

Síntesis y Caracterización de derivados de Porfirinas con aplicaciones en celdas fotovoltaicas

Pablo Simón Marqués

Trabajo Fin de Grado

Departamento de Química Orgánica

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

HACE CONSTAR:

Que el Trabajo Fin de Grado titulado "*Síntesis y caracterización de derivados de porfirinas con aplicaciones en celdas fotovoltaicas*", ha sido realizado por el alumno **Pablo SIMÓN MARQUÉS** en el Departamento de Química Orgánica bajo mi supervisión.

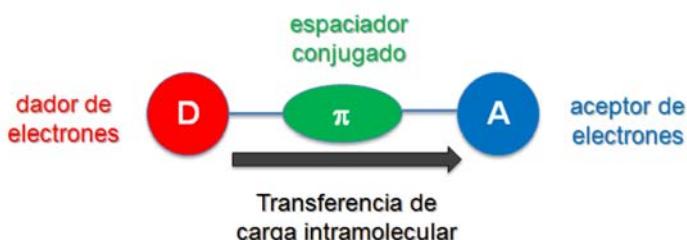
Zaragoza, Junio 2016

Fdo.: Santiago Franco Ontaneda

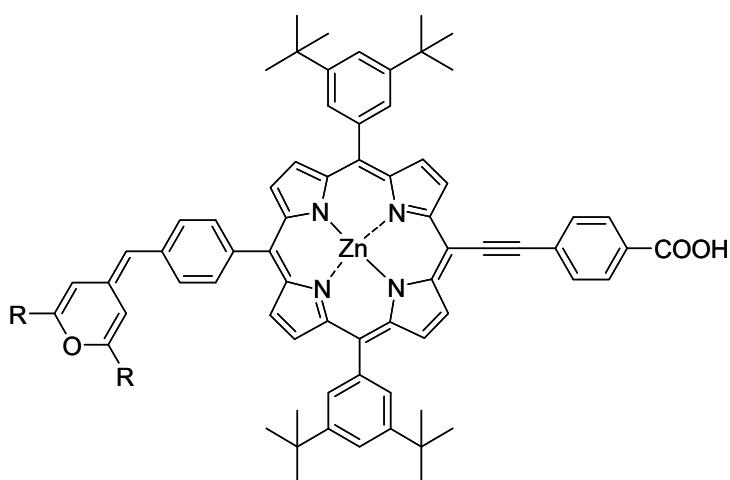
Synthesis and characterization of porphyrin derivatives and their application in photovoltaic devices

The need to set the renewable energies as the main energy sources is evidence. Avoiding the destruction of our planet, because of the global warming and the wear of the ozone layer, force us to these modifications.

The photovoltaic energy is one of the most promising green and renewable energy sources. Nowadays, the cells bases in silicon are the most used, but they present many disadvantages like the high cost of its fabrication, as a result of the high degree of purity needed for the silicon. A few different types of new photovoltaic devices are appearing, like third generation solar cells, where dye-sensitized-solar-cells (DSSCs) or Grätzel's cells can be highlighted. In those type of cells, one of the principal compounds is a photosensitizer dye. The best results were recorded for dyes with a “pull-push” character (D- π -A), in particular porphyrin derivatives, which have overcome the obtained efficiencies for Ru complexes (11%), that hold the record for a long time.



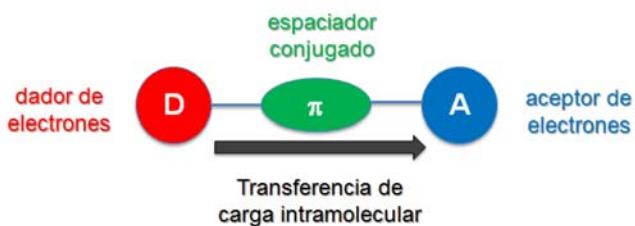
In this Grade's work a new synthetic route has been proposed to obtain a porphyrin dye, including a 4H-pyranylidene ring as donor unit in order to study the viability of this approach. Although we could not synthesize the target molecule proposed firstly, we have prepared several porphyrin derivatives, as precursors of D- π -A systems, which could be useful for the future projects of the research group where I have developed my TFG.



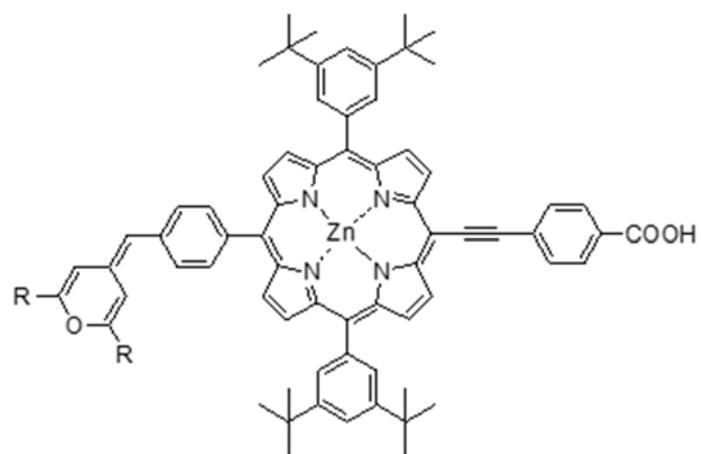
Síntesis y caracterización de derivados de porfirina con aplicaciones en celdas fotovoltaicas

La necesidad de establecer las energías renovables como principales fuentes de energía, es una evidencia. Evitar la propia destrucción de nuestro planeta, debido al cambio climático y el desgaste de la capa de ozono, nos obliga a ello.

La energía fotovoltaica es una de las más prometedoras fuentes de energía limpia y renovable. Si bien hoy en día las celdas de silicio cristalino y amorfo dominan el mercado, presentan algunas desventajas como el alto coste de fabricación, debido al alto grado de pureza que se necesita para el silicio. Es por ello que desde hace algunos años están apareciendo diferentes tecnologías, como los nuevos dispositivos fotovoltaicos de tercera generación, entre los que cabe destacar las celdas sensibilizadas por un colorante (DSSCs) o celdas de tipo Grätzel. En este tipo de celdas, uno de los componentes principales es un colorante fotosensible. Los colorantes que mejores resultados están dando hasta la fecha son moléculas con carácter “push-pull” (D- π -A), en concreto derivados de porfirina, que han conseguido superar eficiencias del 11%, mayores a las obtenidas con complejos de Ru, que ostentaron el record durante mucho tiempo.



En el presente trabajo, se ha propuesto una ruta sintética para la obtención de un colorante porfirínico, con un anillo 4H-piranilidineno como unidad dadora, estudiándose la viabilidad de dicha ruta. Aunque no se ha logrado sintetizar el compuesto inicialmente propuesto, se han preparado varios derivados de porfirina precursores de sistemas D- π -A, que podrán ser utilizados por el grupo de investigación en el que se realizó el Trabajo Fin de Grado, para próximos proyectos de DSSCs.



Molécula objetivo en el Trabajo Fin de Grado

Lista de abreviaturas

Dppe	Etilenbis(difenilfosfina)
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell (celda solar sensibilizada por colorante)
D-π-A	Dador-π-Aceptor
iPr	Isopropilo
IR	Espectroscopia de infrarrojo
MPLC	Cromatografía líquida de media presión
MS	Espectroscopia de Masas
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
n-BuLi	<i>n</i> -Butillitio
Pd(PPh₃)₄	Tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0)
Pd₂(dba)₃	Tris(dibenzilidenacetona) dipaladio (0)
Ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
tBu	<i>Terc</i> -butilo
TEA	Trietilamina
TH	Tetrahidrofurano
TIPS	Triisopropilsililo
TLC	Cromatografía de capa fina
UV	Ultravioleta

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	3
3. Discusión de resultados	4
3.1. Rutas sintéticas	4
3.2. Preparación de derivados de porfirina	5
3.3. Preparación del precursor de la unidad dadora	8
3.4. Preparación del sistema que incluye la unidad dadora	9
4. Parte experimental	15
5. Formación académica	22
6. Conclusiones	23
7. Bibliografía	24
8. Anexo	25

1. Introducción

1. Introducción

El notable incremento de la demanda energética en las últimas décadas, se presenta como uno de los principales retos a nivel científico y social. La caducidad de los combustibles fósiles y las repercusiones medioambientales que conlleva el uso de éstos para la obtención de energía, obliga a buscar soluciones alternativas. Sin duda son las energías renovables obtenidas a partir de la luz solar, las que se presentan como sustitutas a largo plazo, suponiendo a día de hoy alrededor de un 6% del consumo energético actual.

Los paneles fotovoltaicos son sin duda una de las principales fuentes de energía solar, cuyo mercado está dominado actualmente por los semiconductores inorgánicos (silicio). Estos dispositivos basados en silicio han alcanzado su máximo rendimiento y presentan algunos inconvenientes, como un alto coste para la obtención de silicio ultrapuro y su incompatibilidad con sustratos flexibles. En este sentido las celdas solares sensibilizadas por un colorante (DSSCs), un nuevo tipo de dispositivo solar de tercera generación, están empezando a integrarse como una alternativa viable.



Figura 1.1. DSSCs en el edificio SwissTech Convention Center.

Las celdas tipo Grätzel o DSSCs (Dye-Sensitized Solar Cells)¹, se componen de una película de un semiconductor cristalino, generalmente TiO_2 , que presentan una enorme superficie sobre la que puede anclarse una elevada concentración de un colorante. El TiO_2 se encuentra interpenetrado con un electrolito (mediador redox), completándose el conjunto con un electrodo de platino. Este tipo de celdas presentan algunas ventajas, como un buen funcionamiento en condiciones de baja luminosidad, son baratas debido a su fácil construcción y la ausencia de metales caros en su estructura, son más ligeras y pueden prepararse sobre sustratos flexibles. Por otro lado, las principales desventajas se relacionan con la síntesis y purificación del colorante, a veces complejas, y con una menor eficiencia si se comparan con las de silicio.

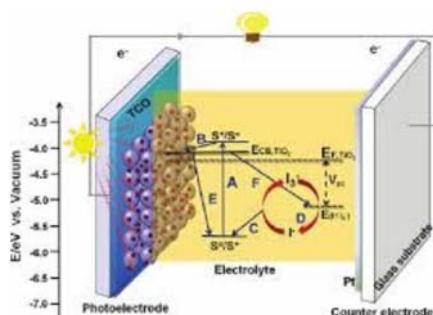


Figura 1.2. Esquema y funcionamiento de una celda tipo Grätzel o DSSC

Actualmente las mayores eficiencias para DSSCs han sido obtenidas por colorantes derivados de complejos de rutenio^{2,3}, porfirinas⁴ y celdas de perovskita.⁵ La labor que se ha desarrollado en el siguiente Trabajo Fin de Grado tiene como objetivo fundamental la *síntesis y caracterización de derivados de porfirina con aplicaciones en celdas fotovoltaicas sensibilizadas por un colorante*.

