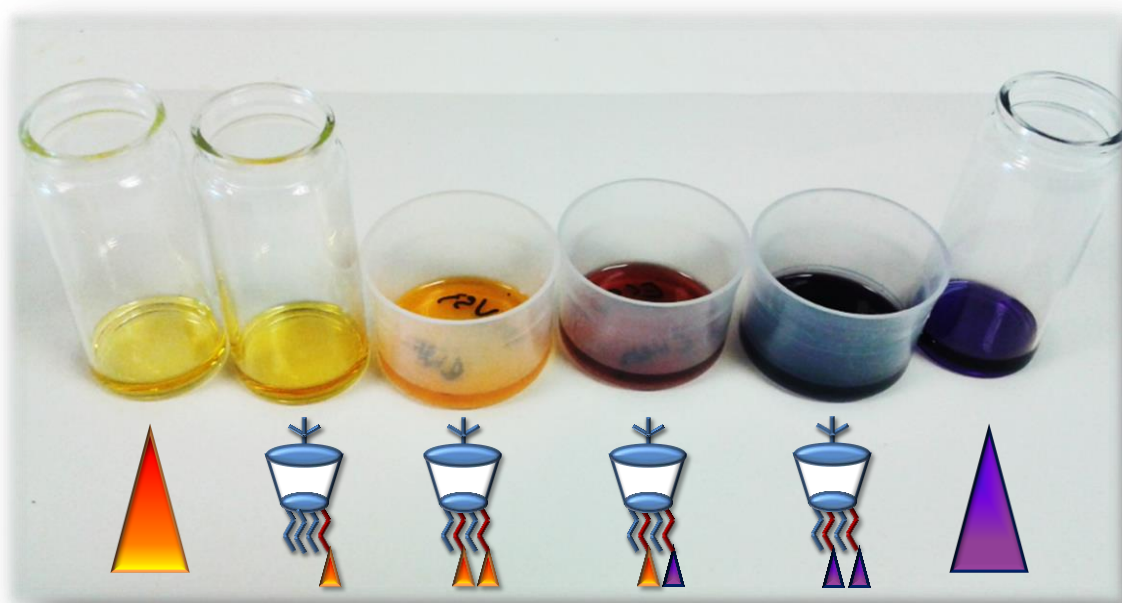


Colorantes derivados del *p*-tercbutilcalixareno con sistemas 4*H*-piranilideno- π -aceptor y aplicación en celdas solares



Eduardo Colom Sienes

Trabajo Fin de Grado

Departamento de química orgánica

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

El Trabajo Fin de Grado “**Colorantes derivados del p-tercbutilcalixareno con sistemas 4H-piranilideno- π -aceptor y aplicación en celdas solares**” ha sido realizado en el departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza bajo la dirección de la Dra. María Jesús Blesa Moreno, profesora titular del Departamento de Química Orgánica.

Zaragoza, Junio de 2015

Colorantes derivados del *p*-tercbutilcalixareno con sistemas 4*H*-piranilideno- π -aceptor y aplicación en celdas solares.

Resumen

1. Introducción

2. Objetivos

3. Discusión de resultados

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

3.1.1. Síntesis de un derivado funcionalizado de trifetilamina **(3)**

3.1.2 Síntesis de un derivado funcionalizado de 4*H*-piranilideno **(10)**

3.1.3. Síntesis de los derivados del calixareno **(14)** y **(15)**

3.1.4. Síntesis del colorante derivado de trifetilamina sin funcionalizar **(17)**

3.2. Propiedades ópticas lineales

3.3. Propiedades electroquímicas

3.4. Propiedades fotovoltaicas

4. Experimental

5. Conclusiones

6. Bibliografía

7. Anexos

7.1. Instrumentación

7.2. Espectros y gráficos

Resumen

Los avances en el campo de la energía solar están permitiendo que ésta se convierta en una alternativa real, ecológica y competitiva frente a las fuentes no renovables de energía.

Tradicionalmente, los paneles solares se han fabricado a partir de silicio ultrapuro, lo cual es un inconveniente debido a su alto coste y su difícil procesabilidad. En los últimos años han cobrado importancia las celdas solares de tipo Grätzel o Dye Sensitized Solar Cells. Están compuestas por un semiconductor inorgánico sensibilizado por un colorante orgánico y presentan ventajas importantes como su precio, o su menor impacto medioambiental, ya que carecen de átomos metálicos en su estructura.

En este Trabajo de Fin de Grado se han sintetizado colorantes unidos a la plataforma *tert*-butilcalix[4]areno. La estructura elegida para los colorantes ha sido utilizar como dadores derivados de *4H*-piranilideno y de trifetilamina, un espaciador consistente en un anillo heteroaromático π -conjugado como el tiofeno y como aceptor el grupo cianoacético. Se han medido sus propiedades físicas para evaluar su potencialidad como colorantes para celdas solares. Se han llegado a alcanzar eficiencias del 5%.

Abstract

Recent developments in solar energy research have been produced and it makes real and competitive this kind of renewable source of energy.

Traditionally, solar cells have been made of ultrapure silicon, which is an important disadvantage due to their high price and difficult production. In last years, Grätzel solar cells or Dye Sensitized Solar Cells, have gained importance. These cells consists in an inorganic semiconductor sensitized by an organic dye and present some useful advantages like low price or low environmental impact, because they haven't got any metal atoms in their structure.

In this Final Project, we have synthesized some dyes linked to a molecule of a derivative of *tert*-butilcalix[4]arene in order to test their physical and photovoltaic properties. These dyes consist in a donor group based on triphenylamine or *4H*-pyraniliden structure, a heteroaromatic π -conjugated spacer such a thiophene ring and an acceptor group like cyanoacetic acid. We have measured their physical properties to evaluate if they are able to work as dyes for DSSCs. The highest efficiency obtained was a 5% value.

1. Introducción

Según el instituto internacional de energía, se prevé que hasta el año 2040 aumente un 40% la demanda energética en todo el mundo^[1], esto debe llevar asociado un aumento del uso de fuentes renovables, ya que los combustibles fósiles son cada vez más escasos, y conllevan un mayor impacto ecológico.

Una de las fuentes renovables que está cobrando mayor importancia es la energía solar, cuyos avances en la tecnología de las células solares fotovoltaicas han supuesto que actualmente sea competitiva frente a las tradicionales.

Generalmente, la obtención de energía solar se lleva a cabo mediante el empleo de paneles de silicio ultrapuro, que consiguen unas eficiencias en torno al 20%. Sin embargo, estas placas llevan asociados diversos problemas tales como su difícil procesabilidad o su elevado precio. Una alternativa son las celdas solares orgánicas, mucho más baratas y procesables, pero que presentan serios problemas de eficiencia y estabilidad.

En la década de los 90 se desarrolló un nuevo tipo de celda híbrida que recibió el nombre de celda de tipo Grätzel^[2] (en honor a Michael Grätzel, su descubridor) o Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs), que consiste en un semiconductor inorgánico, generalmente TiO_2 , sensibilizado por un 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. Al incidir la radiación sobre el fotoelectrodo, el colorante transfiere electrones hacia el TiO_2 , que a su vez los transfiere hasta el sustrato conductor, conectado a un contraelectrodo de platino. Los electrones reducen el I_3^- a I^- y estos iones I^- son capaces de volver a oxidarse y regeneran el colorante.

Por lo tanto, el funcionamiento descrito anteriormente implica unos requerimientos termodinámicos en los colorantes para ser válidos en su aplicación en DSSCs.

Para que se produzca una 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, es preciso que el valor del potencial redox del colorante en el estado fundamental se encuentre por encima del valor del par redox I^-/I_3^- (+0,40 V) y que el valor de su potencial redox de su estado excitado sea más negativo que el valor de la banda de conducción del TiO_2 (-0,50 V).

Se han sintetizado multitud de colorantes con estructura dador-espaciador π -aceptor con aplicación en celdas solares. Este tipo de moléculas consisten en un grupo dador de electrones y un aceptor separados por un espaciador conjugado, lo que facilita que se produzca la transferencia de carga entre el colorante y el semiconductor de TiO_2 .

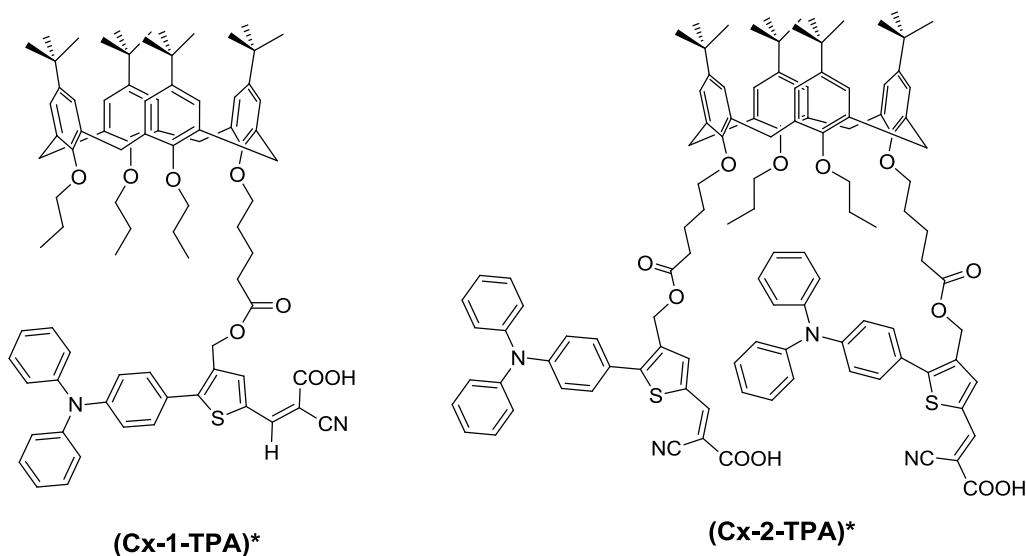
En este trabajo de fin de grado se utilizarán como grupos dadores derivados de trifenilamina^[3] y de 4H-piranilideno^[4] ya que han sido empleados con anterioridad en el grupo.

Los anillos heteroaromáticos han demostrado ser buenos espaciadores conjugados, ya que combinan adecuadas propiedades de transferencia de carga con estabilidad térmica, de modo que el espaciador elegido para nuestros colorantes será el anillo de tiofeno.

Para que se produzca una transferencia de carga efectiva, el colorante debe anclarse al TiO₂. Por lo tanto, es necesario incluir un grupo apropiado para este fin, que generalmente se encuentra en el aceptor del colorante. El grupo más común es el cianoacético, y será la unidad empleada para este trabajo.

