

**Títol del treball:**

**New Cu-based Dyes for application in Dye Sensitized Solar Cells (DSSC), Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) and water splitting. An Experimental and Computational study**

---

Estudiant: Irene Casademont Reig

Grau en Química

Correu electrònic: u1915510@campus.udg.edu

Tutor: Josep Maria Luis Luis

Cotutor\*: Eduard Matito Gras

Empresa / institució: Institut de Química Computacional i Catàlisi

Vistiplau tutor (i cotutor\*):

Nom del tutor: Josep Maria Luis Luis

Nom del cotutor\*: Eduard Matito i Gras

Empresa / institució: Institut de Química Computacional i Catàlisi

Correu(s) electrònic(s): josepm.luis@udg.edu

ematito@gmail.com

\*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació: 29/05/2015

## Resum:

Actualment, una de les línies d'investigació química més prolíferes és la que analitza les molècules utilitzades en les cel·les solars basades en colorants, anomenades *Dye-Sensitized Solar Cells* (DSSC). Aquestes cel·les solars són una alternativa molt prometedora a les cel·les fotovoltaïques de silici, doncs són més senzilles de construir i molt econòmiques. El gran repte d'avui en dia, és la millora del rendiment de les DSSC per augmentar el seu ús en la transformació de la llum solar en energia elèctrica i així potenciar el consum d'una de les fonts d'energia renovables més abundant.

Els colorants utilitzats en les DSSC també tenen altres aplicacions com per exemple els dispositius LEDs (*Light Emitting Diodes*) orgànics i en el procés de separació de l'aigua, en concret en la reducció de l'aigua a  $H_2$ .

Per aquest motiu, en aquest projecte, s'ha estudiat computacionalment una família de setze fotosensibilitzadors de coure, dels quals tres d'ells han estat sintetitzats i caracteritzats en el laboratori.

En l'estudi computacional, s'han simulat els espectres d'absorció UV-Vis utilitzant diferents funcionals basats en la teoria del funcional de la densitat depenent del temps. Entre els mètodes emprats, trobem el funcional LC- $\omega$ PBE que separa el terme de repulsió electrònica en dos termes que es tracten amb mètodes diferents. La funció que permet aquesta separació depèn del paràmetre d'atenuació. La optimització d'aquest paràmetre és un procediment clau per reproduir els valors experimentals dels espectres d'absorció UV-Vis. Aquesta optimització s'ha realitzat en fase gas i utilitzant diferents descriptors basats en la teoria de Koopmans.

La comparació dels espectres simulats amb els experimentals, mostra que l'espectre realitzat amb el funcional B3LYP és el que s'ajusta més a l'espectre d'absorció experimental d'aquesta família de colorants amb un caràcter de transferència de càrrega no molt gran. Tot i que el funcional LC- $\omega$ PBE amb el paràmetre d'atenuació optimitzat també dona resultats acceptables.

En els estudis catalítics, el fotosensibilitzador que mostra més eficiència en el procés de reducció de l'aigua és aquell que presenta triòxid de sofre en la seva estructura, el  $PS_{11}$ , en una solució d'acetonitril i aigua (4:6).

Tot això permetrà en un futur continuar la recerca per tal de millorar l'ajust dels espectres d'absorció simulats computacionalment i trobar noves molècules que presentin un rang d'absorció més ampli.

## Resumen:

Actualmente una de las líneas de investigación química más prolíferas es la que analiza las moléculas usadas en las células solares basadas en colorantes, conocidas como *Dye-Sensitized Solar Cells* (DSSC). Estas células solares son una alternativa muy prometedora a las células fotovoltaicas de silicio porque son más sencillas de construir y muy económicas. El gran reto de hoy en día es la mejora del rendimiento de las DSSC aumentando así el rendimiento de la transformación de la luz solar en energía eléctrica, con el objetivo de potenciar una de las fuentes de energía renovable más abundante.

Los colorantes utilizados en las DSSC también tienen otras aplicaciones como por ejemplo, los dispositivos LEDs (*Light Emitting Diodes*) orgánicos y en el proceso de separación del agua, en concreto en la reducción del agua a H<sub>2</sub>.

Por este motivo se han estudiado computacionalmente una familia de dieciséis fotosensibilizadores de cobre, de los cuales tres de ellos han sido sintetizados y caracterizados en el laboratorio.

En el estudio computacional, se han simulado los espectros de absorción UV-Vis utilizando diferentes funcionales basados en la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo. Entre otros, hemos utilizado el funcional LC- $\omega$ PBE, que separa el término de repulsión electrónica en dos términos que se tratan con métodos distintos. La función que permite esta separación depende del parámetro de atenuación. La optimización de este parámetro es un procedimiento clave para reproducir los valores experimentales de los espectros de absorción UV-Vis. Esta optimización se ha realizado en fase gas utilizando diferentes descriptores basados en la teoría de Koopmans.

La comparación de los espectros simulados con los experimentales muestra que el espectro realizado con el funcional B3LYP es el que se ajusta más al espectro de absorción experimental de esta familia de colorantes con un carácter de transferencia de carga no muy grande. Aunque el funcional LC- $\omega$ PBE con el parámetro de atenuación también da resultados aceptables.

En los estudios catalíticos, el fotosensibilizador que muestra más eficiencia en el proceso de reducción del agua es aquel que presenta trióxido de azufre en su estructura, el PS<sub>11</sub>, en una solución de acetonitrilo y agua (4:6).

Estos resultados marcan la línea de investigación a seguir, que debe enfocarse en la mejora de los espectros de absorción simulados computacionalmente y encontrar nuevas moléculas que tengan un rango de absorción más amplio.

## Summary:

Nowadays, one of the most prolific chemical research lines is the one which analyzes the molecules used in solar cells based on dyes, called Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC). These solar cells are a promising alternative to the silicon photovoltaic cells because they are easier to build and very cheap. The challenge today is to improve the yield of DSSC to increase its use in the transformation of sunlight into electricity and promote one of the most abundant sources of renewable energy.

The dyes used in DSSC also have other applications such as in organic LEDs (*Light Emitting Diodes*) devices and in the water splitting process, particularly in the reduction of water in H<sub>2</sub>.

For this reason, in this project, it has been studied computationally a family of sixteen copper photosensitizers, which three of them have been synthesized and characterized in the laboratory.

In the computational study, we have simulated the UV-Vis absorption spectra using several functionals based on time-dependent density functional theory. Among the methods used, we found LC- $\omega$ PBE functional, which separates the electron repulsion terms into two different terms which are treated using different methods. The function that allows this separation depends on the attenuating parameter. The optimization of this parameter is a key procedure to reproduce the experimental values of UV-Vis absorption spectra. We realized this optimization in gas phase and using several descriptors based on Koopmans theory.

The comparison between simulated spectra with the experimental ones, shows that the spectra made with B3LYP functional is the one which fits most with the experimental absorption spectra of this dye family with a not very large charge-transfer character. However LC- $\omega$ PBE functional with the attenuating parameter optimized also gives acceptable results.

In catalytic studies, the photosensitizer that shows more efficiency in the water reduction process is the one which has sulfur trioxide in its structure, PS<sub>11</sub>, in an acetonitrile and water solution (4:6).

This will allow us to continue with this research to improve the adjustment of the computationally simulated absorption spectra and find new molecules that present a wider range of absorption.

## Índex:

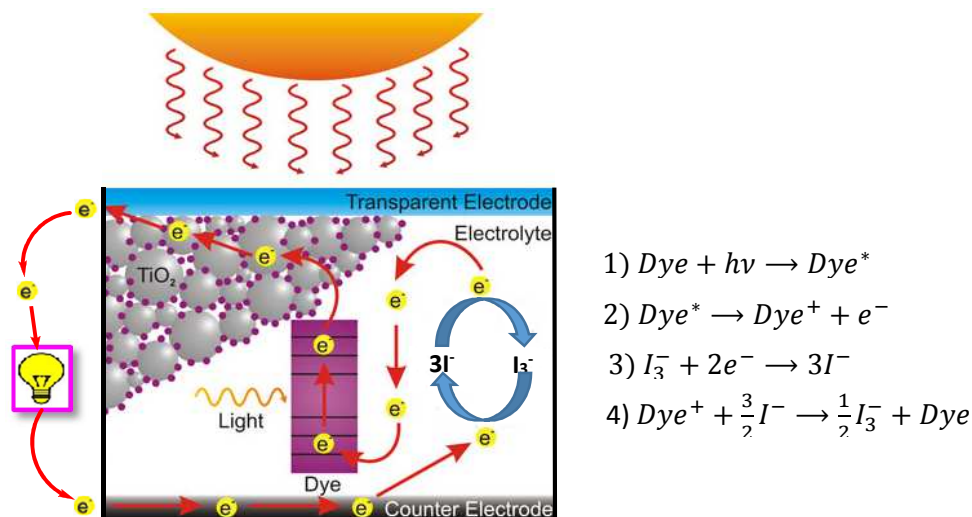
1. Introducció.....	2
1.1. La química computacional.....	4
1.2. Motivació del treball .....	5
2. Objectives .....	8
3. Metodologia .....	9
3.1. Optimització del paràmetre $\omega$ .....	9
3.2. Detalls computacionals .....	10
3.3. Mètodes experimentals generals .....	10
3.4. Mètodes experimentals físics .....	10
3.5. Síntesi dels lligands fenantrolina .....	11
3.5.1. Síntesi de 4,7-Dicloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Batho-Cl).....	11
3.5.2. Síntesi de 4,7-Diiodo-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Batho-I) (4) .....	11
3.6. Síntesi dels fotosensibilitzadors de coure .....	12
3.6.1. Procés general de síntesi de fotosensibilitzadors de coure .....	12
3.6.2. Síntesi de [Cu(Batho-H)(Xantphos)](PS <sub>8</sub> ).....	12
3.6.3. Síntesi de [Cu(Batho-I)(Xantphos)](PF6) (PS <sub>10</sub> ).....	12
3.6.4. Síntesi de [Cu(Batho-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )(Xantphos)](PF6) (PS <sub>11</sub> ) .....	13
3.7. Estudis catalítics .....	13
4. Resultats i discussió.....	14
4.1. Transicions electròniques de transferència de càrrega .....	14
4.2. Optimització del paràmetre $\omega$ .....	15
4.3. Caracterització dels fotosensibilitzadors de coure.....	18
4.4. Espectres d'absorció UV-Vis.....	19
4.4.1. Espectres simulats computacionalment.....	19
4.4.2. Espectres experimentals .....	20
4.4.3. Comparativa .....	22
4.5. Reducció de l'aigua.....	24
5. Conclusions .....	25
6. Bibliografia.....	26

## 1. Introducció:

Actualment, la llum solar és una de les fonts d'energia renovable més prometedora degut a la seva elevada disponibilitat. Per aquest motiu, en aquests últims anys, la recerca sobre com convertir la llum solar en energia elèctrica i l'emmagatzemament d'aquesta ha anat en augment.

Una opció molt freqüent, avui en dia, són les cel·les solars fotovoltaïques que es troben sovint en cases particulars o en empreses per produir la seva pròpia energia elèctrica. La gran majoria de cel·les estan fabricades amb silici molt pur. La producció d'aquest silici pur fa augmentar considerablement el preu de les cel·les solars degut a que es tracta d'un procés complex, costós i d'elevat consum d'energia. Per aquest motiu cal recorre a alternatives com les cel·les solars basades en colorants, anomenades *Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)* i també conegudes com a cel·les Grätzel. Les cel·les DSSC són molt econòmiques i molt fàcils de fabricar. Per contra, aquest tipus de cel·les no tenen rendiments massa elevats (12% aproximadament<sup>1</sup>) comparat amb les cel·les solars de silici (29% aproximadament<sup>2</sup>). La millora d'aquest rendiment facilitaria que l'energia solar fos una alternativa òptima als combustibles fòssils esgotables.

