UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SÍNTESIS DE DERIVADOS BIPIRIDÍNICOS, TERPIRIDÍNICOS Y PORFIRÍNICOS CON ÁCIDOS BILIARES PARA SU USO COMO COADSORBENTES, PARES REDOX Y COLORANTES EN CELDAS DE GRÄTZEL

Tesis sometida a la consideración de la Comisión del Programa de Posgrado en Química para optar al grado y título de Maestría Académica en Química

CÉSAR EMANUEL AYERDIS RUIZ

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

2025

Dedicatoria

Dedicado a Dios por haberme dado este don y pasión por la química y por nunca abandonarme

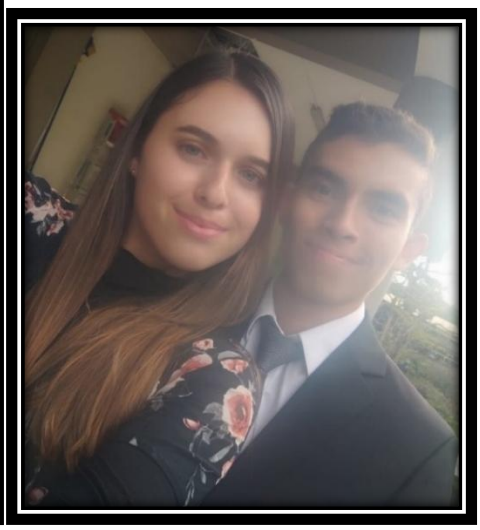
A mi mamá por siempre apoyarme incondicionalmente, darlo todo por mí y formarme en el hombre que soy ahora

A mi hermano por siempre apoyarme y estar para mí cuando lo he necesitado

A mi abuela y abuelo por siempre creer en mí y mi potencial y siempre estar para mí a pesar de la distancia

A mi novia por siempre apoyarme y ser lo mejor que me dejó esta carrera

A mi perro por ser la mejor compañía que podría tener y por alegrarme todos los días



Agradecimientos

Al Dr. Víctor Hugo Soto Tellini por la confianza brindada desde el primer día, por contribuir en mi formación como químico, por su gran apoyo y principalmente por su valiosa amistad.

A la Dra. Natalie Flores Díaz por toda su colaboración, guía, valiosa amistad y por todo lo que me enseñó, ya que sin ella no hubiera sido posible terminar este trabajo.

Al Dr. Leslie Pineda Cedeño por su colaboración, disposición, amistad, por transmitir su conocimiento y por su constante interés por Oso.

Al Dr. Jean Sanabria Chinchilla por su colaboración y apoyo.

Al Dr. Ricardo Hidalgo por toda su valiosa ayuda, colaboración y amistad.

Al Sr. Eduardo Valerio y al Dr. Jürgen Anthony de la Escuela de química por su ayuda, colaboración y apoyo.

Al Dr. Óscar Rojas y al Dr. José Javier Savedra de la Universidad Nacional por su ayuda, colaboración y apoyo.

A la Lic. Lorena Hernández y al Dr. Godofredo Solando del CIPRONA por su ayuda y colaboración

Al Dr. Max Chavarría por su guía, ayuda y apoyo durante todo este proceso.

Al CELEQ por el acceso a sus instalaciones y recursos para el desarrollo de la parte final de este proyecto.

A mis mejores amigos Ricardo, Jorge, Daniel y Jason por los buenos momentos vividos y la incondicionalidad que me han demostrado siempre. Adicionalmente, a Ricardo por haberme ayudado procesando varios cálculos computacionales.

"Esta tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Posgrado en Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Académica en Química"

[Dra. Natalie Flores Díaz]
Representante de la Decana
Sistema de Estudios de Posgrado

[Dr. Víctor Hugo Soto Tellini]
Director(a) de Tesis

[Dr. Leslie William Pineda Cedeño]
Asesor

[Dr. Jean Sanabria Chinchilla]
Asesor

[Dr. Max Chavarría Vargas]
Director Programa de Posgrado en Química

[César Emanuel Ayerdis Ruiz]
Sustentante

Tabla de contenidos

Dedicatoria ii

Agradecimientos iii

Resumen vii

Abstract ix

Lista de tablas xi

Lista de figuras xiv

Lista de abreviaciones xxxv

Capítulo 1 1

Derivados bipiridínicos y terpiridínicos de ácidos biliares para su cómo coadsorbentes en DSSC 1

1.1. Introducción 2

1.2. Resultados y discusión 23

1. Estrategias sintéticas y mecanismos de reacción 23

2. Caracterización espectroscópica y espectrométrica 53

3. Aplicación de los coadsorbentes en las celdas solares 125

4. Estudio económico de las celdas solares con los coadsorbentes estudiados 153

1.3. Conclusiones 158

1.4. Referencias bibliográficas 161

Capítulo 2 167

Complejos de cobalto derivados de ácidos biliares para su uso como pares redox en DSSC 167

2.1. Introducción 168

2.2. Resultados y discusión 197

1. Síntesis de los complejos de cobalto(II) 197

2. Caracterización espectroscópica y espectrométrica 200

3. Estudio propiedades optoelectrónicas y electroquímicas 206

4. Aplicación de los pares redox en las celdas solares 242

2.3. Conclusiones 256

2.4. Referencias bibliográficas 259

Capítulo 3 265

Porfirinas y porfirinatos de zinc derivados de ácidos biliares como colorantes en DSSC 265

3.1. Introducción 266

3.2. Resultados y discusión 287

1. Estrategias sintéticas y mecanismos de reacción 287

2. Caracterización espectroscópica y espectrométrica 301

3. Estudio propiedades optoelectrónicas y electroquímicas 323

3.3. Conclusiones 350

3.4. Referencias bibliográficas 353

Apéndice 1 360

Sección experimental 360

Apéndice 2 385

Espectros, gráficos y resultados adicionales 385

Resumen

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) han surgido como una novedosa alternativa para promover el consumo de energía solar de forma accesible y económica. A pesar de que presentan buenas eficiencias, estos dispositivos presentan varios fenómenos moleculares que pueden afectar su desempeño y funcionamiento, conocidos como: agregación del colorante y recombinación del par redox. Estos fenómenos no deseados pueden ser suprimidos al utilizar aditivos moleculares llamados coadsorbentes. Los coadsorbentes por excelencia han sido los ácidos biliares debido a su naturaleza anfifílica

En este tipo de celdas, solo se ha estudiado la posibilidad de utilizar los ácidos biliares como coadsorbentes. Debido a esto, en este trabajo se estudió la posibilidad de desarrollar nuevos coadsorbentes, pares redox y colorantes con ácidos biliares en sus estructuras; para determinar posibles formas alternativas de suprimir la agregación y recombinación.

En el capítulo 1, se sintetizó una nueva serie de coadsorbentes diméricos derivados de bipiridina. Estos coadsorbentes diméricos demostraron ser altamente efectivos, ya que la inserción de los grupos bipiridina incrementó notablemente la eficiencia en comparación a sus ácidos biliares respectivos sin modificaciones. Se observó que estos coadsorbentes fueron capaces de suprimir la agregación del colorante e incrementar con éxito la resistencia a la recombinación. El coadsorbente 4,4´-DA fue capaz de alcanzar una eficiencia de 3.9%, lo que equivale a un 92% de la eficiencia alcanzada con el ácido quenodesoxicólico.

En el capítulo 2, se desarrollaron los primeros pares redox de cobalto con un ligando terpiridínico acoplado con ácidos biliares. También se desarrolló un nuevo par redox de cobalto sin ácidos biliares, $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$, para comparar y determinar si la inserción de estas moléculas realmente es capaz de disminuir la recombinación. Los pares derivados de ácidos biliares presentaron eficiencias bajas en comparación a los otros pares redox estudiados debido a que presentaron limitaciones de difusión. Sin embargo, se observó que la inserción de los ácidos biliares en los pares redox suprime exitosamente el fenómeno de la recombinación, ya que las resistencias de transferencia de carga y los tiempos de vida de electrón incrementaron drásticamente. Además, se observó que $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presentó una eficiencia mucho mayor que el ampliamente utilizado $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$, alcanzando una eficiencia de 5.6% bajo 0.1 soles de iluminación.

En el capítulo 3, se prepararon una serie de colorantes porfirínicos derivados de ácidos biliares, para determinar si estas moléculas pueden controlar la agregación sin necesidad de coadsorbente y reducir la recombinación. Las propiedades optoelectrónicas de estas moléculas fueron apropiadas para las celdas solares. Sin embargo, las propiedades electroquímicas y electrónicas demostraron que los colorantes sintetizados no iban a ser eficientes en las DSSC. Debido a esto, no se estudió el desempeño de estas moléculas en estos dispositivos.

Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have emerged as a novel alternative to promote solar energy consumption in an accessible and economical way. Although they present good efficiencies, these devices present several molecular phenomena that can affect their performance and operation, known as: dye aggregation and redox pair recombination. These undesirable phenomena can be suppressed by using molecular additives called coadsorbents. The most used and studied coadsorbents have been bile acids due to their amphiphilic nature.

In this type of cells, only the possibility of using bile acids as coadsorbents has been studied. Due to this, in this work we studied the possibility of developing new coadsorbents, redox shuttles and dyes with bile acids in their structures; to determine possible alternative ways to suppress aggregation and recombination.

In Chapter 1, a new series of bipyridine-derived dimeric coadsorbents were synthesized. These dimeric coadsorbents proved to be highly effective, as the insertion of the bipyridine groups markedly increased efficiency compared to their respective unmodified bile acids. It was observed that these coadsorbents were able to suppress dye aggregation and successfully increase recombination resistance. The 4,4'-DA coadsorbent was able to achieve an efficiency of 3.9%, which is equivalent to 92% of the efficiency achieved with chenodeoxycholic acid.

In Chapter 2, the first cobalt redox shuttles with a terpyridine ligand coupled with bile acids were developed. A new cobalt redox shuttle without bile acids, $Co(Phtpy)_2^{2+/3+,}$ was also developed to compare and determine whether the insertion of these molecules is able to decrease recombination. The bile acid-derived pairs presented low efficiencies compared to the other redox shuttles studied because they presented diffusion limitations. However, it was observed that the insertion of bile acids into the redox shuttles successfully suppresses the recombination phenomenon, as the charge transfer resistances and electron lifetimes increased drastically. Moreover, it was observed that $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ exhibited much higher efficiency than the widely used $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$, reaching an efficiency of 5.6% under 0.1 suns of illumination.

In Chapter 3, a series of porphyrinic dyes derived from bile acids were prepared to determine whether these molecules can control aggregation without coadsorbent and reduce

recombination. The optoelectronic properties of these molecules were suitable for solar cells. However, the electrochemical and electronic properties showed that the synthesized dyes were not going to be efficient in DSSCs. Because of this, the performance of these molecules in these devices was not studied.

Lista de tablas

Tablas capítulo 1

Tabla 1. 1. Porcentajes de rendimiento de las reacciones de la ruta sintética para la obtención de los coadsorbentes bipiridínicos. 44
Tabla 1. 2. Porcentajes de rendimiento de las reacciones de la ruta sintética para la obtención de los coadsorbentes terpiridínicos. 52
Tabla 1. 3. Asignación de las señales más importantes del espectro FTIR de 4,4´-CE.....62
Tabla 1. 4. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 4,4'-CE. 67
Tabla 1. 5. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 4,4'-CA. 75
Tabla 1. 6. Asignación de las señales más importantes del espectro FTIR de 4,4´-DE. 79
Tabla 1. 7. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 4,4'-DE. 81
Tabla 1. 8. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 4,4'-DA. 84
Tabla 1. 9. Asignación de las señales más importantes del espectro FTIR de 5,5´-CE.....89
Tabla 1. 10. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 5,5´-CE. 92
Tabla 1. 11. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 5,5´-CA. 95
Tabla 1. 12. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 5,5´-DE. 99
Tabla 1. 13. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 5,5´-DA. 100
Tabla 1. 14. Asignación de las señales más importantes del espectro FTIR de Phtpy-CE. 104
Tabla 1. 15. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de Phtpy-CE. 112
Tabla 1. 16. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de Phtpy-CA. 116
Tabla 1. 17. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de Phtpy-DE. 121
Tabla 1. 18. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de Phtpy-DA. 123
Tabla 1. 19. Mediana de los parámetros obtenidos para las DSSC ensambladas con los coadsorbentes terpiridínicos (1 mmol/L) medidas a 100 mW cm^{-2} (1 sol).....129
Tabla 1. 20. Promedio de los parámetros obtenidos para las DSSC ensambladas con Y123 (0.1 mmol/L) y con los coadsorbentes bipiridínicos y ácidos biliares sin modificaciones a distintas concentraciones medidas a 100 mW cm^{-2} (1 sol). 136

Tablas capítulo 2

Tabla 2. 1. Bandas de absorción observadas de los complejos de cobalto(II) en acetonitrilo. 212
Tabla 2. 2. Comparación de los enlaces de Co-N de las especies de $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ obtenidos por medio de DFT con $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ obtenidos por medio de difracción de rayos X[44]. 218
Tabla 2. 3. Potenciales de onda media de los procesos redox observados en los complejos de cobalto(II) sintetizados. Referencia: Ferroceno/ferrocenio. 223
Tabla 2. 4. Valores de coeficiente de difusión obtenidos de las especies de cobalto por medio de la ecuación de Randles-Sevcik a partir de las voltametrías cíclicas a distintas velocidades de barrido. 230
Tabla 2. 5. Concentración de las especies de cobalto en las disoluciones saturadas de los pares redox $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$. *La concentración de las especies de Co(III) se determinó suponiendo una relación de concentraciones de Co(II):Co(III) de 1:0.17. 234
Tabla 2. 6. Resumen de los resultados de caracterización obtenidos de las celdas simétricas por medio del logaritmo de densidad de corriente vs potencial y por impedancia electroquímica. Valores de R_{CT} obtenidos a partir de Jo. 240
Tabla 2. 7. Promedio de los parámetros fotovoltaicos con su respectiva desviación estándar para los pares redox estudiados a distintas intensidades luminosas. 248

Tablas capítulo 3

Tabla 3. 1. Relación de la integración de las señales en ^{1}H-RMN de TCPP-DE para la determinación de la relación de amina acoplada a la porfirina por los métodos DCC-NHS y HBTU-DIPEA. 298
Tabla 3. 2. Porcentajes de rendimiento de las reacciones de la ruta sintética para la obtención de los colorantes porfirínicos. 300
Tabla 3. 3. Bandas de absorción y emisión observadas en los colorantes sintetizados. 328

Tablas apéndice 2

Tabla A2.1. 1. Costos totales para la síntesis de la amina del colato de metilo.....426
Tabla A2.1. 2. Costos totales para la síntesis del amino desoxicolato de metilo.....426
Tabla A2.1. 3. Costos totales para la síntesis del coadsorbente 4,4´-CA. 427
Tabla A2.1. 4. Costos totales para la síntesis del coadsorbente 4,4´-DA. 427
Tabla A2.1. 5. Costos totales para la síntesis del coadsorbente 5,5´-CA. 428
Tabla A2.1. 6.Costos totales para la síntesis del coadsorbente 5,5´-DA. 428
Tabla A2.1. 7. Costos total estándar para la preparación y ensamblaje de una DSSCs. 429
Tabla A2.1. 8.Costos totales para la preparación de las DSSCs con los distintos coadsorbentes estudiados a distintas concentraciones. 429

Lista de figuras

Figuras capítulo 1

Figura 1. 1. a) Consumo energético global por regiones de 1990-2018. b) Consumo energético global de distintos tipos de energía. Tomado de referencia[2]. 2
Figura 1. 2. Consumo de energías renovables a partir del año 2020. Tomado de referencia[6]. 3
Figura 1. 3. Relación eficiencia/costo de las celdas solares de primera generación (rojo), segunda generación (amarillo) y tercera generación (verde). Tomado de referencia[12]. 5
Figura 1. 4. Crecimiento de la literatura relacionada a las DSSC desde 1991 hasta 2017. Modificado de referencia[14]. 7
Figura 1. 5. Diagrama esquemático de los componentes de una DSSC. 9
Figura 1. 6. Diagrama esquemático del funcionamiento de una DSSC. 10
Figura 1. 7. Representación esquemática del efecto del coadsorbente en las DSSC para la supresión de la recombinación del par redox y la agregación del colorante. 13
Figura 1. 8. a) Estructura bidimensional del ácido cólico. b) Estructura molecular de sillas del ácido cólico. c) Vista lateral de la estructura tridimensional del ácido cólico. d) Vista frontal de la cara beta del ácido cólico. Estructura de rayos-X del ácido cólico tomada y modificada de referencia[29]. 14
Figura 1. 9. Nuevos coadsorbentes para DSSC libres de ácidos biliares[30-33]. 18
Figura 1. 10. Estrategia para la modificación estructural de ácidos biliares para el aumento su eficiencia en DSSC. 19
Figura 1. 11. Coadsorbentes modificados de ácidos biliares reportados en la literatura y sintetizados en este trabajo[41]. 21
Figura 1. 12. Coadsorbentes modificados de ácido cólico y ácido desoxicólico sintetizados en este trabajo y su respectiva abreviación. 22
Figura 1. 13. Ruta sintética para la obtención de las aminas biliares modificadas en la posición 3β. 24
Figura 1. 14. Reacción de esterificación de Fischer para la formación de los ésteres de metilo de los ácidos biliares. 24

Figura 1. 15. Mecanismo de reacción de la esterificación de Fischer la formación ésteres de metilo de los ácidos biliares[42]. 26
Figura 1. 16. Formación de las 3β-aminas de los ácidos biliares protegidos por medio de la conversión one-pot usando la reacción de Mitsunobu y la reacción de Staudinger. 27
Figura 1. 17. Mecanismo de reacción de la reacción de Mitsunobu para la sustitución del hidroxilo alfa en la posición 3 por un grupo azida con configuración beta[42,43]. 28
Figura 1. 18. Mecanismo de reacción de la reacción de Staudinger para la reducción del grupo azida y la formación de las 3β-aminas de los ácidos biliares protegidos[42,44]. 29
Figura 1. 19. Método alternativo para la formación de las 3b-aminas de los ácidos biliares protegidos.....31
Figura 1. 20. Mecanismo de la reacción de Mitsunobu para la inserción del grupo ftalimida en la posición 3 de los ácidos biliares[42,43]. 32
Figura 1. 21. Mecanismo de reacción de la reducción del derivado de ftalimida con $NaBH_4$ [35]. 33
Figura 1. 22. Mecanismo de reacción de la alcohólisis ácida del derivado de ftalimida para la obtención de la amina biliar[42]. 34
Figura 1. 23. Esquema de las rutas sintéticas para la obtención para los coadsorbentes 4,4´-bipiridínicos. 36
Figura 1. 24. Esquema de las rutas sintéticas para la obtención para los coadsorbentes 5,5´-bipiridínicos. 36
Figura 1. 25. Reacción de oxidación de cadenas laterales para la obtención del ácido 2,2´-bipiridin-5,5-dicarboxílico. 37
Figura 1. 26. Reacción de acoplamiento entre los dicloruros de ácido de los derivados de bipiridina con los ácidos biliares modificados. 39
Figura 1. 27. Mecanismo de reacción para la formación de los dicloruros de ácido de los derivados de bipiridina[42]. 40
Figura 1. 28. Mecanismo de reacción del acoplamiento entre los derivados de bipiridina[42]. 41
Figura 1. 29. Hidrólisis básica para la obtención de los coadsorbentes derivados de bipiridina. 42

Figura 1. 30. Mecanismo de reacción de la hidrólisis básica de los ésteres en la posición 24 [42].....43
Figura 1. 31. Esquema de la ruta sintética para la obtención de los coadsorbentes terpiridínicos.....45
Figura 1. 32. Reacción de condensación de Khrönke para la obtención del ácido 4-(terpiridil)benzoico.....45
Figura 1. 33. Análisis retrosintético para el ácido 4-(terpiridil)benzoico[45].....47
Figura 1. 34. Mecanismo de reacción de la formación de las chalconas para la posterior obtención de derivados de terpiridina[42,45].....48
Figura 1. 35. Mecanismo de reacción de la condensación de Khrönke para la formación de derivados de terpiridina.....49
Figura 1. 36. Reacción de acoplamiento entre el cloruro de ácido de la fenilterpiridina con los ácidos biliares modificados.....50
Figura 1. 37. Mecanismo de reacción para la conversión del cloruro de ácido de la fenilterpiridina a partir de un carboxilato de sodio[42].....51
Figura 1. 38. Asignación de las posiciones de las aminas biliares para la interpretación de los espectros de RMN.....53
Figura 1. 39. Espectro de ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$) del 3β-aminocolato de metilo sintetizado por el método original de Anelli.....54
Figura 1. 40. Espectro de ^{13}C-RMN (101 MHz, $CDCl_3$) del 3β-aminocolato de metilo sintetizado por el método original de Anelli.....55
Figura 1. 41. Espectro de ^{1}H-RMN (400 MHz, DMSO-d^6) del intermediario derivado del ácido desoxicólico con un grupo 2-(hidroximetil)benzamida en la posición 3.....57
Figura 1. 42. Espectro de HMBC (DMSO-d^6) ampliado de los hidrógenos aromáticos del intermediario derivado del ácido desoxicólico con un grupo 2-(hidroximetil)benzamida en la posición 3.....57
Figura 1. 43. Espectro de ^{13}C-RMN (101 MHz, DMSO-d^6) del intermediario derivado del ácido desoxicólico con un grupo 2-(hidroximetil)benzamida en la posición 3.....58
Figura 1. 44. Espectro de ^{1}H-RMN (a, 400 MHz, DMSO-d^6) y ^{13}C-RMN (b, 101 MHz, DMSO-d^6) del 3β-aminodesoxicolato de metilo sintetizado por el método alternativo de Anelli.....60

Figura 1. 45. Asignación de las posiciones de los coadsorbentes bipiridínicos y terpiridínicos para la interpretación de los espectros de RMN. 61
Figura 1. 46. Espectro FTIR (Fase KBr) del producto de acoplamiento 4,4´-CE. 62
Figura 1. 47. Espectro de ^{1}H-RMN (600 MHz, $CDCl_3$) de 4,4´-CE. 64
Figura 1. 48. Espectro de H,H-COSY (600 MHz, $CDCl_3$) de 4,4´-CE con las principales correlaciones del cuerpo esteroideo. 64
Figura 1. 49. Espectro de ^{13}C-RMN (151 MHz, $CDCl_3$) de 4,4´-CE. 65
Figura 1. 50. Ampliación de la región aromática en el espectro de HMBC de 4,4´-CE. 66
Figura 1. 51. Ampliación de la región alifática en el espectro de HSQC editado de 4,4'-CE. Señales azules: metilenos; señales rojas: metilos y metinos. 68
Figura 1. 52. Estructura molecular de 4,4´-DCE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 70
Figura 1. 53. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 4.4´-DCE. 71
Figura 1. 54. Patrón de fraccionamiento de los fragmentos más importantes de 4,4´-CE. 72
Figura 1. 55. Posible mecanismo de reacción para la formación del fragmento de m/z: 629.3707. 73
Figura 1. 56. Comparación del espectro de HSQC editado ampliado de 4.5 a 3.5 ppm de: a) 4,4´-CE ($CDCl_3$) y b) 4,4´-CA (DMSO-d^6). 74
Figura 1. 57. Estructura molecular de 4,4´-CA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 76
Figura 1. 58. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 4.4´-CA. 77
Figura 1. 59. Patrón de fraccionamiento de 4,4´-CA. 78
Figura 1. 60. Comparación de los espectros de HSQC de a) 4,4´-CE y b) 4,4´-DE en la región de 4.50-3.55 ppm. 80
Figura 1. 61. Estructura molecular de 4,4´-DE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 82
Figura 1. 62. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 4.4´-DE. 83
Figura 1. 63. Estructura molecular de 4,4´-DA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 84
Figura 1. 64. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 4.4´-DA. 85

Figura 1. 65. Comparación de los espectros de ^{1}H-RMN de la 5,5´-dimetilbipiridina (a; $CDCl_3$, 600 MHz) y el ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico (b; DMSO-d^6, 600 MHz)...87
Figura 1. 66. Comparación de los espectros de ^{13}C-RMN de la 5,5´-dimetilbipiridina (a; $CDCl_3$, 151 MHz) y el ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico (b; DMSO-d^6, 151 MHz)...87
Figura 1. 67. Espectro FTIR (Fase KBr) del producto de acoplamiento 5,5´-CE. 88
Figura 1. 68. Espectro de ^{1}H-RMN ($CDCl_3$, 600 MHz) de 5,5´-CE. 90
Figura 1. 69. Espectro de ^{13}C-RMN ($CDCl_3$, 151 MHz) de 5,5´-CE. 91
Figura 1. 70. Espectro de HMBC de 5,5´-CE.....92
Figura 1. 71. Estructura molecular de 5,5´-CE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.....93
Figura 1. 72. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 5,5´-DCE. 94
Figura 1. 73. Patrón de fraccionamiento de 5,5´-CE. 94
Figura 1. 74. Estructura molecular de 5,5´-CA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 95
Figura 1. 75. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 5,5´-CA.....96
Figura 1. 76. Patrón de fraccionamiento de 5,5´-CA.....97
Figura 1. 77. Comparación de los espectros de HSQC de a) 5,5´-CE y b) 5,5´-DE en la región de 4.60-3.55 ppm.....98
Figura 1. 78. Estructura molecular de 5,5´-DE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 99
Figura 1. 79. Estructura molecular de 5,5´-DA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 100
Figura 1. 80. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 5,5´-DA. 101
Figura 1. 81. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^6, 600 MHz) del 4-(terpiridil)benzoato de sodio.....102
Figura 1. 82. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de 4-(terpiridil)benzoato de sodio.....103
Figura 1. 83. Espectro de FTIR (Fase KBR) del producto de acoplamiento Phtpy-CE. 104
Figura 1. 84. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^6, 600 MHz) de Phtpy-CE.....106
Figura 1. 85. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de Phtpy-CE.....107

Figura 1. 86. Ampliación de la región aromática del espectro de HSQC editado de Phtpy-CE. 108
Figura 1. 87. Ampliación de la región aromática del espectro de H,H-COSY de Phtpy-CE con las principales correlaciones para la asignación de los hidrógenos aromáticos. 110
Figura 1. 88. Ampliación de la región aromática del espectro de HMBC de Phtpy-CE con las principales correlaciones para la asignación de los carbonos aromáticos. 112
Figura 1. 89. Estructura molecular de Phtpy-CE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 113
Figura 1. 90. Espectro de masas ESI/Orbitrap de Phtpy-CE. 114
Figura 1. 91. Patrón de fraccionamiento del Phtpy-CE. 116
Figura 1. 92. Estructura molecular de Phtpy-CA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 117
Figura 1. 93. Espectro de masas ESI/Orbitrap de Phtpy-CA. 118
Figura 1. 94. Patrón de fraccionamiento del Phtpy-CA. 119
Figura 1. 95. Comparación de los espectros de HSQC de a) Phtpy-CE y b) Phtpy-DE en la región de 4.25-3.50 ppm. 120
Figura 1. 96. Estructura molecular de Phtpy-DE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 120
Figura 1. 97. Espectro de masas ESI/Orbitrap de Phtpy-DE. 122
Figura 1. 98. Estructura molecular de Phtpy-DA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono. 123
Figura 1. 99. Espectro de masas ESI/Orbitrap de Phtpy-DA. 124
Figura 1. 100. Estructura molecular del colorante orgánico Y123 125
Figura 1. 101. Representación de curvas de corriente-potencial y poder-potencial para la obtención de los parámetros necesarios para la determinación de la eficiencia de las celdas solares. Modificado de referencia[47]. 127
Figura 1. 102. Curvas de corriente-potencial de los coadsorbentes terpiridínicos estudiados (1 mmol/L) con Y123 (0.1 mmol/L) como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 100 mW cm^{-2} (1 sol) de iluminación AM1.5G. 129
Figura 1. 103. Espectros de ATR-FTIR de placas de TiO2 con Y123 (0.1 mmol/L) y coadsorbentes terpiridínicos (1 mmol/L) adsorbidos. 130

Figura 1. 104. Curvas de corriente-potencial de los mejores dispositivos de los coadsorbentes bipiridínicos estudiados (1 mmol/L) con Y123 (0.1 mmol/L) como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 100 mW cm^{-2} (1 sol) de iluminación AM1.5G. 132
Figura 1. 105. Gráficos de caja de la distribución de eficiencias de conversión de energía de los coadsorbentes estudiados a una concentración de 1 mmol/L.....133
Figura 1. 106. Curvas de corriente-potencial de los mejores dispositivos de los coadsorbentes bipiridínicos estudiados (0.1 mmol/L) con Y123 (0.1 mmol/L) como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 100 mW cm^{-2} (1 sol) de iluminación AM1.5G. 134
Figura 1. 107. Gráficos de caja de la distribución de eficiencias de conversión de energía de los coadsorbentes estudiados a una concentración de 0.1 mmol/L.....135
Figura 1. 108. Diagrama esquemático del uso del ATR-FTIR para el estudio de la supresión de la agregación del colorante Y123 por medio de los coadsorbentes sintetizados. 138
Figura 1. 109. Espectros de ATR-FTIR de placas de TiO2 con Y123 (0.1 mmol/L) y coadsorbentes (1 mmol/L) adsorbidos.....140
Figura 1. 110. Espectros de ATR-FTIR de placas de TiO2 con Y123 (0.1 mmol/L) y coadsorbentes (0.1 mmol/L) adsorbidos.....143
Figura 1. 111. a) Diagrama de un circuito equivalente simplificado de una DSSC. b) Ejemplo típico de un gráfico de Nyquist para una DSSC con un potencial aplicado cercano al Voc de la celda. Tomado de referencia[50].....146
Figura 1. 112. Gráficos de Nyquist de las celdas solares con los coadsorbentes estudiados a una concentración de 1 mmol/L en condiciones oscuras a un potencial de 0.700 V.....148
Figura 1. 113. Gráficos de Bode de las celdas solares con los coadsorbentes estudiados a una concentración de 1 mmol/L en condiciones oscuras a un potencial de 0.700 V.....149
Figura 1. 114. Tiempo de vida de electrón en función del potencial aplicado de los mejores dispositivos con los distintos coadsorbentes (1 mmol/L) estudiados obtenido a partir de los gráficos de Bode bajo condiciones oscuras. 150
Figura 1. 115. a) Gráficos de Nyquist de las celdas solares con los coadsorbentes estudiados a una concentración de 0.1 mmol/L en condiciones oscuras a un potencial de 0.675 V. b) Ampliación de los gráficos de Nyquist de menor intensidad. 151

Figura 1. 116. Gráficos de Bode de las celdas solares con los coadsorbentes estudiados a una concentración de 0.1 mmol/L en condiciones oscuras a un potencial de 0.675 V.....152
Figura 1. 117. Tiempo de vida de electrón en función del potencial aplicado de los mejores dispositivos con los distintos coadsorbentes (0.1 mmol/L) estudiados obtenido a partir de los gráficos de Bode bajo condiciones oscuras.....153
Figura 1. 118. Costo por gramo de los coadsorbentes sintetizados y estudiados en las DSSC. Estudio realizado el 23/10/2024. 155
Figura 1. 119. Costo total de las celdas solares ensambladas y estudiadas a distintas concentraciones de coadsorbente. Estudio realizado el 23710/2024. 156
Figura 1. 120. Relación costo/poder de las DSSC estudiadas a distintas concentraciones de coadsorbente. Estudio realizado el 23/10/2024. 157

Figuras capítulo 2

Figura 2. 1. Diagrama esquemático de los niveles de energía en las DSSC. E_F: Nivel de Fermi, E_C: Nivel banda de conducción. Modificado de referencia[3]. 169
Figura 2. 2. Diagrama esquemático de los distintos procesos redox que pueden ocurrir en el par redox de triyoduro/yoduro. Modificado de referencia[9]. 172
Figura 2. 3. Configuraciones electrónicas de las especies de cobalto(II/III) con distintos espines y multiplicidades. Tomado de referencia[8].....176
Figura 2. 4. Diagrama esquemático del par redox tándem de $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ - $AZ^{0/+}$ estudiado por Flores y colaboradores. Tomado de referencia[16].....178
Figura 2. 5. Estructura molecular de los complejos de cobalto más utilizados como pares redox en las DSSC[8,12]. 179
Figura 2. 6. Estructura molecular de los pares redox de campo bajo por coordinación de isocianuro: a) 2,6-bis(1,1-bis(2-piridil)ethil)piridina cianuro cobalto(II/III) $[Co(PY5Me2)(CN)]^{2+/1+}$; b) 2,6-bis(1,1-bis(2-piridil)ethil)piridina 2,6-dimetilfenil isocianuro cobalto(II/III) e $[Co(PY5Me2)(DMP\text{-}CN)]^{3+/2+}$. Tomado de referencia[20].....181
Figura 2. 7. Estructura molecular del ligando hexadentado y los compuestos de coordinación formados con cobalto(II/III) desarrollados por Raithel y colaboradores. Tomado de referencia[21].....183

Figura 2. 8. Estructura del ligando hexadentado ¨Ttb¨ y la estructura supramolecular del par redox semi-enjaulado ¨Co(Ttb)$^{2+/3+}$¨. Tomado de referencia[22]. 184
Figura 2. 9. Estructuras moleculares de varios pares redox derivados de bipiridina y fenantrolina utilizados en las DSSC. 187
Figura 2. 10. Estructuras optimizadas por medio de DFT de: a) $[Cu(dmp)_2]^{+/2+}$; b) $[Cu(dmby)_2]^{+/2+}$ y c) $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$. Tomado de referencia[27]. 188
Figura 2. 11. Estructura de pares redox de cobre con ligandos tetradentados. Tomado de referencias[28,29].....190
Figura 2. 12. Estructuras moleculares de pares redox adicionales. 194
Figura 2. 13. Estructuras de los complejos de cobalto sintetizados en este trabajo para su uso como pares redox. 196
Figura 2. 14. Ruta sintética para la obtención del ligando fenilterpiridina[38]. 198
Figura 2. 15. Formación del complejo metálico de Co(II) con la fenilterpiridina. 199
Figura 2. 16. Formación de los complejos metálicos de Co(II) con los derivados de terpiridina-ácido biliar. 200
Figura 2. 17. Espectro de ^{1}H-RMN (400 MHz, DMSO-d^6) de Phtpy. 201
Figura 2. 18. Espectro de ^{13}C-RMN (101 MHz, DMSO-d^6) de Phtpy. 202
Figura 2. 19. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de $Co(Phtpy)_2^{2+}$. 203
Figura 2. 20. Ampliación del espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$. .204
Figura 2. 21. Ampliación del espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+}$. .205
Figura 2. 22. Espectro de absorción UV-Vis de los complejos de cobalto sintetizados (0.05 mmol/L) en acetonitrilo. 206
Figura 2. 23. Espectro de absorción UV-Vis de los complejos de cobalto sintetizados (0,5 mmol/L) en distintos disolventes. a) $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$; b) $Co(Phtpy\text{-}CE)_2$; c) $Co(Phtpy)_2$. .208
Figura 2. 24. Diagrama del desdoblamiento del campo cristalino para un complejo octaédrico d^7. Modificado de referencia[41]. 209
Figura 2. 25. Diagrama de Tanabe-Sugano para complejos octaédricos d^7. Modificado de referencia[41].....210
Figura 2. 26. Espectro UV-Vis de los complejos de cobalto sintetizados en acetonitrilo. .211

Figura 2. 27. Estructura optimizada de $Co(Phtpy)_2^{2+}$ por DFT con el funcional y set base B3LYP/6-31G(d,p)/LANL2DZ. Vista lateral (izquierda) y frontal (derecha) de $Co(Phtpy)_2^{2+}$.....213
Figura 2. 28. Diagrama de energía y modelo de la isosuperficie del LUMO de $Co(Phtpy)_2^{2+}$. 215
Figura 2. 29. Ampliación del diagrama de energía y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de $Co(Phtpy)_2^{2+}$.....217
Figura 2. 30. Diagrama de energía y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de $Co(Phtpy)_2^{3+}$.....219
Figura 2. 31. Estructura optimizada de $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+}$ (superior) y $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$ (inferior) por DFT con el funcional y set base B3LYP/6-31G(d,p)/LANL2DZ. 220
Figura 2. 32. Voltametría cíclica de los complejos de cobalto(II) (1 mmol/L) sintetizados. Medido en CH_3CN con $TBAPF_6$ (100 mmol/L) como electrolito soporte, electrodo de trabajo: carbón vítreo (0.071 cm^2), electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contra electrodo: electrodo de platino (Co(Phtpy-DE) y Co(Phtpy-CE)) o barra de grafito (Co(Phtpy)), velocidad de barrido: 50 mV/s 222
Figura 2. 33. Diagrama esquemático de los niveles de energía de una DSSC con Y123 como colorante y los distintos pares redox de cobalto sintetizados y estudiados.....223
Figura 2. 34. a) Voltametría cíclica de $Co(Phtpy)_2$ (1 mmol/L) a distintas velocidades de barrido. Medido en CH_3CN con $TBAPF_6$ (100 mmol/L) como electrolito soporte, electrodo de trabajo: carbón vítreo, electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contra electrodo: barra de grafito. b) Ajuste lineal de las corrientes pico en función de la velocidad de barrido al cuadrado de las especies de cobalto de $Co(Phtpy)_2$ para la determinación de los coeficientes de difusión por medio de la ecuación de Randles-Sevcik.....226
Figura 2. 35. a) Voltametría cíclica de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ (1 mmol/L) a distintas velocidades de barrido. Medido en CH_3CN con $TBAPF_6$ (100 mmol/L) como electrolito soporte, electrodo de trabajo: carbón vítreo, electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contra electrodo: electrodo de platino. b) Ajuste lineal de las corrientes pico en función de la velocidad de barrido al cuadrado de las especies de cobalto de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ para la determinación de los coeficientes de difusión por medio de la ecuación de Randles-Sevcik. 228

Figura 2. 36. a) Voltametría cíclica de $Co(Phtpy\text{-}CE)_2$ (1 mmol/L) a distintas velocidades de barrido. Medido en CH_3CN con $TBAPF_6$ (100 mmol/L) como electrolito soporte, electrodo de trabajo: carbón vítreo, electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contra electrodo: electrodo de platino. b) Ajuste lineal de las corrientes pico en función de la velocidad de barrido al cuadrado de las especies de cobalto de $Co(Phtpy\text{-}CE)_2$ para la determinación de los coeficientes de difusión por medio de la ecuación de Randles-Sevcik. 230
Figura 2. 37. Reacción de los complejos de cobalto(II) sintetizados con tetrafluoroborato de nitrosilo para la generación in-situ de los complejos de cobalto(II). 231
Figura 2. 38. Espectros de UV-Vis de las disoluciones saturadas de los pares redox $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ diluidas por un factor de 110. 234
Figura 2. 39. Diagrama esquemático de una celda simétrica o ¨dummy cell¨. 235
Figura 2. 40. Curvas de corriente-potencial de las celdas simétricas con los pares redox de cobalto. 238
Figura 2. 41. Logaritmo de la densidad de corriente vs potencial de las celdas simétricas con los pares redox de cobalto. 239
Figura 2. 42. Espectros de impedancia electroquímica de las celdas simétricas con los pares redox de cobalto a un potencial de 0 V. Modelo de circuito equivalente tomado de referencia[16]. 242
Figura 2. 43. Curvas de corriente-potencial de los mejores dispositivos de los pares redox estudiados con Y123 como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 100 mW cm^{-2} (1 sol) de iluminación AM1.5G. 244
Figura 2. 44. Curvas de corriente-potencial de los mejores dispositivos de los pares redox estudiados con Y123 como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 50 mW cm^{-2} (0.5 sol) de iluminación AM1.5G. 245
Figura 2. 45. Curvas de corriente-potencial de los mejores dispositivos de los pares redox estudiados con Y123 como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 10 mW cm^{-2} (0.1 sol) de iluminación AM1.5G. 247
Figura 2. 46. Dependencia de los parámetros fotovoltaicos de las celdas de cobalto estudiadas en función de la intensidad luminosa. a) Densidad de corriente de corto circuito;

b) Potencial de circuito abierto; c) Factor de relleno; d) Eficiencia de conversión de energía. 249
Figura 2. 47. Gráficos de Nyquist de los mejores dispositivos de los distintos pares redox estudiados a 0.73 V en condiciones oscuras obtenidos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostático. 251
Figura 2. 48. Gráficos de Bode de los mejores dispositivos de los distintos pares redox estudiados a 0.73 V en condiciones oscuras obtenidos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostático. 252
Figura 2. 49. Tiempo de vida de los electrones en función del potencial aplicado de los mejores dispositivos con los distintos pares redox estudiados obtenido a partir de los gráficos de Bode en condiciones oscuras. 253
Figura 2. 50. Gráficos de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) de los mejores dispositivos de los distintos pares redox estudiados a 0.73 V bajo 1 sol de iluminación. 254
Figura 2. 51. Tiempo de vida de los electrones en función del potencial aplicado de los mejores dispositivos con los distintos pares redox estudiados obtenido a partir de los gráficos de Bode bajo 1 sol de iluminación. 255
Figura 2. 52. Estructura molecular de un posible par redox de cobre (izquierda) y cobalto(derecha) derivado del ácido litocólico para futuras investigaciones en DSSC. 258

Figuras capítulo 3

Figura 3. 1. Estructura molecular de los colorantes de rutenio: N719, N749 y Z907. 268
Figura 3. 2. Estructura molecular general de los colorantes ciclometalados de rutenio con derivados de 2-fenilterpiridina[4]. 269
Figura 3. 3. Esquema del funcionamiento de los colorantes ciclometalados de rutenio tipo ¨push-pull¨ o D-π-A[6]. 270
Figura 3. 4. Colorantes de hierro utilizados en DSSC reportados en la literatura[8,12]. 272
Figura 3. 5. Diagrama esquemático del uso de la superficie del óxido de titanio como ligando para la preparación de colorantes heterolépticos de cobre(I). Tomado de referencia[13]. 274
Figura 3. 6. Colorantes de cobre utilizados en DSSC reportados en la literatura[13-16]. 275

Figura 3. 7. Estructura molecular del colorante orgánico ¨SD1¨ adsorbido al TiO_2 (superior) y visualización del HOMO y LUMO de ¨SD1¨ (inferior). Modificado de referencia[21]. 277
Figura 3. 8. Estructura molecular de varios colorantes orgánicos con sistemas D-π-A reportados en la literatura. Donador (azul), espaciador pi (verde) y aceptor (rojo)[23-29]. 280
Figura 3. 9. Estructura molecular del colorante complementario ¨XW83¨ (derecha) y diagrama esquemático de la protección concertada de la recombinación por las largas cadenas hidrocarbonadas de la porfirina (izquierdo). Modificado de referencia[30]. 281
Figura 3. 10. Colorantes anfifílicos derivados de moléculas esteroideas reportados en la literatura y sintetizados en este trabajo[32-34]. 284
Figura 3. 11. Estructura molecular general de los colorantes sintetizados en este trabajo. 286
Figura 3. 12. Estrategia sintética realizada para la obtención de los colorantes porfirínicos derivados de zinc y ácidos biliares. 288
Figura 3. 13. Mecanismo de reacción de la condensación de Adler para la formación de la tetrakis(4-carboxifenil)porfirina[36]. 290
Figura 3. 14. Reacciones realizadas para el acoplamiento controlado de la amina biliar con un solo carboxilo de la tetrakis(4-carboxifenilporfirina). 293
Figura 3. 15. Mecanismo de reacción del acoplamiento entre la tetracarboxifenilporfirina y un equivalente de amina biliar por el método DCC/NHS[36]. 294
Figura 3. 16. Mecanismo de reacción del acoplamiento entre la tetracarboxifenilporfirina y un equivalente de amina biliar por el método HBTU/DIPEA[36]. 295
Figura 3. 17. Asignación de señales relevantes para la determinación de la relación de amina acoplada a la porfirina para TCPP-DE obtenida por los métodos DCC-NHS y HBTU-DIPEA. 298
Figura 3. 18. Comparación de los espectros de ^{1}H-RMN (DMSO-d^6) de a) TCPP y b) ZnTCPP. 302
Figura 3. 19. Comparación de los espectros de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6) de a) TCPP y b) ZnTCPP. 303
Figura 3. 20. Espectro de 1H-RM (DMSO-d^6, 400 MHz) de TCPP-DE. 305
Figura 3. 21. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de TCPP-DE. 306
Figura 3. 22. Asignación de las posiciones de los colorantes porfirínicos para la interpretación de los espectros de RMN. 307

Figura 3. 23. Ampliación de la región aromática en el espectro de HSQC editado de TCPP-DE. 307
Figura 3. 24. Ampliación de la región aromática en el espectro de HMBC de TCPP-DE. 309
Figura 3. 25. Estructura molecular de TCPP-DE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono del anillo de tetrafenilporfirina y las señales más importantes del desoxicolato de metilo. 309
Figura 3. 26. Masa atómica de TCPP-DE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 310
Figura 3. 27. Espectro de masas ESI/Orbitrap de TCPP-DE. 311
Figura 3. 28. Patrón de fraccionamiento de TCPP-DE. 312
Figura 3. 29. Comparación de los espectros de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}) de TCPP-DE (a, 400 MHz) y ZnTCPP-DE (b, 600 MHz). 313
Figura 3. 30. Espectro de ^{1}H-RM (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de TCPP-CE. 314
Figura 3. 31. Comparación de las intensidades de las señales aromáticas y alifáticas en el espectro de protón de TCPP-DE (izquierda) y TCPP-CE (derecha). 315
Figura 3. 32. Ampliación de la región aromática para la comparación de las señales de los hidrógenos en los grupos fenilo de TCPP-DE (izquierda) y TCPP-CE (derecha). 316
Figura 3. 33. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de TCPP-CE. 317
Figura 3. 34. Estructura molecular de TCPP-CE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono del anillo de tetrafenilporfirina y las señales más importantes del colato de metilo. 318
Figura 3. 35. Masa atómica de TCPP-CE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 319
Figura 3. 36. Espectro de masas ESI/Orbitrap de TCPP-CE. 320
Figura 3. 37. Patrón de fraccionamiento de TCPP-CE. 321
Figura 3. 38. Espectro de ^{1}H-RM (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de ZnTCPP-CE. 322
Figura 3. 39. Ampliación en la región aromática de los espectros de HSQC (a) y HMBC (b) de ZnTCPP-CE. 322
Figura 3. 40. Espectros de absorción UV-Vis y emisión de los colorantes porfirínicos sintetizados (1 mmol/L) medido en DMF. Líneas rellenas representan los espectros de

absorción, líneas punteadas representan los espectros de emisión. Rango λ_{exc} espectros emisión = 415-450 nm. 324
Figura 3. 41. a) Representación de los cuatro orbitales moleculares de Gouterman para los compuestos porfirínicos. b) Diagrama de niveles de energía de los orbitales de Gouterman para los compuestos porfirínicos. Tomado de referencia[41].....325
Figura 3. 42. Espectros de absorción UV-Vis y emisión de los colorantes porfirínicos de zinc sintetizados (1 mmol/L). Líneas rellenas representan los espectros de absorción, líneas punteadas representan los espectros de emisión. Rango λ_{exc} espectros emisión = 415-450 nm. 327
Figura 3. 43. Sistema de tres electrodos de ZnTCPP (izquierda) y TCPP (derecha) para las voltametrías cíclicas en disolvente orgánico. 329
Figura 3. 44. Voltametría cíclica de los compuestos porfirínicos derivados de ácidos biliares sintetizados (1 mmol/L) medidos en DMF. Electrodo de trabajo: carbón vítreo; electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contraelectrodo: electrodo de platino. 330
Figura 3. 45. Ampliación de las señales anódicas de las voltametrías cíclicas de los compuestos porfirínicos derivados de ácidos biliares (1 mmol/L) medidos en DMF. Electrodo de trabajo: carbón vítreo; electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contraelectrodo: electrodo de platino.....331
Figura 3. 46. Representación de un MOF de ZnTCPP. Tomado de referencia[51]. 332
Figura 3. 47. Ampliación de las señales anódicas de las voltametrías cíclicas de los porfirinatos de zinc sintetizados (1 mmol/L). Electrodo de trabajo: carbón vítreo; electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contraelectrodo: electrodo de platino. ZnTCPP medido en DMF anhidro; ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE fueron disueltos en una disolución metanólica de NaOH 0.02 mol/L y DMF. 334
Figura 3. 48. Estructura optimizada y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de ZnTCPP obtenidos por medio de DFT con el funcional B3LYP y set base 6-311G(d,p). Isovalor = 0.02.....336
Figura 3. 49. Estructura optimizada y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de TCPP obtenidos por medio de DFT con el funcional B3LYP y set base 6-311G(d,p). Isovalor = 0.02.....338

Figura 3. 50. Estructura optimizada y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de TCPP-CE obtenidos por medio de DFT con el funcional B3LYP y set base 6-311G(d,p). Isovalor = 0.02. 339
Figura 3. 51. Estructura optimizada y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de TCPP-DE obtenidos por medio de DFT con el funcional B3LYP y set base 6-311G(d,p). Isovalor = 0.02. 340
Figura 3. 52. Diagrama esquemático de los niveles de energía de una DSSC con Y123 y los colorantes porfirínicos sintetizados y estudiados.....341
Figura 3. 53. a) Placas de FTO con una capa de TiO_2 activo con los colorantes sintetizados y Y123 adsorbidos. Las placas fueron preparadas a partir de disoluciones 0,1 mmol/L de todos los colorantes. b) Sistema de tres electrodos utilizado para las voltametrías cíclicas de los colorantes sobre superficie. Electrodo de trabajo: FTO con TiO_2 y colorantes adsorbidos; electrodo de referencia: Ag/AgCl en etanol; contraelectrodo: placa de titanio; electrolito soporte: $TBAPF_6$ en acetonitrilo (0.1 mol/L). 342
Figura 3. 54. Voltamperogramas sobre superficie de TiO_2 de los colorantes sintetizados y Y123 como referencia. Las corrientes indicadas corresponden a la corriente generada por los picos anódicos. 344
Figura 3. 55. Espectros de ATR-FTIR de los colorantes porfirínicos adsorbidos sobre un sustrato de óxido de titanio activo. 346
Figura 3. 56. Representación esquemática de los modos de adsorción de TCPP-DE y TCPP-CE. Las líneas punteadas rojas representan adsorción química y las líneas punteadas azules representan adsorción física.....347
Figura 3. 57. Comparación de los espectros de ATR-FTIR de TCPP-DE y TCPP-CE con la transmitancia normalizada para la determinación del modo de adsorción sobre el óxido de titanio. 348
Figura 3. 58. Ampliación de los espectros de ATR-FTIR de TCPP-DE y TCPP-CE en la región de 1900-1100 cm^{-1} con la transmitancia normalizada para la determinación del modo de adsorción sobre el óxido de titanio. 349
Figura 3. 59. Estructura molecular de un posible colorante porfirínico derivado de carbazol y ácidos biliares para futuras investigaciones en DSSCs. 352

Figuras apéndices

Figura A1. 1. Diagrama esquemático del procedimiento para la preparación de los sustratos de FTO con capas de óxido de titanio para el ensamblaje de DSSCs. 378
Figura A1. 2. Sistema para la electropolimerización del EDOT en vidrio con FTO para la preparación del contraelectrodo. 380
Figura A1. 3. a) DSSC en un holder conectada al potenciostato. b) DSSC conectada con una máscara metálica con área de 0.09 cm^2. c) Lámpara simuladora de luz solar Oriel LCS-100. d) DSSC siendo irradiada por la lámpara solar a condiciones AM 1.5G. 382

Figura A2.1. 1. Espectro de HSQC editado de 4,4´-CE. 386
Figura A2.1. 2. Espectro de HMBC de 4,4´-CE. 386
Figura A2.1. 3. Masa atómica de 4,4´-CE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 387
Figura A2.1. 4. Espectro de FTIR (fase KBr) de 4,4´-CA. 387
Figura A2.1. 5. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^6, 600 MHz) de 4,4´-CA. 388
Figura A2.1. 6. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de 4,4´-CA. 388
Figura A2.1. 7. Espectro de H,H-COSY de 4,4´-CA. 389
Figura A2.1. 8. Espectro de HMBC de 4,4´-CA. 389
Figura A2.1. 9. Espectro de HSQC editado de 4,4´-CA. 390
Figura A2.1. 10. Masa atómica de 4,4´-CA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 390
Figura A2.1. 11. Espectro de FTIR (fase KBr) de 4,4´-DE. 391
Figura A2.1. 12. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^6, 600 MHz) de 4,4´-DE. 391
Figura A2.1. 13. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de 4,4´-DE. 392
Figura A2.1. 14. Espectro de H,H'-COSY de 4,4´-DE. 392
Figura A2.1. 15. Espectro de HMBC de 4,4´-DE. 393
Figura A2.1. 16. Espectro de HSQC editado de 4,4´-DE. 393
Figura A2.1. 17. Masa atómica de 4,4´-DE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 394
Figura A2.1. 18. Espectro de FTIR (fase KBr) de 4,4´-DA. 394

Figura A2.1. 19. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de 4,4´-DA. 395
Figura A2.1. 20. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de 4,4´-DA. 395
Figura A2.1. 21. Espectro de H,H'-COSY de 4,4´-DA. 396
Figura A2.1. 22. Espectro de HMBC de 4,4´-DA. 396
Figura A2.1. 23. Espectro de HSQC editado de 4,4´-DA. 397
Figura A2.1. 24. Masa atómica de 4,4´-DA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 397
Figura A2.1. 25. Espectro de H,H'-COSY de 5,5´-CE. 398
Figura A2.1. 26. Espectro de HMBC de 5,5´-CE. 398
Figura A2.1. 27. Espectro de HSQC editado de 5,5´-CE. 399
Figura A2.1. 28. Masa atómica de 5,5´-CE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 399
Figura A2.1. 29. Espectro de FTIR (Fase KBr) de 5,5´-CA. 400
Figura A2.1. 30. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de 5,5´-CA. 400
Figura A2.1. 31. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de 5,5´-CA 401
Figura A2.1. 32. Espectro de H,H'-COSY de 5,5´-CA. 401
Figura A2.1. 33. Espectro de HMBC de 5,5´-CA. 402
Figura A2.1. 34. Espectro de HSQC editado de 5,5´-CA. 402
Figura A2.1. 35. Masa atómica de 5,5´-CA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 403
Figura A2.1. 36. Espectro de FTIR (Fase KBr) de 5,5´-DE. 403
Figura A2.1. 37. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de 5,5´-DE. 404
Figura A2.1. 38. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de 5,5´-DE. 404
Figura A2.1. 39. Espectro de H,H´-COSY de 5,5´-DE. 405
Figura A2.1. 40. Espectro de HMBC de 5,5´-DE. 405
Figura A2.1. 41. Espectro de HSQC editado de 5,5´-DE. 406
Figura A2.1. 42. Espectro de FTIR (Fase KBr) de 5,5´- DA. 406
Figura A2.1. 43. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de 5,5´-DA. 407
Figura A2.1. 44. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de 5,5´-DA. 407
Figura A2.1. 45. Espectro de H,H´-COSY de 5,5´-DA. 408
Figura A2.1. 46. Espectro de HMBC de 5,5´-DA. 408

Figura A2.1. 47. Espectro de HSQC editado de 5,5´-DA. 409
Figura A2.1. 48. Masa atómica de 5,5´-DA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 409
Figura A2.1. 49. Espectro de H,H´-COSY de Phtpy-CE. 410
Figura A2.1. 50. Espectro de HMBC de Phtpy-CE. 410
Figura A2.1. 51. Espectro de HSQC editado de Phtpy-CE. 411
Figura A2.1. 52. Masa atómica de Phtpy-CE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 411
Figura A2.1. 53. Espectro de FTIR (Fase KBr) de Phtpy-CA. 412
Figura A2.1. 54. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de Phtpy-CA. 412
Figura A2.1. 55. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de Phtpy-CA. 413
Figura A2.1. 56. Espectro de H,H´-COSY de Phtpy-CA. 413
Figura A2.1. 57. Espectro de HMBC de Phtpy-CA. 414
Figura A2.1. 58. Espectro de HSQC editado de Phtpy-CA. 414
Figura A2.1. 59. Masa atómica de Phtpy-CA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 415
Figura A2.1. 60. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de Phtpy-DE. 415
Figura A2.1. 61. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de Phtpy-DE. 416
Figura A2.1. 62. Espectro de H,H´-COSY de Phpty-DE. 416
Figura A2.1. 63. Espectro de HMBC de Phtpy-DE. 417
Figura A2.1. 64. Espectro de HSQC editado de Phtpy-DE. 417
Figura A2.1. 65. Masa atómica de Phtpy-DE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 418
Figura A2.1. 66. Espectro de FTIR (Fase KBr) de Phtpy-DA. 418
Figura A2.1. 67. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de Phtpy-DA. 419
Figura A2.1. 68. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de Phtpy-DA. 419
Figura A2.1. 69. Espectro de H,H´-COSY de Phtpy-DA. 420
Figura A2.1. 70. Espectro de HMBC de Phtpy-DA. 420
Figura A2.1. 71. Espectro de HSQC editado de Phtpy-DA. 421
Figura A2.1. 72. Masa atómica de Phtpy-DA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap. 421

Figura A2.1. 73. Gráficos de Bode de las celdas solares sin coadsorbentes (Blanco) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón. 422
Figura A2.1. 74. Gráficos de Bode de las celdas solares con CDOA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.....422
Figura A2.1. 75. Gráficos de Bode de las celdas solares con DOA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.....423
Figura A2.1. 76. Gráficos de Bode de las celdas solares con CA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.....423
Figura A2.1. 77. Gráficos de Bode de las celdas solares con 4,4´-DA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón. 424
Figura A2.1. 78. Gráficos de Bode de las celdas solares con 4,4´-CA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón. 424
Figura A2.1. 79. Gráficos de Bode de las celdas solares con 5,5´-DA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón. 425
Figura A2.1. 80. Gráficos de Bode de las celdas solares con 5,5´-CA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón. 425

Figura A2.2. 1. Gráficos de Bode de las celdas solares en condiciones oscuras (izquierda) y bajo 1 sol de iluminación (derecha) con el par redox $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón. 430
Figura A2.2. 2. Gráficos de Bode de las celdas solares en condiciones oscuras (izquierda) y bajo 1 sol de iluminación (derecha) con el par redox $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón. 430

Figura A2.2. 3. Gráficos de Bode de las celdas solares en condiciones oscuras (izquierda) y bajo 1 sol de iluminación (derecha) con el par redox $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón. 431
Figura A2.2. 4. Gráficos de Bode de las celdas solares en condiciones oscuras (izquierda) y bajo 1 sol de iluminación (derecha) con el par redox $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón. 431
Figura A2.2. 5. Gráficos de Bode de las celdas solares en condiciones oscuras con el par redox de referencia a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.....432

Figura A2.3. 1. Espectro de H,H´-COSY de TCPP-DE. 432
Figura A2.3. 2. Espectro de HMBC de TCPP-DE.....433
Figura A2.3. 3. Espectro de HSQC editado de TCPP-DE.....433
Figura A2.3. 4. Espectro de H,H´-COSY de TCPP-CE. 434
Figura A2.3. 5. Espectro de HMBC de TCPP-CE.....434
Figura A2.3. 6. Espectro de HSQC editado de TCPP-CE. 435
Figura A2.3. 7. Voltametrías cíclicas de TCPP a distintas velocidades de barrido.....435
Figura A2.3. 8. Voltametrías cíclicas de TCPP-DE a distintas velocidades de barrido. 436
Figura A2.3. 9. Voltametrías cíclicas de TCPP-CE a distintas velocidades de barrido. 436
Figura A2.3. 10. Voltametrías cíclicas de ZnTCPP a distintas velocidades de barrido. 437
Figura A2.3. 11. Voltametrías cíclicas de ZnTCPP-DE a distintas velocidades de barrido. 437
Figura A2.3. 12. Voltametrías cíclicas de ZnTCPP-CE a distintas velocidades de barrido. 438

Lista de abreviaciones

4,4´-CA Derivado de bipiridina en posiciones 4,4´ con ácido cólico

4,4´-DA Derivado de bipiridina en posiciones 4,4´ con ácido desoxicólico

5,5´-CA Derivado de bipiridina en posiciones 5,5´ con ácido cólico

5,5´-DA Derivado de bipiridina en posiciones 5,5´ con ácido desoxicólico

4,4´-CE Derivado de bipiridina en posiciones 4,4´ con colato de metilo

4,4´-DE Derivado de bipiridina en posiciones 4,4´ con desoxicolato de metilo

5,5´-CE Derivado de bipiridina en posiciones 5,5´ con colato de metilo

5,5´-DE Derivado de bipiridina en posiciones 5,5´ con desoxicolato de metilo

ATR-FTIR Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada

CA Ácido cólico

CDOA Ácido quenodesoxicólico

DCC Diciclohexilcarbodiimida

DFT Teoría del funcional de la densidad

DIC Diisopropilcarbodiimida

DIPEA Diisopropiletilamina

DMA Dimetilacetamida

DSSC Celda solar sensibilizada con colorante

EDC*HCl Hidrocloruro de N-(3-Dimetilaminopropil)-N′-etilcarbodiimida

EIS Espectroscopía de impedancia electroquímica

ESI/Orbitrap-MS Espectrometría de masas con ionización por electrospray y detección con Orbitrap

FF Factor de relleno

FT-IR Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

HATU Hexafluorofosfato de azabenzotriazol tetrametiluronio

HBTU Hexafluorofosfato de benzotriazol tetrametiluronio

HCl Ácido clorhídrico

H,H-COSY Espectroscopía correlacionada

HMBC Correlación múltiple de enlaces heteronucleares

HOMO Orbital molecular ocupado de mayor energía

HSQC Correlación cuántica única heteronuclear

IPCE Eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente

J_{sc} Corriente de corto circuito

LUMO Orbital molecular desocupado de menor energía

Phtpy-CE Derivado de fenilterpiridina con colato de metilo

Phtpy-DE Derivado de fenilterpiridina con desoxicolato de metilo

Phtpy-CA Derivado de fenilterpiridina con ácido cólico

Phtpy-DA Derivado de fenilterpiridina con ácido desoxicólico

PPh_3 Trifenilfosfina

R_{CT} Resistencia de transferencia de carga

RMN Resonancia magnética nuclear

$SOCl_2$ Cloruro de tionilo

$TBAPF_6$ Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio

TCPP Tetracarboxifenilporfirina

TCPP-CE Tetracarboxifenilporfirina con colato de metilo

TCPP-DE Tetracarboxifenilporfirina desoxicolato de metilo

τ_e Tiempo de vida de electrón

TEM Microscopía de transmisión electrónica

V_{oc} Voltaje de circuito abierto

ZnTCPP Tetracarboxifenilporfirinato de zinc

DMF Dimetilformamida

DMSO Dimetilsulfóxido

DOA Ácido desoxicólico

MeOH Metanol

NEt_3 Trietilamina

NHS N-hidroxisuccinimida

ZnTCPP-CE Tetracarboxifenilporfirinato de zinc con colato de metilo

ZnTCPP-DE Tetracarboxifenilporfirinato de zinc con desoxicolato de metilo

Capítulo 1

Derivados bipiridínicos y terpiridínicos de ácidos biliares para su cómo coadsorbentes en DSSC

1.1. Introducción

El acelerado crecimiento poblacional ha sido una de las principales razones del exorbitante consumo energético a nivel global. La rápida urbanización de muchos países ha generado una mayor demanda de recursos e infraestructura que solo puede ser satisfecha con una mayor producción y consumo de energía[1]. En la Figura 1.1.a se puede observar que el gasto de energía a nivel global ha ido incrementando constantemente con el paso del tiempo debido a esta problemática[1,2]. Es por esta razón que países con alta densidad poblacional como China e India son los países que consumen una mayor cantidad de energía en comparación al resto del mundo[1].

Para satisfacer la demanda global, la principal fuente de energía en el mundo ha provenido del uso de combustibles fósiles y sus derivados. En el 2019, aproximadamente el 80% de la energía consumida globalmente fue generada a partir de combustibles fósiles, carbón y gas natural (ver Figura 1.1.b)[2,3]. Como consecuencia, las emisiones de dióxido de carbono y gases de efecto invernadero han aumentado drásticamente. En el 2019 se reportó que se generó un total 33,2 gigatoneladas, lo que representa un incremento de aproximadamente 260% desde el año 1990[4].

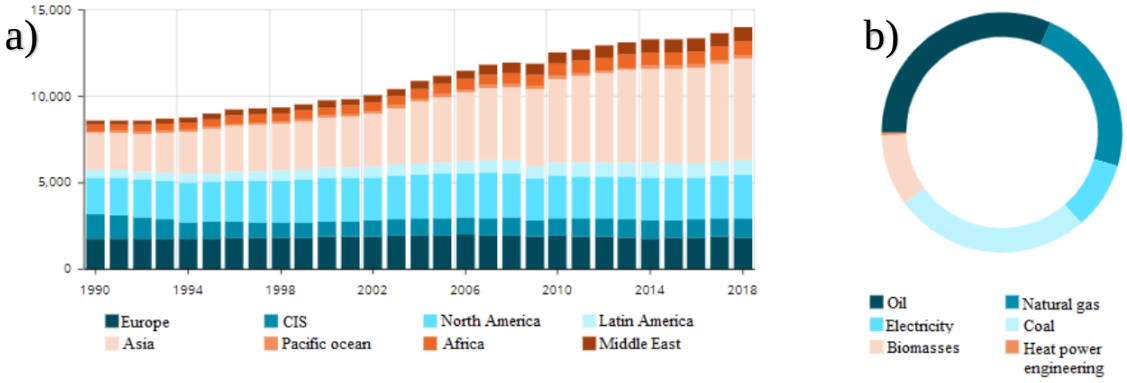


Figura 1. 1. a) Consumo energético global por regiones de 1990-2018. b) Consumo energético global de distintos tipos de energía. Tomado de referencia[2].

El incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero es una problemática ambiental de alta importancia debido a que esta es la principal causa del calentamiento

global. Adicionalmente, acontecimientos recientes como el financiamiento de 7 trillones de dólares por parte de los bancos más importantes del mundo hacia firmas y corporaciones que se benefician del consumo de combustibles fósiles, hace que sea imperativo el uso de fuentes de energía renovables para contener y disminuir las emisiones de estos gases y combatir el cambio climático[5,7].

De todas las energías renovables existentes, la energía eólica e hidroeléctrica suelen ser las más utilizadas. Sin embargo, la energía solar fotovoltaica es una alternativa que no ha sido aprovechada en comparación a estas otras energías (ver Figura 1.2)[6]. La energía solar presenta un elevado potencial para la generación de electricidad debido a la inmensa cantidad de energía que irradia el Sol sobre la superficie de la Tierra. Según estudios de la NASA, la superficie de la Tierra recibe anualmente 44 cuatrillones ($4.4x10^{16}$) de watts de poder, lo que es una cantidad de energía colosal tomando en cuenta la cantidad de energía que se genera en el planeta. Para poner la situación en contexto, una planta de energía eléctrica masiva genera aproximadamente 1 billón ($1x10^{9}$) de watts de poder, por lo cual se necesitarían 44 millones de plantas eléctricas para igualar el poder del Sol, mientras que actualmente hay solo 62500 plantas eléctricas operando en el mundo[8,9].

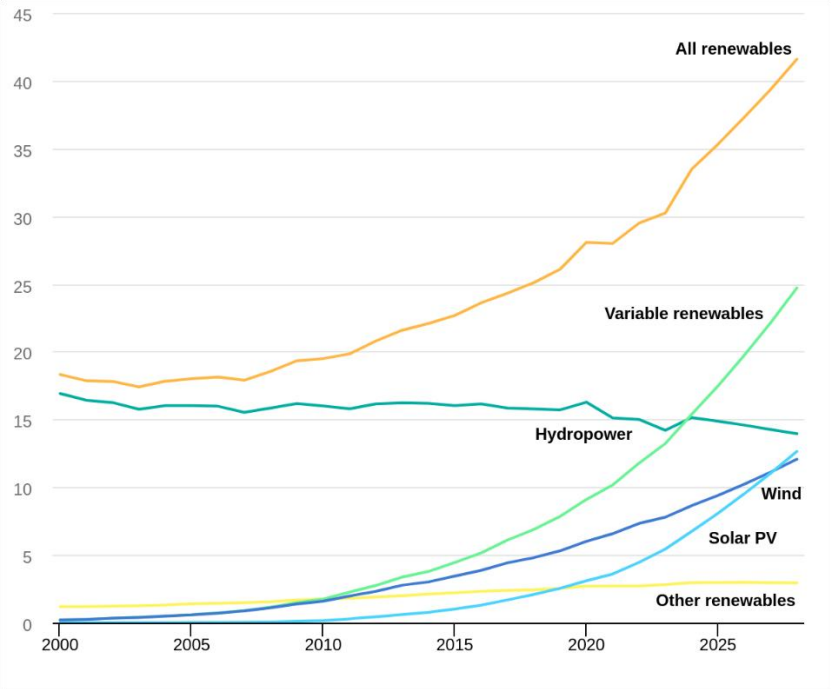


Figura 1. 2. Consumo de energías renovables a partir del año 2020. Tomado de referencia[6].

Una de las principales razones por la cual la energía solar fotovoltaica no ha sido tan aprovechada en comparación al resto de energías de renovables es debido a sus costos de producción. Los dispositivos fotovoltaicos que se suelen utilizar son las celdas solares de primera generación que utilizan capas gruesas de silicio mono o policristalino como material semiconductor para generar la fotocorriente eléctrica[10]. Estas celdas son altamente eficientes, alcanzando un 28% de eficiencia; pero la principal problemática de estas celdas solares es el precio del silicio utilizado para estos dispositivos y el costo de producción. En el 2024, el costo de un panel solar en una casa promedio en los Estados Unidos ronda los 20,000$, por lo cual el costo para instalaciones de mayor tamaño como industrias es considerablemente alto[11].

Debido a estas limitaciones económicas, han surgido nuevas generaciones de dispositivos fotovoltaicos, con el objetivo de abaratar los costos por medio de nuevas tecnologías. La segunda generación de celdas solares consiste en dispositivos que utilizan capas delgadas de semiconductores más baratos para remplazar el silicio cristalino, como por ejemplo: telururo de cadmio (CdTe), selenuro de galio (GaSe) o silicio amorfo. Las capas delgadas y los materiales de estas celdas presentan ciertas características atractivas como sus propiedades mecánicas que permiten que estos dispositivos sean flexibles, aunque esto genera una considerable disminución de la eficiencia de esta generación de celdas (aproximadamente 20% eficiencia).

La tercera generación de celdas solares es un nicho de dispositivos fotovoltaicos muy interesante, debido a que estos tipos de dispositivos utilizan distintos principios de funcionamiento innovadores para la generación de corriente eléctrica, lo que genera variaciones en el costo y eficiencia de estos dispositivos entre sí.

En comparación a las otras generaciones, las celdas de tercera generación son las que presentan una mayor relación entre su eficiencia/costo. Esto se debe a que, si bien las celdas de primera generación presentan muy buenas eficiencias, sus costos son muy amplios y elevados. Por otro lado, las celdas de segunda generación tienen una relación eficiencia/costo muy baja debido a que estos dispositivos presentan considerablemente menores eficiencias (ver Figura 1.3)[12].

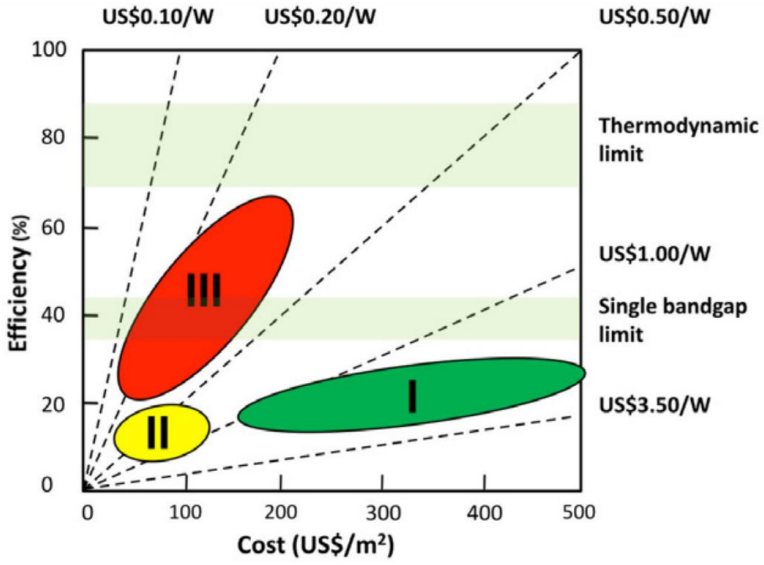


Figura 1. 3. Relación eficiencia/costo de las celdas solares de primera generación (rojo), segunda generación (amarillo) y tercera generación (verde). Tomado de referencia[12].

Debido a la gran relación eficiencia/costo de las celdas de tercera generación, estas han sido objeto de estudio extensivo por parte de los investigadores, aunque desafortunadamente estas tecnologías no han tenido mucha aceptación en el mercado debido a que cada una de estas celdas tiene sus desventajas, a pesar de ser un tipo de tecnología muy llamativo para los investigadores[12].

Las celdas de tercera generación se dividen en los siguientes grupos: celdas orgánicas, celdas de perovskitas, celdas de puntos cuánticos, celdas de multiunión y las celdas sensibilizadas por colorante[12].

Celdas solares sensibilizadas por colorantes

Las celdas solares sensibilizadas por colorante o DSSC por sus siglas en inglés, son un tipo de celdas solares de tercera generación que han atraído la atención de muchos investigadores debido a su fácil preparación y sus bajos costos de producción. Estos dispositivos fotovoltaicos utilizan moléculas cromóforas como tintes y colorantes para generar corriente eléctrica, en vez del silicio ultrapuro que utilizan las celdas de primera

generación. Este simple cambio del material generador de corriente abarató los costos de producción considerablemente en comparación a las celdas de primera generación; aunque desafortunadamente, las DSSC presentan eficiencias más bajas debido a problemas de carácter electrónico y estructural que se explicarán más adelante.

Estas celdas fueron desarrolladas en el año 1991 por Michael Grätzel y Brian O´Regan. Estos investigadores reportaron el desarrollo de un dispositivo fotovoltaico que se podía crear con materiales de bajo costo y baja o media pureza, que presentaba eficiencias realistas para su uso comercial. Estas celdas se realizaron depositando una capa transparente de óxido de titanio (TiO_2) de 10 μm de grosor, seguido de una monocapa de un tinte o colorante con la capacidad de realizar transferencias de carga para capturar la luz solar. Los resultados que obtuvieron marcaron un precedente para el posterior estudio y desarrollo de las DSSC, ya que estas celdas presentaron un 7.1-7.9% de eficiencia bajo luz solar simulada y 12% en luz diurna difusa. Además, se observó que más del 80% de los fotones incidentes fueron capaces de generar corriente eléctrica, lo que mostró que estos dispositivos convertían gran parte de la energía solar fotovoltaica en electricidad[13].

Este hallazgo científico tuvo un enorme impacto en el área de los dispositivos fotovoltaicos, al punto que el artículo original de las DSSC tiene más de 36,000 citas y Michael Grätzel fue galardonado en el año 2010 con el Premio ¨Tecnología del Milenio¨ por el descubrimiento de estas celdas solares.

Posterior a este descubrimiento, las DSSC fueron objeto de estudio para muchos grupos de investigación con el objetivo de incrementar su eficiencia lo máximo posible para que estos dispositivos fueran competentes comercialmente. Desde 1991, las investigaciones relacionadas a las DSSC han crecido exponencialmente, al punto que en la actualidad hay más de 139,000 artículos de investigación y revisión relacionados al tema, en el cual se abordan distintos temas de investigación para la comprensión, mejora y desarrollo de las DSSC (ver Figura 1.4). Después de décadas de investigación, se ha logrado obtener eficiencias relativamente altas que alcanzan 14% de eficiencia, lo que demuestra una mejora monumental en comparación al 7% de eficiencia que presentaron las primeras DSSC[14,15].

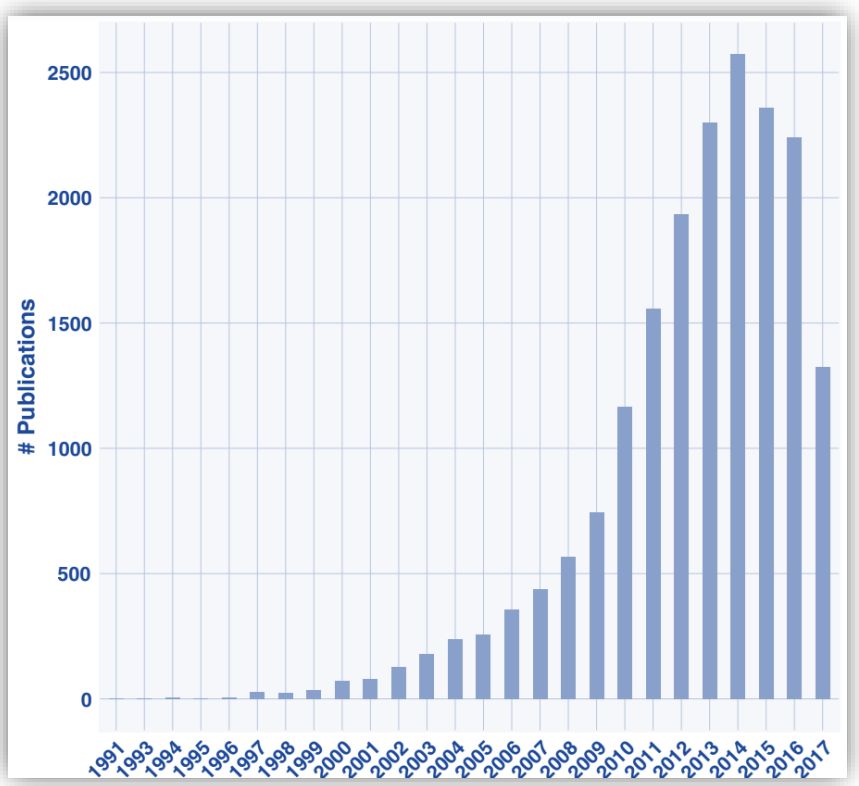


Figura 1. 4. Crecimiento de la literatura relacionada a las DSSC desde 1991 hasta 2017. Modificado de referencia[14].

Antes de comprender aspectos más importantes de las DSSC como su funcionamiento, es importante estudiar el ensamblaje y los componentes que se utilizan para crear estas celdas solares.

Ensamblaje y componentes de las DSSC

Para el ensamblaje de las DSSC, primero se tiene que realizar la preparación del fotoánodo. Para esto, es necesario la deposición de un semiconductor sobre un vidrio recubierto con FTO. Primero se deposita una capa delgada de TiO_2 sobre el FTO por medio de pirólisis por spray de una disolución de isopropóxido de titanio a 450 °C, esto permite la deposición de nanopartículas de TiO_2 cuya función es disminuir la resistencia de la transferencia de electrones y por lo tanto aumentar la velocidad de este proceso[16,17].

Seguidamente, se deposita una capa activa de TiO_2 por medio de técnicas como ¨screen printing¨ y esta capa activa se sinteriza por medio de una rampa de temperatura hasta 500 °C[18,19]. Esta capa es fundamental para el funcionamiento de las DSSC ya que las moléculas del colorante se adsorben a esta capa de TiO_2 específicamente, es en esta capa donde se genera la fotocorriente del dispositivo fotovoltaico.

Posteriormente, se agrega una capa dispersora de TiO_2 encima de la capa activa; esta capa se utiliza para garantizar que la mayor cantidad de luz solar que se irradia a la celda solar se disperse hacia la capa activa para que la fotoexcitación ocurra apropiadamente, ya que sin esta capa dispersora la mayor parte de la luz irradiada sería reflejada y la eficiencia se vería afectada.

Por otro lado, la preparación del cátodo es considerablemente más sencilla, ya que únicamente se realiza la deposición de un material conductor sobre un vidrio de FTO. Los materiales conductores que se suelen utilizar son el ácido hexacloroplatínico para depositar una capa de platino o un compuesto llamado 3,4-etilendioxitiofeno que es sometido a electropolimerización para depositar una capa de este polímero (PEDOT); también se puede utilizar grafito o nanotubos de carbono, pero estos son menos eficientes. Tanto el PEDOT como el platino, se utilizan con el objetivo de aumentar la conductividad del cátodo y favorecer el transporte de electrones en el dispositivo[20,21,22]. Estas dos sustancias son altamente efectivas para el funcionamiento óptimo del cátodo, pero se ha reportado que las celdas que utilizan PEDOT en vez de platino suelen presentar mayores eficiencias y esto se atribuye a la excelente conductividad eléctrica que presenta este polímero[23].

Cuando los dos electrodos están preparados, se ensambla la celda solar uniendo el fotoánodo y el cátodo y se llena el espacio interno de la celda con una disolución electrolítica que contiene un par redox que consiste en una especie redox oxidada y otra reducida. Luego la celda es sellada y el dispositivo fotovoltaico se encuentra listo para la conversión de la energía solar.

En la Figura 1.5 se observa un diagrama esquemático general del ensamblaje de las DSSC.

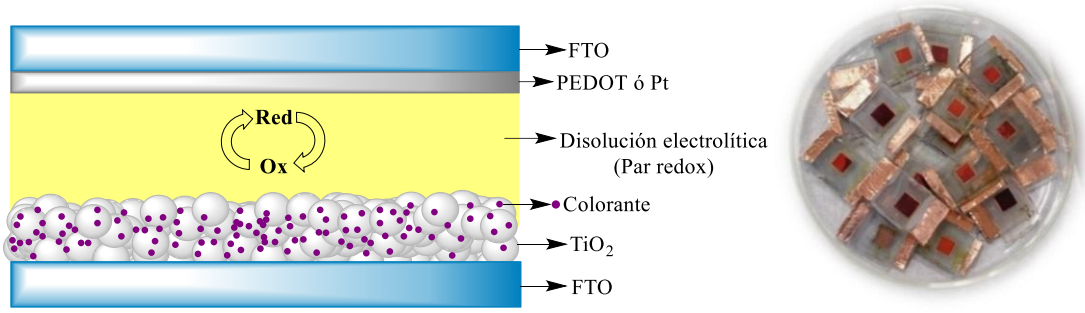


Figura 1. 5. Diagrama esquemático de los componentes de una DSSC.

Funcionamiento de las DSSC

En la figura 1.6, se observa un diagrama esquemático del funcionamiento de las DSSC. La generación de corriente eléctrica en las DSSC comienza cuando las moléculas de colorante adsorbidas al TiO_2 absorben luz solar y los electrones de la molécula pasan a un estado de mayor energía (transición HOMO-LUMO, ver ecuación 1). Esta fotoexcitación electrónica hace que el colorante tenga un nivel de energía superior a la energía de la banda de conducción del TiO_2, por lo cual el colorante excitado inyecta de forma rápida un electrón al fotoánodo, lo que hace que el colorante se oxide (ver ecuación 2)[13,24,25]. Este comportamiento de la celda solar en el cual se inyectan electrones al TiO_2 hace que estos dispositivos se clasifiquen como celdas solares tipo n.

Para poder regenerar el colorante, la especie reducida del par redox (especie Co^{2+} en el diagrama) le dona un electrón al colorante oxidado, lo que permite que el colorante regrese a su estado basal y a su vez se genera una mayor concentración de la especie oxidada del par redox (especie Co^{3+}, ver ecuación 3)[24,25]. Por otro lado, los electrones inyectados en la DSSC viajan por el circuito hasta llegar al cátodo, en donde la especie oxidada del par redox recibe estos electrones para transformarse en su especie reducida respectiva (ver ecuación 4). Este último proceso permite que la concentración de estas dos especies se mantenga relativamente constante y esto permite que el ciclo para generar corriente eléctrica se complete[24,25].

$$D^0 \xrightarrow{hv} D^* \quad (1)$$

$$D^* \rightarrow D^+ + e^-(TiO_2\ BC) \quad (2)$$

$$D^+ + Co^{2+} \rightarrow D^0 + Co^{3+} \quad (3)$$

$$Co^{3+} + e^-(Cátodo) \rightarrow Co^{2+} \quad (4)$$

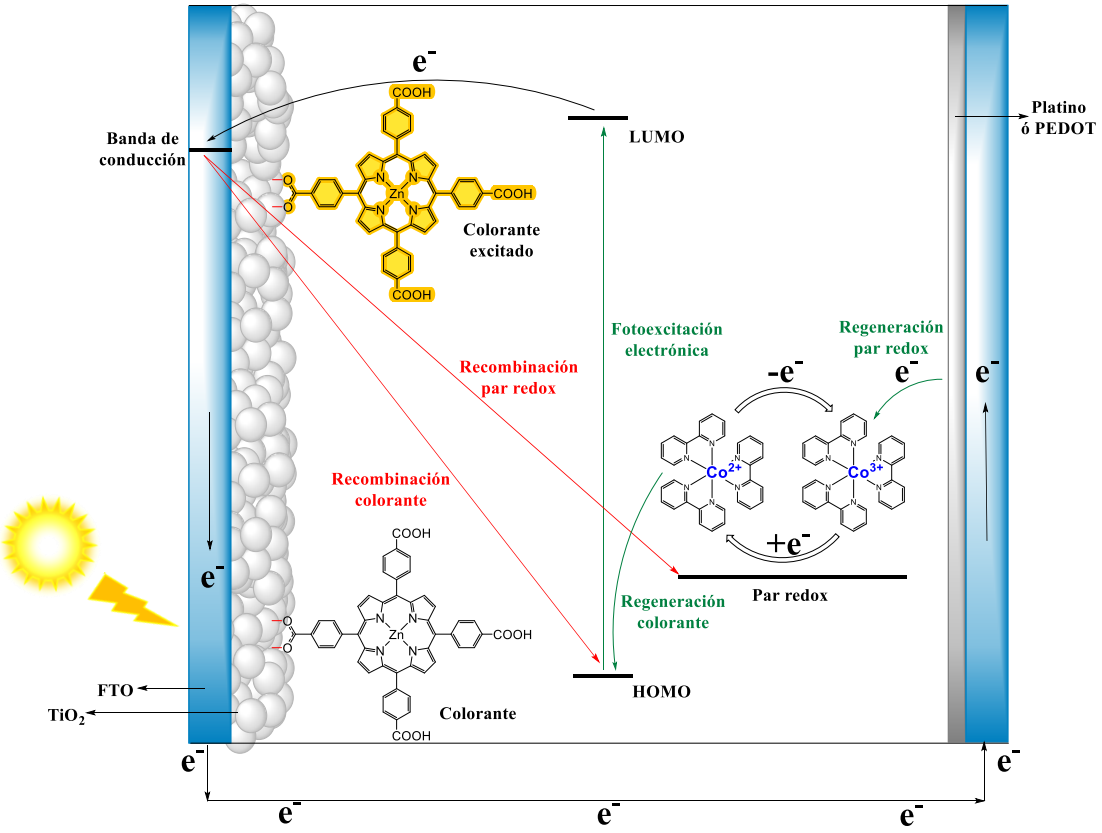


Figura 1. 6. Diagrama esquemático del funcionamiento de una DSSC.

A pesar de que estos dispositivos fotovoltaicos presentan un funcionamiento relativamente sencillo y eficiente, este tipo de celdas solares suelen presentar una serie de limitaciones. Primeramente, cuando los electrones son inyectados en la banda de conducción del TiO_2, estos al encontrarse en un nivel energético mayor tienen la

capacidad de regresar a niveles de menor energía en el sistema. Una forma en la que puede ocurrir este proceso de relajación electrónico consiste en que los electrones en la banda de conducción pueden regresar al estado basal del colorante, este proceso se conoce como recombinación del colorante (ver ecuación 5)[24,25].

Si bien es posible que este proceso ocurra, no es algo que sucede con mucha frecuencia, ya que los electrones en la banda de conducción prefieren pasar a la especie oxidada del par redox debido a que este tiene mayor energía que el estado basal del colorante. Este proceso se conoce como recombinación del par redox y este proceso afecta considerablemente la eficiencia de las celdas solares ya que disminuye la cantidad de electrones disponibles para la generación de corriente eléctrica. Este proceso ocurre cuando en la superficie del semiconductor quedan espacios libres en los cuales no hay moléculas de colorante adsorbidas y como el TiO_2 se encuentra cargado negativamente, la especie oxidada del par redox viaja hasta la interfase por medio de difusión para sustraer los electrones de la banda de conducción (ver ecuación 6)[24,25].

$$D^+ + e^-(TiO_2\ BC) \rightarrow D^0 \quad (5)$$

$$Co^{3+} + e^-(TiO_2\ BC) \rightarrow Co^{2+} \quad (6)$$

Sumado a estos problemas de naturaleza electrónica, también existen problemas con respecto a los colorantes que se utilizan. Para el buen funcionamiento de las DSSC, lo ideal sería que cuando el colorante se adsorbe al TiO_2, se forme una monocapa de estas moléculas para garantizar una buena absorción de luz y transferencia de electrones al semiconductor. Sin embargo, debido a que los colorantes que se utilizan suelen presentar altos grados de conjugación y una gran variedad de grupos funcionales, es muy común que se formen múltiples capas encima de las moléculas de colorante que están adsorbidas al TiO_2. Esto fenómeno ocurre debido a las distintas interacciones intermoleculares que pueden presentar estas moléculas, principalmente interacciones como ¨π-π stacking¨ y puentes de hidrógeno[25,26].

Este proceso se conoce como agregación del colorante y es un proceso no deseado en estos dispositivos, ya que las capas de colorante externas que se forman absorben la luz solar en vez de las moléculas que se encuentran adsorbidas al semiconductor. Esto genera que se inyecten menos electrones a la banda de conducción ya que menos moléculas en la interfase son fotoexcitadas y consecuentemente, esto disminuye considerablemente la corriente generada[25].

Coadsorbentes

Afortunadamente, se han implementado el uso de aditivos conocidos como coadsorbentes con el objetivo de poder suprimir la recombinación del par redox y la agregación del colorante. Los coadsorbentes son moléculas que se adsorben al TiO_2 en conjunto con las moléculas de colorante y esto minimiza la cantidad de espacios vacíos en la superficie del semiconductor. Esto permite disminuir la recombinación del colorante porque el coadsorbente bloquea el acceso del par redox hacia el TiO_2. Por otro lado, suprime el fenómeno de agregación porque el coadsorbente se coloca entre las moléculas de colorante y disminuye las interacciones entre dichas moléculas por medio de repulsión electrónica, lo que favorece la formación de una monocapa de colorante y evita la formación de capas adicionales (ver Figura 1.7)[27].

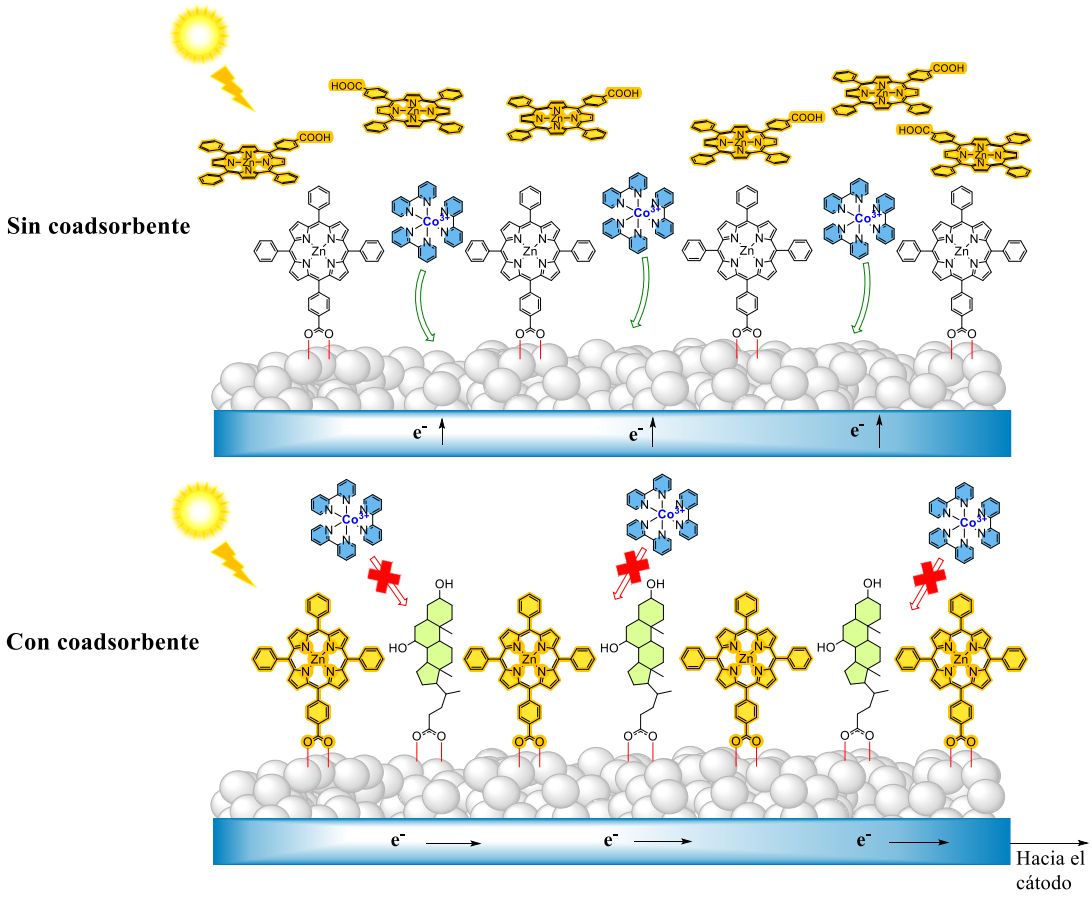


Figura 1. 7. Representación esquemática del efecto del coadsorbente en las DSSC para la supresión de la recombinación del par redox y la agregación del colorante.

Los coadsorbentes como tal deben ser moléculas que presenten un grupo funcional de anclaje que permita la adsorción al semiconductor (como un ácido carboxílico) y además debe presentar una región no polar con un área superficial considerable para poder repeler las especies cargadas del par redox y evitar interacciones entre los colorantes. Bajo estos requerimientos, existen muchas moléculas que podrían ser utilizadas como coadsorbentes y hay muchos compuestos químicos nuevos que han sido desarrolladas con este propósito. Sin embargo, cuando se habla de coadsorbentes, las moléculas por excelencia que se han utilizado en las DSSC son los ácidos biliares, específicamente el ácido quenodesoxicólico y el ácido desoxicólico. Desde la creación de las DSSC, estas moléculas fueron las primeras en ser utilizadas como coadsorbentes a partir del año 1993 y esto se debe a la morfología que presentan dichos compuestos[27]. Los ácidos biliares son moléculas esteroideas derivadas del colesterol de carácter anfifílico, es decir, son

sustancias que poseen una región hidrofílica (polar) y otra región hidrofóbica (no polar). Estas moléculas son anfífilos faciales, ya que la parte polar y no polar de la molécula se encuentran en dos caras distintas de la molécula. Al observar la estructura tridimensional del ácido cólico en la Figura 1.8, se puede apreciar que los 3 hidroxilos se encuentran orientados hacia la parte inferior de la molécula por enlaces axiales. También se puede observar la presencia de un ácido carboxílico al final de la estructura, por lo cual esta región localizada en la parte inferior del ácido biliar es de carácter polar debido a la presencia de estos grupos funcionales. Esta región polar de la molécula se conoce como la cara alfa[28].

Por otro lado, la parte superior de la molécula se conoce como cara beta y es de carácter no polar debido a la presencia de grupos metilos y cadenas hidrocarbonadas y debido a la ausencia de grupos de carácter polar en esta región de la molécula (ver Figura 1.8)[28].

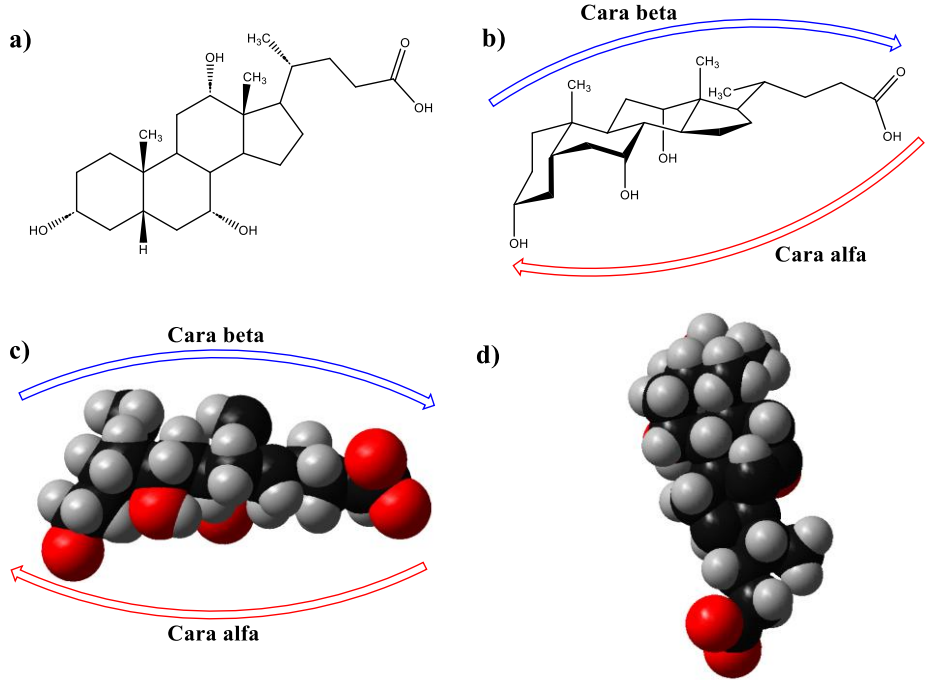


Figura 1. 8. a) Estructura bidimensional del ácido cólico. b) Estructura molecular de sillas del ácido cólico. c) Vista lateral de la estructura tridimensional del ácido cólico. d) Vista frontal de la cara beta del ácido cólico. Estructura de rayos-X del ácido cólico tomada y modificada de referencia[29].

Estas sustancias sirven como coadsorbentes debido a que el ácido carboxílico de la molécula sirve para adsorberse a la superficie del semiconductor, lo que permite que el cuerpo esteroideo se encuentre orientado hacia la disolución electrolítica de la celda. Con esta orientación, las fuerzas de dispersión que generan la cara beta permiten repeler las moléculas de par redox, lo que evita la difusión de estas sustancias hacia el semiconductor y se reduce la recombinación[27]. Además, la cara beta repele las moléculas de colorante, lo cual favorece la formación de una monocapa en la superficie del TiO_2.

A pesar de que los coadsorbentes son un componente fundamental para mejorar el funcionamiento de las DSSC, es importante tomar en cuenta el efecto de la concentración. Debido a que estas moléculas son relativamente voluminosas y se adsorben al semiconductor, es importante optimizar la concentración del coadsorbente en función de la concentración del colorante porque esto puede limitar la eficiencia de la celda en vez de mejorar su desempeño. Si la concentración de coadsorbente es muy elevada, la cantidad de estas moléculas que van a estar adsorbidas al semiconductor va a ser muy alta y consecuentemente la cantidad de colorante adsorbida al TiO_2 va a ser menor, lo que genera una disminución considerable de la fotocorriente y la eficiencia. Por otro lado, si la concentración de coadsorbente es muy baja, es probable que no se suprima la agregación y la recombinación de manera efectiva. Debido a esto siempre es importante realizar estudios de optimización para encontrar la relación de concentraciones apropiada entre el colorante y coadsorbente.

Nuevos coadsorbentes

A pesar de que los ácidos biliares han sido muy eficientes como coadsorbentes (principalmente el ácido quenodesoxicólico) y han sido ampliamente utilizados por casi todos los grupos de investigación que trabajan con DSSC, se han desarrollado nuevas moléculas libres de ácidos biliares que han servido para reducir la agregación y la recombinación en estos dispositivos.

Nguyen y colaboradores plantearon como objetivo de investigación el uso de coadsorbentes más baratos y estudiaron el uso del ácido nicotínico (1 kg por 112$ en

Sigma Aldrich, 2024) como coadsorbente en vez del ácido quenodesoxicólico (25 g por 438$ en Sigma Aldrich, 2024) que suele ser relativamente costoso (ver Figura 1.9). Los resultados indicaron que el ácido nicotínico si funcionaba apropiadamente como coadsorbente, ya que las celdas sin coadsorbente presentaron una eficiencia de 3.14%, mientras que todas las celdas que utilizaron ácido nicotínico a diferentes concentraciones mostraron eficiencias más altas[30].

En comparación con el ácido quenodesoxicólico, el ácido nicotínico presentó eficiencias más bajas a menores concentraciones. Sin embargo, a concentraciones mayores a un equivalente molar de colorante, el ácido nicotínico presentó eficiencias mayores en comparación al ácido quenodesoxicólico. En una relación de coadsorbente/colorante (3:1), se observó que las celdas que utilizaron ácido nicotínico tuvieron eficiencias de 5.02%, mientras que las del ácido quenodesoxicólico presentaron eficiencias 3.81%; lo que indica que el ácido nicotínico actúa como un coadsorbente efectivo a concentraciones altas[30].

Inomata y colaboradores desarrollaron moléculas alternativas muy interesantes para su uso como coadsorbentes. Los investigadores investigaron el uso de un líquido iónico que presenta un ácido carboxílico que actúa como ligando de anclaje y un grupo fosfonio en el cual se encuentran enlazadas varias cadenas hidrocarbonadas (ver Figura 1.9). Los resultados que obtuvieron demuestran que estos líquidos iónicos actúan eficientemente como coadsorbentes, ya que a todas las concentraciones estudiadas se obtuvieron eficiencias mayores en comparación a las celdas que no tenían este nuevo coadsorbente (5.54% para N3). Además, se observó que a una relación de coadsorbente/colorante (100:1), este líquido iónico presentó una eficiencia 7.20%, mientras que el ácido quenodesoxicólico presentó una eficiencia de 4.30%; lo que indica que estos nuevos coadsorbentes son más eficientes que los ácidos biliares a esta concentración[31].

Sin embargo, estos líquidos iónicos presentan la desventaja de que son más eficientes a concentraciones excesivamente altas, lo que afecta la cantidad de colorante que se puede absorber al semiconductor. Además, debido a que los líquidos iónicos son sustancias poco volátiles, su preparación y purificación puede ser complicada, lo que presenta un

problema porque para que estos coadsorbentes funcionen bien se necesitan cantidades relativamente altas de este compuesto[31].

