

Nuevos colorantes orgánicos basados en la plataforma calixareno para su aplicación en celdas solares



Martín Castillo Vallés

Trabajo Fin de Grado

Departamento de Química Orgánica

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

Junio 2014

Índice

Resumen	
1.- Introducción	1
2.- Objetivos	4
3.- Discusión de resultados	6
3.1.- Preparación de sistemas D- π -A basados en la plataforma calixareno.....	6
3.2.- Propiedades ópticas lineales	11
3.3.- Propiedades electroquímicas	12
4.- Experimental	14
5.- Conclusiones	24
6.- Bibliografía	25
7.- Anexos	27
7.1.- Instrumentación	27
7.2.- Espectros y gráficos	28

Resumen

La energía solar es una alternativa al empleo de combustibles fósiles para la obtención de energía. El aprovechamiento de la energía procedente del Sol permite reducir el consumo de combustibles fósiles así como disminuir el impacto ecológico. Los avances tecnológicos desarrollados en los últimos tiempos han permitido que la energía solar fotovoltaica sea competitiva con las fuentes de obtención de energía convencionales.

Las celdas solares de tipo Grätzel o Dye-Sensitized-Solar-Cells, compuestas por un semiconductor cristalino, un colorante orgánico y un mediador redox, presentan unas propiedades físicas, electroquímicas y de procesabilidad que las convierten en una vía alternativa a los paneles de silicio, caros y poco procesables. Los sistemas con estructura Dador- π -Aceptor (D- π -A) son los colorantes sensibilizadores sin metal más comunes que se caracterizan por sus altos valores de coeficiente de extinción molar, su preparación relativamente simple, su bajo coste y a que son respetuosos con el medio ambiente, dada la ausencia de átomos metálicos en su estructura.

El presente Trabajo Fin de Grado tiene como objetivo la síntesis de derivados del 4-*terc*-butil-calix[4]areno mono y disustituidos por un colorante que está formado por una unidad de triarilamina como dador, un anillo de tiofeno como espaciador π -conjugado y un grupo cianoacético como unidad aceptora. Se han estudiado las propiedades físicas de los sistemas D- π -A preparados con objeto de determinar su potencial aplicación en celdas solares de tipo Grätzel.

Abstract

Solar energy is an alternative to the use of fossil fuels to produce of energy. This energy source allows to both reduce the consume of fossil fuels and decrease the environmental impact. Technological advances developed in the last years have enabled photovoltaic energy to be competitive with the conventional sources of energy.

Grätzel solar cells or Dye-Sensitized-Solar-Cells, composed of a semiconductor, an organic dye and a redox mediator present physical and electrochemical properties that convert them into an alternative way to the solar cells based on silicium. Donor- π -Acceptor (D- π -A) structured systems are the most common non-metal sensitizer dyes due to their high molar extinction coefficient, their simple preparation, their low cost and their environmentally friendly properties.

This Final Project has the aim to prepare 4-*tert*-butyl-calix[4]arene derivatives mono and di substituted by a dye formed by a triarylamine unit as donor, a thiophene ring as π -conjugated spacer and a cyanoacetic group as acceptor unit, as well as the study of the physical properties of the prepared D- π -A systems to determine their applicability in Dye-Sensitized-Solar-Cells.

1.- INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El Sol es una fuente de energía renovable y la energía solar se presenta como alternativa al empleo de combustibles fósiles para la obtención de energía. El aprovechamiento de ésta debe conducir a una disminución del consumo de combustibles fósiles, que se traduce en un menor impacto ecológico.

Gracias a los importantes avances tecnológicos que se han conseguido en los últimos tiempos, el coste de producción de la energía solar fotovoltaica se ha reducido de manera constante, de modo que actualmente esta forma de generación de energía eléctrica es competitiva frente a las fuentes convencionales^[1].

En la actualidad, la obtención de energía solar fotovoltaica se encuentra dominada por el empleo de paneles de silicio monocristalino ultrapuro. Este tipo de celdas solares fotovoltaicas son capaces de alcanzar eficiencias del 20% y presentan una gran durabilidad. Sin embargo, esta tecnología conlleva algunos inconvenientes: la cantidad reducida de paneles silicio monocristalino del grosor y pureza necesarios que puede fabricarse, el alto coste de producción y la baja procesabilidad de este tipo de celdas debido a su escasa flexibilidad y elasticidad.

Como alternativa a las celdas solares fotovoltaicas de silicio se encuentran las celdas solares orgánicas^{[2][3]}. Presentan múltiples ventajas, entre las que destacan una buena procesabilidad, un coste de producción significativamente inferior, la posibilidad de modulación de las propiedades electroópticas de la celda a partir de síntesis química (valor de coeficiente de extinción molar, control de la longitud de onda de absorción) y una buena estética. Sin embargo, presentan inconvenientes tales como bajas eficiencias y modestas durabilidades.

Existe una tercera alternativa de celdas híbridas: las celdas de tipo Grätzel (en honor a su inventor) o Dye-Sensitized-Solar-Cells (DSSCs)^{[4][5]}. Este tipo de celdas solares están compuestas por un semiconductor cristalino altamente poroso, típicamente TiO_2 , sobre el cual es posible anclar una gran cantidad de colorante orgánico. El semiconductor con el colorante anclado (fotoelectrodo) se encuentra interpenetrado por un electrolito (mediador redox) que lo conecta con un electrodo de platino (contraelectrodo). La conexión de los dos electrodos cierra el circuito eléctrico.

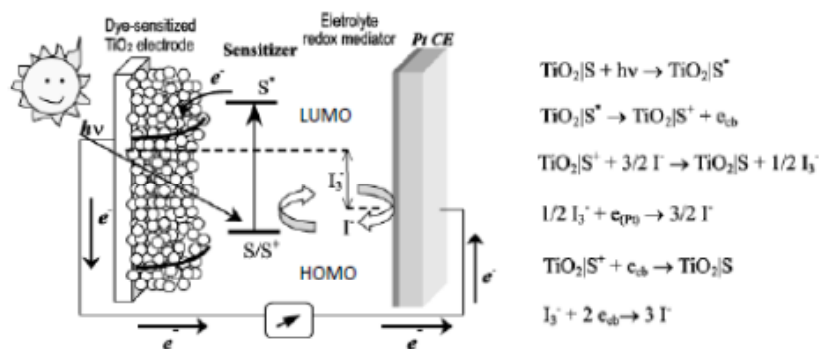


Figura 1.1. Funcionamiento de celdas solares de tipo Grätzel.

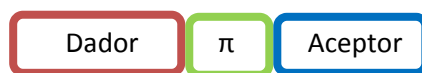
El funcionamiento de estas celdas solares es el siguiente: la radiación que incide sobre el fotoelectrodo es absorbida por el colorante, que es capaz de transferir electrones hacia el TiO₂ a partir de su estado excitado. Las nanopartículas de óxido de titanio transfieren los electrones hasta el sustrato conductor, que se encuentra conectado al contraelectrodo. Los electrones que llegan al contraelectrodo de platino reducen el I₃⁻ a I⁻, que a su vez se reoxida regenerando el colorante para iniciar un nuevo ciclo. De esta forma estos dispositivos son capaces de generar energía eléctrica a partir de radiación solar mediante transformaciones químicas no permanentes (Figura 1.1).

Es necesario que los compuestos preparados cumplan unas condiciones termodinámicas para que puedan ser aplicados en DSSCs. Estas exigencias se aplican a los valores redox de los orbitales HOMO y LUMO. Para que la transferencia de electrones entre el estado excitado del colorante y el óxido de titanio y entre el yoduro y el estado fundamental del colorante oxidado se produzcan, es preciso que el valor redox del HOMO se encuentre por debajo del valor para el par redox I⁻/I₃⁻ (+0,40 V) y que el valor redox del LUMO se encuentre por encima del valor para la banda de conducción del TiO₂ (-0,50 V)^[6].

Si las moléculas preparadas cumplen estas condiciones, son susceptibles de ser utilizadas en celdas solares de tipo Grätzel.

El estudio y desarrollo de celdas Grätzel tiene como principales objetivos la optimización del semiconductor cristalino, el colorante y el electrolito. Una publicación reciente^[7] ha reportado el mejor resultado obtenido con este tipo de celdas. En este artículo, Grätzel y sus colaboradores han presentado una celda híbrida con la que se obtiene una eficiencia del 13% empleando TiO₂ como semiconductor cristalino, una porfirina como colorante y mediadores redox basados en cobalto.

En la última década, se han sintetizado multitud de colorantes sensibilizadores con estructura *Dador-espaciador π-Aceptor* (D- π -A)^[8] (Esquema 1.1). Este tipo de moléculas poseen un grupo dador y un grupo aceptor de densidad electrónica unidos mediante un espaciador con enlaces π conjugados. Esta estructura molecular permite que tenga lugar una transferencia de carga intramolecular entre el fragmento dador y el aceptor, de forma que se facilita la transferencia de electrones entre el colorante y el semiconductor cristalino, TiO₂. Los sistemas D-π-A son los colorantes sensibilizadores sin metal más comunes debido a sus altos valores de coeficiente de extinción molar, su preparación simple, su bajo precio y a que son respetuosos con el medio ambiente debido a la ausencia de átomos metálicos en la estructura molecular.



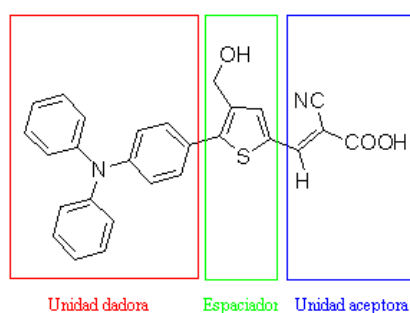
Esquema1.1.Estructura de los sistemas D-π-A.

La trifenilamina es una *unidad dadora* ampliamente estudiada^{[9][10]} y se han sintetizado numerosos colorantes sensibilizadores que incorporan este resto en su estructura^{[11][12][13]}. Esto es debido a su buena capacidad dadora y transportadora de electrones, así como su estabilidad.

Como se ha comentado anteriormente, es necesario incorporar en la molécula un *espaciador* que una, mediante un sistema π-conjugado, las unidades dadora y aceptor. El incremento de

la conjugación π del espaciador se traduce en una disminución de la diferencia energética entre los orbitales frontera HOMO y LUMO. Los anillos heteroaromáticos se muestran como buenos espaciadores conjugados dado que combinan adecuadas propiedades de transferencia de carga con altas estabilidades térmicas. De esta manera, el espaciador conjugado escogido para la preparación del colorante sensibilizador fue el tiofeno^[14].

