



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza



Colorantes orgánicos derivados de *N,N*-dialquilanilina con varios puntos de anclaje para aplicación en celdas solares



Isolda Duerto Jordán

Máster en Química Molecular y Catálisis Homogénea

Trabajo Fin de Máster

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

El Trabajo Fin de Máster “**Colorantes orgánicos derivados de *N,N*-dialquilanilina con varios puntos de anclaje para 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, Septiembre de 2017

Listado de abreviaturas

A Aceptor

D Dador

D- π -A Dador- π -Aceptor

DMAP Dimetilaminopiridina

DMF Dimetilformamida

DPV *Differential Pulse Voltammetry*: Voltametría de pulso diferencial

DSSC *Dye Sensitized Solar Cell*: Celda solar sensibilizada por colorante

EDC Etilendioxycarbodiimida

E_{0-0} Energía de transición entre niveles vibracionales de mínima energía

E_{ox} Potencial de oxidación

E_{ox}^* Potencial de oxidación del estado excitado

ff *Fill Factor*: Factor de llenado

FID *Free Induction Decay* onda que contiene todas las señales del espectro RMN en forma dependiente del tiempo

h Constante de Planck

Hz Hertzios

HRMS *High Resolution Mass Spectrometry* Espectrometría de Masas de Alta Resolución

I Intensidad de corriente

IPCE *Incident-Photon to Current Efficiency*: Eficiencia de conversión de fotones incidente a corriente

IR Espectroscopia de infrarrojo

J Constante de acoplamiento en RMN

J_{sc} Densidad de corriente de cortocircuito

MS Espectrometría de Masas

NHE *Normal Hydrogen Electrode*: Electrodo normal de hidrógeno

nm Nanómetro

ppm Partes por millón

RMN Resonancia magnética nuclear

S Estado fundamental de un colorante

S* Estado excitado de un colorante

S⁺ Estado oxidado de un colorante

TBAF Fluoruro de tetrabutil amonio

TBDMS *Terc*-butildimetil silil

TCI Transferencia de carga intramolecular

THF Tetrahidrofurano

TPA Trifenilamina

UV Ultravioleta

UV-Vis Ultravioleta visible

V_{oc} Voltaje de circuito abierto

ϵ Coeficiente de extinción molar

η Eficiencia

λ Longitud de onda

λ_{corte} Longitud de onda de la transición E_{0-0}

INDICE

Resumen

1.- INTRODUCCIÓN

2.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Estudios preliminares de colorantes D- π -A funcionalizados y con un punto de anclaje

- Propiedades fotovoltaicas de los dispositivos preparados con los colorantes D- π -A funcionalizados

3.2.- Síntesis de nuevos colorantes

3.2.1.- Síntesis de precursores: alcoholes **(1)** y **(7)**

3.2.2.- Síntesis del colorante **(8)** con un punto de anclaje

3.2.3.- Síntesis de nuevos colorantes con dos puntos de anclaje

3.2.3.1.- Derivados de *p-terc*-butilcalix[4]areno **(10)** y **(12)**

3.2.3.2.- Derivados del ácido isoftálico **(14)**

3.3.- Propiedades ópticas lineales

3.4.- Propiedades electroquímicas

4.- EXPERIMENTAL

5.- CONCLUSIONES

6.- BIBLIOGRAFÍA

7.- ANEXOS

Resumen

Debido a la creciente demanda energética mundial, el uso de energías renovables como la fotovoltaica va cobrando importancia. Actualmente, este mercado está dominado por los paneles de silicio que conllevan gastos elevados. Con el objetivo de ampliar el mercado se han desarrollado nuevos materiales como las celdas solares tipo Grätzel o DSSCs (Dye-sensitized solar cells). Este tipo de celdas solares se componen de un semiconductor cristalino, un colorante orgánico y un mediador redox.

Los colorantes más comúnmente utilizados son aquellos basados en una estructura molecular caracterizada por un dador de electrones unido a un espaciador π y a un aceptor de electrones (D- π -A). En el presente trabajo fin de máster se han sintetizado colorantes derivados de la *N,N*-dialquilanilina (D) unidos a la plataforma calixareno y al ácido isoftálico, lo que permite preparar colorantes difuncionalizados. Como espaciadores π se han utilizado anillos heteroaromáticos de tiofeno, que combinan estabilidad térmica y adecuada transferencia de carga. El ácido cianoacético se ha empleado como grupo aceptor (A) y de anclaje al semiconductor.

Los nuevos colorantes sintetizados cumplen los requisitos termodinámicos para ser empleados en celdas solares. La solubilidad de las moléculas preparadas es adecuada para preparar los correspondientes dispositivos fotovoltaicos. El empleo del *p-terc*-butilcalix[4]areno ha supuesto una mejora significativa de los coeficientes de absorción de los nuevos colorantes con respecto a los colorantes individuales, lo que los hace susceptibles de ser empleados en condiciones de escasa luminosidad o luz artificial.

Summary

Due to the growing energy demand, the use of alternative energy sources like photovoltaic is becoming important. Nowadays the market is dominated by the expensive silicon solar panels. In order to expand the market new materials such as Grätzel solar cells or DSSCs (Dye Sensitized Solar Cells) have been developed. These cells are composed by a crystalline semiconductor, an organic dye and a redox mediator.

The organic dyes used as sensitizers are usually based on an electron donor connected to a π -spacer and an electron acceptor. In this final project dyes derived from *N,N*-dialkylaniline (D) using calix[4]arene and isophtalic acid as scaffolds were prepared, in order to obtain difunctionalized dyes. Thiophene has been used as π -spacer

heteroaromatic ring which is characterized by thermal stability and adequate charge transfer. The cyanoacrylic acid has been used as acceptor (A) and anchoring group to the semiconductor.

The novel dyes synthesized satisfy the thermodynamics requirements to be used in solar cells. The solubility of molecules prepared is adequate to prepare the photovoltaic devices. The use of calix[4]arene has shown a considerable improvement of the molar extinction coefficient relative to the individual dyes, which make them susceptible to be used in low luminosity conditions or artificial light.

1.- INTRODUCCIÓN

La energía solar es una de las alternativas renovables que más importancia está cobrando frente al empleo de combustibles fósiles de cara a satisfacer la creciente demanda energética mundial. Actualmente, el mercado de la energía fotovoltaica está dominado por el empleo de paneles de silicio microcristalino ultrapuro, capaces de transformar en torno al 20% de fotones recibidos en energía útil. Sin embargo, presentan una serie de inconvenientes, como su alto coste de producción y escasa flexibilidad.

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs)¹ o celdas tipo Grätzel, desarrolladas a principios de los años 90, constituyen una alternativa interesante debido a su bajo coste, flexibilidad, bajo peso, color y transparencia. Además, las eficiencias de los colorantes orgánicos están siendo mejoradas de forma continua, habiéndose alcanzado valores de hasta un 12,8%².

Los componentes básicos de una DSSC son: un ánodo sobre el que se deposita el colorante, generalmente TiO_2 y un cátodo, normalmente de platino. La celda se rellena de una disolución, denominada comúnmente electrolito, que contiene el par redox (I_3^-/I^-) que permite el funcionamiento de la celda.

En la **Figura 1.1** se muestra de manera simple el funcionamiento de una celda solar tipo DSSC: al incidir la radiación solar sobre el colorante, este pasa al estado excitado (S^*) y cede un electrón al dióxido de titanio, quedando en su forma oxidada (S^+). Este electrón es transportado a través del circuito hasta el cátodo, generando así corriente eléctrica. El colorante oxidado vuelve al estado neutro por los iones yoduro del electrolito (I^-). El ion triyoduro (I_3^-) formado en la regeneración del colorante es reducido a ion yoduro (I^-) en la superficie del cátodo, cerrando el circuito.

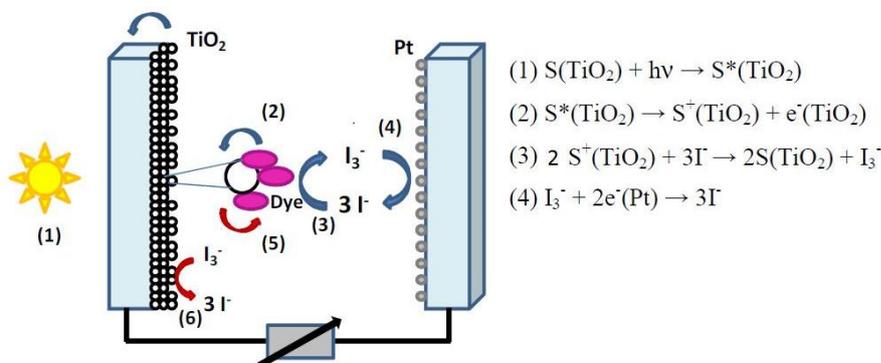


Figura 1. 1. Funcionamiento de celdas tipo Grätzel o DSSC.

Para el correcto funcionamiento de la celda, los colorantes deben cumplir una serie de requisitos termodinámicos: el valor del potencial redox del estado excitado debe ser más negativo que el valor de la banda de conducción del TiO_2 (-0,5 V vs NHE), y el potencial de oxidación del colorante debe ser más positivo que el potencial redox del electrolito I_3^-/I^- (+0,4 V vs NHE).

Uno de los elementos clave a tener en cuenta para preparar dispositivos fotovoltaicos es el colorante. Los más tradicionales se basan en estructuras del tipo Dador- π -Aceptor (**Figura 1.2**); son un tipo de sistemas que dan lugar a una transferencia de carga intramolecular (TCI) fotoinducida. En estos sistemas, pequeñas variaciones en diferentes partes de la molécula (**dador**, **espaciador π** , **aceptor**) pueden resultar en cambios significativos en las propiedades fotovoltaicas.

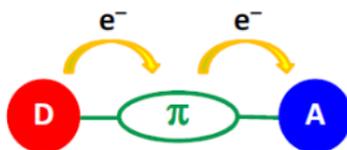


Figura 1.2. Estructura de los sistemas D- π -A.

Las *N,N*-dialquilanilinas se han usado como **dadores** en celdas solares por su estructura simple y su capacidad dadora. Diversos estudios han mostrado que colorantes con *N,N*-dialquilanilinas son buenos en cuanto a absorción de luz se refiere³ y, además, la banda de transferencia de carga aparece desplazada batocrómicamente con respecto a los derivados de trifenilamina (TPA), comúnmente utilizados en este campo.

Como ya se ha comentado, en estos colorantes es necesaria la presencia de un **espaciador π** , es decir, un fragmento que una las partes dadora y aceptora de la molécula mediante un sistema π conjugado. Los anillos heteroaromáticos han demostrado ser buenos espaciadores, combinando adecuadas propiedades de transferencia de carga con altas estabilidades térmicas. Para unir fuertemente el colorante al dióxido de titanio es necesario que la molécula posea un grupo de anclaje, que permita la transferencia efectiva de electrones del colorante al semiconductor. Uno de los grupos que ha mostrado mayor eficiencia es el ácido cianoacético, habiéndose empleado ya en series de colorantes con *N,N*-dialquilanilinas⁴, y que actúa a su vez como parte **aceptora** de la molécula.

Otro de los factores a tener en cuenta a la hora de diseñar un colorante es la minimización de la formación de agregados por π - π *stacking*, que desfavorecen la respuesta final del dispositivo ya que disminuyen la inyección de electrones⁵. Esto se

puede evitar bien con el uso de aditivos como el ácido desoxicólico⁶ o bien por la introducción de grupos voluminosos en el esqueleto de la molécula⁷, como por ejemplo los grupos alquil silil⁷⁻⁸. Esta modificación en la forma del cromóforo, los hace más esféricos y limita las interacciones intermoleculares entre ellos.

Así, en mi Trabajo Fin de Grado se prepararon y caracterizaron las moléculas que aparecen en la **Figura 1.3** que contienen la *N,N*-dialquilanilina como dador, el grupo cianoacético como aceptor y cuatro espaciadores diferentes con la idea de modular la respuesta fotovoltaica.

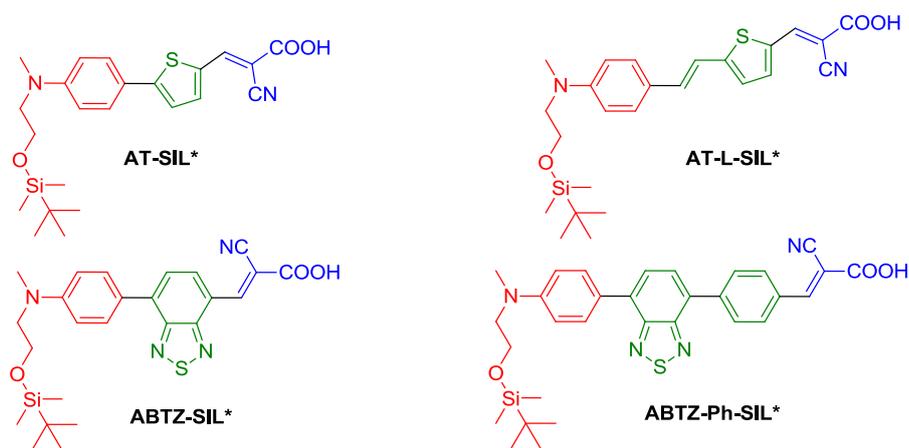


Figura 1.3. Sistemas *D-π-A* preparados en el TFG⁹

Recientes estudios en el campo de las DSSC muestran que la presencia de varios grupos de anclaje en una disposición adecuada mejora notablemente las propiedades fotovoltaicas¹⁰, además de incrementar la estabilidad de los colorantes adsorbidos en la superficie de TiO₂. La unión de los colorantes puede realizarse a través de una plataforma. Dada la experiencia en el grupo con respecto al uso de derivados de calix[4]areno con distintas aplicaciones (sensores¹¹, óptica no lineal¹²...) se eligió el *p-terc*-calix[4]areno como plataforma de unión a los colorantes de estructura *D-π-A*¹³. Como consecuencia de este estudio se observaron una serie de ventajas asociadas a estos compuestos: el derivado del *p-terc*-butilcalix[4]areno contiene cadenas alquílicas voluminosas, que incrementan la solubilidad de los colorantes, y disminuyen los procesos de agregación lo que habitualmente supone el aumento de la eficiencia de las celdas. Además, con estos sistemas, se aumenta el coeficiente de absorción molar si se comparan con los colorantes individuales¹², ya que en estos sistemas los cromóforos se comportan de forma independiente y su absorción de luz por molécula es mayor¹³ lo que presupone su uso en interiores o en lugares de baja luminosidad. A modo de ejemplo, la

Figura 1.4 muestra un colorante basado en la plataforma *p-terc*-butilcalix[4]areno como sistema de unión de dos cromóforos. Se puede observar que los sistemas **D- π -A** se unen a la plataforma a través de una cadena alquílica. Esta unión se espera que actúe como barrera para reducir la aproximación de los iones I_3^- a la superficie del ánodo¹⁴ reduciendo la corriente oscura, incrementado la vida de los electrones y aumentando el fotovoltaje de circuito abierto.