Está descrito en la literatura que colorantes con varios puntos de anclaje y una disposición adecuada de sistemas D-π-A proporcionan, en general, propiedades fotovoltaicas mejoradas.^[5] La introducción de dos colorantes en la plataforma calixareno en conformación cono^[6] supone una gran ventaja por varios motivos. Por un lado, permite separar la distancia entre los cromóforos para que no interactúen entre sí. Asimismo, el coeficiente de extinción se ve aumentado, lo cual permite a la molécula trabajar en condiciones de luminosidad más bajas. Además, la adición de un grupo voluminoso como el calix[4]areno dificulta la formación de agregados, lo cual conlleva un aumento de la eficiencia del colorante.

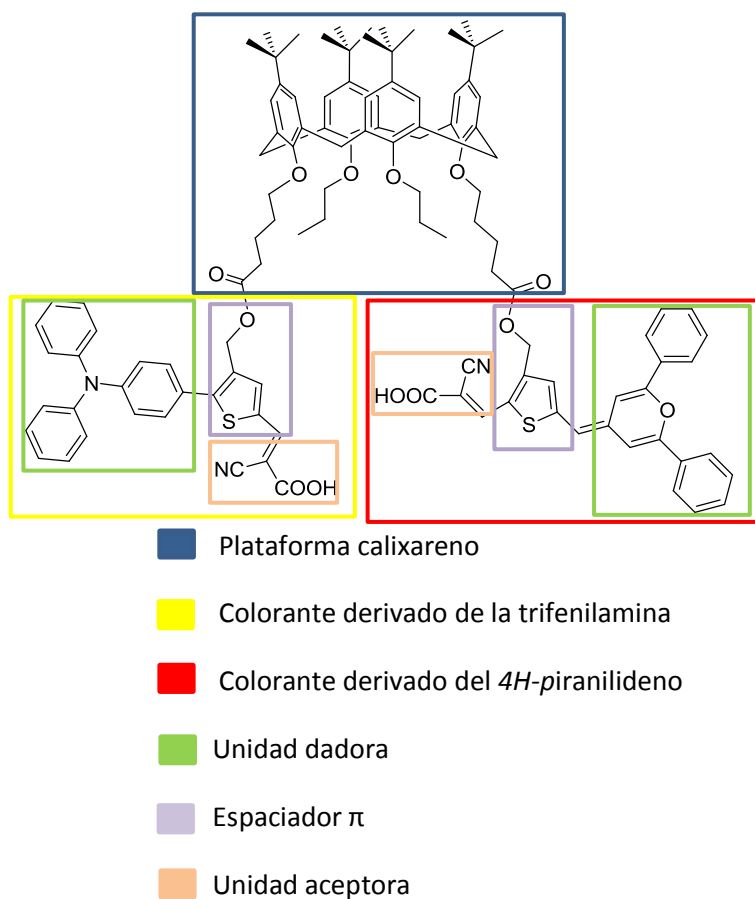
En el grupo de investigación se han preparado dos compuestos consistentes en una y dos moléculas de colorante derivado de trifenilamina unidas a la plataforma calix[4]areno^[7] (*Esquema 1.1*), y se observó una mejora importante de las propiedades del colorante (mayor coeficiente de extinción, menor formación de agregados, mejor solubilidad...).



Esquema 1.1. Colorantes con plataforma calixareno sintetizados en el grupo.

*Proporcionados por el grupo de investigación.

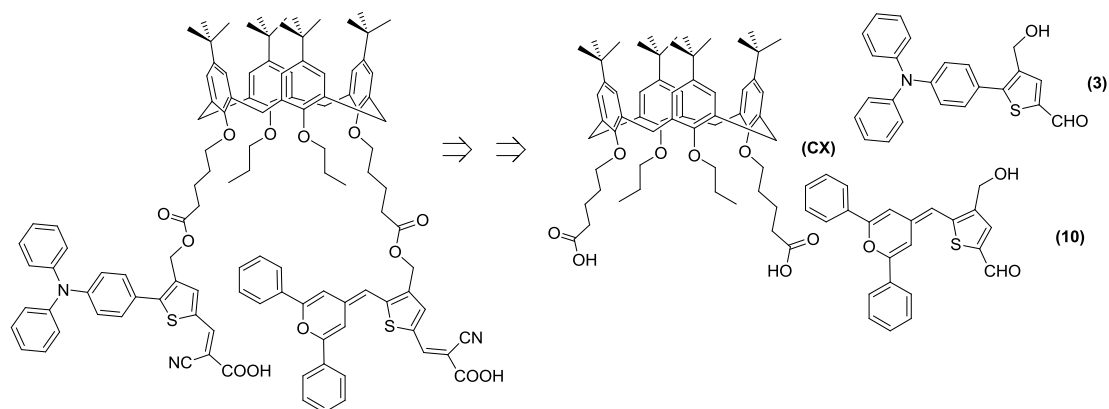
En esta ocasión trataremos de preparar derivados del calixareno con dos colorantes. Un calixareno tendrá dos colorantes derivados de 4H-piranilideno y el otro tendrá un colorante derivado de 4H-piranilideno y otro de trifenilamina, para observar el cambio de propiedades con respecto a los colorantes sueltos.



Esquema 1.2. Estructura del colorante **(14)**.

2. Objetivos

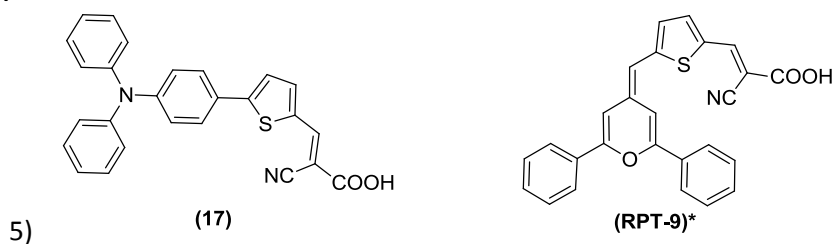
En este Trabajo de Fin de Grado se plantea la posibilidad de unir dos colorantes a la plataforma calix[4]areno, con la intención de que, o bien sean útiles para trabajar en condiciones de baja luminosidad, cuando los colorantes sean iguales, o bien aumentar la zona espectral en la que absorbe la luz, caso de que los colorantes sean diferentes.



Esquema 2.1. A modo de ejemplo. Análisis retrosintético del producto (14).

Plan de trabajo

- 1) Se prepararán los colorantes funcionalizados y se unirán a la plataforma calixareno proporcionada por el grupo de investigación.
- 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 ópticas.** Serán estudiadas por Espectroscopia UV-visible. 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} .
 - **Propiedades redox.** Serán estudiadas por Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) con el objetivo de obtener el potencial de oxidación del colorante sensibilizador.
 - **Propiedades fotovoltaicas:** Medida de los parámetros fotovoltaicos como la eficiencia del colorante, V_{OC} , J_{sc} , y la curva de IPCE.
- 4) Se compararán los valores obtenidos con los de los colorantes sin funcionalizar (17) y (RPT-9)*



Esquema 2.2.

*Proporcionado por el grupo de investigación

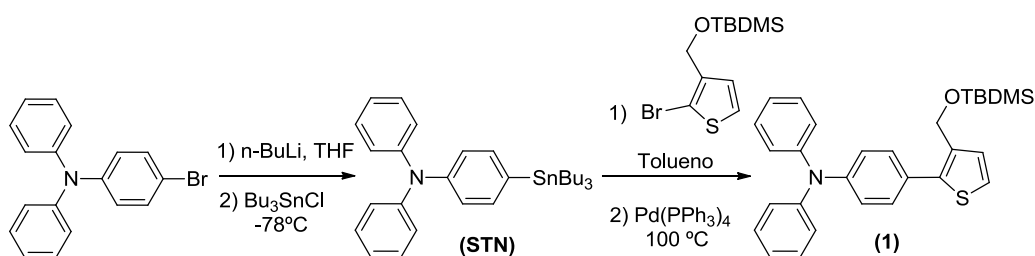
3. Discusión de resultados

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 (*Esquema 2.1*). Se prepararon por separado los aldehídos funcionalizados (**3**) y (**10**) con un grupo alcohol y posteriormente se esterificaron con el diácido carboxílico derivado del *terc*-butilcalix[4]areno (**CX**). Por último, se incorporó la unidad aceptora, quedando conformados los derivados de calix[4]areno (**14**) y (**15**).

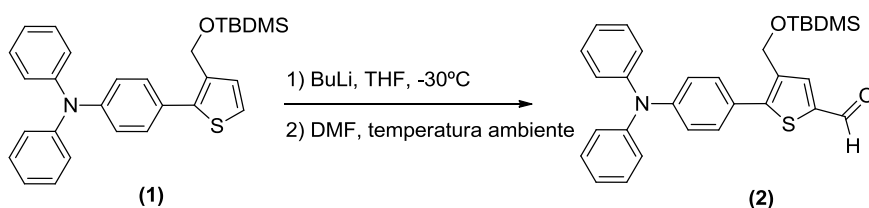
3.1.1. Síntesis de un derivado funcionalizado de trifenilamina (**3**)

Inicialmente se preparó el estannano derivado de la trifenilamina, el cual es algo inestable, por lo que se utilizó de forma inmediata. El siguiente paso consistió en una reacción de acoplamiento de Stille, catalizado por Pd, del estannano (**STN**) con ((2-bromotiofen-3-il)metoxi)(*terc*-butil)dimetilsilano, proporcionado por el grupo de investigación,^[8]. Se obtuvo el compuesto (**1**)^[9]. (*Esquema 3.1*).



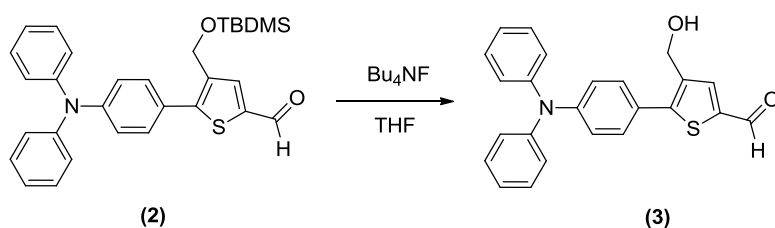
Esquema 3.1. Síntesis del compuesto (1).

El aldehído (**2**) se preparó por reacción con *n*-BuLi del compuesto (**1**) y posterior formilación con *N,N*-dimetilformamida (DMF). (*Esquema 3.2*).



Esquema 3.2. Síntesis del compuesto (2).

Finalmente, se desprotegió el grupo *terc*-butildimetilsililéter con fluoruro de tetrabutilamonio, y se obtuvo el compuesto (**3**) (*Esquema 3.3*).