Silva y colaboradores desarrollaron una nueva serie de coadsorbentes muy diferente a las moléculas convencionales, porque estos compuestos utilizan un anillo de tetrazol como ligando de anclaje en vez del típico ácido carboxílico. Estos tetrazoles se encuentran enlazados a un anillo de benceno que posee largas cadenas hidrocarbonadas en posición para (ver Figura 1.9). En este caso, los investigadores compararon la eficiencia de estos compuestos con el ácido desoxicólico. Los resultados mostraron que los derivados de tetrazol y el ácido desoxicólico presentan eficiencias muy similares, pero el derivado de tetrazol con 6 carbonos en su cadena alifática presenta eficiencias superiores al ácido desoxicólico. Estos resultados indican que estos compuestos heterocíclicos actúan de manera eficaz como coadsorbente, aunque es probable que no sean más eficientes que el ácido quenodesoxicólico[32].

Por último, Rodríguez y colaboradores desarrollaron dos tipos de coadsorbentes basados en compuestos polivinilarílicos, utilizando ácido p-vinilbenzoico y 4-vinilpiridina para llevar a cabo la reacción de polimerización (ver Figura 1.9). Estos compuestos presentan una larga cadena alifática en uno de los extremos de la molécula, que se encargan de suprimir la agregación y la recombinación[33].

Los investigadores compararon la eficiencia de estos polivinilarilos con el ácido quenodesoxicólico. Los resultados indicaron que el ácido poli(p-vinilbenzoico) presenta una eficiencia de 11.8%, mientras que el ácido quenodesoxicólico es levemente superior ya que este compuesto presentó una eficiencia de 12.6%. Por otro lado, la poli(4-vinilpiridina) presenta una eficiencia levemente superior al ácido quenodesoxicólico porque este coadsorbente polimérico presentó una eficiencia de 13.1%[33].

Estos nuevos coadsorbentes son prácticamente igual de competentes que el ácido quenodesoxicólico, no se puede aseverar que estos compuestos sean superiores a este ácido biliar, pero una ventaja que se observó de estos nuevos coadsorbentes es que presentan estabilidades excepcionales, específicamente para el ácido poli(p-vinilbenzoico). Después de 1000 horas de irradiación constante, las celdas con este compuesto presentaron leves cambios en la eficiencia, mientras que las celdas ácido

quenodesoxicólico y la poli(4-vinilpiridina) presentaron considerables disminuciones en su eficiencia de conversión de energía solar. La estabilidad de esta molécula en las celdas se atribuye a la presencia de los múltiples grupos carboxilo que permite una adsorción más fuerte con el semiconductor[33].

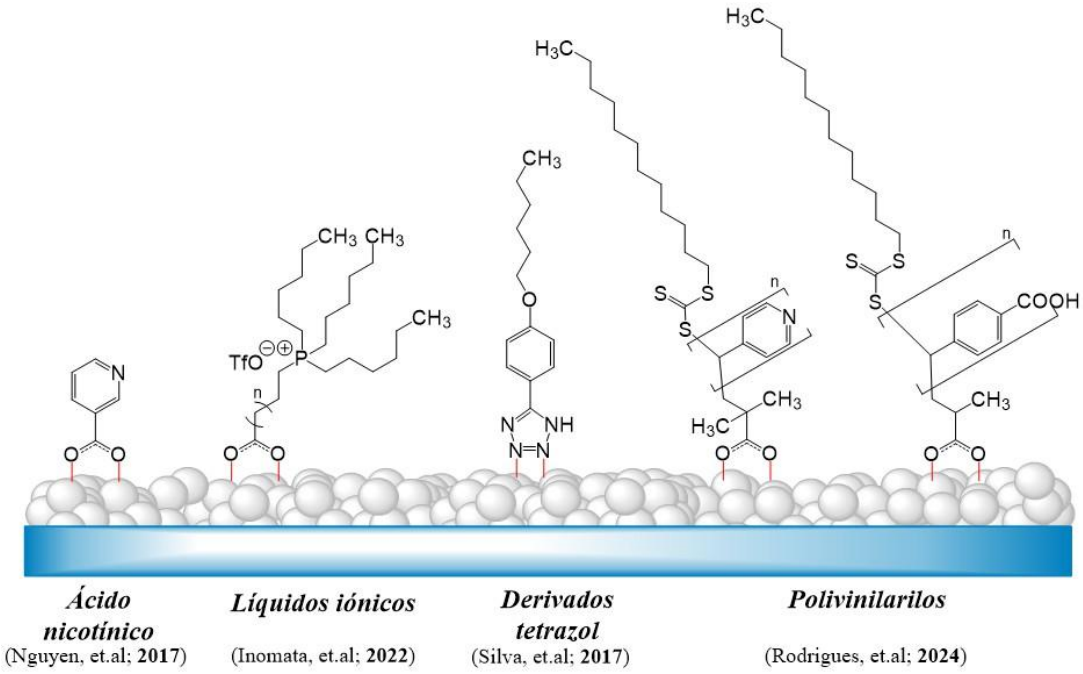


Figura 1. 9. Nuevos coadsorbentes para DSSC libres de ácidos biliares[30-33].

Coadsorbentes modificados derivados de ácidos biliares

A pesar de que se han desarrollado coadsorbentes que han superado la eficiencia de los ácidos biliares, existe la manera de modificar estas sustancias para aumentar significativamente su desempeño en las celdas solares. La clave para mejorar estos coadsorbentes radica en incrementar el área superficial de la cara hidrofóbica de la molécula, introduciendo grupos voluminosos de carácter no polar que se encuentren orientados hacia la cara beta.

Los ácidos biliares tienen un hidroxilo en la posición 3 que está orientado hacia la cara alfa de la molécula (enlace axial), pero por medio de modificaciones sintéticas se pueden grupos nucleofílicos de manera que se encuentren orientados hacia la cara beta (enlace

ecuatorial). Anelli ha desarrollado metodologías que permiten la reemplazar este hidroxilo alfa por un grupo amino beta por medio de reacciones de sustitución. Las metodologías sintéticas serán discutidas posteriormente en este capítulo[34,35].

La inserción de un grupo amino orientado hacia la cara beta permite que se puedan formar distintos tipos de enlaces con grupos voluminosos e incrementar eficientemente el área de la superficie hidrofóbica (ver Figura 1.10).

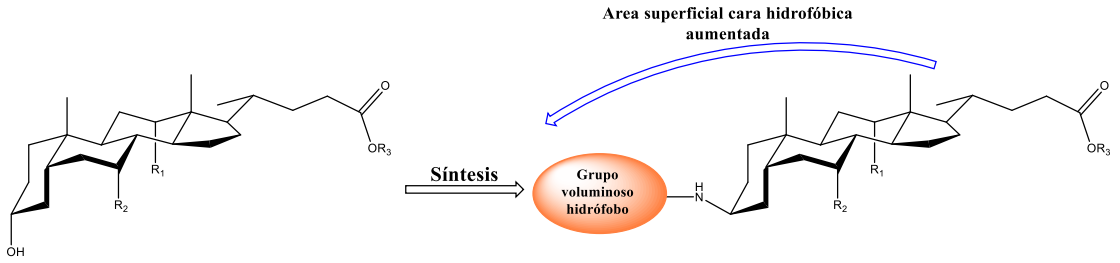


Figura 1. 10. Estrategia para la modificación estructural de ácidos biliares para el aumento su eficiencia en DSSC.

Soto y colaboradores han sido pioneros en la síntesis de ácidos biliares modificados con grupos voluminosos en la posición 3β. Este equipo de investigación ha desarrollado una amplia gama de ácidos biliares con distintos sustituyentes hidrofóbicos, con el objetivo de estudiar sus propiedades supramoleculares por medio del autoensamblaje en disolución acuosa. A pesar de que estas moléculas se sintetizan para realizar este tipo de estudios, estos compuestos químicos perfectamente pueden ser utilizados como coadsorbentes en DSSC[36-40].

En el 2019, Soto Navarro estudió una serie de ácidos biliares modificados sintetizados por Soto Tellini y Alfaro para su uso como coadsorbentes en DSSC. Estos coadsorbentes consistieron en derivados de ácido cólico y ácido desoxicólico con grupos hidrofóbicos como: naftilo, difenilmetilo, p-ter-butilfenilo y adamantilo (ver Figura 1.11)[41].

Todas las moléculas sintetizadas demostraron funcionar apropiadamente como coadsorbentes, ya que la eficiencia de las celdas con estas moléculas fue considerablemente mayor que las que no tenían ningún tipo de coadsorbente (5.5% eficiencia). Se estudiaron dos relaciones de concentraciones entre el coadsorbente y el colorante; en la relación coadsorbente/colorante (1:1) se utilizaron como patrones el

ácido quenodesoxicólico y el ácido desoxicólico, mientras que para la relación coadsorbente/colorante (0.5:1) solo se utilizó el ácido desoxicólico como patrón[41].

En la relación 0.5:1, todos los coadsorbentes sintetizados demostraron ser más eficientes que el ácido desoxicólico (6.4% eficiencia), en especial el coadsorbente derivado del ácido cólico y el grupo difenilmetilo que presentó una eficiencia de (7.1%). Estas diferencias de eficiencia se deben principalmente a que las celdas con estos coadsorbentes modificados presentan mayores corrientes de corto circuito, lo que sugiere que los grupos hidrofóbicos de las moléculas disminuyen la agregación del colorante. Además, se realizaron estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y los resultados indican que estos grupos también disminuyen exitosamente la recombinación del par redox mejor que el ácido desoxicólico[41].

En la relación 1:1, todos los coadsorbentes siguen siendo más eficientes que el ácido desoxicólico, pero ninguno alcanza la eficiencia del ácido quenodesoxicólico (7.7% eficiencia). Todos los coadsorbentes modificados presentan corrientes de corto circuito muy similares al ácido quenodesoxicólico, pero se observa una disminución considerable en el voltaje de circuito abierto. Los investigadores sugieren que esto se debe a las distintas interacciones que pueden llevar a cabo el coadsorbente y colorante con el semiconductor, ya que esto altera el nivel de energía de la banda de conducción y consecuentemente, el potencial de circuito abierto se ve afectado. Los estudios de EIS confirmaron que los coadsorbentes modificados disminuyen el nivel de la banda de conducción en comparación a los ácidos biliares sin modificaciones[41].

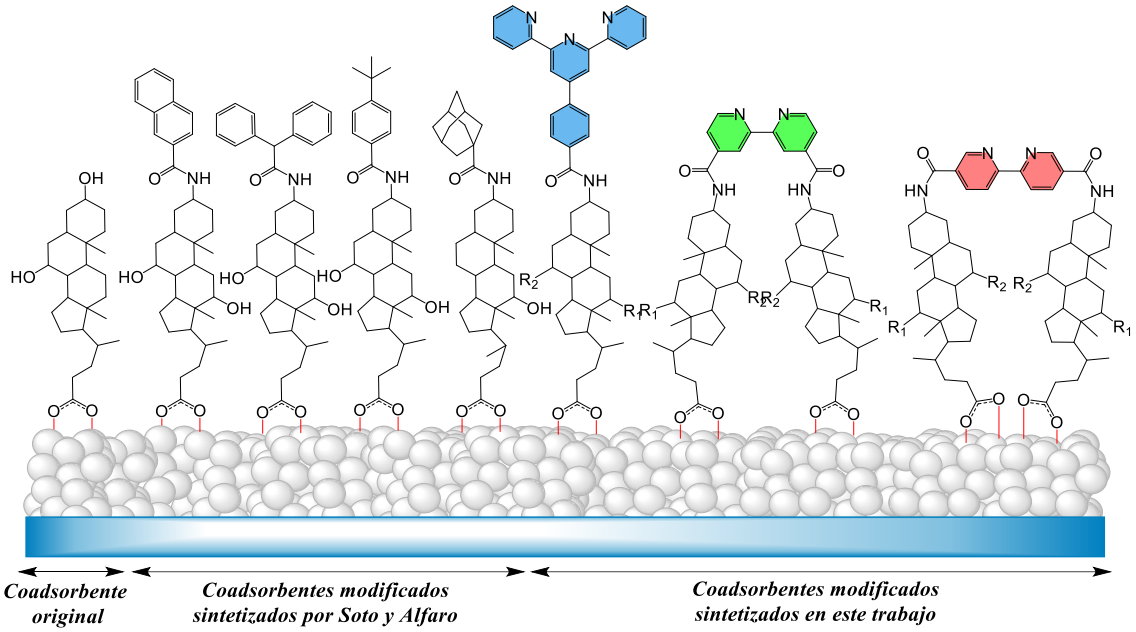


Figura 1. 11. Coadsorbentes modificados de ácidos biliares reportados en la literatura y sintetizados en este trabajo[41].

Este estudio demuestra inequívocamente que la inserción de grupos voluminosos en los ácidos biliares es una estrategia efectiva para incrementar la eficiencia de los ácidos biliares como coadsorbentes. Debido a esto, en este capítulo se desarrolló la síntesis de una nueva serie de ácidos biliares modificados con grupos polipiridínicos en la posición 3β para su uso como nuevos coadsorbentes en las DSSC.

Se sintetizaron coadsorbentes derivados del ácido cólico y el ácido desoxicólico con un grupo bastante voluminoso de fenilterpiridina (ver Figura 1.12, grupo azul). Estas moléculas se prepararon con una doble funcionalidad, ya que la presencia de este ligando terpiridínico permite la formación de compuestos de coordinación con metales como el cobalto para poder preparar una nueva serie de pares redox. Estos pares redox serán estudiados en el capítulo 2.

Adicionalmente, se desarrollaron coadsorbentes diméricos derivados del ácido cólico y el ácido desoxicólico utilizando como puentes derivados de bipiridina en las posiciones 5,5´ y en las posiciones 4,4´ (ver Figura 1.12, grupo rojo y grupo verde respectivamente. Se desarrollaron estas moléculas con el objetivo de suprimir la agregación y recombinación en las celdas a concentraciones mucho más bajas. Esto debido a que la

presencia de dos ácidos biliares por molécula debería cubrir la superficie del semiconductor de manera efectiva, requiriendo menos equivalentes molares de coadsorbente.

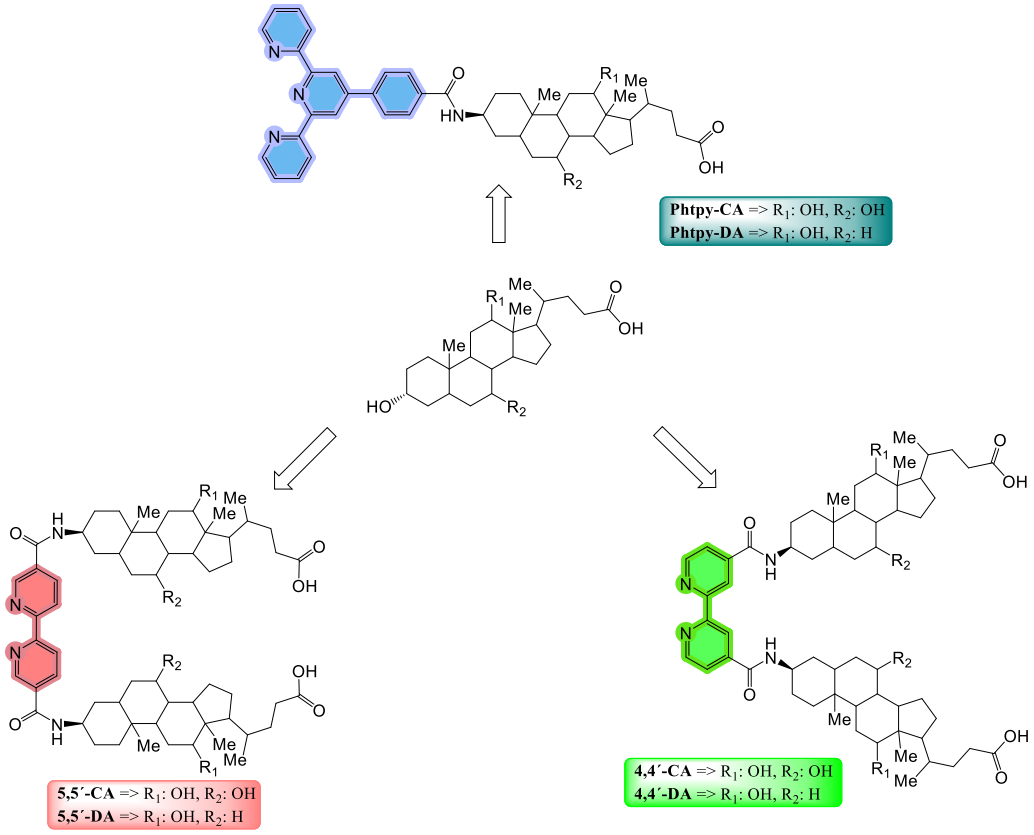


Figura 1. 12. Coadsorbentes modificados de ácido cólico y ácido desoxicólico sintetizados en este trabajo y su respectiva abreviación.

El objetivo de este capítulo es determinar la eficiencia de esta nueva serie de coadsorbentes en las DSSC y evaluar si la inserción de estos grupos polipiridínicos incrementa la eficiencia en comparación a los ácidos biliares libres de modificaciones al incrementar la supresión de la agregación y la recombinación. Adicionalmente, con estos estudios se va a determinar si estos nuevos coadsorbentes derivados de ácido cólico y ácido desoxicólico son capaces de superar la eficiencia del ampliamente utilizado ácido quenodesoxicólico. Esto debido a que, si bien ha sido altamente efectivo en las DSSC, el ácido quenodesoxicólico presenta un costo altamente elevado. Debido a esto, es deseable desarrollar coadsorbentes que presenten eficiencias mejores o cercanas a este ácido biliar con costos de producción más bajos.

1.2. Resultados y discusión

1. Estrategias sintéticas y mecanismos de reacción

Los seis coadsorbentes modificados derivados del ácido cólico y ácido desoxicólico con la bipiridina en las posiciones 4,4´ fueron sintetizados en un total de 4 pasos, mientras que los coadsorbentes con la bipiridina en las posiciones 5.5´ y los coadsorbentes con fenilterpiridina fueron sintetizados en un total de 5 pasos sintéticos.

En esta parte se explican las estrategias sintéticas aplicadas para la obtención de los coadsorbentes sintetizados y también se realiza una discusión de los mecanismos de cada reacción realizada. En el apéndice 1 se detallan los procedimientos experimentales de todas las reacciones discutidas en esta sección.

Ruta sintética de los ácidos biliares modificados

Para obtener los ácidos biliares modificados, se realiza una síntesis de dos pasos que consiste primero en realizar una esterificación de Fischer en la posición 24 y el segundo paso es una conversión del hidroxilo en la posición 3 por una amina con la configuración invertida.

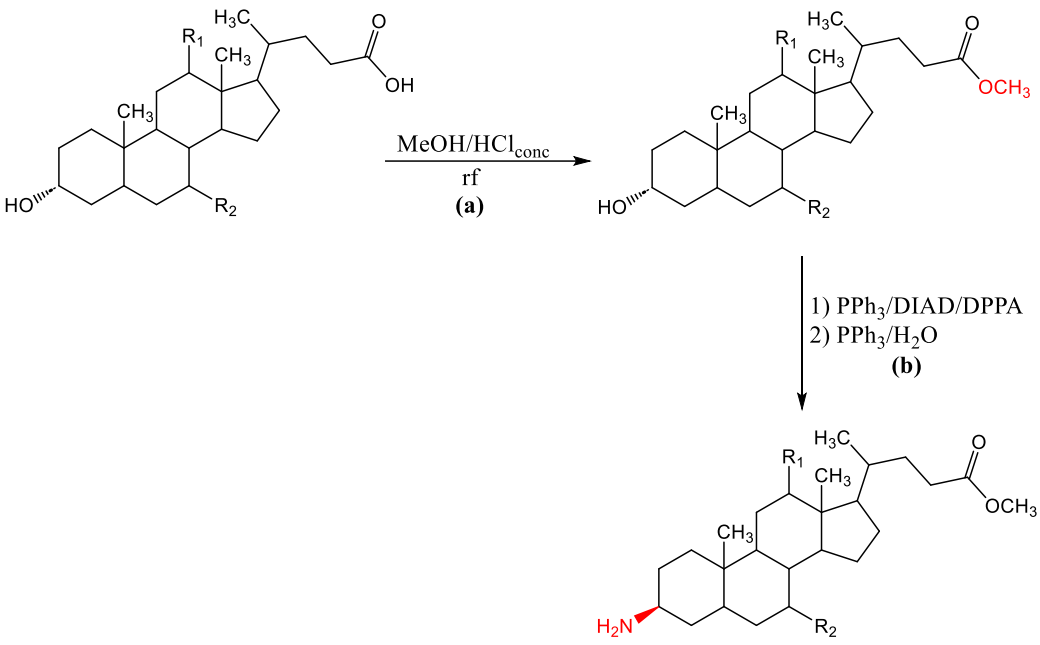


Figura 1. 13. Ruta sintética para la obtención de las aminas biliares modificadas en la posición 3β.

a) Protección de los ácidos biliares por medio de la esterificación de Fischer

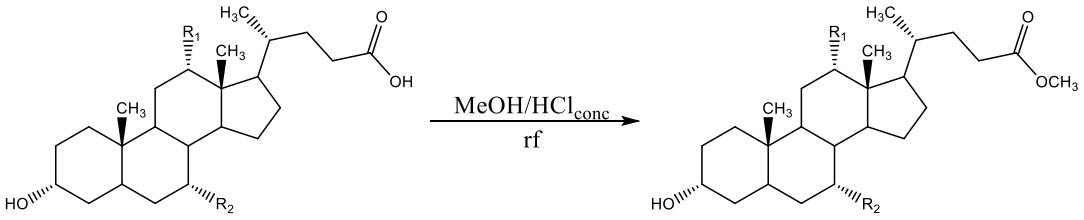


Figura 1. 14. Reacción de esterificación de Fischer para la formación de los ésteres de metilo de los ácidos biliares.

El primer paso de la ruta sintética para obtener los derivados bipiridínicos y terpiridínicos de los ácidos biliares consiste en transformar el ácido carboxílico de la posición 24 en ésteres de metilo. Esta primera transformación es necesaria para que la posterior conversión del hidroxilo en la posición 3 a un grupo amina pueda ocurrir con buenos rendimientos y evitar la formación de productos secundarios.

Para realizar esta transformación, existen múltiples metodologías sintéticas que podrían aplicarse, como por ejemplo reacciones de esterificación con agentes metilantes como: sulfato de dimetilo, diazometano o yodometano en medio básico. Sin embargo, se decidió realizar esta transformación por medio de una esterificación de Fischer debido a su facilidad experimentalmente; no se necesitan reactivos costosos y peligrosos y el proceso de purificación es muy sencillo.

Para realizar la esterificación de Fischer, se prepara una disolución del ácido biliar respectivo en un exceso de metanol y se agrega ácido clorhídrico como catalizador. La mezcla de reacción se refluja por 3 horas y pasado el tiempo, se enfría la mezcla en un congelador por una noche para obtener cristales puros del éster biliar correspondiente con excelentes porcentajes de rendimiento.

El mecanismo de reacción de la esterificación de Fischer comienza con la protonación del ácido carboxilo para hacer que este grupo funcional más susceptible a un ataque nucleofílico. Luego, una molécula de metanol ataca el carbono del ácido carboxílico protonado y forma un intermediario tetraédrico (I), en donde uno de los hidroxilos de dicho intermediario adquiere un átomo de hidrógeno que provenía de la molécula de metanol y se genera un nuevo intermediario tetraédrico (II). Luego el otro hidroxilo de la molécula deslocaliza sus electrones para expulsar agua del intermediario y a su vez, formar un metoxicarbonilo protonado. Por último, el agua sustrae el protón del carbonilo para formar el éster de metilo correspondiente y regenerar los iones hidronio que continúan catalizando la reacción (ver Figura 1.15)[42].

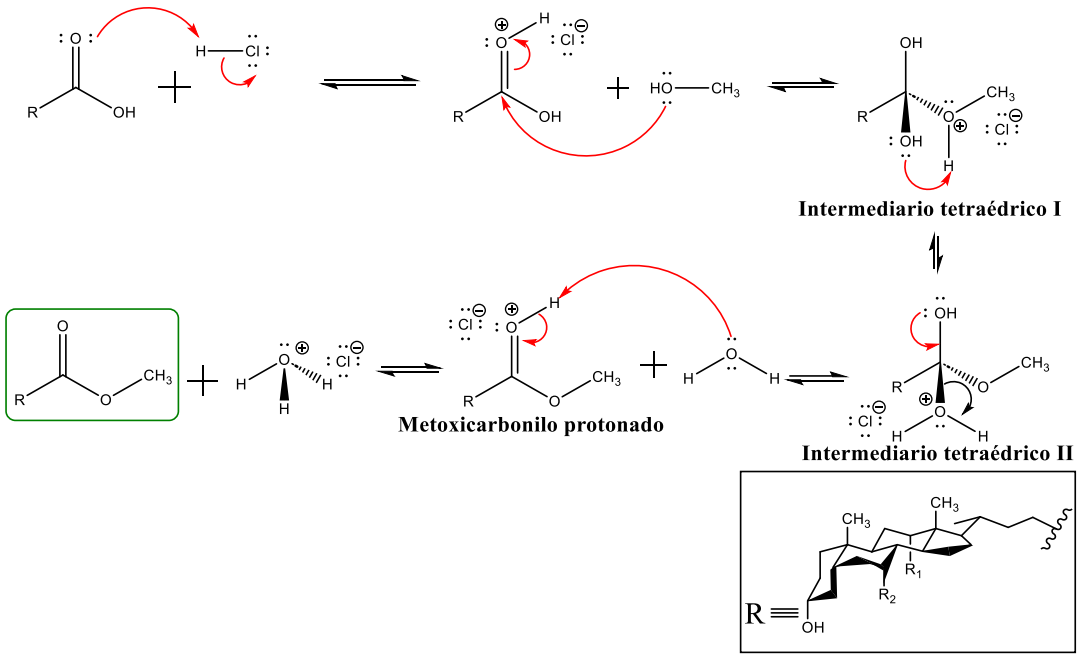


Figura 1. 15. Mecanismo de reacción de la esterificación de Fischer la formación ésteres de metilo de los ácidos biliares[42].

a) Sustitución del grupo hidroxilo alfa en la posición 3 por un grupo amino beta

El segundo paso sintético de la modificación de los ácidos biliares consiste en realizar una sustitución del hidroxilo alfa en la posición 3 por un grupo amino con configuración beta. Existen múltiples estrategias sintéticas que permitirían obtener el producto deseado, pero la clave de esta transformación radica en utilizar un nucleófilo apropiado para invertir la configuración del carbono 3 por medio de una sustitución nucleofílica y después transformar el nucleófilo en un grupo amino.

Anelli reportó una metodología que permite realizar la inversión de la configuración del carbono 3 y posterior conversión a un grupo amino por medio de una transformación one-pot[34]. El primer paso consiste en invertir la configuración del carbono 3 por medio de la inserción de un grupo azida usando la reacción de Mitsunobu. Como fuente de iones azida se utiliza la difenilfosforazida (DPPA) y para poder garantizar la salida del hidroxilo en esta reacción de sustitución, se utiliza una mezcla de trifenilfosfina (PPh_3) y diisopropil

azodicarboxilato (DIAD) y como fuente de iones azida, se utiliza la difenilfosforazida (DPPA) que es considerablemente más segura que las sales inorgánicas de azida. Seguidamente, para transformar el grupo azida a un grupo amino, existen distintas reacciones que se podrían utilizar, como la hidrogenación catalítica o la reducción con $LiAlH_4$. Sin embargo, utilizar estas reacciones para realizar dicha transformación sería contraproducente porque las reacciones de hidrogenación pueden ser peligrosas si el sistema no se desoxigena apropiadamente y el $LiAlH_4$ podría reducir el éster del ácido biliar a un alcohol primario. Afortunadamente, existe una alternativa para realizar esta transformación que consiste en realizar una reacción de Staudinger; esta reacción puede transformar azidas a aminas utilizando reactivos comunes y no peligrosos como PPh_3 y agua (ver Figura 1.16)[34].

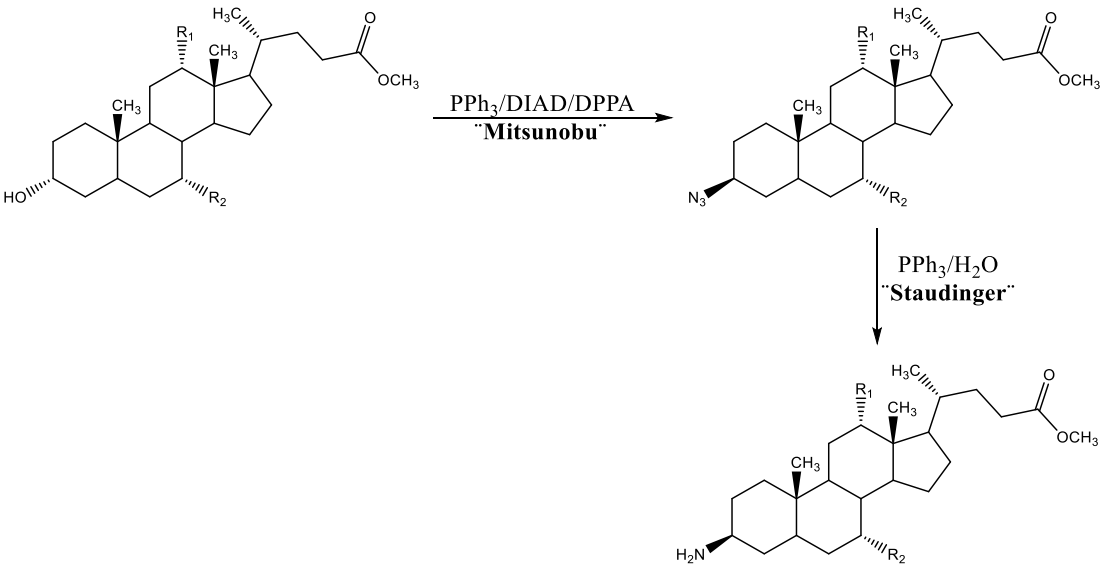


Figura 1. 16. Formación de las 3β-aminas de los ácidos biliares protegidos por medio de la conversión one-pot usando la reacción de Mitsunobu y la reacción de Staudinger.

El mecanismo de la reacción de Mitsunobu empieza con la trifenilfosfina atacando uno de los átomos de nitrógeno del DIAD para generar un aducto zwitteriónico. El átomo de nitrógeno cargado negativamente del aducto ataca el átomo de fósforo de la DPPA para generar un intermediario bipiramidal trigonal, que puede regenerar el enlace doble P=O y liberar iones azida en el proceso. Posteriormente, el hidroxilo del carbono 3 del ácido biliar ataca un catión fosfonio para generar un complejo entre el ácido biliar y trifenilfosfina y a su vez, se genera un intermediario con carga negativa que desprotona

el complejo ácido biliar-trifenilfosfina. En este punto, el hidroxilo del carbono 3 se encuentra activado para que los iones azida lleven a cabo una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular y generar el ácido biliar con un grupo azida en la posición 3 con la configuración invertida y óxido de trifenilfosfina como subproducto (ver Figura 1.17)[42,43].

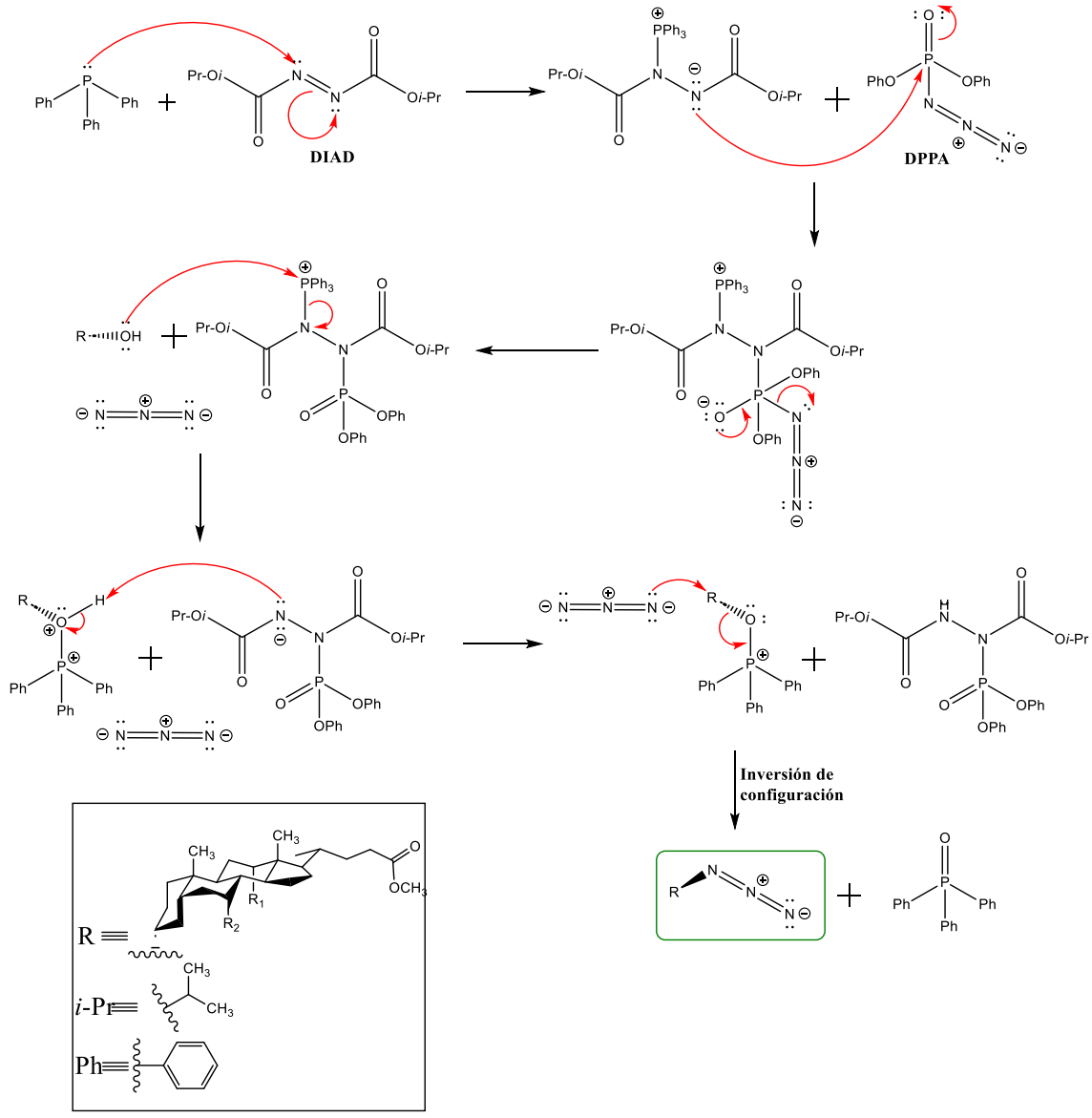


Figura 1. 17. Mecanismo de reacción de la reacción de Mitsunobu para la sustitución del hidroxilo alfa en la posición 3 por un grupo azida con configuración beta[42,43].

Una vez que se formó el derivado de azida, ocurre la reacción de Staudinger que comienza con el ataque de la trifenilfosfina a uno de los átomos de nitrógeno de la azida para generar una fosfazida. Este intermediario puede llevar a cabo una reacción de ciclación para generar un intermediario cíclico de 4 miembros que puede liberar nitrógeno molecular para generar un intermediario tipo iminofosforano. Posteriormente, al adicionar agua a la reacción, esta molécula se enlaza al átomo de fósforo del iminofosforano y ocurren múltiples transferencias de hidrógeno hacia el átomo de nitrógeno que permiten obtener la amina primaria como producto final y óxido de trifenilfosfina como subproducto (ver Figura 1.18)[42,44].

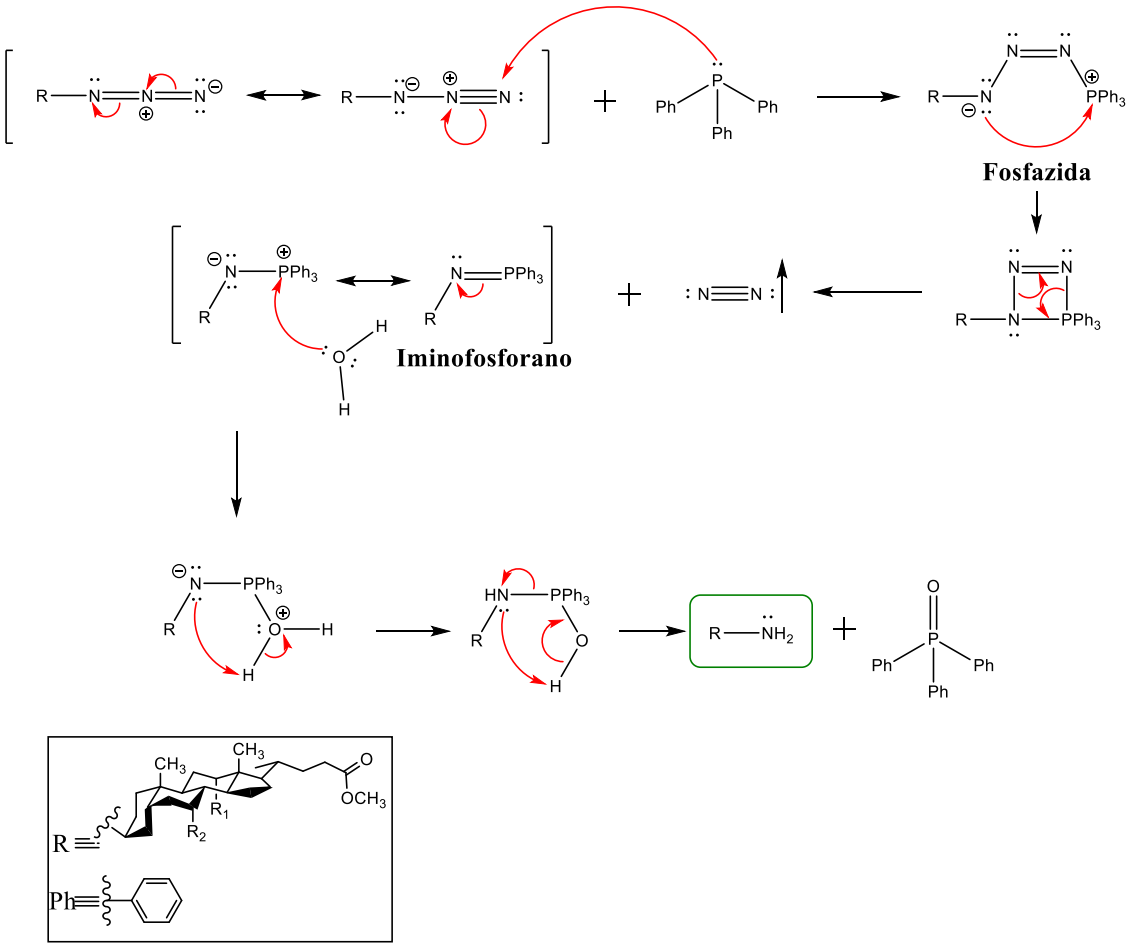


Figura 1. 18. Mecanismo de reacción de la reacción de Staudinger para la reducción del grupo azida y la formación de las 3β-aminas de los ácidos biliares protegidos[42,44].

A pesar de que esta metodología permite obtener exitosamente las aminas de los ácidos biliares, presenta una serie de limitaciones e inconvenientes. Este método suele tener porcentajes de rendimiento muy bajos, aproximadamente entre 30-40% y esto se debe a que la reacción de Staudinger no suele ocurrir en su totalidad, esto debido a que el intermediario iminofosforano es relativamente resistente a la hidrólisis para formar la amina primaria. La reacción de Mitsunobu por otro lado sí suele ocurrir en su totalidad porque se agrega un exceso de trifenilfosfina y DIAD, pero esto genera otro inconveniente que sería la purificación del producto final. Al agregar un exceso de estos reactivos para garantizar la conversión completa del reactivo de partida, se genera una gran cantidad de impurezas, siendo la más significativa el óxido de trifenilfosfina. Este exceso de impurezas en la mezcla de reacción hace que sea necesario realizar una exhaustiva cromatografía de columna con eluyentes de distintas polaridades para purificar el producto. Sin embargo, después de todo este proceso de purificación, el producto final siempre suele contener cierta cantidad de óxido de trifenilfosfina, por lo cual en ocasiones es necesario realizar una segunda cromatografía de columna para poder garantizar una pureza aceptable para el producto final.

Debido a estos problemas que presenta la metodología anterior, Anelli desarrolló una nueva estrategia sintética que permite obtener las aminas de los ácidos biliares con mejores rendimientos de reacción y purezas mucho más elevadas. Este método consiste en utilizar ftalimida como un sintón para introducir un grupo amino en vez de utilizar iones azida. Por medio de una transformación one-pot, la ftalimida se introduce en la molécula usando una reacción de Mitsunobu y después se realiza una reducción con borohidruro para aislar un derivado biliar con un grupo 2-(hidroximetil)benzamida en la posición 3. Posteriormente, este compuesto es sometido a una alcohólisis ácida para remover el derivado de benzamida y obtener el derivado biliar con un grupo amino en la posición 3 (ver Figura 1.19)[35].

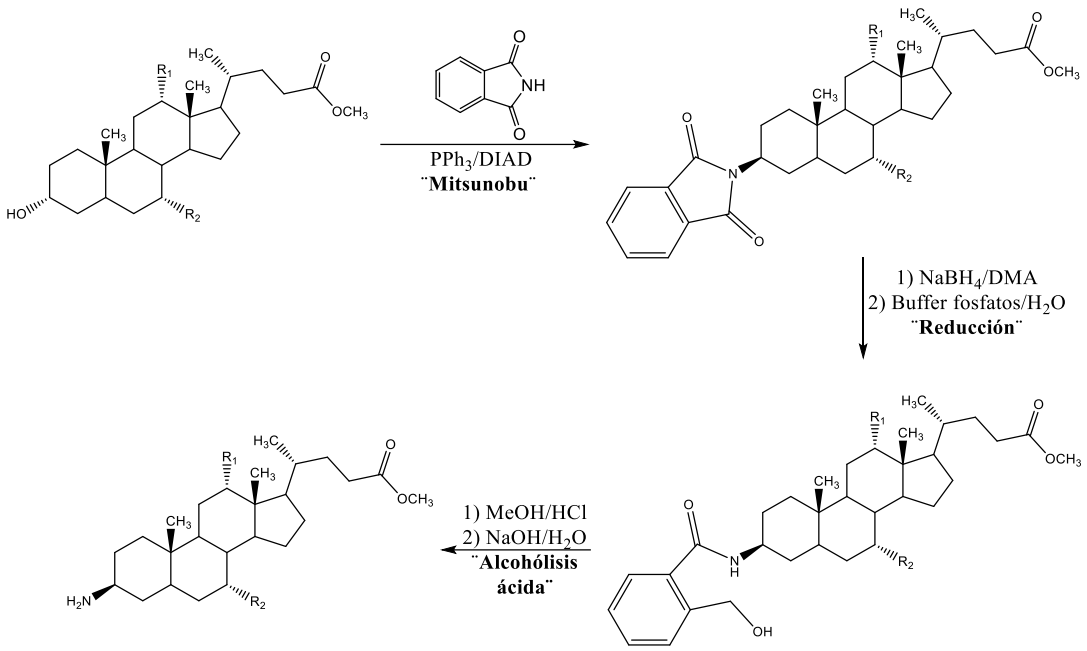


Figura 1. 19. Método alternativo para la formación de las 3b-aminas de los ácidos biliares protegidos.

En este método alternativo, la reacción de Mitsunobu empieza cuando la trifenilfosfina ataca uno de los nitrógenos del DIAD y genera el intermediario zwitteriónico. En este intermediario, el nitrógeno cargado negativamente se lleva el hidrógeno ácido de la ftalimida y se genera el anión ftalimiduro que va a actuar posteriormente como nucleófilo. Después, el alcohol ataca el fosfonio del intermediario derivado de hidrazina y esto permite que el alcohol se transforme en un intermediario activado. Posteriormente, dicho intermediario es atacado por el ftalimiduro por medio de una reacción de Sn2 para generar el producto derivado de ftalimida con configuración invertida y óxido de trifenilfosfina como producto secundario[42,43].

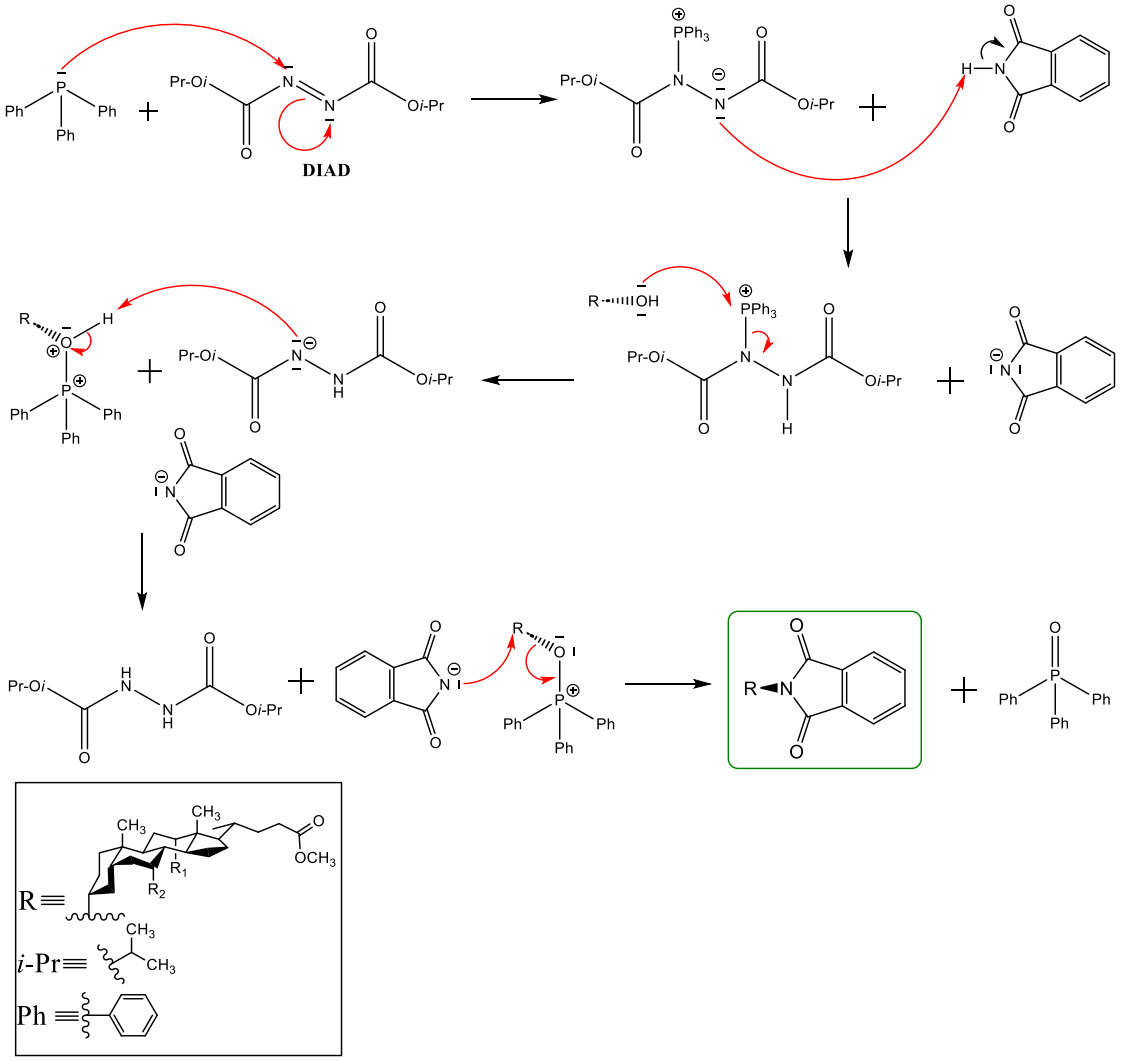


Figura 1. 20. Mecanismo de la reacción de Mitsunobu para la inserción del grupo ftalimida en la posición 3 de los ácidos biliares[42,43].

Una vez que la reacción de Mitsunobu concluyó, se prosigue con la reducción del grupo ftalimida. El mecanismo de esta reacción comienza con uno de los hidruros del $NaBH_4$ reduciendo uno de los carbonilos de la ftalimida por medio de una reacción similar a una adición-eliminación para generar un intermediario con un grupo aldehído y una amida. Posteriormente, el aldehído puede recibir otro hidruro por parte de otro equivalente de $NaBH_4$ para generar un ion alcóxido que es protonado por los iones dihidrógenofosfato para generar el producto reducido (ver Figura 1.21).

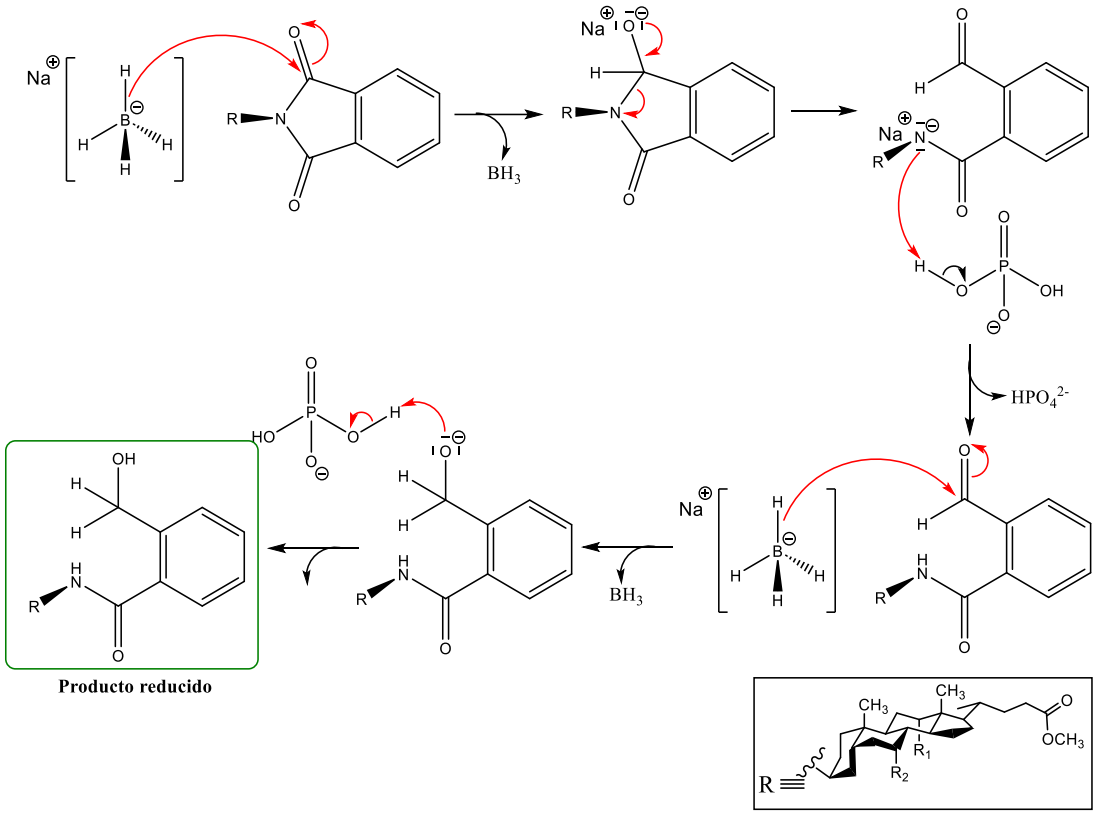


Figura 1. 21. Mecanismo de reacción de la reducción del derivado de ftalimida con $NaBH_4$ [35].

La ventaja de esta metodología sobre el método convencional radica en la pureza que tiene el producto reducido una vez que es aislado. En la reacción de Mitsunobu y la reducción con $NaBH_4$ se utiliza dimetilacetamida (DMA) como disolvente y este tiene la capacidad de mantener disueltas todas las impurezas generadas en el proceso mientras que el producto de interés precipita exclusivamente al final de la transformación. Por lo cual, con esta metodología no es necesario realizar ninguna cromatografía de columna o algún otro tipo de purificación adicional porque el óxido de trifenilfosfina y el resto de impurezas permanecen disueltos en el disolvente. Además, las dos reacciones que se realizan presentan rendimientos considerablemente más altos que los obtenidos con el método original, ya que los productos se obtienen con rendimientos mayores al 80%.

Una vez aislado el producto reducido, se procede a realizar la alcohólisis ácida. El mecanismo comienza con la protonación del átomo de oxígeno de la amida, esto vuelve a este grupo funcional más susceptible a un ataque nucleofílico. Luego, una molécula de

metanol realiza una reacción de adición-eliminación sobre la amida para formar una molécula de 2-(hidroximetil)benzoato de metilo protonado y generar la amina biliar. La amina biliar se encarga de sustraer el hidrógeno ácido del éster protonado y se genera una sal de amonio del derivado biliar, que posteriormente es neutralizada por hidróxido de sodio para generar el producto final (ver Figura 1.22)[42].

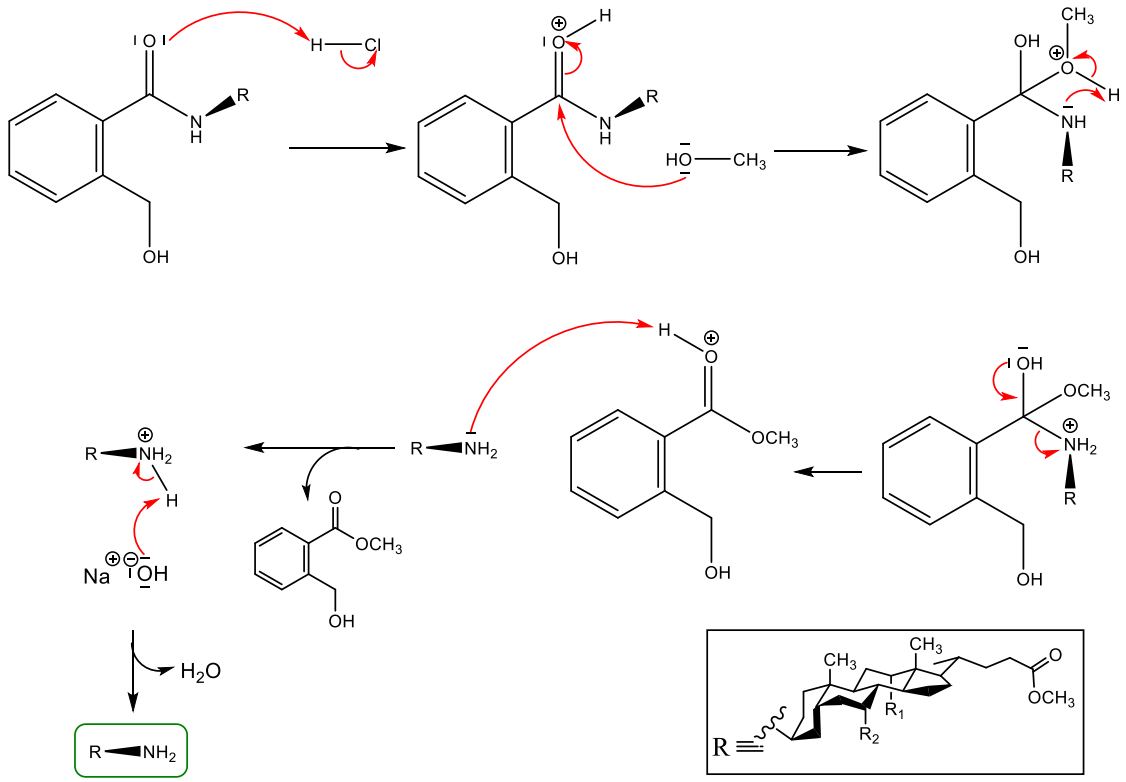


Figura 1. 22. Mecanismo de reacción de la alcohólisis ácida del derivado de ftalimida para la obtención de la amina biliar[42].

Este último paso ocurre con un porcentaje de rendimiento bastante bueno (mayor al 80%) y el producto final se puede aislar con una pureza muy elevada, debido a que el 2-(hidroximetil)benzoato de metilo permanece disuelto mientras que la amina biliar precipita de la mezcla de reacción.

Desafortunadamente, se ha observado que esta metodología solamente sirve para preparar la amina biliar del ácido desoxicólico. Se intentó aplicar este método con el ácido cólico, quenodesoxicólico y litocólico, pero los resultados no fueron satisfactorios, ya que con algunos ácidos biliares no ocurrió la reducción con $NaBH_4$, por lo cual no se pudo realizar la posterior reacción de alcohólisis.

Con otros ácidos biliares como el ácido litocólico, apenas ocurre la reacción de Mitsunobu y la ftalimida se enlaza a la molécula, el producto precipita y deja de ser soluble en DMA, por lo cual no se pueden realizar el resto de las reacciones. También con otros ácidos biliares se observó que los porcentajes de rendimiento simplemente era muy bajo como para continuar con este método.

Es posible optimizar el método y volverlo viable realizando cambios como: disolventes, condiciones de pH, temperatura, entre otros; pero actualmente este método es eficiente para sintetizar exclusivamente la amina biliar del ácido desoxicólico.

Ruta sintética de los coadsorbentes bipiridínicos

Una vez obtenidos los ácidos biliares modificados, el siguiente paso consiste en acoplar el derivado de bipiridina correspondiente por medio de una reacción de adición-eliminación con el cloruro de ácido apropiado y el paso final consiste realizar una hidrólisis básica para regenerar los ácidos carboxílicos en las posiciones 24.

Para sintetizar los coadsorbentes con la bipiridina en las posiciones 5,5´, se realizó una reacción de oxidación previa para obtener el diácido carboxílico necesario.

La ruta sintética para la obtención de los coadsorbentes bipiridínicos se muestra en las siguientes figuras.

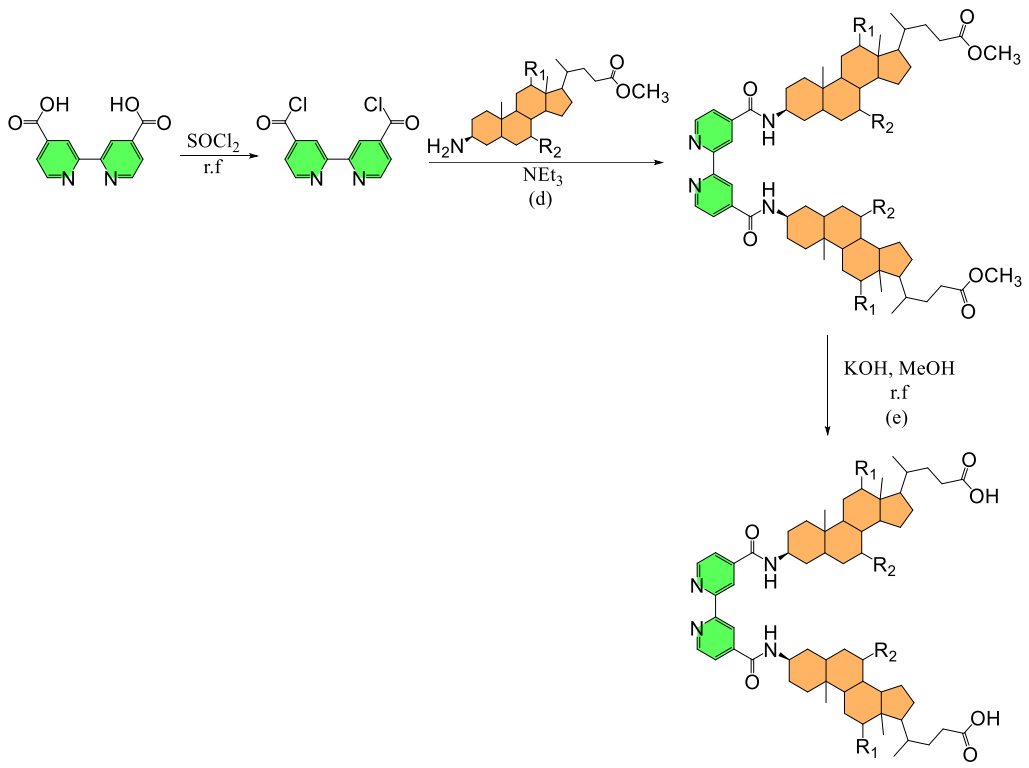


Figura 1. 23. Esquema de las rutas sintéticas para la obtención para los coadsorbentes 4,4´-bipiridínicos.

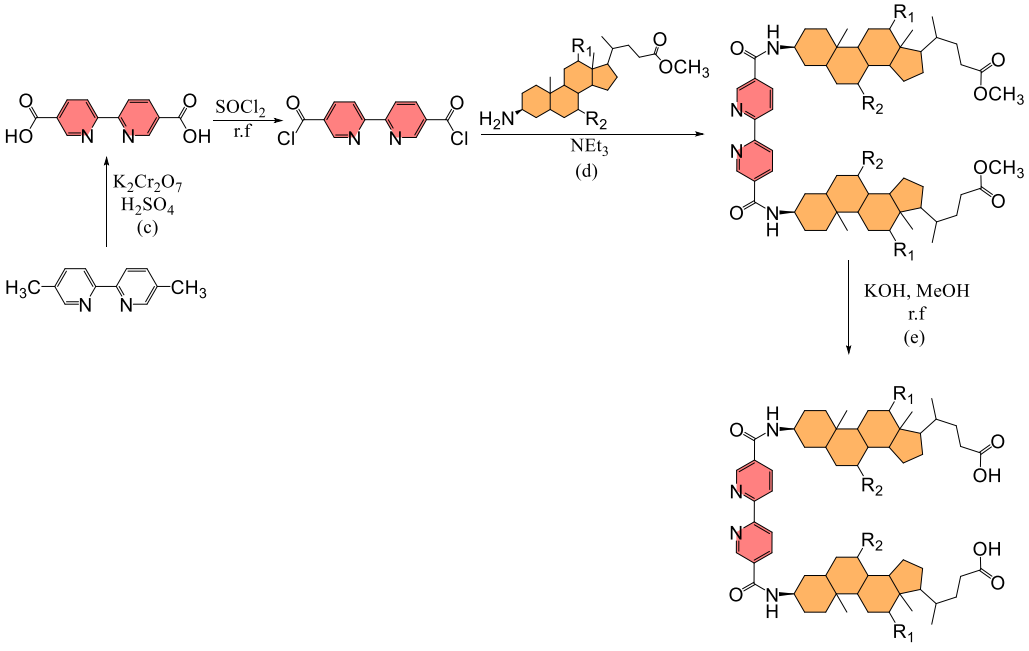


Figura 1. 24. Esquema de las rutas sintéticas para la obtención para los coadsorbentes 5,5´-bipiridínicos.

b) Oxidación de las cadenas laterales de la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina para la obtención del ácido 2,2'-bipiridin-5,5'-dicarboxílico

Para sintetizar los coadsorbentes con la bipiridina en las posiciones 5,5´; se tuvo que sintetizar el ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico

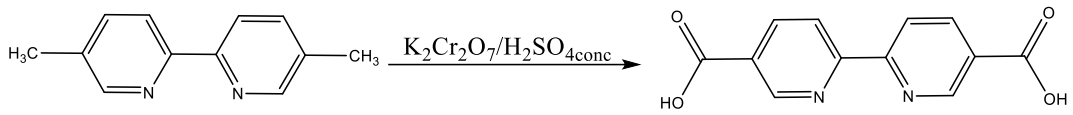


Figura 1. 25. Reacción de oxidación de cadenas laterales para la obtención del ácido 2,2´-bipiridin-5,5-dicarboxílico.

Para poder obtener este compuesto dicarboxílico, se partió del precursor llamado 5,5´-dimetil-2,2´-bipiridina. Este precursor puede transformarse fácilmente en el ácido dicarboxílico deseado, ya que se puede oxidar los grupos metilos del precursor a grupos carboxilo con una reacción llamada oxidación de cadenas laterales[42].

En esta reacción, se utiliza un agente oxidante fuerte como dicromato de sodio en ácido sulfúrico (reactivo de Jones) o permanganato de potasio en medio básico, para poder transformar cadenas alquílicas enlazada a moléculas aromáticas en ácidos carboxílicos. Estos compuestos químicos tienen tanto poder oxidativo, que pueden oxidar cualquier cadena alquílica que se encuentre enlazada al anillo aromático, siempre y cuando la cadena tenga hidrógenos alfa en su estructura; si la cadena no posee hidrógenos alfa, dicha cadena permanece intacta y no reacciona con el agente oxidante.

El mecanismo de esta reacción no se conoce con certeza, pero se cree que esta reacción procede por medio de la formación de radicales, debido a que los grupos aromáticos podrían estabilizar dichos radicales y permitir la inserción de átomos de oxígeno. Además, esto también explica porque es necesario la presencia de hidrógenos alfa para que la reacción ocurra, ya que, al remover este hidrógeno, se puede formar el radical bencilo, mientras que si hubiera cadenas sin hidrógenos alfa como el grupo ter-butilo, no se puede formar dicho radical.

Experimentalmente, la oxidación de la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina con el reactivo de Jones demostró ser un excelente método para obtener el ácido 2,2'-bipiridin-5,5'-dicarboxílico en un 91% de rendimiento y con una pureza altamente elevada. En esta transformación en específico, se puede agregar un exceso de agente oxidante para garantizar la oxidación completa de los grupos metilos y sin que exista el riesgo de generar productos secundarios. La única desventaja que presenta esta reacción es la generación excesiva de sales de cromo(III), que pueden complicar levemente el proceso de purificación. Sin embargo, se observó que neutralizar la mezcla de reacción con una disolución de hidróxido de sodio para precipitar las sales de Cr(III) y posteriormente acidificar la mezcla hasta un pH menor a 4, permitió obtener el producto final con una pureza excepcional.

c) Acoplamiento de los derivados de bipiridina con los ácidos biliares modificados

Una vez que los derivados dicarboxílicos de bipiridina y los ácidos biliares se encuentran disponibles, el siguiente paso de la ruta sintética consiste en realizar una reacción de acoplamiento para unir las dos moléculas por medio de la formación de un enlace amida.

Existen múltiples agentes de acoplamiento que podrían utilizarse, como por ejemplo: DCC con NHS, HBTU con DIPEA, EDC, entre otros. A pesar de que todos los agentes mencionados son excelentes para realizar acoplamientos, se decidió realizar este paso sintético utilizando cloruro de tionilo debido a que los acoplamientos con este reactivo suelen ser más fáciles de purificar y también estas reacciones suelen ocurrir con porcentajes de rendimiento decentes[42].

Para realizar el acoplamiento, el derivado de bipiridina se pone a reaccionar con el cloruro de tionilo para formar un dicloruro de ácido que posteriormente reacciona con el ácido biliar modificado para generar el producto de acoplamiento (ver Figura 1.26).

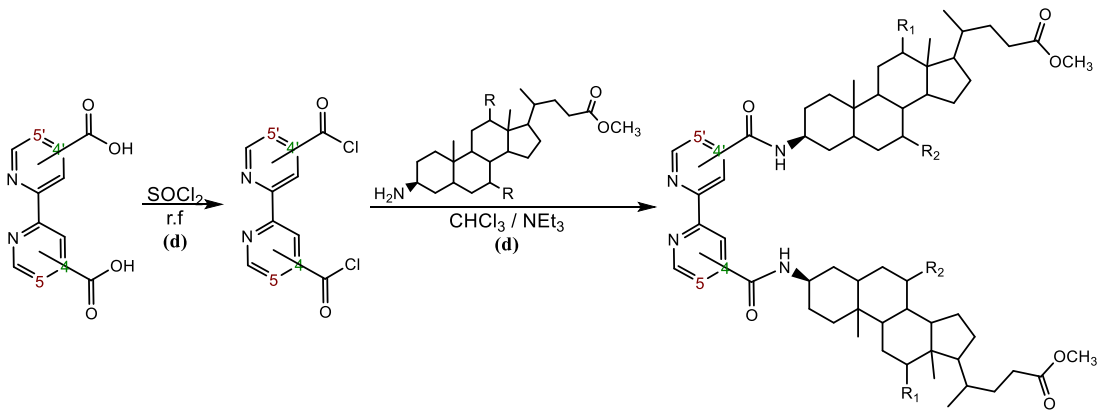


Figura 1. 26. Reacción de acoplamiento entre los dicloruros de ácido de los derivados de bipiridina con los ácidos biliares modificados.

El mecanismo de reacción para la formación del dicloruro de ácido comienza con el ácido carboxílico atacando el cloruro de tionilo para formar un enlace O-S y a su vez un cloruro sale de la molécula para desprotonar el derivado carboxílico y generar ácido clorhídrico. Apenas se forma el HCl, el derivado de ácido se protona y se vuelve susceptible a un ataque nucleofílico, por lo cual el átomo de cloro forma un enlace con el derivado de ácido para generar un intermediario tetraédrico que lleva a cabo un reordenamiento para generar un cloruro de ácido y liberar dióxido de azufre y cloruro de hidrógeno. Todo esto vuelve a ocurrir una segunda vez para transformar el ácido carboxílico restante en otro cloruro de ácido (ver Figura 1.27)[42].

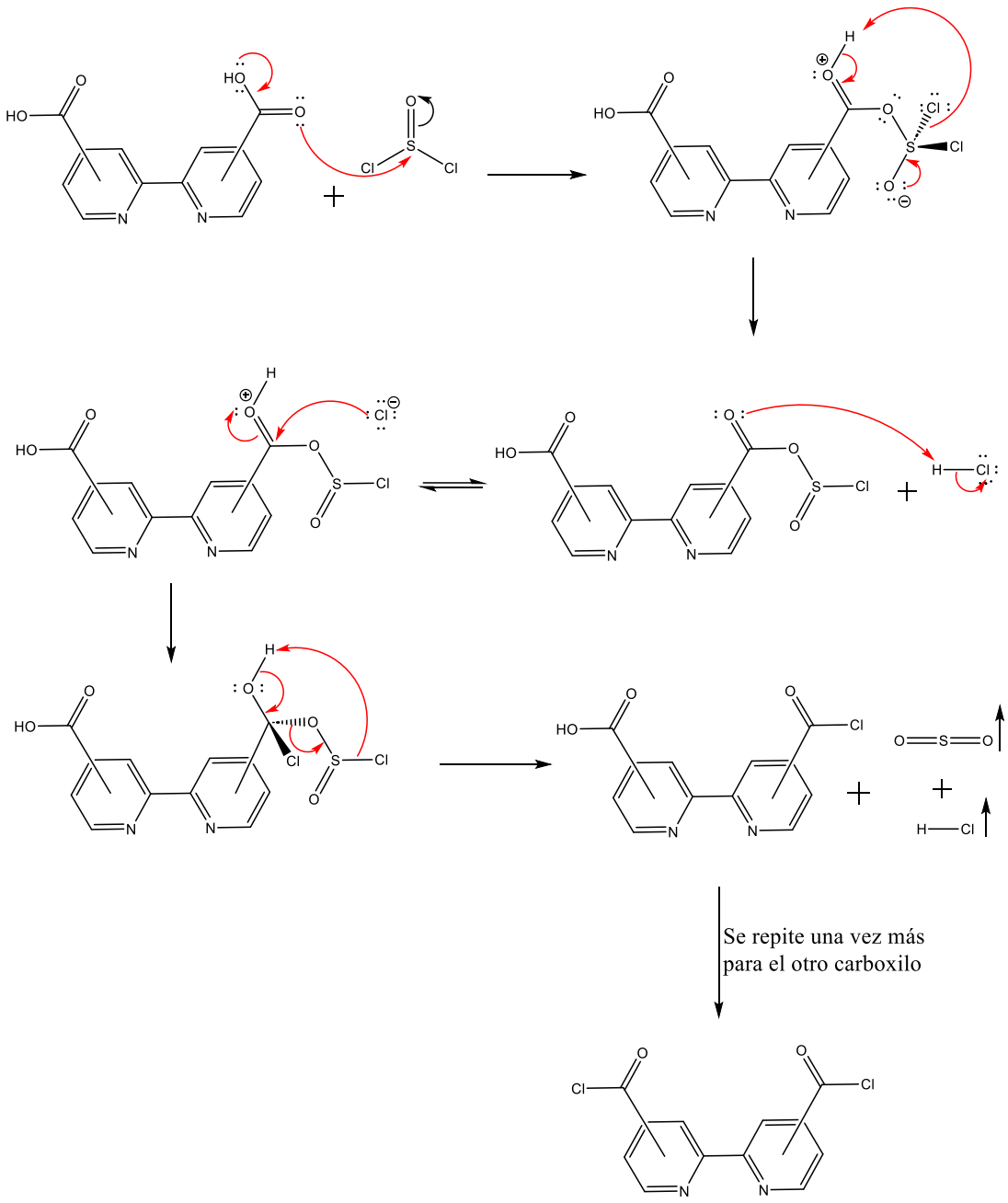


Figura 1. 27. Mecanismo de reacción para la formación de los dicloruros de ácido de los derivados de bipiridina[42].

Una vez formado el dicloruro de ácido, la amina del ácido biliar modificado ataca a dicho compuesto para generar un intermediario tetraédrico, este intermediario regenera el enlace doble y el átomo de cloro sale de la molécula para generar un grupo tipo amida protonado. Debido a que esta reacción se lleva a cabo utilizando condiciones Schotten-

Baumann, se utiliza una amina terciaria como la trietilamina (TEA) para favorecer la reacción de acoplamiento, ya que la TEA desprotona el átomo de nitrógeno para formar el grupo amida y así se garantiza que todos los equivalentes molares de amina biliar van a ser utilizados para acoplarse a la bipiridina y no van a actuar como base. Posteriormente, todo este mecanismo se repite una vez más para transformar el cloruro de ácido restante en una amida y generar el producto deseado (ver Figura 1.28)[42].

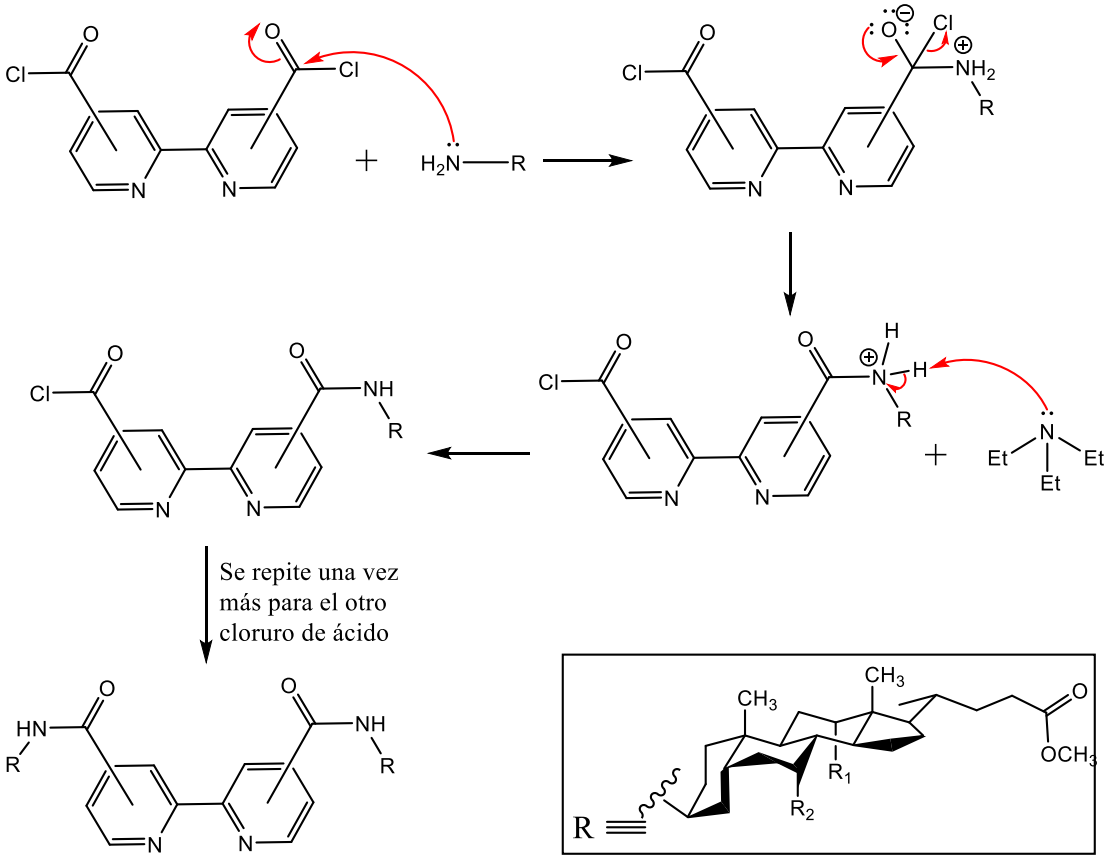


Figura 1. 28. Mecanismo de reacción del acoplamiento entre los derivados de bipiridina[42].

Este método demostró ser bastante efectivo para sintetizar los coadsorbentes diméricos, ya que los porcentajes de rendimiento se encuentran entre 50-70% y las purezas obtenidas son elevadas, ya que los productos son purificados por cromatografía de columna. Primero se hace un barrido con una fase de polaridad intermedia de diclorometano/acetato de etilo (7:3) para eliminar el óxido de trifenilfosfina si es que se encuentra presente en la reacción y luego se usa una fase móvil de mayor polaridad de

diclorometano/acetato de etilo/metanol (7:2:1) para eluir únicamente los productos de interés.

d) Hidrólisis ácida de los ésteres biliares para la formación de los ácidos carboxílicos en la posición 24

El último paso de la ruta sintética consiste en realizar una hidrólisis básica para transformar los ésteres de la posición 24 en ácidos carboxílicos (ver Figura 1.29). Esta reacción se realiza en medio básico, ya que los enlaces amida son estables en presencia de medios fuertemente básicos y lo único que se puede hidrolizar en la molécula sería los ésteres; esta reacción no se debe realizar en medio ácido porque de esa forma existe el riesgo de que el enlace amida se hidrolice.

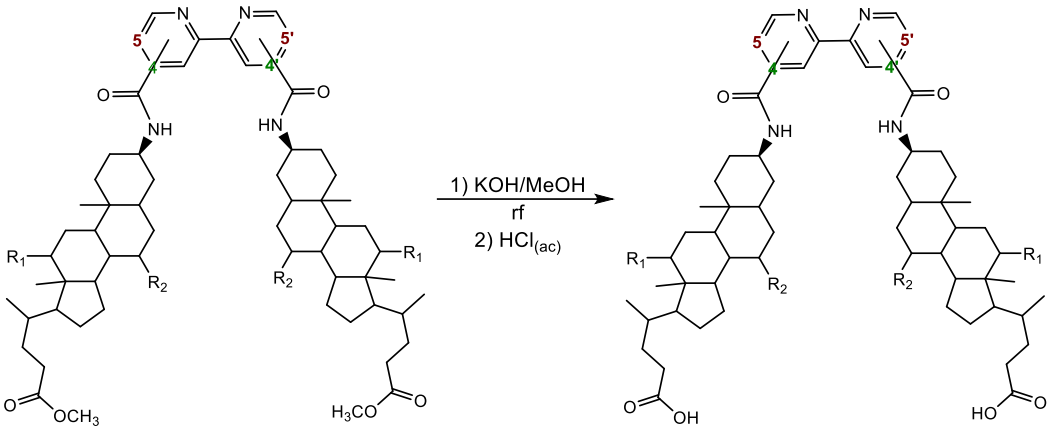


Figura 1. 29. Hidrólisis básica para la obtención de los coadsorbentes derivados de bipiridina.

El mecanismo de reacción de la hidrólisis comienza con los iones hidróxido atacando los grupos éster de la molécula para generar un intermediario tetraédrico. Este intermediario realiza una eliminación para generar un ácido carboxílico e iones metóxido; estos iones actúan como bases y desprotonan al ácido carboxílico para formar un carboxilato de potasio y metanol. Cuando la reacción en medio básico se termina, se agrega ácido clorhídrico concentrado a la mezcla de reacción para protonar los carboxilatos y formar los coadsorbentes bipiridínicos como producto final[42].

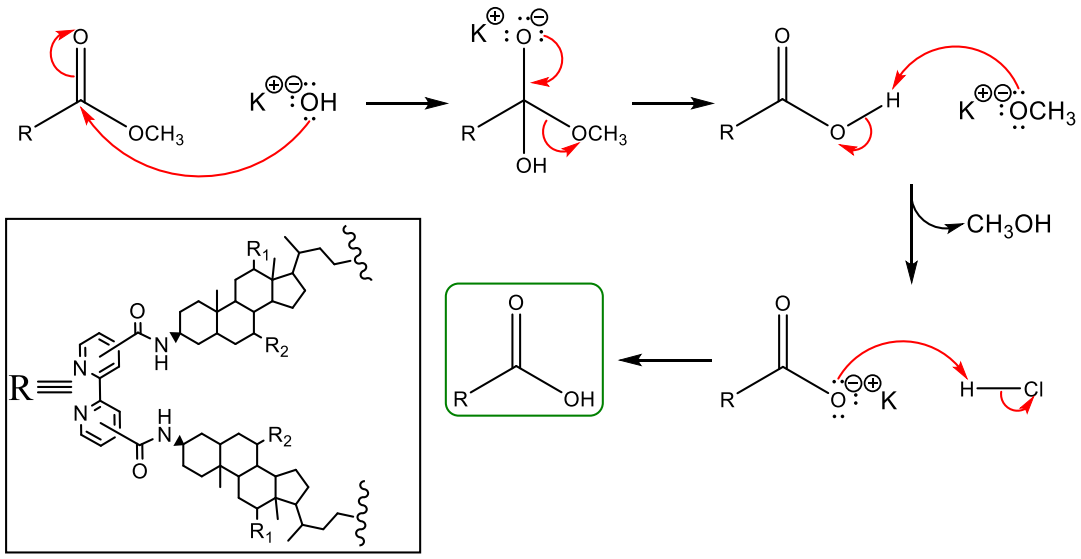


Figura 1. 30. Mecanismo de reacción de la hidrólisis básica de los ésteres en la posición 24 [42].

<u>Eficiencia de la ruta sintética de los coadsorbentes bipiridínicos</u>

En la tabla 1.1, se pueden observar los porcentajes de rendimiento de todas las reacciones realizadas para la obtención de los coadsorbentes bipiridínicos, así como el rendimiento total de cada uno de estos compuestos. Este método sintético permite la obtención de los compuestos deseados con porcentajes de rendimiento que van desde 8,82% a 15,4%; estos rendimientos son considerablemente bajos debido a que la inserción de la amina en el carbono 3 de los ácidos biliares es una reacción que presentó rendimientos no deseables. Es posible obtener rendimientos de reacción más altos para los compuestos derivados del ácido desoxicólico si se utiliza el método alternativo de Anelli para formar las aminas en la posición 3β, ya que esta reacción presenta un rendimiento mucho mayor que el método convencional que se utilizó para la síntesis de estos coadsorbentes.

Adicionalmente, las reacciones de acoplamiento entre las bipiridinas y las aminas biliares disminuyen en cierta medida el rendimiento total de la síntesis, ya que estas reacciones ocurren con rendimiento alrededor de 60%. El resto de las reacciones de la síntesis se dan de forma muy eficiente ya que estas ocurren con rendimientos de 90% aproximadamente.

Tabla 1. 1. Porcentajes de rendimiento de las reacciones de la ruta sintética para la obtención de los coadsorbentes bipiridínicos.

Paso sintético	4,4´-CA	4,4´-DA	5,5´-CA	5,5´-DA
	% Rendimiento	% Rendimiento	% Rendimiento	% Rendimiento
Esterificación de Fischer	92,0	76,0	92,0	76,0
Inserción amina (Mitsunobu-Staudinger)	30,6	25,4	30,6	25,4
Oxidación 5,5´-bipiridina	-	-	91,0	91,0
Acoplamiento bipiridina-amina biliar	57,1	51,8	66,7	72,4
Hidrólisis ésteres	91,5	88,2	90,1	97,6
Rendimiento global	**14,7**	**8,82**	**15,4**	**12,4**

Ruta sintética de los coadsorbentes terpiridínicos

La síntesis de los coadsorbentes derivados de terpiridina comienza con la preparación del derivado de fenilterpiridina a utilizar por medio de una reacción de condensación. Seguidamente, se siguen los mismos pasos sintéticos que se realizaron para los coadsorbentes bipiridínicos; se realiza un acoplamiento entre la amina biliar y el cloruro de ácido de la fenilterpiridina y después se realiza una reacción de hidrólisis básica para obtener de nuevo el ácido carboxílico de la posición 24.

La ruta sintética para la obtención de los coadsorbentes terpiridínicos se muestra en la siguiente figura.

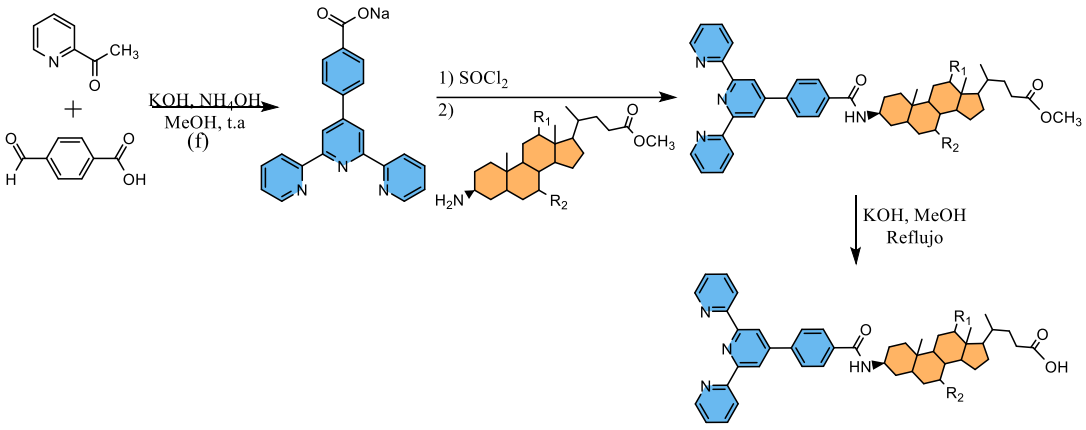


Figura 1. 31. Esquema de la ruta sintética para la obtención de los coadsorbentes terpiridínicos.

e) Condensación de Khrönke para la obtención del ácido 4-(terpiridil)benzoico

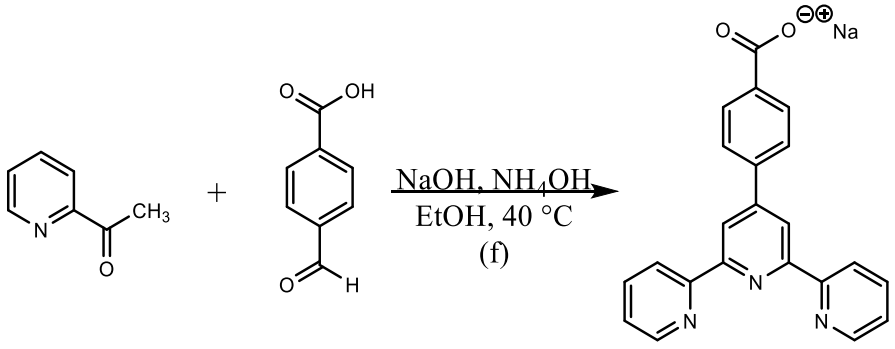


Figura 1. 32. Reacción de condensación de Khrönke para la obtención del ácido 4-(terpiridil)benzoico.

El primer paso de los coadsorbentes terpiridínicos consiste en sintetizar el derivado de terpiridina apropiado para después poder acoplarlo a la amina biliar. Para sintetizar terpiridinas, existen múltiples metodologías que se pueden llevar a cabo.

Una forma muy eficiente para poder sintetizar este tipo de compuestos consiste en realizar acoplamientos cruzados como Stille o Suzuki con derivados funcionalizados de piridina en las posiciones 2 y 6. Estos métodos son altamente efectivos para introducir dos moléculas de piridina en las posiciones deseadas ya que estas reacciones son altamente efectivas y además los porcentajes de rendimiento suelen ser considerablemente altos.

Sin embargo, a pesar de su eficiencia, estas reacciones necesitan reactivos sensibles y peligrosos como compuestos de alquillitio para poder generar los compuestos organometálicos necesarios para llevar a cabo el acoplamiento como los estananos (Stille) o ácidos borónicos (Suzuki)[45].

Existe otra alternativa sintética más conveniente para la síntesis de terpiridinas conocida como la reacción de condensación de Khrönke. Este método originalmente fue desarrollado para la síntesis de piridinas sustituidas en las posiciones 2, 4 y 6; por medio de la reacción entre una α-piridiniometilcetona, un carbonilo α,β-insaturado (también conocido como una chalcona) y una fuente de amoniaco como acetato de amonio. En este método, la α-piridiniometilcetona se desprotona en presencia de una base apropiada para formar un enolato que atacará a la chalcona por medio de una adición de Michael para generar un compuesto 1,5-dicarbonílico. Este compuesto posteriormente reacciona con amoniaco por medio de reacciones de condensación para poder generar un nuevo anillo de piridina[45].

A pesar de que este método brinda una alternativa para la síntesis de terpiridinas, se exploraron otras posibilidades para la síntesis de estos compuestos, ya que los reactivos necesarios para esta metodología tenían que ser preparados previamente. Para preparar la α-piridiniometilcetona, habría poner a reaccionar la α-yodometilcetona correspondiente con piridina para generar el producto por medio de una Sn2. Para preparar la chalcona, sería necesario realizar una reacción de condensación aldólica entre una acetilpiridina y el aldehído respectivo con el grupo que se desea tener en la posición 4 del nuevo anillo de piridina (ver Figura 1.33)[45].

Afortunadamente, se descubrió una metodología ¨one-pot¨ más sencilla que permite la obtención de terpiridinas a partir de reactivos que no necesitan ninguna preparación previa. Al realizar un análisis retrosintético del compuesto terpiridínico necesario para sintetizar los coadsorbentes, se observa que las desconexiones a lo largo de la piridina central de la molécula permitirían obtener la molécula deseada a partir de dos equivalentes molares de 2-acetilpiridina, un equivalente de ácido 4-formilbenzoico y un equivalente de amoniaco[45].

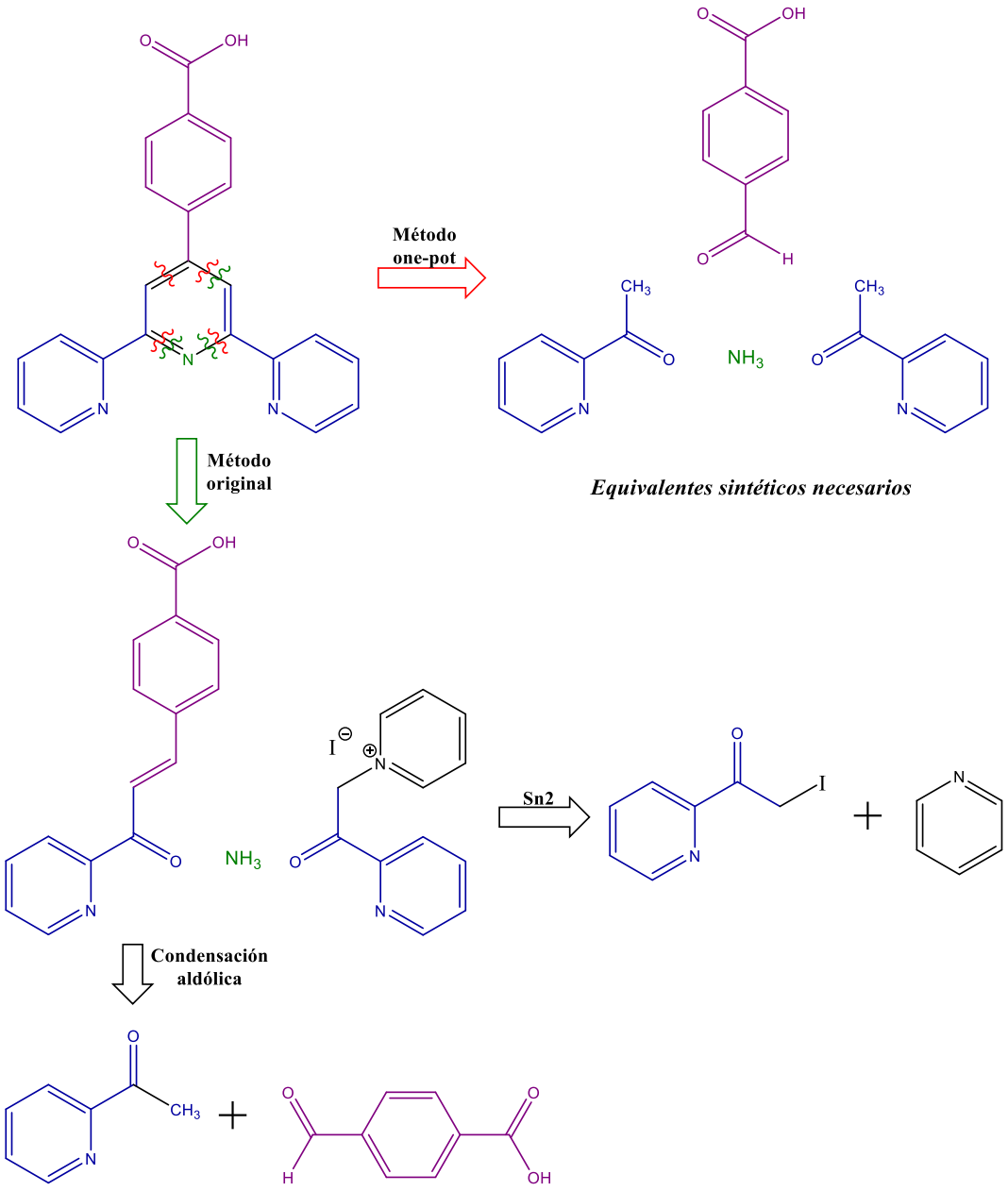


Figura 1. 33. Análisis retrosintético para el ácido 4-(terpiridil)benzoico[45].

Experimentalmente, esta reacción utiliza los sustratos previamente mencionados, se utilizó hidróxido de amonio concentrado como fuente de amoniaco, hidróxido de sodio como base y etanol 95% como disolvente.

El mecanismo de reacción comienza con la formación de una chalcona. La 2-acetilpiridina es desprotonada por el hidróxido de sodio para generar un ion enolato que genera una reacción de adición nucleofílica con el ácido 4-formilbenzoico.

Posteriormente, el hidróxido de sodio realiza una reacción de eliminación sobre la β-hidroxicetona formada para generar la chalcona (ver Figura 1.34)[42,45].

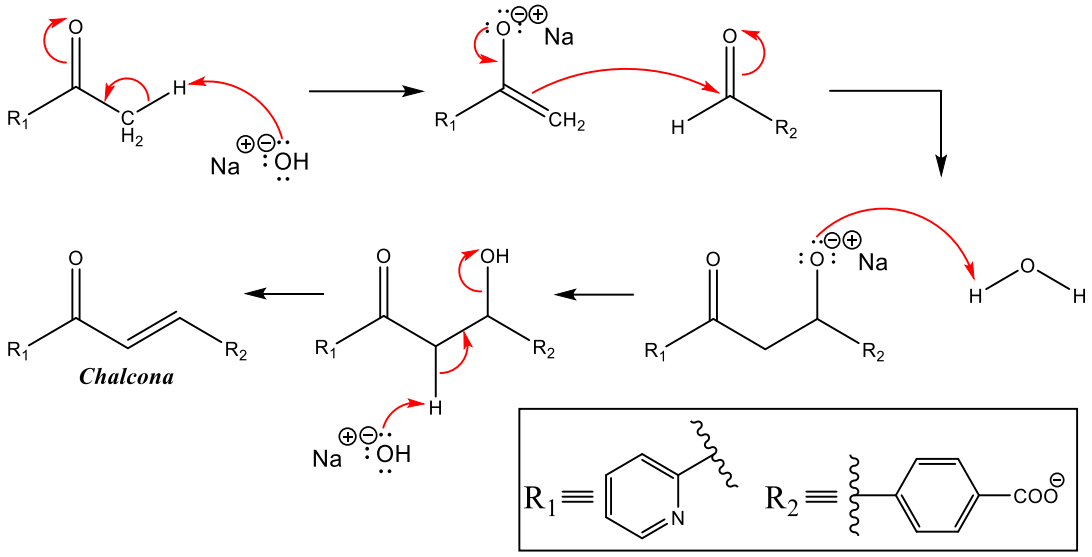


Figura 1. 34. Mecanismo de reacción de la formación de las chalconas para la posterior obtención de derivados de terpiridina[42,45].

Posteriormente, otro enolato de la 2-acetilpiridina lleva a cabo una adición de Michael sobre la chalcona para formar un intermediario 1,5-dicarbonílico. Seguidamente, una molécula de amoniaco ataca uno de los carbonilos para formar una imina. Luego, el hidróxido de sodio puede sustraer el hidrógeno α de la imina, lo que provoca que el átomo de nitrógeno realice un ataque intramolecular al otro carbonilo para formar un intermediario cíclico. El intermediario cíclico posteriormente pierde el hidroxilo por medio de una reacción de eliminación para formar un derivado de 1,4-dihidropiridina. Por último, para que la molécula pueda adquirir aromaticidad, el hidróxido de sodio sustrae el hidrógeno del carbono 6 para formar una sal de piridinio y dicha sal es desprotonada por el hidróxido de sodio para formar ácido 4-(terpiridil)benzoico como producto final (ver Figura 1.35)[42,45].

En términos prácticos, esta reacción presentó ciertas ventajas y desventajas. Este método permitió obtener el producto con una pureza altamente elevada sin necesidad de realizar extensos procesos de purificación, ya que el producto precipita de la mezcla de reacción y para recolectarlo, solo se filtró la mezcla y se realizaron múltiples lavados con etanol.

Sin embargo, el producto se obtuvo con un rendimiento considerablemente bajo de 25%. Esto se debe a que los sustratos no se encuentran funcionalizados apropiadamente para orientar la reacción para generar exclusivamente el producto deseado, a diferencia del método original de Khrönke. En el método one-pot, se pueden generar múltiples productos no deseados como chalconas sin reaccionar, productos de condensación aldólica entre las cetonas, iminas, entre otros.

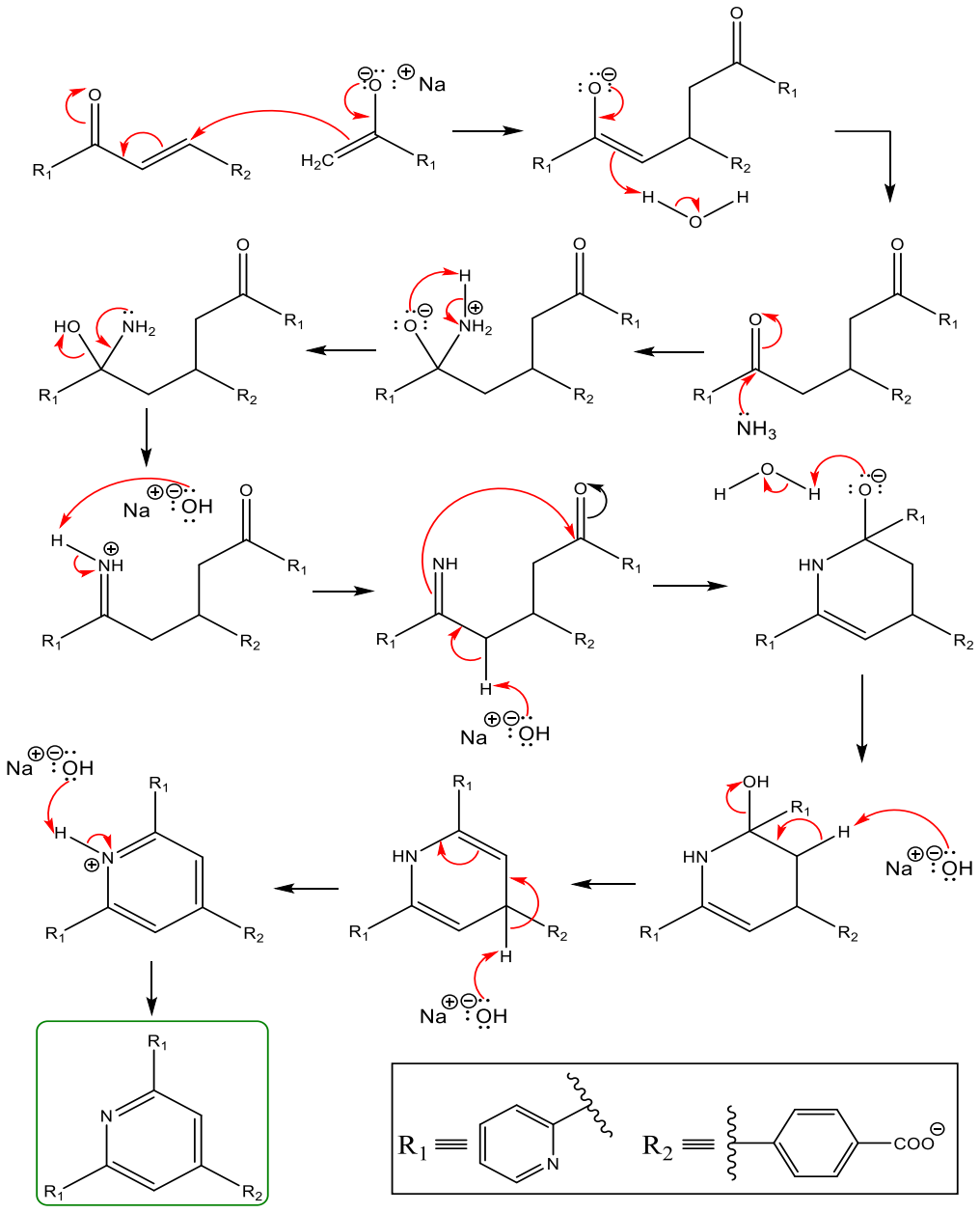


Figura 1. 35. Mecanismo de reacción de la condensación de Khrönke para la formación de derivados de terpiridina.

Los métodos reportados en la literatura suelen indicar que se agrega un ácido fuerte para aislar el producto como un ácido carboxílico. Sin embargo, al determinar que el producto obtenido presenta una alta pureza, se decidió obtener el producto como un carboxilato de sodio para evitar posteriores perdidas de masa y posibles disminuciones en el porcentaje de rendimiento.

f) Acoplamiento de la fenilterpiridina con los ácidos biliares modificados

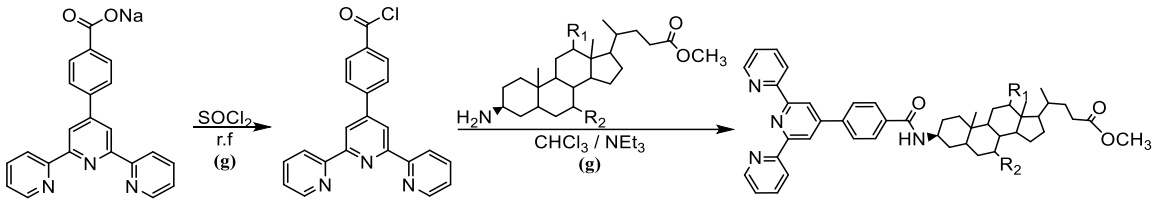


Figura 1. 36. Reacción de acoplamiento entre el cloruro de ácido de la fenilterpiridina con los ácidos biliares modificados.