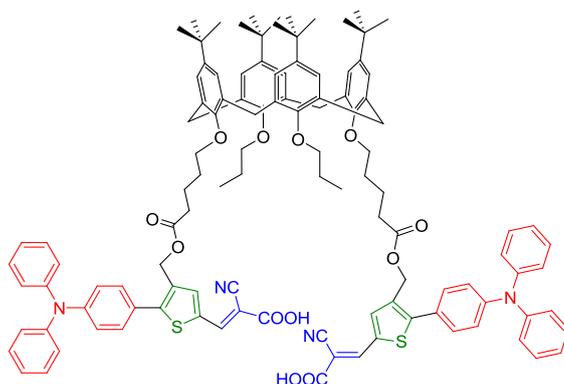


Figura 1.4. Colorante basado en la plataforma calixareno.

Además del *p-terc*-butilcalix[4]areno que es una molécula que se puede funcionalizar fácilmente, el ácido isoftálico es un derivado diácido sencillo cuyos derivados habitualmente se utilizan como grupos de unión en síntesis de dendrímeros¹⁵, y se ha empleado también como grupo de unión entre cromóforos en el campo de la óptica no lineal¹⁶. Es por ello que se ha considerado que pueda ser adecuado para actuar como grupo de unión entre colorantes DSSC.

2.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo de este Trabajo Fin de Máster es la preparación y el estudio de propiedades de colorantes con varios puntos de anclaje utilizando el *p-terc*-butilcalix[4]areno y el ácido isoftálico como **plataformas** (**Figura 2.1**) y determinar su potencialidad como colorantes en celdas DSSC. Previamente se estudian las propiedades fotovoltaicas de los dispositivos preparados con los cuatro cromóforos sintetizados en mi TFG^{9a} (**Figura 1.3**) y se eligen los dos que presentan mejor absorción y eficiencia.

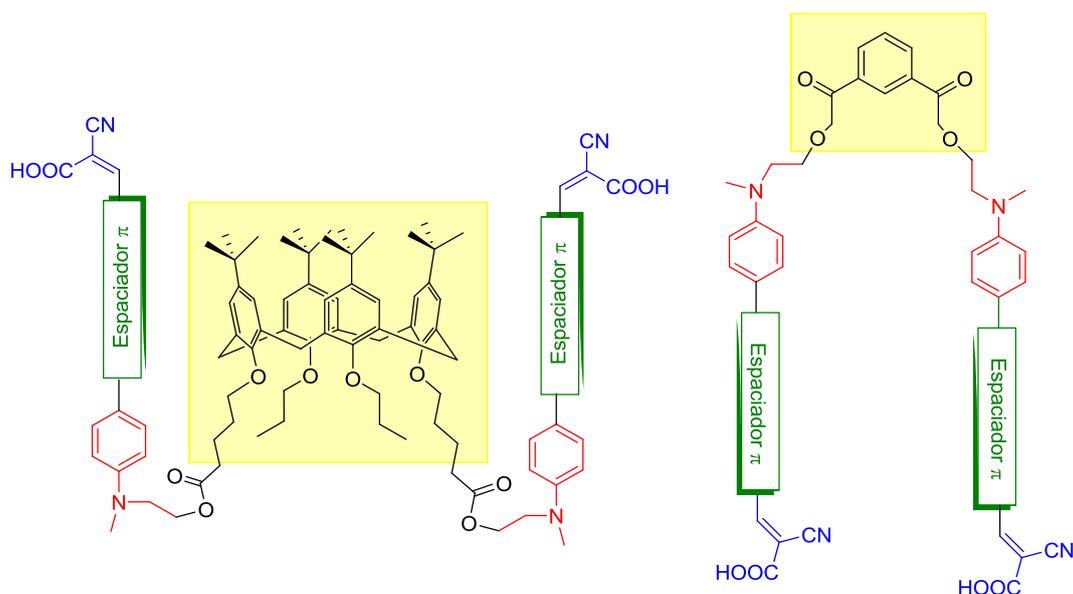


Figura 2.1. Colorantes con varios puntos de anclaje

Plan de trabajo

- 1) Se estudiarán las propiedades fotovoltaicas de los dispositivos preparados con los cuatro colorantes individuales derivados de *N,N*-dialquilanilina (**Figura 1.3**). Estos estudios consistirán en la medida del voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente por unidad de área (J_{sc}), la determinación de la eficiencia de la celda (η) y el registro del espectro IPCE.
- 2) A raíz de los resultados obtenidos, se prepararán los colorantes multicromofóricos empleando el *p-terc*-butilcalix[4]areno y el ácido isoftálico como plataformas de anclaje.
- 3) Se caracterizarán las moléculas preparadas por las técnicas habituales: RMN, infrarrojo, espectrometría de masas, etc.
- 4) Y además, se medirán las propiedades físicas a nivel molecular de cara a conocer su potencialidad para incorporarse en dispositivos fotovoltaicos:
 - Propiedades redox: Se estudiarán por voltametría de pulso diferencial (DPV) con objeto de obtener el potencial de oxidación del colorante (E_{ox}).
 - Propiedades ópticas: Se estudiarán mediante espectroscopia UV-visible. Se obtendrá la longitud de onda de máxima absorción ($\lambda_{m\acute{a}x}$) y el coeficiente de extinción molar (ϵ) de la banda de transferencia de carga. Además, se estimará el valor de la energía de transición (E_{0-0}).

A partir de los resultados obtenidos se estudiará tanto la influencia de la plataforma de anclaje, como del espaciador π en las propiedades finales de las moléculas preparadas.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Estudios preliminares de los colorantes D- π -A funcionalizados y con un punto de anclaje

Como ya se ha comentado, en mi Trabajo Fin de Grado se prepararon los cuatro colorantes (*AT-SIL**, *AT-L-SIL**, *ABTZ-SIL** y *ABTZ-Ph-SIL**) basados en la *N,N*-dialquilanilina que se han mostrado en la **Figura 1.3**. Y además, se estudiaron las propiedades ópticas lineales y las electroquímicas de estos sistemas, que indicaban que *a priori* todos ellos eran susceptibles de ser empleados en celdas DSSC. En las **Tablas 3.1.1** y **3.1.2** se presentan los resultados obtenidos para los colorantes de un punto de anclaje a modo de recordatorio y con objeto de que se comparen en los apartados **3.3** y **3.4** con los colorantes de dos puntos de anclaje.

Tabla 3.1.1. Propiedades ópticas de los colorantes con un punto de anclaje.

Colorante	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{b}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{c}}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{d}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
AT-SIL*	470	499	448	16783	578	108
AT-L-SIL*	491	524	463	15343	616	125
ABTZ-SIL*	524	543	489	11714	637	113
ABTZ-Ph-SIL*	471	467	331	14355	617	146

^a Absorción en disolución de THF; ^b Absorción en disolución de CH_2Cl_2 ; ^c Absorción en películas de TiO_2 ; ^d Emisión en disolución de THF

Como se puede observar, los dos colorantes que contienen tiofeno como espaciador (*AT-SIL** y *AT-L-SIL**) presentan una mayor absorción frente a aquellos que contienen benzotiadiazol (*ABTZ-SIL** y *ABTZ-Ph-SIL**).

Tabla 3.1.2. Propiedades electroquímicas de los colorantes con un punto de anclaje.

Colorante	E_{ox} vs NHE ^a (V)	E_{0-0}^{b} (eV)	$E_{\text{ox}}^{*\text{c}}$ (V)
AT-SIL*	1,17	2,34	-1,17
AT-L-SIL*	1,03	2,25	-1,22
ABTZ-SIL*	1,22	2,09	-0,87
ABTZ-Ph-SIL*	1,13	2,26	-1,13

^a Los potenciales de oxidación se convirtieron a potenciales normales (NHE) por adición de 0,199 V. ^b E_{0-0} se estimó por la intersección entre los espectros de absorción y emisión. ^c El potencial de oxidación del estado excitado se calcula como $E_{\text{ox}}^{*} = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$. Ferroceno como referencia interna $E_{\text{ox}} = + 0,51$ V.

A la vista de los resultados recogidos en la **Tabla 3.1.2**, y teniendo en cuenta los requisitos comentados en la introducción, todos los colorantes tienen unos potenciales de oxidación que indican que está permitida tanto la cesión de electrones del colorante al semiconductor como la regeneración del colorante oxidado, por lo tanto, cumplen los requisitos termodinámicos para ser empleados en DSSCs.

Propiedades fotovoltaicas de los dispositivos preparados con los colorantes D- π -A funcionalizados

Como ya se ha comentado el punto de partida de este Trabajo Fin de Máster consistió en medir las propiedades fotovoltaicas de los colorantes derivados de *N,N*-dialquilanilina (curvas *J/V*, espectro IPCE) para poder decidir cuáles de ellos se iban a emplear para su anclaje en las plataformas difuncionalizadas.

Para ello se prepararon disoluciones 10^{-4} M de los colorantes y en ellas se sumergieron los electrodos de TiO_2 . Tras varios ensayos a distintos tiempos de inmersión y con diferentes espesores de la película de TiO_2 , se llegaron a las condiciones óptimas de adsorción de colorante con electrodos de $8 \mu\text{m}$ y 8h de inmersión.

Se evaluó también la *cantidad de colorante* adsorbido en el electrodo. Para ello, se sumergen los electrodos de TiO_2 en disoluciones 0,1 mM de colorante durante 8 horas. Posteriormente, se extraen de las mismas y se sumergen durante 2h y media en una disolución de NaOH 10^{-3} M en THF/ H_2O , a fin de desorber el colorante. Después, se emplea la espectroscopia UV-vis para cuantificar la cantidad de colorante en la disolución. Esta información será útil a la hora de interpretar los parámetros obtenidos de las medidas de propiedades fotovoltaicas (**Tabla 3.1.3**).

En la **Figura 3.1.1** se muestran las *curvas J/V* obtenidas. De ellas se extraen varios parámetros importantes:

- *Voltaje de circuito abierto* o V_{oc} : es el potencial máximo que puede generar una celda, y corresponde al corte con el eje de abscisas.
- *Densidad de corriente de cortocircuito* o J_{sc} : es la corriente por unidad de área cuando la celda es cortocircuitada. Tiene relación con la interacción que ocurre entre el colorante y el TiO_2 así como con los procesos de regeneración de la forma oxidada. Su valor se extrae del corte con el eje de ordenadas.
- *Factor de llenado (ff)*: relacionado fundamentalmente con los 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.

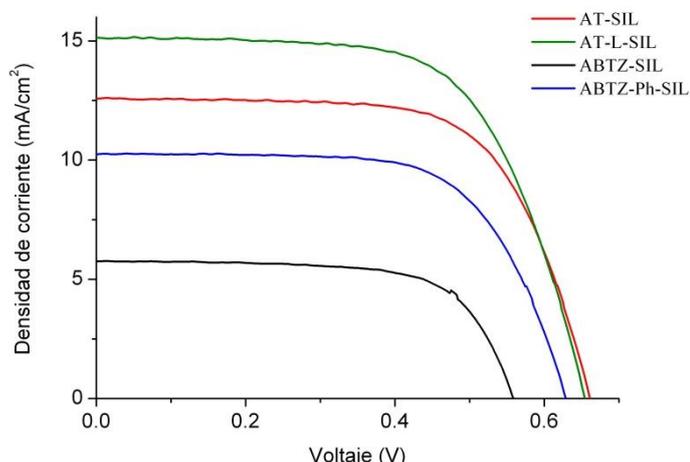


Figura 3.1.1. Curvas J/V de los dispositivos.

Así pues, en la **Tabla 3.1.3** se muestran los parámetros obtenidos así como la *cantidad de colorante adsorbida*.

Tabla 3.1.3. Propiedades fotovoltaicas de los dispositivos.

Colorante	Cantidad adsorbida (mol cm ⁻²)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	ff (%)	η (%)
AT-SIL*	10,40 10 ⁻⁷	12,57	662	66,3	5,5
AT-L-SIL*	9,96 10 ⁻⁷	15,14	655	64,0	6,4
ABTZ-SIL*	3,61 10 ⁻⁷	10,26	630	65,9	4,3
ABTZ-Ph-SIL*	1,80 10 ⁻⁷	6,37	563	65,8	2,4

A la vista de los resultados obtenidos (**Figura 3.1.1**, **Tabla 3.1.3**) podemos afirmar que las celdas preparadas con colorantes de espaciadores tiofénicos (**AT-SIL*** y **AT-L-SIL***) muestran mejores resultados que las que contienen benzotiadiazol (**ABTZ-SIL*** y **ABTZ-Ph-SIL***) como espaciador, obteniéndose una eficiencia máxima de 6,4% con el colorante **AT-L-SIL***. Esto puede deberse tanto a la cantidad de colorante adsorbida y fijada en el electrodo de TiO₂ que es mayor en los colorantes con tiofeno, como al mayor coeficiente de extinción molar. (**Tabla 3.1.1**).