El colorante debe anclarse fuertemente al TiO_2 , de forma que se produzca una transferencia efectiva de electrones desde su estado excitado hacia el óxido de titanio. De este modo, es necesario que la molécula incluya un grupo de anclaje apropiado. Habitualmente este grupo se encuentra en la *unidad aceptora*, favoreciendo la transferencia electrónica entre el colorante y el semiconductor. No se han estudiado demasiadas unidadesceptoras y actualmente los mejores resultados de eficiencia se han obtenido con derivados del ácido cianoacético. Por todo ello ésta será la unidad empleada en este Trabajo Fin de Grado^[15].



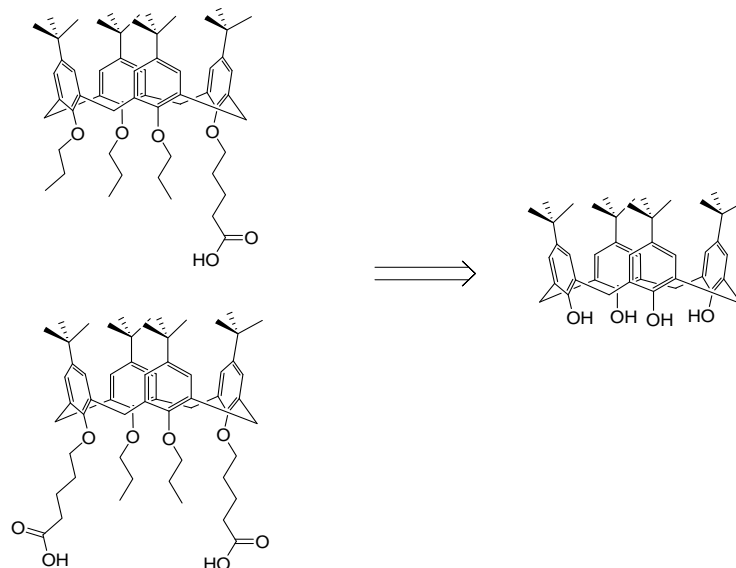
Esquema 1.2. Estructura del sistema D- π -A.

En la literatura se ha descrito que la incorporación de un grupo voluminoso dificulta la formación de agregados moleculares que disminuyen las eficiencias de las celdas solares de tipo Grätzel. Además, existen estudios que indican que moléculas que incorporan dos sistemas D- π -A pueden presentar eficiencias superiores^[16].

2.- OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Para la realización de este Trabajo Fin de Grado se ha pensado incorporar el calix[4]areno como grupo voluminoso, ya que esta molécula se caracteriza por tener la posibilidad de ser funcionalizada una, dos, tres o cuatro veces a través de los cuatro alcoholes fenólicos que posee (Esquema 2.1).

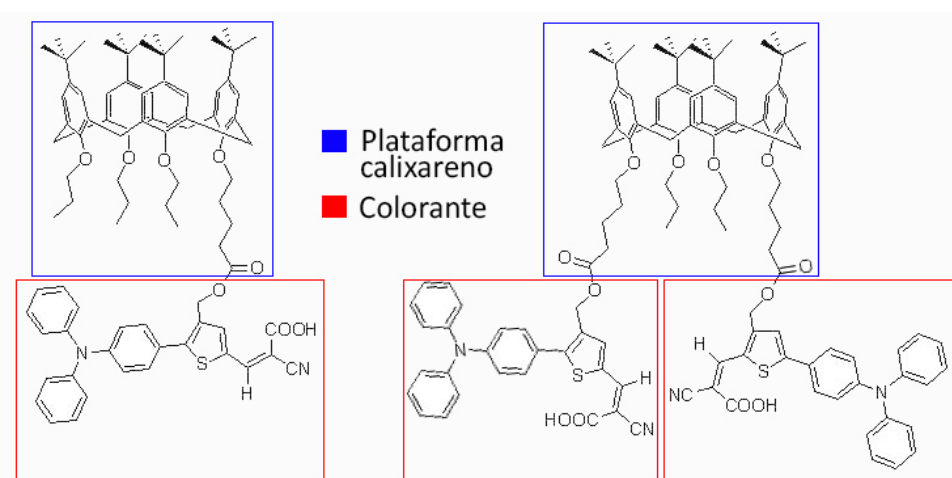


Esquema 2.1. Funcionalización del calix[4]areno.

Así, el **objetivo** del presente Trabajo Fin de Grado es la preparación de derivados del 4-*terc*-butil-calix[4]areno mono y disustituidos por un colorante formado por una unidad de triarilamina como dador, un anillo de tiofeno como espaciador π -conjugado y un grupo cianoacético como aceptor (Esquema 2.1).

Plan de trabajo

1) Se prepararán los calixarenos mono y difuncionalizados a los cuales se unirán una y dos moléculas de colorante mediante un enlace de tipo éster (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Sistemas D- π -A con aplicación en DSSCs.

2) Todas las moléculas sintetizadas se caracterizarán por las técnicas habituales: RMN, infrarrojo, espectrometría de masas, etc.

3) Además, se medirán las siguientes propiedades físicas de cara a su incorporación en los dispositivos fotovoltaicos finales:

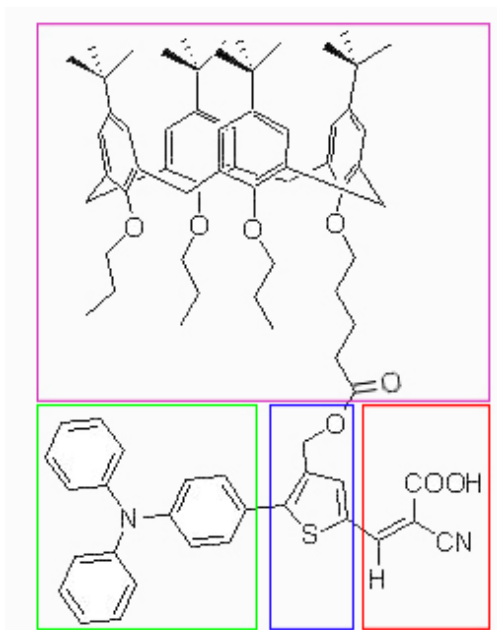
- Propiedades redox. Serán estudiadas por Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) con el objetivo de obtener el potencial de oxidación del colorante sensibilizador.
- Propiedades ópticas. Serán estudiadas por espectroscopia UV-visible y por fluorescencia. Permitirán obtener los valores de longitud de onda (λ_{\max}) y coeficiente de extinción molar (ϵ) de la banda de transferencia de carga, así como estimar el valor de la energía de transición E_{0-0} entre los orbitales HOMO y LUMO.

3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Preparación de sistemas D- π -A basados en la plataforma calixareno

La preparación de sistemas D- π -A basados en la plataforma calixareno se llevó a cabo mediante un proceso de síntesis convergente. Se prepararon por separado el aldehído funcionalizado con un grupo alcohol y los calixarenos funcionalizados con uno o dos grupos ácido que posteriormente fueron esterificados. Por último, se incorporó la unidad aceptora, quedando conformado el sistema D- π -A (Esquema 3.1).



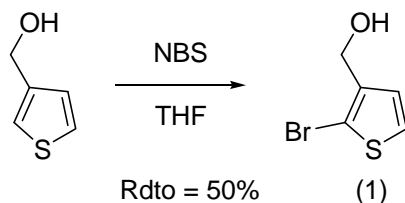
Esquema 3.1. Estructura de los sistemas D- π -A basados en la plataforma calixareno.

Para realizar esta síntesis se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- Se partió del **anillo de tiofeno funcionalizado con un grupo hidroxilo**, que en una primera etapa se bromó y a continuación se le incorporó la **trifenilamina** mediante un acoplamiento de Stille.
- Dos y tres de los alcoholes fenólicos de los **calixarenos** se protegieron con sendos grupos propilo y el resto se funcionalizaron con uno o dos grupos ácido mediante reacciones de sustitución nucleófila bimolecular e hidrólisis.
- Ambos fragmentos se esterificaron mediante una reacción de tipo Steglich.
- Finalmente, mediante una condensación de Knoevenagel, se incorporó **el grupo aceptor, el ácido cianoacético**.

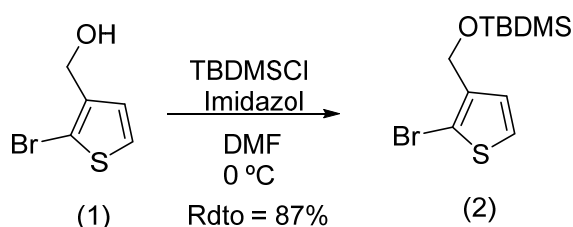
3.1.1. Síntesis del colorante funcionalizado

El compuesto **(1)** se preparó por bromación del derivado comercial 3-tiofenmetanol con *N*-bromosuccinimida de acuerdo con un procedimiento descrito en la bibliografía^[17] (Esquema 3.2).



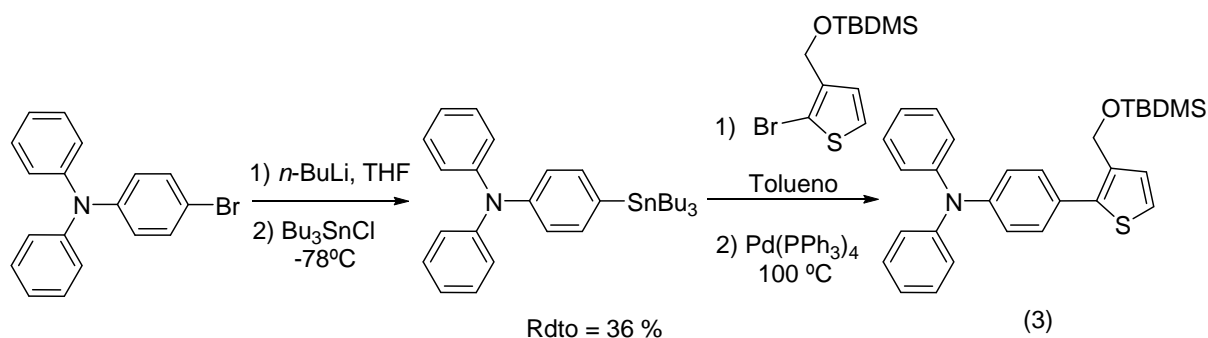
Esquema 3.2. Síntesis del compuesto (1).

El compuesto **(2)** se preparó mediante la protección del grupo hidroxilo del compuesto **(1)** con cloruro de *tert*-butildimetilsililo (Esquema 3.3).



