediante espectroscopía de absorción, mostraron que no existe interacción alguna en el estado fundamental entre los fragmentos que las componen, a pesar de cambiar tanto la posición de enlace como extender la conjugación con el incremento de la longitud de cada cable molecular.
- ♦ Los estudios fotofísicos llevados a cabo a través de los espectros de emisión indicaron una posible presencia de procesos de transferencia electrónica fotoinducida, en mayor o menor grado, dependiendo de la naturaleza y longitud del cable molecular π -conjugado que sirve de conector entre los dos reservorios electrónicos: tetrafenilporfirinas y fullereno C₆₀.

Capítulo 2: Pigmentos basados en complejos de Rutenio y Zn(II)-porfirinas con varios aceptores electrónicos anclados mediante cables moleculares conjugados como vinilpiridinas, vinilfluoreno y viniltiofeno para DSSCs.

2.1.1.- Celdas solares sensibilizadas por pigmentos DSSCs

La investigación sobre celdas solares está orientada, en buena medida, a la obtención de materiales más económicos y con una eficiencia mayor al de las celdas solares tradicionales de Si. Una alternativa a estas celdas la constituyen las celdas solares sensibilizadas por pigmentos DSSCs (Dye Sensitized Solar Cells).^{13,65,75} Este tipo de celdas han llamado mucho la atención desde que en el año de 1991 Brian O'Regan y Michael Grätzel de la Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL) demostraran que ellas pueden ser usadas para convertir la energía del sol en electricidad a bajo costo.⁶⁶ Las celdas solares DSSCs son un tipo de celdas fotoelectroquímicas compuestas por múltiples componentes y su eficiencia global depende fundamentalmente de las propiedades individuales de cada constituyente, que desempeñan funciones específicas dentro de cada uno de los procesos implicados en la fotoconversión de la luz solar en energía eléctrica.⁶⁷ Ellas se basan en la sensibilización de un semiconductor principalmente dióxido de titanio TiO_2 capaz de absorber un amplio rango del espectro solar.⁶⁸

A diferencia de las celdas solares convencionales tipo *p-n*, el funcionamiento de una celda DSSC no implica un proceso de recombinación de cargas entre huecos y electrones, ya que los electrones sólo son inyectados desde el fotosensibilizador hasta el semiconductor y no se forma un hueco en la banda de valencia del semiconductor. Además, el transporte de cargas tiene lugar en la película del TiO_2 , que se encuentra separada del lugar donde se absorben los fotones (el fotosensibilizador);⁶⁹ de este modo se obtiene una separación de cargas eficaz. Este funcionamiento de conversión de luz a corriente eléctrica en DSSCs es similar al mecanismo de la fotosíntesis en la naturaleza, en donde las funciones de la clorofila serían las del fotosensibilizador y el transporte de cargas ocurriría dentro de la membranas mitocondriales de la célula.

En los primeros diseños se usaron fotoelectrodos basados en materiales cristalinos, los cuáles no podían absorber una gran cantidad del pigmento debido a sus propiedades estructurales. Este hecho derivó en una baja eficiencia en captación de luz y, en consecuencia, en un bajo rendimiento fotovoltaico. Además, los pigmentos orgánicos que se utilizaron tenían una baja absorción en el rango visible del espectro, lo que contribuyó a los bajos rendimiento de las celdas. Para mejorar la eficiencia en la captación de la luz y el rendimiento de la celda, los investigadores utilizaron dos enfoques: por una parte el

desarrollo de fotoelectrodos con grandes superficies que pudieran adsorber gran cantidad del fotosensibilizador y por otra la síntesis de pigmentos con mayor rango de absorción. Las mejoras significativas en la ejecución de las celdas de Gratzel se deben principalmente al desarrollo de electrodos de capa fina de TiO_2 nanoporoso, que tienen una gran superficie capaz de adsorber una gran cantidad de fotosensibilizador, y a la síntesis de nuevos fotosensibilizadores orgánicos y/o metalorgánicos, capaces de absorber luz en el rango visible del espectro y en la región cercana al infrarrojo desde 400 a 800 nm.

En los dispositivos fotovoltaicos DSSC, un grupo de anclaje es requerido en el borde del pigmento para conectarlo directamente con el semiconductor mediante un enlace químico.⁷⁰ Los ácidos carboxílicos y derivados hasta ahora han sido considerados como los grupos de mejor anclaje, sin embargo durante los últimos años han sido reportados otras familias de compuestos con resultados muy interesantes.

2.1.2.- Principios de funcionamiento de celdas DSSCs

El principio de funcionamiento de las celdas DSSCs implica dos procesos clave: absorción de luz, colección y separación de cargas. La representación esquemática del principio de funcionamiento de una DSSC se muestra en la Figura 43.

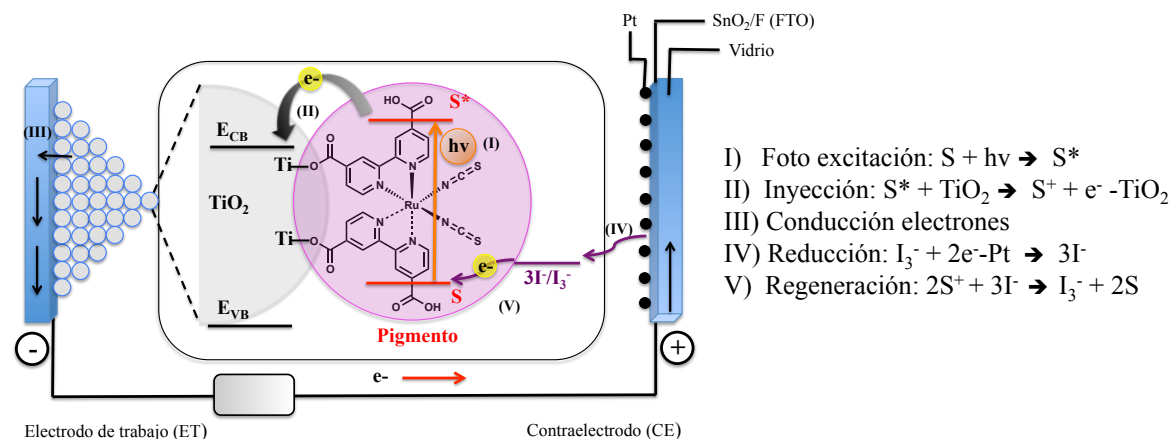


Figura 43. Etapas fundamentales en el proceso de conversión de energía en una celda DSSC.

Después de la absorción de la luz, el fotosensibilizador promueve un electrón desde su estado fundamental (S) al estado excitado (S^*), correspondiente a la transición de transferencia de carga del metal al ligando del pigmento cuando se utilizan complejos de rutenio (etapa I). Los electrones excitados son inyectados posteriormente en la banda de conducción del electrodo semiconductor (etapa II), resultando en la oxidación del

fotosensibilizador. Los electrones inyectados en la banda de conducción del semiconductor son transportados entre las nanopartículas del TiO_2 con difusión hacia el electrodo de trabajo (ET) y consecuentemente llegan al contraelectrodo (CE) a través de un circuito externo (etapa III). En el contraelectrodo de platino, hay una transferencia de electrones al par redox I^-/I_3^- del electrolito. El mediador redox oxidado triyoduro I_3^- , se difunde hacia el contraelectrodo y es reducido a iones yoduro I^- (etapa IV). Finalmente, el ciclo se completa con la regeneración del pigmento oxidado (S^+), el cual acepta electrones del ión mediador redox I^- presente en el electrolito (etapa V).⁷¹

El principio de funcionamiento de las DSSCs se basa en diversas reacciones de transferencia electrónica interfaciales, que serán viables siempre y cuando se cumpla con el requerimiento de la existencia de una fuerza motriz energéticamente favorecida dentro de la celda solar. Dentro de estos procesos se destacan principalmente dos que implican por un lado, la inyección de electrones desde el pigmento oxidado a la banda de conducción del semiconductor TiO_2 y la regeneración del pigmento oxidado a través de su reducción con el electrolito mediador redox (Figura 44).

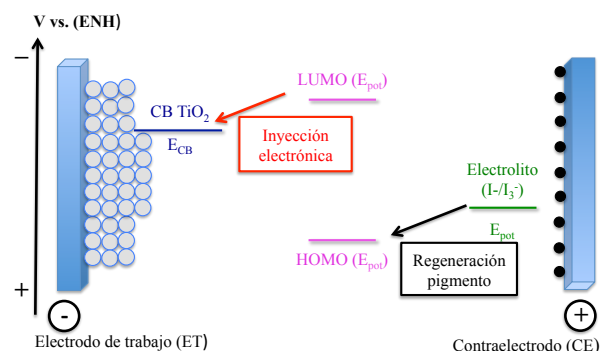


Figura 44. Procesos fundamentales para el funcionamiento de una celda DSSC.

El rendimiento de una celda DSSC se basa fundamentalmente en cuatro niveles de energía de cada uno de los componentes: el estado excitado del fotosensibilizador (LUMO), el estado estacionario HOMO del fotosensibilizador, el nivel de Fermi del fotoelectrodo de TiO_2 , que está localizado cerca del nivel de la banda de conducción, y el potencial redox del electrolito mediador. Para que se de una inyección electrónica eficiente desde las especies fotoexcitadas al semiconductor, la energía del orbital LUMO del fotosensibilizador debe presentar potencial más negativo que el nivel de la banda de conducción del semiconductor dióxido de titanio TiO_2 (-0.5 V vs. NHE). Para la regeneración eficiente de

los fotosensibilizadores oxidados, los niveles energéticos HOMO de los sensibilizadores deben ser más positivos que el potencial redox del electrolito I^-/I_3^- (0.4 V vs. NHE).⁷²

Además del cumplimiento de los criterios energéticos mencionados dentro de los procesos de transferencia electrónica, se debe considerar un segundo parámetro que también determina los caminos electrónicos para el eficiente funcionamiento de una celda solar DSSC. Este segundo parámetro es la cinética, que tan rápido se produce la transferencia de electrones para los procesos deseados en comparación con los debidos a las reacciones competitivas dentro de la celda. Básicamente, las reacciones que compiten notablemente con los procesos de transferencia electrónica son: la desactivación del pigmento en el estado excitado hacia el estado fundamental y la recombinación de cargas desde este estado excitado con el pigmento oxidado y/o con el electrolito mediador redox (Figuras 45a-c).

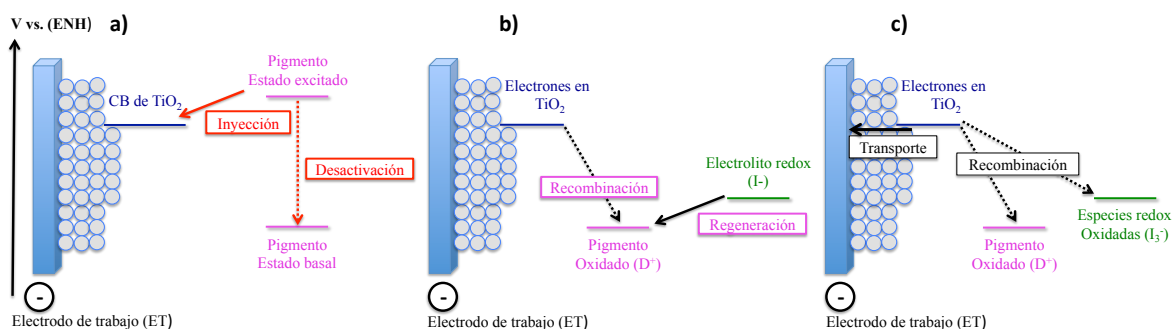


Figura 45. Ilustración de procesos electrónicos deseados y competitivos dentro una celda DSSC.

Después de la fotoexcitación del pigmento el electrón que se encuentra en su estado excitado puede ser inyectado sobre la banda de conducción del TiO_2 o relajarse de nuevo al estado fundamental del pigmento a través de procesos radiativos o no radiativos como se ilustra en la Figura 45a. Para conseguir una alta eficiencia de inyección de electrones el tiempo de inyección de electrones debe ser significativamente más corto que el tiempo de desactivación del pigmento excitado. Después de la exitosa inyección de electrones el pigmento oxidado puede reducirse, ya sea por los electrones presentes en el TiO_2 o por el dador redox del electrolito como se ilustra en la Figura 45b. El tiempo para la regeneración del pigmento debe ser más corto que el tiempo de recombinación de cargas al pigmento oxidado. Después de que los electrones son inyectados sobre el TiO_2 , los electrones deben preferentemente ser transportados hasta el electrodo de contacto, en el que se pueden extraer para realizar trabajos eléctricos ó durante este transporte a través de la red porosa de TiO_2 los electrones pueden recombinarse bien sea al pigmento oxidado o al triyoduro I_3^- del electrolito como se muestra en la Figura 45c. De esta manera para que una reacción de

transferencia de electrones sea viable sobre otras reacciones competitivas debe ser favorecida tanto por los criterios energéticos como los factores cinéticos.

2.1.3.- Caracterización de una celda solar DSSC

La caracterización eléctrica-óptica de una celda solar DSSC se realiza al medir la eficiencia de conversión de luz solar en energía eléctrica que es usualmente dada con referencia a una intensidad de irradiación de luz específica bajo condición de iluminación AM 1.5 (intensidad estándar de iluminación del sol sobre la superficie terrestre). La intensidad de la radiación solar se define en términos de masa de aire (AM). El flujo de radiación fuera de la atmósfera de la tierra se define como AM 0. El espectro de la luz solar cambia cuando llega a la superficie debido a la dispersión de la luz causado por las diferentes moléculas presentes en la atmósfera.⁷³ Por lo tanto, la radiación solar en la superficie terrestre se define como AM 1.5 (ángulo de incidencia de la luz solar 41,8°), y se asigna normalmente como la intensidad de luz de referencia ~100 mW/cm² cuando se mide el comportamiento energético de las celdas solares.

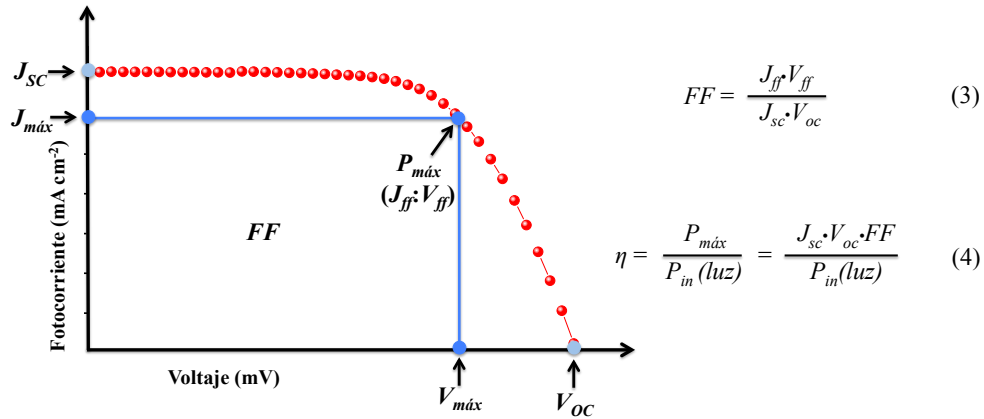


Figura 46. Curva corriente vs. voltaje y variables determinantes en el rendimiento fotovoltaico.

Así, la eficiencia de conversión de energía de una celda solar η (%) es el porcentaje de la energía solar brillante en un dispositivo fotovoltaico que se convierte en energía eléctrica, se determina por la densidad de fotocorriente en cortocircuito J_{sc} (mA/cm²), el voltaje de circuito abierto V_{oc} (V), el factor de llenado FF (%) y la potencia de luz incidente P_{in} (mW/cm²) (Ecuación 4). Todas las variables vienen determinadas por las características de la curva " J vs. V ", que implica la medición de la densidad de fotocorriente J_{sc} a un nivel constante de exposición a la luz, mientras se aplica un voltaje a la celda (Figura 46). El factor de llenado FF viene determinado por la ecuación 3 y mide la "cuadratura" de la curva

$J-V$ y describe el grado en que el voltaje en el punto de máxima potencia (V_{ff}) coincide V_{oc} y que la corriente en el punto de máxima potencia (J_{ff}) coincide con J_{sc} . Cuanto mayor sea el factor de relleno de la "cuadratura" de la curva $J-V$, mayor será la eficiencia. La potencia máxima ($P_{m\acute{a}x}$) representa la eficiencia máxima del dispositivo solar en la conversión de luz solar en electricidad.

Para lograr altas eficiencias de conversión de energía eléctrica se requieren tener los máximos valores de V_{oc} , J_{sc} , y FF , además es necesario que se presente un estricto balance entre cada una de las variables.

2.1.4.- Características de los sensibilizadores moleculares

Como ya se ha mencionado anteriormente, la función principal de los pigmentos fotosensibilizadores en una DSSC es aportar los primeros pasos de absorción fotónica tras la absorción de luz incidente cuando el dispositivo es sometido a irradiación, lo que provoca una inyección de electrones sobre la banda de conducción del semiconductor, los cuales serán transportados y transferidos a un circuito externo a través de las superficies de los electrodos por difusión. Para cumplir esta gran tarea los fotosensibilizadores deben absorber una amplia gama del espectro solar. Por esta razón, el diseño de los pigmentos debe cumplir ciertos requisitos fotofísicos y electroquímicos⁷⁴ garantizando la absorción en una amplia gama de luz visible que incluye la región del infrarrojo cercano y poseer un alto coeficiente de extinción molar para maximizar la absorción de la luz.⁷⁵

Debido al rol central que juegan los fotosensibilizadores en el rendimiento de las DSSCs, desde su descubrimiento se han dedicado grandes esfuerzos en la síntesis de nuevos pigmentos, buscando siempre características excepcionales que conduzcan a la elaboración de dispositivos voltaicos óptimos. Los pigmentos utilizados en la sensibilización de estos dispositivos se pueden dividir básicamente en dos categorías: los sensibilizadores de carácter metalorgánico, basados en complejos de metales de transición y los de carácter orgánico basados en la combinación de diferentes fragmentos electroactivos.⁷⁶

2.1.5.- Pigmentos sensibilizadores basados en complejos de rutenio

Dentro de la categoría de los compuestos metalorgánicos, una gran variedad de complejos de metales de transición tanto mononucleares como polinucleares han sido ampliamente estudiados como fotosensibilizadores.⁷⁷ La optimización sistemática de cada pigmento, como la introducción de diferentes ligandos o la inserción de diferentes cromóforos dentro del esqueleto molecular han sido probados en pigmentos basados en diferentes iones metálicos, principalmente Ru (II),⁷⁸ Fe (II),⁷⁹ Pt (II),⁸⁰ y Cu (I).⁸¹ Sin embargo, los

compuestos más utilizados en DSSCs son los complejos de rutenio, debido a sus propiedades electroquímicas favorables y a que presentan propiedades fotofísicas fácilmente sintonizables, como sus amplios espectros de absorción, niveles energéticos, estados excitados con tiempos de vida relativamente largos y alta estabilidad en el estado excitado,⁸² además, a través de un enfoque sintético adecuado, la introducción secuencial de diferentes ligandos, hacen que estos complejos sean excelentes candidatos para la sensibilización de semiconductores. El esqueleto molecular base de estos fotosensibilizadores debe presentar dos tipos de ligandos específicos, auxiliares y anclaje. Por un lado, los ligandos de anclaje (ácidos carboxílicos y derivados) son requeridos para que el complejo se adsorba sobre la superficie del fotoelectrodo semiconductor mientras que, los ligandos auxiliares (bipiridinas y/o terpiridinas) son importantes para la optimización de las propiedades globales del complejo.⁸³

Dentro de los fotosensibilizadores de rutenio mas destacados se encuentran los pigmentos (N3),⁸⁴ (N719),⁸⁵ (black dye),⁸⁶ (K19),⁸⁷ y (K77).⁸⁸ N3 es uno de los pigmentos pioneros reportado en 1993 por Nazeeruddin y colaboradores, junto con él, se destacan otros dos sensibilizadores también reportados por el mismo grupo. Estos complejos de rutenio diisotiocianato y triisotiocianato conocidos como N3, N719 y black dye (Figura 47), han mostrado las mayores eficiencias de conversión de energía (~11 %), y hasta la fecha son aún los mas eficientes sensibilizadores metalorgánicos empleados en aplicaciones DSSC, convirtiéndose en los estándar de comparación para las nuevas generaciones de sensibilizadores basados en rutenio.

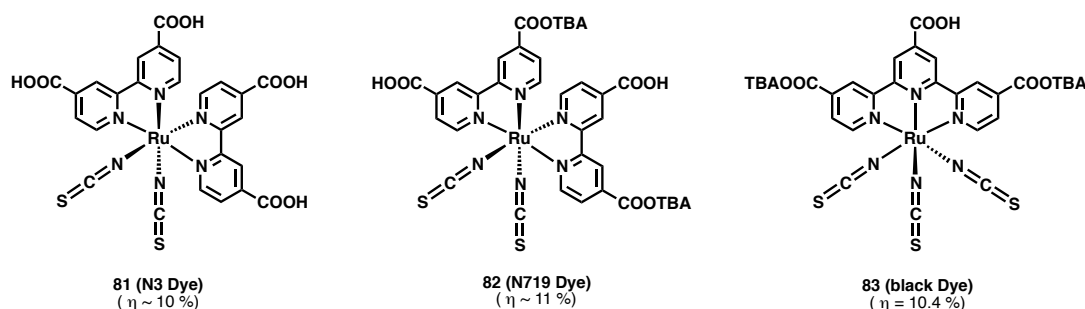


Figura 47. Estructuras moleculares de los pigmentos N3 (**81**), N719 (**82**) y black dye (**83**).

Debido a las excepcionales características fotovoltaicas asociadas a los complejos de rutenio se han hecho grandes esfuerzos para optimizar sus estructuras moleculares, mediante la variación de sus ligandos auxiliares, típicamente bipiridinas y/o terpiridinas, con una variedad de sustituyentes tipo antena (alquilo, arilo, heteroarilo) han podido ser

sintonizadas y moduladas sus propiedades fotoquímicas y fotofísicas, conllevando a una mejora en los rendimientos de los dispositivos fotoelectroquímicos,⁸³ gracias al aumento en los coeficientes de extinción molar de los sensibilizadores, que últimamente ha demostrado ser una estrategia elegante para este propósito.⁸⁹ La incorporación de sustituyentes antena con alta deslocalización electrónica sobre los ligandos auxiliares puede mejorar sustancialmente la propiedad de recolección de luz de cada fotosensibilizador, lo cual incrementa la eficiencia global de conversión energética del dispositivo (PCE).⁹⁰

Dos pigmentos representativos de esta nueva clase de complejos heterolépticos de rutenio son los fotosensibilizadores **Z991** y **C101**, estructuras **84** y **85** (Figura 48), respectivamente. En comparación con los pigmentos clásicos de rutenio, sus coeficientes de extinción molar son más altos y la respuesta espectral se desplaza batocrómicamente. El poder de conversión de energía de estos tipos de sensibilizadores ha aumentado continuamente durante los últimos años, y actualmente se han reportado eficiencias alrededor del 12 %.⁹¹

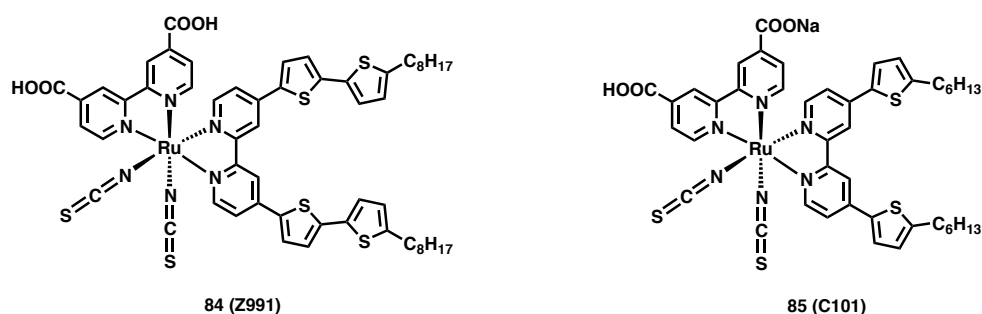


Figura 48. Estructuras moleculares de los fotosensibilizadores Z991 (**84**) y C101 (**85**).

Sobre la base de estas estrategias se han diseñado y sintetizado varios pigmentos de rutenio novedosos, cuya bipyridina auxiliar fue funcionalizada tras la unión covalente de grupos electrodoadores basados en triarilaminas. Recientemente, Cao y colaboradores⁹² realizaron el diseño y la síntesis de dos sensibilizadores **KW1** y **KW2**, en los cuales, grupos electrodoadores de triarilaminas están covalentemente unidos sobre el cromóforo central, para el primer caso el sustituyente antena se encuentra directamente enlazado sobre los anillos de piridina, para el sensibilizador **KW2** la unión se hizo a través de un espaciador conjugado de tiofeno (Figura 49).

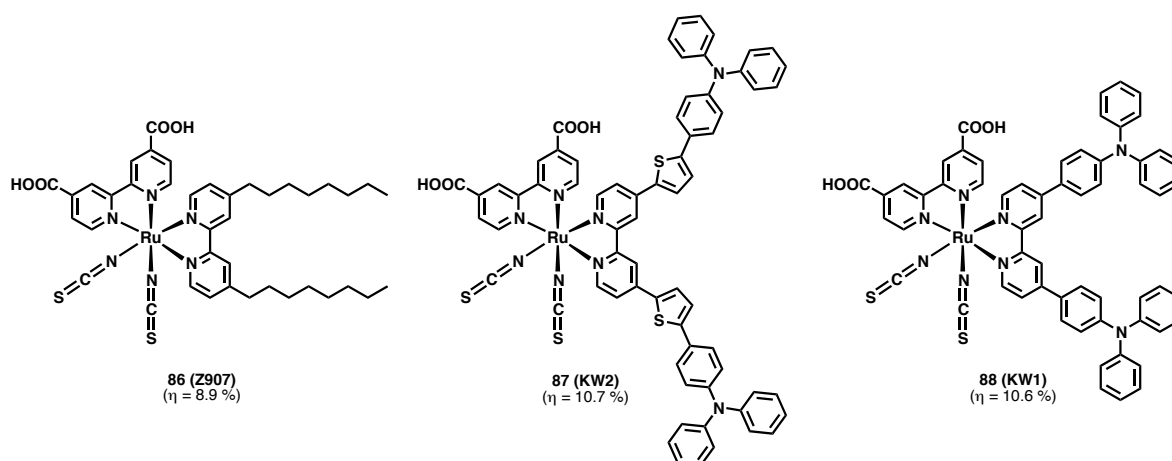


Figura 49. Fotosensibilizadores de Ru (II) tipo antena Z907 (**86**), KW2 (**87**) y KW1(**88**).

En comparación con el pigmento de referencia **Z907**, estos nuevos fotosensibilizadores exhibieron propiedades de absorción extendidas y eficientes en la recolección de luz. Particularmente, el pigmento **KW2** mostró una banda de transferencia de carga metal-ligando de baja energía centrada en 554 nm con un alto coeficiente de extinción molar ($2.43 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), resultante del aumento en la conjugación conferida por el ligando antena electrodonador. Los dispositivos fotovoltaicos construidos con estos sensibilizadores en conjunto con un electrolito volátil mostraron altas eficiencias de conversión fotovoltaica de 10.7%, bajo condiciones de irradiación estándar AM 1.5 G (100 mW/cm^2). Esta eficiencia superó casi en un 20 % a la suministrada por el dispositivo basado en el pigmento de referencia **Z907**, lo cual se atribuye al incremento en las fotocorrientes de corto circuito.

En otro estudio se ha sintetizado e investigado una clase de complejos de Ru (II) con tricarboxiterpiridinas, como **TF-1** y **TF-2** (Figura 50), que contienen como ligandos auxiliares 2,6-bis-(3-trifluorometilpirazol-5-il)piridinas y su derivado que tiene un grupo sustituyente π -conjugado.⁹³ Estos sensibilizadores permitieron la elaboración de excelentes DSSCs con valores de η del 10.7 %. Los mismos autores con objeto de evaluar la influencia de los grupos isotiocianato y de los grupos sustituyentes conjugados en la zona auxiliar han extendido este estudio preparando, además de **TF-1** y **TF-2**, dos sensibilizadores dicarboxiterpiridínicos de Ru (II) **PRT-11** y **PRT-12** en donde, alternativamente el grupo conjugado de tiofeno se ha situado directamente sobre el ligando terpiridínico⁹⁴ (Figura 50). Este tipo de sensibilizadores mostraron eficiencias de conversión energética comparables o incluso mejores que sus análogos y que el pigmento **N749** usado como sistema de referencia.

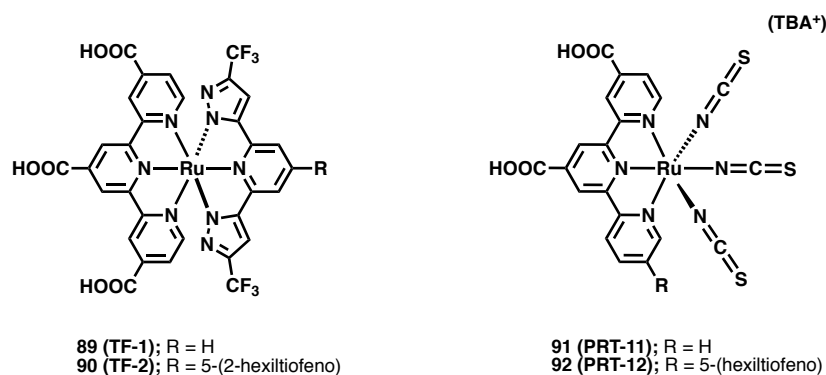


Figura 50. Estructuras de los complejos sensibilizadores **TF-1**, **TF-2**, **PRT-11** y **PRT-12**.

Así, los esfuerzos se han dirigido a la combinación tanto de dicarboxiterpiridinas y ligandos auxiliares dianiónicos como 2,6-bis-(3-trifluorometilpirazol-5-il)-piridina en la preparación de una nueva clase de sensibilizadores bis-tridentados de Ru (II) que no presenten ligandos isotiocianato asociados a sus estructuras moleculares.

Basados en estas dos aproximaciones, el grupo de investigación de Chou⁹⁵ reportó una nueva serie de sensibilizadores bis-tridentados de Ru (II) (**TF-11**, **12**, **13**, **14**) en donde, grupos sustituyentes π -conjugados de tiofeno se añadieron estratégicamente en el ligando quelante dicarboxiterpiridina en las posiciones 5 y 6 de una de las unidades terminales de piridilo (Figura 51). Estos grupos sustituyentes conjugados funcionan como antena receptora para captar la energía solar, lo que aumenta la eficiencia de la recolección de luz como se demostró por estudios de absorción, espectros IPCE y modelamiento molecular a nivel DFT. Además, los dispositivos de DSSCs elaborados con estos sensibilizadores mostraron altas eficiencias globales de conversión. Particularmente, los dispositivos basados en **TF-12** alcanzaron una densidad de fotocorriente de 19.0 mA/cm², un voltaje de circuito abierto de 0.71 V, y un factor de relleno de 0.68, proporcionando una eficiencia global de la conversión de 9.21%, que fue mayor que la del dispositivo N749 de referencia.

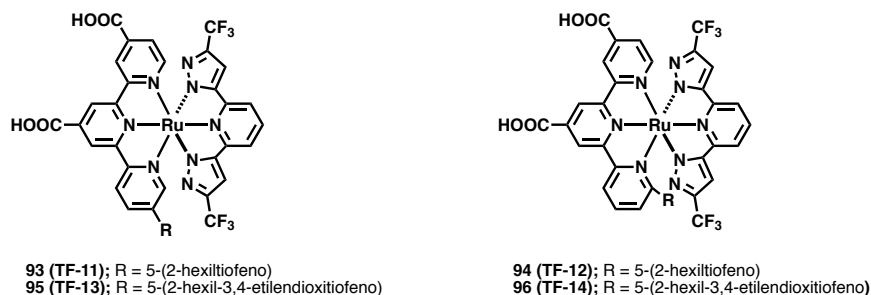


Figura 51. Estructuras de los fotosensibilizadores **TF-11**, **TF-12**, **TF-13** y **TF-14**.

Desde el descubrimiento de las celdas solares sensibilizadas por pigmentos, las aplicaciones más comunes dentro de este campo han utilizado pigmentos a base de rutenio con resultados extraordinarios, sin embargo al ser el rutenio un elemento no abundante en la naturaleza y debido a su elevado precio es poco probable que en un futuro cercano se permitan tener aplicaciones prácticas y económicas enmarcadas dentro del diseño de sistemas fotovoltaicos económicos. Con el fin de resolver este problema dentro de la comunidad científica ha surgido una extensa investigación para reemplazar este tipo de sensibilizadores con pigmentos orgánicos que puedan emular sus comportamientos y lograr las mismas y/o mejores eficiencias sin dejar de ser más baratos y fáciles de sintetizar.⁹⁶ Desde el año 2000, el interés por los pigmentos orgánicos se ha incrementado de manera constante produciendo eficiencias récord del 4% al 12% para aplicaciones DSSCs. Las principales ventajas de los pigmentos orgánicos son las rutas sintéticas cortas y bien establecidas que permiten realizar modificaciones estructurales. Además, los pigmentos orgánicos generalmente muestran coeficientes de extinción significativamente más altos en comparación con los complejos metálicos, como consecuencia tienen bandas de absorción mucho más estrechas.⁹⁷ Dentro de este marco, moléculas de porfirinoides han recibido una gran atención debido a su versatilidad, facilidad de construcción, estabilidad a largo plazo y su relación con la fotosíntesis natural.

2.1.6.- Porphirinas como pigmentos sensibilizadores en DSSCs

En los núcleos fotosintéticos de bacterias y plantas, la energía solar se colecta principalmente en cromóforos basados en porfirinas donde la captura de energía radiante se convierte de manera eficiente en energía química.⁹⁸ Gracias a esta transferencia de energía eficiente que ocurre naturalmente en los sistemas cromóforos dentro de los centros de reacción fotosintéticos, a lo largo de las últimas décadas se han diseñado y sintetizado una gran variedad de porfirinas y derivados para aplicaciones en DSSCs.⁹⁹ El uso de porfirinas como sensibilizadores en este tipo de dispositivos fotovoltaicos por primera vez fue demostrado por Kay y Grätzel en 1993,¹⁰⁰ y desde entonces la búsqueda de pigmentos eficientes de porfirina para DSSCs han sido un foco importante de investigación.

Las ventajas intrínsecas de las porfirinas como pigmentos fotosensibilizadores se deben principalmente a sus estructuras moleculares bien rígidas con grandes coeficientes de absorción en la región visible y sus sitios activos como las posiciones *meso*- y β -pirrólicas, que pueden servir para funcionalizarlas con uno o varios grupos de anclaje (ácidos carboxílicos y derivados) que permitan su adsorción sobre la superficie del TiO₂.¹⁰¹

Dentro de las posiciones-*meso* se han empleado principalmente dos tipos de unión a través de grupos electroaceptores de anclaje, la vinculación clásica del ácido benzoico *meso*-sustituido y la unión directa de restos orgánicos electroaceptores a través de triples enlaces, como es el caso particular del ácido alquinilbenzoico *meso*-sustituido, siendo esta última un punto focal mucho más relevante en las nuevas investigaciones en DSSCs basadas en porfirinas. Para DSSCs que emplean la β -posición como punto de unión, sólo se puede realizar una clara distinción entre los diferentes tipos de anclaje, que radica en la diferencia natural entre enlazadores conjugados y no conjugados. Los grupos enlazadores conjugados han recibido la mayor atención. Así, la mayoría de los trabajos sobre DSSCs basados en porfirinas se centran en estas tres grandes áreas, la posibilidad de abordar cualquiera de las posiciones activas dentro del núcleo porfirínico y funcionalizarlas de manera fácil y efectiva han posibilitado que dentro de estos cromóforos se puedan modular finamente las propiedades ópticas, físicas, electroquímicas y fotovoltaicas.

Después de que Kay y Grätzel¹⁰² reportaran con éxito un dispositivo fotovoltaico DSSC con una eficiencia de conversión de energía de $\eta = 2.6 \%$, los esfuerzos por incrementar las propiedades fotovoltaicas de dispositivos basados en porfirinas sustituidas por grupos electroaceptores en sus posiciones beta fueron incesantes, sin embargo solo hasta el 2004 se pudieron presentar grandes avances en cuanto a propiedades fotovoltaicas y rendimientos de conversión de energía. En este año (2004), Officer, Grätzel y colaboradores reportaron una serie de porfirinas de zinc funcionalizadas con ácido benzoico en una de sus posiciones beta, dentro de este estudio se destacó la porfirina **Zn-1a** que resultó siendo un fotosensibilizador prometedor alcanzando una eficiencia de $\eta = 4.8 \%$.¹⁰³ Posteriormente, investigaron 13 porfirinas de zinc, de las cuales el sensibilizador **Zn-3** con ácido cianoacrílico como grupo de anclaje sobre TiO₂ fue reportado como uno de los mejores en conversión de energía, este fotosensibilizador en presencia de un coadsorbente (CDCA) alcanzó eficiencias alrededor de 5.6% .¹⁰⁴ En 2007, los mismos grupos reportaron el sensibilizador de porfirina **GD2**, los dispositivos DSSCs fabricados con este pigmento arrojaron eficiencias de $\eta = 7.1 \%$,¹⁰⁵ abriendo de esta manera una gran oportunidad para el desarrollo de diversos sensibilizadores de porfirina para mejorar los rendimientos energéticos de los dispositivos DSSCs (Figura 52).

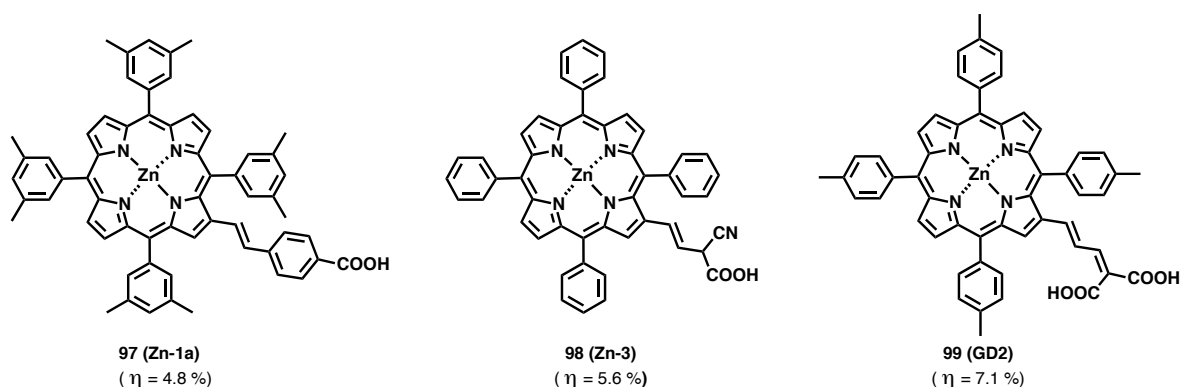


Figura 52. Estructuras de los pigmentos fotosensibilizadores **Zn-1a**, **Zn-3** y **GD2**.

Los pigmentos sensibilizadores mostrados en la figura 52 fueron diseñados para tener un enlace conjugado en la posición β del anillo porfirínico; el mejor pigmento **GD2** contó con un ácido malónico como grupo de anclaje para mejorar el acoplamiento electrónico del sensibilizador con la superficie del TiO_2 . Este concepto, en el diseño de sensibilizadores beta-funcionalizados de porfirina inspiró a Kim y colaboradores,¹⁰⁶ quienes demostraron que la funcionalización de una porfirina de zinc con dos enlazadores, ácidos malónicos como grupos de anclaje conjugados, efectivamente incrementaba la eficiencia en la inyección electrónica y retardaba los procesos de recombinación de cargas, la porfirina sensibilizadora **2b-BDTA-Zn** presentó $\eta = 3.03\%$ de eficiencia en conversión energética.

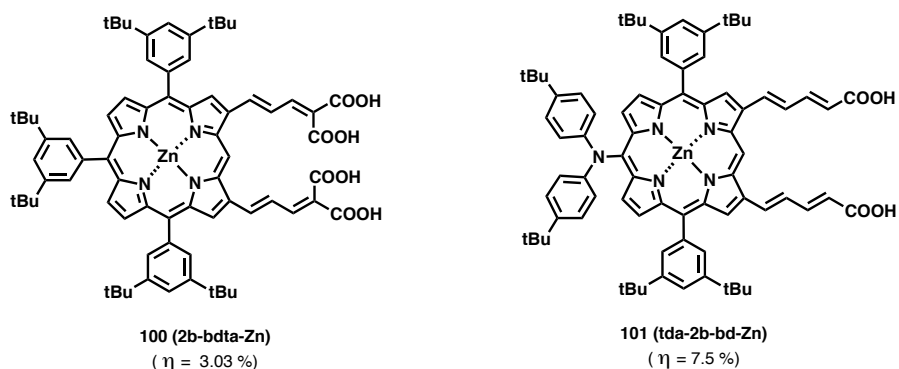


Figura 53. Estructuras de los pigmentos **2b-btda-Zn** y **tda-2b-bd-Zn**.

Gracias a la posibilidad de funcionalizar de forma versátil las posiciones *meso* del macrociclo, Kim y colaboradores¹⁰⁷ estudiaron la influencia de los grupos periféricos sobre el anillo, de esta manera este grupo reportó la síntesis de una porfirina de zinc β -funcionalizada y sustituida con un grupo diarilamino en una de las posiciones *meso* del

macrociclo **TDA-2b-BD-Zn**, la introducción del fragmento codador permitió modular las propiedades fotovoltaicas del sensibilizador que lo llevaron a exhibir un notable rendimiento de $\eta = 7.5 \%$, que en su momento fue comparable a los resultados del pigmento N3 ($\eta = 7.7 \%$) bajo las mismas condiciones (Figura 53).

Dentro del concepto de diseño y funcionalización de porfirinas en la posición *meso*, las porfirinas con el grupo de unión *p*-carboxifenilo *meso*-sustituido, son uno de los modelos mas estudiados a base de porfirinoides para sensibilización en DSSCs. Cherian y Wamser¹⁰⁸ reportaron en el año 2000 una porfirina libre de metal, sustituida con el fragmento del ácido benzoico en sus 4 posiciones *meso* con un rendimiento fotovoltaico de $\eta = 3.5 \%$, que ha sido estudiada como un sistema modelo en celdas solares y como un pigmento estándar por más de diez años.¹⁰⁹ Como se puede observar en la figura 54, una gran variedad de diseños se han aplicado a los sensibilizadores de porfirina *meso*-sustituida. La capacidad de introducir una variedad de sustituyentes en el macrociclo de porfirina se volvió muy popular con la llegada de metodologías sintéticas versátiles para la obtención de porfirinas *meso* tetrasustituidas.¹¹⁰ La introducción de diferentes grupos sustituyentes electroactivos sobre la periferia del macrociclo reduce la simetría creando un fuerte dipolo que facilita la transferencia de electrones hacia el LUMO del macrociclo y por ende mejora la inyección electrónica.

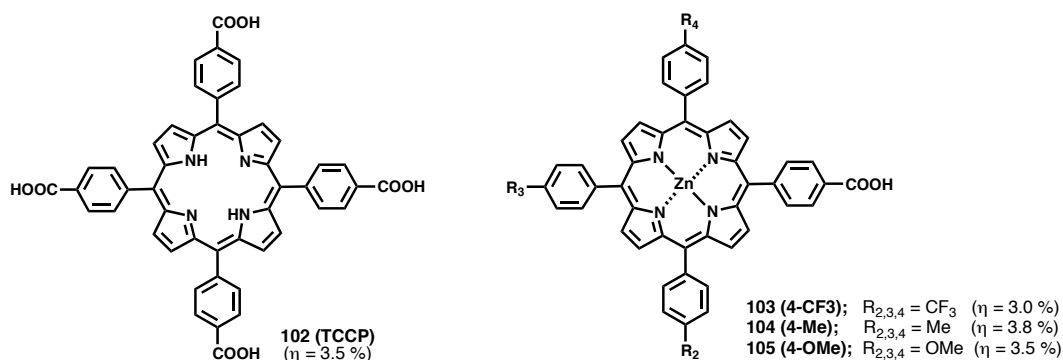


Figura 54. Pigmentos fotosensibilizadores **TCCP**, **4-CF₃**, **4-Me** y **4-OMe**.

Apoyados en estos conceptos estructurales, Imahori y colaboradores¹¹¹ reportaron una serie de porfirinas asimétricas con el fragmento de ácido benzoico como electroaceptor (**106-108**). En este estudio la naturaleza y asimetría generada por cada sustituyente fue vital para el incremento en los rendimientos fotovoltaicos de los dispositivos fabricados con estos sensibilizadores. Dentro de este grupo, la porfirina de Zn(II) **2,4,6-Me** mostró las mejores propiedades electrónicas generando la más alta eficiencia de $\eta = 4.6 \%$ en un

dispositivo DSSC estándar. En un trabajo más reciente,¹¹² la integración de una estructura modelo *push-pull* con un sustituyente electrodador difenilamino en posición *trans* al grupo de anclaje dio una eficacia muy alta de $\eta = 6.5\%$ (Fig. 55, **mono-ZnP**).

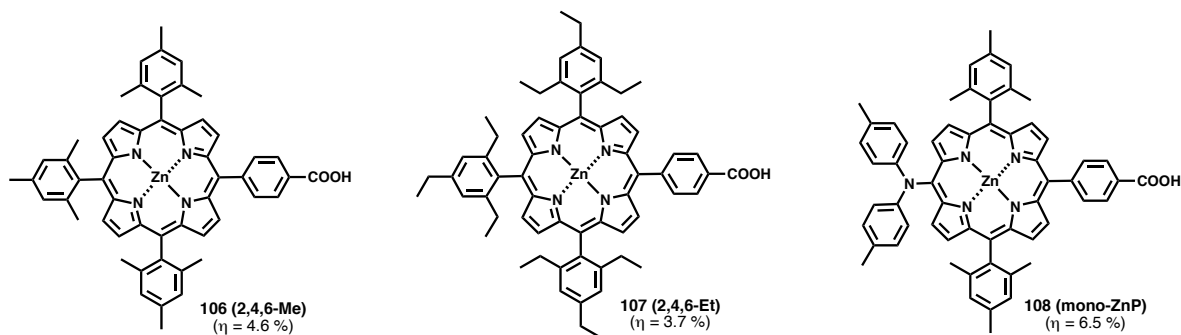


Figura 55. Ejemplos de pigmentos de porfirinas con ácido benzoico como aceptor.

Recientemente, Tan y colaboradores¹¹³ reportaron nuevos pigmentos de porfirina basados en el modelo D- π -A (Figura 56). Dentro de estos sistemas el ácido cianoacrílico actuó como un grupo electroceptor y de anclaje; diferentes derivados de tiofeno actuaron como espaciadores π -conjugados para ampliar la absorción de los pigmentos. En este estudio se demostró que las unidades π -conjugadas de tiofeno pueden extender la región de la respuesta espectral de los pigmentos de porfirina y que las cadenas alquílicas sobre estas unidades pueden mejorar el rendimiento fotovoltaico de las DSSCs. El pigmento **109** sin un grupo hexilo mostró una eficiencia del 4.3 %. Sin embargo, el pigmento **110** que contiene la cadena de hexilo logró una mayor eficiencia de 5.2 % y un valor máximo IPCE de 72 %.

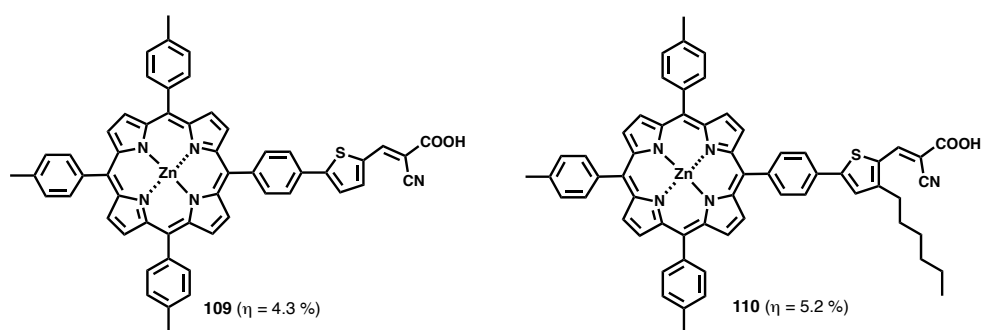


Figura 56. Ejemplos de pigmentos de porfirina basados en el modelo D- π -A **109** y **110**.

