



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



*Colorantes orgánicos derivados de la
trifenilamina con varios puntos de
anclaje para aplicación en celdas solares*



Eduardo Colom Sienes

Máster en Química Molecular y Catálisis Homogénea

Trabajo Fin de Máster

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



icma
Instituto de Ciencia
de Materiales de Aragón

El Trabajo de Fin de Máster “**Colorantes orgánicos derivados de la trifenilamina con varios puntos de anclaje 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 y el Dr. Jesús Orduna Catalán, investigador científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Zaragoza, Septiembre de 2016

Resumen

1. Introducción

2. Objetivos y plan de trabajo

2.1 Objetivos

2.2 Plan de Trabajo

3. Resultados y discusión

3.1 Cálculos teóricos

3.2 Síntesis de los alcoholes **(12)**, **(13)** y **(14)** derivados de la trifenilamina

3.3 Síntesis de los colorantes derivados de calixareno **(18)**, **(19)** y **(20)**

3.4 Propiedades ópticas lineales

3.5 Propiedades electroquímicas

3.6 Propiedades fotovoltaicas

4. Experimental

5. Conclusiones

6. Bibliografía

7. Anexos

7.1 Experimental e Instrumentación

7.2 Espectros y gráficos

7.3 Cálculos teóricos

Resumen

Los inconvenientes asociados al empleo de combustibles fósiles para la obtención de energía están impulsando la investigación hacia fuentes renovables. Una de las que más crecimiento ha experimentado es la energía solar, cuyo mercado sigue dominado por paneles de silicio ultrapuro. Recientemente han emergido una variedad de dispositivos solares con perspectivas de viabilidad en un futuro próximo. Un ejemplo de ello son las celdas de tipo Grätzel o DSSCs, en las cuales un colorante transforma la luz solar en electrones, y que presenta ciertas ventajas como su precio o la posibilidad de trabajar bajo condiciones de escasa luminosidad, o incluso de luz artificial.

En este Trabajo de Fin de Máster, se han sintetizado colorantes derivados de la trifenilamina, utilizando ácido cianoacético como grupo aceptor y unidos a la plataforma calixareno, empleando como espaciadores diferentes heterociclos para modular sus propiedades. Se han mejorado las propiedades fotovoltaicas, casi se ha alcanzado el 5% de eficiencia, lo que supone un aumento del 28% con respecto al colorante **Cx-2-TPA** ya publicado.

Abstract

The drawbacks associated with the use of fossil fuels for energy are driving research into renewable sources. Solar energy has experienced a notorious growth. Ultrapure silicon cells dominate this market, but recently a variety of solar devices with viability prospects in a nearly future have appeared. An example of these devices are Grätzel cells or DSSCs type, in which a dye transforms sunlight into electric power, which has certain advantages as its price or the possibility of working under low light conditions, or even artificial light.

In this Final Master Project, dyes derived from triphenylamine (donor) have been synthesized, using cyanoacetic acid (acceptor) group and linked to the calixarene platform using different heterocycles (π -spacers) to modulate their properties. It has been improved the photovoltaic properties. The novel dye reached almost 5% which means an increase of the 28% with respect to the dye **Cx-2-TPA**.

1. Introducción

Los combustibles fósiles siguen siendo la fuente principal de energía en el mundo, pero debido a la creciente demanda de energía eléctrica y todos los problemas de contaminación que conlleva su empleo masivo, cada vez cobra más importancia el desarrollo de fuentes de energía renovables. La contribución por parte de la energía solar al conjunto de las renovables es todavía muy pequeña, pero es la fuente con un mayor crecimiento desde los años 90 con una media del 46% al año.^[1]

Actualmente, el mercado se encuentra dominado por paneles de silicio ultrapuro multicristalino, que alcanzan una eficiencia máxima del 21%. Dentro de este mismo concepto de celdas inorgánicas, existen variedades más eficientes, pero mucho menos extendidas, como pueden ser las celdas basadas en arseniuro de galio, que llegan a alcanzar un 46% de eficiencia. Sin embargo, este tipo de celdas tiene una aplicación muy limitada con fines especializados.^[2]

Debido a los múltiples inconvenientes que presentan estos dispositivos, en cuanto a procesado, precio y rigidez, se han desarrollado en los últimos años diferentes alternativas con propiedades muy interesantes, como son las celdas orgánicas, las basadas en perovskitas o las celdas de tipo Grätzel o DSSCs,^[3] en las que nos centraremos en este trabajo.

Las celdas de tipo Grätzel consisten en un semiconductor inorgánico, generalmente TiO_2 , unido covalentemente a un colorante sensibilizador y depositado sobre un sustrato conductor, que actúa como ánodo. Un electrolito actúa de mediador redox y se localiza entre el ánodo y el cátodo, que es un electrodo de platino.

Cuando la luz incide sobre el colorante, éste se excita y transfiere los electrones al semiconductor que los transfiere al sustrato conductor. El electrón es transportado hasta el cátodo generando así la corriente eléctrica. El colorante oxidado vuelve al estado neutro al ser regenerado por el electrolito reiniciando así el ciclo. (*Figura 1.1.1*).

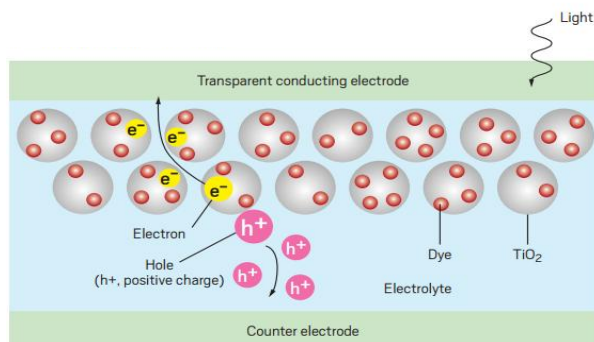


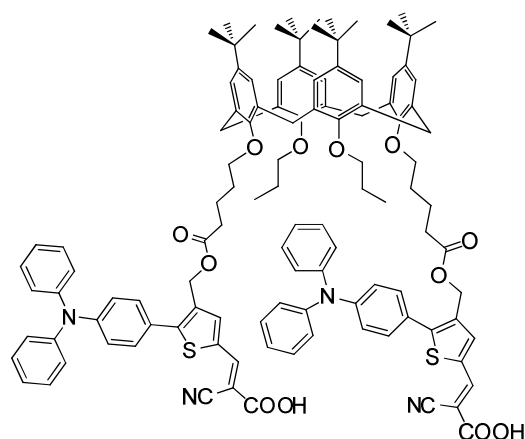
Figura 1.1.1. Representación esquemática de una celda de tipo Grätzel.

Para que un colorante sea válido para este tipo de celdas, es necesario que cumpla unos requisitos energéticos. Por un lado, el potencial de oxidación del estado excitado ha de ser más negativo que el de la banda de conducción del dióxido de titanio al que se encuentra anclado (-0,50 V) para que se produzca de manera eficiente la transferencia electrónica. Por otra parte, su potencial de oxidación del estado fundamental ha de ser mayor que el del par redox del electrolito que se emplee (el más común es el par I_3^-/I^- , cuyo valor es de 0,40 V).

Los sistemas **dador-espaciador π -aceptor** han sido ampliamente estudiados y son los compuestos más comúnmente empleados como sensibilizadores, fundamentalmente debido a su sencillez y a la facilidad de modificación de sus propiedades con pequeños cambios estructurales.

Se ha demostrado que sistemas **dador-espaciador π -aceptor** con varios grupos de anclaje en disposición adecuada tienen propiedades fotovoltaicas mejoradas^[4]. Además, la introducción de estos sistemas en una plataforma calixareno mejora notablemente la solubilidad, aumenta el coeficiente de absorción molar en derivados de calixareno con dos colorantes e impide la formación de agregados que disminuyan la eficiencia de las celdas.^[5]

En este grupo se han sintetizado sistemas utilizando la plataforma calixareno (*Esquema 1.1.1*) como base de unión de dos cromóforos con buenas eficiencias en DSSCs.



(Cx-2-TPA)

Esquema 1.1.1. Colorante basado en la plataforma calixareno

El dispositivo basado en el colorante **Cx-2-TPA** dio resultados aceptables, pero presentaba un hándicap importante en cuanto a su longitud de onda de trabajo. En este trabajo se intentará mejorar las propiedades del colorante **Cx-2-TPA**.^[5a]

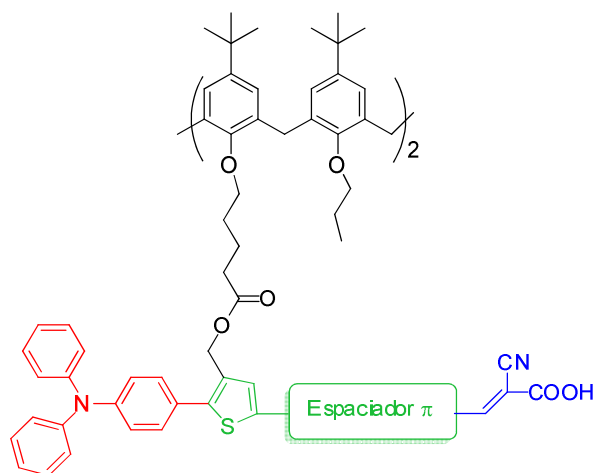
Como grupo **dador** empleamos la trifenilamina, que es un sistema ampliamente estudiado y que proporciona buenos resultados y da lugar a celdas relativamente estables en el tiempo. El **aceptor** será el ácido cianoacético, que es uno de los más comunes y posee un grupo de anclaje al dióxido de titanio. Para los **espaciadores π** , se realizó una búsqueda^[6] para emplear aquellos que permitieran mejorar las propiedades fotovoltaicas.