Las porfirinas son macrociclos aromáticos completamente conjugados, que se caracterizan por incluir cuatro anillos de pirrol interconectados a través de puentes metino. Este tipo de moléculas existen en la naturaleza y desempeñan funciones vitales para los organismos en los que se encuentran, como el transporte de oxígeno en sangre (hemoglobina) o la absorción de luz en la fotosíntesis (clorofila). Además presentan buenas propiedades ópticas, siendo adecuadas para aplicaciones en óptica no lineal (ONL) o en terapia fotodinámica. Las DSSCs emulan, en cierta medida, el proceso de fotosíntesis, lo que hace que las porfirinas sean unos buenos candidatos para actuar como sensibilizadores en este tipo de dispositivos.

Su espectro de absorción presenta dos máximos entre 400-700 nm, uno desplazado a la longitud de onda del azul y el otro sobre el rojo, que resultan óptimos para aplicaciones fotovoltaicas.

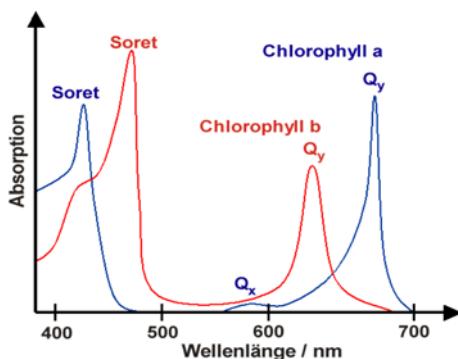


Figura 1.3. Espectro de absorción de la clorofila a (azul) y b (rojo).

Diversos sistemas con carácter “Dador- π -Aceptor” incluyen porfirinas en su estructura, habiéndose alcanzado eficiencias record del 13% cuando incorporan un átomo de Zn (II)⁴ (figura 1.4). Estas moléculas se caracterizan por la incorporación de una unidad dadora de diarilamina y un triple enlace unido a un ácido carboxílico. También es común encontrar la incorporación de diversos grupos voluminosos para aumentar la solubilidad y evitar la formación de agregados a través de apilamientos π - π .

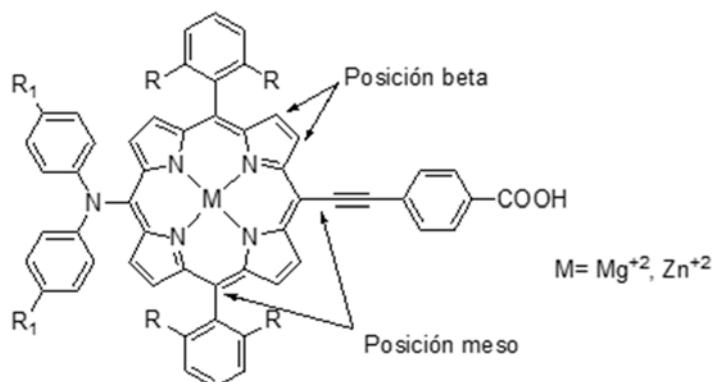


Figura 1.4

2. Objetivos

2. Objetivos

Hoy en día las DSSCs basadas en porfirinas ostentan el record de eficiencia (13%), por encima incluso de las celdas solares de Ru. El objetivo del presente Trabajo Fin de Grado, es la síntesis y caracterización de precursores de una nueva molécula con buenas prestaciones fotoactivas, basándonos en la estructura de la porfirina **YD2** descrita en la literatura⁶ (figura 2.1.). Se pretende utilizar el anillo tetrapirrólico como espaciador π conjugado y un grupo 4H-piranilideno⁷ como unidad proaromática dadora, siendo una innovación el uso de este dador, ya que hasta el momento no se han descrito colorantes de porfirina con aplicaciones en DSSCs que lo incorporen en su estructura.

Si bien los colorantes de referencia usan con frecuencia como grupo dador arilaminas, diversos estudios muestran una mayor eficiencia para compuestos D- π -A con un anillo de 4H-piranilideno como unidad dadora^{8, 9}, y por ello se esperan unas buenas prestaciones con una molécula de estas características.

Para llevar a cabo la síntesis de la Molécula Objetivo se propone una ruta sintética para estudiar la viabilidad de la misma, así como los posibles inconvenientes, reacciones laterales o subproductos que pudieran derivarse de ésta.

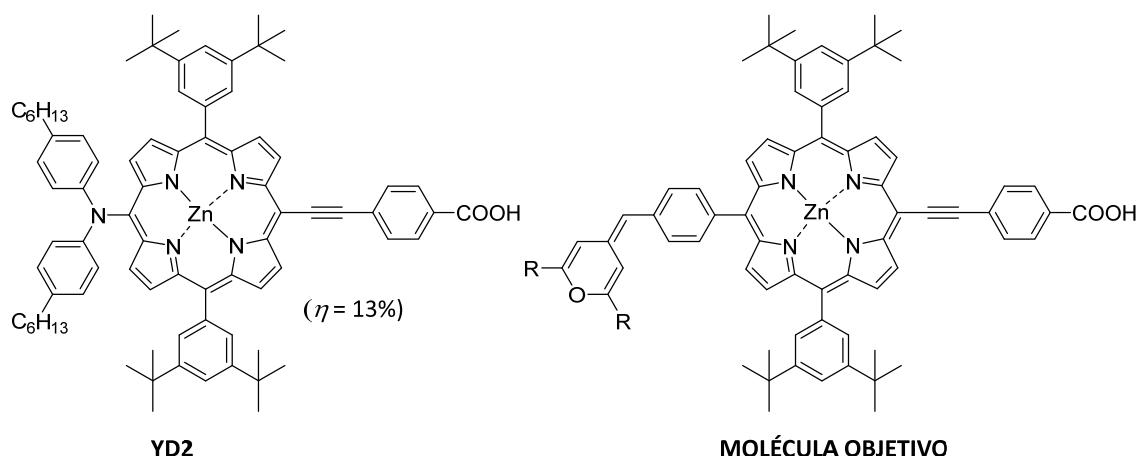


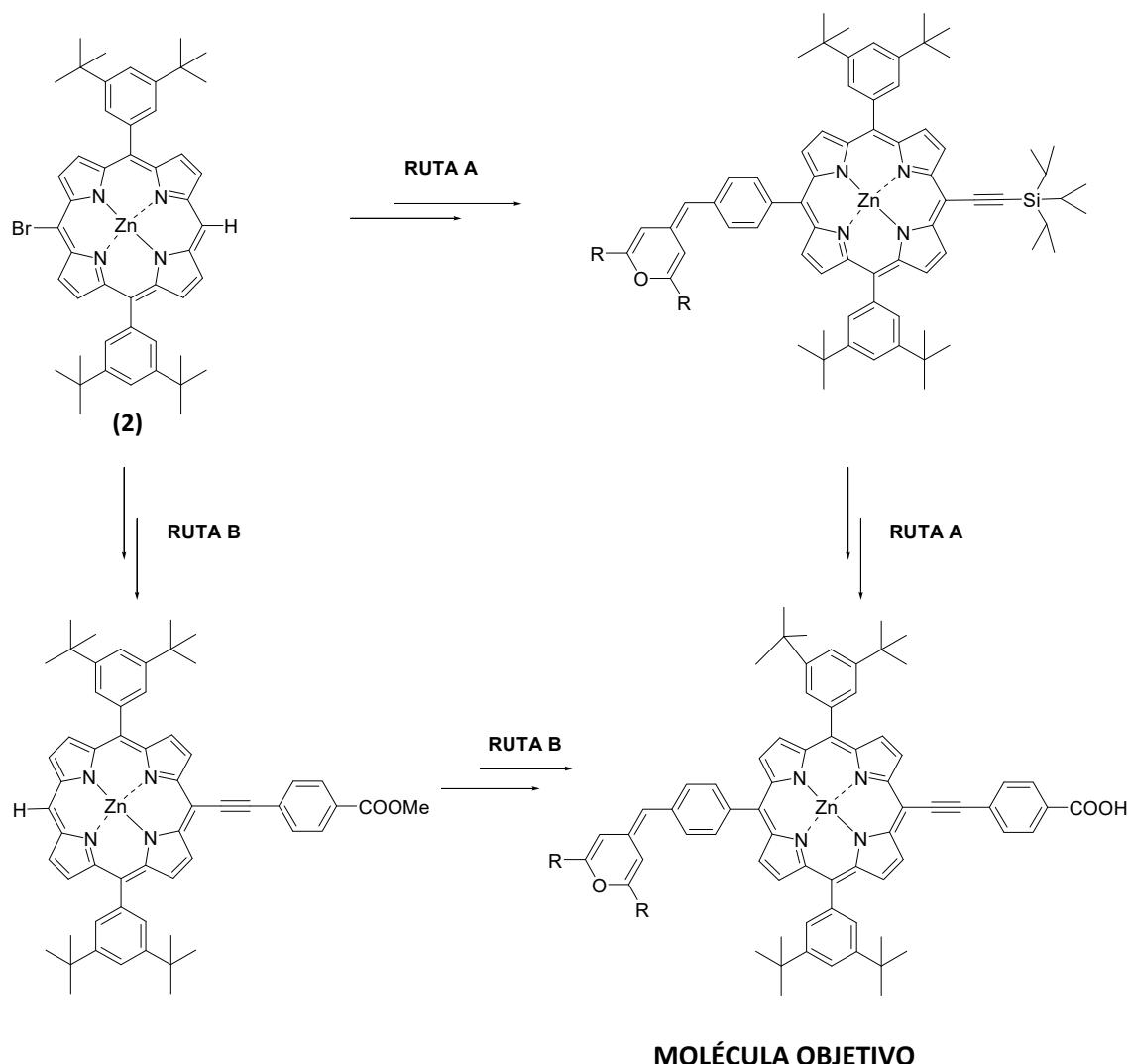
Figura 2.1.Molécula **YD2** y Molécula final deseada.

3. Discusión de Resultados

3. Discusión de Resultados

3.1. Rutas de síntesis

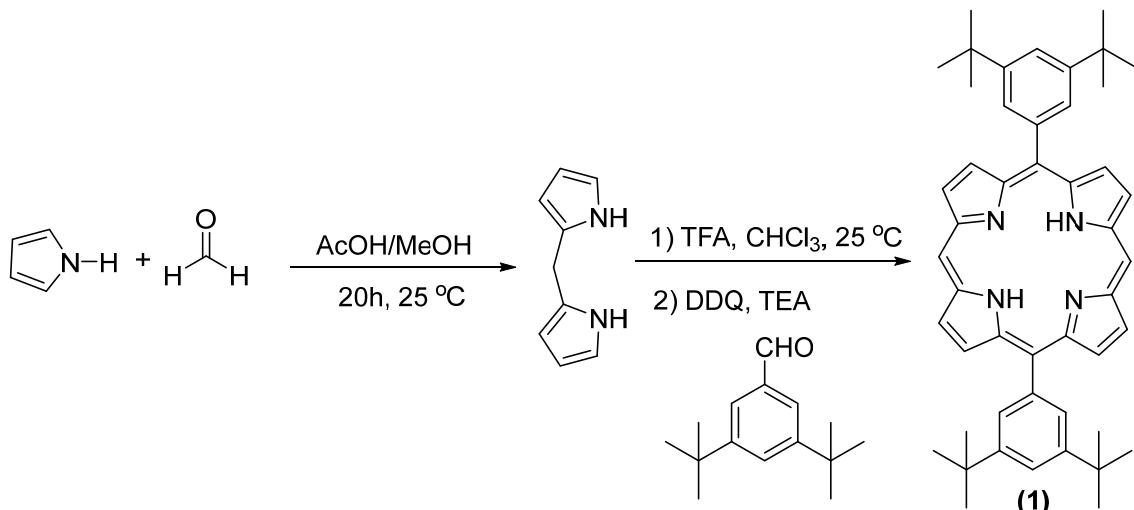
Se propusieron dos rutas sintéticas (A y B) distintas para obtener la molécula final. En la **RUTA A** se acopla en primer lugar la unidad dadora, mientras que en la **RUTA B** se incorpora en las primeras etapas la unidad aceptora. En este último caso, y dado que se llevarán a cabo posteriormente diversas etapas de síntesis, será necesario proteger el grupo carboxílico en forma de éster. Para este Trabajo Fin de Grado hemos preferido estudiar la **RUTA A**, ya que en el otro caso habrá que desproteger en la etapa final el grupo éster y tenemos serias dudas de que el anillo de 4H-piranilideno sea capaz de soportar las condiciones de hidrólisis necesarias.