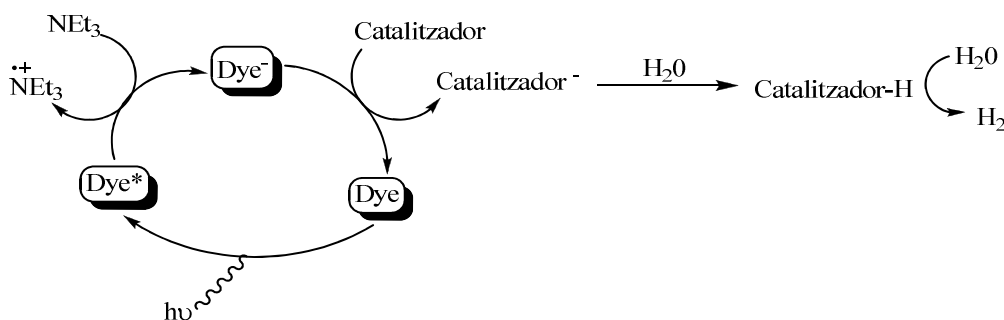
En la següent imatge (figura 1) es pot apreciar el funcionament de les DSSC. En primer lloc, el component principal, el colorant (*dye*), absorbeix la llum solar (reacció 1) i passa a un estat excitat (*Dye\**). Aquesta excitació és una excitació de transferència de càrrega (*charge-transfer excitation*), és a dir, es promou un electró d'una part de la molècula a una altra. El colorant excitat injecta un electró a la capa de diòxid de titani quedant en l'estat fonamental de l'espècie catiònica (reacció 2). Aquest electró és transportat a un elèctrode conductor. L'elèctrode s'uneix a un circuit elèctric que es pot connectar a una bombeta. Tot seguit, l'electró es transfereix a l'elèctrode auxiliar per ser transmès a l'electròlit. L'electròlit es redueix i simultàniament s'oxida per l'acció del colorant carregat (*Dye<sup>+</sup>*) (reaccions 3 i 4).



**Figura 1.** Esquema del procés que té lloc dins una cel·la Grätzel i les reaccions corresponents. Font: Merck Performance Materials - DSSC Technologies – Merck Performance Materials<sup>3</sup>

Sota les condicions adequades, el procés invers de les DSSC pot produir emissió de llum en els dispositius coneguts com a LEDs (*Light Emitting Diode*). Un díode LED és un dispositiu basat en un material semiconductor dopat amb impureses per tal de crear una unió PN (unió d'un semiconductor de tipus N i un de tipus P). Aplicant voltatge, els electrons salten del semiconductor N al P emetent un fotó. Si l'energia d'aquests fotons cau en la regió de l'UV-Vis, emetrà llum (aquest fenomen es coneix com a electroluminescència). El color de la llum emesa depèn del tipus de material semiconductor emprat en la construcció del LED. Aquests dispositius presenten diversos avantatges respecte les bombetes convencionals: consumeixen menys energia, tenen una vida més llarga, són de mida més petita i no són perjudicials pel medi ambient. La gran majoria es construeixen amb compostos inorgànics, però també n'hi ha que utilitzen molècules orgàniques (OLEDs). Els OLEDs són més econòmics, més lluminosos i més flexibles que els LEDs inorgànics, però per contra la transformació de l'electricitat en llum és menys eficient. En els OLEDs, la molècula orgànica s'excita a un estat excitat singlet o triplet i quan torna a l'estat fonamental s'emet un fotó donant lloc als fenòmens coneguts com a fluorescència i fosforescència respectivament.

Una altra aplicació dels colorants utilitzats en les DSSC es dona en la transformació d'aigua en  $H_2$  i  $O_2$  (*water splitting, WS*). L'hidrogen és un bon portador d'energia que no es troba a la Terra en la forma molecular de dihidrogen però es pot produir mitjançant la separació de l'aigua amb llum solar. El procés global de separació de l'aigua és complicat d'estudiar, però es pot dividir en les diferents reaccions involucrades per tal de facilitar l'anàlisi. Per exemple, es pot estudiar la reducció de l'aigua a la molècula de dihidrogen (esquema 1) utilitzant un catalitzador, un colorant i un donador d'electrons.



Esquema 1. Procés de reducció de l'aigua en hidrogen.

Aquests colorants, components principals d'aquests sistemes, es poden estudiar utilitzant la química computacional.

## 1.1. La química computacional:

La química computacional és la branca de la química que utilitza simulacions elaborades amb ordinadors per resoldre problemes químics. Aquestes simulacions es fan mitjançant programes basats en mètodes de la química quàntica teòrica i poden servir per calcular estructures i propietats de les molècules. L'ús de la química computacional pot, en molts casos, ajudar o complementar els estudis experimentals simulant les molècules estudiades, prenent característiques d'aquestes i sovint disminuint els costos econòmics associats al procediment experimental.

Els mètodes químics quàntics per obtenir solucions de l'estat fonamental es basen en l'obtenció d'una solució computacional de l'equació de Schrödinger independent del temps, proporcionant energies electròniques entre altres propietats associades a la funció d'ona d'un sistema amb una geometria i una multiplicitat d'espín determinada. L'equació de Schrödinger no es pot resoldre exactament (més enllà de l'àtom d'hidrogen i els àtoms hidrogenoides) i per aquest motiu, s'ha de recórrer a aproximacions que es poden classificar en dos grups: mètodes basats en la funció d'ona i mètodes de la teoria del funcional de la densitat (basats en la densitat electrònica).<sup>4</sup>

La teoria clàssica del funcional de la densitat va ser introduïda per Hohenberg i Kohn l'any 1964 i ens diu que qualsevol propietat d'un sistema es pot calcular gràcies a la densitat electrònica. DFT<sup>5</sup> es basa en assumir que qualsevol propietat de les molècules es pot calcular utilitzant la densitat electrònica en comptes de la funció d'ona. La densitat electrònica és una funció que només depèn de 3 variables d'espai, mentre que la funció d'ona depèn de 4 variables (3 d'espai i una d'espín) per cada electró de la molècula, per tant, depèn de  $4N$  variables (on  $N$  és el número d'electrons de la molècula). Treballar amb només 3 variables simplifica notablement les expressions de l'energia i això fa que el cost d'un càlcul DFT sigui, la majoria de vegades, molt més petit que un càlcul *ab initio*. A la pràctica, no es coneix l'expressió del funcional de l'energia amb la densitat i es treballa amb DFT utilitzant les equacions de Kohn i Sham (KS-DFT) introduïdes l'any 1965. Aquestes equacions utilitzen un sistema de referència d'electrons no interactuants per definir el funcional. KS-DFT busca aproximacions al funcional de correlació i bescanvi. En l'estudi de les molècules, els funcionals que funcionen millor són els que incorporen alguna part de HF-*exchange* (bescanvi Hartree-Fock), anomenats funcionals híbrids.

Una utilitat de la química computacional és la simulació d'espectres d'absorció d'una molècula, com ara un colorant, sense necessitat de sintetitzar la molècula en qüestió. L'estudi de l'absorció d'energia electromagnètica requereix determinar els estats excitats de la molècula. Per aquesta raó, en els càlculs computacionals, s'han utilitzat mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat dependent del temps (TDDFT), que permeten solucionar de manera aproximada l'equació d'Schrödinger dependent del temps. Aquesta teoria permet analitzar processos dependents del temps i descriure els estats excitats que no et permet la teoria clàssica del funcional de la densitat (DFT).

La teoria quàntica TDDFT s'utilitza per investigar propietats, com ara energies d'excitació i espectres d'absorció, de sistemes en presència de potencials dependents del temps (camps elèctrics i magnètics). El fonament principal d'aquesta teoria és el teorema introduït l'any 1984 per Runge i Gross, que demostra que hi ha una única relació entre el potencial extern dependent del temps i la densitat electrònica dependent del temps d'un sistema.<sup>5</sup> Assumint algunes



aproximacions els mateixos funcionals de correlació i bescanvi utilitzats en DFT es poden utilitzar en TDDFT.

Dins TDDFT, l'estudi de les excitacions de transferència de càrrega, com les que tenen lloc en els colorants, és problemàtic. Els funcionals que no incorporen res de *HF-exchange* són els que donen pitjors resultats. Els funcionals híbrids milloren molt els resultats, però no són satisfactoris si el caràcter de *charge-transfer* de l'estat excitat és molt pronunciat. Una alternativa és la utilització dels funcionals anomenats *long-range corrected* (LC).

L'any 1996, Savin va proposar una correcció de tipus LC pel funcional LDA (*Local Density Approximation*) que es basa en separar l'operador de repulsió electrònica (operador de Coulomb) en un terme de curta distància i una altre de llarga distància, utilitzant la funció error estàndard (*erf*) i tractant els dos termes amb mètodes diferents:

$$\frac{1}{r} = \frac{\operatorname{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\operatorname{erf}(\omega r)}{r} \quad (1)$$

On  $r$  correspon a la distància entre dos electrons,  $\omega$  és el paràmetre d'atenuació, *erfc* és el terme de curta distància, *erf* és el terme de llarga distància.

El terme  $\operatorname{erf}(0)$  és igual a 0, i per tant, quan  $\omega$  tendeix a zero no s'inclou el mètode que s'ha tirat per descriure el *long-range* (Hartree-Fock). En canvi, com que  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ , llavors  $\operatorname{erfc}(0) = 1$ , i per tant, per  $\omega = 0$  es tracta tot el sistema amb el mètode que s'ha triat per descriure el *short-range* (DFT).

Així doncs, el terme de curta distància o *short-range* es tracta utilitzant un mètode DFT, en canvi, el terme de llarga distància o *long-range* usant HF. HF és un dels mètodes *ab initio* de funció d'ona més senzill que existeixen, ja que assumeix que la funció d'ona és un sol determinant d'Slater. HF té millor comportament que DFT quan els electrons es troben a distàncies grans i, en canvi, falla a distàncies curtes, on normalment DFT funciona remarcablement bé. En els primers treballs, el paràmetre  $\omega$  tenia un valor estàtic, però recentment s'ha proposat variar aquest paràmetre per tal d'obtenir resultats millors. Tot i que a dia d'avui, encara no s'ha trobat una forma òptima per tal de calcular el paràmetre d'atenuació de manera senzilla i amb un cost computacional baix.

## 1.2. Motivació del treball:

Per tal de millorar l'eficiència dels colorants en els processos esmentats, DSSC, OLEDs i WS, és necessari conèixer els fonaments dels processos fotofísics que hi tenen lloc, buscant la relació entre l'estructura electrònica dels estats excitats i la seva estructura molecular.

Un colorant adequat per aquestes aplicacions seria aquell que presentés un ampli espectre d'absorció a la zona del visible de l'espectre electromagnètic i, si fos possible, que s'estengués cap a la zona de l'infraroig (existeixen poques molècules que absorbeixen a la zona propera a l'IR). Així es maximitzaria la superposició entre l'espectre d'emissió de la llum solar i l'espectre d'absorció del colorant, aprofitant més l'energia solar emesa. Sabent que el sol emet a un ampli rang de freqüències, de la radiació solar total que arriba a la Terra, el 8-9% cau al rang de l'ultraviolat, el 46-47% a la zona del visible i el 45% restant a l'infraroig proper.<sup>6</sup>

Aquest treball està enfocat principalment en l'estudi d'un dels processos fotofísics més importants, l'absorció d'energia electromagnètica. L'absorció és el procés pel qual una molècula absorbeix un fotó i pateix una transició des d'un estat de baixa energia a un estat de més alta energia (figura 2).