Debido a que el método de acoplamiento con cloruro de tionilo utilizado para la síntesis de los coadsorbentes bipiridínicos fue altamente eficiente, se decidió realizar el acoplamiento entre la fenilterpiridina y los ácidos biliares modificados de la misma forma.

Si bien la reacción utiliza las mismas condiciones y reactivos, el mecanismo de la reacción es parcialmente diferente debido a que se utiliza un carboxilato de sodio para obtener el cloruro de ácido. La transformación comienza con el oxígeno cargado negativamente del carboxilato atacando el cloruro de tionilo para sustituir un átomo de cloro. El cloruro que se libera ataca el carbonilo de la molécula para generar un intermediario tetraédrico que permite la generación del cloruro de ácido correspondiente por medio de la liberación de dióxido de azufre del sistema y la formación de un precipitado de cloruro de sodio (ver Figura 1.37)[42].

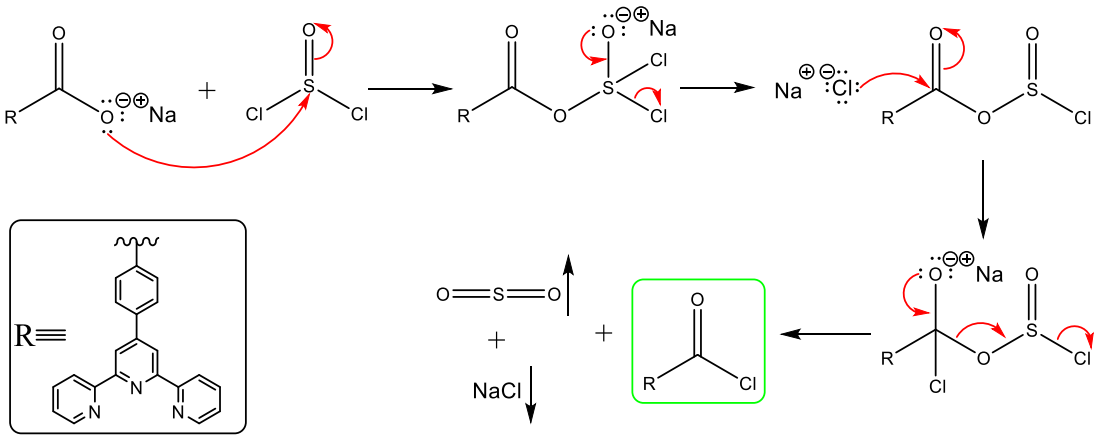


Figura 1. 37. Mecanismo de reacción para la conversión del cloruro de ácido de la fenilterpiridina a partir de un carboxilato de sodio[42].

Experimentalmente, cuando se transformaron los derivados de bipiridina en los dicloruros de ácido correspondiente, se observó que la reacción se completaba cuando el sólido que era el sustrato de partida se disolvía por completo en el cloruro de tionilo y se obtenía una disolución amarillenta. Por otro lado, en la transformación del derivado de terpiridina al cloruro de ácido, en ningún momento se observa que el sólido se disuelva en el $SOCl_2$, debido a que cuando se completa la reacción precipita cloruro de sodio, por lo cual no se puede saber visualmente si la reacción se completó. Debido a esto, siempre se deja la mezcla de reacción reflujando por un tiempo mayor a 8 horas para garantizar que todo el carboxilato de sodio de la fenilterpiridina se haya convertido en el cloruro de ácido.

La reacción de acoplamiento entre el cloruro de ácido y las aminas biliares y la posterior hidrólisis básica para la obtención de los coadsorbentes terpiridínicos ocurre de la misma forma que se obtuvieron los coadsorbentes bipiridínicos, tal como ya se discutió previamente en este capítulo.

Eficiencia de la ruta sintética de los coadsorbentes terpiridínicos

En la tabla 1.2 se observan los porcentajes de rendimiento de cada una de las reacciones realizadas en la ruta sintética de los coadsorbentes terpiridínicos, así como el porcentaje

total de los productos finales. Esta metodología permitió obtener los coadsorbentes deseados con una pureza elevada, pero con porcentajes de rendimiento muy bajos. Esto se debe principalmente a que la reacción que se utilizó para formar la terpiridina suele presentar porcentajes de rendimiento bajos, en este caso se obtuvo el derivado de terpiridina necesario en un 25,5% de rendimiento. Adicionalmente, la última reacción de la síntesis ocurre con rendimientos muy buenos, pero ligeramente menores que los obtenidos para los coadsorbentes bipiridínicos, lo que disminuye el porcentaje de rendimiento global de esta metodología.

Adicionalmente, el porcentaje de rendimiento del derivado terpiridínico del ácido desoxicólico fue mayor que el rendimiento del derivado del ácido cólico. Esto se debe a que el método alternativo para insertar el grupo amina en el ácido biliar es más eficiente que el método convencional de Anelli.

Tabla 1. 2. Porcentajes de rendimiento de las reacciones de la ruta sintética para la obtención de los coadsorbentes terpiridínicos.

Paso sintético	Phtpy-CA[a]	Phtpy-DA[b]
	% Rendimiento	% Rendimiento
Esterificación de Fischer	92,0	76,0
Inserción amina (Método convencional)[a] / (Método alternativo)[b]	30,6	65,5
Formación terpiridina	25,5	25,5
Acoplamiento terpiridina-amina biliar	55,7	51,4
Hidrólisis éster	85,4	80,8
Rendimiento global	**3,41**	**5,27**

2. Caracterización espectroscópica y espectrométrica

Los compuestos derivados de ácidos biliares con bipiridinas y terpiridina fueron caracterizados por medio de: espectroscopía infrarroja (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN) en una dimensión: ^{1}H y ^{13}C y dos dimensiones: H-H COSY, HSQC editado, y HMBC; y espectrometría de masas (ESI/Orbitrap-MS).

<u>Ácidos biliares modificados con aminas en la posición 3β</u>

Los ácidos, ésteres y aminas biliares han sido ampliamente estudiados y caracterizados espectroscópicamente, por lo cual en esta sección se va a discutir brevemente los espectros de RMN de las aminas biliares en la posición 3β para mostrar que las transformaciones realizadas fueron realizadas con éxito. Para esta sección, es importante tomar en cuenta las siguientes asignaciones para las distintas posiciones de las aminas biliares.

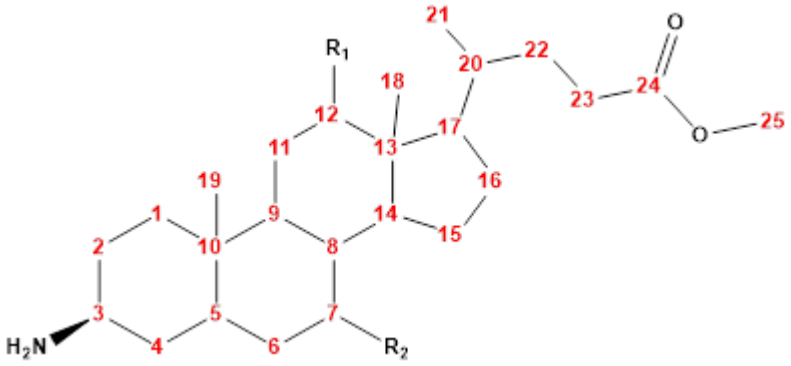


Figura 1. 38. Asignación de las posiciones de las aminas biliares para la interpretación de los espectros de RMN.

En el espectro de ^{1}H-RMN del 3β-aminocolato se observa que las señales concuerdan completamente con lo reportado previamente en la literatura (ver Figura 1.39). Las señales de 4.00 y 3.88 ppm corresponden respectivamente a los hidrógenos de las posiciones 12 y 7, que corresponde a las posiciones en donde se encuentran los dos hidroxilos del ácido biliar. La señal de 3.69 ppm corresponde al metilo del grupo éster, mientras que la señal de 3.24 ppm corresponde al hidrógeno de la posición 3 que es donde

se encuentra el grupo amino. Esta última señal presenta un menor desplazamiento químico que los hidrógenos de las posiciones 7 y 12 debido a que el nitrógeno al ser menos electronegativo que los átomos de oxígeno, el hidrógeno en la posición 3 se encuentra más protegido y la señal aparece a campo más alto. El resto de las señales corresponden a hidrógenos del cuerpo esteroideo, estas señales presentan menor desplazamiento químico que las señales 3, 7 y 12 debido a que el resto de los hidrógenos no tienen átomos altamente electronegativos como oxígeno y nitrógeno enlazados directamente en posiciones geminales. En el espectro también se observan señales entre 7.69-7.49 ppm que corresponden a los hidrógenos aromáticos del óxido de trifenilfosfina que se encuentra como una impureza. Afortunadamente, estas señales presentan una intensidad muy baja, por lo cual la concentración de este contaminante (aproximadamente 2% con respecto a las integraciones) no presenta un problema para la siguiente reacción y esta impureza se puede eliminar posteriormente con facilidad.

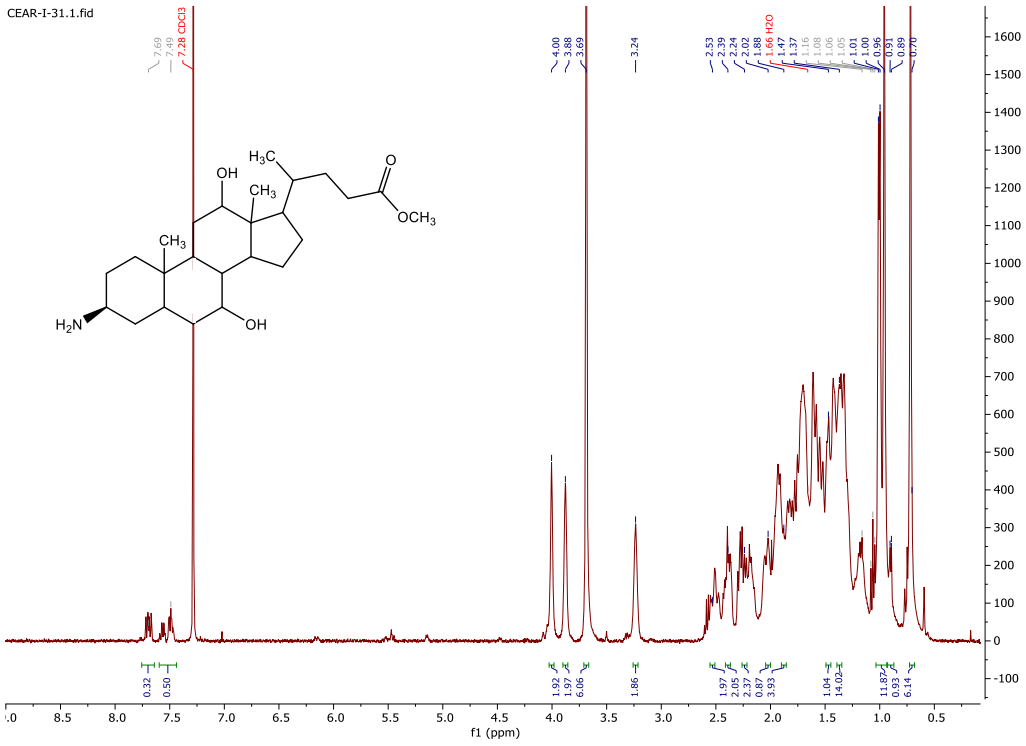


Figura 1. 39. Espectro de ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$) del 3β-aminocolato de metilo sintetizado por el método original de Anelli.

Con respecto al espectro de ^{13}C-RMN del 3β-aminocolato de metilo, se puede observar una señal a 174.70 ppm que corresponde al carbono del grupo éster. Las señales del 73.0

y 68.5 ppm corresponden respectivamente a los carbonos de las posiciones 12 y 7. Por otro lado, el carbono 3 aparece a campo más alto en comparación a los carbonos de los hidroxilos debido a que el nitrógeno es menos electronegativo que los oxígenos, debido a esto el carbono 3 tiene menor desplazamiento químico en comparación. En el HSQC del compuesto se observa claramente que la señal del hidrógeno 3 (3.24 ppm) correlaciona directamente con el carbono 3 a 46.1 ppm. En el espectro también se pueden observar señales de 132.2 a 128.5 ppm que corresponden a los fenilos del óxido de trifenilfosfina (ver Figura 1.40).

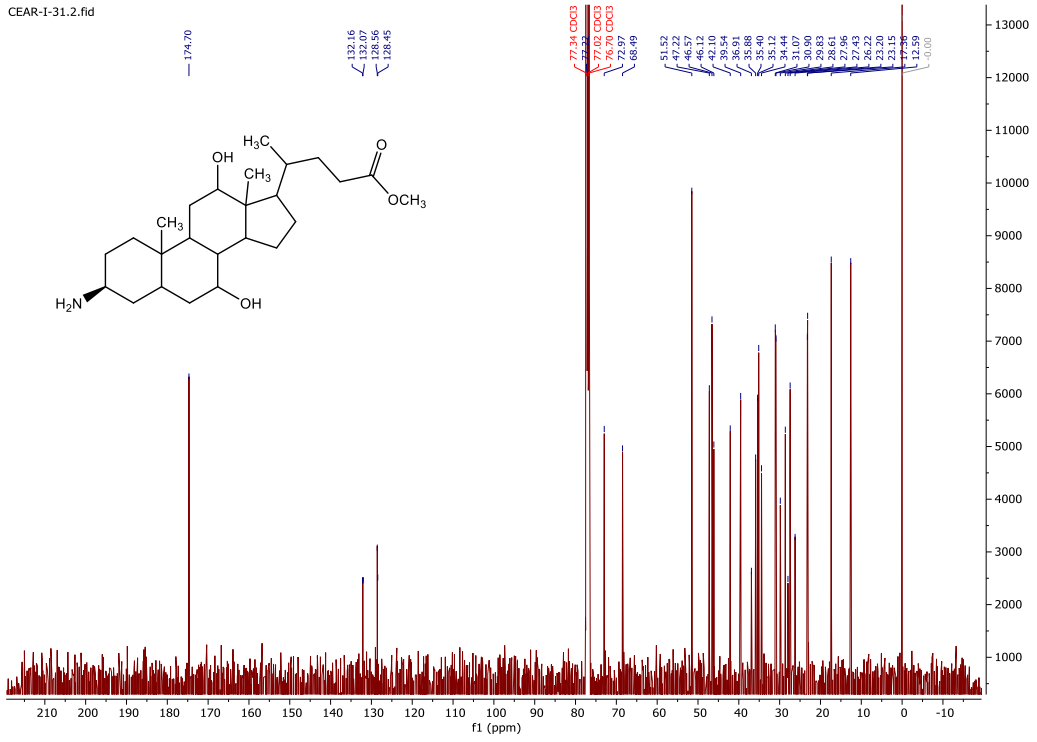


Figura 1. 40. Espectro de ^{13}C-RMN (101 MHz, $CDCl_3$) del 3β-aminocolato de metilo sintetizado por el método original de Anelli.

El 3β-aminodesoxicolato de metilo sintetizado por el método original de Anelli presenta espectros prácticamente iguales a los del 3b-aminocolato de metilo, siendo la única diferencia notable la desaparición de la señal del protón a 3.88 ppm y del carbono a 68.5 ppm debido a la ausencia del grupo hidroxilo en la posición 7. Como el método original ya ha sido estudiado ampliamente, se van a analizar los espectros del 3b-aminodesoxicolato de metilo obtenido con el método alternativo de Anelli.

Como se discutió en la sección de síntesis de este capítulo, este método consiste en primeramente en la inserción del grupo ftalimida en la posición 3, seguido de una reducción para formar un grupo 2-(hidroximetil)benzamida. Este intermediario fue aislado y purificado y los espectros de RMN se muestran a continuación. En el espectro de ^{1}H-RMN se observan muchas señales que confirman la obtención de dicho intermediario. El doblete de 8.41 ppm corresponde al hidrógeno enlazado al nitrógeno de la amida que acopla con el hidrógeno en la posición 3 que aparece a 4.19 ppm. También se pueden observar varios multipletes de 7.48 a 7.30 ppm que corresponden a los 4 hidrógenos aromáticos de la molécula; estas señales se encuentran muy cercanas entre sí, por lo cual no se pueden diferenciar con facilidad 4 señales diferentes que correspondan a cada hidrógeno (ver Figura 1.41).

Afortunadamente, en el espectro de HMBC se puede observar con claridad que hay 4 tipos de hidrógenos diferentes que acoplan con los carbonos aromáticos, lo que afirma la presencia del grupo 2-(hidroximetil)benzamida (ver Figura 1.42). Adicionalmente, se observa un triplete a 5.49 ppm que corresponde al hidrógeno del hidroxilo del hidroximetil en el anillo de benceno, este hidrógeno además está acoplado con un doblete a 4.56 ppm que corresponde al metileno en el cual está enlazado dicho hidroxilo. También se observa una señal a 3.78 ppm que corresponde al hidrógeno localizado en la posición 12 del cuerpo esteroideo. Cabe destacar que este intermediario presenta una pureza bastante elevada, debido a que en el espectro no se observa ninguna señal que indique la presencia de óxido de trifenilfosfina.

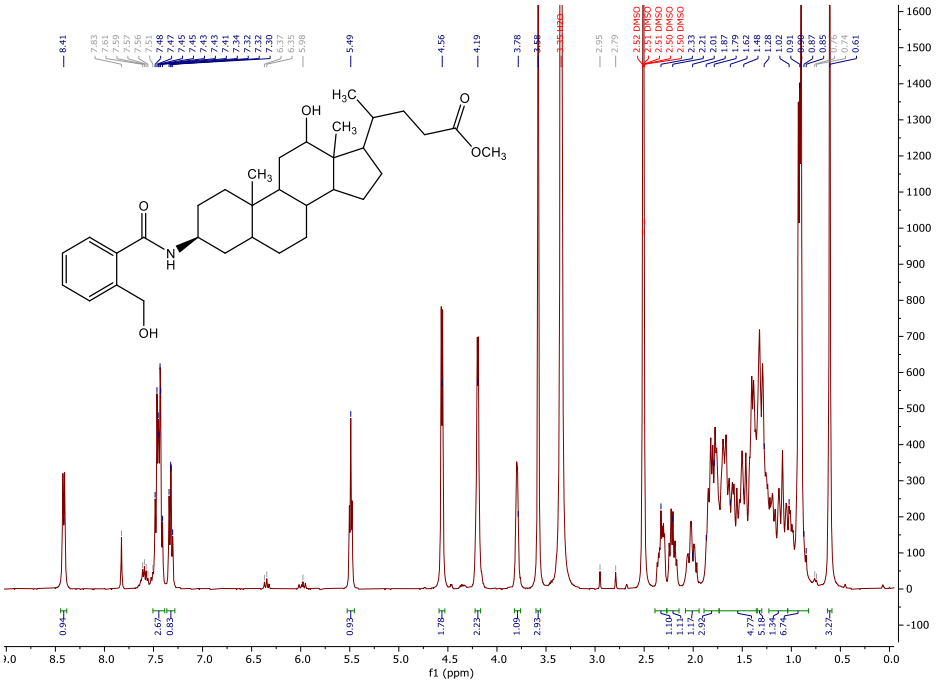


Figura 1. 41. Espectro de ^{1}H-RMN (400 MHz, DMSO-d^{6}) del intermediario derivado del ácido desoxicólico con un grupo 2-(hidroximetil)benzamida en la posición 3.

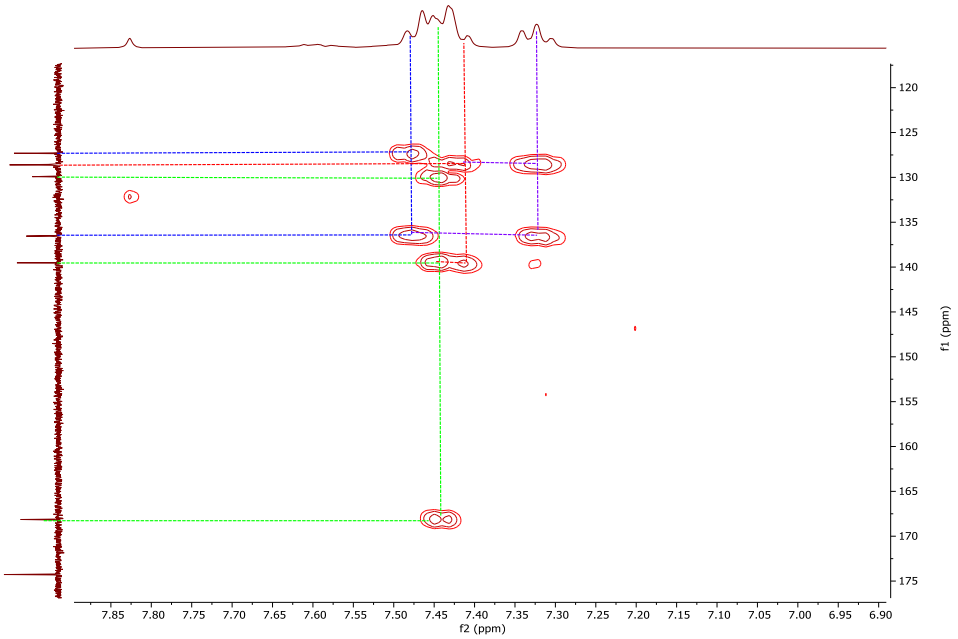


Figura 1. 42. Espectro de HMBC (DMSO-d^{6}) ampliado de los hidrógenos aromáticos del intermediario derivado del ácido desoxicólico con un grupo 2-(hidroximetil)benzamida en la posición 3.

En el espectro de ^{13}C-RMN, se observan más señales que confirman la presencia del intermediario esperado. Se puede observar la presencia de dos carbonilos a 174.3 y 168.1 ppm que corresponden respectivamente al grupo éster en la posición 24 del cuerpo esteroideo y al grupo amida en el anillo de benceno. Adicionalmente, para la región aromática se observa que hay dos señales de 139.52 y 136.55 ppm que corresponden respectivamente a los carbonos en los que se encuentran enlazados el grupo hidroximetil y el grupo amida. Por otro lado, se observan 4 señales en la región aromática de 129.9 a 127.3 ppm que corresponden a los carbonos no sustituidos del anillo de benceno. Finalmente, se observan dos señales a 71.6 y 61.9 ppm que corresponden a carbonos con grupos hidroxilos enlazados, respectivamente estas señales pertenecen al carbono de la posición 12 del ácido biliar y al carbono del hidroximetil (ver Figura 1.43).

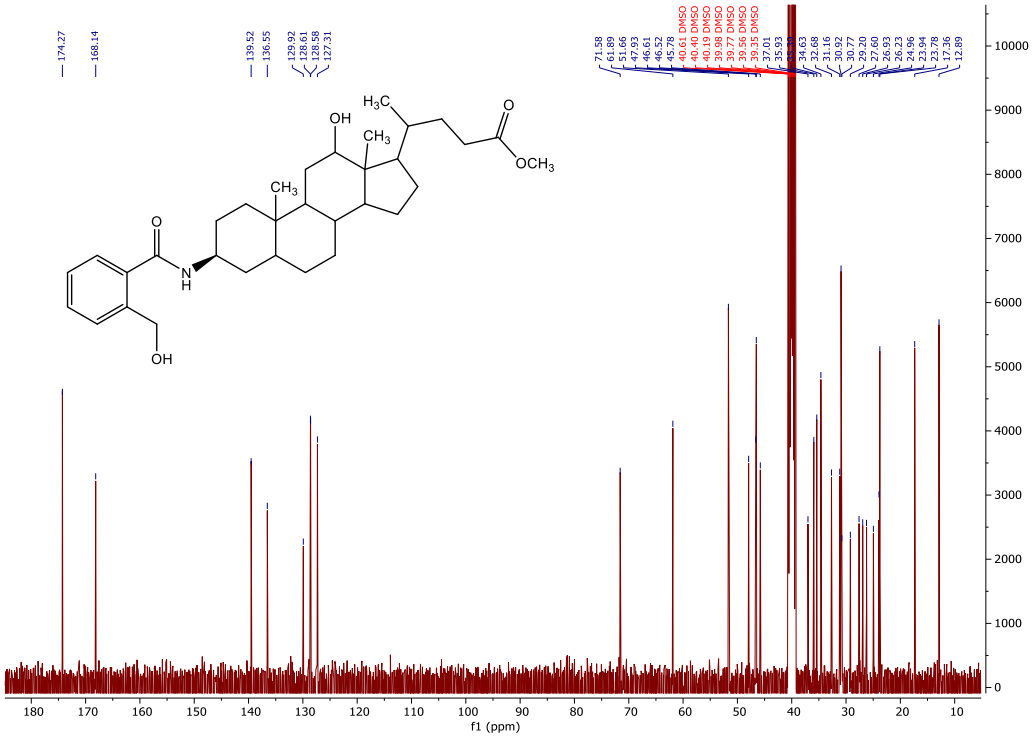


Figura 1. 43. Espectro de ^{13}C-RMN (101 MHz, DMSO-d^6) del intermediario derivado del ácido desoxicólico con un grupo 2-(hidroximetil)benzamida en la posición 3.

Seguidamente, se realizó una hidrólisis ácida para poder obtener el 3b-aminodesoxicolato de metilo. En el espectro de ^{1}H-RMN de este compuesto, se puede observar la ausencia de todas las señales aromáticas, lo que indica la ruptura del enlace de la amida y la remoción completa del anillo de benceno. Adicionalmente, la señal de 8.41 ppm en el

intermediario desaparece en el espectro de la amina, lo que indica que en el átomo de nitrógeno hay únicamente hidrógenos intercambiables con el disolvente deuterado ya que el enlace con la amida se rompió; el hidrógeno del enlace N-H no es intercambiable si el nitrógeno se encuentra como una amida y por eso esta señal sí aparece en el espectro del intermediario. Además, el hidrógeno en la posición 3 en el intermediario presenta un desplazamiento químico de 4.19 ppm, pero en la amina este hidrógeno tiene un desplazamiento de 3.31 ppm. Esto se debe a que el grupo amida actúa como un grupo extractor de densidad electrónica, por lo cual el hidrógeno 3 se desplaza a campo alto debido a la ausencia de dicho grupo (ver Figura 1.44.a).

La señal a 3.98 ppm corresponde al hidrógeno de la posición 12 en el cual se encuentra el único hidroxilo del ácido biliar y el singulete a 3.55 ppm corresponde a los hidrógenos del metilo del grupo éster (ver Figura 1.44.a).

Con respecto al espectro de carbono, se observa que en la región aromática no hay ninguna señal que indique la presencia del grupo derivado de benceno. Se observa una señal a 174.7 ppm que pertenece al carbono del grupo éster en la posición 24. En este compuesto, el carbono 12 aparece a 73.1 ppm mientras que el carbono 3 aparece a un menor desplazamiento químico de 46.2 ppm debido a la diferencia de electronegatividad entre la amina y el hidroxilo (ver Figura 1.44.b).

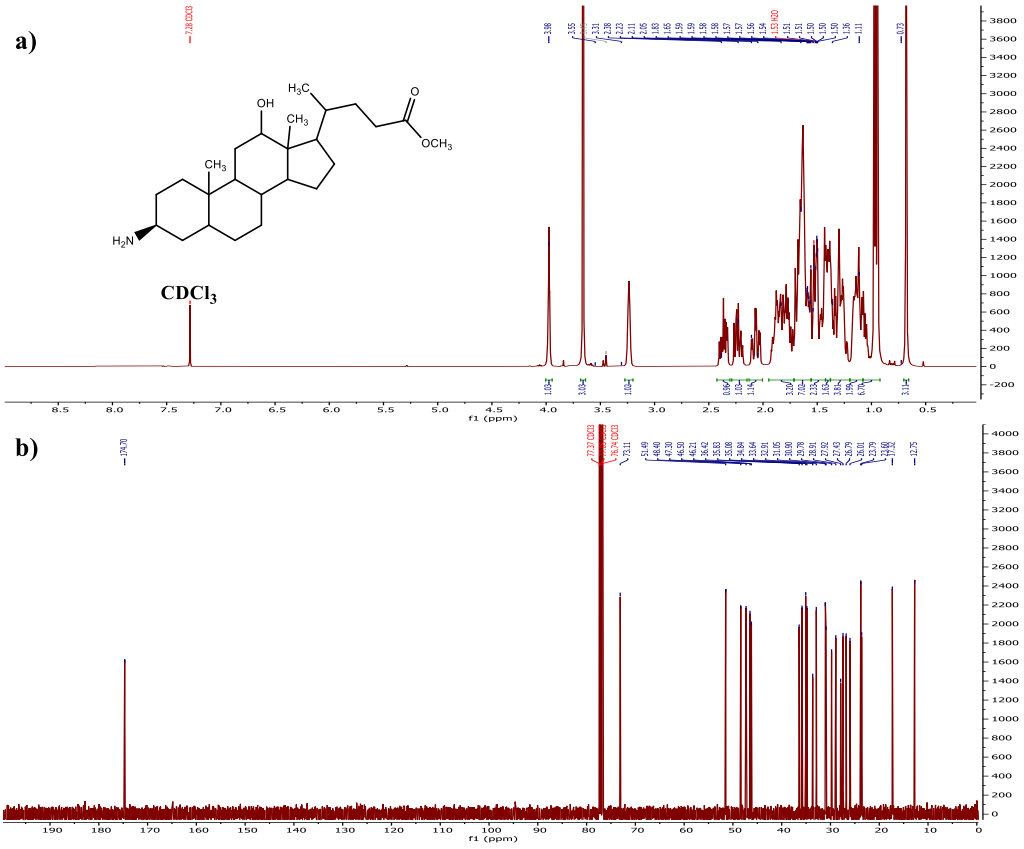


Figura 1. 44. Espectro de ^{1}H-RMN (a, 400 MHz, DMSO-d^{6}) y ^{13}C-RMN (b, 101 MHz, DMSO-d^{6}) del 3β-aminodesoxicolato de metilo sintetizado por el método alternativo de Anelli.

Coadsorbentes bipiridínicos y terpiridínicos derivados de ácidos biliares

Ya que se demostró la obtención de las aminas biliares derivadas del ácido cólico y desoxicólico, seguidamente se van a caracterizar los coadsorbentes sintetizados por medio de espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas. En esta sección, se va a utilizar las siguientes asignaciones para los distintos coadsorbentes bipiridínicos y terpiridínicos. Los coadsorbentes 4,4´-bipiridínicos tienen el ácido biliar enlazado en la posición ¨d¨ del anillo de la piridina, mientras que los coadsorbentes 5,5´-bipiridínicos lo tienen enlazado en la posición ¨e¨. Además, para los compuestos bipiridínicos solo se realiza la asignación para uno solo de los fragmentos biliares y un solo anillo de piridina, ya que la presencia de un plano de simetría a lo largo

de la molécula hace que el resto de las señales de la molécula sean químicamente equivalentes (ver Figura 1.45).

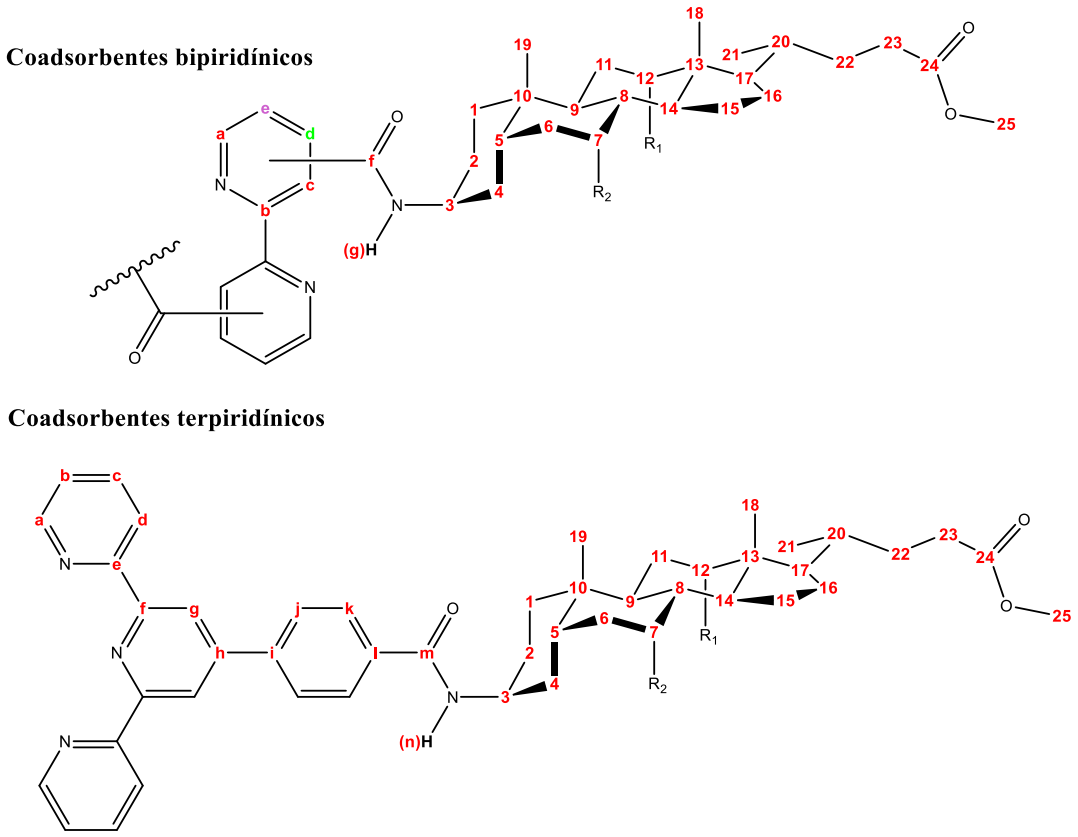


Figura 1. 45. Asignación de las posiciones de los coadsorbentes bipiridínicos y terpiridínicos para la interpretación de los espectros de RMN.

a) Derivado de bipiridina en posiciones 4,4´ con ácido cólico (4,4´-CA)

El siguiente paso en la ruta sintética realizada corresponde al acoplamiento entre la amina biliar con el ácido carboxílico correspondiente. El espectro de FTIR brinda puede brindar ciertos indicios que indican que el producto de acoplamiento entre la amina biliar del ácido cólico y la bipiridina en las posiciones 4,4´ se formó exitosamente.

En la Figura 1.46 se puede observar el espectro de FTIR del éster del producto de acoplamiento de la bipiridina 4,4´ con la amina del colato de metilo(4,4´-CE) y en la tabla 1.3 se pueden observar las principales bandas del espectro FTIR de este compuesto. La

señal de 3467 cm^{-1} se debe al estiramiento de los enlaces O-H del ácido cólico. En este espectro, no se puede apreciar la señal de los enlaces C_{sp}^{2}-H de la bipiridina debido a que la señal de 3467 cm^{-1} se encuentra muy ensanchada, aunque se puede observar una banda muy pequeña por encima de 3000 cm^{-1} que corresponde a dichos enlaces. Adicionalmente, la señal de 1522 cm^{-1} indica la posible presencia de la bipiridina debido a que esta señal corresponde a los enlaces C=C de estos anillos aromáticos. Por otro lado, las señales de 2929 y 2866 cm^{-1} se generan debido al estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente de los enlaces C_{sp}^{3}-H. Las bandas intensas de 1721 y 1648 cm^{-1} se generan debido a la presencia de enlaces C=O, la señal de mayor número de onda se debe a la presencia de los grupos éster en la posición 24 mientras que la otra banda a menor número de onda se debe a los grupos amida que confirman el acoplamiento entre la amina biliar y la bipiridina correspondiente.

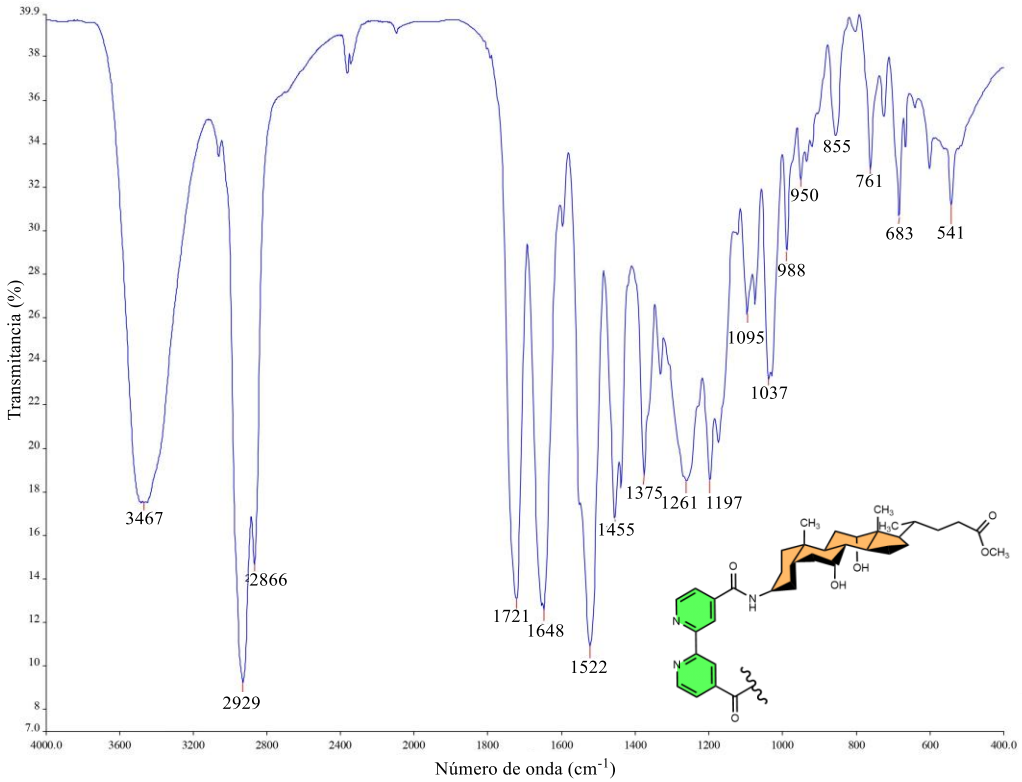


Figura 1. 46. Espectro FTIR (Fase KBr) del producto de acoplamiento 4,4´-CE.

Tabla 1. 3. Asignación de las señales más importantes del espectro FTIR de 4,4´-CE.

Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional de enlace	Inferencia
3467	Estiramiento O-H	Hidroxilo
1197	Flexión C-O	
1721	Estiramiento C=O	Éster
1037	Flexión C-O	
1648	Estiramiento C=O	Amida
1522	Estiramiento C=C	Bipiridina
2929	Estiramiento asimétrico C-H (sp^3)	Cuerpo esteroideo
2866	Estiramiento simétrico C-H (sp^3)	
1475	Flexión metinos y metilos	
1375	Flexión metilos	

Para confirmar con certeza la presencia del producto de acoplamiento, se realizó la caracterización de este compuesto por medio de resonancia magnética nuclear. En la Figura 1.47 se muestra el espectro de ^{1}H-RMN para 4,4´-CE y se puede observar la presencia de 3 singuletes de 8.81 a 7.77 ppm que corresponden a los hidrógenos aromáticos de la bipiridina. Seguidamente se observa una señal a 6.63 ppm que corresponde al hidrógeno del grupo amida; esta señal es crucial para determinar si el acoplamiento entre la bipiridina y el ácido biliar ocurrió de forma exitosa. Esto se corrobora con el espectro de H,H-COSY se puede observar que esta señal de la amida correlaciona con un hidrógeno a 4.37 ppm que corresponde al hidrógeno de la posición 3 del ácido biliar (ver Figura 1.48). Después, se observa que hay dos señales a 4.03 y 3.91 ppm que corresponden a los hidrógenos 12 y 7 respectivamente y además hay un singulete de alta intensidad a 3.69 ppm que corresponde a los hidrógenos del grupo metoxi en el grupo éster del cuerpo esteroideo. El resto de las señales que se observan a campo más alto corresponden al resto de hidrógenos alifáticos que se encuentran presentes en la molécula.

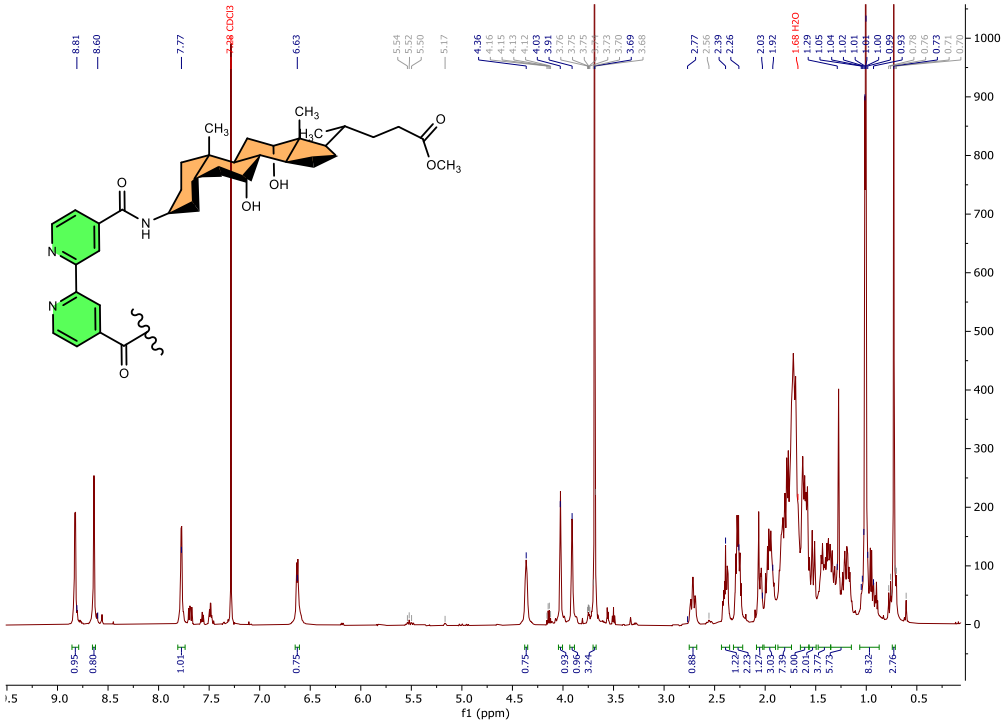


Figura 1. 47. Espectro de ^{1}H-RMN (600 MHz, $CDCl_3$) de 4,4´-CE.

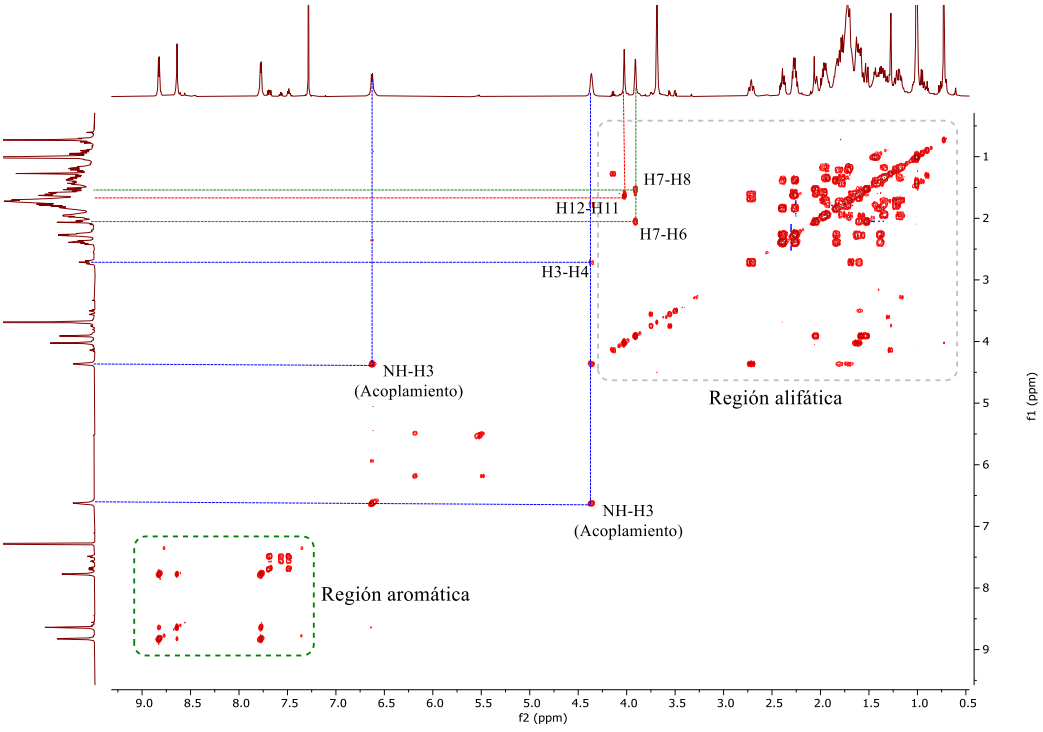


Figura 1. 48. Espectro de H,H-COSY (600 MHz, $CDCl_3$) de 4,4´-CE con las principales correlaciones del cuerpo esteroideo.

En la Figura 1.49 se muestra el espectro de ^{13}C-RMN para 4,4´-CE. En este espectro se observa una primera señal de 174.7 ppm que corresponde al grupo éster de la posición 24. Seguidamente, hay una señal 165.0 ppm que se corresponde al grupo amida y después se observan 5 señales que van de 156.1 a 117.8 que corresponden a los 5 carbonos aromáticos de la bipiridina. A campo más alto, se observan dos señales 72.8 y 68.3 ppm que son de los carbonos de las posiciones 12 y 7 respectivamente. El carbono 3 aparece a campo más bajo, específicamente a 46.5 ppm, debido a la electronegatividad del nitrógeno que es más baja que la de los átomos de oxígeno. El resto de las señales en la molécula corresponden a los demás carbonos alifáticos de la molécula.

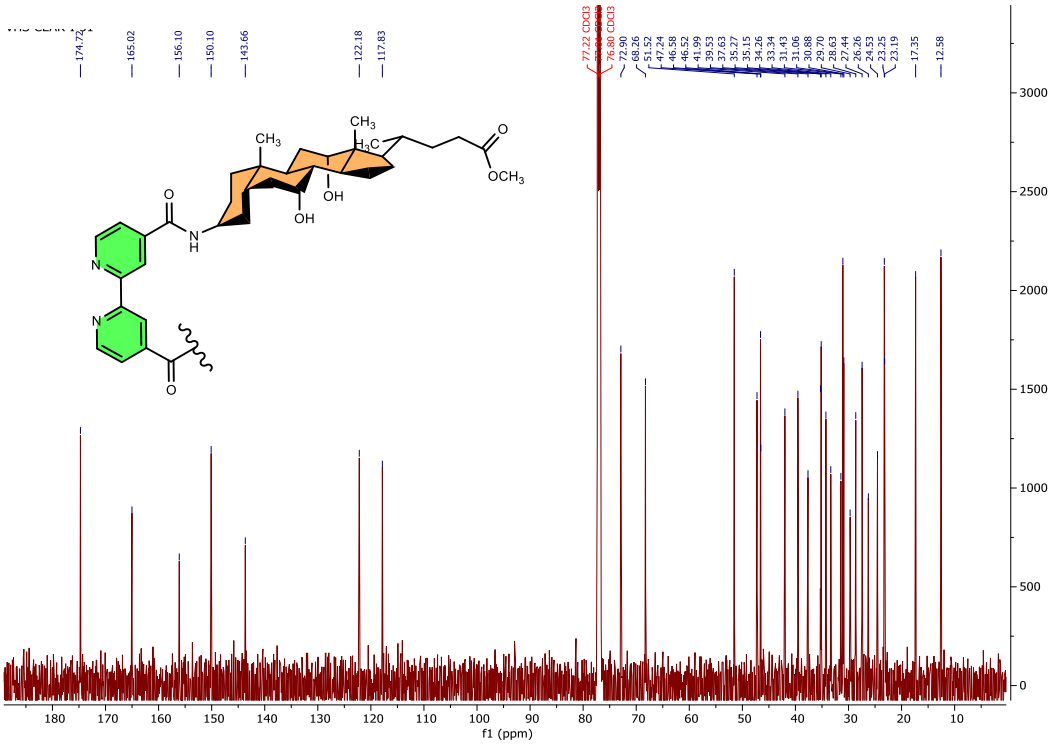


Figura 1. 49. Espectro de ^{13}C-RMN (151 MHz, $CDCl_3$) de 4,4´-CE.

Para realizar la elucidación estructural completa de 4,4´-CE, después de haber asignado las principales señales de la molécula, se asignaron las señales aromáticas. En el espectro de protón se pueden observar tres señales aromáticas, específicamente dos dobletes y un singulete. El singulete a 8.60 ppm corresponde al hidrógeno Hc de la bipiridina porque la multiplicidad de esta señal indica que no está acoplando con ninguno de los otros hidrógenos aromáticos. Por otro lado, los otros dos singuletes tienen esta multiplicidad

porque son hidrógenos vecinales entre sí. Para saber cuál es la señal de cada uno, se observa en el espectro de HMBC que hay dos señales que presentan acoplamientos a 3 enlaces de distancia, uno de estos acoplamientos lo genera Hc, mientras que el otro acoplamiento del hidrógeno a 7.77 ppm se forma por el otro hidrógeno que se encuentra a la par de la amida, es decir, esta señal de 7.77 ppm corresponde a He. Esto significa que Ha corresponde al doblete que se encuentra a 8.81 ppm (ver Figura 1.50). La señal de C-13 de cada uno de estos hidrógenos se determinó a partir del espectro de HSQC.

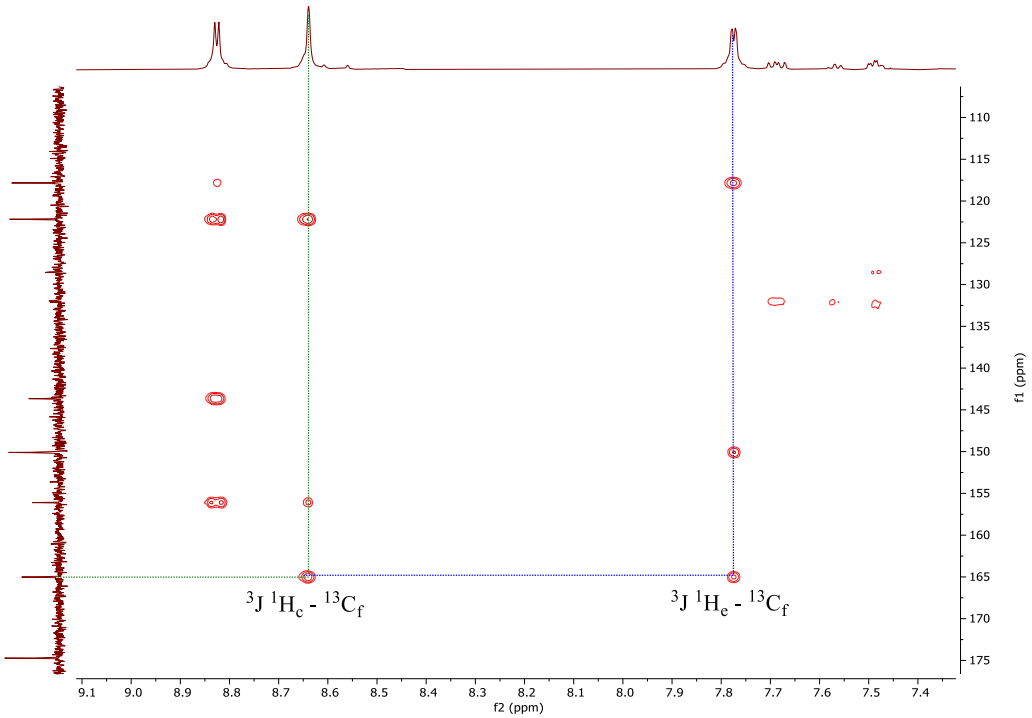


Figura 1. 50. Ampliación de la región aromática en el espectro de HMBC de 4,4´-CE.

Para realizar la asignación del resto de señales que corresponde a hidrógenos alifáticos del cuerpo esteroideo, se utilizaron las correlaciones de los espectros bidimensionales y todas las señales de los hidrógenos y los carbonos de la molécula se muestran resumidas en la tabla 1.4. Se puede observar que en varias posiciones los hidrógenos tienen dos desplazamientos químicos distintos, esto se debe a que los hidrógenos de los grupos metileno son diasterotópicos ya que el ácido cólico tiene 11 carbonos quirales en su estructura, lo cual significa que los hidrógenos de los grupos metileno tienen ambientes químicos diferentes.

Tabla 1. 4. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 4,4'-CE.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.21; 1.71	31.4	17	1.78	47.2
2	1.73; 1.80	24.5	18	0.73	12.6
3	4.37	46.5	19	1.01	23.2
4	1.68; 2.72	33.3	20	1.44	35.1
5	1.60	37.6	21	1.01	17.4
6	1.52; 2.05	34.3	22	1.38; 1.83	30.9
7	3.91	68.3	23	2.26; 2.39	31.1
8	1.58	39.5	24	-	174.7
9	2.28	26.3	25	3.69	51.5
10	-	35.3	a	8.83	150.1
11	1.63	28.6	b	-	143.7
12	4.03	72.9	c	8.64	117.8
13	-	46.6	d	-	156.1
14	1.97	42.0	e	7.78	122.2
15	1.17; 1.70	23.2	f	-	165.0
16	1.34; 1.94	27.4	g (N-H)	6.63	-

En el espectro de H,H-COSY de este compuesto se observan múltiples correlaciones de señales importantes. Primeramente, se observa una correlación entre H3 con una señal a 2.72 ppm que corresponde a uno de los hidrógenos diasterotópicos H4; en el espectro de HSQC se puede observar que este hidrógeno acopla directamente con C4 (33.3 ppm) y que adicionalmente hay un hidrógeno geminal H4 a 1.68 ppm. Adicionalmente, H3 acopla con un hidrógeno a 1,80 ppm que corresponde a H2 y también se observa en HSQC que esta señal acopla con el mismo carbono que otro hidrógeno geminal H2 a 1.73 ppm (ver Figuras 1.48 y A.2.1.1).

Seguidamente, en el H,H-COSY se observa que la señal de 2.72 ppm de H4 acopla únicamente con un hidrógeno a 1.60 ppm que corresponde a H5. El hidrógeno H5 presenta un acoplamiento con otro átomo a 2.05 ppm que corresponde H6, aunque la presencia de este hidrógeno se puede confirmar con mayor facilidad debido a H7 que es

donde se encuentra uno de los hidroxilos del ácido cólico. H7 presenta dos acoplamientos a 2.05 y 1.58 ppm, se puede saber con seguridad que la señal de 2.05 corresponde a H6 por el acoplamiento con H5 y porque en el HSQC se observa que este hidrógeno es de tipo metileno junto con otro hidrógeno geminal a 1.68 ppm. Por otro lado, la señal de 1.58 ppm corresponde a H8 y en el HSQC se observa que este hidrógeno es de tipo metino (ver Figura 1.48).

Posteriormente, H8 presenta un acoplamiento con H9 a 2.28 ppm y en HSQC se confirma que este hidrógeno también es de tipo metino. Además, se puede confirmar esta señal en el HMBC ya que el metilo de H19 (1.01 ppm) presenta un acoplamiento con un carbono a 26.3 ppm y en HSQC se observa que este carbono acopla directamente con H9. Ahora, se sabe que la señal a 1.01 ppm corresponde a H19 porque este metilo no acopla en HMBC con H12 como lo hace el metilo 18 y tampoco acopla en COSY con ningún hidrógeno vecinal como lo hace el metilo H21 (ver Figura 1.51).

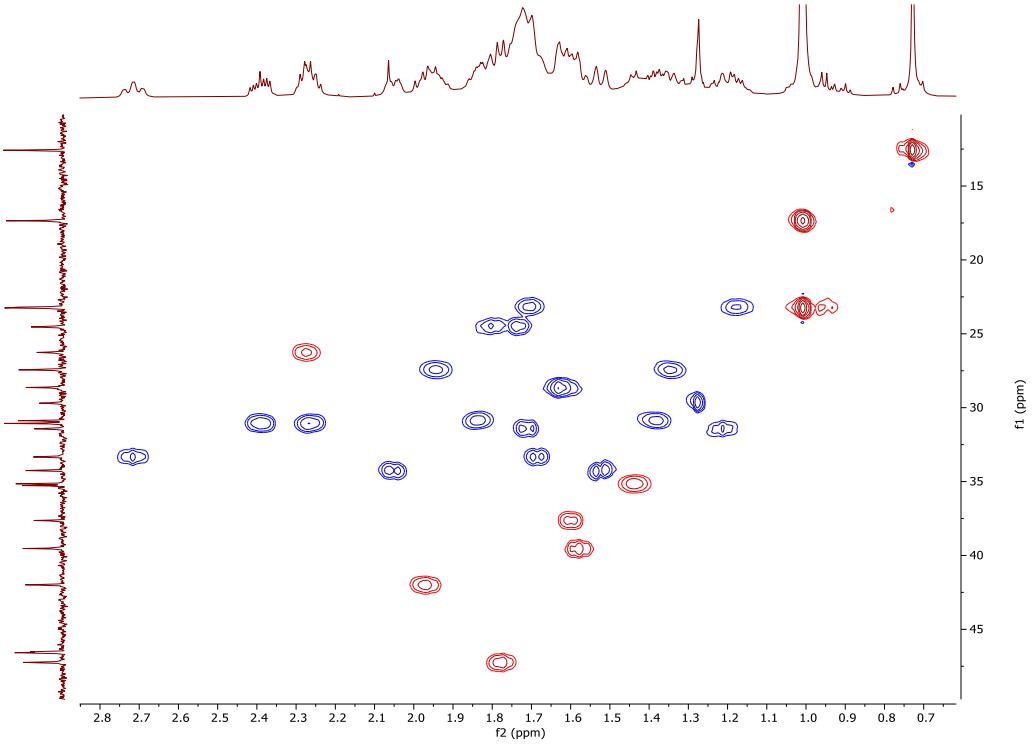


Figura 1. 51. Ampliación de la región alifática en el espectro de HSQC editado de 4,4'-CE. Señales azules: metilenos; señales rojas: metilos y metinos.

El hidrógeno H9 muestra un acoplamiento con un hidrógeno vecinal a 1.63 ppm pero también se puede observar que este hidrógeno presenta un fuerte acoplamiento con H12 que es la posición en donde se encuentra el otro hidroxilo del ácido cólico, lo que indica que este hidrógeno corresponde a H11. En el HSQC se observa que este hidrógeno es de tipo metileno, pero curiosamente se observa que solo hay un hidrógeno que acople directamente con el carbono 11, lo que indica que los dos hidrógenos de este carbono tienen el mismo desplazamiento químico. El hidrógeno H12 muestra algunas correlaciones importantes en el espectro de HMBC, ya que se puede observar que este hidrógeno acopla a tres enlaces de distancia con un carbono a 12.6 ppm, que a su vez correlaciona directamente con los hidrógenos del grupo metilo 18. También se observa que H7 correlaciona con un a dos enlaces de distancia con un carbono cuaternario que corresponde a C13 (ver Figuras 1.51 y A.2.1.2).

El hidrógeno H7 también muestra en el HMBC un acoplamiento a tres enlaces de distancia con un carbono tipo metino a 42.0 ppm que tiene un solo hidrógeno a 1.97, esta señal corresponde a H14 y también se puede observar un acoplamiento en COSY con H8. El átomo H14 también presenta dos correlaciones con dos hidrógenos a 1.70 y a 1.17 ppm y en el HSQC se puede observar que estos dos hidrógenos son geminales ya que ambos pertenecen al carbono 15 (ver Figura A.2.1.2).

Los hidrógenos H15 no mostraron ningún acoplamiento con los hidrógenos vecinales H16, por lo cual para asignar los átomos de esta posición fue necesario observar correlaciones con otros átomos de la molécula. Para asignar estos átomos, primero es necesario asignar el resto de las posiciones que faltan que serían las posiciones 17 y de la 20 a la 23.

Ya se mencionó que el carbono 24 presenta una señal a 174.7 y en el espectro de HMBC se puede observar que este carbono presenta cuatro correlaciones con cuatro átomos de hidrógeno distintos. Dos de estas correlaciones de intensidad fuerte aparecen a 2.40 y 2.26 ppm y corresponden a los hidrógenos H23; mientras que las otras dos correlaciones de intensidad media aparecen a 1.83 y 1.38 ppm y corresponden a los hidrógenos H22. También se puede observar en el espectro de COSY que los hidrógenos de H22 y H23 correlacionan entre sí, lo que indica que estos hidrógenos son vecinales. Seguidamente,

se puede observar que H22 y el metilo H21 presentan ambos una correlación con un hidrógeno a 1.44 ppm de tipo metino según el HSQC y este hidrógeno corresponde a H20. En el espectro de COSY, H20 presenta una leve correlación con un hidrógeno a 1.78 ppm mientras que en HMBC se observa una correlación fuerte entre C20 con este mismo hidrógeno a un enlace de distancia; este hidrógeno corresponde a H17 y el espectro de HSQC indica que este hidrógeno es de tipo metino. Por último, H17 presenta una correlación con un hidrógeno a 1.34 ppm; en el HSQC se observa que este hidrógeno correlaciona directamente un carbono 27.4 ppm y en este átomo hay otro hidrógeno geminal a 1.94 ppm. Estos dos hidrógenos de 1.94 y 1.34 ppm corresponden a los hidrógenos de la posición 16. En la Figura 1.52 se puede observar la estructura molecular de 4,4'-CE con todos los átomos de hidrógeno y carbono asignados de acuerdo con lo discutido con los espectros de RMN.

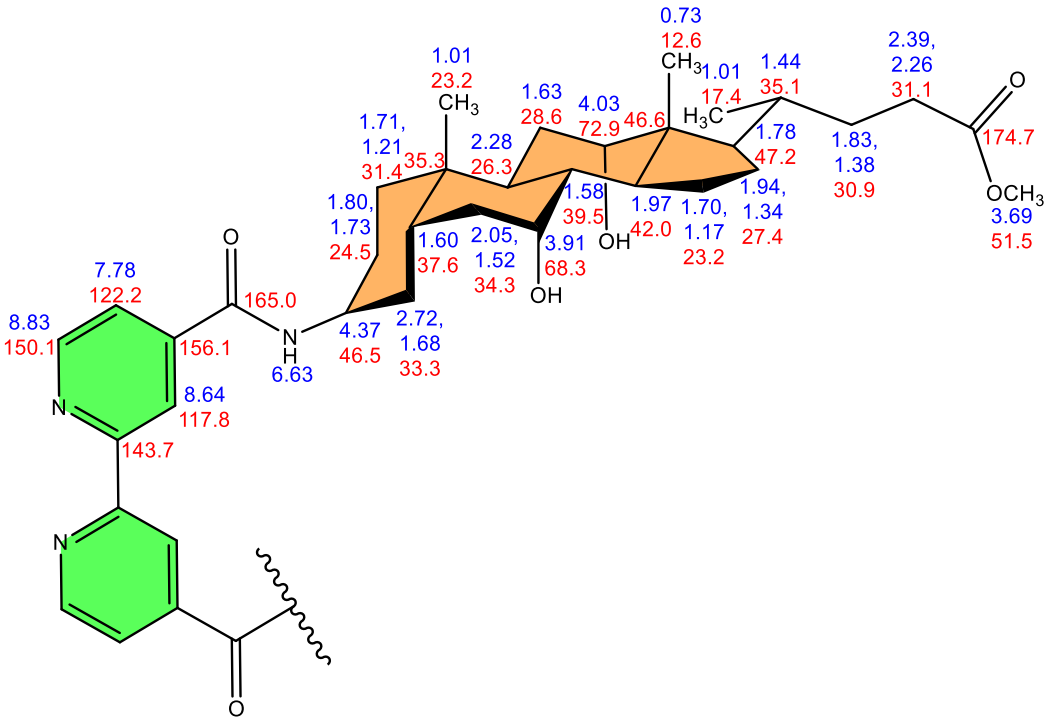


Figura 1. 52. Estructura molecular de 4,4´-DCE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

El producto 4,4´-CE también fue caracterizado por espectrometría de masas con ionización por electrospray como fuente de iones y un Orbitrap como analizador de masas. Primero se determinó la masa atómica exacta del compuesto y se obtuvo un valor

de 1051.6726 m/z, que se encuentra bastante cercano a la masa monoisotópica exacta calculada para $C_{62}H_{91}O_{10}N_4$ de 1051.6735 uma (ver Figura A2.1.3).

En la Figura 1.53 se puede observar el espectro de masas del fraccionamiento de 4,4´-CE. En este espectro se puede observar el ion molecular a 1051.6726 m/z que corresponde al compuesto intacto con uno de los átomos de nitrógeno de la bipiridina protonado. A partir de este espectro de masas se sugieren dos posibles rutas de fraccionamiento que explican los posibles fragmentos formados.

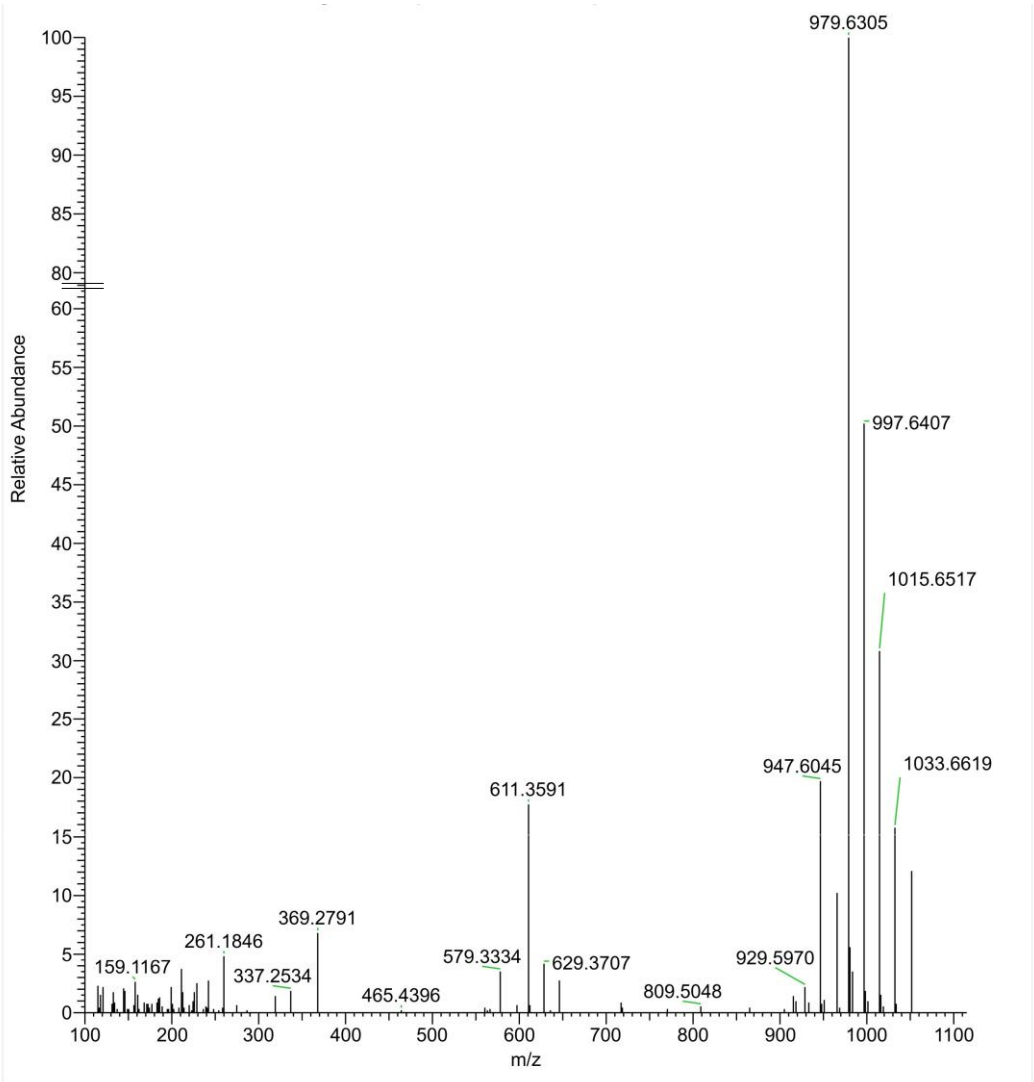


Figura 1. 53. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 4.4´-DCE.

En la ruta A, se tiene un pico tiene una relación masa/carga de 1033.6619, lo que indica una pérdida de masa de 18.0107 que se pierde en forma de agua; esto significa que uno de los cuatro hidroxilos de la molécula se pierde y se forma un alqueno en la posición donde estaba este sustituyente. Es importante tomar en cuenta que no se puede saber con certeza si el hidroxilo de la posición 7 o la posición 12 es el que se pierde, por lo cual este fragmento puede perder cualquiera de los dos hidroxilos. Seguidamente, los fragmentos con relación masa/carga 1015.6517 m/z, 997.6407 m/z y 979.6305 m/z, se deben a que la molécula pierde progresivamente sus grupos hidroxilo hasta que no quede ninguno para obtener el fragmento de 979.6305 m/z que corresponde al pico base del espectro. Seguidamente se observa un fragmento de 947.6045 m/z que se debe a la pérdida de uno de los grupos metoxi del éster para formar un ion oxonio en la posición 24 (ver Figura 1.54).

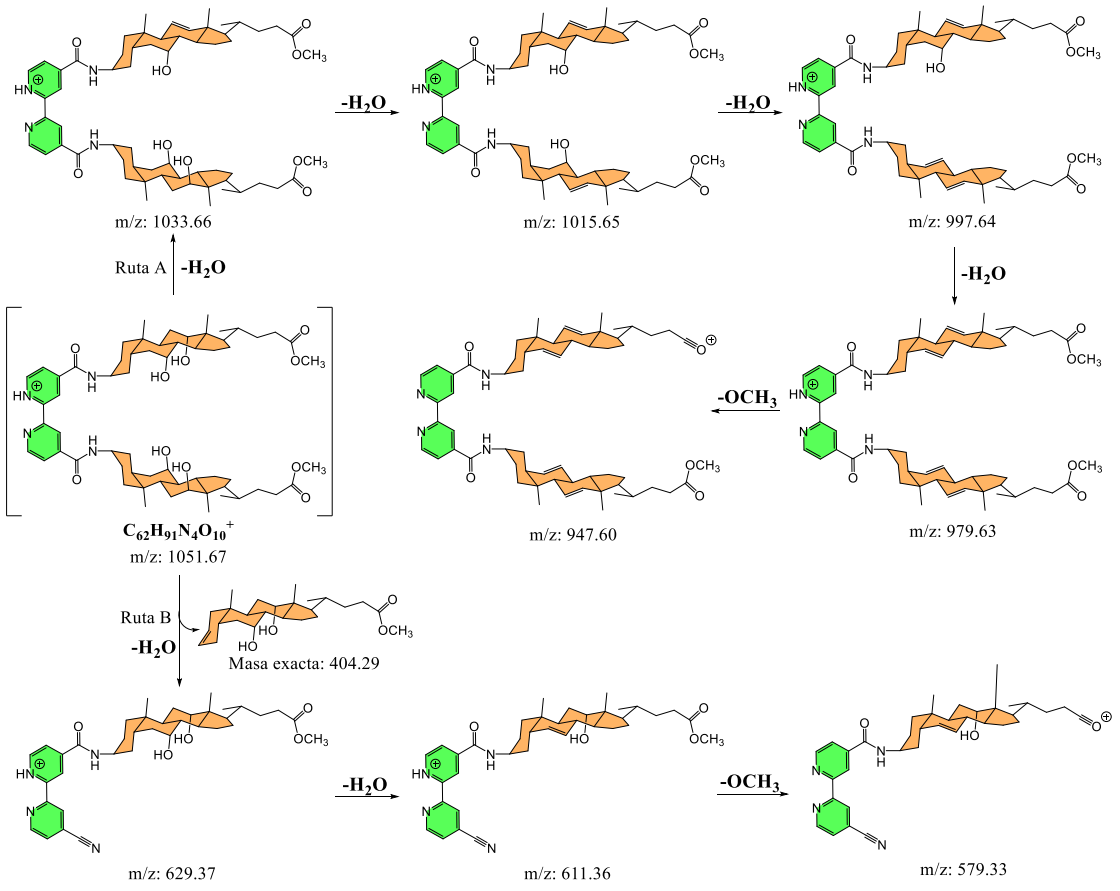


Figura 1. 54. Patrón de fraccionamiento de los fragmentos más importantes de 4,4´-CE.

En la ruta B, se observa la presencia de un fragmento de 629.3707 m/z, lo que indica una pérdida de masa de 422.3019 con respecto al ion molecular. Esto significa que este fragmento se genera debido a la pérdida de uno solo de los cuerpos esteroideos de la molécula. Con este tipo de ruptura, era esperable que se rompiera directamente el enlace carbono-nitrógeno de una de las amidas para generar un ion oxonio, pero en ese caso la masa teórica de dicho fragmento no coincide con lo obtenido. Por otro lado, si se forma un nitrilo a partir de esta fragmentación, la masa teórica coincide exactamente con la masa observada. No es muy común observar este tipo de fraccionamiento para las amidas, pero es posible que este fragmento se genere por medio de una serie de transferencia de hidrógenos y deslocalización de electrones. Primero, los electrones sin compartir del nitrógeno pueden deslocalizarse para formar un enlace doble con el carbonilo y esto favorece que el oxígeno se lleve un hidrógeno del cuerpo esteroideo, probablemente el hidrógeno ecuatorial de la posición 2. Esto genera que se los electrones del enlace C-H pasen a formar un enlace doble entre C2-C3, lo que provoca la ruptura del cuerpo esteroideo con el derivado bipiridínico. Esto genera un intermediario con un ácido carbimídico, en el cual el átomo de oxígeno puede sustraer el hidrógeno enlazado al átomo de nitrógeno, lo que genera la formación de un enlace triple entre el carbono-nitrógeno que provoca la expulsión de una molécula de agua para formar un grupo nitrilo (ver Figura 1.55).

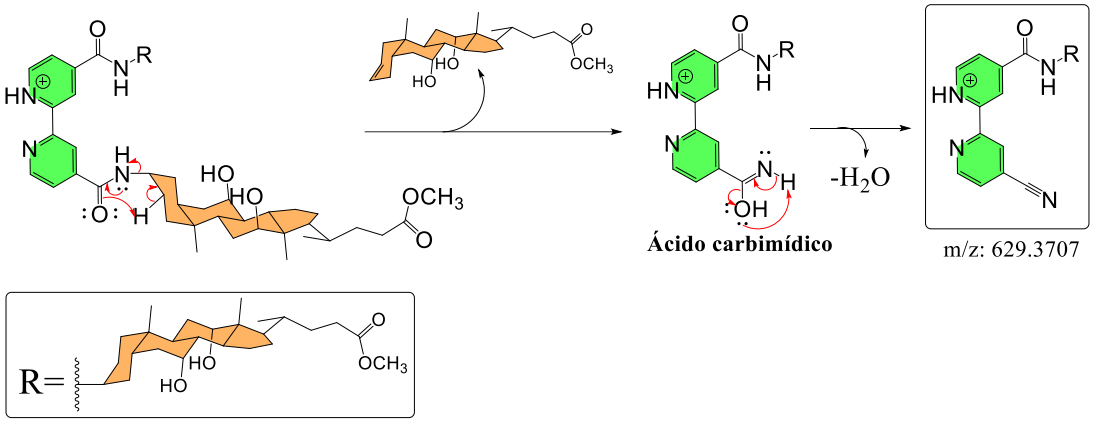


Figura 1. 55. Posible mecanismo de reacción para la formación del fragmento de m/z: 629.3707.

Seguidamente, se puede observar un fragmento de 611.3591 m/z que implica la pérdida de una molécula de agua con respecto al fragmento de 629.3707 m/z. Adicionalmente, se observa un fragmento a 579.3334 m/z que se forma debido a la pérdida de un grupo metoxi a partir del fragmento de 611.3591 m/z (ver Figura 1.54).

Ya que se caracterizó el compuesto 4,4´-CE en su totalidad, el siguiente paso en la ruta sintética para obtener el coadsorbente 4,4´-CA consiste en realizar una hidrólisis básica en la posición 24. Esta reacción no genera cambios estructurales significativos en la molécula, ya que el éster simplemente se convierte en un ácido carboxílico, por lo cual la asignación de las señales de este producto se realizó de la misma forma que el producto anterior.

Por cuestiones de solubilidad, los productos finales de las rutas sintéticas fueron medidos en DMSO-d^6 en vez de $CDCl_3$, por lo cual las señales en estos productos van a presentar ciertas variaciones en el desplazamiento químico con respecto a los ésteres, pero estos cambios no son significativos. Para evaluar si el coadsorbente 4,4´-CA fue sintetizado con éxito, se compararon los espectros de HSQC del éster y el ácido carboxílico. En estos espectros, se puede observar que el grupo metoxi del éster aparece a 3.69 ppm, pero en el producto final se observa que esta señal desaparece porque el grupo metoxi se remueve para formar el ácido carboxílico. El resto de las señales esperadas para 4,4´-CA fueron observadas tanto en el espectro de protón como carbono-13 (ver Figura 1.56).

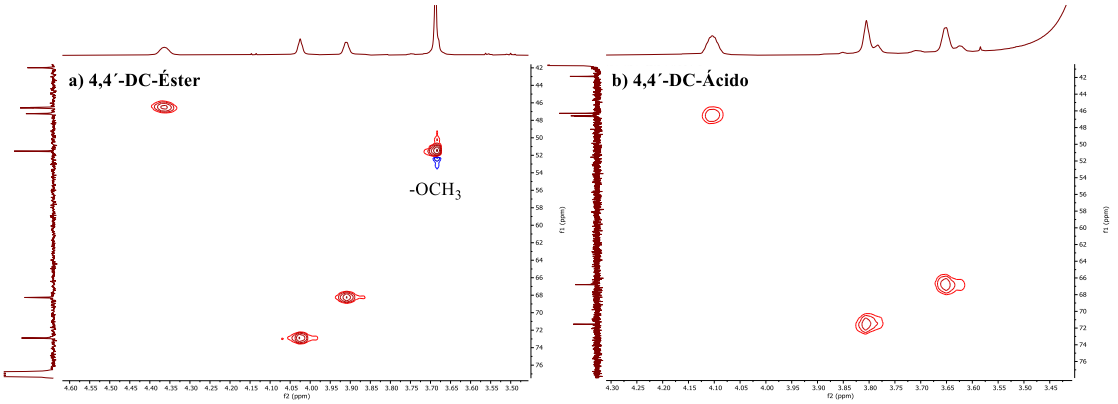


Figura 1. 56. Comparación del espectro de HSQC editado ampliado de 4.5 a 3.5 ppm de: a) 4,4´-CE ($CDCl_3$) y b) 4,4´-CA (DMSO-d^6).

En la tabla 1.5 se observa la asignación de todas las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 4,4'-CA y en la Figura 1.57 se observa la estructura molecular de 4,4'-CA con la asignación correspondiente para la estructura completa.

Tabla 1. 5. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 4,4'-CA.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.44; 1.32	31.2	17	1.80	46.7
2	1.65; 1.58	23.6	18	0.61	12.8
3	4.10	46.6	19	0.90	23.2
4	2.62; 1.50	33.5	20	1.31	35.5
5	1.30	35.5	21	0.94	17.4
6	1.86; 1.35	34.8	22	1.67; 1.21	31.3
7	3.65	66.8	23	2.24; 2.12	31.3
8	1.37	39.9	24	-	175.4
9	2.19	26.3	a	8.85	150.2
10	-	35.2	b	-	144.3
11	1.44	29.2	c	8.70	119.1
12	3.81	71.5	d	-	155.6
13	-	46.7	e	7.81	122.8
14	2.00	41.9	f	-	165.7
15	1.66; 0.98	23.3	g (N-H)	8.42	-
16	1.73; 1.18	27.7			

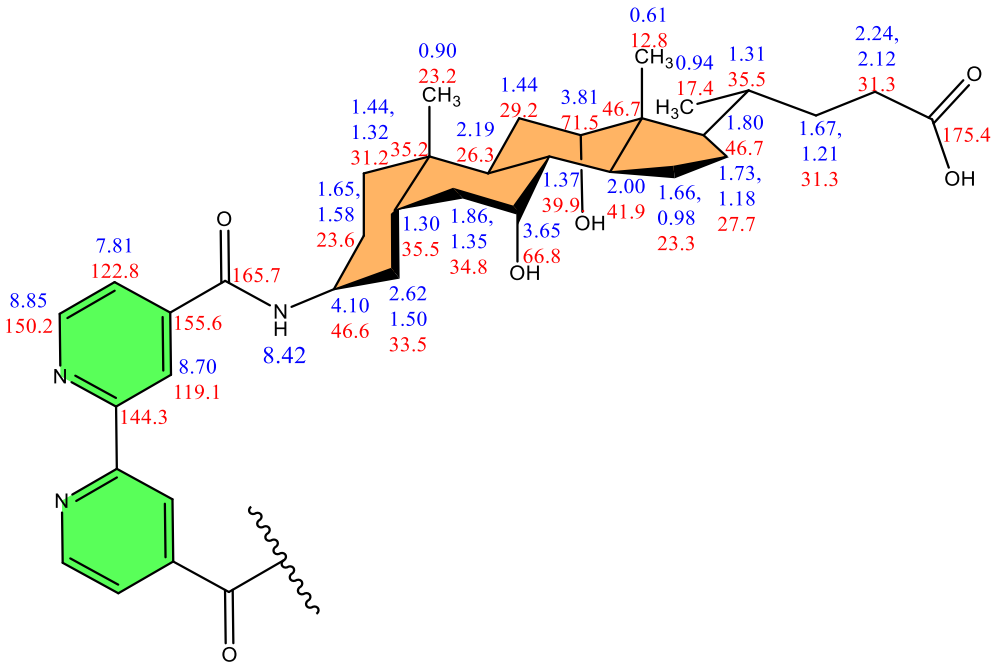


Figura 1. 57. Estructura molecular de 4,4´-CA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

A partir del espectro de masas, se determinó que la masa monoisotópica exacta de 4,4´-CA fue de 1023.6417 m/z y este valor coincide con la masa exacta calculada para $C_{60}H_{87}O_{10}N_4$ de 1023.6422 uma (ver Figura A2.1.10).

El espectro de masas de 4,4´-CA muestra exactamente el mismo tipo de fraccionamiento que se observó para 4,4´-CE. Se observan los mismos tipos de fragmentos observados previamente solo que con diferentes masas debido a la ausencia del grupo metoxi (ver Figura 1.58).

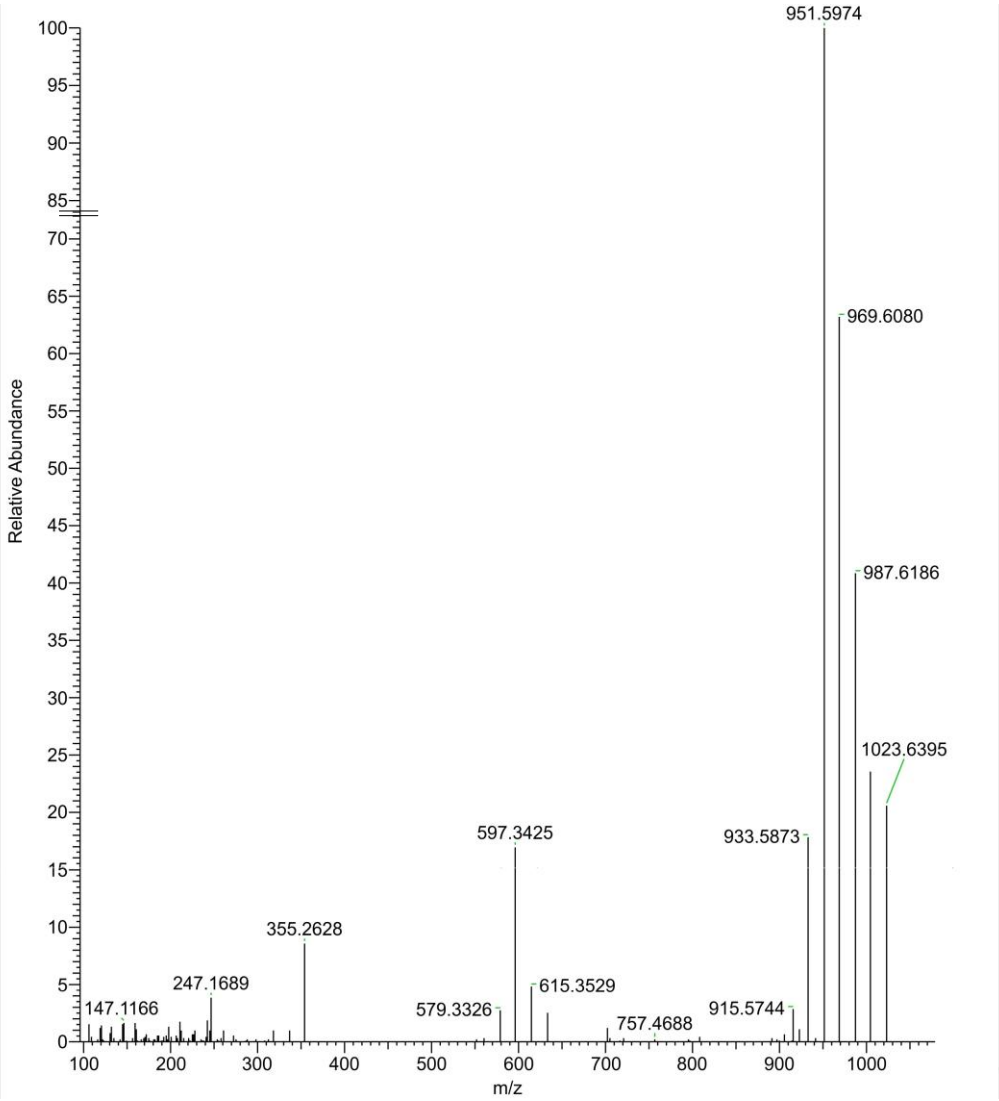


Figura 1. 58. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 4.4´-CA.

Los fragmentos formados también se pueden explicar por medio de dos rutas. En la ruta A también se forman fragmentos debido a la perdida secuencial de moléculas de agua hasta perder los 4 hidroxilos para formar el pico base. Además, este pico base pierde el grupo -OH de uno de los carboxilos en la posición 24 para formar un ion oxonio. La ruta B también se lleva a cabo debido a la ruptura de uno de los enlaces amida, que provoca la separación de uno de los cuerpos esteroideos de la molécula y la formación de un nitrilo. Además, en esta ruta el carboxilo remanente pierde un grupo -OH para formar un ion oxonio (ver Figura 1.59).

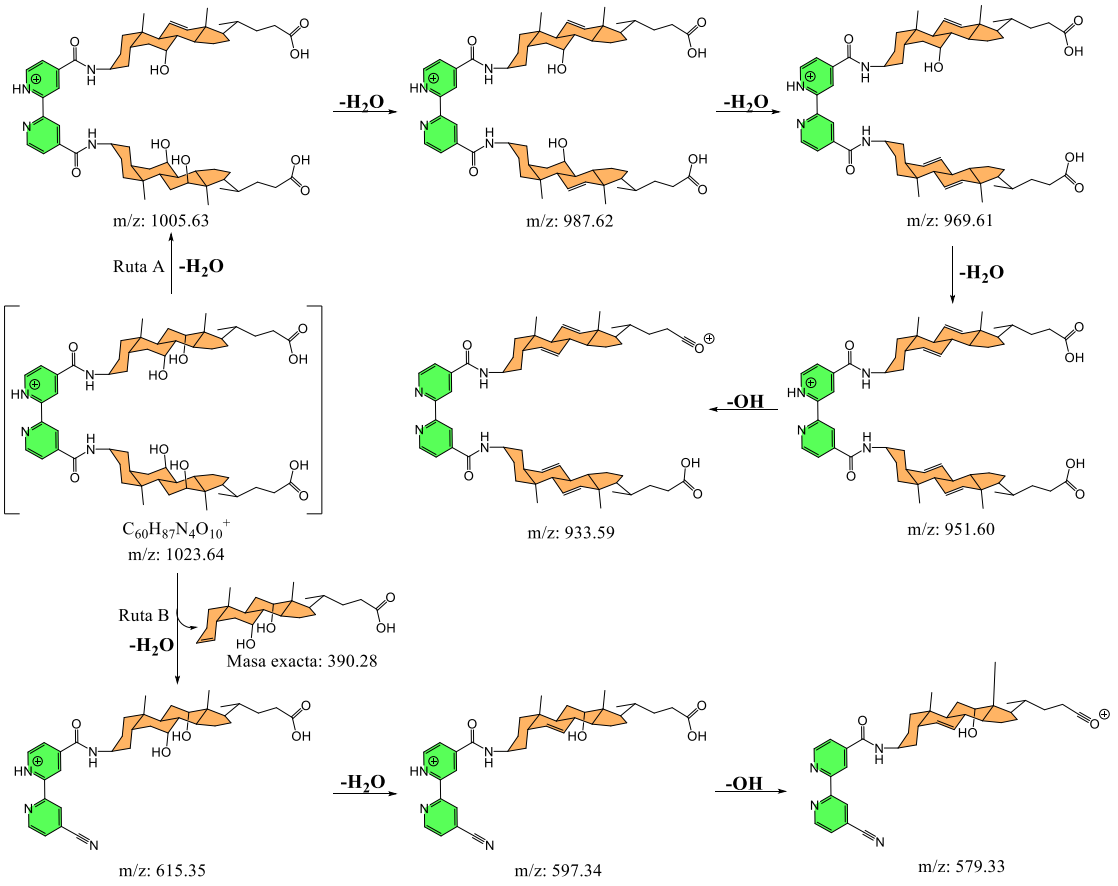


Figura 1. 59. Patrón de fraccionamiento de 4,4´-CA.

b) Derivado de bipiridina en posiciones 4,4´ con ácido desoxicólico (4,4'-DA)

El producto de acoplamiento 4,4´-DE y el coadsorbente 4,4´-DA fueron caracterizados de la misma forma que los productos derivados del ácido cólico ya analizados.

En el espectro de FTIR del producto de acoplamiento 4,4´-DE, se observaron las mismas señales que se observaron para el producto 4,4´-CE. En este espectro, se observaron las señales clave que indican que el acoplamiento ocurrió de manera exitosa, como la señal de 1661 cm^{-1} que indica la presencia del grupo amida y la señal de 1516 cm^{-1} que se debe al estiramiento de los enlaces C=C de la bipiridina. Además, se observan señales que confirman la presencia del cuerpo esteroideo de la molécula, como la señal a 1738 cm^{-1} que indican la presencia del grupo éster en la posición 24, las señales 2930 y 2863 cm^{-1}

que se deben a los enlaces C-H (sp^3) y las señales de 1455 y 1378 cm^{-1} que corresponden a flexiones de grupos metilos y metinos (ver Tabla 1.6 y Figura A2.1.11).

Tabla 1. 6. Asignación de las señales más importantes del espectro FTIR de 4,4´-DE.

Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional de enlace	Inferencia
3437	Estiramiento O-H	Hidroxilo
1172	Flexión C-O	
1738	Estiramiento C=O	Éster
1038	Flexión C-O	
1661	Estiramiento C=O	Amida
1516	Estiramiento C=C	Bipiridina
2930	Estiramiento asimétrico C-H (sp^3)	Cuerpo esteroideo
2863	Estiramiento simétrico C-H (sp^3)	
1455	Flexión metinos y metilos	
1378	Flexión metilos	

Con los espectros de RMN se pudo confirmar con certeza la obtención de 4,4´-DE. Esta molécula presenta las mismas señales aromáticas y alifáticas que el 4,4´-CE, a excepción de una señal en específico. El producto 4,4´-DE al ser un derivado del ácido desoxicólico, posee solamente un hidroxilo en la posición 12 del cuerpo esteroideo, por lo cual la señal del hidrógeno en la posición 7 no se observa. Esto se puede observar claramente en el espectro de HSQC, ya que en la región de 4.50-3.55 ppm, se deberían observar las señales de las posiciones 12 y 7, pero se observa en este espectro que la correlación de la posición 7 desaparece (ver Figura 1.60). Los hidrógenos de esta posición aparecen a campo más alto debido a que estos hidrógenos ya no se encuentran desprotegidos debido a la ausencia del hidroxilo.

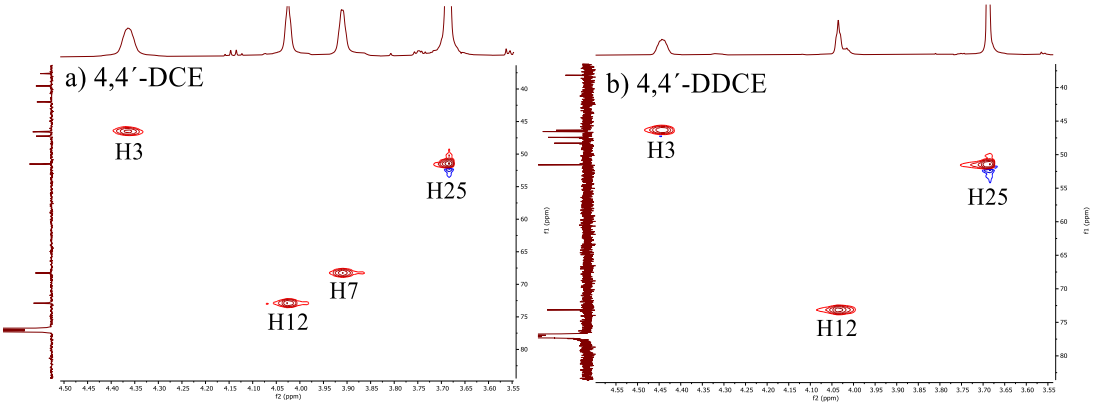


Figura 1. 60. Comparación de los espectros de HSQC de a) 4,4´-CE y b) 4,4´-DE en la región de 4.50-3.55 ppm.

La asignación completa de las señales de 4,4´-DE, se realizó de forma similar a 4,4´-CE. Para realizar la asignación de la posición 7, se observa en el espectro de H,H-COSY que las señales de 1.95 y 1.26 ppm (hidrógenos posición 6) acoplan con un hidrógeno a 1.46 ppm. En el espectro de HSQC se observa que este y otro hidrógeno a 1.16 ppm, acoplan con un carbono a 25.9 ppm. La asignación completa de todos los átomos de 4,4´-DE se muestra en la Tabla 1.7 y en la Figura 1.61.

Tabla 1. 7. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 4,4'-DE.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.18; 1.70	31.4	17	1.71	47.4
2	1.73; 1.78	24.6	18	0.72	12.8
3	4.44	46.4	19	1.03	23.9
4	1.53; 2.21	30.4	20	1.44	35.1
5	1.58	38.2	21	1.01	17.4
6	1.26; 1.95	26.6	22	1.38; 1.84	30.9
7	1.16; 1.48	25.9	23	2.26; 2.40	31.1
8	1.48	35.8	24	-	174.7
9	1.87	33.1	25	3.69	51.5
10	-	34.7	a	8.84	150.1
11	1.57	28.9	b	-	143.6
12	4.04	73.1	c	8.66	117.8
13	-	46.6	d	-	156.1
14	1.62	48.3	e	7.79	122.2
15	1.11; 1.65	23.6	f	-	164.8
16	1.32; 1.91	27.4	g (N-H)	6.62	-

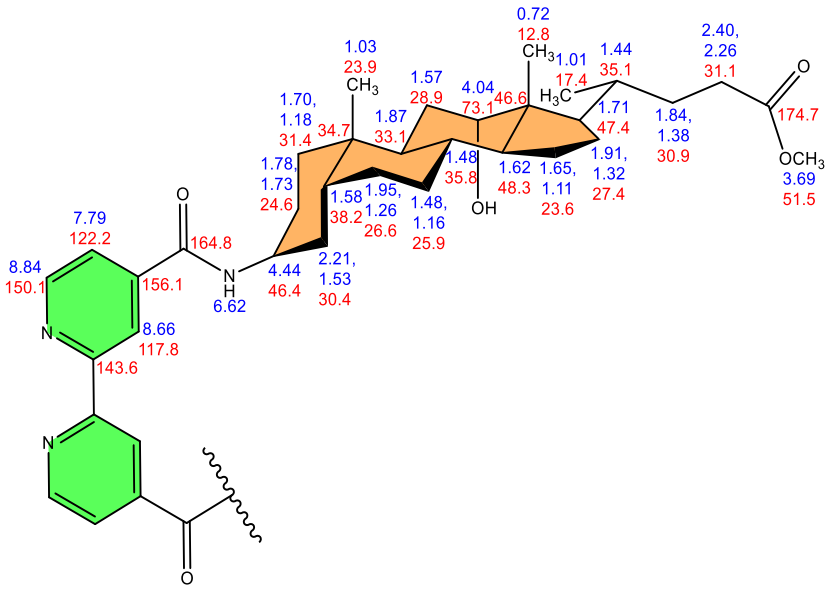


Figura 1. 61. Estructura molecular de 4,4´-DE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

A partir del espectro de masas de 4,4´-DE, se determinó que la masa atómica exacta del producto es 1019.6829 uma, que concuerda con la masa monoisotópica calculada de 1019.6837 uma para una fórmula molecular de $C_{62}H_{91}N_4O_8$ (ver Figura A2.1.17).

Adicionalmente, en el espectro de masas se observó exactamente el mismo tipo de fraccionamiento que se observó para 4,4´-CE, en esta molécula también se presentan los dos tipos de fraccionamiento previamente estudiados. En una de las rutas de fraccionamiento, los fragmentos de 1001.6723 y 983.6614 m/z se forman por la deshidratación secuencial de la molécula; el pico base del espectro también corresponde a la molécula sin los hidroxilos en su estructura. La señal de 951.6536 m/z se forma por la pérdida del grupo metoxi en uno de los grupos éster (ver Figura 1.62).

En la otra ruta de fraccionamiento, se observa la señal de 613.3746 m/z que se debe por la pérdida de un solo cuerpo esteroideo en la molécula. La señal de 581.3470 m/z se genera a partir del fragmento anterior por la pérdida del único hidroxilo del compuesto (ver Figura 1.62).

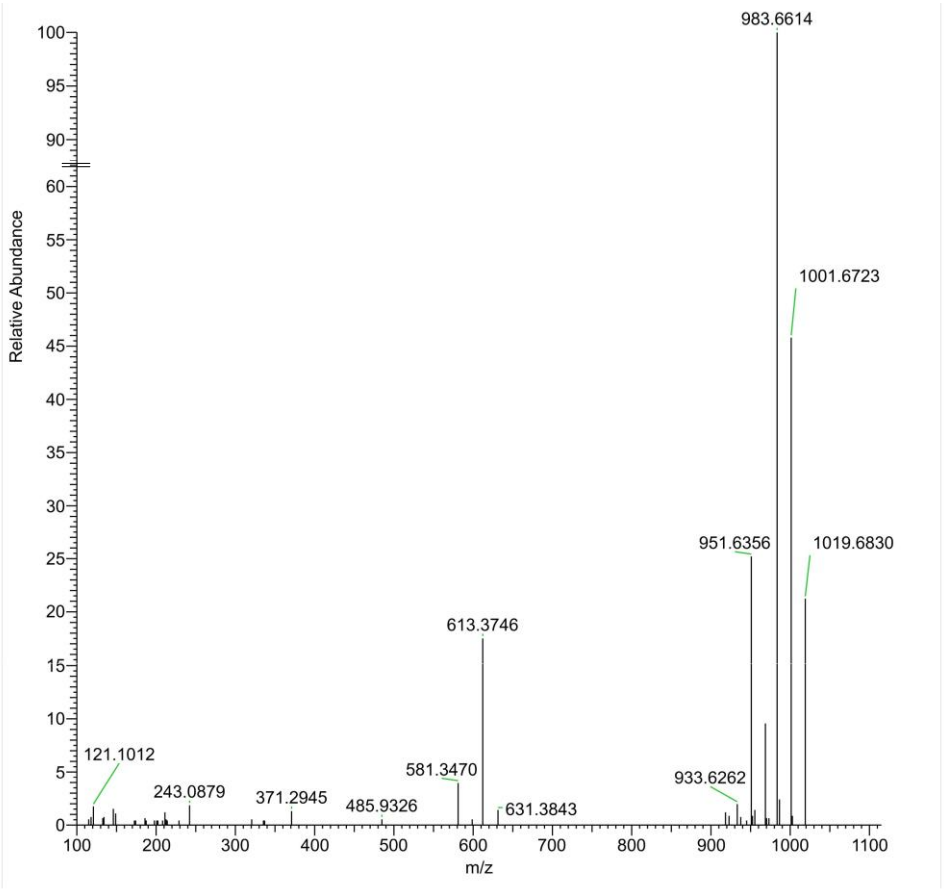


Figura 1. 62. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 4.4´-DE.

El coadsorbente 4,4´-DA presentó las mismas señales que su precursor 4,4´-DE, a excepción de la señal del grupo metoxi en el carbono 24 del ácido biliar, por lo cual este coadsorbente se caracterizó de la misma forma para las moléculas previamente analizadas. Las señales de todos los átomos de 4,4´-DA y la asignación de las señales en la estructura de la molécula se puede observar en la tabla 1.8 y la Figura 1.63, respectivamente.