Esquema 3.1. Rutas propuestas para la síntesis de la molécula final.

3.2. Preparación de derivados de porfirina

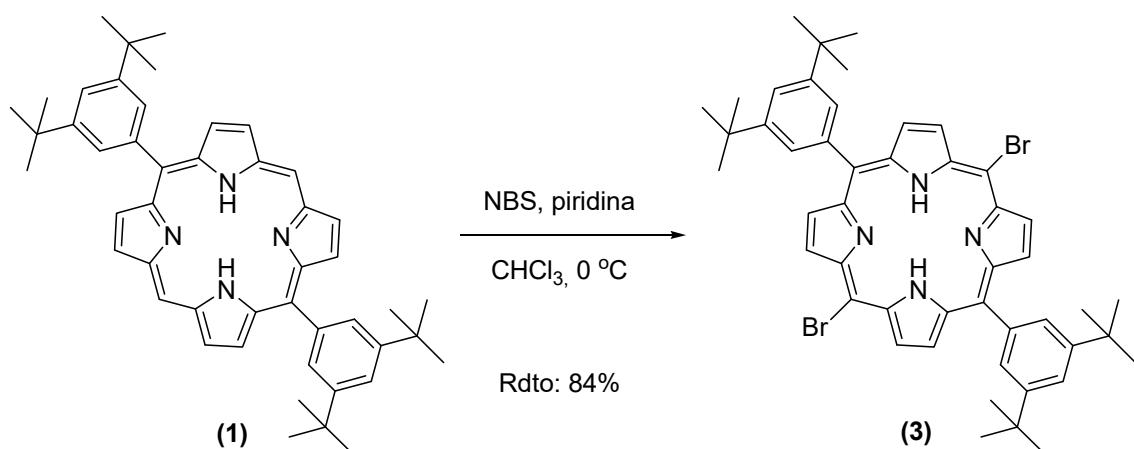
Para la preparación de este tipo de derivados, partimos de la porfirina meso 5,15-bis(3,5-di-terc-butilfenil) sustituida (**1**), sintetizada con anterioridad por una investigadora del grupo, Raquel Pérez Tejada.¹⁰ Su obtención se basa en una condensación de MacDonald 2+2 de un sistema dipirrólico con el benzaldehído correspondiente.¹¹ Este método requiere la síntesis previa de dipirrometano, a partir de pirrol y formaldehído.



Esquema 3.2. *Síntesis de 5,15-bis(3,5-di-terc-butilfenil).*

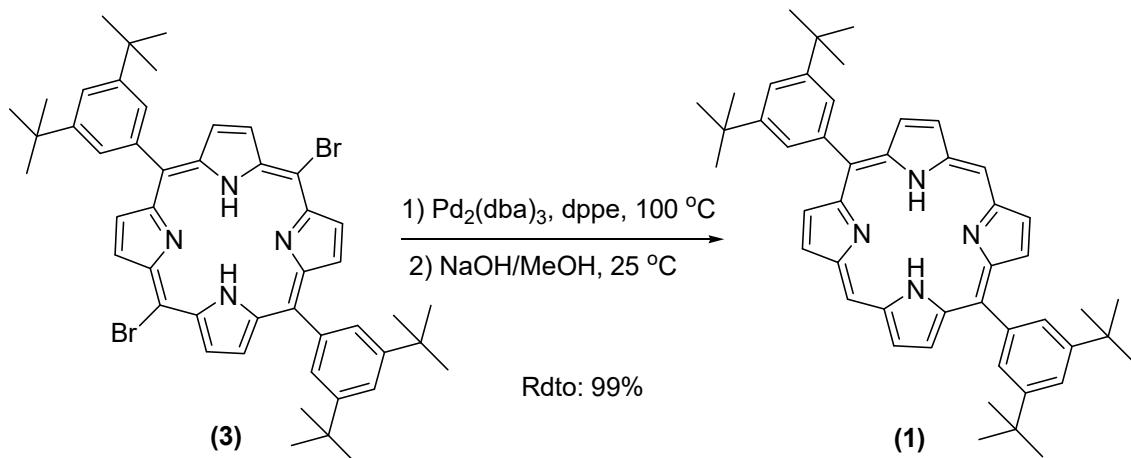
Dado que el primer compuesto de la ruta propuesta, el derivado monobromado (**2**) (esquema 3.1) no es sencillo de obtener debido a su difícil separación por cromatografía en columna, se optó por un método de deshalogenación selectiva, empleando un catalizador de paladio. Dicho procedimiento ya había sido propuesto en la literatura para compuestos similares.¹²

El producto (**3**) se sintetizó a partir de 5,15-bis(3,5-di-terc-butilfenil) porfirina (**1**) y un exceso de *N*-bromosuccinimida (NBS) en presencia de piridina. La reacción se llevó a cabo a 0 °C, para evitar en la medida de lo posible la halogenación en las posiciones β del anillo (esquema 3.3).¹³



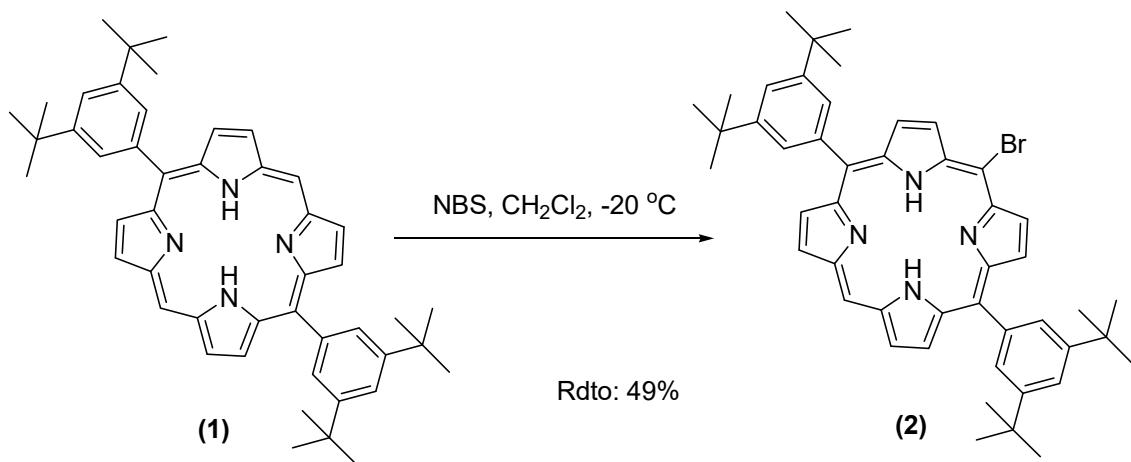
Esquema 3.3 *Síntesis del producto (3).*

El compuesto (**3**) se hizo reaccionar con $Pd_2(dbu)_3$ y el ligando dppe durante 3 horas y posteriormente se adicionó un equivalente NaOH/MeOH. Pese a seguir paso a paso las pautas descritas en la literatura, los espectros de RMN revelaron que el compuesto obtenido era el producto (**1**), consecuencia por lo tanto de una completa deshalogenación del derivado de partida (**3**) (esquema 3.4).



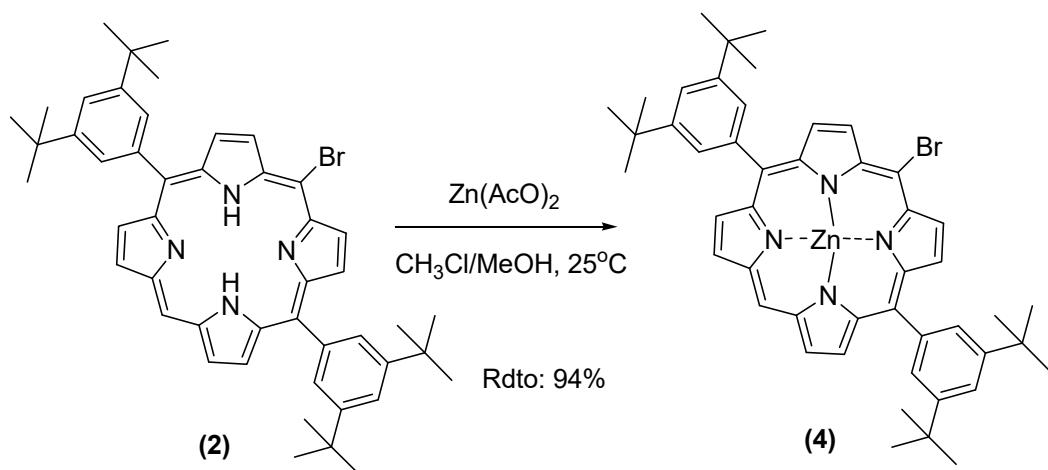
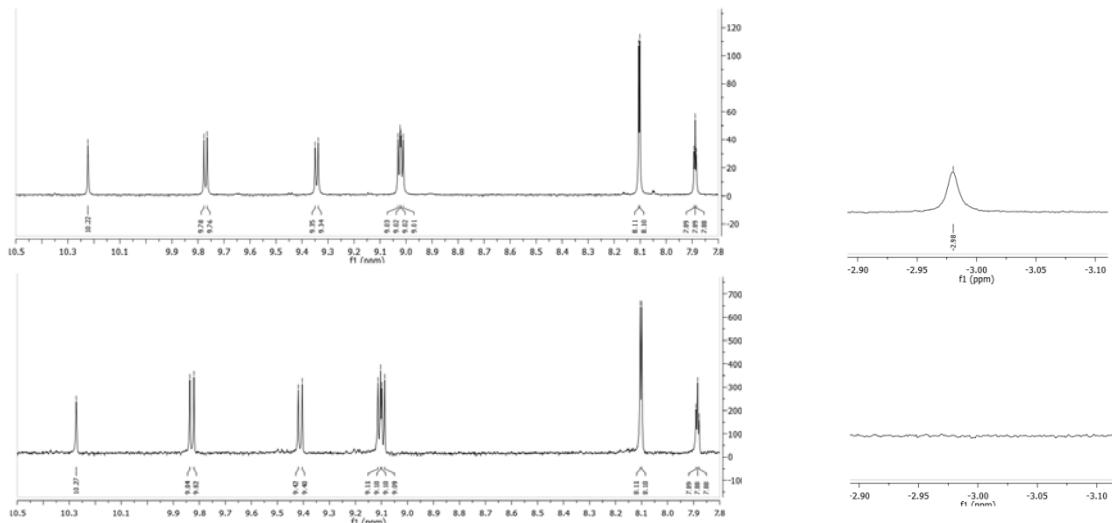
Esquema 3.4. Reacción de deshalogenación.