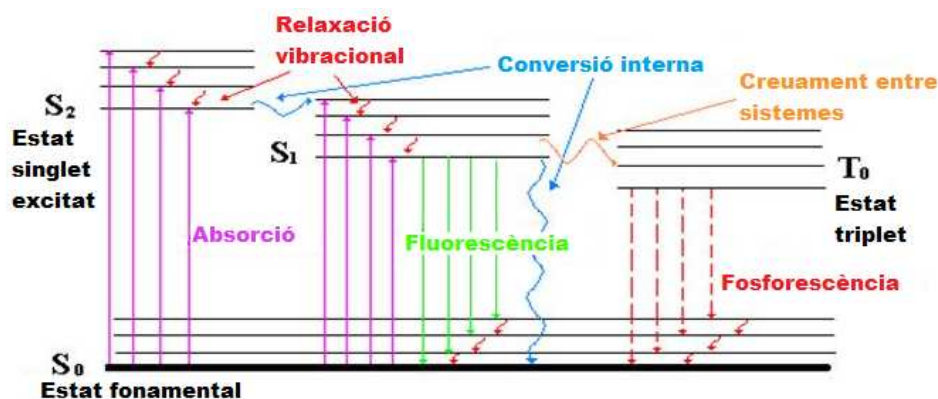


Figura 2. Diagrama de Jablonski. Font: Electrónica orgánica-Monografias.com <sup>7</sup>

Alguns dels fotosensibilitzadors (colorants) més eficients es basen en metalls de transició del segon i tercer període (com ara Ru i Ir), perquè són químicament estables, tenen estats excitats centrats al lligand de temps de vida llarg i potencials redox que es poden optimitzar. En canvi, l'activitat fotoquímica dels complexos basats en metalls de transició del primer període (com ara Fe i Cu), és més difícil de controlar degut a la presència d'estats excitats centrats al lligand de varies multiplicatats. Tot i això, aquest últims són molt abundants i econòmics i per aquest motiu s'estan estudiant per desenvolupar sistemes més sostenibles. <sup>8</sup>

Per realitzar aquest estudi s'ha proposat una família de colorants o fotosensibilitzadors basats en coure (veure figura 3 i taula 1) que es podrien utilitzar en cel·les DSSC, OLEDs i WS si presentessin unes característiques òptimes. Per una banda s'han estudiat i analitzat aquest grup de molècules mitjançant eines computacionals i a més, s'han sintetitzat tres dels fotosensibilitzadors estudiats per tal de poder comparar els mètodes computacionals amb els resultats experimentals obtinguts.

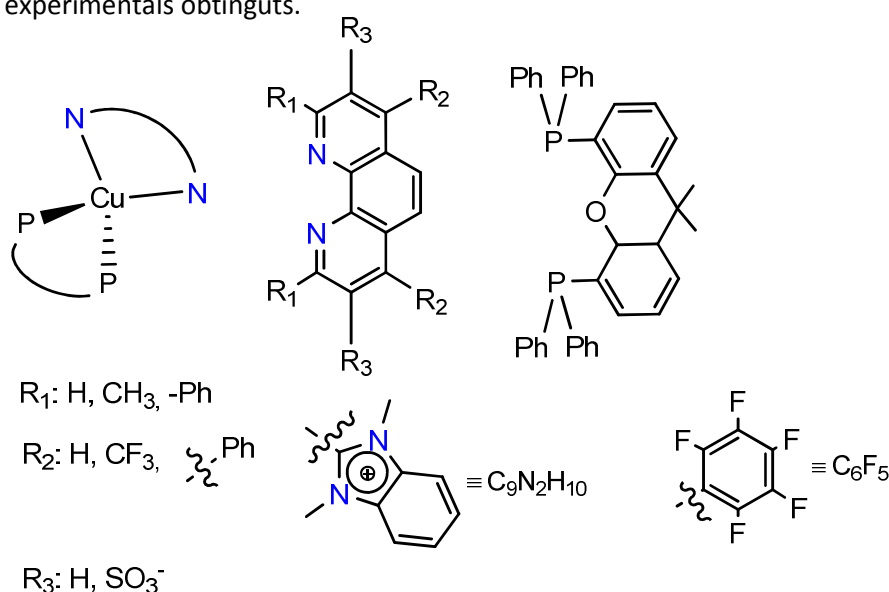


Figura 3. Esquema de l'estructura dels fotosensibilitzadors de coure estudiats.

**Taula 1.** Fotosensibilitzadors de coure estudiats computacionalment. En taronja, fotosensibilitzadors sintetitzats al laboratori:

Fotosensibilitzadors:	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
PS <sub>1</sub>	H	H	H
PS <sub>2</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H
PS <sub>3</sub>	H	Ph	H
PS <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	H
PS <sub>5</sub>	H	C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub>	H
PS <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
PS <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	H
PS <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph	H
PS <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	H
PS <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	I	H
PS <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
PS <sub>12</sub>	Ph	H	H
PS <sub>13</sub>	Ph	CF <sub>3</sub>	H
PS <sub>14</sub>	Ph	Ph	H
PS <sub>15</sub>	Ph	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	H
PS <sub>16</sub>	Ph	C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub>	H

## 2. Objectives:

The main objective of this work is to study the set of dyes based on copper complexes using computational chemistry, finding an adequate method to describe the UV-Vis spectra of these compounds.

First of all, we will tune the range-separation parameter in LC- $\omega$ PBE functional in order to fulfill the Koopman's approximation using the  $\Delta$ SCF method. In addition we will analyze the existing mechanisms to tune the range-separation parameter and decide for the most adequate optimization method. Moreover, we will check whether it is a good functional to describe the UV-Vis absorption spectra more accurately.

Secondly, we will compare various long-range corrected DFT (LC-DFT) functionals and others, in order to find the most appropriate one to calculate the UV-Vis absorption spectra for the set of copper complexes.

Thirdly, we will synthesize and characterize three of the studied dyes. Besides, we will compare its UV-Vis absorption spectra with the computational ones.

Fourthly, we will study the catalytic performance of the synthesized dyes in water reduction to H<sub>2</sub> under standard conditions.

Finally, once we have determine the best computational method to describe the UV-Vis absorption spectra the next step is to predict which photosensitizer is the most appropriate for DSSC, WS and OLEDs.

### 3. Metodologia:

#### 3.1. Optimització del paràmetre $\omega$ :

El paràmetre d'atenuació o paràmetre d'escombrat (*attenuating or screening parameter*) simbolitzat per  $\omega$ , permet modular on acaba el règim de curta distància i comença el de llarga distància.

En aquest treball s'han provat diferents valors de  $\omega$  torbats mitjançant un procés d'optimització o *tuning* per tal de trobar el valor que permeti reproduir els espectres UV-Vis. Hi ha varis criteris que podem aplicar, tots ells basats en el compliment de l'aproximació de Koopmans ( $\epsilon_{HOMO} = -IP$ ) que, ignorant la relaxació orbital, compleix el funcional exacte.<sup>9</sup>

$$IP(N) = E(N-1) - E(N) \quad (2)$$

Alternativament també s'ha utilitzat el mètode  $\Delta SCF^9$  on el potencial de ionització (IP) i l'afinitat electrònica (EA) es calculen com la diferència d'energia entre l'estat fonamental dels sistemes amb  $N$  electrons i  $N\pm 1$  electrons.

$$EA(N) = IP(N+1) = E(N) - E(N+1) \quad (3)$$

On IP és el potencial de ionització,  $E(N-1)$  és l'energia del sistema amb  $N-1$  electrons,  $E(N)$  és l'energia del sistema amb  $N$  electrons, EA és l'afinitat electrònica i  $E(N+1)$  és l'energia del sistema amb  $N+1$  electrons.

El teorema de Koopmans ens diu que es pot aproximar el potencial de ionització, en signe contrari, a l'energia de l'orbital HOMO. Aquest teorema assumeix que, en una funció d'ona d'un sol determinant, l'energia dels orbitals no varia si s'afegeix o es treu un electró del sistema.

En aquest treball s'ha optimitzat el valor de  $\omega$  utilitzant tres funcions diferents. En cada cas, s'ha buscat que les funcions  $J_0$ ,  $J$  i  $J^*$  fossin el més properes a zero possible fent els càlculs DFT corresponents.

$$J_0(\omega) = |\epsilon_{HOMO} + IP| \quad (4)$$

$$J_1(\omega) = |\epsilon_{HOMO}(N+1) + EA(N)| \quad (5)$$

$$J(\omega) = J_0(\omega) + J_1(\omega) \quad (6)$$

$$J^*(\omega) = \sqrt{J_0^2 + J_1^2(\omega)} \quad (7)$$

On  $J_0$ ,  $J_1$ ,  $J$  i  $J^*$  són diferents funcions que s'han proposat com a descriptors per trobar un valor de  $\omega$  òptim. Els descriptors  $J_0$  i  $J_1$  representen la desviació del teorema de Koopmans per un sistema de  $N$  electrons i per un sistema de  $N+1$  electrons respectivament.  $J$  i  $J^*$  tenen en compte el complement del teorema pels sistemes amb  $N$  i  $N+1$  electrons.

Després de trobar el valor òptim del paràmetre d'atenuació, es torna a fer un càlcul TDDFT utilitzant aquest valor de  $\omega$  trobat a partir del descriptor  $J_0$ , per poder obtenir els espectres d'absorció del complexos estudiats. Per avaluar aquests resultats, es comparen els espectres amb els obtinguts utilitzant el funcional B3LYP. A més a més, els espectres simulats computacionalment dels tres fotosensibilitzadors que han estat sintetitzats es comparen amb els espectres experimentals.

### 3.2. Detalls computacionals:

Les estructures de tots els fotosensibilitzadors s'han optimitzat a nivell B3LYP i amb la base LANL2DZ utilitzant un model continu de solvent simulant una barreja 1:1 d'aigua i acetonitril. Partint de les estructures optimitzades, s'han fet càlculs TDDFT amb diferents funcionals: B3LYP, wB97X, LC- $\omega$ PBE i PBE. Per a la optimització del paràmetre d'atenuació, s'ha utilitzat el funcional LC- $\omega$ PBE i la base LANL2DZ realitzant càlculs TDDFT amb i sense solvent.

Tots els càlculs s'han realitzant utilitzant el programa *Gaussian 09*.<sup>10</sup> Per visualitzar els resultats obtinguts s'ha utilitzat el programa de visualització *Chemcraft*.<sup>11</sup> I per efectuar el gràfic comparatiu dels diferents funcionals s'ha utilitzat el programa *SpecDis*.<sup>12</sup>

### 3.3. Mètodes experimentals generals:

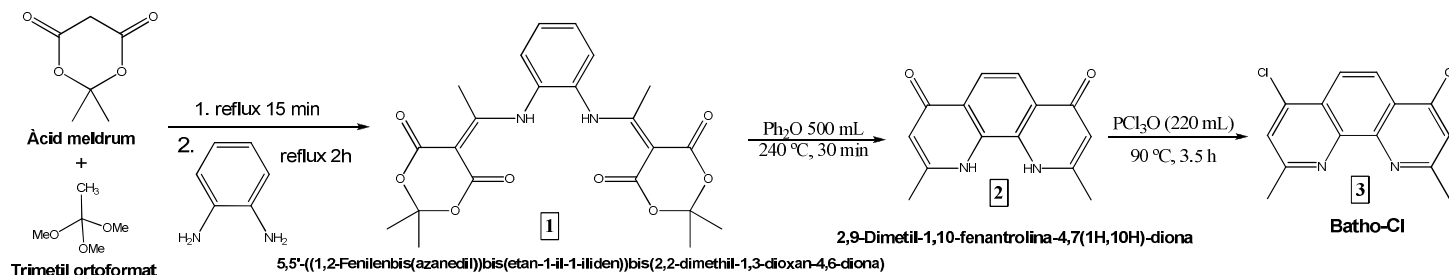
Tots els procediments es van portar a terme sota  $N_2$  utilitzant una línia de buit estàndard, un *Schlenk* i tècniques d'atmosfera inerta en una caixa de guants. Els reactius i els solvents es van comprar en diferents empreses comercials i s'utilitzaren directament a no ser que s'indiqui el contrari. La trietilamina ( $Et_3N$ ), amb una puresa  $\geq 99\%$ , es va adquirir de *Sigma-Aldrich*<sup>®</sup> i es va utilitzar sense cap purificació addicional. El compost  $[Co(OTf)(Py_2^Tstacn)](OTf)$  es sintetitzà tal com està descrit a la literatura.<sup>13</sup> L'acetonitril anhidre es va adquirir de *Scharlab*. L'aigua ( $18.2M\Omega\cdot cm$ ) fou purificada amb un sistema *Milli-Q Millipore Gradient AIS*. Tots els solvents es van desgassificar i emmagatzemar sota condicions anaeròbiques.