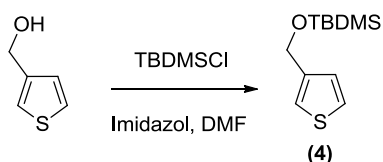
Esquema 3.3. Síntesis del compuesto (3).

3.1.2 Síntesis de un derivado funcionalizado de 4H-piranilideno (10)

El derivado funcionalizado de 4H-piranilideno (**8**) se preparó mediante la síntesis convergente del óxido de fosfina (**7**) y del aldehído derivado del tiofeno (**5**), que fueron previamente sintetizados siguiendo los pasos descritos.

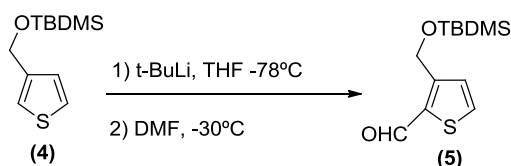
Por un lado se preparó el anillo heteroaromático, que actuará como espaciador (**5**).

El primer paso de esta ruta consistió en la reacción del 3-tiofenmetanol (un tiofeno comercial) con cloruro de *tert*-butildimetilsilano, con objeto de proteger el grupo hidroxilo. Se obtuvo el derivado del tiofeno (**4**) (Esquema 3.5).



Esquema 3.4. Síntesis del compuesto (**4**).

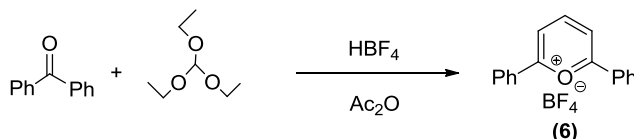
El aldehído (**5**) fue sintetizado por reacción de (**4**) con *t*-BuLi y formilación con DMF a baja temperatura^[10](Esquema 3.5).



Esquema 3.5. Síntesis del compuesto (**5**).

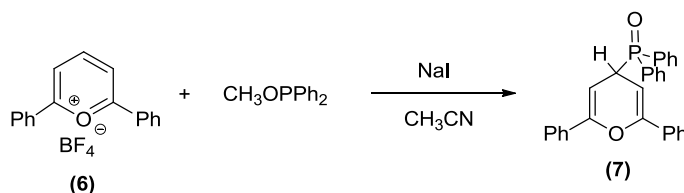
Por otro lado se preparó el óxido de fosfina (**7**), que será la parte dadora de la molécula.

Se preparó la sal de pirilio (**6**), mediante la reacción de la acetofenona con ortoformiato de etilo en presencia de HBF₄ y Ac₂O^[11] (Esquema 3.6).



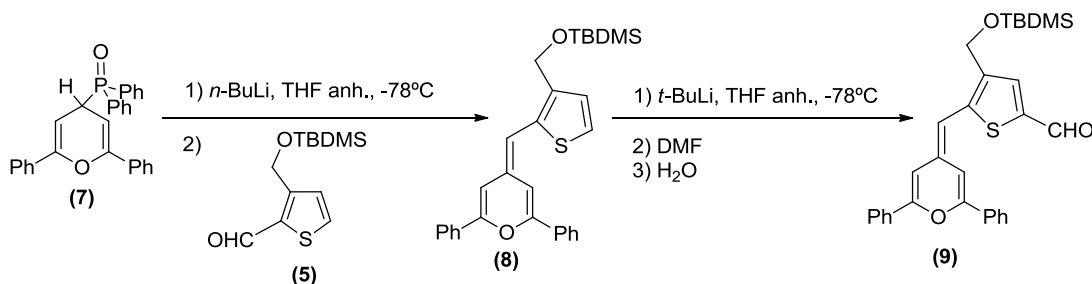
Esquema 3.6. Síntesis del compuesto (**6**).

El compuesto (**6**) se hizo reaccionar con difenilfosfinito de metilo según el protocolo descrito por la bibliografía^[12] y se preparó la sal de fosfonio (**7**) (Esquema 3.7).



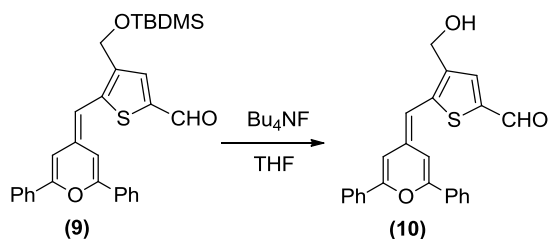
Esquema 3.7. Síntesis del compuesto (**7**).

El compuesto **(9)** se preparó mediante una reacción en dos etapas; la primera es una reacción de Wittig de la sal de fosfonio **(7)** con el compuesto **(5)** en presencia de *n*-BuLi a baja temperatura. El producto intermedio **(8)** es inestable y se hizo reaccionar inmediatamente con *t*-BuLi. Se formiló con DMF y se obtuvo el derivado de 4*H*-piranilideno protegido **(9)**. (Esquema 3.8).



Esquema 3.8. Síntesis de los compuestos **(8)** y **(9)**.

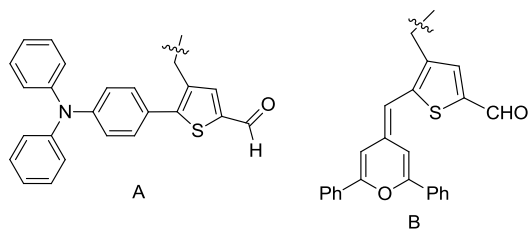
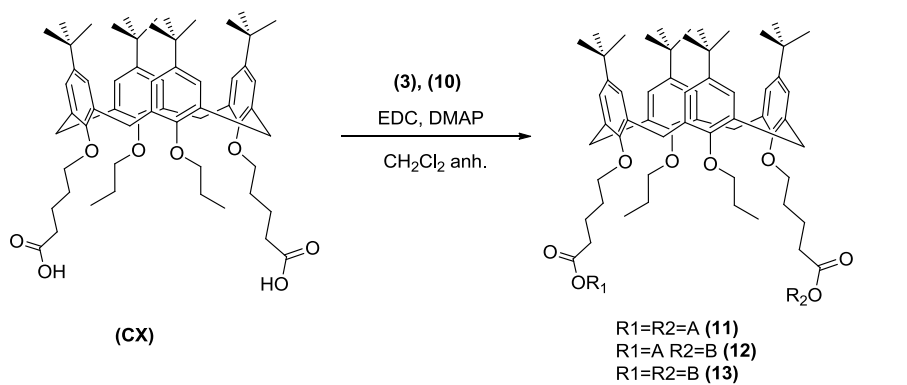
Finalmente, el producto **(9)** se desprotegió en presencia de fluoruro de tetrabutilamonio para dar lugar al derivado del 4*H*-piranilideno **(10)** (Esquema 3.9).



Esquema 3.9. Síntesis del compuesto **(10)**.

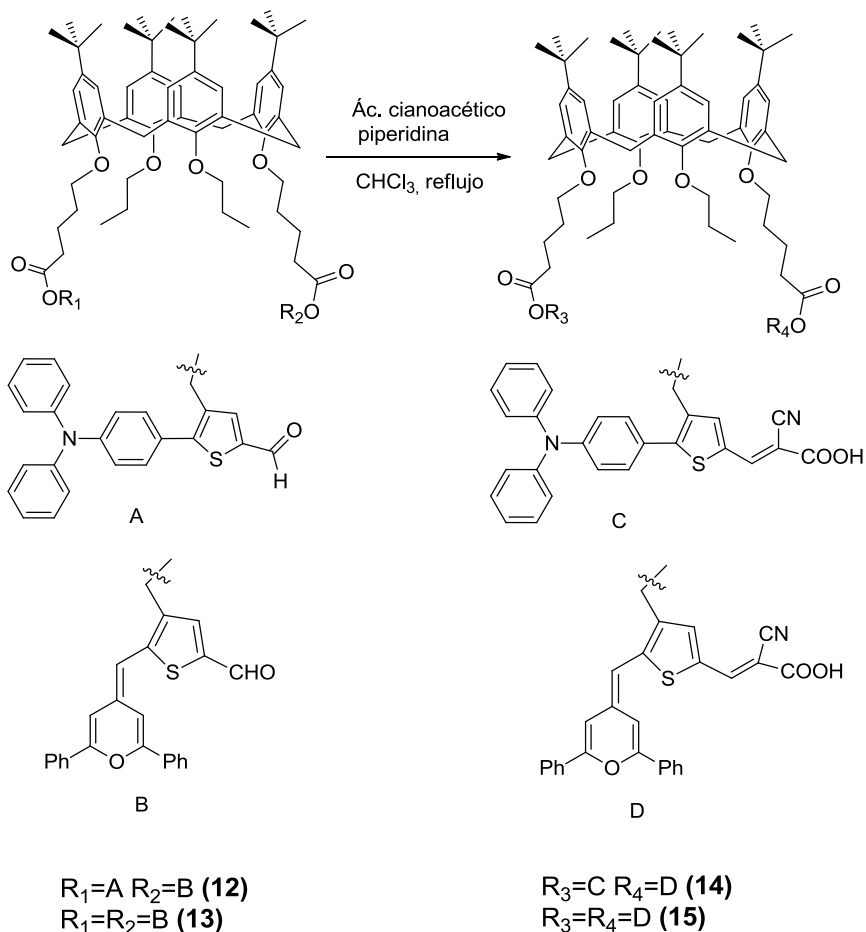
3.1.3. Síntesis de los derivados del calixareno **(14)** y **(15)**.

Como calixareno de partida empleamos el derivado diácido carboxílico del *p*-*tert*-butilcalix[4]areno **(CX)** proporcionado por el grupo^{[13][14][15]} que se esterifica con los alcoholes derivados de 4*H*-piranilideno y de la trifenilamina, **(10)** y **(3)** respectivamente, obteniéndose así los tres productos **(11)**, **(12)** y **(13)** (Esquema 3.10).



Esquema 3.10. Síntesis de los compuestos (11), (12) y (13).

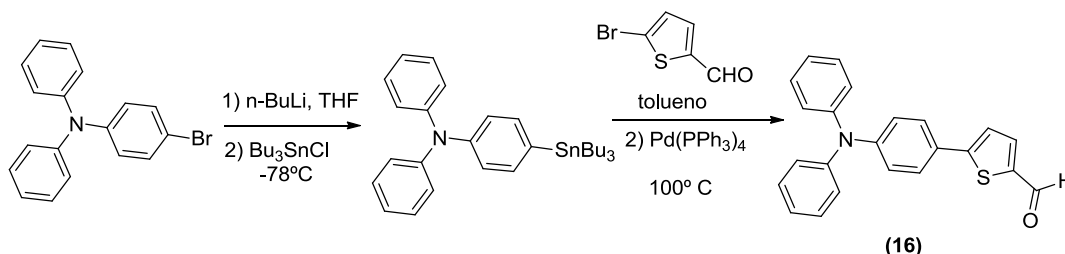
Los compuestos **(14)** y **(15)** se prepararon mediante una condensación de tipo Knoevenagel de los derivados del calixareno **(12)** y **(13)** respectivamente, con ácido cianoacético en presencia de piperidina (*Esquema 3.11*).