Se sabe que los anillos heteroaromáticos son buenos **espaciadores**, ya que combinan capacidad de transferencia de carga con alta estabilidad térmica. En este caso estudiaremos la influencia de añadir distintos heterociclos al espaciador, un anillo de tiofeno que aporte estabilidad extra al sistema, un anillo benzotiadiazol, que al ser electrodeficiente facilite la separación de cargas, o un anillo de benzotiadiazol unido a un anillo de benceno que estabilice el sistema y pueda disminuir velocidad de recombinación.^[7]

2. Objetivos y plan de trabajo

2.1 Objetivos

El objetivo de este trabajo de fin de master es la preparación de derivados de trifenilamina, introduciendo diferentes anillos heteroaromáticos, la unión a la plataforma de calixareno (*Figura 2.1.1*), y el estudio de sus propiedades para ser utilizados como colorantes para celdas solares de tipo Grätzel.



Espaciadores estudiados

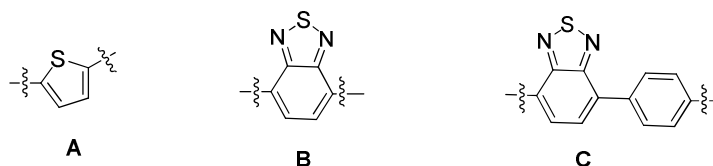


Figura 2.1.1. *Moléculas preparadas*

2.2 Plan de trabajo

- 1) Se estudiarán mediante cálculos DFT las propiedades de los diferentes colorantes propuestos para comprobar su utilidad en celdas DSSCs.
- 2) Se prepararán los colorantes funcionalizados (alcoholes) y se unirán a la plataforma calixareno (diácido), proporcionada por el grupo de investigación, mediante una reacción de esterificación.
- 3) Todas las moléculas sintetizadas se caracterizarán por las técnicas habituales: RMN, infrarrojo, espectrometría de masas, etc.
- 4) 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 se estimará el valor de la energía de transición E_{0-0} y se calculará el potencial de oxidación del estado excitado (E_{ox}^*)
- **Propiedades redox.** Serán estudiadas por Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) con el objetivo de obtener el potencial de oxidación del colorante.
- **Propiedades fotovoltaicas:** Consistirá en la medida de los parámetros fotovoltaicos como la eficiencia del colorante (η), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente por unidad de área (J_{sc}), y la curva de IPCE.

3. Discusión de resultados

3.1. Cálculos

Como ya se ha indicado en los objetivos, en el presente trabajo tratamos de mejorar el colorante **Cx-2-TPA** sintetizado en el grupo basado en la plataforma calixareno.

Para verificar que todos estos colorantes cumplen las especificaciones necesarias para ser aplicados en celdas solares, se realizaron cálculos teóricos como apoyo al diseño de los productos.

Los sistemas estudiados fueron los mencionados en el *Esquema 2.1.1*. Debido a la dificultad intrínseca de la modelización de la plataforma calixareno y al tiempo computacional que requeriría hacerlo de manera efectiva, se ha optado por modelizar los colorantes sustituidos con un grupo acetilo, simplificando la plataforma calixareno como el CH_3 del acetilo, y que presumiblemente, no debería influir demasiado en las propiedades ópticas y electroquímicas. Los resultados obtenidos fueron los siguientes (*Tabla 3.1*).

Tabla 3.1.1. *Propiedades ópticas y electroquímicas de los colorantes.*
Nivel CPCM_M06-2x/6-311+G(2d,p)//CPCM_M06-2x/6-31(d)

Colorante	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	λ_{abs} (nm)	E_{0-0} ^a (eV)	E_{ox} ^b (V)	E_{ox}^* ^{b,c} (V)
AcTPA	-6.64	-2.14	410	2.52	1.32	-1.21
AcTPA-A	-6.54	-2.28	432	2.46	1.27	-1.19
AcTPA-B	-6.52	-2.67	480	2.20	1.24	-0.96
AcTPA-C	-6.48	-2.32	438	2.42	1.17	-1.24

^a Valor aproximado a partir de la energía adiabática. ^b Referido al potencial del electrodo normal de hidrógeno (NHE). ^c El potencial de oxidación del estado excitado se calcula como $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$.

Como se ha comentado en la introducción, los potenciales de oxidación del estado fundamental como del excitado tienen que cumplir unos requisitos ($E_{\text{ox}}^* < -0,5$ V; $E_{\text{ox}} > 0,4$ V) para poder ser funcionales como colorantes en celdas de tipo Grätzel. A la vista de los resultados obtenidos, todos los colorantes ensayados serían aptos para dicha tarea.

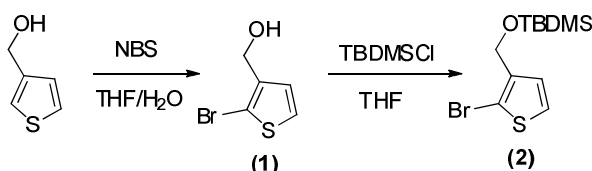


Figura 3.1.1 *A modo de ejemplo, Orbitales HOMO y LUMO del compuesto AcTPA.*

Además, la introducción de espaciadores más largos (siempre en comparación con el colorante **Ac-TPA**) y el consiguiente aumento de la aromaticidad, lleva consigo un desplazamiento de las longitudes de onda de absorción hacia el rojo. Esto es especialmente notable para el compuesto que posee el benzotiadiazol (**B**) directamente unido al grupo aceptor, cuyo desplazamiento batocrómico es especialmente alto, mientras que la introducción de un anillo bencílico extra conlleva (**C**) uno menor. Esto se explica por el mayor carácter aceptor del anillo benzotiadiazol, que, al estar unido al aceptor, extiende la conjugación del LUMO y lo estabiliza notablemente. Sin embargo, la adición del anillo aromático, disminuye notablemente esta contribución y por lo tanto desaparece la estabilización extra del LUMO y aumenta el gap responsable de la banda de absorción.

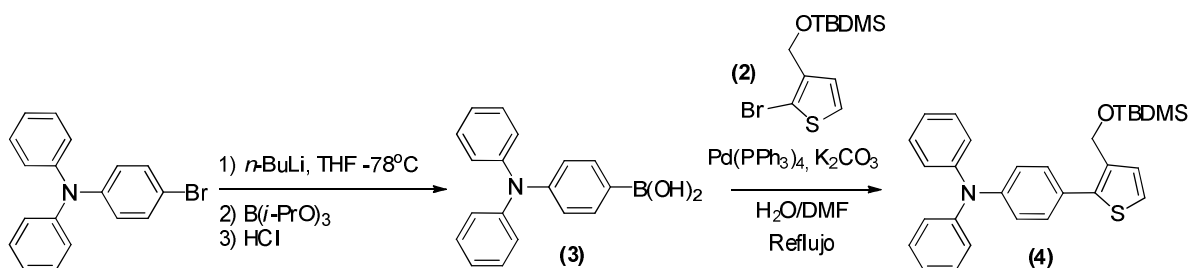
3.2 Síntesis de los alcoholes (12), (13) y (14) derivados de trifenilamina.

Llevamos a cabo una síntesis convergente. Por un lado, se preparó el derivado del tiofeno funcionalizado (2) a partir de 3-tiofenmetanol (*Esquema 3.2.1*). Primero se llevó a cabo la bromación en la posición 2 del anillo de tiofeno^[8], y posteriormente la protección del grupo alcohol mediante reacción con cloruro de *tert*-butildimetilsilano (TBDMSCl) para formar el producto (2).



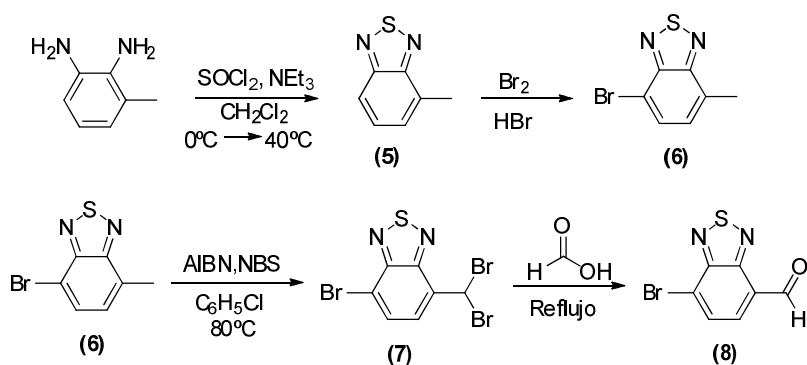
Esquema 3.2.1. Síntesis del compuesto (2).