Además, se midieron los espectros IPCE (**Figura 3.1.2**), que indican la capacidad de transformación de fotones en electrones de cada celda para cada longitud de onda.

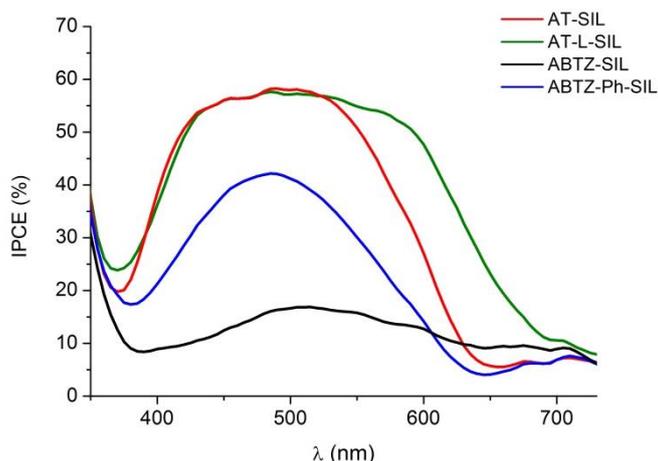


Figura 3.1.2. Espectro IPCE de los dispositivos.

El espectro IPCE muestra que los colorantes derivados de tiofeno **AT-SIL*** y **AT-L-SIL*** permiten expandir la ventana espectral significativamente con respecto a los preparados con benzotiadiazol **ABTZ-SIL *** y **ABTZ-Ph-SIL***, lo que indica que recogen electrones de manera eficiente en un rango más amplio de longitudes de onda.

Así, teniendo en cuenta el objetivo planteado en el apartado **2** y los resultados previos del apartado **3.1**, los nuevos colorantes con dos puntos de anclaje preparados en el desarrollo de este Trabajo Fin de Máster son derivados de los colorantes **AT-SIL*** y **AT-L-SIL*** que se presentan en la **Figura 3.1.3**

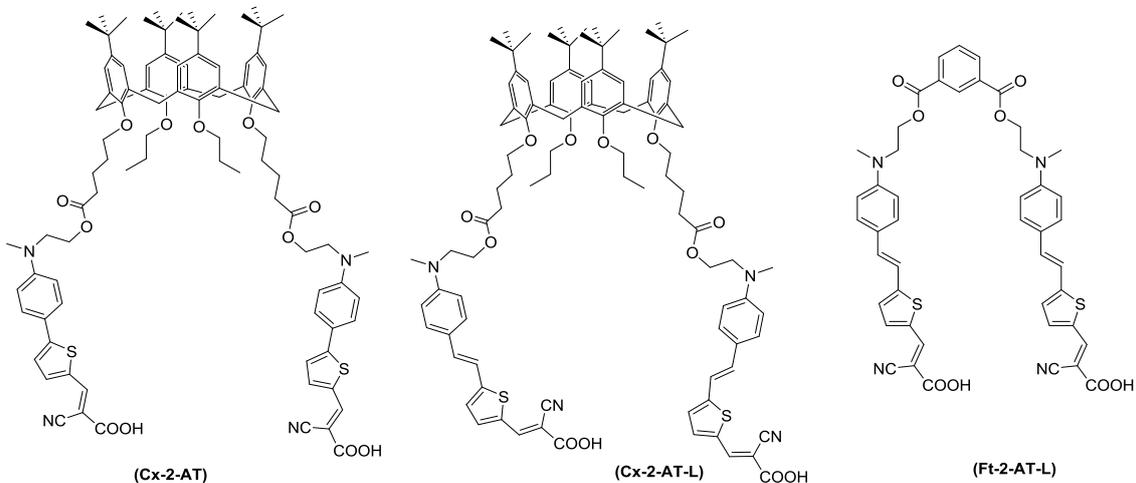


Figura 3.1.3. Colorantes con dos puntos de anclaje **Cx-2-AT (10)**, **Cx-2-AT-L (12)**, **Ft-2-AT-L (14)**.

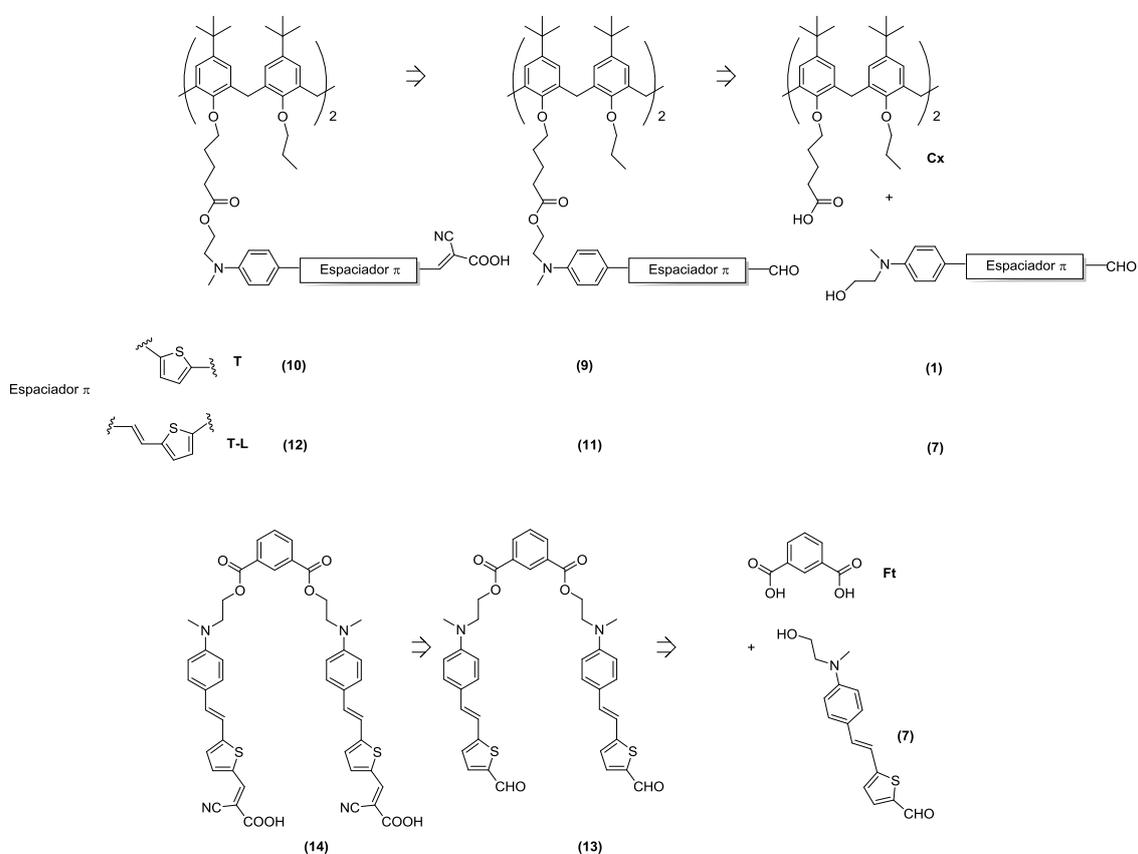
En el estudio de sus propiedades denominaremos:

- **Cx-2-AT (10)** al colorante derivados del *p-terc*-butilcalix[4]areno con dos cromóforos con espaciador corto **T** y **Cx-2-AT-L (12)** al colorante derivado del *p-terc*-butilcalix[4]areno con dos cromóforos con espaciador largo **T-L**.

- **Ft-2-AT-L (14)** al colorante derivado del ácido isoftálico con dos cromóforos con espaciador largo **T-L**.

3.2.- Síntesis de nuevos colorantes

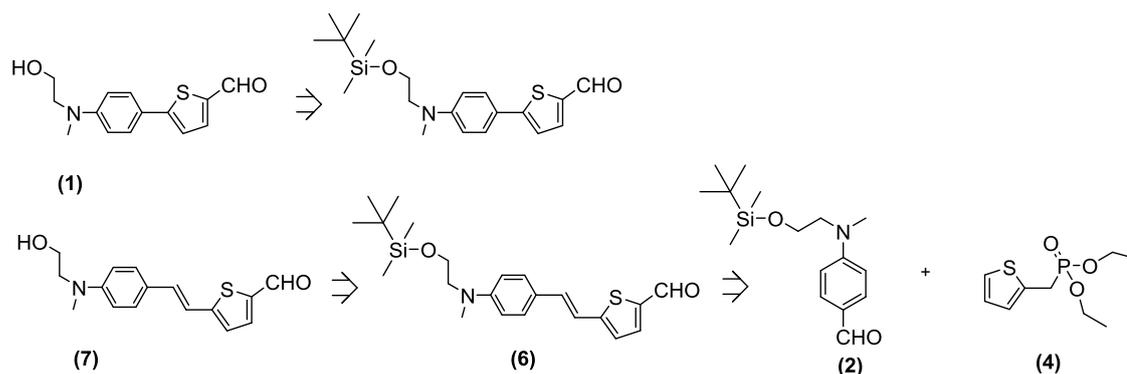
Para preparar los tres colorantes objeto de estudio que se han presentado en la **Figura 3.1.3** se plantea una reacción de esterificación entre el derivado diácido del calixareno (**Cx**) o el derivado del ácido isoftálico (**Ft**) y el correspondiente alcohol del cromóforo (**1**) o (**7**). Por razones de purificación de los productos finales derivados de cianoacético se hace necesaria la preparación de los dialdehidos que se muestran en el **Esquema 3.2.1**.



Esquema 3.2.1. Ruta retrosintética de los tres colorantes finales.

3.2.1.- Síntesis de los precursores: alcoholes (1) y (7).

En el **Esquema 3.2.2** se indica la ruta retrosintética que permite preparar los dos alcoholes necesarios (**1**) y (**7**) para abordar la síntesis de los colorantes con dos puntos de anclaje **Cx-2-AT (10)**, **Cx-2-AT-L (12)** y **Ft-2-AT-L (14)**.

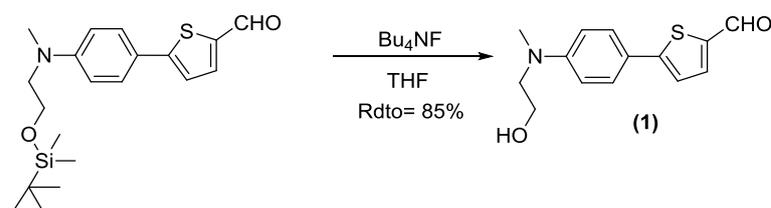


Esquema 3.2.2. Ruta retrosintética de los alcoholes (1) y (7).

Las diferencias estructurales de los dos compuestos (1) y (7) hacen que estén implicadas distintas reacciones en el proceso, por lo que se establecen dos vías de síntesis:

Síntesis del alcohol precursor (1)

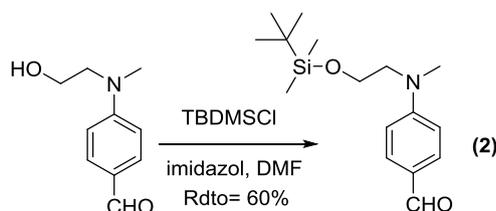
El compuesto (1) se obtuvo realizando una reacción de desprotección sobre el derivado sililado sintetizado previamente en el laboratorio. Para ello se hizo reaccionar con Bu_4NF en THF, obteniéndose así el aldehído funcionalizado (**Esquema 3.2.3**).



Esquema 3.2.3. Síntesis del compuesto (1).

Síntesis del alcohol precursor (7)

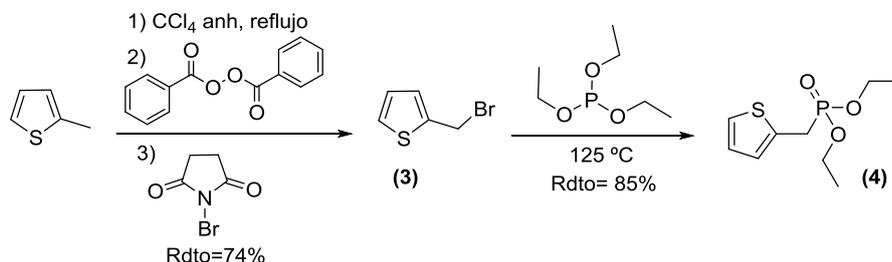
Se llevó a cabo mediante una síntesis convergente. Por un lado, se preparó el compuesto (2) mediante una reacción de Williamson¹⁷, en la cual se hizo reaccionar el alcóxido del 4-((2-hidroxiethyl)(metil)amino)benzaldehído con cloruro de *tert*-butildimetilsililo (TBDMSCl) (**Esquema 3.2.4**).



Esquema 3.2.4. Síntesis del compuesto (2).

Por otro lado, se sintetizó el compuesto (4) a través de dos reacciones sucesivas, tal y como muestra el **Esquema 3.2.5**. En primer lugar, se obtuvo el 2-bromometiltiofeno

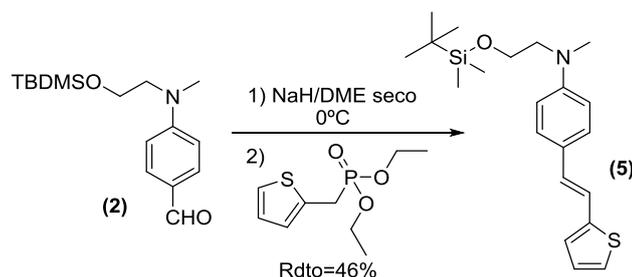
(3) mediante una reacción de halogenación radicalaria, también conocida como reacción de Wohl-Ziegler. En la segunda reacción se hace reaccionar el compuesto (3) con trietilfosfito para obtener el fosfonato de tiofeno¹⁸ (4).