Una segunda aproximación dentro de los sistemas porfirínicos funcionalizados en las posiciones *meso* se basa en la conexión directa de los grupos conectores y de anclaje al núcleo del macrociclo a través de puentes de etinilo. Esta aproximación presenta ciertas

ventajas si se compara con la conexión a través de unidades de ácido benzoico ya que la libre rotación de los grupos fenilos se impediría por la presencia de la insaturación. Basados en este diseño molecular y en la estrategia introducida por Galoppini,¹¹⁴ el grupo de Yeh y Diau¹¹⁵ reportaron una serie de porfirinas de Zn *meso*-sustituidas con ácido alquilnilbenzoico, donde **YD0** sirvió como compuesto de referencia (Figura 57). El uso de los sistemas puente les permitió controlar la distancia entre el semiconductor y el sensibilizador para retardar los procesos de recombinación de carga. Con el grupo electrodonador diarilamino sustituido en la posición opuesta *meso* del núcleo de porfirina, **YD1** mostró una eficiencia de 6.4 %, la cual fue comparable con la del pigmento **N3** bajo las mismas condiciones experimentales. El codador diarilamínico en **YD1**, además de jugar un papel fundamental a nivel espectral, mejorando la absorción a longitudes de onda mayores, sirvió para que espacialmente el sensibilizador se acomodará de manera efectiva y los electrones excitados se dirijan hacia el TiO₂ generando una inmejorable separación de cargas.

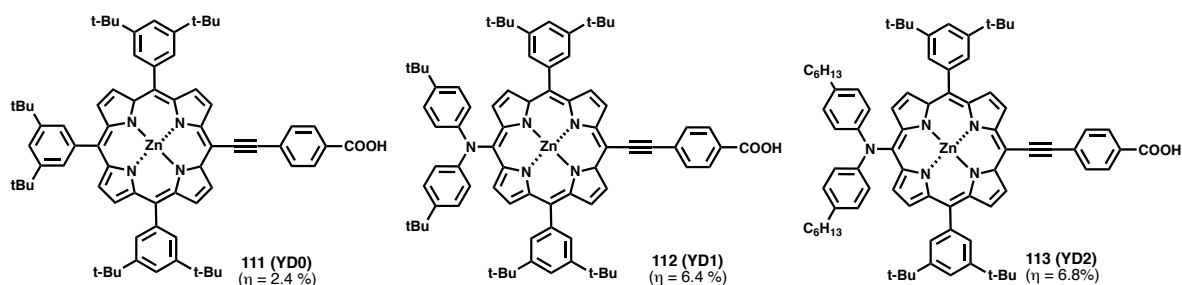


Figura 57. Pigmentos basados en porfirinas funcionalizadas en la posición *meso* **YD0**, **YD1**, **YD2**.

Posteriormente, este mismo grupo diseñó otro prometedor sistema porfirínico *push-pull* **YD2**, basado en la estructura de **YD1** en donde los dos grupos *t*-butilo en el sustituyente diarilamino fueron reemplazados por dos largas cadenas alquílicas para mejorar la estabilidad térmica y fotoquímica del dispositivo.¹¹⁶ El rendimiento del dispositivo basado en **YD2** se mejoró hasta 6.8 %, levemente mejor que el de **YD1** (6.4 %) pero levemente menor que el de N719 (7.3 %) utilizado como compuesto de referencia. La característica electrodonadora de los sustituyentes amino en **YD1** y **YD2** pareció ser la responsable de los altos valores de V_{oc} , mucho mayores que los de la celda de referencia **YD0**. En 2010, el rendimiento del dispositivo de **YD2** fue mejorado aún más por Grätzel y colaboradores,¹¹⁷ originando una eficiencia $\eta = 11$ %, que se mantuvo como eficiencia récord hasta 2011 en DSSCs sensibilizadas por pigmentos de porfirinas.

Uno de los mayores inconvenientes que se había presentado en su momento en el desarrollo de dispositivos DSSCs con sistemas orgánicos como sensibilizadores eran los moderados voltajes de circuito abierto debidos a la agregación molecular dentro del dispositivo y a procesos no deseados de recombinación de carga, en este contexto Tian y colaboradores mediante un estudio detallado, demostraron que los voltajes de circuito abierto V_{oc} se pueden mejorar si se disminuye la recombinación de cargas y se aumenta la eficiencia de inyección electrónica con un diseño apropiado de un pigmento orgánico.¹¹⁸ Para hacer frente a este problema, especialmente para los fotosensibilizadores basados en porfirinas, un nuevo concepto fue introducido para su diseño, mediante el uso de largas cadenas de alcoxilo se pretendía proteger el núcleo de porfirina para evitar la recombinación de cargas y también para disminuir eficazmente la agregación molecular para una inyección de electrones eficiente.

Este nuevo enfoque permitió un avance significativo dentro de la sensibilización de sistemas fotovoltaicos, el grupo de Yella y Grätzel¹¹⁹ tomando como referencia el fotosensibilizador **YD2** diseñaron una porfirina de Zn tipo *push-pull orto*-sustituida **YD2-o-C8**, en la cual las 4 cadenas laterales de *tert*-butilo presentes en las posiciones *meso* de los dos anillos fenilo en **YD2** fueron reemplazadas por 4 grupos alcoxilo *o*-sustituidos a fin de envolver eficazmente el macrociclo para disminuir el grado de agregación que pueda presentar el pigmento (Figura 58).

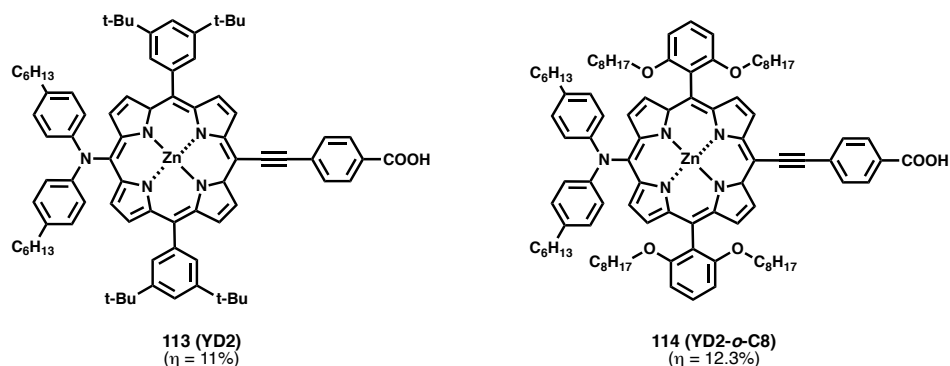


Figura 58. Pigmentos basados en porfirinas funcionalizadas en la posición *meso* **YD2** y **YD2-o-C8**.

El diseño molecular específico de **YD2-o-C8** como fotosensibilizador retardó considerablemente la velocidad de transferencia electrónica interfacial de la banda de conducción del dióxido de titanio con el electrolito mediador oxidado, conllevando sorprendentemente a altos fotovoltajes alrededor de 1 V, además el incremento en la capacidad de colección de luz a través del espectro visible permitió que se generaran

grandes corrientes fotoeléctricas dentro del dispositivo. Con objeto de evaluar la influencia del electrolito mediador en el rendimiento global de los dispositivos con el sensibilizador diseñado, este grupo construyó dispositivos con diferentes electrolitos redox a base de $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ y de I^-/I_3^- .

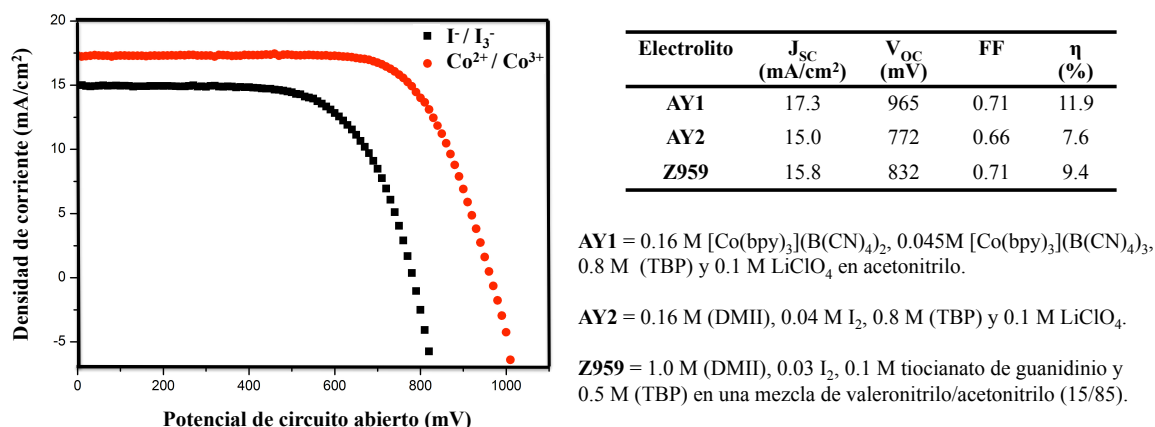


Figura 59. Curvas J - V y parámetros fotovoltaicos para un celda DSSC de **YD2-o-C8**.

Los resultados presentados en la figura 59 muestran que el rendimiento fotovoltaico de los dispositivos utilizando $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ (**AY1**) como electrolito mediador fueron superiores a los dispositivos basados en I^-/I_3^- (**AY2**). Los valores de V_{oc} y J_{sc} aumentaron considerablemente en 193 mV y 2.3 mA/cm², respectivamente, produciendo un aumento de 58 % de la eficiencia de 7.6 a 11.9 %. Finalmente la co-sensibilización de **YD2-o-C8** con otro pigmento orgánico (**Y123**) mejoró aún más el rendimiento del dispositivo, conduciendo a una eficiencia de conversión de energía del 12.3 % bajo simulación solar estándar AM 1.5.

Yella, Grätzel y col.¹²⁰ realizaron el diseño y la síntesis de pigmentos de porfirina D-A tipo *push-pull* **GY21-GY50** (Figura 60) en las cuales, una unidad de 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) fue empleado como enlazador π -conjugado entre el núcleo de porfirina y el grupo de anclaje. El grupo de anclaje elegido para cada pigmento fue por un lado, un ácido carboxílico simple o ácido benzoico.

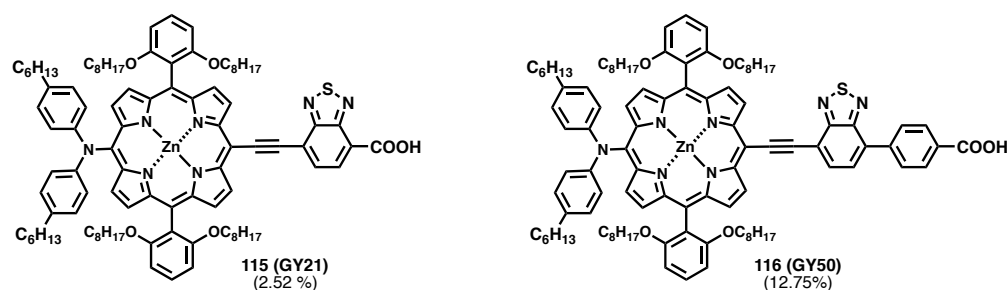


Figura 60. Pigmentos de porfirina D-A tipo push-pull **GY21-GY50**.

La introducción del enlazador π -conjugado como fragmento electroceptor entre el grupo de anclaje y el cromóforo de porfirina condujo a una ampliación de los espectros de absorción. Ambas porfirinas exhibieron máximos de absorción en el intervalo de 400-500 nm y 600-750, que corresponden a las bandas Soret y Q, respectivamente, donde **GY50** mostró un coeficiente de absorción molar ligeramente mayor que **GY21**. La banda Soret de **GY50** es ligeramente desplazada hacia el rojo con respecto a la de **GY21** y su banda Q es más estrecha. Esta diferencia se atribuye al efecto electroceptor del BTB, que cuando está unido directamente al ácido carboxílico (como en el caso de **GY21**), el efecto electroattractor es mayor, lo que resulta en un desplazamiento hacia el rojo en la banda Q, en comparación con la de **GY50**, que tiene ácido benzoico como grupo de anclaje. En este último caso, el acoplamiento electrónico se atenúa debido a la falta de planaridad entre el BTB y los anillos fenilo.

Con este nuevo enfoque, particularmente para el sensibilizador **GY50** se observó una eficiencia de conversión energética de $\eta = 12.75\%$, bajo simulación solar (AM 1.5G, 100 mW/cm²). En este estudio, además se estableció la importancia de introducir el grupo fenilo como un espaciador entre el BTB y la porfirina de zinc en la consecución de altas eficiencias de conversión de energía.¹²⁰

Estos resultados podrían proporcionar una base conceptual para el diseño molecular de sensibilizadores orgánicos basados en porfirinas y derivados para lograr aún mayores eficiencias de conversión de energía en un futuro cercano.

2.2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad la fuente primaria de energía para la generación de electricidad esta constituida principalmente por combustibles fósiles, recurso no renovable que además de presentar un impacto ambiental negativo, no garantiza un cubrimiento total a largo plazo de la creciente demanda de energía generada por el crecimiento de la población e industria. En este contexto la síntesis y estudio de materiales orgánicos y metalorgánicos del tipo D- π -A que emulen los procesos naturales de fotosíntesis en la conversión de energía solar en energía eléctrica, especialmente a través de celdas solares DSSCs, es un tópico de gran interés mundial ya que al igual que en los procesos fotosintéticos es posible inducir procesos de transferencia de carga intramolecular de los cromóforos activos generando especies moleculares de cargas separadas inducidas por fotoexcitación. Con base en los argumentos mencionados en este capítulo de tesis doctoral se plantea el diseño, síntesis y caracterización de una serie de pigmentos tipo D- π -A de origen orgánico y metalorgánico así como su posible aplicación como sensibilizadores en celdas solares DSSCs.

Parte I

En la primera sección se plantea la síntesis de una serie de pigmentos de rutenio basados en terpiridinas funcionalizadas con oligómeros conjugados, a diferencia de la mayoría de complejos donde los grupos de anclaje electroaceptores se encuentran sobre la periferia de los anillos de piridina, los pigmentos planteados presentan una configuración no convencional que sitúa los grupos electroaceptores: ácido cianoacrílico y dicianorodanina sobre el otro extremo del esqueleto molecular de la terpiridina (Figura 61).

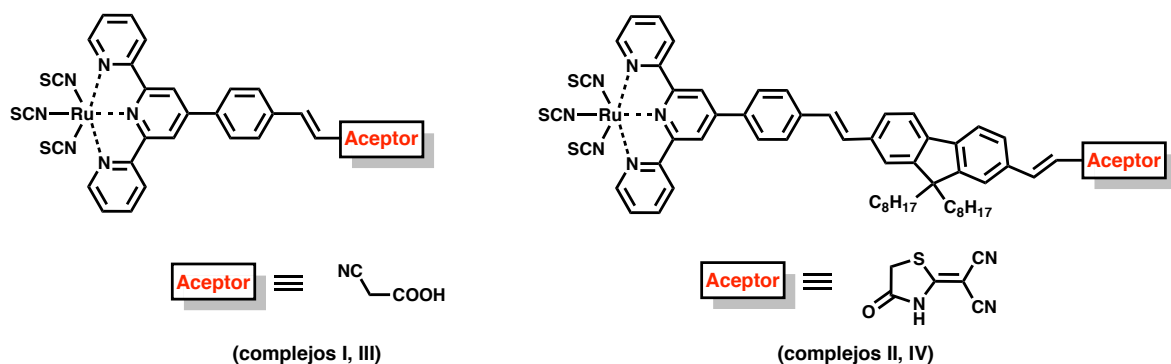


Figura 61. Estructuras moleculares de los complejos de $\text{Ru-tpy}(\text{SCN})_3$ (I-IV).

Mediante técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica, estudios de absorción-emisión y cálculos computacionales a nivel DFT se estudiará si los sistemas *push-pull* son favorables o desfavorables con este tipo de configuración molecular y así determinar su posible aplicación en la sensibilización en celdas DSSCs.

Parte II

Motivados por la gran importancia que tienen las porfirinas como antenas receptoras de luz solar en los procesos fotosintéticos y el gran uso que han tenido en el diseño de materiales sensibilizadores en celdas orgánicas planteamos la síntesis y el estudio electrónico de una serie de pigmentos D- π -A basados en tetrafenilporfirinas, cables moleculares de vinilpiridinas, ácido cianoacrílico y ácido de la rodanina como fragmentos electroaceptores (Figura 62). La unión covalente de cada uno de los fragmentos electroactivos se realizará por etapas a través de reacciones de acoplamiento cruzado tipo Heck y reacciones de condensación tipo Knoevenagel.

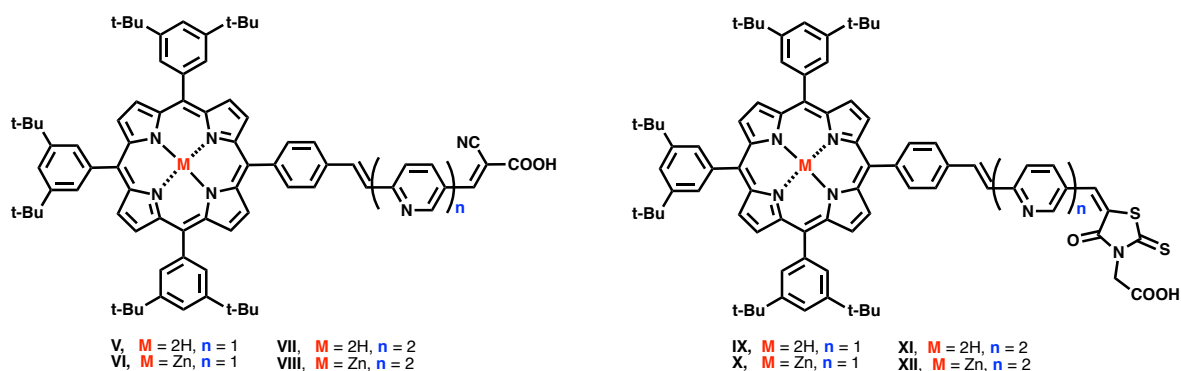


Figura 62. Estructuras moleculares de los pigmentos sensibilizadores en DSSCs (V-XII).

Parte III

Con el fin de evaluar la influencia ejercida por la naturaleza del núcleo porfirínico, los grupos electroaceptores, así como el cable molecular, en las propiedades electrónicas y por ende en los rendimientos fotovoltaicos planteamos también la síntesis y el estudio electrónico de una serie de pigmentos D- π -A, donde los cables moleculares serán oligofluorenos y oligotiofenos; ácido cianoacrílico, ácido de la rodanina y dicianorodanina serán las unidades de anclaje electroceptoras y difenilaminoporfirinas derivadas serán los fragmentos electrodadores (Figura 63).

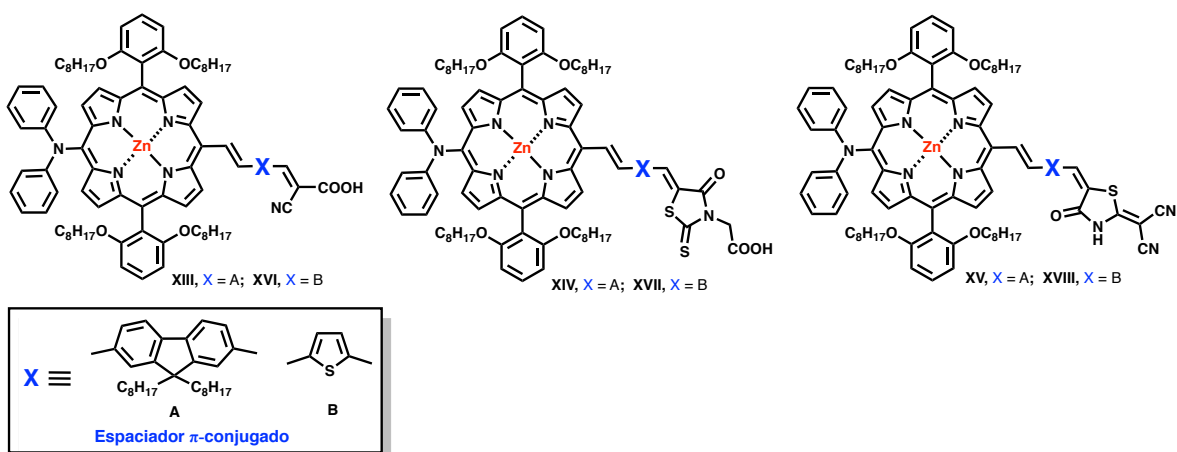


Figura 63. Estructuras moleculares de los pigmentos basados en difenilaminoporfirinas (XIII-XVIII).

La unión covalente entre cada uno de los fragmentos electroactivos se realizará por etapas, mediante el acoplamiento cruzado tipo Heck entre las porfirinas halogenadas y los espaciadores moleculares conjugados se obtendrán diadas funcionalizadas con grupos formilo, las cuales en una etapa final por medio de reacciones de condensación tipo Knoevenagel con los fragmentos aceptores permitirán la síntesis de los pigmentos objetivo.

Todos los sistemas propuestos serán caracterizados por técnicas espectroscópicas como IR, RMN- ^1H , RMN- ^{13}C y espectrometría de masas (MALDI-TOF), además se estudiarán las propiedades electrónicas mediante espectroscopía de absorción y de emisión y mediante técnicas electroquímicas y modelamiento molecular a nivel DFT se evaluarán los comportamientos *push-pull* y los niveles energéticos de los orbitales frontera para determinar su aplicabilidad en la construcción de celdas solares sensibilizadas por pigmentos.

2.3.1.- Objetivo general

Realizar la síntesis y estudios electrónicos de nuevos pigmentos sensibilizadores orgánicos y metalorgánicos del tipo D- π -A, basados en la unión covalente de fragmentos dadores (TPP, tpy) a diferentes unidades electroceptoras como grupos de anclaje para DSSCs, mediante cables moleculares de oligovinilpiridinas, oligotiofenos y oligofluorenos.

2.3.2.- Objetivos específicos

- ♦ Obtener oligómeros π -conjugados de formil-vinilpiridinas, formil-vinilfluorenos y formil-viniltiofenos a partir de sus bromo-derivados haciendo uso de la reacción de acoplamiento cruzado de Stille.
- ♦ Realizar la síntesis de terpiridinas sustituidas mediante reacciones de condensación de 2-acetilpiridina y aldehídos aromáticos siguiendo la metodología de Kröhnke.
- ♦ Sintetizar unidades moleculares dadoras del tipo porfirínico, funcionalizadas en posiciones *meso* con sustituyentes complementarios que permitan su unión covalente con los oligómeros π -conjugados mediante reacciones de acoplamiento cruzado tipo Heck.
- ♦ Obtener los pigmentos sensibilizadores D- π -A mediante reacciones de condensación de Knoevenagel entre las diadas D- π y diferentes unidades electroceptoras como ácido cianoacrílico, ácido de la rodanina y dicianorodanina. Particularmente, para los pigmentos con terpiridinas realizar la síntesis de los complejos Ru-tpy(SCN)₃ a través de complejación con RuCl₃·3H₂O y posterior tratamiento con KSCN.
- ♦ Estudiar el comportamiento electrónico de los compuestos obtenidos por medio de sus espectros de absorción-emisión, estudios electroquímicos como voltamperometría cíclica y cálculos mecanocuánticos a nivel DFT y evaluar su viabilidad como sensibilizadores orgánicos para la elaboración de DSSCs.

2.4.- ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS (Parte I)

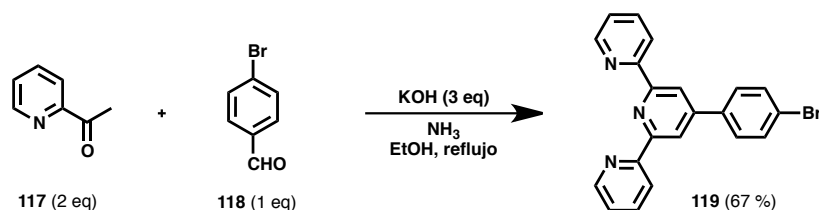
Pigmentos basados en complejos de Ru con terpiridinas funcionalizadas Ru-tpy-(SCN)₃

2.4.1.- Síntesis y caracterización

Las terpiridinas y derivados¹²¹ como moléculas heterocíclicas aromáticas, han sido objeto de un elevado número de estudios que han posibilitado su incorporación en numerosas aplicaciones como: química supramolecular,¹²² catálisis asimétrica,¹²³ y sensibilización¹²⁴ en celdas solares. Particularmente, las más útiles y ampliamente estudiadas debido a su capacidad de actuar como ligandos tridentados en la formación de compuestos de coordinación estables con una variedad de metales son las 2,2':6',2''-terpiridinas (tpy).¹²⁵ Estas moléculas contienen tres átomos de nitrógeno con los anillos piridínicos unidos a través de sus posiciones *orto*. La estructura de estos ligandos afecta fuertemente las propiedades ópticas y electroquímicas de sus complejos metálicos, así la funcionalización de cada ligando con diferentes grupos permite su uso en una amplia diversidad de aplicaciones, que explotan una variedad de propiedades fotofísicas, fotoquímicas y redox.

2.4.1.1.- Síntesis de la *p*-bromofenilterpiridina (**119**) y la *p*-formilfenilterpiridina (**122**)

La ruta de síntesis más habitual para obtener terpiridinas funcionalizadas incluye la utilización de acetilpiridinas y benzaldehídos sustituidos como productos de partida. Así, la bromofenilterpiridina (tpy-Br) **119** y la formilfenilterpiridina (tpy-CHO) **122** como bloques de construcción ideales para los objetivos del trabajo, se sintetizaron a partir de 2-acetilpiridina **117** y diferentes aldehídos aromáticos **118** y **120**, siguiendo las condiciones que establece la reacción de Kröhnke¹²⁶ (Esquemas 13 y 14).



Esquema 13. Síntesis de la *p*-bromofenilterpiridina **119** siguiendo la metodología de Kröhnke.

El procedimiento para la síntesis de bromoterpiridinas descrito en la literatura consiste,¹²⁶ (Esquema 13), en el calentamiento a reflujo de la 2-acetilpiridina (2 eq) **117** con *p*-bromobenzaldehído **118**, en presencia de hidróxido de potasio (3 eq) y etanol como disolvente, en una primera etapa de reacción como resultado de la primera condensación se formó la respectiva chalcona, la chalcona formada en el medio de reacción, se sometió a

una segunda condensación y en una etapa final de reacción bajo acción de amoníaco, presente también en el medio de reacción, se generó la terpiridina deseada **119**.

El espectro de RMN- ^1H de la terpiridina preparada tpy-Br **119** se encuentra muy bien resuelto debido a la simetría presentada por el sistema, en el cual se muestran las señales de los protones del anillo aromático directamente unido al fragmento terpiridínico como dos dobletes a $\delta = 7.90$ y $\delta = 7.79$ ppm con constantes de acoplamiento $J_{orto} = 7.2$ Hz, los protones del anillo central de piridina aparecen como un singlete a $\delta = 8.71$ ppm, el doblete a $\delta = 8.68$ ppm con $J = 8.0$ Hz corresponde a los protones *orto* del segundo anillo piridínico, la señal de los protones *meta* se observa como un falso triplete a $\delta = 8.06$ ppm, además se observa a $\delta = 7.55$ ppm un doble doblete ($J = 6.1$ Hz) correspondiente a los dos protones *para* del anillo de piridina (Figura 64).

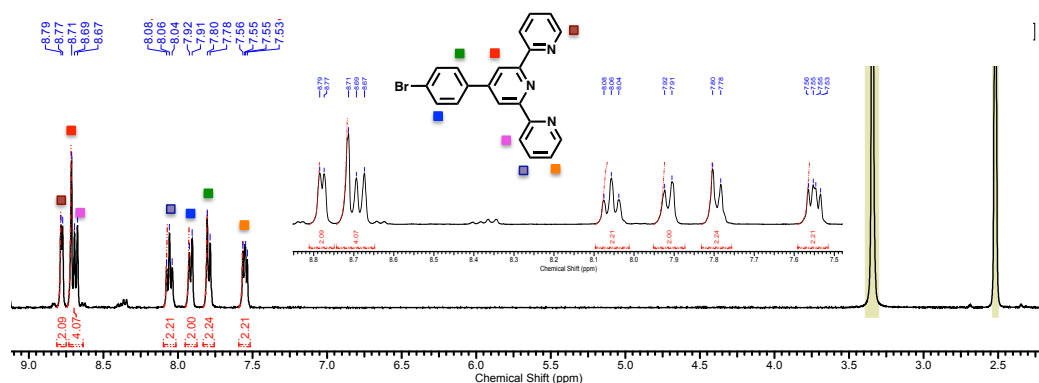
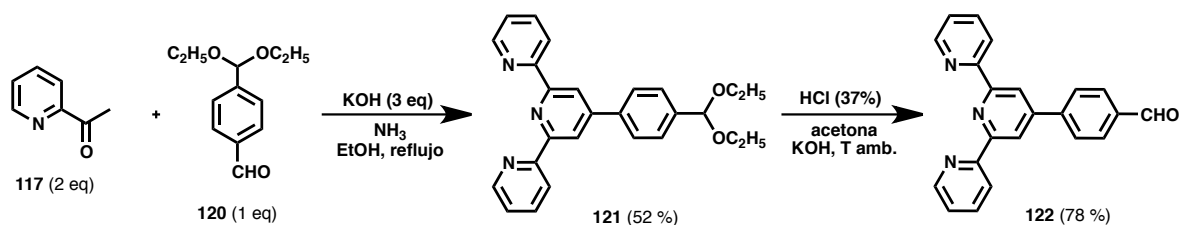


Figura 64. Espectro RMN- ^1H (400 MHz) del compuesto **119** en DMSO- d_6 .

Para la síntesis de la *p*-formilfenilterpiridina **122** fue necesario sintetizar previamente la terpiridina protegida **121**, siguiendo las condiciones establecidas anteriormente, a partir de 2-acetilpiridina **117** y el aldehído protegido **120**. La terpiridina protegida **121** se obtuvo con rendimiento moderado (52 %), una vez aislada y purificada mediante recrystalización de etanol se disolvió completamente en acetona y se trató con HCl al 37 % (Esquema 14).



Esquema 14. Síntesis de la *p*-formilfenilterpiridina **122** mediante la metodología de Kröhnke.

La mezcla resultante se dejó en agitación constante durante 1 hora, el éxito en la desprotección se evidenció por la aparición de abundante precipitado, el cual se lavó con un solución saturada de KOH y agua. El crudo obtenido se purificó mediante recrystalizaciones sucesivas de etanol obteniéndose finalmente un sólido de color blanco.

El espectro de RMN- ^1H del derivado formulado permitió corroborar la obtención del producto, en dicho espectro como señal determinante se puede destacar el singlete a $\delta = 10.13$ ppm característico del protón del grupo formilo (Figura 65).

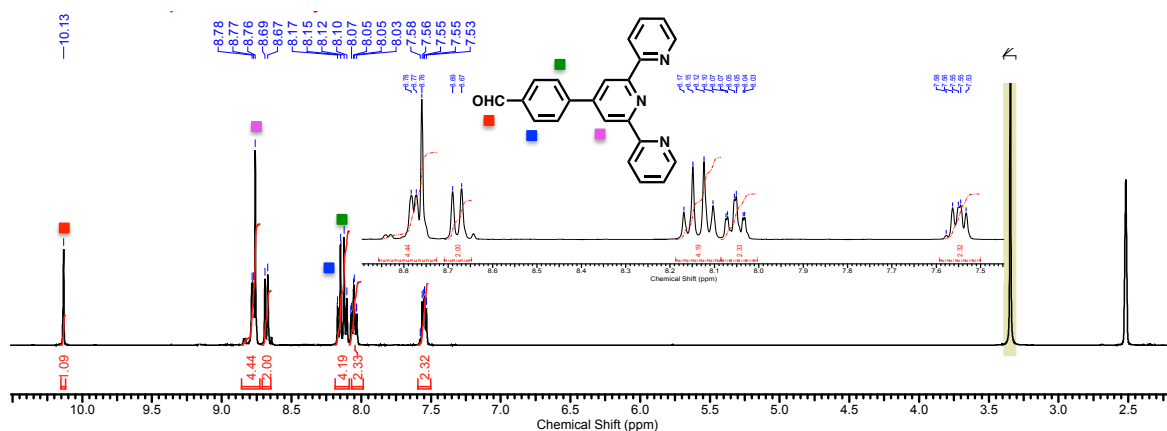


Figura 65. Espectro RMN- ^1H (400 MHz) del compuesto **122** en DMSO- d_6 .

Las demás señales debidas a los protones aromáticos del anillo sustituyente y de los anillos de piridina se visualizan de forma análoga como en el caso de la figura anterior, con la salvedad de que los dobletes debido al acoplamiento *orto* entre los protones del anillo aromático directamente unido a la terpiridina se encuentran solapados con las señales de los protones *meta* del segundo anillo piridínico.

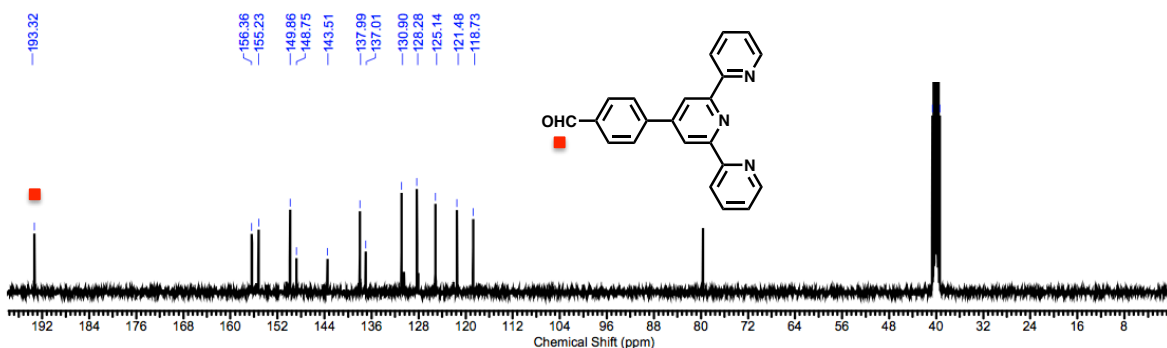
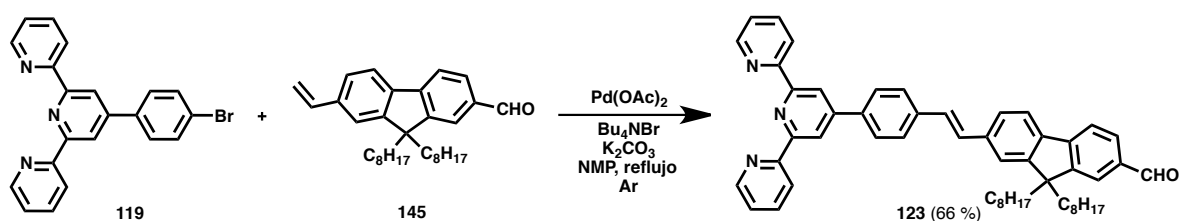


Figura 66. Espectro RMN- ^{13}C (100 MHz) del compuesto **122** en DMSO- d_6 .

A su vez, mediante RMN- ^{13}C se puede identificar el carbono del grupo formilo del anillo aromático unido directamente al sistema terpiridínico a $\delta = 193.3$ ppm (Figura 66).

2.4.1.2.- Síntesis de la diada electroactiva (**123**)

La diada electroactiva **123** se obtuvo a partir de la bromoterpiridina **119** y el vinilfluoreno formilado **145**, la complementariedad funcional presentada por estas dos unidades permitieron el acoplamiento cruzado tipo Heck, para tal efecto se usó acetato de paladio como catalizador, bromuro de tetrabutilamonio como agente de transferencia de fase, carbonato de potasio como base y como disolvente se utilizó *N*-metilpirrolidona (NMP) (Esquema 15). Con objeto de garantizar la obtención del producto con buen rendimiento, el acoplamiento se efectuó usando un exceso del oligómero de fluoreno **145** (2 eq) con respecto a la unidad de terpiridina **119**, la reacción se realizó por calentamiento a reflujo bajo atmósfera inerte. Finalizada la reacción, el residuo se purificó mediante cromatografía de columna usando hexano y acetato de etilo como fases móviles, el producto de interés **123** se obtuvo como un sólido de color amarillo con rendimiento moderado (66 %).



Esquema 15. Síntesis de la terpiridina funcionalizada **123** mediante acoplamiento Heck.

El espectro de RMN- ^1H de **123** destaca la presencia de la señal a $\delta = 10.07$ ppm característica del protón del grupo formilo unido a la porción oligomérica, las señales características de los anillos piridínicos se encuentran en $\delta = 8.75$ - 8.81 ppm y siguen el patrón de desdoblamiento típico como en el caso de la terpiridina precursora **119**. Cabe destacar que las señales debidas a los protones del grupo vinilo se encuentran solapadas con el resto de señales aromáticas tanto del fenilo como del fluoreno, por tanto resulta muy difícil apreciar las constantes de acoplamiento *trans* del sistema conjugado (Figura 67). El espectro de masas tomado por la técnica de impacto electrónico registró el pico de ión molecular con relación m/z 751.

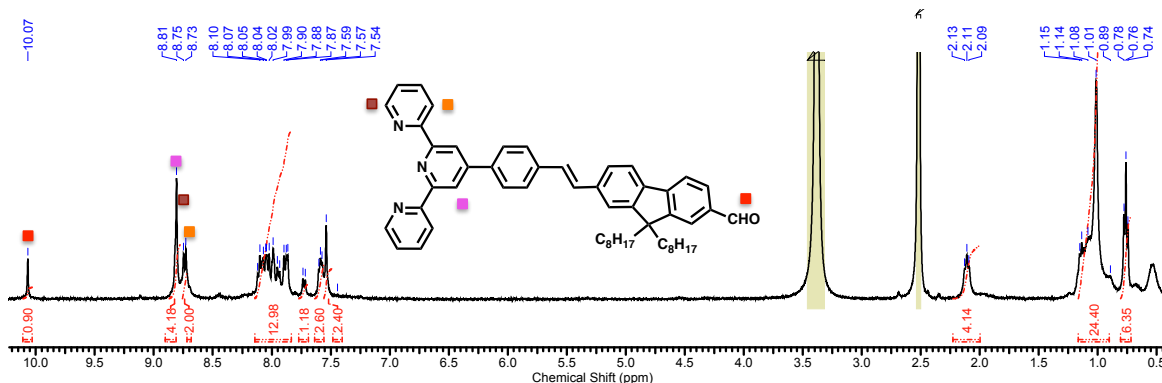
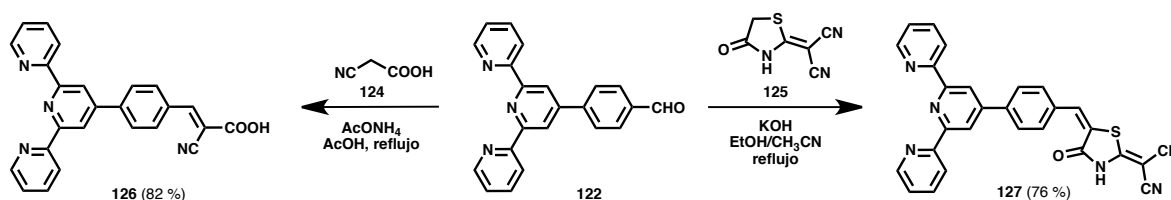


Figura 67. Espectro RMN- ^1H (400 MHz) del compuesto **123** en $\text{DMSO}-d_6$.

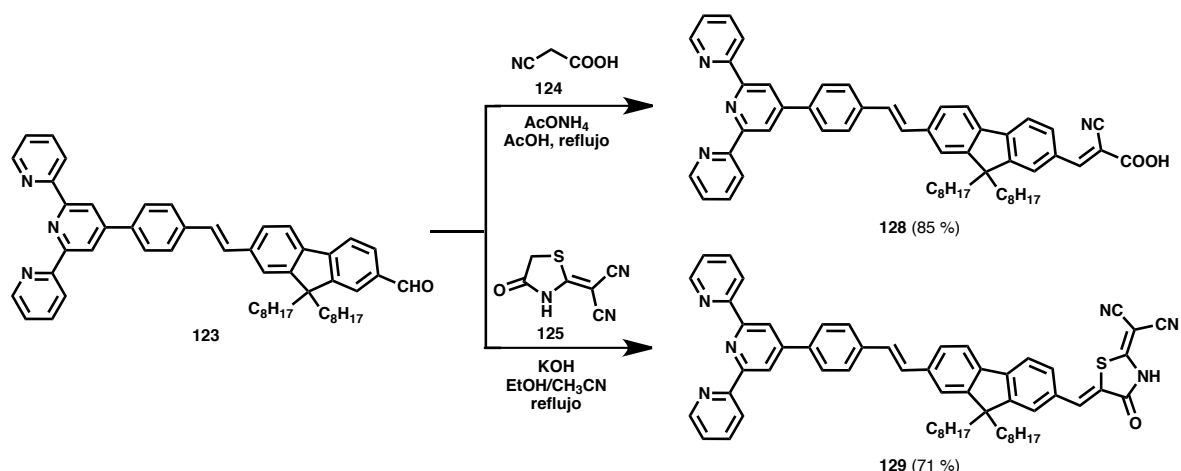
2.4.1.3.- Síntesis de los pigmentos fotoactivos basados en terpiridinas (**126-129**)

La unión covalente de las terpiridinas **122** y **123** y los fragmentos electroaceptores **124** y **125**, permitió la obtención de los pigmentos **126-129** con rendimientos entre 71-85 %. Estas reacciones tipo Knoevenagel se hicieron en medio básico y según lo requerido, para cada caso, se variaron las condiciones de reacción (disolventes y base). De tal manera para la obtención de los compuestos **126**, **128** se usó acetato de amonio como base y ácido acético como disolvente, para la síntesis de los compuestos **127**, **129** se utilizó hidróxido de potasio y una mezcla de etanol/acetonitrilo (3/1) como disolvente (Esquemas 16 y 17). El fragmento electroceptor de la dicianorodanina **125** se obtuvo a partir de la rodanina siguiendo una metodología reportada previamente por nuestro grupo de investigación.¹²⁷



Esquema 16. Síntesis de los pigmentos basados en terpiridinas **126** y **127**.

Las mezclas de reacción se dejaron en calentamiento a reflujo entre 12-20 horas. Al cabo de dicho se enfrió la mezcla de reacción y se llevó hasta sequedad, tras eliminar el disolvente se adicionó agua y los precipitados formados se filtraron y se lavaron sucesivamente con agua, etanol y acetato de etilo, los productos se obtuvieron como sólidos de color blanco.



Esquema 17. Síntesis de los pigmentos basados en terpiridinas **128** y **129**.

Todos los pigmentos basados en terpiridinas **126-129**, se caracterizaron por IR, RMN y espectrometría de masas. Los espectros de IR de los compuestos **126-129** muestran bandas agudas alrededor de 2210-2224 cm⁻¹ y bandas intensas alrededor de 1651-1715 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos CN de cada fragmento electroaceptor y a las vibraciones de tensión de los grupos carbonílicos presentes en su estructura molecular, respectivamente.

Los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C para cada uno de los compuestos muestran los desdoblamientos y el número de señales esperadas. En las figuras 68 y 70 como ejemplos representativos de la serie, se muestran los espectros protónicos de los pigmentos **127** y **128**.

La inclusión del fragmento de dicianorodanina sobre el cromóforo terpiridínico se confirmó mediante sus espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C, los cuales muestran los desdoblamientos y el número de señales esperadas. En el espectro RMN-¹H del derivado **127** se destaca como señal mas importante y que confirma la inclusión de la unidad electroaceptora, la señal singlete del protón metínico a $\delta = 7.61$ ppm, además de las señales de los protones aromáticos de la terpiridina que se encuentran desdobladas de forma análoga al derivado precursor **122**, como ya se discutió anteriormente (Figura 68).

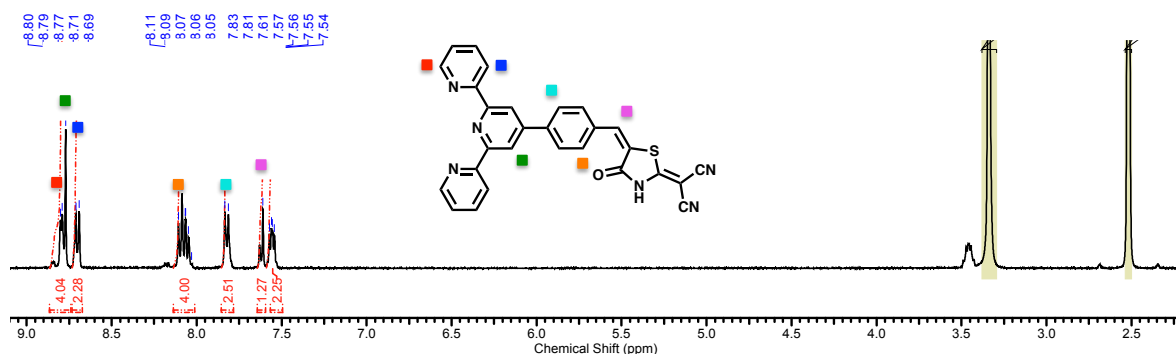


Figura 68. Espectro RMN- ^1H (400 MHz) del compuesto **127** en DMSO- d_6 .

En el espectro RMN- ^{13}C de **127** se observan todas las señales esperadas (Figura 69), se destacan las señales a $\delta = 116.9$ y $\delta = 118.3$ ppm debidas a los carbonos CN de la unidad de dicianorodanina unida al fragmento terpiridínico, la señal debida al carbono metínico responsable de la unión de las dos unidades electroactivas se encuentra a $\delta = 127.4$ ppm, finalmente se pueden destacar las señales a campo bajo a $\delta = 181.0$ y $\delta = 179.9$ ppm correspondientes al carbono carbonílico del sistema y al carbono cuaternario del anillo rodanínico, sustituido por el fragmento dicianovinileno.

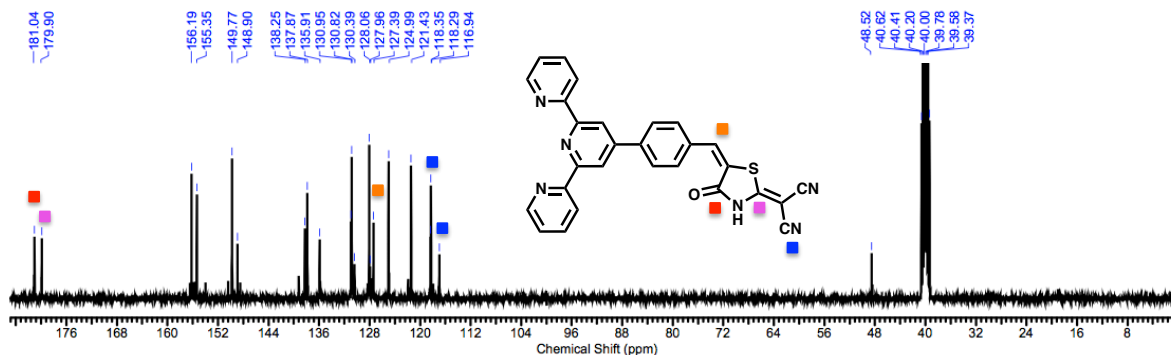


Figura 69. Espectro RMN- ^{13}C (100 MHz) del compuesto **127** en DMSO- d_6 .