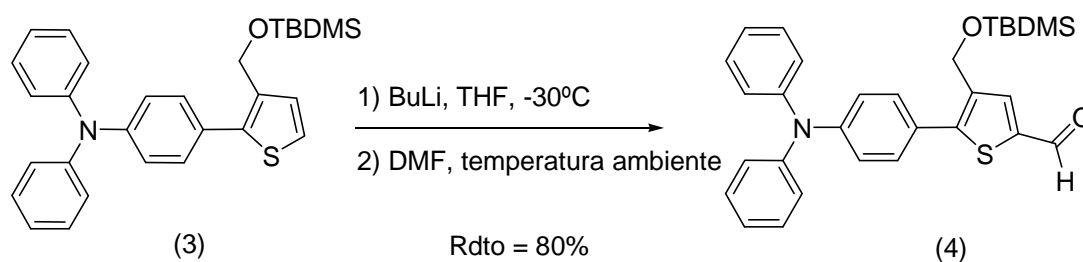
Esquema 3.3. Síntesis del compuesto (2).

El compuesto **(3)** se preparó mediante un acoplamiento de Stille catalizado por Pd del compuesto **(2)** en presencia de triaril-tributilestannano siguiendo un protocolo descrito en la bibliografía^[18]. El estannano es un compuesto algo inestable, por lo que se empleó el crudo de reacción en la siguiente etapa sin previa purificación (Esquema 3.4).



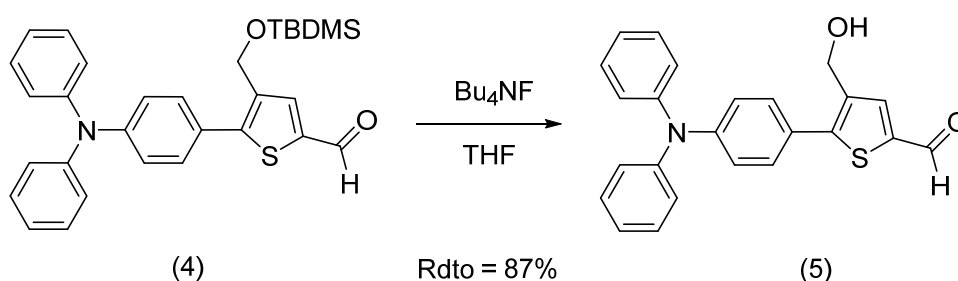
Esquema 3.4. Síntesis del compuesto (3).

El aldehído **(4)** se preparó en dos etapas: por reacción de **(3)** con BuLi se obtuvo el organolitio que posteriormente se hizo reaccionar con *N,N*-dimetilformamida anhidra (Esquema 3.5).



Esquema 3.5. Síntesis del compuesto (4).

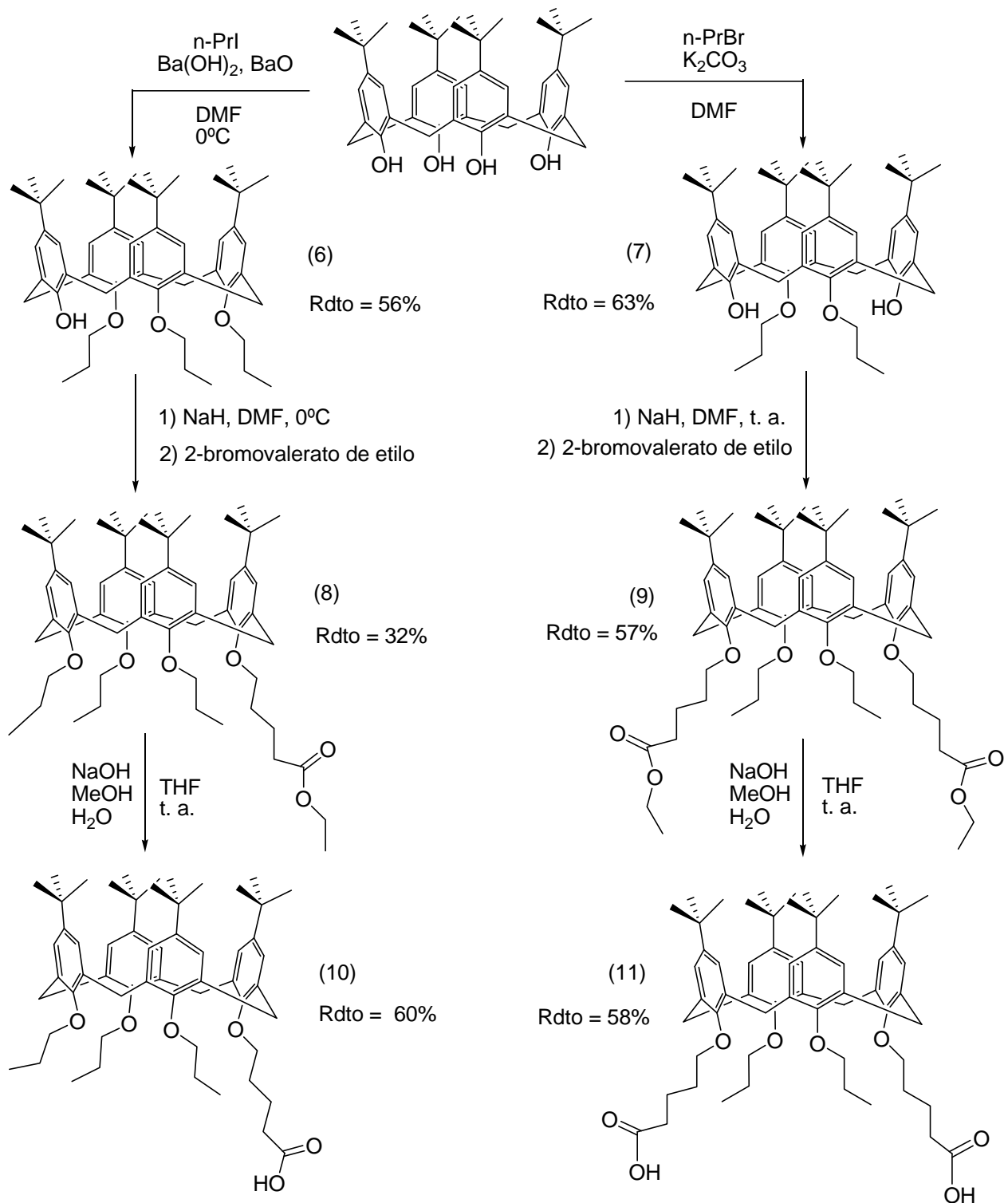
Finalmente, la desprotección del grupo silil éter con fluoruro de tetrabutilamonio condujo al compuesto **(5)** con muy buen rendimiento (Esquema 3.6).



Esquema 3.6. Síntesis del compuesto (5).

3.1.2. Síntesis de los derivados ácidos de los calixarenos **(10)** y **(11)**

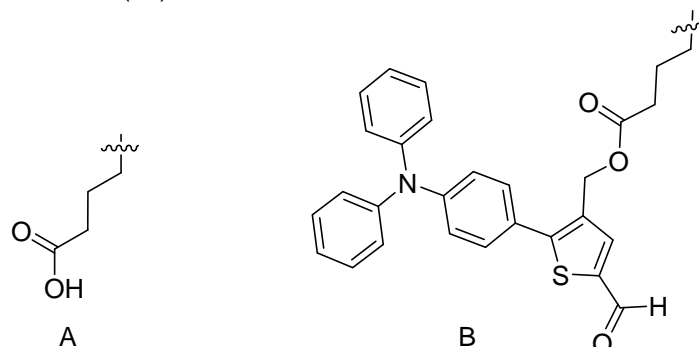
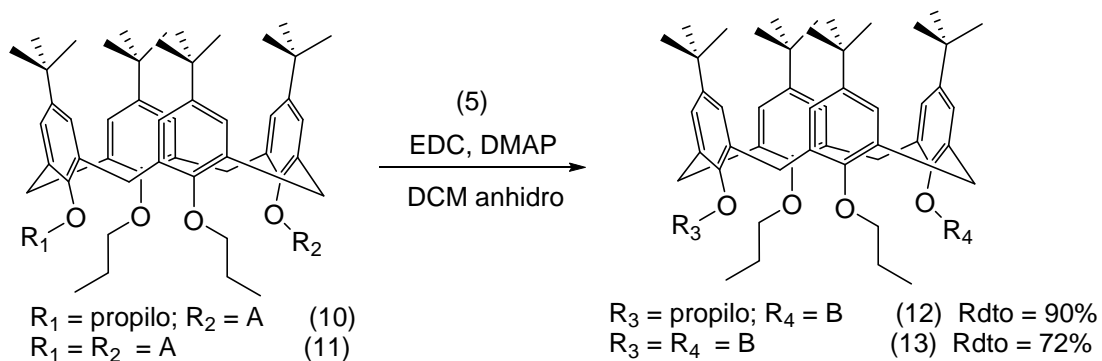
La síntesis de los calixarenos mono y di funcionalizados se llevó a cabo mediante rutas sintéticas similares a partir del derivado comercial 4-*tert*-butil-calix[4]areno. En primer lugar se protegieron con un grupo propilo tres y dos grupos hidroxilo para dar lugar a los compuestos **(6)** y **(7)**^{[19][20]} respectivamente. El diferente número de grupos propilo incorporados se controló mediante las condiciones de reacción: reactivo, base empleada, tiempo de reacción, temperatura, etc. Las siguientes reacciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones, ajustando los equivalentes de calixareno y reactivos. La reacción de **(6)** y **(7)** con 2-bromovalerato de etilo condujo a **(8)** y **(9)**,^{[21][22]} que posteriormente fueron hidrolizados para obtener **(10)** y **(11)**^[23] (Esquema 3.7).



Esquema 3.7. Síntesis de los calixarenos (6), (7), (8), (9), (10) y (11).