Esquema 3.11. Síntesis de los compuestos (14) y (15).

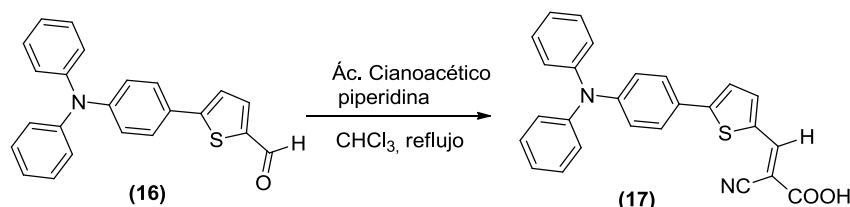
3.1.4. Síntesis del colorante derivado de trifenilamina sin funcionalizar (17).

El compuesto (16) se preparó de manera análoga al compuesto (1). Inicialmente se preparó el estannano derivado de la trifenilamina, que posteriormente se hizo reaccionar con ((2-bromotiofen-5-carbaldehído), proporcionado por el grupo de investigación, mediante una reacción de acoplamiento de Stille catalizado por Pd para obtener el compuesto (16)^[9]. (Esquema 3.12).



Esquema 3.12. Síntesis del compuesto (16).

El colorante sin funcionalizar (17) se sintetizó mediante una condensación de tipo Knoevenagel del aldehído (16). (Esquema 3.13).



Esquema 3.13. Síntesis del compuesto (17).

3.2 Propiedades ópticas lineales.

Se han realizado estudios de espectroscopia UV de los compuestos (17), Cx-1-TPA, Cx-2-TPA, RPT-9, (15) y (14). Para ayudar a la discusión de resultados a partir de ahora se denominarán TPA, Cx-1-TPA, Cx-2-TPA, P, Cx-2-P y Cx-P-TPA, respectivamente.

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 para la longitud de onda de máxima absorción.

Tabla 3.1. Propiedades ópticas lineales

Compuesto	$\lambda_{\max}(\text{nm})^a$	$\lambda_{\text{corte}}(\text{nm})^b$	$\epsilon(\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})^c$	$\log \epsilon$
TPA	485	563	21697	4,33
CX-1-TPA	456	538	17765	4,25
CX-2-TPA	451	542	30677	4,49
P	556	667	33899	4,53
Cx-2-P	557	688	43565	4,65
Cx-P-TPA	434	670	14836	4,17
	533		14591	4,16

a) λ_{\max} corresponde a la longitud de onda a la que corresponde la máxima absorción. Se ha tomado de un espectro con concentración $2\cdot 10^{-5}\text{M}$. b) El parámetro λ_{corte} se ha calculado como la intersección entre la tangente a la curva del máximo y la línea base. c) El coeficiente de absorción molar (ϵ) se calculó como la pendiente de la representación gráfica de la absorbancia a λ_{\max} frente a la concentración (Anexos, figuras 7.74 a 7.76).

Analizando los datos de la Tabla 3.1, llegamos a las siguientes conclusiones:

- Los compuestos **Cx-1-TPA** y **Cx-2-TPA** y **Cx-P-TPA** presentan máximos de absorbancia a longitudes de onda inferiores al de colorante **TPA**, lo cual implica la existencia de un efecto hipsocrómico o de desplazamiento hacia el azul.
- Se observa que los compuestos **Cx-2-P** y **Cx-2-TPA**, que tienen dos colorantes iguales anclados, poseen una ϵ notablemente superior a la de los colorantes sueltos **P** y **TPA**, respectivamente. Esto supone una mejora porque implica que podrían trabajar en condiciones de menor luminosidad.
- El compuesto **Cx-P-TPA** posee dos máximos de absorción, correspondientes a los colorantes de trifenilamina y 4H-piranilideno, lo cual hace que sea capaz de trabajar en diferentes zonas del espectro como colorante para DSSC.

3.3. Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los compuestos **Cx-P-TPA**, **Cx-2-P** y **TPA** se han estudiado mediante la técnica de Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) y se han comparado con las moléculas ya estudiadas en el grupo **Cx-1-TPA**, **Cx-2-TPA** y **P**. 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.

Para realizar las medidas 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 electrodo de grafito inmerso en una disolución de concentración 10^{-4}M en CH_2Cl_2 del compuesto a analizar.

En la Tabla 3.2 se muestran los datos obtenidos para los estados fundamental y excitado referidos al potencial de hidrógeno (NHE).

Tabla 3.2. Energía de transición E_{0-0} y potencial E_{ox} y E_{ox}^* .

Compuesto	$E_{ox}(V)$ vs NHE ^a	λ_{CORTE} (nm)	$E_{0-0}(eV)$ ^b	E_{ox}^* (V) vs NHE ^c
TPA	1,17	563	2,20	-1,03
Cx-1-TPA	1,21	538	2,30	-1,10
Cx-2-TPA	1,24	542	2,29	-1,05
P	0,81	667	1,86	-1,05
Cx-2-P	0,75	688	1,80	-1,05
Cx-P-TPA	0,79	670	1,85	-1,06

a) El primer potencial de oxidación es el resultado de la medida de DPV. b) La energía de transición se estima por el cruce de la tangente de la curva de absorción UV y la línea base. c) El potencial de oxidación del estado excitado se calcula como $E_{ox}^* = E_{ox} - E_{0-0}$.

Observando estos datos, se llega a la conclusión de que todos los compuestos son susceptibles de ser utilizados como colorantes en celdas de tipo Grätzel, ya que todos los valores del E_{ox} son más positivos que el par redox del electrolito ($\epsilon(I^-/I_3^-) = +0.4$ V) y los valores de E_{ox}^* son más negativos que el potencial asociado a la banda de conducción del dióxido de titanio (-0,50V).

3.4. Propiedades fotovoltaicas.

Para medir las propiedades fotovoltaicas se prepararon disoluciones 10^{-4} M de los colorantes y se sumergieron los electrodos de TiO_2 durante 5h para que se produjera la adsorción. Los colorantes con la plataforma calixareno fueron medidos con y sin antiagregante, para comprobar si la introducción del calixareno evita la formación de agregados. El antiagregante empleado fue ácido quenodesoxicólico (CDCA 0,3mM).

En la *Figura 3.1* se muestran las curvas de eficiencia. De ella se extraen varios parámetros importantes:

- V_{oc} es el potencial máximo que puede generar una celda y corresponde al corte con el eje de abscisas.
- J_{sc} es la corriente por unidad de área cuando la celda es cortocircuitada y se relaciona con la interacción de la celda con el TiO_2 y con el coeficiente de absorción. Su valor se extrae del corte con el eje de ordenadas.
- El factor de llenado (ff) está relacionado fundamentalmente con parámetros asociados a la construcción de la celda.
- La eficiencia (η) es la relación entre la potencia máxima de salida y la energía solar incidente y está relacionada con todos los parámetros anteriores.

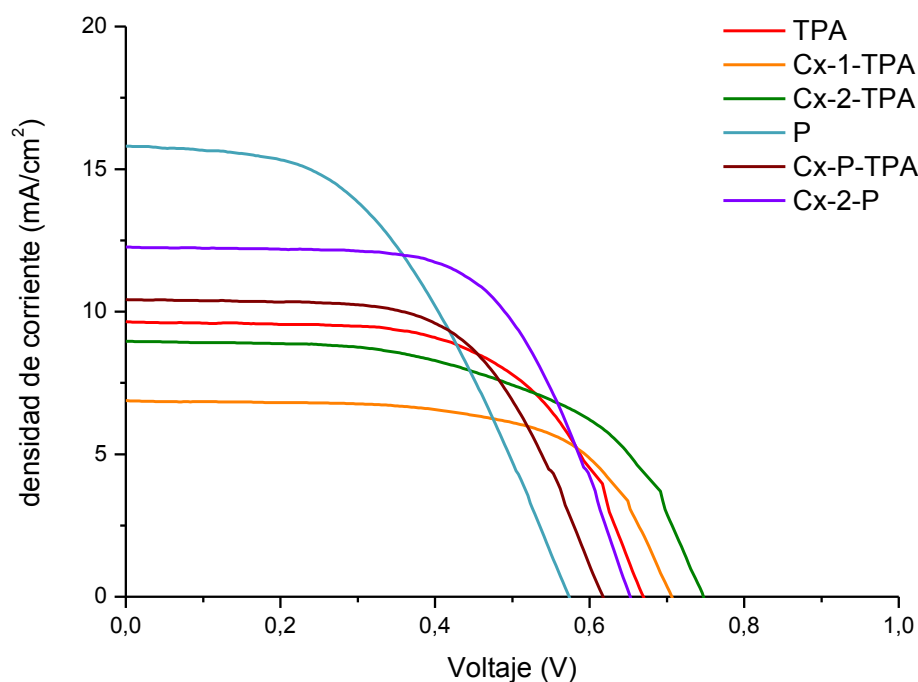


Figura 3.1. Medidas fotovoltaicas de las celdas.

Todos estos parámetros se representan en la *Tabla 3.3*.

Tabla 3.3. Propiedades fotovoltaicas

Compuesto	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	ff (%)	η (eficiencia) (%)
TPA	668	9,65	60,66	3,91
Cx-1-TPA	705	5,99	71,5	3,15
Cx-1-TPA (CDCA)	743	7,84	53,05	3,09
Cx-2-TPA	746	8,96	56,82	3,80
Cx-2-TPA (CDCA)	732	7,82	62,11	3,56
P	573	15,83	47,53	4,31
Cx-2-P	649	12,60	61,37	5,01
Cx-2-P (CDCA)	597	9,97	65,33	3,89
Cx-P-TPA	616	10,43	60,99	3,92
Cx-P-TPA (CDCA)	636	9,34	64,77	3,85

A raíz de estos datos, se extraen varias conclusiones interesantes:

- Los colorantes con plataforma calixareno funcionan mejor sin antiagregante, lo cual implica que el propio volumen de la molécula impide que se formen los agregados, lo cual es una ventaja en el funcionamiento de las celdas solares.
- El colorante **Cx-2-P** es el que obtiene los mejores valores, con una eficiencia en torno al 5%, superando así al colorante suelto **P**.
- El valor mejorado de V_{oc} del **Cx-2-TPA** se debe a la estructura como del calixareno, que podría contribuir a suprimir la transferencia de electrones desde el TiO₂ al electrolito o al colorante oxidado, lo que incrementaría a su vez el tiempo de vida media del

electrón. Se han realizado estudios preliminares de impedancia y se ha obtenido un valor de vida media de 40ms, lo cual es notablemente elevado^[16].