Por otro lado, se preparó el ácido borónico derivado de la trifenilamina^[9]. Este derivado (3) no se pudo purificar completamente debido a su afinidad por la sílice de la columna, de modo que se empleó en la siguiente reacción con pequeñas proporciones de producto de partida. El compuesto (4) se obtiene mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki catalizada por Pd^[10] entre el compuesto de boro (3) y el bromuro (2). (*Esquema 3.2.2*).



Esquema 3.2.2. Síntesis del compuesto (4).

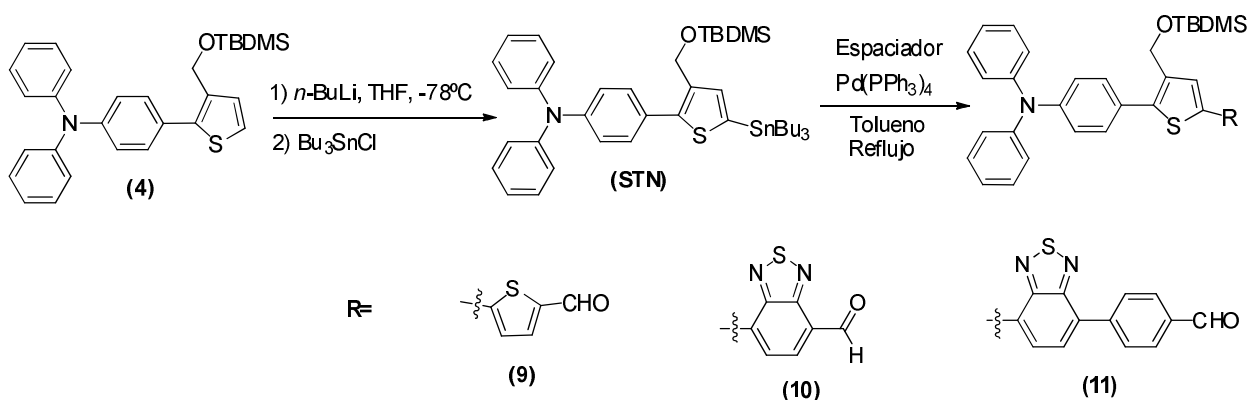
De los fragmentos utilizados como espaciadores, empleados en este trabajo, el 2-bromotiofen-5-carbaldehído es comercial, el 4-(7-bromobenzo[*c*][1,2,5]tiadiazol-4-il)-benzaldehído fue proporcionado por el grupo^[11] y el 7-bromobenzo[*c*][1,2,5]tiadiazol-4-carbaldehído (8) fue sintetizado a partir de 2,3-diaminotolueno en una ruta sintética que consta de varias etapas que se detalla a continuación^[12] (*Esquema 3.2.3*).



Esquema 3.2.3. Síntesis del compuesto (8).

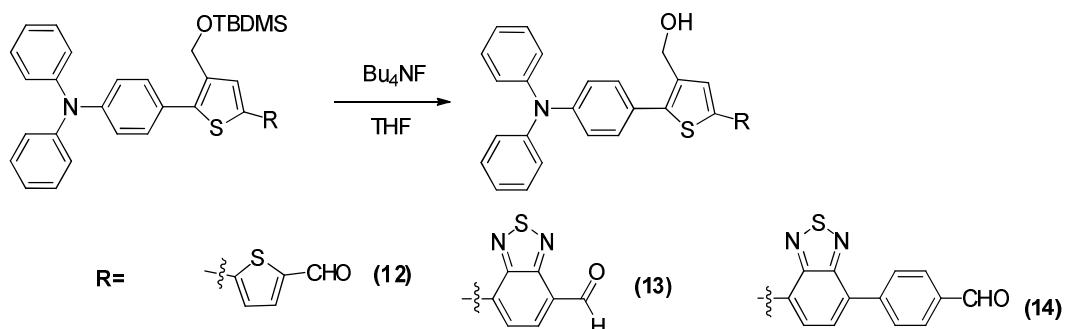
Primero se formó el heterociclo (5) por reacción con cloruro de tionilo. La siguiente reacción es una sustitución electrófila aromática para incorporar un átomo de bromo, en la cual, además de obtener el producto deseado (6) se obtuvo también 4-bromo-7-bromometilbenzo-[c][1,2,5]tiadiazol, sin embargo, esto no supone problema alguno, ya que la ruta sintética puede continuarse con la mezcla de productos. La siguiente etapa es una bromación en la posición bencílica que transcurre vía radicales, y en la que se utiliza azo-bisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. Por último, el compuesto (7) se hace reaccionar con ácido fórmico a reflujo, obteniéndose el aldehído (8).

La siguiente etapa de la ruta es la litiación; el derivado del tiofeno (4), se litia en posición 5 y se sustituye con cloruro de tributilestaño para dar el compuesto (STN).^[13] A continuación, dado que el estannano es inestable, no se aísla y se hace reaccionar con los diferentes aldehídos precursores de los espaciadores (A), (B) y (C) mediante una reacción de Stille catalizada por Pd(PPh₃)₄, dando lugar a los compuestos (9), (10) y (11).^[14] (Esquema 3.2.4).



Esquema 3.2.4. Síntesis de los compuestos (9), (10) y (11).

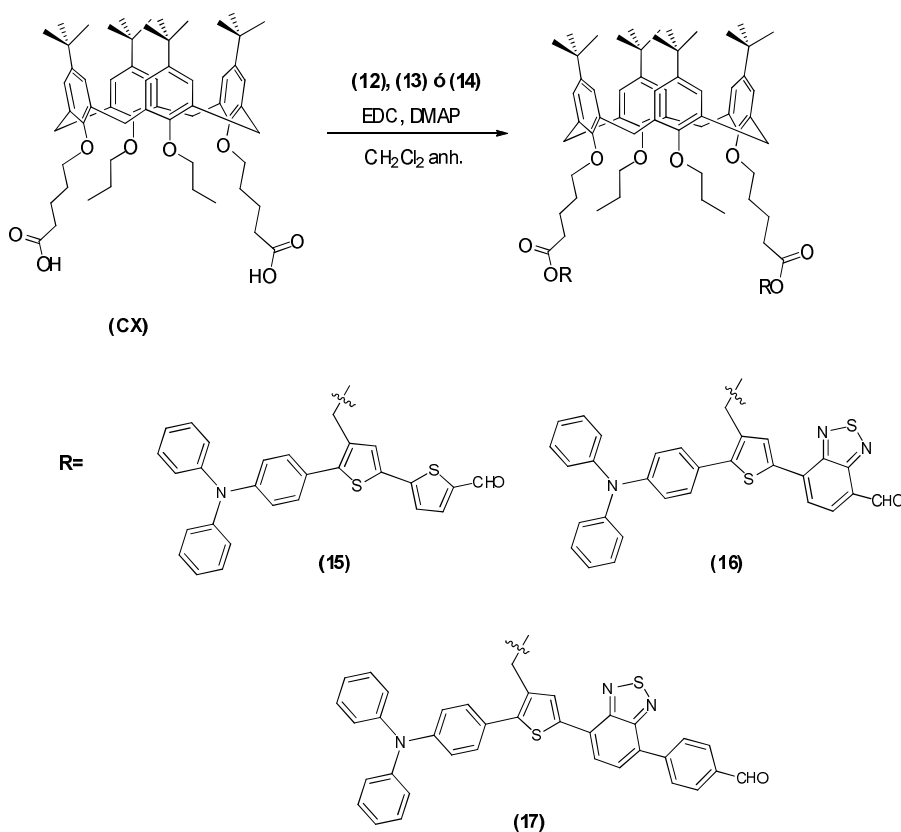
Finalmente, los compuestos (9), (10) y (11) se desprotegeron con una reacción con Bu_4NF en THF para obtener los aldehídos funcionalizados (12), (13) y (14). (Esquema 3.2.5).



Esquema 3.2.5. Síntesis de los compuestos (12), (13) y (14).