Tabla 1. 8. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 4,4'-DA.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.44; 1.36	34.6	17	1.78	46.7
2	1.66; 1.57	24.6	18	0.62	12.9
3	4.21	46.4	19	0.94	23.8
4	2.06; 1.40	30.4	20	1.31	35.4
5	1.78	36.9	21	0.92	17.4
6	1.84; 1.14	26.8	22	1.66; 1.20	31.3
7	1.35; 1.08	26.2	23	2.23; 2.11	31.5
8	1.36	35.9	24	-	175.4
9	1.85	32.8	a	8.85	150.3
10	-	34.6	b	-	144.4
11	1.41	29.2	c	8.70	119.2
12	3.81	71.7	d	-	155.7
13	-	46.5	e	7.81	122.9
14	1.59	48.0	f	-	165.7
15	1.52; 1.01	24.0	g (N-H)	85.1	-
16	1.75; 1.10	27.6			

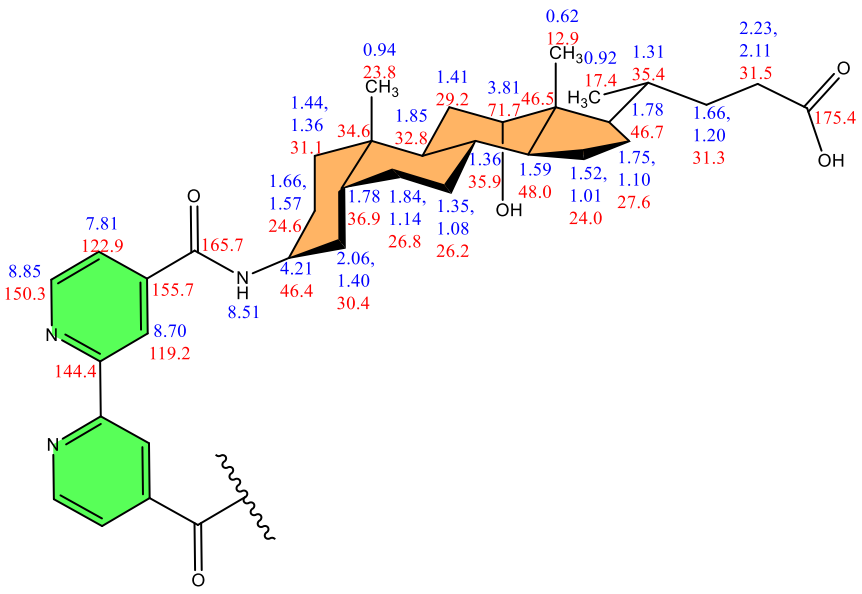


Figura 1. 63. Estructura molecular de 4,4´-DA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

Con el espectro de masas de 4,4´-DA, se determinó que este coadsorbente tiene una masa molecular de 991.6519 uma, lo que concuenrda con la masa monoisotópica calculada de 991.6524 uma para una fórmula molecular de $C_{60}H_{87}N_4O_8$ (ver Figura A2.1.23).

El espectro de masas indicó que este compuesto presenta el mismo tipo de fraccionamiento que se ha observado para todos los derivados 4,4´-bipiridínicos que se han analizado previamente. En comparación con su precursor (4,4´-DE), el coadsorbente 4,4´-DA presenta las mismas rutas de fraccionamiento que se deben a la pérdida secuencial de los hidroxilos en la molécula y a la pérdida de uno de los ácidos biliares. Las estructuras de estos fragmentos son prácticamente las mismas que las de su precursor, con ciertas variaciones en la masa atómica de cada fragmento porque este compuesto posee ácidos carboxílicos en la posición 24 en vez de ésteres de metilo (ver Figura 1.64).

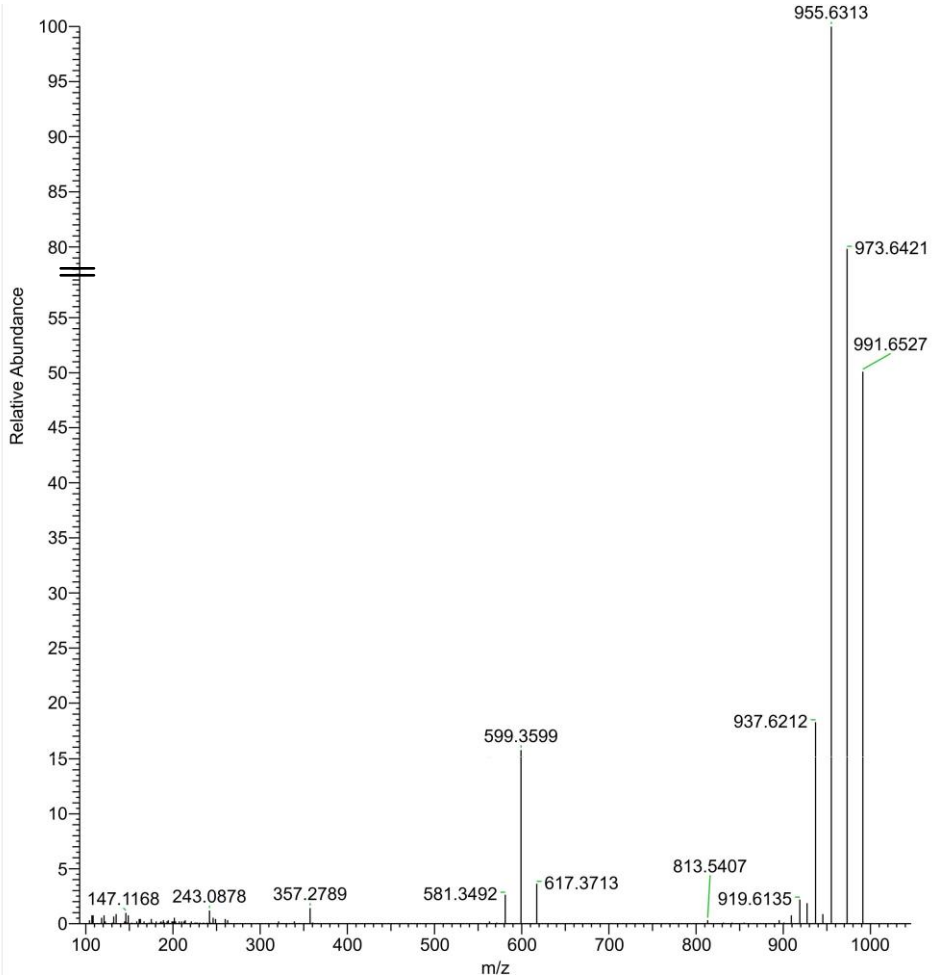


Figura 1. 64. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 4.4´-DA.

c) Derivado de bipiridina en posiciones 5,5´ con ácido cólico (5,5´-CA)

Antes de poder preparar los coadsorbentes bipiridínicos en las posiciones 5,5´, se tuvo que sintetizar el ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico por medio de la reacción de oxidación de cadenas laterales de la 5,5´-dimetil-2,2´-bipiridina.

En el espectro de ^{1}H-RMN de la 5,5´-dimetilbipiridina, se pueden observar 3 señales aromáticas en total; un singulete que corresponde al hidrógeno A que se encuentra a la par del átomo de nitrógeno y dos dobletes que corresponden a los hidrógenos de las posiciones C y D. Adicionalmente se observa una señal a 2.36 ppm que corresponde a los metilos en las posiciones 5,5´ de la bipiridina. En el espectro de ^{13}C-RMN de este compuesto se observan 5 señales aromáticas que corresponden a los carbonos de la bipiridina y además se observa una señal a 18.3 ppm que corresponde al carbono de los metilos (ver Figuras 1.65.a y 1.66.a).

En el espectro de ^{1}H-RMN se observan varias señales que confirman que se obtuvo exitosamente el ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico. Primeramente, se observan las mismas tres señales aromáticas que se observaron en la molécula precursora pero estas nuevas señales se encuentran localizadas a campo más bajo debido a que los ácidos carboxílicos son grupos extractores de densidad electrónica y desprotegen los hidrógenos aromáticos. Adicionalmente, se observa que la señal de los grupos metilos desaparece. En el espectro de ^{13}C-RMN del producto se observan las mismas señales aromáticas con desplazamientos químicos similares. También se observa la desaparición de la señal de 18.3 ppm de los grupos metilos y se observa la aparición de una nueva señal a 166.5 ppm que corresponde al carbono de un grupo carboxilo, lo que indica que el producto de interés se obtuvo exitosamente (ver Figuras 1.65.b y 1.66.b).

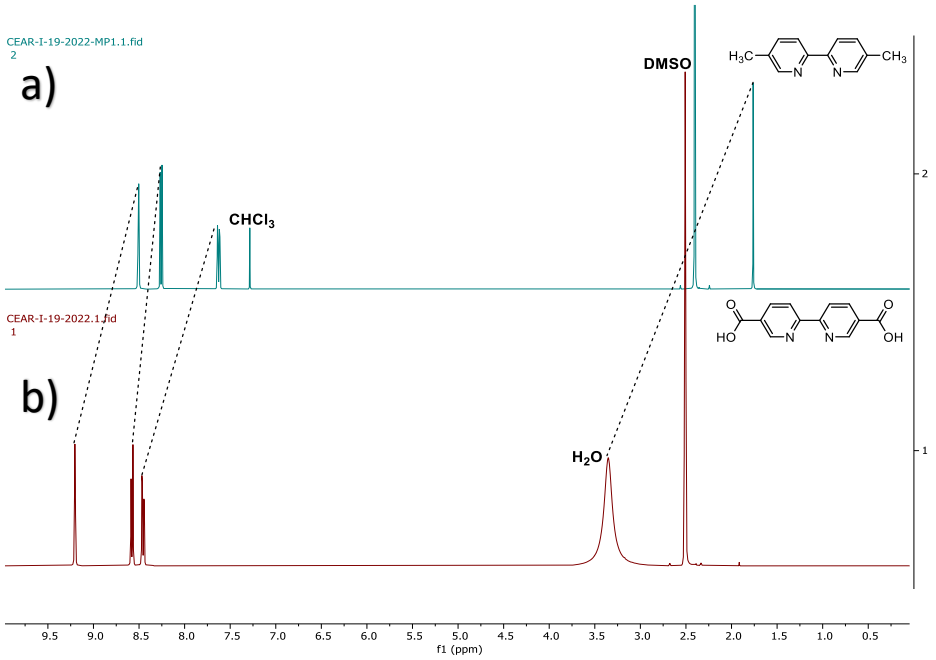


Figura 1. 65. Comparación de los espectros de ^{1}H-RMN de la 5,5´-dimetilbipiridina (a; $CDCl_3$, 600 MHz) y el ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico (b; DMSO-d^6, 600 MHz).

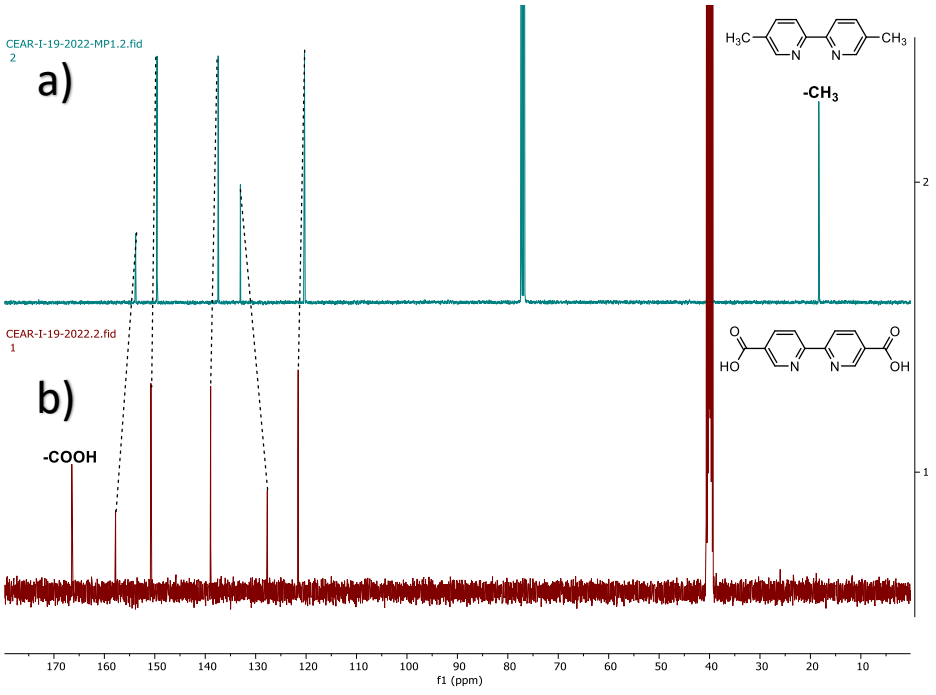


Figura 1. 66. Comparación de los espectros de ^{13}C-RMN de la 5,5´-dimetilbipiridina (a; $CDCl_3$, 151 MHz) y el ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico (b; DMSO-d^6, 151 MHz).

Una vez obtenido el ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico, se realizó el acoplamiento entre este compuesto y la amina del colato de metilo para obtener el producto de acoplamiento 5,5´-CE. Primeramente, el compuesto fue caracterizado por medio de espectroscopía infrarroja y en este espectro se observaron señales claves que indicaron la obtención exitosa de este compuesto. Por ejemplo, se observa una señal a 1642 cm^{-1} que corresponde a la señal del grupo amida. También se observan señales a 1719 cm^{-1} del grupo éster, a 1527 cm^{-1} de los enlaces C=C de la bipiridina y dos señales 2929 y 2865 cm^{-1} que corresponde a los estiramientos asimétricos y simétricos de los enlaces C-H (sp^3) del cuerpo esteroideo de la molécula (ver Figura 1.67 y Tabla 1.9).

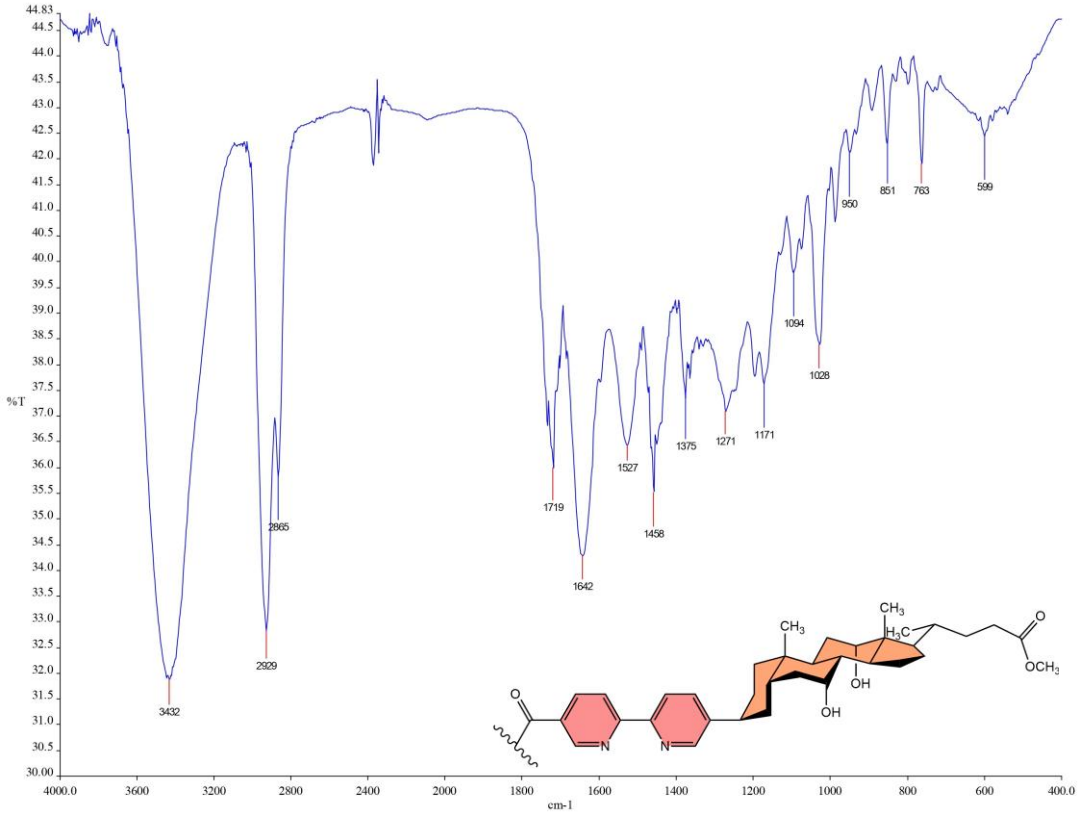


Figura 1. 67. Espectro FTIR (Fase KBr) del producto de acoplamiento 5,5´-CE.

Tabla 1. 9. Asignación de las señales más importantes del espectro FTIR de 5,5´-CE.

Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional de enlace	Inferencia
3432	Estiramiento O-H	Hidroxilo
1171	Flexión C-O	
1719	Estiramiento C=O	Éster
1028	Flexión C-O	
1642	Estiramiento C=O	Amida
1527	Estiramiento C=C	Bipiridina
2929	Estiramiento asimétrico C-H (sp^3)	Cuerpo esteroideo
2865	Estiramiento simétrico C-H (sp^3)	
1458	Flexión metinos y metilos	
1375	Flexión metilos	

El compuesto 5,5´-CE también fue analizado por medio de espectros de RMN de una y dos dimensiones. En el espectro de ^{1}H-RMN, se observan tres señales en la región aromática que corresponden a los 3 hidrógenos aromáticos de la bipiridina. También se observa un hidrógeno 6,46 ppm que corresponde al hidrógeno de la amida, lo que indica que la bipiridina se acopló exitosamente con el ácido biliar. Se observa un hidrógeno a 4.36 ppm que corresponde al hidrógeno de la posición 3, mientras que las señales 4.03 y 3.91 ppm corresponden a los hidrógenos de las posiciones 12 y 7 respectivamente. La señal de 3.67 ppm corresponde a los hidrógenos del éster de metilo del cuerpo esteroideo. El resto de las señales de 3.20 a 0.71 ppm corresponden al resto de los hidrógenos alifáticos de la molécula (ver Figura 1.68).

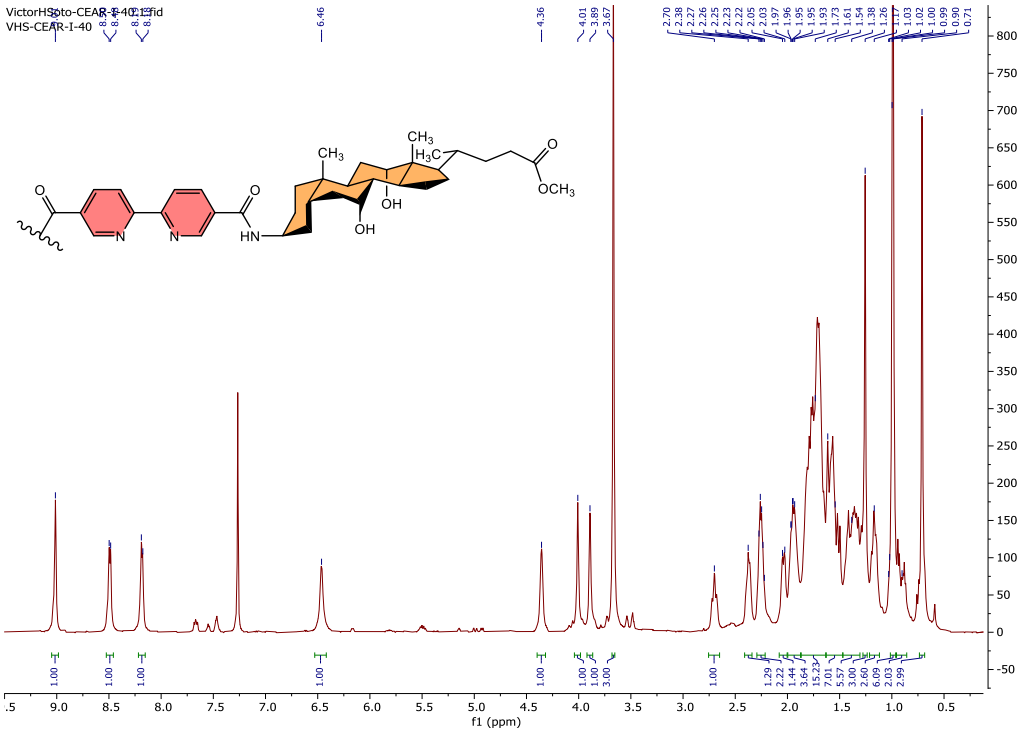


Figura 1. 68. Espectro de ^{1}H-RMN ($CDCl_3$, 600 MHz) de 5,5´-CE.

En el espectro de ^{13}C-RMN del compuesto, se observan dos señales a 174.7 y 164.9 ppm que corresponden al grupo éster del cuerpo esteroideo y al grupo amida de la bipiridina respectivamente. Seguidamente, se observan cinco señales aromáticas que corresponden a los 5 átomos de carbono de la bipiridina. En la región alifática, se observan dos señales a 72.9 y 68.3 ppm que corresponden a los carbonos de las posiciones 12 y 7 respectivamente. El resto de las señales corresponden al resto de los carbonos alifáticos del cuerpo esteroideo de la molécula (ver Figura 1.69). Estos dos espectros confirman que 5,5´-CE se obtuvo exitosamente.

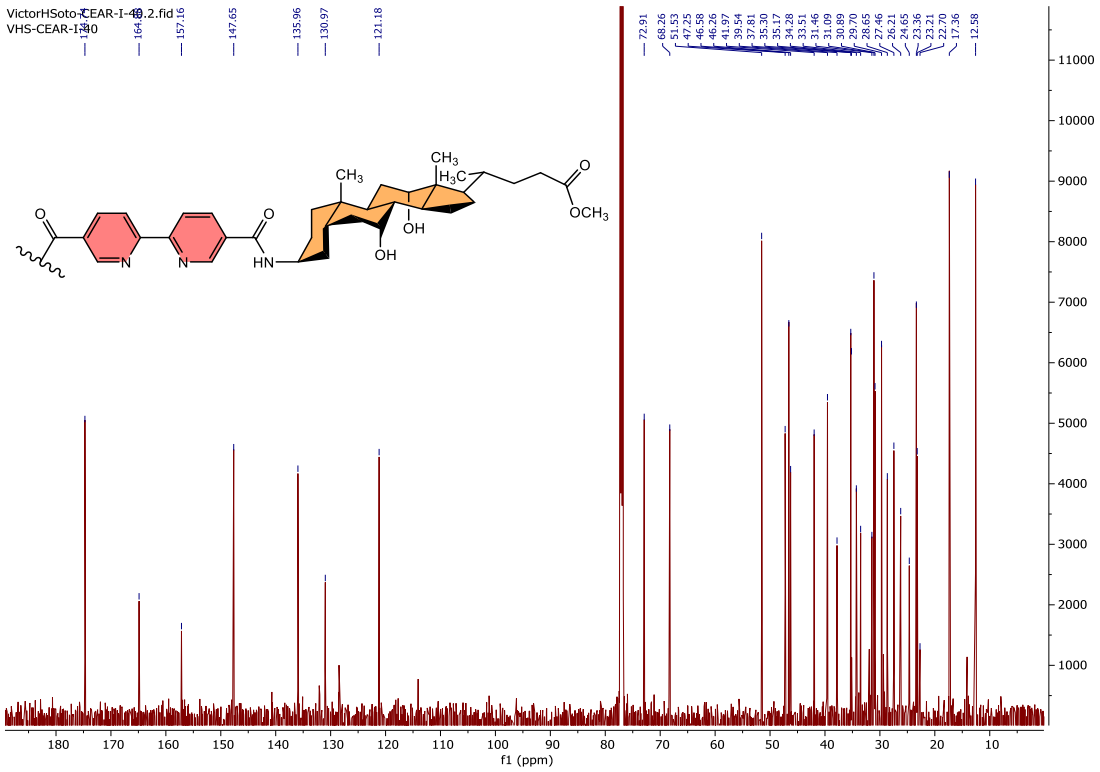


Figura 1. 69. Espectro de ^{13}C-RMN ($CDCl_3$, 151 MHz) de 5,5´-CE.

Para realizar la caracterización completa del producto, primero se asignaron las señales aromáticas de la bipiridina. En el espectro de protón, se observa que hay dos dobletes y un singulete. Las dobletes se deben a que estos dos hidrógenos son vecinales, lo que indica que el singulete corresponde a la posición ¨a¨ de la bipiridina. Para determinar a qué posiciones corresponden los dos hidrógenos vecinales respectivamente, se utilizó el espectro de HMBC. En este espectro se observó que un hidrógeno a 8.20 ppm acopla con el carbono del grupo amida (carbono ¨f¨), lo que indica que este este hidrógeno se encuentra a 3 enlaces de distancia en la posición ¨d¨. Además, se observa que el hidrógeno de la posición ¨a¨ acopla con este mismo carbono, lo que indica adicionalmente la asignación correcta de este hidrógeno. Se observa que el hidrógeno a 8.50 ppm no presenta ningún acoplamiento con este átomo de carbono, por lo cual este átomo se encuentra en la posición ¨c¨ (ver Figura 1.70). El desplazamiento de los carbonos en los que se encuentran enlazados estos átomos de hidrógeno se determinó con el espectro de HSQC. La asignación del cuerpo esteroideo de la molécula se realizó de la misma forma que se ha realizado para los productos previamente analizados. La asignación completa

de todos los átomos de hidrógeno y carbono se encuentra en la siguiente tabla 1.10 y Figura 1.71.

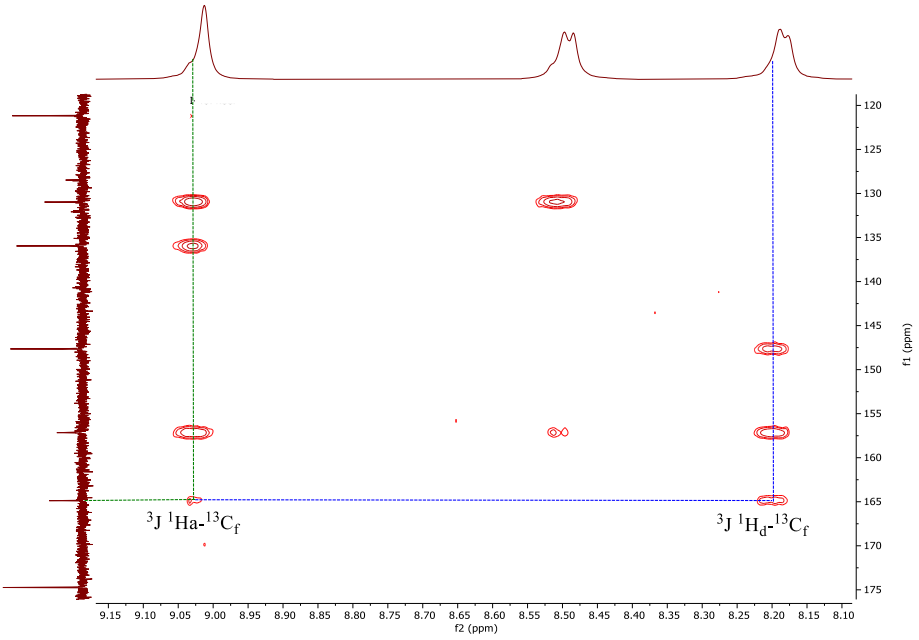


Figura 1. 70. Espectro de HMBC de 5,5´-CE.

Tabla 1. 10. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 5,5´-CE.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.19; 1.73	31.4	17	1.78	47.2
2	1.71; 1.81	24.6	18	0.73	12.6
3	4.37	46.2	19	1.01	23.4
4	1.68; 2.71	33.5	20	1.43	35.2
5	1.58	37.8	21	1.01	17.4
6	1.52; 2.05	34.3	22	1.38; 1.84	30.9
7	3.91	68.3	23	2.27; 2.39	31.1
8	1.57	39.5	24	-	174.7
9	2.28	26.2	25	3.68	51.5
10	-	35.3	a	9.03	147.6
11	1.63	28.6	b	-	131.0
12	4.03	72.9	c	8.50	121.2
13	-	46.6	d	8.20	135.9
14	1.97	42.0	e	-	157.2
15	1.17; 1.71	23.2	f	-	164.9
16	1.34; 1.94	27.4	g (N-H)	6.48	-

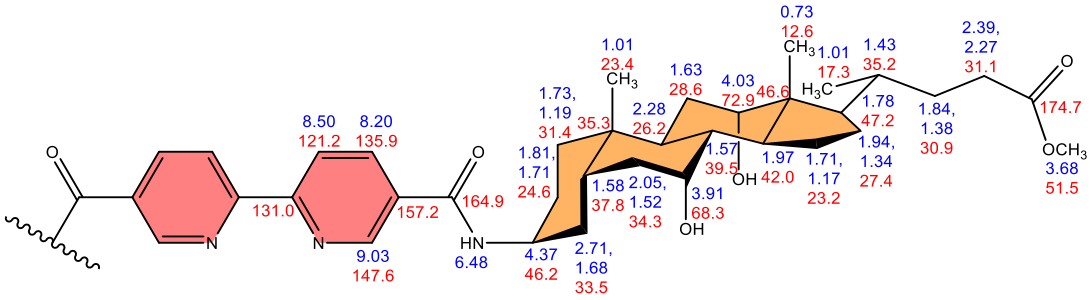


Figura 1. 71. Estructura molecular de 5,5´-CE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

A partir de los análisis realizados por medio de espectrometría de masas, se obtuvo una masa molecular de 1051.6732 uma, lo que coincide con la masa monoisotópica teórica de 1051.6735 uma para una fórmula molecular de $C_{62}H_{91}O_{10}N_4$ (VER Figura A2.1.28). En el espectro de masas se observó que esta molécula presenta exactamente el mismo patrón de fraccionamiento que su isómero 4,4´-CE. Se observan las mismas señales con las mismas relaciones de masa/carga, lo que indica que los fragmentos que se forman para esta molécula son exactamente iguales a los observados para 4,4´-CE (ver Figura 1.72).

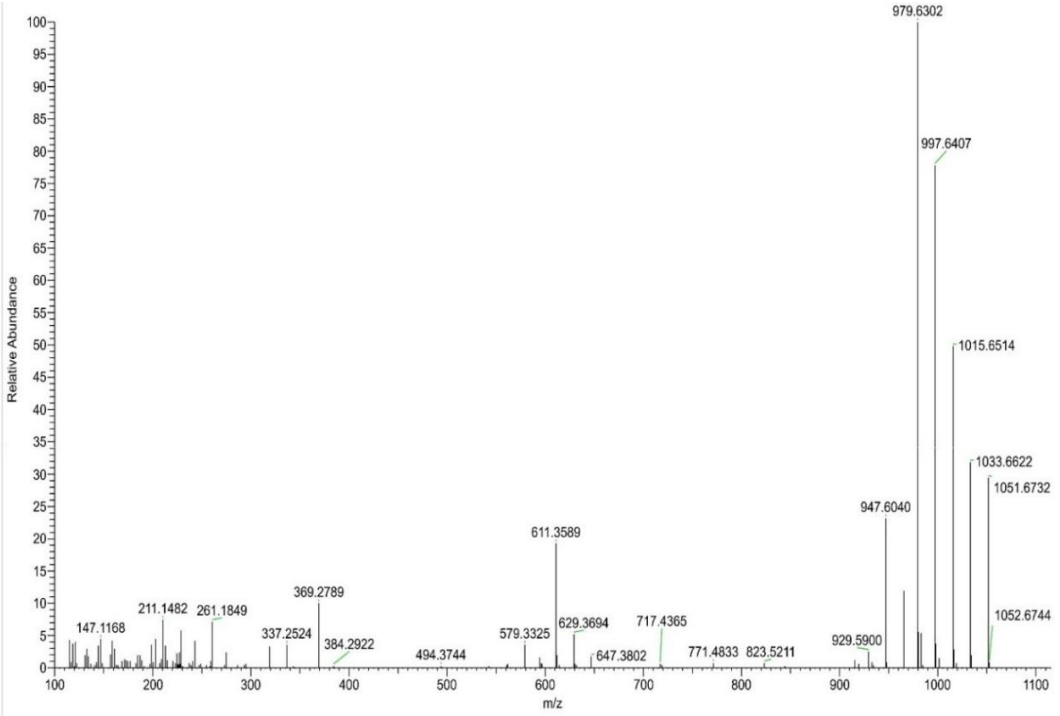


Figura 1. 72. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 5,5´-DCE.

A partir del espectro de masas, se observa que esta molécula también presenta dos rutas principales de fraccionamiento. La primera ruta consiste en la pérdida secuencial de grupos hidroxilo y la pérdida final de un grupo metoxi. La segunda ruta consiste en la pérdida de un fragmento biliar, seguido de la pérdida de una molécula de agua y un grupo metoxi (ver Figura 1.73).

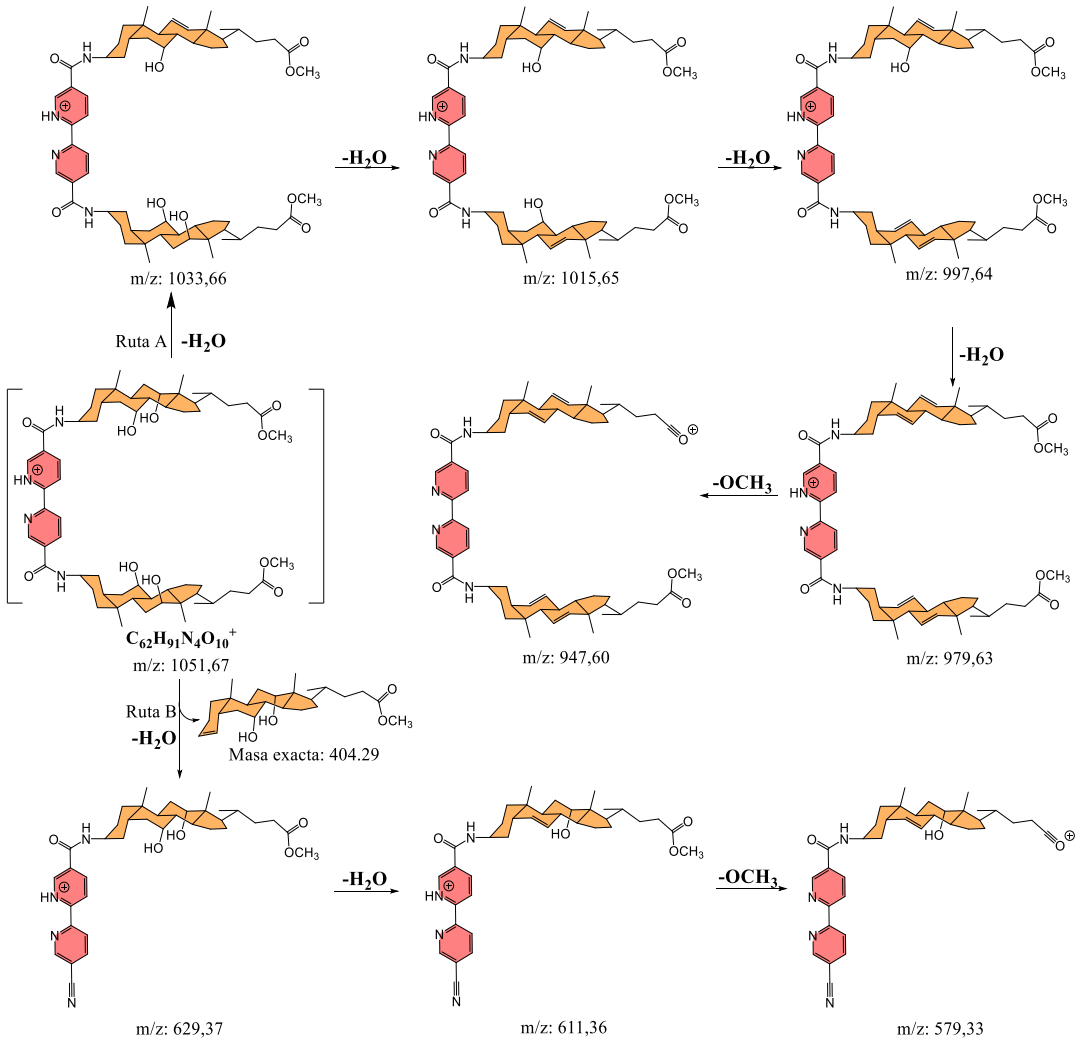


Figura 1. 73. Patrón de fraccionamiento de 5,5´-CE.

Una vez caracterizado 5,5´-CE en su totalidad, se hidrolizó este compuesto para obtener el coadsorbente 5,5´-CA. Este compuesto se caracterizó por medio de RMN y se observó que esta molécula presenta exactamente las mismas señales que 5,5´-CE, siendo la única diferencia la ausencia de la señal del grupo metoxi en los carbonos 24 de los ácidos

biliares. Por lo tanto, las señales de esta molécula se asignaron de la misma forma que para todos los productos anteriores y la asignación se muestra en la Tabla 1.11 y la Figura 1.74.

Tabla 1. 11. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 5,5´-CA.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.44; 1.34	30.7	17	1.81	46.1
2	1.65; 1.57	24.2	18	0.61	12.3
3	4.11	46.0	19	0.90	22.7
4	2.62; 1.49	33.1	20	1.30	35.0
5	1.74	36.4	21	0.93	16.9
6	1.86; 1.35	34.4	22	1.67; 1.21	30.7
7	3.65	66.4	23	2.23; 2.12	30.8
8	1.38	39.4	24	-	175.4
9	2.19	25.8	a	9.06	149.2
10	-	34.7	b	-	131.2
11	1.44	28.7	c	8.49	120.5
12	3.80	71.1	d	8.33	137.2
13	-	46.0	e	-	156.5
14	2.00	41.4	f	-	165.3
15	1.65; 0.98	22.6	g (N-H)	8.25	-
16	1.74; 1.18	27.2			

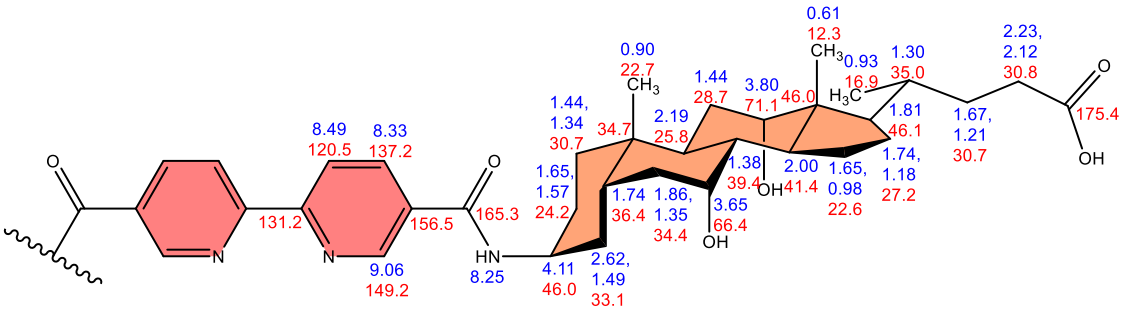


Figura 1. 74. Estructura molecular de 5,5´-CA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

A partir del espectro de masas, se determinó que la masa molar de este coadsorbente es 1023.6417 uma. Este resultado coincide con la masa monoisotópica calculada de 1023.6422 uma para una fórmula molecular de $C_{60}H_{87}O_{10}N_4$ (ver Figura A2.1.35).

Se observó a partir del espectro de masas que el coadsorbente 5,5´-CA, presenta exactamente las mismas señales que su isómero 4,4´-CA y presenta un fraccionamiento idéntico al de este isómero y al de su precursor 5,5´-CE (ver Figura 1.75).

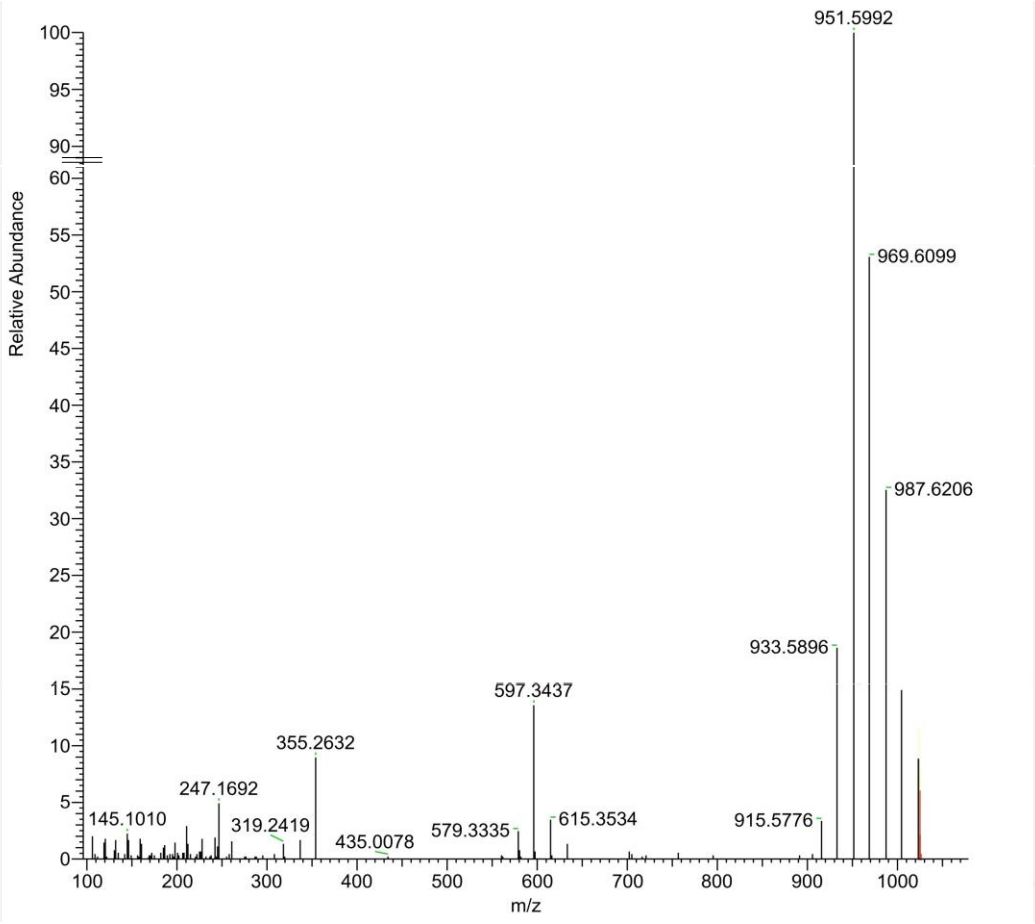


Figura 1. 75. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 5,5´-CA.

Al igual que para todos los productos diméricos estudiados hasta el momento, el coadsorbente 5,5´-CA presenta dos rutas principales de fraccionamiento. La ruta A consiste en la pérdida secuencial de grupos hidroxilo y en este caso, una pérdida final de un hidróxido para formar un oxonio, ya que estas moléculas tienen ácidos carboxílicos

en las posiciones 24. La ruta B consiste en la ruptura de una sola unidad de ácido biliar y la posterior pérdida de un hidroxilo y un ion hidróxido (ver Figura 1.76).

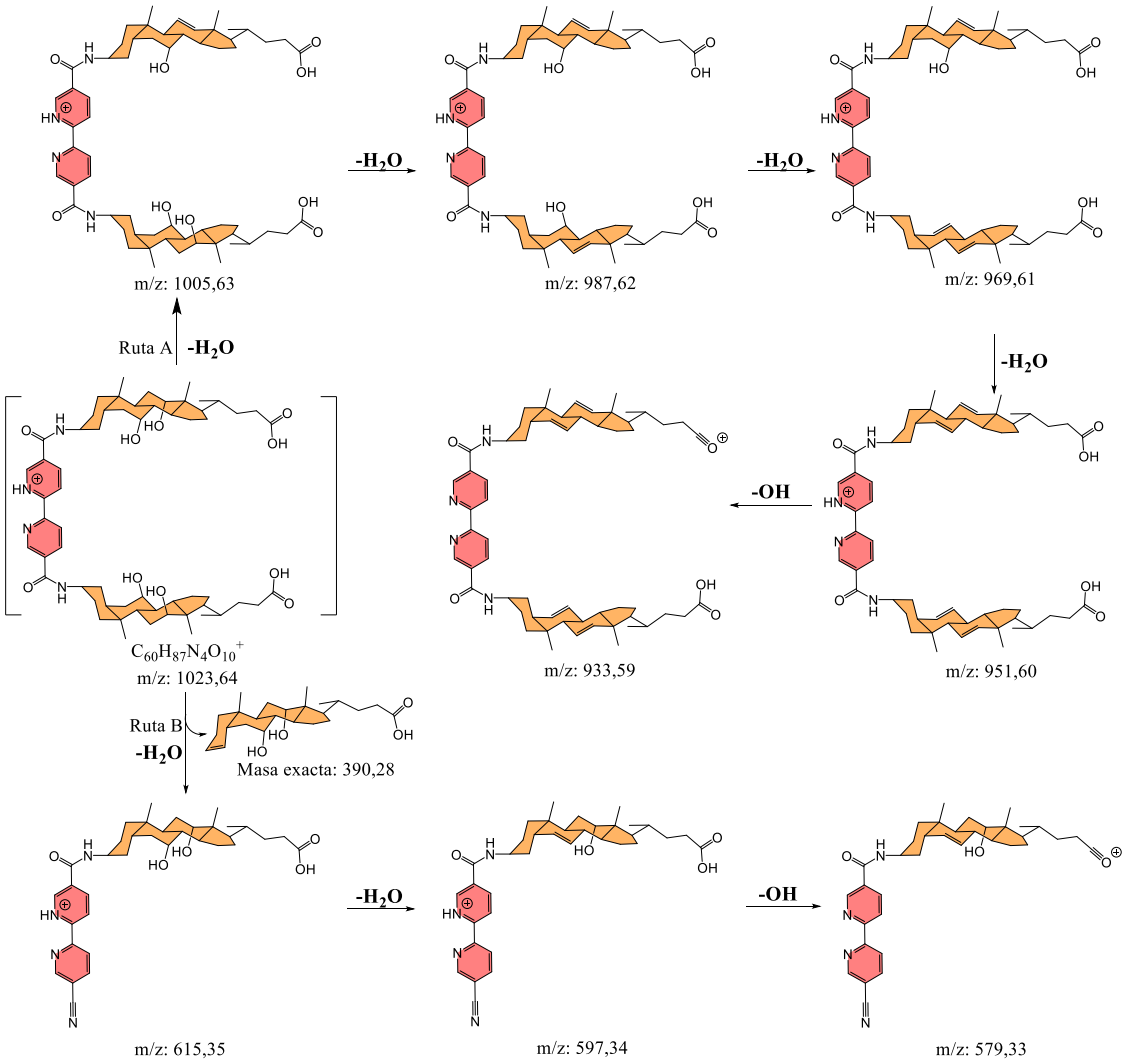


Figura 1. 76. Patrón de fraccionamiento de 5,5´-CA.

d) Derivado de bipiridina en posiciones 5,5´ con ácido desoxicólico (5,5´-DA)

El producto de acoplamiento de 5,5´-DE y el coadsorbente 5,5´-DA fueron caracterizados de la misma forma que los productos previamente analizados. En el espectro de FTIR se observaron las mismas señales características que indican el acoplamiento exitoso entre

la bipiridina y el ácido desoxicólico, por lo cual este espectro no se va a discutir a profundidad (ver Figuras A2.1.29 y A2.1.36).

En el espectro de ^{1}H-RMN de 5,5´-DE, se observaron las mismas señales que se observaron para 5,5´-CE; siendo la única diferencia la ausencia de la señal a 3.91 ppm en el espectro de protón y 68.3 ppm en el espectro de carbono-13, que se atribuye a la ausencia del grupo hidroxilo en la posición 7 del cuerpo esteroideo de la molécula. Comparando el espectro de HSQC de ambos compuestos se puede observar claramente la desaparición del acoplamiento entre el hidrógeno y el carbono de la posición 7 debido a que la ausencia de este hidroxilo hace que estas señales aparezcan a campo más alto (ver Figura 1.77).

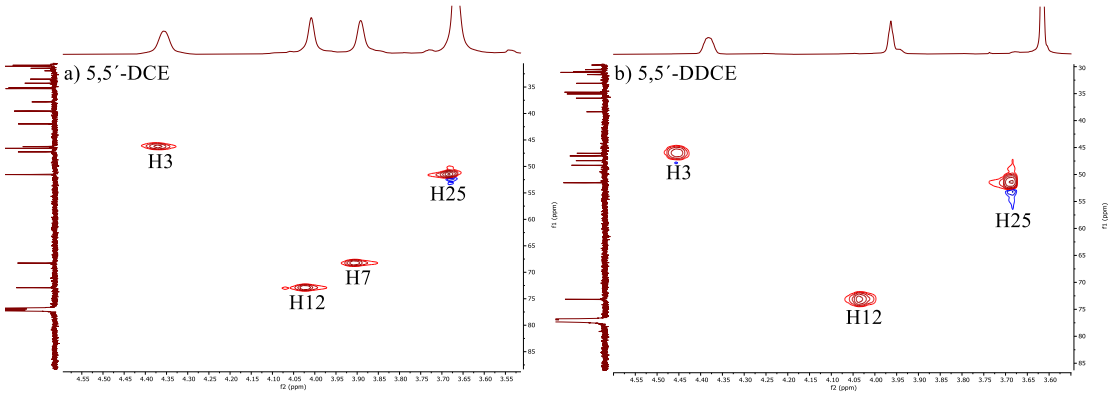


Figura 1. 77. Comparación de los espectros de HSQC de a) 5,5´-CE y b) 5,5´-DE en la región de 4.60-3.55 ppm.

La asignación completa de 5,5´-DE se realizó de la misma forma que los compuestos anteriores y esto se observa en la tabla 1.12 y la Figura 1.78.

Tabla 1. 12. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 5,5´-DE.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.72; 1.15	31.5	17	1.72	47.4
2	1.77; 1.71	24.7	18	0.72	12.7
3	4.45	46.1	19	1.02	24.0
4	2.22; 1.50	30.5	20	1.45	35.1
5	1.56	38.4	21	1.00	17.4
6	1.95; 1.26	26.7	22	1.84; 1.34	30.9
7	1.48; 1.16	25.9	23	2.38; 2.26	31.1
8	1.47	35.9	24	-	174.7
9	1.87	33.1	25	3.68	51.5
10	-	34.7	a	9.06	147.6
11	1.57	28.9	b	-	130.9
12	4.04	73.1	c	8.56	121.2
13	-	46.5	d	8.23	135.9
14	1.62	48.3	e	-	157.3
15	1.64; 1.12	23.6	f	-	164.6
16	1.91; 1.32	27.4	g (N-H)	6.44	-

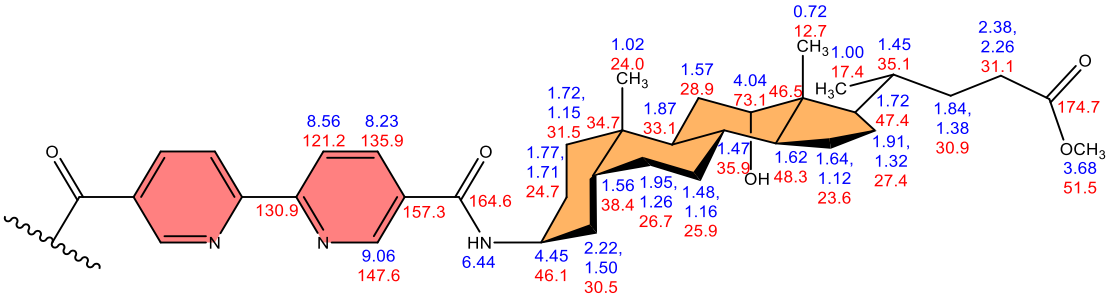


Figura 1. 78. Estructura molecular de 5,5´-DE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

Con respecto al coadsorbente 5,5´-DA, se observó que este compuesto presentó las mismas señales que los coadsorbentes diméricos previamente analizados, por lo cual la

asignación de esta molécula se realizó exactamente de la misma forma que los compuestos previos. Comparando este compuesto con 5,5´-DE, la única diferencia que se observó fue la desaparición del grupo metoxi en el carbono 24. En la tabla 1.13 y la Figura 1.79 se observa la asignación completa del coadsorbente 5,5´-DA.

Tabla 1. 13. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de 5,5´-DA.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	2.04	30.9	17	1.78	46.7
2	1.65; 1.56	24.7	18	0.62	12.9
3	4.21	46.3	19	0.94	23.7
4	2.05; 1.38	30.5	20	1.30	35.4
5	1.78	36.9	21	0.92	17.5
6	1.84; 1.14	26.9	22	1.66; 1.2	31.2
7	1.35; 1.08	26.2	23	2.11; 2.23	31.3
8	1.36	35.9	24	-	175.4
9	1.85	32.7	a	9.07	149.2
10	-	34.6	b	-	131.6
11	1.40	29.2	c	8.49	120.6
12	3.80	71.6	d	8.34	137.2
13	-	46.5	e	-	156.5
14	1.59	48.0	f	-	165.3
15	1.52; 1.01	23.9	g (N-H)	8.34	-
16	1.75; 1.18	27.6			

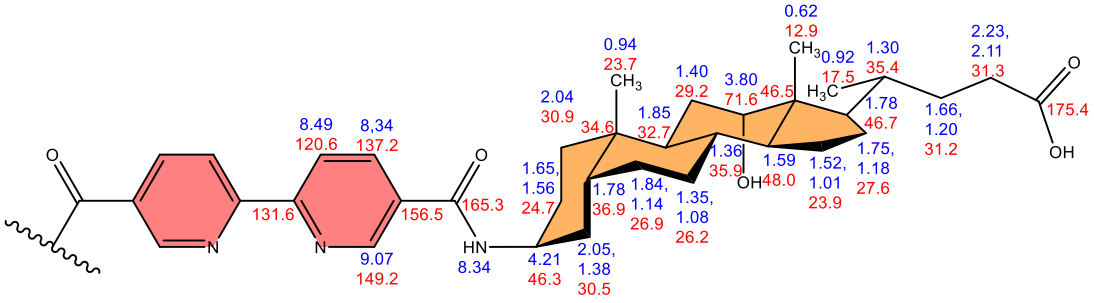


Figura 1. 79. Estructura molecular de 5,5´-DA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

A partir del espectro de masas, se determinó que la masa molar de 5,5´-DA es 991.6518 uma. Este resultado coincide con la masa monoisotópica calculada de 991.6524 uma para una fórmula molecular de $C_{60}H_{87}O_8N_4$ (ver Figura A2.1.48).

Adicionalmente, se observó que este compuesto presenta el mismo patrón de fraccionamiento que los coadsorbentes diméricos previamente estudiados (ver Figura 1.80). En este caso, también se observan fragmentos formados por la deshidratación secuencial de la molécula (ruta A) y se observan fragmentos generados por la ruptura del grupo amida con uno de los cuerpos esteroideos de la molécula (ruta B).

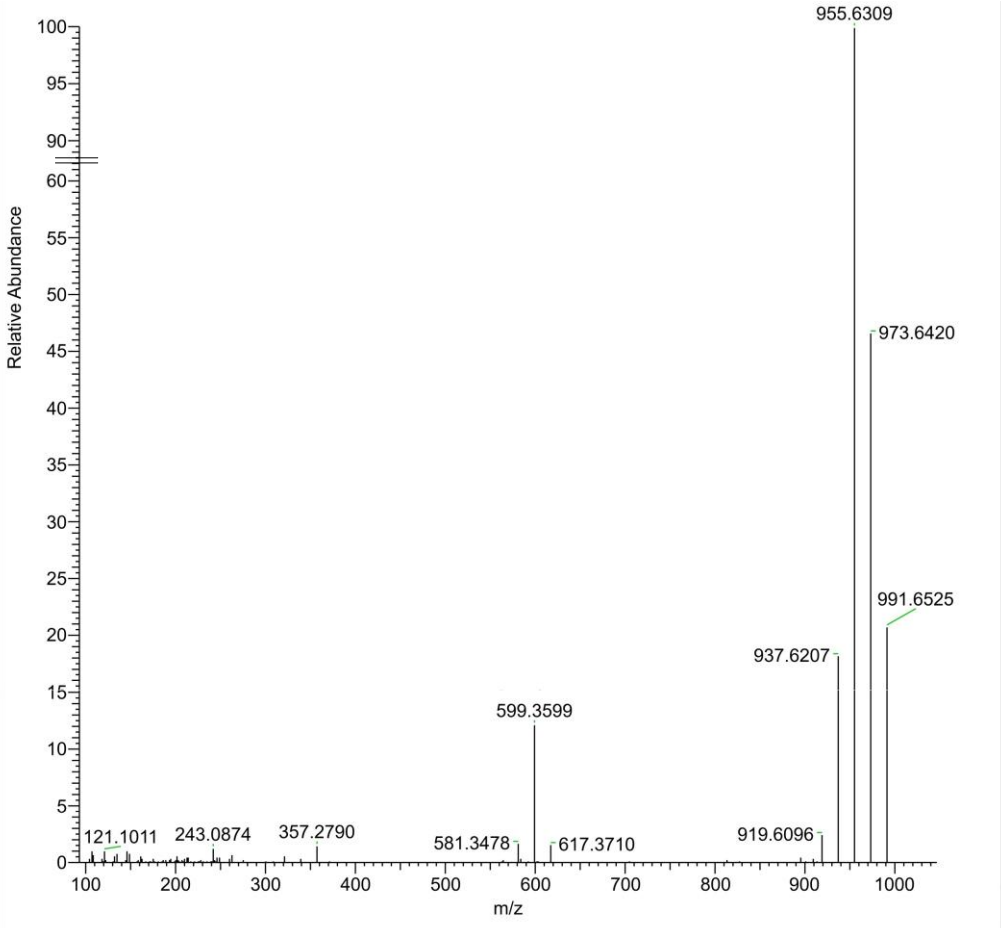


Figura 1. 80. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de 5,5´-DA.

e) Derivado de fenilterpiridina con ácido cólico (Phtpy-CA)

Para poder preparar los coadsorbentes derivados terpiridínicos, primero fue necesario sintetizar el 4-(terpiridil)benzoato de sodio por medio de la reacción de condensación de Khrönke. El espectro de 1H-RMN del producto obtenido por medio de esta reacción indica la presencia de 7 hidrógenos aromáticos. Este compuesto tiene un total de 14 hidrógenos en su estructura, pero este compuesto presenta un plano de simetría a lo largo de la molécula, por lo cual esta sustancia presenta un total de 7 hidrógenos equivalentes, lo que coincide con lo observado en el espectro de ^{1}H-RMN (ver Figura 1.81).

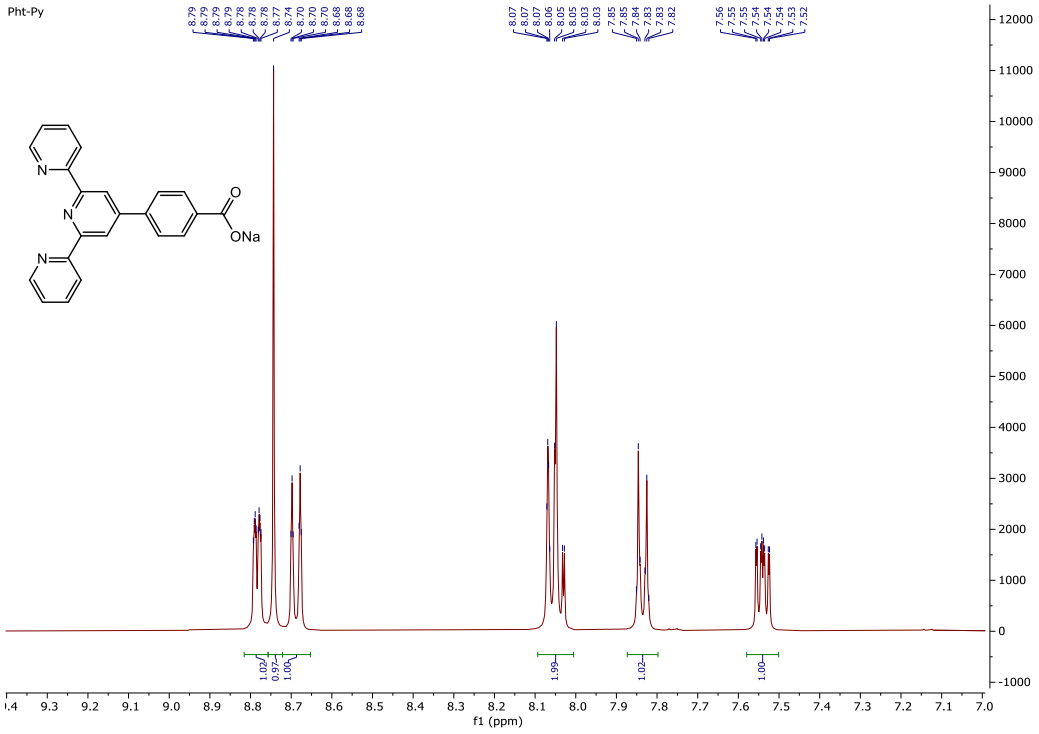


Figura 1. 81. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) del 4-(terpiridil)benzoato de sodio.

En el espectro de ^{13}C-RMN, se observa una señal a aproximadamente 169 ppm que corresponde al átomo de carbono del grupo carboxilato. Además, se observa un total de 12 señales que corresponden a carbonos aromáticos, lo que concuerda con la cantidad de carbonos equivalentes presentes en la molécula tomando en cuenta el plano de simetría

que presenta esta sustancia (ver Figura 1.82). Tanto el espectro de protón como el espectro de carbono permitieron determinar claramente que se obtuvo de forma exitosa y con una pureza elevada, el derivado de terpiridina necesario para realizar las reacciones de acoplamiento con las aminas biliares.

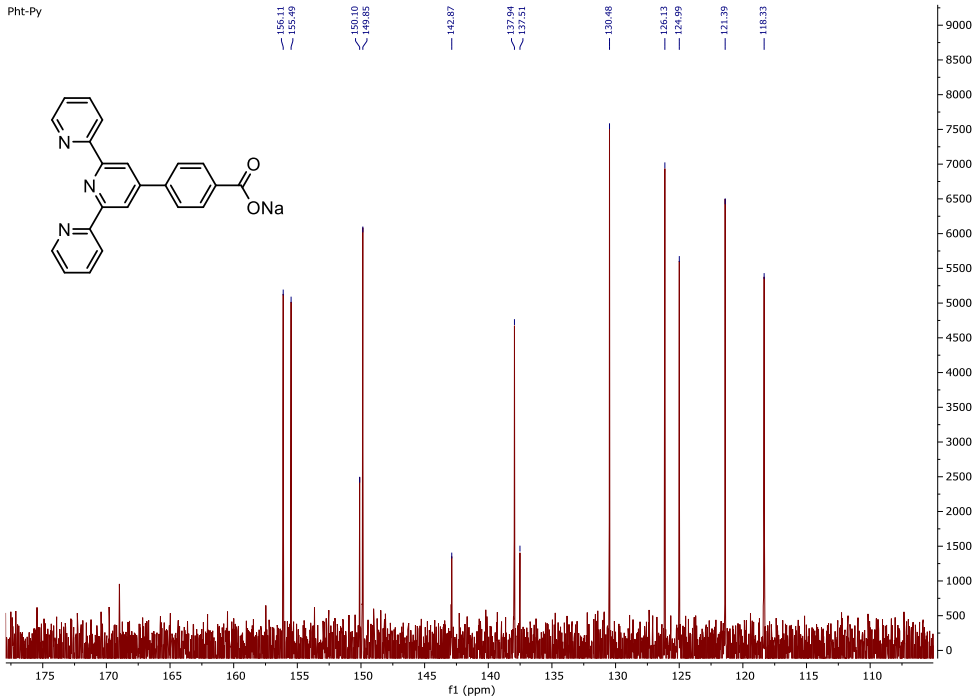


Figura 1. 82. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de 4-(terpiridil)benzoato de sodio.

Después de haber obtenido el 4-(terpiridil)benzoato de sodio, se acopló este compuesto con la amina del ácido cólico para obtener el producto de acoplamiento Phtpy-CE. El producto se analizó primeramente por medio de espectroscopía infrarroja y en el espectro obtenido se observan varias señales que dan indicios de que el acoplamiento ocurrió exitosamente. Se observan dos señales a 1719 y 1638 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos del éster del cuerpo esteroideo y de la amida formada por el acoplamiento entre la terpiridina y el derivado biliar, respectivamente. También se observan otras señales características como la intensa banda a 3435 cm^{-1} que se debe a la presencia de los grupos hidroxilos en las posiciones 7 y 12, así como las señales de 2930 y 2865 cm^{-1} que corresponde a la presencia de los enlaces C-H en los carbonos sp3 del derivado biliar.

Además, se observa una señal a 1585 cm^{-1} que se debe a la presencia de los enlaces C=C de la terpiridina (ver Figura 1.83 y Tabla 1.14).

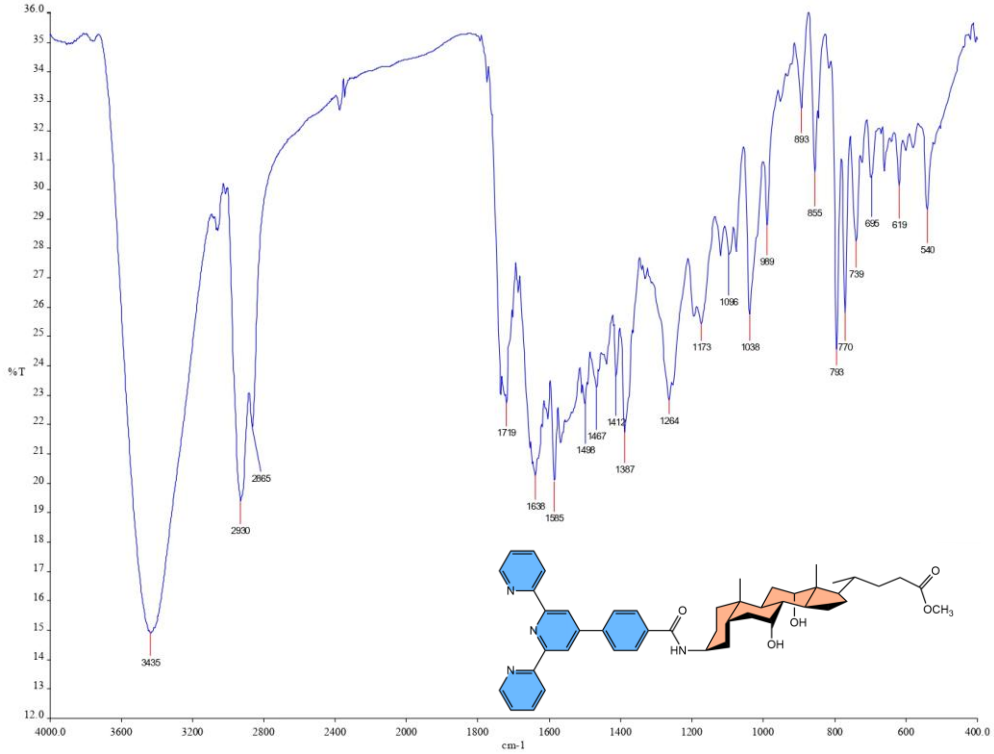


Figura 1. 83. Espectro de FTIR (Fase KBR) del producto de acoplamiento Phtpy-CE.

Tabla 1. 14. Asignación de las señales más importantes del espectro FTIR de Phtpy-CE.

Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional de enlace	Inferencia
3435	Estiramiento O-H	Hidroxilo
1173	Flexión C-O	
1719	Estiramiento C=O	Éster
1038	Flexión C-O	
1638	Estiramiento C=O	Amida
1585	Estiramiento C=C	Bipiridina
2930	Estiramiento asimétrico C-H (sp^3)	Cuerpo esteroideo
2865	Estiramiento simétrico C-H (sp^3)	
1467	Flexión metinos y metilos	
1387	Flexión metilos	

Seguidamente, se analizaron los espectros de RMN de Phtpy-CA para caracterizar el producto en su totalidad. En el espectro de protón se observan múltiples señales en la región aromática que confirman la presencia del grupo fenilterpiridina; entre 8.80 y 8.65 ppm se observan dos multipletes con un singulete en el medio que corresponden a tres de los siete hidrógenos aromáticos de la molécula. Entre 8.10 y 8.00 ppm, se observa una señal con una alta multiplicidad que corresponden a dos hidrógenos aromáticos y también se observa un pequeño doblete que corresponde al hidrógeno del grupo amida. Adicionalmente, se observa otro multiplete entre 7.55 y 7.53 ppm que integra para un hidrógeno aromático, por lo cual la cantidad de átomos de hidrógeno observados concuerda con lo esperado (ver Figura 1.84).

Por otro lado, en el espectro se observan señales a 3.80 y 3.65 ppm que corresponden a los hidrógenos en las posiciones 12 y 7, respectivamente. La señal de 4.09 ppm corresponde al hidrógeno de la posición 3, mientras que las señales entre 2.65 y 0.50 ppm corresponden al resto de hidrógenos alifáticos del cuerpo esteroideo de la molécula (ver Figura 1.84).

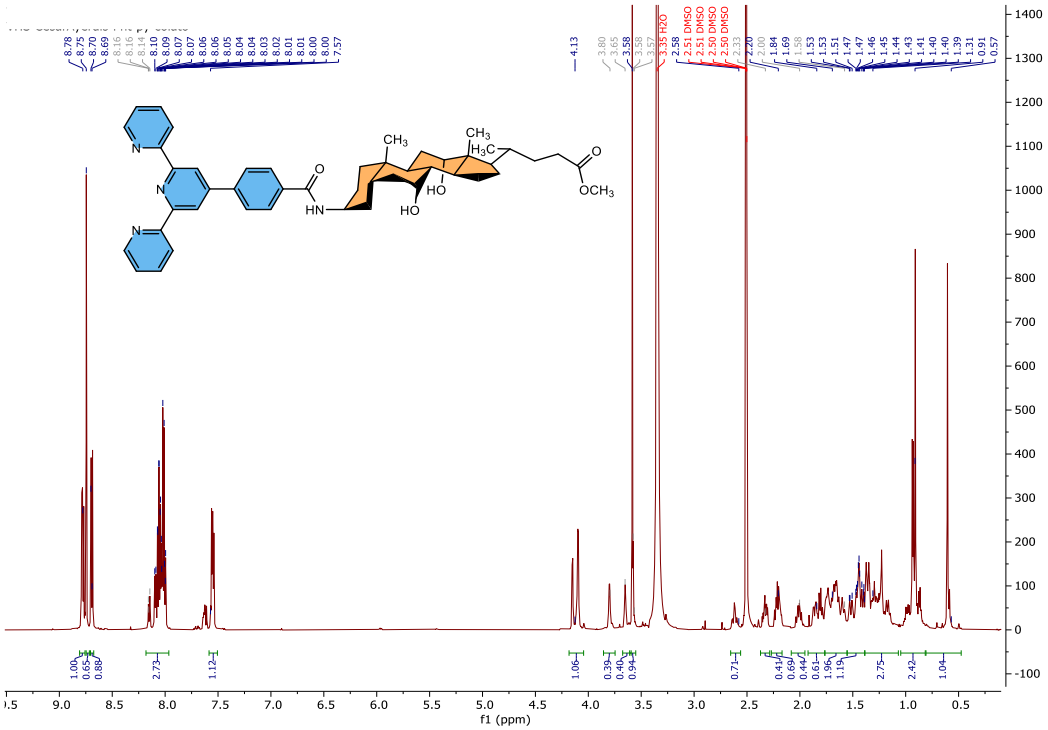


Figura 1. 84. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de Phtpy-CE.

En el espectro de ^{13}C-RMN, se observaron dos señales a 174.3 y 166.5 ppm que corresponden a los carbonos de los grupos éster y amida de la molécula, respectivamente. Seguidamente, se pueden observar múltiples señales entre 156.0 y 115.0 ppm que corresponden a los carbonos aromáticos de la fenilterpiridina. Cabe destacar que la cantidad de señales aromáticas en este espectro es de 16, lo que no concuerda con las 12 señales que se esperarían observar para este compuesto, pero estas 4 señales adicionales (entre 133.0 y 129.0 ppm) se deben a la presencia de una pequeña cantidad de óxido de trifenilfosfina que quedó remanente en la amina del colato de metilo. Afortunadamente, la intensidad de estas señales es relativamente baja en comparación al resto de señales aromáticas, por lo cual la cantidad de esta impureza presente es considerablemente baja. Además, esta impureza se puede remover fácilmente en el último paso de la síntesis que corresponde a la hidrólisis básica (ver Figura 1.85).

También se puede observar dos señales a 71.5 y 66.8 ppm que corresponden a los carbonos de las posiciones 12 y 7 respectivamente. También se observan señales entre

55 y 10 ppm que corresponden al resto de los carbonos alifáticos del cuerpo esteroideo de la molécula (ver Figura 1.85)

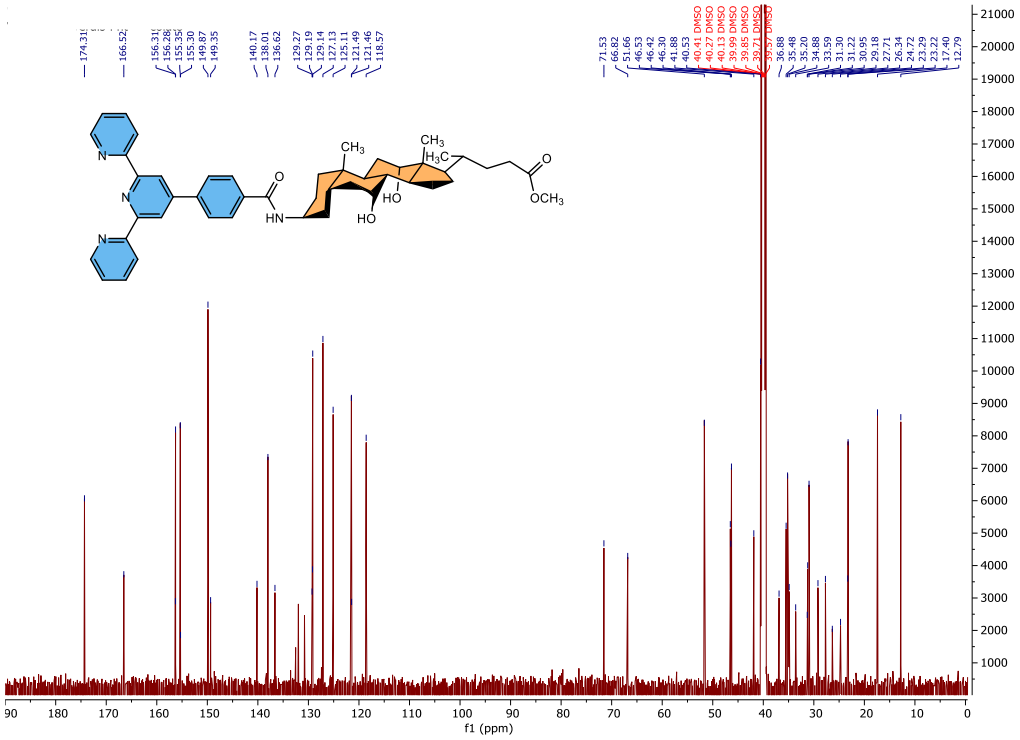


Figura 1. 85. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de Phtpy-CE.

Para realizar la caracterización completa de la molécula, se utilizaron ampliamente los espectros bidimensionales de RMN. Primeramente, se realizó la caracterización del grupo fenilterpiridina. Este fragmento de la molécula presenta tres tipos de anillos aromáticos distintos: un anillo de benceno, un anillo central de piridina y dos anillos laterales de piridina que son equivalentes. Para la caracterización completa de esta molécula se va a utilizar la asignación de las posiciones mostradas en la Figura 1.45.

Primeramente, en la región aromática del espectro de HSQC editado se puede observar la presencia de 7 correlaciones, lo que indica que hay 7 hidrógenos aromáticos en la molécula debido a la presencia de la fenilterpiridina. En este punto, aún no se pueden asignar todos los hidrógenos aromáticos de la molécula con este espectro bidimensional, pero se pueden asignar dos hidrógenos en específico de acuerdo con lo observado.

Este espectro muestra que el hidrógeno de mayor desplazamiento químico de 8.78 ppm acopla a un enlace de distancia con un carbono a 150 ppm. Debido a que tanto el

hidrógeno y carbono de esta correlación son los que presentan mayor desplazamiento químico respectivamente, esto indica que estos átomos se encuentran justo a la par del anillo lateral de piridina. La electronegatividad del átomo de nitrógeno desprotege las posiciones vecinales y por eso esta correlación presenta los desplazamientos químicos tan altos que se observan. Por lo tanto, el hidrógeno a 8.78 ppm y el carbono a 150 ppm corresponden a la posición ¨a¨ (ver Figura 1.86).

Adicionalmente, en el espectro de HSQC (ver Figura 1.86) y el espectro de protón (ver Figura 1.84) se puede observar que hay un singulete a 8.75 ppm. Esta multiplicidad implica que este hidrógeno no presenta otros átomos de hidrógenos vecinales. Por lo cual este átomo de hidrógeno corresponde al hidrógeno del anillo central de la piridina, es decir, corresponde a la posición ¨g¨. Para confirmar esto, en el espectro de H,H-COSY (ver Figura 1.87) se observa que la señal a 8.75 ppm no presenta ninguna correlación, lo que confirma la ausencia de hidrógenos vecinales a esta posición.

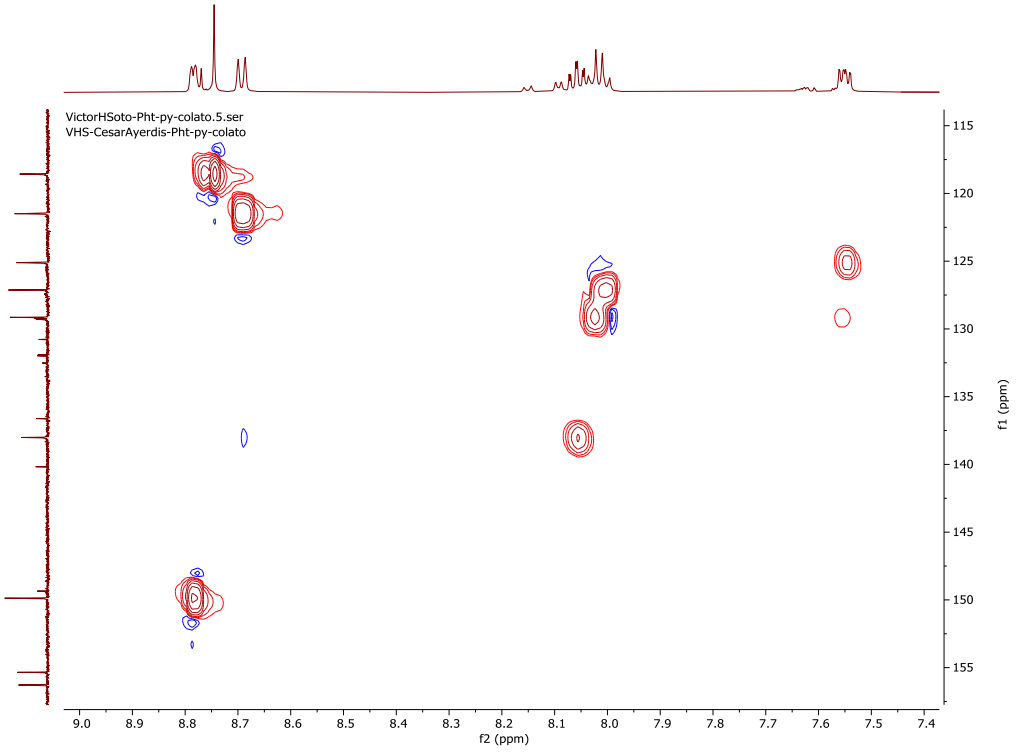


Figura 1. 86. Ampliación de la región aromática del espectro de HSQC editado de Phtpy-CE.

Posteriormente, para asignar el resto de las señales aromáticas se utilizó el espectro de H,H-COSY. Ya se asignó la posición ¨a¨ del anillo lateral de la piridina, por lo cual al observar el espectro se ve claramente la presencia de dos correlaciones de distinta intensidad. El hidrógeno ¨a¨ presenta un intenso acoplamiento con un hidrógeno a 7.55 ppm y también presenta un acoplamiento de menor intensidad con un hidrógeno a 8.06 ppm. En este caso es normal observar dos acoplamientos debido a que en anillos aromáticos, los hidrógenos presentan acoplamientos tipo ¨orto¨ de alta intensidad y suelen presentar acoplamientos ¨meta¨ que suelen ser de menor intensidad debido a que los átomos se encuentran más lejanos entre sí. Por lo tanto, la señal de 7.55 ppm se encuentra en una posición orto (posición ¨b¨) y la señal de 8.06 ppm se encuentra en una posición meta (posición ¨c¨) con respecto al hidrógeno ¨a¨ (ver Figura 1.87).

El hidrógeno de la posición ¨b¨ además de presentar el acoplamiento con el hidrógeno ¨a¨, presenta un acoplamiento con el hidrógeno vecinal ¨c¨. Por otro lado, el hidrógeno ¨c¨ presenta un acoplamiento intenso con una señal a 8.69 ppm que corresponde a la posición ¨d¨. Al observar las correlaciones que presenta el hidrógeno en la posición ¨d¨, se observa que este átomo presenta una correlación tipo orto con el hidrógeno ¨c¨ y una correlación tipo meta con el hidrógeno ¨b¨; lo que indica que las señales de los hidrógenos aromáticos se asignaron correctamente (ver Figura 1.87). Para la asignación de los carbonos aromáticos del anillo lateral de piridina, se utilizó las correlaciones de los hidrógenos ya asignados con las señales de C-13 en el espectro de HSQC (ver Figura 1.86).

Para asignar los hidrógenos del grupo fenilo de la fenilterpiridina, se observa en el HSQC que los únicos hidrógenos que permanecen sin asignar se encuentran a 8.01 y 8.02 ppm. En el espectro de H,H-COSY se puede observar claramente que estos dos hidrógenos presentan un acoplamiento intenso entre sí, lo que indica que estos dos hidrógenos son vecinales y se encuentran en el mismo anillo aromático. También se puede apreciar que estos hidrógenos presentan únicamente este acoplamiento entre ellos, lo que confirma que estos hidrógenos pertenecen al grupo fenilo. Sin embargo, el espectro de H,H-COSY ni el HSQC son capaces de indicar a cuál posición corresponden respectivamente estos hidrógenos. Por ende, se utilizó el espectro de HMBC y se observa claramente que el

carbono a 166.5 ppm que corresponde al carbono de la amida, presenta una correlación a tres enlaces de distancia con el hidrógeno a 8.02 ppm; por lo cual este hidrógeno corresponde a la posición ¨k¨ mientras que el hidrógeno a 8.01 ppm corresponde a la posición ¨j¨ (ver Figura 1.88).

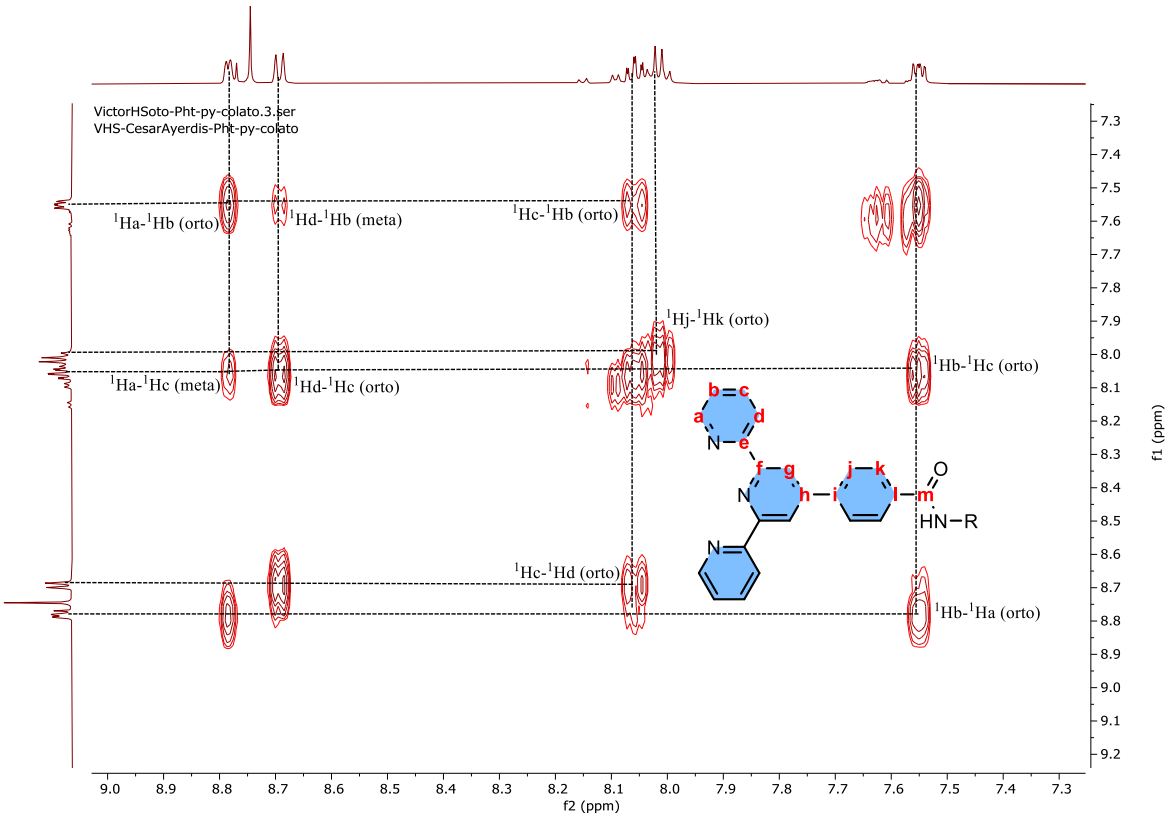


Figura 1. 87. Ampliación de la región aromática del espectro de H,H-COSY de Phtpy-CE con las principales correlaciones para la asignación de los hidrógenos aromáticos.

Para caracterizar el resto de los carbonos aromáticos que no tienen enlazados átomos de hidrógeno, se utilizó el espectro de HMBC. En los anillos aromáticos, la intensidad de las correlaciones entre los hidrógenos y los carbonos a tres enlaces de distancia se ve amplificada, por lo cual principalmente se ven correlaciones tipo ^{3}J, aunque también es posible observar correlaciones a dos enlaces de distancia (^{2}J). En este espectro, se puede observar que los hidrógenos de las posiciones ¨a¨, ¨c¨ y ¨g¨ presentan correlaciones a 3 enlaces de distancia con un carbono a 155.4 ppm. En este caso, el único carbono que puede correlaciones con estos hidrógenos sería el carbono de la posición ¨e¨, por lo cual

esta señal corresponde al carbono que une los anillos laterales de piridina con el anillo central (ver Figura 1.88).

Por otro lado, para asignar el carbono ¨f¨ que se encuentra a la par del nitrógeno en el anillo central de piridina, se observa una señal clave ya que el hidrógeno ¨d¨ presenta una correlación con un átomo de carbono 156.3 ppm. Tomando en cuenta que este es el único hidrógeno que se encuentra a tres enlaces de distancia de la posición ¨f¨, esto indica que el carbono de 156.3 ppm corresponde a esta posición en específico (ver Figura 1.88).

Para asignar la posición ¨h¨, el único hidrógeno que se encuentra a tres enlaces de esta posición es el hidrógeno ¨j¨. Sin embargo, en el HMBC se observa que este átomo presenta dos correlaciones con dos átomos de carbono distintos. De acuerdo con la posición de este hidrógeno, el otro carbono con el que se puede acoplar a tres enlaces sería la posición ¨l¨. La correlación con el carbono a 149.3 corresponde a la posición ¨h¨ del anillo central de la piridina, mientras que la correlación con el carbono a 136.6 ppm corresponde a la posición ¨l¨ del anillo de benceno (ver Figura 1.88).

Por último, para asignar la posición ¨i¨ se utilizó el hidrógeno ¨g¨ que se presenta un acoplamiento ^{3}J. En este caso, el hidrógeno presenta un acoplamiento con un carbono a 140.2 ppm, por lo cual este carbono corresponde a la posición ¨i¨ del anillo de benceno en la molécula (ver Figura 1.88).

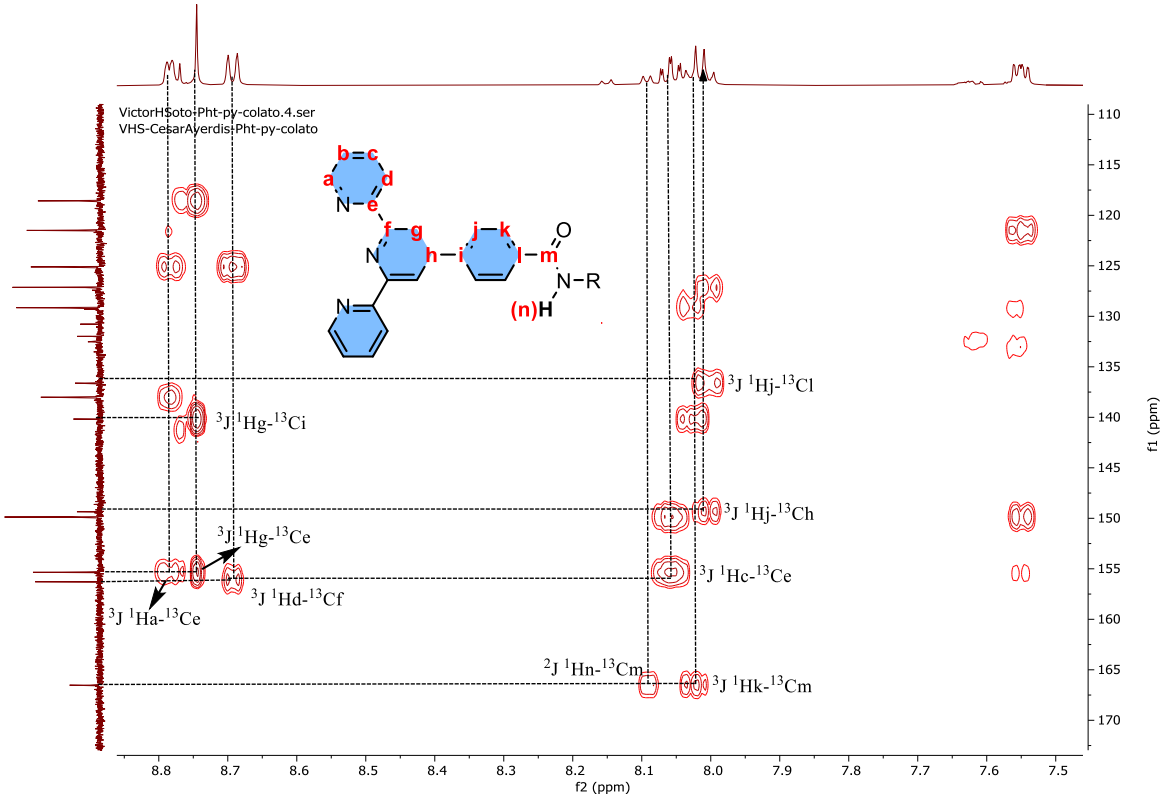


Figura 1. 88. Ampliación de la región aromática del espectro de HMBC de Phtpy-CE con las principales correlaciones para la asignación de los carbonos aromáticos.

Una vez caracterizado por completo el grupo fenilterpiridina, se caracterizó por completo el cuerpo esteroideo de la molécula de la misma forma que se caracterizaron todos los coadsorbentes previos, ya que no se observó ninguna diferencia considerable en los espectros. En la Figura 1.89 y la Tabla 1.15 se muestra la asignación completa de los átomos de hidrógeno y carbono de Phtpy-CE.

Tabla 1. 15. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de Phtpy-CE.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.69; 1.24	31.2	21	0.93	17.4
2	1.64; 1.59	24.7	22	1.68; 1.24	31.2
3	4.10	46.3	23	2.32; 2.21	30.9
4	2.62; 1.51	33.6	24	-	174.3
5	1.74	36.9	25	3.58	51.7
6	1.85; 1.36	34.9	a	8.78	150.0
7	3.65	66.8	b	7.55	125.1
8	1.37	39.9	c	8.06	138.1
9	2.19	26.3	d	8.69	121.4
10	-	35.2	e	-	155.4
11	1.46	29.4	f	-	156.3
12	3.80	71.5	g	8.75	118.6
13	-	46.3	h	-	149.3
14	2.00	41.9	i	-	140.2
15	1.66; 0.99	23.2	j	8.01	127.1
16	1.73; 1.17	27.7	k	8.02	129.2
17	1.81	46.5	l	-	136.6
18	0.60	12.7	m	-	166.5
19	0.90	23.2	n (N-H)	8.09	-
20	1.30	35.5			

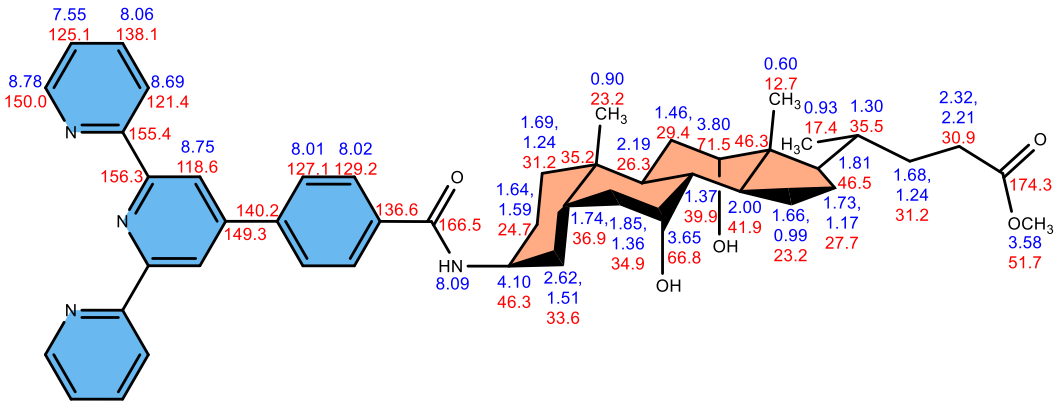


Figura 1. 89. Estructura molecular de Phtpy-CE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

A partir del espectro de masas de Phtpy-CE, se determinó que la masa atómica exacta del compuesto es 757.4318 uma, lo que concuerda con la masa monoisotópica calculada de 757.4329 uma para una fórmula molecular de $C_{47}H_{57}O_5N_4$ (ver Figura A2.1.52).

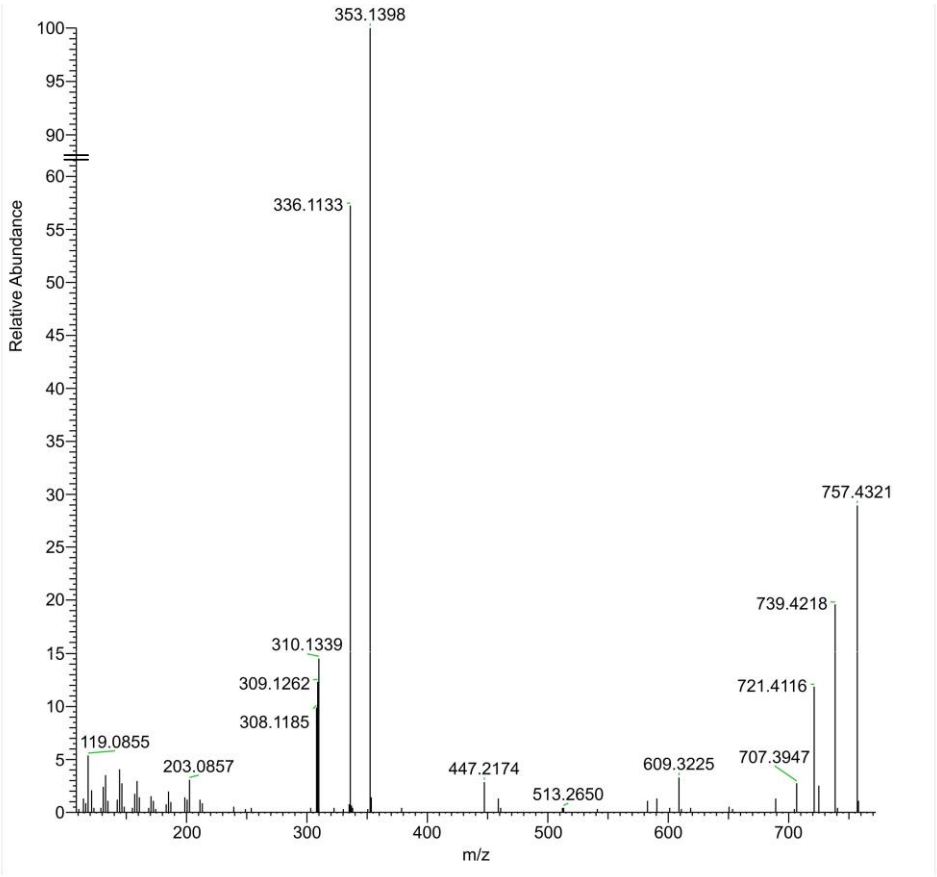


Figura 1. 90. Espectro de masas ESI/Orbitrap de Phtpy-CE.

Adicionalmente, a partir del espectro de masas se pudo identificar el patrón de fraccionamiento de Phtpy-CE. A partir del ion molecular que corresponde, se observa una señal a 739.4218 m/z que se genera debido a la pérdida de una molécula de agua, lo que indica que uno de los dos hidroxilos del cuerpo esteroideo se pierde. También se observa una señal a 721.4116 m/z que corresponde a la pérdida de un hidroxilo adicional. Seguidamente se observa un pico a 707.3947 m/z debido a la pérdida del grupo metilo del éster en la posición 24 (ver Figura 1.90 y Figura 1.91). Posteriormente, se observa la presencia de una señal a 447.2174 m/z que coincide con la pérdida de la mayor parte del grupo ciclopentanoperhidrofenantreno del colato de metilo, de forma que solo queda la fenilterpiridina unida a un anillo de 1-metilciclohexeno (ver Figura 1.91).

Seguidamente, se observa el pico base del espectro a 353.1398 m/z que corresponde a la fenilterpiridina con una amida primaria. La formación de este fragmento se puede dar por medio de dos posibles maneras. La primera posibilidad consiste en que apenas Phtpy-CE es ionizada, inmediatamente ocurra una ruptura en el enlace C-N de la posición 3 y esto generaría el fragmento observado debido a la pérdida de todo el cuerpo esteroideo de la molécula. La otra posibilidad consiste en que a partir del fragmento de 447.2174 m/z, se libere una molécula de 1-metil-1,3-ciclohexadieno para generar el fragmento observado (ver Figura 1.90 y Figura 1.91).

Posteriormente, se observa una señal de alta intensidad a 336.1133 m/z que se genera a partir del pico base (353.1398 m/z), ya que el grupo amida de este fragmento se descompone para generar un ion oxonio a partir de la liberación de una molécula de amoniaco. Por último, se observa una señal a 310.1339 m/z que se genera a partir del fragmento de 336.1133 m/z, debido a la descomposición del ion oxonio por medio de una descarbonilación para generar un grupo fenilterpiridina sin ningún tipo de sustituyentes (ver Figura 1.90 y Figura 1.91).

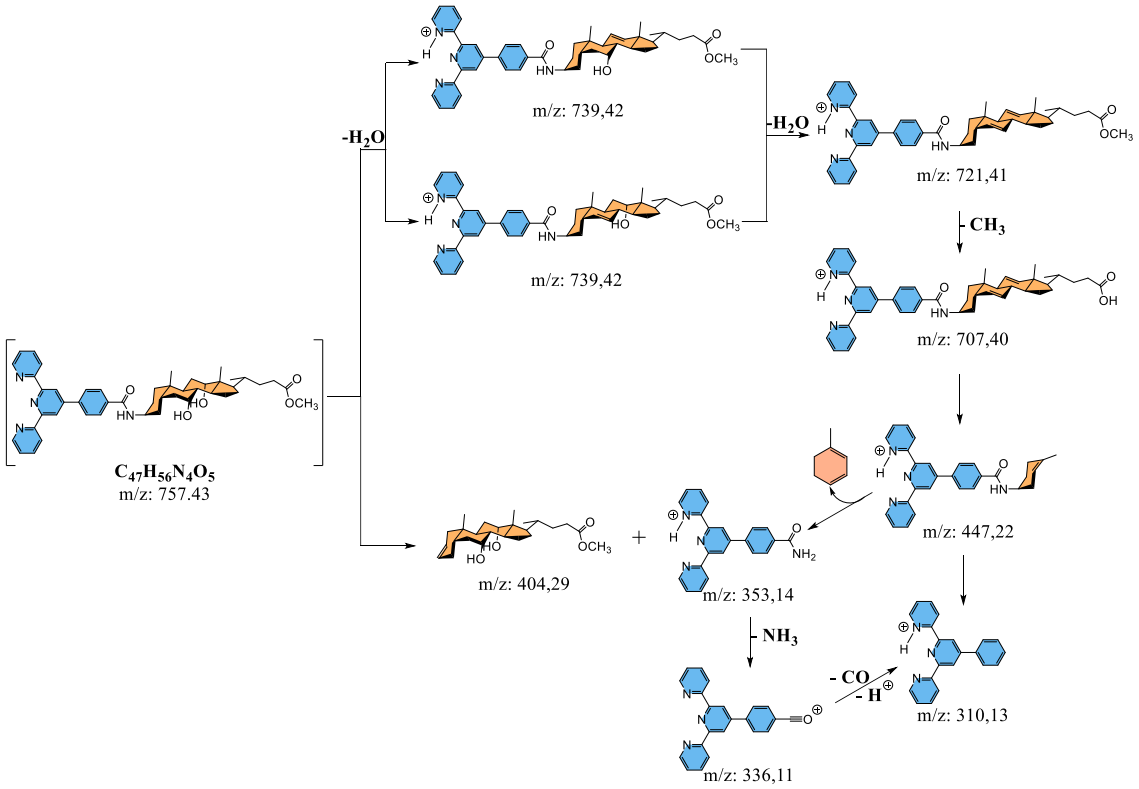


Figura 1. 91. Patrón de fraccionamiento del Phtpy-CE.

Una vez caracterizado el producto de acoplamiento Phtpy-CE, se realizó la hidrólisis básica de este compuesto para producir el coadsorbente Phtpy-CA. En el espectro de RMN de esta molécula, se observaron exactamente las mismas señales y los mismos acoplamientos que se observaron para Phtpy-CE, siendo la única diferencia la ausencia de la señal de 3.58 ppm que confirma la pérdida del grupo metoxi para formar un ácido carboxílico.

La asignación completa de Phtpy-CA se realizó exactamente de la misma forma que se realizó para Phtpy-CE debido a que se observaron los mismos desplazamientos químicos, por lo cual la asignación de esta molécula se observa en la Tabla 1.16 y la Figura 1.92.