- El colorante **Cx-2-TPA** funciona con valores de eficiencia similares al colorante suelto **TPA** y posee ventajas adicionales como son la no formación de agregados, un coeficiente de absorción molar más alto que permite funcionar en condiciones de menor iluminación y una mayor solubilidad, importante para la preparación de dispositivos.

Además, se ha medido la curva de IPCE (*Figura 3.2*), que mide la capacidad de transformación de fotones en electrones de la celda para cada longitud de onda.

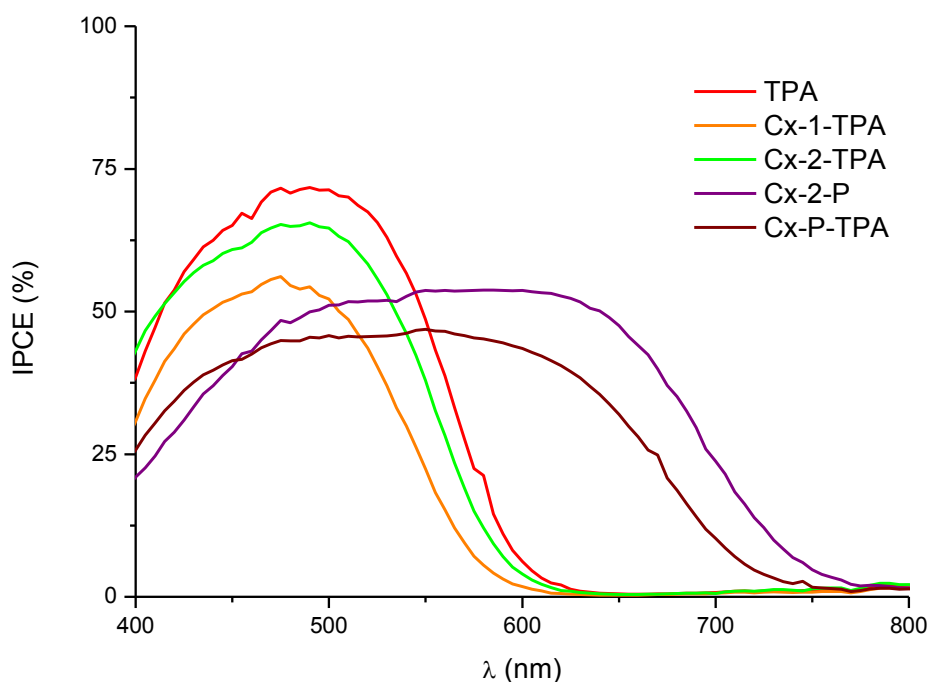


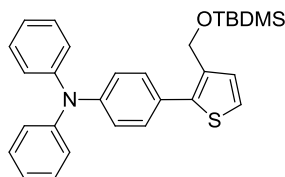
Figura 3.2. Medida del IPCE (%) de las celdas

Como puede observarse, los colorantes **TPA**, **Cx-1-TPA** y **Cx-2-TPA** alcanzan valores más altos de eficiencia a longitudes de onda más bajas, pero sin embargo a partir de 600nm su funcionamiento se ve prácticamente reducido a cero, esto explica que los colorantes basados en la plataforma *4H*-piranilideno tengan una eficiencia global superior.

Además, se observa claramente el efecto de la adición de un colorante basado en *4H*-piranilideno en el derivado de calixareno **Cx-P-TPA** respecto al derivado **Cx-1-TPA**. Se aumenta notablemente el rango de funcionamiento de la celda.

4. Experimental.

((2-(3-(difenilamino)fenil)tiofen-3-il)metoxi)(tert-butil)dimetilsilano(1)

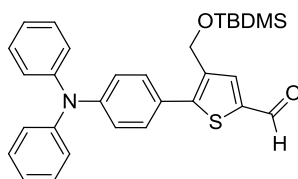


Sobre una disolución de 2,25 g (6,94 mmol) de 4-bromofenil *N,N'*-difenilamina en 140 mL de THF anhidro bajo atmósfera inerte y a -78°C se añaden gota a gota 7,04 mL (11,27 mmol) de *n*-BuLi (1,6M en hexano). Se deja reaccionar con agitación durante 30 minutos al cabo de los cuales se añaden 2,26 mL (8,33 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 1,06 g (3,47 mmol) de ((2-bromotiofen-3-il)metoxi)(*tert*-butil)dimetilsilano. La mezcla resultante se borbotea con argón durante 15 minutos. A continuación se añaden 325 mg (0,18 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/éter (98:2). Se obtienen 402 mg de un aceite rojo-naranja. (**Rdto global: 25%**)

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, $J=5,21$ 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-(difenilamino)fenil)-4-(*tert*-butildimetilsililoxi)metiltiofen-2-carbaldehído (2)

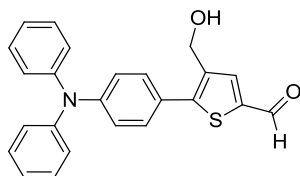


Sobre una disolución de 402mg (0,853 mmol) de **(1)** en 20 mL de THF anhidro bajo atmósfera inerte y a -30°C se añaden gota a gota 0,90 mL (1,436 mmol) de *n*-BuLi (1,6M en hexano) y se deja reaccionar durante 1h. Transcurrido este tiempo se añaden 0,20 mL (2,584 mmol) de

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/éter (98:2). Se obtienen 170 mg de un aceite naranja intenso. **(Rdto: 40 %)**

Peso molecular (g/mol): 499,74. **IR** (KBr) cm^{-1} : 1670 (C=O). **$^1\text{H-RMN}$** (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. **HRMS** (ESI^+) m/z: Calculada para $[\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{SSi}]$: 500,2074, encontrada: 500,2077. $[\text{M}+\text{H}]^+$.

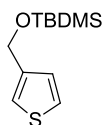
5-(4-(difenilamino)fenil)-4-(hidroximetil)tiofen-2-carbaldehído (3)



Sobre una disolución de 170mg (0,34mmol) de **(2)** en THF en 10 mL de THF a 0°C y bajo atmósfera de argón se adicionan lentamente 0,68 mL (0,68 mmol, 2 eq) de fluoruro de tetrabutil amonio (TBAF) (1M en THF) y se deja reaccionar con agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 50 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 128 mg de un sólido naranja. **(Rdto: 97%)**

Peso molecular (g/mol): 385,11. **P. Fusión** ($^\circ\text{C}$): 66-70. **IR** (KBr) cm^{-1} : 1669 (C=O), 1591 (C=C). **$^1\text{H-RMN}$** (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, CD_2Cl_2) 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. **HRMS** (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. $[\text{2M}+\text{Na}]^+$.

((2-tiofen-3-il) metoxi)(terc-butil)dimetilsilano (4)

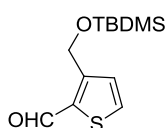


Sobre una disolución a 0°C de 3,02 g (26,5 mmol) de 3-tiofenmetanol en 12 mL de DMF anhidra bajo atmósfera inerte se añaden 3,60g (53 mmol) de imidazol y 4,00 g (26,5 mmol) de

cloruro de *terc*-butildimetilsililo. Se mantiene el baño de hielo con agitación durante 15 minutos al cabo de los cuales se calienta hasta temperatura ambiente y se deja reaccionar durante 6h. 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 5,11 g de un aceite incoloro. (**Rdto: 90%**)

Peso molecular (g/mol): 228,10. **IR** (nujol) cm⁻¹: 1254 (Si-C), 1090 (Si-O). **¹H-RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,09 (s, 6H), 0,93 (s, 9H), 4,74 (s, 2H), 7,03 (dd, *J*₁=5,0 Hz, *J*₂=1,2 Hz, 1H), 7,14-7,15 (m, 1H), 7,27 (dd, *J*₁=5,0 Hz, *J*₂=3,0 Hz, 1H). **¹³C-RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -5,3, 25,9, 61,3, 120,5, 125,7, 126,3. **HRMS** (ESI⁺) *m/z*: Calculada para [C₁₁H₂₀OSSiNa]: 251,0896, encontrada: 251,0893. [M+Na]⁺.

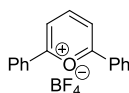
((2 carboxi-tiofen-3-il)metoxi)(*terc*-butil)dimetilsilano (5)



Se disuelven 2g de **(4)** (8,8 mmol) en 10mL de Et₂O anhidro y se enfría hasta -10°C. Se añaden lentamente 5,2mL (8,8 mmol) de *t*-BuLi. Se mantiene la mezcla a -10°C durante 30 minutos y se añade 1mL de DMF (13,7 mmol). Se sube la temperatura hasta 0°C y se deja reaccionar durante 5h. Se detiene la reacción añadiendo 2mL de una disolución saturada de NH₄Cl, se extrae la fase orgánica con éter, se seca con MgSO₄, se evapora y se purifica mediante una columna de silicagel empleando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (98:2). Se obtienen 1,51g de un aceite amarillo (**Rdto: 67%**)

Peso molecular (g/mol): 256,10. **I.R.** (nujol, cm⁻¹) 3092 (Csp²-H), 1664 (C=O), 1254 (Si-C), 1090 (Si-O). **¹H-RMN** (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,11 (s, 6H), 0,93 (s, 9H), 5,10 (s, 2H), 7,22 (d, *J* = 5,0 Hz, 1H), 7,65 (d, *J*=5,0 Hz, 1H), 10,1 (s, 1H). **¹³C-RMN** (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): -5,3, 18,3, 25,9, 60,6, 129,3, 134,1, 151,2, 182,8. **HRMS** (ESI⁺) *m/z*: Calculada para [C₁₂H₂₀O₂SSiNa]: 279,0845, encontrada: 279,0849. [M+Na]⁺.