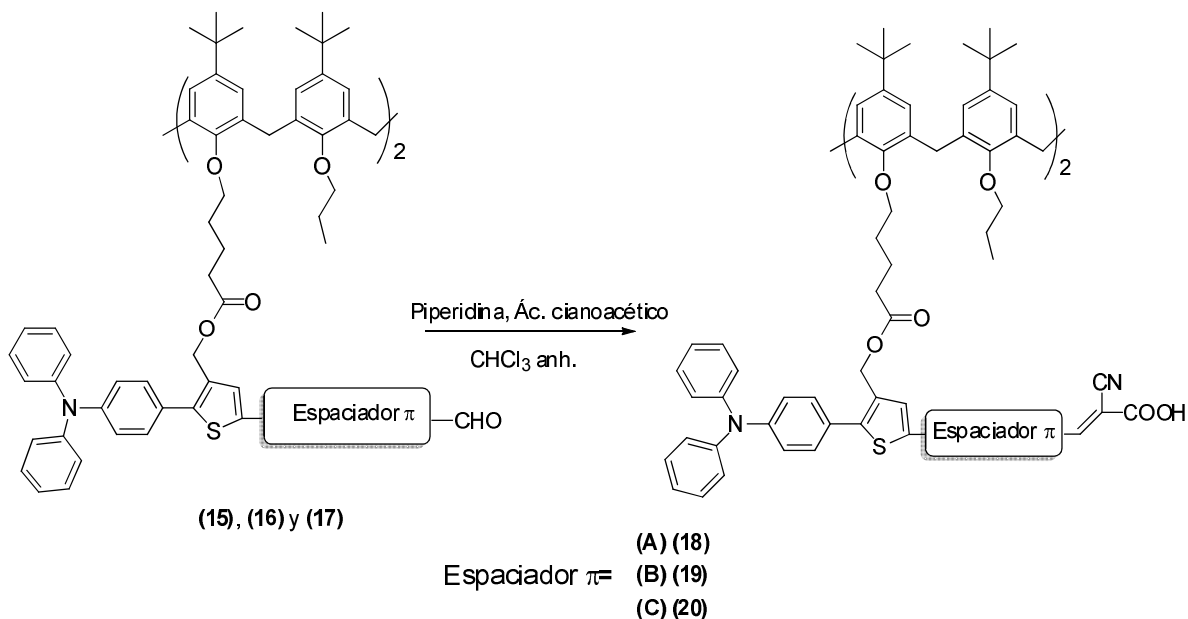
3.3 Síntesis de los colorantes derivados del calixareno (18), (19) y (20).

Utilizamos el derivado diácido carboxílico del *p-terc*-butilcalix[4]areno (CX) proporcionado por el grupo^[15] como plataforma de partida, el cual se esterifica mediante una reacción de Steglich con los alcoholes derivados de la trifenilamina, (12), (13) y (14), obteniéndose así los tres productos (15), (16) y (17). (Esquema 3.3.1).



Esquema 3.3.1. Síntesis de los calixarenos (15), (16) y (17).

Finalmente, se incorporó la parte aceptora a la molécula mediante una condensación de tipo Knoevenagel con ácido cianoacético en medio básico. (*Esquema 3.3.2*).



Esquema 3.3.2. Síntesis de los calixarenos (18), (19) y (20).

Los productos finales obtenidos **(18)**, **(19)** y **(20)**, presentaron serias dificultades para su caracterización completa, debido a que fue imposible realizar estudios de $^1\text{H-RMN}$ ya que la relajación de los compuestos era anormalmente rápida, la FID tenía una duración muy escasa y eso se traducía en señales anchas e inservibles para su correcta asignación (*Anexos, figuras 7.2.54-55, 7.2.60-61 y 7.2.64-65*). Una posible explicación para este hecho es la existencia de fenómenos electrónicos de interacción intramoleculares entre los cromóforos, que puedan dar lugar a estabilización de formas con separación de cargas y electrones desapareados y por lo tanto induzcan una rápida caída de la señal. No obstante, se han realizado múltiples pruebas con diferentes técnicas para caracterizar estos productos, que relatamos a continuación.

El producto **(19)** presenta serias incoherencias entre la estructura buscada y los datos obtenidos. Su análisis de masas no muestra el pico m/z deseado, mientras que aparece un compuesto con una masa unas 160 unidades superior a la esperada. Además, en el análisis por IR se ve la existencia de más de una banda en la zona de 2200 cm^{-1} , assignable a más de un tipo de enlace $\text{C}\equiv\text{N}$. Por otra parte, como ya hemos relatado en el apartado de cálculos, era previsible que al realizar el estudio de absorción UV-vis, este compuesto presentara la mayor longitud de onda de los tres, pero los datos obtenidos contradicen totalmente esta predicción. Por todo ello, se llega a la conclusión de que el producto **(19)**

no presenta la estructura buscada, y que probablemente haya sufrido algún tipo de sobre-reacción, por lo que se abandona el estudio de las propiedades.

En cambio, analizando los datos obtenidos para los compuestos **(18)** y **(20)**, se comprueba que sus propiedades sí coinciden con las esperadas, y no aparecen las incoherencias relatadas para el compuesto **(19)**, por lo que se procede al estudio de sus propiedades de estos dos últimos.

3.4 Propiedades ópticas lineales.

Se han realizado estudios de absorción UV-vis para observar, tanto la longitud de onda de absorbancia máxima como su coeficiente de extinción molar.

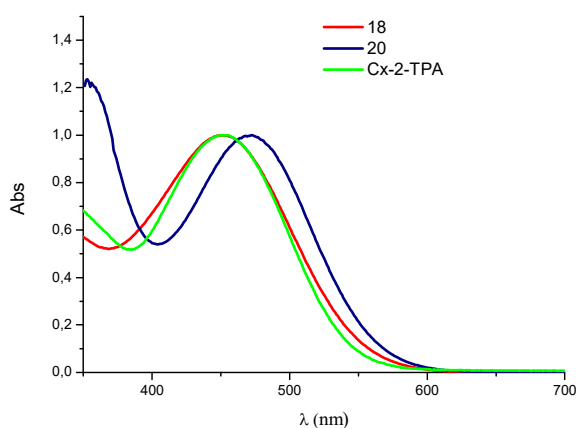


Figura 3.4.1. Espectros de absorción UV normalizados en CH_2Cl_2

En la *Figura 3.4.1* se observa cómo en el compuesto **(20)** se ha desplazado el máximo de absorbancia con respecto al **Cx-2-TPA**, que a su vez coincide con el del compuesto **(18)**, aunque este último posee una banda de absorción más ancha.

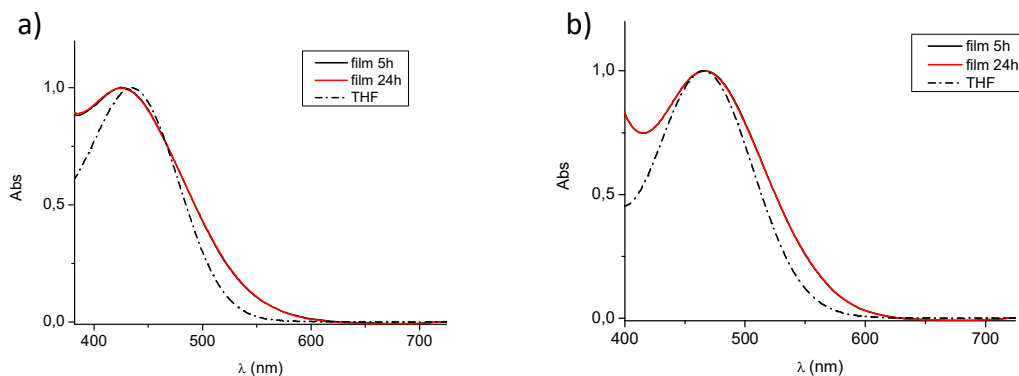


Figura 3.4.2. Espectros de UV en películas después de distintos periodos de adsorción de los colorantes a) **(18)** y b) **(20)**.

En el estudio por UV de las películas de los colorantes **(18)** y **(20)** (Figura 3.4.2) se observa un máximo desplazado hacia el azul para el colorante **(18)** con respecto al espectro en disolución de THF. En general, un desplazamiento hacia el azul se puede asociar a la desprotonación del colorante o a la formación de agregados de tipo *H* (empaquetamientos cabeza-cola) de los colorantes sobre la superficie de dióxido de titanio. Los espectros UV después de 5 y 24h muestran que no hay agregación, por lo que el desplazamiento se debe a la desprotonación. Este fenómeno no se aprecia para el colorante **(20)**, donde el máximo de absorción coincide en ambos casos.

En la Tabla 3.4.1, se aprecia claramente el aumento de coeficiente de absorción molar con respecto a la molécula **Cx-2-TPA** ($\epsilon=28183$).^[5a] y también con respecto a otros colorantes de trifenilamina publicados^{[13][16]}.

Tabla 3.4.1. Propiedades ópticas lineales

Compuesto	$\lambda_{\max 1}(\text{nm})^a$	$\lambda_{\text{corte}}(\text{nm})^b$	$\epsilon(\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})^c$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max 2}(\text{nm})^d$
(18)	436	522	50266	4,70	424
(20)	464	550	45346	4,66	467

a) $\lambda_{\max 1}$ corresponde a la longitud de onda a la que corresponde la máxima absorción. Se ha tomado de un espectro con concentración $2\cdot 10^{-5}\text{M}$ en THF. 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 (Ver anexos, figuras 7.58 y 7.69). d) $\lambda_{\max 2}$ corresponde a la longitud de onda de máxima absorción en el espectro medido en lámina.

3.5 Propiedades electroquímicas

Se utilizó una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M en THF como sal de fondo, 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 $2,5\cdot 10^{-4}\text{M}$ en THF del compuesto a analizar.

El potencial de oxidación de los compuestos **(18)** y **(20)** obtenido por voltametría de pulso diferencial (DPV) se indica en la Tabla 3.5.1.

Tabla 3.5.1. Energía de transición E_{0-0} y potencial E_{ox} y E_{ox}^* .

Compuesto	$E_{\text{ox}}(\text{V})$ vs NHE ^a	$\lambda_{\text{corte}}(\text{nm})$	$E_{0-0}(\text{eV})^b$	$E_{\text{ox}}^*(\text{V})$ vs NHE ^c
(18)	1,34	522	2,38	-1,04
(20)	1,33	550	2,25	-0,92

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 $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$.