Tabla 1. 16. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de Phtpy-CA.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.67; 1.22	31.3	20	1.31	35.5
2	1.65; 1.60	24.7	21	0.94	17.4
3	4.10	46.4	22	1.68; 1.22	31.3
4	2.62; 1.53	33.6	23	2.24; 2.11	31.3
5	1.74	36.9	24	-	175.4
6	1.86; 1.35	34.9	a	8.83	149.0
7	3.65	66.8	b	7.64	125.5
8	1.38	39.9	c	8.16	139.2
9	2.20	26.3	d	8.79	122.1
10	-	35.2	e	-	154.3
11	1.45; 1.42	29.2	f	-	155.4
12	3.80	71.5	g	8.80	119.2
13	-	46.4	h	-	149.6
14	2.01	41.9	i	-	139.7
15	1.66; 0.98	23.2	j	8.05	127.2
16	1.74; 1.18	27.7	k	8.04	129.1
17	1.81	46.6	l	-	136.7
18	0.61	12.8	m	-	166.5
19	0.91	23.2	n (N-H)	8.10	-

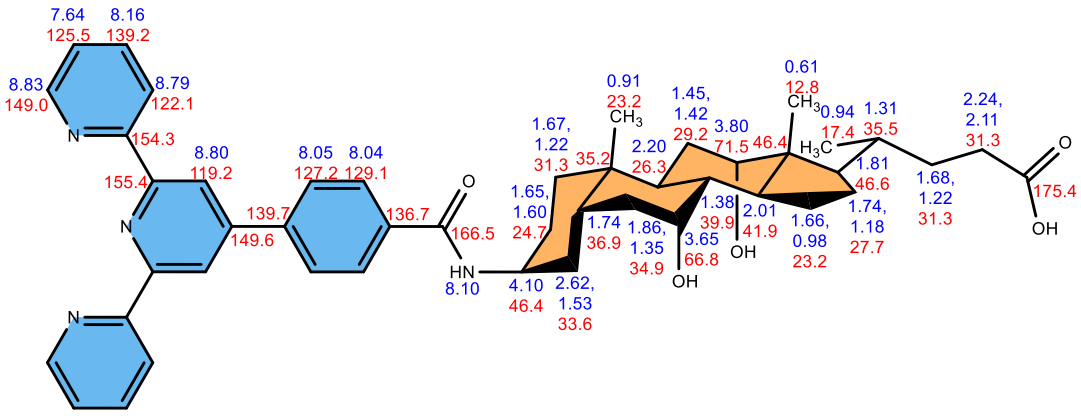


Figura 1. 92. Estructura molecular de Phtpy-CA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

A partir del espectro de masas de Phtpy-CA, se determinó que la masa atómica exacta de esta molécula es 743.4167 uma, lo que concuerda con la masa monoisotópica calculada de 743.4173 uma para una fórmula molecular de $C_{46}H_{55}O_5N_4$ (ver Figura A2.1.59)

.

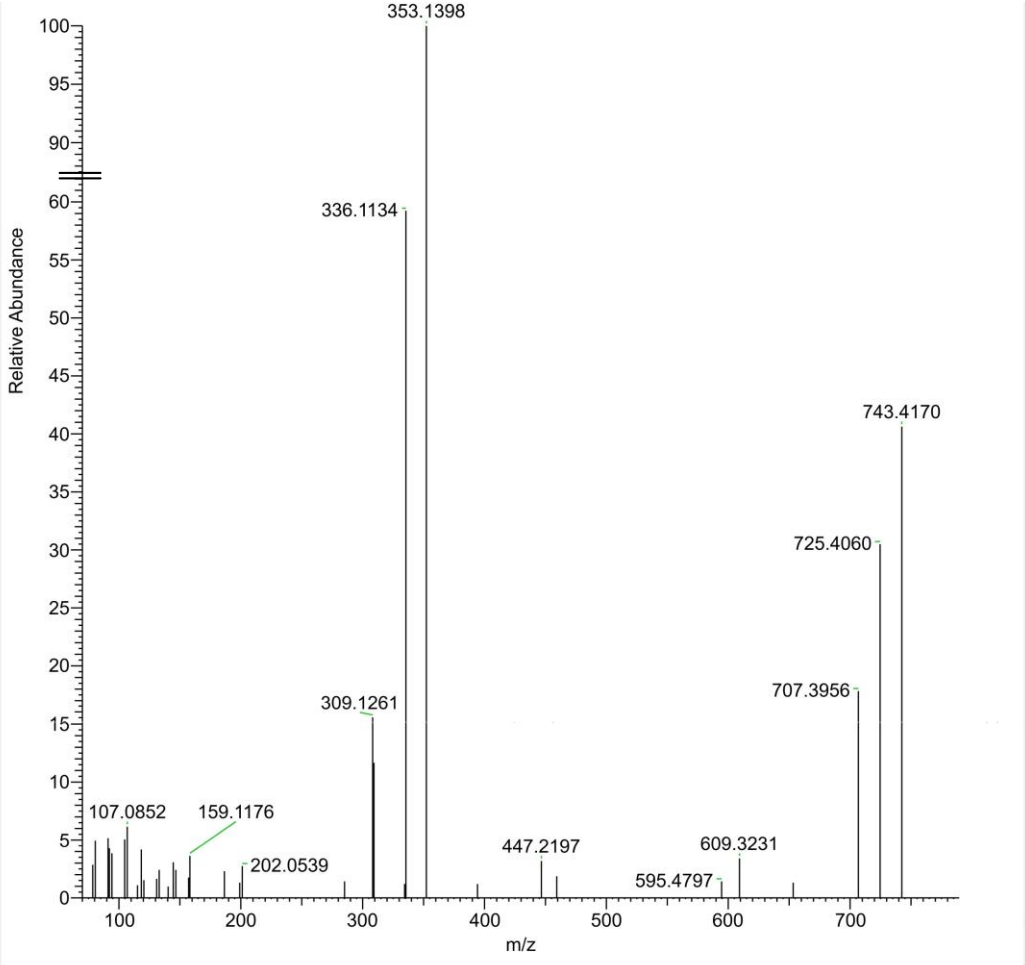


Figura 1. 93. Espectro de masas ESI/Orbitrap de Phtpy-CA.

Además, a partir del espectro obtenido, se pudo determinar el patrón de fraccionamiento para Phtpy-CA. Se observó que este compuesto presenta exactamente el mismo patrón que Phtpy-CE, ya que se observaron señales a 725.4060 y 707.3956 m/z que se debe a la deshidratación secuencial del ácido biliar. También se observó el mismo fragmento de 447.2197 m/z que corresponde al mismo fragmento de la terpiridina con un anillo de 1-metilciclohexeno enlazado. También se observó que el pico base (353.1398 m/z) corresponde a la fenilterpiridina con un grupo amida y que la pérdida de una molécula de

amoniaco de este fragmento genera la señal a 336.1134 m/z para formar la fenilterpiridina con un ion oxonio (ver Figura 1.93 y Figura 1.94).

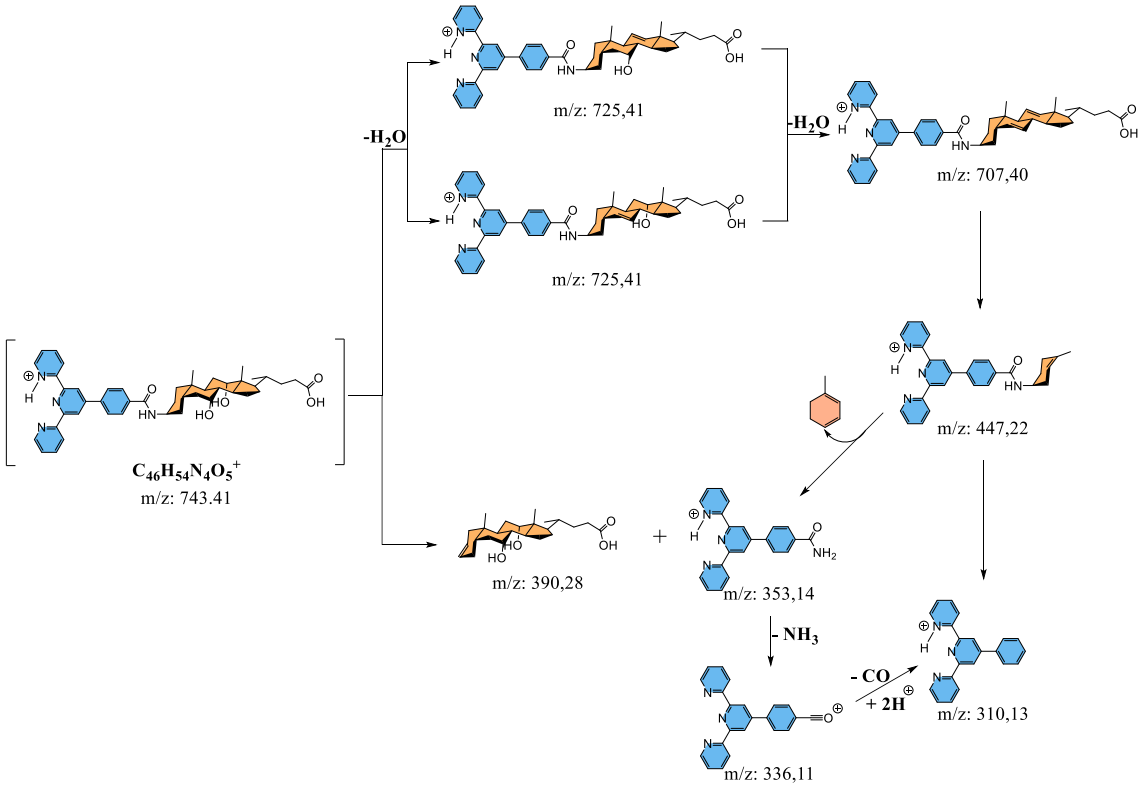


Figura 1. 94. Patrón de fraccionamiento del Phtpy-CA.

f) Derivado de fenilterpiridina con ácido desoxicólico (Phtpy-DA)

El producto de acoplamiento Phtpy-DE y el coadsorbente Phtpy-DA fueron caracterizados de la misma forma que los derivados fenilterpiridínicos del ácido cólico. Las señales observadas para estos compuestos fueron exactamente las mismas, siendo la única diferencia la ausencia de la señal a 3.65 ppm en el espectro de protón y 66.8 ppm en el espectro de C-13 debido a que la posición 7 no presenta un grupo hidroxilo.

En el espectro de HSQC de Phtpy-CE se puede observar cuatro acoplamientos distintos entre 4.25-3.50 ppm que se deben al acoplamiento hidrógeno-carbono de las posiciones 3, 7, 12 y el grupo metoxi del éster en la posición 24. Por otro lado, en el espectro de HSQC de Phtpy-DE solamente se observan tres acoplamientos debido a la ausencia del

hidroxilo en la posición 7, esto hace que los hidrógenos y el carbono de esta posición no se encuentren desprotegidos y se desplazan a campo alto (ver Figura 1.95).

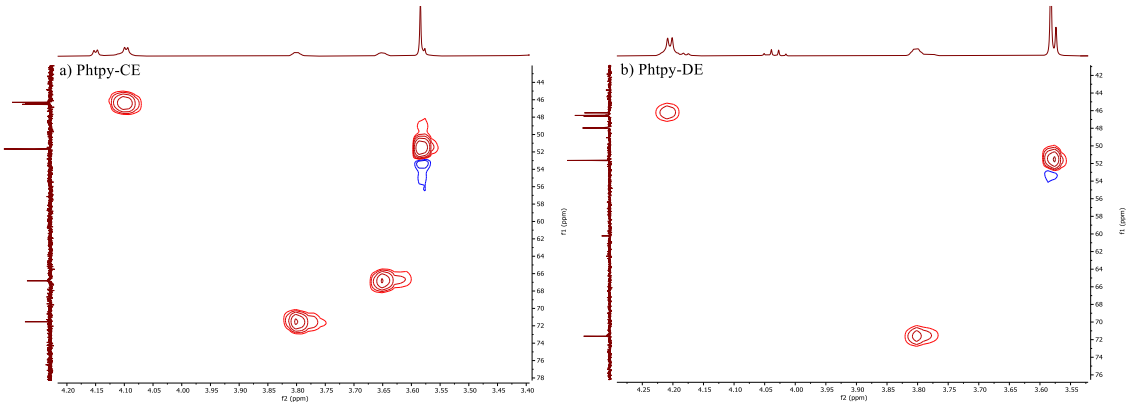


Figura 1. 95. Comparación de los espectros de HSQC de a) Phtpy-CE y b) Phtpy-DE en la región de 4.25-3.50 ppm.

El anillo de la fenilterpiridina y el fragmento de desoxicolato de metilo se caracterizaron por medio de espectros bidimensionales de la misma manera que se caracterizaron todos los productos anteriores. La asignación completa de Phtpy-DE se muestra en la Tabla 1.17 y la Figura 1.96.

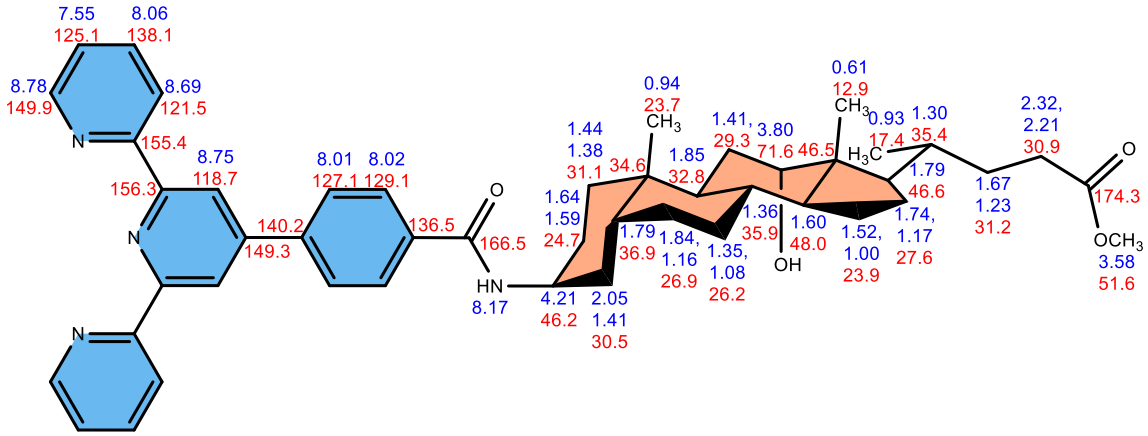


Figura 1. 96. Estructura molecular de Phtpy-DE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

Tabla 1. 17. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de Phtpy-DE.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.44; 1.38	31.1	21	0.93	17.4
2	1.64; 1.59	24.7	22	1.67; 1.23	31.2
3	4.21	46.2	23	2.32; 2.21	30.9
4	2.05; 1.41	30.5	24	-	174.3
5	1.79	36.9	25	3.58	51.6
6	1.84; 1.16	26.9	a	8.78	149.9
7	1.35; 1.08	26.2	b	7.55	125.1
8	1.36	35.9	c	8.06	138.1
9	1.85	32.8	d	8.69	121.5
10	-	34.6	e	-	155.4
11	1.41	29.3	f	-	156.3
12	3.80	71.6	g	8.75	118.7
13	-	46.5	h	-	149.3
14	1.60	48.0	i	-	140.2
15	1.52; 1.00	23.9	j	8.01	127.1
16	1.74; 1.17	27.6	k	8.02	129.1
17	1.79	46.6	l	-	136.5
18	0.61	12.9	m	-	166.5
19	0.94	23.7	n (N-H)	8.17	-
20	1.30	35.4			

A partir del espectro de masas, se determinó que la masa atómica de Phtpy-DE es 741.4374 uma, lo que coincide con lo masa monoisotópica exacta calculada de 741.4380 uma para una fórmula molecular de $C_{47}H_{57}O_4N_4$ (ver Figura A2.1.65).

Adicionalmente, se observó que Phtpy-DE presenta exactamente el mismo patrón de fraccionamiento que Phtpy-CE. En este caso, el ion molecular corresponde a la molécula protonada y también se observó un único fragmento generado por deshidratación debido a que la molécula solamente tiene un grupo hidroxilo (723.4261 m/z). Al igual que en los productos fenilterpiridínicos previamente analizados, el pico base (353.1393 m/z) corresponde a la fenilterpiridina con un grupo amina y también se observa la misma señal

a 336.1131 m/z generado por la pérdida de una molécula de amoniaco del pico base (ver Figura 1.97).

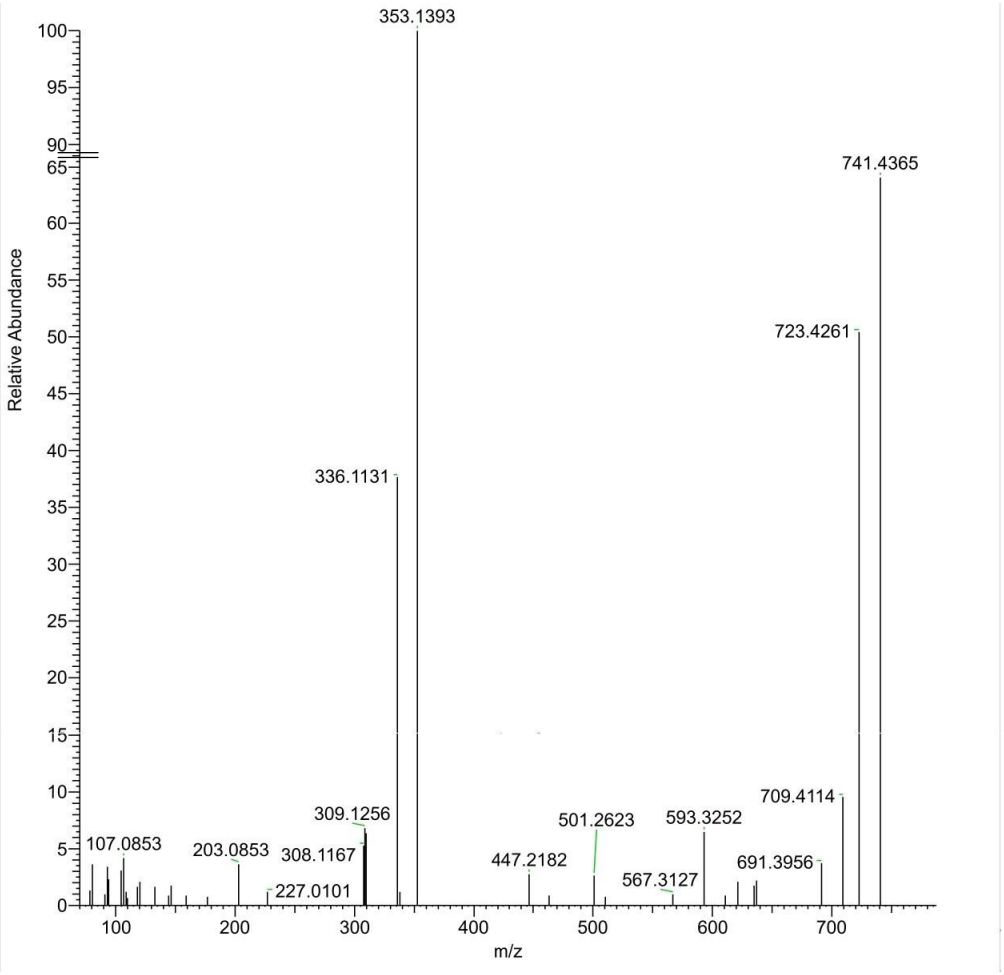


Figura 1. 97. Espectro de masas ESI/Orbitrap de Phtpy-DE.

El coadsorbente Phtpy-DA fue caracterizado en su totalidad de la misma forma que el producto de acoplamiento Phtpy-DE, ya que la única diferencia observada en el espectro de RMN fue la ausencia de la señal a 3.58 ppm en el espectro de protón y 51.6 ppm debido a la pérdida del grupo metoxi para formar un ácido carboxílico. La caracterización completa de Phtpy-DA se observa en la Tabla 1.18 y la Figura 1.98.

Tabla 1. 18. Asignación de las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN de Phtpy-DA.

Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)	Posición	δ-H (ppm)	δ-C (ppm)
1	1.44; 1.37	31.1	20	1.31	35.4
2	1.64; 1.59	24.7	21	0.93	17.4
3	4.21	46.3	22	1.66; 1.21	31.2
4	2.04; 1.41	30.5	23	2.23; 2.11	31.3
5	1.78	36.9	24	-	175.4
6	1.84; 1.13	26.9	a	8.85	148.8
7	1.35; 1.08	26.2	b	7.68	125.7
8	1.36	35.9	c	8.21	139.8
9	1.85	32.8	d	8.84	122.4
10	-	34.5	e	-	153.9
11	1.41	29.3	f	-	155.0
12	3.80	71.6	g	8.83	119.5
13	-	46.5	h	-	149.7
14	1.60	48.0	i	-	139.7
15	1.52; 1.01	24.0	j	8.07	127.3
16	1.75; 1.18	27.6	k	8.04	129.1
17	1.79	46.7	l	-	136.7
18	0.60	13.0	m	-	166.5
19	0.94	23.8	n (N-H)	8.18	-

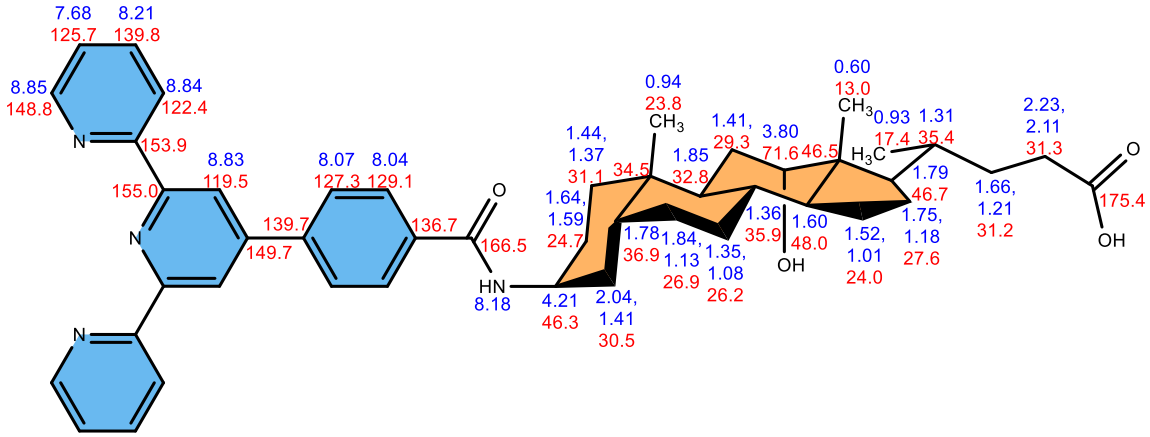


Figura 1. 98. Estructura molecular de Phtpy-DA con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono.

Por medio del espectro de masas, se determinó que la masa atómica exacta del coadsorbente Phtpy-DA es 727.4216 uma, lo que está en concordancia con la masa monoisotópica calculada de 727.4223 uma para una fórmula molecular de $C_{46}H_{55}O_4N_4$ (ver Figura A2.1.72).

Además, a partir del espectro se pudo identificar que el patrón de fraccionamiento de este coadsorbente es exactamente igual al patrón observado para los productos fenilterpiridínicos previamente estudiados. Este coadsorbente también presenta una principal secuencia de fragmentación que consiste en la pérdida del único hidroxilo en su estructura (709.4106 m/z), para posteriormente perder la mayor parte del cuerpo esteroideo y generar un residuo de fenilterpiridina con 1-metilciclohexeno (447.2167 m/z). El pico base al igual que en todos los casos anteriores también resultó ser la amida de la fenilterpiridina y la pérdida de amoniaco generó el mismo fragmento de 336.1129 m/z (ver Figura 1.99).

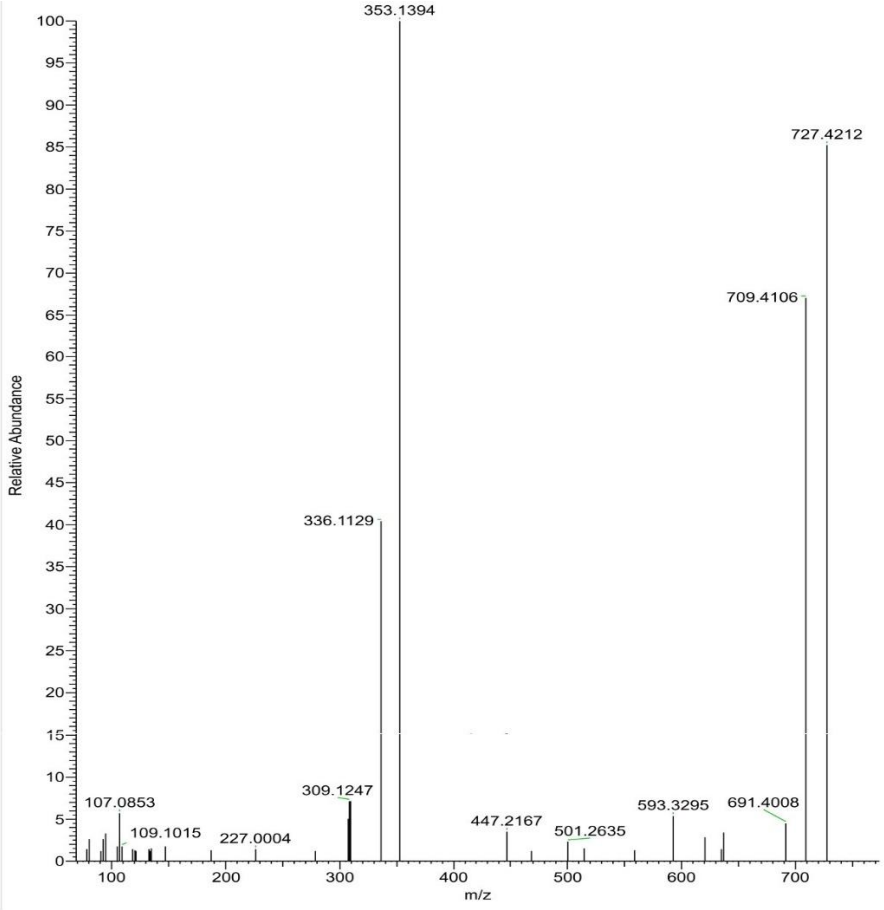


Figura 1. 99. Espectro de masas ESI/Orbitrap de Phtpy-DA.

3. Aplicación de los coadsorbentes en las celdas solares

Una vez caracterizados los coadsorbentes en su totalidad, se evaluó la eficiencia de estos compuestos en las DSSC.

Para realizar esto, se decidió utilizar el colorante orgánico conocido como Y123. Este compuesto es un fotosensibilizador que está compuesto por un grupo dibifenil aril amina como grupo donador, mejor conocido como donador de Hägfeldt; un grupo ciclopentaditiofeno como espaciador pi y un grupo cianocarboxílico como grupo aceptor y grupo de anclaje (ver Figura 1.100). Este colorante presenta altas eficiencias de conversión energía en este tipo de celdas solares debido a que presenta una ancha banda de absorción a 530 nm con una absortividad molar de aproximadamente 50 000 L $mol^{-1}cm^{-1}$ [46].

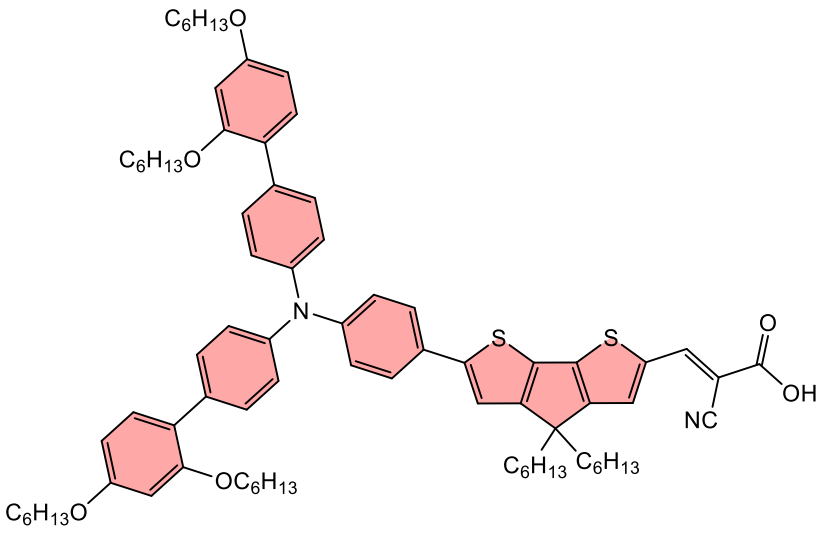


Figura 1. 100. Estructura molecular del colorante orgánico Y123

Este colorante orgánico se ha utilizado en DSSCs con pares redox de cobalto y se han obtenido excelentes porcentajes de conversión de energía, aproximadamente 10% de eficiencia[46]. Debido a la compatibilidad del Y123 con los pares redox de cobalto, se decidió utilizar el tris(2,2´-bipiridina)cobalto [$Co(Bpy)_3$] en estados de oxidación de 2+ y 3+.

Para el contraelectrodo se han utilizado múltiples materiales que aceleran la transferencia de electrones como platino o grafito, pero se ha observado que este colorante con pares redox de cobalto son más eficientes si se utiliza un polímero de 3,4-etilendioxitiofeno conocido como PEDOT. Este polímero se suele depositar sobre el vidrio conductor por medio de electropolimerización y este material es más eficiente como recubrimiento para el contraelectrodo en comparación al platino debido a que el PEDOT genera menor resistencia de transferencia de electrones, por lo cual este proceso ocurre más rápido. Debido a esto, se decidió utilizar PEDOT para los contraelectrodos de las celdas[46].

Para determinar la eficiencia de las celdas solares, se utilizaron curvas de corriente potencial. Estas curvas muestran el comportamiento de la fotocorriente en función del potencial aplicado sobre la celda mientras es irradiada con una fuente de luz. A partir de estas curvas, se obtienen varios parámetros importantes para poder calcular la eficiencia de conversión de energía.

En esencia, la eficiencia de conversión de energía se define como la relación entre el poder generado sobre el poder de entrada en la celda. El poder de entrada se regula manualmente con el simulador de luz solar. Sin embargo, el poder generado se tiene que determinar a partir de la curva de corriente-potencial. El poder generado se puede determinar a partir del producto de la corriente de corto circuito (Jsc), el potencial de circuito abierto (Voc) y el factor de relleno (FF) (ver ecuación 7). La Jsc es la corriente generada por la celda en condiciones de corto circuito, es decir, cuando el potencial es igual a cero. El Voc es el potencial en condiciones de circuito abierto, es decir, cuando la corriente es igual a cero y este parámetro definido principalmente por los niveles de energía del semiconductor y el par redox. El factor de relleno se define como la razón del máximo poder que puede generar la celda solar sobre el producto de Jsc y Voc y este parámetro generalmente se relaciona con la ¨idealidad¨ del dispositivo con una celda solar eficiente, ya que un mayor FF implica una mayor eficiencia. (ver ecuación 8). Para determinar el factor de relleno generalmente se multiplica la corriente con su potencial respectivo para obtener curvas de poder-potencial (ver Figura 1.101)[47].

$$n = \frac{P_{generado}}{P_{entrada}} \cdot 100 = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{entrada}} \cdot 100 \qquad (7)$$

$$FF = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (8)$$

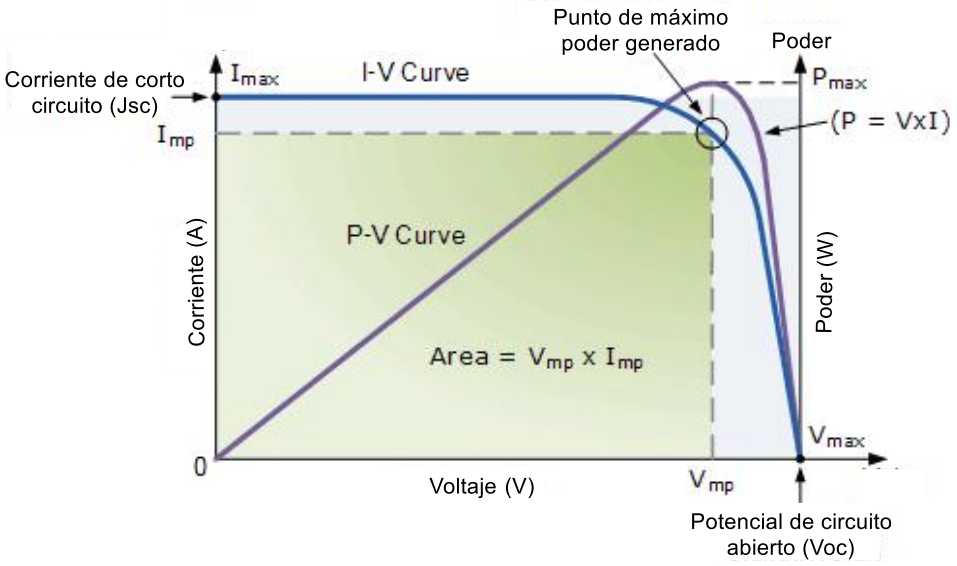


Figura 1. 101. Representación de curvas de corriente-potencial y poder-potencial para la obtención de los parámetros necesarios para la determinación de la eficiencia de las celdas solares. Modificado de referencia[47].

Para estudiar los coadsorbentes, se preparon celdas sin coadsorbente para que sirvan como blanco y se prepararon celdas con el ácido quenodesoxicólico (CDOA) como referencia. También se prepararon celdas con el ácido cólico (CA) y el ácido desoxicólico (DOA) para evaluar si la inserción de los grupos terpiridínicos y bipiridínicos incrementa su eficiencia como coadsorbentes. Inicialmente, se ensamblaron celdas utilizando una concentración de 1 mmol/L de coadsorbente y 0.1 mmol/L de Y123. Para el ácido quenodesoxicólico se ensamblaron y estudiaron tres celdas distintas mientras que para el resto de condiciones se ensamblaron y estudiaron 4 celdas. Las celdas ensambladas se midieron a una intensidad solar de 100 mW/cm^2 que es equivalente a 1 sol.

Primeramente, se estudiaron los coadsorbentes terpiridínicos en las celdas solares y las curvas de corriente potencial se muestran en la Figura 1.102. Se puede observar que los coadsorbentes terpiridínicos no incrementaron la eficiencia de las celdas solares, más bien la disminuyeron. Las celdas sin coadsorbente presentaron una densidad de corriente

de corto circuito de aproximadamente 6 mA/cm^2 mientras que las celdas con los coadsorbentes terpiridínicos generaron corrientes cercanas a 1.5 mA/cm^2. Además, el potencial de circuito abierto de las celdas con estos coadsorbentes fue muy inferior (entre 350 y 390 mV) mientras que las celdas sin coadsorbente alcanzaron un potencial superior a 650 mV. En términos de eficiencia, las celdas sin coadsorbente alcanzaron un 2.5% de conversión de energía mientras que las celdas con coadsorbentes terpiridínicos alcanzaron eficiencias cercanas a 0.3% (ver Tabla 1.19).

Este deficiente desempeño de las celdas con estos coadsorbentes se debe al gran volumen de los grupos fenilterpiridina. Cuando estos coadsorbentes se adsorben al semiconductor, estos grupos generan una gran cantidad de impedimento estérico, lo que limita la adsorción de las moléculas del colorante, por lo cual la concentración del fotosensibilizador en la celda es considerablemente menor. Esto explica las bajas densidades de corriente observados, ya que una menor cantidad de colorante adsorbido implica que hay menos moléculas disponibles para ser fotoexcitadas e inyectar los electrones al semiconductor. También explica porque se obtuvo un potencial de circuito abierto tan bajo, ya que al haber menos moléculas de colorante adsorbido al óxido de titanio, es posible que el nivel energético de la banda de conducción del semiconductor haya disminuido y esto generaría una disminución en el potencial de circuito abierto de la celda.

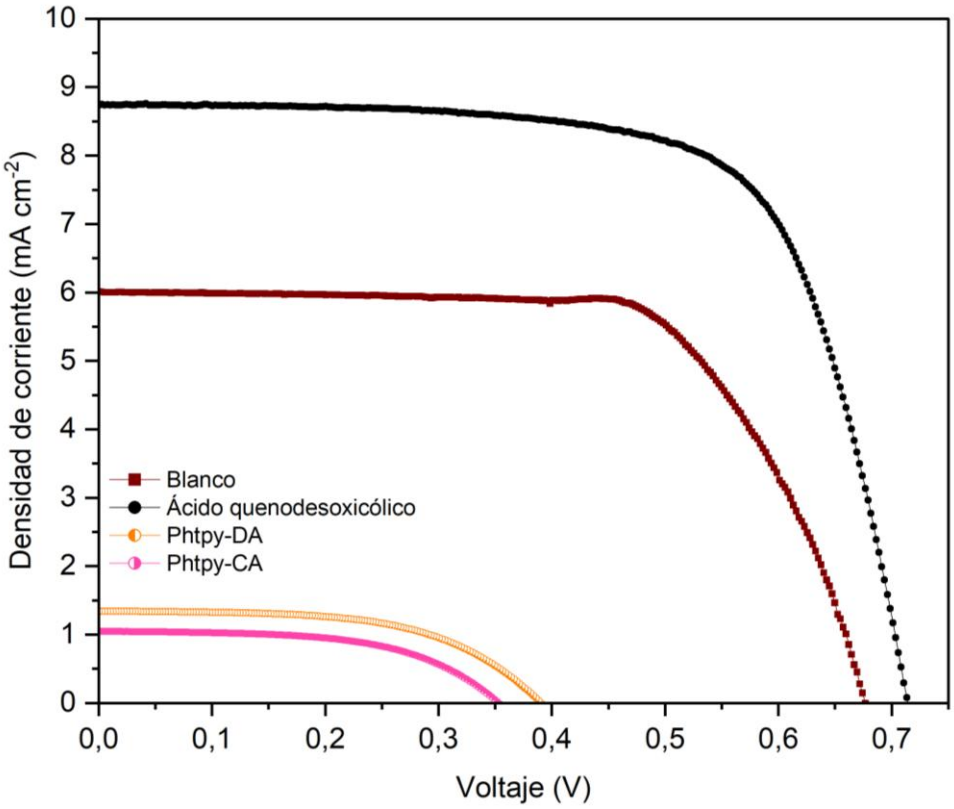


Figura 1. 102. Curvas de corriente-potencial de los coadsorbentes terpiridínicos estudiados (1 mmol/L) con Y123 (0.1 mmol/L) como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 100 mW cm^{-2} (1 sol) de iluminación AM1.5G.

Tabla 1. 19. Mediana de los parámetros obtenidos para las DSSC ensambladas con los coadsorbentes terpiridínicos (1 mmol/L) medidas a 100 mW cm^{-2} (1 sol).

Coadsorbente	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF	η (%)
Phtpy-DA	1.3 ± 0.3	390 ± 53	0.57 ± 0.04	0.296 ± 0.005
Phtpy-CA	1.15 ± 0.09	352 ± 136	0.56 ± 0.03	0.2 ± 0.1

Este efecto de repulsión generado por la fenilterpiridina era tan intenso, que se podía observar claramente que el color del tinte en el óxido de titanio era de un color rojo/anaranjado ténue en comparación al intenso color morado/rojizo que se observa para las celdas comunes que se sensibilizan con el colorante Y123. Para verificar que la concentración del colorante en el semiconductor es considerablemente menor, se realizó

espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). En la Figura 1.103, se observa el espectro de ATR-FTIR de una placa de óxido de titanio con solo el colorante Y123 adsorbido y se puede apreciar que las señales del espectro presentan una alta intensidad. Por otro lado, los espectros de los coadsorbentes Phtpy-DA y Phtpy-CA presentan todas las señales con una intensidad considerablemente más baja; esto confirma que la concentración del Y123 adsorbido al semiconductor es mucho menor y concuerda con lo observado cualitativamente en las celdas que presentaban este coadsorbente.

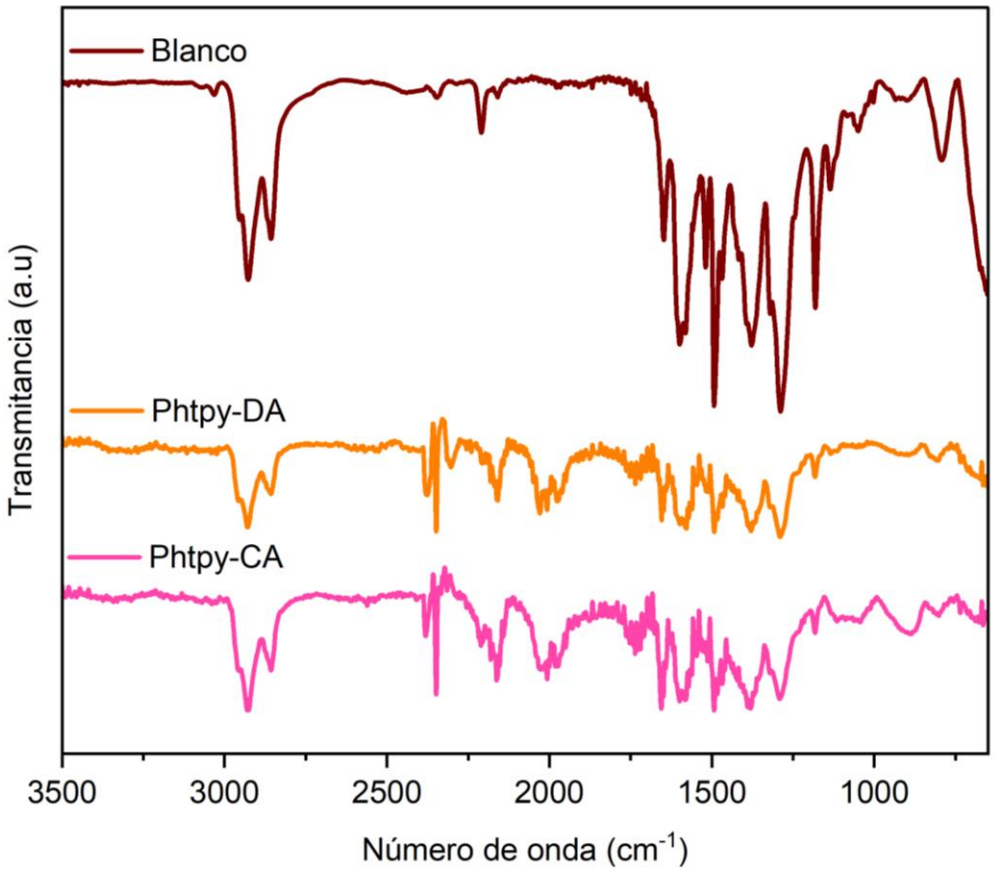


Figura 1. 103. Espectros de ATR-FTIR de placas de TiO2 con Y123 (0.1 mmol/L) y coadsorbentes terpiridínicos (1 mmol/L) adsorbidos.

También es posible que la presencia del grupo fenilterpiridina sea perjudicial para el desempeño de la celda debido a posibles interacciones con el par redox de cobalto. Es bien sabido que los complejos de cobalto(II) son lábiles, por lo cuál dichos complejos suelen llevar a cabo procesos de intercambios de ligandos[48]. Cuando el complejo $Co(Bpy)_3^{2+}$ se acerca al colorante oxidado para regenerarlo, es posible que los iones de

cobalto(II) se coordinen con la fenilterpiridina y queden ¨atrapados¨ por este ligando, lo que impediría la generación de iones de cobalto(III) que reciban los electrones del contraelectrodo y posiblemente también afecte la regeneración del colorante.

Debidos a estos resultados, se consideró estudiar los mismos coadsorbentes pero a una concentración mucho más baja. Por ende, se prepararon celdas solares utilizando una concentración de 0.1 mmol/L de los coadsorbentes terpiridínicos. Desafortunadamente, los electrodos de trabajo presentaron el mismo problema que se presentó a una concentración de 1 mmol/L, ya que el color del Y123 adsorbido en el óxido de titanio era mucho más claro de lo que normalmente debería ser. Esto sugiere que incluso a concentraciones más bajas, estos coadsorbentes no son apropiados para las DSSCs con el colorante Y123. Debido a estas observaciones, no se estudiaron las celdas solares con estos coadsorbentes a una concentración de 0.1 mmol/L. Sin embargo, es posible que estos coadsorbentes puedan ser eficientes con colorantes orgánicos e inorgánicos de menor tamaño.

Seguidamente, se estudiaron los coadsorbentes bipiridínicos sintetizados con las mismas condiciones mencionadas previamente. Primeramente, se estudiaron los coadsorbentes a una concentración de 1 mmol/L y las curvas de corriente potencial obtenidas se observan en la Figura 1.104. En este caso, se puede observar claramente que los coadsorbentes bipiridínicos sí sirven como coadsorbentes ya que todos presentan mayores densidades de corriente que el blanco.

En el caso de los coadsorbentes derivados del ácido desoxicólico, se puede apreciar que el coadsorbente 4,4´-DA genera una mayor densidad de corriente que el ácido desoxicólico sin modificar, lo que indica que la inserción del grupo bipiridínico incremento la eficiencia de este coadsorbente. Por otro lado, 5,5´-DA resultó ser ligeramente menos eficiente que el ácido desoxicólico.

En el caso de los coadsorbentes derivados del ácido cólico, se observa que 4,4´-CA y 5,5´-CA resultaron ser más eficientes que el ácido cólico libre de modificaciones. Esto demuestra que la inserción de ambos derivados de bipiridina incrementó la eficiencia de estos coadsorbentes. Curiosamente, se puede observar que las celdas que tenían ácido cólico como coadsorbente resultaron ser menos eficientes que el blanco. Este inusual

comportamiento probablemente se deba a que la presencia de un hidroxilo adicional en la estructura del ácido cólico, genera interacciones supramoleculares con las moléculas del colorante que favorecen el fenómeno de agregación. También es posible que estas interacciones supramoleculares sean la razón de que los coadsorbentes bipiridínicos derivados del ácido desoxicólico presenten mayores eficiencias que los coadsorbentes bipiridínicos derivados del ácido cólico.

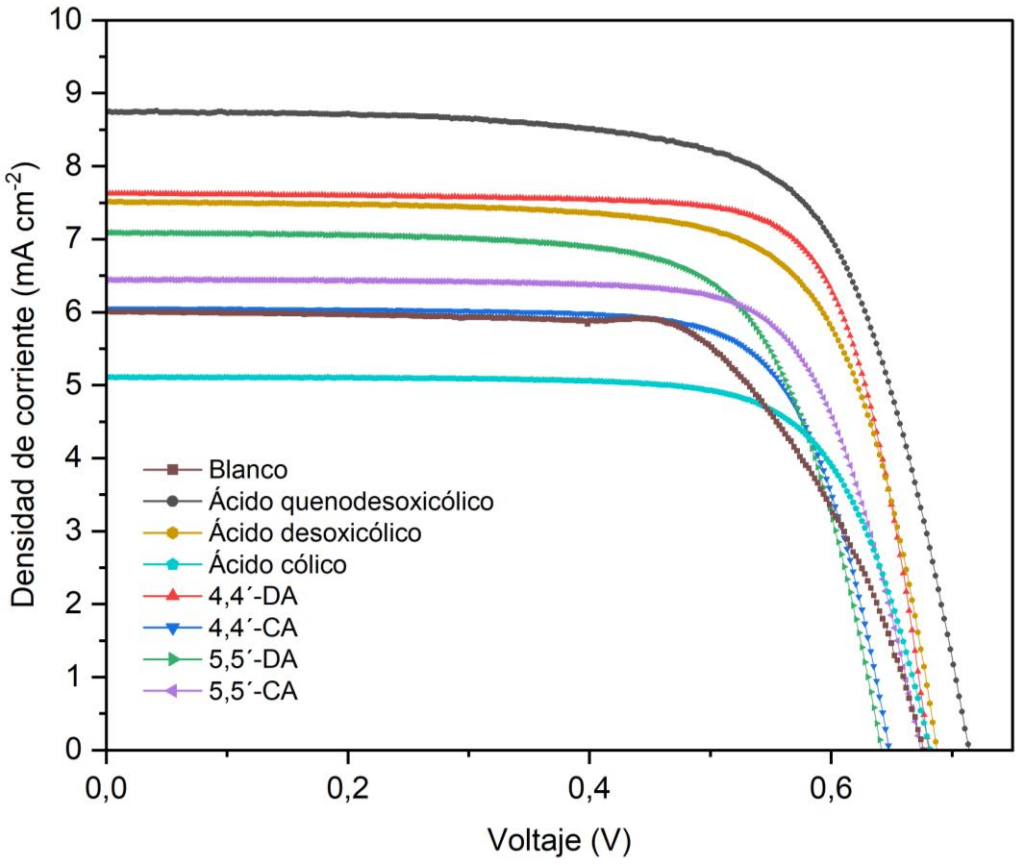


Figura 1. 104. Curvas de corriente-potencial de los mejores dispositivos de los coadsorbentes bipiridínicos estudiados (1 mmol/L) con Y123 (0.1 mmol/L) como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 100 mW cm^{-2} (1 sol) de iluminación AM1.5G.

En la Figura 1.105 se puede observar que ninguno de los coadsorbentes sintetizados logró superar la eficiencia del ácido quenodesoxicólico, aunque a esta concentración sí se puede afirmar que la inserción de los grupos derivados de bipiridina sí incrementa la eficiencia

de estas moléculas como coadsorbentes en comparación a su ácido biliar respectivo libre de modificaciones.

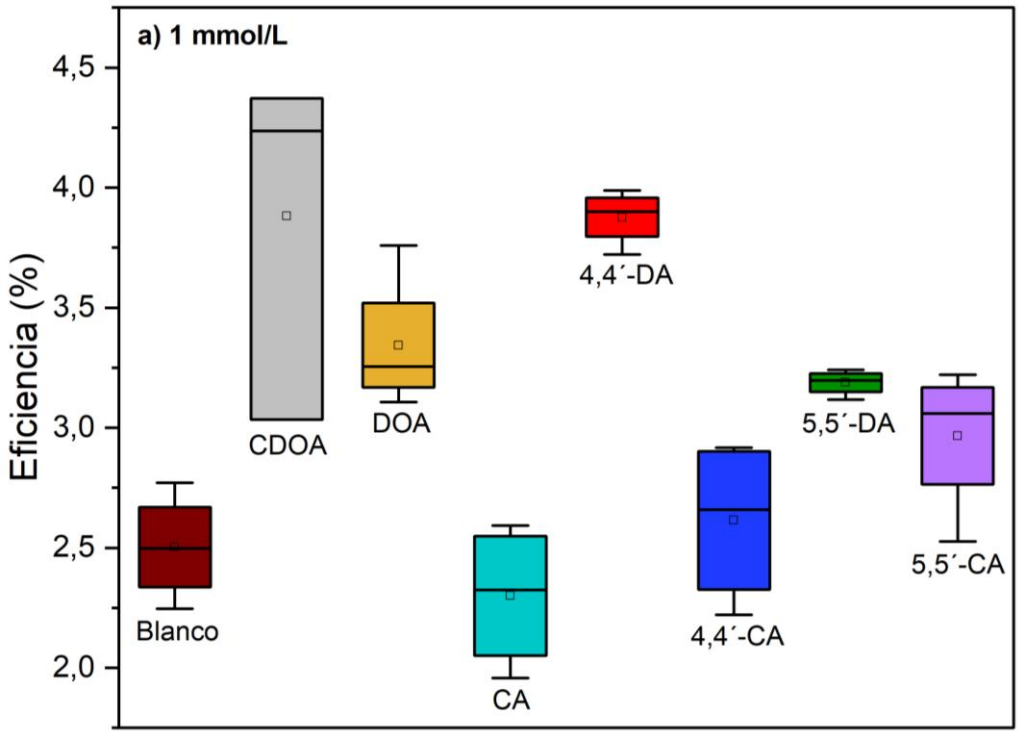


Figura 1. 105. Gráficos de caja de la distribución de eficiencias de conversión de energía de los coadsorbentes estudiados a una concentración de 1 mmol/L.

Posteriormente, se estudiaron los mismos coadsorbentes a una concentración de 0.1 mmol/L y las curvas de corriente potencial obtenidas se observan en la Figura 1.106. A esta concentración, todos los coadsorbentes estudiados presentaron eficiencias mayores en comparación al blanco. Se puede observar que a concentraciones más bajas, el coadsorbente 4,4´-DA sigue siendo más eficiente que el ácido desoxicólico, mientras que el coadsorbente 5,5´-DA sigue presentando una menor eficiencia en comparación a este ácido biliar.

Con respecto a los coadsorbentes derivados del ácido cólico, se observa que la eficiencia de estos compuestos incrementó a una concentración más baja, incluyendo al ácido cólico que sorprendentemente superó la eficiencia del ácido desoxicólico. Esto se debe a que, al tener una menor concentración de ácido cólico, las interacciones supramoleculares observadas previamente no son favorables y no se genera el mismo fenómeno observado

a concentraciones más altas. Debido a la ausencia de estas interacciones desfavorables a concentraciones más bajas, se observa que los coadsorbentes 4,4´-CA y 5,5´-CA presentaron eficiencias similares al coadsorbente 4,4´-DA.

A una concentración de 0.1 mmol/L, ninguno de los coadsorbentes sintetizados superaron la eficiencia. Sin embargo, los coadsorbentes 4,4´-DA, 4,4´-CA y 5,5´-CA presentaron densidades de corriente relativamente cercanas a las generadas por las celdas con el ácido quenodesoxicólico. En este caso, la principal razón por la cual estos coadsorbentes presentan eficiencias más bajas que el ácido quenodesoxicólico se debe a que estos compuestos presentaron una considerable disminución del potencial de circuito abierto y una ligera disminución en el factor de relleno.

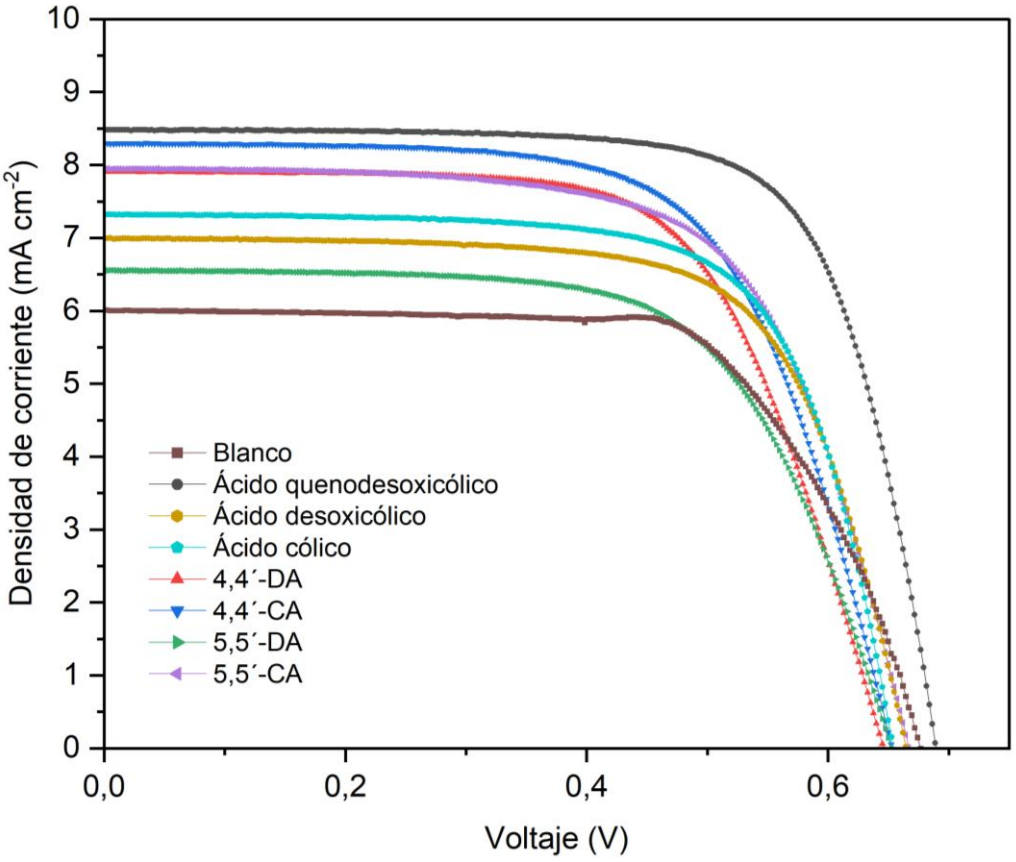


Figura 1. 106. Curvas de corriente-potencial de los mejores dispositivos de los coadsorbentes bipiridínicos estudiados (0.1 mmol/L) con Y123 (0.1 mmol/L) como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 100 mW cm^{-2} (1 sol) de iluminación AM1.5G.

En la Figura 1.107, se observa la distribución de las eficiencias de los coadsorbentes a 0.1 mmol/L. En este caso, se puede observar que la eficiencia de los coadsorbentes bipiridínicos derivados del ácido desoxicólico disminuyó al utilizar una concentración más baja, mientras que los coadsorbentes bipiridínicos derivados del ácido cólico incrementaron su eficiencia a esta concentración debido a la ausencia de los fenómenos de interacción molecular.

Por ende, al utilizar el colorante Y123 como fotosensibilizador, los coadsorbentes bipiridínicos derivados del ácido desoxicólico funcionan mejor a una concentración de 1 mmol/L, mientras que los coadsorbentes bipiridínicos derivados del ácido cólico funcionan mejor a una concentración de 0.1 mmol/L.

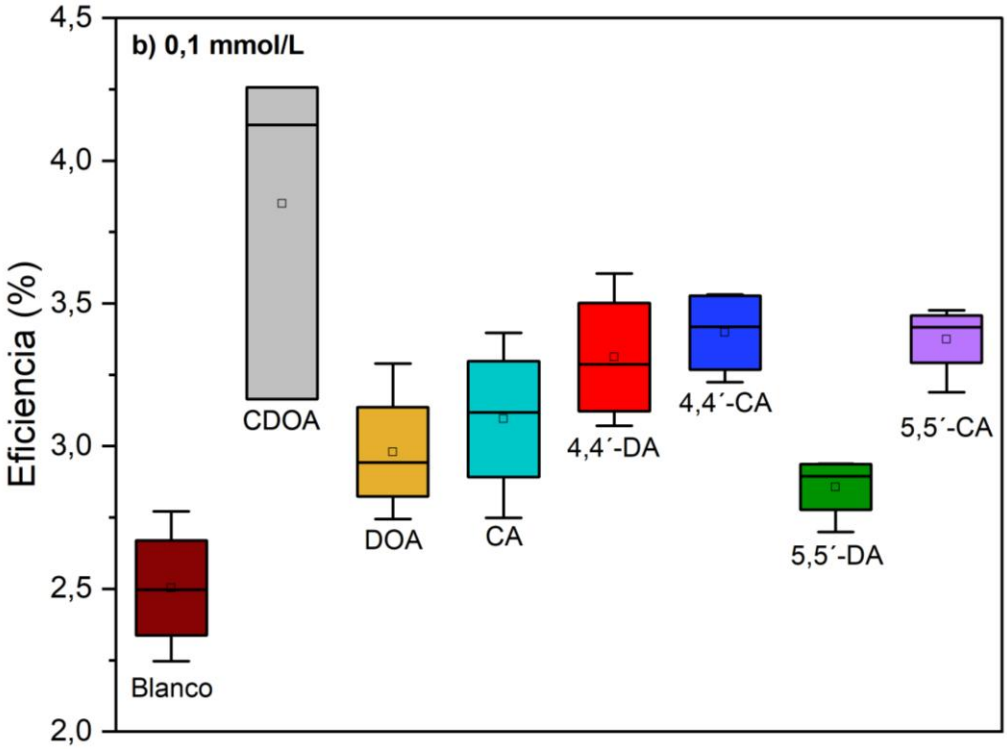


Figura 1. 107. Gráficos de caja de la distribución de eficiencias de conversión de energía de los coadsorbentes estudiados a una concentración de 0.1 mmol/L.

En la siguiente tabla se resumen los parámetros fotovoltaicos obtenidos para todas las condiciones estudiadas de los coadsorbentes en las DSSC. Cabe destacar que a una concentración de 1 mmol/L, el coadsorbente más eficiente fue 4,4´-DA que alcanzó una eficiencia de 3.9%, que corresponde a un 92% de la eficiencia que alcanzó el ácido

quenodesoxicólico (4.2%) a esta concentración. A una concentración de 0.1 mmol/L, los coadsorbentes más eficientes fueron 4,4´-CA y 5,5´-CA, ya que ambos coadsorbentes alcanzaron una eficiencia de 3.4%, que corresponde a un 80% de la eficiencia alcanzada por el ácido quenodesoxicólico a 1 mmol/L.

Tabla 1. 20. Promedio de los parámetros obtenidos para las DSSC ensambladas con Y123 (0.1 mmol/L) y con los coadsorbentes bipiridínicos y ácidos biliares sin modificaciones a distintas concentraciones medidas a 100 mW cm^{-2} (1 sol).

Concentración coadsorbente	Coadsorbente	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF	η (%)	$\eta_{relativa}$ (%)
-	Blanco	6.6 ± 0.7	671 ± 6	0.6 ± 0.1	2.5 ± 0.2	59
1 mmol/L	CDOA	8 ± 2	727 ± 7	0.73 ± 0.05	4.2 ± 0.7	100
	DOA	7.6 ± 0.9	690 ± 20	0.65 ± 0.08	3.3 ± 0.3	79
	CA	6 ± 1	663 ± 32	0.6 ± 0.1	2.3 ± 0.3	54
	4,4´-DA	7.6 ± 0.1	681 ± 13	0.75 ± 0.02	**3.9 ± 0.1**	**92**
	4,4´-CA	5.4 ± 0.8	653 ± 13	0.75 ± 0.04	2.6 ± 0.3	62
	5,5´-DA	6.9 ± 0.3	654 ± 8	0.71 ± 0.02	3.19 ± 0.05	75
	5,5´-CA	6.1 ± 0.9	676 ± 15	0.73 ± 0.05	3.0 ± 0.3	70
0.1 mmol/L	CDOA	8.3 ± 0.8	686 ± 15	0.72 ± 0.03	4.1 ± 0.6	97
	DOA	7.2 ± 0.3	661 ± 11	0.63 ± 0.05	3.0 ± 0.2	70
	CA	7.2 ± 0.2	657 ± 8	0.65 ± 0.05	3.1 ± 0.3	73
	4,4´-DA	7.9 ± 0.9	654 ± 7	0.64 ± 0.04	3.3 ± 0.2	78
	4,4´-CA	7.4 ± 0.7	661 ± 5	0.70 ± 0.04	**3.4 ± 0.2**	**80**
	5,5´-DA	6.9 ± 0.2	632 ± 18	0.66 ± 0.04	2.9 ± 0.1	67
	5,5´-CA	7.3 ± 0.6	673 ± 11	0.69 ± 0.03	**3.4 ± 0.1**	**80**

Los resultados obtenidos por medio del ensamblaje y medición de las celdas solares únicamente brinda información relacionada al desempeño de los coadsorbentes de los dispositivos. No brinda información que permita determinar si los coadsorbentes sintetizados incrementan la eficiencia de las celdas por medio de supresión de la agregación o la recombinación. Se podría inferir que los incrementos en la densidad de

corriente se deben a que los coadsorbentes suprimen la agregación del colorante pero no se puede garantizar que este sea exclusivamente el único mecanismo que incrementa la eficiencia.

Por lo tanto, para determinar si los coadsorbentes estudiados suprimen la agregación, se utilizó espectroscopía ATR-FTIR. La forma en la que esta técnica permitirá determinar sí ocurre el fenómeno de agregación es por medio de la razón de la intensidad de dos grupos de señales en específico. Sí la agregegación está presente, esto significa que las moléculas del colorante formaron una policapa y las moléculas no adsorbidas van a presentar cierto acomodo planar encima de las moléculas adsorbidas al óxido de titanio. Cuando el equipo de ATR-FTIR irradie la placa de óxido de titanio con el colorante adsorbido, el acomodo planar de las moléculas va a hacer que los grupos aromáticos de la molécula como los anillos de benceno y tiofeno sean las que absorban la mayor parte de la radiación infrarroja, generando un incremento en la intensidad de las señales aromáticas que se encuentran entre 1600-1500 cm^{-1} (ver Figura 1.108).

Por otro lado, si la presencia de los coadsorbentes suprime la agregación, debería haber una monocapa ordenada de moléculas de colorante y coadsorbente adsorbida al óxido de titanio. Por ende, estas moléculas absorberán la radiación infrarroja y debido a la ausencia de moléculas externas con orientaciones planares, la intensidad de las señales aromáticas será menor y debería ser de intensidad similar a las señales alifáticas (2900-2800 cm^{-1}) (ver Figura 1.108).

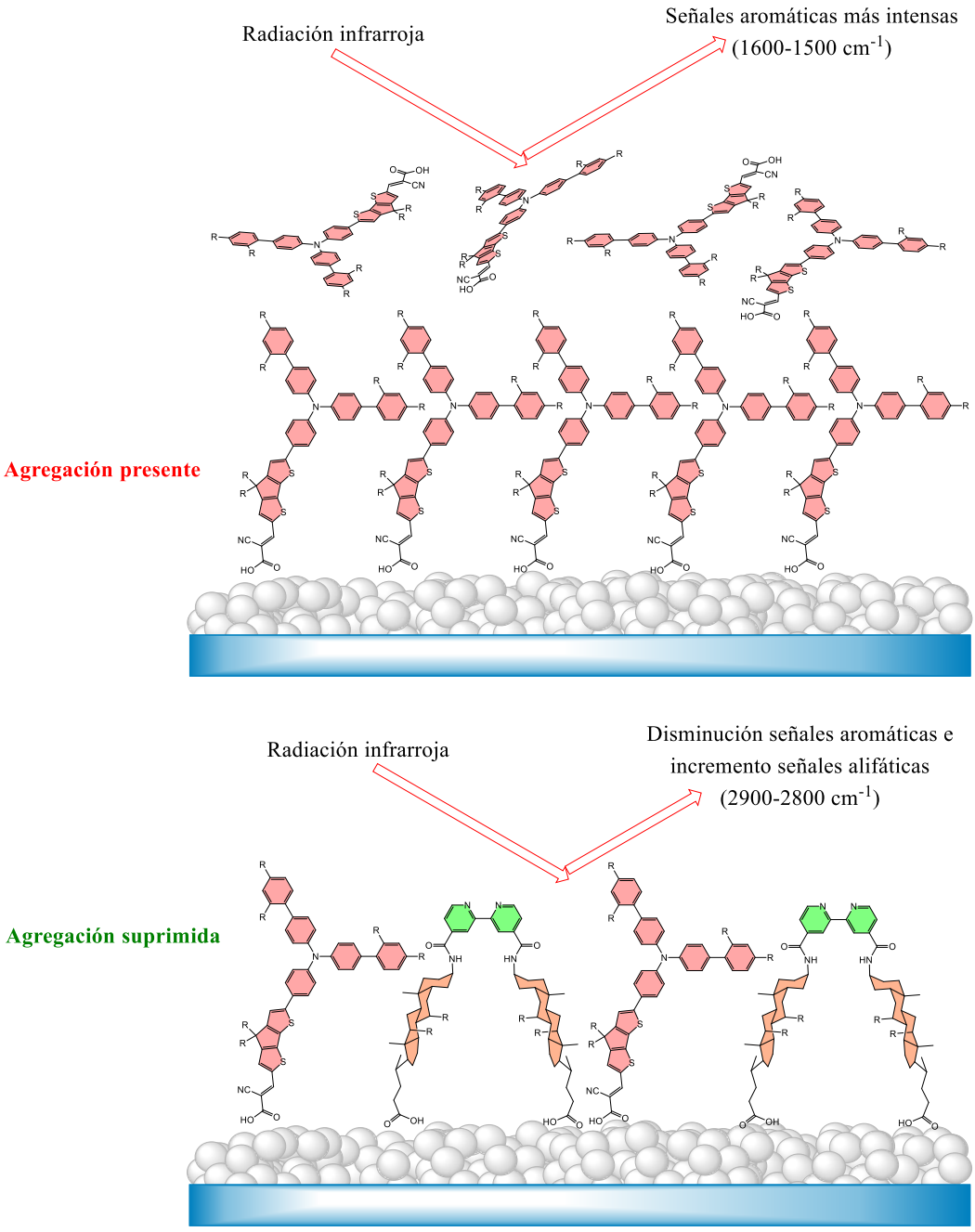


Figura 1. 108. Diagrama esquemático del uso del ATR-FTIR para el estudio de la supresión de la agregación del colorante Y123 por medio de los coadsorbentes sintetizados.

Por lo tanto, para realizar estos experimentos se prepararon placas de FTO con una sola capa de óxido de titanio activo y se sumergieron en las disoluciones de Y123 con cada coadsorbente estudiado a 1 mmol/L y 0.1 mmol/L y se dejaron reposar por 20 horas.

Pasado este tiempo, se sacaron y se lavaron con etanol absoluto y las placas fueron medidas en el equipo de ATR-FTIR. Se utilizó una placa con TiO2 como ¨background¨ y los espectros de infrarrojo obtenidos se muestran en la Figura 1.109.

Primeramente se estudiaron las placas con colorante y coadsorbente a 1 mmol/L. En el espectro del blanco se observa que la intensidad de las señales aromáticas es mayor a la intensidad de las seáles alifáticas, esto confirma lo postulado previamente e indica que las celdas sin coadsorbente sí presentan el fenómeno de agregación.

Por otro lado, en el espectro del Y123 con el ácido quenodesoxicólico se puede apreciar que las señales aromáticas presentan intensidades similares a las señales alifáticas, lo que coincide con lo mencionado previamente; la disminución de la intensidad de las señales aromáticas en el espectro afirma que la presencia del ácido quenodesoxicólico suprime la agregación de forma efectiva en las celdas solares. Se puede observar que el ácido desoxicólico presenta señales aromáticas levemente más intensa que las señales alifáticas, lo que indica que este ácido biliar no suprime la agregación tan eficientemente como el ácido quenodesoxicólico.

En el caso del ácido cólico, las señales aromáticas presentan una intensidad considerablemente mayor que las señales alifáticas, esto confirma que a esta concentración el ácido cólico presenta interacciones supramoleculares desfavorables y no es capaz de suprimir el fenómeno de agregación. Esto explica porque las celdas con este coadsorbente presentaron eficiencias más bajas que el blanco.

En el caso de los coadsorbentes 4,4´-bipiridínicos, se puede apreciar que la intensidad de las señales aromáticas es mucho menor que la intensidad de las señales alifáticas. Esto indica que estos coadsorbentes son muy eficientes para suprimir la agregación del colorante, incluso parece que estos coadsorbentes son más eficaces que el ácido quenodesoxicólico para suprimir este fenómeno.

Los coadsorbentes 5,5´-bipiridínicos también suprimen la agregación de manera efectiva, ya que la intensidad de los señales aromáticas y alifáticas presentaron intensidades equivalentes. Esto indica que estos coadsorbentes suprimen este fenómeno en la misma medida que el ácido quenodesoxicólico.

Este estudio sugiere que a una concentración de 1 mmol/L, la supresión de la agregación generada por estos coadsorbentes es significativa para el incremento de la eficiencia observado en las celdas solares.

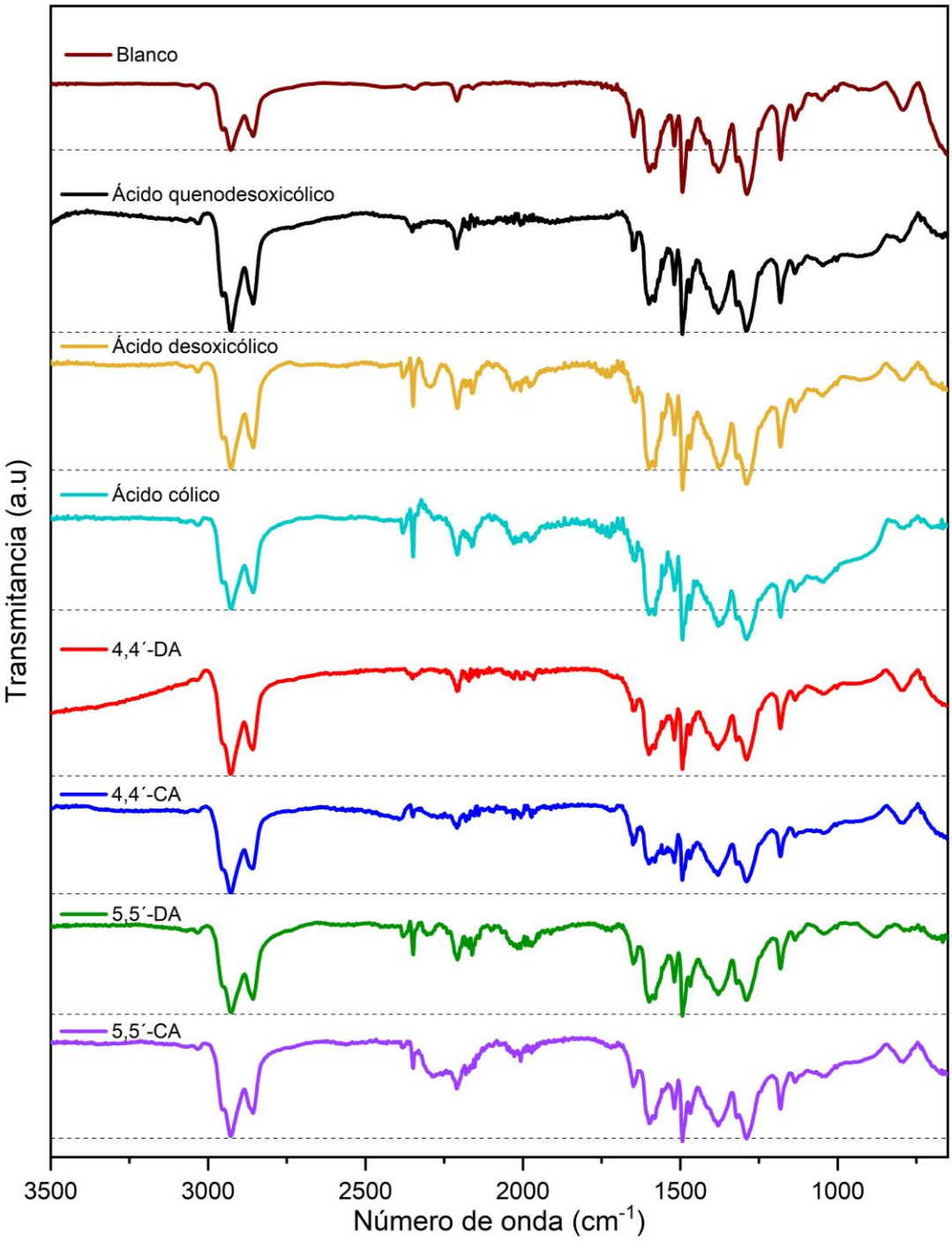


Figura 1. 109. Espectros de ATR-FTIR de placas de TiO2 con Y123 (0.1 mmol/L) y coadsorbentes (1 mmol/L) adsorbidos.

Posteriormente, se estudiaron las placas con el colorante Y123 y el coadsorbente a 0.1 mmol/L adsorbidos al óxido de titanio y los espectros obtenidos se muestran en la Figura 1.110. A esta concentración, ninguno de los coadsorbentes estudiados es capaz de suprimir la agregación del colorante tan efectivamente, ya que en todos los casos se observa que la intensidad de las señales aromáticas es mucho mayor que la intensidad de las señales alifáticas. Esto indica que a concentraciones más bajas, estos coadsorbentes no incrementan la eficiencia suprimiendo la agregación, por lo cual es probable que la eficiencia de las celdas incrementó principalmente debido a la supresión de la recombinación.

Para poder estudiar si los coadsorbentes sintetizados son capaces de disminuir la recombinación en las celdas, se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica que permite estudiar los procesos de transferencia de electrones que ocurren en una interfase a distintas escalas de tiempo. En condiciones galvanostáticas, se aplican voltajes alternos sinusoidales que varían en función del tiempo (t) y la frecuencia angular ($\omega; \omega = 2\pi f$) y un potenciostato mide la respuesta de la corriente alterna. Esta corriente puede estar en fase o desfasada respecto al voltaje, por lo cual se suele tomar en cuenta un cambio de fase (θ) para expresar la corriente (ver ecuaciones 9 y 10)[49].

La resistencia está definida como la razón del voltaje respecto a la corriente. Sin embargo, en un sistema que utiliza múltiples componentes eléctricos y que utiliza corrientes y voltajes alternos, la resistencia del sistema es mejor se considera como una impedancia (Z) (ver ecuación 11)[49].

$$V(\omega, t) = V_{max} sen(\omega t) \tag{9}$$

$$i(\omega, t) = i_{max} sen(\omega t - \theta) \tag{10}$$

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega,t)}{i(\omega,t)} \tag{11}$$

Una forma alternativa de expresar el voltaje y la corriente es en función de números complejos, tal como se muestra en las ecuaciones 12 y 13, en donde *j* representa una unidad imaginaria. Por ende, la impedancia de un sistema eléctrico se puede reescribir como se muestra en la ecuación 14.

$$V(\omega,t) = V_{max}e^{j\omega t} \tag{12}$$

$$i(\omega,t) = i_{max}e^{j(\omega t-\theta)} \tag{13}$$

$$Z(\omega,t) = \frac{V(\omega,t)}{i(\omega,t)} = \frac{V_{max}e^{j\omega t}}{i_{max}e^{j(\omega t-\theta)}} = \frac{V_{max}}{i_{max}}e^{j\theta} = |Z(\omega)|e^{j\theta} \tag{14}$$

Donde $|Z(\omega)|$ es el módulo de la impedancia y θ es la impedancia de fase. Esta expresión de la impedancia se puede reescribir como se muestra en la ecuación 15, aplicando la relación de Euler al término $e^{j\theta}$.

$$Z(\omega,t) = |Z(\omega)|(cos\theta + jsin\theta) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \tag{15}$$

$$\theta(\omega) = tan^{-1}\left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)}\right) \tag{16}$$

En donde $Z'(\omega) = |Z(\omega)|cos\theta$ corresponde a la parte real de la impedancia, mientras que $Z''(\omega) = |Z(\omega)|jsin\theta$ corresponde a la parte ¨imaginaria¨. A partir de relaciones trigonométricas, se puede obtener la impedancia de fase por medio del arcotangente de la parte imaginaria entre la parte real de la impedancia (ver ecuación 16). Estos últimos parámetros han sido ampliamente utilizados para representar los resultados de impedancia de electroquímica de dos formas distintas[49].

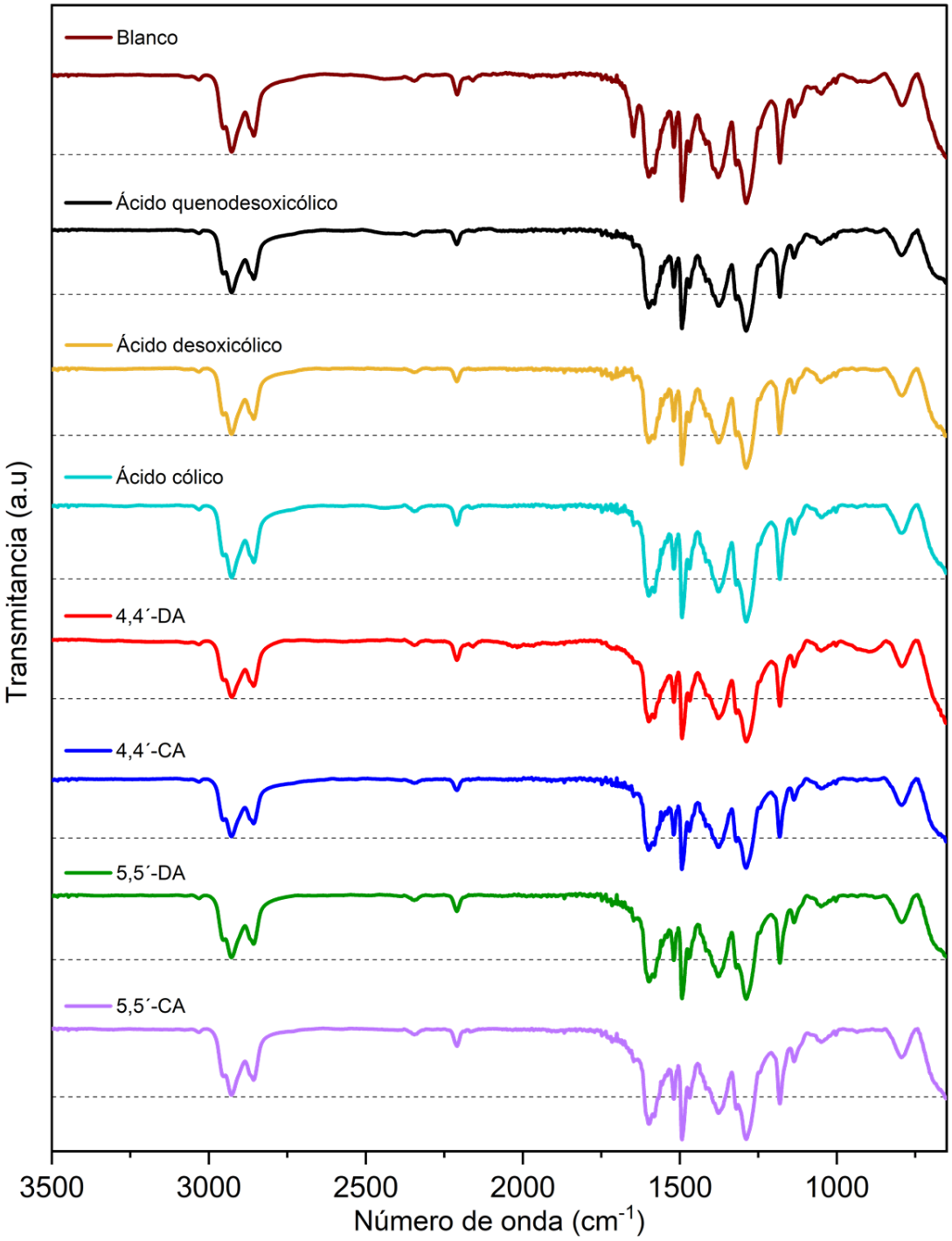


Figura 1. 110. Espectros de ATR-FTIR de placas de TiO2 con Y123 (0.1 mmol/L) y coadsorbentes (0.1 mmol/L) adsorbidos.

La primera manera de representar la impedancia consiste en graficar la parte imaginaria de la impedancia en función de la parte real; este tipo de representación se conoce como gráficos de Nyquist y permite observar directamente los distintos procesos electroquímicos que ocurren en un sistema electroquímico a un potencial definido. En estos tipos de gráficos se suelen observar semicírculos de distintos tamaños que indican la impedancia de un proceso de transferencia de carga en específico en específico; mientras más pequeño sea el semicírculo, menos impedancia o resistencia tiene el proceso y la transferencia de carga ocurre con mayor facilidad. Además, en estos gráficos no se muestra explícitamente, pero los procesos que ocurren a valores bajos de Z´ son procesos que ocurren frecuencias altas, mientras que los que ocurren a valores altos de Z´ son procesos que suceden a frecuencias bajas. A partir de las frecuencias se pueden estudiar los distintos procesos que ocurren en escalas de tiempo diferente[49].

La segunda manera de representar los resultados de impedancia consiste en graficar la impedancia de fase en función de la frecuencia del voltaje sinusoidal aplicado. Esta representación se conoce como gráficos de Bode y permite observar con mayor facilidad los distintos procesos de transferencia de carga que ocurren en un sistema eléctrico, ya que en este tipo de gráficos se suelen observar puntos máximos de frecuencia. Este tipo de gráficos suelen ser ampliamente utilizados en los dispositivos fotovoltaicos para estudiar distintos tipos de procesos cinéticos[49].

Generalmente, los resultados de impedancia electroquímica se suelen ajustar a un modelo que permite ¨emular¨ las distintas interfaces del sistema como si fueran componentes eléctricos, es decir, como si fueran resistencias (R) y capacitores (C). Estos ajustes se realizan utilizando un modelo de circuito equivalente. Estos modelos han sido estudiados y desarrollados ampliamente para modelar apropiadamente los resultados de las DSSC y a partir de dichos modelos se puede obtener mucha información relacionada al comportamiento de las celdas solares. Se puede observar tendencias de los componentes resistivos y capacitivos de la celda, se puede estudiar procesos de transferencia de carga y electrones, procesos difusivos del par redox, entre otros[49].

Para realizar dichos ajustes y realizar los estudios previamente mencionados, se suele utilizar programas de impedancia como ZView. Sin embargo, al momento de la

realización de este trabajo, no se tuvo acceso a dicho programa. Por lo cual el análisis de impedancia electroquímica que se va a realizar en este trabajo va a ser de carácter cualitativo.

Para llevar a cabo el estudio de EIS en las celdas solares, se tomaron los mejores dispositivos respectivos y se realizó los experimentos en condiciones oscuras en una caja de Faraday. Tomando en cuenta que el potencial de circuito abierto de las celdas solares está alrededor de 700 mV, se realizaron múltiples mediciones de impedancia en un rango de 500-750 mV. Además, dichas impedancias se realizaron en un rango de frecuencias de 0.01 Hz hasta 500 000 Hz, debido a que dentro de este rango se puede observar efectivamente el proceso de transferencia de electrones entre la interfase del par redox y el semiconductor.

Para interpretar los resultados de impedancia en las DSSC, es importante entender que procesos se pueden llevar a cabo en estos dispositivos. El circuito equivalente completo de las celdas solares es bastante complejo, pero se puede simplificar tal como se muestra en la Figura 1.111.a. El circuito simplificado consiste en una resistencia en serie (Rs) que se atribuye a la resistencia de las conexiones y la celda en general. Seguidamente se observa que en la superficie del semiconductor hay una resistencia relacionada a la transferencia de carga (R_{CT}) del par redox al óxido de titanio; esta resistencia es la que va a permitir estudiar el proceso de recombinación en las celdas. Así mismo, está resistencia se encuentra en paralelo con un elemento de fase constante (CPE_{CT}) que actúa como si fuera un capacitor debido a la doble capa eléctrica que se forma en la interfase. También, es posible observar procesos relacionados a la difusión del par redox y para esto se utiliza un elemento conocido como impedancia de Warburg (Zw). Por último, también es posible observar procesos relacionados a la transferencia de carga en la interfase del electrolito y el contraelectrodo; para esto el modelo tiene una resistencia del contraelectrodo (R_{CE}) y su respectivo elemento de fase constante (CPE_{CE}). Este último proceso se relaciona con la facilidad que tiene el contraelectrodo para transferir electrones al electrolito para regenerar la especie oxidada del par redox[49,50]. En la Figura 1.111.b se muestra un ejemplo de un gráfico de Nyquist en el cual ocurren los tres procesos previamente mencionados.

En la Figura 1.112 se puede observar los gráficos de Nyquist de las celdas estudiadas con los distintos coadsorbentes a una concentración de 1 mmol/L. A un potencial de 700 mV que está bastante cercano al Voc de todas las celdas, se puede observar que todos los dispositivos muestran un primer semicírculo que relacionado a la transferencia de carga en la superficie del óxido de titanio (R_{CT}). También se puede observar que algunos dispositivos presentan un segundo semicírculo de menor intensidad que se debe a procesos difusivos relacionados al par redox de cobalto (Zw).

Se puede observar que todos los coadsorbentes excepto 5,5´-DA presentan resistencias de transferencia de carga mayores que el blanco. Esto se debe a que la presencia de los coadsorbentes hace que el par redox no tenga tanta facilidad de difundirse al semiconductor para llevar a cabo la recombinación, por lo cual la impedancia de este proceso es mayor. Generalmente, mientras mayor sea la resistencia a la transferencia de carga (mayor tamaño de semicírculo), el efecto de recombinación es suprimido en mayor medida.

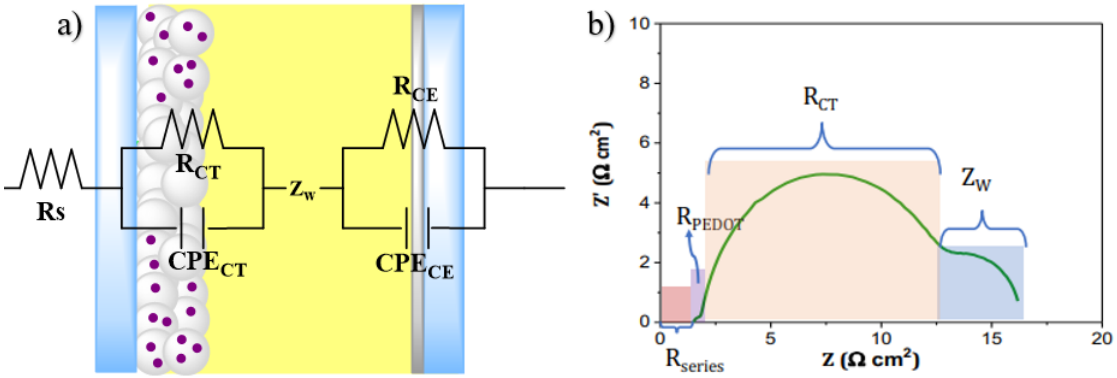


Figura 1. 111. a) Diagrama de un circuito equivalente simplificado de una DSSC. b) Ejemplo típico de un gráfico de Nyquist para una DSSC con un potencial aplicado cercano al Voc de la celda. Tomado de referencia[50].

Si los coadsorbentes bipiridínicos suprimen la recombinación en mayor medida que los ácidos biliares sin modificar, se esperaría que los coadsorbentes sintetizados presenten mayores resistencias de transferencia de carga. En la Figura 1.112 se puede observar que los coadsorbentes diméricos derivados del ácido desoxicólico presentan resistencias de transferencia de carga menores que el DOA, mientras que para los coadsorbentes derivados del ácido cólico solo 5,5´-CA presentó un R_{CT} mucho mayor. El coadsorbente

5,5´-CA claramente es el más efectivo para suprimir la recombinación porque presenta una mayor resistencia de transferencia de carga, pero en el resto de coadsorbentes diméricos es inusual observar que estos presenten menores resistencias que sus respectivos ácidos biliares sin modificar.

Se esperaría que la inserción de las bipiridinas y la mayor cobertura sobre la superficie del óxido de titanio formaría una capa más compacta menos propensa a la recombinación. De hecho, los espectros de FTIR mostraron que a esta concentración de coadsorbente, la capa de colorante es más ordenada y controlada con los coadsorbentes bipiridínicos; por lo cual es raro que se observen estos resultados de impedancia. Sin embargo, es muy probable que esto se deba posibles defectos superficiales, como espacios del semiconductor en donde no se adsorbió ninguna molécula y cierta área queda descubierta. Tomando en cuenta que los coadsorbentes bipiridínicos abarcan más área superficial que los ácidos biliares sin modificaciones, esta hipótesis es razonable[51].

Para poder determinar de manera más confiable si los coadsorbentes bipiridínicos si son capaces de disminuir la susceptibilidad a la recombinación, se determinó el tiempo de vida de los electrones (τe) de las celdas. Este tiempo de vida representa cuanto tiempo pueden permanecer los electrones inyectados en el semiconductor antes de que ocurra la recombinación del par redox. Este parámetro es crucial para determinar si efectivamente los coadsorbentes suprimen la recombinación, ya que si son capaces de disminuir este efecto, los tiempos de vida de electrón deberían incrementar[52].

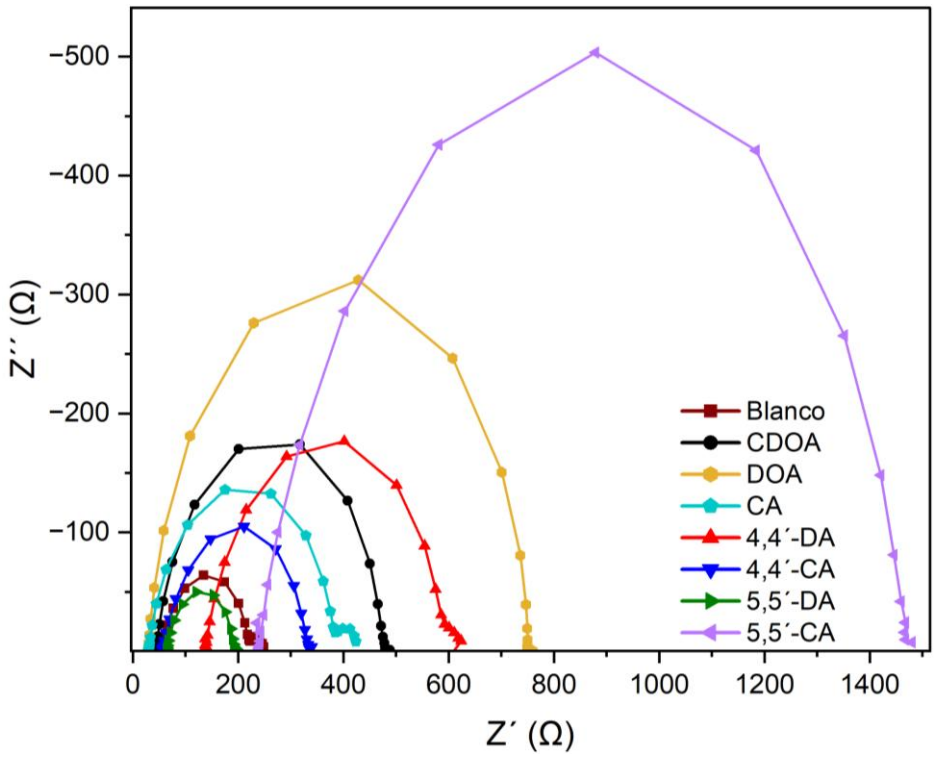


Figura 1. 112. Gráficos de Nyquist de las celdas solares con los coadsorbentes estudiados a una concentración de 1 mmol/L en condiciones oscuras a un potencial de 0.700 V.

El tiempo de vida de electrón se determinó a partir de los gráficos de Bode de las celdas solares. En estos gráficos se pueden observar valores máximos de frecuencia, de los cuales se puede obtener el tiempo de vida de electrón según la siguiente ecuación[52].

$$\tau_e = \frac{1}{(2\pi f_{max})} \tag{17}$$

Donde f_{max} es valor máximo de frecuencia en Hz del gráfico de Bode. Como en los gráficos de Nyquist se observó que el único proceso significativo que ocurre a potenciales cercanos al Voc es la transferencia de carga entre el par redox y el semiconductor, se puede aplicar la ecuación 7 con los gráficos de Bode ya que los máximos de frecuencia corresponden al proceso electroquímico de interés. En la Figura 1.113 se observan los gráficos de Bode de las celdas con los distintos coadsorbentes a 0.70 V. Se puede observar

que los gráficos presentan máximos de frecuencia a distintos valores dependiendo del coadsorbente; esto significa que el tiempo de vida de electrón si se ve afectado por el coadsorbente en la celda debido a que tan eficiente es dicha molécula para suprimir la recombinación. En estos tipos de gráficos, si el máximo se encuentra a valores más bajos de frecuencia, el tiempo de vida de electrón es mayor, ya que el tiempo y la frecuencia son inversamente proporcionales (ver ecuación 17).

En la Figura 1.113 se puede observar que los coadsorbentes bipiridínicos (excepto 5,5´-DA) presentan el máximo de frecuencia a valores más bajos, lo que sugiere que a un potencial de 0.70 V, estos coadsorbentes incrementan el tiempo de vida de electrón en comparación a los ácidos biliares sin modificaciones.

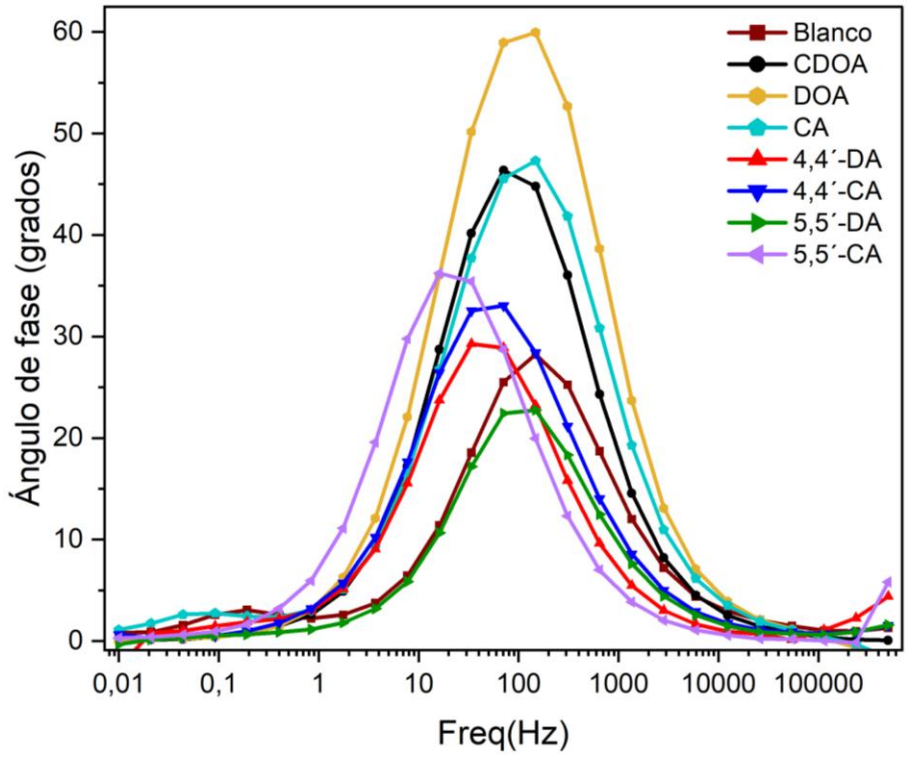


Figura 1. 113. Gráficos de Bode de las celdas solares con los coadsorbentes estudiados a una concentración de 1 mmol/L en condiciones oscuras a un potencial de 0.700 V.

Para poder observar mejor el comportamiento del tiempo de vida de electrón en las celdas, se realizó impedancia electroquímica a varios potenciales cercanos al Voc para obtener los gráficos de Bode a distintos valores de potencial. A partir de estos gráficos, se determinó el tiempo de vida de electrón en función del potencial aplicado de las celdas

con los distintos coadsorbentes estudiados. En la Figura 1.114, se puede observar que todos los coadsorbentes incrementaron el tiempo de vida en las celdas en comparación al blanco. También se puede apreciar que los coadsorbentes bipiridínicos presentan mayores tiempos de vida de electrón que sus respectivos ácidos biliares sin modificaciones, inclusive presentan tiempo mayores que el CDOA. Estos resultados indican que a pesar de que el R_{CT} de los coadsorbentes bipiridínicos no coincidió con lo esperado, estas moléculas son capaces de suprimir de manera exitosa y en mayor medida la recombinación de las celdas en comparación a los ácidos biliares comunes.

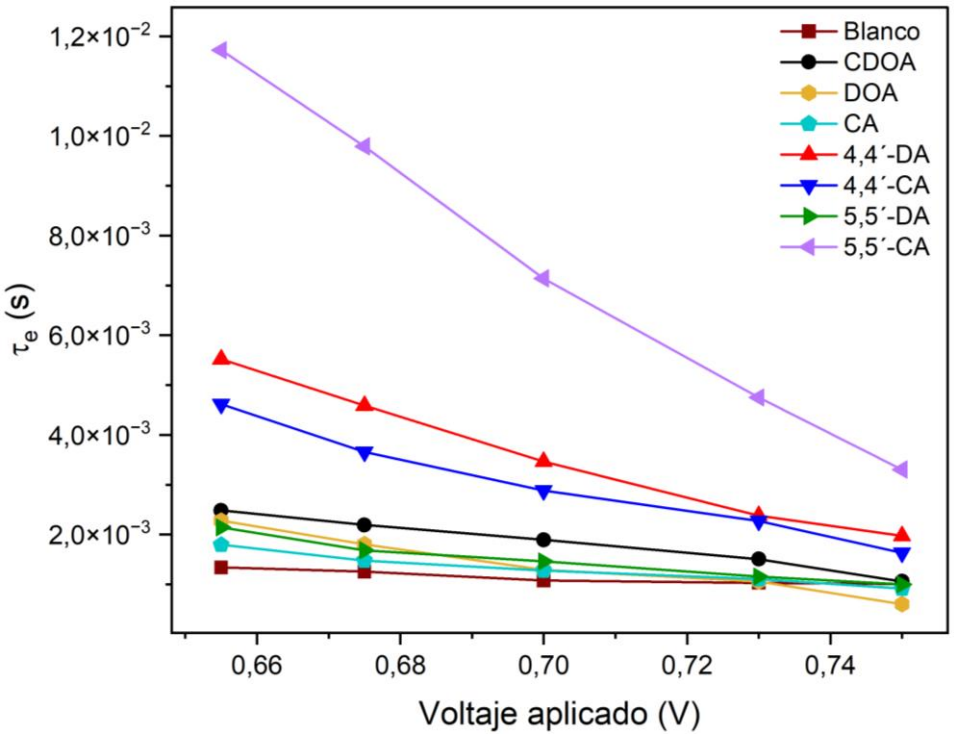


Figura 1. 114. Tiempo de vida de electrón en función del potencial aplicado de los mejores dispositivos con los distintos coadsorbentes (1 mmol/L) estudiados obtenido a partir de los gráficos de Bode bajo condiciones oscuras.

Seguidamente, se realizó el mismo análisis de impedancia para las celdas con los coadsorbentes a una concentración de 0.1 mmol/L. A partir de los gráficos de Nyquist, se puede observar que a esta concentración el único proceso interfacial significativo es el de transferencia de electrones entre el par redox y el semiconductor. En los gráficos se observa que la resistencia de transferencia de carga disminuyó considerablemente para los coadsorbentes 4,4´-bipiridínicos, mientras que para los coadsorbentes 5,5´-

bipiridínicos la resistencia incrementó en gran medida. También se observa que la resistencia para los ácidos biliares comunes incrementó aproximadamente el doble (ver Figura 1.115).

En la Figura 1.116 se muestra los gráficos de Bode de las celdas con los distintos coadsorbentes. Se observa que a un potencial de 0.675 V, las celdas con CDOA y 5,5´-CA son las que presentan el máximo a valores más bajos de frecuencia, lo que indica que las celdas con mayores tiempos de vida de electrón son las que contienen estos dos coadsorbentes.

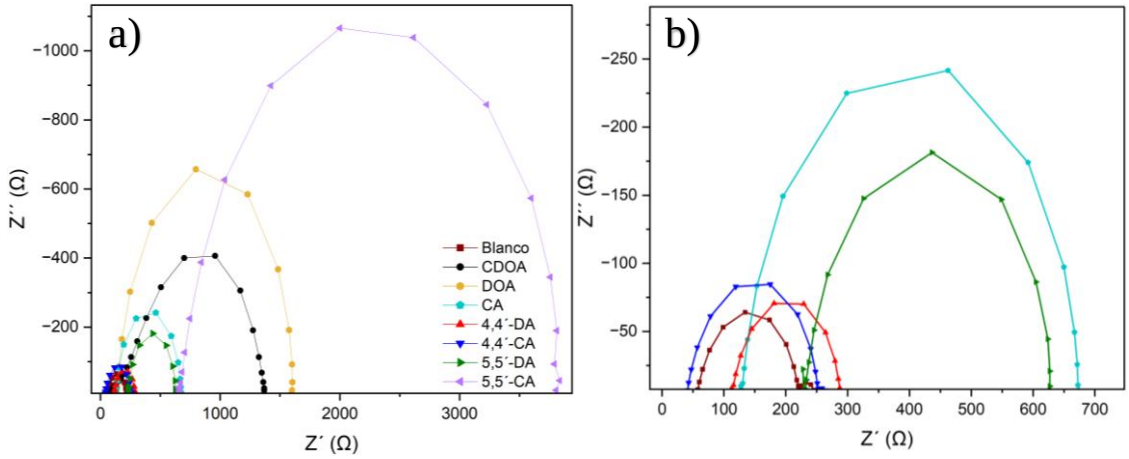


Figura 1. 115. a) Gráficos de Nyquist de las celdas solares con los coadsorbentes estudiados a una concentración de 0.1 mmol/L en condiciones oscuras a un potencial de 0.675 V. b) Ampliación de los gráficos de Nyquist de menor intensidad.