Por su parte, el espectro RMN- ^1H del derivado **128** presenta las señales características de los protones de los anillos piridínicos a $\delta = 8.71$ - 8.80 ppm, las señales debidas a los protones del resto oligomérico y de los protones vinilénicos aparecen entre $\delta = 7.48$ - 8.69 ppm, es preciso señalar que dichas señales no se encuentran resueltas debido a que la congestión de esta zona aromática hace que las señales se solapen entre ellas, el resto del espectro se completa con las señales en la zona alifática debido a las cadenas octílicas unidas al fluoreno, a $\delta = 0.77$ ppm se observa un triplete que integra para 6 protones,

correspondiente a los grupos metilo de la cadena, los protones de los grupos metileno del resto de la cadena alifática se observan como dos multipletes a $\delta = 0.86-1.15$ y $\delta = 2.02-2.12$ ppm (Figura 70)

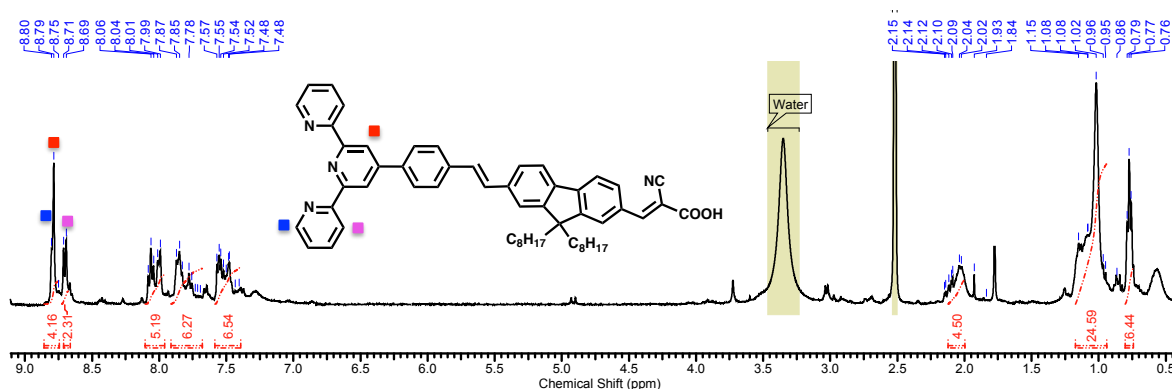
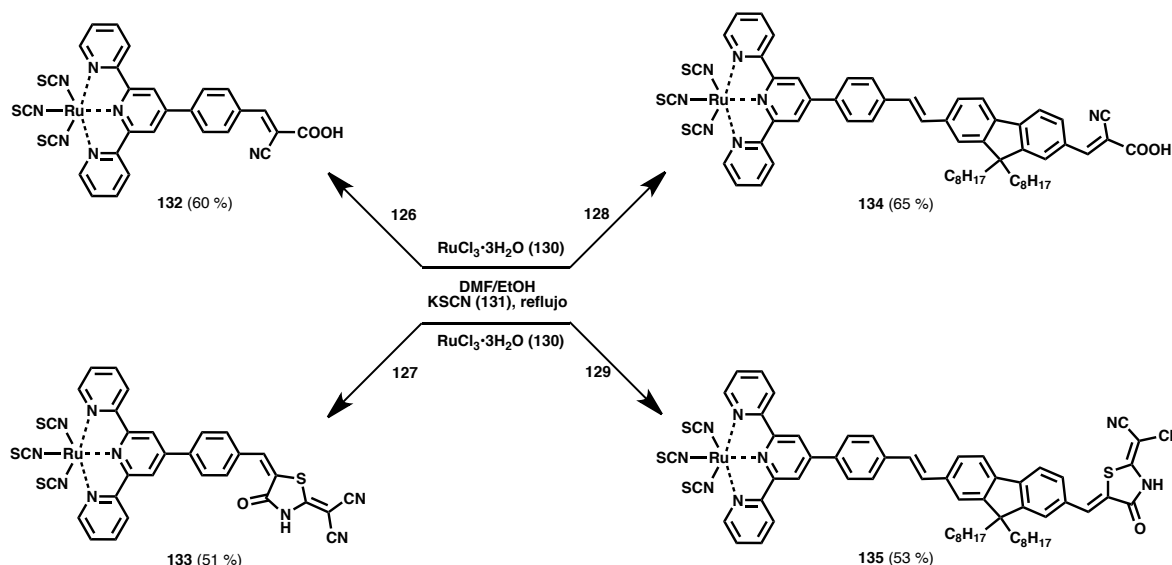


Figura 70. Espectro RMN- ^1H (400 MHz) del compuesto **128** en $\text{DMSO-}d_6$.

2.4.1.4.- Síntesis de los complejos Ru-tpy(SCN) $_3$ (**132-135**)

La síntesis de los complejos de rutenio basados en terpiridinas implicaron reacciones one-pot de los ligandos **126-129** con tricloruro de rutenio $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **130** en *N,N*-dimetilformamida anhidra y etanol absoluto (3/1), seguida por la adición de un exceso de tiocianato de potasio (KSCN) **131** en agua (Esquema 18).



Esquema 18. Síntesis de los complejos de Ru-tpy(SCN)_3 **132-135**.

En la primera etapa, cada mezcla de reacción se dejó en calentamiento a reflujo bajo atmósfera inerte toda la noche, al cabo de este tiempo se dejó alcanzar temperatura ambiente y en una segunda etapa de reacción se adicionó lentamente una solución de tiocianato de potasio en agua (20 eq), la mezcla resultante se calentó a 140 °C por 5 horas adicionales, seguidamente se evaporó el disolvente a presión reducida, se adicionó 15 mL de agua para remover el exceso de KSCN. Se filtró a gravedad y los sólidos obtenidos se lavaron con etanol y acetato de etilo.

Los complejos **132-135**, se aislaron como una mezcla de isómeros, resultantes del patrón de sustitución nucleofílica llevado a cabo sobre el átomo del metal por el tiocianato, el cual por ser un ligando ambidentado se puede coordinar al metal bien sea por el átomo de nitrógeno o por el átomo de azufre. La formación y relación estequiométrica de los isómeros de enlace formados (N-coordinados y S-coordinados) depende en gran medida de la solubilidad y de los factores cinéticos en la formación de cada uno de ellos. En algunos casos, es posible aislar cada isómero dependiendo del grado de solubilidad que presenten y en otros donde no es posible la separación, la relación cuantitativa de cada isómero obtenido se puede determinar mediante resonancia magnética nuclear de protón, sin embargo para nuestro caso fue imposible aislar cada uno de los complejos obtenidos. Así, los complejos obtenidos debido a las dos posibilidades de coordinación (principalmente **132** y **134**) se obtuvieron como sólidos de color negro con rendimientos (51-65%) y se caracterizaron principalmente por espectroscopía infrarroja, espectrometría de masas (MALDI-TOF) y estudios de absorción-emisión.

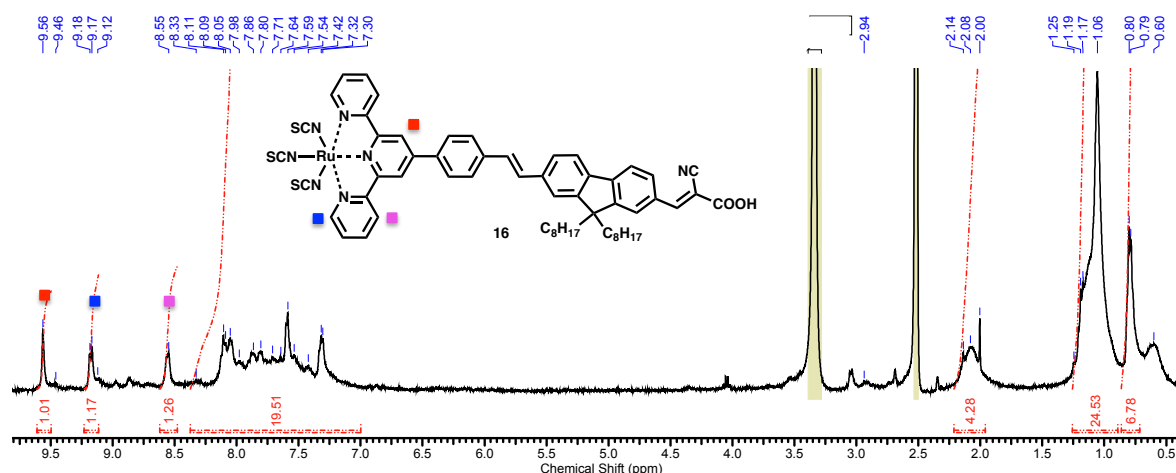


Figura 71. Espectro RMN-¹H (600 MHz) del compuesto **134** en DMSO-*d*₆.

Los espectros de RMN- ^1H no fueron demasiado útiles para la caracterización de los complejos sintetizados, a pesar de que las señales se encuentran en las regiones esperadas, la complejidad de las mismas no permitieron realizar una asignación exhaustiva de cada una de ellas para cada sistema. En la figura 71 se muestra el espectro RMN- ^1H de uno de los complejos mencionados **134**, como se puede apreciar el espectro no muestra señales bien resueltas, esto hecho se puede atribuir al carácter paramagnético del complejo.

Los espectros de infrarrojo de los complejos obtenidos se midieron usando la técnica de pastilla en KBr y se representan en la figura 72. Para los complejos **132** y **134** en particular, se observan bandas anchas alrededor de $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, que son asignadas a la vibración de tensión del grupo hidroxilo de la porción carboxílica de cada complejo. Para todos los casos (**132-135**), en la región comprendida entre $\sim 2055\text{-}2212\text{ cm}^{-1}$ se encuentran una serie de bandas agudas las cuales son atribuidas, por un lado a las vibraciones de tensión de los grupos CN y por otro debidas a los grupos SCN de cada isómero formado. Las bandas agudas de mediana intensidad (mayor energía) a $2200\text{-}2212\text{ cm}^{-1}$ son correspondientes a los modos de vibración de los grupos CN del ácido cianoacrílico (**132**, **134**) y de la diacianorodanina (**133**, **135**). El grupo SCN tiene modos de vibración característicos que dependen de su forma de coordinación con el metal, la relación de isómeros N- y S-coordinados mediante modos νCN han sido considerados siguiendo el diagnóstico hecho por Kohle *et al.*¹²⁸ en el cual se demostró mediante el uso de una muestra que contenía los dos isómeros con relación N:S (79:21%), que la banda νCN del isómero S-coordinado se desplaza a menor energía, con relación a la banda νCN del derivado N-coordinado y que su intensidad depende en gran medida del porcentaje de la relación de isómeros.

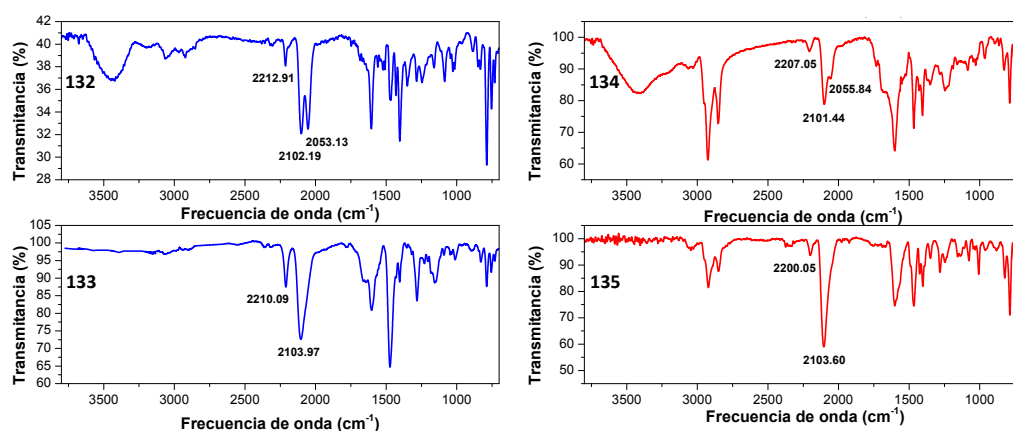


Figura 72. Espectros IR de los complejos $\text{Ru-tpy}(\text{SCN})_3$ **132-135**.

Los espectros IR de los pigmentos con ácido acrílico como aceptor revelan que ambos compuestos **132** y **134** se encuentran como una mezcla de isómeros N- y S-coordinados, con bandas ν_{CN} características de los dos modos de vibración (Figura 72a), las bandas a menor energía $\sim 2053\text{-}2055\text{ cm}^{-1}$ son propias de los modos de vibración del isómero S-coordinado (S-SCN), las bandas agudas de mayor intensidad a $\sim 2101\text{-}2102\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los modos de vibración del isómero N-coordinado (N-NCS), es interesante destacar la menor intensidad de las bandas debidas al isómero S-SCN, según Kohle se atribuye a que este isómero se encuentra en una relación estequiométrica mucho menor que el isómero N-coordinado, el cual es más estable y termodinámicamente favorecido en el proceso de formación.

Por su parte, los espectros IR de los pigmentos con dicianorodanina como fragmento electroceptor muestran que en los derivados **133** y **135**, los grupos isotiocianatos (SCN) se coordinaron única y exclusivamente a través del nitrógeno, originando isómeros N-coordinados, así las bandas resultantes a $\sim 2103\text{ cm}^{-1}$ son debidas a los modos de vibración ν_{CN} de ligando N-NCS coordinado. Los espectros MALDI-TOF para **132-135** mostraron un patrón de relación m/z correspondiente a la pérdida de uno y dos grupos NCS y la distribución isotópica es similar a la establecida para complejos a base de rutenio.

2.4.2.- Estudios de los espectros de absorción y de emisión

Los espectros de absorción electrónica de los complejos $\text{Ru-tpy}(\text{SCN})_3$ **132-135** se obtuvieron en *N,N*-dimetilformamida a temperatura ambiente. Los pigmentos a base de rutenio exhiben dos tipos de bandas de transferencia debidas a los tipos de transiciones que ellas presentan, las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ que originan bandas de transferencia tipo LCCT (ligand centered charge transfer), así como bandas de transferencia de carga del metal al ligando tipo MLCT (metal to ligand charge transfer) debidas a transiciones $4d\text{-}\pi^*$. Las bandas de absorción a energías más bajas representan las transiciones MLCT, mientras que las transiciones energéticamente más exigentes corresponden a las transiciones LCCT.

Como se puede apreciar en la figura 73 los espectros de absorción electrónica de los complejos obtenidos presentan bandas en dos regiones bien definidas. En la primera región (mayor energía) entre longitudes de onda cortas $302\text{-}308\text{ nm}$ (λ_3), se observa para cada sistema una absorción relativamente intensa. Esta absorción se atribuye a una transición $\pi\text{-}\pi^*$ asociada con una banda tipo LCCT entre los anillos piridínicos y los fragmentos electroceptores. Las bandas de absorción menos intensas presentadas a longitudes de onda más largas en la región de $364\text{-}501\text{ nm}$ (λ_1 y λ_2), se asignan como bandas de transferencia de carga MLCT y se deben a la promoción de un electrón de un orbital d del metal a un orbital π^* del ligando más electronegativo.

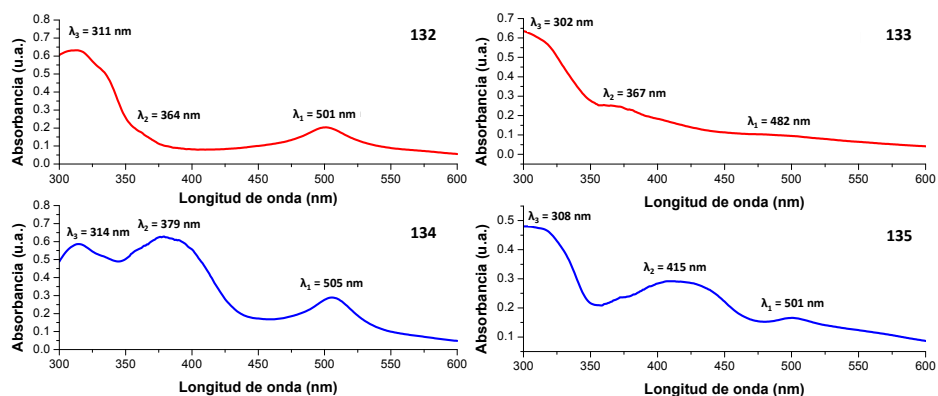


Figura 73. Espectros de absorción UV-Vis de los complejos Ru-tpy(SCN)₃ **132-135**.

Aunque el patrón de absorción de todos los complejos es muy similar, para los complejos **134** y **135** las bandas presentan cierto desplazamiento batocrómico con respecto a sus análogos **132** y **133**, debido a que absorben a más baja energía por la presencia del fluoreno y sus grupos alquilo que le confiere al sistema mayor conjugación, de la misma manera la absorptividad molar presentada para estos derivados, principalmente en la segunda banda de absorción LCCT es ligeramente mayor.

Por otro lado, se hicieron estudios de emisión de cada complejo sintetizado, los estudios de fluorescencia se midieron en disoluciones diluidas de *N,N*-dimetilformamida, a temperatura ambiente, bajo excitación a la longitud de onda de máxima absorción de cada sistema. Con la excepción del pigmento Ru-tpy(SCN)₃ **133**, todos los complejos Ru-tpy(SCN)₃ **132**, **134** y **135** muestran espectros de emisión similares a longitudes de onda moderadamente altas alrededor de 550 nm (Figura 74).

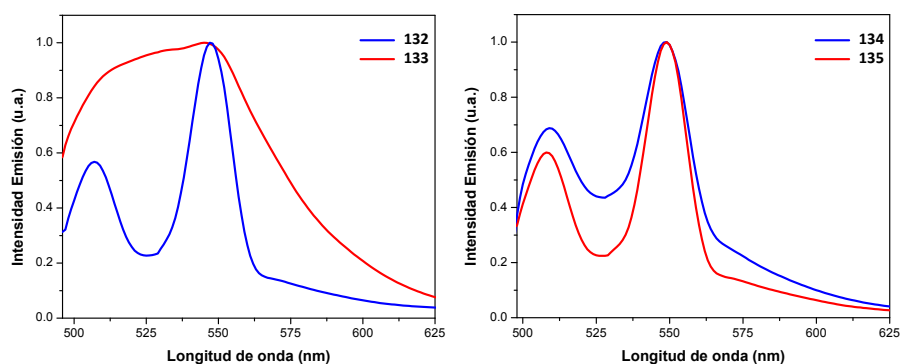


Figura 74. Espectros de emisión de los complejos Ru-tpy(SCN)₃ **132-135**.

La normalización y superposición de los espectros de emisión y de los espectros de absorción son útiles ya que permitieron calcular la longitud de onda del cruce

intersistémico (λ_{int}) de cada espectro, que son indispensables para calcular las energías de punto cero E_{0-0} mediante la relación $E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{int}}$, y así los niveles energéticos HOMO de los complejos sensibilizadores (ver estudio electroquímico).

2.4.3.- Estudios electroquímicos

El comportamiento electroquímico de los nuevos complejos **132-135** se estudió mediante voltamperometría cíclica y de pulso diferencial en *N,N*-dimetilformamida anhidra a temperatura ambiente. Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda electrolítica convencional usando un sistema de tres electrodos compuestos por un electrodo de pseudo-referencia (alambre de Ag), un electrodo de carbono vitrificado como electrodo de trabajo y un electrodo de platino como contraelectrodo. Los voltamperogramas obtenidos permitieron observar potenciales de oxidación y reducción irreversibles, correspondientes a la remoción y adición de electrones de los orbitales HOMO y LUMO de cada ligando. En la figura 75 se muestran los voltamperogramas cíclicos y de pulso diferencial de dos pigmentos representativos **132** y **134**, que muestran en la zona catódica cuatro y cinco ondas de reducción no reversibles, correspondientes a las reducciones monoelectrónicas del rutenio y de los ligandos asociados a cada complejo, junto con estas ondas de reducción características, se observa en la zona anódica una única onda cuasireversible de oxidación correspondiente a los procesos de oxidación de un solo electrón del átomo de metal.

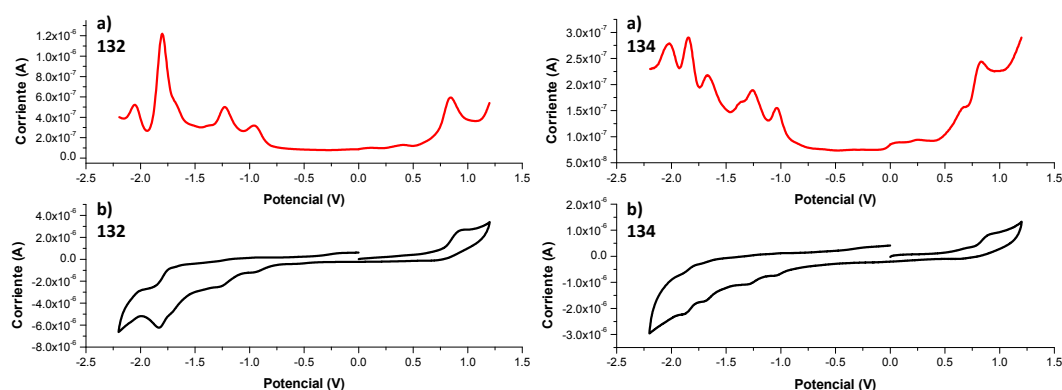


Figura 75. Voltamperogramas de pulso diferencial y cíclicos de *Ru-Tpy(SCN)₃* **132** y **134**.

Los potenciales redox de cada sistema se referenciaron frente al sistema Fc/Fc^+ , las propiedades electroquímicas de todos los pigmentos se reportan en la tabla 5. Los niveles energéticos HOMO y LUMO para los compuestos se calcularon a partir de las medidas electroquímicas, con el ánimo de determinar el alineamiento energético con la banda de conducción del dióxido de titanio (TiO_2) y el electrolito (I^-/I_3^-), comunmente usados en la construcción de las celdas solares DSSCs. Los potenciales de oxidación de cada pigmento

se convirtieron a la escala de referencia NHE siguiendo la expresión $E_{ox} \text{ (HOMO)} = E_p + 0.63 \text{ V}$. Como se mencionó anteriormente, los valores de E_{0-0} se calcularon mediante la intersección de los espectros de absorción y emisión siguiendo la expresión $E_{0-0} = 1240/\lambda_{int}$. El potencial E_{red} vs. NHE se calculó usando la expresión $E_{red} \text{ (LUMO)} = E_{ox} - E_{0-0}$.

Tabla 5. Propiedades electroquímicas de los complejos Ru-tpy(SCN)₃ **132-135**.

Compuesto	$E_{ox}/V \text{ (HOMO)}$ (vs. NHE)	E_{0-0} (eV)	$E_{ox} - E_{0-0}/V \text{ (LUMO)}$ (vs. NHE)	$E_{gap}^{[d]}$ (V)
132	0.85	2.33	-1.48	0.98
133	0.91	2.34	-1.43	0.93
134	0.86	2.34	-1.48	0.98
135	0.88	2.32	-1.44	0.94

[a] E_{gap} es la diferencia energética entre E_{red} de cada pigmento y la CB del TiO₂ (-0.5 V vs. NHE).

Los potenciales de oxidación E_{ox} vs. NHE (HOMO) de los pigmentos Ru-tpy(SCN)₃ **132-135** oscilaron aproximadamente ~0.85-0.91 V (Tabla 5), los cuales son 0.45-0.55 V más altos que el potencial de la pareja redox I_3^-/I^- (~ 0.40 V vs. NHE),¹²⁹ lo cual puede proveer una regeneración eficaz de cada estado oxidado, aunque podría darse el fenómeno de recombinación de carga.

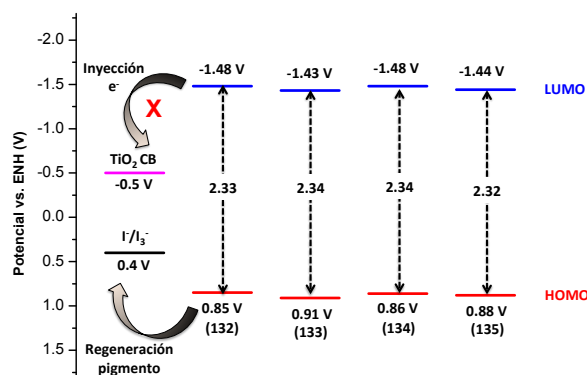


Figura 76. Niveles de energía de **132-135** y materiales usados en la elaboración de celdas DSSC.

El nivel de energía LUMO de los pigmentos se encuentra entre -1.43 y -1.48 V vs. NHE, notablemente más bajos en energía que el nivel de la banda de conducción del TiO₂ (~ -0.5 V vs. NHE),¹³⁰ con una brecha energética bastante alta que oscila entre 0.93-0.98 V. El gran desplazamiento negativo de estos potenciales con respecto al borde de la banda de conducción del TiO₂ y la gran diferencia energética entre los niveles HOMO y LUMO de los pigmentos podría debilitar la fuerza impulsora termodinámica necesaria para la generación de carga así como la efectiva inyección de electrones sobre el TiO₂ (Figura 76).

2.4.4.- Modelamiento molecular

Con el propósito de disponer de mayor información sobre la geometría y propiedades electrónicas de los complejos preparados, se llevaron a cabo cálculos a nivel DFT usando el funcional CAM-B3PLYP y como conjunto de base LanL2DZ.⁶² La figura 77 muestra las estructuras optimizadas y las conformaciones de más baja energía para los complejos Ru-tpy(SCN)₃ **132-135** debidas a los isómeros más estables resultantes de la N-coordinación (N-NCS) sobre el átomo de metal. Como se puede visualizar en la figura 77 los restos oligoméricos muestran ser casi coplanares por si mismo y con respecto a cada núcleo terpiridínico a excepción del derivado **133**, el cual presenta un mayor grado de fluctuación entre el grupo arilo y el anillo central de piridina, debido a que puede hacer interacciones protón-protón y en su conformación más estable este enlace entre el grupo arilo y la terpiridina puede rotar interrumpiendo la planaridad del sistema π -conjugado.

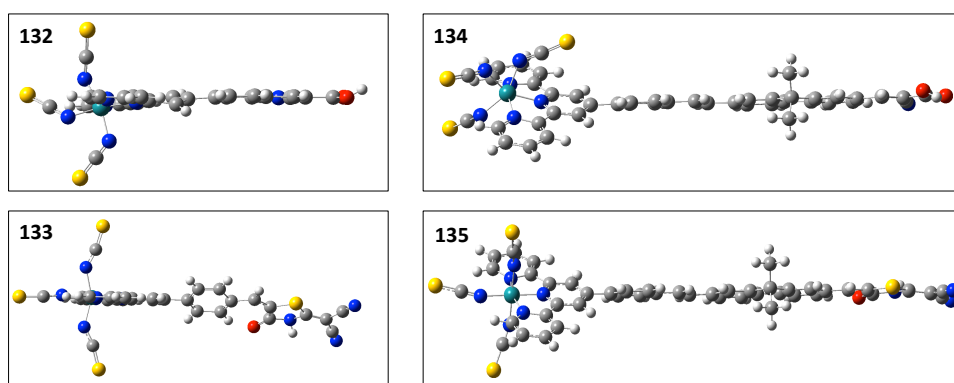


Figura 77. Estructuras optimizadas de mínima energía de los sistemas **132-135**.

Por otro lado, a partir de las estructuras optimizadas se calcularon los niveles de energía de los orbitales frontera de cada sistema estudiado. Los contornos de densidad electrónica de los orbitales HOMO-LUMO y sus valores de energía de cada pigmento se muestran en la figura 78 y en la tabla 6. En todos los casos, el HOMO, como se esperaba, se encuentra bien distribuido sobre el átomo de metal y los grupos tiocianato, y es resultante de una interacción antienlazante entre los orbitales t_{2g} del rutenio y los orbitales π de los ligandos, sin embargo se destaca, que en la mayoría de los casos este orbital también se deslocaliza parcialmente sobre el anillo piridínico y el resto oligomérico, presentando estos últimos una contribución significativa. Para una efectiva sensibilización el HOMO del pigmento debe ubicarse lo más lejos posible de la superficie de las nanopartículas del TiO₂. Además, el nivel de energía HOMO debe ser menor que el del potencial redox del electrolito mediador. Los grupos tiocianatos direccionados hacia el electrolito podrían facilitar la reducción de

los pigmentos oxidados dentro de la celda, a través de la interacción con el electrolito, por lo que es particularmente adecuado para mejorar el rendimiento de las celdas DSSCs.

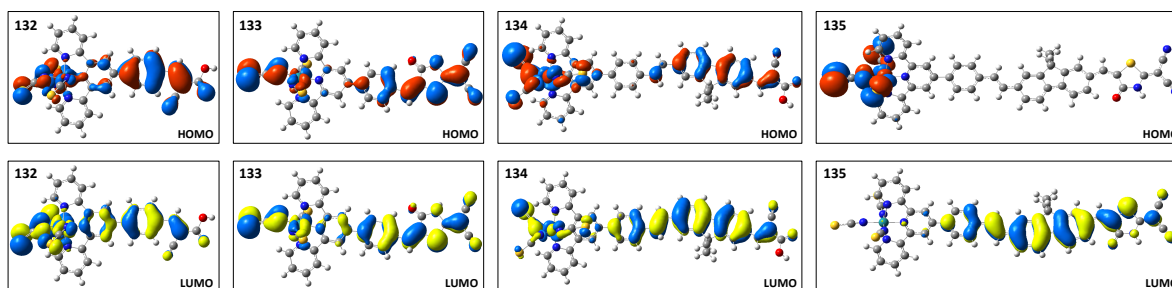


Figura 78. Contornos de densidad electrónica calculadas para el HOMO y LUMO de 132-135.

Por su lado el LUMO se deslocaliza principalmente sobre el resto oligomérico y en menor grado a través de los grupos de anclaje del TiO_2 como grupos carboxílicos y dicianorodanina, esta poca contribución electrónica como hecho relevante sobre los grupos electroaceptores desmejorarían el posible acoplamiento electrónico sobre los estados de la banda de conducción del TiO_2 impidiendo una eficaz inyección electrónica sobre la misma.

Tabla 6. Niveles energéticos calculados (en eV) de los orbitales HOMO y LUMO de 132-135.

Compuesto	HOMO	LUMO	H-L GAP
132	-13.496	-12.527	0.969
133	-14.226	-13.332	0.894
134	-13.106	-12.289	0.817
135	-12.343	-11.553	0.790

2.4.5. Construcción de celdas solares DSSCs y rendimientos fotovoltaicos

La construcción de las celdas DSSCs basadas en los complejos de rutenio $\text{Ru-tpy}(\text{SCN})_3$ como fotosensibilizadores y los estudios fotovoltaicos asociados a cada dispositivo, se llevaron a cabo en el laboratorio de nanomateriales de carbono del Dr Luis Echegoyen (University of Texas at El Paso, USA) bajo la colaboración del estudiante de doctorado Robert Cotta. Las celdas constaron de un contacto eléctrico base, para lo cual se utilizó un electrodo conductor ópticamente transparente de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) sobre vidrio, sobre el cual mediante la técnica Dr Blade se depositó una película de óxido de titanio TiO_2 nanoestructurado. Cada fotosensibilizador se adsorbió sobre el óxido por inmersión en disoluciones de DMF (0.5mM). La celda se completó por un contra-electrodo de FTO platinizado sobre el cual se introdujo el electrolito mediador (I^-/I_3^-). A fin de

evaluar la eficiencia de conversión de energía de los dispositivos construidos con estos fotosensibilizadores, se determinaron las curvas de densidad de corriente vs. potencial para **132-135**, medidas bajo luz solar simulada en condiciones AM 1.5G (Figura 79).

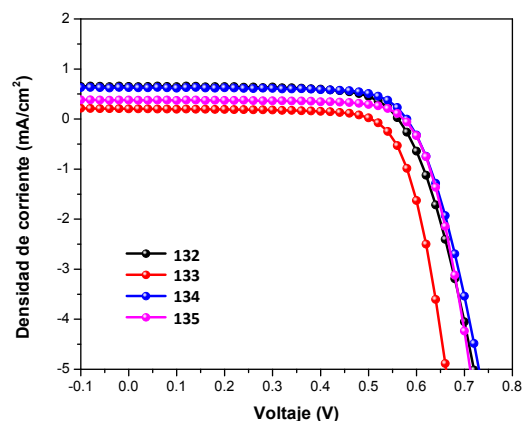


Figura 79. Curvas J-V de las celdas DSSCs basadas en los pigmentos **132-135**.

Las celdas evaluadas exhibieron J_{SC} entre 0.504-0.586 (mA/cm^2), V_{OC} de 0.204-0.682 (V) y FF de 0.602-0.710 (Tabla 7). Desafortunadamente, los valores notoriamente bajos, principalmente, de la densidad de fotocorriente de los dispositivos conllevaron a la obtención de eficiencias de conversión de energía relativamente bajas (0.06-0.26 %). Estos resultados no satisfactorios pueden ser atribuidos a la falta de interacción electrónica entre los orbitales d del semiconductor con el LUMO de cada pigmento. Como se había visto anteriormente en los cálculos teóricos la disposición no efectiva del LUMO sobre los grupos de anclaje conlleva a una deficiencia en la inyección electrónica ya que cada orbital LUMO del pigmento no se encuentra tan cercano a la superficie del semiconductor. De esta manera no habrá la suficiente fuerza energética para que se de un proceso efectivo de inyección y conducción electrónica a través de los electrodos.

Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos de las celdas DSSCs basadas en los pigmentos **132-135**

Compuesto	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
132	0,561	0,652	0,681	0,25
133	0,504	0,204	0,602	0,06
134	0,586	0,682	0,710	0,26
135	0,577	0,381	0,686	0,15

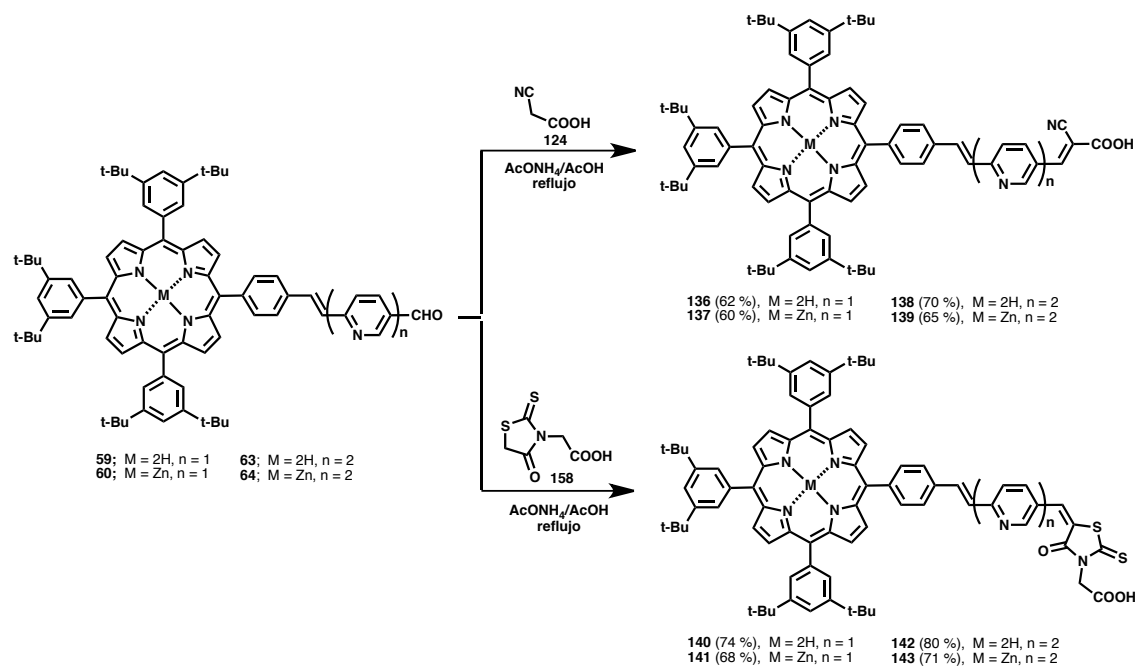
2.5.- ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS (Parte II)

Pigmentos tipo D- π -A basados en TPPs y cables moleculares de oligovinilpiridinas

2.5.1.- Síntesis y caracterización

Como se mencionó en los antecedentes de este capítulo, las porfirinas presentan una serie de propiedades como alta conductividad, bajo gap y excelente estabilidad que lo hacen útil para un gran número de aplicaciones. Por tanto, la obtención de nuevos sensibilizadores π -conjugados que involucren el núcleo porfirínico, ha generado un enorme interés en los últimos años. Por otro lado, los sistemas dador-aceptor han sido objeto de numerosos estudios por ser materiales de interés para su incorporación en dispositivos optoelectrónicos. Con la finalidad de combinar las excelentes propiedades de estos sistemas, se ha sintetizado una serie de pigmentos fotosensibilizadores para DSSCs.

Para llevar a cabo la síntesis de los pigmentos **136-143**, se utilizaron las diadas **59-64** obtenidas y discutidas en el capítulo anterior. El grupo formilo complementario de cada sistema electroactivo permitió realizar reacciones de condensación tipo Knoevenagel con diferentes electroaceptores como el ácido cianoacético **124** y el ácido de la rodanina **158**. Las reacciones de Knoevenagel (Esquema 19) se realizaron mediante calentamiento a reflujo (20-24 horas) en ácido acético y usando acetato de amonio como base.



Esquema 19. Ruta sintética para la obtención de los pigmentos fotoactivos **136-143**.

Todos los pigmentos obtenidos se purificaron por cromatografía de columna en sílica gel, utilizando CH₂Cl₂/CH₃OH (20/1) como mezcla eluyente. Los productos se obtuvieron con buenos rendimientos, para la primera serie de pigmentos **136-139** los rendimientos oscilaron entre 60-70 % y para la segunda serie **140-143** estuvieron alrededor de 68-80 %. La estructura de cada pigmento se elucidó completamente haciendo uso de diferentes técnicas espectroscópicas: IR, RMN-¹H, RMN-¹³C y espectrometría de masas. Los espectros de masas (MALDI-TOF), dieron como resultado la masa molecular de cada pigmento más una unidad [M+H]⁺, para todos los casos estos iones presentaron el perfil isotópico característico. Los espectros de resonancia magnética nuclear mostraron el número de señales esperadas para cada sistema molecular, los patrones de desdoblamiento y el número de señales vistas tanto en RMN-¹H y RMN-¹³C permitieron confirmar inequívocamente cada estructura molecular.

Como ejemplo representativo de la serie **136-139**, en la figura 80 se muestra el espectro de RMN-¹H del pigmento **136**, el cual presenta las señales características de los protones aromáticos de la porfirina junto con las de sus grupos fenilos asociadas a ella, estas señales y las debidas a los protones del anillo piridínico obedecen al patrón de desdoblamiento discutido en la figura 24 del capítulo anterior. Como señales reelevantes que confirman la obtención del producto en mención, se pueden destacar, por un lado, el singlete observado a $\delta = 8.09$ ppm característico del protón metínico resultante del proceso de condensación, y por otro lado la ausencia de la señal alrededor de 10.15 ppm debida al grupo formilo de la diada precursora **59**.

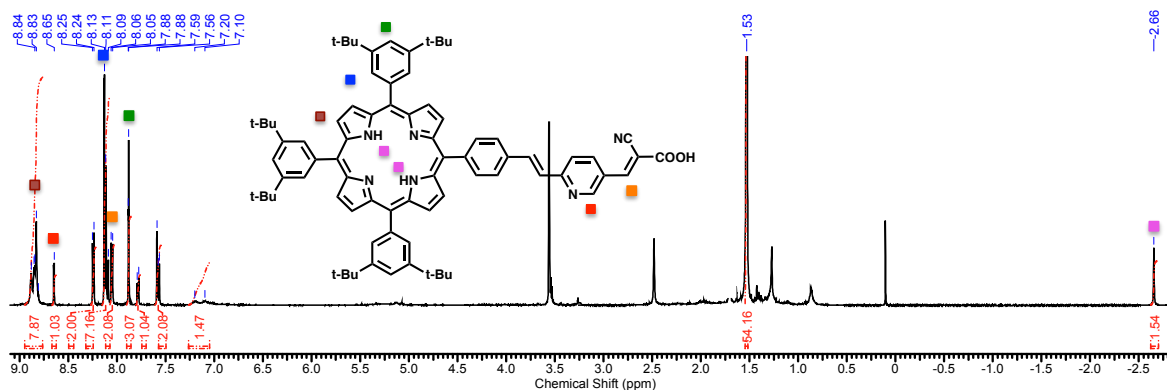


Figura 80. Espectro RMN-¹H (600 MHz) del compuesto **136** en THF-*d*₈.

Por su parte el espectro de RMN-¹H del derivado **141**, que representa la segunda serie **140-143**, muestra el singlete del protón metínico a $\delta = 8.28$ ppm y la señal correspondiente a los protones metilénicos del fragmento rodanínico a $\delta = 4.40$ ppm, como lo más

característico, además de las señales alifáticas y aromáticas del resto de la molécula (Figura 81).

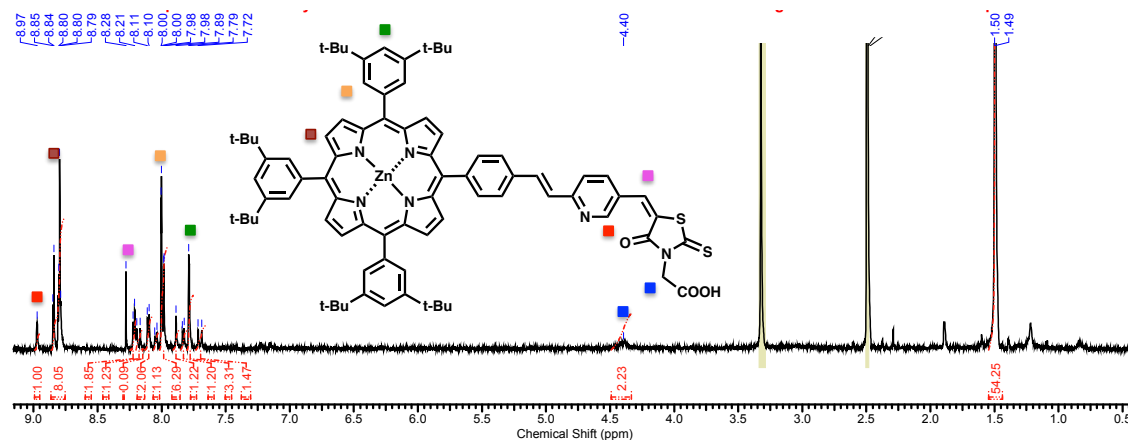


Figura 81. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **141** en $\text{DMSO-}d_6$.

2.5.2.- Estudios de los espectros de absorción y de emisión

Con objeto de interpretar las propiedades fotofísicas de los pigmentos obtenidos y comprobar así la relación existente con los procesos de transferencia electrónica, se midieron los espectros de absorción y emisión de los compuestos **136-143** en disoluciones diluidas de diclorometano. Dichos estudios muestran que los espectros UV-Vis de esta familia de compuestos (Figura 82) son el resultado de la contribución individual de todos y cada uno de los cromóforos electroactivos, destacándose en todos los casos una mayor contribución de los fragmentos de porfirina, indicando que no existe interacción electrónica entre ellos en el estado fundamental.

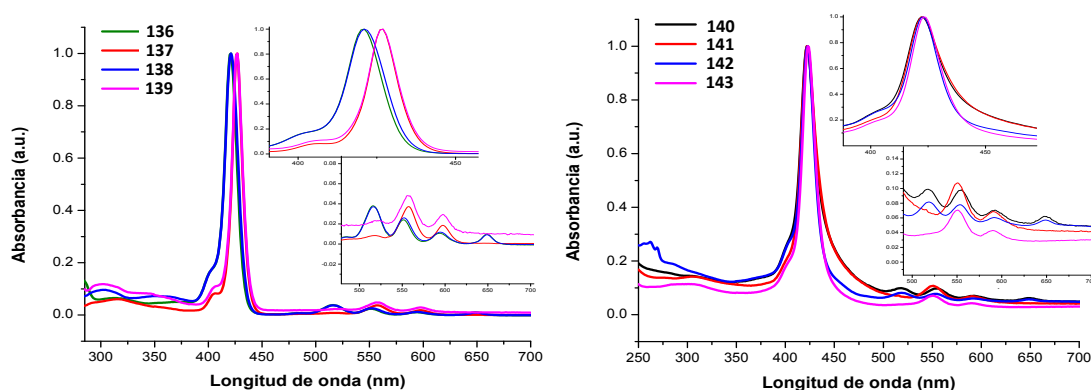


Figura 82. Espectros de absorción UV-Vis normalizados de los compuestos **136-143**.

Las dos familias de pigmentos **136-139** y **140-143** presentan propiedades de absorción similares, máximos de absorción alrededor de 420-427 nm propios de las intensas bandas Soret y bandas de absorción débiles entre 515-597 nm, características de las bandas de absorción Q, típicas para derivados basados en sistemas porfirínicos. Estas bandas son el resultado de transiciones $\pi-\pi^*$ y se pueden explicar en términos de una combinación lineal de las transiciones ejercidas a través de los orbitales HOMO y LUMO del sistema. Además, se observaron bandas de absorción en el rango entre 300-375 nm debido a las transiciones electrónicas de los espaciadores oligoméricos. Dentro de cada serie, los desplazamientos hacia el rojo de las bandas de absorción máxima y las bandas Q vistos para los pigmentos **137**, **139** y **141**, **143** con respecto a sus homólogos, se atribuyen a la presencia del átomo de zinc dentro de la cavidad porfirínica del pigmento, el cual confiere mayor polaridad que desplaza y estabiliza los niveles energéticos en el estado fundamental modificando la brecha energética entre ellos.

Los espectros de fluorescencia se midieron en disoluciones diluidas de diclorometano anhidro y se llevaron a cabo a partir del λ_{max} de absorción de cada pigmento estudiado. Como en el caso de la absorción, los espectros de emisión de cada serie mostraron perfiles característicos similares, presentando máximos de emisión alrededor de 597 nm para el caso de los pigmentos con metal y alrededor de 651 nm para los fotosensibilizadores libres de metal. Una vez más, si se comparan las bandas de emisión de los derivados con metal Zn dentro de la cavidad porfirínica y los derivados libres de metal se visualizan desplazamientos batocrómicos en la longitud de máxima emisión, lo cual se atribuye a la estabilización de los niveles de energía en el estado excitado debida a las diferencias de polaridad de cada uno de los sistemas (Figura 83).

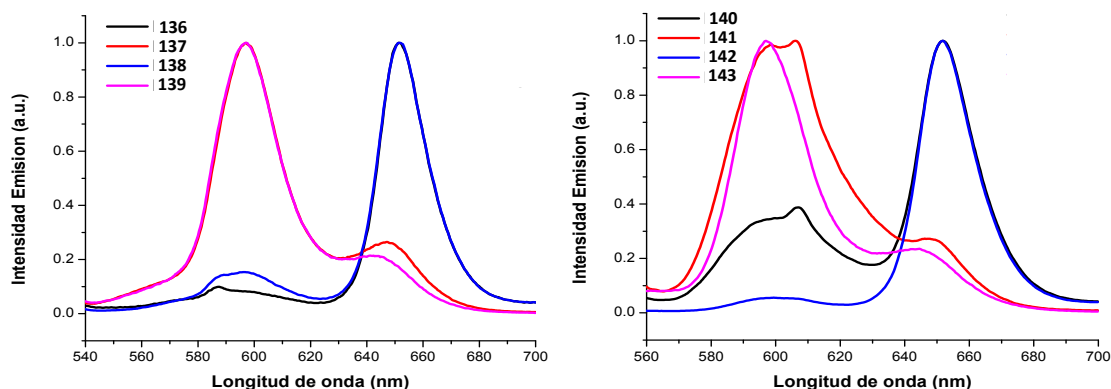


Figura 83. Espectros de emisión de los compuestos **136-139** y **140-143**.

En la figura 84, a manera de ejemplo se muestra la superposición de los espectros normalizados de absorción y emisión de los compuestos **137** y **139**, a partir del cruce espectral de cada espectro se determinó la longitud de onda de punto cero la cual fue indispensable para calcular las energías de punto cero E_{0-0} y así los niveles energéticos HOMO de los sensibilizadores obtenidos. (ver estudio electroquímico).

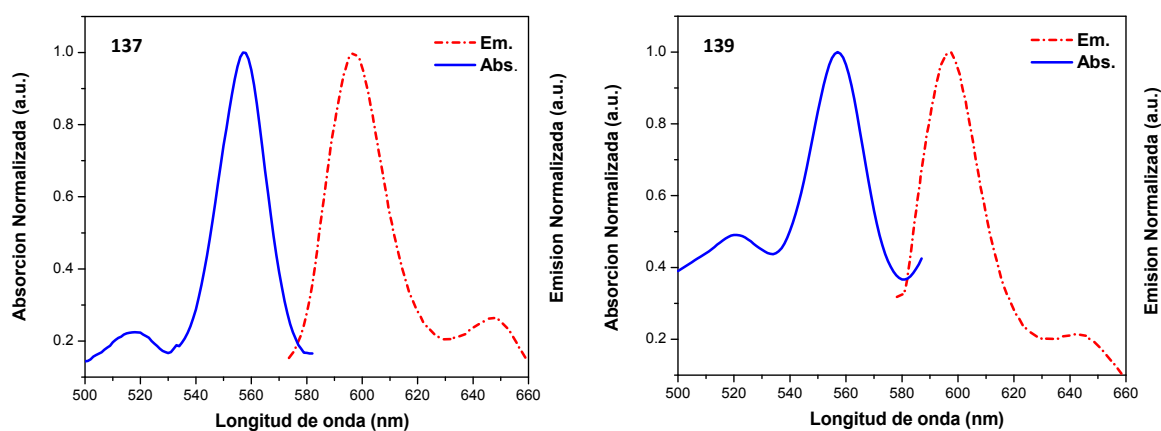


Figura 84. Superposición de espectros de absorción y emisión de los compuestos **137** y **139**.

2.5.3.- Estudios electroquímicos

Con el fin de determinar las propiedades electroquímicas de los compuestos sintetizados, se estudiaron las propiedades rédox de los pigmentos **136-143** mediante voltametría cíclica a temperatura ambiente en diclorometano anhidro como disolvente y usando hexafluorofostato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) como electrolito soporte. Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda electrolítica convencional usando un sistema de tres electrodos compuestos por un electrodo de pseudo-referencia (alambre de Ag), un electrodo de carbono vitrificado como electrodo de trabajo y un electrodo de platino como contraelectrodo.