3.1.3. Esterificación del alcohol (5) y los derivados ácidos de los calixarenos (10) y (11)

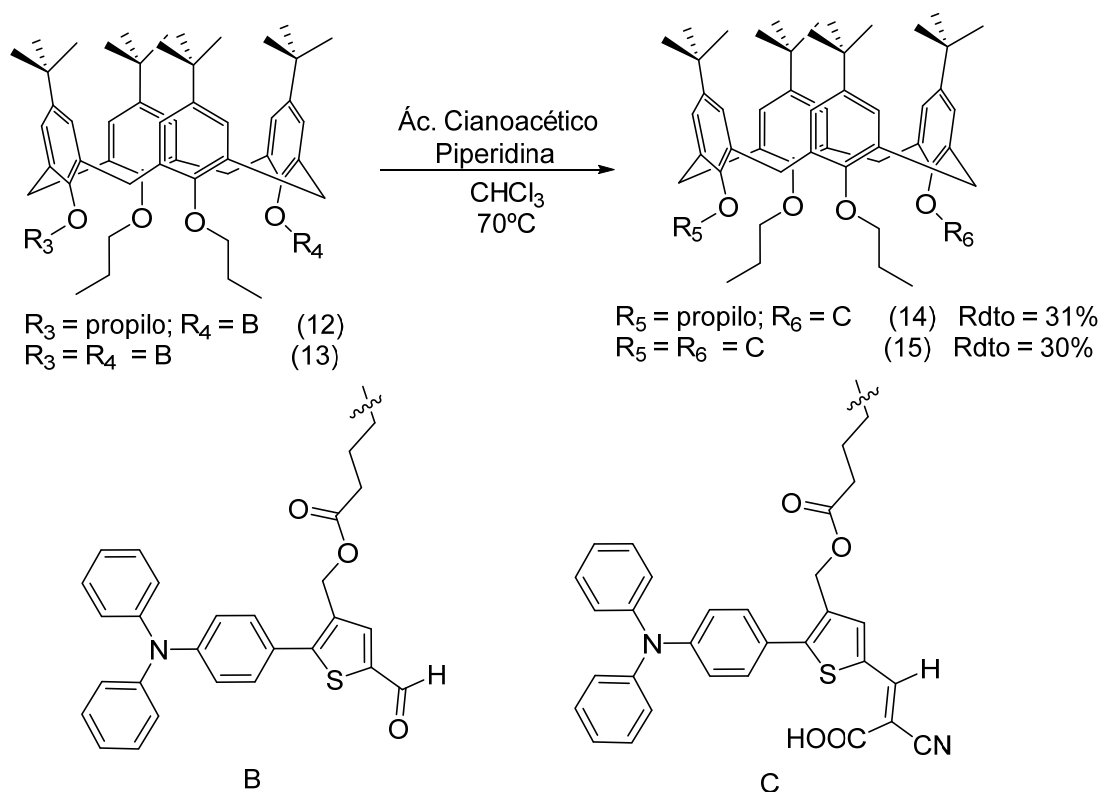
La esterificación del grupo alcohol del compuesto (5) y el ácido carboxílico de los calixarenos (10) y (11) se llevó a cabo mediante una reacción de tipo Steglich empleando 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida(EDC) y ajustando los equivalentes de calixareno, alcohol y el resto de reactivos. Se obtuvieron los compuestos (12) y (13) (Esquema 3.8).



Esquema 3.8. Síntesis de los compuestos(12) y (13).

3.1.4. Síntesis de los sistemas D- π -A (14) y (15)

Los productos finales se sintetizaron a partir de los compuestos (12) y (13) mediante una condensación de tipo Knoevenagel para obtener los correspondientes derivados del ácido cianoacético (14) y (15)^[24](Esquema 3.9).



Esquema 3.9. Síntesis de los compuestos(14) y (15).

3.2. Propiedades ópticas lineales

Se han llevado a cabo estudios tanto de espectroscopia UV-visible como de fluorescencia de los compuestos **(14)** y **(15)** en disolución y sobre el ánodo (en lámina).

Los espectros de UV-visible muestran la existencia de una banda correspondiente a la transferencia de carga. Los estudios de absorción UV-visible han permitido establecer el valor del coeficiente de extinción molar de ambos compuestos para esa longitud de onda.

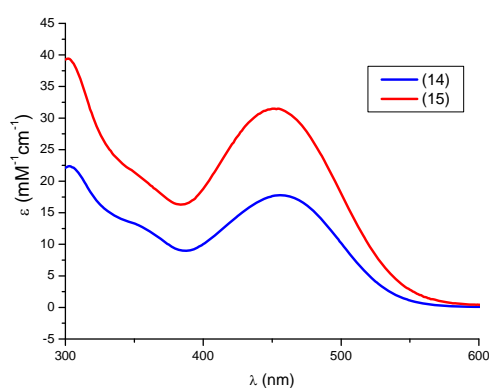


Figura 3.1. Espectros de UV-visible de **(14)** y **(15)** en CH_2Cl_2 .

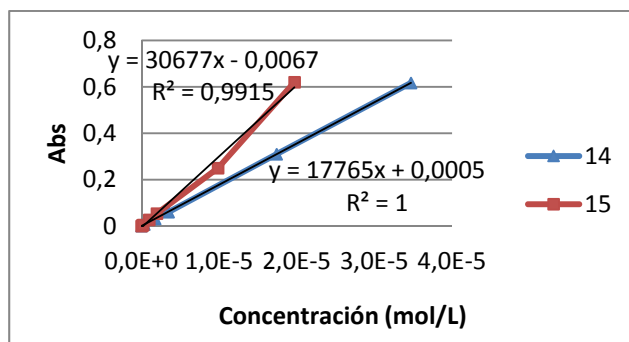


Figura 3.2. Ajuste lineal de las absorbancias a $\lambda_{\text{máx}}$ para **(14)** y **(15)** frente a la concentración.

Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Coefficiente de extinción molar ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\log \epsilon$
14	456	17765	4,25
15	451	30677	4,49

Tabla 3.1. Coeficiente de extinción molar para **(14)** y **(15)** a $\lambda_{\text{máx}}$.

Analizando los datos obtenidos se puede concluir que:

- Los compuestos **(14)** y **(15)** presentan una banda de absorción alrededor de 450 nm que se puede asignar a la transferencia de carga que se produce entre el fragmento dador y aceptor de los mismos.

- La presencia de dos cromóforos en la estructura de la molécula se traduce en valores de coeficiente de extinción que prácticamente duplican a los obtenidos para la molécula que incorpora un único cromóforo (Tabla 3.1). Un aumento del valor del coeficiente de extinción está directamente relacionado con la cantidad de radiación que absorbe la molécula para un valor de longitud de onda. Un mayor número de fotones absorbidos por la molécula puede traducirse en un incremento de la eficiencia de la celda solar.

Los estudios de absorción UV-vis se han realizado también sobre el ánodo (TiO_2 adsorbido sobre un vidrio de FTO). Para ello se prepararon disoluciones de los sistemas D- π -A de concentración 10^{-5} M, en las que se introdujeron durante 3 horas cristales sobre los que se había depositado TiO_2 , de forma que el colorante quedó anclado al óxido de titanio. A continuación las láminas fueron extraídas de la disolución, lavadas con etanol y se procedió al registro del espectro de absorción UV-vis.

Los espectros en lámina son similares a los obtenidos en disolución. Se observa la banda de transferencia de carga ligeramente desplazada hacia longitudes de onda menores, así como un ensanchamiento de ésta. El desplazamiento hacia longitudes de onda menores de λ_{\max} se debe principalmente a dos factores: la desprotonación del cromóforo al unirse al óxido de titanio y la formación de agregados de tipo H (apilamiento de las moléculas una encima de otra)^[24].

Se ha realizado la adquisición de los espectros de emisión de ambos compuestos, tanto en disolución como en lámina. El procedimiento de preparación de las láminas fue el mismo que el descrito para las medidas de UV-vis. Los compuestos **(14)** y **(15)** presentan luminiscencia (Tabla 3.2).

Compuesto	Longitud de onda de emisión en lámina (nm)
14	588
15	569

Tabla 3.2. Longitud de onda de emisión para (14) y (15).

3.3. Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los sistemas D- π -A **(14)** y **(15)** se han estudiado mediante la técnica de Voltametría de Pulso Diferencial (DPV). Esta técnica presenta mayor sensibilidad que la Voltametría Cíclica convencional y nos permite determinar con mayor precisión el valor del potencial de oxidación (E_{ox}) de la molécula.

Las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el estudio son las siguientes: se empleó una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M en CH_2Cl_2 como sal de fondo. Se utilizó como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl y como contraelectrodo uno de Pt. El electrodo de trabajo consistió en un cristal conductor sobre el cual se depositó una capa de TiO_2 que fue sumergido durante 3 horas en una disolución del compuesto a analizar de concentración 10^{-5} M en CH_2Cl_2 .

El estudio se llevó a cabo en lámina con objeto de reproducir las condiciones de funcionamiento de una celda solar de tipo Grätzel.

Los potenciales de oxidación de los colorantes sensibilizadores en una DSSC deben cumplir el requisito de ser más positivos que el del par redox del electrolito. El par I^-/I_3^- tiene un valor de +0,4 V. La Tabla 3.3 muestra que los valores de potencial de oxidación obtenidos para los colorantes **(14)** y **(15)** son de +1,07V y +1,32V respectivamente, por lo que los colorantes preparados cumplen esa exigencia para ser utilizados en celdas de tipo Grätzel.

El valor redox del orbital HOMO referido al electrodo normal de hidrógeno se calcula sumando al potencial de oxidación obtenido en la Voltametría de Pulso Diferencial +0,199 V (potencial del electrodo de Ag/AgCl). La energía de transición, E_{0-0} , se determina a partir de la longitud de onda de corte entre la curva de absorción UV-vis y la de emisión de fluorescencia (Figura 3.3). El potencial del orbital LUMO se aproxima restando el valor de la energía de transición (E_{0-0}) al potencial de oxidación (E_{ox}).

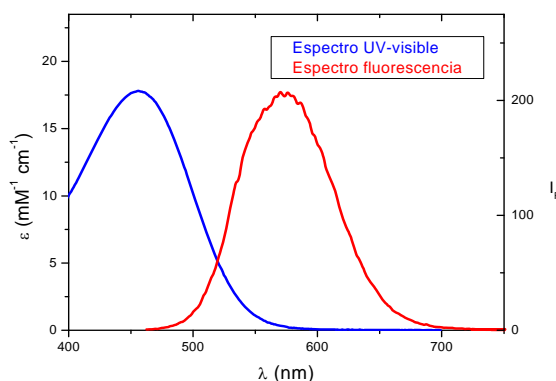


Figura 3.3. Espectros de UV-visible y fluorescencia de (14).

En la Tabla 3.3 se muestran los datos obtenidos para el estado fundamental y excitado de los compuestos (14) y (15).

Compuesto	E_{HOMO} (V) vs NHE	λ_{CORTE} (nm)	E_{0-0} (eV)	E_{LUMO} (V) vs NHE
14	+1,07	507	2,45	-1,38
15	+1,32	512	2,43	-1,11

Tabla 3.3. Energía de transición y potencial de los orbitales HOMO/LUMO para (14) y (15).