### 3.4. Mètodes experimentals físics:

Els espectres de RMN es van registrar en un espectròmetre *Bruker* treballant a 300 o 400Hz i a 300K. Tots els desplaçaments químics de protó es donen en ppm i s'han calibrat respecte la impuresa del solvent deuterat. Les constants d'acoblament es mesuren en Hz. Tots els procediments experimentals es van portar a terme a temperatura ambient sota atmosfera de nitrogen i utilitzant acetonitril desgassificat. Per les mesures voltamètriques, es va utilitzar una cel·la de tres elèctrodes i un compartiment estàndard connectada a un potenciostat *CH Instruments* i a un ordinador que tenia el software *CH Instruments 600D*. Tots els scans voltamètrics es van registrar utilitzant un elèctrode de treball de carboni vitri que, entre experiment i experiment, es va polir amb *MicroPolish Powder* ( $0.05\mu m$ ) i rentar. Com a elèctrode de referència es va utilitzar un elèctrode de Calomelans saturat (SCE) i el fil de platí s'utilitzà com a elèctrode auxiliar. Tots els materials utilitzats pels experiments electroquímics es van assecar a temperatura ambient abans de ser usats. Els espectres UV-Vis van ser registrats en un espectrofotòmetre en sèrie de díodes *Agilent 8453* (rang de 190-1100nm) en cel·les de quars de 1cm. Per controlar la temperatura s'ha utilitzat un criòstat de *Unisoku Scientific Instruments*. Els espectres d'espectrometria de masses amb ionització per electroesprai (ESI-MS) es van dur a terme en un espectròmetre *Bruker Daltonics Esquire 3000*, introduint les mostres directament a la font ESI amb una xeringa.

### 3.5. Síntesi dels lligands fenantrolina:

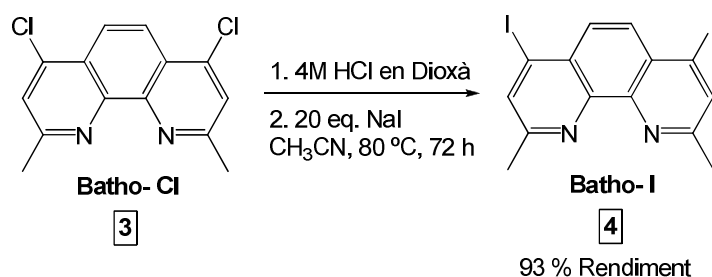
#### 3.5.1. Síntesi de 4,7-Dicloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Batho-Cl):



Partint de l'àcid meldrum i el trimetil ortoformat, dos reactius comercials, es sintetitzà el Batho-Cl (compost **3**) tal i com es detalla a la literatura<sup>14</sup> per posteriorment dur a terme la iodació d'aquest lligand i utilitzar-lo en la síntesi del fotosensibilitzador PS<sub>10</sub>.

Rendiment de l'últim pas de la síntesi: 97%; <sup>1</sup>H-NMR del Batho-Cl (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 8.24 (s, 2H), 7.63 (s, 2H), 2.93 (s, 6H).

#### 3.5.2. Síntesi de 4,7-Diiodo-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Batho-I) (**4**):



Es van dissoldre 0.15g (0.54mmol) de **3** en 2 ml de THF. S'observà que **3** no era soluble en aquest dissolvent i s'addicionà CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i no es va acabar de dissoldre. Es va evaporar el dissolvent sota pressió reduïda i s'afegí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Seguidament, es va addicionar 0.5ml d'HCl 4M en 1,4-dioxà a la solució i, immediatament es va observar la formació d'un precipitat de color lila clar. Després de 5 min, fou eliminat el dissolvent i el precipitat es va assecar sota pressió reduïda. Es va suspendre la sal clorhidratada i 1.62g de NaI, prèviament assecat a 120°C al buit, en 6ml de MeCN anhidre i es va portar a reflux durant 72h, observant una solució de color taronja-groguenca. Després de refredar fins a temperatura ambient, es va addicionar una solució aquosa de NaOH al 10% i, es va extreure amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. S'ajuntaren les fases orgàniques, s'assecaren amb MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'evaporaren els solvents sota pressió reduïda. El residu es purificà per cromatografia en columna de sílica utilitzant AcOEt:Hexà:MeOH (16:3:1) més 1% d'NEt<sub>3</sub> com a fase mòbil, obtenint un sòlid groc i soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>15</sup> Rendiment: 93%; <sup>1</sup>H-RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.11 (s, 2H), 8.03 (s, 2H), 2.88 (s, 6H).

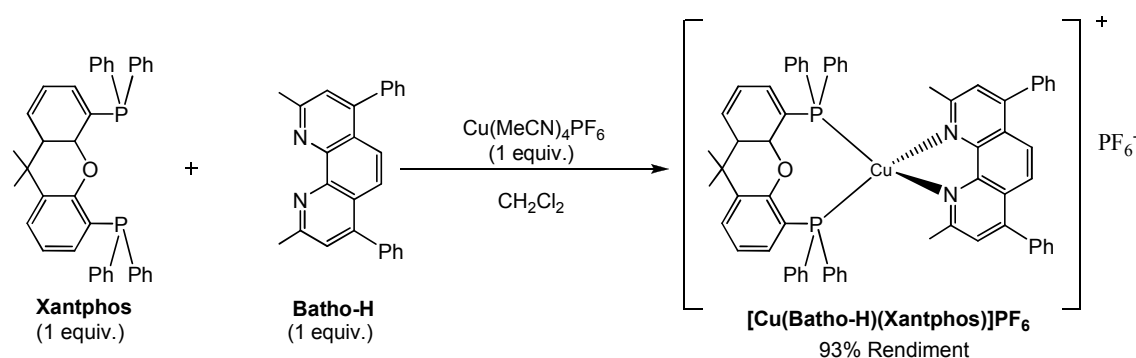
### 3.6. Síntesi dels fotosensibilitzadors de coure:

#### 3.6.1. Procés general de síntesi de fotosensibilitzadors de coure:

En un matràs Schlenk sec s'addicionà a temperatura ambient  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  (1equiv.), la corresponent difosfina (1 equiv.) i DCM sec (per donar una concentració final d'aproximadament 0.05M). La solució resultant s'agità a reflux durant tota la nit. La mescla de reacció es va refredar a temperatura ambient, es va addicionar el corresponent lligand nitrogenat (1 equiv.) i es va dissoldre en la mínima quantitat de DCM. Tot seguit, s'escalfà a reflux durant 2h fins que no es va observar cap més canvi de color. La solució es va deixar refredar a temperatura ambient i s'addicionà n-hexà per fer precipitar el producte. Llavors es va decantar el precipitat, es va rentar amb n-hexà i s'assecà al buit.<sup>16</sup>

#### 3.6.2. Síntesi de $[\text{Cu}(\text{Batho-H})(\text{Xantphos})](\text{PF}_6)$ :

Per tal de sintetitzar aquest fotosensibilitzador s'ha seguit el procediment general explicat anteriorment utilitzant les quantitats de reactius que s'indiquen a l'esquema 2.

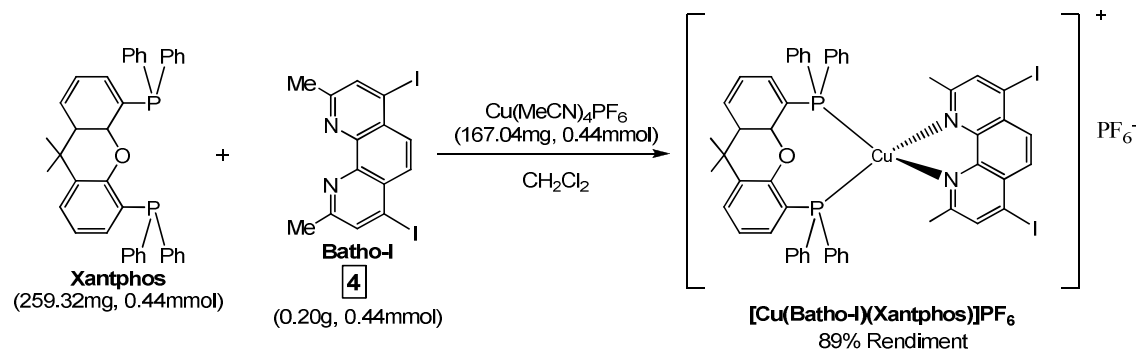


Esquema 2. Ruta sintètica de  $[\text{Cu}(\text{Batho-H})(\text{Xantphos})](\text{PF}_6)$ .

Rendiment: 93%;  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.69 (s, 2H), 7.59 (d,  $J=7.4$  Hz, 2H), 7.48-7.36 (m, 12H), 7.19-6.87 (m, 24H), 2.25 (s, 6H), 1.67(s, 6H).

#### 3.6.3. Síntesi de $[\text{Cu}(\text{Batho-I})(\text{Xantphos})](\text{PF}_6)$ ( $\text{PS}_{10}$ ):

Per tal de sintetitzar aquest fotosensibilitzador s'ha seguit el procediment general explicat a l'apartat 3.6.1, utilitzant les quantitats de reactius que s'indiquen a l'esquema 3.



Esquema 3. Ruta sintètica de  $[\text{Cu}(\text{Batho-I})(\text{Xantphos})](\text{PF}_6)$ .

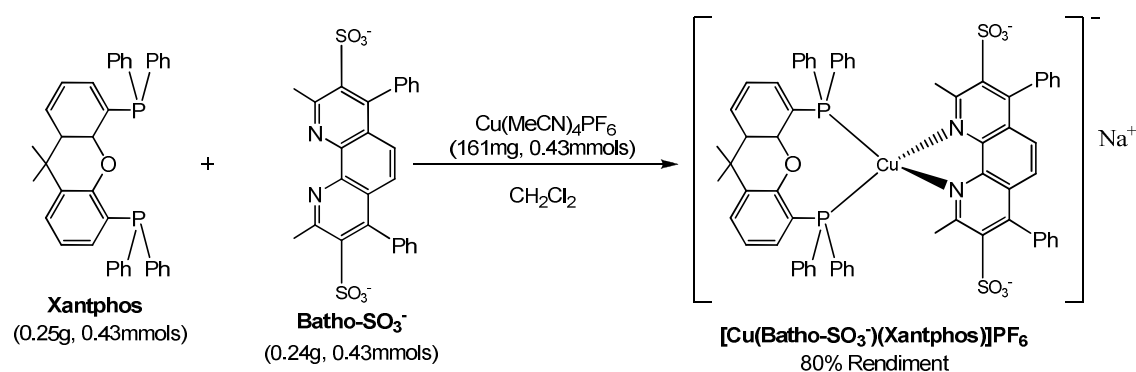


La solució de  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ , Xantphos i DCM era incolora i mentre s'addicionava el Batho-I (sintetitzat anteriorment) anava canviant de color: primer groc, després taronja i finalment taronja-vermellós. Després de deixar-la agitant a temperatura ambient durant 3h, la solució adquirí un color taronja clar. Com que hi havia impureses es filtrà la solució, s'arrossegà amb DCM i s'evaporà el dissolvent. Tot seguit fou recristal·litzat amb dietilèter donant lloc a un precipitat de color groc.

Rendiment: 89%;  $^1\text{H-RMN}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.14 (s, 2H), 8.02 (s, 2H), 7.22-7.18 (m, 6H), 7.05-6.98 (m, 20H), 2.23 (s, 6H), 1.67 (s, 6H).

### 3.6.4. Síntesi de $[\text{Cu}(\text{Batho-SO}_3^-)(\text{Xantphos})](\text{PF}_6)$ ( $\text{PS}_{11}$ ):

Per tal de sintetitzar aquest fotosensibilitzador s'ha seguit el procediment general explicat a l'apartat 3.6.1, utilitzant les quantitats de reactius que s'indiquen a l'esquema 4.



*Esquema 4.* Ruta sintètica de  $[\text{Cu}(\text{Batho-SO}_3^-)(\text{Xantphos})](\text{PF}_6)$ .

Es va addicionar Batho-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (reactiu comercial) suspès en MeCN per garantir la solubilitat dels productes de partida, perquè no és soluble en DCM. La solució incolora va adquirir un color ataronjat. Aquesta solució es deixà 24h a reflux a 50°C per tal que el Batho-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> es dissolgués millor. El fotosensibilitzador obtingut era de color taronja.