Los derivados **136-143** muestran comportamientos electrónicos cuasi-reversibles tanto en la zona catódica como en la anódica con ondas de reducción y oxidación características para este tipo de sistemas. En la figura 85 se visualizan los voltamogramas cíclicos para algunos de los derivados estudiados, particularmente los pigmentos sin metal **136**, **142** muestran una sola onda de oxidación debida a los procesos monoelectrónicos de oxidación de la porfirina, con respecto a la zona catódica muestran dos y tres potenciales característicos de la reducción, por un lado de los anillos porfirínicos y por el otro de los grupos electroaceptores asociados a cada uno de los sistemas en estudio (ácido cianoacrílico, ácido de la rodanina).

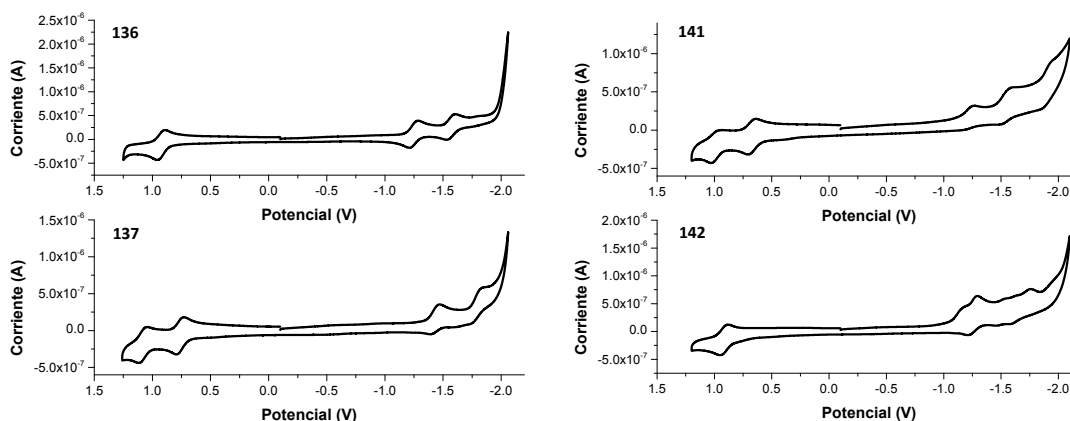


Figura 85. Voltamperogramas cíclicos de los compuestos **136-137** y **141-142**.

Para los derivados con metal **137** y **141** se observan dos ondas de oxidación cuasi-reversibles, propias de la remoción de electrones de la porfirina con Zn(II). Todos estos potenciales de óxido-reducción se reportan frente a un estándar interno de ferroceno y las propiedades electroquímicas de cada sistema se resumen en la tabla 8. Las medidas electroquímicas permitieron calcular los niveles energéticos HOMO y LUMO de cada sensibilizador, con objeto de evaluar la alineación energética en relación a la banda de conducción del dióxido de titanio y los niveles energéticos del electrolito soporte dentro de las DSSCs.

Tabla 8. Propiedades electroquímicas de los pigmentos **136-143**

Compuesto	E_{ox}/V (vs. ENH)	E_{0-0} (eV)	$E_{ox} - E_{0-0}/V$ (vs. ENH)	$E_{gap}^{[a]}$ (V)
136	1.09	1.99	-0.90	0.40
137	0.93	2.15	-1.22	0.72
138	1.08	2.01	-0.93	0.43
139	0.91	2.13	-1.22	0.72
140	1.11	1.99	-0.88	0.38
141	0.97	2.17	-1.20	0.70
142	1.16	2.00	-0.84	0.34
143	1.02	2.14	-1.12	0.62

[a] E_{gap} es la diferencia en energía E_{red} de los pigmentos y el nivel CB del TiO_2 (-0.5 V vs. NHE).

El nivel energético HOMO de cada pigmento se determinó a partir de sus potenciales de oxidación y se convirtió a la escala de referencia NHE haciendo uso de la expresión E_{ox} (HOMO) = $E_p + 0.63$ V. Por su parte, los niveles energéticos LUMO se calcularon a partir

de la expresión $E_{\text{red}}(\text{LUMO}) = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$, donde los valores E_{0-0} se determinaron de la intersección de los espectros de absorción y emisión normalizados siguiendo la expresión $E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{int}}$.

Como se puede visualizar en la tabla 8, los valores energéticos HOMO y LUMO son convenientes para una eficaz sensibilización, en mayor o menor grado para cada uno de los pigmentos. Los niveles de energía HOMO presentan potenciales alrededor de ~ 0.91 - 1.16 V vs. NHE, que son mayores a los de la pareja redox I_3^-/I^- (~ 0.40 V vs. NHE),¹²⁹ lo cual indica una regeneración eficaz de cada estado oxidado. Mientras tanto el nivel de energía LUMO se encuentra en torno a ~ 0.88 - 1.22 V vs. NHE, más bajo que el nivel de energía de la banda de conducción del TiO_2 (~ 0.5 V vs. NHE),¹³⁰ con una brecha energética que oscila entre 0.34 - 0.72 V. De esta manera y suponiendo que una brecha de energía de 0.2 eV es necesaria para la inyección eficiente de electrones, estas fuerzas impulsoras son lo suficientemente adecuadas para la efectiva inyección de electrones sobre la banda de conducción del TiO_2 (Figura 86).

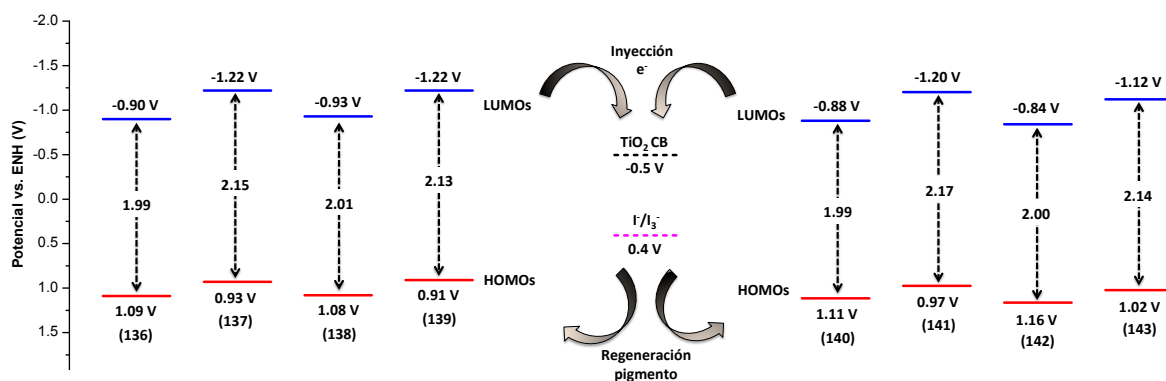


Figura 86. Niveles de energía de **136-143** y materiales usados en la elaboración de celdas DSSCs.

2.5.4.- Modelamiento molecular

En orden a racionalizar los resultados anteriormente descritos y con el objeto de complementar el estudio de las propiedades electrónicas de los pigmentos fotosensibilizadores obtenidos **136-143**, así como su posible aplicación en la construcción de DSSCs, se han llevado a cabo una serie de cálculos teóricos a nivel DFT. En primera instancia se obtuvieron las estructuras optimizadas en el estado fundamental de todos los sistemas, usando 6-31G como conjunto de bases y CAM-B3LYP como función híbrida.⁶² A partir de las estructuras de mínima energía se calcularon la energía y los contornos de densidad electrónica para los orbitales HOMO y LUMO, respectivos. Para cada una de las

estructuras optimizadas se analizaron cambios conformacionales sin detectar variaciones energéticas significativas. Con objeto de evaluar la conjugación π y la planaridad de cada sistema aromático, se determinaron los ángulos diedros entre el macrociclo de porfirina y el grupo fenilo que lo sustituye en una de sus posiciones *meso*, para todos los sistemas se encontraron ángulos diedros casi perpendiculares entre el macrociclo y el grupo fenilo que lo sustituye, con un ángulo de inclinación alrededor de 68° , lo cual se racionaliza por la presencia de un posible impedimento estérico entre los hidrógenos β -pirrólicos del anillo de porfirina y los hidrógenos *orto* de los grupos arilo. Los cables moleculares de vinilpiridina, independientemente de su longitud (monómeros y/o dímeros) mostraron ser coplanares con respecto al grupo fenilo que funciona como conector directo sobre el núcleo porfirínico (Figura 87).

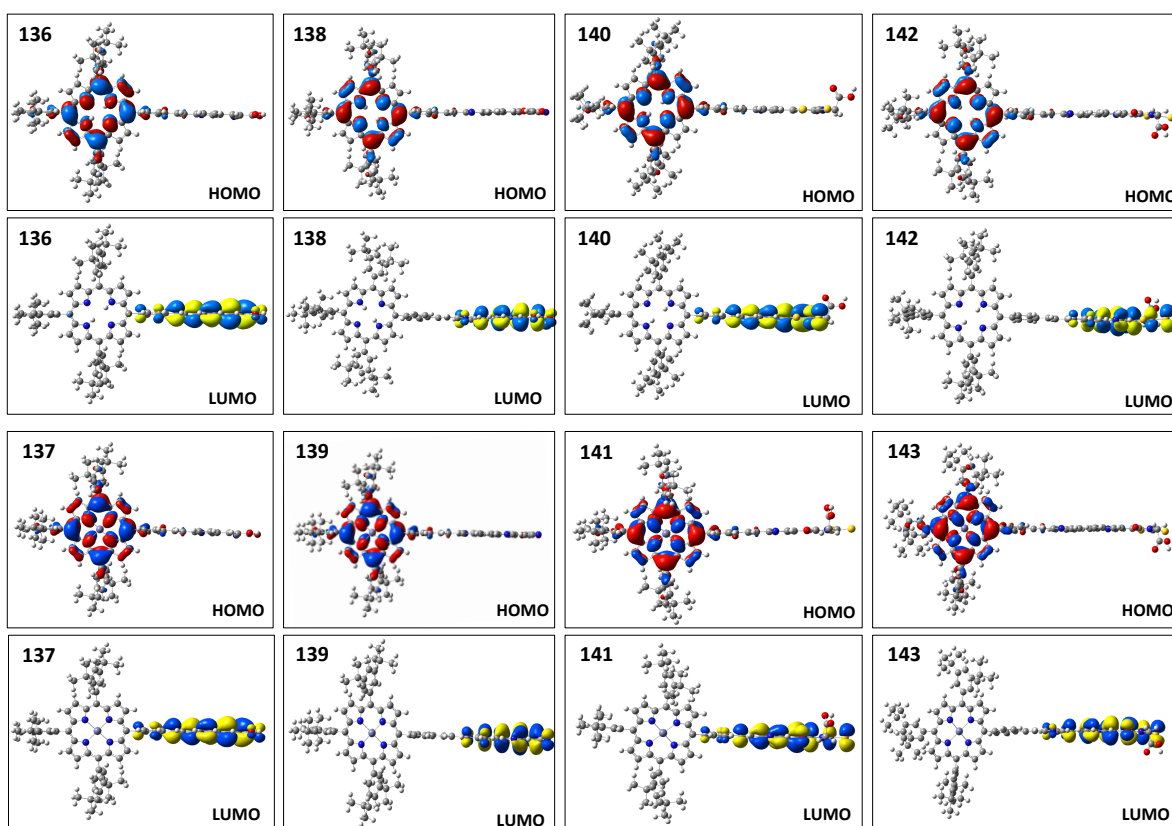


Figura 87. Contornos de densidad electrónica HOMO y LUMO para **136-143**.

La figura 87 muestra la composición de los orbitales atómicos de frontera HOMO y LUMO de los pigmentos **136-143**. En todos los casos, como se esperaba, el HOMO se encuentra bien centrado y distribuido alrededor del macrociclo porfirínico, mientras el LUMO se distribuye principalmente sobre los fragmentos electroaceptores con una contribución

significativa del cable molecular, que varía dependiendo de la longitud del mismo, se observa mayor contribución en los sistemas **136**, **137** y **140**, **141** que corresponden a monómeros de vinilpiridina, este hecho sugiere que posiblemente la eficacia en la comunicación electrónica entre los dos fragmentos electroactivos este gobernada por la longitud y naturaleza del cable molecular. Las topologías y niveles energéticos de los orbitales moleculares encontrados (Tabla 9) junto con su distribución alrededor de los fragmentos electroactivos permiten catalogar que cada sistema presenta un comportamiento *push-pull* característico, que eventualmente convertiría a estos sistemas en posibles fotosensibilizadores para celdas DSSCs.

Tabla 9. Niveles energéticos calculados (en eV) de los orbitales HOMO y LUMO de **136-143**.

Compuesto	HOMO	LUMO	H-L GAP
136	-5.851	-1.873	3.978
137	-5.944	-1.866	4.078
138	-5.742	-1.908	3.834
139	-5.908	-1.902	4.006
140	-5.819	-1.945	3.874
141	-5.912	-1.963	3.949
142	-5.797	-1.948	3.849
143	-5.862	-1.946	3.916

2.5.5.- Construcción de celdas solares DSSCs y rendimientos fotovoltaicos

Debido a las importantes características electrónicas de cada uno de estos sistemas moleculares, se usaron como fotosensibilizadores para la elaboración de DSSCs. Los dispositivos se elaboraron siguiendo la misma metodología de la sección anterior, con la salvedad de que cada pigmento se depositó sobre el dióxido de titanio y el vidrio conductor mediante inmersión en disoluciones (0.3mM) de EtOH/THF. Las curvas de densidad de fotocorriente vs. potencial de los DSSCs basados en los pigmentos **136-143** se muestran en la figura 88 y las variables de rendimiento fotovoltaico como J_{sc} , V_{oc} , FF y η se reportan en la tabla 10. Las eficiencias de conversión de energía (PCE) bajo iluminación con luz solar simulada estándar AM 1.5G (100 mW/cm²) fueron de 0.18-0.95 %.

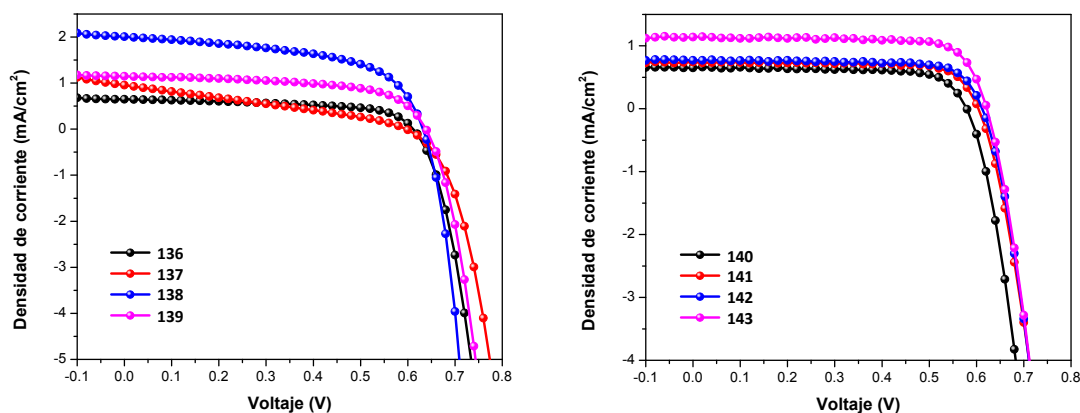


Figura 88. Curvas PV de los dispositivos solares basados en los pigmentos **136-143**.

La disposición estructural de los orbitales HOMO y LUMO de los sensibilizadores **136-143** evaluada mediante el modelamiento molecular a nivel DFT, nos induce a pensar que los bajos rendimientos vistos para los dispositivos basados en estos sensibilizadores son debido a criterios cinéticos mas no a criterios termodinámicos (energéticos) ya que los niveles energéticos de estos orbitales se encuentran energéticamente favorecidos tanto para una inyección electrónica eficaz como una regeneración del pigmento oxidado (tras la fotoexcitación) causada por el electrolito mediador redox.

Además, como se explicó brevemente en la sección 2.1.2, la eficiencia de las DSSCs depende de la optimización de cada uno de los procesos de transferencia electrónica interfacial. Estos procesos deben ser favorecidos no sólo termodinámicamente, mediante la ubicación correcta de los niveles energéticos de los orbitales HOMO y LUMO de cada fotosensibilizador, también cinéticamente, ya que dentro del proceso electrónico existen reacciones competitivas como la recombinación de cargas, que en última instancia, determinan el rendimiento del dispositivo.

Tabla 10. Parámetros y rendimiento fotovoltaico de las DSSCs basadas en los pigmentos **136-143**

Compuesto	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
136	0.64	0.59	0.69	0.26
137	0.96	0.58	0.30	0.16
138	2.08	0.66	0.69	0.95
139	1.14	0.62	0.26	0.18
140	0.65	0.59	0.72	0.28
141	0.81	0.60	0.76	0.37
142	0.76	0.61	0.75	0.35
143	1.19	0.62	0.76	0.56

Por otra parte, los grupos fenilo unidos en la posición *meso* y que conectan el sistema oligomérico a la porfirina actúan como nodos que rompen la conjugación y generan una barrera de potencial debido al grado de inclinamiento mostrado entre ellos y el núcleo de porfirina. En consecuencia, el LUMO de la molécula no interacciona fuertemente con las nanopartículas de TiO₂. Por otra parte, la posible agregación de cada porfirina inducida favorablemente por los apilamientos π - π fuertes puede resultar en rendimientos de inyección electrónica bajos debido a la desactivación del estado excitado, como consecuencia de esto se obtienen densidades de fotocorriente bajas que es un parámetro que depende fundamentalmente de los criterios cinéticos dentro del dispositivo.

Teniendo en cuenta la problemática descrita para la aplicación de estos fotosensibilizadores, se diseñaron nuevos pigmentos porfirínicos en donde se ha modificado el núcleo de porfirina mediante la funcionalización en las posiciones *meso* por grupos con grandes cadenas octílicas que eviten la agregación molecular, además se ha introducido un grupo coodador de electrones como la difenilamina y la unión del resto oligomérico se ha efectuado a través de un doble enlace para evitar la libre rotación que impide una fuerte comunicación electrónica entre los fragmentos fotoactivos del pigmento. La síntesis, estudio electrónico y aplicación de estos fotosensibilizadores en DSSCs se describe en la siguiente sección.

2.6.- ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS (Parte III)

Pigmentos D- π -A con difenilaminoporfirinas ancladas a diferentes electroaceptores mediante cables moleculares de vinilfluoreno y viniltiofeno

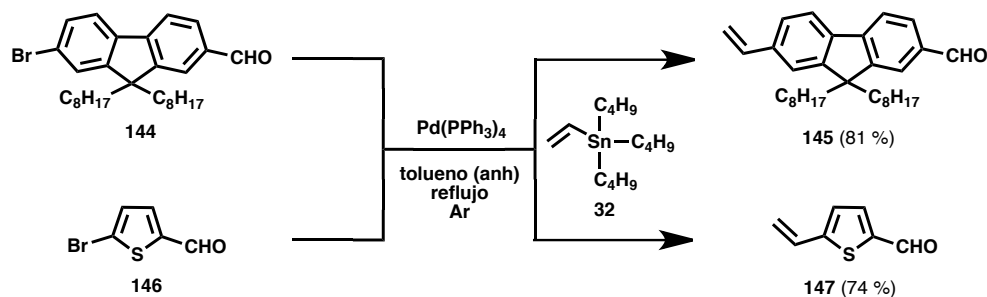
2.6.1.- Síntesis y caracterización

En primer lugar se describirá la síntesis de los cables moleculares π -conjugados funcionalizados con grupos vinilos terminales mediante la reacción de acoplamiento cruzado de tipo Stille, posteriormente se describirá la obtención de diadas fotoactivas mediante la unión covalente de los cables moleculares con las porfirinas bromoderivadas por medio de reacciones de acoplamiento cruzado tipo Heck. Finalmente, se describirá la síntesis de los pigmentos fotosensibilizadores D- π -A que involucran reacciones de condensación tipo Knoevenagel en medio básico.

2.6.1.1.- Síntesis de cables moleculares (145-147)

La síntesis de los espaciadores vinílicos de fluoreno y tiofeno **145** y **147** se llevó a cabo siguiendo una ruta sintética que involucró acoplamientos cruzados de Stille entre los bromo-derivados **144**, **146** y tributilvinilestano **32**, las reacciones de acoplamiento se hicieron en tolueno anhidro usando como catalizador tetrakis(trifenil)fosfina paladio (0) en una relación 10 mol % con respecto a **144** y **146**, (Esquema 20).

El derivado monoformilado **144**, se obtuvo a partir de dibromofluoreno mediante una monoformilación controlada estequiométricamente, a través del intermedio litiado y como agente formilante DMF según metodologías reportadas previamente.¹³¹



*Esquema 20. Síntesis de los cables moleculares **145** y **147** por acoplamientos cruzados de Stille.*

La caracterización de **145** y **147** se efectuó por métodos espectroscópicos, donde la característica más significativa en los espectros de RMN- ^1H es la señal alrededor de $\delta =$

10.04 ppm que corresponde al protón del grupo formilo de cada molécula, tal y como se aprecia en el espectro del oligómero **145** (Figura 89), y las señales de los protones vinílicos que aparecen como un doblete y dos dobletes con constantes de acoplamiento $J = 11.0$ Hz, $J = 17.8$ Hz y $J = 11.7$ Hz, cada uno de ellos integrando para un solo protón a $\delta = 5.30$, $\delta = 5.84$ y $\delta = 6.81$ ppm.

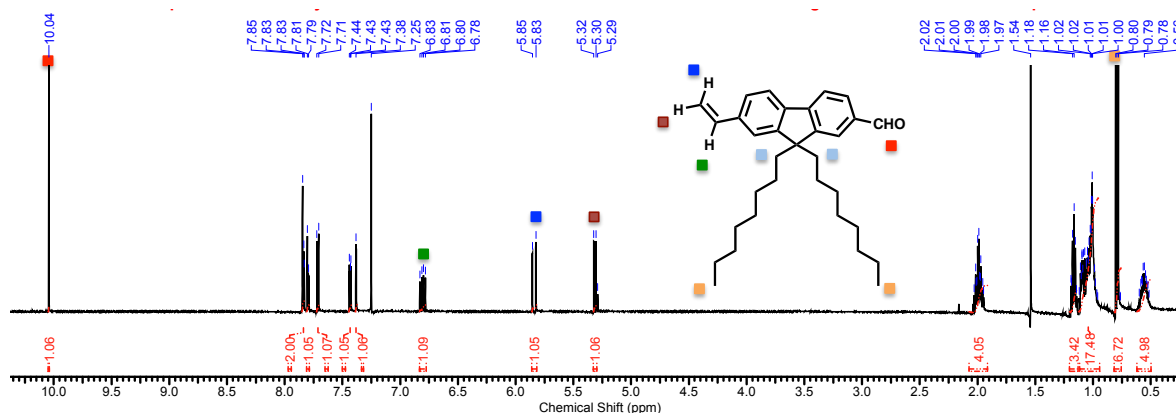


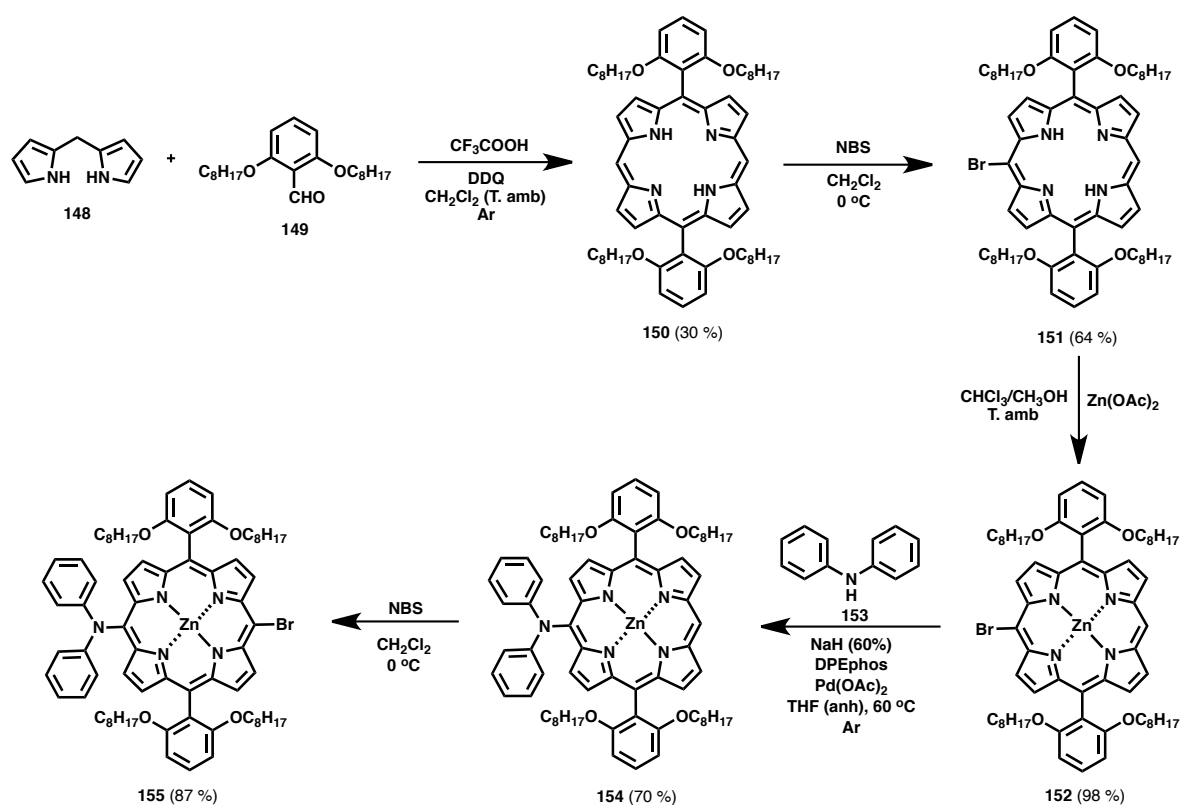
Figura 89. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **145** en CDCl_3 .

2.6.1.2.- Síntesis del dador molecular basado en la porfirina (**155**)

Una vez obtenidos los monómeros **145** y **147**, se procedió a la síntesis de la porfirina **155** como unidad dadora con una funcionalidad complementaria que permitiese su acoplamiento a cada monómero mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Heck catalizadas por paladio. Para ello se prepararon diferentes porfirinas precursoras que condujeron a su síntesis final (Esquema 21).

La síntesis de la metaloporfirina **155** funcionalizada en dos posiciones *trans-meso* con difenilamina y bromo se llevó a cabo siguiendo una metodología sintética en cuatro pasos. El primer paso para el desarrollo de la ruta sintética descrita en el esquema, resultó ser la síntesis de la porfirina simétrica **150**, la cual se llevó a cabo en diclorometano anhidro, haciendo reaccionar el dipirrolometano **148** con el 3,5-di-octoxibenzaldehído **149** de acuerdo con las condiciones descritas por Grätzel *et al.*¹¹⁹ Esta porfirina se obtuvo con un rendimiento de (30%) y se caracterizó por los métodos espectroscópicos habituales, coincidiendo con los datos descritos en la bibliografía. Una vez caracterizada la porfirina **150**, el posterior tratamiento con NBS en diclorometano condujo a la bromo-porfirina **151** con buen rendimiento (64%), subsecuentemente el tratamiento de **151** con $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ permitió la obtención de la metaloporfirina **152** de manera cuantitativa, dicho proceso de metalación se siguió por espectrometría de masas (MALDI-TOF) y se confirmó mediante

RMN-¹H por la desaparición del singlete a $\delta = -3.02$ ppm de los protones pirrólicos internos del anillo. La funcionalización en posición *meso* de la metaloporfirina **152** con difenilamina condujo a la obtención de la difenilaminoporfirina **154**, esta funcionalización se efectuó mediante una reacción de Ullman, catalizada por acetato de paladio Pd(OAc)₂. Finalmente y con el objeto de introducir en la posición *meso* restante un grupo funcional complementario que permita el acoplamiento cruzado del sistema dador y los respectivos oligómeros, se trató la porfirina derivada **154** con NBS en diclorometano anhidro, esto conllevó a la obtención de la porfirina funcionalizada deseada **155**, la desaparición de la señal a $\delta = 10.13$ ppm en RMN-¹H, debida al protón de la posición *meso* del anillo confirmó la obtención del producto deseado.



Esquema 21. Ruta sintética para la obtención de la difenilaminoporfirina **155**.

Como se ha mencionado, todas las porfirinas obtenidas se caracterizaron por técnicas espectroscópicas principalmente IR, RMN-¹H, RMN-¹³C y espectrometría de masas. Para todos los casos los espectros de masas (MALDI-TOF) evidenciaron los perfiles isotópicos adecuados junto con su relación m/z $[M]^+$.

Los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C de todas las porfirinas mostraron características similares solo variando significativamente en las señales de los protones y carbonos asociados a los grupos funcionales específicos para cada una de ellas, donde las señales alifáticas de las cadenas octílicas estuvieron presentes como señales representativas. En la figura 90 se presenta el espectro de RMN- ^1H de la porfirina simétrica **150**, en este espectro se puede apreciar que gracias al efecto protector que ejercen los electrones del anillo por anisotropía magnética, la señal correspondiente a los dos protones internos de los nitrógenos pirrólicos aparece a campo alto a $\delta = -3.02$ ppm, en la región aromática se observan las señales debidas a los protones de los grupos arilo y a los protones β -pirrólicos del anillo porfirínico, las señales de los 8 protones β -pirrólicos, por tratarse de una molécula simétrica, aparecen a $\delta = 9.26$ y $\delta = 8.96$ ppm como dos dobletes con constante $J = 4.6$ Hz, los protones *meso* del anillo son equivalentes y se encuentran a campo bajo a 10.13 ppm como un singlete, las señales debidas a los protones del fenilo que sustituye la porfirina en sus 2 posiciones *trans-meso* se encuentran a $\delta = 7.70$ y $\delta = 7.01$ ppm como un triplete y doblete respectivamente, el resto del espectro protónico se completa con las señales alifáticas a campo alto debidas a las cadenas de los grupos octilos.

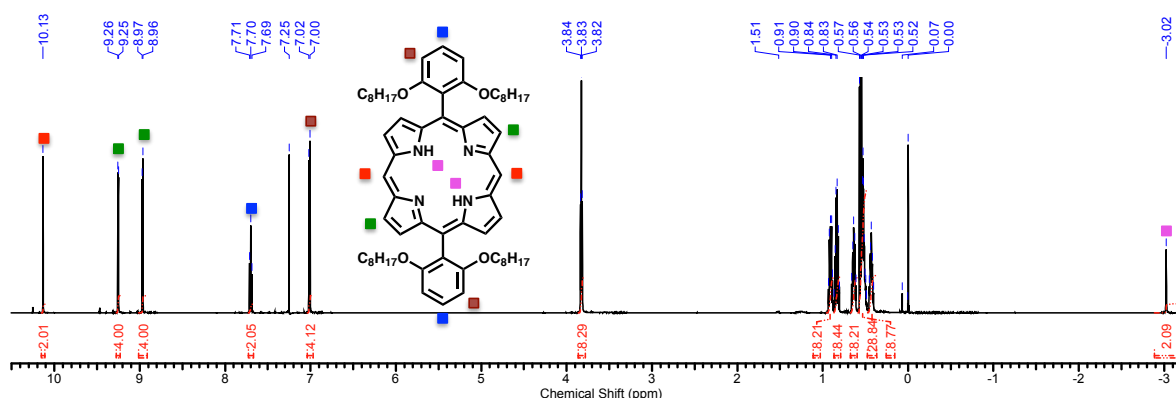


Figura 90. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **150** en CDCl_3 .

Por su parte en el espectro protónico de la metaloporfirina bromoderivada **152** (Figura 91), debido a la pérdida de simetría del núcleo porfirínico los protones β -pirrólicos se encuentran como tres dobletes, dos de ellos integran para dos protones y el tercero integra para 4 protones, las señales debidas a los protones del grupo fenilo sustituyente siguen el mismo patrón de desdoblamiento, se encuentran a $\delta = 7.68$ y $\delta = 6.98$ ppm como triplete y doblete. El singlete visto a $\delta = 10.06$ ppm y que integra para un solo protón es una de las señales mas reelevantes que se puede apreciar en el espectro, ya que junto con la

desaparición de la señal a $\delta = -3.02$ ppm, indican que tanto el proceso de metalación de la cavidad porfirínica como la funcionalización con bromo de la porfina **150** fue satisfactoria.

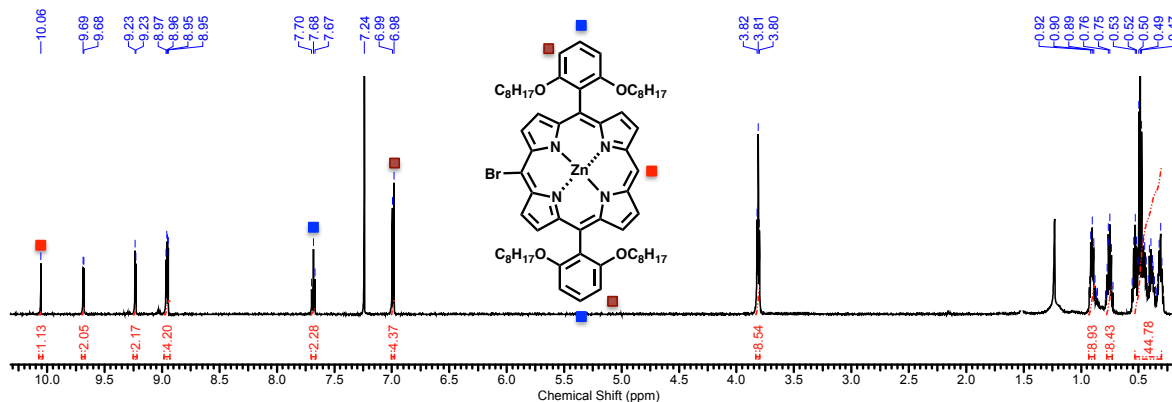


Figura 91. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **152** en CDCl_3 .

Finalmente, en la figuras 92 y 93 se muestran los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C de la molécula objetivo, en su espectro de RMN- ^1H (Figura 92) como señales relevantes y que confirman la funcionalización efectiva a través de la reacción de Ullman, se pueden destacar las señales de los protones de la difenilamina unida a una de las posiciones *meso* del anillo, las señales de los protones *orto*, se observan a $\delta = 7.31$ ppm como un doblete con constante de acoplamiento $J_{\text{orto}} = 7.3$ Hz, los protones *meta* se encuentran a $\delta = 7.12$ ppm como un falso triplete y las señales de los hidrógenos *para* que integran para 2 protones aparecen como un triplete a $\delta = 6.82$ ppm con constante de acoplamiento $J_{\text{orto}} = 7.3$ Hz.

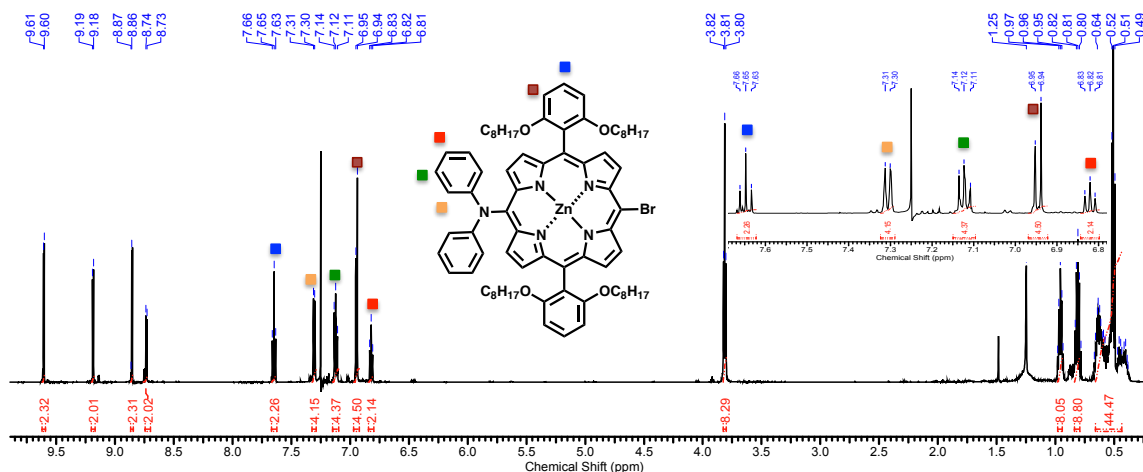


Figura 92. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **155** en CDCl_3 .

Por otro lado, la ausencia del singlete a $\delta = 10.1$ ppm confirma la bromación efectiva de la posición *meso* libre de la porfirina **154**. Por último, en el espectro protónico se observan las señales características de los protones pirrólicos y las señales alifáticas de las cadenas octílicas ancladas a los grupos arilo que sustituyen el cromóforo porfirínico.

En el espectro de RMN- ^{13}C aparece el número de las señales esperadas a $\delta = 159.9\text{-}104.0$ ppm, propias de los carbonos aromáticos del núcleo porfirínico y sus grupos funcionales, además en la región alifática se encuentran las señales de los carbonos metílicos a $\delta = 13.8$ ppm y metilénicos a $\delta = 22.3\text{-}68.5$ ppm de las cadenas octílicas unidas a los grupos fenilo, cabe destacar que la pérdida de simetría de la molécula con respecto a los anillos precursores conlleva a más señales ya que los carbonos que en los sistemas de referencia eran magnéticamente equivalentes, ahora ya no lo son (Figura 93).

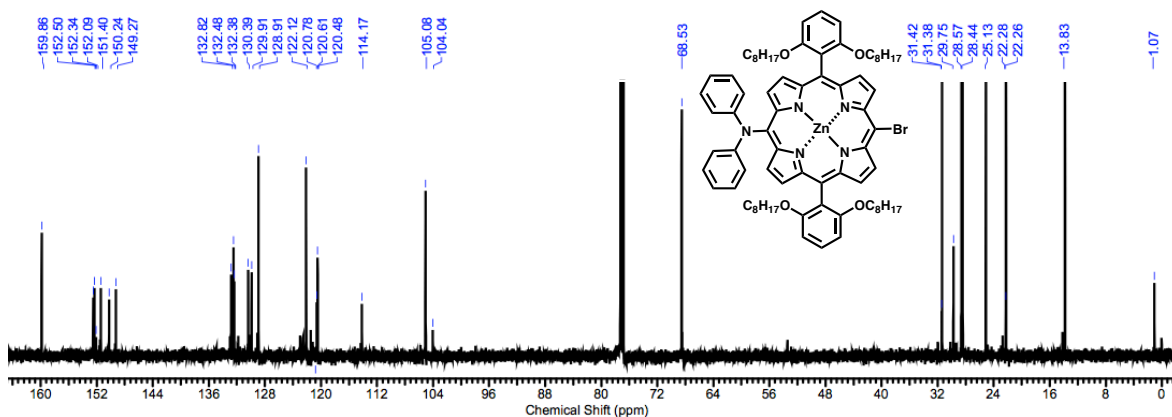
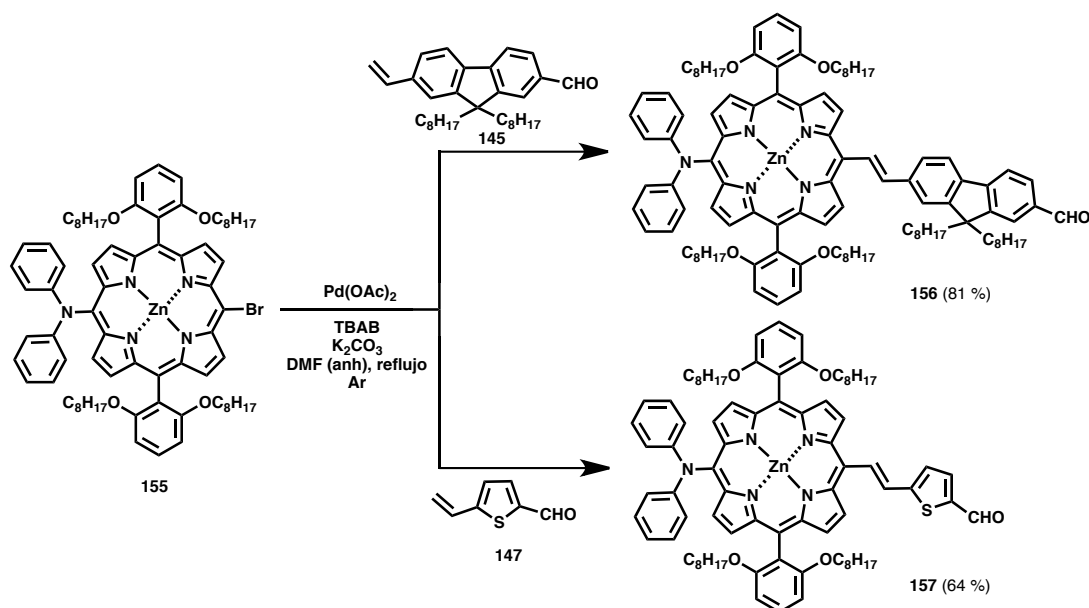


Figura 93. Espectro RMN- ^{13}C (150 MHz) del compuesto **155** en CDCl_3 .

2.6.1.3.- Síntesis de diadas electroactivas (156-157)

Con objeto de estudiar el efecto en la conjugación que ejerce el cable molecular entre los fragmentos dador-aceptor y en las propiedades electroquímicas y fotofísicas de sistemas D-A unidos covalentemente, se sintetizaron las diadas **156** y **157**, a partir de los monómeros conjugados de fluoreno **145** y tiofeno **147**. Una vez sintetizada la porfirina funcionalizada **155** y los oligómeros mencionados con funcionalidades complementarias, se llevó a cabo su unión covalente mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Heck. Así, para la unión entre los derivados en mención se empleó acetato de paladio como catalizador, carbonato de potasio como base, *N,N*-dimetilformamida (DMF) como disolvente y bromuro de tetrabutilamonio como agente de transferencia de fase para dar lugar a las diadas

electroactivas objetivo **156** y **157** con rendimientos de 81 y 64 %, respectivamente (Esquema 22).



Esquema 22. Síntesis de las diadas electroactivas **156-157** a través de acoplamiento tipo Heck.

Los espectros de RMN- ^1H de las dos diadas electroactivas **156** y **157** muestran características comunes que siguen el patrón de desdoblamiento de la porfirina precursora **155**, las señales debidas al protón de los grupos formilos y del resto oligomérico, principalmente las debidas al acoplamiento *trans* del grupo vinilo se pueden apreciar notablemente con sus respectivos desdoblamientos.

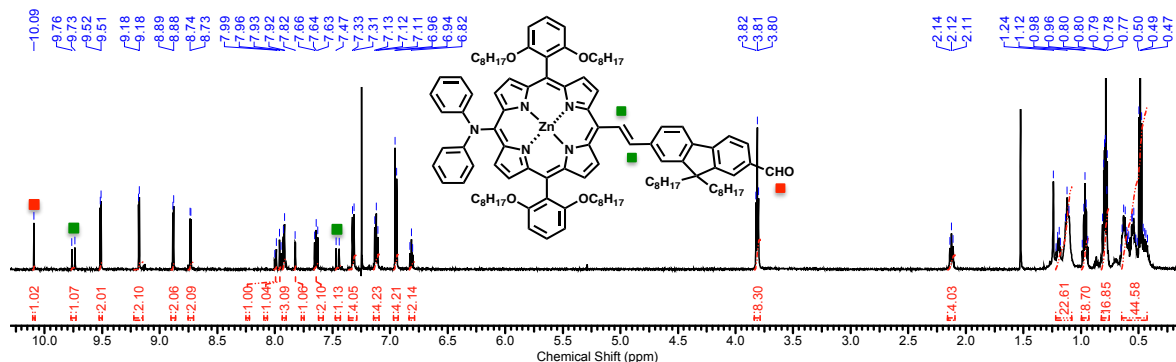


Figura 94. Espectro RMN- ^1H (600 MHz) del compuesto **156** en CDCl_3 .

Para el caso de la diada con fluoreno **156**, en el espectro de RMN-¹H (Figura 94) se puede apreciar el singlete característico del protón del grupo formilo a $\delta = 10.09$ ppm. También son visibles las señales de los protones del grupo vinílico, con una constante de acoplamiento *trans* de 16.5 Hz.

Por su parte, el espectro de RMN-¹H de la diada **157** muestra señales características de la porfirina **155** debido a su gran semejanza estructural, los protones aromáticos del anillo de tiofeno aparecen como un sistema AX centrado entre $\delta = 7.84$ y 7.41 ppm con una constante de acoplamiento de 3.67 Hz, las señales propias de los protones del grupo vinílico se observan como dos dobletes a $\delta = 9.76$ y 7.50 ppm con constantes de acoplamiento *trans* de 15.6 Hz (Figura 95).

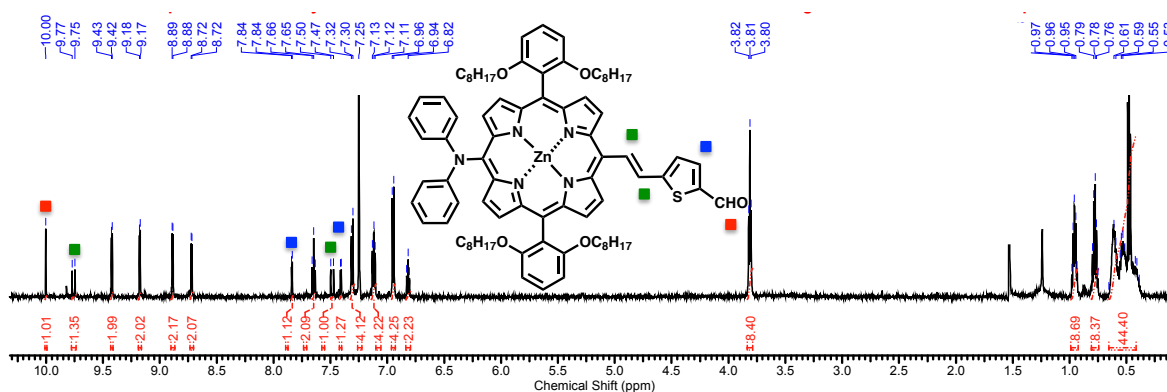
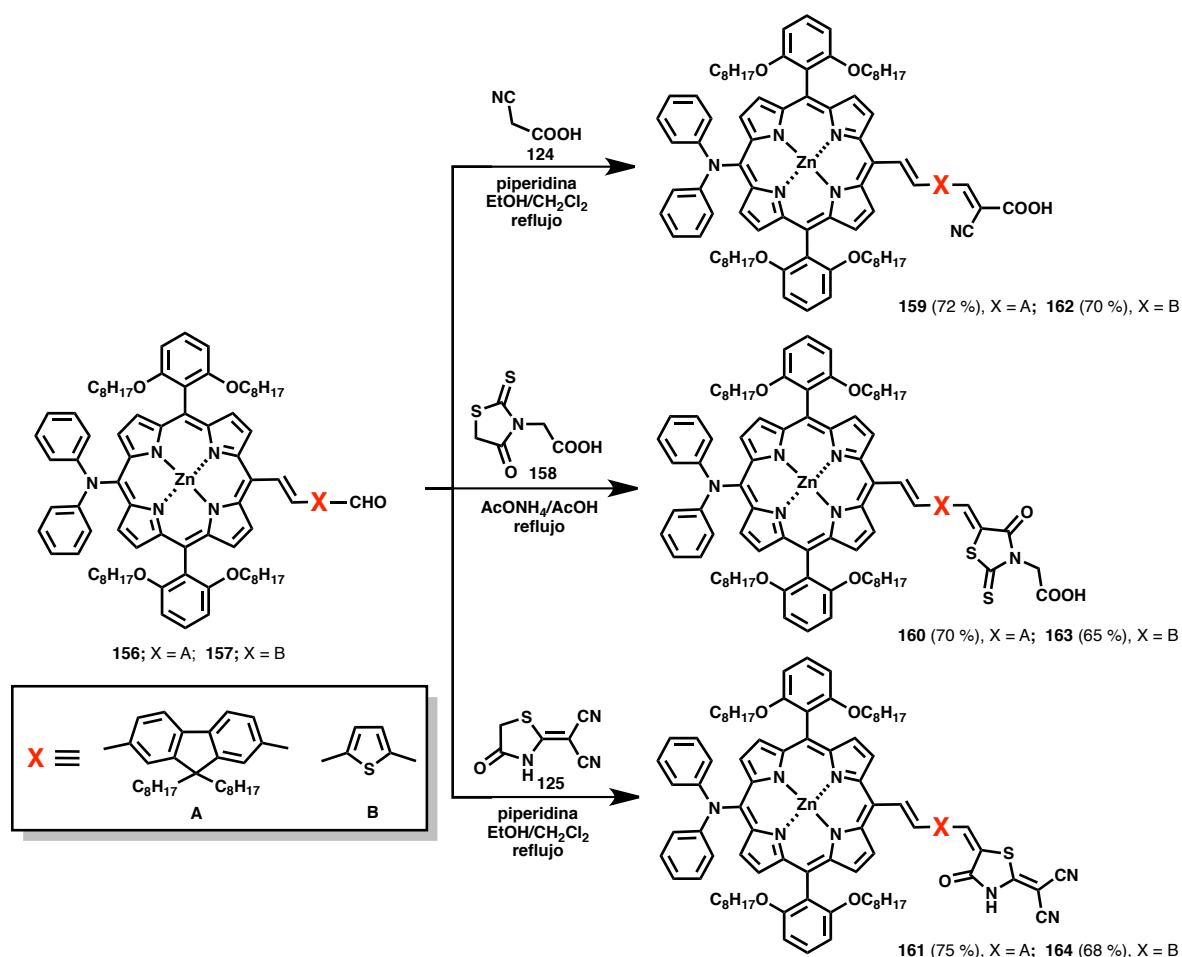


Figura 95. Espectro RMN-¹H (600 MHz) del compuesto **157** en CDCl₃.