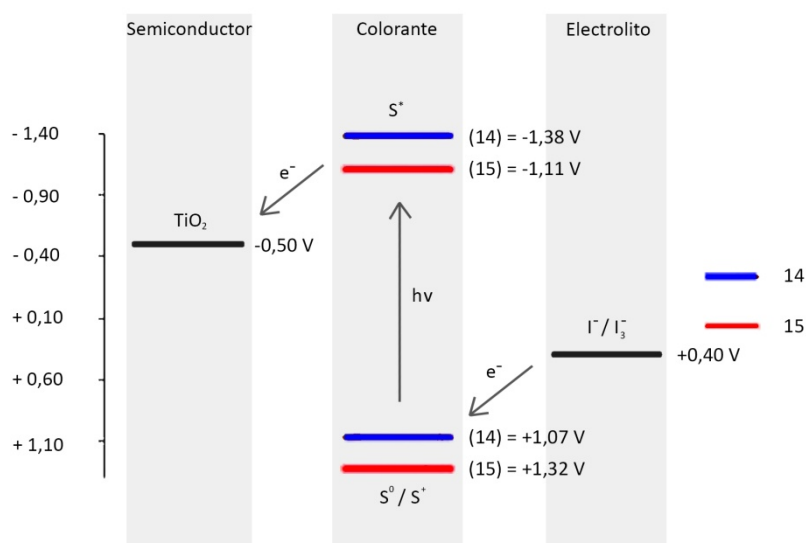
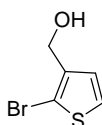


Figura 3.4. Diagrama de los orbitales HOMO y LUMO en relación al potencial del electrolito y el fotoelectrodo para (14) y (15).

Las eficiencias de los colorantes preparados en DSSC no han podido ser medidas antes del depósito del presente Trabajo Fin de Grado debido a que todavía se están poniendo a punto las técnicas necesarias. Sin embargo, es previsible que los valores de eficiencia mejoren los obtenidos previamente para la molécula del colorante sin la unidad de calixareno ($\approx 4\%$).

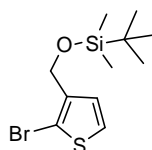
4.- EXPERIMENTAL

4. EXPERIMENTAL

(2-bromotiofen-3-il) metanol (1)

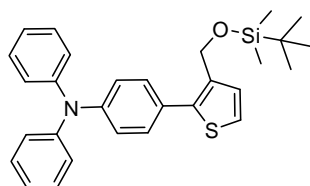
Sobre una disolución de 1,7 mL (18,4 mmol) de 3-tiofenmetanol en 40 mL de THF se añaden 2,5 mL de H₂O y a continuación 3,76 g (21,2 mmol) de *N*-bromosuccinimida. Se deja reaccionar con agitación durante 1h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se evapora el disolvente en el rotavapor y el residuo se redissuelve en 30 mL de AcOEt y se lava con una disolución saturada de NaCl (1x20 mL) y con H₂O (2x20 mL). La fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/AcOEt (8:2). Se obtienen 1,781 g de un aceite amarillo. **(Rdto: 50%)**

Peso molecular (g/mol): 193,06 **¹H-RMN** (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 4,29 (t, *J*=5,8 Hz, 1H), 4,54 (d, *J*=5,8 Hz, 2H), 7,08 (d, *J*=5,7 Hz, 1H), 7,46 (d, *J*=5,7 Hz, 1H)

((2-bromotiofen-3-il) metoxi) (tert-butil) dimetilsilano (2)

Sobre una disolución a 0°C de 2,33 g (12 mmol) de **(1)** en 6 mL de DMF anhidro bajo atmósfera inerte se añaden 1,63g (24 mmol) de imidazol y 1,81 g (12 mmol) de cloruro de *tert*-butildimetilsililo. Se deja reaccionar con agitación durante 30 minutos al cabo de los cuales se calienta hasta temperatura ambiente y se deja reaccionar durante 24h. Transcurrido este tiempo el crudo de reacción se disuelve en éter y se lava repetidas veces con H₂O y disolución saturada de NaCl. La fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/éter (98:2). Se obtienen 3,23 g de un aceite de color amarillo muy claro. **(Rdto: 87%)**

Peso molecular (g/mol): 307,32 **¹H-RMN** (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 0,11 (s, 6H), 0,92 (s, 9H), 4,68 (s, 2H), 7,06 (d, *J*=5,7 Hz, 1H), 7,49 (d, *J*=5,7 Hz, 1H).

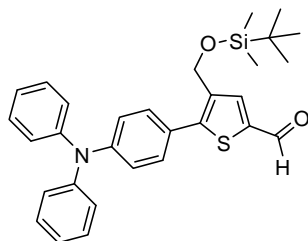
((2-(3-(difenilamino)fenil)tiofen-3-il) metoxi) (tert-butil) dimetilsilano (3)

Sobre una disolución de 1,62 g (5 mmol) de 4-bromo *N,N'*-difetilamina en 97,5 mL de THF anhidro bajo atmósfera inerte y a -78°C se añaden gota a gota 5,08 mL (8,125 mmol) de *n*-BuLi (1,6M en hexano). Se deja reaccionar con agitación durante 30 minutos al cabo de los cuales se añaden 1,7 mL (6 mmol) de cloruro de tributilestaño. Transcurridos 5 minutos se deja calentar el matraz de reacción hasta temperatura ambiente y se deja reaccionar otros 150 minutos. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 325 mL de éter etílico. La fase orgánica se lava con disolución saturada de NaCl y H_2O , se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. Se obtiene un aceite de color amarillo que debido a su inestabilidad se emplea sin purificar en la siguiente reacción.

En un matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en 65 mL de tolueno anhidro se añaden 1,56 g (5 mmol) de **(2)**. La mezcla resultante se borbotea con argón durante 15 minutos. A continuación se añaden 325 mg (0,26 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 15h. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 200 mL de H_2O . Se extrae la mezcla con tolueno (2x200 mL). La fase orgánica resultante se lava con disolución saturada de NH_4Cl (1x200 mL) y H_2O (2x200 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/ CH_2Cl_2 (9:1). Se obtienen 0,8515 g de un aceite rojo-naranja. **(Rdto global: 36%)**

Peso molecular (g/mol): 471,13 **$^1\text{H-RMN}$** (300 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 0,06 (s, 6H), 0,89 (s, 9H), 4,75 (s, 2H), 7,06-7,13 (m, 8H), 7,17 (d, $J=5,2$ Hz, 1H), 7,30-7,37 (m, 5H), 7,43-7,48 (m, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): -5,5, 18,3, 25,7, 59,4, 123,2, 123,3, 124,6, 127,9, 129,4, 129,8, 129,9, 137,1, 140,0, 147,5, 147,6.

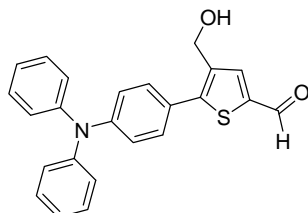
5-(4-(difetilamino)fenil)-4-(terc-butildimetilsililoxi)metiltiofen-2-carbaldehído (4)



Sobre una disolución de 0,837g (1,776 mmol) de **(3)** en 40 mL de THF anhidro bajo atmósfera inerte y a -30°C se añaden gota a gota 1,90 mL (3 mmol) de *n*-BuLi (1,6M en hexano) y se deja reaccionar durante 1h. Transcurrido este tiempo se añaden 0,411 mL (5,40 mmol) de DMF, se calienta hasta temperatura ambiente y se deja reaccionar durante 18h adicionales. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de una disolución saturada de NH_4Cl , observándose un cambio de color de amarillo a naranja intenso debido a la protonación del producto. Se extrae la fase acuosa con AcOEt (3x30 mL) y la fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y el disolvente se elimina a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/AcOEt (9:1). Se obtienen 705 mg de un aceite naranja intenso. **(Rdto: 80%)**

Peso molecular (g/mol): 499,74 **IR** (KBr) cm^{-1} : 1670 (C=O), 1445 (C=C) **$^1\text{H-RMN}$** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0,06 (s, 6H), 0,89 (s, 9H), 4,70 (s, 2H), 7,04-7,08 (m, 4H), 7,10-7,14 (m, 5H), 7,27-7,32 (m, 4H), 7,35-7,40 (m, 2H), 7,78 (s, 1H), 9,82 (s, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): -5,5, 25,7, 59,4, 122,1, 123,8, 125,2, 129,5, 129,8, 139,0, 147,1, 182,7. **H.R.M.S.** (ESI^+) m/z : Calculada para $[\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{Si}]$: 500,2023, encontrada: 500,2077.

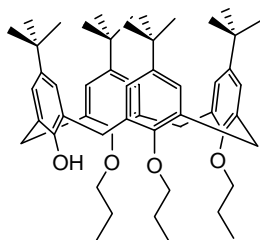
5-(4-(difenilamino)fenil)-4-(hidroximetil)tiofen-2-carbaldehído (5)



Sobre una disolución de 347 mg (0,695 mmol) de **(4)** en 20 mL de THF a 0°C y bajo atmósfera de argón se adicionan lentamente 1,39 mL (1,39 mmol, 2 eq) de TBAF (1M en THF) y se deja reaccionar con agitación durante 3 horas. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 40 mL de H_2O y 100 mL de disolución saturada de NH_4Cl . Se extrae la fase acuosa con acetato de etilo varias veces hasta que pierde el color naranja-amarillo. La fase orgánica resultante se seca con MgSO_4 anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/ AcOEt (1:1). Se obtienen 238 mg de un sólido naranja. (**Rdto: 87%**)

Peso molecular (g/mol): 385,11 **IR** (KBr) cm^{-1} : 1669 (C=O), 1591 (C=C) **P. Fusión** ($^\circ\text{C}$): 66-70 **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 4,73 (s, 2H), 7,10 (tt, $J_1=7,4$ Hz, $J_2=1,2$ Hz, 4H), 7,14-7,17 (m, 4H), 7,28-7,40 (m, 4H), 7,38 (dt, $J_1=8,8$ Hz, $J_2=2,4$ Hz, 2H), 7,84 (s, 1H), 9,86 (s, 1H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 58,7, 122,0, 123,9, 125,3, 125,6, 129,5, 129,8, 138,1, 138,9, 140,7, 147,1, 149,0, 150,8, 182,7. **H.R.M.S.** (ESI^+) m/z : Calculada para $[\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Na}]$: 793,2165, encontrada: 793,2130.

p-terc-butilcalix[4]areno tripropiléter (6)

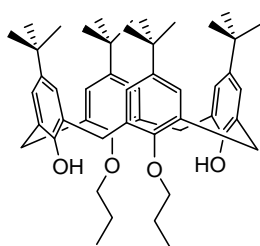


Sobre una disolución de 5 g (7,7 mmol) de 4-*tert*-butil-calix[4]areno en 100 mL de DMF a 0°C y bajo atmósfera inerte se añaden 8,5 g (27,0 mmol) de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 7,95 g (11,8 mmol) de BaO y 21 mL (231,0 mmol) de *n*-yoduro de propilo y se deja reaccionar durante 1h. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 1 L de H_2O . La fase acuosa se extrae con CHCl_3 . Se recoge la fase orgánica, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se disuelve en CHCl_3 y se lava repetidas veces con H_2O para eliminar los restos de DMF. Se evapora la fase orgánica y

el sólido se purifica por recristalización en $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$. Se obtienen 3,34 g de un sólido blanco. (**Rdto: 56%**)