La porfirina (**2**) se preparó por bromación de 5,15-bis(3,5-di-*terc*-butilfenil) porfirina (**1**) con *N*-bromosuccinimida (NBS) a baja temperatura,¹⁴ para evitar la obtención del producto dibromado de forma mayoritaria. Los espectros de protón de las porfirinas no metaladas, se caracterizan por la presencia de una señal móvil a desplazamientos negativos, correspondiente a los protones ácidos N-H. Este fenómeno de apantallamiento es consecuencia del fuerte carácter aromático del anillo (figura 3.1).

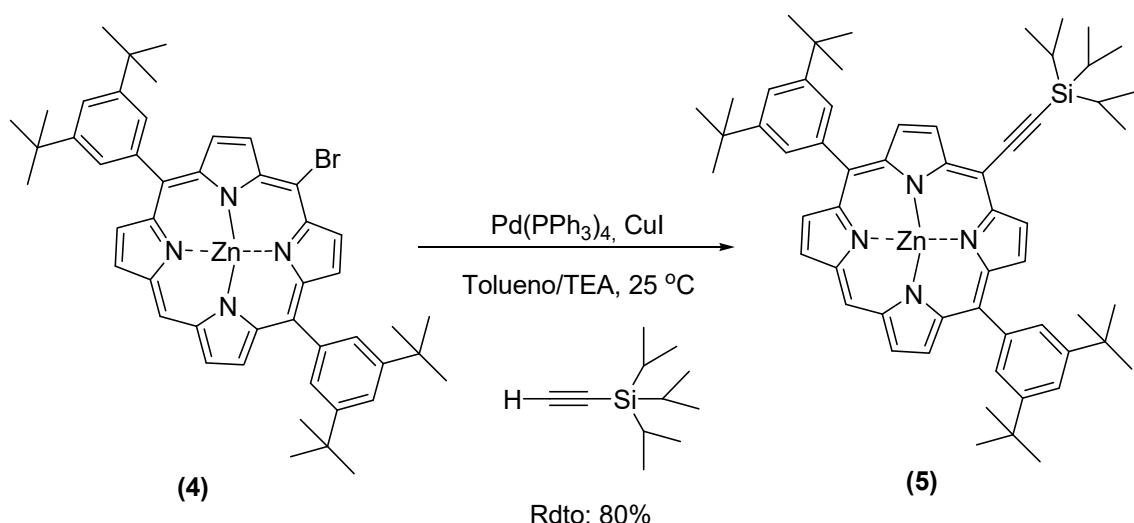


Esquema 3.5. Síntesis del producto (2).

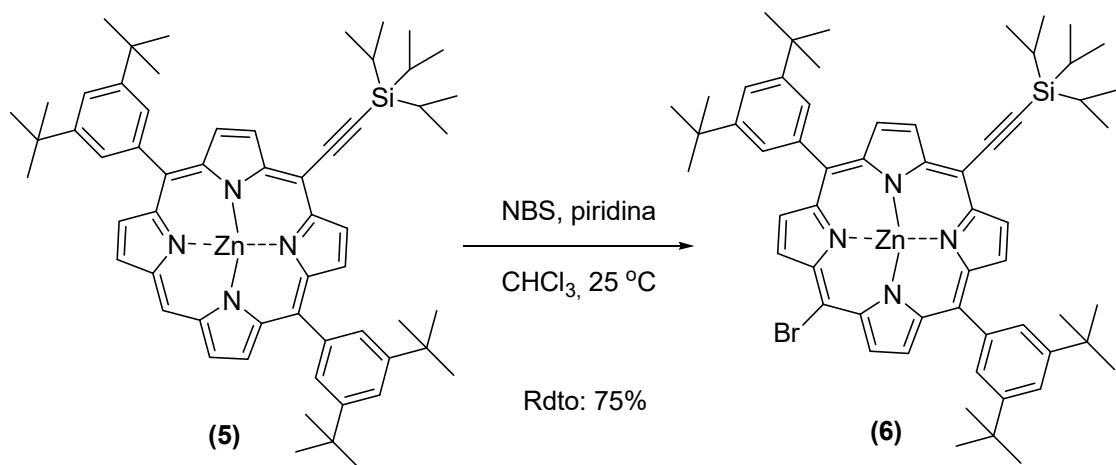
El compuesto (**4**) se obtuvo con un buen rendimiento a partir de la 10-bromo-5,15-bis(3,5-di-terc-butilfenil) porfirina (**2**), por reacción con acetato de zinc.¹⁵ La introducción del metal, supone la desaparición de la señal de -2,98 ppm y un pequeño desplazamiento de las señales de los protones porfirínicos debido al aumento de la deslocalización electrónica (figura 3.1)

**Esquema 3.6.** Síntesis del producto (4).**Figura 3.1.** Espectros de ^1H -RMN de los compuestos (2) y (4).

El producto (5) se preparó por una reacción de acoplamiento, tipo Shonogashira, del compuesto (4) con triisopropilacetileno comercial, usando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador y CuI como co-catalizador, para acelerar la reacción por transmetalación.¹⁵ El grupo protector triisopropilsililo (TIPS) dota a la molécula de una mayor solubilidad, facilitando así su purificación por métodos cromatográficos (esquema 3.7).

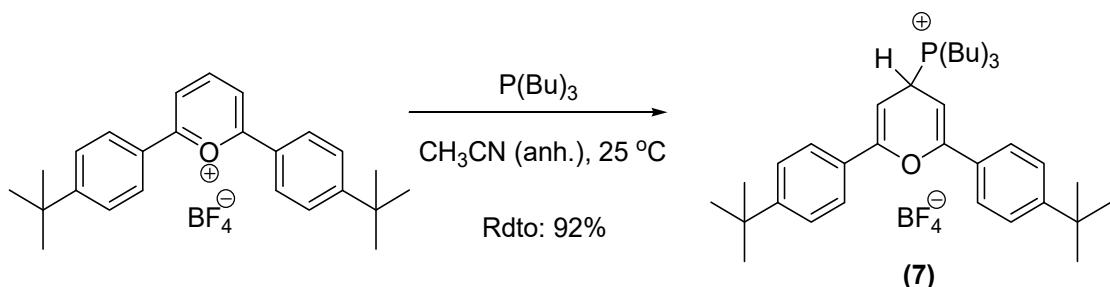
**Esquema 3.7.** Síntesis del producto (5).

La porfirina (6) se preparó a partir de una reacción de bromación de la molécula (5), con NBS¹⁶ en presencia de piridina para acelerar la reacción.

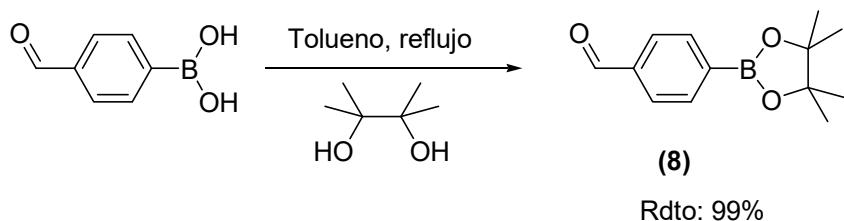
**Esquema 3.8.** Síntesis del producto (6).

3.3. Preparación del precursor de la unidad dadora

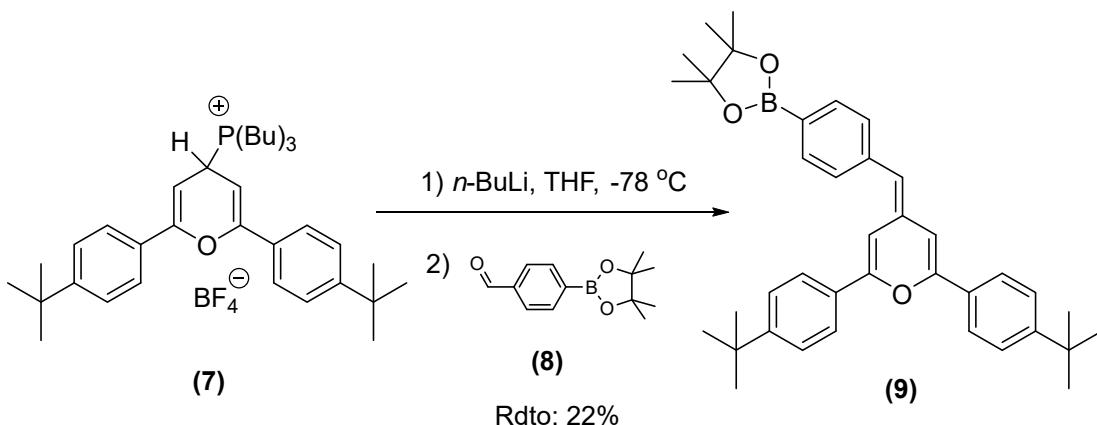
Tal y como se ha comentado anteriormente, nuestra molécula objetivo incorpora como unidad dadora un anillo de $4H$ -piranilideno. Para llevar a cabo su unión con el anillo de porfirina pensamos que un acoplamiento de tipo Suzuki podría ser adecuado. Por ello, fue necesario preparar un éster borónico (9) con nuestra unidad dadora (esquema 3.11). El grupo de investigación en el que he llevado a cabo este trabajo posee una amplia experiencia en la preparación de sistemas similares, por lo que se siguió un protocolo ya establecido con anterioridad¹⁷ en dicho laboratorio a partir de la sal de fosfonio (7), obtenida con buen rendimiento por reacción de la sal 2,6-bis(4-*terc*-butilfenil) pirilio con tributilfosfina.

**Esquema 3.9.** Síntesis del producto (7).

El aldehído (**8**) se preparó a partir de ácido *p*-formilfenilborónico comercial, por reacción con pinacol,¹⁸ obteniéndose un crudo de elevada pureza, que se pudo utilizar posteriormente sin purificación adicional.