Esquema 3.2.5. Síntesis de los compuestos (3) y (4).

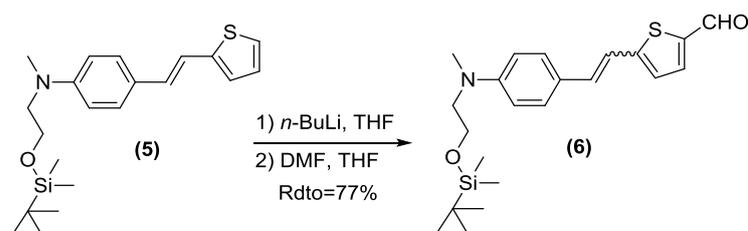
Ambas reacciones tuvieron lugar con rendimientos bastante buenos, aunque el bromuro (3) debe utilizarse inmediatamente después de su síntesis, ya que descompone rápidamente de manera espontánea.

Una vez obtenidos el aldehído (2) y el fosfonato (4), se acoplaron mediante una reacción de Horner-Wadsworth-Emmons¹⁹ obteniéndose el compuesto (5) (Esquema 3.2.6).



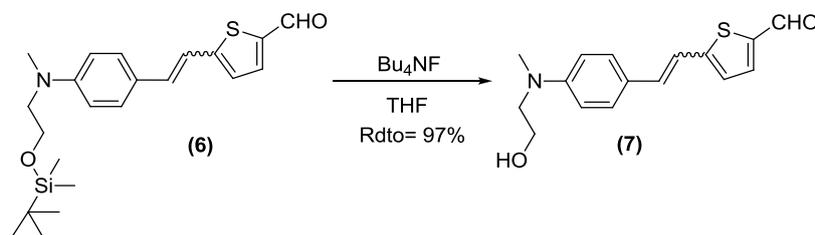
Esquema 3.2.6. Síntesis del compuesto (5).

Después, se introdujo el grupo aldehído mediante una reacción de formilación utilizando BuLi como base, según el protocolo descrito en la literatura²⁰, obteniéndose el compuesto (6) (Esquema 3.2.7)



Esquema 3.2.7. Síntesis del compuesto (6).

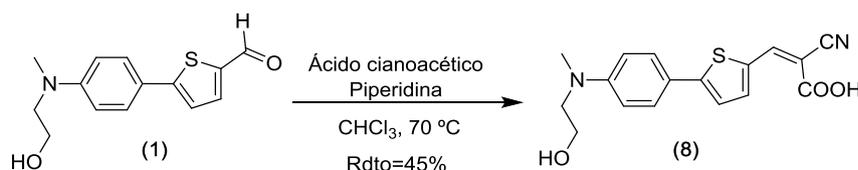
Finalmente, el compuesto (7) se obtuvo realizando una reacción de desprotección sobre el compuesto (6) con Bu_4NF en THF, obteniéndose el aldehído funcionalizado (Esquema 3.2.8)



Esquema 3.2.8. Síntesis del compuesto (7).

3.2.2.- Síntesis del colorante (8) con un punto de anclaje

El compuesto (8) se preparó con objeto de comparar las propiedades de los colorantes con un punto de anclaje **AT-SIL***, **AT-L-SIL*** con los de dos puntos de anclaje (10), (12) y (14).



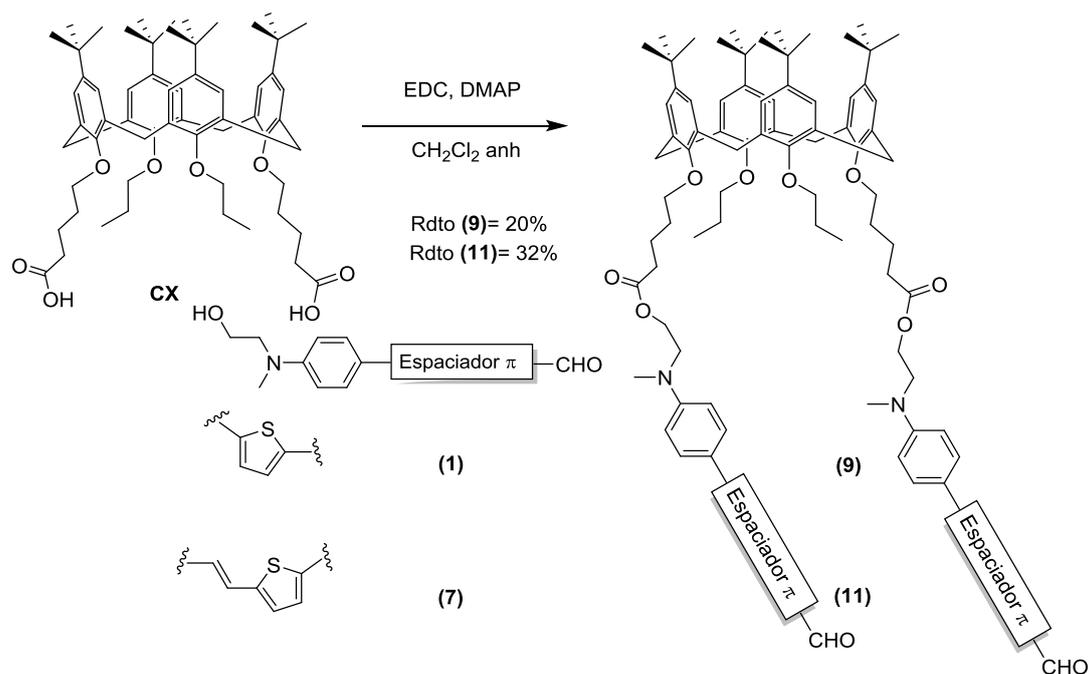
Esquema 3.2.9. Síntesis del compuesto (8).

Se incorporó el grupo cianoacético mediante una condensación de tipo Knoevenagel²¹ entre el aldehído (1) y ácido cianoacético en medio básico. (Esquema 3.2.9). Se obtiene el colorante (8) con estructura D- π -A que en los apartados referidos a las propiedades (3.3 y 3.4) se denominará **AT-OH**.

3.2.3.- Síntesis de nuevos colorantes con dos puntos de anclaje

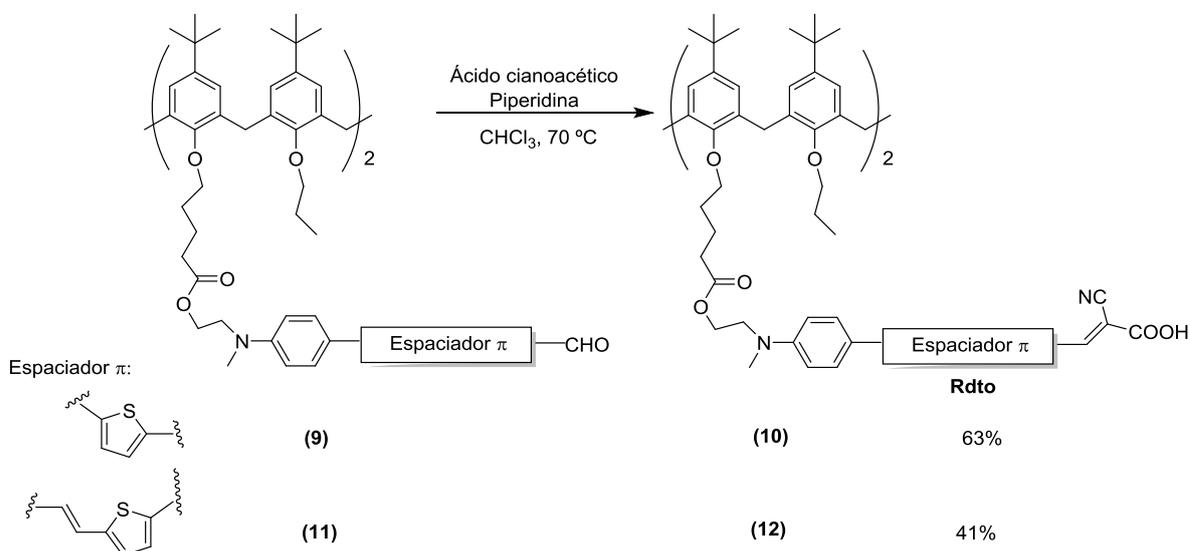
3.2.3.1.-Derivados de p-*tert*-butilcalix[4]areno (10) y (12)

Para la preparación de los colorantes finales (10) y (12) se sigue la retrosíntesis planteada en el Esquema 3.2.1. Se utilizó el derivado diácido carboxílico del p-*tert*-butilcalix[4]areno **Cx** proporcionado por el grupo de investigación⁷, el cual se esterifica mediante una reacción de Steglich con los alcoholes derivados de *N,N*-dialquilanilina (1) y (7), obteniéndose así los productos (9) y (11). El Esquema 3.2.10 muestra la síntesis de estos dialdehídos que corresponden a los precursores de los colorantes finales (10) y (12).



Esquema 3.2.10. Síntesis de los compuestos (9) y (11).

La incorporación de la unidad aceptora se realizó mediante condensaciones de tipo Knoevenagel²¹ entre los aldehídos (9) y (11) y el ácido cianoacético en medio básico (**Esquema 3.2.11**).



Esquema 3.2.11. Síntesis de los compuestos (10) y (12).

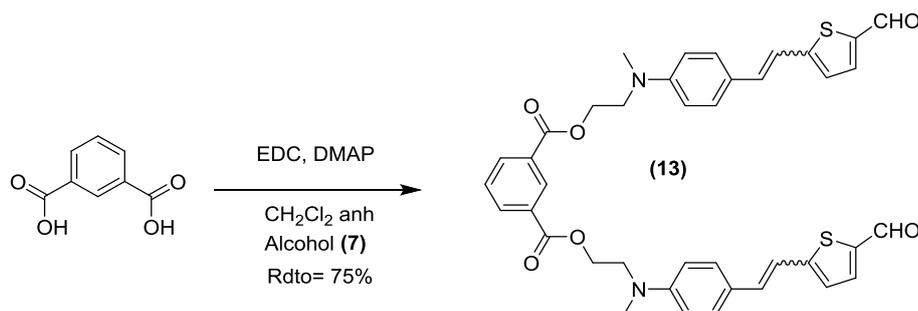
Los compuestos (10) y (12) corresponden a los colorantes finales y contienen dos cromóforos con estructura D- π -A (**Esquema 3.2.11**).

El producto final (10) ha presentado problemas a la hora de realizar su caracterización completa, ya que fue imposible realizar estudios de ¹H-RMN ya que la

relajación del compuesto es inusualmente rápida, con una FID de escasa duración que se traduce en señales anchas e inservibles para su correcta asignación (Anexo, **Figura 7.3.41**). Este hecho puede deberse a la existencia de fenómenos electrónicos de interacción intramolecular entre los cromóforos, que dan lugar a formas estables con una separación de cargas y electrones desapareados que induzcan la caída rápida de la señal. No obstante, se han realizado pruebas con distintas técnicas para caracterizarlo. El espectro IR presenta una banda clara a 2212 cm^{-1} , asignable a un tipo de enlace $\text{C}\equiv\text{N}$, así como una banda ancha e intensa a 3392 cm^{-1} , asignable al OH ácido del producto final. También se ha realizado un análisis mediante espectrometría de masas (MALDI⁺), obteniéndose el pico m/z deseado.

3.2.3.2- Derivados del ácido isoftálico (14)

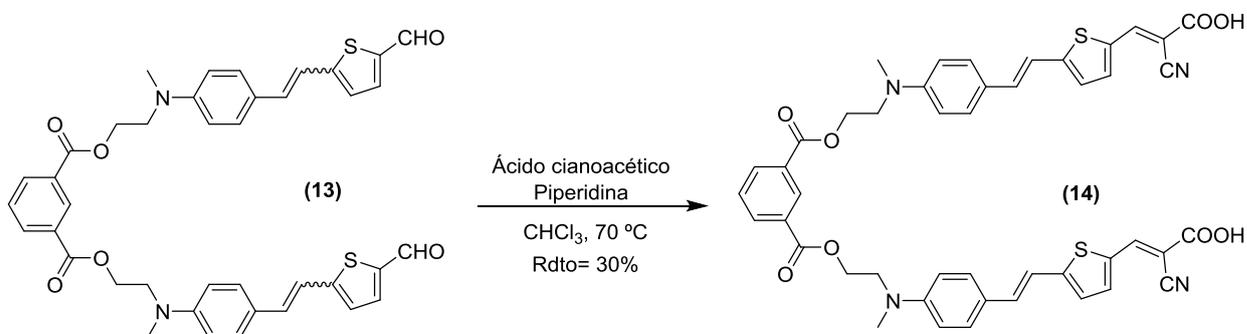
Para la preparación del colorante (14) se sigue la retrosíntesis mostrada en el **Esquema 3.2.1**. Se utilizó el ácido isoftálico comercial. El **Esquema 3.2.12** muestra la preparación del dialdehído (13).



Esquema 3.2.12. Síntesis del compuesto (13).

El compuesto (13) se obtiene mediante una reacción de esterificación Steglich del alcohol derivado de *N,N*-dialquilanilina (7) y el diácido del ácido isoftálico.

Finalmente el **Esquema 3.2.13** muestra la preparación del colorante (14).



Esquema 3.2.13. Síntesis del compuesto (14).

El compuesto (**14**) se sintetiza mediante una condensación de tipo Knoevenagel entre el aldehído (**13**) y ácido cianoacético en medio básico. Se obtuvo la molécula final (**14**) que contiene dos cromóforos con estructura D- π -A.