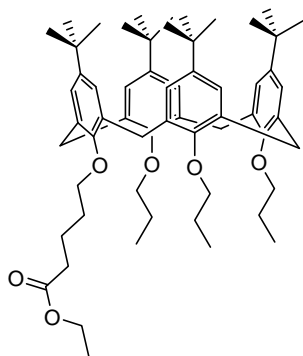
Peso molecular (g/mol): 775,15 **IR** (KBr) cm^{-1} : 3535 (O-H), 1463 (C=C), 1198 (C-O) **P. Fusión** ($^{\circ}\text{C}$): 199-201 **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,83 (s, 18H), 0,95 (t, $J=7,6$ Hz, 3H), 1,10 (t, $J=7,6$ Hz, 6H), 1,33 (s, 9H), 1,34 (s, 9H), 1,85-2,00 (m, 4H), 2,28-2,38 (m, 2H), 3,17 (d, $J=12$ Hz, 2H), 3,23 (d, $J=13,2$ Hz, 2H), 3,75 (t, $J=7,2$ Hz, 4H), 3,83-3,87 (m, 2H), 4,32-4,39 (m, 4H), 5,56 (s, 1H), 6,50-6,52 (m, 4H), 7,05 (s, 2H), 7,13 (s, 2H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9,6, 10,8, 22,5, 23,4, 31,0 31,1, 31,4, 31,7, 31,8, 33,6, 33,8, 34,1, 76,3, 77,8, 124,7, 124,8, 125,0, 125,6, 129,5, 131,8, 132,2, 136,0, 141,4, 144,4, 145,5, 150,7, 151,7, 153,9. **H.R.M.S.** (ESI^+) m/z : Calculada para $[\text{C}_{53}\text{H}_{74}\text{NaO}_4]$:797,5479, encontrada: 797,5482.

p-terc-butilcalix[4]areno dipropiléter (7)



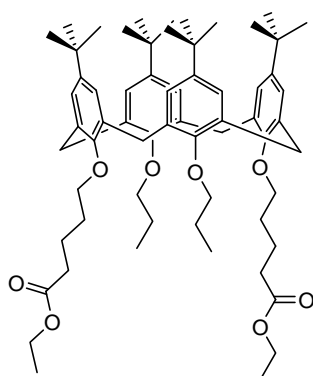
Sobre una disolución a temperatura ambiente de 5 g (7,7 mmol) de 4-*tert*-butil-calix[4]areno en 100 mL de DMF bajo atmósfera inerte se añaden 2,13 g (15,4 mmol) de K_2CO_3 y 2,8 mL (30,08 mmol) de *n*-bromuro de propilo se deja reaccionar durante 24h. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 500 mL de H_2O . La fase acuosa se extrae con CHCl_3 (3x300 mL). La fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se disuelve en CHCl_3 y se lava repetidas veces con H_2O para eliminar los restos de DMF. Se evapora el disolvente orgánico y el sólido se purifica por recristalización en $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$. Se obtienen 3,58 g de un sólido blanco. (**Rdto: 63%**)

Peso molecular (g/mol): 733,07 **IR** (KBr) cm^{-1} : 3388 (O-H), 1463 (C=C), 1195 (C-O) **P. Fusión** ($^{\circ}\text{C}$): 250-252 **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 1,12 (s, 18H), 1,20 (s, 18H), 1,31 (t, $J=7,6$ Hz, 6H), 2,01-2,10 (m, 4H), 3,32 (d, $J=12,8$ Hz, 4H), 3,94 (t, $J=6,4$ Hz, 4H), 4,27 (d, $J=12,8$ Hz, 4H), 7,01 (s, 4H), 7,03 (s, 4H), 8,44 (s, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 11,4, 24,1, 31,6, 32,0, 32,6, 34,2, 34,6, 78,9, 126,0, 126,5, 127,7, 133,6, 142,1, 147,8, 150,3, 151,4. **H.R.M.S.** (ESI^+) m/z : Calculada para $[\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{NaO}_4]$: 755,5010, encontrada: 755,5045.

Derivado monoéster etílico del p-terc-butilcalix[4]areno tripropiléter (8)

Sobre una disolución a temperatura ambiente de 2 g (2,58 mmol) de **(6)** en 60 mL de DMF bajo atmósfera inerte se añaden 134 mg (3,35 mmol) de NaH (emulsión 60% en aceite). Al añadir la base se observa cómo la disolución toma un color anaranjado. Al cabo de 1h se adicionan lentamente 0,53 mL (3,35 mmol) de 5-bromovalerato de etilo. Se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 4 días. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la neutralización del exceso de base con 80 mL de una disolución 0,1 M de ácido acético en agua. Se forma un precipitado que es filtrado, lavado con agua y secado a vacío. El residuo se redissuelve en cloroformo, se lava nuevamente con agua y se seca con sulfato de magnesio anhidro. Finalmente se evapora la fase orgánica a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (2,5:1). Se obtienen 0,707 g de un sólido amarillo claro. (**Rdto: 32%**)

Peso molecular (g/mol): 902,64 **IR** (KBr) cm⁻¹: 1739 (C=O), 1480 (C=C), 1202 (C-O) **P. Fusión** (°C): 75-77 **¹H-RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,04 (t, *J*=7,5 Hz, 9H), 1,11 (s, 18H), 1,13 (s, 18H), 1,31 (t, *J*=7,2 Hz, 3H), 1,74-1,86 (m, 2H), 2,02-2,12 (m, 8H), 2,44 (t, *J*=7,5 Hz, 2H), 3,16 (d, *J*=12,6 Hz, 4H), 3,82-3,89 (m, 6H), 3,92-3,95 (m, 2H), 4,19 (c, *J*=7,2 Hz, 2H), 4,42 (d, *J*=7,2 Hz, 2H), 4,46 (d, *J*=7,2 Hz, 2H), 6,81 (s, 4H), 6,83 (s, 4H). **¹³C-RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10,3, 10,4, 14,3, 21,7, 23,3, 23,4, 29,7, 31,1, 31,5, 33,8, 33,9, 34,4, 60,2, 74,7, 76,7, 77,4, 124,8, 124,9, 125,0, 133,7, 133,8, 133,9, 134,0, 144,2, 144,2, 144,3, 153,6, 153,7, 173,5. **H.R.M.S.** (ESI⁺) *m/z*: Calculada para [C₆₀H₈₆NaO₆]: 925,6322, encontrada: 925,6317.

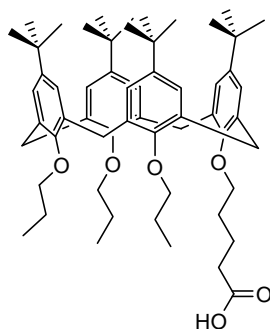
Derivado diéster etílico del p-terc-butilcalix[4]areno dipropiléter(9)

Sobre una disolución a temperatura ambiente de 2,837 g (3,87 mmol) de **(7)** en 90 mL de THF bajo atmósfera inerte se añaden 402,4 mg (10,06 mmol) de NaH 60% y se deja reaccionar

durante 1h con agitación. Transcurrido este tiempo se añaden 1,60 mL (10,06 mmol) de 5-bromovalerato de etilo y se deja reaccionar con agitación durante 4 días adicionales. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción neutralizando el exceso de base con 0,45 mL de ácido acético diluido en 120 mL de H₂O. El precipitado que se forma se filtra, se lava con abundante agua y se redissuelve en 50 mL de cloroformo. La fase orgánica se lava con H₂O (6x40 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El residuo obtenido se lava con metanol. Se obtienen 2,18 g de un sólido blanco. **(Rdto: 57%)**

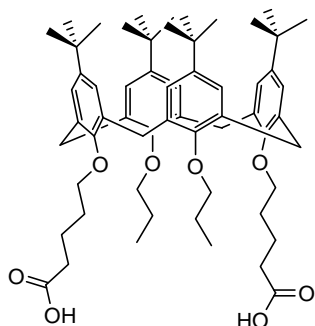
Peso molecular (g/mol): 989,41 **IR** (KBr) cm⁻¹: 1739 (C=O), 1480 (C=C), 1200 (C-O) **P. Fusión** (°C): 125-128 **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,98 (t, *J*=7,2 Hz, 6H), 1,04 (s, 18H), 1,07 (s, 18H), 1,23 (t, *J*=7,2 Hz, 6H), 1,74 (q, *J*=8 Hz, 4H), 2,00 (s, *J*=5,2 Hz, 8H), 2,37 (t, *J*=7,6 Hz, 4H), 3,10 (d, *J*=12,4 Hz, 4H), 3,79 (t, *J*=7,6 Hz, 4H), 3,83 (t, *J*=7,6 Hz, 4H), 4,36 (d, *J*=12,4 Hz, 4H), 6,75 (s, 4H), 6,79 (s, 4H). **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 10,2, 14,1, 21,8, 23,4 29,8, 31,0, 31,2, 31,3, 33,7, 33,8, 34,3, 60,2, 74,8, 77,1, 125,0, 125,1, 133,8, 134,0, 144,3, 144,4, 153,6. **H.R.M.S.** (ESI⁺) *m/z*: Calculada para [C₆₄H₉₂NaO₈]: 1011,6684, encontrada: 1011,6711.

Derivado monoácido carboxílico del p-terc-butilcalix[4]areno tripropiléter(10)



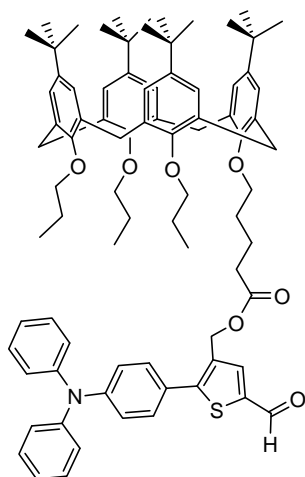
Sobre una disolución de 831 mg (0,92 mmol) de **(8)** en 60 mL de THF se añaden 190 mg (9,5 mmol) de NaOH disuelto en 16 mL de MeOH/H₂O (3:1). Se deja reaccionar a temperatura ambiente y con agitación durante 24h. Transcurrido este tiempo se concentra la mezcla de reacción hasta un volumen de 5 mL. A continuación se disuelve el residuo en 50 mL diclorometano y se lava con agua (5x30 mL). La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto obtenido se purifica mediante una recrystalización con MeOH. Se obtienen finalmente 481 mg de un sólido blanco. **(Rdto: 60%)**

Peso molecular (g/mol): 874,61 **IR** (KBr) cm⁻¹: 1712 (C=O), 1463 (C=C), 1202 (C-O) **P. Fusión** (°C): 205-208 **¹H-RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,97-1,02 (m, 9H), 1,06 (s, 18H), 1,10 (s, 18H), 1,76-1,83 (m, 2H), 1,94-2,13 (m, 8H), 2,47 (t, *J*=7,6 Hz, 2H), 3,08 (d, *J*=1,6 Hz, 2H), 3,12 (d, *J*=1,6 Hz, 2H), 3,81 (m, 6H), 3,89 (t, *J*=7,6 Hz, 2H), 4,39 (t, *J*=10,4 Hz, 4H), 6,75 (s, 4H), 6,80 (s, 4H). **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 10,7, 10,8, 22,1, 23,9, 24,0, 30,3, 31,6, 31,8, 31,9, 34,3, 34,4, 34,5, 75,3, 77,6, 77,7, 125,5, 125,6, 125,7, 134,3, 134,4, 134,5, 134,6, 144,8, 144,9, 145,0, 154,2, 154,3, 154,4, 179,6. **H.R.M.S.** (ESI⁺) *m/z*: Calculada para [C₅₈H₈₂NaO₆]: 897,6009, encontrada: 897,6045.