**Esquema 3.10.** Síntesis del producto (8).

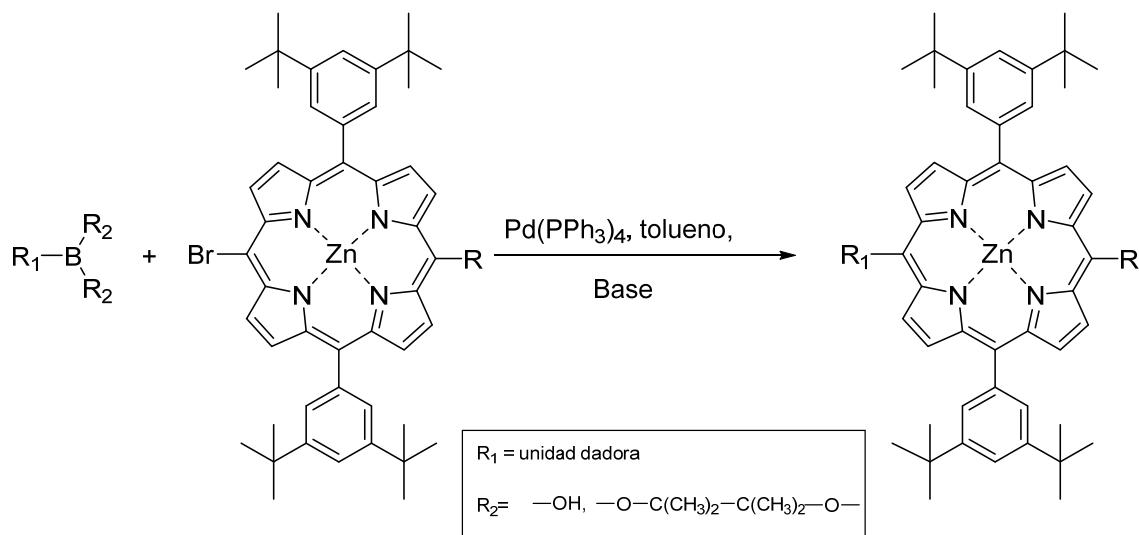
La síntesis del compuesto (**9**) se llevó a cabo por una reacción de tipo Wittig entre la sal de fosfonio (**7**) y el aldehído (**8**) preparado anteriormente. En primer lugar se hace reaccionar el compuesto (**7**) con *n*-BuLi para formar el correspondiente derivado organometálico de litio y a continuación, se adiciona el aldehído (**8**). El producto obtenido es el éster borónico (**9**). En la literatura se han descrito mejores resultados con este tipo de derivados en reacciones de Suzuki.

**Esquema 3.11.** Síntesis del producto (9).

3.4. Preparación del sistema que incluye la unidad dadora

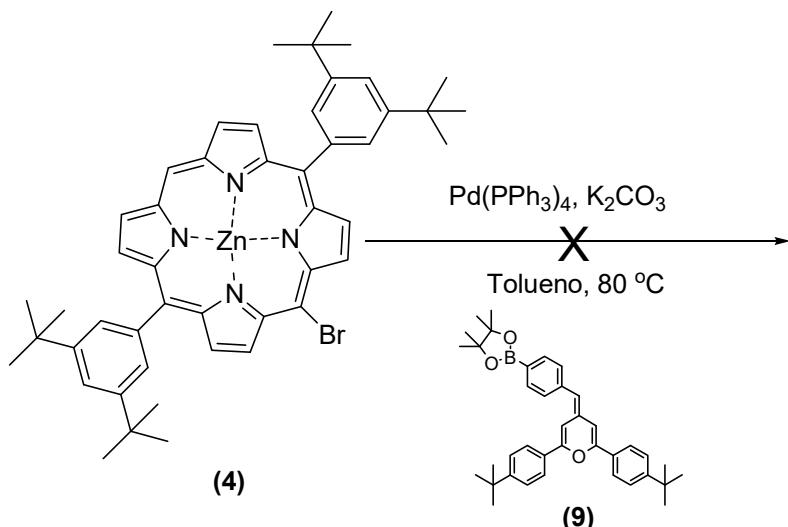
En primera instancia la ruta seguida para la obtención de estos sistemas, se basó en un acoplamiento carbono-carbono de tipo Suzuki,¹⁹ caracterizado por el uso de un catalizador de

paladio (0) y un derivado organometálico de boro en presencia de una base, siendo posible unir en una sola reacción el sistema 4H-piranilideno, con una porfirina monobromada.



Esquema 3.12. Reactivos y condiciones de las reacciones de Suzuki llevadas a cabo.

Con el fin de comprobar si esta estrategia resultaba adecuada para derivados de porfirina se hizo reaccionar, a pequeña escala, el compuesto (**9**) con la porfirina (**4**), obteniéndose una mezcla de varios subproductos, ninguno de los cuales correspondía al producto deseado.



Esquema 3.13. Reacción a pequeña escala.

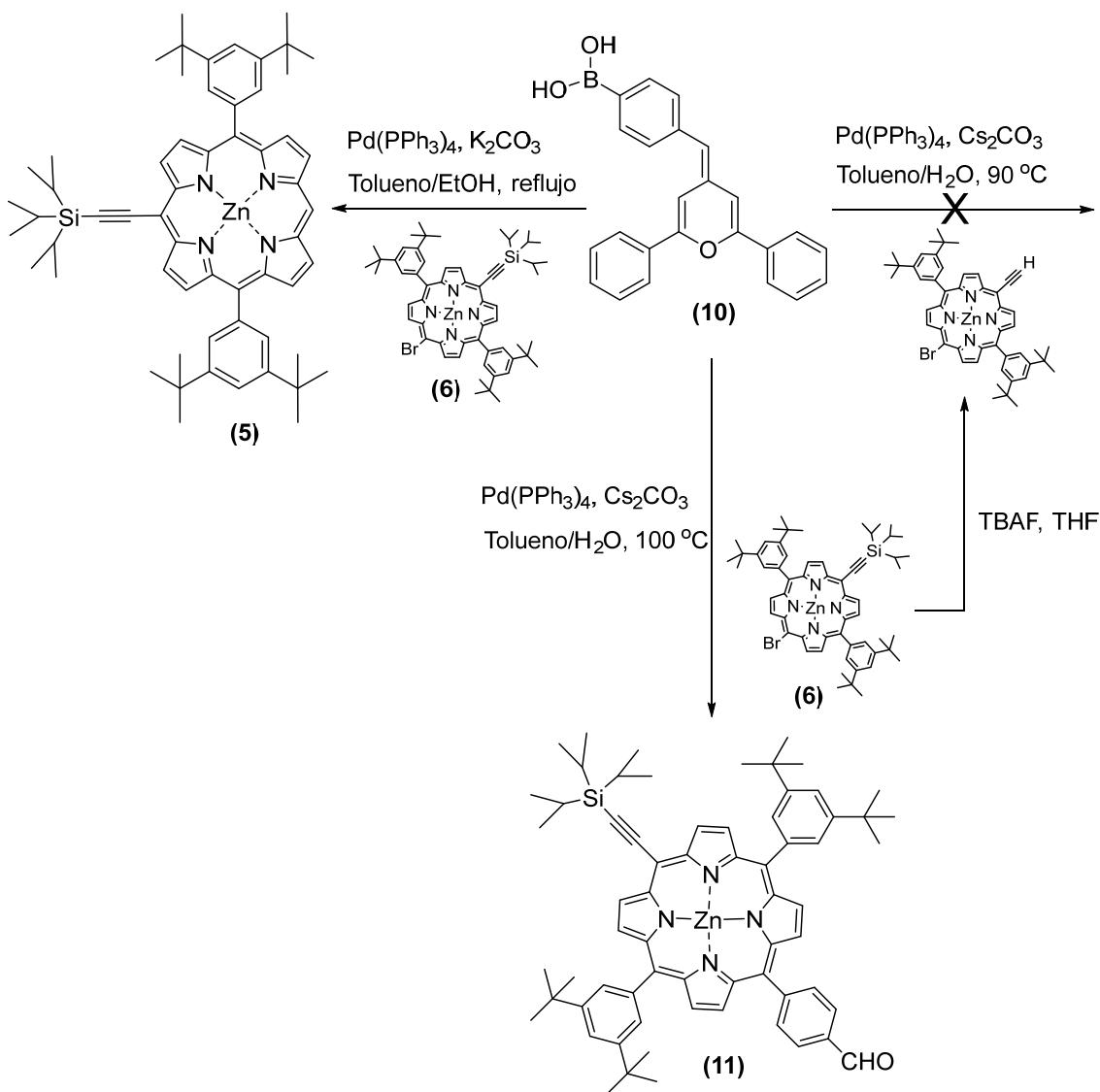
Por ello, se decidió cambiar las condiciones de reacción, empleando el ácido borónico (**10**), que ya había sido obtenido anteriormente de forma sencilla en el grupo de investigación.

Se hizo reaccionar la porfirina (**6**) con el derivado (**10**), en presencia del catalizador $Pd(PPh_3)_4$, empleando K_2CO_3 como base y una pequeña cantidad de etanol para facilitar la solubilidad de la base (esquema 3.14). De manera sorprendente, se obtuvo un producto mayoritario cuyo análisis por $^1\text{H-RMN}$ determinó que había tenido lugar la deshalogenación del

anillo de porfirina. Este comportamiento, aunque no es muy frecuente, se ha descrito en alguna ocasión como un proceso lateral en reacciones de Suzuki.

Siguiendo el esquema descrito anteriormente, se repitió la reacción usando carbonato de cesio (Cs_2CO_3) como base, y con H_2O como disolvente polar. Se disminuyó también la temperatura, a fin de evitar la reacción no deseada anterior. Sin embargo, en estas condiciones solo se pudo aislar el aldehído (**11**) (esquema 3.14.). Este comportamiento resultó inesperado y sorprendente, ya que nunca antes se había observado con anillos de 4*H*-piranilideno.

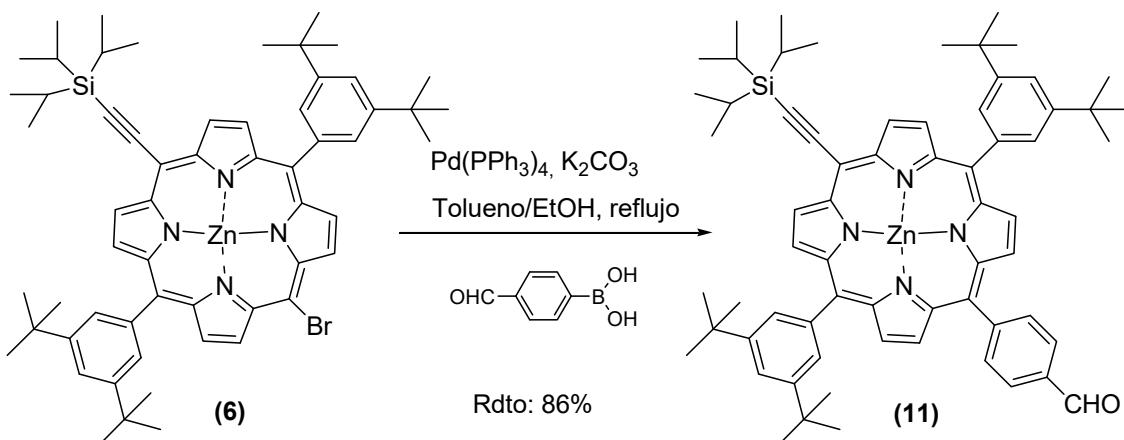
Por último se buscó una estrategia alternativa y para ello se eliminó previamente con fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) el grupo triisopropilsililo antes de llevar a cabo la reacción de acoplamiento con paladio. Sin embargo no fue posible obtener el compuesto deseado, probablemente debido a la gran insolubilidad del producto desililado.



Esquema 3.14. Reacciones de Suzuki llevadas a cabo con el compuesto **(10)**.