3.3.- Propiedades ópticas lineales

Se han llevado a cabo estudios de espectroscopia UV-vis de los cuatro colorantes preparados **AT-OH** (**8**), **Cx-2-AT** (**10**), **Cx-2-AT-L** (**12**) y **Ft-2-AT-L** (**14**) en disolución (10^{-4} M en CH_2Cl_2).

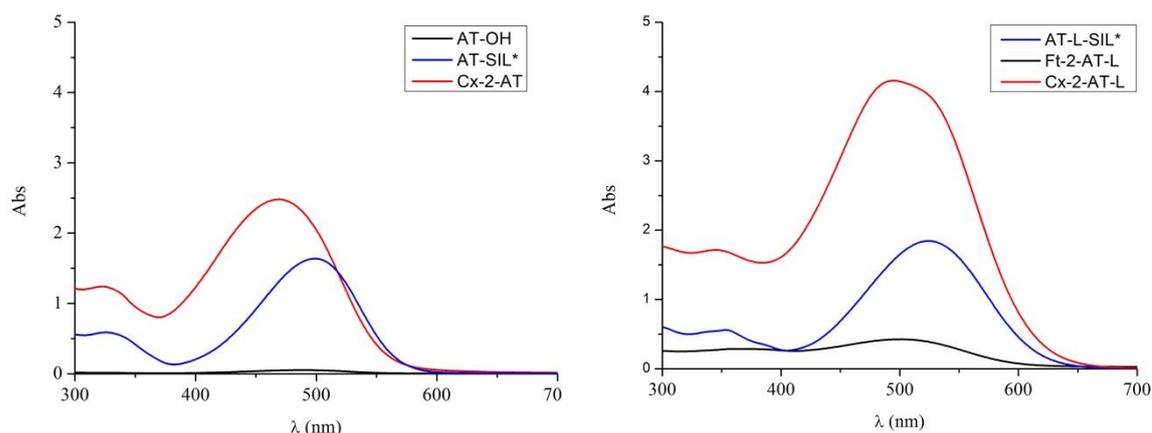


Figura 3.3.1. a) Espectros UV en CH_2Cl_2 de los colorantes **AT-OH**, **AT-SIL***, **Cx-2-AT**. b) Espectros UV en CH_2Cl_2 de los colorantes **AT-L-SIL***, **Ft-2-AT-L**, **Cx-2-AT-L**.

La **Figura 3.3.1** representa los espectros obtenidos, que muestran la existencia de una banda ancha correspondiente a la transferencia de carga. En la **Figura 3.3.1 a)** se muestran los espectros de los colorantes que contienen el espaciador unido directamente al aceptor. En ellos, la banda de transferencia de carga se encuentra entre 400 y 600 nm. En la **Figura 3.3.1 b)** se muestran los espectros de los colorantes que tienen espaciador etilénico entre el dador y el tiofeno y se observa un desplazamiento batocrómico de la banda de transferencia de carga que se extiende hasta los 650 nm.

Los coeficientes de extinción molar (ϵ) de los compuestos fueron determinados en disoluciones $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ M en CH_2Cl_2 . Se estudió la linealidad de la ley de Lambert-Beer (Anexo, **Figuras 7.3.32, 7.3.44, 7.3.56, 7.3.68**). Para el rango de concentraciones seleccionadas, se cumple que la absorbancia es proporcional a la concentración en todos los colorantes a la longitud de onda analizada.

La longitud de onda de máxima absorción y el coeficiente de absorción molar se muestran en la **Tabla 3.3.1**.

Tabla 3.3.1. Propiedades ópticas de los colorantes (8), (10), (12) y (14)

Compuesto	Leyenda	λ_{abs} (nm) ^a	λ_{corte} (nm) ^b	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
(8)	AT-OH	487	565	504
(10)	Cx-2-AT	469	560	24828
(12)	Cx-2-AT-L	504	614	42492
(14)	Ft-2-AT-L	502	607	3979

a) $\lambda_{\text{máx}}$ corresponde a la longitud de onda de máxima absorción, tomando un espectro con concentración 1.10^{-4} M en CH₂Cl₂. b) El parámetro λ_{corte} se ha calculado como la intersección entre la tangente a la curva a bajas energías y el eje de abscisas.

A la vista de los resultados recogidos en la **Tabla 3.3.1**, y comparando con los que aparecen en la **Tabla 3.1.1**, que corresponden a los colorantes con un punto de anclaje, podemos concluir que:

-El compuesto **AT-OH** presenta una longitud de onda de máxima absorción algo menor que su análogo de silicio **AT-SIL*** (**Tabla 3.1.1**), comportamiento observado para otros derivados de silicio⁸. Sin embargo, **AT-OH** presenta un coeficiente de absorción bastante bajo que lo hace poco adecuado para la aplicación final buscada.

- En los derivados difuncionalizados de calixareno **Cx-2-AT** y **Cx-2-AT-L** el máximo de absorción presenta un desplazamiento hipsocrómico o hacia el azul con respecto a los colorantes individuales **AT-SIL*** y **AT-L-SIL*** de 30 y 20 nm respectivamente. Un comportamiento análogo se observa en el colorante **Ft-2-AT-L**.

- En los derivados difuncionalizados de calixareno **Cx-2-AT** y **Cx-2-AT-L** se observa un incremento de los coeficientes de extinción con respecto a los colorantes individuales **AT-SIL*** y **AT-L-SIL***. Así, pasamos de 16783 a 24828 (x 1,5) comparando **AT-SIL*** frente a **Cx-2-AT**, y de 15343 a 42492 (x 2,8) si comparamos **AT-L-SIL*** con el correspondiente colorante difuncionalizado **Cx-2-AT-L**. Este aumento se relaciona directamente con la cantidad de radiación que absorbe la molécula para cada longitud de onda. En el estudio de las propiedades fotovoltaicas se espera que un mayor número de fotones absorbidos se traduzca en un aumento de la eficiencia del dispositivo fotovoltaico.

- Sin embargo, el derivado del ácido isoftálico **Ft-2-AT-L** que contiene dos cromóforos, no ha supuesto en este caso un aumento del coeficiente de extinción con respecto al colorante individual **AT-L-SIL***. La plataforma empleada es corta, inflexible, y carece de las cadenas alquílicas voluminosas que contiene el calixareno, con lo que podemos

pensar en la formación de agregados π - π que impiden un proceso de transferencia de carga eficiente.

3.4.- Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los colorantes **AT-OH**, **Cx-2-AT**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L** sintetizados se han estudiado mediante voltametría de pulso diferencial (DPV). Para realizar las medidas se empleó una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M en CH_2Cl_2 . Se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de Pt. El electrodo de trabajo consistió en un electrodo de grafito inmerso en la disolución de cada uno de cada uno de los colorantes a analizar en CH_2Cl_2 .

Los resultados obtenidos en los experimentos de voltametría de pulso diferencial se muestran en Anexos (**Figuras 7.3.33, 7.3.45, 7.3.57, 7.3.69**). El potencial de oxidación (E_{ox}) de los compuestos está indicado en las correspondientes **Figuras** así como en la **Tabla 3.3.2** y corresponde a la oxidación del dador, la anilina. Comparando los compuestos **AT-OH** y **Cx-2-AT** frente a **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**, se puede observar que a mayor longitud del espaciador poliénico, más fácilmente se producen los procesos de oxidación, algo que ya ocurría en los colorantes individuales. Además, todos ellos cumplen los requisitos termodinámicos que se mencionaban en la introducción y por tanto son susceptibles de ser utilizados en celdas tipo Grätzel.

Tabla 3.3.2. Energía de transición E_{0-0} y potenciales E_{ox} y E_{ox}^* .

Compuesto	Leyenda	E_{ox} vs NHE ^a	λ_{corte} (nm)	E_{0-0} (eV) ^b	E_{ox}^{*c}
(8)	AT-OH	1,09	565	2,19	-1,10
(10)	Cx-2-AT	1,11	560	2,21	-1,10
(12)	Cx-2-AT-L	0,96	614	2,02	-1,06
(14)	Ft-2-AT-L	0,95	607	2,04	-1,09

a) El primer potencial de oxidación (E_{ox} vs NHE) es el resultado de la medida de DPV (potencial del electrodo de Ag/AgCl) +0.199 V b) la energía de la transición (E_{0-0}) es el resultado de la intersección entre la tangente a la curva a bajas energías y el eje de abscisas, $E_{0-0}=1239.84/\lambda_{\text{corte}}$. c) El potencial de oxidación del estado excitado (E_{ox}^*) se calcula como $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$. Ferroceno como referencia interna $E_{\text{ox}} = + 0,66$ V.

La estimación de los niveles de energía involucrados en el proceso fotovoltaico para los colorantes **AT-OH**, **Cx-2-AT**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L** se recogen en la **Tabla 3.3.2** y se representan en la **Figura 3.3.2** donde se aprecia que cumplen los requisitos termodinámicos que se mencionaban en la introducción.

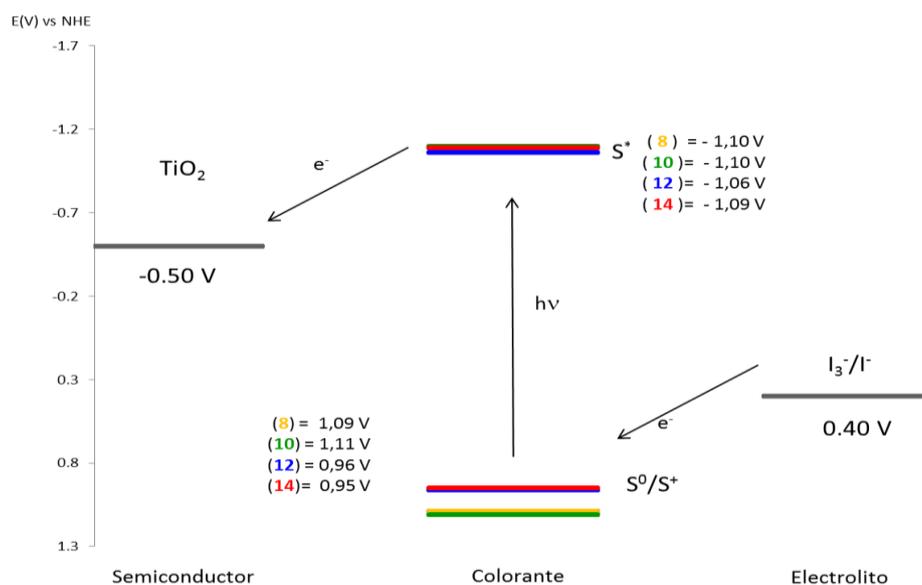
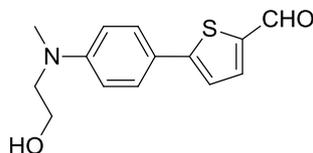


Figura 3.3.2. Diagrama de energías de los colorantes (8), (10), (12) y (14).

4.- EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental de los productos (1) a (14) se describe a continuación. En anexos se relata la síntesis de los productos (15) a (20), sintetizados durante la elaboración del presente trabajo.

5-(4-((2-hidroxietyl)(metil)amino)fenil)tiofen-2-carbaldehído (1)

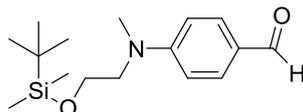


Sobre una disolución de 150 mg (0,4 mmol) de derivado de *terc*-butildimetilsilil preparado en el trabajo fin de grado en 20 mL de THF a 0°C y bajo atmósfera de argón se adicionan lentamente 0,8 mL (0,8 mmol, 2 eq) de TBAF (1M en THF) y se deja reaccionar con agitación durante 1 hora y media. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 40 mL de H₂O y 100 mL de disolución saturada de NH₄Cl. Se extrae la fase acuosa con acetato de etilo (3x60 mL). La fase orgánica resultante se seca con MgSO₄ 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 90 mg de un sólido naranja. (**Rdto: 85%**)

Peso molecular (g/mol): 261,34 **IR** (KBr) cm⁻¹: 1626 (C=C), 2854, 2926 (C-H), 3459 (O-H) **P. fusión** (°C): 134-136 **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 3,00 (s, 3H),

3,54 (t, $J= 5,7$ Hz, 2H), 3,82 (t, $J= 5,7$ Hz, 2H), 6,78 (d, $J= 9$ Hz, 2H), 7,27 (d, $J= 4$ Hz 1H), 7,57 (d, $J= 9$ Hz, 2H), 7,69 (d, $J= 4$ Hz, 1H), 9,80 (s, 1H) $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): 39,3, 55,2, 60,7, 112,8, 121,5, 122,2, 128,0, 138,6, 140,8, 151,3, 156,1, 182,9. **HMRS** (ESI^+) m/z : calculada para $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{SNa}]^+$: 284,0716 encontrada 284,0727 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

5-(4-((2-((*tert*-butildimetilsilil)oxi)etil)(metil)amino)benziliden)-1,3-dietil-2-tioxodihidropirimidina-4,6 (1H, 5H)-diona (2)

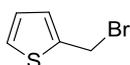


En atmosfera de argón y a 0 °C se disuelven 0,51 g (7,5 mmol) de imidazol y 1,13 g (7,5 mmol) de cloruro de *tert*-butildimetilsililo en unos 10 mL de DMF. Se añaden 882 mg (5 mmol) de 4-((2-hidroxi)etil)(metil)amino)benzaldehído disueltos en DMF. Una vez finalizada la adición, se deja remontar a temperatura ambiente y se deja reaccionar durante 24 horas.

Pasado ese tiempo, se evapora la *N,N*-dimetilformamida a presión reducida. Al aceite resultante se añade agua, y se extrae con acetato de etilo (3x60 mL). La fase orgánica resultante se lava con disolución saturada de cloruro de sodio (3x60 mL) y con disolución de cloruro de amonio (3x60 mL). Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyentes hexano:AcOEt (8:2), obteniéndose 702 mg de un aceite anaranjado. (**Rdto: 60%**).