2.6.1.4.- Síntesis de pigmentos finales (159-164)

Para llevar a cabo la síntesis de los pigmentos finales **159-164** se siguieron dos metodologías que involucraron reacciones de condensación tipo Knoevenagel catalizadas por base, entre las diadas electroactivas **156** y **157** y los respectivos grupos electroaceptores **124**, **125** y **158** (Esquema 23). Básicamente, la diferencia entre cada metodología radicó en el tipo de base y disolvente utilizado para cada reacción de condensación. Para la obtención de los productos **159**, **161**, **162** y **164** fue necesario usar piperidina como base y una mezcla de EtOH/CH₂Cl₂ como disolvente, a diferencia de ello para la síntesis de los pigmentos **160** y **163** se usó una metodología mas habitual de condensación Knoevenagel con ácido acético como disolvente y acetato de amonio como base.



Esquema 23. Síntesis de los pigmentos fotoactivos **159-164** mediante reacciones de Knoevenagel.

Independientemente de la metodología usada, todas las reacciones se hicieron bajo calentamiento a reflujo durante periodos de tiempo entre 20-40 horas. El curso de cada reacción se monitoreó mediante cromatografía de capa delgada. Una vez finalizada cada reacción se eliminó el disolvente, se adicionó agua y se extrajo con diclorometano, para el caso de las reacciones que usaron ácido acético como disolvente fue necesario realizarle a los crudos de reacción lavados sucesivos con agua, los residuos obtenidos después de cada tratamiento se purificaron mediante cromatografía de columna en sílica gel para dar lugar a los correspondientes pigmentos deseados como sólidos de color verde con muy buenos rendimientos.

Todos los pigmentos obtenidos se caracterizaron completamente por diferentes técnicas espectroscópicas como IR, RMN-¹H, RMN-¹³C y espectrometría de masas (MALDI-TOF).

Para todos los casos los espectros de IR mostraron las vibraciones de tensión características de los grupos funcionales de cada sistema, destacándose principalmente las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo (C=O), (C=S), grupos N-H y ciano (CN). Los espectros de masas (MALDI-TOF) mostraron los perfiles isotópicos adecuados para cada sistema con su respectiva relación m/z más una unidad $[M+H]^+$. La caracterización estructural se completó mediante el análisis de los espectros de resonancia magnética.

Para la primera serie de pigmentos basados en fluoreno **159-161** los espectros de RMN- 1H muestran características comunes debido a la presencia del anillo porfirínico funcionalizado y del oligómero de fluoreno, de este modo las señales correspondientes a esta porción estructural presentan la misma naturaleza en cuanto al número y desdoblamiento de señales con relación a la diada precursora **156**, sin embargo cada derivado presenta adicionalmente características propias de los diferentes grupos electroaceptores anclados a la diada electroactiva. Para el derivado **159**, la presencia del ácido cianoacrílico como grupo electro-aceptor, que establece que el acoplamiento cruzado entre la diada y el ácido cianoacético fué efectivo se ve confirmado por su espectro RMN- 1H al aparecer una señal singlete correspondiente al protón metínico a $\delta = 7.98$ ppm, además el éxito en la reacción de acoplamiento también se confirma por la desaparición de la señal a $\delta = 10.09$ ppm característica del grupo formilo de la diada precursora. En el espectro de la figura 96 también se pueden destacar las señales a $\delta = 9.86$ y $\delta = 7.30$ ppm, debidas a los protones vinilénicos que aparecen como dos dobletes con constantes de acoplamiento $J_{trans} = 15.6$ Hz.

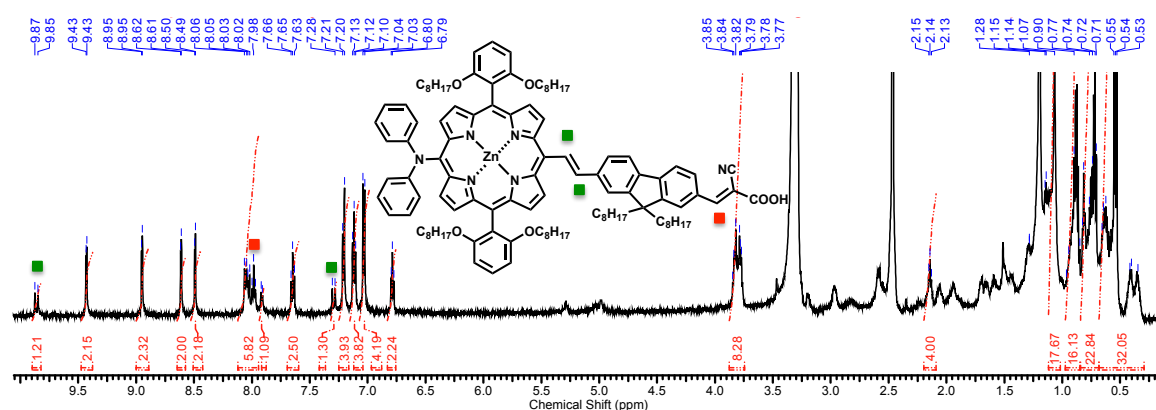


Figura 96. Espectro RMN- 1H (600 MHz) del pigmento **159** en DMSO- d_6 .

Como se mencionó anteriormente las señales debidas a los protones del anillo porfirínico funcionalizado se encuentran en la región aromática, tal y como se observan para el caso de los sistemas precursores, el espectro se termina de completar con las señales debidas a los protones alifáticos de los dos tipos de cadenas octílicas, que aparecen a campo alto como sucesivos multipletes, debido al gran número de estas señales resulta difícil identificarlas plenamente.

A su vez, el espectro de RMN- ^{13}C del derivado **159** permite confirmar la estructura, se pueden identificar todas las señales esperadas destacándose principalmente la señal debida al carbono carbonílico del ácido a $\delta = 159.9$ ppm y la señal correspondiente al carbono del grupo CN a $\delta = 116.3$ ppm (Figura 97).

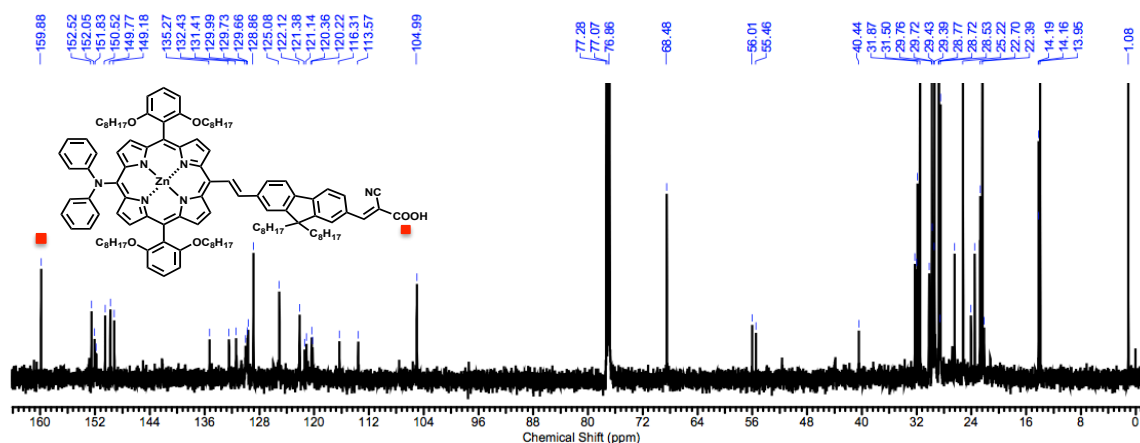


Figura 97. Espectro RMN- ^{13}C (150 MHz) del pigmento **159** en CDCl_3 .

2.6.2.- Estudios de los espectros electrónicos

Con el objetivo de estudiar las propiedades fotofísicas de los nuevos pigmentos sensibilizadores sintetizados, se midieron los espectros de absorción UV-Vis y de emisión (fluorescencia) de dichos compuestos en tetrahidrofurano a temperatura ambiente. Los valores de máxima absorción y emisión junto con las absorptividades molares de cada uno de los sistemas se reportan en la tabla 11.

Tabla 11. Datos de absorción y emisión electrónica para los pigmentos **159-164**.

Compuesto	Absorción ^[a]	Emisión ^[b]
	λ_{max} [nm] (ϵ , [$10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])	λ_{max} [nm]
159	451 (9.70), 575 (1.10), 637 (1.70)	649
160	449 (9.30), 575 (1.00), 636 (1.60)	661
161	454 (9.00), 575 (0.90), 634 (1.50)	657
162	452 (9.10), 574 (1.20), 652 (2.30)	679
163	439 (7.50), 577 (1.20), 664 (2.20)	667
164	454 (6.90), 576 (1.00), 652 (1.90)	698

[a] λ_{max} de absorción medida en THF ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$); [b] λ de excitación (450 nm).

Los espectros de absorción UV-Vis de esta familia de pigmentos **159-164** y de la porfirina funcionalizada **155** como sistema de referencia (Figura 98), corresponden a la superposición de sus unidades electroactivas constitutivas. Como se muestra en cada espectro cada pigmento exhibe fuertes bandas de absorción tipo Soret y bandas Q débiles típicas para sistemas basados en porfirinas.

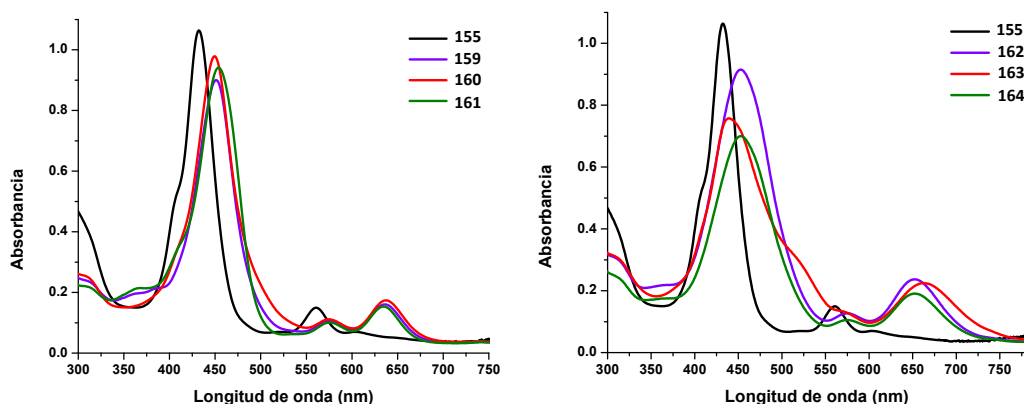


Figura 98. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos **159-164** y **155** como referencia.

Cabe destacar que para las dos series **159-161** y **162-164** se sigue el mismo patrón de absorción, si se comparan los espectros de absorción de cada pigmento con el sistema de referencia **155** se puede apreciar un desplazamiento batocrómico de 17-20 nm del máximo de absorción (banda Soret), hecho que se puede atribuir al incremento en la conjugación del sistema, donde cada cable molecular se encuentra directamente conjugado con el anillo porfirínico.

Las bandas de absorción alrededor de 636 nm para la serie 1 (**159-161**) y de 651 nm para la serie 2 (**162-164**), son atribuibles posiblemente a bandas de transferencia de carga intramolecular (ICT) entre el sistema dador (anillo porfirínico) y los fragmentos aceptores, dichas bandas para el caso de los derivados con tiofeno se encuentran más desplazadas hacia el rojo que sus derivados análogos con fluoreno, debido al fuerte acoplamiento electrónico entre las unidades electroactivas en los compuestos **162-164** ejercido por el anillo heterocíclico de tiofeno, que confiere una mayor conjugación, reduciendo los niveles energéticos de la transferencia de carga como es el caso de moléculas conjugadas dipolares. Con respecto a las bandas Q, observadas generalmente entre 574-664 nm para sistemas porfirínicos, es preciso señalar que en los pigmentos objeto de estudio estas se encuentran solapadas por las bandas de transferencia intramolecular anteriormente descritas.

Por otro lado, se estudiaron los espectros de emisión de los nuevos derivados obtenidos, los espectros fueron tomados en soluciones diluidas de tetrahidrofurano, a temperatura ambiente, bajo excitación a las longitudes de máxima absorción. Como se puede ver en la figura 99, todos los compuestos muestran espectros de emisión similares con bandas de fluorescencia a longitudes de onda relativamente altas, nuevamente si se comparan las bandas de emisión de cada serie, como en el caso de la absorción, se puede notar que para los derivados con tiofeno existe un desplazamiento hacia el rojo aproximadamente de 25 nm, como consecuencia del fuerte acoplamiento electrónico que este les brinda a los cromóforos dador y aceptor, respectivamente.

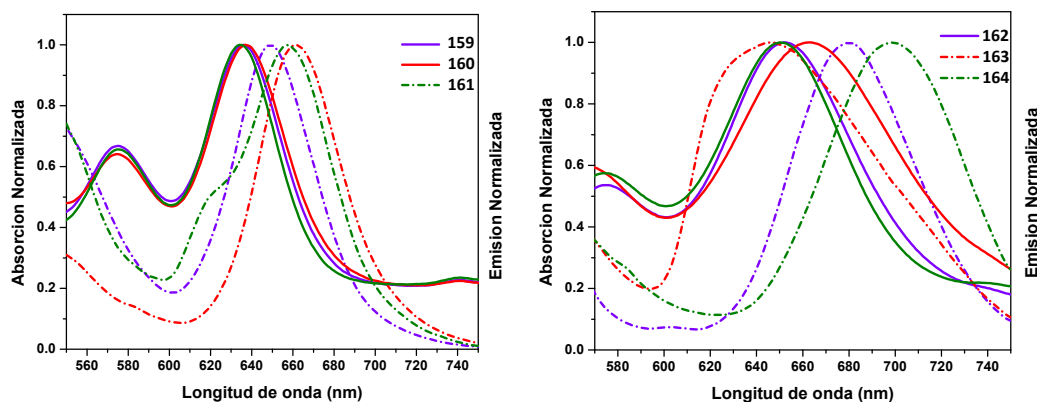


Figura 99. Superposición de espectros de absorción y emisión de los compuestos **159-164**.

En la figura 99, se presenta la superposición de los espectros normalizados tanto de emisión como absorción, dicha superposición es muy útil ya que permitió calcular la longitud de

onda del cruce intersistémico de cada espectro, indispensable para calcular las energías de punto cero E_{0-0} y así los niveles energéticos HOMO de los sensibilizadores obtenidos.

2.6.3.- Estudios electroquímicos

El comportamiento electroquímico de los nuevos pigmentos sensibilizadores **159-164** se estudió mediante voltamperometría cíclica empleando diclorometano anhidro como disolvente y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) como electrolito soporte. Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda electrolítica convencional usando un sistema de tres electrodos compuestos por un electrodo de pseudo-referencia (alambre de Ag), un electrodo de carbono vitrificado como electrodo de trabajo y un electrodo de platino como contraelectrodo.

En los voltamperogramas cíclicos se puede apreciar que todos los pigmentos muestran dos procesos de oxidación cuasi-reversibles a potenciales más altos que el observado para la pareja de referencia interna ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+), atribuibles a la remoción de los electrones del núcleo de porfirina de Zn (II). En la zona catódica se pueden destacar algunas diferencias, para el caso de los pigmentos (**159** y **162**) con ácido cianoacrílico como fragmento aceptor, se observa una sola onda de reducción, para el caso de los pigmentos **160**, **163** y **161**, **164** con ácido de la rodanina y dicianorodanina como fragmentos electroaceptores se pueden observar dos ondas, debidas a dos procesos monoelectrónicos de reducción de cada unidad electroactiva (Figura 100).

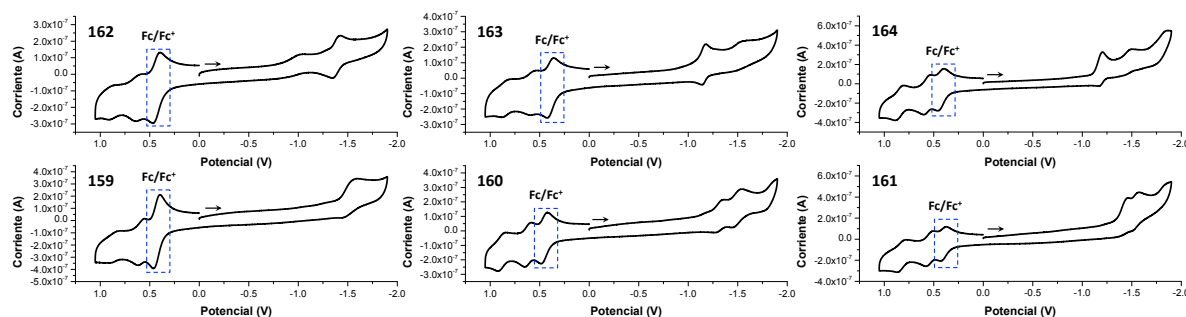


Figura 100. Voltamperogramas cíclicos de los pigmentos **159-164**.

Los valores de los potenciales de cada sistema se referenciaron frente al sistema ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+), las propiedades electroquímicas de todos los pigmentos se reportan en la tabla 12. Los niveles energéticos HOMO y LUMO para los compuestos se calcularon a partir de las medidas electroquímicas, con objeto de determinar la alineación de banda

prohibida en relación a la banda de conducción del dióxido de titanio (TiO₂) y el nivel energético del electrolito (I⁻/I₃⁻), usados en la construcción de DSSCs con estos sistemas.

Tabla 12. Propiedades electroquímicas de los pigmentos 159-164.

Compuesto	E _{ox} /V (HOMO) (vs. NHE)	E ₀₋₀ (eV)	E _{ox} - E ₀₋₀ /V (LUMO) (vs. NHE)	E _{gap} ^[a] (V)
159	0.73	1.93	-1.20	0.70
160	0.77	1.91	-1.14	0.64
161	0.75	1.92	-1.17	0.67
162	0.79	1.86	-1.07	0.57
163	0.77	1.89	-1.12	0.62
164	0.76	1.84	-1.08	0.58

[a] E_{gap} es la diferencia en energía E_{red} de los pigmentos y el nivel CB del TiO₂ (-0.5 V vs. NHE).

Los potenciales de oxidación de todos los pigmentos fueron determinados a partir de E_{1/2} de la oxidación relativa del ferroceno como estándar interno, y fueron convertidos a la escala de referencia NHE siguiendo la expresión E_{ox} = E_p + 0.63 V. Como se mencionó anteriormente los valores de E₀₋₀ fueron calculados de la intersección de los espectros de absorción y emisión normalizados siguiendo la expresión E₀₋₀ = 1240/λ_{int}. El potencial E_{red} vs. NHE fue calculado usando la expresión E_{ox} - E₀₋₀.

Como se observa en la tabla 12, tanto el nivel energético del HOMO como LUMO de estos pigmentos son convenientes para una eficaz sensibilización. El nivel de energía HOMO de todos los pigmentos tiene potenciales que van desde 0.73 V hasta 0.79 V vs. NHE, que son mayores que los de la pareja redox I₃⁻/I⁻ (≈ 0,40 V vs. NHE),¹²⁹ lo cual indica una regeneración eficaz de cada estado oxidado. El nivel de energía LUMO de los pigmentos se encuentra entre -1.07 V y -1.20 V vs. NHE, más bajo que el nivel de energía de la banda de conducción del TiO₂ (≈ -0,5 V vs. NHE),¹³⁰ con una brecha energética que oscila entre 0.57-0.70 V. De esta manera y suponiendo que una brecha de energía de 0.2 eV es necesaria para la inyección eficiente de electrones, estas fuerzas impulsoras son lo suficientemente adecuadas para la efectiva inyección de electrones sobre la banda de conducción del TiO₂ (Figura 101).

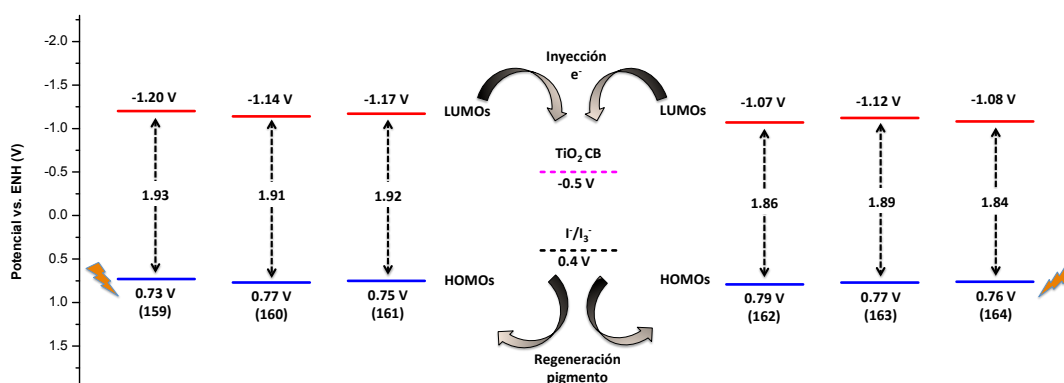


Figura 101. Niveles de energía de **159-164** y materiales usados en la fabricación de DSSCs.

2.6.4.- Modelamiento molecular

En orden a entender cualitativamente el comportamiento electro-químico de todos los pigmentos basados en metaloporfirinas **159-164**, se realizaron cálculos teóricos para investigar su disposición estructural y las propiedades de transferencia de carga que pueden llevar a cabo. Las estructuras moleculares de todos los compuestos obtenidos se optimizaron usando el paquete Gaussian-09 a nivel DFT,⁶² para esto se empleó M06 como función híbrida incluyendo la última dispersión establecida por Truhlar.⁶³ El conjunto de bases empleado para todos y cada uno de los átomos fue Pople's 6-31G**.

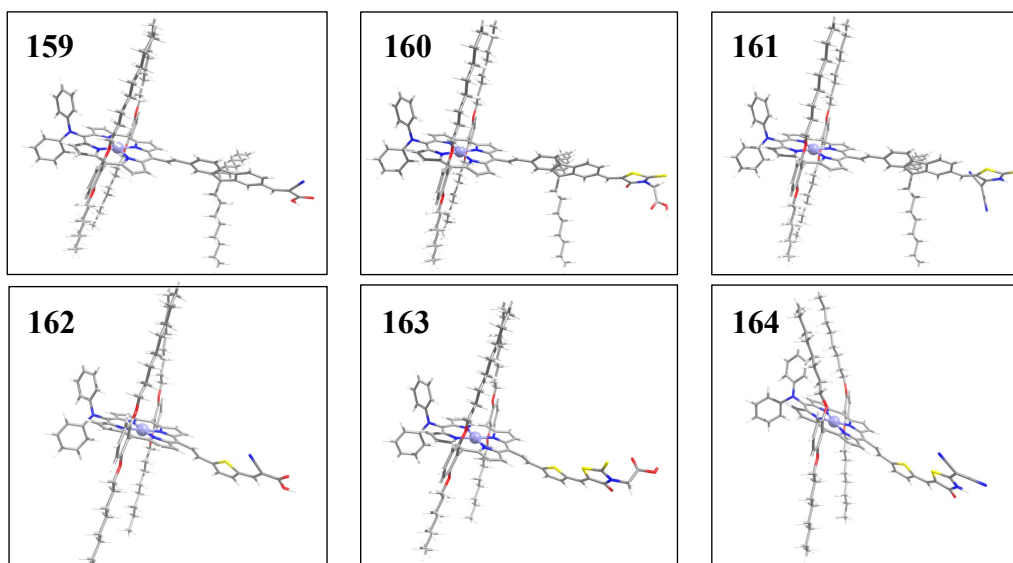


Figura 102. Estructuras optimizadas de mínima energía para los compuestos **159-164**.

También se analizaron los cambios conformacionales y no se detectó ninguna variación de la energía. Vale la pena señalar que la conexión entre los fragmentos dador y aceptor de electrones a través del cable molecular π -conjugado no influyó en el ángulo de torsión entre el núcleo porfirínico y el resto oligomérico, por lo que existe un alto grado de conjugación y fuerte acoplamiento electrónico entre los dos fragmentos (Figura 102). Como se muestra en la Figura 103, los contornos de densidad electrónica de los orbitales moleculares de todos los sensibilizadores muestran un típico comportamiento *push-pull* D-A con distribución de transferencia de carga muy similar, es decir, tanto el HOMO como el LUMO de cada sistema presentan formas muy semejantes dentro de cada estructura molecular.

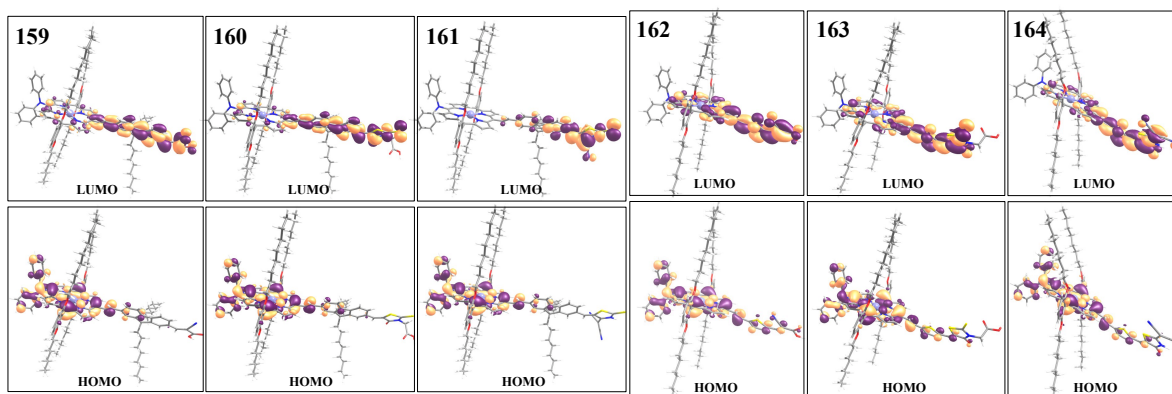


Figura 103. Contornos de densidad electrónica calculadas para el HOMO y LUMO de 159-164.

En todos los casos, El HOMO se localiza principalmente en el anillo de porfirina mostrando una buena superposición con los π -orbitales del fragmento oligomérico, lo que proporciona un acoplamiento electrónico fuerte a la cadena aromática, el LUMO por su parte se encuentra muy bien distribuido alrededor de las unidades aceptoras con cierta contribución del cable molecular π -conjugado, principalmente en los derivados con tiofeno. Esto sugiere que los niveles LUMO de todos los pigmentos deben ser capaces de inyectar electrones en la banda de conducción de TiO_2 , tal y como se dedujo a partir de los estudios electroquímicos.

En la tabla 13 se resumen las energías de los orbitales frontera LUMO-HOMO de todas las estructuras calculadas, así como el LUMO+1 y HOMO-1. En general, los niveles energéticos de cada orbital son muy constantes, con diferencias mínimas de energía del orden del meV. Tanto las energías del HOMO y LUMO son casi imperturbables cuando se

comparan con sus unidades precursoras independientes como las porfirinas y las entidades electroceptoras.

Tabla 13. Niveles energéticos (en eV) de los orbitales HOMO y LUMO de los compuestos **159-164**.

Compuesto	159	160	161	162	163	164
LUMO+1	-2.033	-2.048	-2.272	-1.969	-1.993	-2.167
LUMO	-2.448	-2.424	-3.622	-2.632	-2.607	-2.873
HOMO	-4.937	-4.910	-5.039	-5.013	-4.978	-5.112
HOMO-1	-5.221	-5.198	-5.315	-5.291	-5.274	-5.384

2.6.5.- Construcción de celdas solares DSSCs y rendimiento fotovoltaico

Una vez estudiadas las propiedades electrónicas de los pigmentos **159-164**, con el fin de evaluar su aplicabilidad en la fotosensibilización se construyeron celdas DSSCs siguiendo la metodología descrita en las anteriores secciones. Las curvas fotovoltaicas J vs. V de las DSSCs basadas en **159-164** se muestran en la Figura 104 y las variables de rendimiento fotovoltaico como J_{SC} , V_{OC} , FF y PCEs se resumen en la tabla 14 con los parámetros del pigmento estándar N719 para comparación.

Las eficiencias de conversión de energía (PCEs) bajo iluminación con luz solar simulada estándar AM 1.5G (100 mW/cm²) fueron **163** < **161** < **164** < **160** < **162** < **159**. Como se puede apreciar en la tabla 14, los dispositivos DSSCs basados en **159** y **162** mostraron las mejores características fotovoltaicas, con eficiencias de conversión de energía relativamente altas de 5.56 y 4.13 %, respectivamente.

Tabla 14. Parámetros fotovoltaicos de las celdas DSSCs basadas en los pigmentos **159-164**

Compuesto	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)	Absorción pigmento (mol/cm ²)
159	12.66	0.68	0.63	5.56	1.83x10 ⁻⁷
160	4.21	0.69	0.67	2.32	4.42x10 ⁻⁸
161	1.77	0.58	0.69	0.73	5.72x10 ⁻⁹
162	13.58	0.65	0.44	4.13	2.87x10 ⁻⁷
163	4.30	0.60	0.67	1.79	1.07x10 ⁻⁸
164	2.28	0.59	0.53	0.71	1.10x10 ⁻⁹
N719	13.96	0.78	0.71	7.89	-----

Con el fin de inspeccionar más a fondo por qué estos pigmentos presentan los rendimientos mencionados, es muy importante tener en cuenta sus orbitales moleculares frontera LUMO. Usualmente, una alto V_{OC} se atribuye a un estado orbital LUMO bien distribuido en torno a los grupos electroaceptores, la recombinación causada por la interacción de electrolito con el semiconductor, y el ángulo de inclinación causado por la unión del pigmento con la superficie de TiO_2 , a través de cada grupo de anclaje.¹³²

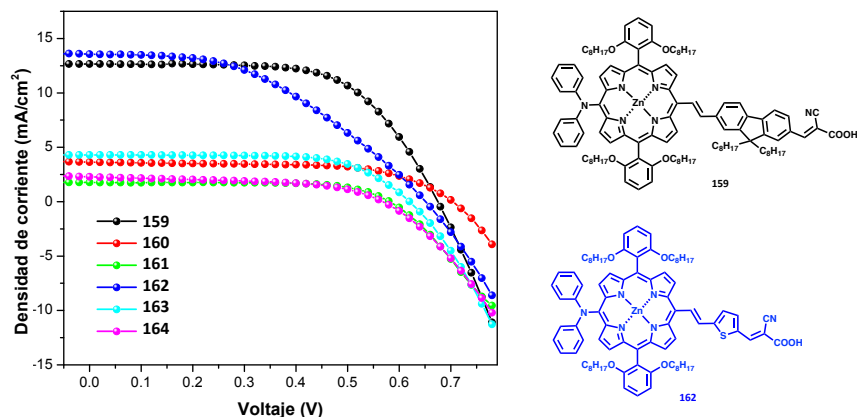


Figura 104. Curvas PV de las celdas DSSCs basados en los pigmentos **159-164**.

Al examinar los orbitales LUMO de la Figura 103, el pigmento **160** presenta el más alto valor de V_{OC} con 0.69 V, siendo muy similar en apariencia al pigmento **159**, que tiene un V_{OC} similar de 0.68 V. Para el pigmento **161** se observa el V_{OC} más bajo, muy probablemente debido a la alta densidad de electrones situado en el grupo de anclaje de la molécula. Los derivados **162-164** tienen orbitales bien distribuidos a través de toda la molécula, sin embargo, **162** y **163** tienen alta densidad electrónica localizada en el grupo de anclaje de los pigmentos, que es perjudicial para el V_{OC} . Lo que disminuye el V_{OC} aún más en el caso del pigmento **163** es el ángulo de inclinación que el linker, ácido de la rodanina crea con la superficie del semiconductor. Además, mientras que los pigmentos **162-164** parecen tener LUMO mejor distribuido que sus análogos con fluoreno **159-161**, el cable molecular viniltiofeno al no tener ninguna cadena alquílica no contribuirá a la mejora del V_{OC} por la reducción de procesos de recombinación exterior causados por la interacción del TiO_2 y el electrolito.¹³²

De forma general, en celdas solares DSSCs los más altos valores de densidad de fotocorriente se han observado en pigmentos con ácido cianoacrílico como grupo de anclaje a causa de la inyección de electrones altamente eficiente. Para nuestro caso en particular esto fue evidente con los valores de fotocorriente vistos para los pigmentos **159** (12.66 mA/

cm²) y **162** (13.58 mA/cm²). El ácido de la rodanina y derivados como grupos de anclaje se conocen por producir fotocorrientes bajas, sin embargo, de forma especial para derivados dicianorodanínicos se ha mostrado que ellos suelen tener eficiencias de inyección de electrones similares en comparación con el ácido cianoacrílico que debería conducir a fotocorrientes similares.¹³³ Al examinar los valores J_{SC} de los pigmentos **159**, **161** vs. **162**, **164** son muy diferentes. Esto se puede atribuir a la baja absorción de los pigmentos **161** (5.7×10^{-9} mol/cm²) y **164** (1.1×10^{-9} mol/cm²), que son mucho menores que las correspondientes a **159** (1.8×10^{-7} mol/cm²) y **162** (2.9×10^{-7} mol/cm²).

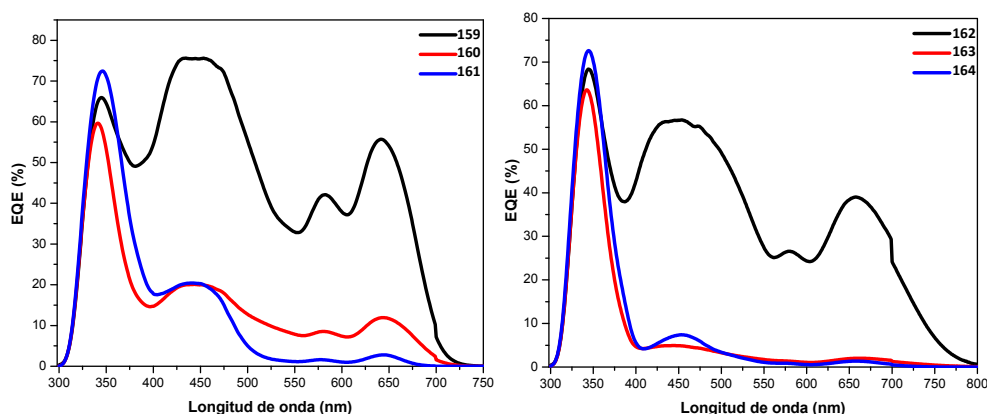


Figura 105. Curvas EQE de las celdas solares basadas en los pigmentos **159-164**.

Las curvas EQE se muestran en la Figura 105. Estos resultados correlacionan bien con las eficiencias de fotoconversión de los sensibilizadores suministrados en la tabla 13, destacándose principalmente los sensibilizadores **159** y **162**, los cuales al igual que sus marcados PCEs muestran también los más altos porcentajes EQE. Como se puede apreciar en la figura las bandas agudas e intensas observadas alrededor de 350 nm corresponden a la absorción de TiO₂, mientras que los otras corresponden a la localización de las bandas en los espectros de absorción de cada sensibilizador. La relación de las bandas Q y Soret se encuentran desplazados con respecto a los espectros de absorción debido al anclaje de los pigmentos sobre la superficie del TiO₂ y se sabe que se producen bajo su absorción. Particularmente para los derivados **161**, **163** y **164** los bajos porcentajes de EQE a lo largo de todo el espectro se pueden explicar por la baja absorción de cada pigmento sobre la superficie del semiconductor dentro de la celda solar, conllevando así a PCEs moderadamente bajos.

2.7.- CONCLUSIONES

Parte 1

- ♦ Se realizó la síntesis y caracterización espectroscópica de una serie de terpiridinas con grupos sustituyentes complementarios a través de reacciones de condensación entre 2-acetilpiridinas y diferentes aldehídos aromáticos siguiendo la metodología de Kröhnke.
- ♦ Mediante reacciones de condensación de Knoevenagel entre las terpiridinas funcionalizadas en su periferia con grupos formilo y los fragmentos electroaceptores: ácido cianoacrílico y dicianorodanina se obtuvieron 4 pigmentos electroactivos. Posteriormente y aprovechando el carácter tridentado de los anillos terpiridínicos se formaron complejos de coordinación con rutenio sustituidos con grupos tiocianato Ru-tpy(SCN)₃, para su aplicación como materiales fotoactivos en celdas solares sensibilizadas con pigmentos.
- ♦ Los resultados electroquímicos y cálculos mecanocuánticos a nivel DFT permitieron determinar el bajo carácter *push-pull* de los pigmentos Ru-tpy(SCN)₃, la distribución y niveles energéticos HOMO y LUMO sobre las unidades electroactivas con respecto a la banda de conducción del TiO₂ y del electrolito redox comúnmente usados en DSSC, conllevaron a una baja inyección electrónica lo cual se vio reflejado en los bajos rendimientos fotovoltaicos de los dispositivos hechos con este tipo de complejos.

Partes 2 y 3

- ♦ Se realizó la síntesis de una serie de diadas D- π a partir de reacciones de acoplamiento cruzado tipo Heck entre porfirinas halogenadas en posiciones *meso* y diferentes espaciadores moleculares conjugados basados en vinilfluoreno, viniltiofeno y vinilpiridinas.
- ♦ A partir de las diadas funcionalizadas con grupos formilo terminales se sintetizaron una serie de pigmentos orgánicos tipo D- π -A, por medio de reacciones de condensación de Knoevenagel con diferentes fragmentos electroaceptores como ácido cianoacrílico, dicianorodanina y ácido de la rodanina para ser usados como sensibilizadores en dispositivos solares DSSC.
- ♦ A través de técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y cálculos mecanocuánticos a nivel DFT se determinó el carácter *push-pull* de cada uno de los

pigmentos sensibilizadores. Mediante los potenciales rédox de cada sistema se logró determinar sus niveles energéticos HOMO y LUMO con energías altamente favorables para ser usados como sensibilizadores en DSSC. Por un lado los HOMO siendo más positivos que los debidos al electrolito redox permiten una regeneración eficaz del pigmento y los LUMO siendo más negativos que el nivel de la banda de conducción del TiO₂ facilitarían la inyección electrónica.

♦ Los estudios electrónicos de los pigmentos obtenidos llevados a cabo mediante espectroscopía de absorción UV-Vis y de fluorescencia, muestran que no existe interacción alguna en el estado fundamental entre los fragmentos que los componen, a pesar de cambiar la naturaleza de los fragmentos individuales que los componen.

♦ Las DSSCs construidas con cada uno de los pigmentos como sensibilizadores mostraron eficiencias de conversión de energía entre 0.3-5.6%. Particularmente, para la primera serie de pigmentos con vinilpiridinas como espaciadores moleculares se cree que las bajas eficiencias mostradas se deben principalmente a posibles apilamientos π - π y recombinación de cargas que no permiten que se den de forma eficaz los procesos de inyección electrónica y regeneración del pigmento por parte del electrolito.

♦ Los pigmentos que mostraron el mejor rendimiento de la segunda serie fueron **159** y **162**, con eficiencias de fotoconversión energética de 5.6 y 4.1%. Los dispositivos exhibieron un voltaje de circuito abierto V_{oc} de 0.68 y 0.65 V, una moderada densidad de fotocorriente J_{sc} de 12.66 y 13.58 mA/cm² y un factor de llenado FF de 0.63 y 0.44.

2.8.- PRODUCCION Y EVENTOS ACADEMICOS

Los resultados obtenidos en cada uno de los capítulos se presentaron en diferentes eventos académicos a nivel nacional e internacional:

♦ XXIX Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ 2010) efectuado en la ciudad de Cartagena-Colombia (Septiembre 27 de 2010). Título del trabajo: “Diseño y obtención de cables moleculares del tipo oligovinilpiridinas y su potencial aplicación en fotovoltaica orgánica”.

♦ II Simposio de Química (Univalle 2012) efectuado en la ciudad de Santiago de Cali-Colombia (Noviembre 02 de 2012). Título del trabajo: “Diseño y síntesis de nuevas moléculas electroactivas basadas en cables moleculares de oligovinilpiridinas unidos a fragmentos Dador-Aceptor para su posible aplicación en fotónica molecular”.

♦ III Simposio de Química (Univalle 2013) efectuado en la ciudad de Santiago de Cali-Colombia (Noviembre 01 de 2013). Título del trabajo: “Diseño y síntesis de nuevos pigmentos orgánicos D- π -A basados en difenilamino Zn(II)-porfirinas y su aplicación como sensibilizadores en celdas solares DSSC”.

Con los resultados obtenidos en la parte III del capítulo 2 se ha escrito un artículo, el cual esta aceptado para publicación: Arteaga D, Cotta R, Ortiz A, Insuasty B, Martín N, Echegoyen L. Zn(II)-porphyrin dyes with several electron acceptor groups linked by vinyl-fluorene and vinyl-thiophene spacers for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*. 2015; 112: 127-137.

2.9.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Grätzel M. *Acc. Chem. Res.* 2009; 42: 1788-1798.
2. Lewis N, Nocera D. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2006; 103: 15729-15735.
3. Koeppel R, Sariciftci NS. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2006; 5: 1122-1131.
4. Becquerel AE. *Acad Sci.* 1839; 9: 561-567.
5. Chapin DM, Fuller CS, Pearson GL. *J. Appl. Phys.* 1954; 25: 676-677.
6. Thompson BC, Fréchet JM. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008; 47: 58-77.
7. Heeger A. *J. Chem. Soc. Rev.* 2010; 39: 2354-2371.
8. Chopra KL, Paulson PD, Dutta V. *Res. Appl.* 2004; 12: 69-92.
9. Coakley K. M, McGehee MD. *Chem. Mater.* 2004; 16: 4533-4542.
10. Beaupre, S.; Leclerc, M. *J. Mat. Chem. A.* 2013; 37: 11097-11105.
11. Grätzel M. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2003; 4: 145-153.
12. Grätzel M. *Nature.* 2001; 414: 338-344.
13. Hagfeldt A, Boschloo G, Sun LC, Kloo L, Pettersson H. *Chem. Rev.* 2010; 110: 6595-6663.
14. (a) Nazeeruddin MK, Splivallo R, Liska P, Comte P, Grätzel M. *Chem. Commun.* 2003; 103: 1456-1457. (b) Grätzel M. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2004; 164: 3-14. (c) Wang P, Wenger B, Humphry-Baker R, Moser JE, Teuscher J, Kántlehner W, Mezger J, Stoyanov EV, Zakeeruddin SM, Grätzel M. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127: 6850-6856. (d) Wang P, Zakeeruddin SM, Exnar I, Grätzel M. *Chem. Commun.* 2002; 24: 2972-2973.
15. Tian H, Meng F. In *Organic Photovoltaics: Mechanisms, materials and Devices* (Eds.: S.-S. Sun, N. S. Sariciftci), CRC, London, 2005, pp. 313-314.
16. (a) Imahori, H. Mori, Y. Matano, Y. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2003; 4: 51-83. (b) El-Khouly ME, Ito O, Smith PM, D'Souza F. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2004; 5: 79-104.
17. (a) Bahr JL, Kodis G, de la Garza L, Lin S, Moore AL, Moore TA, Gust D. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 123: 7124-7133. (b) Gust D, Moore TA, Moore AL. *Acc. Chem. Res.* 2001; 34: 40-48.
18. Newton MD. *Electron transfer in Chemistry, vol 1* (Ed V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim (RFA), 2001, p. 3-63.
19. Jolliffe KA, Langford SJ, Ranasinghe MG, Shephard MJ, Paddon-Row MN. *J. Org. Chem.* 1999; 64: 1238-1246.
20. Weller AZ. *Phys. Chem.* 1982; 133: 93-98.
21. (a) Marcus RA. *J. Chem. Phys.* 1956; 24: 966-979. (b) Marcus RA. *J. Chem. Phys.* 1965; 43: 679-701. (c) Marcus RA. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1993; 32: 1111-1121.
22. Hasobe T, Imahori H, Kamat PV, Ahn TK, Kim SK, Kim D, Fujimoto A, Hirakawa T, Fukuzumi S. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127: 1216-1228.
23. Hayashi T, Ogoshi H. *Chem. Soc. Rev.* 1997; 26: 355-364.
24. Umeyama T, Imahori H. *J. Phys. Chem. C.* 2012; 117: 3195-3209. (b) Wasielewski MR. *Chem. Rev.* 1992; 92: 435-461.