Por lo tanto, y a la vista de los resultados obtenidos, podemos afirmar que los colorantes **(18)** y **(20)** cumplen las especificaciones electrónicas comentadas en la introducción, y

por lo tanto son susceptibles de ser utilizados como sensibilizadores en celdas de tipo Graetzel. (Figura 3.5.1).

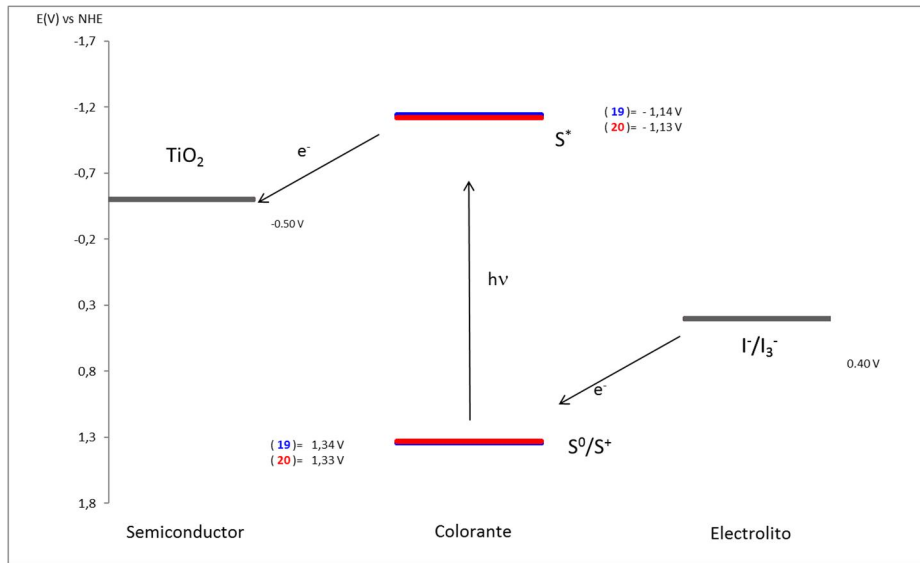


Figura 3.5.1. Diagrama de energías de los colorantes (18) y (20).

3.6. Propiedades fotovoltaicas.

Los dispositivos para las medidas de las propiedades fotovoltaicas se prepararon sumergiendo los electrodos de TiO_2 , de aproximadamente un espesor de 4 micras, en disoluciones 10^{-4}M de los colorantes a dos períodos de tiempo diferentes (5 y 24h). En la Figura 3.6.1 se muestran las curvas J/V.

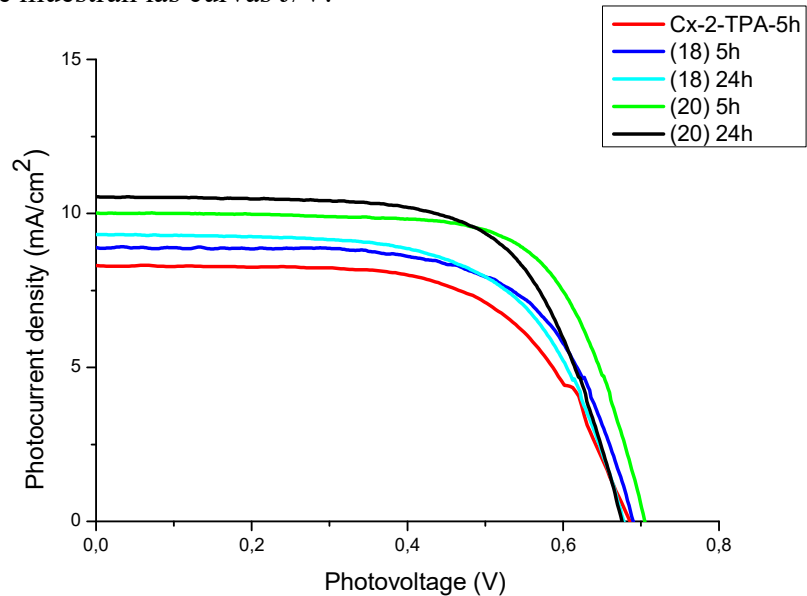


Figura 3.6.1. Curva J/V de las celdas.

De ella se extraen varios parámetros importantes:

- El voltaje de circuito abierto (V_{OC}) es el potencial máximo que puede generar una celda y corresponde al corte con el eje de abscisas.

- La corriente por unidad de área (J_{sc}) es el valor de intensidad de corriente obtenida cuando la celda es cortocircuitada y se relaciona con la interacción del colorante 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. Su fórmula

$$\text{es } \eta = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot ff}{P_0}.$$

Todos estos parámetros aparecen en la *Tabla 3.6.1*.

Tabla 3.6.1 *Propiedades fotovoltaicas*

Compuesto	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	ff (%)	η (%)
Cx-2-TPA 5h	746	8,96	56,8	3,80
(18) 5h	691	8,89	65,4	4,01
(18) 24h	678	9,31	62,9	3,98
(20) 5h	706	10,01	68,9	4,87
(20) 24h	676	10,54	65,8	4,69

Además, también medimos las curvas de IPCE, que nos dan información sobre la capacidad de transformación de fotones en energía eléctrica de la celda a cada longitud de onda, de lo cual podemos inferir su rango útil de trabajo.

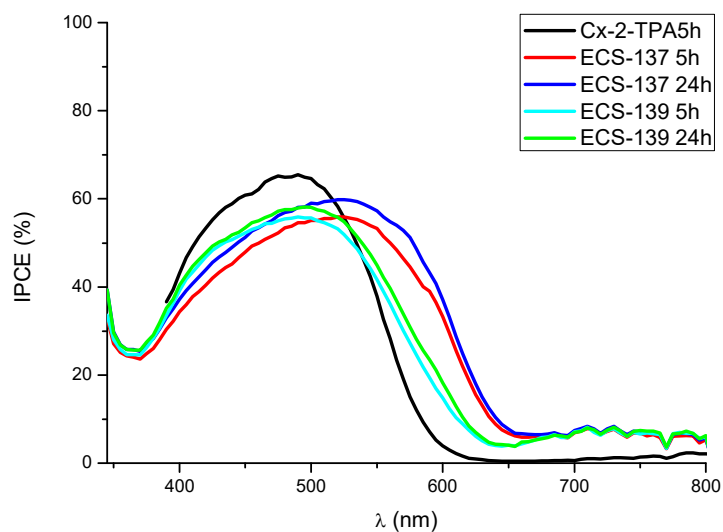


Figura 3.6.2. Curva IPCE de las celdas.

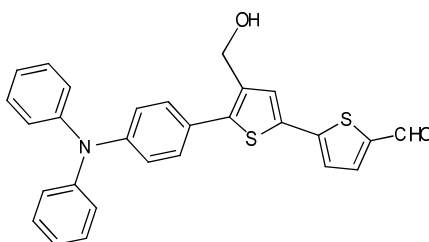
A la luz de los datos obtenidos, obtenemos las siguientes conclusiones:

- En ambos casos se consigue una eficiencia superior a la obtenida para el colorante **Cx-2-TPA**.
- Los datos para 5h y 24h son similares en cuanto a eficiencia, lo que indica que el electrodo puede estar saturado y quizá el empleo de electrodos más gruesos conlleve un aumento de eficiencia.
- Las curvas IPCE muestra que los dos colorantes sintetizados tienen un rango mayor de trabajo que el **Cx-2-TPA**, en especial el **(20)**, que llega hasta 650nm siendo activo.

4. Experimental

El procedimiento experimental de los productos **(1)** a **(11)** se relata en anexos (7.1.2). Los productos **(1)** a **(8)** se encuentran ya descritos en la literatura y los productos **(9)** a **(20)** se sintetizarón por primera vez en este Trabajo de Fin de Máster.

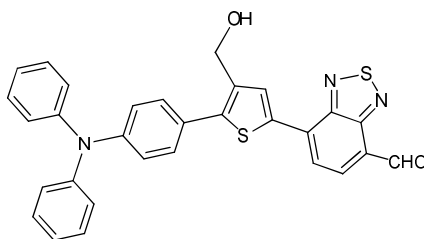
5'-(4-(difenilamino)fenil)-4'-(hidroximetil)-[2,2'-bitiofen]-5-carbaldehído (12)



Sobre una disolución de 300mg (0,51mmol) del compuesto **(9)** en 15 mL de THF a 0°C y bajo atmósfera de argón se adicionan lentamente 1,02 mL (1,02 mmol) 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 NH₄Cl. 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 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 (6:4). Se obtienen 195 mg de un sólido amarillo. (**Rdto: 82%**).