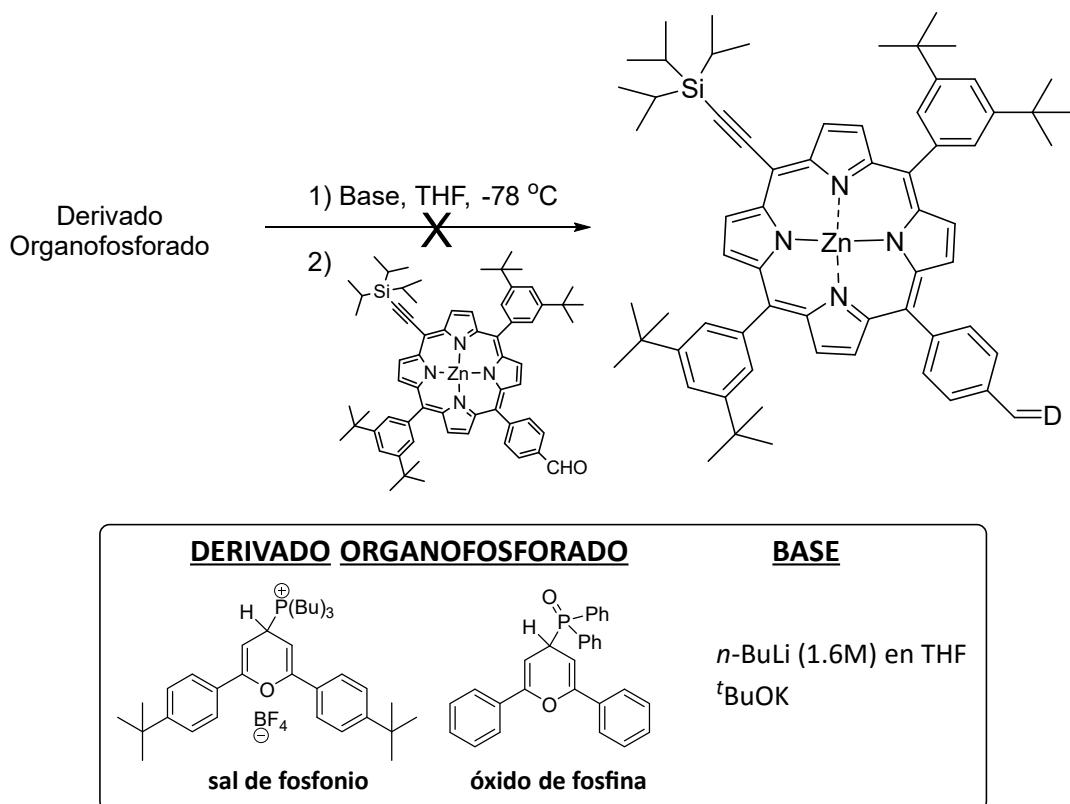
Debido a la imposibilidad de obtener un acoplamiento directo entre el sistema dador y la porfirina (**5**) se planteó una ruta alternativa, tal y como se muestra en el *esquema 3.15.*, para tratar de obtener el mismo producto en dos etapas: en primer lugar se prepararía el derivado (**9**), con un grupo formilo, para incorporar posteriormente el anillo de 4*H*-piranilideno.

Se preparó el compuesto (**11**) con un buen rendimiento, a partir de la porfirina (**6**) y ácido 4-formilfenilborónico, usando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador, K_2CO_3 como base y como disolvente una mezcla tolueno/etanol (5:1).²⁰



Esquema 3.15. Síntesis del producto (11).

Para finalizar se llevaron a cabo una serie de reacciones de tipo Wittig y Wittig-Horner con una estrategia similar a la empleada anteriormente en este Trabajo fin de Grado.

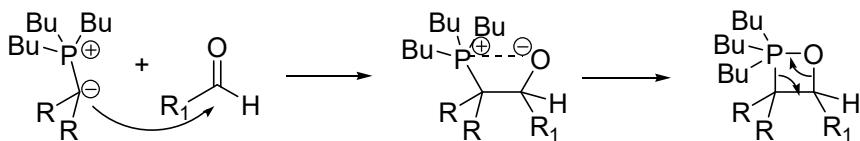


Esquema 3.16. Condiciones de las reacciones de tipo Wittig empleadas.

Se ensayaron todas las combinaciones posibles entre el derivado de fósforo y la base, tal y como se indica en el esquema 3.16. Sin embargo, en ninguno de los casos se observó la formación del doble enlace deseado, pudiéndose recuperar el producto de partida (**11**) por cromatografía en columna.

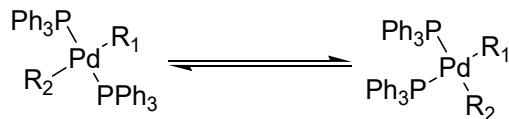
Al no poder obtener por ninguna de las vías el sistema planteado, nos llevó a reflexionar sobre qué aspectos podían influir de forma negativa en la formación de la molécula.

- Comenzando por la última de las reacciones descritas (esquema 3.16), es posible que el grupo $-CHO$ vea disminuido su carácter electrófilo, al encontrarse conjugado con el anillo de porfirina y recaer sobre él un exceso de la densidad electrónica de la porfirina. Si esto fuera así, el ataque nucleófilo del iluro de fosforo de la primera etapa se vería desfavorecido.



Esquema 3.17. Mecanismo de reacción Wittig.

- En las reacciones de acoplamiento de paladio que se han llevado a cabo, queda evidenciado que la reacción de acoplamiento de Suzuki sí puede tener lugar con derivados de porfirina (compuesto **(11)**) siempre y cuando haya un grupo atractor (en este caso un grupo formilo) en el derivado de boro. En algunos casos se han observado reacciones laterales no deseadas (deshalogenación), mientras que en otros no tiene lugar la reacción.
- La baja reactividad en la reacción de acoplamiento de Suzuki puede ser debida tanto a efectos estéricos como electrónicos. La presencia de grupos voluminosos como los *terc*-butilos (*t*Bu) sobre el anillo o los isopropilos (*i*Pr) sobre el triple enlace, pueden impedir la disposición en *cis* necesaria para que tenga lugar el ciclo catalítico.



Esquema 3.18. Isomerización del intermediario catalítico.

- Por otro lado, el fuerte carácter dador del anillo 4*H*-piranilideno puede desfavorecer su unión a una estructura, que como ya hemos comentado antes, alberga una gran densidad electrónica deslocalizada y por tanto una mayor aportación de la misma podría suponer una saturación del sistema. Además, por la experiencia del grupo con este tipo de moléculas, es conocida la inestabilidad de compuestos que contienen un grupo dador unido a un sistema π , sin ninguna unidad aceptora en la molécula.²¹

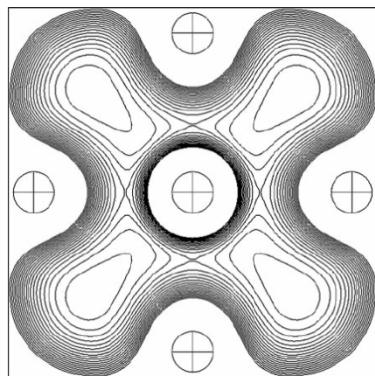


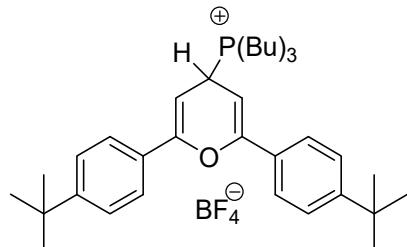
Figura 3.2. Distribución electrónica de carga de porfirinas metaladas.²²

El trabajo llevado a cabo durante este periodo no ha permitido obtener la molécula objetivo inicial, sin embargo nos ha permitido conocer mucho acerca de la reactividad y el comportamiento de este tipo de sistemas. Todo ello será de gran utilidad para la propuesta de una ruta de síntesis más eficiente y con más probabilidades de éxito.

4. Parte experimental

4. Parte experimental

Tetrafluoroborato de tributil(2,6-bis(4-terc-butilfenil)-4H-piran-4-il)fosfonio (7)



Sobre una disolución de 1,211 g (2,803 mmol) de 2,6-bis(4-terc-butilfenil) pirilio en 8 mL de acetonitrilo anhidro, se adicionan bajo atmósfera inerte 0,746 mL (3,083 mmol) de tributilfosfina y se dejan reaccionar durante 2 horas a 25 °C.

Transcurrido dicho tiempo, se añade gota a gota sobre éter enfriado a 0 °C observándose una turbidez y posteriormente un precipitado blanco lechoso. Se deja en la nevera toda la noche y el precipitado se aísla por filtración obteniendo 1,664 g de un sólido blanco fino. (Rdto.: 92%)

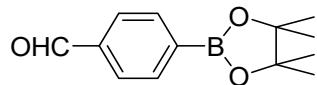
Peso molecular (g/mol): 648,64.

¹H-RMN (300Hz, acetona d-6) δ (ppm): 7,78 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 4H), 7,54 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 4H), 5,81 (dd, $J = 5,0, 2,7$, 2H), 4,69 (dd, $J = 13,6, 5,0, 1\text{H}$), 2,65 -2,52 (m, 6H), 1,88 -1,74 (m, 6H), 1,52 (m, $J = 7,3\text{Hz}$, 6H), 0,93 (t, $J = 7,3\text{Hz}$, 9H).

¹³C-RMN (400Hz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 154,7 (d, $J = 8,3\text{Hz}$), 153,9, 130,91 (d, $J = 3,4\text{Hz}$), 126,4, 125,8, 89,81 (d, $J = 6,6\text{Hz}$), 35,3, 31,5, 24,7 (d, $J = 14,8\text{Hz}$), 24,3 (d, $J = 5,0\text{Hz}$), 17,2 (d, $J = 44,4$ Hz), 13,6.

³¹P-RMN (300Hz, acetona d-6) δ (ppm): 34,03 (s, 1P).

4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborato-2-il)benzaldehido (8)



Se disuelven 1,50 g (10 mmol) de ácido *p*-formilfenilborónico y 1,18 g (10 mmol) de pinacol en 150 mL tolueno anhidro y se deja reaccionar a refljo y en atmósfera inerte durante 16 horas. La reacción se sigue por cromatografía de capa fina usando como eluyentes hexano/AcOEt (9:1).

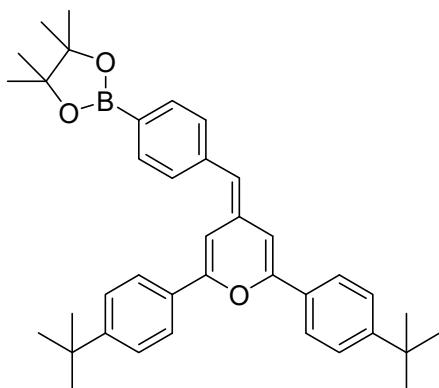
La reacción se deja enfriar y se evapora a presión reducida obteniéndose 2,287 g de un sólido blanco puro. (**Rdto.: 99%**)

Peso molecular (g/mol): 232,08.

¹H-RMN (300Hz, CDCl₃) δ (ppm): 10,05 (s, 1H), 7,96 (d, J=8,1Hz, 2H), 7,86 (d, J=8,1Hz, 2H), 1,36 (s, 12H).

¹³C-RMN (400Hz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 188,3, 133,8, 130,9, 124,4, 80,0, 20,6.