25. (a) Milgrom LR. *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, Oxford, 1997. (b) The Porphyrin HandBook: Synthesis and Organic Chemistry, Vol. 1, Academic Press, San Diego, 2000.
26. (a) Mironov AF. *Macroheterocycles*. 2011; 4: 186-208. (b) Wang CL, Lan CM, Hong SH, Wang YF, Pan TY, Chang CW, Kuo HH, Kuo MY, Diau EW, Lin CY. *Energy. Environ. Sci.* 2012; 5: 6933-6940.
27. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. *Nature*. 1985; 318: 162-163.
28. (a) Haymet AD. *Chem. Phys. Lett.* 1985; 122: 421-424. (b) Haddon RC, Brus LE, Raghavachari K. *Chem. Phys. Lett.* 1986; 125: 459-464. (c) Rosen A, Wastberg B. *J. Chem. Phys.* 1989; 90: 2521-2525.
29. Echegoyen L, Echegoyen LE. *Acc. Chem. Res.* 1998; 31: 593-601.
30. (a) Xie Q, Perez-Cordero E, Echegoyen L. *J. Am. Chem. Soc.* 1992; 114: 3978-3980. (b) Arias F, Xie Q, Wu Y, Lu Q, Wilson RR, Echegoyen L. *J. Am. Chem. Soc.* 1994; 116: 6388-6394.
31. Guldi DM, Prato M. *Acc. Chem. Res.* 2000; 33: 695-703.
32. (a) Guldi DM. *Chem. Commun.* 2000; 321-327. (b) Martín N, Sánchez L, Illescas B, Pérez I. *Chem. Rev.* 1998; 98: 2527-2548. (c) Imahori H, Sakata Y. *Eur. J. Org. Chem.* 1999; 2445-2457.
33. (a) Prato M, Maggini M. *Acc. Chem. Res.* 1998; 31: 519-526. (b) Tagmatarchis N, Prato M. *Synlett*. 2003; 768-773.
34. (a) Fan, F. R. F.; Yang, J. P.; Cai, L. T.; Price, D. W.; Dirk, S. M.; Kosynkin, D. V.; Yao, Y. X.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2002; 124: 5550-5560. (b) Wang CS, Batsanov AS, Bryce MR, Martin S, Nichols RJ, Higgins SJ, Garcia-Suarez VM, Lambert CJ. *J. Am. Chem. Soc.* 2009; 131: 15647-15654.
35. James DK, Tour JM. *Top. Curr. Chem.* 2005; 257: 33-62.
36. Weiss EA, Wasielewski MR, Ratner MA. *Top. Curr. Chem.* 2005; 257: 1-32.
37. Davis WB, Ratner MA, Wasielewski MR. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 123: 7877-7886.
38. (a) Spieser S. *Chem. Rev.* 1996; 96: 1953-1976, (b) Sachs SB, Dudek SP, Hsung RP, Rita LR, Smalley JF, Newton MD, Feldberg SW, Chidsey CE. *J. Am. Chem. Soc.* 1997; 119: 10563-10564. (c) Benniston AC, Goulle V, Harriman A, Lehn JM, Maiczinke B. *J. Phys. Chem.* 1994; 98: 7798-7804. (d) Osuka A, Tanabe N, Kawabata S, Yamazaki I, Nishimura N. *J. Org. Chem.* 1995; 60: 7177-7185. (e) Grosshenny V, Harriman A, Ziessel R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995; 34: 1100-1102.
39. Schlicke B, Belser P, De Cola L, Sabbioni E, Balzani V. *J. Am. Chem. Soc.* 1999; 121: 4207-4214.
40. (a) Sikes HD, Smalley JF, Dudek SP, Cook AR, Newton MD, Chidsey CE, Feldberg SW. *Science*. 2001; 291: 1519-1523. (b) Gu T, Ceroni P, Marconi G, Armaroli N, Nierengarten JF. *J. Org. Chem.* 2001; 66: 6432-6439. (c) Dudek SP, Sikes HD, Chidsey CE. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 123: 8033-8038.
41. (a) Hicks RG, Nodwell MB. *J. Am. Chem. Soc.* 2000; 122: 6746-6753. (b) Ikemoto J, Takimiya K, Aso Y, Otsubo T, Fujitsuka M, Ito O. *Org. Lett.* 2002; 4: 309-311. (c) Nakamura T, Fujitsuka M, Araki Y, Ito O, Ikemoto J, Takimiya K, Aso Y, Otsubo T. *J. Phys. Chem.* 2004; 108: 10700-10710.
42. (a) Jestin I, Frère P, Blanchard P, Roncali J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998; 37: 942-945. (b) Oswald F, Islam DM, Araki Y, Troiani V, Caballero R, De la Cruz P, Ito O, Langa F. *Chem.*

- Commun.* 2007; 4498-4500. (c) Oswald F, Islam DM, Araki Y, Troiani V, de la Cruz P, Moreno A, Ito O, Langa F. *Chem. Eur. J.* 2007; 13: 3924-3933.
43. (a) Jones L, Schumm JS, Tour JM. *J. Org. Chem.* 1997; 62: 13388-1410. (b) Gu T, Nierengarten JF. *Tetrahedron Lett.* 2001; 42: 3175-3178. (c) Chen J, Reed MA, Rawlett AM, Tour JM. *Science.* 1999; 286: 1550-1552. (d) Atienza C, Insuasty B, Seoane C, Martin N, Ramey J, Rahman GM, Guldi DM. *J. Mater. Chem.* 2005; 15: 124-132.
44. Barbara PF, Meyer TJ, Ratner MA. *J. Phys. Chem.* 1996; 100: 13148-13168.
45. (a) Lukas AS, Bushard PJ, Weiss EA, Wasielewski MR. *J. Am. Chem. Soc.* 2003; 125: 3921-3930. (b) Weiss EA, Ratner MA, Wasielewski MR. *J. Phys. Chem. A.* 2003; 107: 3639-3647.
46. Weiss EA, Tauber MJ, Kelley RF, Ahrens MJ, Ratner MA, Wasielewski MR. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127: 11842-11850.
47. Goldsmith RH, Sinks LE, Kelley RF, Betzen LJ, Liu W, Weiss EA, Ratner MA, Wasielewski MR. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2005; 102: 3540-3545.
48. (a) Piotrowiak P. *Chem. Soc. Rev.* 1999; 28: 143-150. b) Gust D, Moore TA. In *The Porphyrin Handbook*; Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard; Academic Press: San Diego, CA, 2000; Vol. 8, pp 13. (c) Guldi DM, Martín N. *J. Mater. Chem.* 2002; 12: 1978-1992.
49. De la Torre G, Giacalone F, Segura JL, Martín N, Guldi DM. *Chem. Eur. J.* 2005; 11: 1267-1280.
50. Molina-Ontoria A, Wielopolski M, Gebhardt J, Gouloumis A, Clark T, Guldi DM, Martín N. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133: 2370-2373.
51. Wolfrum S, Pinzón JR, Molina-Ontoria A, Gouloumis A, Martín N, Echegoyen L, Guldi DM. *Chem. Commun.* 2011; 47: 2270-2272.
52. Wielopolski M, Molina-Ontoria A, Schubert C, Margraf JT, Krokos E, Kirscher J, Gouloumis A, Clark T, Guldi DM, Martín N. *J. Am. Chem. Soc.* 2013; 135: 10372-10381.
53. (a) Negishi N, Yamada K, Takimiya K, Aso Y, Otsubo T, Harima Y. *Chem. Lett.* 2003; 32: 404-407. (b) Wheland WG. *Resonance in Organic Chemistry*, 1955.
54. Ikemoto J, Takimiya K, Aso Y, Otsubo T, Fujitsuka M, Ito O. *Org. Lett.* 2002; 4: 309-311.
55. Fazio MA, Lee OP, Schuster DI. *Org. Lett.* 2008; 10: 4979-4982.
56. De Miguel G, Wielopolski M, Schuster DI, Fazio MA, Lee OP, Haley CK, Ortiz AL, Echegoyen L, Clark T, Guldi DM. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133: 13036-13054.
57. (a) Oswald F, Islam DM, Araki Y, Troiani V, Caballero R, De la Cruz P, Moreno A, Ito O, Langa F. *Chem. Commun.* 2007; 4498-4500. (b) Oswald F, Islam DM, El-Khouly M, Araki Y, Caballero R, De la Cruz P, Ito O, Langa F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014; 16: 2443-2451.
58. (a) Battersby AR, Fookes CJ, Matcham GW, McDonald E. *Nature.* 1980; 285: 277-279. (b) Kräutler B. *Chimia.* 1987; 41: 277-292; c) Milgron LR. *The Colours of Life*, Oxford University Press, 1997.
59. Lindsey JS, Schreiman IC, Hsu HC, Kearney PC, Marguerettaz AM. *J. Org. Chem.* 1987; 52: 827-836.
60. (a) Newman MS, Fang Lee L. *J. Org. Chem.* 1972; 37: 4468-4469. (b) Anguila SJ. *Org. React.* 1954; 8: 197-217.
61. (a) Maggini M, Scorrano G, Prato M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993; 115: 9798-9799. (b) Prato M, Maggini M. *Acc. Chem. Res.* 1998; 31: 519-526. (c) Tagmatarchis N, Prato M. *Synlett.* 2003; 765-768.

62. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JJA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JN, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. Gaussian 09, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
63. Zhao Y, Truhlar D. *Theor. Chem. Acc.* 2008; 120: 215-241.
64. Armaroli N, Marconi G, Echegoyen L, Bourgeois JP, Diederich F. *Chem. Eur. J.* 2000; 6: 1629-1645.
65. Nazeeruddin MK, Kay A, Rodicio I, Humphrybaker R, Muller E, Liska P, Vlachopoulos N, Grätzel M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993; 115: 6382-6390.
66. O'Regan B, Grätzel M. *Nature*. 1991; 353: 737-740.
67. Nazeeruddin MdK, Muller E, Humphry-Baker R, Vlachopoulos N, Grätzel M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997; 4571. (b) Nazeeruddin MdK, Zakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Jirousek M, Liska P, Vlachopoulos N, Shklover V, Fischer CH, Grätzel M. *Inorg. Chem.* 1999; 38: 6298-6305.
68. Nazeeruddin MdK, Grätzel M. *Compr. Coord. Chem. II*. 2004; 9: 719-758.
69. Onozawa-Komatsuzaki N, Kitao O, Yanagida M, Himeda Y, Sugihara H, Kasuga K. *New J. Chem.* 2006; 30: 689-697.
70. Kalyanasundaram K, Grätzel M. *Coord. Chem. Rev.* 1998; 177: 347-414.
71. Roundhill DM. *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*; Plenum: New York, 1994.
72. Hagfeldt A, Grätzel M. *Acc. Chem. Res.* 2000; 33: 269-277.
73. Green MA. *Solar cells. Operating principle, technology and system application*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs. 1998.
74. Robertson N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006; 45: 2338-2345.
75. Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H. *Chem. Rev.* 2010; 110: 6595-6663.
76. (a) Polo A, Itokazu M, Murakami I, Iha N. *Coord. Chem. Rev.* 2004; 248: 1343-1361. (b) Ooyama Y, Harima Y. *Eur. J. Org. Chem.* 2009; 2009: 2903-2934. (c) Mishra A, Fischer MK, Bäuerle P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009; 48: 2474-2499.
77. Bignozzi CA, Argazzi R, Kleverlaan CJ. *Chem. Soc. Rev.* 2000; 29: 87-96.
78. (a) Islam A, Sugihara H, Arakawa H. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2003; 158: 131-138. (b) Nazeeruddin MK, Zakeeruddin SM, Lagref JJ, Liska P, Comte P, Barolo C, Viscardi G, Schenk K, Grätzel M. *Coord. Chem. Rev.* 2004; 248: 1317-1328.
79. Ferrere S. *Chem. Mater.* 2000; 12: 1083-1089.
80. (a) Geary EA, Yellowlees LJ, Jack LA, Oswald ID, Parsons S, Hirata N, Durrant JR, Robertson N. *Inorg. Chem.* 2005; 44: 242-250. (b) Islam A, Sugihara H, Hara K, Singh LP, Katoh R, Yanagida M, Takahashi Y, Murata S, Arakawa H, Fujihashi G. *Inorg. Chem.* 2001; 40: 5371-5380.

81. (a) Alonso-Vante N, Nierengarten J, Sauvage J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994: 1649-1654
(b) Bessho T, Constable EC, Grätzel M, Redondo AH, Housecroft CE, Kylberg W, Nazeeruddin MdK, Neuburger M, Schaffner S. *Chem. Commun.* 2008: 3717-3719.
82. (a) Kohle O, Grätzel M, Meyer AF, Meyer TB. *Adv. Mater.* 1997; 9: 904-906. (b) Nazeeruddin MdK, Zakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Jirousek M, Liska P, Vlachopoulos N, Shklover V, Fischer C, Grätzel M. *Inorg. Chem.* 1999; 38: 6298-6305.
83. Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H. *Chem. Rev.* 2010; 110: 6595-6663.
84. Nazeeruddin MK, Kay A, Rodicio I, Humphry-Baker R, Muller E, Liska P, Vlachopoulos N, Grätzel M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993; 115: 6382-6390.
85. Nazeeruddin MK, Zakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Jirousek M, Liska P, Vlachopoulos N, Shklover V, Fischer CH, Grätzel M. *Inorg. Chem.* 1999; 38: 6298-6305.
86. (a) Nazeeruddin MK, Pechy P, Grätzel M. *Chem. Comm.* 1997: 1705-1706. (b) Nazeeruddin MK, Pechy P, Renouard T, Zakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Comte P, Liska P, Cevey L, Costa E, Shklover V, Spiccia L, Deacon GB, Bignozzi CA, Grätzel M. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 123: 1613-1624.
87. Wang P, Klein C, Humphry-Baker R, Zakeeruddin SM, Grätzel M. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127: 808-809.
88. Kuang DB, Klein C, Ito S, Moser JE, Humphry-Baker R, Evans N, Durrant J, Grätzel M, Zakeeruddin SM, Grätzel M. *Adv. Mater.* 2007; 19: 1133-1137.
89. Wang P, Zakeeruddin SM, Moser JE, Humphry-Baker R, Comte P, Aranyos V, Hagfeldt A, Nazeeruddin MK, Grätzel M. *Adv. Mater.* 2004; 16: 1806-1811.
90. (a) Mishra A, Pootrakulchote N, Wang M, Moon S, Zakeeruddin S, Grätzel M, Bäuerle P. *Adv. Funct. Mater.* 2011; 21: 963-970. (b) Yum J, Jung I, Baik C, Ko J, Nazeeruddin M, Grätzel M. *Energy Environ. Sci.* 2009; 2: 100-102.
91. Grätzel M. *Acc. Chem. Res.* 2009; 42: 1788-1798.
92. Cao K, Lu J, Cui J, Shen Y, Chen W, Alemu G, Wang Z, Yuan H, Xu J, Wang M, Cheng Y. *J. Mater. Chem. A*. 2014; 2: 4945-4953.
93. Chou C.-C, Wu K.-L, Chi Y, Hu W.-P, Yu SJ, Lee G.-H, Lin C.-L, Chou P.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011; 50: 2054-2058.
94. Yang S.-H, Wu K.-L, Chi Y, Cheng Y.-M, Chou P.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011; 50: 8270-8274.
95. Wu KW, Li C-H, Chi Y, Clifford JN, Cabau L, Palomares E, Cheng Y-M, Pan H-A, Chou P-T. *J. Am. Chem. Soc.* 2012; 134: 7488-7496.
96. (a) Mishra A, Fischer MK, Bauerle P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009; 48: 2474-2499. (b) Koumura N, Wang ZS, Mori S, Miyashita M, Suzuki E, Hara K. *J. Am. Chem. Soc.* 2006; 128: 14256-15257.
97. Xu W, Peng B, Chen J, Liang M, Cai F. *J. Phys. Chem. C*. 2008; 112: 874-880. b) Patel D, Bastianon N, Tongwa P, Leger J, Timofeeva T, Bartholomew G. *J. Mater. Chem.* 2011; 21: 4242-4250.
98. Hasobe T, Imahori H, Kamat PV, Ahn TK, Kim SK, Kim D, Fujimoto A, Hirakawa T, Fukuzumi S. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127: 1216-1228.

99. (a) Imahori H, Umeyama T, Ito S. *Acc. Chem. Res.* 2009; 42: 1809-1818. (b) Imahori H, Umeyama T, Kurotobi K, Takano Y. *Chem. Commun.* 2012; 48: 4032-4045. (c) Li L-L, Diao E. *Chem. Soc. Rev.* 2013; 42: 291-304.
100. (a) Kay A, Grätzel M. *J. Phys. Chem.* 1993; 97: 6272-6277.
101. (a) Wang Y, Li X, Liu B, Wu W, Zhua W, Xie Y. *RSC Adv.* 2013; 3: 14780-14790. (b) Ripolles-Sanchis T, Guo BC, Wu HP, Pan TY, Lee HW, Raga SR, Fabregat-Santiago F, Bisquert J, Yeh CY, Diao EW. *Chem. Commun.* 2012; 48: 4368-4370.
102. Kay A, Humphry-Baker R, Grätzel M. *J. Phys. Chem.* 1994; 98: 952-959.
103. (a) Campbell WM, Burrell AK, Officer DL, Jolley KW. *Coord. Chem. Rev.* 2004; 248: 1363-1379. (b) Nazeeruddin MK, Humphry-Baker R, Officer DL, Campbell WM, Burrell AK, Grätzel M. *Langmuir.* 2004; 20: 6514-6517.
104. Wang Q, Campbell WM, Bonfantani EE, Jolley KW, Officer DL, Walsh PJ, Gordon K, Humphry-Baker R, Nazeeruddin MK, Grätzel M. *J. Phys. Chem. B.* 2005; 109: 15397-15409.
105. Campbell WM, Jolley KW, Wagner P, Wagner K, Walsh PJ, Gordon KC, Schmidt-Mende L, Nazeeruddin MK, Wang Q, Grätzel M, Officer DL. *J. Phys. Chem. C.* 2007; 111: 11760-11762.
106. Park JK, Lee HR, Chen JP, Shinokubo H, Osuka A, Kim D. *J. Phys. Chem. C.* 2008; 112: 16691-16699.
107. Ishida M, Park SW, Hwang D, Koo YB, Sessler JL, Kim DY, Kim D. *J. Phys. Chem. C.* 2011; 115: 19343-19354.
108. Cherian S, Wamser CC. *J. Phys. Chem. B.* 2000; 104: 3624-3629.
109. (a) Jasieniak J, Johnston M, Wacławik ER. *J. Phys. Chem. B.* 2004; 108: 12962-12971. (b) Ma TL, Inoue K, Noma H, Yao K, Abe E. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2002; 152: 207-212. (c) Meen TH, Water W, Chen WR, Chao SM, Ji LW, Huang CJ. *J. Phys. Chem. Solids.* 2009; 70: 472-476. (d) Odobel F, Blart E, Lagree M, Villieras M, Boujtita H, El Murr N, Caramori S, Alberto Bignozzi C. *J. Mater. Chem.* 2003; 13: 502-510. (e) Trachibana Y, Haque SA, Mercer IP, Durrant JR, Klug DR. *J. Phys. Chem. B.* 2000; 104: 1198-1205.
110. Lindsey JS. *Acc. Chem. Res.* 2009; 43: 300-311.
111. Imahori H, Hayashi S, Hayashi H, Oguro A, Eu S, Umeyama T, Matano Y. *J. Phys. Chem. C.* 2009; 113: 18406-18413.
112. Imahori H, Matsubara Y, Iijima H, Umeyama T, Matano Y, Ito S, Niemi M, Tkachenko NV, Lemmetyinen H. *J. Phys. Chem. C.* 2010; 114: 10656-10665.
113. Liu, YJ, Xiang N, Feng XM, Shen P, Zhou WP, Weng C, Zhao B, Tan ST. *Chem. Commun.* 2009; 2499-2501.
114. Rochford J, Chu D, Hagfeldt A, Galoppini E. *J. Am. Chem. Soc.* 2007; 129: 4655-4665.
115. Lee CW, Lu HP, Lan CM, Huang YL, Liang YR, Yen WN, Liu YC, Lin YS, Diao EW, Yeh CY. *Chem. Eur. J.* 2009; 15: 1403-1412.
116. (a) Lu HP, Tsai CY, Yen WN, Hsich CP, Lee CW, Yeh CY, Diao EW. *J. Phys. Chem. C.* 2009; 113: 20990-20997. (b) Hsich CP, Lu HP, Chiu CL, Lee CW, Chuang SH, Mai CL, Yen WN, Hsu SJ, Diao EW, Yeh CY. *J. Mater. Chem.* 2010; 20: 1127-1134.
117. Bessho T, Zakeeruddin SM, Yeh CY, Diao EW, Grätzel M. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* 2010; 49: 6646-6649.
118. Ning ZJ, Fu Y, Tian H. *Energy. Environ. Sci.* 2010; 3: 1170-1181.

119. Yella A, Lee HW, Tsao HN, Yi C, Chandiran AK, Nazeeruddin MK, Diau EW, Yeh CY, Zakeeruddin SM, Grätzel M. *Science*. 2011; 334: 629-634.
120. Yella A, Mai CL, Zakeeruddin SM, Chang SN, Hsieh CH, Yeh CY, Grätzel M. *Angew. Chem.* 2014; 126: 1-6.
121. (a) Kröhnke F. *Synthesis*. 1976; 1-24. (b) Neve F, Crispini A, Campagna S. *Inorg. Chem.* 1997; 36: 6150-6256. (c) MacGillivray LR, Diamante PR, Reid JL, Ripmeester JA. *Chem. Commun.* 2000; 359-360. (d) Olenyuk B, Whiteford JA, Frechtenkotter A, Stang PJ. *Nature*. 1999; 398: 796-799.
122. Lehn JM. *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim. 1995.
123. Chelucci G, Thummel RP. *Chem. Rev.* 2002; 102: 3129-3170.
124. Islam A, Sugihara H, Arakawa H. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2003; 158: 131-138.
125. (a) Li C, Fan W, Straus DA. *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126: 7750-7751. (b) Jantunen KC, Scott BL. *J. Am. Chem. Soc.* 2006; 128: 6322-6323.
126. Wang J, Hanan GS. *Synlett*. 2005; 1251-1254.
127. Insuasty A, Ortiz A, Tigreros A, Solarte E, Insuasty B, Martín N. *Dyes and Pigments*. 2011; 88: 385-390.
128. Kohle O, Ruile S, Grätzel M. *Inorg. Chem.* 1996; 35: 4779-4787.
129. Grätzel M. *Nature*. 2001; 414: 338-344.
130. Wang P, Zakeeruddin SM, Moser JE, Grätzel M. *J. Phys. Chem. B*. 2003; 107: 13280-13285.
131. Li B, Li J, Fu Y, Bo Z. *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126: 3430-3431.
132. Kim B, Chung K, Kim J. *Chem. Eur. J.* 2013; 19: 5220-5230.
133. Mao J, He N, Ning Z, Zhang Q, Guo F, Chen L, Wu W, Hua J, Tian H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012; 51: 9873-9876.

2.10.- ANEXOS (Sección Experimental)

♦ *Técnicas generales utilizadas*

- ***Cromatografía en capa fina.*** La evolución y control de todas las reacciones se siguió mediante cromatografía de capa delgada (CCD) usando cromatofolios Merck de sílica gel 60 F254 soportadas sobre aluminio. Para el revelado se utilizó, según cada caso, lámparas con luz ultravioleta de 254 nm ó 366 nm.

- ***Purificación de mezclas de reacción.*** La purificación de los crudos de reacción se llevó a cabo por cromatografía de columna en sílica gel (RediSep 40-60 u, 60A) utilizando disolventes orgánicos de diferente polaridad como fases móviles.

- ***Espectroscopía infrarroja (IR).*** Los espectros de FT-IR se tomaron en pastillas de bromuro de potasio (KBr) en un espectrófotometro Shimadzu FT-IR AFFINITY-1 y Thermo Scientific FT-IR NICOLET 6700.

- ***Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN-¹H, RMN-¹³C).*** Los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C se realizaron en espectrómetros JEOL de 600 MHz y/o Bruker 400 UltraShield avance II a temperatura ambiente usando como disolventes CDCl₃, THF-*d*₈ y DMSO-*d*₆. Los valores de desplazamiento químico (δ) se reportaron en partes por millón (ppm).

- ***Espectrometría de masas (IE, MALDI-TOF).*** Los espectros de masas (IE) se tomaron en un equipo Shimadzu GC/MS QP-2010 usando ionización por impacto electrónico a 70 eV. Los espectros de masas (MALDI-TOF) se registraron en un espectrómetro Bruker microFlex LRF usando como matriz ácido 2,5-dihidroxibenzoico (DHB).

- ***Espectros de absorción (UV-Vis) y de emisión (fluorescencia).*** Los espectros UV-Vis se registraron en un espectrófotometro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR y Shimadzu PharmaSpec UV-1700 usando diclorometano y tetrahidrofurano como disolventes a concentraciones diluidas (1×10^{-5} M, aprox). Los espectros de emisión (fluorescencia) se tomaron en un espectrofluorímetro Jasco FP-8500 usando diclorometano y tetrahidrofurano (anhídros) como disolventes a concentraciones diluidas (1×10^{-6} M). La longitud de excitación se escogió de acuerdo a los máximos de absorción establecidos para cada sistema electroactivo.

- ***Voltamperometría cíclica y de pulso diferencial.*** Las medidas de voltamperometría cíclica y de pulso diferencial se llevaron a cabo en un instrumento autolab PGStat 30 usando un sistema de configuración de tres electrodos. Las mediciones se hicieron en diclorometano y dimetilformamida anhidros usando como electrolito soporte, soluciones 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu₄NPF₆). El sistema de tres electrodos fue compuesto por un electrodo de carbon

vítreo como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y un alambre de plata como electrodo de referencia. Las soluciones fueron desgasificadas con un flujo de argón antes de cada medición. La velocidad de barrido fue de 100 mVs⁻¹, los potenciales de cada sistema se corrigieron usando ferroceno/ferrocinio como referencia interna.

- **Disolventes y reactivos.** Los disolventes utilizados se purificaron y secaron siguiendo los métodos habituales para cada caso. Los reactivos usados para cada reacción, tanto orgánicos como inorgánicos, se obtuvieron de diferentes casas comerciales.

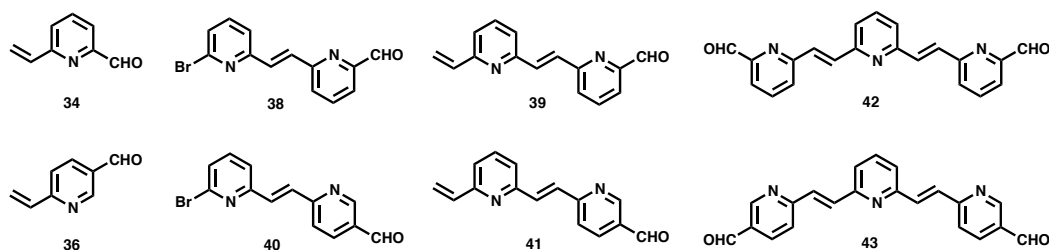
- **Métodos computacionales.** Los cálculos de la geometría molecular de todos los sistemas y la determinación de sus orbitales HOMO y LUMO se llevaron a cabo a nivel DFT usando el paquete GAUSSIAN-09. Para los cálculos DFT se utilizaron parámetros de intercambio de correlación funcional M06, B3LYP y CAM-B3LYP. Las bases se escogieron de acuerdo a la estructura presentada por cada sistema, se usaron como bases 6-31G, 6-31G** y LanL2LZ.

Procedimientos sintéticos y caracterización espectroscópica

Capítulo 1

1.4.1.1.- Síntesis de oligómeros basados en formilvinilpiridinas (34-43)

Los oligómeros de vinilpiridinas **34-43** fueron obtenidos mediante reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio tipo Heck y Stille, a partir de 6-bromo-2-piridincarboxaldehído **33**, 6-bromo-3-piridincarboxaldehído **35** y 2,6-dibromopiridina **37** como principales bloques de construcción.



6-Vinil-2-piridincarboxaldehído (34)

Una mezcla de 6-bromo-2-piridin-carboxaldehído **33** (1.0 g, 5.41 mmol), Pd(PPh₃)₄ (312 mg, 0.27 mmol) se disolvió en 30 mL de tolueno anhidro y se burbujeó argón durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó gota a gota tributilvinilestano **32** (2.05 mL, 7.03 mmol), la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte, se sometió a calentamiento a reflujo durante 20 horas. La solución se enfrió, se eliminó el disolvente hasta sequedad y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 40 mL), tras separar las fases, la fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel en una mezcla CH₂Cl₂/CH₃OH (30/1) para dar el producto de interés **34** como un aceite de color amarillo (82%). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) δ_H = 5.60 (dd, *J*₁ = 10.8 Hz, *J*₂ = 1.3 Hz, 1H); 6.33 (dd, *J*₁ = 17.4 Hz, *J*₂ = 1.1 Hz, 1H); 6.88 (dd, *J*₁ = 17.6 Hz, *J*₂ = 10.8 Hz, 1H); 7.53-7.55 (m, 1H);

7.75-7.81 (m, 2H); 10.05 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ_c = 119.5, 124.8, 135.5, 137.1, 152.2, 155.9, 193.4 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2971, 2945, 2852, 1715, 1593, 1578, 1487, 1345 cm⁻¹; MS (EI): m/z 133 [M]⁺.

6-Vinil-3-piridincarboxaldehído (36)

Una mezcla de 6-bromo-3-piridin-carboxaldehído **35** (1.0 g, 5.41 mmol), Pd(PPh₃)₄ (312 mg, 0.27 mmol) se disolvió en 30 mL de tolueno anhidro y se burbujeó argón durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó tributilvinilestano **32** (2.05 mL, 7.03 mmol), la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte, se sometió a calentamiento a reflujo durante 22 horas. La solución se enfrió, se destiló a presión reducida hasta sequedad y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 40 mL), tras separar las fases, la fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel en una mezcla CHCl₃/CH₃OH (30/1) para dar el producto de interés **36** como un aceite de color amarillo (86%). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) δ_H = 5.69 (d, J = 10.8 Hz, 1H); 6.41 (d, J = 17.3 Hz, 1H); 6.89 (dd, J_1 = 17.6 Hz, J_2 = 10.8 Hz, 1H); 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 1H); 8.13 (dd, J_1 = 8.2 Hz, J_2 = 2.1 Hz, 1H); 9.02 (s, 1H); 10.09 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ_c = 121.5, 128.1, 131.6, 132.5, 155.2, 158.7, 199.3 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2858, 2829, 2774, 1706, 1589, 1570, 1486, 1457, 1375 cm⁻¹; MS (EI): m/z 133 [M]⁺.

(E)-6-(2-(6-Bromopiridin-2-il)vinil)-2-piridincarboxaldehído (38)

Una mezcla de 6-vinil-2-piridin-carboxaldehído **34** (250 mg, 1.88 mmol), 2,6-dibromopiridina **37** (441 mg, 1.88 mmol), acetato de paladio Pd(OAc)₂ (40 mg, 0.18 mmol), bromuro de tetrabutilamonio Bu₄NBr (1.8 g, 5.64 mmol) y carbonato de potasio (778 mg, 5.64 mmol) se disolvió en 30 mL de DMF anhidra y se burbujeó argón por 30 minutos, la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte, se calentó a reflujo durante 24 h. El crudo de reacción se enfrió, se evaporó el disolvente y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 30 mL), tras separar las fases, la orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel en una mezcla CHCl₃/CH₃OH (40/1) para dar el producto de interés **38** como un sólido de color blanco (65%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 7.40 (dd, J_1 = 7.9 Hz, J_2 = 2.4 Hz, 2H); 7.55 (t, J = 7.6 Hz, 1H); 7.63 (dd, J_1 = 6.9 Hz, J_2 = 2.1 Hz, 1H); 7.74-7.80 (m, 2H); 7.84-7.88 (m, 2H); 10.10 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_c = 120.6, 122.2, 127.3, 127.4, 131.6, 132.1, 137.9, 139.1, 142.5, 152.9, 155.2, 156.0, 193.8 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2920, 2868, 1718, 1578, 1544, 1451, 1428, 1324 cm⁻¹; MS (EI): m/z 289 [M+2]⁺, 287 [M]⁺.

(E)-6-(2-(6-Vinilpiridin-2-il)vinil)-2-piridincarboxaldehído (39)

Una mezcla del dímero **38** (144 mg, 0.50 mmol), Pd(PPh₃)₄ (29 mg, 0.03 mmol) se disolvió en 20 mL de tolueno anhidro y se burbujeó argón durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó tributilvinilestano **32** (0.2 mL, 0.65 mmol), la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte, se sometió a calentamiento a reflujo durante 20 horas. La solución se enfrió y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 40 mL), tras separar las fases, la fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel en una mezcla CHCl₃/CH₃OH (30/1) para dar el producto de interés **39** como un sólido

de color amarillo (75%). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) δ_H = 5.45 (d, J = 10.8 Hz, 1H); 6.25 (d, J = 17.3 Hz, 1H); 6.79 (dd, J_1 = 17.3 Hz, J_2 = 10.8 Hz, 1H); 7.19 (dd, J_1 = 8.0 Hz, J_2 = 2.4 Hz, 2H); 7.38 (t, J = 7.6 Hz, 1H); 7.48 (dd, J_1 = 6.9 Hz, J_2 = 2.1 Hz, 1H); 7.56-7.64 (m, 2H); 7.72-7.83 (m, 2H); 10.05 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 118.7, 120.2, 120.6, 122.1, 126.7, 128.6, 130.7, 132.0, 133.6, 136.9, 137.6, 155.7, 155.9, 193.8 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2956, 2924, 2817, 1713, 1583, 1566, 1456, 1324 cm⁻¹; MS (EI): m/z 236 [M]⁺.

(E)-6-(-2-(6-Bromopiridin-2-il)vinil)-3-piridincarboxaldehído (40)

Una mezcla de 6-vinil-3-piridin-carboxaldehído **36** (250 mg, 1.88 mmol), 2,6-dibromopiridina **37** (441 mg, 1.88 mmol), acetato de paladio Pd(OAc)₂ (40 mg, 0.18 mmol), bromuro de tetrabutilamonio Bu₄NBr (1.8 g, 5.64 mmol) y carbonato de potasio (778 mg, 5.64 mmol) se disolvió en 50 mL de DMF anhidra y se burbujeó argón por 30 minutos, la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte, se calentó a reflujo durante 24 h. El crudo de reacción se enfrió, se eliminó el disolvente y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 30 mL), tras separar las fases, la orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel con una mezcla CH₂Cl₂/CH₃OH (20/1) para dar el producto de interés **40** como un sólido de color blanco (68%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 7.37 (d, J = 7.6 Hz, 1H); 7.40 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.55 (t, J = 8.3 Hz, 2H); 7.76-7.81 (m, 2H); 8.15-8.16 (m, 1H); 9.06 (s, 1H); 10.09 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 122.9, 123.9, 127.7, 130.4, 132.1, 133.5, 136.9, 139.1, 142.6, 152.3, 155.6, 159.5, 190.2 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2931, 2871, 1690, 1588, 1550, 1481, 1432, 1366 cm⁻¹; MS (EI): m/z 289 [M+2]⁺, 287 [M]⁺.

(E)-6-(2-(6-Vinilpiridin-2-il)vinil)-3-piridincarboxaldehído (41)

Una mezcla del dímero **40** (144 mg, 0.50 mmol), Pd(PPh₃)₄ (29 mg, 0.03 mmol) se disolvió en 30 mL de tolueno anhidro y se burbujeó argón durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó tributilvinilestano **32** (0.2 mL, 0.65 mmol), la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte, se sometió a calentamiento a reflujo durante 20 horas. El disolvente se destiló a presión reducida, se adicionó agua y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 40 mL), tras separar las fases, la fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel en una mezcla CH₂Cl₂/CH₃OH (20/1) para dar el producto de interés **41** como un sólido de color amarillo (80%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 5.50 (d, J = 11.0 Hz, 1H); 6.29 (d, J = 17.9 Hz, 1H); 6.82 (dd, J_1 = 17.5 Hz, J_2 = 10.7 Hz, 1H); 7.21 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.29 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.55 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.63 (t, J = 7.6 Hz, 1H); 7.77-7.83 (m, 2H); 8.12 (dd, J_1 = 7.6 Hz, J_2 = 2.1 Hz, 1H); 9.02 (s, 1H); 10.05 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 118.9, 121.1, 122.9, 123.3, 130.1, 130.8, 135.6, 136.6, 137.0, 137.2, 152.4, 153.8, 155.9, 160.3, 190.3 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2842, 2799, 2754, 1700, 1586, 1562, 1468, 1449, 1364, 1327 cm⁻¹; MS (EI): m/z 236 [M]⁺.

6,6'-((1E,1'E)-Piridina-2,6-diilbis(eteno-2,1-diil))-2-dipiridincarboxaldehído (42)

Una mezcla de 6-vinil-3-piridincarboxaldehído **34** (250 mg, 1.88 mmol), 2,6-dibromopiridina **37** (148 mg, 0.63 mmol), acetato de paladio Pd(OAc)₂ (40 mg, 0.18 mmol), bromuro de tetrabutilamonio Bu₄NBr (1.8 g, 5.64 mmol) y carbonato de potasio (778 mg, 5.64 mmol) se

disolvió en 30 mL de DMF anhidra y se burbujeó argón por 30 minutos, la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte, se calentó a reflujo durante 24 horas. El disolvente se destiló a presión reducida, se adicionó agua y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 30 mL), tras separar las fases, la orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel con una mezcla CH₂Cl₂/CH₃OH (30/1) para dar el producto de interés **42** como un sólido de color amarillo (62%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 7.41 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H); 7.42 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H); 7.71-7.73 (m, 4H); 7.75 (d, *J* = 18.3 Hz, 1H); 7.84-7.88 (m, 2H); 7.89-7.91 (m, 2H); 7.93 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H); 10.14 (s, 2H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 120.4, 120.8, 122.8, 123.7, 126.8, 130.8, 131.2, 133.5, 153.9, 154.6, 155.9, 193.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2925, 2846, 1708, 1583, 1563, 1455, 1277 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* 341 [M]⁺.

6,6'-((1E,1'E)-Piridina-2,6-diilbis(eteno-2,1-diil))-3-dipiridincarboxaldehído (43)

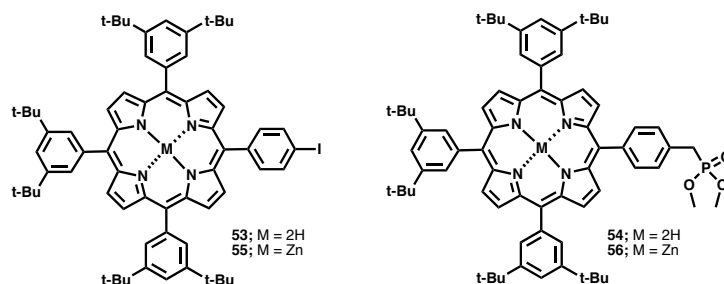
Una mezcla de 6-vinil-3-piridincarboxaldehído **36** (250 mg, 1.88 mmol), 2,6-dibromopiridina **37** (148 mg, 0.63 mmol), acetato de paladio Pd(OAc)₂ (40 mg, 0.18 mmol), bromuro de tetrabutilamonio Bu₄NBr (1.8 g, 5.64 mmol) y carbonato de potasio (778 mg, 5.64 mmol) se disolvió en 30 mL de DMF anhidra y se burbujeó argón por 30 minutos, la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte, se calentó a reflujo durante 24 horas. El crudo de reacción se enfrió y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad. Se adicionó agua y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 30 mL), tras separar las fases, la orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel en una mezcla CH₂Cl₂/CH₃OH (20/1) para dar el producto de interés **43** como un sólido de color amarillo (70%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 7.40 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H); 7.63-7.66 (m, 2H); 7.75 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H); 7.86-7.95 (m, 5H); 8.18-8.19 (m, 2H); 9.08 (s, 2H); 10.11 (s, 2H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 122.2, 124.7, 132.6, 136.7, 140.9, 143.1, 145.6, 148.4, 152.4, 160.3, 161.0, 189.3 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2924, 2848, 1693, 1589, 1562, 1479, 1446, 1364 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* 341 [M]⁺.

3,5-Di-terc-butilbenzaldehído (46)

Una mezcla de 3,5-di-terc-butiltolueno **44** (10 g, 0.048 mol), NBS (13.16 g, 0.075 mol) y peróxido de benzoilo (0.44 g, 3.07 mmol) se calentó a reflujo en 50 mL de CCl₄ durante 4 horas, al cabo de este tiempo la mezcla de reacción se enfrió, se filtró a gravedad y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad. El residuo obtenido **45** se sometió a reacción con hexametilentetraamina (18.86 g, 0.134 mol) en una mezcla equimolar de H₂O:EtOH y se calentó a reflujo durante 4 horas, al cabo de este tiempo se añadió 4.5 mL de HCl (37%) y se prosiguió el calentamiento a reflujo durante una hora adicional. La solución se enfrió y se extrajo con CHCl₃ (3 x 60 mL). Se separó la fase orgánica y se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El crudo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel con una mezcla CHCl₃/hexanos (1/1) para dar el producto **46** como un sólido de color blanco (88%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 1.25 (s, 18H); 7.08 (s, 1H); 7.59 (s, 2H); 9.91 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 30.8, 32.5, 34.5, 123.0, 136.1, 146.6, 191.1 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2960, 2870, 1692, 1596 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* 218 [M]⁺.

1.4.1.4.- Síntesis de porfirinas meso funcionalizadas (53-56)

Las porfirinas **53** y **54** se obtuvieron mediante reacciones de condensación de aldehídos aromáticos con pirrol en presencia de ácido trifluoroacético y DDQ como agente oxidante, a partir de estas porfirinas se obtuvieron las metaloporfirinas **55** y **56** a través de reacciones de metalación en presencia de acetato de zinc.



5-(4-Yodofenil)-10,15,20-tris(3,5-di-terc-butilfenil)-porfirina (53)

Una disolución de 3,5-di-terc-butilbenzaldehído **46** (1.31 g, 6 mmol), *p*-yodobenzaldehído **48** (463.88 mg, 2 mmol) y pirrol **47** recién destilado (536.32 mg, 8 mmol) en 700 mL de cloroformo anhidro se burbujeó con argón por una hora. Seguidamente se adicionó gota a gota 0.3 mL de ácido trifluoroacético y se dejó la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte protegida de la luz y en agitación constante a temperatura ambiente durante 24 horas, pasado este tiempo se adicionó DDQ (1.0 g, 4.40 mmol), se retiró el flujo de argón y se dejó en agitación constante 24 horas adicionales. Finalmente se neutralizó con trietilamina y el disolvente se destiló a presión reducida, el residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando como eluyente una mezcla hexanos/tolueno (7/3) para dar la porfirina deseada **53** como un sólido de color púrpura (26%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = -2.73 (s, 2H); 1.52 (s, 54H); 7.78-7.80 (m, 3H); 7.97 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.07 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.08-8.09 (m, 6H); 8.82-8.90 (m, 8H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 31.8, 35.1, 121.1, 121.6, 121.9, 125.1, 129.8, 129.9, 133.8, 135.9, 136.2, 140.2, 141.3, 148.8, 148.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2981, 2915, 2863, 1575, 1468, 1376 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): *m/z* 1077 [M+H]⁺.

5-(4-Dimetilfosfonatometilfenil)-10,15,20-tris(3,5-di-terc-butilfenil)-porfirina (54)

Una disolución de 3,5-di-terc-butilbenzaldehído **46** (1.31 g, 6 mmol), dimetilfosfonatometilbenzaldehído **52** (456.12 mg, 2 mmol) y pirrol **47** recién destilado (536.32 mg, 8 mmol) en 700 mL de CH₂Cl₂ anhidro se burbujeó con argón por una hora. Seguidamente se adicionó gota a gota 0.3 mL de ácido trifluoroacético y se dejó la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte protegida de la luz y en agitación constante a temperatura ambiente durante 24 horas, pasado este tiempo se adicionó DDQ (1.0 g, 4.40 mmol), se retiró el flujo de argón y se dejó en agitación constante 24 horas adicionales. Finalmente se neutralizó con trietilamina y el disolvente se destiló a presión reducida, el residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando como eluyente una mezcla AcOEt/hexanos (1/1) para dar la porfirina deseada **54** como un sólido de color púrpura (30%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = -2.70 (s, 2H); 1.53 (s, 54H); 2.69 (d, *J* = 21 Hz, 2H); 2.77 (s, 6H); 6.70 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H); 7.70-7.74 (m, 3H); 7.91 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H); 8.01-8.04

(m, 6H); 8.73-8.92 (m, 8H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 31.8, 35.1, 115.7, 120.7, 121.6, 122.3, 129.7, 129.8, 130.5, 131.0, 132.5, 132.7, 133.8, 142.4, 148.5, 149.8, 151.4, 151.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2926, 2866, 1655, 1593, 1475, 1247, 1363, 1036 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1073 [M+H]⁺.

5-(4-Yodofenil)-10,15,20-tris(3,5-di-tercbutilfenil)-porfirinato de zinc (55)

Una disolución de la *meso*-yodotetrafenilporfirina **53** (200 mg, 0.18 mmol), acetato de zinc (198 mg, 0.90 mmol) en 20 mL de una mezcla CHCl₃/CH₃OH (9/1) se dejó en agitación constante durante 2 horas, al cabo de este tiempo se adicionó 30 mL de agua y se extrajo con diclorometano, se separó la fase orgánica y se secó con sulfato de magnesio anhidro, el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad, finalmente el residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando como eluyente una mezcla cloroformo/hexanos (1/2) para dar el producto deseado **55** como un sólido de color púrpura (95%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 1.52 (s, 54H); 7.79-7.97 (m, 3H); 8.09 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.10-8.19 (m, 6H); 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.86-9.02 (m, 8H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 31.8, 35.1, 119.2, 121.2, 121.4, 121.5, 121.6, 125.3, 129.5, 129.7, 133.6, 140.0, 140.4, 141.2, 141.9, 146.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2985, 2920, 2868, 1573, 1471, 1388 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1139 [M+H]⁺.

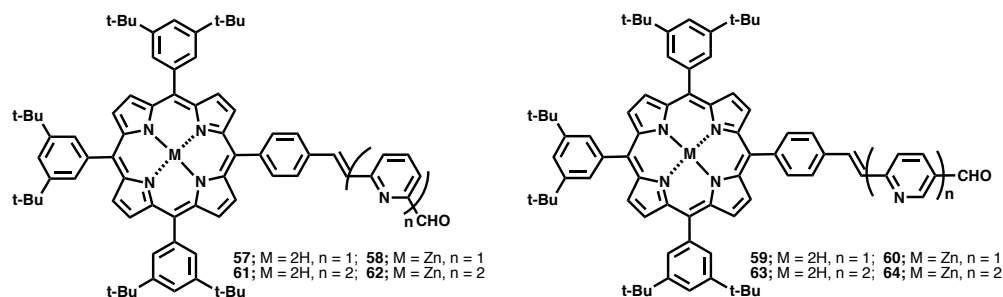
5-(4-Dimetilfosfonatometilfenil)-10,15,20-tris(3,5-di-terc-butilfenil)-porfirinato de zinc II (56)

Una disolución de la *meso*-fosfonatotetrafenilporfirina **54** (200 mg, 0.19 mmol), acetato de zinc (210 mg, 0.95 mmol) en 20 mL de una mezcla CHCl₃/CH₃OH (9/1) se dejó en agitación constante durante 2 horas, al cabo de este tiempo se adicionó 30 mL de agua y se extrajo con diclorometano, se separó la fase orgánica y se secó con sulfato de magnesio anhidro, el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad, finalmente el residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando como eluyente una mezcla AcOEt/hexanos (1/1) para dar el producto deseado **56** como un sólido de color púrpura (98%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 1.53 (s, 54H); 2.71 (d, J = 21 Hz, 2H); 2.83 (s, 6H); 6.75- 6.79 (m, 2H); 7.78-7.79 (m, 3H); 7.99 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.08-8.10 (m, 6H); 8.75-8.99 (m, 8H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 31.8, 35.1, 114.5, 115.5, 120.7, 120.8, 122.3, 129.7, 129.8, 130.5, 131.4, 132.1, 132.2, 132.3, 134.7, 142.2, 148.5, 148.8, 150.4, 150.5 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2945, 2871, 1648, 1599, 1481, 1247, 1366, 1038, 1018 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1135 [M+H]⁺.

1.4.1.3.- Método general de síntesis (reacción de Heck) para las diadas (57-64)

Una disolución de la correspondiente *meso*-yodotetrafenilporfirina **53**, **55** (1 eq), el correspondiente monómero de vinilpiridina **34**, **36**, **39**, **41** (1.5 eq), acetato de paladio Pd(OAc)₂ (0.1 eq), bromuro de tetrabutilamonio Bu₄NBr (3 eq) y carbonato de potasio (3 eq) en 20 mL de DMF anhidra, se dejó en agitación vigorosa y se burbujeó argón directamente a la solución durante 30 minutos. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 30 horas bajo atmósfera de argón, se enfrió a temperatura ambiente, se eliminó el disolvente, se adicionó agua y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 40 mL), los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad, el residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando como eluyente inicial una mezcla de hexanos/tolueno (7/3), luego se polarizó con una mezcla

CH₂Cl₂/hexanos (1/1) y finalmente se eluyó la columna cromatográfica con CHCl₃ para dar los productos de interés **57-64** como sólidos púrpuras (50-62%).



Diada electroactiva (57)

Rendimiento (58%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = -2.68 (s, 2H); 1.52 (s, 54H); 7.51 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.70 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.78-7.80 (m, 3H); 7.87-7.91 (m, 2H); 7.99 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.08-8.11 (m, 7H); 8.27 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.87-8.91 (m, 8H); 10.21 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 29.8, 31.8, 35.2, 119.0, 119.8, 119.9, 121.1, 121.6, 121.7, 125.7, 125.9, 127.5, 129.8, 129.9, 134.4, 135.1, 135.7, 137.6, 137.7, 141.4, 141.5, 143.2, 148.8, 148.9, 152.9, 156.5, 156.6, 193.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3309, 3057, 2960, 2906, 2827, 1705, 1586, 1474, 1362 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1082 [M+H]⁺.

Diada electroactiva (58)

Rendimiento (62%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 1.53 (s, 54H); 7.51 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.70 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.79-7.80 (m, 3H); 7.84-7.88 (m, 2H); 8.00 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.09-8.11 (m, 7H); 8.29 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 9.01-9.02 (m, 8H); 10.17 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 29.8, 31.8, 35.1, 119.8, 120.1, 120.9, 122.6, 122.8, 125.6, 125.9, 127.4, 129.7, 129.8, 131.6, 132.3, 132.4, 132.5, 134.5, 135.0, 135.5, 137.6, 141.9, 143.8, 148.7, 150.0, 150.5, 150.6, 150.7, 152.9, 156.5, 193.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3009, 2958, 2924, 2859, 1707, 1590, 1461, 1363 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1144 [M+H]⁺.

Diada electroactiva (59)

Rendimiento (61%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = -2.68 (s, 2H); 1.53 (s, 54H); 7.50 (d, J = 16.0, 1H); 7.59-7.61 (m, 1H); 7.79-7.80 (m, 3H); 8.00 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.08-8.09 (m, 6H); 8.16-8.19 (m, 2H); 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.89-8.91 (m, 8H); 9.12 (s, 1H); 10.12 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 29.8, 31.8, 35.1, 118.8, 121.1, 121.6, 121.8, 122.5, 126.0, 127.5, 129.7, 129.8, 129.9, 135.2, 135.4, 136.5, 136.7, 141.3, 141.4, 143.8, 148.8, 148.9, 152.7, 160.8, 190.2 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3312, 3068, 2960, 2904, 2827, 1702, 1585, 1474, 1361 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1082 [M+H]⁺.