Rendiment: 80%;  $^1\text{H-RMN}$  (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OH}$ )  $\delta$  (ppm): 7.82-7.78 (m, 2H), 7.66-7.60 (m, 6H), 7.32-7.25 (m, 10H), 7.17-7.09 (m, 20H), 2.40 (s, 6H), 1.75 (s, 6H).

### 3.7. Estudis catalítics:

Totes les reaccions de reducció de l'aigua es van portar a terme sota atmosfera de  $\text{N}_2$ , en vials tancats amb un sèptum i equipats amb boletes per agitar. De cadascun dels 3 fotosensibilitzadors es van fer dues rèpliques. Cada vial contenia una solució de 250 $\mu\text{M}$  del fotosensibilitzador, 50 $\mu\text{M}$  del catalitzador de cobalt ( $[\text{Co}(\text{OTf})(\text{Py}_2\text{T}^{\text{tacn}})](\text{OTf})$ ), 0.2mL de  $\text{NEt}_3$ , 4mL de MeCN i 6mL d'aigua Milli-Q. També s'estudiaren dues rèpliques del  $\text{PS}_{12}$  en una solució 10mL d'aigua en comptes de la barreja 4:6 de MeCN i aigua. Els vials es van connectar a un port del sensor del transductor de pressió. Cadascuna de les reaccions tenia la seva reacció de referència (mateixos productes de partida però sense contenir el catalitzador) connectades a l'altre port del sensor. Tots els vials es van mantenir sota les mateixes condicions: 30°C de temperatura, s'agitaven a 200rpm i van ser irradiades a una longitud d'ona de 447nm. Les reaccions es van monitoritzar al llarg del temps (interval d'1 segon) registrant l'increment de pressió d' $\text{H}_2$  de l'espai de cap. Una vegada estabilitzada la pressió, es mesurà l'hidrogen produït agafant una alíquota de l'espai de cap i analitzant-ho mitjançant cromatografia de gasos (GC). Les mesures obtingudes d'aquest anàlisi s'utilitzaren per comparar els resultats obtinguts a partir dels valors d'increment de pressió d' $\text{H}_2$ .

## 4. Resultats i discussió:

### 4.1. Transicions electròniques de transferència de càrrega:

Les transicions electròniques que s'observen en tots els complexos de coure de la família estudiada són del tipus de transferència de càrrega. El moviment de la càrrega electrònica va des d'un orbital de tipus d del metall (Cu) a un orbital del lligand ( $\pi^*$ ), transició anomenada MLCT (*metal-to-ligand charge-transfer*).

En les imatges següents, es mostra un exemple dels orbitals implicats en la principal excitació del fotosensibilitzador PS<sub>1</sub>.

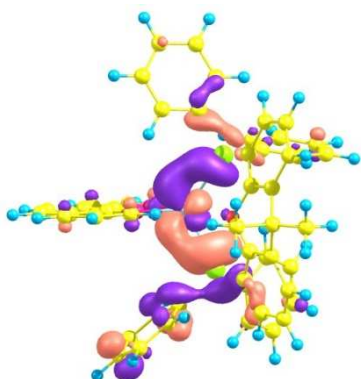


Figura 4. Orbital HOMO del PS<sub>1</sub>.

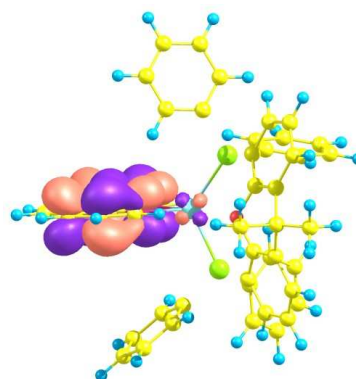


Figura 5. Orbital LUMO del PS<sub>1</sub>.

Com es pot veure a les figures 4 i 5 l'orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) del PS<sub>1</sub> està centrat en el coure, en canvi, el LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) està centrat majoritàriament a la fenantrolina, un dels lligands del complex. Per tant, una transició electrònica que exciti electrons de l'HOMO al LUMO del PS<sub>1</sub>, provoca una transferència de càrrega del coure al lligand fenantrolina.

Considerant les altres molècules de la família, es pot dir que també presenten transicions de transferència de càrrega però no totes des dels mateixos orbitals. En algunes d'elles l'excitació principal va des de l'orbital HOMO-2, HOMO-1 o HOMO a l'orbital LUMO o LUMO+1. En qualsevol cas, les excitacions principals de totes les molècules són del tipus MLCT i tots els orbitals implicats en aquesta excitació són propers a l'HOMO i al LUMO. Per aquest motiu, aquesta és l'excitació menys energètica (l'energia d'excitació té un valor proper al gap HOMO-LUMO).

## 4.2. Optimització del paràmetre $\omega$ :

Com s'ha explicat en l'apartat de metodologia (apartat 3.1.), s'han provat diferents valors del paràmetre d'atenuació per tal d'obtenir l'espectre d'absorció UV-Vis de les molècules estudiades més similar possible a l'espectre d'absorció experimental. Els càlculs computacionals per optimitzar  $\omega$  s'han fet tant en estat gasós com simulant una solució d'aigua i acetonitril (1:1), utilitzant el funcional LC- $\omega$ PBE. Per veure quin era el valor de  $\omega$  òptim, s'han usat els descriptors  $J_0$ ,  $J$  i  $J^*$  detallats a les equacions 4, 6 i 7 de l'apartat 3.1 de metodologia.

Després d'analitzar acuradament tots els resultats obtinguts pels diferents fotosensibilitzadors, s'ha vist que el valor del paràmetre d'atenuació òptim trobat simulant una solució d'aigua i acetonitril (1:1) pren valors molt petits comparats amb els valors trobats en la optimització en fase gas. El valor de  $\omega$  per defecte que utilitza el funcional LC- $\omega$ PBE és  $0.4 \text{ au}^{-1}$ ,<sup>17</sup> per tant, si aquest paràmetre pren un valor molt més petit (valor pròxim a zero) ens indica que pràcticament no hi ha correcció del tipus *long-range* i es tractaria del funcional PBE. PBE és un funcional no híbrid i, com ja s'ha comentat anteriorment, aquests funcionals donen resultats catastròfics per descriure processos de transferència de càrrega. Això, juntament amb el que s'ha trobat a la literatura<sup>7</sup>, on demostren que la optimització amb solvent d'aquest paràmetre no funciona correctament per altres tipus de sistemes, porta a utilitzar només els resultats optimitzats en fase gas.

Tot seguit, en les taules 2, 3 i 4, es mostren els resultats obtinguts del fotosensibilitzador PS<sub>10</sub>, com a exemple de les optimitzacions del paràmetre d'atenuació realitzades en fase gas.

**Taula 2.** De dalt a baix, valors de l'energia del sistema amb els electrons de la molècula (N), amb N-1 electrons i amb N+1 electrons, el potencial de ionització i l'afinitat electrònica del PS<sub>10</sub> en fase gas. Tots els valors es donen en unitats atòmiques (au):

<b>E(N) (au)</b>	-2459.611
<b>E(N-1) (au)</b>	-2459.242
<b>E (N+1) (au)</b>	-2459.740
<b>IP(au)</b>	0.369
<b>EA(N) (au)</b>	0.129

**Taula 3.** Energia de l'orbital HOMO, en unitats atòmiques, per cada valor del paràmetre  $\omega$  ( $\text{au}^{-1}$ ) del  $\text{PS}_{10}$  en fase gas amb N i N+1 electrons:

$\omega$ ( $\text{au}^{-1}$ )	$\epsilon_{\text{homo}}$ (au)	
	Sistema amb N electrons	Sistema amb N+1 electrons
0.10	-0.309	-0.107
0.12	-0.318	-0.112
0.13	-0.322	-0.115
0.20	-0.347	-0.127
0.22	-0.353	-0.130
0.24	-0.358	-0.132
0.25	-0.361	-0.134
0.26	-0.364	-0.135
0.27	-0.366	-0.136
0.28	-0.368	-0.137
0.29	-0.371	-0.138
0.30	-0.373	-0.139
0.40	-0.391	-0.159

Amb les dades de les taules 2 i 3, observem que  $0.28 \text{ au}^{-1}$  és el valor del paràmetre d'atenuació que proporciona una energia de l'orbital HOMO més proper al potencial de ionització. Aquest valor de  $\omega$  és més petit que el que té el funcional original, LC- $\omega$ PBE, però permet incloure una fracció important de la part *long-range* amb el mètode HF i això, en principi, hauria de donar millors resultats respecte PBE (aquest funcional és el mateix que LC- $\omega$ PBE per  $\omega=0$ ).

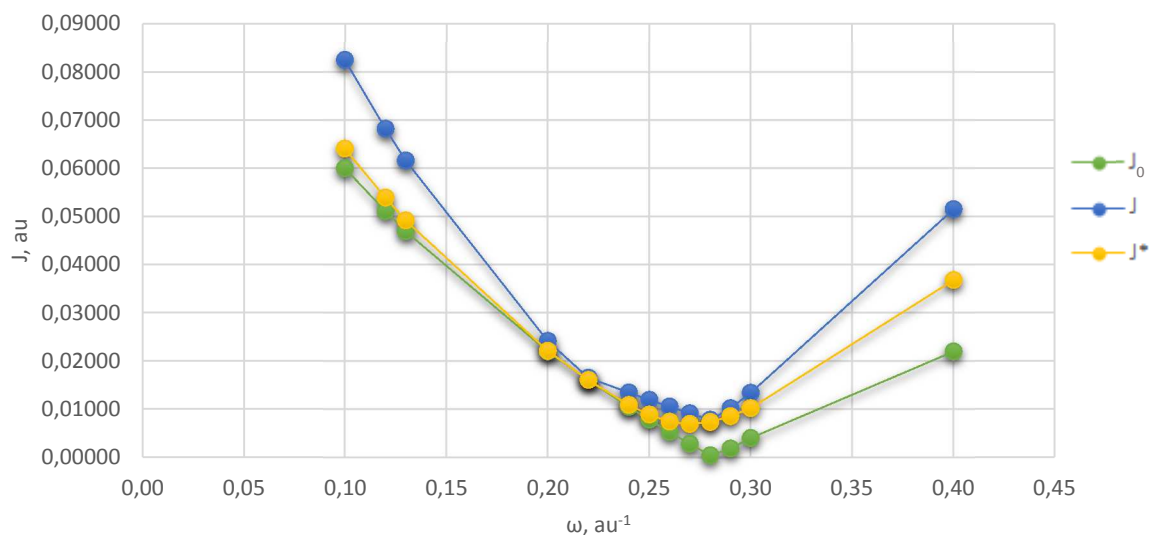
**Taula 4.** Valors de  $J_0$ ,  $J_1$ ,  $J$  i  $J^*$ , en unitats atòmiques, pels diferents valors del paràmetre  $\omega$  ( $\text{au}^{-1}$ ) del  $\text{PS}_{10}$  en fase gas:

$\omega$ ( $\text{au}^{-1}$ )	$J_0(\text{au})$	$J_1(\text{au})$	$J(\text{au})$	$J^*(\text{au})$
<b>0.10</b>	0.0600	0.0225	0.0825	0.0641
<b>0.12</b>	0.0511	0.0171	0.0682	0.0539
<b>0.13</b>	0.0469	0.0147	0.0616	0.0492
<b>0.20</b>	0.0220	0.0022	0.0242	0.0221
<b>0.22</b>	0.0160	0.0005	0.0165	0.0161
<b>0.24</b>	0.0105	0.0030	0.0135	0.0109
<b>0.25</b>	0.0078	0.0041	0.0120	0.0089
<b>0.26</b>	0.0053	0.0052	0.0105	0.0075
<b>0.27</b>	0.0028	0.0063	0.0092	0.0069
<b>0.28</b>	0.0005	0.0074	0.0078	0.0074
<b>0.29</b>	0.0018	0.0084	0.0102	0.0086
<b>0.30</b>	0.0040	0.0094	0.0134	0.0102
<b>0.40</b>	0.0220	0.0296	0.0515	0.0368

A la segona i tercera columnes de la taula 4 (comparar amb IP i AE de la taula 2 i energies de l'orbital HOMO de la taula 3) podem comprovar que, com havíem vist a les equacions 4 i 5, el valor mínim de  $J_0$  i  $J_1$  s'aconsegueix quan s'està més a prop d'acomplir el teorema de Koopmans per el sistema de  $N$  i  $N+1$  electrons, respectivament. Efectivament,  $J_0$  òptim es troba per  $\omega = 0.28 \text{ au}^{-1}$ , que dona un IP de 0.369 au, i  $J_1$  òptim s'aconsegueix per  $\omega = 0.27 \text{ au}^{-1}$ , que dona una AE de 0.129 au.