Derivado diácido carboxílico del p-terc-butilcalix[4]areno dipropiléter(11)

Sobre una disolución a temperatura ambiente de 2 g (2,02 mmol) de **(9)** en 100 mL de THF se añaden 970 mg (48,48 mmol) de NaOH disuelto en 60 mL de MeOH y 20 mL de H₂O y se deja reaccionar durante 24h. Transcurrido este tiempo se evapora el disolvente hasta 5 mL aproximadamente. Se añaden 100 mL de H₂O y precipita un sólido que se lava con MeOH. El residuo obtenido se disuelve en CH₂Cl₂, se lava con agua, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtienen 1,09 g de un sólido cristalino de color blanco. **(Rdto: 58%)**

Peso molecular (g/mol): 933,30 **IR** (KBr) cm⁻¹: 1701 (C=O), 1481 (C=C), 1200 (C-O) **P. Fusión** (°C): 275-279 **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,89 (t, *J*=7,2 Hz, 6H), 1,19 (s, 18H), 1,22 (s, 18), 1,85 (c, *J*= 8,4 Hz, 4H), 1,90-1,99 (m, 4H), 2,00-2,10 (m, 4H), 2,54-2,62 (m, 4H), 3,40 (d, *J*=12,4 Hz, 4H), 4,06 (t, *J*=5,6 Hz, 4H), 4,18 (t, *J*=8,4 Hz, 4H), 4,46 (d, *J*= 12,4 Hz, 4H), 7,14 (s, 4H), 7,16 (s, 4H). **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9,4, 21,8, 22,1, 29,5, 30,8, 31,0, 31,1, 34,2, 35,1, 78,0, 78,6, 125,9, 126,0, 134,3, 134,7, 147,5, 147,6, 149,4, 150,2, 177,8. **H.R.M.S.** (ESI⁺) *m/z*: Calculada para [C₆₀H₈₄NaO₈]: 955,6058, encontrada: 955,6107.

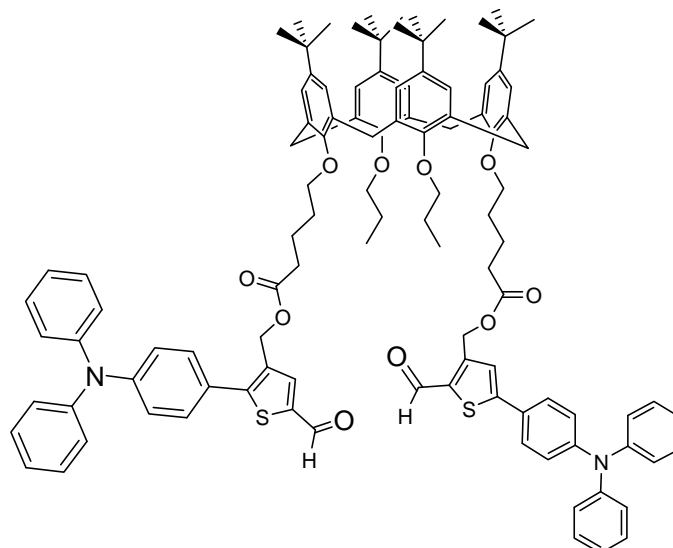
Derivado monoéster del compuesto (5) (12)

Sobre una disolución de 90,8 mg (0,104 mmol) de **(10)** y 40 mg (0,104 mmol) de **(5)** en 5 mL de CH₂Cl₂ anhidro bajo atmósfera inerte y a 0°C se añaden 1,86 mg (0,0156 mmol) (0,15 eq) de DMAP y 24 mg (0,125 mmol) (1,2 eq) de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida y se deja reaccionar durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se deja calentar hasta temperatura ambiente se deja reaccionar con agitación durante 48h y la evolución de la reacción se sigue

por cromatografía en capa fina. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción, se evapora el disolvente y el crudo se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/AcOEt (9:1). Se obtienen 116 mg de un sólido amarillo. (**Rdto: 90%**)

Peso molecular (g/mol): 1242,73 **IR** (KBr) cm^{-1} : 1741 (C=O), 1482 (C=C), 1201 (C-O) **P. Fusión** ($^{\circ}\text{C}$): 114-117 **$^1\text{H-RMN}$** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0,93-0,99 (m, 9H), 1,05 (s, 18H), 1,06 (s, 9H), 1,07 (s, 9H), 1,72-1,83 (m, 2H), 1,91-2,09 (m, 8H), 2,45 (t, $J=7,5$ Hz, 2H), 3,06 (d, $J=4,2$ Hz, 2H), 3,10 (d, $J=4,2$ Hz, 2H), 3,73-3,80 (m, 6H), 3,80-3,87 (m, 2H), 4,34 (d, $J=9,3$ Hz, 2H), 4,38 (d, $J=9$ Hz, 2H), 5,12 (s, 2H), 6,76 (d, $J=2,1$ Hz, 4H), 6,78 (d, $J=2,4$ Hz, 4H), 7,04-7,09 (m, 4H), 7,12-7,15 (m, 4H), 7,29-7,32 (m, 4H), 7,35-7,38 (m, 2H), 7,80 (s, 1H), 9,80 (s, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 10,7, 10,8, 22,9, 23,9, 24,0, 30,3, 31,6, 31,8, 34,2, 34,3, 34,8, 60,2, 75,2, 77,5, 77,6, 122,4, 124,6, 125,5, 125,6, 125,6, 125,7, 126,0, 130,1, 130,4, 134,3, 134,4, 134,5, 134,6, 140,0, 144,8, 145,0, 147,8, 149,8, 154,2, 154,3, 154,4, 173,6, 183,1. **H.R.M.S.** (ESI⁺) m/z: Calculada para $[\text{C}_{82}\text{H}_{99}\text{NNaO}_7\text{S}]$: 1264,7040, encontrada: 1264,6989.

Derivado diéster del compuesto (5) (13)

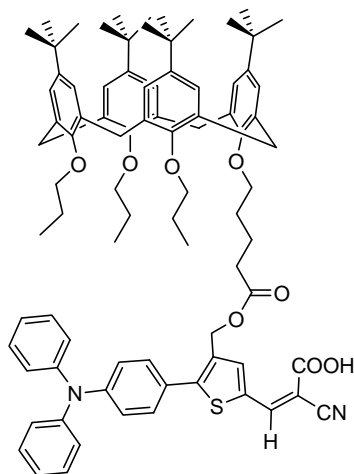


Sobre una disolución a 0°C de 155 mg (0,166 mmol) de **(11)** y 128 mg (0,332 mmol) de **(5)** en 8 mL de CH_2Cl_2 anhidro bajo atmósfera inerte se añaden 76,6 mg (0,398 mmol) de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida y 5,95 mg (0,0488 mmol) de DMAP. Se deja reaccionar con durante 30 minutos, tras los cuales se deja calentar hasta temperatura ambiente. Transcurridos 4 días se añaden 38 mg (0,197 mmol) de EDC y 30,5 mg (0,250 mmol) de DMAP adicionales. La reacción se detiene transcurridos 5 días. Se evapora el crudo de reacción y el residuo se lava con metanol frío. Se obtienen 200 mg de un sólido amarillo. (**Rdto: 72%**)

Peso molecular (g/mol): 933,30 **IR** (KBr) cm^{-1} : 1738 (C=O), 1590 (C=C), 1198 (C-O) **P. Fusión** ($^{\circ}\text{C}$): 120-122 **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0,92 (t, $J=7,6$ Hz, 6H), 1,04 (s, 18H), 1,10 (s, 18H), 1,75-1,83 (m, 4H), 1,94-2,02 (m, 4H), 2,45 (t, $J=7,6$ Hz, 4H), 2,83 (d, $J=4,8$ Hz, 4H), 3,08 (d, $J=12,4$ Hz, 4H), 3,77 (t, $J=7,6$ Hz, 4H), 3,83 (t, $J=7,2$ Hz, 4H), 4,34 (d, $J=12,4$ Hz, 4H), 5,12 (s, 4H), 6,72 (s, 4H), 6,79 (s, 4H), 7,06-7,10 (m, 8H), 7,13-7,15 (m, 8H), 7,27-7,36 (m, 12H), 7,79 (s, 2H), 9,80 (s, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 20,2, 21,7, 23,4, 29,7, 31,0, 31,2, 31,3, 34,2, 59,7, 74,7, 77,0, 121,9, 124,0, 125,0, 125,1, 125,3, 125,4, 129,5, 129,9, 133,0, 133,7, 133,9,

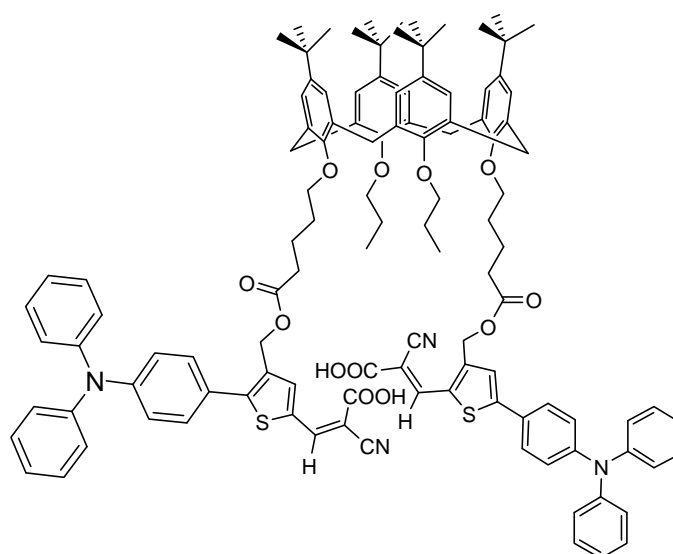
139,5, 144,3, 144,4, 147,0, 149,2, 153,5, 173,0, 182,6. **EM** (MALDI⁺) m/z: Calculada para [C₁₀₈H₁₁₈N₂O₁₀S₂Na]: 1689,8, encontrada: 1689,9.