Peso molecular (g/mol): 467,60. **P. Fusión** (°C): 174-176. **¹H-RMN** (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 4,71 (s, 2H), 7,09-7,15 (m, 8H), 7,30-7,36 (m, 5H), 7,40-7,43 (m, 2H), 7,50 (s, 1H), 7,73 (d, *J*=7,7 Hz, 1H), 9,88 (s, 1H). **¹³C{¹H} APT** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 58,7, 122,5, 123,6, 124,0, 125,0, 126,1, 128,5, 129,4, 129,6, 133,5, 137,5, 141,6, 146,7, 147,2, 148,2, 182,4. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3429 (O-H), 1630 (C=O), 1583 (C=C) **HRMS** (ESI)⁺: Calculado para C₂₈H₂₁O₂N₂NaS₂ 468,1086, encontrada 468,1061 [M+H]⁺.

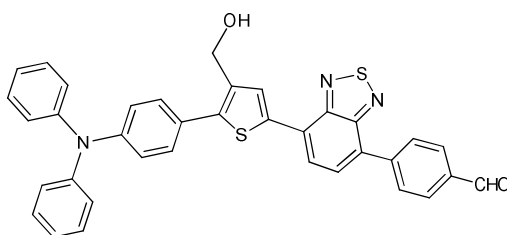
7-(5-(4-(difenilamino)fenil)-4-(hidroximetil)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-carbaldehído (13)



Sobre una disolución de 300mg (0,47mmol) de **(10)** en 15 mL de THF a 0°C y bajo atmósfera de argón se adicionan lentamente 0,94 mL (0,94 mmol) 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 NH₄Cl. 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 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 (6:4). Se obtienen 173 mg de un sólido morado. (**Rdto: 71%**).

Peso molecular (g/mol): 519,64. **P. Fusión** (°C): 203-205. **IR** (KBr, cm^{-1}): 3454 (O-H), 1688 (C=O), 1670 (C=N), 1595 (C=C). **^1H -RMN** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 4,82 (s, 2H), 7,12-7,20 (m, 8H), 7,32-7,38 (m, 4H), 7,50-7,53 (m, 2H), 8,05 (d, $J=7,6$ Hz, 1H), 8,25 (d, $J=7,6$ Hz, 1H), 8,43 (s, 1H), 10,75 (s, 1H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 58,9, 122,7, 123,5, 124,9, 126,8, 127,1, 129,4, 129,7, 130,7, 135,8, 142,9, 147,3, 153,7, 188,3. **HRMS** (ESI)⁺: Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3\text{NaS}_2$ 542,0967, encontrada 542,0964 [M+Na]⁺.

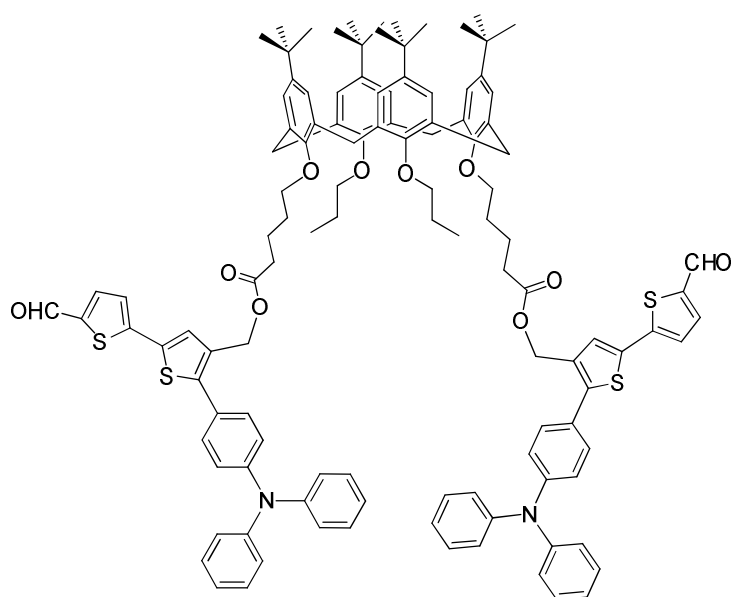
4-(7-(5-(4-(difenilamino)fenil)-4-(hidroximetil)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)benzaldehído (14)



Sobre una disolución de 325mg (0,46mmol) del compuesto (**11**) en 15 mL de THF a 0°C y bajo atmósfera de argón se adicionan lentamente 0,96 mL (0,96 mmol) 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 (6:4). Se obtienen 158 mg de un sólido rojo. (**Rdto: 58%**).

Peso molecular (g/mol): 595,73. **IR** (KBr, cm^{-1}): 3448 (O-H), 1670 (C=O), 1583 (C=C). **^1H -RMN** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 4,79 (s, 2H), 7,09-7,20 (m, 8H), 7,32-7,37 (m, 4H), 7,49-7,52 (m, 2H), 7,83 (d, $J=7,8$ Hz, 1H), 7,97 (d, $J=7,8$ Hz, 1H), 8,02-8,06 (m, 2H), 8,17-8,20 (m, 2H), 8,28 (s, 1H), 10,11 (s, 1H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 58,9, 122,7, 123,5, 124,9, 126,8, 127,1, 128,9, 129,4, 129,7, 130,7, 130,8, 135,8, 136,6, 137,7, 142,9, 143,0, 147,3, 148,0, 153,7, 191,7. **HRMS** (ESI)⁺: Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3\text{NaS}_2$ 618,1280, encontrada 618,1296 [M+Na]⁺.

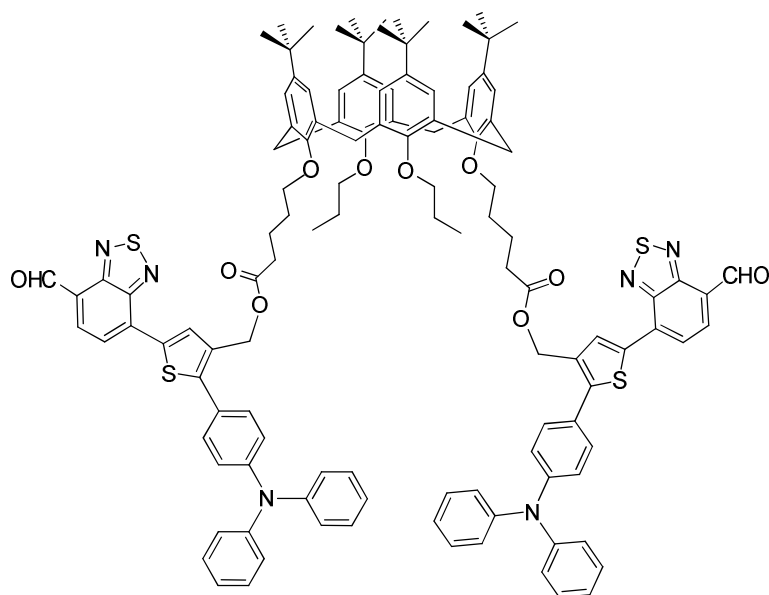
Derivado diéster del compuesto (12) (15)



Sobre una disolución de 110 mg (0,13 mmol) del derivado diácido carboxílico del *tert*-butil calix[4]areno (**CX**) en CH₂Cl₂ anhidro, a 0°C y bajo atmósfera inerte se añaden 130 mg (0,25 mmol) del alcohol (**12**). A continuación, se añaden 53,6 mg (0,27 mmol) de EDC y 5 mg (0,042 mmol) de dimetilaminopiperidina (DMAP). Al día siguiente se añaden 53,6 mg (0,27 mmol) de EDC y 5 mg (0,042 mmol) de DMAP. A los dos días se añaden otros 27 mg (0,14 mmol) de EDC y 3 mg (0,025 mmol) de DMAP. Se detiene la reacción a los 3 días, se lava la fase orgánica con agua y se purifica por columna de sílice utilizando hexano/acetato de etilo (8/2). Se obtienen 130 mg de un sólido amarillo (**Rdto. 55%**).

Peso molecular (g/mol) 1832,48. **P. Fusión** (°C) 109-111. **IR** (KBr, cm⁻¹): 1740 (C=O), 1664 (C=O) **¹H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,97 (t, *J*=7,6 Hz, 6H), 1,09 (s, 18H), 1,11 (s, 18H), 1,77-1,87 (m, 4H), 1,96-2,08 (m, 8H), 2,49 (t, *J*=7,6 Hz, 4H), 3,10 (d, *J*=12,4 Hz, 4H), 3,78 (t, *J*=7,6 Hz, 4H), 3,87 (t, *J*=7,4 Hz, 4H), 4,38 (d, *J*=12,4 Hz, 4H), 5,11 (s, 4H), 6,80 (s, 4H), 6,81 (s, 4H), 7,07-7,16 (m, 16H), 7,26 (d, *J*=4,0Hz, 2H), 7,28-7,37 (m, 12H), 7,43 (s, 2H), 7,68 (d, *J*=4,0Hz, 2H), 7,81 (s, 2H), 9,85 (s, 2H). **¹³C-RMN** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 10,1, 21,6, 23,4, 29,7, 30,9, 31,2, 33,7, 34,2, 59,7, 74,6, 76,9, 122,3, 123,7, 124,1, 124,9, 125,1, 125,4, 128,8, 132,8, 133,7, 137,3, 141,7, 144,2, 146,4, 147,2, 148,4, 153,5, 153,7, 172,9, 182,3. **EM** (MALDI⁺) *m/z*: Calculada para [C₁₁₆H₁₂₂N₂O₁₀S₄]: 1830,8, encontrada: 1831,4 [M]⁺.