Tetrafluoroborato de 2,6-difenilpirilio (6)

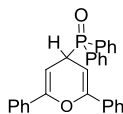


Sobre 100 mL de anhídrido acético se añaden 33,4 g (0,18 mol) de ácido tetrafluorobórico (50% en agua) a 0°C. Esta disolución se adiciona gota a gota sobre otra formada por 100 mL (0,59mol) de ortoformiato de trietilo y 23 mL (0,19 mol) de acetofenona a temperatura ambiente, y la mezcla se deja reaccionar toda la noche. El precipitado se filtra, se lava con éter frío y se deja secar a vacío. Se obtienen 18,6 g de un sólido amarillo (**Rdto: 62%**)

Peso molecular (g/mol) 320,09. **P.Fusión** (°C): 208-211. **I.R** (nujol, cm⁻¹): 1539 (C=C), 1595 (C=C), 1615 (C=C) **¹H-RMN** (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,72-7,76 (m, 4H), 7,80-7,84 (m, 2H),

8,27-8,29 (m, 4H), 8,66 (d, $J=8,2$ Hz, 2H), 9,25 (t, $J=8,2$ Hz, 1H) **HRMS** (ESI⁺) m/z calculada para [C₁₇H₁₃O]⁺ 233,0961, encontrada: 233,0950 [M]⁺.

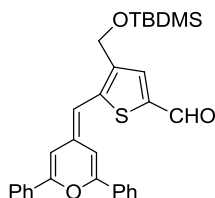
Óxido de difenil (2,6-difenil-4H-piran-4-il)fosfina (7)



Se prepara una disolución de 5,33g (16,6 mmol) de **(6)** y 2,64g (17,6 mmol) de yoduro de sodio en 30 mL de acetonitrilo anhidro, sobre la cual se adicionan 4mL (19,9 mmol) de difenilfosfinito de metilo a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón. Se deja agitar durante una hora, y a continuación se diluye la mezcla de reacción 5 veces con agua. El precipitado obtenido se filtra, se lava con agua primero y con acetato de etilo después y se deja secar a vacío. Obtenemos 6,8g de un sólido de color rosa muy claro (**Rdto: 94%**).

Peso molecular (g/mol) 434,47. **P.Fusión** (°C) 185-189. **I.R** (nujol): 1539 (C=C), 1595 (C=C), 1615 (C=C). **¹H-RMN** (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 4,34 (dt, $J_1= 21,0$ Hz, $J_2=4,3$ Hz, 1H), 5,40 (t, $J=4,3$ Hz, 2H), 7,33-7,38 (m, 6H), 7,44-7,55 (m, 10H), 7,83-7,88 (m, 4H). **¹³C-RMN** (100MHz, CDCl₃) δ (ppm) 38,2 ($J_{C-P} = 72,3$ Hz), 92,4, 92,5, 124,6, 128,3, 128,4, 128,5, 128,8, 130,0, 130,9, 131,8, 131,9, 132,0, 133,6, 133,7, 151,3, 151,3. **HRMS** (ESI⁺) m/z : calculado para C₂₉H₂₃O₂PNa 457,1323, encontrada: 457,1323 [M+Na]⁺.

4-[(Terc-butildimetilsililoxi)metil]-5-[(2,6-difenil-4H-piran-4-iliden)metil]tiofen-2-carbaldehído (9)



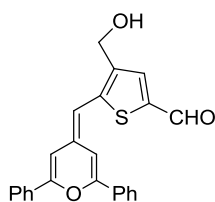
Sobre una disolución de 1,1g (2,52mmol) de **(7)** en THF anhidro, a -78°C y bajo atmósfera de argón, se añade gota a gota una disolución de *n*-BuLi, se deja agitar durante 15 minutos y se adicionan 410mg (1,36mmol) de **(5)** disueltos en 5mL de THF. Se sube progresivamente la temperatura hasta alcanzar los 0°C y se deja reaccionar con agitación durante 15h. Se detiene la reacción mediante la adición de una disolución saturada de NH₄Cl, se extrae la fase orgánica con AcOEt, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se evapora el disolvente a presión reducida y el aceite obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de alúmina utilizando como eluyente hexano:diclorometano (1:9). El producto recuperado **(8)** es inestable e inmediatamente se introduce en la siguiente reacción.

Sobre una disolución de 0,28mL (1,65mmol) de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina en THF anhidro (5mL) se añaden gota a gota 1,06mL (1,81mmol) de una disolución de *t*-BuLi 1,7M en pentano bajo atmósfera de argón y a -78°C. La mezcla de reacción se agita durante una hora y posteriormente se adiciona lentamente una disolución de **(8)** en THF anhidro (0,20mL). Se agita durante otra hora y se adicionan gota a gota 0,31mL (3,95mmol) de *N,N*-dimetilformamida. Se eleva la temperatura hasta alcanzar -30°C y se para la reacción

añadiendo una disolución saturada de NH₄Cl. La fase orgánica se extrae con AcOEt y se lava con una disolución saturada de NaCl. El aceite obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de sílice con un disolvente de polaridad variable hexano:AcOEt (desde 3:1 hasta 2:3). Se obtienen 238 mg de un sólido rojo. **(Rdto global: 35%)**

Peso molecular (g/mol): 500,72. **Punto de fusión (°C)** 110-114. **I.R** (KBr, cm⁻¹), 1648 (C=O), 1573 (C=C). **¹H-RMN** (400MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,14 (s, 6H), 0,96 (s, 9H), 4,77 (s, 2H), 6,15 (s, 1H), 6,61 (d, *J*=2,0 Hz, 1H) 7,30 (dd, *J*₁=2,0 Hz, *J*₂=0,7 Hz, 1H), 7,47-7,53 (m, 6H), 7,71 (s, 1H), 7,81-7,84 (m, 2H), 7,90-7,93 (m,2H), 9,80 (s, 1H). **¹³C-RMN** (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): -5,2, 18,3, 25,9, 59,6, 102,8, 104,6, 108,9, 124,6, 125,3, 128,7, 129,6, 130,1, 132,4, 132,4, 132,8, 136,9, 137,8, 138,9, 146,6, 152,5, 155,2, 182,0. **HRMS** (ESI⁺) Calculada para [C₃₀H₃₃O₃SSi]⁺: 501,1914, encontrada: 501,1914 [M+Na]⁺.

4-[hidroximetil]-5-[(2,6-difenil-4H-piran-4-iliden)metil]tiofen-2-carbaldehído (10)



Sobre una disolución de 170 mg (0,34mmol) de **(9)** en THF a 0°C y bajo atmósfera de argón se adicionan lentamente 0,68mL (0,68mmol) de TBAF (1M en THF) y se deja reaccionar con agitación durante 90 minutos. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 50 mL de disolución saturada de NH₄Cl. Se extrae la fase acuosa con AcOEt. La fase orgánica resultante se seca con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El aceite obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de alúmina con un disolvente de polaridad variable diclorometano:AcOEt (desde 95:5 hasta 10:4). Se obtienen 88mg de un sólido rojo oscuro **(Rdto: 67%)**.

Peso molecular (g/mol): 386,46. **P.Fusión(°C):** 185-189. **I.R** (nujol, cm⁻¹) 1625 (C=C), 1641 (C=C), 1742 (C=O), 3384 (O-H). **¹H-RMN** (400MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 4,74 (d, *J*=5,6 Hz, 2H), 6,25 (s, 1H), 6,67 (d, *J*=2,0 Hz, 1H), 7,32 (dd, *J*₁=2,0 Hz, *J*₂=0,6 Hz, 1H), 7,47-7,53 (m, 6H), 7,72 (s, 1H), 7,81-7,84 (m, 2H), 7,91-7,94 (m,2H), 9,80 (s, 1H). **¹³C-RMN** (100MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 59,2, 103,3, 105,1, 109,5, 125,3, 125,9, 129,3, 129,4, 130,3, 130,8, 133,0, 133,7, 137,8, 138,7, 139,0, 148,5 153,2, 156,0, 182,3. **HRMS** (ESI⁺) calculado para C₂₄H₁₈O₃S 386,0971, encontrada: 386,0962 [M]⁺.

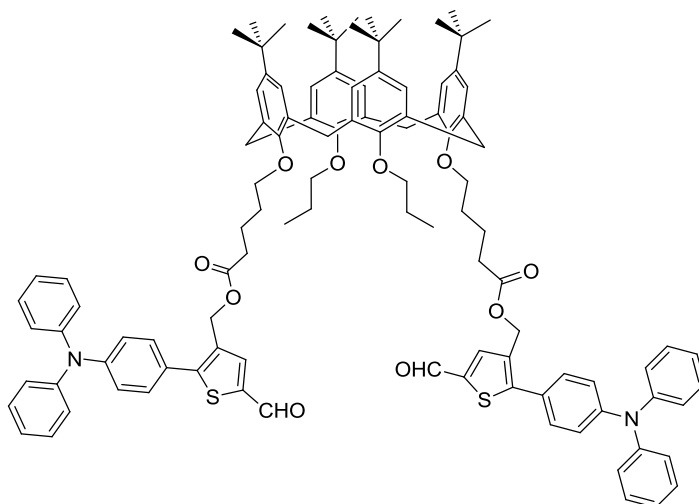
Derivado diéster de los compuestos de trifenilamina y 4H-piranilideno (11), (12) y (13)

Sobre una disolución de 285mg (0,305mmol) del derivado diácido carboxílico del *terc*-butil calix[4]areno **(CX)** en CH₂Cl₂ anhidro, a 0°C y bajo atmósfera inerte se añaden 118mg (0,305mmol) del alcohol **(10)** y 118mg (0,305mmol) del alcohol **(3)**. A continuación se añaden 135mg (0,701mmol) de EDC y 11mg (0,092 mmol) de DMAP. A los 3 días se añaden 270mg (1,402 mmol) de EDC y 22mg (0,184mmol) de DMAP. Se detiene la reacción a los 4 días, se lava la fase orgánica con agua y se purifica por columna de sílice utilizando primero un eluyente de

hexano/acetato de etilo/NEt₃ (85/15/2) y posteriormente hexano/acetato de etilo/NEt₃ (80/20/2).

Se separan los tres productos **(11)**, **(12)** y **(13)**.