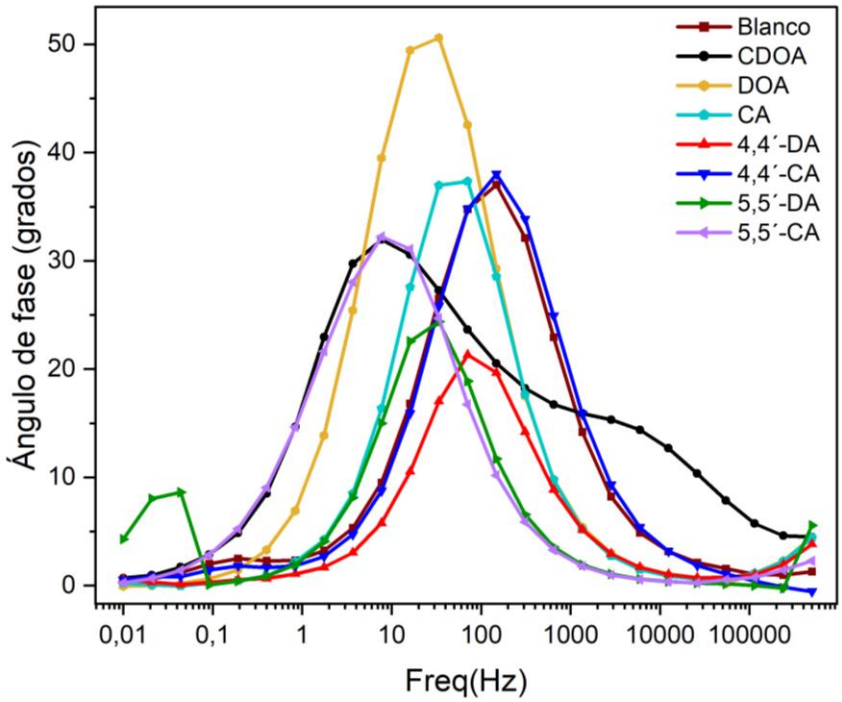


Figura 1. 116. Gráficos de Bode de las celdas solares con los coadsorbentes estudiados a una concentración de 0.1 mmol/L en condiciones oscuras a un potencial de 0.675 V.

En la Figura 1.117 se muestra el tiempo de vida de electrón en las celdas en función del potencial aplicado. A 0.1 mmol/L de coadsorbente, el CDOA es el que presentó el mayor tiempo de vida de electrón, seguido de 5,5´-CA. Por otro lado, el resto de coadsorbentes bipiridínicos no presentan tiempos de vida de electrón mayores a sus ácidos biliares respectivos. Sin embargo, el tiempo de vida para 5,5´-DA incrementó drásticamente a concentraciones más bajas, lo que sugiere que los coadsorbentes 5,5´-bipiridínicos son más eficientes para reducir la recombinación en las celdas a concentraciones más bajas. Por otro lado, 4,4´-DA y 4,4´-CA presentaron tiempos de vida mucho más bajos a esta concentración, lo que indica que los coadsorbentes 4,4´-bipiridínicos reducen en mayor medida la recombinación a mayores concentraciones.

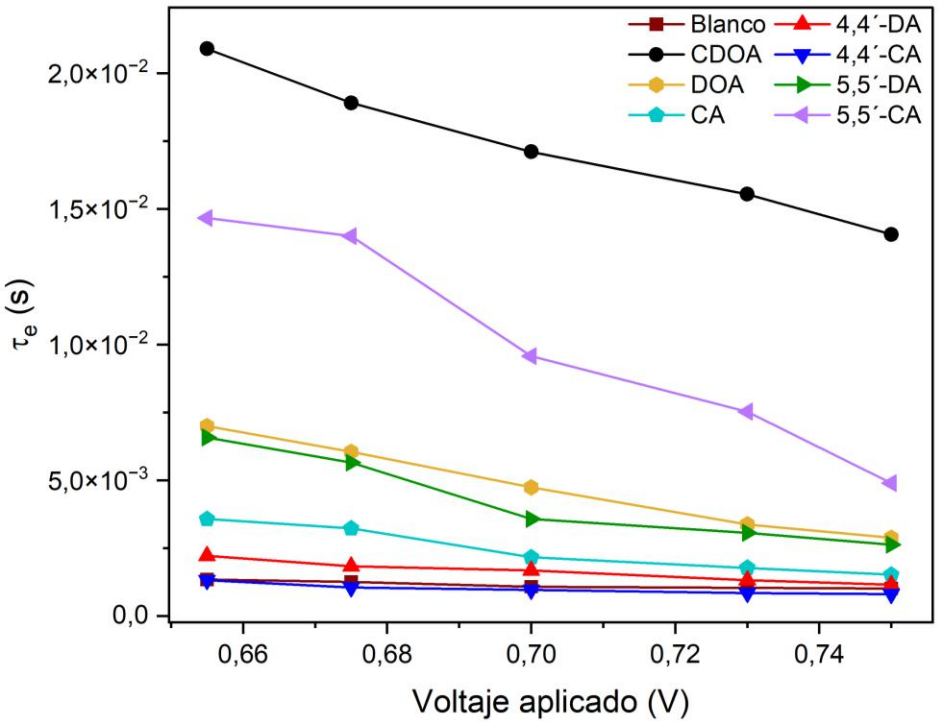


Figura 1. 117. Tiempo de vida de electrón en función del potencial aplicado de los mejores dispositivos con los distintos coadsorbentes (0.1 mmol/L) estudiados obtenido a partir de los gráficos de Bode bajo condiciones oscuras.

4. Estudio económico de las celdas solares con los coadsorbentes estudiados

El estudio fotovoltaico y de impedancia realizado demostró claramente que los compuestos sintetizados funcionan efectivamente como coadsorbentes en las celdas solares. Sin embargo, se determinó que los coadsorbentes bipiridínicos no lograron superar la eficiencia alcanzada con el CDOA. Se podría pensar que indiscutiblemente la mejor opción de coadsorbente sería este ácido biliar, pero debido a su alto costo, es posible que los coadsorbentes bipiridínicos sean más viables para las celdas solares en términos energéticos-económicos.

Para poder determinar la viabilidad económica de los distintos coadsorbentes estudiados, primero se determinó los costos de producción de los derivados bipiridínicos sintetizados.

Para esto, se buscaron los precios de todos los reactivos químicos, disolventes y otros materiales adicionales para llevar a cabo la síntesis completa de estas moléculas. Además, se tomó en cuenta la eficiencia de cada paso sintético. El costo de todos los reactivos necesarios se obtuvo de Sigma-Aldrich. Tomando en cuenta que la economía cambia con el tiempo, es importante destacar que este estudio económico se realizó el 23 de octubre del 2024.

En la Figura 1.118 se muestra el costo de venta los ácidos biliares sin modificaciones y el costo de producción de los coadsorbentes bipiridínicos sintetizados. El DOA y el CA presentan costos de venta sumamente bajos, pero se puede observar que el ácido quenodesoxicólico presenta un costo muy elevado. Para preparar las celdas, se necesitan un poco menos de 100 mg y Sigma Aldrich vende esta cantidad por 53,50$; lo que equivale a 530,50$/gramo.

Los coadsorbentes bipiridínicos por otro lado presentaron costos de producción relativamente altos, pero considerablemente más bajos que el CDOA. Los derivados 4,4´-bipiridínicos presentaron costos cercanos a 350$/gramo, donde la mayor fuente de costos fue la compra del ácido 2,2´-bipiridin-4,4´-dicarboxílico y la síntesis del aminodesoxicolato de metilo. Los derivados 5,5´-bipiridiínicos resultaron ser aproximadamente 100$/gramo más baratos debido a que el uso de la 5,5´-dimetil-2,2´-bipiridina para sintetizar el ácido dicarboxílico resultó mucho más rentable económicamente. Estos resultados indican que en términos meramente económicos, es más conveniente utilizar en las celdas solares los derivados bipiridínicos sintetizados que el CDOA.

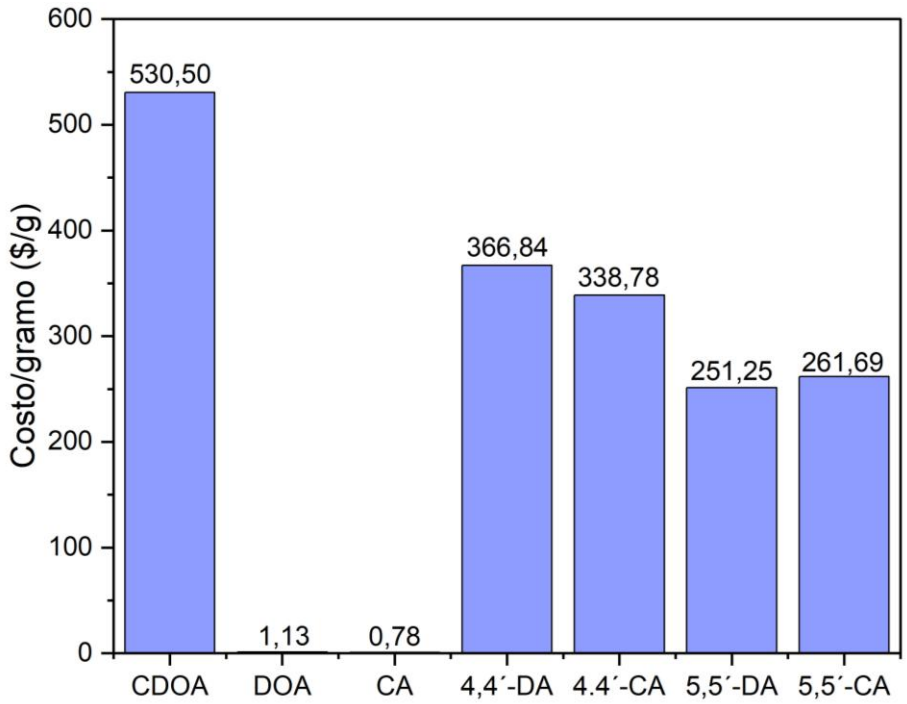


Figura 1. 118. Costo por gramo de los coadsorbentes sintetizados y estudiados en las DSSC. Estudio realizado el 23/10/2024.

Ahora, una vez determinados los costos de cada uno de los coadsorbentes estudiados, se determinó la relación costo/poder de las distintas celdas ensambladas y estudiadas. Para esto, primero se determinó el costo de una sola celda solar que utiliza Y123 como colorante, Co(Bpy)2+/3+ como par redox, PEDOT como catalizador del cátodo y otros materiales adicionales. El costo total estándar de una DSSC sin coadsorbente resultó ser 173,92$. A partir de este precio estándar, se determinó el costo de las distintas celdas ensambladas y estudiadas tomando en cuenta las cantidades de coadsorbente que fueron utilizadas respectivamente. La Figura 1.119 muestra que las celdas que utilizan 0.1 mmol/L de coadsorbente presentan costos relativamente similares. Sin embargo, también se puede observar que las celdas en las que se utilizó 1 mmol/L de coadsorbentes, las celdas con coadsorbentes bipiridínicos presentan un mayor costo total que las que utilizaron CDOA. Esto se debe a que los coadsorbentes bipiridínicos tienen una masa molar mucho más grande, por lo cual al utilizar la cantidad de moles necesarios para tener esta concentración definida, se necesita una mayor masa de estos coadsorbentes.

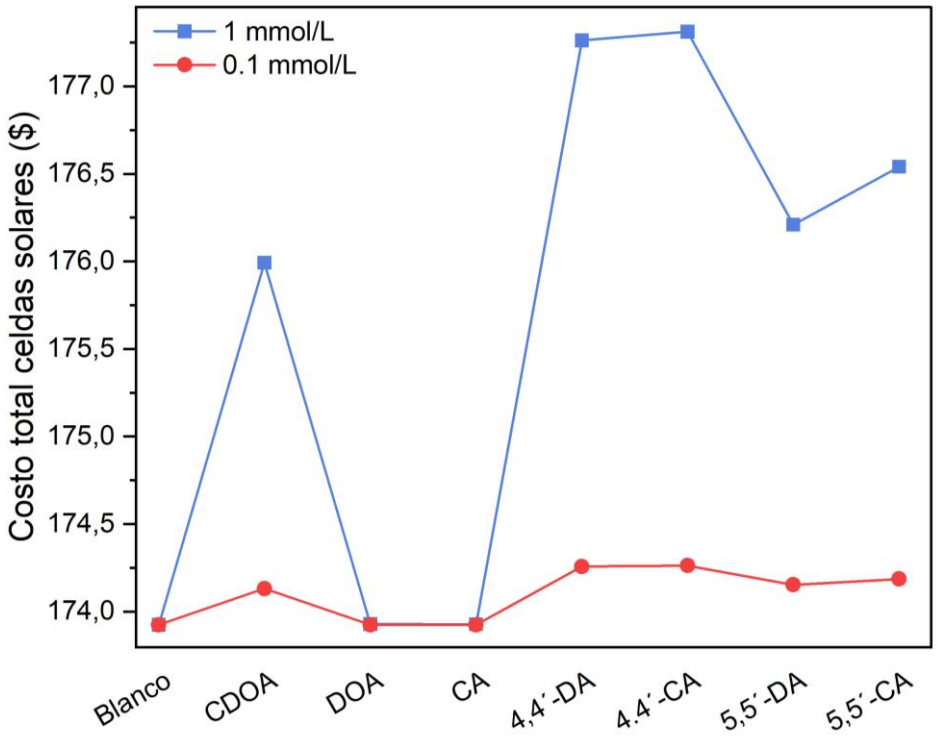


Figura 1. 119. Costo total de las celdas solares ensambladas y estudiadas a distintas concentraciones de coadsorbente. Estudio realizado el 23710/2024.

Seguidamente, los costos totales de las celdas solares se utilizaron para calcular la relación costo/poder. Esta relación lo que indica es cuánto costaría producir un watt de poder con un dispositivo fotovoltaico en específico; por lo cual mientras más baja sea la relación costo/poder, es más barato producir energía eléctrica.

En conjunto con los costos previamente obtenidos, se determinó cuanto poder en promedio generaron las celdas solares de este estudio para calcular la relación costo/poder; los valores obtenidos se muestran en la Figura 1.120. Se puede observar que todos los derivados bipiridínicos sintetizados presentan relaciones costo/poder más bajas que el blanco, lo que confirma una vez más que estos compuestos son coadsorbentes efectivos. También se puede que los coadsorbentes bipiridínicos presentaron relaciones más bajas que el ácido cólico y desoxicólico sin modificar. Además, este gráfico muestra que las celdas con los coadsorbentes derivados del ácido desoxicólico son más viables a concentraciones más altas, mientras que los derivados del ácido cólico presentan relaciones costo/poder mientras más baja sea la concentración.

Las celdas solares con CDOA presentaron la relación costo/poder más bajas de todo el estudio, siendo 4,4´-DA (1 mmol/L) el coadsorbente con la segunda relación más baja. Esto indica que a pesar de que el ácido quenodesoxicólico es mucho más caro de sintetizar los coadsorbentes bipiridínicos, el poder que generan las celdas solares con este ácido biliar vuelve al CDOA el coadsorbente más viable y efectivo para el desarrollo de las DSSCs a escala industrial y de laboratorio (ver Figura 1.120).

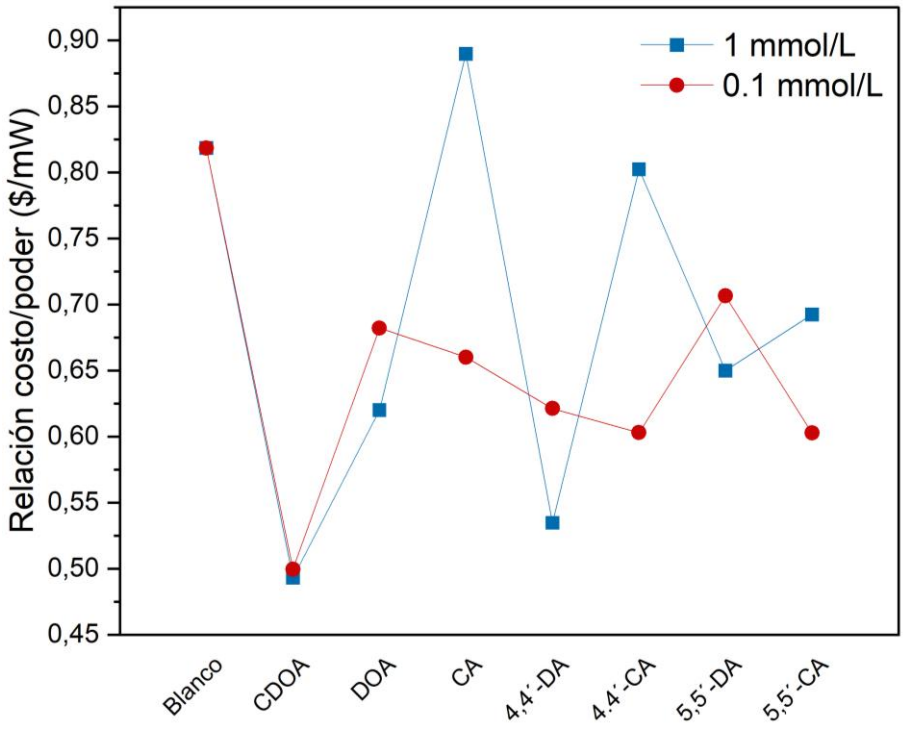


Figura 1. 120. Relación costo/poder de las DSSC estudiadas a distintas concentraciones de coadsorbente. Estudio realizado el 23/10/2024.

1.3. Conclusiones

Se desarrolló exitosamente una nueva serie de compuestos derivados del ácido cólico y ácido desoxicólico con grupos bipiridina y fenilterpiridina para su uso como coadsorbentes en las DSSCs. Con la metodología sintética utilizada, se obtuvieron los productos con eficiencias globales relativamente baja, pero a partir de técnicas espectroscópicas se determinó que los compuestos sintetizados presentaron purezas bastante elevadas.

Se ensamblaron las celdas solares con los coadsorbentes sintetizados y con los ácidos biliares sin modificaciones. Se estudiaron dos concentraciones de coadsorbente distintas, una concentración alta de 1 mmol/L y otra baja de 0.1 mmol/L. Primeramente, se estudiaron los derivados terpiridínicos en las celdas solares y se determinó que estos compuestos no funcionan como coadsorbentes. Esto debido a que la eficiencia de las celdas con estos compuestos fue aproximadamente 10 veces más bajas que la eficiencia de los dispositivos sin coadsorbente. Esta drástica disminución de la eficiencia se debe a que el grupo fenilterpiridina genera mucho impedimento estérico lateralmente, lo que limita la cantidad de colorante adsorbido al semiconductor y esto genera densidades de corriente y potenciales de circuito abierto muy bajos. Es posible que estos compuestos terpiridínicos sean efectivos con colorantes más pequeños como el N719 u otros colorantes de rutenio, pero con colorantes orgánicos voluminosos demostraron ser inadecuados.

Seguidamente se estudiaron los coadsorbentes bipiridínicos. A una concentración de 1 mmol/L de coadsorbente, las celdas con CDOA presentaron la eficiencia más alta de este estudio con un 4.2% de eficiencia. Los derivados bipiridínicos funcionaron efectivamente como coadsorbentes ya que las celdas con estos compuestos presentaron mayores eficiencias que el blanco. Las eficiencias obtenidas mostraron que la inserción de los grupos bipiridínicos en las moléculas incrementa considerablemente la eficiencia en comparación a los ácidos biliares sin modificar. A esta concentración, el coadsorbente bipiridínico sintetizado más eficiente fue 4,4´-DA que presentó una eficiencia de 3.9%. Los derivados del ácido cólico presentaron eficiencias considerablemente más bajas que

los derivados del ácido desoxicólico. A una concentración de 0.1 mmol/L de coadsorbente, el CDOA también generó las celdas más eficientes, ya que presentaron una eficiencia de 4.1%. A concentraciones más bajas, la eficiencia de los coadsorbentes derivados del ácido desoxicólico disminuyó considerablemente, mientras que los derivados del ácido cólico presentaron un incremento en su eficiencia de conversión de energía. Los coadsorbentes 4,4´-DA; 4,4´-CA y 5,5´-CA presentaron la misma eficiencia de 3.4%, que también fueron considerablemente más efectivos que los ácidos biliares respectivos sin modificar.

Seguidamente se realizaron estudios de ATR-FTIR de los coadsorbentes y el Y123 adsorbidos sobre el óxido de titanio para estudiar el fenómeno de agregación en las celdas. A 1 mmol/L de coadsorbente, se observó que los coadsorbentes bipiridínicos suprimen eficientemente la agregación del colorante, incluso son más efectivos para disminuir este fenómeno que el CDOA. A 0.1 mmol/L de coadsorbente, se determinó la supresión de la agregación no es tan eficiente, lo que sugiere que a esta concentración la eficiencia incrementa debido a la supresión de recombinación.

Para estudiar si los coadsorbentes son capaces de prevenir la recombinación del par redox en las celdas, se realizaron estudios de impedancia electroquímica. Los resultados mostraron que los coadsorbentes sintetizados son capaces de suprimir exitosamente el fenómeno de recombinación en mayor medida que los ácidos biliares comunes, incluyendo el CDOA. A 1 mmol/L de coadsorbente, observó que el tiempo de vida de electrón incrementó drásticamente en las celdas con los compuestos bipiridínicos. A una concentración más baja, los coadsorbentes 4,4´-bipiridínicos no reducen significativamente la recombinación, mientras que los coadsorbentes 5,5´-bipiridínicos incrementan aproximadamente el doble su resistencia frente a la recombinación, ya que para estos compuestos se observó un incremento considerable del tiempo de vida de electrón.

Se realizaron estudios económicos para comparar la viabilidad de los coadsorbentes bipiridínicos con el CDOA en términos de costos de producción y eficiencia. Este análisis indicó que para la cantidad de coadsorbente necesaria para las celdas, es mucho más barato sintetizar los derivados bipiridínicos que comprar el CDOA. Sin embargo, al tomar

en cuenta el costo de las celdas con los distintos coadsorbentes y el poder que generó cada una, se observó que las celdas con CDOA presentaron la relación costo/poder más baja, seguido del 4,4'-DA (1 mmol/L). También se pudo observar que todos los derivados bipiridínicos disminuyen la relación costo/poder de las celdas, lo que confirma una vez más que estos compuestos funcionan apropiadamente como coadsorbentes.

Este estudio demostró exitosamente que la inserción de derivados bipiridínicos en la estructura de los ácidos biliares incrementa considerablemente su eficiencia como coadsorbentes, ya que mejora considerablemente su capacidad de anti-agregación y supresión de recombinación. Los coadsorbentes sintetizados no lograron superar la eficiencia y la relación costo/poder del CDOA, pero a partir de lo observado en este estudio es posible que la introducción de derivados de bipiridina en el ácido quenodesoxicólico aumente en gran medida su eficiencia en las DSSCs.

1.4. Referencias bibliográficas

1) Ahmed, M.; Huan, W.; Ali, N.; Shafi, A.; Ehsan, M.; Abdelrahman, K.; Khan, A. A.; Abbasi, S. S.; Fnais, M. S. The Effect of Energy Consumption, Income, and Population Growth on CO2 Emissions: Evidence from NARDL and Machine Learning Models. *Sustainability* **2023**, *15* (15), 11956.
2) Shalaeva, D. S.; Kukartseva, O. I.; Tynchenko, V. S.; Kukartsev, V. V.; Aponasenko, S. V.; Stepanova, E. V. Analysis of the Development of Global Energy Production and Consumption by Fuel Type in Various Regions of the World. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2020**, *952* (1), 012025.
3) International Energy Agency (IEA). Total primary energy supply by fuel, 1971 and 2019. *IEA, Paris*. **2021**. https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/total-primary-energy-supply-by-fuel-1971-and-2019 Accesado (09/05/2024).
4) International Energy Agency (IEA). Global Energy Review 2019. *IEA, Paris* 2020 https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2019 Accesado (09/05/2024).
5) Shalaeva, D. S.; Kukartseva, O. I.; Tynchenko, V. S.; Kukartsev, V. V.; Aponasenko, S. V.; Stepanova, E. V. Analysis of the Development of Global Energy Production and Consumption by Fuel Type in Various Regions of the World. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2020**, *952* (1), 012025.
6) International Energy Agency (IEA), Share of renewable electricity generation by technology, 2000-2028, *IEA, Paris*. **2024** https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/share-of-renewable-electricity-generation-by-technology-2000-2028 Accesado (09/05/2024).
7) Gayle, D. Banks have given almost $7tn to fossil firms since Paris deal, report reveals. *The Guardian*. **2024** https://www.theguardian.com/environment/article/2024/may/13/banks-almost-7tn-fossil-fuel-firms-paris-deal-report Accesado (21/5/2024).
8) National Aeronautics and Space Administration. The Balance of Power in the Earth-Sun System. *NASA Facts*. **2005** FS-2005-9-074-GSFC

9) Energy Information Administration (EIA). The World´s nine largest operation power plants are hydroelectric facilities. **2016** https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=28392#:~:text=An%20estimated%2062%2C500%20power%20plants,are%20all%20hydroelectric%20power%20plants Accesado (22/5/2024).
10) Pastuszak, J.; Węgierek, P. Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development. *Materials* **2022**, *15* (16), 5542.
11) Lane, C. How much do solar panels really cost in 2024? *Solar Reviews.* **2024** https://www.solarreviews.com/solar-panel-cost Accesado (23/5/2024).
12) Kuang, Y.; Vece, M. D.; Rath, J. K.; Dijk, L. V.; Schropp, R. E. I. Elongated Nanostructures for Radial Junction Solar Cells. *Rep. Prog. Phys.* **2013**, *76* (10), 106502.
13) O´Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* **1991**, 353, 737-740.
14) Venkatraman, V.; Raju, R.; Oikonomopoulos, S. P.; Alsberg, B. K. The Dye-Sensitized Solar Cell Database. *J Cheminform* **2018**, *10* (1), 18.
15) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nature Chem* **2014**, *6* (3), 242–247.
16) Aboulouard, A.; Elhadadi, B.; Laasri, S.; El Idrissi, M. Use of Flame Spray Pyrolysis Technique to Synthesize the Nanoparticles of Titanium Dioxide: Application on Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Materials Today: Proceedings* **2022**, *66*, 279–281.
17) Zouhri, K.; Spencer, M.; Nulph, K.; Appiah-Kubi, P.; Shiral Fernando, K. A. Experimental and Theoretical Study of TiO2 Porosity Effect on the Exergy Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells. *Solar Energy* **2022**, *241*, 343–360.
18) Saygili, Y.; Söderberg, M.; Pellet, N.; Giordano, F.; Cao, Y.; Muñoz-García, A. B.; Zakeeruddin, S. M.; Vlachopoulos, N.; Pavone, M.; Boschloo, G.; Kavan, L.; Moser, J.-E.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Freitag, M. Copper Bipyridyl Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells with High Photovoltage. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (45), 15087–15096.

19) Ren, Y.; Flores-Díaz, N.; Zhang, D.; Cao, Y.; Decoppet, J.; Fish, G. C.; Moser, J.; Zakeeruddin, S. M.; Wang, P.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Blue Photosensitizer with Copper(II/I) Redox Mediator for Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Funct Materials* **2020**, *30* (50), 2004804.

20) Chiang, C.-H.; Wu, C.-G. High-Efficient Dye-Sensitized Solar Cell Based on Highly Conducting and Thermally Stable PEDOT:PSS/Glass Counter Electrode. *Organic Electronics* **2013**, *14* (7), 1769–1776.

21) Venkatesan, S.; Manurung, D.; Teng, H.; Lee, Y.-L. Efficiency and Stability Improvements for Room Light Dye-Sensitized Solar Cells in the Presence of Electrochemically Fabricated Composite Counter Electrodes. *Journal of Power Sources* **2022**, *518*, 230781.

22) Kouhnavard, M.; Yifan, D.; D' Arcy, J. M.; Mishra, R.; Biswas, P. Highly Conductive PEDOT Films with Enhanced Catalytic Activity for Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy* **2020**, *211*, 258–264.

23) Fagiolari, L.; Varaia, E.; Mariotti, N.; Bonomo, M.; Barolo, C.; Bella, F. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in Dye-Sensitized Solar Cells: Toward Solid-State and Platinum-Free Photovoltaics. *Adv Sustainable Sys* **2021**, 2100025, 1-32.

24) Klein, C.; Nazeeruddin, Md. K.; Di Censo, D.; Liska, P.; Grätzel, M. Amphiphilic Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (14), 4216–4226.

25) Rahman, S.; Haleem, A.; Siddiq, M.; Hussain, M. K.; Qamar, S.; Hameed, S.; Waris, M. Research on Dye Sensitized Solar Cells: Recent Advancement toward the Various Constituents of Dye Sensitized Solar Cells for Efficiency Enhancement and Future Prospects. *RSC Adv.* **2023**, *13* (28), 19508–19529.

26) Zhang, L.; Liu, X.; Rao, W.; Li, J. Multilayer Dye Aggregation at Dye/TiO2 Interface via Π…π Stacking and Hydrogen Bond and Its Impact on Solar Cell Performance: A DFT Analysis. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 35893.

27) Kay, A.; Griitzel', M. Artificial Photosynthesis. 1. Photosensitization of Ti02 Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins. *J. Phys. Chem* **1993**, 23, 6272-6277.

28) Šarenac, T. M.; Mikov, M. Bile Acid Synthesis: From Nature to the Chemical Modification and Synthesis and Their Applications as Drugs and Nutrients. *Front. Pharmacol.* **2018**, *9*, 939.

29) Nonappa; Lahtinen, M.; Ikonen, S.; Kolehmainen, E.; Kauppinen, R. Solid-State NMR, X-Ray Diffraction, and Thermoanalytical Studies Towards the Identification, Isolation, and Structural Characterization of Polymorphs in Natural Bile Acids. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9* (11), 4710–4719.

30) Nguyen, P. T.; Nguyen, V. S.; Phan, T. A. P.; Le, T. N. V.; Le, D. M.; Le, D. D.; Tran, V. A.; Huynh, T. V.; Lund, T. Nicotinic Acid as a New Co-Adsorbent in Dye-Sensitized Solar Cells. *Applied Surface Science* **2017**, *392*, 441–447.

31) Inomata, T.; Matsunaga, A.; Jin, G.; Kitagawa, T.; Muramatsu, M.; Ozawa, T.; Masuda, H. Improvements in Photoelectric Performance of Dye-Sensitised Solar Cells Using Ionic Liquid-Modified TiO_2 Electrodes. *RSC Adv.* **2022**, *12* (30), 19624–19631.

32) Da Silva, L.; Freeman, H. Variation in Hydrophobic Chain Length of Co-Adsorbents to Improve Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (30), 16771–16778.

33) Rodrigues, D. F. S. L.; Martins, J.; Sauvage, F.; Abreu, C. M. R.; Coelho, J. F. J.; Serra, A. C.; Ivanou, D.; Mendes, A. Suppression of Back Electron Recombination on the Photoanode-Electrolyte Interface with Poly(4-Vinylbenzoic Acid) and Poly(4-Vinylpyridine) Co-Adsorbents for Stable and Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Surfaces and Interfaces* **2024**, *44*, 103627.

34) Anelli, P. L.; Lattuada, L.; Uggeri, F. One-Pot Mitsunobu- Staudinger Preparation of 3-Aminocholan-24-Oic Acid Esters from 3-Hydroxycholan-24-Oic Acid Esters. *Synth. Commun.* **1998**, *28* (1), 109–117.

35) Anelli, P. L.; Brocchetta, M.; Lattuada, L.; Manfredi, G.; Morosini, P.; Murru, M.; Palano, D.; Sipioni, M.; Visigalli, M. Scale-Up of Trisodium [(3β,5β,12α)-3-[[4(*S*)-4-[Bis[2-[Bis[(Carboxy- *kO*)Methyl]Amino- *kN*]Ethyl]Amino- *kN*]-4-(Carboxy- *kO*)-1-Oxobutyl]Amino]-12-Hydroxycholan-24-Oato(6-)]Gadolinate(3-)], a Gd(III) Complex under Development As a Contrast Agent for MRI Coronary Angiography. *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13* (4), 739–746.

36) Soto Tellini, V. H.; Jover, A.; Galantini, L.; Pavel, N. V.; Meijide, F.; Vázquez Tato, J. New Lamellar Structure Formed by an Adamantyl Derivative of Cholic Acid. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (28), 13679–13681.

37) Trillo, J. V.; Meijide, F.; Jover, A.; Soto, V. H.; de Frutos, S.; di Gregorio, M. C.; Galantini, L.; Tato, J. V. Self-Aggregation Mechanism of a Naphthylamide Cationic Derivative of Cholic Acid. From FIbers to Tubules. *RSC Advances* **2014**.

38) Meijide, F.; Trillo, J. V.; Soto, V. H.; Jover, A.; Tato, J. V. Additional Criterion for the Determination of the Handedness of 2_1 Helices in Crystals of Bile Acids: Crystal Structure of a *Tert* -butylphenyl Derivative of Cholic Acid. *Chirality* **2011**, *23* (10), 940–947.

39) Santilli, A.; Lapi, A.; Cautela, J.; D'Abramo, M.; Giuseppe Chen, C.; Del Giudice, A.; Sennato, S.; Belić, D.; Hugo Soto Tellini, V.; Schillén, K.; Di Gregorio, M. C.; Galantini, L. Bioderived, Chiral and Stable 1-Dimensional Light-Responsive Nanostructures: Interconversion between Tubules and Twisted Ribbons. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, *623*, 723–734.

40) Meijide, F.; Trillo, J. V.; De Frutos, S.; Galantini, L.; Pavel, N. V.; Soto, V. H.; Jover, A.; Vázquez Tato, J. Formation of Tubules by P-Tert-Butylphenylamide Derivatives of Chenodeoxycholic and Ursodeoxycholic Acids in Aqueous Solution. *Steroids* **2012**, *77* (12), 1205–1211.

41) Soto-Navarro, A. Co-Adsorbing Effect of Bile Acids Containing Bulky Amide Groups at 3β-Position on the Photovoltaic Performance in Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy* **2019**.

42) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. G. *Organic Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2012.

43) Munawar, S.; Zahoor, A. F.; Ali, S.; Javed, S.; Irfan, M.; Irfan, A.; Kotwica-Mojzych, K.; Mojzych, M. Mitsunobu Reaction: A Powerful Tool for the Synthesis of Natural Products: A Review. *Molecules* **2022**, *27* (20), 6953.

44) Poulou, E.; Hackenberger, C. P. R. Staudinger Ligation and Reactions – From Bioorthogonal Labeling to Next-Generation Biopharmaceuticals. *Israel Journal of Chemistry* **2023**, *63* (1–2), e202200057.

45) Kainat, S. F.; Hawsawi, M. B.; Mughal, E. U.; Naeem, N.; Almohyawi, A. M.; Altass, H. M.; Hussein, E. M.; Sadiq, A.; Moussa, Z.; Abd-El-Aziz, A. S.; Ahmed, S. A. Recent Developments in the Synthesis and Applications of Terpyridine-Based Metal Complexes: A Systematic Review. *RSC Adv.* **2024**, *14* (30), 21464–21537.

46) Tsao, H. N.; Burschka, J.; Yi, C.; Kessler, F.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Influence of the Interfacial Charge-Transfer Resistance at the Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Cobalt Redox Shuttles. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (12), 4921.

47) Kadhum, J. A. Design and Construction of a Tracking Device for Solar Electrical Systems. *JSAER* **2018**, 5(7), 225-236.

48) Chan, C.; Carpenter, A. E.; Gembicky, M.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. Associative Ligand Exchange and Substrate Activation Reactions by a Zero-Valent Cobalt Tetraisocyanide Complex. *Organometallics* **2019**, *38* (7), 1436–1444.

49) Sacco, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy: Fundamentals and Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *79*, 814–829.

50) Flores Díaz, N. Interfacial engineering for competitive Dye-Sensitized Solar Cells Production. Doctorate Thesis. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. **2021**.

51) Freitag, M.; Sasistharan, K.; Abarca, A. J. M.; Tellini, V. S.; Cucinotta, F.; Pineda, L. Bile Acid Derivatives as Novel Co-Adsorbents for Enhanced Performance of Blue Dye-Sensitized SolarCells. *Research Square*. September 12, 2024.

52) Thi Vu, H. H.; Atabaev, T. Sh.; Ahn, J. Y.; Dinh, N. N.; Kim, H.-K.; Hwang, Y.-H. Dye-Sensitized Solar Cells Composed of Photoactive Composite Photoelectrodes with Enhanced Solar Energy Conversion Efficiency. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (20), 11130–11136.

Capítulo 2

Complejos de cobalto derivados de ácidos biliares para su uso como pares redox en DSSC

2.1. Introducción

En el capítulo 1 se discutió a profundidad el funcionamiento de las DSSC y la importancia de los coadsorbentes en estos dispositivos, por lo cual en este capítulo se va a estudiar a profundidad otro componente de suma importancia para el buen desempeño de las celdas que sería el par redox.

Los pares redox son una mezcla de dos especies electroactivas, en la cual una se encuentra oxidada y otra reducida. Como ya se mencionó en el capítulo 1, la especie reducida es la que se encarga de regenerar el colorante cuando ocurre la fotoexcitación, mientras que la especie oxidada es la que recibe los electrones que son transportados al cátodo para completar el circuito eléctrico[1].

Estos componentes son fundamentales para el buen funcionamiento de las DSSC; la razón principal se debe a que estas especies son las que determinan el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) que tiene la celda. En una celda electroquímica, el voltaje se define como la diferencia de potencial entre el proceso electroquímico que ocurre en el cátodo y el ánodo. En una celda solar el voltaje de circuito abierto es en esencia lo mismo, este voltaje corresponde a la diferencia de energía del proceso redox que ocurre en el fotoánodo y el cátodo. Técnicamente, el voltaje de circuito abierto en el fotoánodo está relacionado directamente al nivel de Fermi del semiconductor y el contraelectrodo, por lo cual este parámetro eléctrico está definido por la siguiente ecuación[2].

$$V_{oc} = \frac{E_F(Fotoánodo) - E_F(Cátodo)}{Q^0} \quad (1)$$

Donde E_F(Fotoánodo) es el nivel redox de Fermi del fotoánodo, E_F(Cátodo) es el nivel redox de Fermi del cátodo y Q^0 es el número de carga de protón[2].

Como ya se mencionó en el capítulo 1, en el fotoánodo ocurre la fotoexcitación del colorante y posterior inyección de electrones a la banda de conducción del semiconductor, mientras que en el cátodo ocurre la transferencia de electrones hacia la

especie oxidada del par redox. El límite superior del nivel de Fermi del semiconductor corresponde a la energía de la banda de conducción, mientras que límite inferior del nivel de Fermi corresponde al potencial del par redox (ver Figura 2.1); por lo cual el voltaje de circuito abierto se puede escribir de la siguiente forma[2,3].

$$V_{oc} = \frac{E_C - E_{P.R}}{Q^0} \quad (2)$$

Donde E_C es la energía de la banda de conducción del semiconductor y $E_{P.R}$ es el potencial del par redox. La ecuación 2 indica claramente que el potencial de circuito abierto va a estar definido por la diferencia de energía de la banda de conducción del TiO_2 y la energía del par redox. Para aumentar el Voc y consecuentemente la eficiencia de la celda, se podría aumentar la energía de la banda de conducción del TiO_2. Esto puede realizarse por medio de modificaciones superficiales como por medio del dopaje con otros metales como hierro, tungsteno, plata, entre otros[4-6]. Además, esta energía presenta ligeras variaciones cuando el colorante se adsorbe a la superficie.

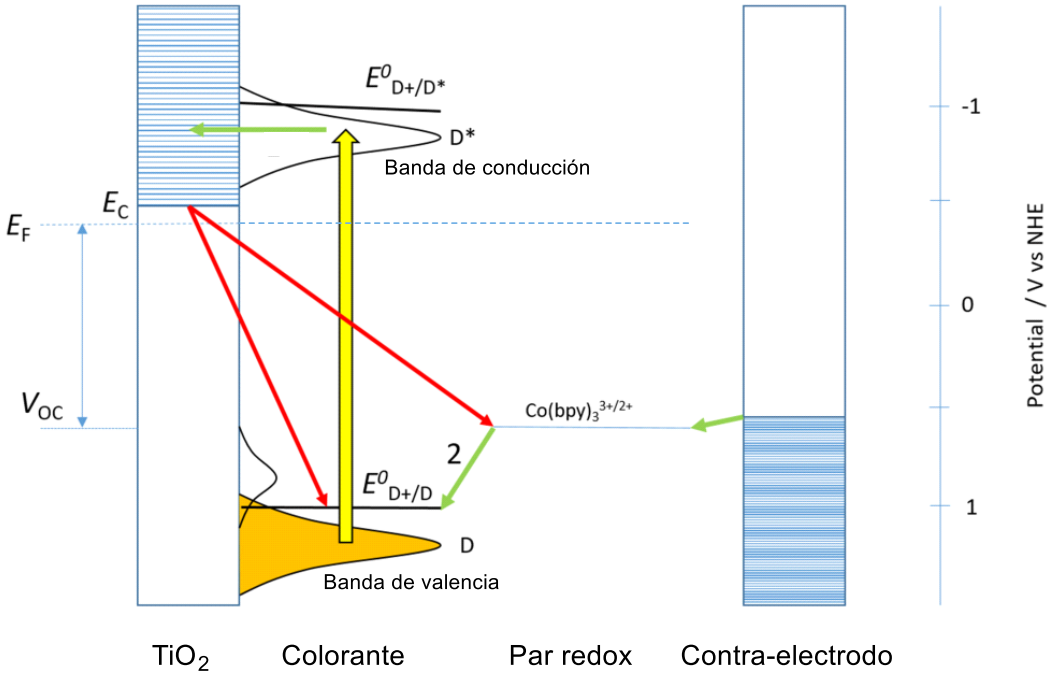


Figura 2. 1. Diagrama esquemático de los niveles de energía en las DSSC. E_F: Nivel de Fermi, E_C: Nivel banda de conducción. Modificado de referencia[3].

La otra forma con la cual se puede aumentar el Voc es disminuyendo la energía del par redox y esto se puede lograr cuando el par redox presenta potenciales más positivos. Existen otros factores que influyen en el buen desempeño de los pares redox, como el tiempo de regeneración y la movilidad por difusión, ya que estos factores afectan parámetros como el factor de relleno; pero el potencial que presente esta mezcla de especies electroactivas es lo que incrementa de forma considerable la eficiencia de las celdas[2].

Se han desarrollado múltiples tipos especies electroactivas que han servido como pares redox en las DSSC, por lo cual a continuación se van a discutir las especies químicas más utilizadas y estudiadas en estos dispositivos fotovoltaicos.

Pares redox de yoduro/triyoduro

El primer par redox que se utilizó en las DSSC desde su descubrimiento en 1991 consistió en una mezcla de yodo con iones yoduro[7]. Cuando se combinan estas dos especies se generan los iones triyoduro que actúan como la especie oxidada del par redox que se encarga de recolectar los electrones en el contraelectrodo (ver ecuación 3). Por otro lado, los iones yoduro son la especie reducida que se encargan de regenerar las moléculas de tinte que fueron fotoexcitadas[8,9].

$$I_2 + I^- \leftrightharpoons I_3^- \qquad (3)$$

Esta mezcla de compuestos presenta ciertas características que lo vuelven apropiado para actuar como par redox, tales como: buenos coeficientes de difusión, alta resistencia a la recombinación y rápida regeneración del colorante[8,9].

Sin embargo, esta también presenta varias desventajas que afectan su desempeño o utilidad. Una desventaja se relaciona a la volatilidad del yodo, ya que a altas temperaturas, esta sustancia se sublima fácilmente y esto disminuye la vida útil de la celda. Además, el yodo tiene la capacidad de absorber una cantidad considerable de luz visible, lo que disminuye la cantidad de fotones que pueden recibir las moléculas del colorante. También, esta mezcla es altamente corrosiva y reacciona fácilmente con múltiples

metales. Cuando se utilizan contra-electrodos platinados, se ha observado que este par redox tiene la capacidad de oxidar el platino, lo que genera problemas de estabilidad y eficiencia en las celdas. Adicionalmente, si la celda no se encuentra bien sellada y se inyecta el electrolito, este puede salir de la celda y oxidar contactos metálicos de plata o cobre que se suelen poner en las celdas para aumentar la conducción eléctrica[8,9].

Si bien estas limitaciones ya son contraproducentes para el uso de este par redox en las DSSC, también existe una limitante de naturaleza electrónica. El par redox triyoduro/yoduro presenta un potencial redox de aproximadamente 0.36 V vs NHE, lo que se traduce a un Voc máximo de 0.85 V tomando en cuenta el nivel de energía de la banda de conducción del TiO_2. Este potencial de circuito abierto es considerablemente bueno para una DSSC pero desafortunadamente, este valor de Voc rara vez se alcanza en estos dispositivos, ya que existen distintos factores que pueden disminuir el potencial obtenido en las celdas, como por ejemplo: tinte y aditivos adsorbidos al semiconductor, presencia de agua, bajas concentraciones del par redox, integridad estructural de la capa activa del TiO_2, entre otros. Debido a estos factores, obtener potenciales de circuito abierto bajos con este par redox afecta significativamente la eficiencia de las celdas y este factor es el más problemático que presenta la mezcla triyoduro/yoduro[8].

Adicionalmente, para que las especies de triyoduro/yoduro se puedan oxidar o reducir entre sí, llevan a cabo procesos redox de dos electrones. El hecho de que la transformación de una especie a otra requiera dos electrones implica que este par redox presenta una electroquímica compleja, ya que esto abre la posibilidad de que existan múltiples reacciones secundarias que disminuyen la energía del par redox. Estas reacciones secundarias pueden ocurrir debido a que son procesos redox intermedios de un solo electrón (ver Figura 2.2)[9].

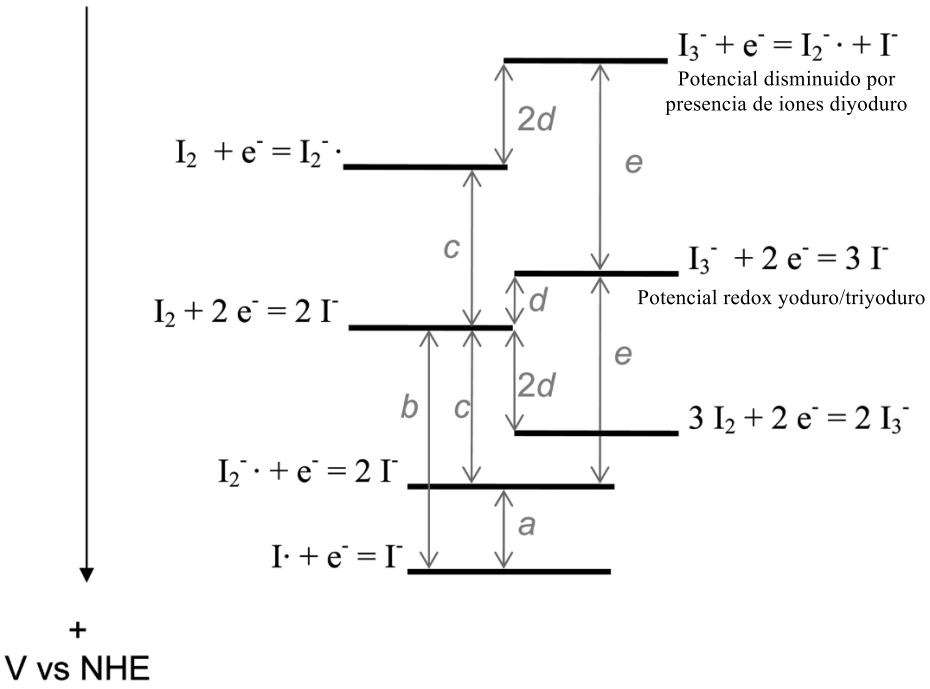


Figura 2. 2. Diagrama esquemático de los distintos procesos redox que pueden ocurrir en el par redox de triyoduro/yoduro. Modificado de referencia[9].

Adicionalmente, se ha observado que en estos pares redox se da la formación de especies radicalarias de yodo, especialmente el anión radicalario diyoduro ($I_2^-\cdot$). La formación de este radical es significativa en las DSSC ya que se han realizado estudios cinéticos de espectroscopía de absorción transitoria en donde se ha observado la posible formación de esta especie[8,9].

En celdas con concentraciones de yoduro igual o mayor a 0.5 mol/L, se ha propuesto que el mecanismo que lleva a cabo el par redox de yoduro/triyoduro para regenerar el colorante ocurre de manera distinta a la forma convencional que funcionan el resto de los pares redox. Cuando el colorante fotoexcitado inyecta los electrones a la banda de conducción del semiconductor, el colorante se oxida (D^+). Seguidamente, los iones yoduro se difunden hasta el colorante oxidado para formar un complejo intermolecular (D···I) (ver ecuación 4). Este complejo colorante-yoduro puede interactuar con un yoduro adicional para disociar dicho complejo, lo que forma el colorante en su estado basal y también genera el ion diyoduro (ver ecuación 5). Por último, este ion diyoduro puede

llevar a cabo una reacción de disproporción espontáneamente para formar el ion yoduro y el ion triyoduro (ver ecuación 6)[8-11].

$$D^+ + I^- \leftrightharpoons (D \cdots I) \quad (4)$$

$$(D \cdots I) + I^- \leftrightharpoons D + I_2^{-\cdot} \quad (5)$$

$$I_2^{-\cdot} \leftrightharpoons I^- + I_3^- \quad (6)$$

Por otro lado, se ha propuesto un mecanismo alternativo para el funcionamiento de este par redox. Se ha sugerido que cuando el colorante fotoexcitado (D*) entra en contacto con el ion yoduro, este lleva a cabo una transferencia de un solo electrón para generar una especie reducida del colorante (D^-) y un radical yodo ($I^{\cdot}$) (ver ecuación 7). El yodo radicalario puede formar un enlace de coordinación con un ion yoduro para generar el ion diyoduro (ver ecuación 8). Cuando se forma la especie reducida del colorante, esta especie puede inyectar los electrones a la banda de conducción del óxido de titanio y el colorante pasa inmediatamente a su estado basal (ver ecuación 9). Alternativamente, el colorante reducido también puede reaccionar con los iones triyoduro para formar el colorante en estado basal, iones yoduro e iones diyoduro; este proceso se considera un tipo de recombinación y afecta la eficiencia de la celda (ver ecuación 10). Este mecanismo predomina bajo condiciones específicas en las cuales el colorante excitado presenta un tiempo de inyección de electrones a la banda de conducción muy lento y cuando la concentración del yoduro es demasiado alta, generalmente mayor a 5 mol/L [9].

$$D^* + I^- \leftrightharpoons D^- + I^{\cdot} \quad (7)$$

$$I^{\cdot} + I^- \rightarrow I_2^{-\cdot} \quad (8)$$

$$D^- \rightarrow D + e^-(TiO_2) \quad (9)$$

$$D^- + I_3^- \leftrightharpoons D + I^- + I_2^{-\cdot} \quad (10)$$

Independientemente del mecanismo que lleve a cabo el par redox, los iones diyoduro que se generan en las celdas presentan una problemática considerable para las DSSC. La presencia de esta especie genera un potencial redox más negativo que el potencial redox estándar del par yoduro/triyoduro (ver Figura 2.2). Esto genera que el voltaje de circuito abierto de las celdas disminuya por varios cientos de milivoltios, lo que reduce su eficiencia de manera significativa[9].

Si bien se han obtenido buenas celdas solares utilizando estos dispositivos, todas las problemáticas previamente mencionadas hicieron que fuera necesario desarrollar e implementar nuevos pares redox de mayor eficiencia y mejor desempeño.

Pares redox de cobalto

Debido a las problemáticas que presenta el par yoduro/triyoduro, se desarrollaron complejos de cobalto como alternativa a estos pares redox. El uso de los compuestos de coordinación de cobalto presenta muchos beneficios en comparación a los pares de yoduro, siendo la principal ventaja el hecho de que estos compuestos presentan un potencial redox más positivo, lo que incrementa considerablemente el potencial de circuito abierto de las DSSC[8,12,13].

Además, los complejos de cobalto presentan un comportamiento electroquímico apropiado para estas celdas ya que la mayoría de los procesos redox que presentan son completamente reversibles. La esfera externa de coordinación de los complejos de cobalto presenta procesos redox de un solo electrón, a diferencia del par yoduro/triyoduro. Adicionalmente, los complejos de cobalto presentan bandas de absorción de luz visible con absortividades molares bajas, por lo cual estos pares redox no compiten con la absorción de luz de los colorantes en las celdas. También presentan la ventaja de que estos compuestos no son tan corrosivos como el par yoduro/triyoduro, por lo cual estos pares redox no afectan la integridad de la celda si esta no se encuentra bien sellada[8,12].

El complejo de cobalto que más ha sido utilizado y estudiado en las DSSC es el tris(2,2-bipiridina)cobalto(II/III), abreviado como $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$. Este complejo presenta un

potencial redox de 0.56 V vs NHE, lo que es equivalente a un potencial máximo de 1.06 V en una celda ideal. Cuando se emplea este dispositivo en las DSSC, generalmente se obtienen potenciales de circuito abierto que van desde 750 hasta 950 mV (ver Figura 2.5)[8,12].

Este par redox ha sido utilizado para desarrollar celdas solares altamente eficientes con eficiencias superiores al 10%. Yella y colaboradores utilizaron dicho par redox en conjunto con el fotosensibilizador orgánico YD2-o-C8 que consiste en un colorante orgánico tipo donador-espaciador π-aceptor con un porfirinato de zinc para la absorción de los fotones en todo el rango de luz visible. El uso de este colorante y par redox permitieron que las celdas solares presentaran corrientes de circuito abierto sumamente altas de 17 mA/cm^2 y un potencial de circuito abierto de 965 mV, por lo cual estas celdas generaron una excelente eficiencia de 11.9%. Posteriormente, los investigadores ensamblaron celdas con YD2-o-C8 y las cosensibilizaron con el colorante orgánico Y123 y se obtuvo un ligero incremento en la eficiencia de las celdas de 12.3% [8,14]. Zhou y colaboradores reportaron el uso de este par redox con el colorante orgánico SGT-025 que es otro colorante orgánico D-π-A con un porfirinato de zinc. Estos dispositivos presentaron corrientes de circuito abierto de 17 mA/cm2 y un potencial de circuito abierto de 830 mV, lo que equivale a una eficiencia de 11.0% [8,15].

Si bien el par $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ ha servido para preparar dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia, estos pares redox no están exentos de limitaciones. Una desventaja de este par redox está relacionada a su naturaleza electrónica, ya que el complejo de Co^{2+} (d^7) acomoda sus electrones por medio de un spin alto con un estado cuarteto (^{4}Co(II)). Por otro lado, el complejo de Co^{3+} (d^6) acomoda sus electrones en un estado de spin bajo de carácter triplete (^{3}Co(III)). Cuando ocurre una transferencia electrónica de un sistema d^7 de spin alto a un sistema d^6 de spin bajo, los orbitales e_g y t_{2g} de los complejos de cobalto en estado de oxidación 2+ y 3+ presentan energías muy distintas entre sí (ver Figura 2.3). Esta diferencia de energía provoca que los complejos de cobalto presenten altas energías de reorganización, lo que hace que las especies de Co(II) se regeneren lentamente en el contraelectrodo y que las especies de Co(III) sean muy susceptibles a recombinarse fácilmente con los electrones del semiconductor. Estos dos fenómenos afectan

notablemente la eficiencia de las celdas. Afortunadamente, los coadsorbentes son capaces de disminuir considerablemente este fenómeno, pero aun así este y la mayoría de los complejos de cobalto suelen tener bajas resistencias a la recombinación[8].

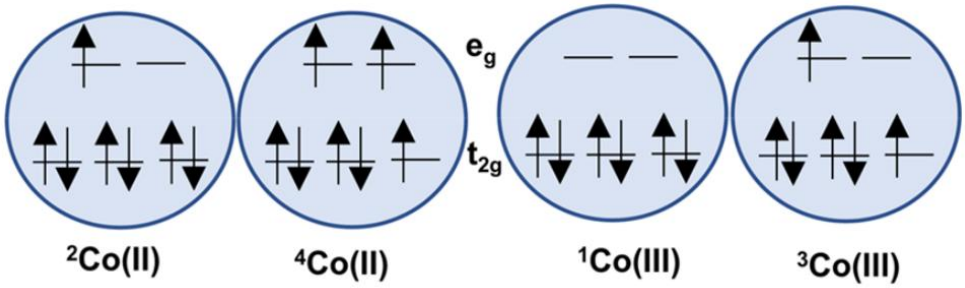


Figura 2. 3. Configuraciones electrónicas de las especies de cobalto(II/III) con distintos espines y multiplicidades. Tomado de referencia[8].

Otra desventaja de los pares redox de cobalto es que estos suelen presentar limitaciones de transferencia de masa debido a que estos complejos presentan tamaños moleculares relativamente grandes. Esto genera problemas de movilidad electroquímica de las especies cargadas cuando se difunden a la interfaz del electrodo de trabajo o el contraelectrodo, lo que hace que los procesos de transferencia de carga relacionados al par redox sean más lentos[8].

La Dra. Natalie Flores brinda una solución a esta problemática al desarrollar un sistema tándem más eficiente que el $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ convencional, ya que este complejo podría actuar en sinergia con otro par redox como el radical estable 2-azaadamantano-N-oxilo (AZ) en su forma natural y su forma oxidada (AZ^+). El par AZ/AZ^+ tiene un potencial redox más positivo que el $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ de 0.804 V vs NHE, por lo cual el uso de este par redox debería generar un incremento en el potencial de circuito abierto de las celdas solares (ver Figura 2.4)[16].

Flores estudió el desempeño de estos dos pares redox individualmente; las celdas con $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ presentaron un Voc de 896 mV, mientras que las celdas con AZ/AZ^+ presentaron un Voc menor 856 mV. Debido al potencial más positivo de AZ/AZ^+, se esperaría que los dispositivos con este par redox presenten un Voc más alto, pero presentaron el potencial más bajo de todos los pares redox estudiados. Los investigadores sugieren que a altas concentraciones de AZ, la especie oxidada puede adsorberse al óxido

de titanio, lo que disminuye la energía de la banda de conducción del semiconductor y por eso se observa este Voc relativamente bajo. Además, las celdas que tenían únicamente el par redox AZ/AZ^+ presentaron las eficiencias más bajas, debido a que las moléculas de AZ^+ no se reducen efectivamente en el contraelectrodo, lo que disminuye la concentración de AZ en el electrolito y esto afecta la velocidad de regeneración del colorante[16].

Por otro lado, cuando se estudiaron ambos pares redox en conjunto a distintas concentraciones, se observó que el Voc de todos los dispositivos fue cercano a 1000 mV. La relación de concentraciones óptima de ambos pares redox fue 1 equivalente de par redox de cobalto (0.22 mol/L Co^{2+}, 0.05 mol/L Co^{3+}) y 0.8 equivalentes del radical AZ (0.17 mol/L AZ) y con este sistema tándem se obtuvieron las celdas más eficientes alcanzando una eficiencia de 9.15% a 1 sol de intensidad lumínica[16].

El funcionamiento de este par redox tándem se explica esquemáticamente en la Figura 3.4. Cuando los electrones inyectados se encuentran en el contraelectrodo, la especie de Co(III) recibe estos electrones y la especie de Co(II) reduce fácilmente a la especie AZ^+ debido a que estos compuestos presentan un par redox más positivo. Seguidamente, los radicales AZ tienen la fuerza motriz necesaria para reducir las moléculas de colorante oxidado y de esta forma el ciclo en las celdas se repite. Una de las razones por la cual este sistema funciona mejor que el par redox de cobalto individual se debe a que AZ al ser una molécula relativamente más pequeña, no presenta las mismas limitaciones de difusión que los complejos de cobalto voluminosos. Esto permite que AZ pueda llegar a la interfase del fotoánodo con mayor facilidad, lo que incrementa la velocidad de regeneración del colorante y consecuentemente, la densidad de corriente es más alta. También se observó que este sistema presenta una mayor resistencia a la recombinación, lo que contribuye al incremento de eficiencia observado. Adicionalmente, como ya se mencionó previamente, el potencial redox más positivo de AZ/AZ^+ hace que la diferencia energética con respecto a la posición de la banda de conducción del semiconductor sea mucho mayor, lo que genera un incremento considerable del Voc[16].

Este estudio demostró inequívocamente que las limitaciones de movilidad electroquímica que presentan los pares de cobalto pueden ser solucionadas al utilizar sinergísticamente pares redox de menor tamaño que presenten mayores coeficientes de difusión.

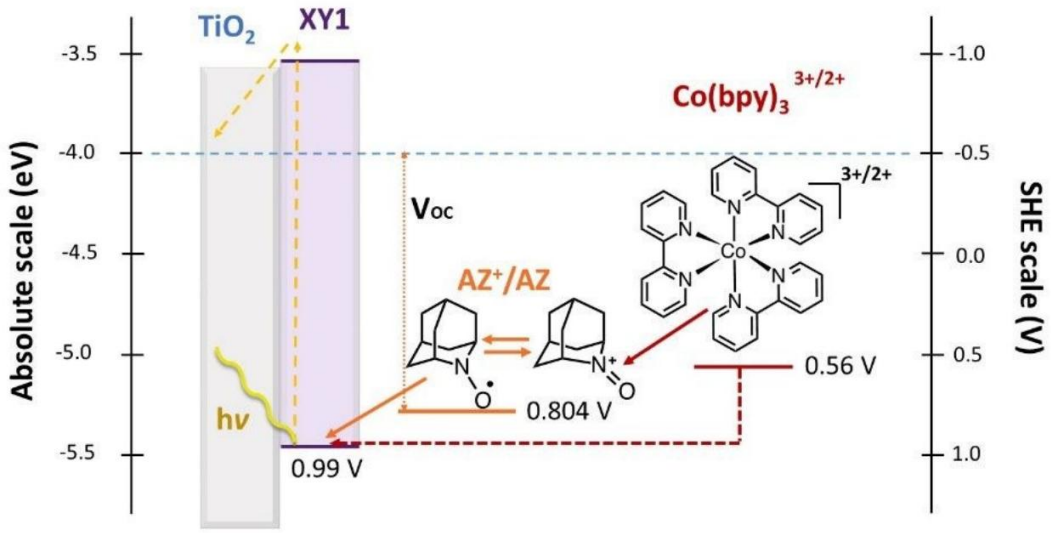


Figura 2. 4. Diagrama esquemático del par redox tándem de $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ - $AZ^{0/+}$ estudiado por Flores y colaboradores. Tomado de referencia[16].

Además del $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$, múltiples complejos de coordinación de cobalto se han desarrollado y estudiado para su funcionamiento como pares redox en las DSSC. Complejos como el tris(1,10-fenantrolina)cobalto(II/III) abreviado como $[Co(Phen)_3]^{2+/3+}$ y el bis(2,2':6',2''-terpiridina)cobalto(II/III) abreviado como $[Co(Tpy)_2]^{2+/3+}$, han sido estudiados en estos dispositivos y presentan eficiencias muy similares $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$. La única diferencia notable que se observa entre estos pares redox es aumentos o disminuciones en el Voc, dependiendo del potencial redox más positivo o negativo que presente el complejo de cobalto respectivamente (ver Figura 2.5)[8,12].

Además de los ligandos polipiridínicos utilizados convencionalmente como bipiridinas, fenantrolinas y terpiridinas, se han desarrollado ligandos con anillos de pirazol para formar pares redox de cobalto más eficientes. Yum y colaboradores desarrollaron el par redox Bis(6-(1H-pirazol-1-il)-2,2′-bipiridina)cobalto(II/III), abreviado como $[Co(Bpy\text{-}pz)_2]^{2+/3+}$ y el desempeño de este par redox fue excelente, ya que se alcanzó una eficiencia

de 10% a una intensidad de 1 sol con el colorante Y123. La razón de que se obtuviera esta eficiencia se debe al alto Voc que alcanzó este par redox de 1020 mV, que es un potencial muy superior al que se puede alcanzar con los pares de $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$. El par $[Co(Bpy\text{-}pz)_2]^{2+/3+}$ presenta este valor de Voc tan elevado debido a que este compuesto presenta un potencial redox considerablemente mayor de 0.86 V. Los investigadores sugieren que este incremento en el potencial se debe a que la presencia del anillo de pirazol en este ligando estabiliza el nivel HOMO de los complejos (ver Figura 2.5). A pesar de que estos complejos fueron altamente eficientes en las DSSC, estudios de impedancia electroquímica demostraron que este par redox es muy susceptible a la recombinación, al igual que la gran mayoría de pares redox de cobalto que han sido desarrollados[17,18].

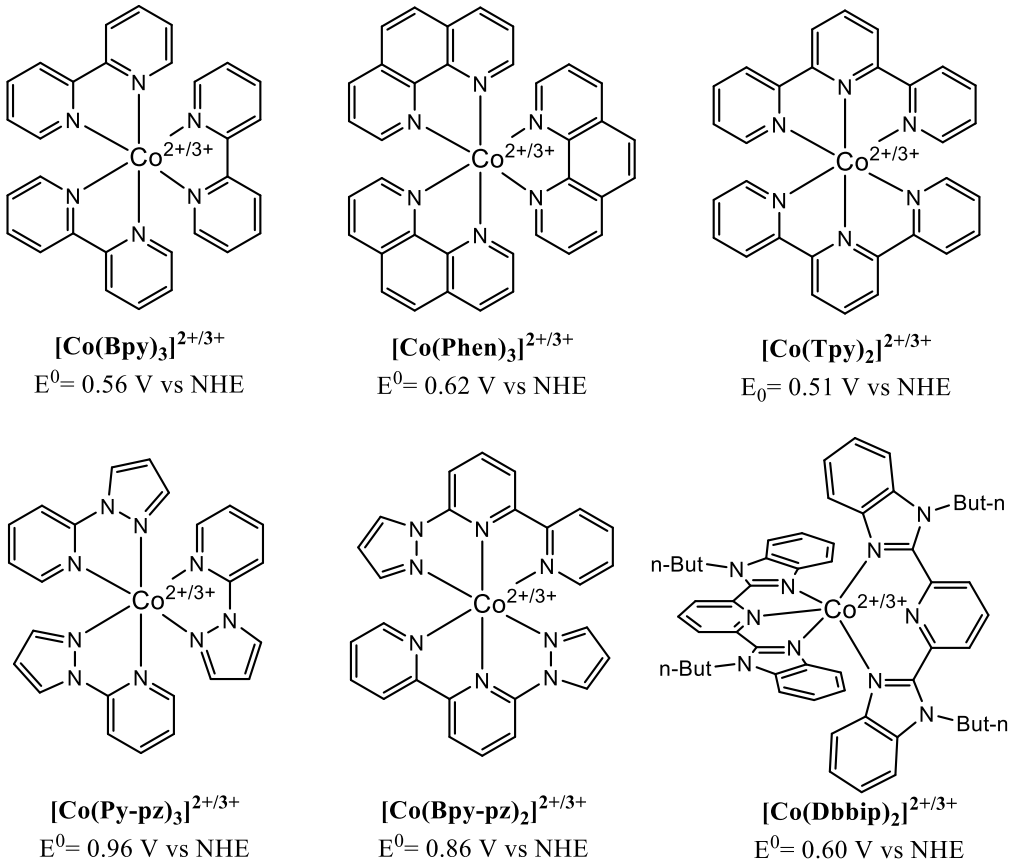


Figura 2. 5. Estructura molecular de los complejos de cobalto más utilizados como pares redox en las DSSC[8,12].

También se han desarrollado ligandos derivados de benzimidazol para formar pares redox de cobalto. Nusbaumer y colaboradores desarrollaron el par redox bis(2,6-bis(1′-butilbenzimidazol-2′-il)piridina)cobalto(II/III) y evaluaron su desempeño en las DSSC. Este par redox tiene un potencial redox de 0.60 V vs NHE, un potencial más positivo que el $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ por una diferencia de 40 mV. Sin embargo, al utilizar este par redox en las celdas solares se obtuvo un Voc de 670 mV, que es un potencial relativamente menor al que se suele observar para $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$. A una intensidad luminosa de 1 sol, este par redox presentó un porcentaje de conversión de energía deficiente de 2.2%, pero a una intensidad luminosa de 0.1 sol se observó un incremento en la eficiencia de 5.2%. El incremento de eficiencia a menores intensidades luminosas sugiere que este par redox presenta limitaciones de difusión electroquímica debido al gran tamaño del ligando derivado de benzimidazol (ver Figura 2.5)[19].

Además de los típicos complejos de cobalto hexacoordinados que se han estudiado previamente, se han desarrollado múltiples compuestos de coordinación poco convencionales con el objetivo de incrementar la eficiencia de las DSSC al modificar la naturaleza electrónica del cobalto.

Previamente se mencionó que los complejos polipiridínicos convencionales de cobalto(II) suelen presentar sistemas electrónicos de spin alto mientras que los complejos de cobalto(III) suelen encontrarse como sistemas electrónicos de spin bajo. La diferencia energética de los sistemas electrónicos del cobalto(II) y el cobalto(III) hace que estos complejos presenten una alta energía de reorganización, lo que afecta la cinética de transferencia de electrones relacionada al par redox y esto limita la eficiencia de las DSSC. Debido a esto, Raithel y colaboradores desarrollaron una serie de complejos de cobalto que presentan un ligando polipiridínico pentadentado que se enlazan al cobalto con una geometría piramidal cuadrada y también se enlaza un ligando cianuro ($[Co(PY5Me2)(CN)]^{2+/1+}$) o un 2,6-dimetilfenil isocianuro ($[Co(PY5Me2)(DMP-CN)]^{3+/2+}$) para formar un complejo hexacoordinado. Estos complejos presentan estos ligandos monodentados ya que el cianuro e isocianuro actúan como ligandos de campo fuerte muy intensos, por lo que fuerzan al cobalto a presentar un sistema electrónico de spin bajo cuando este átomo se encuentra en un estado de oxidación 2+. Si el complejo

en su forma reducida y oxidada presentan spin bajo, esto permite que la energía de reorganización sea menor, lo que incrementa la cinética de la transferencia de electrones del par redox (ver Figura 2.6)[20].

Los investigadores aplicaron la teoría de Marcus para calcular la energía de reorganización de los complejos sintetizados y determinaron que el par $[Co(PY5Me2)(CN)]^{2+/1+}$ presentó una energía de reorganización total de 2.45 eV, el par $[Co(PY5Me2)(DMP\text{-}CN)]^{3+/2+}$ presentó una energía de 1.42 eV y el $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ presentó una energía de 3.37 eV. Los resultados demostraron claramente que la inserción de estos ligandos de campo fuerte favoreció la formación de complejos de spin bajo y generaron una disminución en la energía de reorganización. Estudios de espectroscopía de absorción transitoria demostraron que $[Co(PY5Me2)(DMP\text{-}CN)]^{3+/2+}$, que es el par con menor energía de reorganización, presenta una cinética y eficiencia de regeneración mucho mayor que el par $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$. Esto se ve reflejado en el desempeño de las DSSC, ya que las celdas con $[Co(PY5Me2)(DMP\text{-}CN)]^{3+/2+}$ presentaron un mayor Jsc debido a la rápida regeneración de la especie de Co(II). Consecuentemente, este par redox presentó una eficiencia de 3.4% mientras que el par $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ presentó una eficiencia de 3.0% [20].

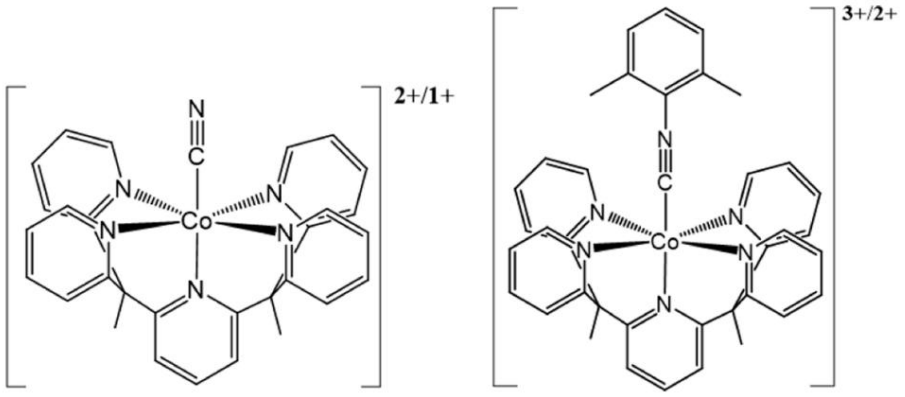


Figura 2. 6. Estructura molecular de los pares redox de campo bajo por coordinación de isocianuro: a) 2,6-bis(1,1-bis(2-piridil)etil)piridina cianuro cobalto(II/III) $[Co(PY5Me2)(CN)]^{2+/1+}$; b) 2,6-bis(1,1-bis(2-piridil)etil)piridina 2,6-dimetilfenil isocianuro cobalto(II/III) e $[Co(PY5Me2)(DMP\text{-}CN)]^{3+/2+}$. Tomado de referencia[20].

Adicionalmente, este mismo grupo de investigación desarrolló un ligando hexadentado de campo fuerte para formar complejos de cobalto de spin bajo, con el mismo objetivo de disminuir la energía de reorganización. Este ligando presenta 5 anillos de piridina y un anillo de imidazolio que puede coordinarse al cobalto a través de un átomo de carbono como si fuera un carbeno. Este ligando presenta grupos R que pueden modular el potencial de los complejos de cobalto, por lo cual los investigadores desarrollaron tres ligandos de este tipo que contienen átomos de hidrógeno o grupos dimetilamina[21].

Al realizar la coordinación del ligando hexadentado con el átomo de cobalto, se esperaba obtener complejos de Co(II/III) hexadentados. Sorprendentemente, el complejo de Co(II) resultó ser un complejo pentacoordinado con una geometría piramidal cuadrada, mientras que el complejo de Co(III) si resultó ser hexacoordinado con una geometría octaédrica (ver Figura 2.7). Sería lógico pensar que un cambio en la geometría molecular del complejo de Co(II) a Co(III) generaría altas energías de reorganización, pero los estudios cinéticos demostraron que estos complejos presentaron velocidades de auto-intercambio de electrones mucho más rápidas que el par $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$, lo que sugiere que estos complejos presentan energías de reorganización bajas a pesar de cambiar la geometría molecular al oxidarse y reducirse[21].

El par redox con átomos de hidrógeno con grupos R se comparó con el par $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ en las DSSC y se observó que el par redox hexacoordinado presentó un Jsc más alto (19.8 mA/cm2) debido a la baja energía de reorganización que presentó dicho par. Sin embargo, la eficiencia obtenida con este par redox (4.48%) fue considerablemente menor debido a que estas celdas presentaron un Voc muy bajo de 503 mV, mientras que las celdas con $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ (6.75%) tuvieron un Voc de 576 mV. Esta disminución en el Voc se debe a la introducción de un enlace tipo carbeno en el complejo de cobalto, ya que esto generó una disminución de 140-240 mV en el potencial redox de los complejos hexacoordinados[21]. Aun así, estos estudios desarrollados por Raithel y colaboradores demuestran satisfactoriamente que con los pares redox de cobalto, minimizar la energía de reorganización es importante para el buen funcionamiento de las DSSC.

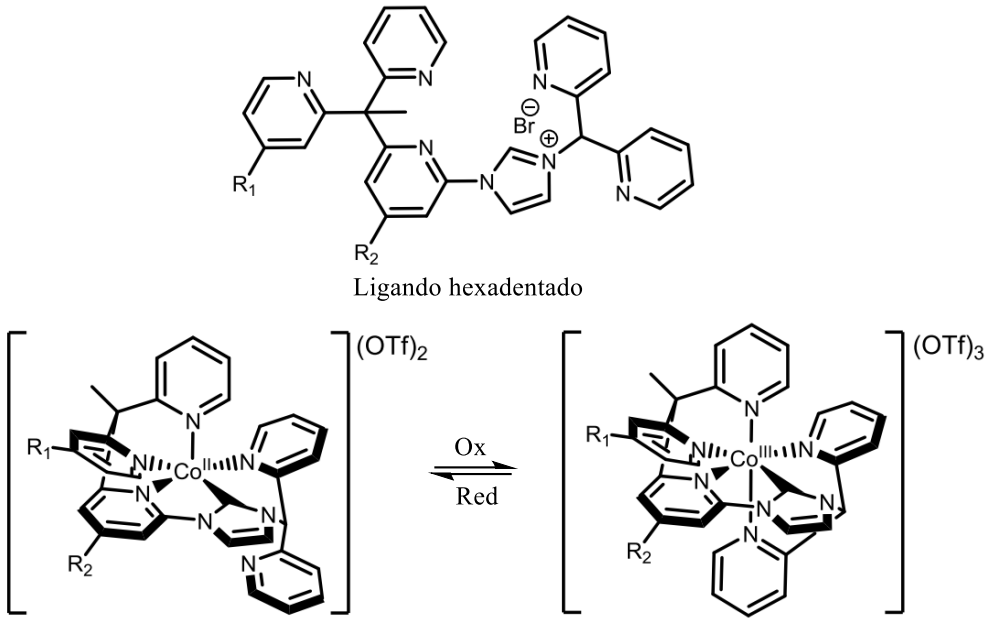
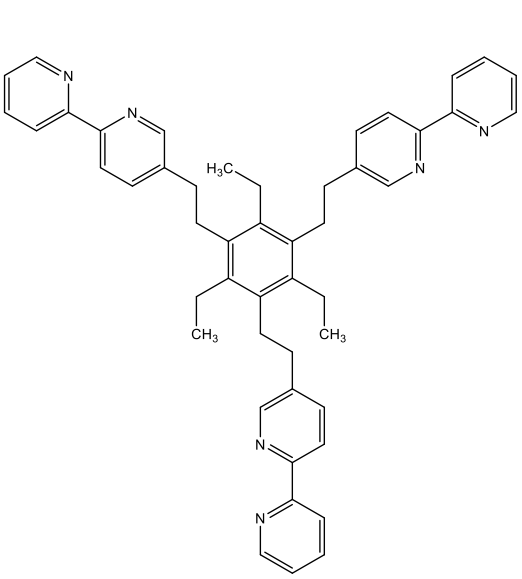


Figura 2. 7. Estructura molecular del ligando hexadentado y los compuestos de coordinación formados con cobalto(II/III) desarrollados por Raithel y colaboradores. Tomado de referencia[21].

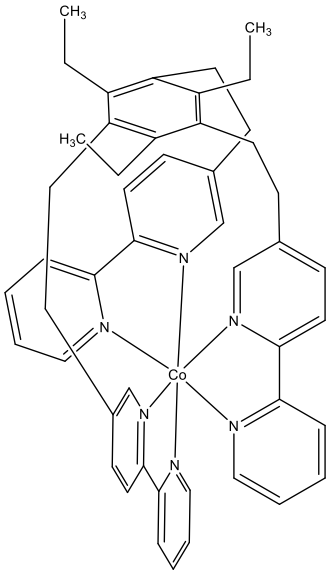
Freitag y colaboradores desarrollaron un ligando polipiridínico hexadentado llamado 5,5",5""-((2,4,6-trietilbenceno-1,3,5-triilo)tris(etano-2,1-diilo))tri-2,2'-bipiridina, abreviado como Ttb, que consiste en tres anillos de bipiridina unidos a un núcleo de 1,3,5-trietilfenilo. Cuando este ligando hexadentado se coordina con los iones de cobalto, esto genera una estructura supramolecular en la cual el ligando actúa como una ¨semi-jaula¨ para el Co(II/III) ($[Co(Ttb)]^{2+/3+}$). Estos compuestos fueron diseñados estratégicamente para mejorar problemas de estabilidad y durabilidad que presentan las celdas que utilizan complejos de cobalto como pares redox. Los complejos de cobalto en ocasiones carecen de estabilidad a largo plazo porque los complejos pueden disociarse o pueden llevar a cabo intercambio de ligandos con facilidad. Sin embargo, el ligando hexadentado que desarrollaron los investigadores presenta una alta preorganización geométrica, lo que permitió la formación de complejos octaédricos de alta estabilidad. Además, el grupo fenilo en estos complejos actúa como un ¨escudo¨ y protege a los átomos de cobalto ante la recombinación. Adicionalmente, los investigadores sugieren que el grupo fenilo

apantalla al cobalto para evitar que este sufra reacciones de oxidación irreversibles con el dioxígeno que se puede encontrar disuelto en el disolvente (ver Figura 2.8)[22].

Al evaluar el desempeño de estos complejos en las DSSC, se observó que este par redox presentó valores de Jsc y Voc muy similares al $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ pero la eficiencia fue ligeramente más baja debido a que $[Co(Ttb)]^{2+/3+}$ presentó un factor de relleno considerablemente menor. A pesar de esto, se podría decir que ambos pares redox presentan eficiencias comparables entre sí. Por otro lado, al estudiar las celdas bajo irradiación continua de luz solar simulada, se observó claramente que el $[Co(Ttb)]^{2+/3+}$ es muy superior en términos de estabilidad, ya que después de 110 horas de irradiación continua la eficiencia incrementa en un 20% con respecto a la eficiencia inicial. El par $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ presentó una disminución de aproximadamente 40% con respecto a la eficiencia inicial después de 110 horas de irradiación continua, lo que demuestra que la inserción de este ligando hexacoordinado incrementa drásticamente la estabilidad de los complejos de cobalto[22].



Ttb



$Co(Ttb)^{2+/3+}$

Figura 2. 8. Estructura del ligando hexadentado ¨Ttb¨ y la estructura supramolecular del par redox semi-enjaulado ¨$Co(Ttb)^{2+/3+}$¨. Tomado de referencia[22].

Pares redox de cobre

A pesar de que los pares redox de cobalto han demostrado ser muy prometedores y eficientes en el buen desempeño de las DSSC, los investigadores han evaluado la posibilidad de utilizar complejos con otros metales de transición para poder incrementar aún más las eficiencias de estos dispositivos. El metal que ha demostrado ser un mejor sustituto para el cobalto ha sido el cobre por múltiples motivos, pero la principal razón se relaciona con su comportamiento electroquímico y electrónico[8,23,24].

Los complejos polipiridínicos de cobre suelen presentar potenciales redox mucho más positivos que los de cobalto, lo que debería generar mayores Voc en las celdas solares. Además, se ha observado en varios sistemas biológicos que existen metaloproteinas de cobre(I/II) que tienen la capacidad de llevar a cabo procesos de transferencia de electrones rápidamente; como por ejemplo la plastocianina que realiza transferencia de electrones en los fotosistemas I y II de las plantas al realizar la fotosíntesis. Esta capacidad de los complejos de cobre de transferir electrones rápidamente los vuelve ideales para actuar como pares redox en las DSSC. Además, los complejos polipiridínicos de cobre suelen ser relativamente más pequeños que los de cobalto, por lo cual los pares de cobre no deberían presentar las mismas limitaciones de difusión electroquímica y transporte de masa que presentan los pares de cobalto. Además de las ventajas electroquímicas, el cobre tiene la ventaja de no ser tóxico, presentar una alta abundancia en la corteza terrestre y es considerablemente más barato que el cobalto[8,23].

Una característica importante de los complejos de cobre es que pueden presentar distintas geometrías moleculares dependiendo de su estado de oxidación. Los complejos de Cu(I) (d^{10}) suele presentar geometrías tetraédricas, mientras que los complejos de Cu(II) (d^9) pueden presentar geometrías pentacoordinadas como piramidal cuadrada o bipiramidal trigonal o una geometría hexacoordinada al ser octaédrico. Además, los complejos octaédricos de Cu(II) son susceptibles a presentar distorsión debido al efecto de Jahn-Teller. Estos cambios en la geometría del cobre al estar oxidado o reducido hacen que estos presenten una alta energía de reorganización, por lo cual como ya se mencionó previamente, esto afectaría la velocidad de transferencia de electrones considerablemente. Por ende, para que los complejos de cobre sean eficientes en las

DSSC, es necesario minimizar los cambios de geometría en el cobre cuando se encuentran en estado de oxidación 1+ o 2+ [23].

Para solucionar esta problemática, se han desarrollado ligandos derivados de bipiridina o fenantrolina con grupos hidrocarbonados como alquilos y fenilos a la par de los átomos de nitrógeno, es decir, en las posiciones 6,6´ en las bipiridina y 2,9 en la fenantrolina. La inserción de estos grupos en estas posiciones es crucial para la preparación de pares redox, porque estos sustituyentes generan impedimento estérico alrededor del centro metálico, lo que evita que otros sustituyentes se coordinen cuando el cobre se encuentra oxidado y esto permite que la geometría molecular no presente cambios estructurales significativos. Consecuentemente, la energía de reorganización de los complejos de cobre se reduce en gran medida y permite que sean apropiados para las DSSC[8,23].

El par redox $[Cu(dmp)_2]^{+/2+}$ presenta una fenantrolina con grupos metilo en las posiciones 2,9 como ligando y este par presenta un potencial redox bastante alto de 0.93 V vs NHE, por lo cual estos pares redox deberían generar valores de Voc muy superiores al cobalto y al yoduro. En el 2005, Fukuzumi y colaboradores estudiaron estos complejos en las celdas con el colorante de rutenio N719 y el desempeño de este par redox fue deficiente. Se obtuvo una eficiencia de 1.4% debido a que el Voc (790 mV) no fue tan alto como se esperaba, la Jsc (3.2 mA/cm^2) fue relativamente baja y el factor de relleno (0.55) fue bajo debido a posibles incompatibilidades con el colorante y el contraelectrodo[25]. En el 2011, Wang y colaboradores estudiaron el mismo par redox con el colorante orgánico C218 y el desempeño de este par redox incrementó considerablemente, ya que se alcanzó una eficiencia de 7.0%. Este aumento se debió a que el Voc incrementó a 932 mV, lo que concuerda con su alto potencial redox (ver Figura 2.9)[26].

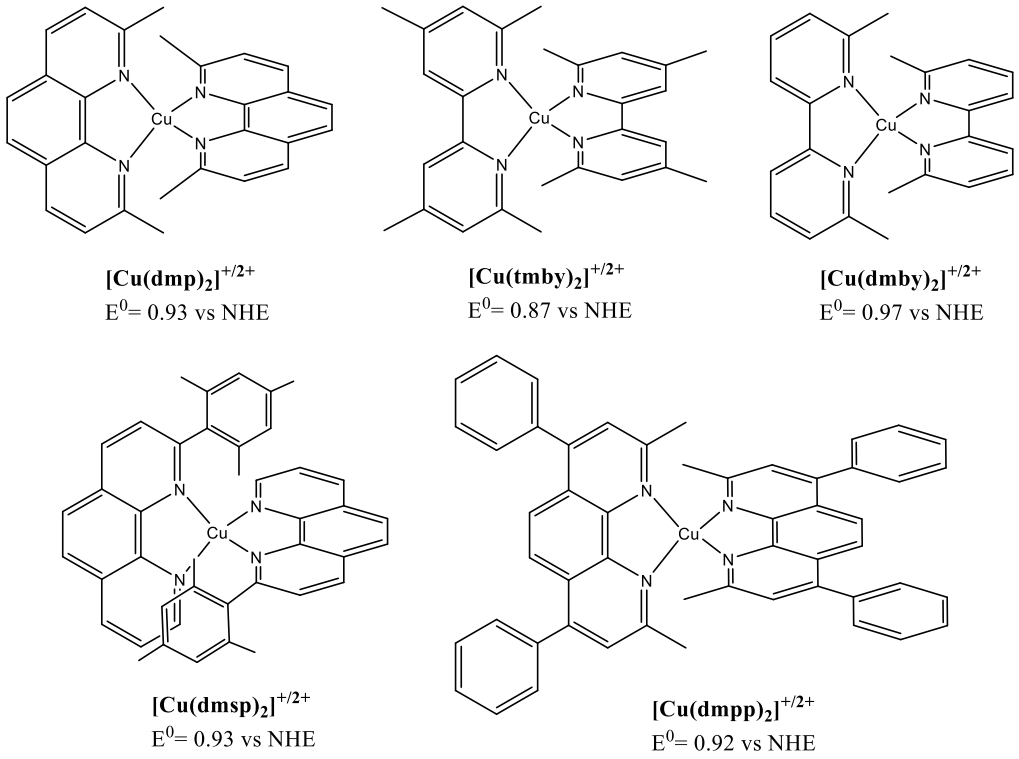


Figura 2. 9. Estructuras moleculares de varios pares redox derivados de bipiridina y fenantrolina utilizados en las DSSC.

En el 2016, Freitag y colaboradores estudiaron el mismo par redox de fenantrolina con el colorante orgánico Y123 y el desempeño de este par redox incrementó drásticamente, ya que las celdas con este par redox alcanzaron una eficiencia de 10%. El valor de Voc incrementó a 1007 mV y estos dispositivos presentaron una corriente muy alta de 14.15 mA/cm^2. En este estudio, además de estudiar este complejo derivado de fenantrolina; se estudiaron dos complejos de cobre con bipiridinas como ligandos que presentan grupos metilos en las posiciones 6,6´ (ver Figura 3.9). Se utilizó la 4,4´,6,6´-dimetilbipiridina y la 6,6´-dimetilbipridina para formar los complejos de cobre $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$ y $[Cu(dmby)_2]^{+/2+}$, respectivamente. Los pares $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$ y $[Cu(dmby)_2]^{+/2+}$ presentan potenciales redox bastante altos de 0.87 V y 0.97 V, respectivamente. En el caso de $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$, el potencial presenta un cambio de -100 mV ya que los grupos metilos en las posiciones 4,4´ estabilizan la bipiridina al donar densidad electrónica por hiperconjugación (ver Figura 2.9)[27].

En este estudio, se realizaron cálculos computacionales de utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y las estructuras optimizadas mostraron que los grupos metilo en las posiciones 6,6´ en la bipiridina y en las posiciones 2,9 en la fenantrolina, rodean efectivamente el centro metálico de cobre (ver Figura 3.10). Esto impide que se coordinen otros ligandos al metal cuando este se oxida y la geometría molecular del complejo se mantiene como tetraédrica incluso cuando el cobre presenta estado de oxidación 2+. A partir de estos cálculos computacionales, se determinó la energía de reorganización interna de los pares redox de cobre y los resultados indicaron que todos presentan energías muy bajas (cercanas a 0.3 eV), mientras que el par $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ presentó una energía más alta de 0.613 eV. Esto confirma que estos pares de redox mantienen la misma geometría molecular independientemente del estado de oxidación. Por lo tanto, estos pares redox de cobre presentan rápidos procesos de transferencia de electrones y esto se puede apreciar en el desempeño de estos pares en las DSSC, ya que los dispositivos presentaron corrientes de circuito abierto muy elevadas (15.5-13.6 mA/cm^2). Adicionalmente, todos los pares redox de cobre presentaron valores de Voc superiores a 1000 mV y la eficiencia de estos dispositivos fue superior al 10%. Además, los estudios de difusión electroquímica indicaron que estas sustancias no presentan limitaciones de transporte de masa debido a su tamaño relativamente pequeño, a diferencia de los pares de cobalto (ver Figura 2.10)[27].

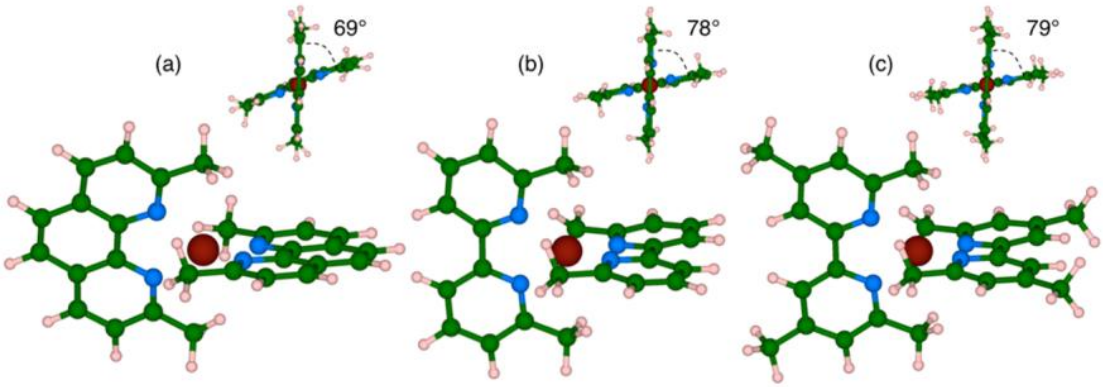


Figura 2. 10. Estructuras optimizadas por medio de DFT de: a) $[Cu(dmp)_2]^{+/2+}$; b) $[Cu(dmby)_2]^{+/2+}$ y c) $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$. Tomado de referencia[27].

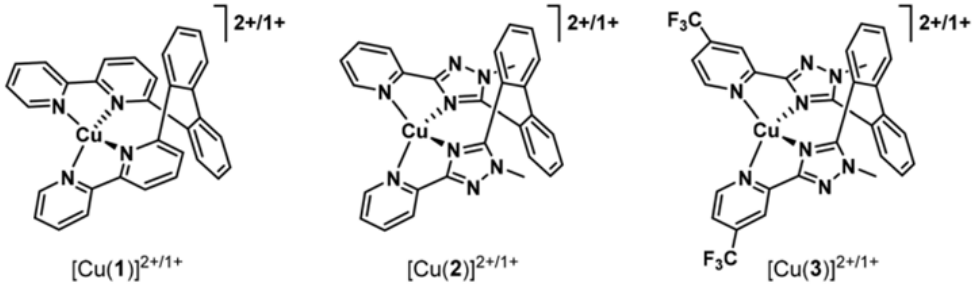
Si bien todos los pares redox presentaron eficiencias prácticamente iguales, el par $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$ demostró ser el más ideal para las DSSC por varias razones. Debido a su potencial redox, este par presentó menores valores de Voc a todas las intensidades luminosas en comparación a $[Cu(dmby)_2]^{+/2+}$ y $[Cu(dmp)_2]^{+/2+}$. A pesar de esto, $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$ presentó el mayor Jsc de todos los pares estudiados. Se realizaron mediciones de tiempo de vida de electrón y se observó que en las celdas que utilizaron este par redox, los electrones en el semiconductor presentaban mayores tiempos de vida en comparación a los otros pares. Esto implica que $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$ es menos propenso a sufrir recombinación, esto se debe a la presencia de los metilos adicionales en las posiciones 4,4´ que generan un mayor impedimento estérico y no se difunden con tanta facilidad al semiconductor. Además, los gráficos de IPCE demostraron que las celdas con $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$ convirtieron en mayor medida la luz solar a corriente eléctrica en la mayor parte del espectro visible a comparación de las celdas que utilizaron los otros pares redox. A aproximadamente 525 nm, las celdas con $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$ convirtieron el 95% de los fotones incidentes en corriente eléctrica, mientras que $[Cu(dmby)_2]^{+/2+}$ y $[Cu(dmp)_2]^{+/2+}$ convirtieron solamente el 75% y 85% de los fotones a esta misma longitud de onda, respectivamente[27].

Otro enfoque que se ha aplicado para minimizar cambios en la geometría molecular de los pares redox de cobre ha sido el uso de ligandos tetradentados. Jurss y colaboradores desarrollaron ligandos diméricos derivados de bipiridina y triazol-piridina con un grupo bifenilo que actúa como puente (ver Figura 2.11). Debido al diseño de estos ligandos, estas sustancias van a presentar flexibilidad limitada cuando se coordinen con los átomos de cobre, por lo cual esta rigidez estructural debería minimizar los cambios en la geometría molecular del complejo. Los investigadores determinaron las energías de reorganización interna de estos pares redox por medio de cálculos computacionales y los valores obtenidos son considerablemente más bajos que $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$, lo que sugiere que estos ligandos no permiten cambios estructurales significativos al llevar a cabo procesos redox[28].

Estos pares redox presentaron potenciales redox relativamente bajos en comparación a los pares de cobre estudiados previamente (0.53-0.72 V vs NHE), por lo cual los valores

de Voc que se obtuvieron en las celdas con estos pares fueron relativamente bajos. El par $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ presentó un Voc de 864 mV, mientras que los pares redox de cobre sintetizados presentaron valores cercanos a 700 mV. Consecuentemente, la eficiencia de estos pares redox de cobre fue muy inferior a lo esperado para este tipo de compuestos, al punto que ninguno de los pares sintetizados pudo superar al $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ [28].

*Desarrollados por Jurss y colaboradores



*Desarrollado por Freitag y colaboradores

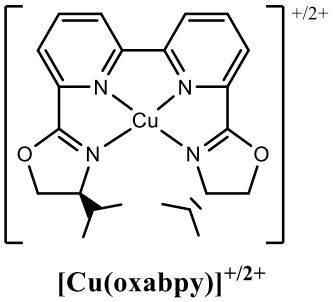


Figura 2. 11. Estructura de pares redox de cobre con ligandos tetradentados. Tomado de referencias[28,29].

Freitag y colaboradores desarrollaron un ligando tetradentado a partir de la 2,2´-bipiridina con grupos 4,5-dihidrooxazol en las posiciones 6,6´, este ligando fue diseñado de esta forma para presentar rigidez estructural y favorecer la formación de un complejo plano ($[Cu(oxabpy)]^{+/2+}$) (ver Figura 2.11). Los investigadores optimizaron las estructuras moleculares los complejos de cobre con este ligando por medio de DFT y los resultados mostraron que cuando el cobre(I/II) se coordina con el ligando tetradentado, se obtienen compuestos de coordinación con geometría plano cuadrada. En ambos estados de oxidación del cobre, se observó que los complejos eran prácticamente idénticos, con unas variaciones mínimas de las distancias de enlace entre el cobre y los nitrógenos.

Consecuentemente, este par redox presentó energías de reorganización interna bastante bajas[29].

El par $[Cu(oxabpy)]^{+/2+}$ presentó un potencial redox relativamente bajo de 0.66 vs NHE en comparación a otros complejos de cobre. Sin embargo, las celdas con este par redox alcanzaron un Voc bastante alto de 920 mV. Este par alcanzó una buena eficiencia de 6.2% a 1 sol de intensidad luminosa, mientras que el par $[Cu(tmby)]^{+/2+}$ que se utilizó como referencia en este estudio alcanzó una eficiencia de 7.8%. Adicionalmente, estudios de tiempo de vida de electrón e impedancia electroquímica revelaron que $[Cu(oxabpy)]^{+/2+}$ presenta una mayor resistencia a la recombinación que $[Cu(tmby)]^{+/2+}$. Si bien este par redox no es superior a $[Cu(tmby)]^{+/2+}$, se observó que este par fue altamente eficiente en disoluciones electrolíticas de tipo gel, lo que lo vuelve un par redox apropiado para las DSSC en estado sólido[29].

Además de los complejos que se han mencionado previamente, se han desarrollado muchos pares redox de cobre adicionales con el objetivo de superar los límites de eficiencia actuales, pero el estudio realizado por Freitag demostró la superioridad absoluta de $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$ como par redox y hasta el momento, no se ha logrado encontrar un par redox más eficiente[27,30,31].

Pares redox adicionales

En la búsqueda por pares redox de alta eficiencia que se ha desarrollado desde la creación de las DSSC, se han creado y estudiado múltiples sustancias electroactivas que si bien no fueron capaces de alcanzar el estándar actual de excelencia que impuso el $[Cu(tmby)_2]^{+/2+}$, estas sustancias presentan características y comportamientos electroquímicos que los vuelve muy interesante de estudiar.

En el 2008, Zhang y colaboradores estudiaron el uso del radical orgánico 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) y su contraparte oxidada ($TEMPO^+$) como un posible sustituto del par redox yoduro/triyoduro. Los investigadores evaluaron el desempeño de este par redox en las DSSC utilizando el colorante orgánico D-149 y los resultados obtenidos fueron bastante prometedores. A 1 sol de intensidad lumínica, las celdas con este par redox generaron un Jsc de 9.4 mA/cm^2 y un Voc relativamente alto

de 830 mV, que es equivalente a una eficiencia de conversión de energía de 5.4%. Estos resultados demostraron la viabilidad de usar TEMPO como pares redox como un posible sustituto para el par de yoduro/triyoduro. Sin embargo, se observó que el par redox de TEMPO presenta una alta susceptibilidad a la recombinación, ya que se observó que el tiempo de vida de electrón disminuía a mayores concentraciones de las especies electroactivas. Además, se observó que la especie oxidada es inestable en el electrolito, lo que genera una disminución de la concentración de $TEMPO^+$ en el par redox y esto provoca limitaciones de difusión electroquímica (ver Figura 2.12)[32].

En el 2018, la Dra. Natalie Flores desarrolló y estudio una serie de pares orgánicos neutros basados en las hidroquinonas/benzoquinonas que pueden llevar a cabo procesos reversibles de transferencia de dos electrones entre sí. Flores desarrolló varios pares redox de este tipo modificando los sustituyentes presentes en estas moléculas para modular el impedimento estérico de las moléculas con el objetivo de suprimir la recombinación con el semiconductor. El par redox más efectivo fue DTBQ/DTHQ, en el cual dicho par presenta dos grupos ter-butilo en las posiciones 2,5 del anillo (ver Figura 3.12). Con el colorante Y123, este par redox generó un alto valor de Jsc de 12.6 mA/cm^2, pero el desempeño de estos pares redox fue altamente deficiente porque su obtuvo un Voc bajo de 542 mV y un factor de relleno de muy bajo de 0.36, lo que equivale a una eficiencia de 2.5%. Este desempeño se atribuyó principalmente a que estos pares redox son altamente susceptibles a la recombinación, así como posibles interacciones desfavorables con aditivos como la 4-ter-butilpiridina y posible adsorción de quinonas en el semiconductor (ver Figura 2.12)[33].