El valor òptim de  $\omega$  de  $J^*$  s'aproxima més al valor provinent del descriptor  $J_0$  que no pas al valor de  $J_1$ . Això és degut a que  $J^*$  afavoreix el número més gran entre  $J_0$  i  $J_1$  (s'observa que  $J_0 > J_1$  en més de la meitat dels casos), doncs agafa la suma dels dos descriptors al quadrat i després en fa l'arrel. És a dir, el sistema de  $N$  electrons presenta desviacions del compliment del teorema de Koopmans més grans que el sistema de  $N+1$  electrons. En canvi,  $J$  dona la mateixa importància a  $J_0$  i  $J_1$  (en fa la suma) i per tant, aquest efecte és menys notori i el valor de  $\omega$  disminueix lleugerament.

Posteriorment també es representaren en un gràfic els valors de  $J_0$ ,  $J$  i  $J^*$  per percebre amb més claredat quin era el valor del paràmetre  $\omega$  òptim. En el gràfic 1 s'interpreten les dades corresponents a la taula 4 (PS<sub>10</sub>).



**Gràfic 1.** Descriptors  $J_0$ ,  $J$  i  $J^*$ , en unitats atòmiques, respecte el paràmetre  $\omega$  (au<sup>-1</sup>) del PS<sub>10</sub> en fase gas.

Tal i com es pot apreciar en el gràfic, el valor de  $J_0$  i  $J$  són mínims quan  $\omega$  és igual a  $0.28 \text{ au}^{-1}$ , en canvi,  $J^*$  pren un valor mínim a  $\omega = 0.27 \text{ au}^{-1}$ . En aquest cas, tots els descriptors donen un valor del paràmetre  $\omega$  molt semblant però en altres fotosensibilitzadors s'ha trobat que  $\omega$  pot variar fins a  $0.1 \text{ au}^{-1}$  (veure complex PS<sub>11</sub> taula 5) i això pot tenir un efecte molt gran en l'espectre UV-Vis.

A la taula 5 s'han recollit les dades més rellevants per poder veure quin és el valor òptim del paràmetre d'atenuació de cadascun dels 16 fotosensibilitzadors.

**Taula 5.** Valors òptims del paràmetre  $\omega$  ( $\text{au}^{-1}$ ) de tots els complexos de coure estudiats, en fase gas, trobats a partir dels diferents descriptors, la mitjana per cadascun dels descriptors i la seva corresponent desviació estàndard:

Fotosensibilitzador	$\omega$ òptim de $J_0$ ( $\text{au}^{-1}$ )	$\omega$ òptim de $J$ ( $\text{au}^{-1}$ )	$\omega$ òptim de $J^*$ ( $\text{au}^{-1}$ )
PS <sub>1</sub>	0.28	0.25	0.28
PS <sub>2</sub>	0.28	0.24	0.25
PS <sub>3</sub>	0.26	0.24	0.24
PS <sub>4</sub>	0.28	0.24	0.25
PS <sub>5</sub>	0.28	0.24	0.24
PS <sub>6</sub>	0.29	0.24	0.24
PS <sub>7</sub>	0.29	0.24	0.25
PS <sub>8</sub>	0.24	0.24	0.24
PS <sub>9</sub>	0.33	0.30	0.27
PS <sub>10</sub>	0.28	0.28	0.27
PS <sub>11</sub>	0.40	0.30	0.30
PS <sub>12</sub>	0.24	0.23	0.23
PS <sub>13</sub>	0.30	0.27	0.28
PS <sub>14</sub>	0.30	0.26	0.27
PS <sub>15</sub>	0.30	0.27	0.26
PS <sub>16</sub>	0.24	0.21	0.22

S'observa que els valors òptims del paràmetre d'atenuació oscil·len entre 0.21 i 0.40  $\text{au}^{-1}$ . No obstant, si ens limitem als criteris  $J$  i  $J^*$ , aquest rang és més petit i  $\omega$  pren valors entre 0.21 i 0.30  $\text{au}^{-1}$ . Tot i que pot semblar que les variacions de només 0.09  $\text{au}^{-1}$  no són massa importants, aquestes petites diferències tenen un efecte molt gran en l'espectre UV-Vis.

La comparació amb els espectres experimentals (apartat 4.4.3.) permetrà dir si el funcional LC- $\omega$ PBE amb l'optimització del paràmetre d'atenuació és útil per obtenir espectres d'absorció UV-Vis més similars als experimentals o és millor utilitzar un altre funcional. Aquest efecte es discutirà a l'apartat 4.4.3 emprant els resultats recollits en el gràfic 2.

### 4.3. Caracterització dels fotosensibilitzadors de coure:

Els tres fotosensibilitzadors de coure sintetitzats (PS<sub>8</sub>, PS<sub>10</sub> i PS<sub>11</sub>) han estat caracteritzats per espectroscòpia de ressonància magnètica de protó (<sup>1</sup>H-RMN), espectrometria de masses amb ionització per electroesprai (ESI-MS), espectroscòpia UV-Vis i voltametria cíclica.

La caracterització ha estat útil per comprovar que realment es disposava del complex que es volia sintetitzar.

Aquest treball està centrat principalment en l'estudi dels espectres d'absorció UV-Vis i per aquest motiu, es comentaran amb detall en el pròxim apartat (4.4.2) únicament els resultats obtinguts en l'espectroscòpia UV-Vis. Conservant els altres resultats obtinguts (espectres  $^1\text{H-RMN}$ , espectres de masses i voltametries cíclics) per continuar la recerca en un futur.

#### 4.4. Espectres d'absorció UV-Vis:

##### 4.4.1. Espectres simulats computacionalment:

El primer que es va fer va ser simular els espectres d'absorció UV-Vis dels 16 complexos de coure, utilitzant el funcional B3LYP en una solució d'aigua i acetonitril (1:1).

Després, a fi d'obtenir l'espectre més similar possible a l'experimental, es repetí el procés però aquesta vegada emprant el funcional LC- $\omega$ PBE i variant el paràmetre d'atenuació, posant-hi el valor de  $\omega$  òptim tret del descriptor  $J^*$ . Aquests càlculs es van fer pels 16 fotosensibilitzadors en una solució d'aigua i acetonitril (1:1).

A la taula 6 s'observen les dades més rellevants de tots els setze espectres obtinguts utilitzant el funcional B3LYP i LC- $\omega$ PBE amb el valor de  $\omega$  òptim del descriptor  $J^*$ . Cal remarcar que les dades del funcional LC- $\omega$ PBE es refereixen concretament a que el valor òptim de  $\omega$  utilitzat, s'ha trobat en fase gas.

**Taula 6.** Longitud d'ona màxima (nm) i la seva corresponent força (oscillator strength) per cada fotosensibilitzador, calculats amb el funcional B3LYP i amb LC-WPBE amb el valor del paràmetre d'atenuació òptim del descriptor  $J^*$ .

Fotosensibilitzador	B3LYP		LC- $\omega$ PBE amb $\omega$ òptim	
	$\lambda_{\text{màx}}$ (nm)	f	$\lambda_{\text{màx}}$ (nm)	f
PS <sub>1</sub>	412.49	0.093	330.84	0.091
PS <sub>2</sub>	489.19	0.092	370.94	0.114
PS <sub>3</sub>	423.25	0.127	321.72	0.119
PS <sub>4</sub>	457.85	0.098	352.93	0.139
PS <sub>5</sub>	494.91	0.111	376.04	0.150
PS <sub>6</sub>	400.84	0.057	317.69	0.074
PS <sub>7</sub>	479.64	0.051	354.10	0.078
PS <sub>8</sub>	417.72	0.162	355.50	0.198
PS <sub>9</sub>	444.12	0.051	316.92	0.085
PS <sub>10</sub>	431.96	0.093	349.89	0.130
PS <sub>11</sub>	382.69	0.067	332.72	0.133
PS <sub>12</sub>	403.91	0.049	338.61	0.084
PS <sub>13</sub>	386.70	0.100	305.16	0.283
PS <sub>14</sub>	380.44	0.014	302.39	0.024
PS <sub>15</sub>	399.86	0.016	319.94	0.015
PS <sub>16</sub>	370.24	0.339	340.05	0.040

Comparant els resultats obtinguts amb els dos funcionals, s'aprecia que la longitud d'ona màxima usant LC- $\omega$ PBE és, en tots els casos, inferior al valor obtingut amb B3LYP. A més, per tots els compostos d'aquesta família el valor de  $\lambda_{\text{màx}}$  pel mètode LC- $\omega$ PBE es troba al voltant de 300nm, és a dir, a la regió de l'ultraviolat proper o al visible de l'espectre electromagnètic. En canvi, els valors pertanyents a B3LYP prenen valors més grans, més diversos i quasi tots dins la zona del visible.

Referent a la força corresponent a la longitud d'ona màxima, s'observa que en general aquesta és més gran quan s'utilitza el funcional LC- $\omega$ PBE.

Observant totes les dades de la taula 6 es pot dir que els fotosensibilitzadors que mostren una longitud d'ona màxima més pròxima a la zona de l'infraroig són: el PS<sub>2</sub>, el PS<sub>5</sub> i el PS<sub>7</sub>. Per tant, aquests són els fotosensibilitzadors que potencialment tindrien bons rendiments per les DSSC, en els OLEDs i en el procés de WS.

#### 4.4.2. Espectres experimentals:

Els espectres es van registrar a la regió visible de l'espectre electromagnètic dels fotosensibilitzadors i a temperatura ambient. La solució preparada per aquest anàlisi presentava una concentració de 100 $\mu$ M del fotosensibilitzador en acetonitril o en una solució de H<sub>2</sub>O:MeCN (2:3). Pel cas del PS<sub>11</sub> també es va registrar l'espectre del fotosensibilitzador (100 $\mu$ M) dissolt en aigua.

**PS<sub>8</sub>:** A la figura 6 es pot veure que el fotosensibilitzador dissolt en acetonitril, mostra una banda de  $\lambda_{\text{màx}} = 388\text{nm}$  amb un valor de  $\epsilon = 7910\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La longitud d'ona màxima no canvia quan el complex es troba en una solució de H<sub>2</sub>O:MeCN, en canvi, el valor del coeficient d'extinció molar varia lleugerament, 7650  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (figura 7).

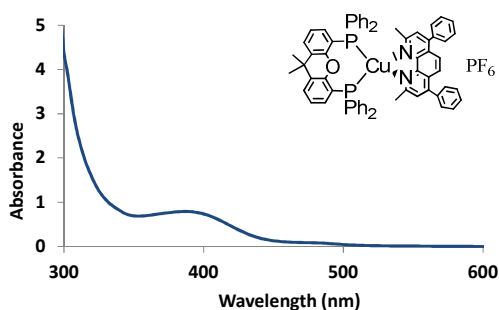


Figura 6. Espectre UV-Vis en acetonitril de PS<sub>8</sub>.

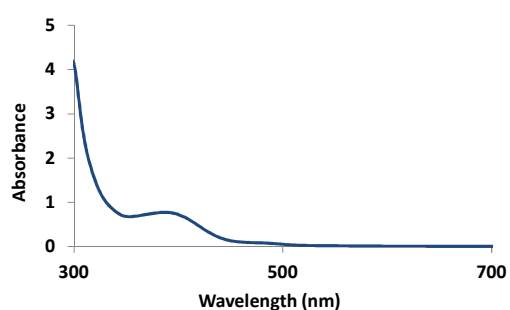


Figura 7. Espectre UV-Vis en H<sub>2</sub>O:MeCN (2:3) de PS<sub>8</sub>.