Diada electroactiva (60)

Rendimiento (65%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 1.52 (s, 54H); 7.31-7.37 (m, 1H); 7.54-7.58 (m, 1H); 7.79 (s, 3H); 7.97 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.09-8.15 (m, 8H); 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.86-8.92 (m, 1H); 8.98-9.02 (m, 8H); 10.08 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 29.8, 31.9, 35.2, 120.9, 122.4, 122.7, 122.9, 125.9, 127.3, 129.7, 129.8, 131.6, 132.3, 132.4, 132.5, 132.6,

135.1, 135.2, 136.5, 136.9, 141.9, 148.7, 148.8, 150.0, 150.5, 150.6, 150.7, 152.6, 190.2 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3008, 2957, 2905, 2867, 1704, 1588, 1475, 1361 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1144 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Diada electroactiva (61)

Rendimiento (50%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = -2.68 (s, 2H); 1.52 (s, 54H); 7.42 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.48 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.53 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.75-7.76 (m, 1H); 7.77 (d, J = 7.34 Hz, 1H); 7.78-7.79 (m, 3H); 7.86-7.91 (m, 2H); 7.94 (d, J = 12.8 Hz, 1H); 8.01 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.07-8.10 (m, 7H); 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.87-9.02 (m, 8H); 10.17 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 29.8, 31.8, 35.1, 114.6, 115.1, 119.2, 120.3, 121.1, 121.5, 121.7, 121.8, 122.0, 125.6, 126.8, 127.3, 128.8, 129.8, 129.9, 131.0, 133.2, 133.9, 135.1, 136.1, 137.3, 137.7, 141.4, 142.8, 148.8, 152.9, 154.6, 155.9, 156.1, 193.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3311, 2958, 2915, 2859, 1713, 1588, 1474, 1362 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1185 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Diada electroactiva (62)

Rendimiento (57%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = 1.53 (s, 54H); 7.42 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.48 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.54 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.74-7.75 (m, 1H); 7.76 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.78-7.80 (m, 3H); 7.87-7.88 (m, 1H); 7.90 (m, 1H); 7.94 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 8.01 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 8.08-8.11 (m, 7H); 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 9.01-9.02 (m, 8H); 10.15 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 29.8, 31.8, 35.1, 115.6, 120.3, 120.9, 122.6, 122.7, 125.5, 126.8, 128.7, 129.7, 129.8, 131.7, 131.8, 132.3, 132.4, 133.3, 133.9, 134.9, 137.3, 137.7, 141.9, 148.6, 148.7, 148.9, 149.5, 150.1, 150.5, 150.6, 152.9, 154.5, 155.8, 156.2, 193.8 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3010, 2960, 2935, 2862, 1713, 1552, 1461, 1371 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1247 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Diada electroactiva (63)

Rendimiento (55%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = -2.72 (s, 2H); 1.49 (s, 54H); 7.37 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.45 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.48 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.65 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.72-7.75 (m, 4H); 7.93 (d, J = 11.9 Hz, 2H); 7.97 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 7.98-8.01 (m, 1H); 8.03-8.07 (m, 7H); 8.15 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 8.23 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.83- 8.87 (m, 8H); 9.06 (s, 1H); 10.08 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 29.8, 31.8, 35.1, 119.2, 121.1, 121.2, 121.6, 121.7, 122.2, 122.7, 123.3, 125.6, 128.7, 129.3, 129.4, 129.8, 129.9, 130.2, 130.9, 133.3, 135.1, 135.8, 136.0, 136.7, 137.4, 141.3, 141.4, 142.8, 148.7, 148.8, 148.9, 152.5, 154.1, 155.9, 160.4, 190.3 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3310, 2959, 2915, 2861, 1715, 1595, 1467, 1362 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1185 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

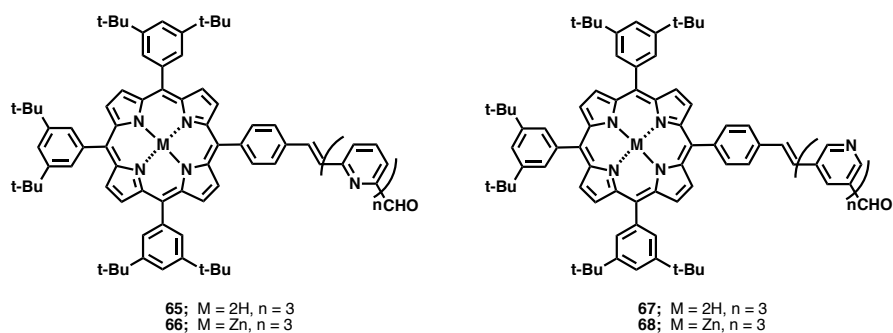
Diada electroactiva (64)

Rendimiento (61%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = 1.45-1.49 (m, 54H); 7.34 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.44 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.48 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.60 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.72 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.73-7.75 (m, 4H); 7.85-7.87 (m, 2H); 7.97 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.00 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.01-8.02 (m, 1H); 8.05-8.06 (m, 7H); 8.10 (d, J = 5.5 Hz, 1H); 8.24 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.84 (s, 1H); 8.84-8.98 (m, 8H); 10.02 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 29.8, 31.8, 35.1, 120.2, 120.9, 121.1, 122.0, 122.6, 122.6, 122.7, 123.2, 125.5, 128.6, 129.4, 129.7, 129.8, 130.1, 130.8, 131.7, 132.2, 132.3, 132.4, 133.4, 134.6, 134.9, 135.9, 136.5, 137.3, 141.9, 143.4, 148.6,

148.7, 148.9, 150.1, 150.4, 150.5, 150.6, 152.4, 154.2, 156.0, 160.3, 190.2 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3008, 2959, 2924, 2853, 1708, 1546, 1461, 1383 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1247 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

1.4.1.3.- Método general de síntesis tipo Horner-Emmons para las diadas (65-68)

Sobre una disolución de la correspondiente *meso*-fosfonatotetrafenilporfirina **54**, **56** (1 eq) y el correspondiente trímero de piridina **42**, **43** (2 eq) en 20 mL de THF anhidro, a reflujo y bajo atmósfera de argón, se añadieron, en porciones *tert*-butoxido de potasio (1.2 eq). La mezcla de reacción se dejó en calentamiento a reflujo durante 20 horas, seguidamente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadió metanol y agua, tras separar las fases, la fase acuosa se extrajo con cloroformo, los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad, el residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando AcOEt como disolvente para obtener los productos deseados **65-68** como sólidos de color púrpura (42-51%).



Diada electroactiva (65)

Rendimiento (42%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = -2.68 (s, 2H); 1.52 (s, 54H); 7.41 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.46 (d, J = 7.33 Hz, 1H); 7.48 (d, J = 8.25 Hz, 1H); 7.49 (d, J = 8.26 Hz, 1H); 7.51-7.53 (m, 1H); 7.59 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.73 (d, J = 6.4 Hz, 1H); 7.75-7.77 (m, 1H); 7.79-7.81 (m, 4H); 7.85-7.88 (m, 2H); 7.89-7.90 (m, 1H); 7.91-7.92 (m, 1H); 7.93-7.94 (m, 1H); 7.95-7.96 (m, 1H); 8.02 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 8.08-8.11 (m, 7H); 8.28 (d, J = 7.34 Hz, 1H); 8.91-8.92 (m, 8H); 10.15 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 29.8, 31.8, 35.1, 119.2, 120.3, 120.4, 120.9, 121.1, 121.3, 121.4, 121.5, 121.6, 121.7, 122.4, 122.5, 123.3, 123.6, 125.6, 126.7, 126.8, 129.0, 129.8, 129.9, 130.8, 131.0, 132.3, 132.4, 132.5, 132.8, 133.0, 133.8, 135.1, 136.2, 137.2, 137.3, 137.5, 141.4, 142.7, 148.8, 152.9, 153.9, 154.6, 155.1, 155.2, 155.4, 155.8, 156.0, 156.1, 156.3, 193.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3307, 2958, 2923, 2853, 1722, 1637, 1457, 1362 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1288 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Diada electroactiva (66)

Rendimiento (51%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = 1.49-1.52 (m, 54H); 7.42 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.47 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.50 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 7.54 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.73-7.75 (m, 3H); 7.76-7.78 (m, 4H); 7.85-7.92 (m, 5H); 7.95 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 8.02 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.08-8.11 (m, 7H); 8.27 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 9.01-9.03 (m, 8H); 10.15 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 29.8, 31.8, 32.1, 35.1, 119.2, 120.3, 120.4, 120.9, 121.2, 121.3, 121.4, 121.5, 121.6, 121.7, 122.3, 122.5, 123.3, 123.9, 125.6, 126.8, 126.9, 129.1, 129.8, 129.9, 130.8, 131.5,

132.3, 132.4, 132.5, 132.7, 133.3, 133.8, 135.1, 136.8, 137.3, 137.6, 137.5, 141.5, 142.3, 148.9, 152.6, 153.4, 154.8, 155.2, 155.3, 155.4, 155.7, 156.0, 156.1, 156.2, 193.8 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3305, 2957, 2924, 2850, 1716, 1590, 1457, 1362 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1350 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

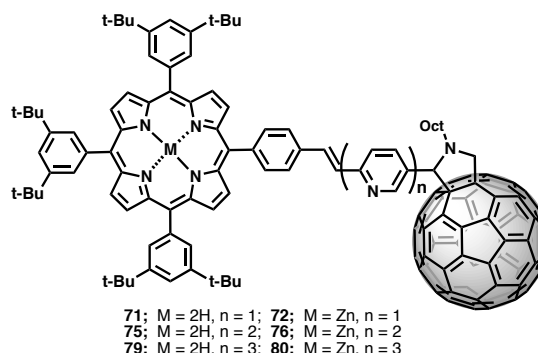
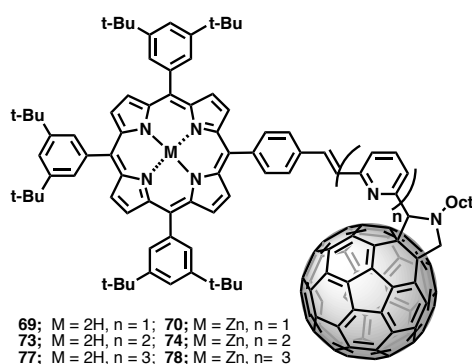
Diada electroactiva (67)

Rendimiento (45%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = -2.68 (s, 2H); 1.52 (s, 54H); 7.38 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.41 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.43 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.50-7.56 (m, 2H); 7.62 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.66 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.73 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.78-7.79 (m, 4H); 7.89-7.91 (m, 2H); 7.93-7.94 (m, 4H); 7.95-7.98 (m, 1H); 8.03-8.05 (dd, J = 8.3 Hz, J = 8.3 Hz, 1H); 8.08-8.09 (m, 8H); 8.18-8.20 (m, 1H); 8.27 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.90 (s, 6H); 9.09 (s, 1H); 10.11 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 29.8, 31.8, 32.0, 35.1, 119.0, 120.4, 120.5, 121.1, 121.5, 121.6, 121.7, 123.1, 123.3, 125.1, 125.5, 129.7, 129.9, 130.2, 130.7, 131.0, 131.8, 132.3, 132.4, 133.3, 135.1, 135.7, 136.1, 136.6, 137.4, 141.4, 141.5, 142.7, 148.8, 149.0, 152.4, 154.2, 154.3, 155.2, 160.3, 190.2 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3315, 2958, 2924, 2853, 1705, 1590, 1474, 1362 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1288 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Diada electroactiva (68)

Rendimiento (50%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = 1.51-1.54 (m, 54H); 7.38 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.40 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.43 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.54 (d, J = 16.5 Hz, 2H); 7.61 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.66 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.72-7.73 (m, 2H); 7.75 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.78-7.79 (m, 4H); 7.88 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.90-7.96 (m, 5H); 8.03 (d, J = 5.5 Hz, 1H); 8.08-8.09 (m, 7H); 8.19 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 8.27 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 8.85 (s, 1H); 8.99-9.01 (m, 8H); 9.07 (s, 1H); 10.12 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 29.8, 31.8, 35.1, 120.2, 120.9, 122.6, 122.8, 123.0, 123.1, 123.2, 125.0, 125.3, 127.6, 129.7, 129.8, 130.1, 130.7, 130.9, 131.6, 131.7, 132.3, 132.4, 132.5, 133.3, 135.0, 135.7, 135.9, 136.6, 137.4, 139.1, 142.0, 143.3, 148.7, 148.8, 150.0, 150.4, 150.5, 150.6, 152.4, 154.0, 154.1, 155.2, 160.2, 190.2 ppm; FTIR (KBr) ν = 3303, 2954, 2924, 2860, 1705, 1590, 1478, 1361, cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1350 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

1.4.1.4.- Método general para la síntesis de las triadas electroactivas (69-80)



La correspondiente diada electroactiva **57-68** (1 eq), fullereno C_{60} (2 eq) y *n*-octilglicina (4 eq) se disolvieron en 15 mL de tolueno anhidro y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 horas

bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad, el residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel con CS₂, para la remoción del C₆₀ y posteriormente se eluyó con tolueno/CS₂ (1/1; 2/1; 3/1) para la separación de los compuestos de interés **69-80** como sólidos de color marrón (30-45%).

Triada electroactiva (69)

Rendimiento (32%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = -2.71 (s, 2H); 0.92 (t, J = 6.4 Hz, 3H); 1.25-1.54 (m, 64H); 1.86-2.01 (m, 2H); 2.65-2.68 (m, 1H); 3.24-3.28 (m, 1H); 3.99 (d, J = 10.1 Hz, 1H); 4.95 (d, J = 10.1 Hz, 1H); 5.27 (s, 1H); 7.15 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.41-7.43 (m, 2H); 7.75-7.84 (m, 6H); 7.87 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 8.07-8.09 (m, 6H); 8.18 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.83-8.88 (m, 8H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 14.1, 14.2, 21.5, 22.8, 27.7, 28.5, 29.4, 29.7, 30.9, 31.6, 31.8, 31.9, 32.0, 35.1, 53.6, 67.0, 68.0, 68.9, 75.6, 83.1, 119.2, 121.0, 121.2, 121.5, 121.7, 122.1, 125.3, 125.5, 128.3, 128.6, 129.1, 129.8, 133.0, 134.9, 135.3, 135.9, 136.0, 136.2, 136.6, 137.1, 139.0, 139.3, 139.6, 139.7, 139.8, 141.0, 141.2, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.8, 141.9, 142.6, 142.7, 143.7, 143.9, 144.3, 144.4, 144.5, 144.9, 145.0, 145.1, 145.2, 145.3, 145.4, 145.7, 145.8, 146.3, 146.8, 148.7, 152.9, 153.6, 154.8, 155.1, 156.1, 158.1 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2959, 2922, 2854, 1586, 1445, 1261, 800, 527 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1209 [M-C₆₀]⁺.

Triada electroactiva (70)

Rendimiento (38%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 0.93 (t, J = 6.42 Hz, 3H); 1.25-1.52 (m, 64H); 1.85-1.97 (m, 2H); 2.61-2.65 (m, 1H); 3.20-3.25 (m, 1H); 3.81 (d, J = 9.17 Hz, 1H); 4.81 (d, J = 10.1 Hz, 1H); 5.17 (s, 1H); 7.40 (d, J = 6.4 Hz, 1H); 7.41 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.73-7.80 (m, 6H); 7.86 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.07-8.09 (m, 6H); 8.18 (d, J = 8.26 Hz, 2H); 8.92-8.99 (m, 8H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 14.1, 14.2, 22.8, 27.7, 28.5, 29.4, 29.7, 31.5, 31.8, 32.0, 35.1, 53.6, 66.8, 68.7, 75.4, 83.0, 120.2, 120.8, 120.9, 121.2, 122.0, 122.5, 122.7, 125.4, 128.5, 129.6, 129.7, 129.8, 131.6, 132.2, 132.3, 132.4, 133.1, 134.8, 134.9, 135.1, 135.8, 136.0, 136.5, 137.1, 138.8, 139.1, 139.2, 139.4, 140.7, 140.9, 141.0, 141.1, 141.2, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.8, 142.0, 142.1, 142.3, 143.1, 143.4, 143.5, 143.9, 144.0, 144.1, 144.3, 144.6, 144.7, 144.9, 145.0, 145.1, 145.3, 145.4, 145.5, 146.0, 146.1, 146.7, 148.6, 150.0, 150.4, 150.5, 150.6, 152.8, 153.4, 153.5, 155.1, 155.9, 158.0 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2957, 2924, 2855, 1589, 1455, 1361, 1247, 797, 527 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1271 [M-C₆₀]⁺.

Triada electroactiva (71)

Rendimiento (31%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = -2.71 (s, 2H); 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 3H); 1.25-1.54 (m, 64H); 1.84-1.96 (m, 2H); 2.50-2.53 (m, 1H); 3.11-3.15 (m, 1H); 3.86 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 4.81 (s, 1H); 4.91 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.49 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.55 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.78-7.79 (m, 3H); 7.96 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.02 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 8.07-8.09 (m, 6H); 8.16 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 8.85-8.97 (m, 9H). ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 23.2, 26.8, 27.6, 28.3, 29.0, 29.4, 29.7, 29.8, 30.1, 30.2, 30.9, 31.8, 32.0, 32.1, 33.5, 33.8, 35.1, 53.3, 53.4, 66.8, 68.5, 76.1, 79.8, 119.2, 121.0, 121.6, 121.7, 125.6, 128.2, 129.7, 129.8, 131.7, 133.1, 134.8, 134.9, 135.1, 135.8, 135.9, 136.8, 137.5, 139.0, 139.4, 139.5, 140.7, 140.8, 141.0, 141.1, 141.2, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 142.2, 142.8, 143.2, 143.7, 144.1, 144.4, 144.6, 144.9, 145.0, 145.1, 145.2, 145.3, 145.4, 145.6, 146.2, 146.3, 148.8, 150.7, 152.0, 152.1, 153.1, 155.6,

155.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2958, 2922, 2851, 1591, 1464, 1362, 1247, 800, 527 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1210.25 $[\text{M-C}_{60}]^+$.

Triada electroactiva (72)

Rendimiento (34%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = 0.93 (t, J = 6.4 Hz, 3H); 1.25-1.62 (m, 64H); 1.80-1.95 (m, 2H); 2.46-2.51 (m, 1H); 3.08-3.12 (m, 1H); 3.70 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 4.62 (s, 1H); 4.80 (d, J = 9.1 Hz, 1H); 7.48 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.52 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.78-7.79 (m, 3H); 7.96 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 8.02 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 8.06-8.09 (m, 6H); 8.15 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 8.94-9.00 (m, 9H). ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 14.1, 14.2, 22.8, 27.6, 28.3, 29.4, 29.7, 31.9, 32.0, 35.1, 53.2, 66.6, 68.3, 75.9, 79.6, 120.2, 120.8, 122.0, 122.6, 122.7, 125.5, 128.1, 129.6, 129.7, 131.5, 131.6, 132.2, 132.3, 132.4, 133.3, 134.4, 134.6, 134.8, 135.5, 135.7, 136.6, 137.4, 138.9, 139.1, 139.2, 140.5, 140.6, 140.7, 140.8, 140.9, 141.0, 141.1, 141.2, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.8, 141.9, 142.0, 142.1, 142.9, 143.3, 143.4, 143.5, 143.7, 143.9, 144.0, 144.1, 144.2, 144.4, 144.5, 144.6, 144.7, 144.8, 144.9, 145.0, 145.1, 145.3, 145.4, 145.5, 146.1, 146.2, 148.6, 149.9, 150.4, 150.5, 150.6, 151.9, 152.0, 152.9, 155.5, 155.9, 156.0 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2957, 2925, 2858, 1590, 1466, 1426, 1361, 1246, 797, 527 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1272 $[\text{M-C}_{60}]^+$.

Triada electroactiva (73)

Rendimiento (35%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = -2.70 (s, 2H); 0.91 (t, J = 6.4 Hz, 3H); 1.25-1.54 (m, 64H); 1.87-2.03 (m, 2H); 2.66-2.71 (m, 1H); 3.24-3.29 (m, 1H); 4.11 (d, J = 9.1 Hz, 1H); 5.05 (d, J = 9.1 Hz, 1H); 5.33 (s, 1H); 7.29 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.39 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.45-7.48 (m, 2H); 7.65 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.67-7.69 (m, 1H); 7.78-7.80 (m, 4H); 7.84 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.91 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.96 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 8.03 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 8.08-8.09 (m, 6H); 8.23 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 8.88-8.89 (m, 8H). ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 14.1, 14.2, 22.7, 28.5, 29.4, 29.7, 29.8, 30.9, 31.8, 32.0, 35.1, 53.6, 67.0, 69.0, 75.6, 83.1, 119.2, 121.0, 121.3, 121.5, 121.6, 122.1, 122.6, 125.5, 128.8, 129.7, 129.8, 132.1, 132.6, 132.9, 135.0, 135.4, 135.5, 136.3, 136.7, 137.1, 137.2, 139.1, 139.5, 139.8, 141.2, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.9, 142.0, 142.1, 142.2, 142.4, 142.6, 142.7, 143.8, 144.0, 144.1, 144.5, 144.6, 144.7, 144.8, 144.9, 145.0, 145.1, 145.2, 145.3, 145.4, 145.5, 145.6, 145.7, 145.8, 146.0, 146.6, 146.9, 148.8, 152.9, 153.7, 153.8, 154.7, 155.0, 155.6, 156.1, 158.1 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2958, 2924, 2854, 1640, 1590, 1452, 1362, 1247, 800, 527 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1312 $[\text{M-C}_{60}]^+$.

Triada electroactiva (74)

Rendimiento (34%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = 0.91 (t, J = 6.4 Hz, 3H); 1.25-1.62 (m, 64H); 1.86-2.00 (m, 2H); 2.63-2.67 (m, 1H); 3.21-3.25 (m, 1H); 3.95 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 4.93 (d, J = 9.1 Hz, 1H); 5.22 (s, 1H); 7.27 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 7.38 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.44-7.46 (m, 2H); 7.62 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.67 (t, J = 7.3 Hz, 1H); 7.75-7.78 (m, 4H); 7.83 (d, J = 15.6 Hz, 2H); 7.95 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.02 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 8.08-8.09 (m, 6H); 8.22 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 8.98-8.99 (m, 8H). ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 27.7, 28.5, 29.4, 29.7, 29.8, 31.8, 31.9, 32.0, 35.1, 53.6, 66.9, 68.9, 73.4, 75.6, 83.1, 120.3, 120.8, 120.9, 121.2, 122.1, 122.5, 122.6, 122.7, 125.4, 128.7, 129.6, 129.7, 131.6, 132.1, 132.2, 132.3, 132.4, 132.7, 133.0, 134.8, 135.3, 135.9, 136.2, 136.6, 137.1, 137.2, 139.0, 139.4, 139.6, 141.1, 141.2, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.8, 141.9, 142.0, 142.3, 142.5, 143.3, 143.7, 143.9, 144.0, 144.1, 144.4, 144.5,

144.9, 145.0, 145.1, 145.2, 145.3, 145.4, 145.5, 145.6, 145.7, 145.8, 145.9, 146.5, 146.6, 146.8, 148.6, 150.0, 150.4, 150.5, 150.6, 152.9, 153.7, 153.8, 154.7, 154.9, 155.7, 156.1, 158.0 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2957, 2923, 2853, 1589, 1452, 1426, 1361, 1247, 796, 527 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1375 $[\text{M-C}_{60}]^+$.

Triada electroactiva (75)

Rendimiento (38%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = -2.68 (s, 2H); 0.91 (t, J = 6.4 Hz, 3H); 1.26-1.52 (m, 64H); 1.82-1.97 (m, 2H); 2.51-2.55 (m, 1H); 3.11-3.16 (m, 1H); 3.87 (d, J = 10.1 Hz, 1H); 4.89 (d, J = 10.1 Hz, 1H); 4.90 (s, 1H); 7.32 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.37 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.48 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.58 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.69 (t, J = 7.3 Hz, 1H); 7.75-7.78 (m, 4H); 7.90 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.98 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.04-8.08 (m, 8H); 8.23 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 8.88-8.97 (m, 9H). ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 14.1, 14.2, 22.7, 26.8, 27.6, 28.3, 29.4, 29.7, 29.8, 31.8, 32.0, 35.1, 53.3, 59.0, 66.9, 68.6, 76.3, 79.0, 81.9, 119.2, 121.0, 121.4, 121.5, 121.7, 121.9, 125.5, 128.8, 129.7, 129.8, 131.8, 132.2, 132.6, 132.9, 135.0, 135.1, 135.6, 136.0, 136.1, 137.0, 137.1, 137.5, 139.3, 139.6, 139.7, 139.8, 141.0, 141.2, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.9, 142.0, 142.3, 142.6, 142.7, 143.7, 143.8, 144.1, 144.2, 144.5, 144.6, 144.9, 145.0, 145.1, 145.2, 145.3, 145.4, 145.5, 145.6, 145.8, 145.7, 145.8, 145.9, 146.6, 148.8, 150.7, 152.2, 152.5, 153.3, 154.8, 155.5, 155.6, 155.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2957, 2923, 2853, 1632, 1591, 1464, 1363, 1247, 800, 527 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1313 $[\text{M-C}_{60}]^+$.

Triada electroactiva (76)

Rendimiento (45%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = 0.90 (t, J = 6.4 Hz, 3H); 1.24-1.62 (m, 64H); 1.83-1.95 (m, 2H); 2.50-2.54 (m, 1H); 3.10-3.14 (m, 1H); 3.79 (d, J = 9.1 Hz, 1H); 4.83 (d, J = 10.1 Hz, 1H); 4.84 (s, 1H); 7.32 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.39 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.48 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.57 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.69 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.72 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.76-7.77 (m, 4H); 7.88 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.98 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.05-8.06 (m, 8H); 8.22 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 8.98-9.00 (m, 8H). ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 23.4, 26.4, 27.6, 28.3, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 31.4, 31.5, 31.6, 31.7, 31.8, 31.9, 32.0, 35.1, 53.2, 53.4, 66.7, 68.3, 76.1, 79.7, 79.8, 120.8, 121.4, 121.8, 122.5, 122.7, 122.8, 122.9, 123.8, 125.4, 128.7, 129.6, 129.7, 131.6, 131.7, 131.8, 131.9, 132.1, 132.2, 132.3, 132.4, 132.6, 133.0, 134.6, 134.7, 134.8, 135.2, 135.8, 135.9, 136.9, 137.1, 137.4, 139.0, 139.1, 139.3, 139.5, 140.6, 140.7, 140.9, 141.0, 141.1, 141.2, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.8, 142.0, 142.4, 143.4, 143.5, 143.9, 144.0, 144.2, 144.3, 144.4, 144.5, 144.6, 144.7, 144.9, 145.0, 145.1, 145.2, 145.3, 145.4, 145.5, 145.6, 145.7, 145.8, 146.3, 148.6, 148.8, 150.0, 150.3, 150.4, 150.5, 150.6, 150.7, 152.0, 152.2, 152.9, 154.7, 155.4, 155.5, 155.6, 155.7 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2957, 2923, 2853, 1591, 1474, 1361, 1247, 796, 527 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1376 $[\text{M-C}_{60}]^+$.

Triada electroactiva (77)

Rendimiento (30%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = -2.74 (s, 2H); 0.84 (t, J = 6.4 Hz, 3H); 1.19-1.57 (m, 64H); 1.81-1.92 (m, 2H); 2.60-2.62 (m, 1H); 3.13-3.18 (m, 1H); 4.02 (d, J = 9.1 Hz, 1H); 4.95 (d, J = 10.1 Hz, 1H); 5.24 (s, 1H); 7.22 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.33 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.36-7.46 (m, 4H); 7.53 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.61 (t, J = 7.3 Hz, 1H); 7.66-7.79 (m, 7H); 7.83 (d, J = 8.26 Hz, 1H); 7.87 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.95 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.02-8.06 (m, 7H); 8.19 (d, J =

8.2 Hz, 2H); 8.84-8.86 (m, 8H). ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 14.1, 14.2, 19.5, 22.7, 27.7, 28.5, 29.4, 29.7, 29.8, 31.8, 32.0, 35.1, 53.6, 66.9, 68.9, 75.5, 83.1, 83.2, 119.3, 119.4, 120.4, 120.5, 121.0, 121.2, 121.5, 121.6, 121.8, 121.9, 122.0, 122.1, 122.6, 122.7, 123.1, 123.2, 125.6, 125.7, 128.8, 129.0, 129.7, 129.8, 131.9, 132.3, 132.4, 132.5, 133.0, 135.0, 135.2, 135.3, 136.1, 136.6, 137.1, 137.2, 137.4, 139.0, 139.4, 139.5, 139.6, 140.9, 141.1, 141.3, 141.4, 141.7, 141.8, 141.9, 142.0, 142.5, 142.6, 142.7, 142.8, 143.3, 143.6, 143.9, 144.0, 144.2, 144.6, 144.8, 145.0, 145.1, 145.2, 145.5, 145.6, 146.2, 146.3, 146.7, 146.8, 148.7, 152.8, 153.5, 153.6, 153.7, 154.3, 154.5, 154.7, 154.9, 155.2, 155.6, 155.7, 156.0, 156.2, 158.1, 158.2 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2956, 2923, 2850, 1635, 1590, 1465, 1260, 1246, 800, 527 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1415 [M-C₆₀]⁺.

Triada electroactiva (78)

Rendimiento (36%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 0.90 (t, J = 6.4 Hz, 3H); 1.24-1.52 (m, 64H); 1.84-2.04 (m, 2H); 2.63-2.65 (m, 1H); 3.16-3.21 (m, 1H); 3.97 (d, J = 9.1 Hz, 1H); 4.93 (d, J = 9.1 Hz, 1H); 5.24 (s, 1H); 7.27 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.38 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.42 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.44 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.47 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.50 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.57 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.66 (t, J = 7.3 Hz, 1H); 7.72 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.74 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.76-7.78 (m, 4H); 7.81 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.84 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.92 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.99 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.07-8.11 (m, 7H); 8.24 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.99-9.00 (m, 8H). ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 23.2, 24.7, 26.0, 26.7, 27.6, 28.5, 29.0, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 30.1, 30.2, 31.7, 31.8, 31.9, 32.0, 33.5, 33.8, 34.4, 35.1, 36.3, 36.7, 37.1, 37.4, 53.5, 66.9, 68.9, 75.6, 83.2, 120.1, 120.4, 120.8, 121.2, 121.4, 121.6, 121.7, 121.8, 122.1, 122.6, 122.7, 122.8, 125.5, 128.6, 129.6, 129.7, 129.8, 131.7, 132.2, 132.3, 132.4, 132.6, 133.1, 134.8, 134.4, 135.9, 136.2, 136.7, 137.1, 137.2, 139.1, 139.4, 139.5, 139.7, 141.0, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.8, 141.9, 142.0, 142.7, 143.2, 143.3, 143.4, 143.8, 144.1, 144.2, 144.3, 144.4, 144.5, 144.6, 144.8, 144.9, 145.0, 145.1, 145.2, 145.3, 145.4, 145.5, 145.7, 145.8, 145.9, 146.5, 146.6, 146.7, 146.8, 148.6, 158.7, 150.0, 150.4, 150.5, 150.6, 152.9, 153.4, 153.6, 153.7, 154.8, 154.9, 155.2, 155.6, 156.1, 158.0 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2957, 2923, 2852, 1586, 1453, 1363, 1260, 797, 527 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1478 [M-C₆₀]⁺.

Triada electroactiva (79)

Rendimiento (37%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = -2.69 (s, 2H); 0.92 (t, J = 6.4 Hz, 3H); 1.25-1.62 (m, 84H); 1.83-1.95 (m, 3H); 2.51-2.55 (m, 1H); 3.11-3.16 (m, 1H); 3.90 (d, J = 10.1 Hz, 1H); 4.89 (s, 1H); 4.94 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.31 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.35 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.40 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.51 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.55-7.58 (m, 2H); 7.68 (t, J = 7.3 Hz, 1H); 7.73 (d, J = 15.6 Hz, 2H); 7.78-7.80 (m, 3H); 7.87 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 7.91 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 8.00 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 8.07-8.08 (m, 7H); 8.22 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.87-8.89 (m, 9H). ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 27.6, 28.3, 29.4, 29.7, 29.8, 31.7, 31.8, 32.0, 35.1, 53.3, 66.9, 68.7, 76.3, 119.1, 121.0, 121.5, 121.7, 122.4, 122.5, 123.1, 125.1, 125.5, 129.7, 129.8, 130.5, 131.9, 132.0, 132.2, 132.3, 133.2, 135.0, 135.1, 135.6, 136.1, 137.0, 137.2, 137.5, 139.3, 139.5, 139.6, 139.8, 139.9, 141.1, 141.2, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.8, 141.9, 142.0, 142.1, 142.4, 142.6, 142.7, 143.8, 143.9, 144.1, 144.2, 144.6, 144.7, 144.9, 145.0, 145.1, 145.3, 145.4, 145.5, 145.6, 145.7, 145.8, 145.9, 146.6, 148.8, 147.1, 148.7, 148.8, 149.0, 150.7, 150.8, 152.2, 152.5,

152.6, 153.4, 153.5, 154.3, 154.8, 155.0, 155.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2957, 2924, 2853, 1634, 1591, 1465, 1259, 1246, 800, 526 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1416 $[\text{M}-\text{C}_{60}]^+$.

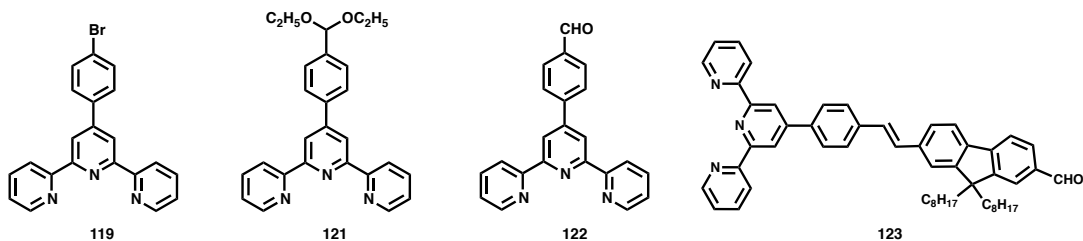
Triada electroactiva (80)

Rendimiento (42%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = 0.92 (t, J = 6.4 Hz, 3H); 1.24-1.53 (m, 84H); 1.85-2.00 (m, 3H); 2.55-2.61 (m, 1H); 3.16-3.18 (m, 1H); 4.02 (d, J = 9.2 Hz, 1H); 5.02 (d, J = 10.1 Hz, 1H); 5.09 (s, 1H); 7.31 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 7.34 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.38-7.45 (m, 2H); 7.51 (d, J = 16.5 Hz, 1H); 7.54-7.60 (m, 2H); 7.73 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.68 (t, J = 7.3 Hz, 1H); 7.77-7.78 (m, 3H); 7.82-7.86 (m, 2H); 7.92 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 7.99 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 8.08-8.09 (m, 6H); 8.23 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.80-9.00 (m, 8H). ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 14.1, 14.3, 22.7, 22.8, 23.8, 27.6, 27.7, 28.4, 28.5, 29.4, 29.8, 29.9, 31.4, 31.5, 31.6, 31.9, 32.0, 34.0, 35.1, 53.5, 66.4, 68.0, 74.2, 74.3, 100.0, 120.1, 120.2, 120.4, 120.8, 122.6, 122.7, 122.8, 122.9, 123.1, 125.0, 125.3, 129.5, 129.6, 129.7, 129.8, 129.9, 130.0, 130.1, 130.5, 130.6, 130.7, 131.6, 131.8, 131.9, 131.9, 132.0, 132.1, 132.3, 132.4, 132.5, 132.6, 132.7, 132.8, 132.9, 133.0, 133.5, 134.9, 137.1, 137.2, 137.5, 137.6, 139.7, 139.8, 140.0, 140.1, 141.1, 141.2, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.8, 141.9, 142.1, 142.2, 143.1, 143.8, 144.5, 144.8, 145.0, 145.2, 145.5, 145.6, 145.7, 146.5, 146.6, 146.7, 148.6, 148.7, 149.5, 149.6, 149.8, 150.0, 150.1, 150.4, 150.5, 150.6, 150.7, 150.8, 152.0, 152.1, 152.9, 153.4, 153.6, 154.7, 154.8, 155.2, 155.7, 156.1, 158.1 ppm; FTIR (KBr) ν = 2956, 2924, 2854, 1590, 1473, 1361, 1247, 796, 526 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1479 $[\text{M}-\text{C}_{60}]^+$.

Capítulo 2 (Parte I)

2.4.1.1.- Síntesis de terpiridinas con sustituyentes complementarios (131-135)

Las terpiridinas sustituidas **119-123** se sintetizaron siguiendo la metodología de condensación de Kröhnke, a partir de 2-acetilpiridinas y diferentes aldehídos aromáticos.



4'-(4-Bromofenil)-3,2':6',3''-terpiridina (119)

Una mezcla de 2-acetilpiridina **117** (1.0 g, 8.26 mmol), *p*-bromobenzaldehído **118** (760 mg, 4.13 mmol), hidróxido de potasio KOH (693 mg, 12.39 mmol) se disolvió en 50 mL de EtOH, a esta solución se le adicionaron lentamente 15 mL de NH_3 (aq). La mezcla de reacción se dejó en calentamiento a reflujo durante 20 horas. Al cabo de este tiempo se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y el precipitado formado se filtró al vacío. El crudo de reacción se purificó dos veces mediante recrystalización de etanol para dar el producto **119** como un sólido blanco (67%). RMN- ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} = 7.55 (dd, J = 7.3, J = 4.8 Hz, 2H); 7.79 (d, J = 8.0 Hz, 2H); 7.91 (d, J =

7.2 Hz, 2H); 8.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H); 8.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H); 8.71 (s, 2H); 8.78 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H) ppm; RMN- ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) $\delta_{\text{C}} = 118.3, 121.5, 123.6, 125.1, 129.6, 132.8, 137.2, 138.0, 148.8, 149.9, 155.3, 156.3$ ppm; FT-IR (KBr) $\nu = 3056, 2972, 1605, 1584, 1566, 1490, 1468, 1380, \text{cm}^{-1}$; MS (EI): m/z 389 $[\text{M}+2]^+$, 387 $[\text{M}]^+$.

4'-(4-Dietoximetilfenil)-3,2':6',3''-terpiridina (121)

Una mezcla de 2-acetilpiridina **117** (1.0 g, 8.26 mmol), 4-(dietoximetil)benzaldehído **120** (860 mg, 4.13 mmol), hidróxido de potasio KOH (693 mg, 12.39 mmol) se disolvió en 60 mL de EtOH, a esta solución se le adicionaron lentamente 20 mL de NH_3 (aq). La mezcla de reacción se dejó en calentamiento a reflujo durante 24 horas. Al cabo de este tiempo se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y el precipitado formado se filtró al vacío y se purificó mediante recristalización de etanol para originar el compuesto **121** como un sólido de color amarillo (52%). RMN- ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta_{\text{H}} = 1.07$ (t, $J = 6.8$ Hz, 6H); 3.44-3.51 (m, 4H); 4.36 (s, 1H); 7.56-7.64 (m, 2H); 7.95-8.43 (m, 6H); 8.61-8.84 (m, 6H) ppm; RMN- ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) $\delta_{\text{C}} = 15.7, 19.1, 56.5, 79.7, 118.8, 121.5, 125.2, 127.2, 128.3, 130.9, 137.0, 138.0, 143.5, 148.8, 149.9, 155.2, 156.4, 193.4$ ppm; FT-IR (KBr) $\nu = 3057, 2973, 2874, 1583, 1564, 1468, 1387, 1264 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z 411 $[\text{M}]^+$.

4-([3,2':6',3''-Terpiridin]-4'-il)benzaldehído (122)

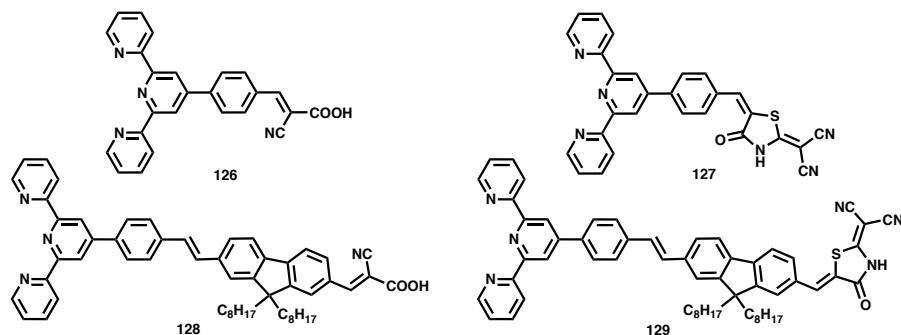
Sobre una disolución de **121** (1.2 g, 2.92 mmol) en 30 mL de acetona se adicionaron gota a gota 0.4 mL de HCl concentrado, la mezcla de reacción se dejó en agitación constante a temperatura ambiente durante 1 hora. El precipitado formado se filtró al vacío y se lavó 3 veces con una solución de KOH, finalmente se purificó mediante recristalización de etanol para dar el compuesto deseado **122** como sólido blanco (78%). RMN- ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta_{\text{H}} = 7.53$ -7.58 (m, 2H); 8.05 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H); 8.10-8.17 (m, 4H); 8.33 (s, 1H); 8.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H); 8.76-8.78 (m, 4H); 10.13 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) $\delta_{\text{C}} = 118.7, 121.5, 125.1, 128.3, 130.9, 137.0, 138.0, 143.5, 148.8, 149.9, 155.2, 156.4, 193.3$ ppm; FT-IR (KBr) $\nu = 3049, 2978, 1695, 1603, 1585, 1567, 1468, 1386, 1265 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z 337 $[\text{M}]^+$.

(E)-7-(4-([2,2':6',2''-Terpiridin]-4'-il)stiril)-9,9-dioctilfluoreno-2-carbaldehído (123)

Una mezcla de terpiridina **119** (200 mg, 0.52 mmol), vinilfluoreno **145** (277 mg, 0.62 mmol), acetato de paladio $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11.67 mg, 0.052 mmol), bromuro de tetrabutilamonio Bu_4NBr (502 mg, 1.56 mmol) y carbonato de potasio K_2CO_3 (215 mg, 1.56 mmol) se disolvió en 20 mL de NMP, se desgasificó la solución con argón por un espacio de media hora. La mezcla de reacción se dejó en calentamiento a reflujo durante 48 horas, al cabo de este tiempo se enfrió la solución y se extrajo con diclorometano, el disolvente se destiló a presión reducida y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando CH_2Cl_2 /hexanos (1/1) como fase móvil para dar el producto **123** como sólido amarillo (66%). RMN- ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta_{\text{H}} = 0.76$ (t, $J = 6.9$ Hz, 6H); 0.89-1.15 (m, 24H); 2.11 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H); 7.54-7.60 (m, 4H); 7.73 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H); 7.87-8.12 (m, 12H); 8.73 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H); 8.81-8.83 (m, 4H); 10.07 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) $\delta_{\text{C}} = 14.4, 22.5, 28.9, 31.6, 121.6, 132.0, 136.4, 138.3, 139.2, 140.5, 145.6, 185.1$ ppm; FT-IR (KBr) $\nu = 3027, 2952, 2923, 2851, 2714, 1695, 1601, 1584, 1566, 1389, 1264 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z 751 $[\text{M}]^+$.

2.4.1.3.- Funcionalización de terpiridinas con fragmentos electroaceptores (126-129)

Las terpiridinas funcionalizadas **126-129** se obtuvieron mediante reacciones de condensación tipo Knoevenagel a partir de las terpiridinas formiladas **122**, **123**, ácido cianoacético **124** y dicianorodanina **125** como fragmentos electroaceptores.



Terpiridina funcionalizada (126)

Una mezcla de 4-([3,2':6',3"-terpiridin]-4'-il)benzaldehído **122** (100 mg, 0.29 mmol), ácido cianoacético **124** (246 mg, 2.90 mmol) y acetato de amonio (224 mg, 2.90 mmol) se disolvió en 25 mL de ácido acético. La mezcla de reacción se dejó en calentamiento a reflujo por un espacio de 20 horas. Al cabo de este tiempo se dejó enfriar y el disolvente se destiló a presión reducida. Se adicionó agua y el precipitado formado se filtró y se lavó varias veces con etanol y agua obteniéndose como producto **126** un sólido de color blanco (82%) RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} = 7.53-7.56 (m, 2H); 8.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 7H); 8.13 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.23 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H); 8.43 (s, 3H); 8.67 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H); 8.75-8.80 (m, 4H) ppm; RMN-¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{C} = 100.0, 118.2, 121.4, 123.6, 125.1, 129.4, 129.5, 132.2, 132.8, 137.1, 137.9, 148.7, 149.8, 155.3, 156.3 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3421, 3095, 2966, 2918, 2855, 2224, 1715, 1635, 1586, 1470, 1362 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* 404 [M]⁺.

Terpiridina funcionalizada (127)

Sobre una disolución de 4-([3,2':6',3"-terpiridin]-4'-il)benzaldehído **122** (100 mg, 0.29 mmol) y dicianorodanina **125** (96 mg, 0.58 mmol) en 30 mL de una mezcla EtOH/CH₃CN (2/1), se adicionaron 10 gotas de una solución diluida de KOH, la mezcla de reacción se dejó en calentamiento a reflujo durante 12 horas, al cabo de este tiempo el precipitado formado se filtró en caliente. El crudo de reacción se purificó mediante sucesivos lavados con etanol caliente para obtener el compuesto deseado **127** como un sólido marrón (76%). RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} = 7.54-7.57 (m, 2H); 7.61-7.63 (m, 1H); 7.82 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H); 8.03-8.11 (m, 4H); 8.70 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H); 8.77 (s, 2H); 8.85 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H) ppm; RMN-¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{C} = 48.5, 116.9, 118.3, 118.4, 121.4, 125.0, 127.4, 128.0, 128.1, 130.4, 130.8, 130.9, 135.9, 137.9, 138.3, 148.9, 149.8, 155.4, 156.2, 179.9, 181.0 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3167, 3051, 2920, 2852, 2210, 1651, 1587, 1485, 1389, 1279 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* 484 [M]⁺.

Terpiridina funcionalizada (128)

Una mezcla del aldehído **123** (80 mg, 0.11 mmol), ácido cianoacético **124** (90 mg, 1.10 mmol) y acetato de amonio (82 mg, 1.10 mmol) se disolvió en 20 mL de ácido acético. La mezcla de

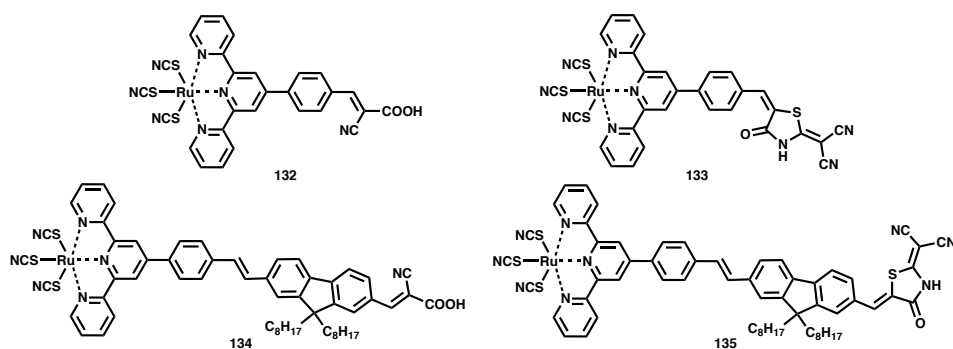
reacción se dejó en calentamiento a reflujo por un espacio de 18 horas. Al cabo de este tiempo se dejó enfriar y se destiló el disolvente a presión reducida. Se adicionó agua y el precipitado formado se filtró y se lavó varias veces con etanol y agua obteniéndose como producto **128** un sólido de color marrón (85%). RMN- ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ_{H} = 0.77 (t, J = 5.9 Hz, 6H); 0.86-1.15 (m, 24H); 2.02-2.15 (m, 4H); 7.41-7.57 (m, 6H); 7.69-7.87 (m, 6H); 7.99-8.08 (m, 5H); 8.70 (d, J = 7.8 Hz, 2H); 8.75-8.80 (m, 4H) ppm; RMN- ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ_{C} = 14.3, 14.4, 22.5, 23.8, 28.9, 28.9, 29.6, 29.7, 29.8, 31.6, 55.3, 117.7, 118.0, 121.4, 125.0, 126.9, 127.7, 127.8, 127.9, 128.5, 137.9, 149.3, 149.4, 149.8, 151.6, 152.6, 155.5, 156.2 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3360, 3059, 2925, 2852, 2214, 1710, 1601, 1584, 1467, 1390, 1219 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 818 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Terpiridina funcionalizada (129)

Sobre una disolución del aldehído **123** (100 mg, 0.13 mmol) y dicianorodanina **125** (42 mg, 0.26 mmol) en 25 mL de EtOH, se adicionaron 10 gotas de una solución diluida de KOH, la mezcla de reacción se dejó en calentamiento a reflujo por 12 horas, a este lapso de tiempo se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se destiló a presión reducida, el crudo obtenido se purificó mediante lavados sucesivos con etanol, hexano y acetato de etilo para obtener el producto deseado **129** como un sólido amarillo (71%). RMN- ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ_{H} = 0.75 (t, J = 6.9 Hz, 6H); 1.02-1.23 (m, 24H); 2.02-2.11 (m, 4H); 7.50-7.62 (m, 6H); 7.78-7.92 (m, 5H); 7.99-8.08 (m, 6H); 8.68 (d, J = 7.8 Hz, 2H); 8.77-8.84 (m, 4H) ppm; RMN- ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ_{C} = 14.5, 22.8, 28.7, 31.3, 118.5, 121.4, 123.2, 125.1, 127.2, 131.8, 135.9, 138.2, 138.7, 139.1, 144.8, 149.8, 156.9, 178.8, 180.0 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3155, 2923, 2853, 2212, 1668, 1584, 1467, 1320, 1281, 1197 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 898 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2.4.1.4.- Método general para la síntesis de los complejos (132-135)

Los complejos de rutenio Ru-tpy(SCN) $_3$ **132-135** se obtuvieron mediante una reacción one-pot a partir de las respectivas terpiridinas funcionalizadas **126-129**, tricloruro de rutenio RuCl $_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **130** y tiocianato de potasio **131**.