Peso molecular: 293,05 g/mol **IR** (KBr) cm^{-1} : 835, 1114 (Si-H), 1683 (C=O) $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,00 (s, 6H), 0,86 (s, 9H), 3,10 (s, 3H), 3,60 (t, $J= 5,8$ Hz, 2H), 3,80 (t, $J=5,8$ Hz, 2H), 6,72 (d, $J= 8,8$ Hz, 2H), 7,72 (d, $J= 8,8$ Hz, 2H), 9,73 (s, 1H) $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -5,5, 18,2, 25,8, 39,5, 54,5, 60,4, 111,0, 125,1, 132,0, 153,6, 190,2. **HRMS** (ESI^+) m/z : calculada para $[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{Si}]^+$: 294,1889 encontrada 294,1883 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2-bromometiltiofeno (3)



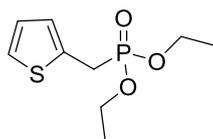
Bajo atmósfera de argón se calienta a reflujo una disolución de 2 mL (20,00 mmol) de 2-metiltiofeno en 150 mL de tetracloruro de carbono anhidro. Posteriormente, se

añaden 40 mg (0,17 mmol) de peróxido de benzoílo. Pasados 10 minutos se vuelven a añadir 40 mg (0,17 mmol) de peróxido de benzoílo y 3,5 g (20,00 mmol) de *N*-bromosuccinimida. Al cabo de una hora y media se deja enfriar a temperatura ambiente.

La mezcla se filtra para eliminar las sales formadas. Se recuperan las aguas madres y se elimina el disolvente a presión reducida. El aceite obtenido se añade sobre 60 mL de éter. Se lava con agua (3x60 mL), con bicarbonato de sodio (1x60 mL) y con disolución saturada de cloruro de sodio (1x60 mL). La fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro, y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtienen 2,63 g de un aceite amarillento. (**Rdto: 74%**).

Peso molecular: 177,06 g/mol **IR** (KBr) cm^{-1} : 696 (C-Br), 2959 (CH-Hal) **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 4,76 (s, 2H), 6,94 (dd, $J_1=5,2$ Hz, $J_2=3,5$ Hz, 1H), 7,11-7,13 (m, 1H), 7,33 (dd, $J_1=5,2$ Hz, $J_2=1,2$ Hz, 1H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 26,7, 127,1, 128,1, 140,4.

Dietil(tiofen-2-metil)fosfonato (4)

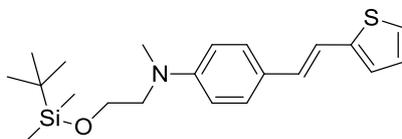


A 2,73 mL (15,94 mmol) de trietilfosfito previamente destilado a vacío se añaden 2,63 g (14,8 mmol) del bromuro (**2**) en atmósfera de argón y ausencia de luz. La mezcla se calienta a 80 °C durante 12 horas en ausencia de luz.

La mezcla de reacción se purifica mediante destilación a vacío. Se añade agua y se extrae con éter (3x60 mL). La fase orgánica se lava con disolución saturada de NaCl (1x60 mL). Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida, obteniéndose 2,94 g de un aceite anaranjado. (**Rdto: 85%**).

Peso molecular: 234,25 g/mol **IR** (KBr) cm^{-1} : 1250 (P=O) **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1,28 (t, $J=7,1$ Hz, 6H), 3,37 (d, $J=20,8$ Hz, 2H), 4,03-4,10 (m, 4H), 6,94-6,97 (m, 1H), 6,99-6,98 (m, 1H), 7,14-7,20 (m, 1H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 16,3 (d, $J=6,0$ Hz), 27,9 (d, $J=143,8$ Hz), 62,3 (d, $J=6,8$ Hz), 124,6 (d, $J=4,1$ Hz), 126,9 (d, $J=3,1$ Hz), 127,3 (d, $J=8,5$ Hz), 132,4 (d, $J=10,1$ Hz) **HRMS** (ESI⁺) m/z : calculada para $[\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NaN}_2\text{O}_3\text{PS}]^+$: 257,0371, encontrada 257,0388 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(E)-N-(2-((*tert*-butildimetilsilil)oxi)etil)-N-metil-4-(2-(tiofen-2-il)vinil)anilina (5)

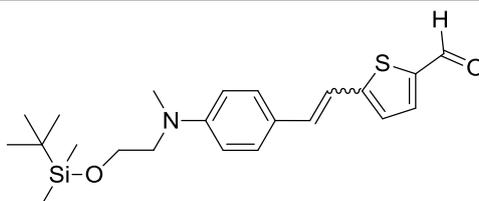


Se dispersan 162 mg (4,06 mmol) de hidruro de sodio (al 60 %) en unos 3 mL de dimetoxietano (DME) anhidro. En ausencia de luz, atmósfera de argón y a 0 °C se adicionan los reactivos. Se añaden 475 mg (2,03 mmol) de fosfonato (**4**) disuelto en 3 mL de DME. Al cabo de 5 minutos se añaden 458 mg (1,56 mmol) del aldehído (**2**) disueltos en 3 mL de DME. Se añaden unos 3 mL más de DME. Se deja remontar a temperatura ambiente desde la adición del último reactivo, y se deja reaccionar durante 24 horas a 40 °C.

Pasado ese tiempo, a la mezcla de reacción se añaden unos 20 g de hielo y se agita durante 5 minutos. Se extrae con CH₂Cl₂ (3x60 mL). La fase orgánica se lava con cloruro de amonio (1x100 mL) y con cloruro de sodio (3x100 mL). Finalmente, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyentes hexano:CH₂Cl₂ (1,2:1). Se obtienen 271 mg de un sólido amarillo (**Rdto: 46%**).

Peso molecular (g/mol): 373,63 **IR** (Nujol) cm⁻¹: 1100 (C-O), 2980 (C-H) **P. fusión** (°C): 73 **¹H-RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,02 (s, 6H), 0,88 (s, 9H), 3,03 (s, 3H), 3,50 (t, *J*=6 Hz, 2H), 3,79 (t, *J*=6 Hz, 2H), 6,70 (s ancho, 2H), 6,86 (d, *J*=16 Hz, 1H), 6,97 (m, 2H), 7,04 (d, *J*=16 Hz, 1H), 7,12 (d, *J*=5,4 Hz, 1H), 7,35 (d, *J*=8,7 Hz, 2H). **¹³C-RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -5,4, 18,3, 25,9, 39,2, 54,8, 60,5, 111,9, 117,3, 122,9, 124,4, 124,9, 127,4, 127,5, 128,7, 144,0, 148,8. **HMRS** [ESI]⁺ *m/z*: calculada para [C₂₁H₃₂NOSSi]⁺: 374,1974, encontrada 374,1977 [M+H]⁺.

5-(4-((2-*terc*-butildimetilsilil)oxi)etil)(metil)amino)estiril)tiofen-2-carbaldehído (6)

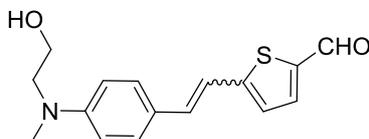


Sobre una disolución de 225 mg (0,60 mmol) del compuesto (**5**) en 10 mL de THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón se añaden muy lentamente 0,68 mL de *n*-BuLi (1,08 mmol). Tras una hora, se añaden 0,14 mL (1,82 mmol) de DMF. Se deja la reacción a -78 °C y en ausencia de luz durante 2 horas. Pasado ese tiempo, se remonta la temperatura a 0 °C y se para la reacción con agua. Se deja alcanzar la temperatura ambiente.

Se añade cloruro de amonio, y se extrae con diclorometano (3x70 mL). Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyentes hexano: CH₂Cl₂ 6:3 para recuperar el producto de partida, y después se cambia a hexano: CH₂Cl₂ 4:7 para obtener el producto. Se obtienen 184 mg de un sólido rojo-anaranjado. (**Rdto: 77%**)

Peso molecular (g/mol): 401,64 **IR** (Nujol) cm⁻¹: 1256 (C-O), 1662 (C=O) **P. fusión** (°C): 84 **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) mezcla *E/Z* 96/14. Isómero *E*: 0,02 (s, 6H), 0,88 (s, 9H), 3,03 (s, 3H), 3,51 (t, *J*=5,6 Hz, 2H), 3,79 (t, *J*=5,6 Hz, 2H), 6,70 (d, *J*=8,8 Hz, 2H), 7,02 (d, *J*=16 Hz, 1H), 7,08 (d, *J*=4 Hz, 1H), 7,11 (d, *J*=16 Hz, 1H), 7,38 (d, *J*=8,8 Hz, 2H), 7,64 (d, *J*=4 Hz, 1H), 9,80 (s, 1H) Isómero *Z*: 0,02 (s, 6H), 0,88 (s, 9H), 3,02 (s, 3H), 3,51 (t, *J*=5,6 Hz, 2H), 3,79 (t, *J*=5,6 Hz, 2H), 6,50 (d, *J*=12 Hz, 1H), 6,66 (d, *J*=8,8 Hz, 2H), 6,68 (d, *J*=12 Hz, 1H), 7,08 (d, *J*=4,4 Hz, 1H), 7,24 (d, *J*=8,8 Hz, 2H), 7,58 (d, *J*=4,4 Hz, 1H), 9,78 (s, 1H) **¹³C-RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -5,4, 25,8, 39,3, 54,7, 60,4, 111,9, 124,9, 128,4, 129,9, 133,5, 137,5, 182,3. **HMRS** [ESI]⁺ *m/z*: calculada para [C₂₂H₃₂NO₂SSi]⁺: 402,1923, encontrada 402,1942 [M+H]⁺.

5-(4-((2-hidroxietil)(metil)amino)estiril)tiofen-2-carbaldehído (7)

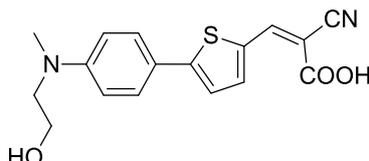


Sobre una disolución de 180 mg (0,45 mmol) del compuesto (6) en 20 mL de THF a 0 °C y bajo atmósfera de argón se adicionan lentamente 0,9 mL (0,9 mmol, 2 eq) de TBAF (1 M en THF) y se deja reaccionar con agitación durante 1 hora y media. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 40 mL de H₂O y 100 mL de disolución saturada de NH₄Cl. Se extrae la fase acuosa con acetato de etilo (3x60 mL). La fase orgánica resultante se seca con MgSO₄ 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 127 mg de un sólido rojo. (**Rdto: 97%**)

Peso molecular (g/mol): 287,38 **IR** (KBr) cm⁻¹: 1640 (C=O), 2918 (C-H), 3505 (O-H) **P. fusión** (°C): 151 **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): mezcla *E/Z* 80/20. Isómero *E*: 3,03 (s, 3H), 3,50-3,54 (m, 2H), 3,86 (t, *J*=5,6 Hz, 2H), 6,76 (d, *J*=8,8 Hz, 2H) 7,03 (d, *J*=16 Hz, 1H), 7,08-7,13 (m, 2H), 7,39 (d, *J*=8,8 Hz, 2H), 7,65 (d, *J*=4 Hz, 1H),

9,79 (s, 1H) Isómero Z: 3,01 (s, 3H), 3,50-3,54 (m, 2H), 3,86 (t, $J=5,6$ Hz, 2H), 6,53 (d, $J=12$ Hz, 1H), 6,70 (d, $J=12$ Hz, 1H), 6,76 (d, $J=8,8$ Hz, 2H), 7,08-7,13 (m, 1H), 7,25 (d, $J=8,8$ Hz, 2H), 7,58 (d, $J=4$ Hz, 1H), 9,77 (s, 1H) $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): 39,1, 39,2, 55,3, 55,4, 60,7, 112,7, 112,9, 116,7, 124,6, 125,8, 128,9, 130,5, 133,9, 134,8, 138,2, 140,9, 150,9, 154,4, 182,8. **HMRS** (ESI^+) m/z : calculada para $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}]^+$: 288,1053, encontrada 288,1050 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

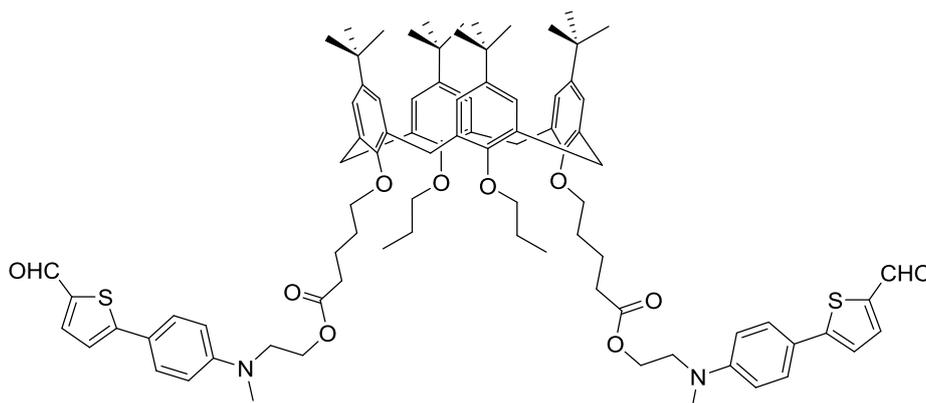
Ácido (Z)-2-ciano-3-(5-(4-((2-hidroxiethyl)(metil)amino)fenil)tiofen-2-il)acrílico (8)



A una disolución de 27 mg (0,103 mmol) del aldehído (1) en 10 ml de CHCl_3 seco se añaden 13 mg (0,155 mmol) de ácido cianoacético y 69 μL (0,68 mmol) de piperidina y se deja reaccionar a reflujo durante 24 horas. Al día siguiente se añaden 12 mg (0,136 mmol) de ácido cianoacético y 14 μL (0,136 mmol) de piperidina. Tras 24 horas se detiene la reacción. Se añaden unos 10 mL de HCl 0,1 M y se agita vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con CH_2Cl_2 (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con H_2O (3x50 mL), se seca con MgSO_4 , se filtra, se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se lava con MeOH frío. Se obtienen 15 mg de un sólido granate (**Rdto: 45%**)