**PS<sub>10</sub>:** Com es pot apreciar a la figura 8, el fotosensibilitzador dissolt en acetonitril, mostra una banda de  $\lambda_{\text{màx}} = 398\text{nm}$  amb un valor de  $\epsilon = 5480\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La longitud d'ona màxima es desplaça lleugerament quan el complex es troba en una solució de H<sub>2</sub>O:MeCN,  $\lambda_{\text{màx}} = 396\text{nm}$  amb un valor de  $\epsilon = 6060\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (figura 9).



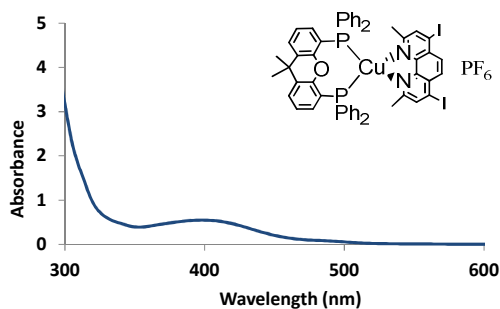


Figura 8. Espectre UV-Vis en acetonitril de PS<sub>10</sub>

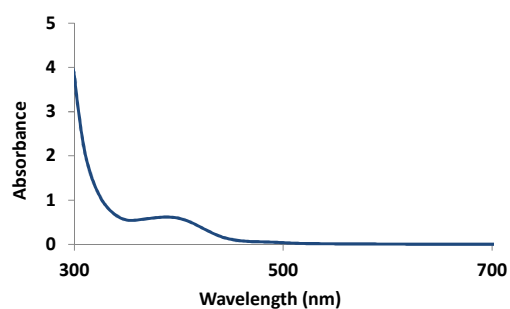


Figura 9. Espectre UV-Vis en H<sub>2</sub>O:MeCN (2:3) de PS<sub>10</sub>.

**PS<sub>11</sub>**: A la figura 10 es pot observar que el fotosensibilitzador dissolt en acetonitril, mostra una banda de  $\lambda_{\text{màx}} = 382\text{nm}$  amb un valor de  $\epsilon=3530\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La longitud d'ona màxima canvia quan el complex es troba en una solució de H<sub>2</sub>O:MeCN,  $\lambda_{\text{màx}} = 388\text{nm}$  amb un valor de  $\epsilon=5810\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (figura 11). El canvi és més significatiu si fem la mesura en una solució d'aigua, on trobem que el valor de la longitud d'ona màxima és a  $396\text{nm}$ ,  $\epsilon=5860\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (figura 12).

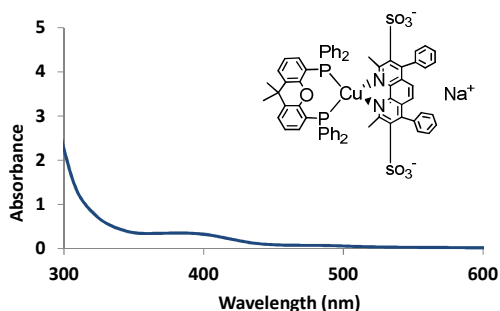


Figura 10. Espectre UV-Vis en acetonitril de PS<sub>11</sub>.

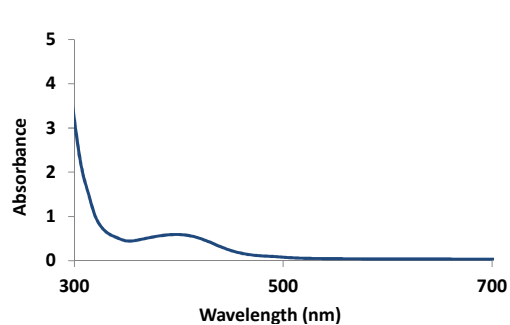


Figura 11. Espectre UV-Vis en H<sub>2</sub>O:MeCN (2:3) de PS<sub>11</sub>

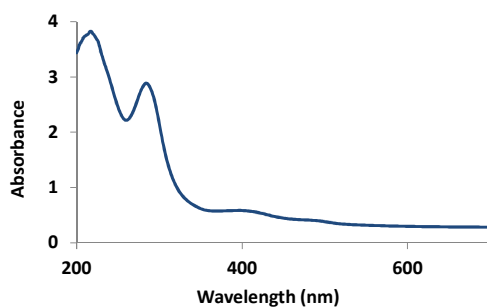


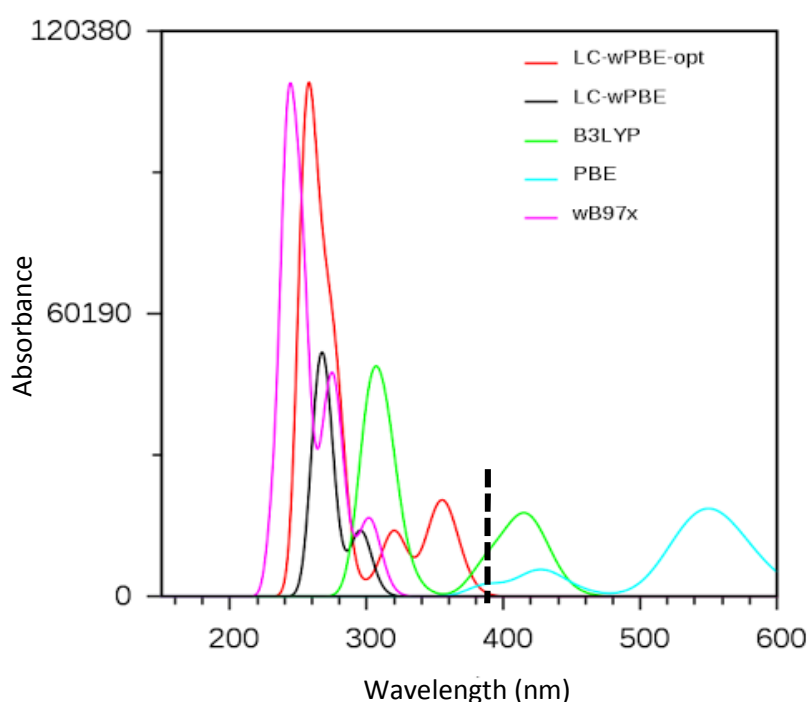
Figura 12. Espectre UV-Vis en aigua de PS<sub>11</sub>.

#### 4.4.3. Comparativa:

S'han realitzat càlculs TDDFT amb diferents funcionals per veure quin d'ells permetia descriure millor l'espectre d'absorció UV-Vis. Els funcionals utilitzats són: LC- $\omega$ PBE amb el paràmetre d'atenuació optimitzat (utilitzant el descriptor J\*), LC- $\omega$ PBE amb el valor de  $\omega$  per defecte, B3LYP, PBE, wB97X.

Per saber quin dels funcionals anteriors descriu l'espectre de manera més exacta es necessita una referència. Com a referència es pot utilitzar un espectre experimental o bé un espectre procedent d'un càlcul computacional utilitzant un mètode més acurat. En aquest cas, s'ha optat per la primera opció, ja que s'han pogut sintetitzar tres dels complexos de coure proposats.

Tot seguit s'exposa un gràfic il·lustratiu d'aquesta comparació amb els diferents mètodes utilitzats per simular l'espectre del fotosensibilitzador PS<sub>8</sub> (gràfic 2):



**Gràfic 2.** Espectres d'absorció UV-Vis del PS<sub>8</sub> obtingut amb els mètodes LC- $\omega$ PBE amb el paràmetre  $\omega$  optimitzat, LC- $\omega$ PBE, B3LYP, PBE i wB97X. La línia puntejada negra marca la longitud d'ona màxima (388nm) de l'espectre experimental.

En aquesta comparativa, cal tenir present que s'ha calculat l'excitació vertical, és a dir, no s'ha tingut en compte els acoblaments vibrònics. Els càlculs que inclouen aquests acoblaments són molt cars computacionalment. Per tant, els espectres simulats computacionalment no es poden comparar directament amb els experimentals però sí que poden servir com una primera aproximació.

Tal i com s'observa en el gràfic 2, l'ús d'un funcional o un altre pot donar espectres molt diferents. L'espectre procedent del càlcul amb PBE és el més diferent de tots perquè es tracta d'una funcional no híbrid, és a dir, sense cap porció de bescanvi HF ni correccions *long-range* i per aquest tipus de molècules que presenten efectes de transferència de càrrega importants, els funcionals purs poden donar resultats catastròfics. B3LYP, que és un funcional híbrid que

presenta un 20% de bescanvi HF, dóna resultats prou propers al valor experimental, però la longitud d'ona màxima es troba una mica desplaçada cap a valors més grans. El funcional LC- $\omega$ PBE, amb el paràmetre  $\omega$  optimitzat, també s'aproxima al valor experimental, però en aquest cas trobem la longitud d'ona desplaçada cap a valors més petits. La longitud d'ona màxima observada pel funcional LC- $\omega$ PBE (utilitzant el valor de  $\omega$  per defecte) és similar a la que correspon al funcional wB97X i es troben encara més desplaçades, dins la zona de l'ultraviolat proper. Com es pot veure, optimitzar el paràmetre d'atenuació millora els resultats.

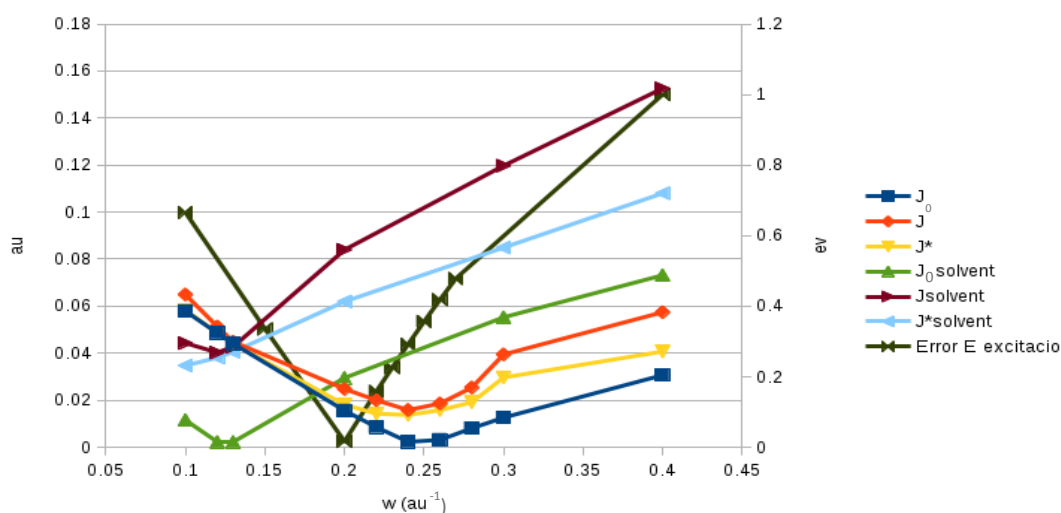
Per observar més acuradament les diferències que hi ha entre el dos funcionals que millor s'ajusten a l'espectre experimental (B3LYP i LC- $\omega$ PBE amb  $\omega$  optimitzat) s'ha calculat l'error de cada un respecte les dades experimentals dels tres fotosensibilitzadors sintetitzats (veure taula 7).