Complejo Ru-tpy(SCN) $_3$ (132)

Sobre una disolución de la terpiridina funcionalizada **126** (62 mg, 0.15 mmol) en 15 mL de dimetilformamida, se adicionó una solución de tricloruro de rutenio RuCl $_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **130** (40 mg, 0.15 mmol) en 5 mL de EtOH. La suspensión se calentó bajo atmósfera de argón a 110 $^{\circ}\text{C}$ toda la noche. Pasado este tiempo se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó un exceso de una solución de KSCN **131** en agua (297 mg, 3.06 mmol), la mezcla resultante se dejó en calentamiento a reflujo 5

horas adicionales. Finalmente el disolvente se destiló a presión reducida, se adicionó agua y el precipitado se filtró a gravedad. El crudo obtenido se lavó sucesivamente con agua, etanol y acetato de etilo para dar el complejo **132** como un sólido de color negro (60%) RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} = 7.31-7.36 (m, 2H); 7.58-7.68 (m, 2H); 8.07-8.24 (m, 4H); 8.46-8.63 (m, 2H); 8.91 (s, 1H); 9.11-9.26 (m, 2H); 9.51-9.76 (m, 2H) ppm; FT-IR (KBr) ν = 3421, 3064, 2922, 2212, 2101, 2053, 1710, 1604, 1559, 1466, 1350, 1284 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 564 [M-(SCN)₂]⁺.

Complejo Ru-tpy(SCN)₃ (133)

Sobre una disolución de la terpiridina funcionalizada **127** (50 mg, 0.10 mmol) en 10 mL de dimetilformamida, se adicionó una solución de tricloruro de Rutenio RuCl₃·3H₂O **130** (27 mg, 0.10 mmol) en 5 mL de EtOH. La suspensión se calentó bajo atmósfera de argón a 110 °C toda la noche. Pasado este tiempo se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó un exceso de una solución de KSCN **131** en agua (201 mg, 2.07 mmol), la mezcla resultante se dejó en calentamiento a reflujo 5 horas adicionales. Finalmente el disolvente se destiló a presión reducida, se adicionó agua y el precipitado se filtró a gravedad. El crudo obtenido se lavó sucesivamente con agua, etanol y acetato de etilo para dar el complejo **133** como un sólido de color negro (51%). RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} = 7.68-7.76 (m, 3H); 7.89-7.97 (m, 2H); 8.36-8.48 (m, 4H); 8.73-8.79 (m, 2H); 8.99-9.18 (m, 4H) ppm; FT-IR (KBr) ν = 3339, 2924, 2853, 2207, 2101, 1665, 1600, 1471, 1319, 1278, 1203 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 643 [M-(SCN)₂]⁺.

Complejo Ru-tpy(SCN)₃ (134)

Sobre una disolución de la terpiridina funcionalizada **128** (60 mg, 0.07 mmol) en 15 mL de dimetilformamida, se adicionó una solución de tricloruro de Rutenio RuCl₃·3H₂O **130** (19 mg, 0.07 mmol) en 5 mL de EtOH. La suspensión se calentó bajo atmósfera de argón a 110 °C toda la noche. Pasado este tiempo se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó un exceso de una solución de KSCN **131** en agua (136 mg, 1.40 mmol), la mezcla resultante se dejó en calentamiento a reflujo 5 horas adicionales. Finalmente el disolvente se destiló a presión reducida, se adicionó agua y el precipitado se filtró a gravedad. El crudo obtenido se lavó sucesivamente con agua, etanol y acetato de etilo para dar el complejo **134** como un sólido de color negro (65%). RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} = 0.80 (t, J = 6.9 Hz, 6H); 1.06-1.25 (m, 24H); 2.00-2.14 (m, 6H); 7.30-8.33 (m, 20H); 8.55 (s, 1H); 9.12-9.18 (m, 1H); 9.56 (s, 1H) ppm; FT-IR (KBr) ν = 3423, 3064, 2925, 2852, 2213, 2101, 2050, 1712, 1601, 1467, 1405, 1350, 1245, cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 978 [M-(SCN)₂]⁺.

Complejo Ru-tpy(SCN)₃ (135)

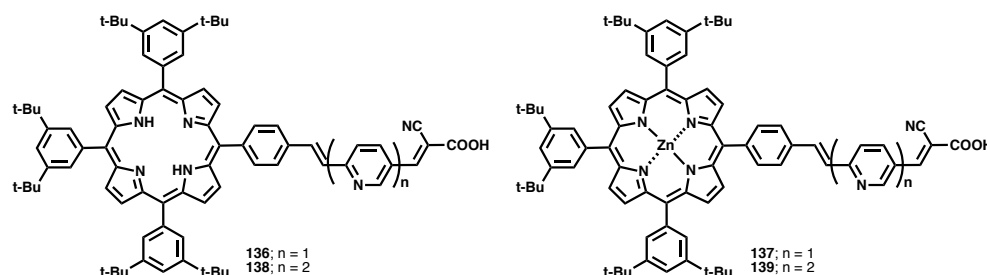
Sobre una disolución de la terpiridina funcionalizada **129** (70 mg, 0.08 mmol) en 15 mL de dimetilformamida, se adicionó una solución de tricloruro de Rutenio RuCl₃·3H₂O **130** (20 mg, 0.08 mmol) en 5 mL de EtOH. La suspensión se calentó bajo atmósfera de argón a 110 °C toda la noche. Pasado este tiempo se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó un exceso de una solución de KSCN **131** en agua (151 mg, 1.56 mmol), la mezcla resultante se dejó en calentamiento a reflujo 5 horas adicionales. Finalmente el disolvente se destiló a presión reducida, se adicionó agua y el precipitado se filtró a gravedad. El crudo obtenido se lavó sucesivamente con agua, etanol y acetato de etilo para dar el complejo **135** como un sólido de color negro (53%) RMN-¹H (400 MHz,

DMSO- d_6) δ_H = 0.76 (t, J = 6.9 Hz, 6H); 0.96-1.12 (m, 24H); 2.00-2.15 (m, 4H); 7.47-8.45 (m, 18H); 8.80 (s, 1H); 8.86-9.34 (m, 4H) ppm; FT-IR (KBr) ν = 3155, 3045, 2921, 2849, 2199, 2104, 1689, 1600, 1466, 1349, 1281 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1058 $[\text{M}-(\text{SCN})_2]^+$.

Capítulo 2 (parte II)

2.5.1.1.- Método general para la síntesis de los pigmentos (136-139)

Una disolución de 50 mg de la correspondiente diada electroactiva **59-64** (1 eq), ácido cianoacético **124** (40 eq) y acetato de amonio (40 eq) en 30 mL de ácido acético se calentó a reflujo por 30 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo con CH_2Cl_2 . La fase orgánica se lavó con agua y se secó con sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ (20:1) como mezcla eluente para dar los productos **136-139** como sólidos de color púrpura (60-70%).



Pigmento fotoactivo (136)

Rendimiento (62%). RMN- ^1H (600 MHz, THF- d_8) δ_H = -2.66 (s, 2H); 1.53 (s, 54H); 7.10-7.20 (m, 1H); 7.56-7.59 (m, 2H); 7.78-7.79 (m, 1H); 7.88 (t, J = 1.8 Hz, 3H); 8.06 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.09-8.13 (m, 7H); 8.25 (d, J = 8.3 Hz, 2H); 8.65 (s, 1H); 8.81-8.88 (m, 8H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, THF- d_8) δ_C = 29.7, 31.1, 34.8, 36.4, 100.0, 116.9, 121.0, 121.9, 125.4, 128.4, 129.5, 129.6, 132.7, 133.4, 134.8, 134.9, 136.6, 141.6, 142.5, 148.8, 149.2, 155.8 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3413, 3315, 3063, 2958, 2950, 2866, 2248, 1635, 1591, 1475, 1425, 1361, 1245 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1149 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Pigmento fotoactivo (137)

Rendimiento (60%). RMN- ^1H (600 MHz, THF- d_8) δ_H = 1.52 (m, 54H); 7.54-7.59 (m, 2H); 7.79 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.83-7.85 (m, 3H); 8.01 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.08-8.10 (m, 7H); 8.22 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.64 (s, 1H); 8.83-8.89 (m, 8H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, THF- d_8) δ_C = 31.1, 34.7, 36.4, 116.9, 120.5, 121.7, 121.9, 125.1, 128.1, 129.4, 129.6, 131.0, 131.5, 131.6, 132.9, 133.3, 134.7, 134.8, 136.1, 142.8, 148.3, 149.2, 149.9, 150.3, 155.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3457, 3061, 2957, 2948, 2866, 2342, 1694, 1591, 1478, 1362, 1246 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1211 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Pigmento fotoactivo (138)

Rendimiento (70%). RMN- ^1H (600 MHz, THF- d_8) δ_H = -2.63 (s, 2H); 1.54 (m, 54H); 7.42 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.47 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 7.58-7.60 (m, 2H); 7.72-7.77 (m, 2H); 7.83-7.93 (m, 6H); 8.08 (d, J = 8.3 Hz, 3H); 8.11-8.17 (m, 7H); 8.26 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 8.62 (s, 1H); 8.80-8.89 (m,

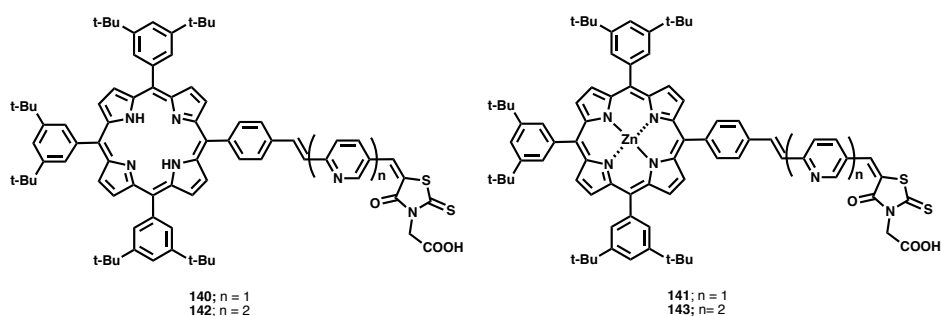
9H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, THF-*d*₈) δ_C = 31.1, 34.8, 36.4, 116.9, 119.3, 121.0, 121.1, 121.5, 122.5, 125.4, 129.2, 129.5, 129.6, 131.5, 132.4, 132.6, 133.8, 134.8, 136.7, 136.9, 141.6, 142.4, 148.8, 149.2, 155.0, 155.4, 155.7 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3410, 3314, 3055, 2959, 2904, 2866, 2249, 1695, 1635, 1590, 1474, 1424, 1396, 1361, 1245 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): *m/z* 1252 [M+H]⁺.

Pigmento fotoactivo (139)

Rendimiento (65%). RMN-¹H (600 MHz, THF-*d*₈) δ_H = 1.53 (m, 54H); 7.43 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H); 7.48 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H); 7.58-7.62 (m, 2H); 7.74-7.79 (m, 2H); 7.84-7.87 (m, 4H); 7.93 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H); 8.06 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.09-8.10 (m, 6H); 8.17 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H); 8.24 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H); 8.63 (s, 1H); 8.80-8.91 (m, 8H). ppm; RMN-¹³C (150 MHz, THF-*d*₈) δ_C = 31.1, 34.7, 36.4, 100.0, 116.9, 119.8, 120.5, 121.7, 121.8, 122.5, 125.1, 128.8, 129.4, 129.6, 131.0, 131.4, 131.5, 131.6, 132.6, 133.8, 134.7, 134.8, 136.2, 136.9, 142.8, 143.8, 148.3, 149.2, 149.9, 150.3, 150.4, 155.0, 155.4, 155.8 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3424, 3051, 2958, 2926, 2864, 2250, 1698, 1635, 1592, 1560, 1478, 1393, 1362, 1246 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): *m/z* 1314 [M+H]⁺.

2.5.1.2.- Método general para la síntesis de los pigmentos (140-143)

Una disolución de 50 mg de la correspondiente diada electroactiva **59-64** (1 eq), ácido de la rodanina **158** (20 eq) y acetato de amonio (20 eq) en 30 mL de ácido acético se calentó a reflujo por 24 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo con CH₂Cl₂. La fase orgánica se lavó con agua y se secó con sulfato de magnesio anhidro. Se filtró y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando CH₂Cl₂:CH₃OH (20:1) como mezcla eluyente para dar los productos **140-143** como sólidos de color púrpura (68-80%).



Pigmento fotoactivo (140)

Rendimiento (74%). RMN-¹H (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H = -2.91 (s, 2H); 1.47 (m, 54H); 4.35 (br. s, 1H); 7.65 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H); 7.71-7.74 (m, 3H); 7.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H); 7.90 (s, 1H); 7.94-7.98 (m, 6H); 7.99-8.00 (m, 1H); 8.07 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.15 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H); 8.17 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H); 8.78-8.82 (m, 8H); 8.93 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 31.7, 35.1, 120.6, 122.2, 122.4, 122.6, 125.6, 125.7, 128.2, 129.0, 129.4, 129.5, 129.6, 132.0, 139.2, 141.9, 148.6, 149.8, 149.9, 150.1, 150.2, 150.5, 152.9, 167.5 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3413, 3317, 2958, 2929, 2906, 2868, 1718, 1580, 1475, 1421, 1362, 1196 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): *m/z* 1255 [M+H]⁺.

Pigmento fotoactivo (141)

Rendimiento (68%). RMN-¹H (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H = 1.50 (m, 54H); 4.40 (br. s, 1H); 7.71 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H); 7.78-7.79 (m, 3H); 7.83 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H); 7.89 (s, 1H); 7.98-8.00 (m, 6H); 8.04-8.05 (m, 1H); 8.11 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.18 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H); 8.22 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H); 8.79-8.85 (m, 8H); 8.97 (s, 1H). ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 31.8, 35.0, 120.8, 122.4, 122.5, 122.6, 125.7, 125.8, 128.3, 129.1, 129.6, 129.7, 129.8, 132.2, 139.6, 141.9, 148.6, 149.9, 150.0, 150.4, 150.5, 150.6, 153.0, 167.8 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3401, 3054, 2957, 2904, 2866, 1709, 1581, 1477, 1418, 1389, 1362, 1196 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): *m/z* 1317 [M+H]⁺.

Pigmento fotoactivo (142)

Rendimiento (80%). RMN-¹H (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H = -2.90 (s, 2H); 1.47 (m, 54H); 4.46 (br. s, 2H); 7.41 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H); 7.45 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H); 7.56-7.63 (m, 4H); 7.75-7.82 (m, 6H); 7.99 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.02-8.10 (m, 7H); 8.20 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.78-8.90 (m, 9H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 31.8, 35.0, 110.9, 113.3, 121.0, 122.1, 125.5, 128.5, 129.7, 131.7, 131.8, 132.0, 132.4, 132.5, 134.8, 136.5, 136.7, 139.0, 139.6, 140.5, 141.2, 141.3, 141.4, 141.9, 145.0, 145.8, 145.9, 148.6, 148.7, 148.8, 148.9, 151.0, 168.7 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3389, 3314, 3057, 2958, 2929, 2906, 2865, 1714, 1587, 1476, 1421, 1362, 1247, 1196 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): *m/z* 1358 [M+H]⁺.

Pigmento fotoactivo (143)

Rendimiento (71%). RMN-¹H (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H = 1.50 (m, 54H); 4.50 (br. s, 2H); 7.47 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H); 7.51 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H); 7.61-7.69 (m, 4H); 7.81-7.88 (m, 6H); 8.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.08-8.13 (m, 7H); 8.26 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.83-8.97 (m, 9H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 31.8, 35.1, 120.8, 120.9, 122.5, 122.6, 129.6, 129.7, 129.8, 129.9, 130.0, 132.0, 132.1, 132.2, 132.3, 132.4, 132.5, 134.8, 134.9, 137.4, 139.0, 141.7, 141.8, 141.9, 148.6, 149.6, 150.0, 150.3, 150.4, 150.5, 150.6, 150.7, 151.3, 169.5 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3419, 3053, 2957, 2904, 2866, 1718, 1589, 1478, 1420, 1362, 1247, 1197 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): *m/z* 1420 [M+H]⁺.

Capítulo 2 (Parte III)

2.6.1.1.- Síntesis de cables moleculares

2-Vinil-7-formil-9,9-dioctilfluoreno (145)

Una mezcla de 2-bromo-7-formil-9,9 dioctilfluoreno **144** (1.0 g, 2.02 mmol), Pd(PPh₃)₄ (117 mg, 0.10 mmol) se disolvió en 40 mL de tolueno anhidro y se burbujeó argón durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó gota a gota tributilvinilestano **32** (0.77 mL, 2.62 mmol), la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte, se sometió a calentamiento a reflujo durante 18 horas. La solución se enfrió y se extrajo con CH₂Cl₂ (2 x 50 mL), tras separar las fases, la fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel en una mezcla CHCl₃/hexanos (1/2) para dar el producto de interés **145** como un sólido de color amarillo (81%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 0.51-0.60 (m, 4H); 0.79 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H); 0.96-1.12 (m, 16H); 1.15-1.19 (m, 4H); 1.95-2.03 (m, 4H); 5.31 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H); 5.84 (d, *J* = 17.9 Hz, 1H); 6.81 (dd, *J*₁ = 17.9 Hz, *J*₂ = 11.0 Hz, 1H); 7.38 (s, 1H); 7.44 (dd, *J*₁ = 7.6 Hz, *J*₂ = 1.4 Hz, 1H); 7.71 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H); 7.79-7.81 (m, 1H); 7.83-7.85 (m, 2H); 10.04 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 14.1,

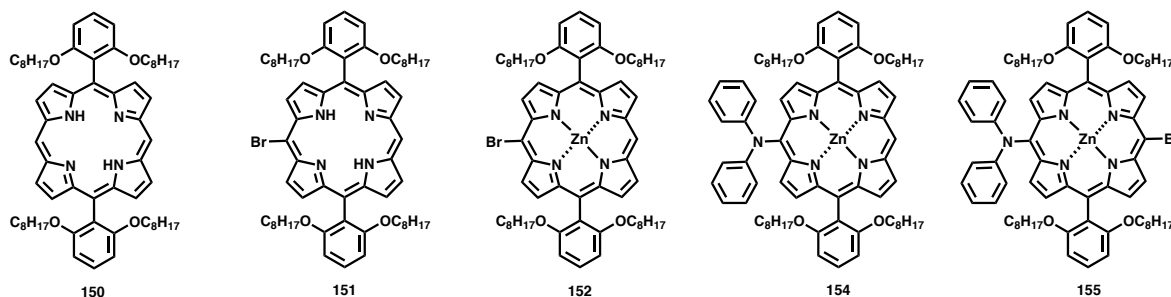
22.6, 23.8, 29.2, 30.0, 31.8, 40.2, 55.3, 114.3, 120.0, 120.8, 121.1, 123.1, 125.6, 130.6, 135.4, 137.2, 138.3, 139.5, 147.3, 151.9, 152.7, 192.3 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3057, 2924, 2853, 1710, 1570, 1532, 1450, 1325 cm^{-1} ; MS (EI): m/z 444 $[\text{M}]^+$.

2-Vinil-5-formiltiofeno (147)

Una mezcla de 2-bromo-5-formil-tiofeno **146** (1.0 g, 5.23 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (302 mg, 0.26 mmol) se disolvió en 50 mL de tolueno anhidro y se burbujeó argón durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó gota a gota tributilvinilestano **32** (1.98 mL, 6.80 mmol), la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte, se sometió a calentamiento a reflujo durante 20 horas. La solución se enfrió y se extrajo con CH_2Cl_2 (2 x 50 mL), tras separar las fases, la fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel en una mezcla $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (30/1) para dar el producto de interés **147** como un sólido de color amarillo (74%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = 5.39 (d, J = 10.3 Hz, 1H); 5.81 (d, J = 17.2 Hz, 1H); 6.80 (dd, J_1 = 17.2 Hz, J_2 = 11.0 Hz, 1H); 7.06 (d, J = 4.1 Hz, 1H); 7.63 (d, J = 4.1 Hz, 1H); 9.84 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 118.1, 126.6, 129.5, 137.0, 142.1, 152.2, 182.8 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2938, 1712, 1572, 1540, 1450, 1320 cm^{-1} ; MS (EI): m/z 138 $[\text{M}]^+$.

2.6.1.2.- Síntesis de las porfirinas (150-155)

Las porfirinas **150-151** se obtuvieron mediante una reacción de condensación entre dipirrometano **148** y 2,6-dioctoxibencencarboxaldehído **149** y posterior reacción de monobromación sobre una de las posiciones *meso* por tratamiento con *N*-bromosuccinimida. Las porfirinas **152-155** se obtuvieron mediante funcionalizaciones sucesivas de la porfirina **151** a través de reacciones consecutivas de metalación, acoplamiento tipo Ullman y monobromación.



5,15-Bis(2,6-dioctoxifenil)porfirina (150)

Una mezcla de dipirrometano **148** (2.00 g, 13.71 mmol) y 2,6-dioctoxibencencarboxaldehído **149** (4.96 g, 13.71 mmol) en 1.8 L de diclorometano anhidro se agitó vigorosamente y se desgasificó bajo argón durante 1 hora. Al cabo de este lapso se adicionó ácido trifluoroacético (0.92 mL, 12.43 mmol), la mezcla de reacción se dejó en agitación a 23 °C durante 12 h, en seguida se adicionó el agente oxidante DDQ (4.70 g, 20.7 mmol) y la mezcla se dejó en agitación vigorosa durante 12 horas adicionales, finalmente la mezcla de reacción se basificó con trietilamina (2.4 mL). El disolvente se destiló a presión reducida y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando CHCl_3 :hexanos (1:1) como mezcla eluyente para obtener el producto deseado **150** como un sólido púrpura (30%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} = -3.02 (s, 2H); 0.40-0.45 (m, 8H);

0.48-0.57 (m, 28H); 0.61-0.66 (m, 8H); 0.80-0.87 (m, 8H); 0.89-0.93 (m, 8H); 3.83 (t, $J = 6.4$ Hz, 8H); 7.01 (d, $J = 9.2$ Hz, 4H); 7.70 (t, $J = 8.7$ Hz, 2H); 8.97 (d, $J = 4.6$ Hz, 4H); 9.26 (d, $J = 4.6$ Hz, 4H); 10.1 (s, 2H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}} = 13.8, 22.3, 25.3, 28.5, 28.6, 28.7, 29.4, 31.3, 68.8, 69.6, 103.9, 105.5, 106.5, 111.6, 120.2, 130.0, 130.5, 130.8, 145.0, 147.7, 160.3$ ppm; FT-IR (KBr) $\nu = 3385, 3090, 2950, 2923, 2849, 1585, 1458, 1388, 1286, 1260, 1240$ cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 974 $[\text{M}]^+$.

5-Bromo-10,20-bis(2,6-diocetoxifenil)porfirina (151)

Una disolución de la porfirina **150** (1.8 g, 1.79 mmol) en 750 mL de diclorometano anhidro se agitó vigorosamente y se desgasificó bajo argón durante 30 minutos, seguidamente se enfrió a 0 °C y bajo agitación constante y atmósfera inerte se adicionó lentamente una solución de *N*-bromosuccinimida (NBS) (335 mg, 1.88 mmol) en diclorometano (200 mL) durante 6 horas, una vez terminada la adición de la NBS se adicionó 15 mL de acetona y se eliminó el disolvente a presión reducida hasta sequedad. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando CHCl_3 /hexanos (1/1) como mezcla eluyente para obtener el respectivo producto **151** como un sólido púrpura (64%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{H}} = -2.91$ (s, 2H); 0.40-0.59 (m, 44H); 0.79-0.90 (m, 16H); 3.80 (t, $J = 6.4$ Hz, 8H); 7.0 (d, $J = 9.2$ Hz, 4H); 7.67 (t, $J = 8.7$ Hz, 2H); 8.83 (d, $J = 4.6$ Hz, 4H); 9.13 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H); 9.58 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H); 9.97 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}} = 13.8, 22.3, 25.4, 26.1, 28.6, 28.7, 29.4, 31.3, 68.8, 69.5, 102.2, 104.3, 105.3, 106.4, 112.9, 120.2, 130.2, 131.6, 132.4, 132.6, 160.2, 160.3$ ppm; FT-IR (KBr) $\nu = 3392, 3092, 2950, 2924, 2852, 1585, 1459, 1390, 1371, 1286, 1240$ cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1054 $[\text{M}]^+$.

5-Bromo-10,20-bis(2,6-diocetoxifenil)-porfirinato de zinc(II) (152)

Una mezcla de la porfirina **151** (2.3 g, 2.18 mmol) y acetato de zinc $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.79 g, 21.82 mmol) en 450 mL de CH_2Cl_2 y 220 mL de CH_3OH se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Seguidamente se adicionó 100 mL de agua y se extrajo con CH_2Cl_2 (3x100mL). Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se destiló a presión reducida, el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando como eluyente CHCl_3 /hexanos (1/1) para originar el producto **152** como un sólido púrpura (98%). RMN- ^1H (600 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{H}} = 0.28$ -0.56 (m, 44H); 0.72-0.79 (m, 8H); 0.86-0.93 (m, 8H); 3.81 (t, $J = 6.4$ Hz, 8H); 6.99 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H); 7.68 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H); 8.95 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H); 8.97 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H); 9.23 (d, $J = 3.7$ Hz, 2H); 9.67 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H); 10.10 (s, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}} = 13.8, 22.2, 25.2, 28.4, 28.5, 28.6, 31.3, 68.8, 103.7, 105.4, 105.5, 113.7, 121.2, 129.9, 131.6, 132.2, 132.3, 132.4, 148.9, 150.1, 151.2, 160.1$ ppm; FT-IR (KBr) $\nu = 3088, 2950, 2923, 2851, 1587, 1492, 1458, 1437, 1374, 1264, 1240$ cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1114 $[\text{M}]^+$.

5-Difenilamino-10,20-bis(2,6-diocetoxifenil)-porfirinato de zinc(II) (154)

Una solución de la porfirina **152** (600 mg, 0.54 mmol), difenilamina **153** (363.3 mg, 2.16 mmol), 60 % NaH (257.4 mg, 10.74 mmol), DPEPhos (231.3 mg, 0.42 mmol) y $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (48.3 mg, 0.22 mmol) en 50 mL de THF anhidro se calentó a 70 °C bajo atmósfera inerte durante 12 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad, el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando una mezcla CHCl_3 :hexanos (1:1) como eluyente para dar el producto **154** como un sólido púrpura (70%).

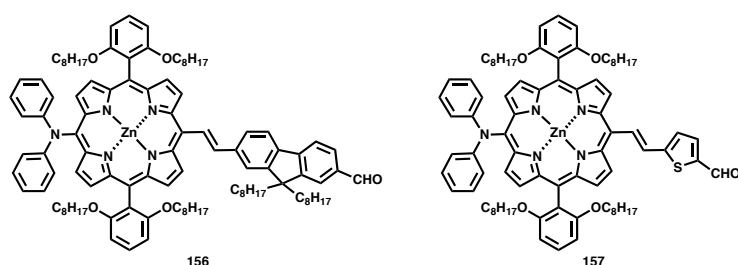
RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 0.38-0.64 (m, 44H); 0.76-0.81 (m, 8H); 0.91-0.96 (m, 8H); 3.81 (t, J = 6.4 Hz, 8H); 6.80 (t, J = 7.3 Hz, 2H); 6.96 (d, J = 9.2 Hz, 4H); 7.11 (t, J = 7.8 Hz, 4H); 7.32 (d, J = 7.3 Hz, 4H); 7.65 (t, J = 8.3 Hz, 2H); 8.81 (d, J = 4.6 Hz, 2H); 8.94 (d, J = 4.6 Hz, 2H); 9.22 (d, J = 3.7 Hz, 2H); 9.26 (d, J = 3.7 Hz, 2H); 10.03 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 13.9, 21.3, 22.4, 24.7, 25.2, 27.7, 28.5, 28.6, 28.7, 29.6, 29.8, 31.4, 45.2, 63.7, 68.6, 77.8, 105.3, 105.5, 113.0, 120.4, 121.1, 122.1, 128.9, 129.8, 130.1, 131.4, 131.9, 132.4, 149.6, 150.0, 151.0, 151.7, 152.6, 160.0, 172.7 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3057, 2950, 2923, 2851, 1588, 1490, 1458, 1435, 1264, 1240 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1203 [M]⁺.

5-Bromo-15-difenilamino-10,20-bis(2,6-dioctoxifenil)-porfirinato de Zinc(II) (**155**)

Una mezcla de la porfirina **154** (410 mg, 0.34 mmol) y *N*-bromosuccinimida NBS (0.14 g, 0.80 mmol) en 250 mL de CH₂Cl₂ anhidro se agitó a 0 °C bajo argón por 3 horas, al cabo de este tiempo se adicionaron 20 mL de acetona y el disolvente se destiló a presión reducida. El crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando CH₂Cl₂:hexanos (1:1) como mezcla eluyente para obtener el producto **155** como un sólido verde (87%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 0.38-0.67 (m, 44H); 0.78-0.83 (m, 8H); 0.93-0.98 (m, 8H); 3.81 (t, J = 6.4 Hz, 8H); 6.82 (t, J = 7.3 Hz, 2H); 6.95 (d, J = 8.3 Hz, 4H); 7.12 (t, J = 9.2 Hz, 4H); 7.31 (d, J = 7.3 Hz, 4H); 7.65 (t, J = 8.3 Hz, 2H); 8.74 (d, J = 4.6 Hz, 2H); 8.87 (d, J = 4.6 Hz, 2H); 9.19 (d, J = 4.6 Hz, 2H); 9.61 (d, J = 4.6 Hz, 2H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 13.8, 22.2, 22.3, 25.1, 28.4, 28.5, 28.6, 29.8, 31.3, 31.4, 68.5, 104.0, 105.1, 114.2, 120.5, 120.6, 120.8, 122.1, 128.9, 129.9, 130.4, 132.4, 132.5, 132.8, 149.3, 150.2, 151.4, 152.1, 152.3, 152.5, 159.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3034, 2950, 2925, 2852, 1586, 1492, 1458, 1438, 1370, 1262, 1242 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): m/z 1281 [M]⁺.

2.6.1.3.- Síntesis de diadas electroactivas (**156-157**)

Las diadas electroactivas **156** y **157** se obtuvieron mediante reacciones de acoplamiento cruzado tipo Heck a partir de la porfirina halogenada **155** y los respectivos viniloligómeros de fluoreno y tiofeno, respectivamente.



Diada electroactiva (**156**)

Una mezcla de la porfirina **155** (323 mg, 0.25 mmol), 9,9-dioctil-7-vinil-9*H*-fluoreno-2-carbaldehído **145** (223.5 mg, 0.50 mmol), Pd(OAc)₂ (5.6 mg, 0.025 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (Bu₄NBr) (239.6, 0.75 mmol) y carbonato de potasio (104.1 mg, 0.75 mmol) en 30 mL de DMF anhidra se calentó a 110 °C bajo atmósfera inerte durante 24 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se adicionó 40 mL de agua y se extrajo con CHCl₃ (3 × 50 mL). Los extractos orgánicos fueron combinados y secados sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y

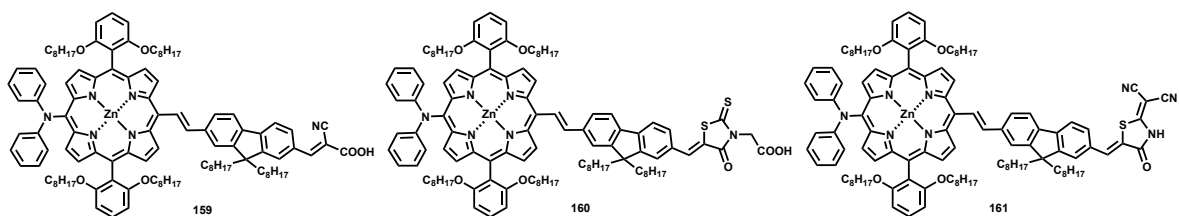
el disolvente se destiló a presión reducida y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna en sílica gel usando CH₂Cl₂:hexanos (1:1) como mezcla eluente para originar el producto **156** como un sólido verde (81%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 0.42-0.65 (m, 44H); 0.77-0.81 (m, 16H); 0.94-0.99 (m, 8H); 1.10-1.22 (m, 22H); 2.12 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H); 3.81 (t, *J* = 6.4 Hz, 8H); 6.8 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H); 6.95 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H); 7.12 (t, *J* = 9.2 Hz, 4H); 7.33 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 7.47 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H); 7.64 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H); 7.82 (s, 1H); 7.92-7.93 (m, 3H); 7.96 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H); 8.00 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 8.74 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 8.89 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 9.18 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 9.52 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 9.75 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H); 10.10 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 13.9, 14.2, 22.3, 22.7, 24.0, 25.1, 28.5, 28.6, 28.7, 29.4, 30.1, 30.2, 31.4, 31.9, 40.4, 40.5, 55.3, 55.5, 68.6, 85.0, 105.2, 113.7, 113.8, 120.1, 120.4, 121.1, 121.6, 122.1, 123.2, 124.2, 125.7, 128.9, 129.7, 129.8, 130.0, 130.1, 130.8, 130.9, 131.4, 132.5, 141.9, 149.2, 149.9, 149.9, 150.7, 152.0, 152.1, 152.4, 160.0, 192.5 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2953, 2924, 2852, 1693, 1592, 1456, 1379, 1246 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): *m/z* 1646 [M+H]⁺.

Diada electroactiva (157)

Una mezcla de la porfirina **155** (420 mg, 0.33 mmol), 5-viniltiofeno-2-carbaldehído **147** (90.2 mg, 0.65 mmol), Pd(OAc)₂ (7.3 mg, 0.033 mmol), bromuro de tetrabutilamonio Bu₄NBr (311.6, 0.98 mmol) y carbonato de potasio (135.4 mg, 0.98 mmol) en 30 mL de DMF anhidra se calentó a 110 °C bajo atmósfera inerte durante 48 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se adicionó 40 mL de agua y se extrajo con CHCl₃ (3 × 60 mL). Los extractos orgánicos fueron combinados y secados sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y el disolvente se destiló a presión reducida y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando CH₂Cl₂:hexanos (2:1) como mezcla eluente para originar el producto **157** como un sólido verde (64%). RMN-¹H (600 MHz, CDCl₃) δ_H = 0.39-0.66 (m, 44H); 0.75-0.80 (m, 8H); 0.93-0.98 (m, 8H); 3.81 (t, *J* = 6.4 Hz, 8H); 6.82 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H); 6.95 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H); 7.12 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H); 7.31 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H); 7.41 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H); 7.49 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H); 7.65 (t, *J* = 8.7 Hz, 2H); 7.84 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H); 8.72 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 8.89 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 9.18 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 9.43 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 9.76 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H); 10.00 (s, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 13.9, 22.3, 25.2, 28.5, 28.6, 28.7, 29.8, 31.4, 68.6, 105.2, 114.3, 114.6, 120.5, 120.9, 121.8, 122.2, 126.9, 129.0, 129.2, 129.9, 130.3, 131.9, 132.6, 133.0, 135.2, 137.6, 141.6, 149.0, 150.1, 150.7, 152.1, 152.4, 153.1, 159.9, 182.6, 183.0 ppm; FT-IR (KBr) ν = 2954, 2924, 2853, 1722, 1591, 1461, 1376, 1259 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): *m/z* 1340 [M+H]⁺.

2.6.1.4.- Síntesis de los pigmentos fotoactivos (159-161)

Los pigmentos fotoactivos **159-161** se obtuvieron mediante reacciones de condensación tipo Knoevenagel catalizadas por bases (piperidina ó acetato de amonio) entre la diada **156** y los diferentes fragmentos electroaceptores **124**, **125** y **158**.



Pigmento fotoactivo (159)

Una mezcla del compuesto **156** (84 mg, 0.051 mmol), ácido cianoacético **124** (130.1 mg, 1.53 mmol) y 0.5 mL of piperidina en 25 mL of etanol absoluto se calentó a reflujo por 24 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 50 mL). La fase orgánica se lavó con agua y se secó con sulfato de magnesio anhidro. Se filtró y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando una mezcla CH₂Cl₂/CH₃OH (20/1) como eluente para dar el producto **159** como un sólido verde (72%). RMN-¹H (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H = 0.34-0.66 (m, 32H); 0.71-0.82 (m, 22H); 0.85-0.96 (m, 18H); 1.07-1.15 (m, 18H); 2.14 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H); 3.77-3.85 (m, 8H); 6.79 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H); 7.04 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H); 7.12 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H); 7.21 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H); 7.30 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H); 7.65 (t, *J* = 8.7 Hz, 2H); 7.92 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H); 7.97-8.06 (m, 6H); 8.50 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 8.62 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 8.95 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 9.43 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 9.86 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 14.0, 14.2, 22.2, 22.4, 22.7, 22.8, 23.5, 24.1, 25.2, 26.4, 28.5, 28.6, 28.7, 28.8, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 30.2, 31.5, 31.9, 32.0, 32.3, 40.4, 55.5, 56.0, 68.5, 76.9, 77.1, 77.3, 105.0, 113.6, 116.3, 120.2, 120.4, 121.1, 121.4, 122.1, 125.1, 128.9, 129.7, 129.8, 130.0, 131.3, 131.4, 132.4, 135.3, 149.2, 149.8, 150.5, 151.8, 152.1, 152.5, 159.9 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3421, 2957, 2928, 2855, 2216, 1718, 1595, 1464 1365, 1284, 1258 cm⁻¹; MS (MALDI-TOF): *m/z* 1713 [M+H]⁺.

Pigmento fotoactivo (160)

Una mezcla del compuesto **156** (88 mg, 0.053 mmol), ácido de la rodanina **158** (202 mg, 1.06 mmol) y acetato de amonio (81.67 mg, 1.06 mmol) en 25 mL de ácido acético se calentó a reflujo por 30 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 50 mL). La fase orgánica se lavó dos veces con agua y se secó con sulfato de magnesio anhidro. Se filtró y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando una mezcla CH₂Cl₂/CH₃OH (20/1) como eluente para dar el producto **160** como un sólido verde (70%). RMN-¹H (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H = 0.30-0.51 (m, 32H); 0.66-0.71 (m, 22H); 0.83-0.89 (m, 18H); 1.03-1.08 (m, 18H); 2.06-2.16 (m, 4H); 3.73-3.79 (m, 8H); 4.71 (br. s, 2H); 6.75 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H); 6.99 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H); 7.08 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H); 7.17 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H); 7.27 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H); 7.60 (t, *J* = 8.7 Hz, 2H); 7.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H); 7.71 (s, 1H); 7.95-7.96 (m, 2H); 8.02-8.06 (m, 3H); 8.46 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 8.58 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 8.92 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 9.40 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H); 9.85 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H) ppm; RMN-¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ_C = 13.9, 14.2, 22.3, 22.7, 24.1, 25.2, 28.5, 28.6, 28.7, 29.4, 29.8, 30.2, 31.4, 31.9, 40.5, 55.5, 68.7, 76.9, 77.1, 77.3, 105.3, 113.8, 116.9, 120.4, 120.7, 120.9, 121.1, 121.2, 121.3, 121.6, 122.1, 125.2, 126.0, 128.9, 129.7, 129.8, 130.1, 130.8, 130.9, 131.4, 131.9, 132.5, 135.3, 139.0, 139.6, 142.0, 144.4, 149.3, 149.9, 150.7, 152.1, 152.4, 152.8, 160.0 ppm; FT-

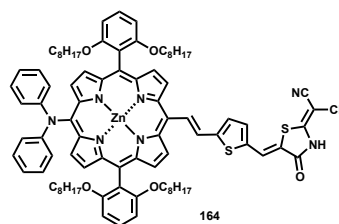
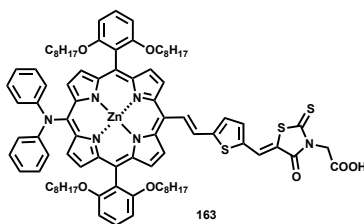
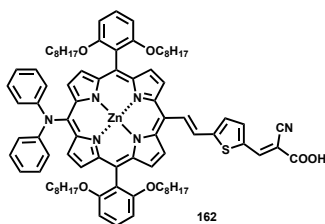
IR (KBr) ν = 3423, 2956, 2924, 2854, 1713, 1595, 1460, 1360, 1259, cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1819 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Pigmento fotoactivo (161)

Una mezcla del compuesto **156** (80 mg, 0.049 mmol), dicianorodanina **125** (160 mg, 0.97 mmol) y 0.5 mL de piperidina en 20 mL de etanol absoluto se calentó a reflujo por 40 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 50 mL). La fase orgánica se lavó con agua y se secó con sulfato de magnesio anhidro. Se filtró y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (30/1) como eluyente para dar el producto **161** como un sólido verde (75%). RMN- ^1H (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} = 0.34-0.63 (m, 32H); 0.72-0.90 (m, 40H); 1.07-1.14 (m, 18H); 2.14 (t, J = 7.3 Hz, 4H); 3.76-3.83 (m, 8H); 6.80 (t, J = 7.3 Hz, 2H); 7.03 (d, J = 9.2 Hz, 4H); 7.11 (t, J = 7.8 Hz, 4H); 7.21 (d, J = 8.3 Hz, 4H); 7.29 (d, J = 15.6 Hz, 1H); 7.64 (t, J = 8.7 Hz, 2H); 7.70 (d, J = 8.7 Hz, 2H); 7.91 (s, 1H); 7.96-8.07 (m, 4H); 8.49 (d, J = 4.6 Hz, 2H); 8.62 (d, J = 4.6 Hz, 2H); 8.95 (d, J = 4.6 Hz, 2H); 9.12 (br. s, 1H); 9.43 (d, J = 4.6 Hz, 2H); 9.86 (d, J = 15.6 Hz, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 13.9, 14.2, 22.3, 22.7, 22.8, 24.1, 24.8, 25.2, 25.8, 28.5, 28.6, 28.7, 29.2, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9, 30.2, 31.4, 31.9, 32.0, 34.1, 40.5, 50.2, 55.4, 55.9, 68.6, 105.3, 113.7, 120.4, 120.5, 120.9, 121.0, 121.3, 121.5, 122.1, 125.5, 125.9, 126.0, 128.0, 128.1, 128.9, 129.3, 129.8, 130.0, 130.1, 130.3, 131.3, 132.4, 133.1, 149.3, 149.9, 150.7, 152.1, 152.2, 152.5, 160.0, 161.2, 162.9, 179.5, 181.5, 183.4 ppm; FT-IR (KBr) ν = 3343, 2955, 2925, 2854, 2210, 1720, 1595, 1462, 1367, 1284, 1257 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1793 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2.6.1.4.- Síntesis de pigmentos fotoactivos (162-164)

Los pigmentos fotoactivos **162-164** se obtuvieron mediante reacciones de condensación tipo Knoevenagel catalizadas por bases (piperidina ó acetato de amonio) entre la diada **157** y los diferentes fragmentos electroaceptores **124**, **125** y **158**.



Pigmento fotoactivo (162)

Una mezcla del compuesto **157** (40 mg, 0.029 mmol), ácido cianoacético **124** (50.7 mg, 0.59 mmol) y 0.4 mL de piperidina en 20 mL de etanol absoluto se calentó a reflujo por 20 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 40 mL). La fase orgánica se lavó con agua y se secó con sulfato de magnesio anhidro. Se filtró y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (20/1) como eluyente para dar el producto **162** como un sólido verde (70%). RMN- ^1H (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} = 0.33-0.62 (m, 30H); 0.70-0.89 (m, 30H);

3.80 (t, $J = 6.0$ Hz, 8H); 6.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H); 7.04 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H); 7.11 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H); 7.20 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H); 7.40 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H); 7.63-7.66 (m, 3H); 7.79 (br. s, 1H); 8.15 (br. s, 1H); 8.48 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H); 8.62 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H); 8.94 (d, $J = 3.7$ Hz, 2H); 9.36 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H); 9.64 (d, $J = 14.7$ Hz, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}} = 13.8, 14.1, 22.2, 22.6, 22.7, 25.1, 28.5, 28.6, 29.8, 31.3, 51.9, 53.4, 53.6, 55.9, 68.6, 105.2, 105.3, 114.1, 114.2, 120.4, 122.1, 128.9, 129.7, 130.0, 131.7, 132.4, 149.1, 150.0, 150.7, 152.0, 152.5, 159.9$ ppm; FT-IR (KBr) $\nu = 3428, 2953, 2218, 1721, 1587, 1367, 1456, 1248$ cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1407 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Pigmento fotoactivo (163)

Una mezcla del compuesto **157** (60 mg, 0.045 mmol), ácido de la rodanina **158** (170 mg, 0.89 mmol) y acetato de amonio (69.85 mg, 0.89 mmol) en 20 mL de ácido acético se calentó a reflujo por 30 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 40 mL). La fase orgánica se lavó dos veces con agua y se secó con sulfato de magnesio anhidro. Se filtró y el disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (20/1) como eluyente para dar el producto **163** como un sólido verde (65%). RMN- ^1H (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta_{\text{H}} = 0.34\text{-}0.67$ (m, 30H); 0.72-0.92 (m, 30H); 3.81 (t, $J = 6.0$ Hz, 8H); 5.3 (br. s, 2H); 6.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H); 7.04 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H); 7.16 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H); 7.27 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H); 7.47 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H); 7.66 (t, $J = 8.9$ Hz, 2H); 7.75 (br. s, 1H); 7.90 (br. s, 1H); 8.18 (br. s, 1H); 8.50 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H); 8.62 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H); 8.93 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H); 9.42 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H); 9.77 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}} = 13.8, 14.1, 22.2, 22.7, 25.1, 28.5, 28.6, 29.4, 29.6, 29.7, 31.3, 48.3, 52.1, 53.2, 56.0, 68.6, 76.8, 77.1, 77.3, 105.2, 114.3, 120.4, 122.1, 122.6, 128.9, 129.1, 129.8, 131.8, 132.5, 132.6, 149.1, 150.0, 150.7, 151.7, 153.5, 159.9$ ppm; FT-IR (KBr) $\nu = 3412, 2956, 2925, 2853, 1731, 1591, 1459, 1256$ cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1513 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Pigmento fotoactivo (164)

Una mezcla del compuesto **157** (40 mg, 0.029 mmol), dicianorodanina **125** (98.3 mg, 0.59 mmol) y 0.4 mL de piperidina en 20 mL de etanol absoluto se calentó a reflujo por 20 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 40 mL). La fase orgánica se lavó con agua y se secó con sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se destiló a presión reducida hasta sequedad y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (sílica gel) usando una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (30/1) como eluyente para dar el producto **164** como un sólido verde (68%). RMN- ^1H (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta_{\text{H}} = 0.31\text{-}0.65$ (m, 30H); 0.71-0.91 (m, 30H); 3.80 (t, $J = 5.5$ Hz, 8H); 6.79 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H); 7.04 (d, $J = 9.2$ Hz, 4H); 7.11 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H); 7.20 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H); 7.42 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H); 7.63-7.67 (m, 3H); 7.86 (s, 1H); 7.91 (s, 1H); 8.48 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H); 8.61 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H); 8.94 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H); 9.10 (br. s, 1H); 9.37 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H); 9.64 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H) ppm; RMN- ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}} = 13.8, 14.1, 22.3, 22.4, 22.5, 22.6, 22.7, 24.0, 24.8, 24.9, 25.1, 25.8, 26.6, 26.7, 27.3, 28.5, 28.6, 28.8, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 31.4, 32.0, 33.8, 33.9, 40.7, 46.9, 50.0, 50.1, 50.2, 53.4, 53.5, 55.9, 56.0, 68.7, 105.3, 105.4, 120.4, 121.3, 122.0, 122.1, 128.9, 129.4, 129.6, 129.7, 129.8, 129.9, 130.0, 131.6, 132.4, 149.1, 150.0, 150.7, 152.0, 152.4, 152.5, 159.9, 160.0, 162.8, 163.1, 177.7$ ppm; FT-IR (KBr) $\nu = 3359, 2952, 2925, 2853, 2213, 1722, 1590, 1460, 1368, 1253$ cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF): m/z 1487 $[\text{M}+\text{H}]^+$.