Peso molecular (g/mol): 328,38 **IR** (KBr) cm^{-1} : 1665 (C=O), 2222 (C \equiv N), 3438 (O-H) **P. fusión** ($^\circ\text{C}$): >350 $^\circ\text{C}$ (descompone) $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, THF-d^8) δ (ppm): 3,06 (s, 3H), 3,51 (t, $J=6$ Hz, 2H), 3,69 (t, $J=6$ Hz, 2H), 6,77 (d, $J=9$ Hz, 2H), 7,35 (d, $J=4,2$ Hz, 1H), 7,59 (d, $J=9$ Hz, 2H), 7,76 d, $J=4,2$ Hz, 1H), 8,27 (s, 1H), 10,85 (s, 1H) $^{13}\text{C-RMN}$ insoluble **HRMS** (ESI^+) m/z : calculada para $[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}]^+$: 329,0954 encontrada 329,0965 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Calixareno diéster del compuesto (1) (9)

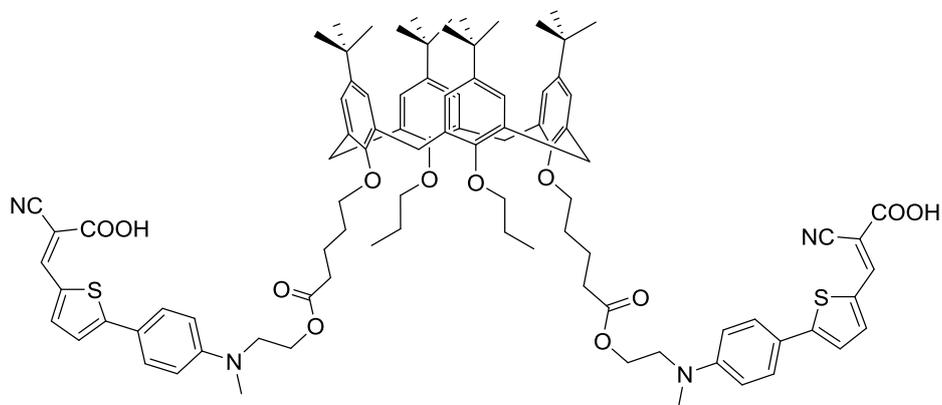


Sobre una disolución a 0 °C de 159 mg (0,17 mmol) del derivado diácido carboxílico del *tert*-butil calix[4]areno (**Cx**) en CH₂Cl₂ anhidro y bajo atmósfera inerte se añaden 90 mg (0,34 mmol) del alcohol (**1**). A continuación se añaden 20 mg (0,102 mmol) de etilendioxycarbodiimida (EDC) y 93 mg (0,78 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP). Al día siguiente se añaden 10 mg de EDC (0,051 mmol) y 47 mg (0,39 mmol) de DMAP. En el tercer y cuarto día se añaden 82 mg (0,43 mmol) y 114 mg (0,59 mmol) de EDC. Al quinto día se detiene la reacción. La fase orgánica se lava con agua, se seca con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida.

El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyentes hexano/AcOEt (8:2) para eliminar subproductos y hexano/AcOEt 1:1 para obtener el producto deseado. Se obtienen 76 mg de un aceite de color amarillo. (**Rdto: 32%**).

Peso molecular (g/mol): 1419,95 **IR** (NaCl) cm⁻¹: 1664 (C=O), 1733 (C=O), 2854, 2926 (C-H) **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,97 (t, *J*= 7,6 Hz, 6H), 1,07 (s, 18H), 1,10 (s, 18H), 1,73 (q, *J*= 7,6 Hz, 4H), 1,94-2,03 (m, 8H), 2,38 (t, *J*= 8 Hz, 4H), 3,03 (s, 6H), 3,11 (d, *J*= 12,4 Hz, 4H), 3,65 (t, *J*= 6 Hz, 4H), 3,80 (q, *J*= 7,6 Hz, 8H), 4,27 (t, *J*= 6 Hz, 4H), 4,36 (d, *J*= 12,4 Hz, 4H), 6,74 (d, *J*= 9 Hz, 4H), 6,82 (s, 4H), 6,78 (s, 4H), 7,24 (d, *J*= 4 Hz, 2H), 7,54 (d, *J*= 9 Hz, 4H), 7,67 (d, *J*= 4 Hz, 2H), 9,80 (s, 2H) **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₂Cl₂): 10,7, 22,2, 24,0, 30,3, 31,6, 31,8, 31,8, 33,4, 34,7, 39,1, 51,4, 61,8, 75,2, 77,5, 112,6, 116,8, 125,6, 125,8, 129,0, 133,8, 134,3, 134,5, 138,2, 144,9, 154,0, 154,3, 173,7, 182,8 **MS** (MALDI⁺) *m/z*: calculada para [C₈₈H₁₁₀N₂O₁₀S₂]⁺: 1441,7 encontrada 1442,1 [M]⁺.

Colorante derivado del calixareno y del cromóforo (1) (10)

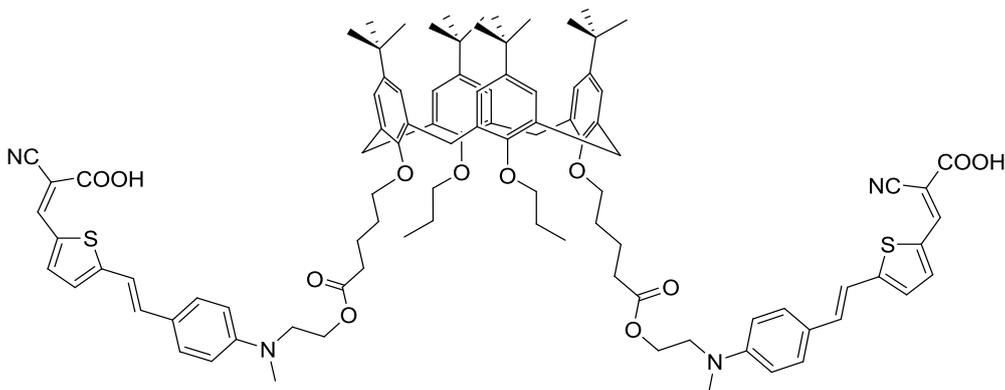


A una disolución de 35 mg (0,025 mmol) del aldehído (**9**) en 10 ml de CHCl₃ seco se añaden 6 mg (0,075 mmol) de ácido cianoacético y 34 μL (0,33 mmol) de

hexano/AcOEt 6:4 para obtener el producto deseado. Se obtienen 76 mg de un aceite de color naranja. (**Rdto: 32%**).

Peso molecular (g/mol): 1472,03 **IR** (NaCl) cm^{-1} : 1662 (C=O), 1733 (C=O), 2868, 2960 (C-H) **$^1\text{H-RMN}$** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): mezcla *E/Z* 90/10. Isómero *E*: 0,97 (t, $J= 7,5$ Hz, 6H), 1,06 (s, 18H), 1,09 (s, 18H), 1,73 (q, $J= 5,8$ Hz, 4H), 1,94-2,07 (m, 8H), 2,37 (t, $J= 7,8$ Hz, 4H), 3,01 (s, 6H), 3,11 (d, $J= 12,6$ Hz, 4H), 3,63 (t, $J= 6$ Hz, 4H), 3,76-3,85 (m, 8H), 4,26 (t, $J= 6$ Hz, 4H), 4,36 (d, $J= 12,6$ Hz, 4H), 6,71 (d, $J= 8,7$ Hz, 4H), 6,77 (s, 4H), 6,81 (s, 4H), 7,00 (d, $J= 15,9$ Hz, 2H), 7,07 (d, $J= 4,2$ Hz, 2H), 7,10 (d, $J= 15,9$ Hz, 2H), 7,37 (d, $J= 8,7$ Hz, 4H), 7,64 (d, $J= 4,2$ Hz, 2H), 9,80 (s, 2H) Isómero *Z*: 0,97 (t, $J= 7,5$ Hz, 6H), 1,06 (s, 18H), 1,09 (s, 18H), 1,73 (q, $J= 5,8$ Hz, 4H), 1,94-2,07 (m, 8H), 2,37 (t, $J= 7,8$ Hz, 4H), 3,01 (s, 6H), 3,11 (d, $J= 12,6$ Hz, 4H), 3,63 (t, $J= 6$ Hz, 4H), 3,76-3,85 (m, 8H), 4,26 (t, $J= 6$ Hz, 4H), 4,36 (d, $J= 12,6$ Hz, 4H), 6,50 (d, $J= 12$ Hz, 2H), 6,66 (d, $J= 8,7$ Hz, 4H), 6,77 (s, 4H), 6,78 (d, $J= 12$ Hz, 2H), 6,81 (s, 4H), 7,07 (d, $J= 4,2$ Hz, 2H), 7,24 (d, $J= 8,7$ Hz, 4H), 7,56 (d, $J= 4,2$ Hz, 2H), 9,77 (s, 2H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CD_2Cl_2): 10,7, 22,2, 24,0, 30,3, 31,6, 31,8, 31,8, 33,4, 34,7, 39,1, 51,4, 61,8, 75,2, 77,5, 112,6, 116,8, 125,6, 125,8, 129,0, 133,8, 134,3, 134,5, 138,2, 144,9, 154,0, 154,3, 173,7, 182,8 **MS** (MALDI⁺) *m/z*: calculada para $[\text{C}_{92}\text{H}_{114}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Na}]^+$: 1493,8 encontrada 1494,1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Colorante derivado del calixareno y del cromóforo (7) (12)

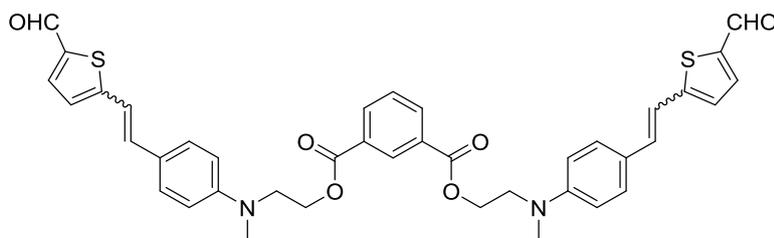


A una disolución de 67 mg (0,046 mmol) del aldehído (**11**) en 10 ml de CHCl_3 seco se añaden 12 mg (0,136 mmol) de ácido cianoacético y 62 μL (0,61 mmol) de piperidina y se deja reaccionar a reflujo durante 24 horas. Al día siguiente se añaden 7 mg (0,09 mmol) de ácido cianoacético y 9 μL (0,09 mmol) de piperidina. Tras 24 horas se detiene la reacción. Se añaden unos 7 mL de HCl 0,1 M y se agita vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con CH_2Cl_2 (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con H_2O (3x50 mL), se seca con MgSO_4 , se

filtra, se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se lava con MeOH frío. Se obtienen 32 mg de un sólido morado oscuro. (Rdto= 41%)

Peso molecular (g/mol): 1606,12 **IR** (KBr) cm^{-1} : 1603 (C=C), 1729 (C=O), 2212 (C≡N), 3402 (O-H) **P. fusión** ($^{\circ}\text{C}$): 155 **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, THF- d^8) δ (ppm): 0,99 (t, $J= 7,2$ Hz, 6H), 1,08 (s, 18H), 1,10 (s, 18H), 1,75-1,79 (m, 4H), 1,97-2,05 (m, 8H), 2,37 (t, $J= 7,2$ Hz, 4H), 3,02 (s, 6H), 3,11 (d, $J= 12,6$ Hz, 4H), 3,64-3,67 (m, 4H), 3,79-3,85 (m, 8H), 4,26 (t, $J= 6$ Hz, 4H), 4,41 (d, $J= 12,6$ Hz, 4H), 6,74 (d, $J= 9$ Hz, 4H), 6,80 (s, 4H), 6,84 (s, 4H), 7,12-7,14 (m, 6H), 7,40 (d, $J= 9$ Hz, 4H), 7,70 (d, $J= 4$ Hz, 2H), 8,26 (s, 2H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, THF- d^8): 10,9, 24,4, 30,8, 30,9, 32,0, 32,1, 34,6, 34,8, 39,0, 51,6, 62,2, 75,8, 75,9, 98,6, 113,0, 117,1, 125,6, 126,0, 126,4, 129,5, 134,6, 134,7, 134,8, 135,0, 140,3, 145,1, 146,5, 150,8, 154,7, 154,9, 155,3, 164,6, 173,5. **MS** (MALDI $^+$) m/z : calculada para $[\text{C}_{98}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2]^+$: 1604,8 encontrada 1605,0 $[\text{M}]^+$.

Ftalato diéster derivado del compuesto AT-L-CHO (13)



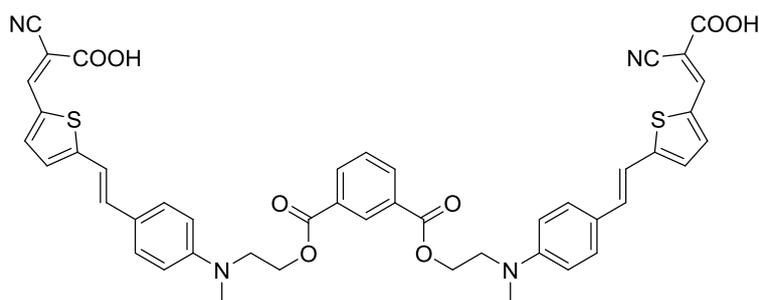
Sobre una disolución a 0°C de 23 mg (0,14 mmol) de ácido isoftálico en CH_2Cl_2 anhidro y bajo atmósfera inerte se añaden 80 mg (0,31 mmol) del alcohol (7). A continuación se añaden 64 mg (0,33 mmol) de EDC y 5 mg (0,042 mmol) de DMAP. A los dos días se añaden 32 mg (0,17 mmol) de EDC y 3 mg (0,024 mmol) de DMAP. Al tercer día se para la reacción. Se añade CH_2Cl_2 , y la fase orgánica se lava con agua, 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 eluyentes CH_2Cl_2 para eliminar subproductos y $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{AcOEt}$ 95:5 para obtener el producto deseado. Se obtienen 73 mg de un aceite de color rojo anaranjado. (**Rdto: 75%**).