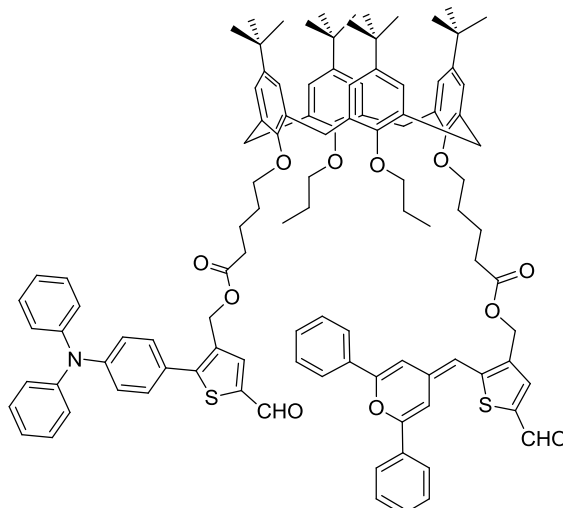
Derivado diéster del compuesto de trifenilamina (11)



Se obtiene como sólido naranja (161mg), (**Rdto: 31%**)

Peso molecular (g/mol): 1668,23. **P. Fusión (°C):** 120-122. **IR (KBr) cm⁻¹** 1738 (C=O), 1590 (C=C), 1198 (C-O). **¹H-RMN:** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,93 (t, *J*=7,6 Hz, 6H), 1,06 (s, 18H), 1,09 (s, 18H), 1,76-1,83 (m, 4H), 1,95-2,04 (m, 8H), 2,45 (t, *J*=7,6 Hz, 4H), 3,08 (d, *J*=12,4 Hz, 4H), 3,77 (t, *J*= 7,6 Hz, 4H), 3,84 (t, *J*=7,2 Hz, 4H), 4,35 (d, *J*=12,4 Hz, 4H), 5,12 (s, 4H), 6,76 (s, 4H), 6,81 (s, 4H), 7,06-7,10 (m, 8H), 7,13-7,15 (m, 8H), 7,30-7,38 (m, 12H), 7,81 (s, 2H), 9,80 (s, 2H). **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 10,2, 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]: 1690,8, encontrada: 1691,1. [M+Na]⁺.

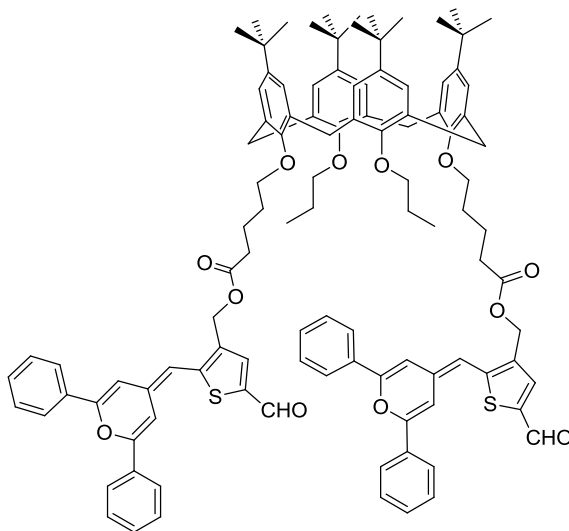
Derivado diéster de los compuestos de trifenilamina y 4H-piranilideno (12)



Se obtiene como sólido rojo (196mg) (**Rdto: 38%**).

Peso molecular (g/mol): 1669,21. **P. Fusión (°C):** 107-111. **IR (KBr):** 1738 (C=O), 1663 (C=O), 1590 (C=C). **¹H-RMN (400MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm):** 1,00 (t, *J*=7,2 Hz, 6H), 1,05 (s, 18H), 1,07 (s, 18H), 1,73-1,83 (m, 4H), 1,93-2,02 (m, 8H), 2,42-2,50 (m, 4H), 3,08 (d, *J*=3,2 Hz, 2 H), 3,12(d, *J*=3,2 Hz, 2H), 3,76 (t, *J*=7,8 Hz, 4H), 3,84 (m, 4H), 4,33 (d, *J*=3,5 Hz, 2H), 4,36 (d, *J*=3,5 Hz, 2H), 5,11 (s, 2H), 5,16 (s, 2H), 5,33 (s, 1H) 6,32 (s, 1H), 6,64 (d, *J*= 1,9 Hz, 1H), 6,76 (s, 4H), 6,78 (s, 4H), 7,03-7,15 (m, 8H), 7,27-7,32 (m, 4H), 7,33-7-36 (m, 2H), 7,46-7,54 (m, 6H), 7,69 (s, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,80-7,82 (m, 2H), 7,89-7,91 (m, 2H), 9,77 (s, 1H), 9,78 (s, 1H). **¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm):** 10,7, 22,3, 24,0, 30,3, 31,5, 31,8, 31,8, 34,2, 34,7, 34,7, 59,8, 60,2, 75,2, 75,2, 77,5, 103,3, 104,7, 109,5, 122,4, 124,6, 125,4, 125,6, 125,9, 126,0, 129,4, 129,5, 130,0, 130,4, 130,9, 134,3, 134,4, 139,5, 140,0 144,9, 144,9, 147,5, 154,0, 154,2, 174,7, 183,13. **EM (MALDI⁺) m/z:** Calculada para [C₁₀₈H₁₁₇NO₁₁S₂Na]: 1691,8, encontrada: 1691,9. [M+Na]⁺.

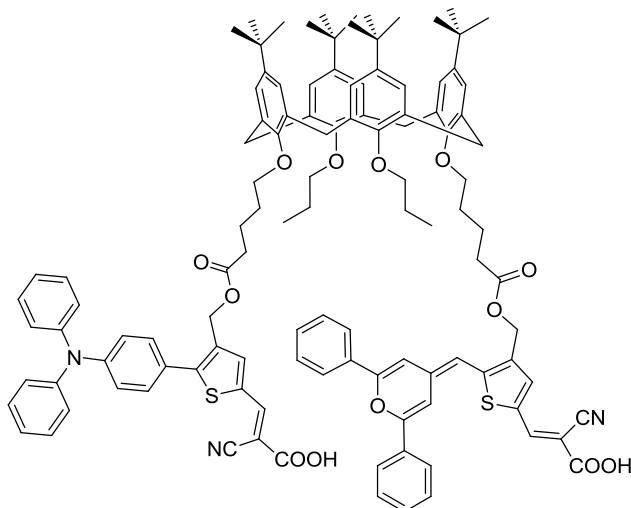
Derivado diéster del compuesto de 4H-piranilideno (13)



Se obtiene como sólido rojo (140mg), (**Rdto: 27%**).

Peso molecular (g/mol): 1668,23. **P. Fusión (°C):** 94-97 (descompone). **IR (KBr, cm⁻¹)** 1737 (C=O), 1657 (C=O). **¹H-RMN (400MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm):** 0,98 (t, *J*=7,5 Hz, 6H), 1,02 (s, 18H), 1,11(s, 18H), 1,76-1,83 (m, 4H), 1,92-2,07 (m, 8H), 2,49, (t, *J*=7,5 Hz, 4H), 3,08 (d, *J*=12,5 Hz, 4H), 3,74 (t, *J*= 7,7 Hz, 4H), 3,88 (t, *J*=7,7 Hz, 4H), 4,36 (d, *J*= 12,5 Hz, 4H), 5,16, (s, 4H), 6,16, (s, 2H), 6,58 (d, *J*=1,9 Hz, 2H), 6,72 (s, 4H), 6,83 (s, 4H), 7,21 (d, *J*=1,9 Hz, 2H), 7,42-7,48 (m, 12H), 7,66 (s, 2H), 7,73-7,76 (m, 4H) 7,80-7,83 (m, 4H), 9,72 (s, 2H). **¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm):** 10,8, 22,2, 24,0, 30,3, 31,5, 31,7, 31,8, 34,2, 34,3, 34,8, 59,8, 75,2, 77,6, 103,2, 104,7, 109,5, 125,2, 125,5, 125,6, 125,9, 129,3, 129,4, 130,3, 130,8, 134,0, 134,7, 139,4, 144,8, 145,0, 149,8, 154,3, 173,7, 182,2. **EM (MALDI⁺) m/z:** Calculada para [C₁₀₈H₁₁₆O₁₂S₂Na]: 1692,8, encontrada: 1692,9. [M+Na]⁺.

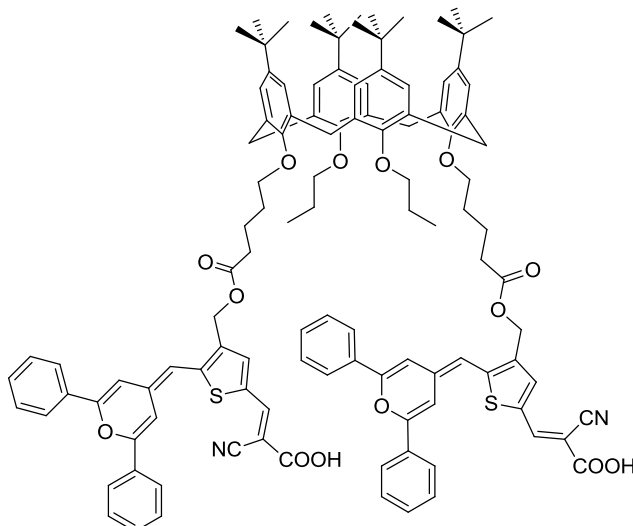
Derivado diéster de los colorantes de trifetilamina y 4H-piridilideno (14)



A una disolución de 195mg (0,117mmol) de **(12)** en 10mL de CHCl_3 en atmósfera inerte, se le añaden 30mg de ácido cianoacético (0,351mmol) y 0,158mL de piperidina (1,54mmol) y se calienta a reflujo. Transcurridos dos días se añaden 20mg de ácido cianoacético (0,234mmol) y 0,024mL de piperidina (0,234mmol). A los cuatro días se detiene la reacción, se acidifica con HCl 0,1 M, se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra, se evapora a presión reducida, y se lava con metanol frío. Se disuelve en THF y se acidifica con ácido acético. Se obtienen 90mg de un sólido negro (**Rdto: 43%**).

Peso molecular (g/mol): 1803,31. **P. Fusión ($^{\circ}\text{C}$)** 151-153. **IR** (KBr, cm^{-1}) 3478 (C=O), 2214 (C \equiv N), 1735 (C=O), 1646 (C=O), 1562 (C=C). **$^1\text{H-RMN}$** (400MHz, THF- d^8) δ (ppm): 0,95-0,99 (m, 6H), 1,02-1,12 (m, 36H), 1,79-1,85 (m, 4H), 1,95-2,04 (m, 8H), 2,42-2,49 (m, 4H), 3,04-3,10 (m, 4H), 3,75-3,85 (m, 8H), 4,36-4,43 (m, 4H), 5,03-5,19 (m, 4H), , 6,70-6,84 (m, 10H), 7,01-7,10 (m, 10H), 7,15-7,28 (m, 6H), 7,35-7,48 (m, 6H), 7,71-7,77 (m, 1H), 7,82-7,90 (m, 2H) 7,96-8,04 (m, 2H), 8,27 (bs, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, THF- d^8) δ (ppm): 10,9, 22,7, 24,3, 30,8, 31,9, 32,0, 34,5, 34,6, 34,8, 59,7, 60,6, 75,7, 75,7 77,9, 103,9, 105,8, 113,4, 123,0, 123,5, 124,4, 125,8, 125,9, 126,0, 126,0, 126,2, 126,2, 126,2, 129,7, 129,7, 129,9, 130,3, 130,4, 130,4, 130,7, 130,8, 134,5, 134,6, 135,0, 138,2, 144,9, 144,9, 148,1, 148,5, 154,6, 154,6, 154,7, 154,8, 173,3, 173,3. **EM** (MALDI $^+$) m/z: Calculada para $[\text{C}_{114}\text{H}_{119}\text{N}_3\text{O}_{13}\text{S}_2]$: 1801,8, encontrada: 1802,1. $[\text{M}]^+$.