Derivado monoéster del colorante (14)



Sobre una disolución de 140 mg (0,113 mmol) de **(12)** en 10 mL de CHCl₃ bajo atmósfera inerte se añaden 14,4 mg (0,169 mmol) de ácido cianoacético y 73 µL (0,749 mmol) de piperidina. La mezcla resultante se calienta a 65°C y se deja reaccionar durante 6 días protegiendo el matraz de la luz. Durante este tiempo se añaden fracciones de 19,2 mg (0,226 mmol) de ácido cianoacético y 22 µL (0,226 mmol) de piperidina a los 1, 4 y 5 días. Transcurrido este tiempo se evapora el crudo de la reacción y el residuo se disuelve en CH₂Cl₂, se acidifica con HCl 0,1 M y se lava repetidas veces con H₂O. El sólido obtenido se lava con MeOH enfriado a 0°C. Se obtienen 46 mg de un sólido rojo. **(Rdto: 31%)**

Peso molecular (g/mol): 1308,72 **IR** (KBr) cm⁻¹: 2217 (C≡N), 1740 (C=O), 1586 (C=C), 1199 (C-O)
P. Fusión (°C): 145-150 **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,95 (t, *J*=4,8 Hz, 9H), 1,04 (s, 18H), 1,06 (s, 9H), 1,07 (s, 9H), 1,73-1,81 (m, 2H), 1,93-2,06 (m, 8H), 2,46 (t, *J*=8 Hz, 2H), 3,06 (d, *J*=4,8 Hz, 2H), 3,09 (d, *J*=4,8 Hz, 2H), 3,74-3,80 (m, 6H), 3,84 (t, *J*=7,2 Hz, 2H), 4,36 (t, *J*=12,4 Hz, 4H), 5,13 (s, 2H), 6,75 (s, 2H), 6,76 (s, 2H), 6,78 (s, 2H), 6,79 (s, 2H), 7,05-7,14 (m, 8H), 7,30 (t, 7,2 Hz, 4H), 7,39 (d, *J*= 8,4 Hz, 2H), 7,81 (s, 1H), 8,32 (s, 1H). **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 10,2, 10,3, 21,6, 21,7, 23,4, 23,5, 29,8, 31,0, 31,2, 31,3, 33,7, 33,8, 34,2, 59,5, 74,7, 77,0, 77,1, 110,1, 121,7, 124,2, 124,7, 124,9, 125,0, 125,1, 125,4, 125,5, 129,5, 129,6, 130,0, 133,2, 133,7, 133,8, 133,9, 134,0, 144,2, 144,3, 144,4, 146,9, 149,5, 153,6, 153,7, 153,8, 173,1.
EM(ESI⁺) m/z: Calculada para [C₈₅H₁₀₀N₂O₈SNa]: 1331,7, encontrada: 1331,9.

Derivado diéster del colorante (15)

Sobre una disolución de 172 mg (0,103 mmol) de **(13)** en 12 mL de CHCl_3 bajo atmósfera inerte se añaden 32,8 mg (0,385 mmol) de ácido cianoacético y 165,8 μL (1,71 mmol) de piperidina. La mezcla resultante se calienta a 65°C y se deja reaccionar durante 4 días protegiendo el matraz de la luz. Al cabo de 24 horas fue necesario añadir 43,4 mg (0,508 mmol) de ácido cianoacético y 50,3 μL (0,519 mmol) de piperidina. La reacción se detiene transcurridos 4 días. Se evapora el crudo de reacción. El residuo se disuelve en CH_2Cl_2 , se acidifica con HCl 0,1 M y se lava repetidas veces con agua. La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se lava con MeOH frío. Se obtienen 55 mg de un sólido rojo. **(Rdto: 30%)**

Peso molecular (g/mol): 1800,83 **IR** (KBr) cm^{-1} : 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1736 ($\text{C}=\text{O}$), 1585 ($\text{C}=\text{C}$), 1197 ($\text{C}-\text{O}$)
P. Fusión ($^\circ\text{C}$): 160-162 **^1H -RMN** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0,92-0,97 (m, 6H), 0,97 (s, 18H), 1,13 (s, 18H), 1,70-1,75 (m, 4H), 1,89-1,97 (m, 4H), 2,03-2,08 (m, 4H), 2,42-2,51 (m, 4H), 3,07 (d, $J=12$ Hz, 4H), 3,67-3,73 (m, 4H), 3,83-3,91 (m, 4H), 4,33 (d, $J=12,4$ Hz, 4H), 5,06 (s, 4H), 6,66 (s, 4H), 6,87 (s, 4H), 6,98-7,01 (m, 4H), 7,07-7,09 (m, 12H), 7,24-7,30 (m, 12H), 7,75 (s, 2H), 8,27 (s, 2H) **^{13}C -RMN** (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 10,4, 21,6, 23,5, 29,8, 31,0, 31,2, 31,4, 33,7, 34,2, 74,7, 77,2, 121,6, 124,1, 124,9, 125,2, 125,5, 129,6, 129,9, 133,3, 134,5, 144,6, 146,9, 149,3, 153,4. **EM**(ESI $^+$) m/z: Calculada para $[\text{C}_{114}\text{H}_{120}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Na}]^+$: 1823,8, encontrada: 1823,9.

5.- CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente Trabajo Fin de Grado han permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Se han preparado por primera vez dos sistemas D- π -A basados en la plataforma calixareno con potencial aplicación en DSSCs con rendimientos aceptables, incorporando una y dos moléculas de colorante respectivamente.
- Mediante las técnicas de Voltametría de Pulso Diferencial, Espectroscopia UV-Vis y Fluorescencia se han obtenido los parámetros necesarios para estimar los valores de los orbitales HOMO y LUMO. Los valores obtenidos para dichos orbitales en ambas moléculas se encuentran dentro de los límites exigidos para que éstas puedan ser aplicadas como colorante sensibilizador en celdas solares de tipo Grätzel.
- Los espectros de absorción UV-vis corroboran la suposición de que la introducción de dos moléculas de colorante en el sistema D- π -A permite prácticamente duplicar el valor del coeficiente de extinción molar, que puede implicar una mejora de la eficiencia final del dispositivo.

The results obtained in this Degree Final Project have allowed deducing the following conclusions:

- It is the first time that D- π -A systems based on the calixarene platform to be used in DSSC have been synthesized with good yields. The first one incorporates one dye molecule and the second one incorporates two dye molecules.
- Differential Pulse Voltametry, Ultraviolet-Visible Spectroscopy and Fluorescence studies have provided the necessary parameters to estimate the HOMO-LUMO orbitals values. The values obtained for these orbitals lie within the required limits for its application as a sensitizer dye in DSSC.
- Ultraviolet-visible spectra corroborate that the incorporation of two dye molecules into the same D- π -A system allows almost doubling the value of the molar extinction coefficient, which is related with the efficiency of the solar cells.

6.- BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lewis, N. S., *MRS Bulletin*, **2007**, 32, 808-820.
- [2] Hains, A. W., Liang, Z., Woodhouse, M. A., Gregg, B. A., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6689-6735.
- [3] Li, Z., Zhao, X., Lu, X., Gao, Z., Mi, B., Huang, W., *Sci. China: Chem.*, **2012**, 55, 553-578.
- [4] O'Regan, B., Graetzel, M., *Nature*, **1991**, 353, 737-740.
- [5] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L. C., Kloo, L., Pettersson, H., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595-6663.
- [6] Hagfeldt, A., Boschloo, G., *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 42, 1819-1826.
- [7] Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 242-247.
- [8] Mishra, A., Fischer, M. K. R., Bauerle, P., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2009**, 48, 2474-2499.
- [9] Tian, H., Yang, X., Chen, R., Zhang, R., Hagfeldt, A., Sun, L. *J. Phys. Chem.*, **2008**, 112, 11023-11033.
- [10] Jia, J., Zhang, Y., Xue, P., Zhang, P. Zhao, X., Liu, B., Lu, R. *Dyes and Pigments*, **2013**, 96, 407-413.
- [11] Ning, Z. J., Zhang, Q., Wu, W. J., Pei, H. C., Liu, B., Tian, H., *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 3791-3797.
- [12] Xu, W., Peng, B., Chen, J., Liang, M., Cai, F., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 874-880.
- [13] Zhang, F., Luo, Y. H., Song, J. S., Guo, X. Z., Liu, W. L., Ma, C. P., Huang, Y., Ge, M. F, Bo, Z. S., Meng, Q. B., *Dyes and Pigments*, **2009**, 81, 224-230.
- [14] Martínez de Baroja, N., *Nuevos derivados de 4H-piranilideno y 1,4-ditiafulveno para aplicaciones en óptica no lineal y celdas solares de tipo Grätzel*, Tesis Doctoral, **2012**.
- [15] Wu, G., Kong, F., Zhang, Y. Zhang, X., Li, J., Chen, W., Zhang, C., Dai, S. *Dyes and Pigments*, **2014**, 105, 1-6.
- [16] Ramkumar, S., Anandan, S. *Dyes and Pigments*, **2013**, 97, 397-404.
- [17] Blouin, M., Han, Y., Burch, J., Farand, J., Mellon, C., Gaudreault, M., Wrona, M., Lévesque, J. F. O., Denis, D., Mathieu, M. C., Stocco, R., Vigneault, E., Therien, A., Clarck, P., Rowland, S., Xu, D., O'Neill, G., Ducharme, Y., Friesen, R., *J. Med. Chem.*, **2010**, 53, 2227-2238.
- [18] Leliege, A., Le Regent, C. H., Allain, M., Blanchard, P., Roncali, J., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8907-8909.
- [19] Iwamoto, K., Araki, K., Shinkai, S. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 4955-4962.
- [20] Blesa, M.J., Zhao, B., Allain, M., Le Derf, F., Sallé, M. *Chem. Eur.* **2006**, 12, 1906-1914.

- [21] Rudzevich, Y., Fischer, K., Schmidt, M., Böhmer, V. *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 3916-3925.
- [22] Bitter, I., Grün, A., Téth, G., Balázs, B., Horváth, G., Töke, L. *Tetraedron*, **1998**, 54, 3857-3870.
- [23] Rudzevich, Y., *Synthesis and characterization of tetraurea derivatives of calix[4]arenes*, Tesis Doctoral, **2005**.
- [24] Marco, A. B., *Espaciadores tiofénicos en sistemas Dador- π -Aceptor: Óptica no lineal y celdas solares de tipo Grätzel*, Tesis Doctoral, **2013**.