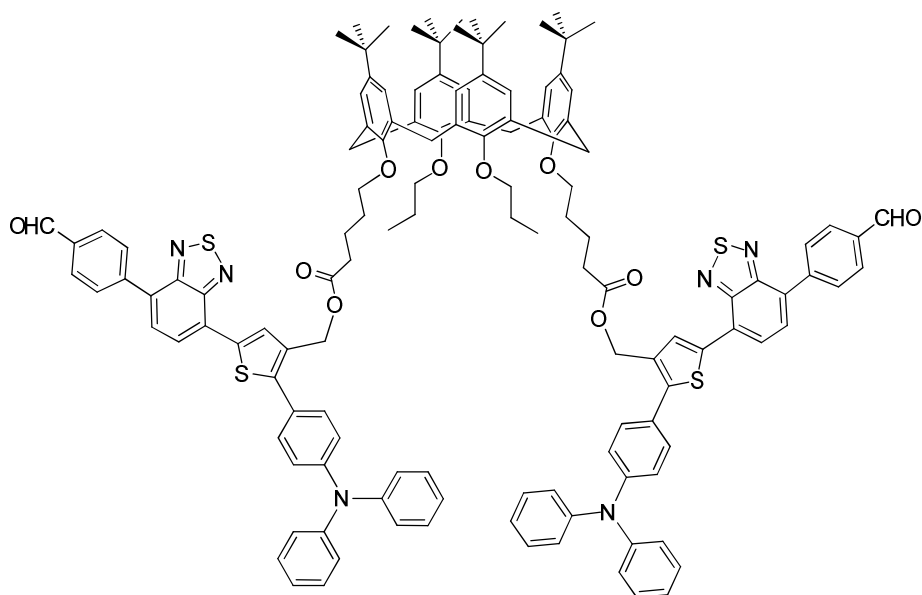
Derivado diéster del compuesto (13) (16)



Sobre una disolución de 133 mg (0,14 mmol) del derivado diácido carboxílico del *terc*-butil calix[4]areno (**CX**) en CH₂Cl₂ anhidro, a 0°C y bajo atmósfera inerte se añaden 142 mg (0,28 mmol) del alcohol (**13**). A continuación, se añaden 62,6 mg (0,32 mmol) de EDC y 5 mg (0,042 mmol) de dimetilaminopiperidina (DMAP). Al día siguiente se añaden 32 mg (16 mmol) de EDC y 3 mg (0,025 mmol) de DMAP. A los dos días se añaden otros 32 mg (16 mmol) de EDC y 3 mg (0,025 mmol) de DMAP. Se detiene la reacción a los 3 días, se lava la fase orgánica con agua y se purifica por columna de sílice utilizando hexano/acetato de etilo (8/2). Se obtienen 162 mg de un sólido rojo (**Rdto. 61%**).

Peso molecular (g/mol) 1936,55. **P. Fusión** (°C): 128-130. **IR** (KBr, cm⁻¹): 1741 (C=O), 1687 (C=O). **¹H-RMN** (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,92-0,96 (m, 6H), 1,07 (m, 18H), 1,13 (m, 18H), 1,81-1,85 (m, 4H), 1,93-2,01 (m, 4H), 2,07-2,12 (m, 4H), 2,53 (t, *J*=7,6 Hz, 4H), 3,10 (d, *J*=12,4 Hz, 4H), 3,74 (t, *J*=7,6 Hz, 4H), 3,90 (t, *J*=7,2 Hz, 4H), 4,37 (d, *J*=12,4 Hz, 4H), 5,19 (m, 4H), 6,76 (m, 4H), 6,84 (m, 4H), 7,09-7,18 (m, 16H), 7,30-7,35 (m, 8H), 7,44-7,41 (m, 4H), 7,90-7,92 (m, 2H), 8,12-8,15 (m, 2H), 8,29 (s, 2H), 10,67 (s, 2H). **¹³C-RMN** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 10,6, 22,1, 23,8, 30,1, 31,3, 31,6, 31,6, 34,1, 60,4, 75,1, 77,4, 122,7, 123,9, 124,1, 125,3, 125,4, 125,4, 125,5, 125,8, 125,2, 129,8, 132,3, 132,6, 133,3, 133,4, 134,0, 144,6, 144,8, 147,5, 152,5, 153,9, 154,0, 154,2, 173,4, 188,5. **EM** (MALDI⁺) *m/z*: Calculada para [C₁₂₀H₁₂₃N₆O₁₀S₄]: 1935,8, encontrada: 1936,1. [M+H]⁺.

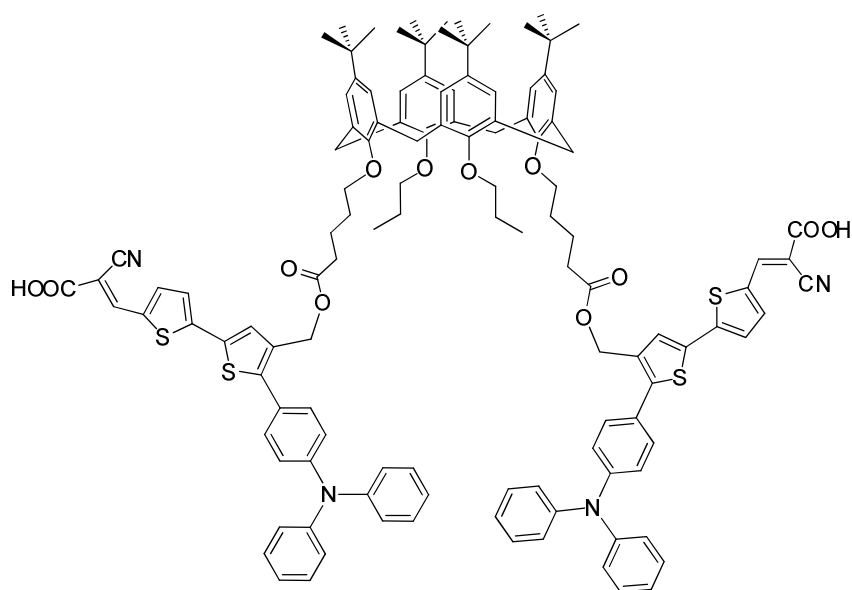
Derivado diéster del compuesto (14) (17)



Sobre una disolución de 121 mg (0,13 mmol) (**CX**) en CH_2Cl_2 anhidro, a 0°C y bajo atmósfera inerte se añaden 150 mg (0,26 mmol) del alcohol (**14**). A continuación, se añaden 53,6 mg (0,27 mmol) de EDC y 5 mg (0,042 mmol) de (DMAP). Al día siguiente se añaden 53,6 mg (0,27 mmol) de EDC y 5 mg (0,042 mmol) de DMAP. A los 3 días se añaden otros 53,6 mg (0,27 mmol) de EDC y 5 mg (0,042 mmol) de DMAP. Se detiene la reacción a los 5 días, se lava la fase orgánica con agua y se purifica por columna de sílice utilizando hexano/acetato de etilo (8/2). Se obtienen 150 mg de un sólido rojo (**Rdto. 55%**).

Peso molecular (g/mol): 2088,7. **P. Fusión ($^\circ\text{C}$):** 124-126. **IR (KBr, cm^{-1}):** 1741 (C=O), 1694 (C=O). **$^1\text{H-RMN}$:** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0,95 (t, $J=7,3$ Hz, 6H), 1,06 (s, 18H), 1,13 (s, 18H), 1,78-1,86 (m, 4H), 1,93-2,01 (m, 4H), 2,04-2,12 (m, 4H), 2,53 (t, $J=7,6$ Hz, 4H), 3,10 (d, $J=12,4$ Hz, 4H), 3,74 (t, $J=7,6$ Hz, 4H), 3,91 (t, $J=7,2$ Hz, 4H), 4,37 (d, $J=12,4$ Hz, 4H), 5,19 (s, 4H), 6,75 (s, 4H), 6,85 (s, 4H), 7,07-7,17 (m, 16H), 7,29-7,34 (m, 8H), 7,40-7,44 (m, 4H), 7,75 (d, $J=7,5$ Hz, 2H), 7,88 (d, $J=7,5$ Hz, 2H), 7,99-8,02 (m, 4H), 8,13-8-16 (m, 4H), 8,18 (s, 2H), 10,09 (s, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$** (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 10,6, 15,5, 22,1, 23,8, 30,2, 31,3, 31,6, 31,6, 34,1, 34,1, 34,7, 60,5, 66,0, 75,1, 77,4, 122,9, 124,0, 125,2, 125,3, 125,4, 125,5, 126,6, 127,2, 129,2, 130,1, 132,8, 134,5, 136,2, 137,7, 143,3, 144,6, 147,7, 148,6, 152,8, 153,9, 154,0, 154,1, 173,5, 192,0. **EM (MALDI $^+$)** m/z: Calculada para $[\text{C}_{132}\text{H}_{130}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_4]$: 2086,9, encontrada: 2086,7. $[\text{M}]^+$.