2-(4-((2,6-bis(4-tercbutilfenil)-4H-piran-4-ilidenmetil)fenil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborato (9)



En un matraz de dos bocas se disuelven 319,0 mg (0,539 mmol) de (**7**) en 5,1 mL de THF anhidro bajo atmósfera inerte. La reacción se enfria a -80 °C, se adicionan 0,337 mL (0,539 mmol) de BuLi (1,6 M) y se agita durante 15 minutos para que se forme el derivado organolitiado (verde oscuro). Una vez formado se añaden 114,2 mg (0,539 mmol) de (**8**) disueltos en 1 mL de THF anhidro, observándose un cambio a anaranjado. Se deja reaccionar durante 3 horas a -80 °C, al cabo de las cuales se deja reaccionando 1 hora a temperatura ambiente. La reacción se puede seguir por cromatografía de capa fina de alúmina usando como eluyentes hexano/AcOEt (9:1).

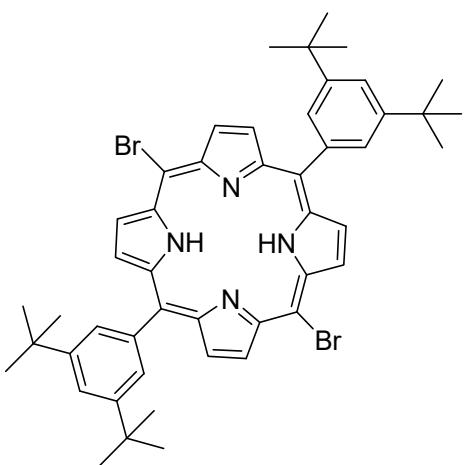
Se evapora el crudo a presión reducida y el producto es purificado por cromatografía en columna de alúmina utilizando como eluyente hexano/AcOEt (9:1), obteniéndose 67,8 mg de un aceite anaranjado. (**Rdto.: 22%**)

Peso molecular (g/mol): 560,57.

¹H-RMN (300Hz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 7,72 (m, 6H), 7,48 (m, 4H), 7,40 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,03 (d, J = 1,7Hz, 1H), 6,43 (d, J = 1,7Hz, 1H), 5,93 (s, 1H), 1,36 (m, 32H).

¹³C-RMN (300Hz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 153,6, 153,4, 153,1, 151,7, 142,2, 135,4, 131,2, 131,0, 131,0, 127,5, 126,2, 125,2, 124,9, 113,9, 108,4, 101,9, 84,2, 35,2, 31,6, 31,5, 25,3.

H.R.M.S. (ESI⁺) m/z: Calculada para [C₃₈H₄₆BO₃]⁺: 561,3541, encontrada: 561,3514.

5,15-dibromo-10,20-bis(3,5-ditercbutilfenil) porfirina (3)

Se disuelven 67,3 mg (0,098 mmol) de 5,15-bis(3,5-ditercbutilfenil) porfirina, en 25 mL de CHCl₃, se adicionan 510 μL de piridina y se añaden 39,41 mg (0,222 mmol) de N-bromosuccinimida (NBS). Se deja reaccionar a 0 °C durante 20 minutos, siguiendo la reacción por cromatografía de capa fina usando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (75:25).

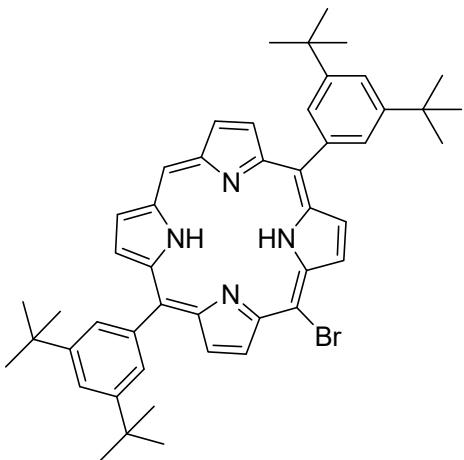
Una vez terminada se evapora el disolvente a presión reducida y se lava el sólido en primer lugar con MeOH y a continuación con Hexano. Se obtienen 69,4 mg de un sólido púrpura. (Rdto.: 84%)

Peso molecular (g/mol): 844,76.

¹H-RMN (300Hz, CHCl₃) δ (ppm): 9,67(d, *J* = 4,8Hz, 4H), 8,92 (d, *J* = 4,9 Hz, 4H), 8,07 (d, *J* = 1,8 Hz, 4H), 7,87 (t, *J* = 1,8 Hz, 2H), 1,59 (s, 36H), -2,63 (s, 2H).

M.S. (MALDI⁺, Ditranol) m/z: 845,6 [M+H]⁺.

Debido a la escasa solubilidad del compuesto en los disolventes deuterados habituales, no ha podido obtenerse el espectro de ¹³C-RMN.

5-bromo-10,20-bis(3,5-ditercbutilfenil) porfirina (2)

Se disuelven 447,6 mg (0,651mmol) de 5,15-bis(3,5-di-*terc*-butilfenil) porfirina en 225 mL de CH₂Cl₂ a -20 °C. A continuación, se adiciona gota a gota una disolución de 104 mg (0,586 mmol) de *N*-bromosuccinimida (NBS) en CH₂Cl₂ (25 mL), haciendo uso de un embudo de adición. La reacción se lleva a cabo en oscuridad (tapando el matraz con papel de aluminio) y se sigue por ¹H-RMN y cromatografía de capa fina de alúmina, usando como eluyentes hexano/CH₂Cl₂ (7:3). A cabo de 3 horas y 30 minutos se detiene la reacción añadiendo acetona.

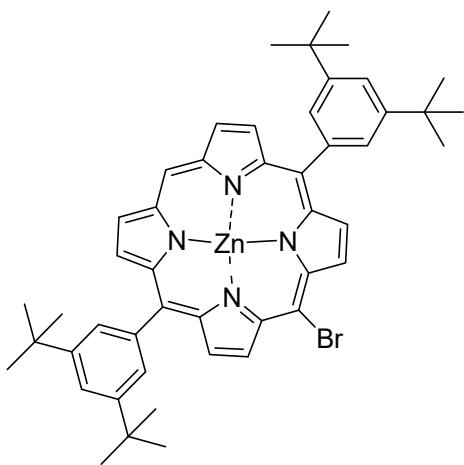
Se evapora el crudo a presión reducida y el producto se purifica por cromatografía en columna de silicagel utilizando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (98:2). Finalmente se obtienen 220,8 mg de un sólido granate (**Rdto.: 49%**).

Peso molecular (g/mol): 765,86.

¹H-RMN (300Hz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 10,22(s, 1H), 9,77(d, *J* = 4,8Hz, 2H), 9,34 (d, *J* = 4,6Hz, 2H), 9,03 (d, *J* = 4,6Hz, 2H), 9,01 (d, *J* = 4,8Hz, 2H), 8,10 (d, *J* = 1,8Hz, 4H), 7,89 (t, *J* = 1,8Hz, 2H), 1,57 (s, 36H), -2,98 (s, 2H).

¹³C-RMN (300Hz, CDCl₃) δ(ppm): 149,0, 140,0, 132,3, 131,5, 131,0, 130,0, 121,7, 121,3, 105,4, 103,4, 35,0, 31,7.¹¹

5-bromo-10,20-bis(3,5-ditercbutilfenil) porfirina zinc(II) (4)



En un matraz de 250 mL se disuelven 294 mg (0,384mmol) de (**2**) en 50 mL de CHCl₃ y 10 mL de MeOH. Se adicionan 600 mg (2,733mmol) de Zn(AcO)₂ y se deja reaccionar a 25 °C durante 4 horas, siguiendo la reacción por cromatografía de capa fina usando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (7:3).

Se evapora el crudo a presión reducida y a continuación se purifica por cromatografía en columna de silicagel utilizando como eluyente CH₂Cl₂. Se obtienen 298,6 mg de un sólido granate (**Rdto.: 94%**).

Peso molecular (g/mol): 829,2464.

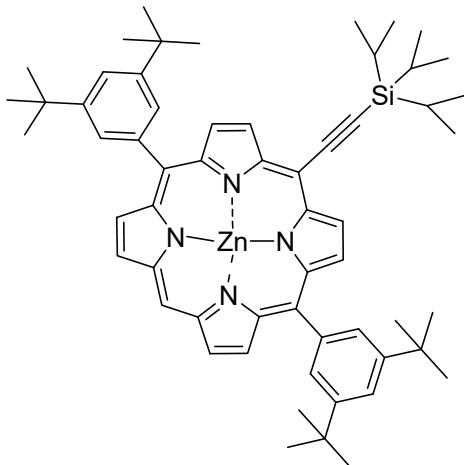
IR KBr cm⁻¹: 1588 (C=C)

¹H-RMN (300Hz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 10,27(s, 1H), 9,83(d, J = 4,7Hz, 2H), 9,41 (d, J = 4,5Hz, 2H), 9,11 (d, J = 4,6Hz, 2H), 9,09 (d, J = 4,7Hz, 2H), 8,10 (d, J = 1,8Hz, 4H), 7,88 (t, J = 1,8Hz, 2H), 1,57 (s, 36H).

¹³C-RMN (300Hz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 151,0, 150,0, 149,4, 142,3, 133,2, 132,1, 130,5, 121,9, 121,5, 106,4, 35,5, 32,1.

M.S. (MALDI⁺, Ditranol) m/z: 829,7 [M+H]⁺, 749,7 [M+H-Br]⁺.

5,15-bis(3,5-ditercbutilfenil)- 10-triisopropilsilacetilen porfirina zinc(II) (5)



Se disuelven 285 mg (0,34mmol) de (**4**), 8,59 mg (45,1μmol) de CuI y 27,31 mg (38,9μmol) de Pd(PPh₃)₂Cl₂ en 100 mL de tolueno anhidro y 18,05 mL de trietilamina (TEA) previamente desoxigenados, bajo atmósfera inerte. Se adicionan 1,55 mL (6,87mmol) de triisopropilsilacetileno con jeringuilla y se deja reaccionar bajo oscuridad a temperatura ambiente durante 45 minutos. La reacción se sigue por cromatografía de capa fina usando como eluyentes hexano/CH₂Cl₂ (6:4).

El producto se purifica por cromatografía en columna de silicagel utilizando como eluyente hexano y hexano/CH₂Cl₂ (8:2), obteniéndose 253,5 mg de un sólido púrpura (**Rdto.: 80%**).

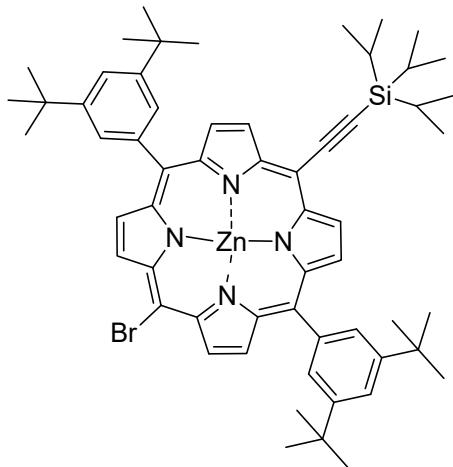
Peso molecular (g/mol): 930,71.

IR KBr cm⁻¹: 2140 (C≡C)

¹H-RMN (300Hz, CD₂Cl₂) δ(ppm): 10,25 (s, 1H), 9,86 (d, J=4,6Hz, 2H), 9,39 (d, J=4,5Hz, 2H), 9,08 (d, J=4,6Hz, 2H), 9,07 (d, J=4,5Hz, 2H), 8,10 (d, J=1,8Hz, 4H), 7,88 (t, J=1,8Hz, 2H), 1,57 (s, 36H), 1,46 (m, 21H).