Peso molecular (g/mol): 704,85 **IR** (NaCl) cm^{-1} : 1653 (C=O) **$^1\text{H-RMN}$** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): mezcla *E/Z* 68/32 Isómero E: 3,08 (s, 6H), 3,76-3,82 (m, 4H), 4,53 (t, $J= 5,7$ Hz, 4H), 6,78 (d, $J= 9$ Hz, 4H), 7,01 (d, $J= 16,2$ Hz, 2H), 7,08 (d, $J= 4$ Hz, 2H), 7,10 (d, $J= 16,2$ Hz, 2H), 7,39 (d, $J= 9$ Hz, 4H), 7,46-7,54 (m, 1H), 7,65 (d, $J= 4$ Hz, 2H), 8,12 (dd, $J= 7,8$ Hz, $J= 1,8$ Hz, 2H), 8,55-8,59 (m, 1H), 9,81 (s, 2H) Isómero Z: 3,08 (s, 6H), 3,76-3,82 (m, 4H), 4,53 (t, $J= 5,7$ Hz, 4H), 6,52 (d, $J= 12$ Hz, 2H), 6,68 (d,

$J= 12$ Hz, 2H), 6,78 (d, $J= 9$ Hz, 4H), 7,08 (d, $J= 4$ Hz, 2H), 7,26 (d, $J= 9$ Hz, 4H), 7,46-7,54 (m, 1H), 7,56 (d, $J= 4$ Hz, 2H), 8,13 (dd, $J= 7,8$ Hz, $J= 1,8$ Hz, 2H), 8,55-8,59 (m, 1H), 9,77 (s, 2H) $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): 39,1, 51,4, 63,0, 112,4, 112,8, 116,9, 120,1, 124,8, 125,8, 129,0, 129,1, 129,3, 130,6, 131,1, 131,2, 133,8, 134,3, 134,8, 136,9, 138,2, 141,0, 150,2, 154,3, 166,1, 182,8, 183,2 **HRMS** (ESI^+) m/z : calculada para $[\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}]^+$: 727,1907 encontrada 727,1936 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Colorante derivado del ftalato y del cromoforo (7) (14)



A una disolución de 62 mg (0,088 mmol) del aldehído (**13**) en 10 ml de CHCl_3 seco se añaden 22 mg (0,26 mmol) de ácido cianoacético y 119 μL (1,16 mmol) de piperidina y se deja reaccionar a reflujo durante 24 horas. Al día siguiente se añaden 10 mg (0,12 mmol) de ácido cianoacético y 12 μL (0,12 mmol) de piperidina. A los dos días se detiene la reacción. Se añaden unos 25 mL de HCl 0,1 M y se agita vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con CH_2Cl_2 (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con H_2O (3x50 mL), se seca con MgSO_4 , se filtra, se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se lava con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ frío. Se obtienen 22 mg de un sólido granate oscuro. (**Rdto=30%**).

Peso molecular (g/mol): 838,95 **IR** (KBr) cm^{-1} : 1725 (C=O), 1598 (C=C), 2212 (C \equiv N), 3383 (O-H) **P. fusión** ($^{\circ}\text{C}$): >350 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, THF-d^8) δ (ppm): 3,08 (s, 6H), 3,82 (t, $J= 5,6$ Hz, 4H), 4,52 (t, $J= 5,6$ Hz, 4H), 6,82 (d, $J= 8,8$ Hz, 4H), 7,13-7,15 (m, 6H), 7,44 (d, $J= 8,8$ Hz, 4H), 7,50 (t, $J= 7,8$ Hz, 1H), 7,70 (d, $J= 4$ Hz, 2H), 8,11 (d, $J= 7,8$ Hz, 2H), 8,27 (s, 1H), 8,58 (s, 2H), 10,83 (s, 2H) $^{13}\text{C-RMN}$: insoluble **HRMS** (ESI^+) m/z : calculada para $[\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2]$: 839,2204 encontrada 839,2182 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.- CONCLUSIONES

- Se han medido las propiedades fotovoltaicas de los cuatro colorantes monofuncionalizados derivados de la *N,N*-dialquilanilina que contienen un grupo alquilsilil y se han obtenido valores de eficiencia del 6,4%.
- A raíz de los resultados obtenidos en las medidas de los dispositivos fotovoltaicos preparados con los colorantes monofuncionalizados, se han preparado tres colorantes difuncionalizados nuevos con el *p-terc*-butilcalix[4]areno o el ácido isoftálico como plataformas de unión y se han medido las propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-vis y las electroquímicas mediante voltametría de pulso diferencial (DPV) para estimar el valor del potencial de oxidación del colorante tanto en estado fundamental como excitado. Los valores se encuentran dentro de los parámetros exigidos para que puedan ser utilizados como colorantes sensibilizadores en DSSCs.
- El colorante multicromofórico derivado de la plataforma calixareno **Cx-2-AT** ha conseguido mejorar notablemente la solubilidad respecto al colorante individual **AT-OH**, lo que es necesario para evitar agregados en los dispositivos finales. En general, los derivados de calixareno son los más solubles respecto a los colorantes individuales o los derivados del ácido isoftálico.
- Además, el coeficiente de extinción molar de los colorantes derivados de la plataforma calixareno **Cx-2-AT** y **Cx-2-AT-L** ha aumentado considerablemente con respecto a los colorantes individuales **AT-SIL*** y **AT-L-SIL*** lo que permitirá a estos nuevos colorantes difuncionalizados trabajar en condiciones de baja luminosidad.

Trabajo futuro

Se prepararán los correspondientes dispositivos fotovoltaicos de los colorantes **Cx-2-AT** y **Cx-2AT-L** y se medirán las propiedades fotovoltaicas. Se espera que los valores alcanzados sean buenos para preparar sistemas que trabajen bajo luz artificial.

6.- BIBLIOGRAFÍA

1. (a) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H., Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6595-6663; (b) Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D., The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nat. Photon.* **2012**, *6* (3), 162-169.
2. Zhang, M.; Wang, Y. L.; Xu, M. F.; Ma, W. T.; Li, R. Z.; Wang, P., Design of high-efficiency organic dyes for titania solar cells based on the chromophoric core of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (10), 2944-2949.
3. Cheng, X.; Sun, S.; Liang, M.; Shi, Y.; Sun, Z.; Xue, S., Organic dyes incorporating the cyclopentadithiophene moiety for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes Pigm.* **2012**, *92* (3), 1292-1299.
4. (a) Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Murai, M.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H., Novel conjugated organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (2), 246-252; (b) Hara, K.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H., Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* **2003**, (2), 252-253.
5. (a) Ning, Z. J.; Fu, Y.; Tian, H., Improvement of dye-sensitized solar cells: what we know and what we need to know. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (9), 1170-1181; (b) Cheng, M.; Yang, X. C.; Li, J. J.; Zhang, F. G.; Sun, L. C., Co-sensitization of organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem.* **2013**, *6* (1), 70-77; (c) Hua, Y.; Chang, S.; Huang, D. D.; Zhou, X.; Zhu, X. J.; Zhao, J. Z.; Chen, T.; Wong, W. Y.; Wong, W. K., Significant improvement of dye-sensitized solar cell performance using simple phenothiazine-based dyes. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (10), 2146-2153.
6. (a) Hara, K.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H., Effect of additives on the photovoltaic performance of coumarin-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Langmuir.* **2004**, *20* (10), 4205-4210; (b) Ren, X. M.; Feng, Q. Y.; Zhou, G.; Huang, C. H.; Wang, Z. S., Effect of cations in coadsorbate on charge recombination and conduction band edge movement in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (15), 7190-7195.
7. Pérez-Tejada, R.; de Baroja, N. M.; Franco, S.; Pelleja, L.; Orduna, J.; Andreu, R.; Garín, J., Organic sensitizers bearing a trialkylsilyl ether group for liquid dye sensitized solar cells. *Dyes Pigm.* **2015**, *123*, 293-303.

8. González-Lainez, M.; Jiménez-Ruiz, M. T.; Martínez de Baroja, N.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J., Using functionalized nonlinear optical chromophores to prepare NLO-active polycarbonate films. *Dyes Pigm.* **2015**, *119*, 30-40.
9. (a) Duerto, I., Colorantes derivados de *N,N*-dialquilanilina con aplicaciones en celdas solares. *Trabajo Fin de Grado* **2016**; (b) Duerto, I.; Colom, E.; Andrés-Castán, J.M.; Franco, S.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa M.J. , DSSCs based on aniline derivatives functionalized with a *tert*-butyldimethylsilyl group and the effect of the π -spacer. *Dyes Pigm.* **2018**, *148*, 61-71.
10. (a) Wang, Z. H.; Liang, M.; Wang, H.; Wang, P.; Cheng, F. Y.; Sun, Z.; Song, X., Joint electrical, photophysical, and photovoltaic studies on truxene dye- sensitized solar cells: impact of arylamine electron donors. *ChemSusChem.* **2014**, *7* (3), 795-803; (b) Choi, H.; Baik, C.; Kang, S. O.; Ko, J.; Kang, M. S.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M., Highly efficient and thermally stable organic sensitizers for solvent-free dye-sensitized solar cells. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, *47* (2), 327-330; (c) Hung, W. I.; Liao, Y. Y.; Lee, T. H.; Ting, Y. C.; Ni, J. S.; Kao, W. S.; Lin, J. T.; Wei, T. C.; Yen, Y. S., Eugenol metal-free sensitizers with double anchors for high performance dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (11), 2152-2155.
11. Blesa, M. J.; Zhao, B. T.; Allain, M.; Le Derf, F.; Salle, M., Bis(calixcrown)tetrathiafulvalene receptors. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12* (7), 1906-1914.
12. Andreu, R.; Franco, S.; Garín, J.; Romero, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J.; Orduna, J., Multichromophoric calix[4]arenes: effect of interchromophore distances on linear and nonlinear optical properties. *ChemPhysChem.* **2012**, *13* (13), 3204-3209.
13. Castillo-Vallés, M.; Andres-Castán, J. M.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Franco, S.; Blesa, M. J., Dye-sensitized-solar-cells based on calix[4]arene scaffolds. *RSC Adv.* **2015**, *5* (110), 90667-90670.
14. (a) Chen, L.; Li, X.; Ying, W. J.; Zhang, X. Y.; Guo, F. L.; Li, J.; Hua, J. L., 5,6-Bis(octyloxy)benzo c 1,2,5 thiadiazole-bridged dyes for dye-sensitized solar cells with high open-circuit voltage performance. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, (9), 1770-1780; (b) Hagberg, D. P.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Nonomura, K.; Qin, P.; Boschloo, G.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Sun, L., Tuning the HOMO and LUMO energy levels of organic chromophores for dye sensitized solar cells. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (25), 9550-9556; (c) Ning, Z. J.; Zhang, Q.; Wu, W. J.; Pei, H. C.; Liu, B.; Tian, H., Starburst

triarylamine based dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (10), 3791-3797.

15. (a) Cho, M. J.; Choi, D. H.; Sullivan, P. A.; Akelaitis, A. J. P.; Dalton, L. R., Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33* (11), 1013-1058; (b) Terenziani, F.; Mongin, O.; Katan, C.; Bhatthula, B. K. G.; Blanchard-Desce, M., Effects of dipolar interactions on linear and nonlinear optical properties of multichromophore assemblies: A case study. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12* (11), 3089-3102.

16. Gao, J. K.; Cui, Y. J.; Yu, J. C.; Lin, W. X.; Wang, Z. Y.; Qian, G. D., Design and synthesis of bichromophores for nonlinear optical applications in polymer films. *React. Funct. Polym.* **2011**, *71* (4), 496-501.

17. Ito, T.; Hayashi, A.; Kondo, A.; Uchida, T.; Tanabe, K.; Yamada, H.; Nishimoto, S., DNA hairpins containing a diamino stilbene derivative as a photoinduced electron donor for probing the effects of single-base mismatches on excess electron transfer in DNA. *Org. Lett.* **2009**, *11* (4), 927-930.

18. (a) Younes, A. H.; Zhang, L.; Clark, R. J.; Davidson, M. W.; Zhu, L., Electronic structural dependence of the photophysical properties of fluorescent heteroditopic ligands - implications in designing molecular fluorescent indicators. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8* (23), 5431-5441; (b) Jang, H. N.; No, H. J.; Lee, J. Y.; Rhee, B. K.; Cho, K. H.; Choi, H. D., The design, synthesis and nonlinear optical properties of a novel, Y-type polyurethane containing tricyanovinylthiophene of high thermal stability. *Dyes Pigm.* **2009**, *82* (2), 209-215.

19. Saadeh, H.; Wang, L. M.; Yu, L. P., A new synthetic approach to novel polymers exhibiting large electrooptic coefficients and high thermal stability. *Macromolecules* **2000**, *33* (5), 1570-1576.

20. Marco, B., "Espaciadores tiofénicos en sistemas Dador- π -Aceptor: Óptica no lineal y celdas solares tipo Grätzel". *Tesis doctoral.* **2008**.

21. Martínez de Baroja, N. "Nuevos derivados de 4H-piranilideno y 1,4 ditiافلveno para aplicaciones en óptica no lineal y celdas solares tipo Grätzel". *Tesis doctoral.* **2012**.