Además de haberse desarrollado múltiples pares redox de cobre y cobalto, también se desarrollaron pares redox de hierro debido a su alta abundancia en la corteza terrestre, bajos costos y su comportamiento electroquímico. Se ha estudiado el uso del ferroceno/ferrocenio (Fc/Fc^+) como pares redox en las DSSC, pero se ha observado que el desempeño de este par redox es muy deficiente debido a las bajas corrientes que se generan debido a la recombinación. También se ha observado que el ferrocenio es altamente inestable en presencia de oxígeno, por lo cual si las celdas y el par redox no se preparan bajo condiciones libres de oxígeno, es posible que la eficiencia de los

dispositivos sea muy baja[34,35]. Sin embargo, en el año 2011, Daeneke y colaboradores fueron capaces de desarrollar celdas solares eficientes utilizando ferroceno/ferrocenio como par redox. Los investigadores sintetizaron un colorante orgánico derivado del carbazol (Carbz-PAHTDTT) y utilizaron el par redox Fc/Fc^{+} en conjunto bajo condiciones anaerobias y los resultados fueron excepcionales. Bajo las condiciones del estudio, las celdas con este par redox presentaron un Voc relativamente alto de 842 mV, un valor de Jsc alto de 12.2 mA/cm^2, lo que equivale a una eficiencia de 7.5% mientras que las celdas con yoduro/triyoduro alcanzaron una eficiencia de 6.1% (ver Figura 2.12)[36].

Por otro lado, debido al éxito del par $[Co(Bpy)_3]^{2+/3+}$ en las DSSC; Rodrigues y colaboradores desarrollaron el par redox de hierro $[Fe(Bpy)_3]^{2+/3+}$ debido a que este par presenta un potencial redox altamente elevado de 1.37 V, por lo cual las celdas de este par redox deberían presentar valores de Voc altamente elevados, posiblemente más altos que los obtenidos con los pares de cobre. Debido a que $[Fe(Bpy)_3]^{2+/3+}$ presenta un potencial redox altamente positivo, los investigadores desarrollaron una serie de colorantes orgánicos derivados de tienopirroldiona con un estado HOMO de potencial más positivo para que el par redox tenga la fuerza motriz necesaria para regenerar el colorante. Al evaluar el desempeño de estos dispositivos, se observaron valores Voc increíblemente altos de aproximadamente 1300 mV. Sin embargo, a pesar de que se obtuvieron potenciales excepcionales, las celdas presentaron un desempeño limitado ya que las corrientes generadas se encontraban entre 3-4 mA/cm^2, esto debido a que las especies de hierro son sumamente susceptibles a la recombinación, incluso más que el cobalto o el cobre (ver Figura 2.12)[37].

Por último, Wang y colaboradores desarrollaron un par redox orgánico muy interesante basado en la química del azufre. Estos investigadores estudiaron el 1-metiltetrazol-5-tiolato (T^{-}) ya que cuando esta molécula se oxida ocurre una dimerización por medio de la formación de un puente disulfuro (T_2). Debido al comportamiento electroquímico de estas especies, se usaron en conjunto como par redox y los resultados mostraron un comportamiento apropiado en las DSSC. Se probaron múltiples condiciones con el colorante de rutenio ¨Z907¨ y los mejores dispositivos presentaron una corriente alta de

14 mA/cm^2 y un Voc de 696 mV, lo que equivale a una eficiencia de 5.79%. Adicionalmente, se observó que estos pares redox presentaron tiempos de vida de electrón más largos que las celdas con yoduro/triyoduro, lo que sugiere que este par tiene una resistencia a la recombinación bastante elevada. En su momento, estos pares fueron una excelente alternativa al uso del yoduro/triyoduro, pero debido a su potencial redox relativamente bajo, la búsqueda por mejores pares redox permaneció en constante desarrollo (ver Figura 2.12)[37].

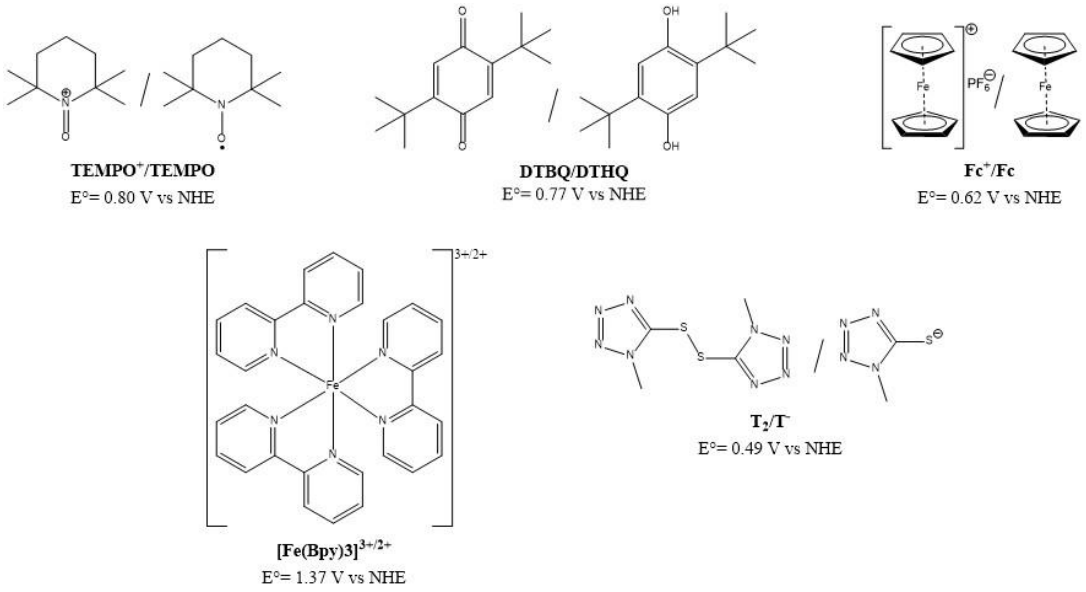


Figura 2. 12. Estructuras moleculares de pares redox adicionales.

Pares redox derivados de ácidos biliares

A pesar de que actualmente se han desarrollado muchos pares redox eficientes para las DSSC, la gran mayoría son altamente susceptibles a la recombinación; principalmente los pares redox positivos como los complejos de cobre y cobalto. Por ende, siempre es necesario utilizar ácidos biliares como coadsorbentes para disminuir este fenómeno. Es bien sabido el mecanismo por el cual los coadsorbentes suprimen la recombinación, esto fue estudiado a detalle en el capítulo 1. Sin embargo, nunca se ha evaluado la posibilidad incorporar ácidos biliares en los pares redox como alternativa para suprimir de manera efectiva la recombinación en las DSSC.

Ahora, existe una razón muy obvia por la cual esto no se ha realizado previamente y es que los ácidos biliares al ser tan grandes limitarían considerablemente el transporte de masa de estos pares redox y presentarían coeficientes de difusión bajos. Aun así, es de interés estudiar si la incorporación de ácidos biliares en los pares redox puede disminuir la recombinación.

Los derivados terpiridínicos de ácidos biliares sintetizados en el capítulo 1 fueron diseñados para cumplir una doble funcionalidad, ya que la inserción de la fenilterpiridina aumentó la hidrofobicidad de la molécula para actuar como coadsorbente, pero también permite que la molécula pueda actuar como un ligando y coordinarse con metales para actuar como par redox. Por este motivo, se decidió realizar complejos de cobalto con los derivados de fenilterpiridina para estudiar el rol de los ácidos biliares que pueden llevar a cabo como pares redox. Se decidió utilizar cobalto porque se ha observado que los pares redox de este metal son muy susceptibles a la recombinación y además porque los complejos de cobalto con terpiridina han demostrado tener estabilidades excepcionales en las DSSC. Los complejos de cobalto(II) sintetizados en este trabajo se muestran en la Figura 2.13. También se preparó un ligando fenilterpiridínico sin ácidos biliares y su respectivo complejo metálico, $Co(Phtpy)_2$, para estudiar el efecto de la inserción de estas moléculas en los complejos de cobalto.

El objetivo de este capítulo es sintetizar y estudiar el comportamiento optoelectrónico y electroquímico de estos complejos de cobalto(II) y evaluar su desempeño de conversión de energía solar en las DSSC. Además, se va a determinar por medio de impedancia electroquímica si la inserción de fragmentos biliares es capaz de suprimir de forma efectiva la recombinación en estos nuevos pares redox y revelar el mecanismo encargado de regir su funcionamiento en las DSSC.

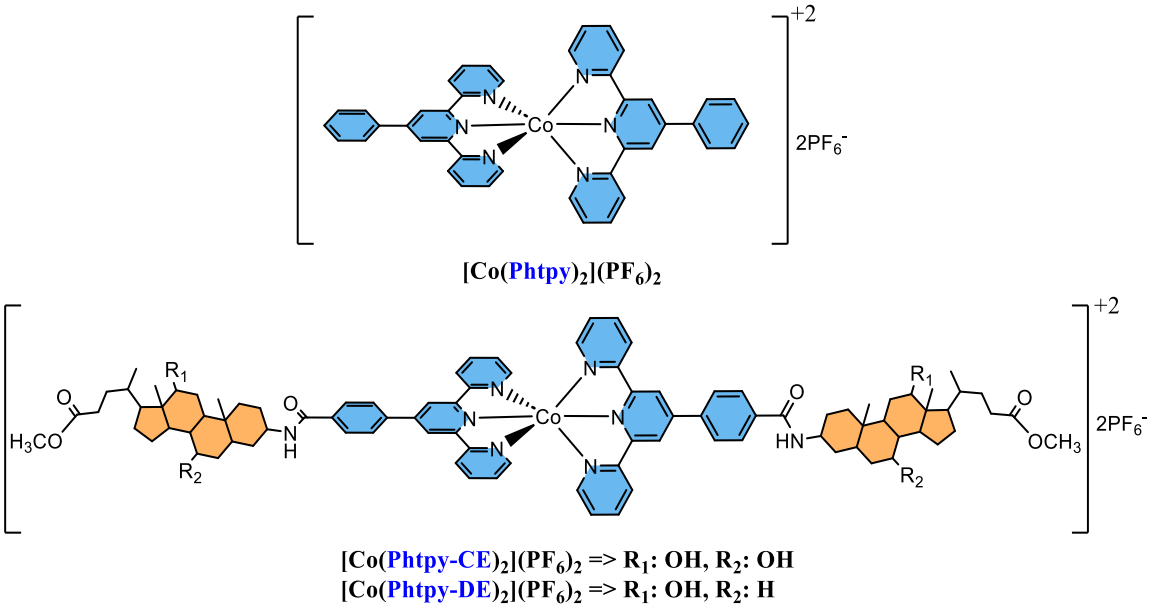


Figura 2. 13. Estructuras de los complejos de cobalto sintetizados en este trabajo para su uso como pares redox.

2.2. Resultados y discusión

1. Síntesis de los complejos de cobalto(II)

Para sintetizar los complejos de Co(II) derivados de ácidos biliares se utilizaron los productos de acoplamiento Phtpy-DE y Phtpy-CE que presentan ésteres de metilo en la posición 24 y no se utilizaron los coadsorbentes Phtpy-DA y Phtpy-CA que presentan ácidos carboxílicos en la misma posición. El motivo de esto es porque la presencia de los ácidos carboxílicos podría limitar la solubilidad de los complejos metálicos. Además, no se utilizaron las moléculas con ácidos carboxílicos para evitar posibles procesos de adsorción de los complejos en la superficie del semiconductor, ya que para que puedan funcionar como pares redox es fundamental que estas moléculas permanezcan en la disolución electrolítica.

Por este mismo motivo, no se utilizó el ácido 4-(ter-piridil)benzoico que se obtuvo en el capítulo 1 como ligando para el complejo de cobalto sin ácidos biliares, para evitar la posible adsorción al óxido de titanio. Como alternativa, se decidió sintetizar una fenilterpiridina sencilla sin ningún grupo carboxilo en su estructura.

Síntesis de la fenilterpidina para la obtención de $Co(Phtpy)_2$

Para poder sintetizar $Co(Phtpy)_2$, primero es necesario sintetizar el ligando 4´-fenil-2,2´:6´,2´´-terpiridina. Se intentó obtener esta molécula por medio de la misma metodología que se obtuvo el ácido 4-(ter-piridil)benzoico en el capítulo 1, pero este método demostró ser inefectivo para obtener la fenilterpiridina deseada, ya que en los espectros de RMN no se observó la formación del producto de interés.

Debido a esto, se utilizó una metodología sintética secuencial en vez de hacer una reacción one-pot como se había intentado anteriormente. En este método alternativo, el benzaldehído reacciona con dos equivalentes de 2-acetilpiridina para formar la 3-fenil-1,5-di(2-piridinil)-1,5-pentanodiona. Este intermediario se obtiene por medio de una

condensación aldólica con un solo equivalente de 2-acetilpiridina, mientras que el otro equivalente es introducido por medio de una adición de Michael. Este producto intermediario se obtuvo con un buen rendimiento y una pureza excepcional, no se observó remanentes de reactivo de partida ni subproductos (ver Figura 2.14)[38].

Seguidamente, el intermediario se puso a reaccionar con acetato de amonio a reflujo por 48 horas. En este caso, es necesario agregar un gran exceso de acetato de amonio (8 equivalentes de exceso) para obtener el producto, ya que si se agrega un solo equivalente o cantidades aproximadas, la reacción de condensación no se ve favorecida y el producto no se forma. Es posible que en esta molécula, la ausencia de un grupo extractor de densidad electrónica como el grupo carboxilo, hace que las cetonas del intermediario sean menos electrofílicas y por ende, menos susceptibles a la reacción de condensación con el amoniaco. Por esta razón se utilizan estas condiciones más fuertes. Pasado este tiempo, se observó la formación de cristales amarillentos de alta pureza que correspondían al producto de interés. (ver Figura 2.14)[38].

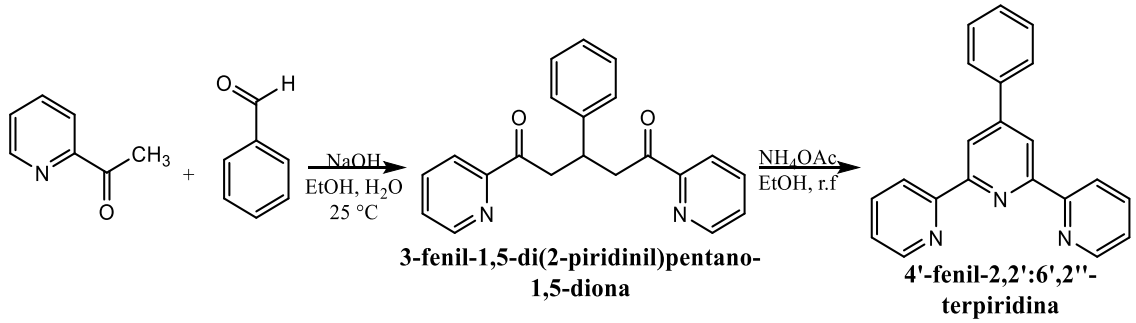


Figura 2. 14. Ruta sintética para la obtención del ligando fenilterpiridina[38].

Coordinación ligandos terpiridínicos con cobalto(II)

Los complejos de cobalto(II) se sintetizaron en un paso por medio de la reacción de coordinación de los ligandos terpiridínicos con iones Co(II) en una disolución metanólica. El complejo $Co(Phtpy)_2$ se sintetizó por medio de la reacción entre la fenilterpiridina sintetizada previamente y acetato de cobalto(II) disuelto en metanol en reflujo (ver Figura 2.15). La formación del complejo se puede apreciar visualmente porque la disolución de fenilterpiridina es incolora pero cuando se agrega la disolución

de $Co(OAc)_2$ de color rosado claro se observa inmediatamente la aparición de una disolución de color rojo oscuro muy intenso.

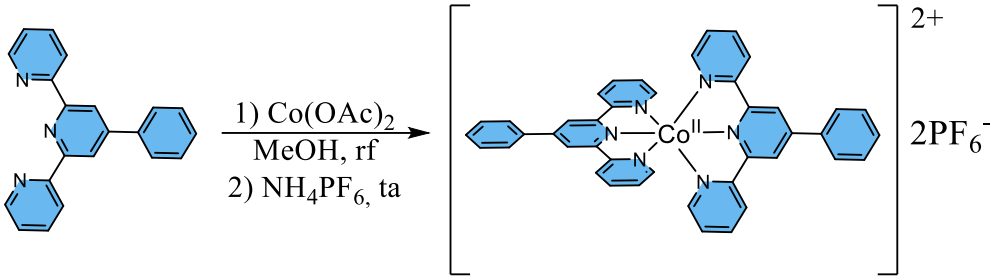


Figura 2. 15. Formación del complejo metálico de Co(II) con la fenilterpiridina.

Una vez formado el complejo, la purificación de este compuesto es muy sencilla, ya que se agrega hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6) para facilitar la precipitación exclusiva del producto de interés. Esto ocurre porque los iones hexafluorofosfato son aniones bastante voluminosos, por lo cual se consideran como iones suaves. Cuando el PF_6^- entra en contacto con el complejo, estos aniones desplazan los iones acetato e interactúan con el complejo de cobalto que al ser tan grande también actúa como un catión suave y esta sustancia iónica ya no puede ser solubilizada por el metanol porque este disolvente solo puede disolver sustancias iónicas duras (cationes y aniones pequeños).

Los complejos de cobalto derivados de ácidos biliares se obtuvieron de manera similar a $Co(Phtpy)_2$. En este caso, se utilizó carbonato de cobalto(II) como fuente de iones de Co(II); para solubilizar esta sustancia se disolvió en ácido clorhídrico concentrado y se le agregó una pequeña cantidad de agua destilada. Seguidamente, esta disolución de Co(II) se agregó a una disolución metanólica en reflujo del derivado terpiridínico-biliar y se observó inmediatamente la aparición de un color rojo oscuro. Posteriormente, también se agregó NH_4PF_6 para generar la precipitación del complejo deseado con excelente rendimiento y pureza (ver Figura 2.16).

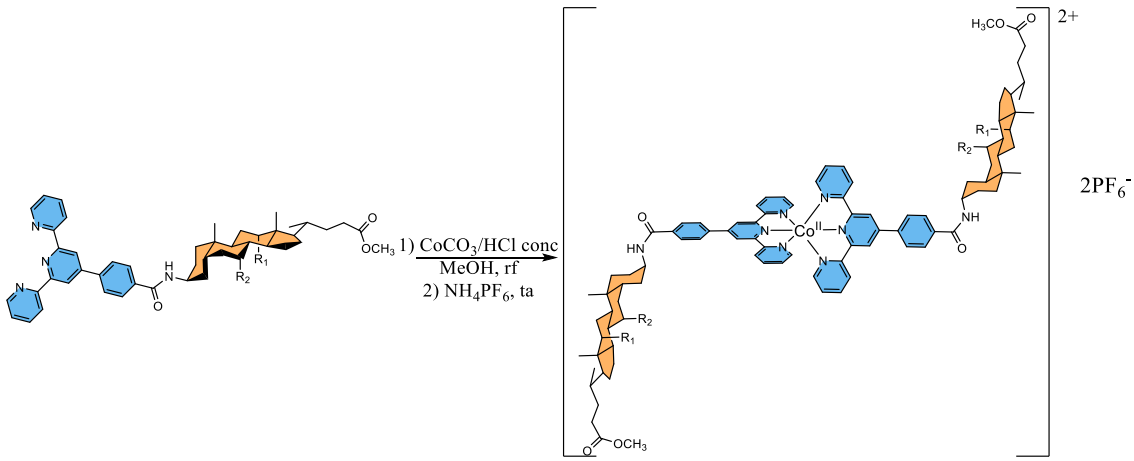


Figura 2. 16. Formación de los complejos metálicos de Co(II) con los derivados de terpiridina-ácido biliar.

2. Caracterización espectroscópica y espectrométrica

Para caracterizar los complejos de cobalto(II), se utilizó espectroscopía infrarroja y espectrometría de masas. Para estas moléculas, no se realizó espectroscopía de resonancia magnética nuclear, ya que el paramagnetismo del Co(II) afecta las mediciones porque las especies paramagnéticas reducen los tiempos de relajación de los núcleos, por lo cual las señales presentan un gran ensanchamiento y se vuelven no observables.

a) Co(Phtpy)$_2$

La fenilterpiridina fue caracterizada exclusivamente por medio de RMN. En el espectro de ^{1}H-RMN, se observan solamente señales en la región aromática del espectro. Se puede observar la presencia de varios multipletes y un singulete; la integración de las señales indica que la molécula obtenida presenta 8 hidrógenos, lo que concuerda con lo esperado para este compuesto (ver Figura 2.17).

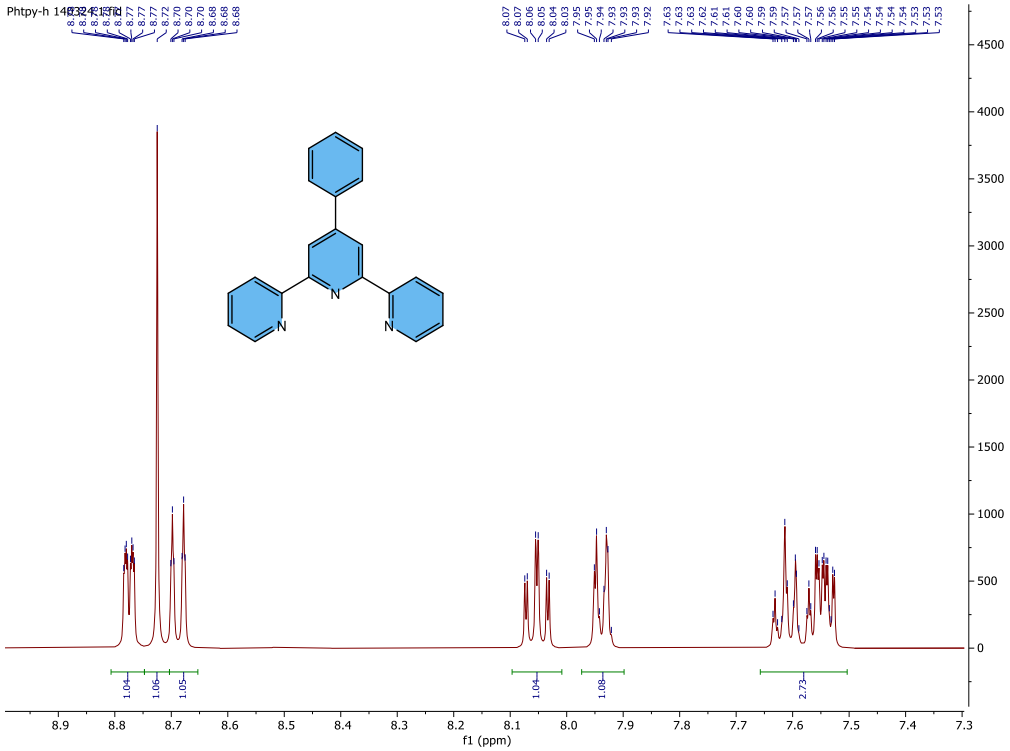


Figura 2. 17. Espectro de ^{1}H-RMN (400 MHz, DMSO-d^{6}) de Phtpy.

En el espectro de ^{13}C-RMN, se observa únicamente señales en la región aromática de la molécula. Se puede observar un total de 11 señales, mientras que el producto de interés presenta 12 átomos de carbono. Esto se debe a que el desplazamiento químico de dos de los átomos de carbono de la molécula presenta valores muy cercanos, por lo cual las señales se solapan entre sí (ver Figura 2.18). Estos dos espectros de RMN confirman que el producto obtenido con la metodología alternativa sí es la fenilterpiridina deseada, además los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado en la literatura.

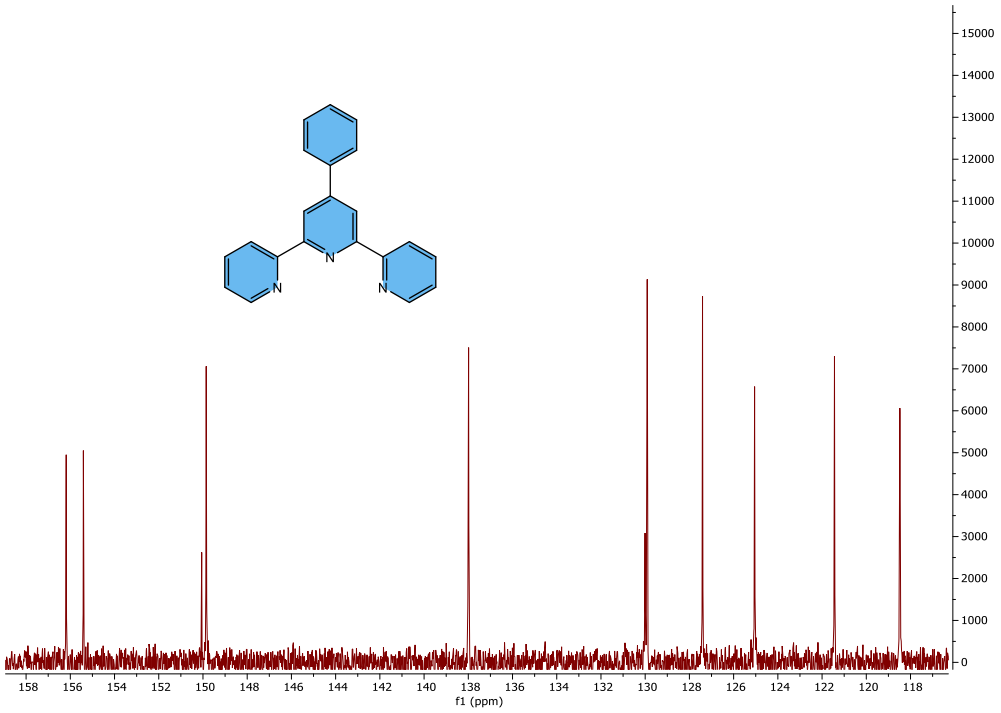


Figura 2. 18. Espectro de ^{13}C-RMN (101 MHz, DMSO-d^6) de Phtpy.

Una vez obtenido el ligando, se realizó espectrometría de masas para el complejo de cobalto $Co(Phtpy)_2^{2+}$. Este compuesto de coordinación presenta una fórmula molecular de $C_{42}H_{30}N_6Co^{2+}$, lo que correspondería a una masa monoisotópica de 677.1864 uma; en el espectro de masas se puede observar que hay una señal de muy baja intensidad de 677.1865 uma que corresponde con lo calculado para dicha fórmula molecular. Este complejo presenta una carga de 2+, por lo cual se debería observar una señal con una relación m/z de 338.5932 uma para este compuesto. En el espectro se puede observar que el pico base corresponde a una señal de 338.5938 uma, que corresponde a la señal esperada para este compuesto de carga 2+. También se puede observar que hay varias señales cercanas al pico base que concuerda con el fraccionamiento predicho para este compuesto, como por ejemplo las señales de 339.0946 y 339.5960 uma (ver Figura 2.19).

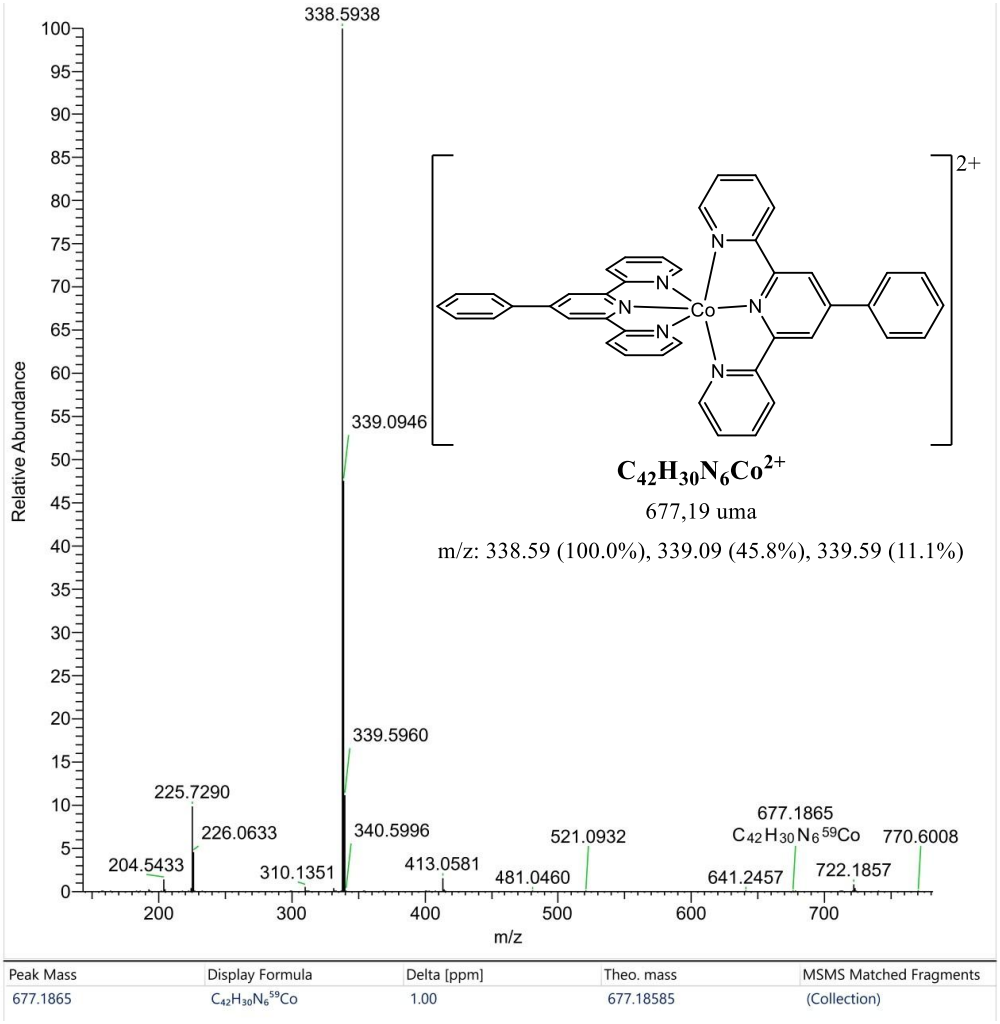


Figura 2. 19. Espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de $Co(Phtpy)_2^{2+}$.

b) Co(Phtpy-DE)$_2$

El ligando Phtpy-DE se caracterizó en su totalidad en el capítulo 1, por lo cual únicamente se va a caracterizar el complejo de Co(II) correspondiente. El complejo $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ presenta una fórmula molecular de $C_{94}H_{112}N_8O_8Co^{2+}$, lo que corresponde a una masa monoisotópica teórica de 1539.7935 uma. Como este complejo tiene una carga de 2+, en el espectro de masas se esperaría observar una señal con relación masa/carga 770.9046 m/z. En la Figura 2.20 se puede observar una señal de 770.8980 m/z que confirma la presencia del compuesto de interés y también se observan múltiples señales adicionales

cercanas a esta, siendo el pico base una señal de 770.3972 m/z. La variación de la relación masa/carga de estas señales puede ser atribuida a la inserción de varios hidronios en la estructura de la molécula. Al realizar una predicción de los fragmentos generados para este complejo, se puede observar que las relaciones masa/carga y las intensidades de cada fragmento coincide con lo observado experimentalmente, por lo que se puede afirmar que el producto $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ se obtuvo con éxito (ver Figura 2.20).

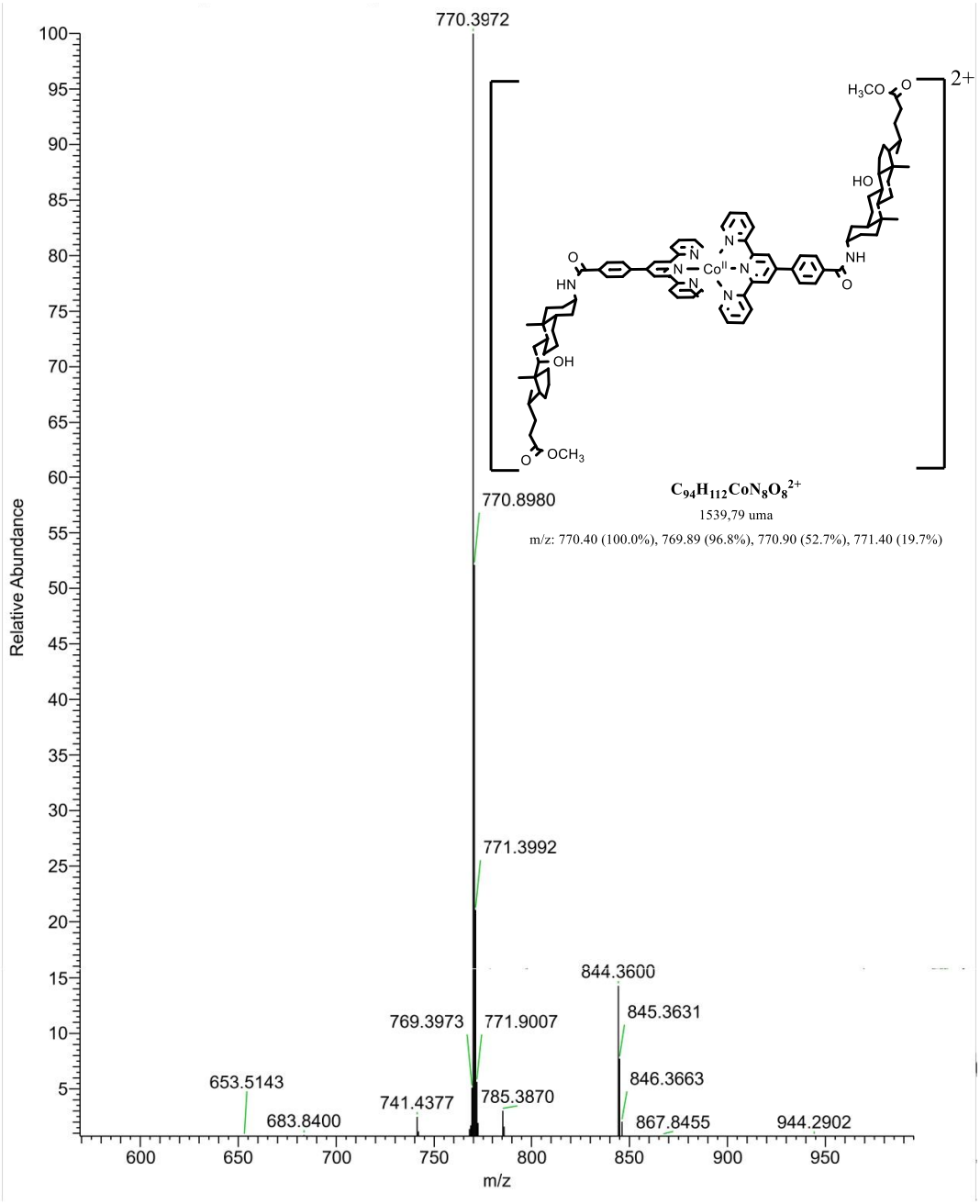


Figura 2. 20. Ampliación del espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$.

c) Co(Phtpy-CE)$_2$

El ligando Phtpy-CE también fue caracterizado en su totalidad en el capítulo 1. El complejo Co(Phtpy-CE)$_2$ presenta de $C_{94}H_{112}N_8O_{10}Co^{2+}$, lo que corresponde a una masa monoisotópica teórica de 1571.7833 uma. Debido a la carga de 2+ del complejo, se espera observar una señal cercana a 786.8995 m/z. En el espectro de masas se puede observar una señal a 786.8930 m/z que confirma la obtención del compuesto deseado. Adicionalmente, la predicción de las relaciones m/z y la intensidad de los fragmentos generados para este compuesto coincide con lo observado experimentalmente. Por lo cual se puede afirmar que Co(Phtpy-CE)$_2$ se obtuvo exitosamente (ver Figura 2.21).

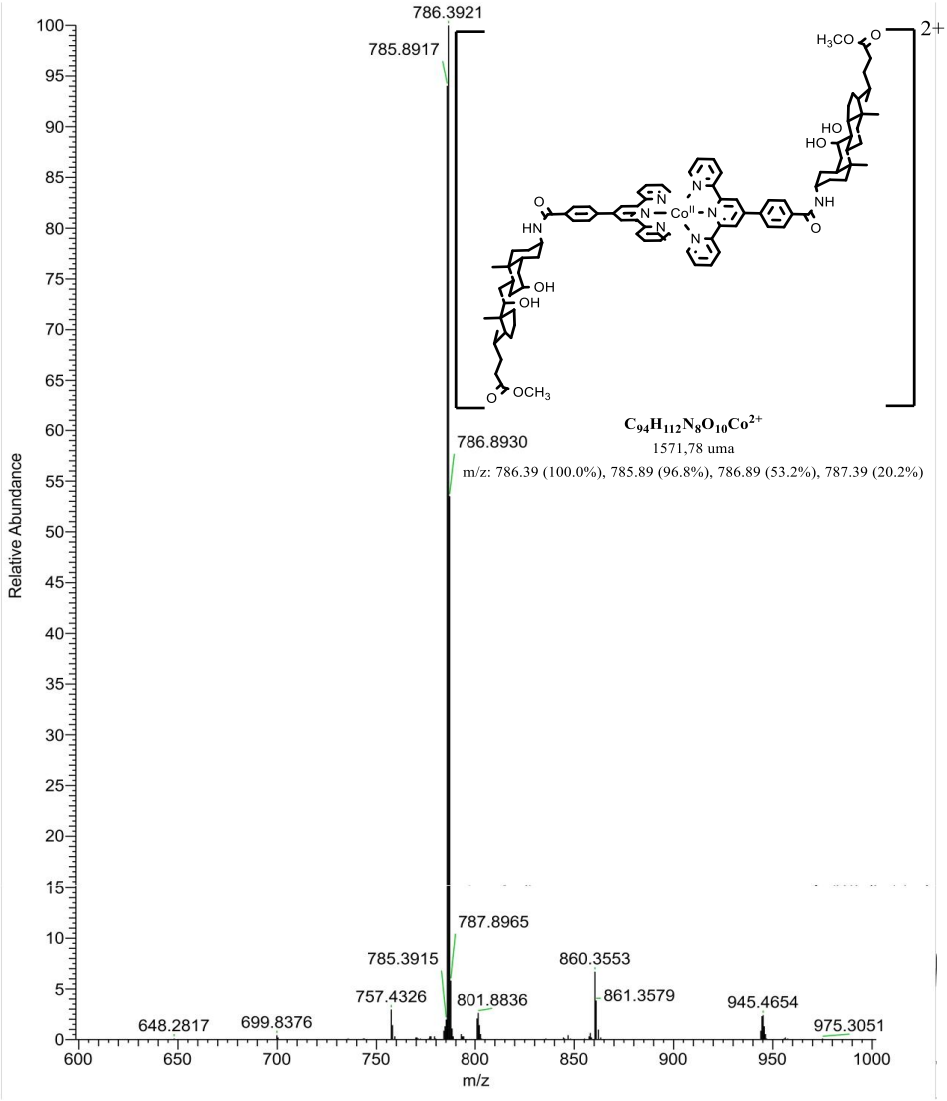


Figura 2. 21. Ampliación del espectro de masas ESI/Orbitrap-MS de Co(Phtpy-CE)$_2^{2+}$.

3. Estudio propiedades optoelectrónicas y electroquímicas

a) Espectros electrónicos de los complejos de cobalto

Primeramente, se realizaron espectros UV-Vis de los complejos de cobalto sintetizados a una concentración baja de aproximadamente 0.05 mmol/L. En la Figura 2.22 se puede observar que a concentraciones bajas, los complejos de cobalto derivados de ácidos biliares presentan únicamente una banda de absorción a 285 nm que se atribuye a una transición electrónica propia del ligando, que se genera desde los electrones en orbitales pi a orbitales pi antienlazantes (π–π*). Se puede observar que entre 500-600 nm hay unas pequeñas señales que podrían ser transiciones electrónicas propias del metal-ligando, por lo cual es necesario estudiar los espectros a una concentración más elevada (ver Figura 2.22).

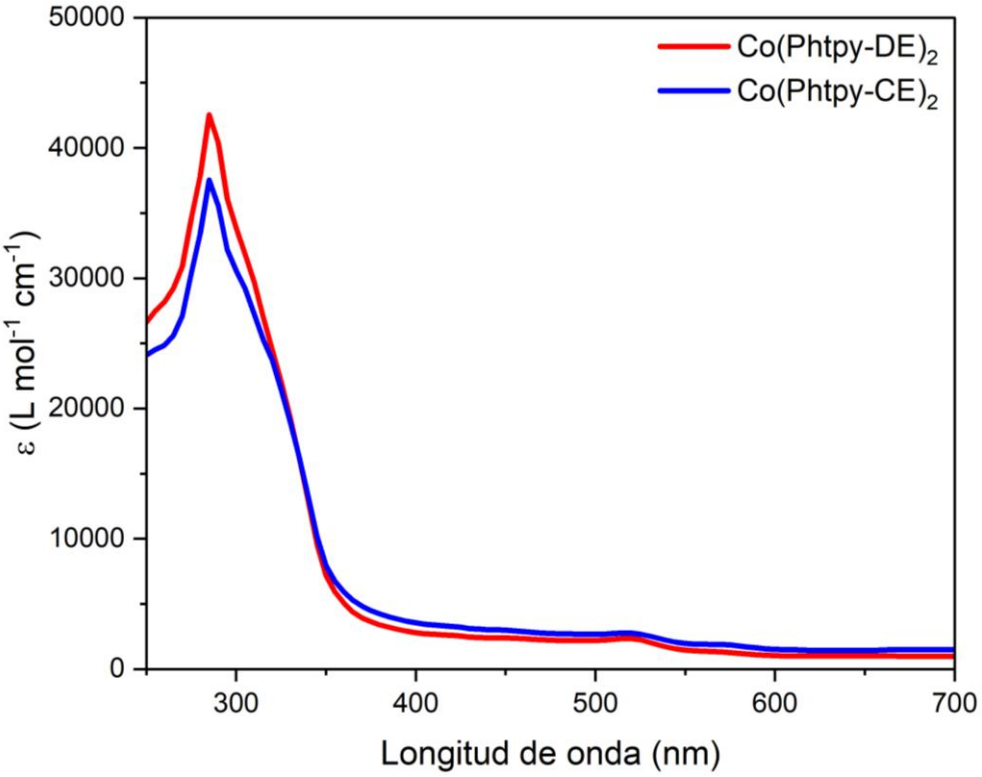


Figura 2. 22. Espectro de absorción UV-Vis de los complejos de cobalto sintetizados (0.05 mmol/L) en acetonitrilo.

Posteriormente, se realizaron los espectros electrónicos en múltiples disolventes a una mayor concentración (aproximadamente 0.5 mmol/L) y en todos los casos se observaron los mismos tipos de transiciones electrónicas para los tres complejos. Por debajo de 400 nm en la región ultravioleta, se observa una banda de absorción de intensidades variables dependiendo del disolvente que también se atribuye a transiciones electrónicas propias del ligando. Se ha reportado que para estos tipos de complejos de cobalto, esta transición electrónica en específico se puede atribuir a una transición electrónica propia del ligando tipo $\pi-\pi^*$ pero también se ha observado que hay contribuciones de transiciones del ligando al metal (LMCT), por lo cual esta señal se genera por la combinación de estas dos transiciones electrónicas (ver Figura 2.23)[39].

Para estas transiciones de la región UV, se observa cierto solvatocromismo en donde los disolventes apróticos con alta polaridad como el acetonitrilo y la dimetilformamida, generan un ligero efecto batocrómico y la longitud de onda de estas señales incrementa (ver Figura 2.23).

En la región visible de los espectros, se observa una única transición electrónica a aproximadamente 515 nm que corresponde a una transición de metal al ligando (MLCT). Para los complejos de Co(II) (d^7), el sistema electrónico del metal puede encontrarse como spin alto con una multiplicidad de cuarteto (S=4) o como spin bajo con multiplicidad de doblete (S=2) (ver Figura 2.24).

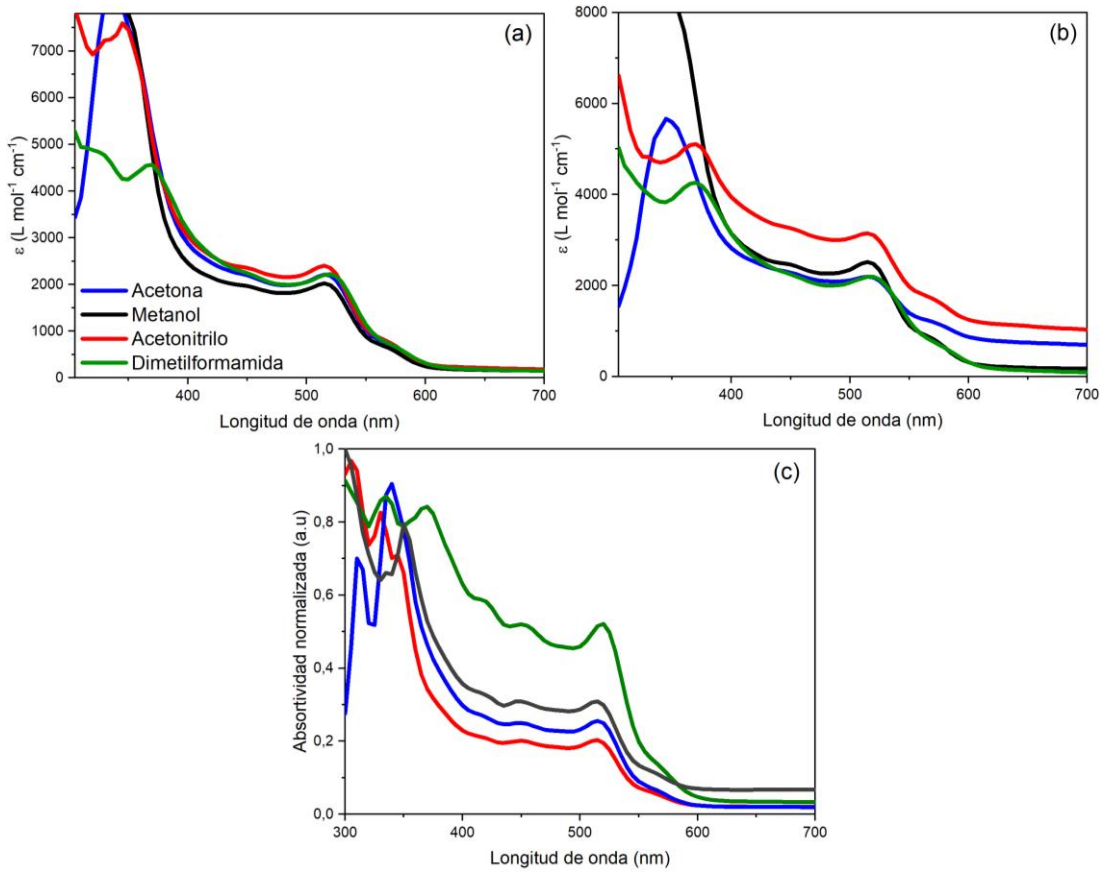


Figura 2. 23. Espectro de absorción UV-Vis de los complejos de cobalto sintetizados (0,5 mmol/L) en distintos disolventes. a) $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$; b) $Co(Phtpy\text{-}CE)_2$; c) $Co(Phtpy)_2$.

Si el sistema se encuentra como un spin alto, la diferencia entre el HOMO (orbitales t_{2g}) y el LUMO (orbitales e_g) es relativamente pequeña; esto significa que las transiciones electrónicas relacionadas al cobalto deberían ser bajas en energía y consecuentemente se observarían bandas de absorción en el rango visible. Cuando el sistema se encuentra como spin bajo, la diferencia energética entre el HOMO y LUMO es mayor, por lo cual para estos sistemas sería esperable observar transiciones electrónicas de mayor energía y por ende, se deberían observar señales intensas en el rango ultravioleta y se esperaría la ausencia de señales en el rango visible (ver Figura 2.24)[40].

A pesar de que los ligandos polipiridínicos suelen comportarse como ligandos de campo fuerte que inducen spines bajos, la banda de 515 nm en el rango visible sugiere que el Co(II) en los complejos sintetizados se comporta como un sistema de spin alto. Se han

reportado varios complejos bis(terpiridínicos) de cobalto(II) y se ha observado la misma señal cercana a 500 nm. También se ha reportado que el complejo bis(pirazol-bipiridínico) de cobalto(II) desarrollado por Yum y colaboradores no presenta bandas de absorción en el rango visible, esto debido a que el anillo de pirazol disminuye la energía de los orbitales HOMO e induce un spin bajo en el complejo de cobalto(II)[17,39].

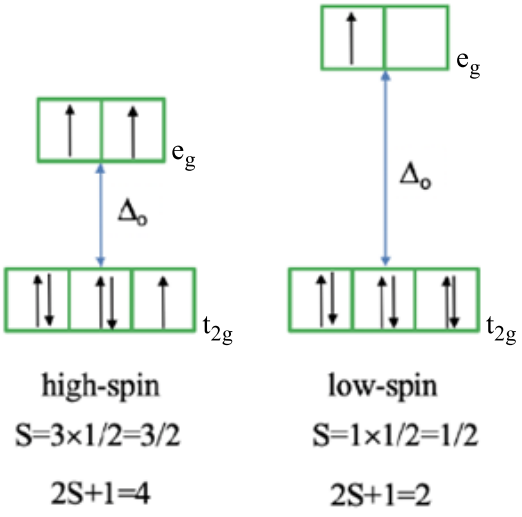


Figura 2. 24. Diagrama del desdoblamiento del campo cristalino para un complejo octaédrico d^7. Modificado de referencia[41].

Para saber si el sistema electrónico del Co(II) de spin alto coincide con lo observado en los espectros electrónicos, se puede utilizar el diagrama de Tanabe-Sugano para un complejo octaédrico d^7. Para un d^7 de spin alto, este sistema electrónico corresponde a un término espectroscópico basal de $^4T_1$. De acuerdo con las reglas de selección, las transiciones electrónicas permitidas solo pueden ser hacia estados que tengan la misma multiplicidad (S=4). De acuerdo con el diagrama de Tanabe-Sugano, a partir del término espectroscópico $^4T_1$, solamente pueden ocurrir tres transiciones electrónicas a estados cuartetos; esto significa que para el Co(II) se esperaría observar tres bandas de absorción en los espectros electrónicos (ver Figura 2.25)[41].

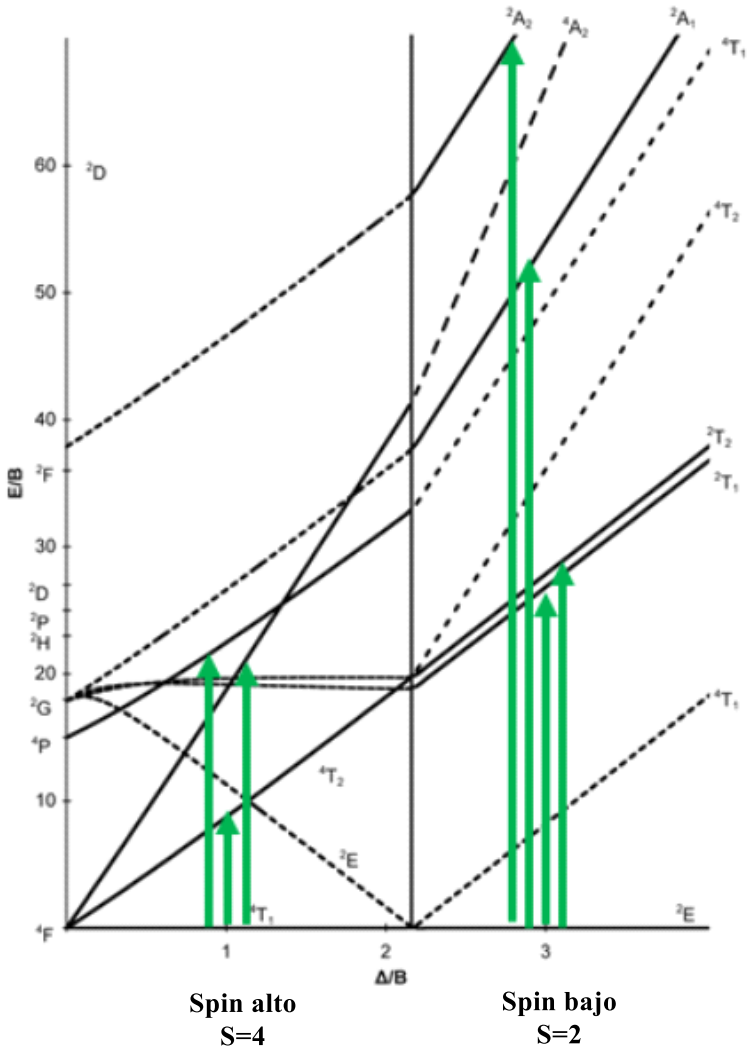


Figura 2. 25. Diagrama de Tanabe-Sugano para complejos octaédricos d^7. Modificado de referencia[41].

En el diagrama de Tanabe-Sugano, se observa que las transiciones electrónicas que ocurren para el spin alto serían de baja energía, por lo cual se esperaría que estas tres transiciones presentan valores altos de longitud de onda. Además, se observa que dos de las transiciones presentan energías similares, por lo cual es posible que las dos bandas se encuentren a longitudes de onda muy cercanas entre sí. Por otro lado, la señal de menor energía probablemente aparezca en la región del infrarrojo cercano, por lo cual es probable que esta transición no se observe en los espectros de UV-Vis. En la Figura 2.26, se comparan los espectros electrónicos de los complejos de Co(II) sintetizados disueltos en acetonitrilo. La señal de 515 nm se puede atribuir a una transición electrónica de tipo

$^4A_2 \leftarrow {}^4T_1$, mientras que la otra transición electrónica de energía similar de tipo $^4T_1{}^* \leftarrow {}^4T_1$ podría atribuirse al pequeño ¨hombro¨ de absorción que se puede observar a aproximadamente a 565 nm. No se observa ninguna otra banda de absorción que se pueda atribuir a la transición de baja energía de tipo $^4T_2 \leftarrow {}^4T_1$ porque tal como se mencionó previamente, es probable que esta transición se observe en el infrarrojo cercano (ver Figura 2.26)[41].

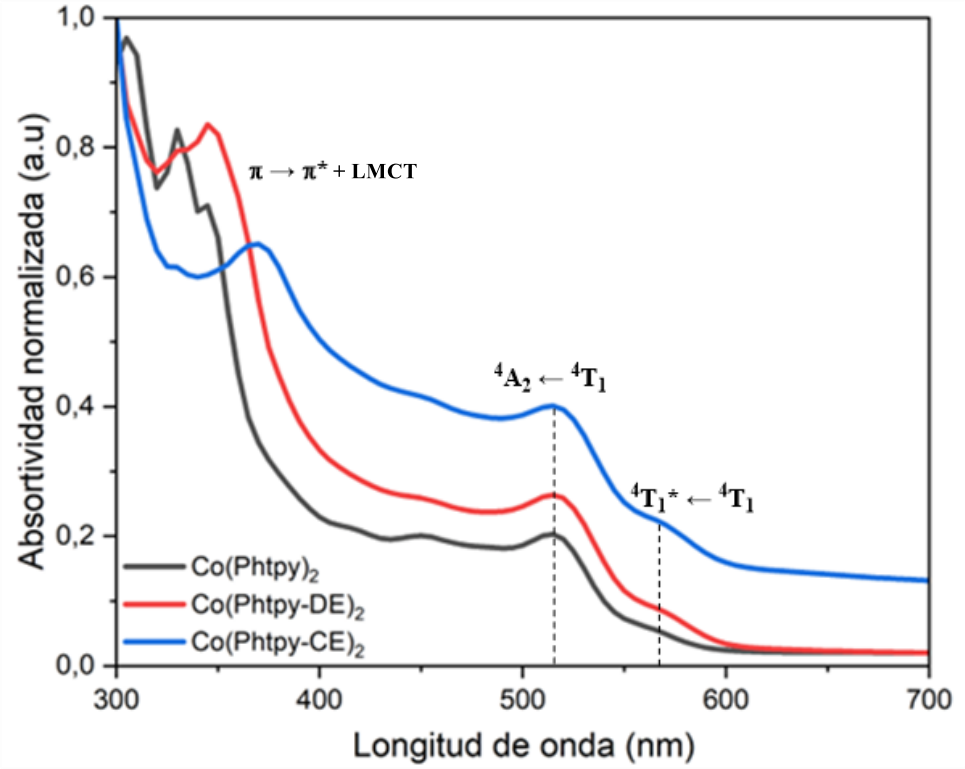


Figura 2. 26. Espectro UV-Vis de los complejos de cobalto sintetizados en acetonitrilo.

En la Tabla 2.1 se pueden observar los valores absortividad molar de las bandas de absorción observadas en los espectros de los complejos de cobalto(II) disueltos en acetonitrilo. Se puede observar que la banda de 515 nm presenta valores de absortividad molar entre 2400-6100 L $mol^{-1}cm^{-1}$; estos valores son considerablemente significativos para la absorción de luz solar. Sin embargo, tomando en cuenta que los colorantes orgánicos como el Y123 presenta una absortividad molar de aproximadamente 50 000 L $mol^{-1}cm^{-1}$, estos complejos de cobalto no deberían interferir con la absorción de luz del colorante en las DSSC.

Tabla 2. 1. Bandas de absorción observadas de los complejos de cobalto(II) en acetonitrilo.

Complejo de cobalto	Máximo absorción (nm) (ε/L mol^{-1}cm^{-1})		
	π–π*	π–π* + LMCT	MLCT
Co(Phtpy)$_2$	-	330 (24781)	515 (6094)
Co(Phtpy-CE)$_2$	285 (37577)	370 (5106)	515 (3147)
Co(Phtpy-DE)$_2$	285 (42685)	345 (7596)	515 (2400)

b) Estudio de los pares redox por cálculos de DFT

Para comprender mejor el comportamiento electrónico de los pares redox de cobalto desarrollados, se realizaron cálculos con la teoría del funcional de la densidad (DFT). La teoría del funcional de la densidad es una técnica computacional que ha sido ampliamente utilizada para estudiar la naturaleza electrónica de moléculas y distintos tipos de materiales. La mayoría de las técnicas computacionales de la química cuántica funcionan resolviendo la ecuación de Schrödinger individualmente para todos los electrones de un sistema, pero el DFT funciona determinando el estado basal de un volumen definido para determinar la densidad electrónica. Al hacer esto, la energía se determina en función de la densidad. Esto permite que dicha técnica brinde información relacionada a: la energía y forma de los orbitales atómicos y moleculares, optimización de estructuras moleculares, predicción de propiedades espectroscópicas y magnéticas, entre otros[42].

Para realizar cálculos computacionales de DFT, se han desarrollado múltiples funcionales y sets de base para definir de manera más apropiada y exacta un sistema dependiendo de su naturaleza electrónica. Un funcional es una serie de funciones matemáticas que permiten determinar la energía del sistema en función de su densidad electrónica, mientras que los sets base se utilizan para determinar la forma de los orbitales atómicos y moleculares del sistema[42].

En este estudio, los cálculos de DFT se realizaron para determinar la estructura molecular de los complejos de Co(II) sintetizados, así como determinar la forma de sus orbitales moleculares y la distribución de electrones en dichos orbitales. También se realizaron para determinar si existen cambios estructurales significativos cuando el cobalto se encuentra con estado de oxidación de 2+ o 3+.

Para realizar los cálculos computacionales con DFT, primero se realizó la optimización de la estructura del ligando utilizando el funcional B3LYP con el set base 6-31G (d,p). Seguidamente se construyó la estructura del complejo octaédrico de cobalto(II) y se realizó la optimización estructural del complejo con el mismo funcional y un set base mixto ya que se utilizó el LANL2DZ para el modelaje de cobalto, ya que este set base se utiliza cuando hay metales de transición en el sistema. Para realizar el cálculo, se supuso que el complejo de Co(II) presenta spin alto con una multiplicidad de cuarteto. Todos los cálculos se realizaron en condiciones de vacío, es decir, no se tomó en cuenta modelos de solvatación[43].

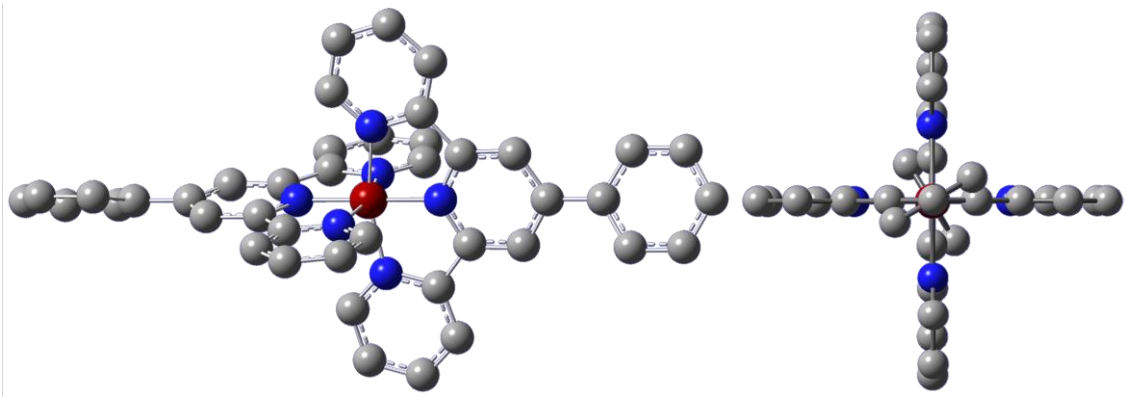


Figura 2. 27. Estructura optimizada de $Co(Phtpy)_2^{2+}$ por DFT con el funcional y set base B3LYP/6-31G(d,p)/LANL2DZ. Vista lateral (izquierda) y frontal (derecha) de $Co(Phtpy)_2^{2+}$.

En la Figura 2.27 se muestra la estructura optimizada de $Co(Phtpy)_2^{2+}$. Se puede observar que el complejo octaédrico de cobalto(II) se encuentra ligeramente distorsionado de forma comprimida, ya que los enlaces Co-N centrales presentan distancias de enlace menores que los enlaces Co-N laterales (ver Tabla 2.2). Las distancias de los enlaces Co-

N concuerdan con lo reportado en la literatura para complejos terpiridínicos de cobalto similares[44,45].

A partir de dicha estructura, se determinó los niveles de energía del $Co(Phtpy)_2^{2+}$ y los resultados se muestran en la Figura 2.28. Se puede observar en el diagrama de energía que el LUMO se encuentra localizado principalmente en el ligando de la molécula, por lo cual estos orbitales moleculares corresponden a orbitales pi antienlazantes. También se puede observar que los electrones en los orbitales de frontera se encuentran distribuidos entre orbitales ligando y orbitales tipo ¨d¨ del metal (ver Figura 2.28).

Para poder estudiar a mayor profundidad los orbitales en donde se encuentran localizados los electrones, se muestra una ampliación del diagrama de energía de $Co(Phtpy)_2^{2+}$ en la Figura 2.29. Se puede observar que el HOMO de la molécula corresponde a orbitales moleculares propios del ligando, en donde la mayor parte de la densidad electrónica se encuentra localizada en el grupo fenilo y la piridina central. Además, también hay otros orbitales moleculares cercanos en energía que tienen localizada la densidad electrónica exclusivamente en los grupos fenilo. Estos orbitales moleculares propios del ligando se generan debido a la aromaticidad y conjugación de los enlaces π.

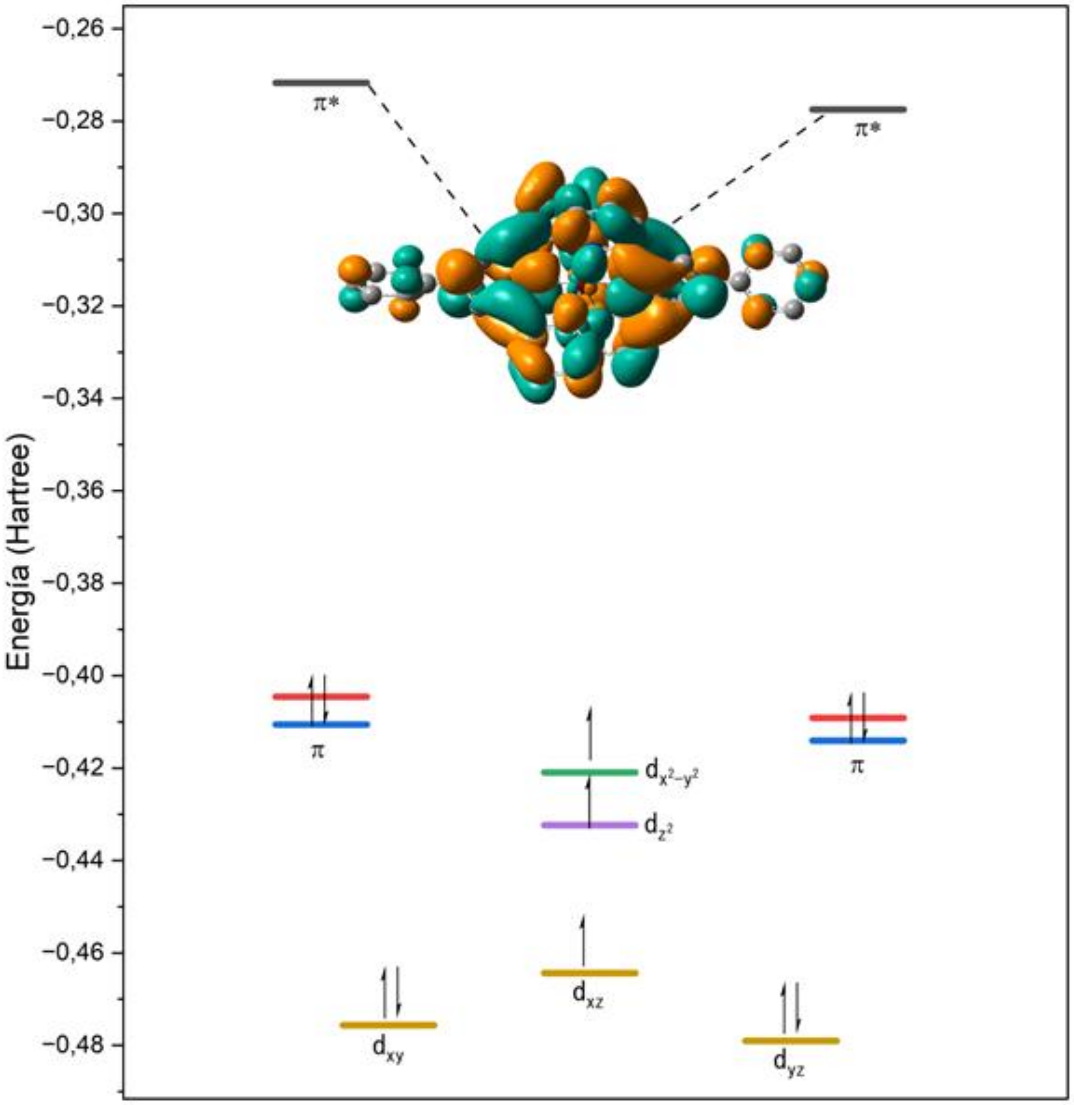


Figura 2. 28. Diagrama de energía y modelo de la isosuperficie del LUMO de $Co(Phtpy)_2^{2+}$.

Por otro lado, se observó que el electrón del orbital ¨d¨ de mayor energía presentó la mayor parte de la densidad electrónica a lo largo del eje ¨x¨ y ¨y¨, lo que indica que este orbital molecular es de tipo $d_{x^2-y^2}$. Seguidamente, se observó un electrón individual en un orbital que presentó la mayor parte de su densidad electrónica sobre el eje ¨z¨, por lo cual este orbital es de tipo d_{z^2} (ver Figura 2.29)[40].

Posteriormente se puede observar un electrón localizado en un orbital molecular de tipo d_{xz} con contribuciones de las piridinas laterales. Seguidamente se puede observar la

presencia de dos pares de electrones en orbitales moleculares de energía similares, de acuerdo con la forma y orientación de dichos orbitales se determinó que estos pares de electrones se encuentran localizados en orbitales de tipo d_{xy} y d_{yz}. La forma en la que estos electrones se encuentran distribuidos concuerda con lo esperado para un complejo octaédrico distorsionado comprimido. Adicionalmente, la energía y multiplicidad de los orbitales moleculares concuerda con lo esperado para un complejo d^7 de spin alto (ver Figura 2.29)[45].

También se realizaron cálculos computacionales de este compuesto cuando el cobalto presenta estado de oxidación de 3+. El complejo no presenta ningún cambio estructural significativo más allá de las distancias de enlace entre el cobalto y los nitrógenos. Cuando el Co(II) pierde un electrón y se transforma en Co(III), el radio iónico del cobalto disminuye lo que provoca que los enlaces Co-N sean significativamente más cortos. En la Tabla 2.2 se muestra la distancia de los enlaces de coordinación de $Co(Phtpy)_2$ en sus distintos estados de oxidación.

Según lo reportado en la literatura, el $Co(Bpy)_3^{2+}$ presenta enlaces Co-N con distancias aproximadas de 2.1 Å, mientras que el $Co(Bpy)_3^{3+}$ presenta distancias de 1.9 Å. Estas distancias de enlace son prácticamente iguales a las observadas para $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$, lo que sugiere que los pares redox sintetizados presentan energías de reorganización relativamente altas similares al $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ (ver Tabla 2.2)[44].

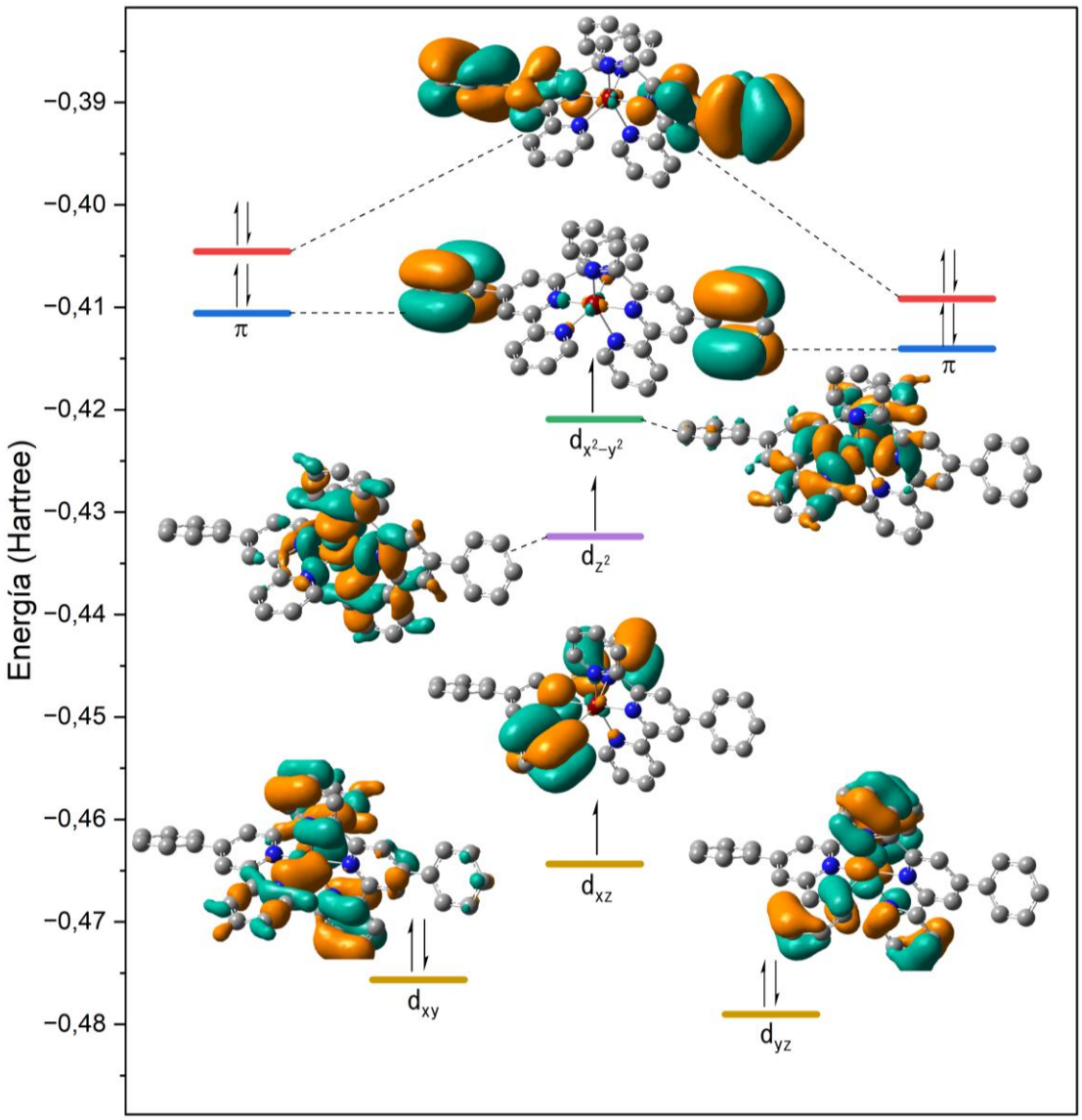


Figura 2. 29. Ampliación del diagrama de energía y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de $Co(Phtpy)_2^{2+}$.

Tabla 2. 2. Comparación de los enlaces de Co-N de las especies de $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ obtenidos por medio de DFT con $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ obtenidos por medio de difracción de rayos X[44].

Complejo de cobalto	$Co(Phtpy)_2^{2+}$	$Co(Phtpy)_2^{3+}$	$Co(Bpy)_3^{2+}$	$Co(Bpy)_3^{3+}$
Enlaces Co-N centrales (Å)	2.0868	1.8822	2.136	1.914
	2.0528	1.8822	2.133	1.937
Enlace Co-N laterales(Å)	2.1711	1.9824	2.119	1.930
	2.1711	1.9824	2.136	1.935
	2.2064	1.9824	2.133	1.929
	2.2064	1.9824	2.119	1.942

Adicionalmente, se obtuvo el diagrama de energía de $Co(Phtpy)_2^{3+}$ y se muestra en la Figura 2.30. Debido a que el complejo de Co(III) presenta spin bajo, se puede observar que los orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ presentan la mayor energía y debido a esto, dichos orbitales se encuentran vacíos. El HOMO de esta molécula corresponde a los mismos orbitales moleculares pi observados para $Co(Phtpy)_2^{2+}$,

Los orbitales d_{xy} y d_{xz} resultaron ser degenerados y ambos orbitales d presentaron ciertas contribuciones de la terpiridina. Por otro lado, el orbital d_{yz} presentó una energía electrónica ligeramente menor en comparación a los dos orbitales previos. El orbital d_{yz} también presentó ciertas contribuciones de densidad electrónica por parte de los anillos piridínicos laterales. Estos tres orbitales moleculares resultaron estar completamente ocupados, lo que coincide aún más con lo esperado para un complejo octaédrico d^6 de campo bajo (ver Figura 2.30)[44].

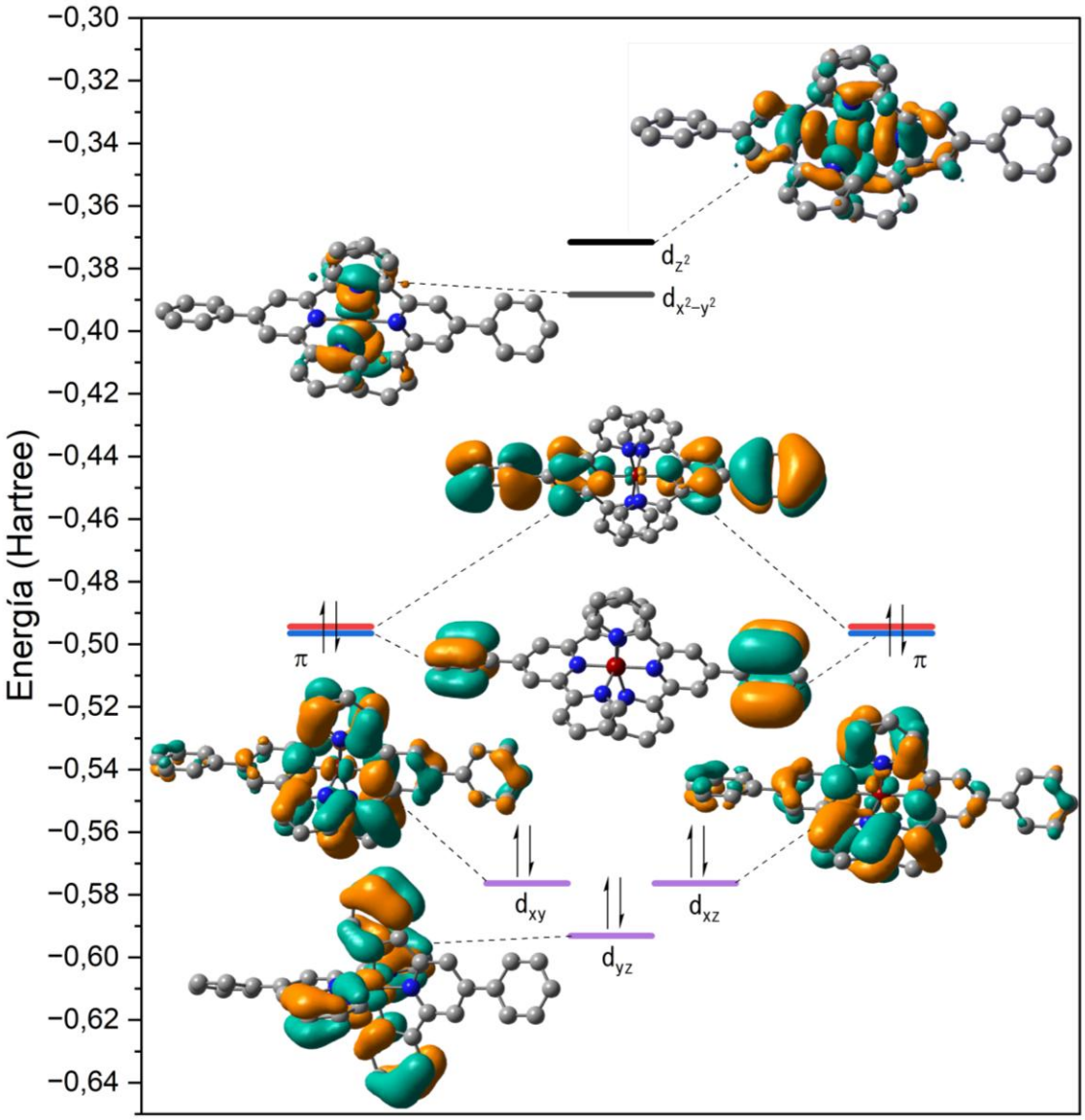


Figura 2. 30. Diagrama de energía y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de $Co(Phtpy)_2^{3+}$.

Por último, se optimizaron las estructuras de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+}$ para determinar la conformación más estable de los derivados de los ácidos biliares en los complejos. La optimización de estas estructuras se realizó de la misma forma que $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$. En la Figura 2.31 se puede observar que la conformación de menor energía para los complejos sintetizados se obtiene cuando los ácidos biliares se encuentran lo más alejados entre sí y se acomodan de forma longitudinal. Bajo

condiciones de vacío, no se observó ninguna diferencia estructural significativa entre el derivado de ácido cólico y ácido desoxicólico.

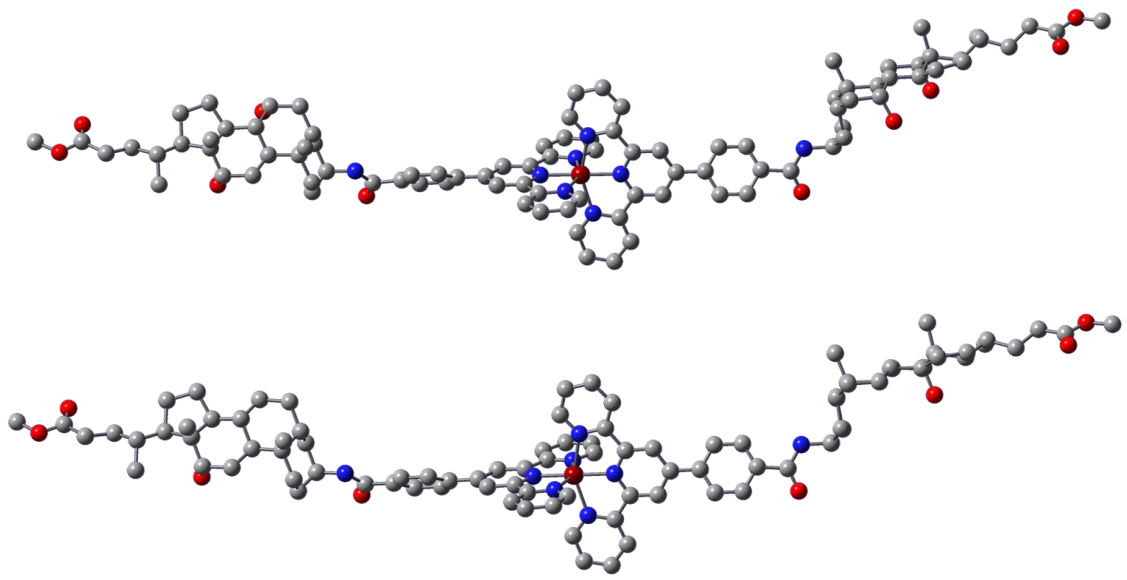


Figura 2. 31. Estructura optimizada de $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+}$ (superior) y $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$ (inferior) por DFT con el funcional y set base B3LYP/6-31G(d,p)/LANL2DZ.

c) Estudios voltamperométricos de los complejos de cobalto

Una vez estudiado el espectro electrónico, se procedió a estudiar el comportamiento electroquímico de los complejos de cobalto(II). Primeramente, se realizaron voltametrías cíclicas de los compuestos en disolvente orgánico. Debido a que los compuestos presentaron una mayor solubilidad en acetonitrilo, las voltametrías cíclicas se realizaron en este disolvente. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbono vítreo, como pseudo-electrodo de referencia se utilizó un cable de plata y como contraelectrodo se utilizó un electrodo de platino o una barra de grafito. El sistema fue referenciado utilizando el potencial medio del ferroceno/ferrocenio.

En la Figura 2.32 se comparan las voltametrías cíclicas de los tres complejos sintetizados a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Primeramente, el $Co(Phtpy)_2$ se estudió bajo una amplia ventana de potencial entre -2.5 a 0.5 V y se observa un amplio comportamiento electroquímico. Entre -2.5 y -2.0 V, se observa un proceso de reducción irreversible

asociado al ligando y entre -2.0 V y -1.75 V se observa un proceso redox pseudo-reversible asociado al ligando facilitado por la interacción con el metal. A partir de -1.25 V se empiezan a observar los procesos redox relacionados al cobalto, ya que a -1.10 V se observa un proceso completamente reversible relacionado al Co(II) siendo reducido a Co(I) y su correspondiente oxidación. Por último, se observa otro proceso redox completamente reversible a -0.092 V que se debe a la oxidación del Co(II) a Co(III) y su respectiva reducción para recuperar el complejo original. Este último proceso redox es el de mayor importancia para las DSSC, ya que este es el que define si el complejo presenta un comportamiento electroquímico apropiado para su funcionamiento en estos dispositivos (ver Figura 2.32).

Después de observar los procesos redox que presenta $Co(Phtpy)_2$, se decidió estudiar los complejos de Co(II) derivados de ácidos biliares en una ventana de potencial más pequeña de aproximadamente -2.0 a 0.25 V. En la Figura se observa que $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2$ presentan a potencial bajo (~1.75 V) un proceso completamente irreversible relacionado al ligando, a diferencia de lo observado para $Co(Phtpy)_2$ (ver Figura 2.32). Es posible que esto se deba a la presencia del grupo amida en la fenilterpiridina, ya que la amida actúa como un extractor de densidad electrónica del ligando aromático y la reducción del ligando se ve favorecida para aumentar la estabilidad al introducir un electrón. Es por este motivo que el pico catódico en este proceso es más intenso que el pico anódico, ya que regenerar esta especie reducida disminuiría la densidad electrónica y la estabilidad de este intermediario redox.

Seguidamente, se observa que en $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2$ el proceso redox relacionado al Co(I)/Co(II) es completamente reversible a 50 mV/s. Curiosamente, la señal de este proceso del complejo $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ presenta un corrimiento de aproximadamente -100 mV en comparación a los otros complejos de cobalto(II) (ver Figura 2.32). Adicionalmente, se puede observar claramente que potenciales más positivos, los complejos $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2$ relacionados a las especies Co(II)/Co(III) son completamente reversibles y además presentan potenciales redox cercanos al $Co(Phtpy)_2$. El potencial de este proceso indica que los complejos presentan los niveles energéticos apropiados para poder ser utilizados como pares redox en las

DSSC, ya que el potencial de estos complejos de cobalto es superior al nivel energético del HOMO del colorante Y123. En otras palabras, estos resultados indican que estos estos complejos presentan la fuerza electromotriz necesaria para poder regenerar el colorante oxidado en las DSSCs (ver Figura 2.33).

En la Tabla 2.3 y la Figura 2.33, se puede observar que $Co(Phtpy)_2$ presenta el mayor potencial redox de Co(II)/Co(III), mientras que el $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ presenta el potencial más bajo con una variación de aproximadamente 140 mV. De acuerdo con estos potenciales, es esperable que cuando estos complejos se estudien en las DSSC, el par de $Co(Phtpy)_2$ sea el que presente valores de Voc más altos, mientras que el par de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ debería presentar valores de Voc ligeramente más bajos.

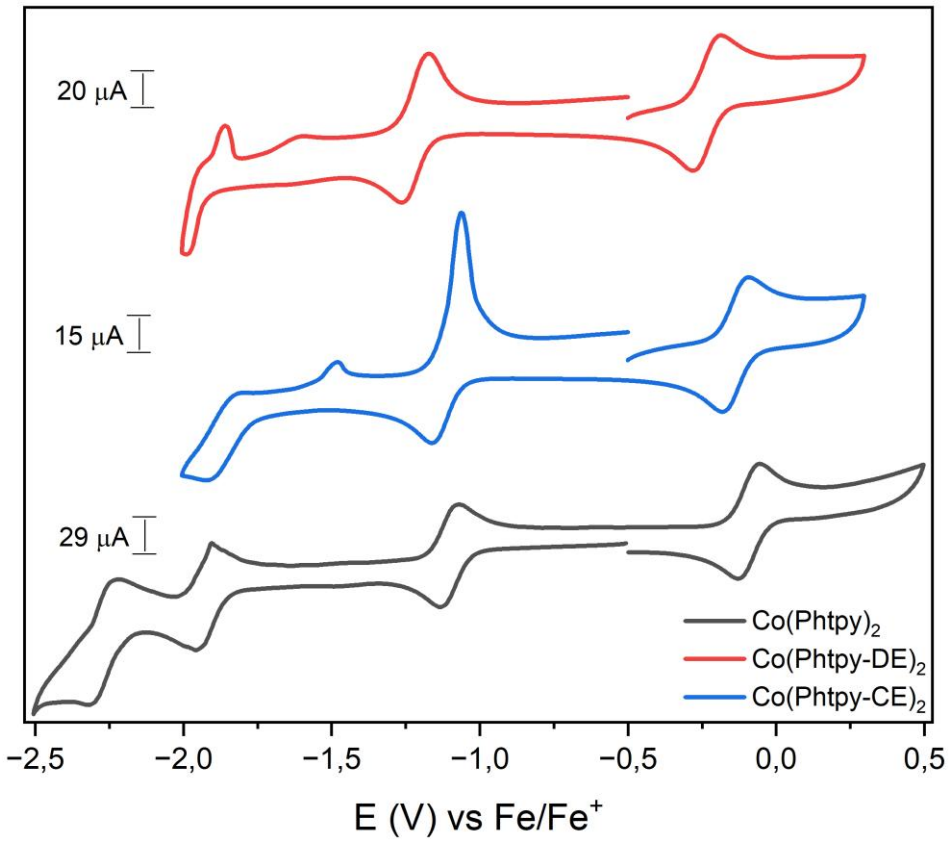


Figura 2. 32. Voltametría cíclica de los complejos de cobalto(II) (1 mmol/L) sintetizados. Medido en CH_3CN con $TBAPF_6$ (100 mmol/L) como electrolito soporte, electrodo de trabajo: carbón vítreo (0.071 cm^2), electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contra electrodo: electrodo de platino (Co(Phtpy-DE) y Co(Phtpy-CE)) o barra de grafito (Co(Phtpy)), velocidad de barrido: 50 mV/s

Tabla 2. 3. Potenciales de onda media de los procesos redox observados en los complejos de cobalto(II) sintetizados. Referencia: Ferroceno/ferrocenio.

Complejo de cobalto	$E_{1/2}$ (Co-Ligando) (V)	$E_{1/2}$ (Co^{+}/Co^{2+}) (V)	$E_{1/2}$ (Co^{2+}/Co^{3+}) (V) (vs NHE)
$Co(Phtpy)_2$	-1.93	-1.10	-0.092 (0.54)
$Co(Phtpy\text{-}DE)_2$	-1.92	-1.22	-0.23 (0.40)
$Co(Phtpy\text{-}CE)_2$	-1.87	-1.11	-0.14 (0.49)

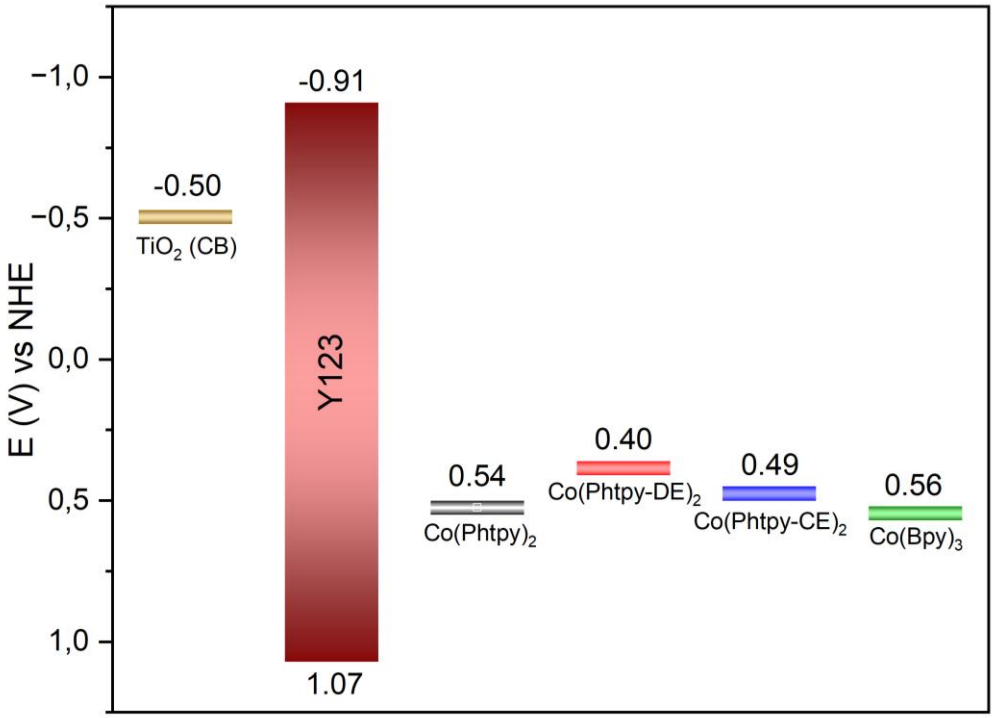


Figura 2. 33. Diagrama esquemático de los niveles de energía de una DSSC con Y123 como colorante y los distintos pares redox de cobalto sintetizados y estudiados.

Los resultados voltamperométricos demuestran que energéticamente y electroquímicamente, los complejos de cobalto(II) sintetizados sí pueden servir en las DSSC. Sin embargo, es necesario estudiar adicionalmente la difusión electroquímica de estas sustancias, ya que este parámetro afecta considerablemente el desempeño de los pares redox en las DSSC. Para estudiar esto, primeramente se realizaron voltametrías cíclicas de los complejos de cobalto(II) a distintas velocidades de barrido para poder

determinar los coeficientes de difusión de las especies electroactivas por medio de la ecuación de Randles-Sevcik[46].

La ecuación de Randles-Sevcik permite modelar la relación que presentan las corrientes pico anódicas y catódicas en función de la velocidad de barrido en una voltametría cíclica. El motivo por el cual las corrientes pico incrementan en intensidad a mayores velocidades de barrido es porque esto genera un mayor gradiente de concentración de especies electroactivas en la superficie del electrodo de trabajo. Adicionalmente, la corriente pico se ve limitada por la difusión de las especies electroactivas al electrodo de trabajo, ya que la velocidad con la cual dichas especies pueden moverse a través de la disolución electrolítica afecta la corriente generada. Tomando en cuenta que tanto la velocidad de barrido como la constante de difusión afectan la corriente generada, se puede expresar la corriente pico por medio de la siguiente ecuación[46].

$$i_p = 0.4463nFAC\left(\frac{nFvD}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Donde los parámetros de la ecuación son los siguientes:

- i_p: Corriente pico (Amperios; A)
- n: Electrones transferidos (n=1)
- F: Constante de Faraday ($9.65x10^4$ C/mol)
- A: Área electrodo de trabajo (cm^2)
- C: Concentración (mol/cm^3)
- v: Velocidad de barrido (V/s)
- R: Constante del gas ideal (8,314 J/mol K)
- T: Temperatura (K)
- D: Coeficiente de difusión (cm^2/s)

Si se realizan voltametrías cíclicas a múltiples velocidades de barrido y se observa que todas las curvas mantienen la reversibilidad electroquímica del proceso en cuestión, al graficar las corrientes pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido se debería observar una relación completamente lineal. Esto confirma la reversibilidad

completa del proceso redox y adicionalmente, a partir de la ecuación de Randles-Sevcik se puede determinar el coeficiente de difusión a partir del valor de la pendiente al realizar un ajuste lineal[46].

Primeramente, se realizaron voltametrías cíclicas a distintas velocidades de barrido al complejo $Co(Phtpy)_2$ y los resultados obtenidos se observan en la Figura 2.34. Se puede apreciar que todos los procesos redox relacionados a las especies de cobaltos son completamente reversibles a las distintas velocidades de barrido, por lo cual estos procesos pueden ser modelados con la ecuación de Randles-Sevcik. Al realizar ajustes con dicha ecuación, se observa que todos los procesos presentan tendencias completamente lineales, lo que sugiere reafirma la reversibilidad de los procesos redox de este complejo de cobalto y demuestra que no presenta limitaciones de difusión significativas[46].

A partir del ajuste lineal con la ecuación de Randles-Sevcik se pudo determinar a partir del proceso de Co(II)/Co(III) que el coeficiente de difusión para $Co(Phtpy)_2^+$ es $2.46x10^{-5}$ cm^2/s y para $Co(Phtpy)_3^+$ es $2.80x10^{-5}$ cm^2/s. Estos coeficientes son considerablemente más altos que el coeficiente determinado para $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ en condiciones similares de $6.4x10^{-5}$ cm^2/s. Estos resultados son inesperados ya que el ligando fenilterpiridina es más grande que la 2,2´-bipiridina, por lo cual se esperaba que el complejo $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presentara una mayor limitación de transporte de masa debido a su mayor tamaño. En todo caso, estos mayores coeficientes de difusión resultan beneficiosos para las celdas solares, ya que estos valores podrían asociarse a mayores corrientes de circuito abierto cuando estas sustancias se apliquen en los dispositivos. Estos resultados sugieren que el $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ no presentan ninguna limitación de difusión significativa[47].

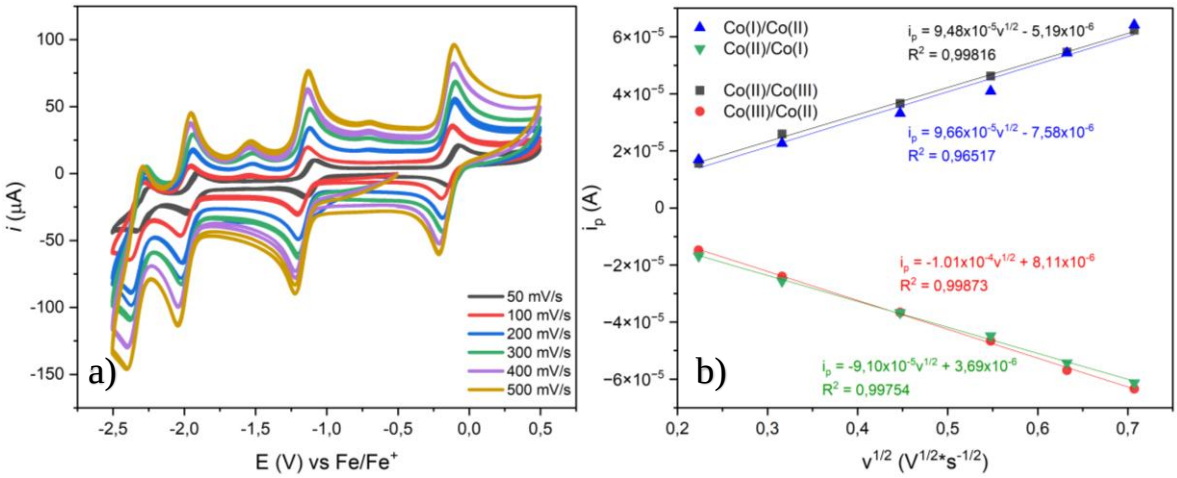


Figura 2. 34. a) Voltametría cíclica de $Co(Phtpy)_2$ (1 mmol/L) a distintas velocidades de barrido. Medido en CH_3CN con $TBAPF_6$ (100 mmol/L) como electrolito soporte, electrodo de trabajo: carbón vítreo, electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contra electrodo: barra de grafito. b) Ajuste lineal de las corrientes pico en función de la velocidad de barrido al cuadrado de las especies de cobalto de $Co(Phtpy)_2$ para la determinación de los coeficientes de difusión por medio de la ecuación de Randles-Sevcik.

Posteriormente, se realizaron voltametrías cíclicas a múltiples velocidades de barrido para $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$ y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.35. Para el proceso de Co(II)/Co(III), se puede apreciar que el potencial del pico anódico generado por la oxidación del Co^{2+} a Co^{3+} varía unos cuantos milivoltios a distintas velocidades de barrido. Estas variaciones de potencial generalmente se atribuyen a procesos redox irreversibles; sin embargo, se observa en la voltametría que este proceso presenta pseudo-reversibilidad y el ajuste con la ecuación de Randles-Sevcik es completamente lineal (recta negra), por lo cual es posible que esta variación del potencial se deba a descompensaciones de la medición por caídas óhmicas. El resto de los procesos redox relacionados al cobalto mostraron ser reversibles, ya que todos estos procesos presentaron ajustes completamente lineales al aplicar la ecuación de Randles-Sevcik (ver Figura 2.35)[46].

A partir de los ajustes lineales realizados y las ecuaciones de recta obtenidas, se determinó los coeficientes de difusión de todas las especies de cobalto de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ y los

resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.4. Los coeficientes de difusión para $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$ y $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{3+}$ fueron $4.50x10^{-6}$ cm^2/s y $3.21x10^{-6}$ cm^2/s respectivamente, cuyos valores se encuentran por debajo del coeficiente de difusión del $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$. Esto era esperable porque el ligando de estos complejos es mucho más grande y voluminoso que la 2,2´-bipiridina, por lo cual presenta mayores limitaciones de transferencia de masa en comparación (ver tabla 2.4)[46].

Por otro lado, al observar el coeficiente obtenido para $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$ a partir del proceso redox del Co(I/II), se obtiene un valor de $8.14x10^{-6}$ cm^2/s. Esta discrepancia con el valor previamente mencionado se debe a la presencia de la especie de Co(I). En la tabla 2.4 se puede observar que $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{+}$ presenta el coeficiente de difusión más alto de todas las especies de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$, siendo un orden de magnitud mayor. La razón por la cual esta especie de Co(I) presenta un coeficiente de difusión considerablemente mayor es debido a su carga, ya que mientras mayor sea la carga del complejo, las interacciones con los iones solvatados como el electrolito soporte son más intensas y estas interacciones limitan la movilidad de la especie electroactiva hacia el electrodo de trabajo. Es por este motivo que $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{3+}$ presentó el coeficiente de difusión más bajo, mientras que $Co(Phtpy\text{-}De)_2^{+}$ presentó el coeficiente más alto debido a que al tener una carga menor, este tipo de interacciones se ven disminuidas. Por ende, la especie de Co(II) en el par Co(I/II) presenta un mayor coeficiente de difusión que en el par Co(II/III) debido a las interacciones electroestáticas que presenta con la especie de Co(I) que tiene una mayor movilidad en el electrolito.

Sin embargo, para las DSSC se va a considerar únicamente el resultado de $4.50x10^{-6}$ cm^2/s obtenido del par Co(II/III) como coeficiente de difusión de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$, debido a que en los pares redox se utilizan especies de cobalto con estados de oxidación de 2+ y 3+. Estos resultados obtenidos no demuestran ninguna limitación de difusión significativa para este compuesto.

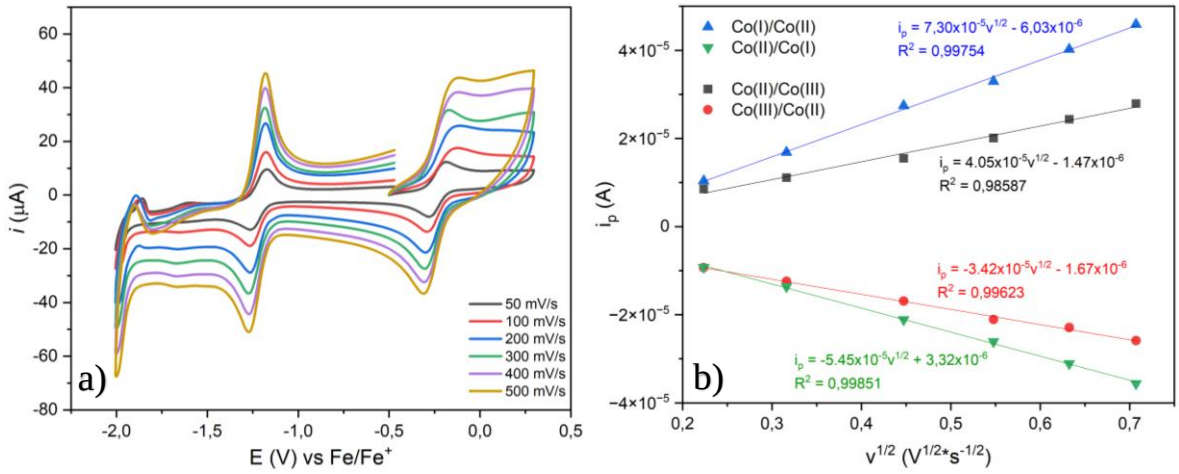


Figura 2. 35. a) Voltametría cíclica de Co(Phtpy-DE)$_2$ (1 mmol/L) a distintas velocidades de barrido. Medido en CH_3CN con $TBAPF_6$ (100 mmol/L) como electrolito soporte, electrodo de trabajo: carbón vítreo, electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contra electrodo: electrodo de platino. b) Ajuste lineal de las corrientes pico en función de la velocidad de barrido al cuadrado de las especies de cobalto de Co(Phtpy-DE)$_2$ para la determinación de los coeficientes de difusión por medio de la ecuación de Randles-Sevcik.