¹³C-RMN (300Hz, CD₂Cl₂) δ(ppm): 152,7, 151,4, 150,1, 149,5, 141,9, 133,7, 133,3, 132,4, 131,4, 130,3, 123,5, 121,8, 110,0, 98,5, 35,5, 32,1, 19,5, 12,5.

M.S. (MALDI⁺, Ditranol) m/z: 929,5 [M+H]⁺.

20-bromo-5,15-bis(3,5-ditercbutilfenil)-10-triisopropilsililacetilen porfirina zinc(II) (6)

Sobre una disolución de 253,5 mg (0,272mmol) de (**5**) en 50 mL de CHCl₃ anhidro y bajo atmósfera inerte, se adicionan 10 mL de piridina y se borbotea Ar durante 10 minutos, para desoxigenar los disolventes. Por último se añaden 57,61 mg (0,324mmol) de NBS y se deja reaccionar a temperatura ambiente, bajo atmosfera inerte, durante 45 minutos. La reacción se sigue por cromatografía de capa fina usando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (7:3).

El producto se purifica por cromatografía en columna de silicagel utilizando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (8:2). Se obtienen 206,6 mg de un sólido púrpura (**Rdto.: 75%**).

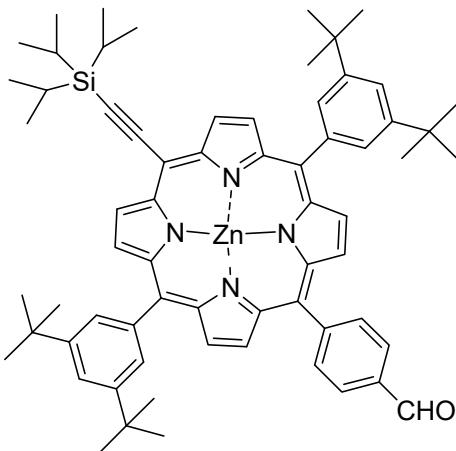
Peso molecular (g/mol): 1009,61.

IR KBr cm⁻¹: 2134 (C≡C).

¹H-RMN (400Hz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9,75 (d, *J* = 4,7Hz, 2H), 9,70 (d, *J* = 4,7Hz, 2H), 8,96 (d, *J* = 4,7 Hz, 2H), 8,94 (d, *J* = 4,7Hz, 2H), 8,08 (d, *J* = 1,8 Hz, 4H), 7,86 (t, *J* = 1,8 Hz, 2H), 1,55 (s, 36H), 1,44 (m, 21H).

¹³C-RMN (300Hz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 153,5, 151,8, 151,0, 149,8, 149,4, 141,8, 134,0, 133,8, 133,2, 131,6, 130,3, 124,4, 121,8, 110,1, 106,4, 98,6, 35,5, 32,0, 19,4, 12,5.

M.S. (MALDI⁺, Ditranol) m/z: 1008,5 [M]⁺.

20-formilfenil-5,15-bis(3,5-ditertbutilfenil) -10-triisopropilsililacetileno porfirina zinc(II) (7)

Se disuelven 50 mg (0,049 mmol) de (**6**), 36,75 mg de ácido *p*-formilfenilborónico (0,245 mmol), 67,72 mg (0,490 mmol) de K₂CO₃ y 5,66 mg (0,005 mmol) de Pd(PPh₃)₄, bajo atmósfera de Ar, en 30 mL de tolueno/EtOH (5:1), previamente desoxigenado. Se deja reaccionar a refluro y atmósfera inerte durante 16 horas en oscuridad, controlando la reacción por cromatografía de capa fina usando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (6:4).

Una vez terminada, se evaporan los disolventes a presión reducida. El crudo sólido es redissuelto en CH₂Cl₂ y lavado con H₂O desionizada (2 × 20ml). Se seca con Na₂SO₄ y se evapora a presión reducida.

El producto se purifica por cromatografía en columna de silicagel (no flash) utilizando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (1:1). Se obtienen 43,7 mg de un sólido morado. (**Rdto.: 86%**)

Peso molecular (g/mol): 1034,82.

IR KBr cm⁻¹: 2134 (C≡C), 1704 (C=O).

¹H-RMN (300Hz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 10,37 (s, 1H), 9,86 (d, J = 4,6 Hz, 2H), 9,07 (d, J = 4,6 Hz, 2H), 8,97 (d, J = 4,7 Hz, 2H), 8,85 (d, J = 4,7Hz, 2H), 8,41 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 8,28 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 8,10 (d, J = 1,8Hz, 4H), 7,89 (t, J = 1,8 Hz, 2H), 1,57 (s, 36H), 1,49 (m, 21H).

¹³C-RMN (300Hz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 192,9, 153,2, 151,4, 151,0, 149,7, 149,7, 149,5, 141,9, 136,2, 135,5, 133,9, 133,1, 132,1, 131,5, 130,2, 128,3, 124,2, 121,9, 121,3, 109,9, 100,8, 98,8, 35,5, 32,0, 19,5, 12,5.

H.R.M.S. (ESI⁺) m/z: Calculada para [C₆₆H₇₇N₄OSiZn]⁺: 1033,5152, encontrada: 1033,5083. Calculada para [C₆₆H₇₆N₄NaOSiZn]⁺: 1055,4972, encontrada: 1055,4926.

5. Formación académica

5. Formación académica

Durante el transcurso de este Trabajo Fin de Grado, he podido desarrollar y aprender numerosos conocimientos y técnicas relacionadas con el laboratorio de química orgánica, con gran valor académico y formativo, que supondrán una ampliación de mis habilidades tanto a nivel curricular, como a la hora de realizar mis estudios de postgrado. Algunos de estos conocimientos adquiridos son:

- Experiencia en un laboratorio de investigación en química orgánica, sobre todo en el ámbito de síntesis, con diferentes tipos reacciones: a baja temperatura, en atmósfera inerte, bajo oscuridad, transferencia vía cánula, etc. Técnicas de aislamiento y purificación como la extracción líquido-líquido, columna cromatográfica de MPLC o TLC, separación por centrífuga, recristalización, etc.; o procedimientos cotidianos como evaporación a baja presión o destilación por ejemplo.
- Procedimientos de caracterización mediante técnicas espectroscópicas comunes, como Resonancia Magnética Nuclear de protón, carbono, experimentos bidimensionales; Espectroscopia de Masas y Espectroscopia Infrarroja. Patrones de preparación de muestras, como tubos de RMN o pastillas de KBr (IR) y uso del software adecuado para el análisis y procesado de los espectros obtenidos (Mestre Nova, Data Análisis)
- Pautas y programas necesarios para la búsqueda y obtención de literatura de referencia, necesaria para la síntesis de compuestos. Además del manejo adecuado de programas informáticos de carácter científico de gran utilidad, entre los que cabe destacar ChemDraw, Origin, etc.
- También he podido practicar mi capacidad en la resolución de problemas y ampliar mis conocimientos a la hora de proponer nuevas rutas sintéticas, principalmente en sistemas conjugados.

6. Conclusiones

6. Conclusiones

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

- Se han sintetizado y caracterizado varios derivados de porfirina con potencial aplicación en celdas solares sensibilizadas por un colorante (DSSCs) y que incorporan un triple enlace protegido con un grupo triisopropilo (TIPS).
- La introducción del grupo protector triisopropilo en el espaciador afecta probablemente a la reactividad de los derivados de porfirina, especialmente en las reacciones de acoplamiento con paladio (Suzuki).
- No se ha conseguido introducir de manera eficiente el grupo *4H*-piranilideno sobre el anillo de porfirina, consecuencia del enorme carácter dador de dicho grupo, así como a la aromaticidad del macrociclo.
- Ha sido posible llevar a cabo el acoplamiento de Suzuki entre una porfirina y derivados de boro con grupos ligeramente atractores (formilo), lo cual indica que se trata de una reacción que depende fuertemente del carácter electrónico de los reactivos.
- No ha sido posible llevar a cabo reacciones de tipo Wittig con aldehídos conjugados con el anillo de porfirina y el correspondiente derivado organofosforado (sales de fosfonio y óxido de fosfina) que contiene el anillo de *4H*-piranilideno.
- En algunos casos la reacción de acoplamiento de Suzuki ha dado lugar a reacciones inesperadas, destacando la deshalogenación del anillo de porfirina.

7. Bibliografía

7. Bibliografía

1. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. C. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6595-6663.
2. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382-6390.
3. M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer and M. Graetzel, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 6298-6305.
4. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli and U. Rothlisberger, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, 242-247.
5. Z. Fan, K. Sun and J. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 18809-18828.
6. A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Science*, **2011**, *334*, 629-634.
7. R. Andreu, L. Carrasquer, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, N. Martínez de Baroja, R. Alicante, B. Villacampa and M. Allain, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 6647-6657.
8. R. Pérez-Tejada, N. Martínez de Baroja, S. Franco, L. Pellejà, J. Orduna, R. Andreu and J. Garín, *Dyes Pigm.*, **2015**, *123*, 293-303.
9. J. M. Andres-Castan, S. Franco, B. Villacampa, J. Orduna and R. Perez-Tejada, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 106706-106709.
10. R. Pérez-Tejada (resultados no publicados).
11. C.-H. Lee and J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 11427-11440.
12. A. Kato, R. D. Hartnell, M. Yamashita, H. Miyasaka, K.-i. Sugiura and D. P. Arnold, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2004**, *8*, 1222-1227.
13. T. S. Balaban, R. Goddard, M. Linke-Schaetzel and J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4233-4239.
14. F. Odobel, S. Suresh, E. Blart, Y. Nicolas, J.-P. Quintard, P. Janvier, J.-Y. Le Questel, B. Illien, D. Rondeau, P. Richomme, T. Haupl, S. Wallin and L. Hammarstrom, *Chem. - Eur. J.*, **2002**, *8*, 3027-3046.
15. Y. Liu, H. Lin, J. T. Dy, K. Tamaki, J. Nakazaki, D. Nakayama, S. Uchida, T. Kubo and H. Segawa, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4010-4012.
16. C. W. Lee, H. P. Lu, C. M. Lan, Y. L. Huang, Y. R. Liang, W. N. Yen, Y. C. Liu, Y. S. Lin, E. W. G. Diau and C. Y. Yeh, *Chem. - Eur. J.*, **2009**, *15*, 1403-1412.
17. R. Pérez-Tejada, L. Pellejà, E. Palomares, S. Franco, J. Orduna, J. Garín and R. Andreu, *Org. Electron.*, **2014**, *15*, 3237-3250.
18. Z. Mahmood, K. Xu, B. Kucukoz, X. Cui, J. Zhao, Z. Wang, A. Karatay, H. G. Yaglioglu, M. Hayvali and A. Elmali, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 3036-3049.
19. T. Ishiyama, M. Murata and N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508-7510.
20. T. Wei, X. Sun, X. Li, H. Ågren and Y. Xie, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 21956-21965.
21. R. Pérez-Tejada. Diseño, síntesis y estudio de nuevos sistemas push-pull para su aplicación en dispositivos solares. Tesis Doctoral, febrero **2016**.
22. M. Causa, M. D'Amore, C. Garzillo, F. Gentile and A. Savin, *Struct. Bonding.*, **2013**, *150*, 119-142.