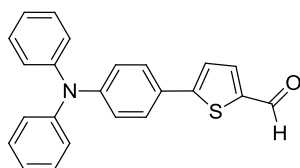
Derivado diéster del colorante de 4H-piraniideno (15)



A una disolución de 130mg (0,078mmol) de **(13)** en 10mL de CHCl_3 en atmósfera inerte, se le añaden 20mg de ácido cianoacético (0,234mmol) y 0,102mL de piperidina (1,03mmol) y se calienta a 55° . Al día siguiente se añaden 13mg de ácido cianoacético (0,156mmol) y 0,016mL de piperidina (0,156mmol). Al segundo día se añaden 13mg de ácido cianoacético (0,156mmol) y 0,016mL de piperidina (0,156mmol). A los cinco días se detiene la reacción, se acidifica con HCl 1 M, se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra, se evapora a presión reducida, y se lava con metanol frío. Se obtienen 76mg de un sólido negro (**Rdto: 54%**).

Peso molecular (g/mol): 1804,3. **P. Fusión ($^\circ\text{C}$)** 170-174. **IR** (KBr, cm^{-1}) 3442 (O-H), 2194 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1736 ($\text{C}=\text{O}$), 1650 ($\text{C}=\text{O}$), 1577 ($\text{C}=\text{C}$), 1546 ($\text{C}=\text{C}$). **$^1\text{H-RMN}$** (400MHz, THF-d^8) δ (ppm): 0,94-0,97 (m, 6H), 1,01 (s, 18H), 1,10 (s, 18H), 1,75-1,82 (m, 4H), 1,96-2,05 (m, 8H), 2,52 (t, $J=7,7$ Hz, 4H), 3,10 (d, $J=12,4$ Hz, 4H), 3,76 (t, $J=7,5$ Hz, 4H), 3,9 (t, $J=7,5$ Hz, 4H), 4,42 (d, $J=12,4$ Hz, 4H), 5,18 (s, 4H), 6,28 (s, 2H), 6,71 (s, 4H), 6,81 (m, 4H), 6,89 (s, 4H), 7,39-7,45 (m, 12H), 7,70 (s, 2H), 7,81-7,83 (m, 4H), 7,85-7,87 (m, 4H), 8,19 (s, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, THF-d^8) δ (ppm): 11,2, 22,7, 24,0, 24,5, 31,0, 32,0, 32,1, 32,2, 34,6, 34,7, 34,9, 59,9, 75,8, 78,1, 97,0, 104,0, 105,8, 110,3, 125,8, 125,8, 126,1, 126,3, 129,7, 129,9, 131,8, 133,3, 133,6, 134,4, 134,5, 134,7, 135,4, 144,9, 145,8, 150,2, 154,0, 156,8, 164,8, 173,5. **EM** Calculada para $[\text{C}_{114}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{O}_1\text{S}_2]$: 1826,8, encontrada: 1827,0. $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

5-(4-(difenilamino)fenil)- tiofen-2-carbaldehído (16)



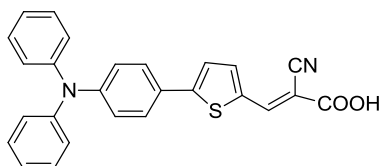
Sobre una disolución de 1,55g (4,8mmol) de 4-bromofenil *N,N'*-difenilamina en 95mL de THF anhidro a -78°C y en atmósfera inerte se añade gota a gota 4,87 mL (7,79mmol) de una disolución de *n*-BuLi (1,6M en hexano) y se mantiene 30 minutos con agitación. Pasado ese tiempo se adicionan 1,63mL (5,76mmol) de cloruro de tributil estaño, se espera 5 minutos, se deja alcanzar temperatura ambiente y se mantiene la reacción durante dos horas y media.

Transcurrido este tiempo se detiene la reacción añadiendo 325mL de Et₂O, se lava la fase orgánica con una disolución saturada de NaCl, se seca con sulfato de magnesio y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se emplea sin purificar en la siguiente reacción dada su inestabilidad.

En un matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en 45 mL de tolueno anhidro se añaden 0,917 g (3,47 mmol) de 2-bromotiofen-5-carbaldehído. La mezcla resultante se borbotea con argón durante 15 minutos. A continuación se añaden 208 mg (0,18 mmol) de Pd(PPh₃)₄ y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 15h. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 200 mL de H₂O. Se extrae la mezcla con tolueno (2x200 mL). La fase orgánica resultante se lava con disolución saturada de NH₄Cl (1x200 mL) y H₂O (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 una mezcla de hexano/DCM de polaridad variable (de 9:1 a 8:2). Se obtienen 594mg de un sólido amarillo. (**Rdto global: 24%**).

Peso molecular (g/mol): 355,1. **P. Fusión (°C):** 107-111. **I.R (cm⁻¹)** 1661 (C=O), 1590 (C=C). **¹H-RMN** (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,04-7,07 (m, 2H), 7,08-7,11 (m, 2H), 7,12-7,15 (m, 4H), 7,27-7,31 (m, 5H), 7,52 (d, J=8,8Hz, 2H), 7,70 (d, J= 4,0Hz, 1H), 9,85 (s, 1H), **¹³C-RMN** (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): 122,2, 122,7, 123,7, 125,0, 127,2, 129,3, 137,6, 182,5. **HRMS (ESI⁺):** m/z, calculado para [C₄₆H₃₄N₂O₂S₂Na]: 733,2032, encontrada: 733,1949 [2M+Na]⁺.

Ácido (2-ciano-3-(5-(4-difenilamino)fenil)tiofen-2-il)acrílico (17)



A una disolución de 0,213g de **(14)** (0,60mmol) en 10mL de CHCl₃, se le añaden 0,077g (0,90mmol) de ácido cianoacético y 0,405mL (3,96mmol) de piperidina y se deja reaccionar a reflujo durante 6h y media. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción añadiendo HCl 0,1M, y se extrae con diclorometano. La fase orgánica resultante se lava con H₂O 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 diclorometano y posteriormente metanol. El residuo obtenido se disuelve en THF, se acidifica con ácido acético y se evapora. Se obtienen 127mg de un sólido naranja (**Rdto: 50%**).

Peso molecular (g/mol): 422,1. **P. Fusión (°C):** 244-247. **I.R (KBr, cm⁻¹)** 3428 (C=O), 2208 (C≡N), 1706 (C=O). **¹H-RMN** (400MHz, DMSO) δ (ppm): 6,97 (d, J=8,7 Hz) 7,07 (t, J=7,6 Hz, 2H), 7,10 (t, J=7,2 Hz, 2H), 7,34 (t, J=8 Hz 4H), 7,49 (J= 4,0 Hz, 1H), 7,61 (d, J=8,7 Hz, 2H), 7,66 (d, J= 4,0 Hz, 1H), 8,05 (s, 1H). **¹³C-RMN** (100MHz, THF-d⁸) δ (ppm): 120,8, 121,6, 123,0, 123,1, 125,1, 127,4, 145,4.

5. Conclusiones.

De todo lo anterior extraemos las siguientes conclusiones:

- Se han sintetizado dos nuevos sistemas D- π -A derivados de la plataforma calixareno
- Se han medido las propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-vis y las eléctricas mediante DPV para estimar el valor del potencial de oxidación del colorante en su estado fundamental y del colorante excitado, y se ha confirmado su validez para funcionar como colorantes para DSSC.
- Las medidas de UV-vis confirman que el coeficiente de extinción molar mejora con la introducción del segundo colorante en el caso del **Cx-2-P**, y que en el colorante **Cx-P-TPA** se consigue una banda casi continua durante todo el espectro visible.
- Se ha medido la eficiencia de los colorantes y se ha constatado que poseen unos valores notables para su posible aplicación. La eficiencia superior de los compuestos con 4H-piraniideno puede explicarse atendiendo a la gráfica de IPCE, donde se observa que estos colorantes tienen un mayor rango de trabajo. Además este rango corresponde con el infrarrojo cercano, que es una de las regiones más intensas de emisión solar.

6. Bibliografía

- [1] www.iea.org
- [2] O'Regan, B., Grätzel, M., *Nature*, **1991**, 353, 737-740.
- [3] Sissa, C., Parthasarathy, V., Drouin-Kucma, D., Werts, M. H. V, Blanchard-Desce, M., & Terenziani, F., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 11715–27.
- [4] 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**.
- [5] Hung, W.-I., Liao, Y.-Y., Lee, T.-H., Ting, Y.-C., Ni, J.-S., Kao, W.-S., Yen, Y.-S. *ChemComm*, **2015**. 51, 2152–5.
- [6] Tan, L.-L., Liu, J.-M., Li, S.-Y., Xiao, L.-M., Kuang, D.-B., Su, C.-Y. *ChemSusChem*, **2015**. 8, 280–7.
- [7] Castillo Vallés, M. *Nuevos colorantes orgánicos basados en la plataforma calixareno para su aplicación en celdas solares*, Trabajo de fin de grado, **2014**.
- [8] 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
- [9] Leliege, A., Le Regent, C. H., Allain, M., Blanchard, P., Roncali, J., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8907-8909.
- [10] Posner, G. H., Li, Z., White, M. C., Vinader, V., Takeuchi, K., Guggino, S. E., Kensler, T. W. *J. Med. Chem.*, **1995**, 38, 4529–4537.
- [11] Reynolds G.A, C. H. Chin and Van Allan, J. A., *J. Org. Chem.*, Vol. 44, No. 24, **1979**, 44, 4456–4458.
- [12] Abaev, V. T.; Karsanov, I. V.; Urtaeva, Z. K.; Blinokhvatov, A. F.; Bumber, A. A., Okhlobystin, O. Y. Zh., *Obshch. Khim.*, **1990**, 60, 1012-1019.
- [13] Rudzevich, Y., Fischer, K., Schmidt, M., Böhmer, V., *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 3916-3925.
- [14] Bitter, I., Grün, A., Téth, G., Balázs, B., Horváth, G., Töke, L., *Tetraedron*, **1998**, 54, 3857-3870.
- [15] Rudzevich, Y., *Synthesis and characterization of tetraurea derivatives of calix[4]arenes*, **2005**, Tesis Doctoral.
- [16] Guo, F., He, J., Qu, S., Li, J., Zhang, Q., Wu, W., & Hua, J., **2013**, *RSC Advances*, 3, 15900–15908.