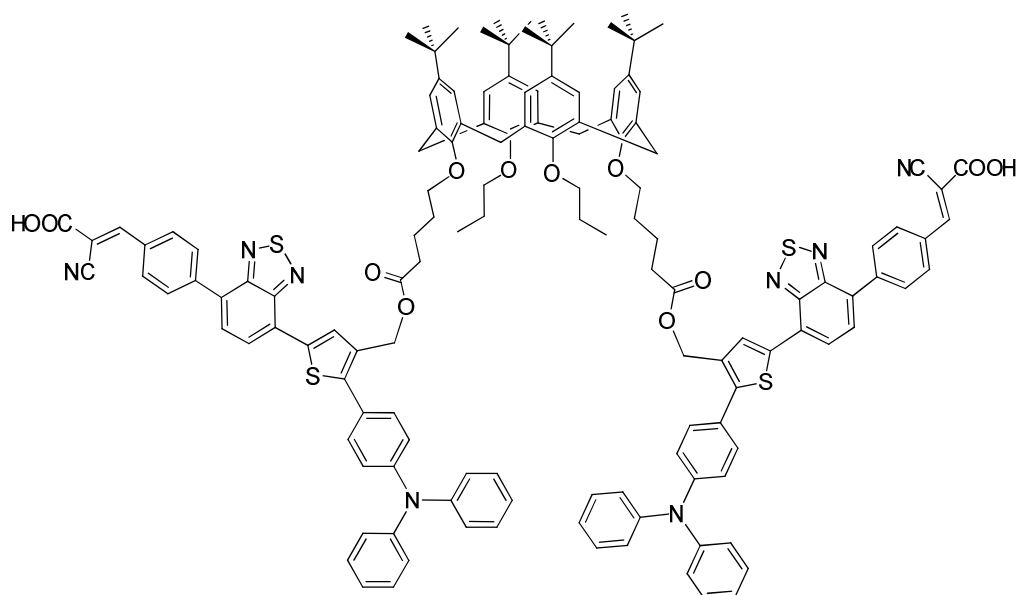
Colorante derivado del espaciador (A) (18)



A una disolución de 110 mg (0,060 mmol) del calixareno (**13**) en 10 mL de CHCl_3 en atmósfera inerte, se le añaden 15 mg de ácido cianoacético (0,180 mmol) y 0,79 mL de piperidina (0,78 mmol) y se calienta a reflujo. Al día siguiente se añaden 15 mg de ácido cianoacético (0,180 mmol) y 0,78 mL de piperidina (0,156 mmol). Al segundo día se añaden 13mg de ácido cianoacético (0,156 mmol) y 0,016 mL de piperidina (0,156 mmol). A los cinco 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 CH_2Cl_2 /metanol frío. Se obtienen 45 mg de un sólido naranja (**Rdto: 38%**).

Peso molecular (g/mol): 1966,6. **P. Fusión** ($^\circ\text{C}$) 173-175. **IR** (KBr, cm^{-1}): 3438 (O-H), 2222 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1732 ($\text{C}=\text{O}$), 1584 ($\text{C}=\text{C}$). **EM** (MALDI⁺) m/z: Calculada para $[\text{C}_{122}\text{H}_{124}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Na}]$ 1987,8,8, encontrada 1987,7. $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **¹H-RMN:** (300 MHz, CD_2Cl_2 , ver anexos, figuras 7.2.54 y 7.2.55).

Colorante derivado del espaciador (C) (20)



A una disolución de 150 mg (0,072 mmol) del calixareno (**13**) en 10 mL de CHCl_3 en atmósfera inerte, se le añaden 18 mg de ácido cianoacético (0,210 mmol) y 0,094 mL de piperidina (0,95 mmol) y se calienta a reflujo. Al día siguiente se añaden 18 mg de ácido cianoacético (0,210 mmol) y 0,094 mL de piperidina (0,95 mmol). Al segundo día se añaden 9 mg de ácido cianoacético (0,105 mmol) y 0,047 mL de piperidina (0,47 mmol). A los cinco 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 CH_2Cl_2 /metanol frío. Se obtienen 95 mg de un sólido rojo (**Rdto: 59%**).

Peso molecular (g/mol): 2222,8. **P. Fusión** ($^\circ\text{C}$) 195-197. **IR** (KBr, cm^{-1}) 3432 (O-H), 2213 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1733 ($\text{C}=\text{O}$), 1594 ($\text{C}=\text{C}$), **EM** (MALDI⁺) m/z: Calculada para $[\text{C}_{138}\text{H}_{132}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Na}]$: 2243,8, encontrada: 2243,9. $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **¹H-RMN:** (300 MHz, CD_2Cl_2 , ver anexos, figuras 7.2.60 y 7.2.61).

5. Conclusiones

De todo lo anterior, podemos extraer las siguientes conclusiones:

- Se han sintetizado dos nuevos colorantes **(18)** y **(20)** derivados de la trifenilamina unidos a la plataforma calixareno, y se han medido sus propiedades ópticas, electrónicas y fotovoltaicas.
- El estudio de sus propiedades ópticas y electrónicas confirman que se tratan de colorantes aptos para celdas de tipo Grätzel. Además se ha conseguido mejorar notablemente el coeficiente de absorción molar en comparación con los colorantes sueltos publicados, así como con respecto al colorante **Cx-2-TPA**.
- Se han medido las propiedades fotovoltaicas y se han comparado con los datos para el colorante **Cx-2-TPA**, y se ha comprobado que la eficiencia tanto de **(18)** como de **(20)** es superior, llegando a alcanzar en el caso del **(20)** un 4,87%, lo que supone una mejora del valor en un 28% con respecto al colorante **Cx-2-TPA**.
- Los valores de colorante adsorbido a 5h y 24h son similares, lo cual indica que el colorante satura el electrodo con facilidad y abre la puerta a una mejora de la eficiencia de los dispositivos empleando electrodos de TiO₂ más gruesos.
- Las curvas IPCE muestran que los colorantes obtenidos **(18)** y **(20)** tienen un mayor rango de trabajo que el colorante **Cx-2-TPA**, lo cual es especialmente notable en el caso del compuesto **(20)**, que es bastante activo hasta 650nm.

6. Bibliografía

- [1] “Renewables information (2016 edition)” www.iea.org
- [2] *Chem. Eng. News*, **2016**, 94, 18, 30.
- [3] O’Regan, B., Grätzel, M., *Nature*, **1991**, 353, 737.
- [4] 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] [a]Castillo-Valles, M., Andres-Castan, J. M., Garin, J., Orduna, J., Villacampa, B., Franco, S., Blesa, M. J., *RSC Adv*, **2015**, 5, 90667. [b] Colom,E., Andrés-Castán,J.-M., Franco,S., Garín,J., Montoya,J.-F., Orduna,J., Villacampa,B., Blesa,M.J., *Dyes and Pigments*, **2017**, 136, 505.
- [6] Liang, M., Chen, J., *Chem.Soc.Rev.*, **2013**, 42, 3453.
- [7] Haid, S., Marszalek, M., Mishra, A., Wielopolski, M., Teuscher, J., Moser, J., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Bäuerle, P., *Adv.Func. Mater.*, **2012**, 22, 1291.
- [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., Clark, P., Rowland, S., Xu, D., O’Neill, G., Ducharme, Y., Friesen, R., *J. Med. Chem.*, **2010**, 53, 2227.
- [9] Cai, S., Hu, X., Han, J., Zhang, Z., Li, X., Wang, C., Su, J., *Tetrahedron*, **2013**, 69, 1970.
- [10] Li, S., Yang, X., Cheng, M., Zhao, J., Wang, Y., Sun, L., *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 3425.
- [11] Duerto Jordán, I., *Colorantes derivados de N,N-dialquilanilina con aplicaciones en celdas solares*, Trabajo de fin de grado, **2016**.
- [12] [a] Agneeswari, R., Tamilavan, V., Song, M., Hyun, M. H., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 8515. [b] Holliday, S., Ashraf, R.S., Nielsen C.B., Kirkus, M., Röhr, J.A., Tan, C-H., Collado-Fregoso, E., Knall, A-C., Durrant, J.R., Nelson, J., McCulloch, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 898.
- [13] Joly, D., Pellejà, L., Narbey, S., Oswald, F., Chiron, J., Clofford, J.N., Palomares, E., Demadrille, R., *Scientific Reports*, **2014**, 4, 4033.
- [14] Leliege, A., Le Regent, C. H., Allain, M., Blanchard, P., Roncali, J., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8907.
- [15] [a] Rudzevich, Y., *Synthesis and characterization of tetraurea derivatives of calix[4]arenes*, **2005**, Tesis Doctoral. [b]Guo, F., He, J., Qu, S., Li, J., Zhang, Q., Wu, W., & Hua, J., **2013**, *RSC Advances*, 3, 15900–15908. [c] Bitter, I., Grün, A., Téth, G., Balázs, B., Horváth, G., Töke, L., *Tetraedron*, **1998**, 54, 3857.
- [16] Fuse, S.; Sugiyama, S., Maitani, M. M., Wada, Y., Ogomi, Y., Hayase, S., Katoh, R., Kaiho, T., Takahashi, T., *Chem-Eur. J.*, **2014**, 20, 10685.