**Taula 7.** Energia d'excitació vertical (eV) dels espectres UV-Vis dels tres fotosensibilitzadors sintetitzats al laboratori, simulant l'espectre amb B3LYP i simulat amb l'espectre amb LC- $\omega$ PBE amb  $\omega$  optimitzat. Entre parèntesis es troba l'error de cada funcional respecte les dades experimentals:

Fotosensibilitzador	$\Delta E$ experimental (eV)	$\Delta E$ amb B3LYP (eV)	$\Delta E$ amb LC- $\omega$ PBE-opt (eV)
PS8	3.20	2.97(-0.23)	3.49(0.29)
PS10	3.13	2.87(-0.26)	3.54(0.41)
PS11	3.20	2.82(-0.38)	3.73(0.53)

Per tant, l'espectre que s'ajusta més a als resultats experimentals és el que s'ha simulat utilitzant el funcional B3LYP. En aquesta família de compostos el caràcter de transferència de càrrega no és molt gran i per aquest motiu el funcional B3LYP dóna bons resultats. Però cal tenir present que si el caràcter *charge-transfer* fos més gran funcionaria molt millor el funcional LC- $\omega$ PBE amb el paràmetre  $\omega$  optimitzat.

Per últim, l'error de l'energia d'excitació ( $E - E_{exp}$ ) també ens permet veure quin és el millor descriptor ( $J_0$ ,  $J$  i  $J^*$ ) per trobar el valor òptim del paràmetre d'atenuació i l'efecte que té l'ús del solvent en aquesta optimització (veure gràfic 3).



**Gràfic 3.** Representació dels valors de  $J_0$ ,  $J$  i  $J^*$  (en unitats atòmiques) trobats en fase gas i en solvent respecte el valor del paràmetre  $\omega$  ( $au^{-1}$ ) del PS8. També trobem el valor de l'error de l'energia d'excitació en eV (mirar eix y secundari).

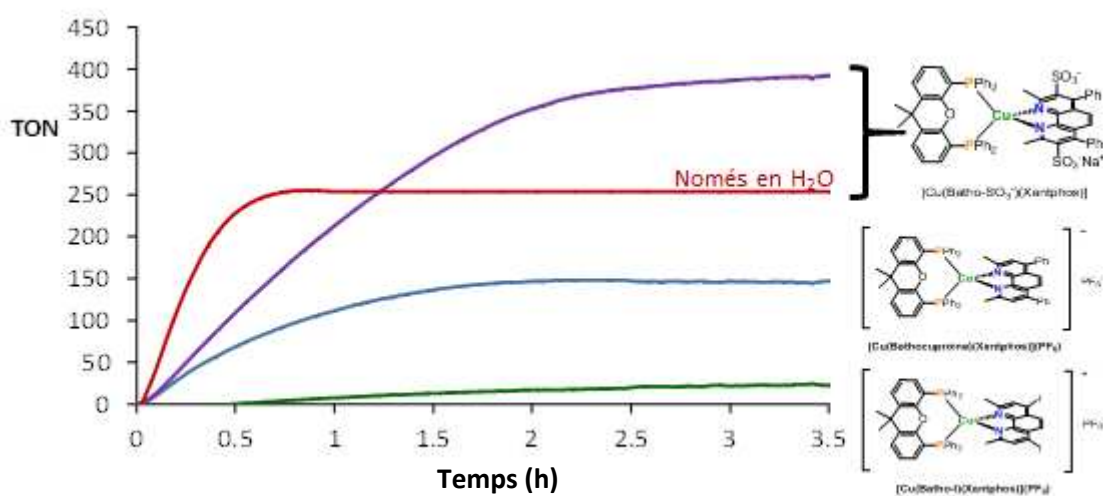
Com es pot veure en el gràfic 3, un petit canvi en  $\omega$  té un efecte considerable en l'energia d'excitació. En concret, veiem com un canvi de  $0.05 \text{ au}^{-1}$  pot provocar un canvi de quasi  $0.4 \text{ eV}$  en l'energia d'excitació. Aquesta sensibilitat de l'espectre UV-Vis en el valor del paràmetre d'atenuació ens avisa de la importància d'optimitzar correctament el seu valor, i del paper que té el criteri que fem servir per optimitzar aquesta quantitat.

Observem també el paper que juga el solvent sense optimització. El valor optimitzat utilitzant el solvent en els càlculs fa disminuir considerablement el valor del paràmetre d'atenuació fins a valors molt petits (mínim per sota de  $0.15 \text{ au}^{-1}$ ) que no permeten introduir prou bescanvi HF per descriure bé l'espectre UV-Vis.

#### 4.5. Reducció de l'aigua:

En l'estudi catalític de la reducció de l'aigua a hidrogen s'utilitzaren els tres fotosensibilitzadors sintetitzats en el laboratori, el PS<sub>8</sub>, el PS<sub>10</sub> i el PS<sub>11</sub>. Al llarg de la reducció, es va obtenir un gràfic on estava representada la diferència de pressió entre els dos vials que contenien un fotosensibilitzador determinat (el vial de reacció i el blanc) respecte el temps (segons).

Una vegada acabat aquest anàlisi, es van tractar les dades per tal d'elaborar el gràfic que es mostra a la figura 13, on es troben representades les corbes de cadascun dels complexos de coure.



**Figura 8.** Gràfica de la reducció de l'aigua, TON (mmol H<sub>2</sub>/mmol catalitzador) vs. temps (hores). En lila el PS<sub>12</sub> en MeCN:H<sub>2</sub>O (4:6), en vermell el PS<sub>12</sub> en aigua, en blau el PS<sub>8</sub> en MeCN:H<sub>2</sub>O (4:6) i en verd el PS<sub>11</sub> en MeCN:H<sub>2</sub>O (4:6).

Com s'observa en el gràfic de sobre, el fotosensibilitzador PS<sub>11</sub> en una solució d'acetonitril i aigua (4:6) és el que mostra més eficiència en la reducció de l'aigua, arribant a un valor d'aproximadament 380 TON. Quan s'utilitza aquest fotosensibilitzador en la solució esmentada, la producció d'hidrogen és superior comparat amb el que s'obté si s'utilitzen els altres fotosensibilitzadors. El mateix complex en una solució d'aigua és el segon més eficient per aquest procés, tot seguit trobem el PS<sub>8</sub> i per últim el PS<sub>10</sub>.

## 5. Conclusions:

In this study, a set of dyes based on copper complexes was analyzed from the computational viewpoint. Those compounds can be used as dyes in Dye-Sensitized Solar Cells as well as in the water splitting process, in particular in water reduction to H<sub>2</sub>. They can also be used in OLEDs if we take into account the inverse process.

First of all, we have analyzed the orbitals which were involved in the main excitation, and we have seen that in all the complexes there is a charge-transfer transition. This type of electronic transition takes place from an orbital near to the highest occupied molecular orbital (d orbital of copper) to an orbital close to the lowest unoccupied molecular orbital (orbital centered on the ligand,  $\pi^*$ ).

Then, we studied their UV-Vis absorption spectra using several functionals in order to find that B3LYP is the most appropriate one to calculate it. However, before concluding that, we tried to improve the simulation of the spectra using the LC- $\omega$ PBE functional and tuning the attenuating parameter by using the optimum value of the J\* descriptor. Furthermore, we have observed that it is preferable to optimize in gas phase rather than including solvent effects because calculations including the solvent effect provide smaller parameter values, which lead to wrong UV-Vis spectra simulation. The computational results of the excitation energies suggest that PS<sub>2</sub>, PS<sub>5</sub> and PS<sub>7</sub> are potentially the best candidates to be used as dyes in DSSC, in OLEDs and in the water splitting process.

On the other hand, three of the whole set of photosensitizers have been synthesized and characterized by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H-RMN), electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), UV-Vis spectroscopy and cyclic voltammetry.

The comparison between the simulated absorption UV-Vis spectra and the experimental ones, suggests that non-hybrid functionals are not good for this type of dyes. The inclusion of HF exchange, either in the form of a hybrid functional or as long-range effect is thus mandatory for the correct description of the UV-Vis spectra. In addition, we have seen that B3LYP is the most appropriate functional to simulate the spectra of this copper complexes family. But we need to bear in mind that, if the character of charge transfer of those molecules is larger, then this functional can provide spurious results, and LC- $\omega$ PBE with the attenuating parameter optimized usually will give better results.

Catalytic studies were performed for the synthesized dyes and showing that the best photosensitizer to reduce water into H<sub>2</sub> under standard conditions, was PS<sub>11</sub> in an acetonitrile and water solution (4:6) as we obtained more quantity of hydrogen. The worst one for this study is the one which has iodine in its structure, PS<sub>10</sub>.

To sum up, in this project we have found an appropriate functional to describe the UV-Vis absorption spectra without the need to synthesize the molecule. Nevertheless, we will continue this study to improve the simulated spectra trying new functionals. We are also interested in studying the reduction of water computationally to compare with the experimental results. In addition, we will try to understand the absorbance pattern in the UV-Vis absorption spectra and find new molecules that absorb in a wider range of the electromagnetic spectrum. The utmost goal is finding the best performing molecules in catalysis, as dyes in DSSC and in OLEDs.

## 6. Bibliografia:

- (1) Best Research-Cell Efficiencies. National Renewable Energy Laboratory. [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg) (accessed May 28, 2015).
- (2) Shockley-Queisser limit- [http://en.wikipedia.org/wiki/Shockley%E2%80%93Queisser\\_limit](http://en.wikipedia.org/wiki/Shockley%E2%80%93Queisser_limit) (accessed May 8, 2015).
- (3) Merck Performance Materials - DSSC Technologies – Merck Performance Materials [http://www.merck-performance-materials.kr/ko/solar\\_and\\_energy/photovoltaics/dssc/dssc\\_technology/dssc\\_technology.html](http://www.merck-performance-materials.kr/ko/solar_and_energy/photovoltaics/dssc/dssc_technology/dssc_technology.html) (accessed May 11, 2015).
- (4) Jäger, M.; Freitag, L.; González, L. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 1–41.
- (5) Casida, M. E.; Huix-Rotllant, M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 287–323.
- (6) Solar Radiation | Natural Frequency <http://naturalfrequency.com/wiki/solar-radiation> (accessed May 11, 2015).
- (7) Electrónica orgánica (página 3) - Monografias.com <http://www.monografias.com/trabajos67/electronica-organica/electronica-organica3.shtml> (accessed May 11, 2015).
- (8) Jakubikova, E.; Bowman, D. N. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (5), 1441–1449.
- (9) Bokareva, O. S.; Grell, G.; Bokarev, S. I.; Kühn, O. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (4), 1700–1709.
- (10) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (11) Zhurko, G. A. ,Chemcraft, <http://www.chemcraftprog.com>.
- (12) Bruhn, T.; Schaumlöffel, A.; Hemberger, Y.; Bringmann, G. ,SpecDis, Version 1.62, University of Wuerzburg, Germany, 2014.

- (13) Call, A.; Codolà, Z.; Acuña-Parés, F.; Lloret-Fillol, J. *Chemistry* **2014**, *20* (20), 6171–6183.
- (14) Larsen, A. F.; Ulven, T. *Org. Lett.* **2011**, *13* (18), 21–23.
- (15) Wolf, C.; Tumambac, G. E.; Villalobos, C. N. *Synlett* **2003**, No. 12, 1801–1804.
- (16) Luo, S.-P.; Mejía, E.; Friedrich, A.; Pazidis, A.; Junge, H.; Surkus, A.-E.; Jackstell, R.; Denurra, S.; Gladiali, S.; Lochbrunner, S.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (1), 419–423.
- (17) O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, J., *Chem. Phys.* *125*, 234109 (2006).

## Agraïments

M'agradaria agrair sincerament a totes les persones que han col·laborat o m'han ajudat d'una manera o d'una altra en aquest treball.

En especial, vull donar les gràcies al Dr. Eloy Ramos i al Dr. Eduard Matito per endinsar-me en la química computacional, per confiar en mi i oferir-me la possibilitat de participar en els seus projectes de recerca i ajudar-me des del primer dia a elaborar aquest treball.

Agrair també al Dr. Julio Lloret i a l'Arnau Call per ajudar-me en tota la part experimental i donar-me la oportunitat de poder conèixer i experimentar el dia a dia d'un laboratori i, a la Carla Casadevall per la seva col·laboració en el treball.

També m'agradaria agrair al Dr. Pedro Salvador i al Dr. Josep Maria Luis per mostrar-se sempre disposats a ajudar-me en el que faci falta.

Per últim, no puc oblidar donar les gràcies a la meva família i als amics pel suport durant tots aquest anys i donar-me ànims i ajudar-me quan més ho necessitava.