Por último, se realizaron voltametrías cíclicas a distintas velocidades de barrido para Co(Phtpy-CE)$_2^{2+}$ y los resultados se pueden observar en la Figura 2.36. Se puede observar que el primer proceso redox asociado al par Co(I/II) presenta procesos de transferencia de electrón bien definidos y dichas transferencias aparentan ser pseudo-reversibles. Se puede observar claramente que las corrientes pico de estos procesos presentan un ajuste lineal apropiado, lo que indica que este par de especies electroactivas no presenta limitaciones de difusión electroquímica significativas[46].

Por otro lado, se observa en las voltametrías cíclicas que el segundo proceso redox asociado a las especies de Co(II/III) que cuando se realiza el experimento a velocidades de barrido bajas (50 mV/s), el sistema se comporta de forma pseudo-reversible. Sin embargo, al aumentar la velocidad de barrido en las voltametrías, la intensidad de las corrientes pico no incrementa; lo que significa que este sistema no es reversible. Este comportamiento se debe a que a velocidades de barrido más altas, las moléculas del par redox no se pueden mover con suficiente rapidez a través del electrolito para llegar al

electrodo de trabajo y dentro de la escala del tiempo del sistema, las únicas moléculas que se oxidan o reducen son las moléculas que ya se encontraban cerca del electrodo. Debido a esta limitación de la cinética del sistema, el gradiente de concentración en el electrodo de trabajo no incrementa y por eso las corrientes pico se mantienen iguales (ver Figura 2.36)[46].

Estos resultados indican claramente que las especies de $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ presentan una gran limitación de difusión electroquímica. Adicionalmente, para este sistema no se logró realizar un ajuste lineal con la ecuación de Randles-Sevcik, lo que reafirma que los procesos redox de estas especies de cobalto no son reversibles. Debido a esto, solamente se pudo determinar el coeficiente de difusión de $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+}$ a partir del proceso Co(I/II) y los resultados se muestran en la tabla 2.4. A pesar de que no se obtuvieron los coeficientes de difusión por medio del proceso Co(II/III), a partir de estos resultados se puede esperar que este par redox presente coeficientes considerablemente más bajos que el par $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$.

Tal como se explicó en el capítulo 1 para los coadsorbentes derivados del ácido cólico, este ácido biliar y sus derivados pueden autoensamblarse debido a la presencia de los grupos hidroxilo que presentan. Es posible que en disolución orgánica, el par $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+3+}$ forme estructuras supramoleculares considerablemente grandes por medio de los puentes de hidrógeno que generan sus grupos hidroxilo y por las atracciones electroestáticas del ion de cobalto; por lo cual esto podría limitar considerablemente su movilidad y su difusión electroquímica.

El comportamiento que demostró el par redox $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ no es ideal para su uso en las DSSC, pero de todas formas este par redox se va a estudiar en estas celdas solares.

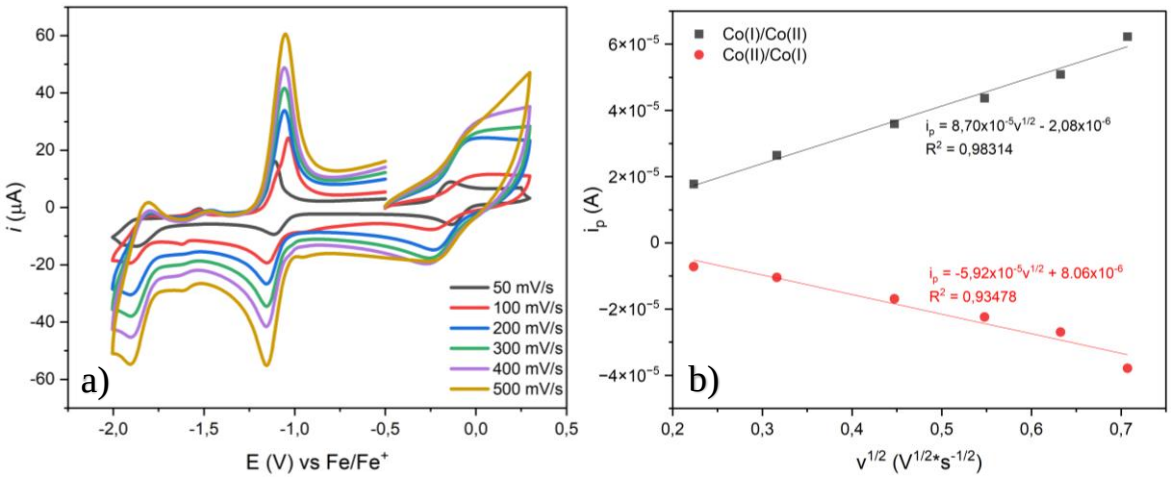


Figura 2. 36. a) Voltametría cíclica de Co(Phtpy-CE)$_2$ (1 mmol/L) a distintas velocidades de barrido. Medido en CH_3CN con $TBAPF_6$ (100 mmol/L) como electrolito soporte, electrodo de trabajo: carbón vítreo, electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contra electrodo: electrodo de platino. b) Ajuste lineal de las corrientes pico en función de la velocidad de barrido al cuadrado de las especies de cobalto de Co(Phtpy-CE)$_2$ para la determinación de los coeficientes de difusión por medio de la ecuación de Randles-Sevcik.

Tabla 2. 4. Valores de coeficiente de difusión obtenidos de las especies de cobalto por medio de la ecuación de Randles-Sevcik a partir de las voltametrías cíclicas a distintas velocidades de barrido.

Complejo	Coeficientes difusión proceso Co(I)/Co(II) (cm^2/s)		Coeficientes difusión proceso Co(II)/Co(III) (cm^2/s)	
	D_{Co}^{+}	D_{Co}^{2+}	D_{Co}^{2+}	D_{Co}^{3+}
Co(Phtpy)$_2$	$2.56x10^{-5}$	$2.27x10^{-5}$	$2.46x10^{-5}$	$2.80x10^{-5}$
Co(Phtpy-DE)$_2$	$1.46x10^{-5}$	$8.14x10^{-6}$	$4.50x10^{-6}$	$3.21x10^{-6}$
Co(Phtpy-CE)$_2$	$2.07x10^{-5}$	$9.61x10^{-6}$	-	-

d) Preparación pares redox de cobalto

Una vez estudiados los complejos de cobalto(II) en su totalidad, se prepararon las disoluciones electrolíticas de cobalto(II/III) para estudiar su comportamiento y desempeño como pares redox. Las especies de Co(III) correspondientes se prepararon por medio de oxidación in-situ con tetrafluoroborato de nitrosilo ($NOBF_4$). Este reactivo ha sido ampliamente utilizado en las DSSC para preparar pares redox debido a que puede oxidar con facilidad especies reducidas por procesos de un solo electrón. Además, el nitrosilo cuando se reduce se transforma en monóxido de nitrógeno que es liberado en forma de gas, por lo cual no hay que realizar ningún proceso de purificación o separación[48]. La reacción de los complejos de Co(II) con el $NOBF_4$ para la formación in-situ de las especies de Co(III) se muestra en la siguiente figura.

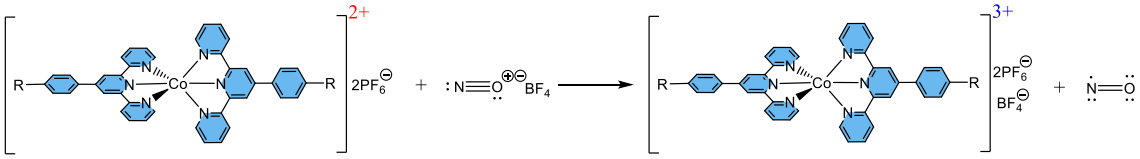


Figura 2. 37. Reacción de los complejos de cobalto(II) sintetizados con tetrafluoroborato de nitrosilo para la generación in-situ de los complejos de cobalto(II).

En el capítulo 1, las celdas solares se estudiaron utilizando un par redox de $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ con una concentración de 0.2 mol/L para la especie de Co(II) y 0.06 mol/L para la especie de Co(III), por lo cual para este capítulo se planeaba utilizar las mismas concentraciones para estudiar los pares redox. Sin embargo, debido al gran tamaño de $Co(Phtpy\text{-}CE)_2$ y $Co(Phtpy\text{-}DE)_2$ se decidió utilizar concentraciones más bajas debido a que estas moléculas presentarían problemas de solubilidad. Por lo tanto, se prepararon 0.070 mol/L de Co(II) y 0.012 mol/L de Co(III).

Para realizar esto, se preparó una disolución 0.082 mol/L de Co(II) y se agregó 0.012 mol/L de $NOBF_4$ y se agitó vigorosamente para garantizar que todo el agente oxidante reaccione por completo. Tomando en cuenta que el nitrosilo es el reactivo limitante, la concentración del Co(III) en el par redox sería 0.012 mol/L. Todos los pares redox

terpiridínicos se prepararon por medio de este método, junto con un par redox de $Co(Bpy)_3$ para poder comparar el desempeño de los pares redox a una misma concentración.

Tomando en cuenta que estos pares redox tienen concentraciones de las especies activas más bajas de lo que se suelen utilizar en las DSSC, es esperable que la eficiencia de estos dispositivos disminuya considerablemente. Debido a esto, también se preparó un par redox de $Co(Bpy)_3$ de la forma convencional con concentraciones de 0.2 mol/L Co^{2+} y 0.06 mol/L Co^{3+} como referencia para poder determinar la máxima eficiencia que se pueden obtener con estos dispositivos bajo las condiciones de este estudio. Para el resto del estudio de este capítulo, este par redox en específico va a ser llamado ¨$Co(Bpy)_3$ (Referencia)¨. Todos los pares redox se prepararon utilizando acetonitrilo como disolvente.

Al preparar las disoluciones de los pares redox, se observó claramente que los complejos derivados de ácidos biliares no se disolvieron en su totalidad, tal como se había predicho. Se pudo observar claramente que el $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ es mucho más soluble que el $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$, pero aun así ambos se disuelven parcialmente. Para el resto de los experimentos y para las celdas solares, se utilizaron estas disoluciones a pesar de los problemas de solubilidad, pero aun así es necesario determinar la concentración de las especies electroactivas en las disoluciones saturadas de los pares redox.

Para determinar la concentración de las especies de cobalto(II/III) se utilizó espectroscopía UV-Vis. Se tomó un volumen definido de la disolución saturada del par redox correspondiente y se realizó una dilución para disminuir la concentración por un factor de 110 y que la muestra tuviera una absorbancia apropiada para medir en el espectrofotómetro. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 2.38. En dichos espectros se pueden observar las mismas transiciones electrónicas que se observaron previamente para los complejos de Co(II), por lo cual para determinar la concentración de las especies de cobalto(II) se utilizó la banda de 515 nm. Utilizando la ley de Beer-Lambert y los valores de absortividad molar de los complejos indicados en la tabla 2.1, se determinó que la concentración de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$ en la disolución del par redox es

0,054 mol/L, mientras que la concentración de $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+}$ es 0,025 mol/L (ver Figura 2.38 y tabla 2.5).

Por otro lado, la determinación de la concentración de las especies de Co(III) en los pares redox no es tan sencillo. El problema radica en que los complejos de cobalto(III)-terpiridina al ser de spin bajo, no presentan bandas de absorción significativas en la región visible. Además, como la especie de Co(III) se encuentra a una concentración más baja, las señales de esta especie no se pueden diferenciar de las señales de la especie de Co(II). Desafortunadamente, no se puede saber exactamente la concentración de estas especies en el par redox, pero tomando en cuenta que los demás pares redox se prepararon con 0.070 mol/L de Co(II) y 0.012 mol/L de Co(III), se puede suponer que por cada mol de Co(II) en disolución, hay 0.17 equivalentes molares de Co(III). Al haber determinado la concentración de las especies de Co(II) por medio de los espectros de UV-Vis, se podría suponer que la concentración de las especies de Co(III) en los pares redox son las que se indican en la tabla 2.5. Es importante destacar que esto no es más que una mera suposición y la cantidad de las especies de Co(III) real que se encuentra disuelta en el par redox es menor. Esto debido a que al presentar una carga de 3+, las interacciones electroestáticas entre estas especies son mucho más intensas que las que presentan cualquier otra especie cargada en la disolución, por lo cual el disolvente tendrá una mayor dificultad para separar estos iones y para poder solvatarlos.

Por ende, las concentraciones de las especies de Co(III) que se muestran en la tabla 2.5, representan la concentración máxima que podría haber de estas sustancias en los pares redox suponiendo que se mantenga esta relación de que por cada equivalente molar de Co(II) hay 0.17 equivalentes molares de Co(III), aunque la concentración real de estas especies es efectivamente menor.

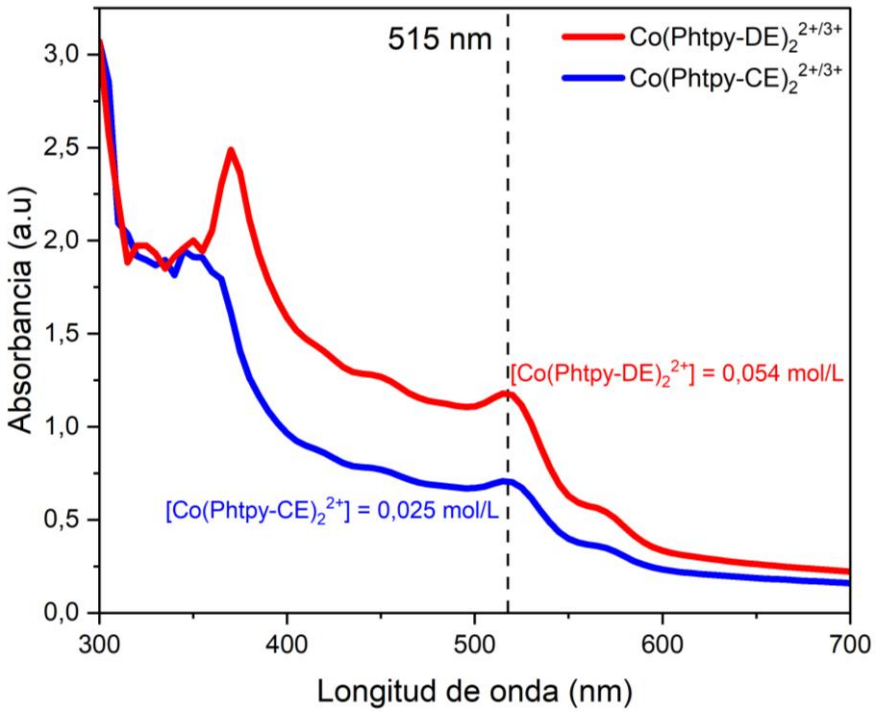


Figura 2. 38. Espectros de UV-Vis de las disoluciones saturadas de los pares redox Co(Phtpy-DE)$_2^{2+/3+}$ y Co(Phtpy-CE)$_2^{2+/3+}$ diluidas por un factor de 110.

Tabla 2. 5. Concentración de las especies de cobalto en las disoluciones saturadas de los pares redox Co(Phtpy-DE)$_2^{2+/3+}$ y Co(Phtpy-CE)$_2^{2+/3+}$. *La concentración de las especies de Co(III) se determinó suponiendo una relación de concentraciones de Co(II):Co(III) de 1:0.17.

Par redox	Concentración de especie de cobalto (mol/L)	
	Co^{2+}	Co^{3+}*
Co(Phtpy-DE)$_2$	0.054	0.0093
Co(Phtpy-CE)$_2$	0.025	0.0043

e) Estudio de los pares redox de cobalto por medio de celdas simétricas

Antes de evaluar el desempeño de los pares redox en las DSSC, se estudiaron estas disoluciones por medio de celdas simétricas o ¨dummy cells¨. Estas celdas electroquímicas de tipo sándwich están formadas por dos contraelectrodos recubiertas con algún catalizador como PEDOT unidas por una capa delgada de Surlyn y dentro de estas celdas se inserta una disolución electrolítica de alguna especie redox electroactiva (ver Figura 2.39)[49].

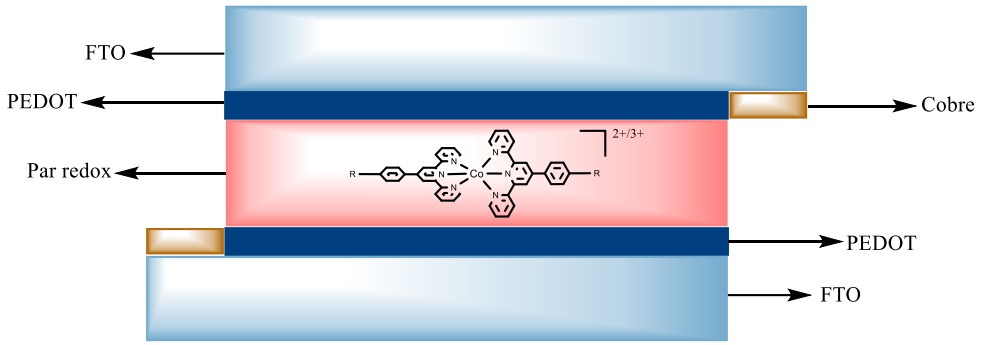


Figura 2. 39. Diagrama esquemático de una celda simétrica o ¨dummy cell¨.

Las celdas simétricas tienen amplias aplicaciones en la industria y la academia, pero en el campo de los dispositivos fotovoltaicos y la electroquímica, se han utilizado ampliamente para estudiar la cinética de procesos relacionados a transferencia de electrones de los contraelectrodos o el par redox. Para estudiar a mayor profundidad los procesos intrínsecos de los pares redox preparados, se ensamblaron celdas simétricas con las disoluciones de dichos pares redox para estudiar los procesos de transferencia de carga y la difusión electroquímica que presentan estas disoluciones[49].

Una vez preparadas las celdas simétricas con los pares redox, se realizaron curvas de corriente-potencial por medio de voltametrías cíclicas y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.40. La forma de las curvas de corriente-potencial obtenidas es simétrica debido a que se utilizan dos electrodos iguales, por lo cual la respuesta de la corriente va a ser igual a potenciales positivos o negativos.

Este tipo de curvas brindan mucha información relacionada a como varia la corriente en función del sobrepotencial. En la zona media de la curva, la corriente está regida

principalmente por transferencia de carga entre las especies del par redox; en esta región la corriente está definida por la ecuación de Butler-Volmer (ver ecuación 12). A partir de esta ecuación se puede obtener un parámetro importante llamado la corriente de intercambio (J_0); este parámetro brinda información relacionada a la rapidez de la reacción redox que ocurre en el electrodo y la reversibilidad de este proceso. También se relaciona con el equilibrio dinámico que presentan la especie oxidada y reducida del par redox y la rapidez con la que se transfieren electrones entre sí[46].

La ecuación de Butler-Volmer se puede simplificar de modo que la corriente de intercambio es equivalente a la ecuación 10; donde R es la constante del gas ideal, F es la constante de Faraday, T es la temperatura, n es el número de electrones transferidos en la reacción (n=1) y R_{CT} es la resistencia a la transferencia de carga entre las especies electroactivas. Para las celdas solares, es deseable que la *J*o sea lo más alta posible, ya que esto significaría que el par redox presentaría procesos cinéticos de transferencia de electrones sumamente rápidos[46].

$$J = J_o \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_a F\eta}{RT}\right)\right] \quad (12)$$

$$J_0 = \frac{RT}{nFR_{CT}} \quad (13)$$

Por otro lado, a medida que el sobrepotencial incrementa, la cantidad de especies electroactivas en la interfaz del electrodo disminuye y la corriente no incrementa gradualmente, por lo cual la corriente se ve limitada por las especies que pueden difundirse desde la disolución hasta el electrodo. Cuando esto ocurre, la corriente se ¨aplana¨ en el gráfico y a partir de esos valores de sobrepotencial la corriente está controlada por la difusión de las especies electroactivas. El valor de corriente a partir del que ocurre este ¨aplanamiento¨ del gráfico se conoce como corriente limitante (J_{lim}) y este parámetro es importante porque permite calcular el coeficiente de difusión global del par redox. La corriente limitante está definida por la ecuación 14, en donde n es el número de electrones transferidos (n=1), F la constante de Faraday, C es la concentración de la

especie electroactiva limitante de la difusión (especies de menor concentración, en este caso especies de Co^{3+}), *l* es el grosor de la capa de Surlyn (~30 μm) y D es el coeficiente de difusión[46,49].

$$J_{lim} = \frac{2nFCD}{l} \quad (14)$$

En la Figura 2.40, se puede observar que la referencia presenta la mayor corriente limitante de todos los pares redox estudiados debido a que este presenta una concentración de $Co(Bpy)_3^{3+}$ mucho mayor. A pesar de tener una concentración de Co(III) casi seis veces menor a la referencia, se puede observar que el par $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presenta una corriente limitante bastante alta de casi 11 mA/cm^2. Por otro lado, $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ a menor concentración y los pares derivados de ácidos biliares presentaron corrientes limitantes considerablemente más bajas en comparación a $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$.

A partir de los valores de corriente limitante obtenidos, se obtuvo el coeficiente de difusión de los pares redox. En la tabla 2.6 se puede observar que la referencia presenta un coeficiente de difusión de $4.78x10^{-6}$ cm^2/s, que concuerda con lo reportado en la literatura para condiciones experimentales similares. Por otro lado, se determinó que el par $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presenta un coeficiente de difusión mayor en un orden de magnitud de $1.40x10^{-5}$ cm^2/s. Es posible que este incremento en la difusión se deba a la geometría molecular de los complejos, ya que el $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ presenta una estructura con cierto carácter esférico, mientras que $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presenta una estructura cilíndrica o tipo ¨varilla¨. Si el $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ se mueve de forma longitudinal a través del disolvente, este va a presentar menor resistencia de movimiento en comparación al $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$. Una analogía apropiada sería comparar la velocidad de una bala cilíndrica con la de un proyectil esférico, ya que el proyectil cilíndrico suele viajar a velocidades mayores debido a que su composición balística presenta menos resistencia al moverse por el aire. También se observa que $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ a concentración más baja, presenta un coeficiente de difusión muy cercano a la referencia, lo que demuestra que a las concentraciones de este estudio, $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ es el par redox más apropiado para las DSSC (ver tabla 2.6).

Con respecto a los pares derivados de ácidos biliares, estos mostraron coeficientes de difusión cercanos al $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ a concentración baja. Esto es bastante inusual, ya que se esperaría que los pares derivados de ácidos biliares presenten coeficientes más bajos debido a su gran tamaño. Sin embargo, el hecho de que se hayan obtenido corrientes limitante muy similares al $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ a pesar de que la concentración de especies electroactivas disueltas es mucho menor, sugiere que los resultados calculados de difusión sí tienen sentido. Es importante recalcar que la concentración de las especies de Co(III) en estos pares es menor en comparación a los demás pares redox estudiados, por lo cual es muy probable que los valores reales de estos coeficientes de difusión sean considerablemente menores. Las concentraciones de Co(III) utilizadas para el cálculo de estos coeficientes son las que se muestran en la tabla 2.5.

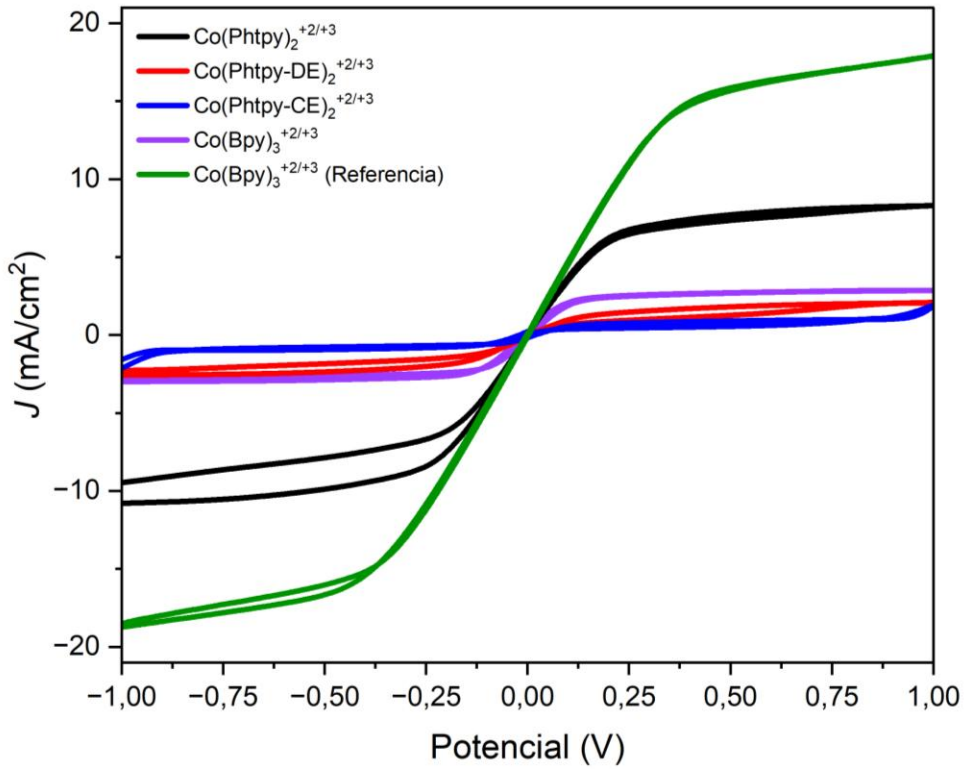


Figura 2. 40. Curvas de corriente-potencial de las celdas simétricas con los pares redox de cobalto.

Para poder determinar los valores de corriente de intercambio, se aplicó el logaritmo en base 10 a la corriente de las curvas de la Figura 2.40 para obtener gráficos similares a las curvas de polarización de Tafel. Con estos gráficos, se puede obtener *Jo* a partir del

intercepto cuando el potencial es igual a cero (ver Figura 2.41); en la tabla 2.6 se muestran los valores de *Jo* obtenidos. Se puede observar que la referencia presenta el *Jo* más alto con un valor de 1.88 mA/cm^2, mientras que Co(Phtpy)$_2^{2+/3+}$ presenta un valor muy cercano de 1.55 mA/cm^2, lo que indica que ambos pares presentan velocidades de transferencia de electrones con el contraelectrodo similares.

Los pares derivados de ácidos biliares presentaron valores más bajos entre 0.35-0.48 mA/cm^2, debido a que el volumen de estas especies complica la transferencia de electrones con el electrodo y por ende este proceso es más lento para estos pares. Esto indica que la especie oxidada de estos pares redox no se va a regenerar tan rápido, lo que podría afectar a la eficiencia de las celdas solares.

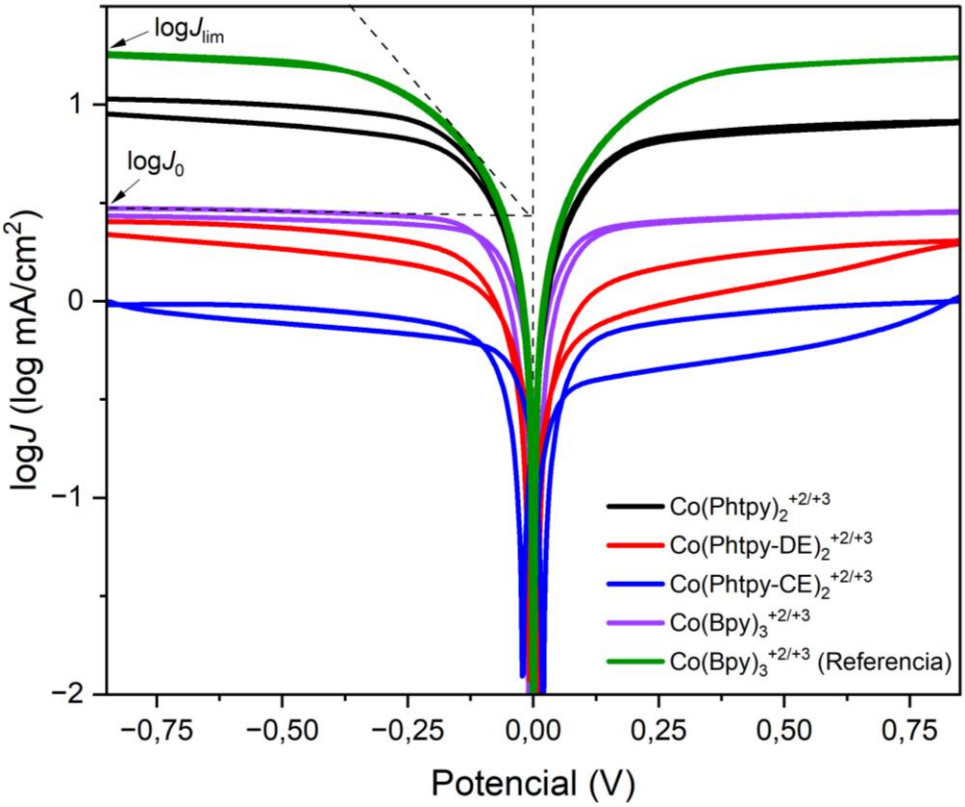


Figura 2. 41. Logaritmo de la densidad de corriente vs potencial de las celdas simétricas con los pares redox de cobalto.

A partir de los valores de *Jo* obtenidos, se calcularon las resistencias de transferencia de carga de los pares redox y los resultados se muestran en la tabla 2.6. Estos valores de resistencia representan la facilidad con la cual las especies electroactivas pueden

transferir electrones con el contra-electrodo, pero más allá de eso representa con que tanta facilidad las especies electroactivas se pueden transformar en su forma oxidada o reducida. En la tabla se puede observar que la corriente de intercambio es inversamente proporcional a la resistencia de transferencia de carga, por lo cual es deseable que esta resistencia sea lo más baja posible. La referencia y $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presentan los valores de R_{CT} más bajos del estudio, mientras que los pares derivados de ácidos biliares presentan valores considerablemente más altos debido a su voluminosidad. Cabe destacar que $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ presenta una resistencia mucho mayor que $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$, lo que confirma una vez más la posible formación de agregados supramoleculares para este par derivado del ácido cólico. Esto debido a que la transferencia de electrones con el contra-electrodo sería mucho más rápida si la molécula se encontrara como un monómero y no como un agregado[49].

Tabla 2. 6. Resumen de los resultados de caracterización obtenidos de las celdas simétricas por medio del logaritmo de densidad de corriente vs potencial y por impedancia electroquímica. Valores de R_{CT} obtenidos a partir de Jo.

Par redox	J_{lim} (mA/cm^2)	J_0 (mA/cm^2)	D (cm^2/s)	R_{CT} (Ω/cm2)
$Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$	10,80	1,55	$1,40x10^{-5}$	16,6
$Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$	2,58	0,48	$4,34x10^{-6}$	53,1
$Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$	0,98	0,35	$3,60x10^{-6}$	92,8
$Co(Bpy)_3^{2+/3+}$	2,98	0,88	$3,86x10^{-6}$	29,1
$Co\ (Bpy)_3^{2+/3+}$ (Referencia)	18,44	1,88	$4,78x10^{-6}$	13,7

Para estudiar a mayor profundidad la resistencia de transferencia de carga y la difusión de los pares redox, se realizó espectroscopía de impedancia electroquímica de las celdas simétricas a un potencial de 0 V. En la Figura 2.42 se muestran los gráficos de Nyquist para las celdas con los distintos pares redox estudiados. Se puede observar que todos los gráficos presentan dos semicírculos; un modelo de circuito equivalente apropiado es el que se muestra en la Figura 2.42, en donde la impedancia del sistema puede generarse

por la resistencia de transferencia de carga y la resistencia a la difusión dada por la impedancia de Warburg (Z_W). El primer semicírculo que se observa corresponde a la R_{CT}, mientras que el segundo corresponde a Z_W [49].

Se puede apreciar que los valores de R_{CT} calculados a partir de *Jo* concuerdan con el tamaño del primer semicírculo en los gráficos de Nyquist. La referencia y $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presentaron los valores de R_{CT} más bajos y estos pares presentan los semicírculos relacionados a la transferencia de carga más pequeños. Los pares derivados de ácidos biliares presentaron los valores de R_{CT} más altos y se puede ver que $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ presentan los primeros semicírculos más grandes de todos los pares estudiados (ver Figura 2.42).

La impedancia de Warburg puede servir para estudiar que tanta facilidad presentan los pares redox para difundirse hacia los electrodos. Un valor grande de Z_W indica que el par redox presenta limitaciones de difusión, por lo cual es deseable que Z_W sea lo más bajo posible[49]. El tamaño del segundo semicírculo concuerda con los coeficientes de difusión observados en la tabla 2.6, ya que $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ y la referencia presentan los semicírculos más pequeños (valores de Z_W bajos) y estos pares presentaron los coeficientes de difusión más altos. Por otro lado, $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ presenta el semicírculo más grande de todos (Z_w) más alto y este par redox presentó el coeficiente de difusión más bajo (ver Figura 2.42).

Adicionalmente, en la tabla 2.6 se observó que $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ presentó un coeficiente de difusión ligeramente mayor a $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$. En principio estos resultados parecían no tener sentido, pero en los gráficos de Nyquist se puede apreciar que la Z_W de estos pares concuerda con los coeficientes de difusión obtenidos, ya que el segundo semicírculo de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ es más pequeño que el de $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ (ver Figura 2.42).

Los resultados obtenidos mostraron que $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presenta un comportamiento más apropiado y deseable para las DSSC que el $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$. También mostraron que los pares derivados de ácidos biliares presentan ciertas limitaciones de difusión y cinéticas en comparación a $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$.

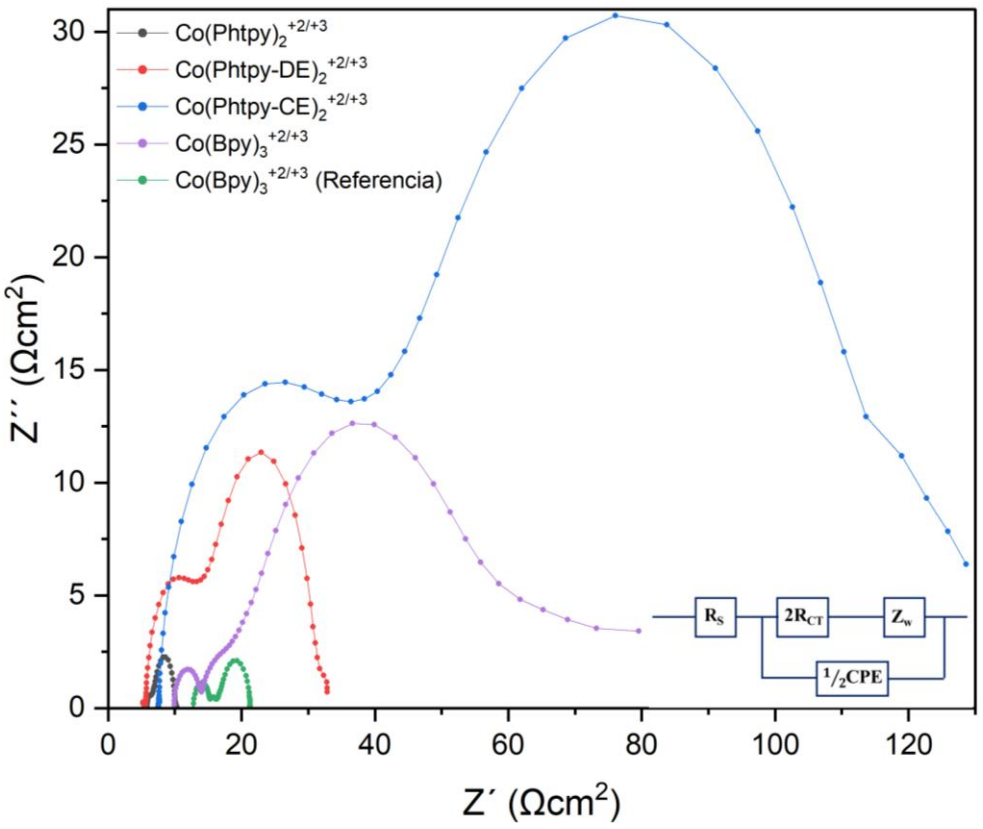


Figura 2. 42. Espectros de impedancia electroquímica de las celdas simétricas con los pares redox de cobalto a un potencial de 0 V. Modelo de circuito equivalente tomado de referencia[16].

4. Aplicación de los pares redox en las celdas solares

Después de haber estudiado el comportamiento electroquímico completo de los complejos de cobalto, se ensamblaron las celdas solares con los distintos pares redox para determinar su eficiencia y desempeño. Para esto, se usaron las mismas disoluciones utilizadas para las celdas simétricas con las mismas concentraciones.

Para este estudio, se decidió utilizar una vez más como fotosensibilizador el colorante orgánico Y123 (0.1 mmol/L) debido a su alta eficiencia en este tipo de celdas y se utilizó ácido quenodesoxicólico como coadsorbente (1 mmol/L). Para los contraelectrodos, se utilizó vidrio con FTO recubiertos con PEDOT por medio de electropolimerización. Se

realizaron 6 celdas para los pares redox de cobalto obtenidos por medio de la oxidación in-situ con $NOBF_4$ y 5 celdas para la referencia. En el apéndice 1 se detalla el procedimiento experimental para el ensamblaje y medición de las celdas solares.

Primeramente, se midieron las celdas con los distintos pares redox bajo condiciones AM1.5G utilizando un poder de entrada de 100 mW cm^{-2} (1 sol). En la Figura 2.43 se pueden observar las curvas de corriente-potencial obtenidas de los mejores dispositivos de los distintos pares redox estudiados. Se puede apreciar que todos los dispositivos presentan un comportamiento propio de una celda solar y debido a la forma de las curvas, se puede ver que todas presentan un factor de relleno bastante apropiado (mayor al 70%). También se observa que la referencia presenta la mayor densidad de corriente, esto era esperable ya que esta condición presenta una mayor concentración de las especies de cobalto, por lo cual los procesos de transferencia de electrones mediados por este par redox ocurren con mayor rapidez.

Adicionalmente, se observa que a la misma concentración, el par redox $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presenta una densidad de corriente muy cercana a la generada por $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$. El par redox $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ presenta un potencial de circuito abierto ligeramente más alto pero $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ tiene un factor de relleno mayor, de modo que ambos pares redox generan la misma eficiencia de conversión de energía (ver Figura 2.43 y Tabla 2.7).

También se puede observar que las celdas con pares redox de cobalto derivados de ácidos biliares presentaron un comportamiento propio de un dispositivo fotovoltaico funcional y eficiente. Como era de esperarse, $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ presentaron densidades de corriente cercanas a 2 mA/cm^2 que son relativamente bajas en comparación a los otros pares redox estudiados. Esto se debe a las limitaciones de difusión electroquímica que presentan estas moléculas. Estos problemas de difusión hacen que las especies de Co(II) no puedan regenerar con suficiente rapidez las moléculas de colorante oxidado y esto implica que la cantidad de electrones que pueden ser inyectados al semiconductor se ve considerablemente disminuida. Por otro lado, el potencial de circuito abierto de estos dispositivos se encuentra relativamente cercano al potencial de $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ y también presentan factores de relleno iguales o ligeramente superiores

a las celdas con $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$. La eficiencia de conversión de energía de las celdas con estos pares redox es cercana al 1%. (ver Figura 2.43 y Tabla 2.7).

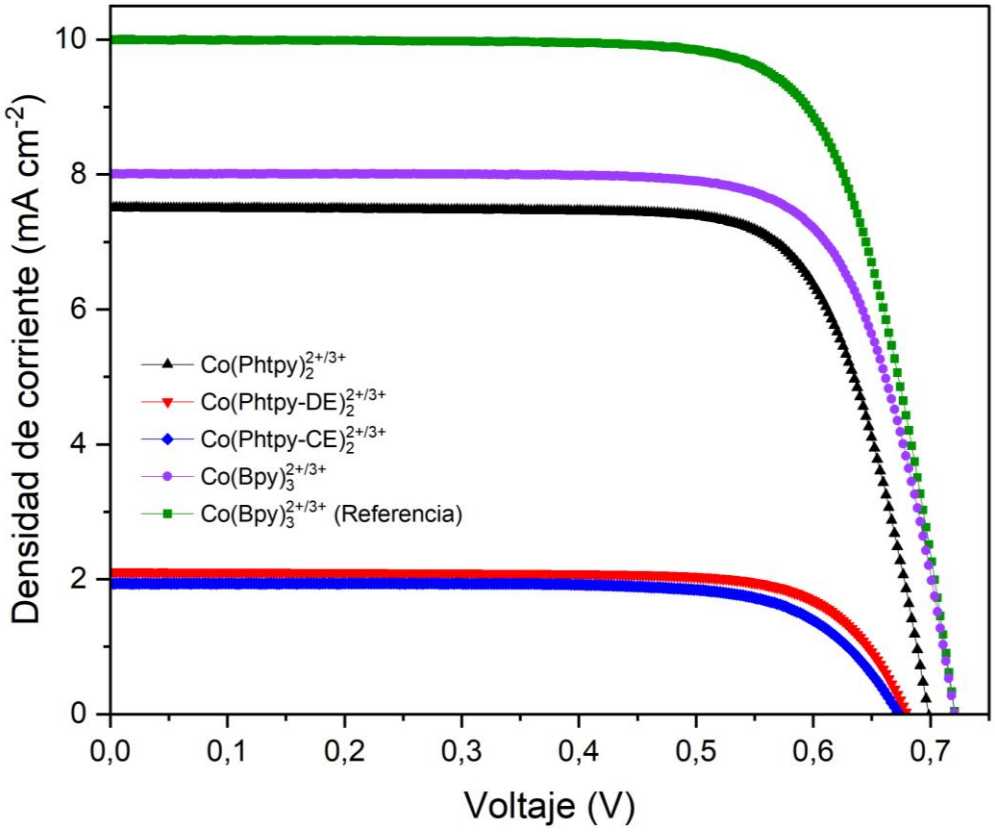


Figura 2. 43. Curvas de corriente-potencial de los mejores dispositivos de los pares redox estudiados con Y123 como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 100 mW cm^{-2} (1 sol) de iluminación AM1.5G.

Posteriormente, se midieron los mismos dispositivos a una intensidad luminosa y poder de entrada menor de 50 mW/cm^2 (0.5 soles). En la Figura 2.44 se observa las curvas de corriente-potencial de las celdas medidas a esta intensidad luminosa y sorprendentemente, se puede apreciar que el par redox $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presentó una mayor densidad de corriente que $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ a ambas concentraciones. A pesar de presentar una concentración de especies Co(II/III) considerablemente menor que la referencia, este par redox presentó una eficiencia mayor ya que este par redox alcanzó una eficiencia de 4.4% mientras que la referencia alcanzó un 3.7% de eficiencia a esta intensidad luminosa. Este incremento de la eficiencia de $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ se puede atribuir a su mayor coeficiente de difusión (ver Tablas 2.4 y 2.6). También se puede observar que

a esta intensidad luminosa, las celdas con $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ a ambas concentraciones presentan una disminución del factor de relleno; mientras que los tres pares redox derivados de fenilterpiridina no presentan ninguna variación significativa para este parámetro (ver Figura 2.44 y tabla 2.7).

Adicionalmente, no se observa ninguna mejora significativa de los pares $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ a esta intensidad luminosa, ya que la eficiencia que presentaron estas celdas sigue siendo cercana a 1% (ver Figura 2.44 y tabla 2.7).

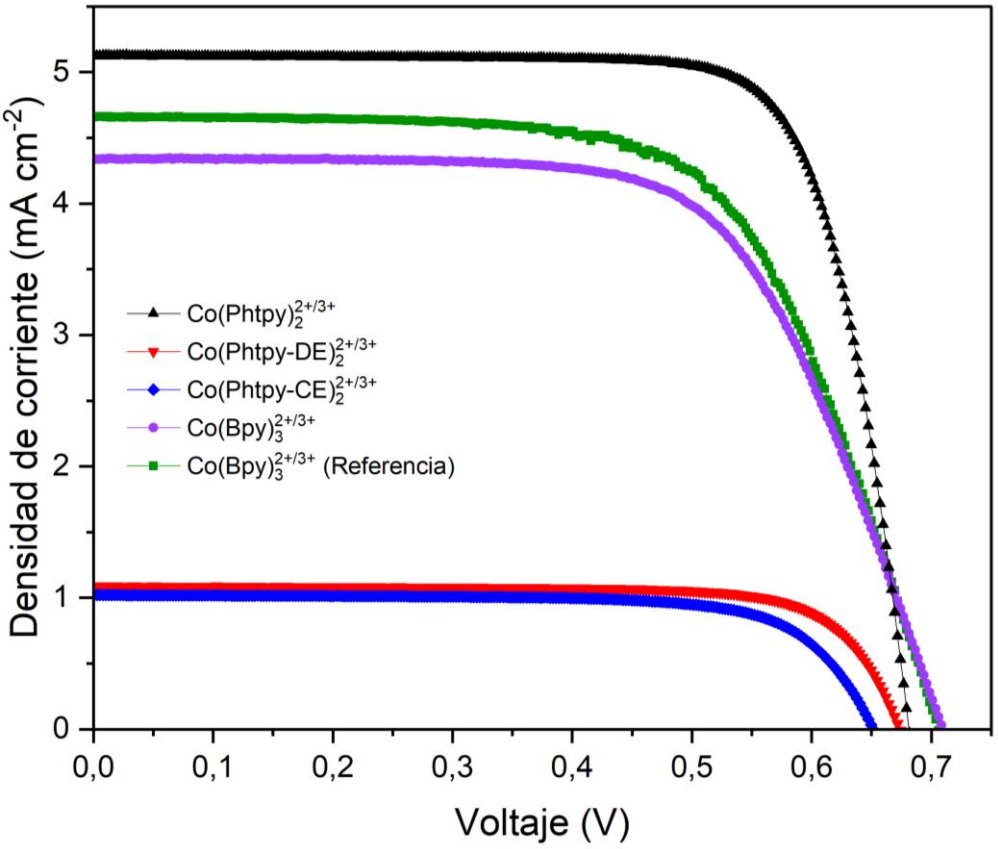


Figura 2. 44. Curvas de corriente-potencial de los mejores dispositivos de los pares redox estudiados con Y123 como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 50 mW cm^{-2} (0.5 sol) de iluminación AM1.5G.

Por último, se midieron los mismos dispositivos a una intensidad luminosa y poder de entrada más baja de 10 mW/cm^2 (0.1 soles) y los resultados obtenidos fueron sorprendentes. En la Figura 2.45 y la tabla 2.7 se puede observar claramente que la eficiencia del par redox $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ incrementó considerablemente hasta 5.6%,

mientras que la eficiencia de la referencia resultó ser 4.4%. Esta es la eficiencia más alta obtenida en todo el estudio de este capítulo y este resultado se debe a que las celdas con este par redox presentaron una corriente considerablemente mayor a todos los demás pares y porque dicho par redox presentó un factor de relleno bastante alto de 80%.

Adicionalmente, se observó que la eficiencia de los pares $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ incrementó drásticamente hasta 2.4% aproximadamente. A esta intensidad luminosa, se puede observar que los pares redox derivados de ácidos biliares presentan corrientes muy cercanas a las de los pares de $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$. La razón por la cual estos pares redox presentan mayores eficiencias a menores intensidades luminosas está relacionada a sus limitaciones de difusión electroquímica.

Al irradiar la celda con una menor intensidad lumínica, la cantidad de moléculas de colorante que se oxidan al fotoexcitarse es considerablemente más baja y por ende, se necesitan menos moléculas de par redox que se difundan hasta el semiconductor para regenerar el colorante. Debido a la limitación de difusión de los pares redox derivados de ácidos biliares, el gradiente de concentración que se moviliza al fotoánodo es bajo pero presenta suficientes moléculas de las especies de Co(II) para regenerar las moléculas de colorante eficientemente dentro de una escala de tiempo apropiada. Por este motivo la eficiencia de estos pares redox pasó de aproximadamente 1.0% a 2.4% (ver Figura 2.45).

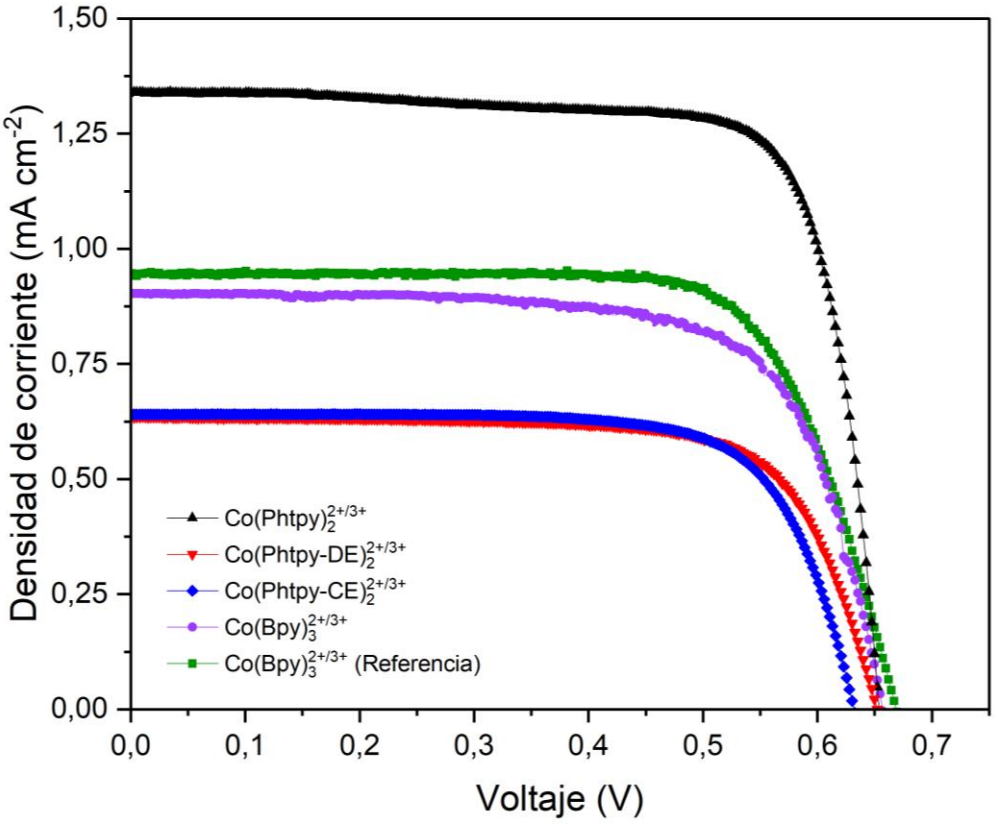


Figura 2. 45. Curvas de corriente-potencial de los mejores dispositivos de los pares redox estudiados con Y123 como colorante y PEDOT como contraelectrodo, bajo 10 mW cm^{-2} (0.1 sol) de iluminación AM1.5G.

En la siguiente tabla, se muestran todos los parámetros fotovoltaicos obtenidos para todos los pares redox estudiados a las distintas intensidades luminosas. Los resultados muestran claramente que el nuevo par redox $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ es más eficiente que el clásico par redox de $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$.

Tabla 2. 7. Promedio de los parámetros fotovoltaicos con su respectiva desviación estándar para los pares redox estudiados a distintas intensidades luminosas.

Par redox	Intensidad luminosa (sol)	J_{SC} (mA cm^{-2})	V_{OC} (mV)	FF	η (%)
$Co(Bpy)_3^{2+/3+}$	1	9 ± 2	716 ± 8	0.75 ± 0.03	4.6 ± 0.8
(Referencia)	0.5	4 ± 1	704 ± 9	0.7 ± 0.1	3.8 ± 0.4
	0.1	0.92 ± 0.07	657 ± 9	0.73 ± 0.05	4.4 ± 0.4
$Co(Bpy)_3^{2+/3+}$	1	7.7 ± 0.9	702 ± 30	0.7 ± 0.1	3.7 ± 0.8
	0.5	4.2 ± 0.2	686 ± 33	0.61 ± 0.06	3.6 ± 0.6
	0.1	0.8 ± 0.2	642 ± 95	0.7 ± 0.1	3.4 ± 0.9
$Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$	1	7.2 ± 0.5	697 ±19	0.75 ± 0.01	3.7 ± 0.2
	0.5	4.6 ± 0.8	690 ± 19	0.73 ± 0.03	4.7 ± 0.2
	0.1	1.1 ± 0.1	656 ± 26	0.8 ± 0.1	5.6 ± 0.8
$Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$	1	1.8 ± 0.2	699 ± 17	0.72 ± 0.05	0.9 ± 0.1
	0.5	0.96 ± 0.09	694 ± 19	0.75 ± 0.02	1.00 ± 0.09
	0.1	0.5 ± 0.1	672 ± 16	0.74 ± 0.03	2.4 ± 0.4
$Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$	1	1.7 ± 0.2	657 ± 35	0.70 ± 0.05	0.8 ± 0.2
	0.5	1.0 ± 0.1	647 ± 33	0.65 ± 0.08	0.9 ± 0.1
	0.1	0.5 ± 0.1	628 ± 30	0.71 ± 0.04	2.3 ± 0.6

En la Figura 2.46, se puede observar la tendencia que presentan los distintos parámetros fotovoltaicos obtenidos en este estudio en función de la intensidad luminosa irradiada sobre las celdas solares. En dicha figura se puede observar claramente que la densidad de corriente y la eficiencia de las celdas con los pares derivados de ácidos biliares no incrementa gradualmente en función de la intensidad luminosa debido a sus limitaciones de difusión. Sin embargo, se puede apreciar que a 0.1 soles, la eficiencia está muy cercana a las eficiencias de las celdas con $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$; esto sugiere que estos nuevos pares redox podrían ser utilizados en dispositivos fotovoltaicos para interiores.

También cabe destacar que $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presentó un factor de relleno considerablemente mayor $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$, lo que contribuyó directamente a su incremento de eficiencia. Es posible que esto se deba a una mayor estabilidad del par $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$, ya que el ligando que presenta este complejo es tridentado, por lo cual este compuesto de coordinación es menos lábil.

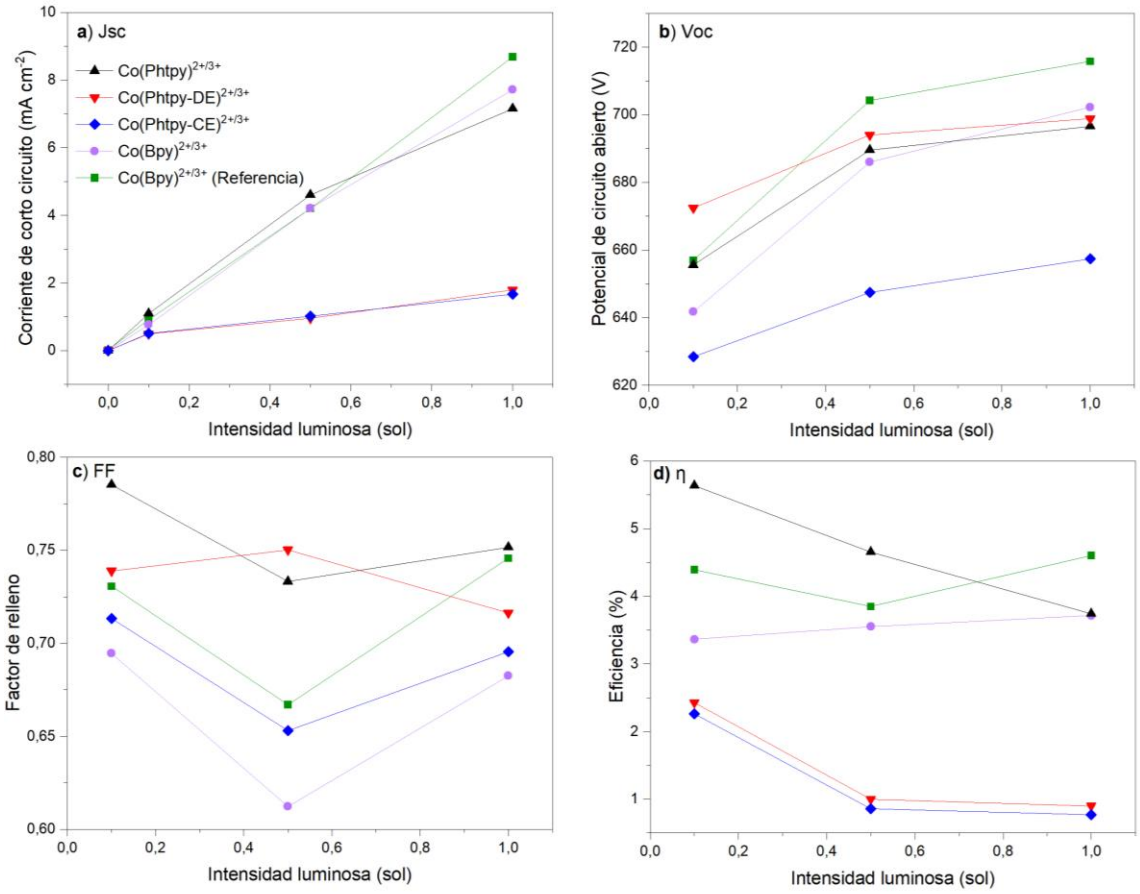


Figura 2. 46. Dependencia de los parámetros fotovoltaicos de las celdas de cobalto estudiadas en función de la intensidad luminosa. a) Densidad de corriente de corto circuito; b) Potencial de circuito abierto; c) Factor de relleno; d) Eficiencia de conversión de energía.

Para estudiar la recombinación de estos pares redox, se realizó espectroscopía de impedancia electroquímica. Las condiciones utilizadas para este estudio son exactamente las mismas que se usaron en el capítulo 1. El comportamiento de estos dispositivos no es

muy diferente al de las celdas estudiadas en el primer capítulo, por lo cual el circuito equivalente explicado previamente también aplica para este estudio (ver Figura 1.111).

En la Figura 2.47 se muestra el gráfico de Nyquist de las celdas con los distintos pares redox en condiciones oscuras. Se puede observar que $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ y $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ presentan resistencias de transferencia de carga similares, ya que el tamaño de los semicírculos es bastante parecido. También se puede observar que el par $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ presenta una resistencia de transferencia de carga mucho mayor, aproximadamente un orden de magnitud mayor. Esto indica que la presencia del ácido desoxicólico suprime efectivamente la recombinación en estos dispositivos. Por otro lado, el par $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ presentó una resistencia de transferencia de carga exageradamente alta, aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor en comparación a $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ y $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$. Esto indica claramente que este par redox es aún más eficiente suprimiendo la recombinación en la celda. Sin embargo, si bien esto es un resultado prometedor ya que la recombinación está siendo eliminada en su mayoría, no es ideal que las celdas presenten resistencias tan altas ya que esto afecta directamente su eficiencia. Un R_{CT} muy alto no solo implica que hay baja recombinación, sino que también implica que el par redox tiene dificultades regenerando el colorante fotoexcitado. Además, no es bueno que una celda presente una resistencia en serie tan alta como la que presentan las celdas con $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$, ya que esto significa que hay muchas resistencias internas dentro de la celda, lo que puede disminuir la corriente generada.

Este drástico incremento en la impedancia de $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ puede ser atribuida a la formación de estructuras supramoleculares como se había mencionado previamente, ya que una estructura considerablemente grande va a tener más complicaciones para poder interactuar con el semiconductor y las moléculas de colorante adsorbidas. Debido a estas observaciones, es posible que preparar y utilizar un par redox de cobalto con el ácido litocólico permita obtener mejores desempeños en las celdas solares, ya que la ausencia de grupos hidroxilo en su estructura disminuiría la posibilidad de formación de estructuras supramoleculares. Al mismo tiempo, esto podría aumentar significativamente su coeficiente de difusión y también es posible que aumente su solubilidad en acetonitrilo.

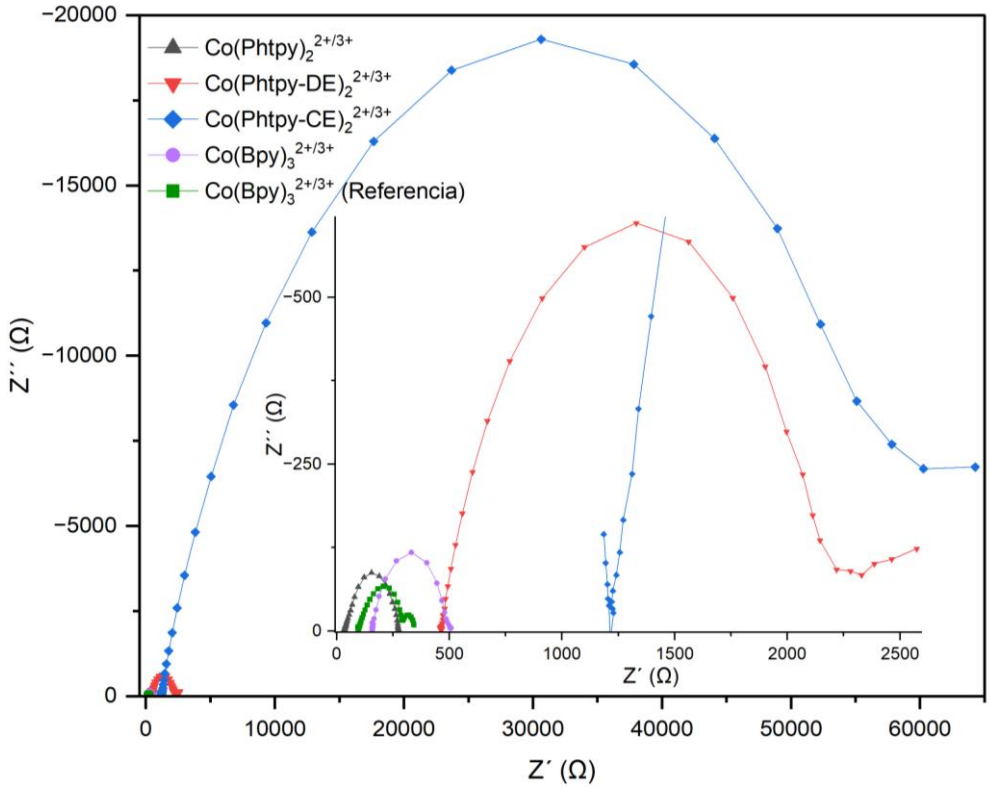


Figura 2. 47. Gráficos de Nyquist de los mejores dispositivos de los distintos pares redox estudiados a 0.73 V en condiciones oscuras obtenidos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostático.

Posteriormente, se determinó el tiempo de vida de los electrones de las distintas celdas a partir de los gráficos de Bode. Se puede observar en la Figura 2.48 que a un potencial de 0.73 V, las celdas con los pares redox sintetizados presentan un máximo a menores valores de frecuencia que $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$. Se realizaron mediciones de impedancia a potenciales cercanos al Voc de las celdas para observar la tendencia del tiempo de vida de electrón a distintos potenciales y los resultados se muestran en la Figura 2.49. Tal como se esperaba, se puede apreciar que $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ presentan los mayores tiempos de vida de electrón debido a que suprimen en mayor medida la recombinación.

Además se observa que $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presenta mayores tiempos de vida de electrón que el $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$; esto sugiere que a pesar de que no se observó ninguna diferencia significativa en el gráfico de Nyquist, el par $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presenta una menor

susceptibilidad a la recombinación (ver Figura 2.49). Es posible que esto se deba a la geometría molecular de los compuestos, ya que el $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ al tener una forma más ¨esférica¨ podría difundirse con más facilidad al semiconductor en comparación al $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ que presenta una forma ¨cilíndrica o tipo varilla¨.

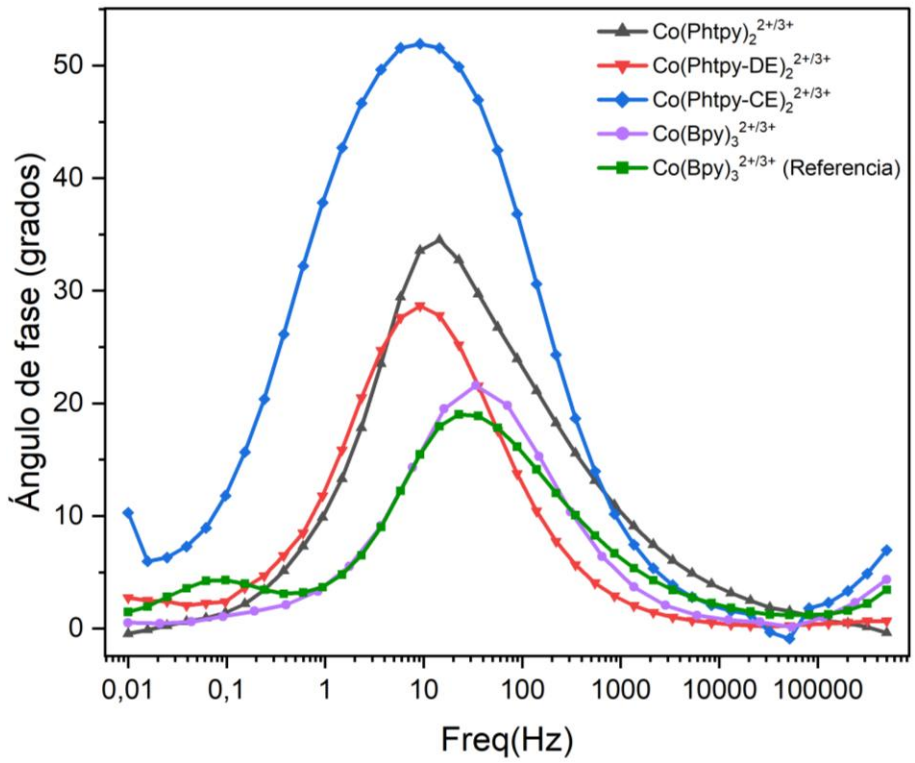


Figura 2. 48. Gráficos de Bode de los mejores dispositivos de los distintos pares redox estudiados a 0.73 V en condiciones oscuras obtenidos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostático.

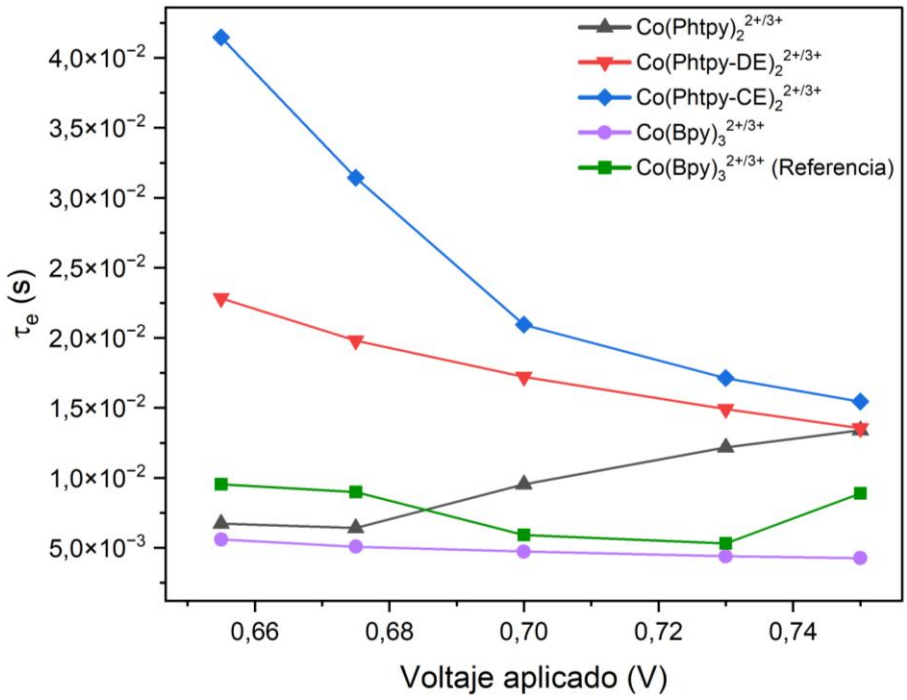


Figura 2. 49. Tiempo de vida de los electrones en función del potencial aplicado de los mejores dispositivos con los distintos pares redox estudiados obtenido a partir de los gráficos de Bode en condiciones oscuras.

Adicionalmente, se realizaron los mismos estudios de impedancia electroquímica bajo condiciones de iluminación, por lo cual se realizaron las mediciones bajo irradiación constante de luz solar simulada con una intensidad luminosa de 100 mW/cm^2 o 1 sol. En la Figura 2.50 se muestran los gráficos de Nyquist obtenidos y se puede observar que bajo estas condiciones, los pares redox sintetizados presentan mayor resistencia a la recombinación que Co(Bpy)$_3^{2+/3+}$. Se puede apreciar que Co(Phtpy-DE)$_2^{2+/3+}$ presenta una mayor resistencia de transferencia de carga que Co(Phtpy)$_2^{2+/3+}$, lo que indica un incremento en la supresión de la recombinación, tal como se observó previamente bajo condiciones oscuras.

Por otro lado, en este caso se observa algo muy extraño para Co(Phtpy-CE)$_2^{2+/3+}$, ya que este par redox presentó una resistencia de transferencia de carga muy similar a la de Co(Phtpy)$_2^{2+/3+}$. Esto no concuerda con lo observado bajo condiciones oscuras, ya que el par redox derivado del ácido cólico presentó una resistencia muy elevada. No hubo ningún problema aparente con la celda utilizada durante la realización del experimento

ni con el potenciostato utilizado, por lo cual se desconoce el motivo de este comportamiento observado. Es probable que esto se deba a algún fenómeno molecular intrínseco de la interacción del par redox con el semiconductor, pero esto no se debe a ningún problema de la celda o el par redox porque los gráficos de Bode de este dispositivo a distintos potenciales muestran un comportamiento completamente normal (ver Figura A2.2.3).

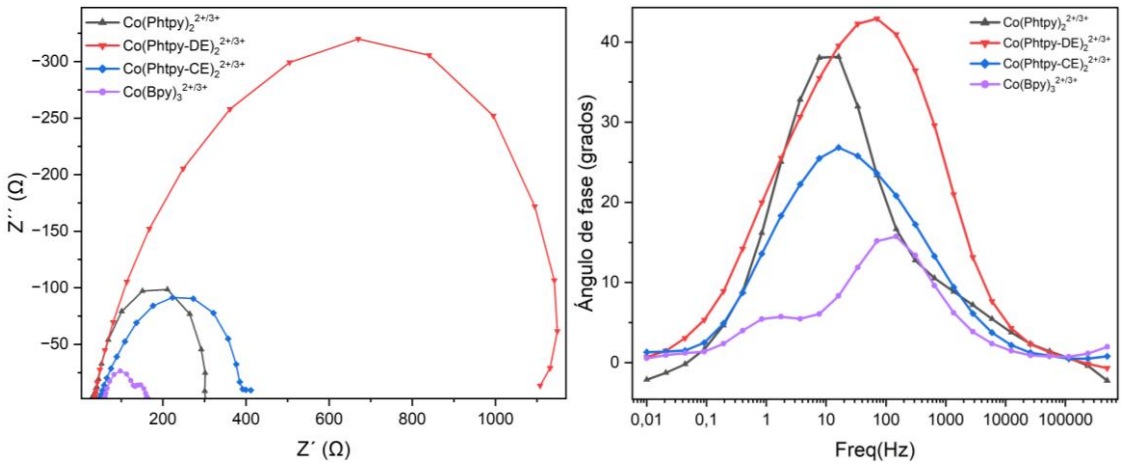


Figura 2. 50. Gráficos de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) de los mejores dispositivos de los distintos pares redox estudiados a 0.73 V bajo 1 sol de iluminación.

También se calculó el tiempo de vida de los electrones bajo condiciones de iluminación a partir de los gráficos de Bode a potenciales cercanos al Voc y los resultados obtenidos se muestran en la Figura2.51. Se puede observar que todos los pares redox sintetizados son menos susceptibles a la recombinación que Co(Bpy)$_3^{2+/3+}$, ya que los tiempos de vida de electrón de las celdas con estos pares redox fueron considerablemente mayores.

Curiosamente, se puede apreciar que bajo condiciones de iluminación, las celdas con Co(Phtpy)$_2^{2+/3+}$ presentaron un mayor tiempo de vida de electrón que los pares derivados de ácidos biliares. Esto se debe a que cuando la celda está siendo irradiada, el colorante está inyectando electrones al óxido de titanio; lo que genera una acumulación de portadores de carga mientras se realiza la medición de impedancia. Si estos electrones no se movilizan al contraelectrodo o no son recibidos por el par redox por medio de recombinación dentro de una escala de tiempo apropiada, los electrones se pueden disipar a lo largo del semiconductor pasando a niveles de menor energía dentro de la banda de

conducción del TiO_2 o relajándose por medio de procesos no radiativos. En otras palabras, el tiempo de vida de los electrones se ve comprometido si estos permanecen acumulados en el semiconductor. En el caso de los pares redox derivados de ácidos biliares, como estos presentan tamaños muy grandes y no son susceptibles a la recombinación, no interactúan con tanta facilidad con el semiconductor. Debido a esto, los electrones permanecen acumulados en el óxido de titanio y eventualmente se disipan a través de este material, lo que reduce el tiempo de vida de los electrones en comparación al $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ bajo estas condiciones[50,51].

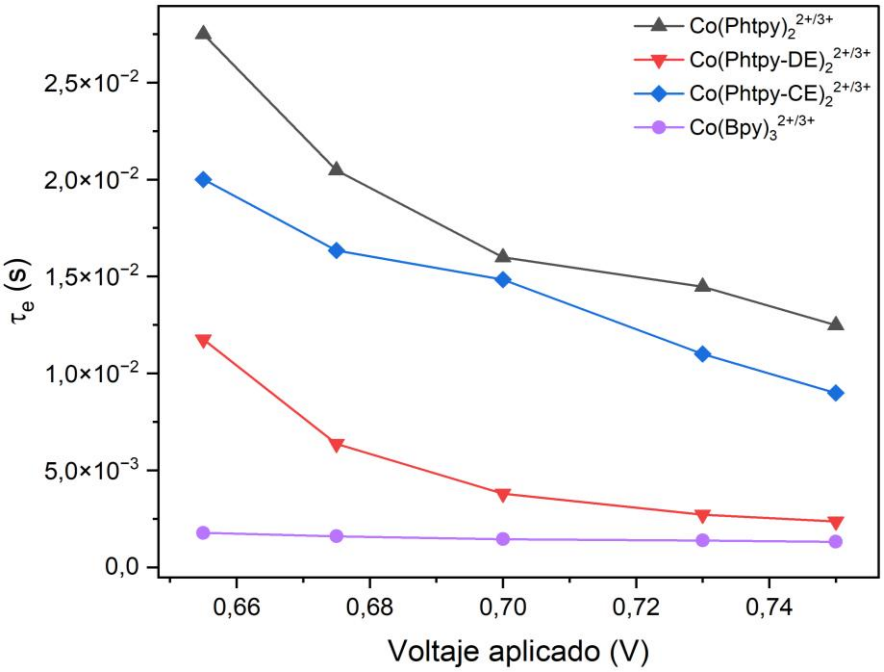


Figura 2. 51. Tiempo de vida de los electrones en función del potencial aplicado de los mejores dispositivos con los distintos pares redox estudiados obtenido a partir de los gráficos de Bode bajo 1 sol de iluminación.

Los resultados mostrados en este estudio demostraron que los ácidos biliares no solamente pueden suprimir la recombinación cuando actúan como coadsorbentes, ya que la inserción de estos compuestos en la estructura de los pares redox también es efectiva para eliminar este efecto no deseado en las celdas solares. En el futuro, se podrían desarrollar nuevos pares redox derivados de ácidos biliares con modificaciones estructurales que permitan solucionar las limitaciones de difusión y solubilidad observadas en este estudio.

2.3. Conclusiones

En este estudio, se desarrollaron exitosamente los primeros pares redox de cobalto derivados de ácidos biliares como alternativa para la supresión efectiva de la recombinación. Los ligandos fenilterpiridínicos derivados del ácido cólico y desoxicólico sintetizados en el capítulo 1, fueron utilizados para formar complejos de cobalto(II), $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+}$ y Co la posterior preparación de pares redox. También se sintetizó un complejo de Co(II) con un ligando fenilterpiridínico sencillo para poder comparar el efecto de la presencia del ácido biliar en la estructura del complejo de cobalto. Los compuestos de cobalto(II) fueron sintetizados exitosamente con buenos porcentajes de rendimiento y excelente pureza.

Los compuestos sintetizados presentaron propiedades optoelectrónicas y electroquímicas apropiadas, ya que dichos complejos presentaron bandas de absorción en el rango visible de baja intensidad y procesos redox completamente reversibles. A partir de la ecuación de Randles-Sevcik, se determinó los coeficientes de difusión de las especies electroactivas; los pares derivados de ácidos biliares presentaron coeficientes de difusión más bajos que $Co(Phtpy)_2^{2+}$ debido a su gran tamaño. También se observó que $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+}$ presenta limitaciones de difusión considerables debido a la formación de agregados supramoleculares en disolución orgánica. Los complejos sintetizados presentaron potenciales redox similares al $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$.

Los pares redox fueron preparados a partir de los complejos de Co(II) por medio de la oxidación in-situ con el tetrafluoroborato de nitrosilo. Los pares redox se prepararon en concentraciones más bajas en comparación a la referencia debido a que los pares derivados de ácidos biliares tendrían una menor solubilidad debido a su tamaño. Aun así, $Co(Phpty\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phpty\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ no se disolvieron en su totalidad y para todas las pruebas se utilizó las disoluciones saturadas.

Se realizaron celdas simétricas con los pares redox preparados para estudiar las propiedades de transferencia de electrones y difusión de estas mezclas. Los resultados demostraron que a pesar de presentar una concentración más baja, el par $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$

presenta un coeficiente de difusión más alto y propiedades de transferencia de carga comparables con el $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ a concentraciones altas. Adicionalmente, estos resultados confirmaron que los pares redox derivados de ácidos biliares presentan limitaciones de difusión.

Posteriormente, se estudió el desempeño de los pares redox en las DSSC. A 1 sol de intensidad luminosa, la referencia presentó la eficiencia más alta (4.6% eficiencia) debido a que presenta una mayor concentración de especies electroactivas. Sin embargo, el par $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ presentó eficiencias considerablemente superiores a la referencia a intensidades lumínicas más bajas, al punto que a 0.1 soles se obtuvo la eficiencia más alta de este estudio de 5.6%. Debido a las limitaciones de difusión de $Co(Phpty\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phpty\text{-}DE)_2^{2+/3+}$, estos pares presentaron eficiencias bajas cercanas a 1%; pero a 0.1 soles se observó que la eficiencia incrementó drásticamente a aproximadamente 2.4%. Estos resultados sugieren que estos pares redox podrían ser utilizados en dispositivos fotovoltaicos de interiores.

Para evaluar el desempeño de los pares redox en la supresión de la recombinación, se realizaron experimentos de impedancia electroquímica. Los resultados indicaron que $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ es menos susceptible a la recombinación que el par $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$. Por otro lado, se observó que la inserción de los ácidos biliares en la estructura de los pares redox incrementa drásticamente la resistencia a la recombinación, ya que las celdas con $Co(Phpty\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phpty\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ presentaron mayores resistencias de transferencia de carga y tiempos de vida de electrón.

Los resultados obtenidos demostraron que la incorporación de ácidos biliares es una forma efectiva de suprimir directamente el fenómeno de la recombinación. Sin embargo, para obtener celdas de mayores eficiencias utilizando pares redox con ácidos biliares, es necesario realizar varias modificaciones estructurales para aumentar la solubilidad y disminuir los problemas de difusión. Primeramente, no es necesario tener dos unidades de ácidos biliares en el par redox, ya que esto haría que la movilidad se vea comprometida. Debido a esto, se podrían sintetizar compuestos de coordinación heterolépticos en el cual solo uno de los ligandos tenga enlazado el ácido biliar.

En la Figura 2.52 se muestra un par redox de cobalto con un ligando hexadentado formado por dos fenilterpiridinas unidas entre sí, en donde solo hay una unidad de ácido biliar. También se propone un posible par redox de cobre muy similar al $Cu(tmby)_2^{+/2+}$, pero en este caso se modifica una de las bipiridinas para insertar únicamente un ácido biliar. Adicionalmente, para futuras investigaciones se recomienda preparar los pares redox con el ácido litocólico, ya que la ausencia de grupos hidroxilo en su estructura garantiza que no se van a formar agregados supramoleculares que comprometan su desempeño en las celdas solares.

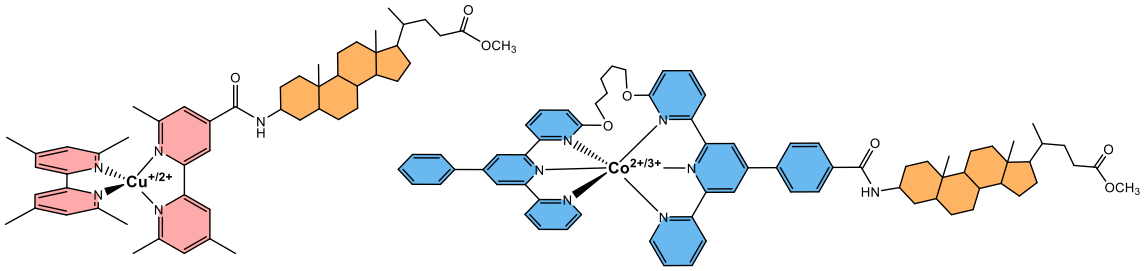


Figura 2. 52. Estructura molecular de un posible par redox de cobre (izquierda) y cobalto(derecha) derivado del ácido litocólico para futuras investigaciones en DSSC.

2.4. Referencias bibliográficas

1) Schumm, B. Carbon-Zinc Batteries. In Encyclopedia of Applied Electrochemistry; Kreysa, G., Ota, K., Savinell, R. F., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2014; pp 149–152.
2) Stojanović, M.; Flores-Diaz, N.; Ren, Y.; Vlachopoulos, N.; Pfeifer, L.; Shen, Z.; Liu, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Milić, J. V.; Hagfeldt, A. The Rise of Dye-Sensitized Solar Cells: From Molecular Photovoltaics to Emerging Solid-State Photovoltaic Technologies. *Helvetica Chimica Acta* **2021**, *104* (4), e2000230.
3) Boschloo, G. Improving the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 77.
4) Hsu, C.-Y.; Al-Salman, H. N. K.; Mahmoud, Z. H.; Ahmed, R. M.; Dawood, A. F. Improvement of the Photoelectric Dye Sensitized Solar Cell Performance Using Fe/S–TiO2 Nanoparticles as Photoanode Electrode. *Sci Rep* **2024**, *14* (1), 4931.
5) Ramadhani, D. A. K.; Sholeha, N.; Khusna, N. N.; Diantoro, M.; Afandi, A. N.; Osman, Z.; Pujiarti, H. Ag-Doped TiO2 as Photoanode for High Performance Dye Sensitized Solar Cells. *Materials Science for Energy Technologies* **2024**, *7*, 274–281.
6) Ramadhani, D. A. K.; Sholeha, N.; Khusna, N. N.; Diantoro, M.; Afandi, A. N.; Osman, Z.; Pujiarti, H. Ag-Doped TiO2 as Photoanode for High Performance Dye Sensitized Solar Cells. *Materials Science for Energy Technologies* **2024**, *7*, 274–281.
7) O´Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* **1991**, 353, 737-740.
8) Masud; Kim, H. K. Redox Shuttle-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells: Comprehensive Guidance, Recent Progress, and Future Perspective. *ACS Omega* **2023**, *8* (7), 6139–6163.
9) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1819–1826.
10) Fitzmaurice, D. J.; Frei, H. Transient Near-Infrared Spectroscopy of Visible Light Sensitized Oxidation of Iodide at Colloidal Titania. *Langmuir* **1991**, *7* (6), 1129–1137.

11) Montanari, I.; Nelson, J.; Durrant, J. R. Iodide Electron Transfer Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO $_2$ Films. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (47), 12203–12210.

12) Giribabu, L.; Bolligarla, R.; Panigrahi, M. Recent Advances of Cobalt(II/III) Redox Couples for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *The Chemical Record* **2015**, *15* (4), 760–788.

13) Hamann, T. W. The End of Iodide? Cobalt Complex Redox Shuttles in DSSCs. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (11), 3111.

14) Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, Md. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science* **2011**, *334* (6056), 629–634.

15) Zhou, H.; Ji, J.-M.; Kang, S. H.; Kim, M. S.; Lee, H. S.; Kim, C. H.; Kim, H. K. Molecular Design and Synthesis of D–π–A Structured Porphyrin Dyes with Various Acceptor Units for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (10), 2843–2852.

16) N. Flores-Diaz, H. Bahng, N. Vlachopoulos, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hagfeldt. Tandem redox system with cobalt complex and 2-azaadamante-Noxyl for fast dye regeneration and exceeding open circuit voltage 1 V. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 10998-11006.

17) Yum, J.-H.; Baranoff, E.; Kessler, F.; Moehl, T.; Ahmad, S.; Bessho, T.; Marchioro, A.; Ghadiri, E.; Moser, J.-E.; Yi, C.; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, M. A Cobalt Complex Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells with High Open-Circuit Potentials. *Nat Commun* **2012**, *3* (1), 631.

18) Burschka, J.; Kessler, F.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Co(III) Complexes as p-Dopants in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (15), 2986–2990.

19) Nusbaumer, H.; Moser, J.-E.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Co ^{II} (Dbbip) $_2$ $^{2+}$ Complex Rivals Tri-Iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (43), 10461–10464.

20) Raithel, A.; Kim, T.; Nielsen, K.; Staples, R.; Hamann, T. Low-Spin Cobalt(II) Redox Shuttle by Isocyanide Coordination. Sustainable Energy Fuels. **2020**, 4, 2497-2507.

21) Raithel, A. L.; Meador, W. E.; Kim, T.-Y.; Staples, R. J.; Delcamp, J. H.; Hamann, T. W. Molecular Switch Cobalt Redox Shuttle with a Tunable Hexadentate Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (2), 1367–1377.

22) Freitag, M.; Yang, W.; Fredin, L. A.; D'Amario, L.; Karlsson, K. M.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. Supramolecular Hemicage Cobalt Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (23), 3845–3852.

23) Srivishnu, K. S.; Prasanthkumar, S.; Giribabu, L. Cu(II / I) Redox Couples: Potential Alternatives to Traditional Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (4), 1229–1247.

24) Housecroft, C. E.; Constable, E. C. The Emergence of Copper(I)-Based Dye Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (23), 8386–8398.

25) Hattori, S.; Wada, Y.; Yanagida, S.; Fukuzumi, S. Blue Copper Model Complexes with Distorted Tetragonal Geometry Acting as Effective Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (26), 9648–9654.

26) Bai, Y.; Yu, Q.; Cai, N.; Wang, Y.; Zhang, M.; Wang, P. High-Efficiency Organic Dye-Sensitized Mesoscopic Solar Cells with a Copper Redox Shuttle. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (15), 4376.

27) Saygili, Y.; Söderberg, M.; Pellet, N.; Giordano, F.; Cao, Y.; Muñoz-García, A. B.; Zakeeruddin, S. M.; Vlachopoulos, N.; Pavone, M.; Boschloo, G.; Kavan, L.; Moser, J.-E.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Freitag, M. Copper Bipyridyl Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells with High Photovoltage. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (45), 15087–15096.

28) Rodrigues, R. R.; Lee, J. M.; Taylor, N. S.; Cheema, H.; Chen, L.; Fortenberry, R. C.; Delcamp, J. H.; Jurss, J. W. Copper-Based Redox Shuttles Supported by Preorganized Tetradentate Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (2), 343–355.

29) Michaels, H.; Benesperi, I.; Edvinsson, T.; Muñoz-Garcia, A.; Pavone, M.; Boschloo, G.; Freitag, M. Copper Complexes with Tetradentate Ligands for Enhanced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorganics* **2018**, *6* (2), 53.

30) Colombo, A.; Dragonetti, C.; Fagnani, F.; Roberto, D.; Melchiorre, F.; Biagini, P. Improving the Efficiency of Copper-Dye-Sensitized Solar Cells by Manipulating the Electrolyte Solution. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (26), 9818–9823.

31) Colombo, A.; Dragonetti, C.; Magni, M.; Roberto, D.; Demartin, F.; Caramori, S.; Bignozzi, C. A. Efficient Copper Mediators Based on Bulky Asymmetric Phenanthrolines for DSSCs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (16), 13945–13955.

32) Zhang, Z.; Chen, P.; Murakami, T. N.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. The 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy Radical: An Efficient, Iodine- Free Redox Mediator for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Funct Materials* **2008**, *18* (2), 341–346.

33) Flores-Díaz, N.; Soto-Navarro, A.; Freitag, M.; Lamoureux, G.; Pineda, L. W. Neutral Organic Redox Pairs Based on Sterically Hindered Hydroquinone/Benzoquinone Derivatives for Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy* **2018**, *167*, 76–83.

34) Hamann, T. W.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Outer-Sphere Redox Couples as Shuttles in Dye-Sensitized Solar Cells. Performance Enhancement Based on Photoelectrode Modification via Atomic Layer Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (49), 19756–19764.

35) El-Zohry, A. M.; Cong, J.; Karlsson, M.; Kloo, L.; Zietz, B. Ferrocene as a Rapid Charge Regenerator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments* **2016**, *132*, 360–368.

36) Daeneke, T.; Kwon, T.-H.; Holmes, A. B.; Duffy, N. W.; Bach, U.; Spiccia, L. High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells with Ferrocene-Based Electrolytes. *Nature Chem* **2011**, *3* (3), 211–215.

37) Wang, M.; Chamberland, N.; Breau, L.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Marsan, B.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. An Organic Redox Electrolyte to Rival Triiodide/Iodide in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nature Chem* **2010**, *2* (5), 385–389.

38) Kainat, S. F.; Hawsawi, M. B.; Mughal, E. U.; Naeem, N.; Almohyawi, A. M.; Altass, H. M.; Hussein, E. M.; Sadiq, A.; Moussa, Z.; Abd-El-Aziz, A. S.; Ahmed, S. A. Recent Developments in the Synthesis and Applications of Terpyridine-Based Metal Complexes: A Systematic Review. *RSC Adv.* **2024**, *14* (30), 21464–21537.

39) Sonia; Pandey, A. K.; Verma, I.; Mongal, B. N. Shining a Light on Co(Terpyridine)2 Complexes: Unravelling the Impact of Ligand Substitution at the 4'-Position on Optical and Electrochemical Properties through Experimental and Theoretical Investigations. *Chemical Physics Impact* **2024**, *9*, 100706.

40) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Pearson Education: Harlow, 2018.

41) Hass, K. Tanabe-Sugano Diagrams. *Libre Texts Chemistry*. Obtenido de: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Tanabe-Sugano_Diagrams.

42) Burke, K.; Wagner, L. O. DFT in a Nutshell. *Int J of Quantum Chemistry* **2013**, *113* (2), 96–101.

43) Sun, Z.-Z.; Zheng, K.-M.; Li, Q.-S.; Li, Z.-S. Rational Design of Co-Based Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells by Density Functional Theory. *RSC Adv.* **2014**, *4* (60), 31544–31551.

44) Yaghoobi Nia, N.; Farahani, P.; Sabzyan, H.; Zendehdel, M.; Oftadeh, M. A Combined Computational and Experimental Study of the [Co(Bpy)3]2+/3+ Complexes as One-Electron Outer-Sphere Redox Couples in Dye-Sensitized Solar Cell Electrolyte Media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (23), 11481.

45) Conradie, J. Jahn-Teller Distortion in Bis(Terpyridine)Nickel(III) – Elongation or Compression? *Results in Chemistry* **2023**, *6*, 101191.

46) Girault, H. H.; Parsons, M. *Analytical and Physical Electrochemistry*, 1. ed.; Fundamental sciences Chemistry; EPFL Press [u.a.]: Lausanne, 2004.

47) Kavan, L.; Yum, J.-H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Graphene Nanoplatelet Cathode for Co(III)/(II) Mediated Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2011**, *5* (11), 9171–9178.

48) Wang, Z.; Wang, L.; Zhang, Y.; Guo, J.; Li, H.; Yan, F. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Cobalt-Containing Room Temperature Ionic Liquid Redox Shuttles. *RSC Adv.* **2017**, *7* (23), 13689–13695.

49) Kavan, L.; Saygili, Y.; Freitag, M.; Zakeeruddin, S. M.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Electrochemical Properties of Cu(II/I)-Based Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta* **2017**, *227*, 194–202.

50) Gao, Y.; Zhu, J.; An, H.; Yan, P.; Huang, B.; Chen, R.; Fan, F.; Li, C. Directly Probing Charge Separation at Interface of TiO_2 Phase Junction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (7), 1419–1423.

51) Bozal-Ginesta, C.; Mesa, C. A.; Eisenschmidt, A.; Francàs, L.; Shankar, R. B.; Antón-García, D.; Warnan, J.; Willkomm, J.; Reynal, A.; Reisner, E.; Durrant, J. R. Charge Accumulation Kinetics in Multi-Redox Molecular Catalysts Immobilised on TiO_2. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (3), 946–959.

Capítulo 3

Porfirinas y porfirinatos de zinc derivados de ácidos biliares como colorantes en DSSC

3.1. Introducción

En el capítulo 1 se discutió a profundidad el funcionamiento de las DSSC y el uso de los coadsorbentes en estos dispositivos. En el capítulo 2 se estudió el rol fundamental que llevan a cabo los pares redox. En este capítulo, se va a estudiar el componente más importante de estos dispositivos fotovoltaicos que sería el colorante o el tinte.

El colorante se podría considerar como ¨el corazón de las DSSC¨, ya que este es el componente que permite que la celda pueda generar una corriente eléctrica. Los colorantes utilizados en las DSSC consisten en moléculas fotosensibilizadoras que contienen grupos cromóforos que permiten la absorción de luz. Existe una gran gamma de moléculas que pueden ser utilizados como colorantes en estos dispositivos, pero es importante que todos los fotosensibilizadores que se utilicen cumplan con los siguientes criterios: absorber luz principalmente en la región visible e infrarrojo cercano del espectro solar, presentar absortividades molares altas (valores de ε entre 10^4-10^5), tener procesos de oxidación-reducción reversibles y tener buena estabilidad[1].

Estos factores son de suma relevancia para garantizar el funcionamiento óptimo de estos componentes en las celdas solares. Es importante que la molécula absorba principalmente luz visible y radiación infrarroja cercana debido a que esta es la región de mayor intensidad en el espectro solar por lo cual es la que más se puede aprovechar. Además, la molécula debe presentar absortividades molares altas para garantizar que el proceso de transferencia electrónica hacia el dióxido de titanio sea favorable y la recombinación del colorante ocurra en menor medida, ya que una mayor absortividad molar implica que el proceso de transferencia electrónica es permitido en mayor medida. También es importante que estos presenten procesos redox reversibles para garantizar que el colorante se va a regenerar después de cada ciclo de oxidación y la celda pueda ser utilizada múltiples veces[1].

Existen dos tipos de colorantes que han sido utilizados en estas celdas solares: los colorantes inorgánicos y orgánicos.

Colorantes inorgánicos

Los colorantes inorgánicos consisten en compuestos de coordinación con metales de transición como: rutenio, osmio, cobre, níquel, entre otros. Desde que las DSSC fueron creadas en 1991, los primeros colorantes que utilizaron Grätzel y O´Regan en estos dispositivos consistieron en colorantes heterolépticos de rutenio con ligandos derivados de piridina y ligandos de campo débil como halogenuros y tiocianato[2].

A partir de estos primeros colorantes, posteriormente surgieron varios compuestos de rutenio que sirvieron como arquetipo para desarrollar nuevos fotosensibilizadores para estudiar e incrementar la eficiencia de las DSSC. Los colorantes de rutenio como el N719 y Z907 utilizaron el ácido 2,2´-bipiridin-4,4´-dicarboxílico como ligando de anclaje, ya que los grupos carboxilo se adsorben químicamente al TiO_2 y permiten de manera rápida la inyección de electrones. Adicionalmente, estos complejos presentan iones tiocianato enlazados al rutenio, ya que estos ligandos de campo débil disminuyen la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO del complejo, haciendo que sus bandas de absorción se encuentren en el rango visible. También se han utilizado ligandos de anclaje como el ácido 2,2':6',2''-terpiridin-4,4',4''-tricarboxílico en colorantes como el N749 (también conocido como ¨black dye¨) para hacer colorantes pantocrómicos, es decir, moléculas que tienen la capacidad de absorber el rango visible de la luz casi en su totalidad. Esta característica del N749 lo ha convertido en uno de los colorantes más eficientes ya que ha alcanzado eficiencias de conversión solar de 11%. Este colorante es considerablemente más eficiente que el N719, Z907 y muchos otros colorantes de rutenio debido a que al utilizar un ligando terpiridínico, el centro metálico tiene tres iones de tiocianato enlazados en vez de dos como el resto de los colorantes, lo que disminuye considerablemente la diferencia energética entre el HOMO-LUMO y lo vuelve capaz de absorber luz a mayores longitudes de onda (ver Figura 3.1)[1,3].

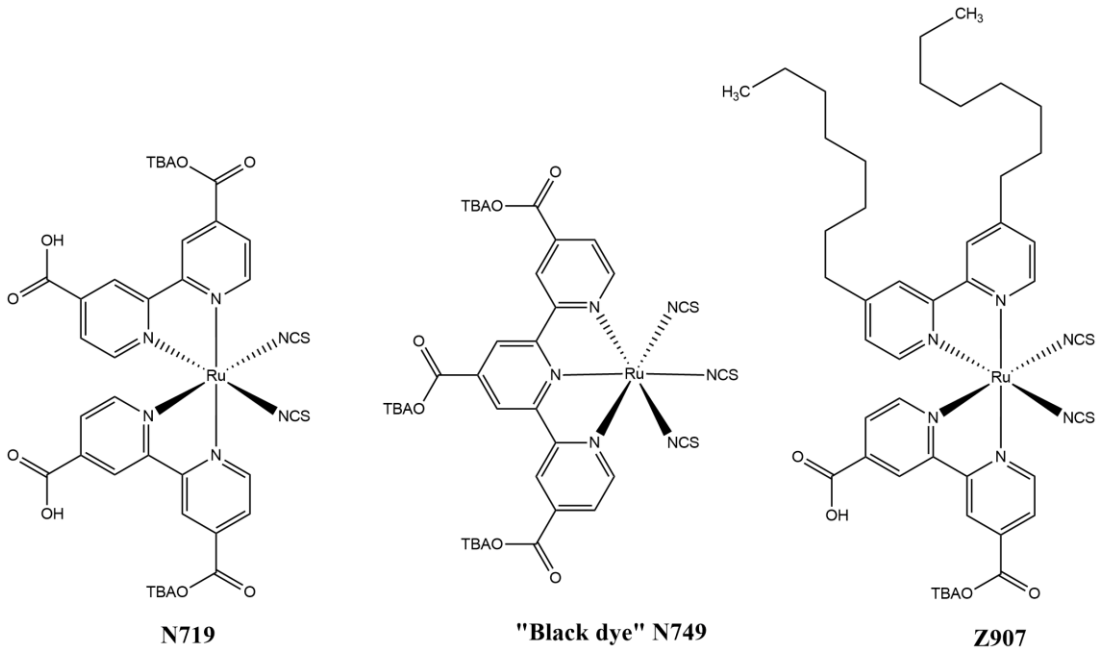


Figura 3. 1. Estructura molecular de los colorantes de rutenio: N719, N749 y Z907.

A pesar de que los colorantes de rutenio son altamente eficientes, estos presentan una serie de desventajas que son causadas por los iones tiocianato. Estos iones son ligandos monodentados son bastante lábiles, esto hace que dichos ligandos puedan ser fácilmente reemplazados por disolventes coordinantes como dimetilformamida, acetonitrilo, dimetilsulfóxido y agua. Además, los enlaces de coordinación entre el rutenio y el tiocianato se pueden romper a altas temperaturas o en presencia de condiciones fuertes, por lo cual estos colorantes de rutenio no se pueden considerar estables. Adicionalmente, las síntesis de colorantes que involucran tiocianato generalmente son muy poco eficientes debido a la baja coordinación de este ligando y sus purificaciones suelen ser muy complicadas. Los iones tiocianato además son ligandos ambidentados, por lo cual el ligando se puede coordinar tanto por el átomo de azufre como el átomo de nitrógeno, esto significa que se pueden generar isómeros no deseados[1].

Debido a estas limitaciones, los iones tiocianato fueron sustituidos por derivados piridínicos con anillos de benceno como la 2-fenilpiridina para formar colorantes ciclometalados. Estos tipos de ligandos permiten la formación de un enlace de coordinación entre el rutenio y uno de los carbonos del benceno, esto disminuye la simetría molecular del complejo lo que provoca una degeneración entre las transiciones

electrónicas tipo MLCT. Esto permite que los colorantes ciclometalados presenten bandas de absorción relativamente anchas en el rango visible de la misma forma que los iones tiocianato, pero estos ciclometalatos son mucho más estables debido a que estos ligandos fenilpiridínicos no son lábiles y se coordinan al rutenio con mayor fuerza debido al efecto quelato (ver Figura 3.2). Este cambio descontinúo por completo el uso de tiocianatos en la síntesis de nuevos colorantes de rutenio[4,5].

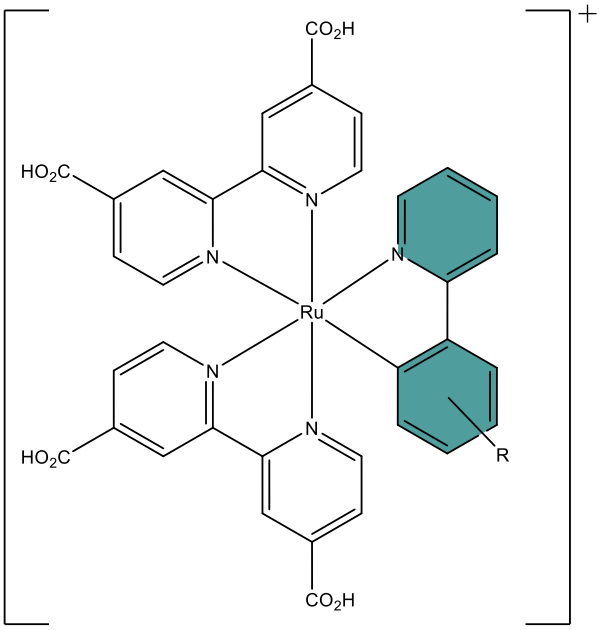


Figura 3. 2. Estructura molecular general de los colorantes ciclometalados de rutenio con derivados de 2-fenilterpiridina[4].

En este punto, los colorantes de rutenio demostraron ser altamente eficientes en las DSSC, pero los investigadores en este campo fueron capaces de mejorar aún más la eficiencia de esta familia de fotosensibilizadores por medio de la inserción de sistemas que actúan como ¨antenas moleculares¨. La inserción de estas ¨antenas¨ permite una mejor captura de la luz visible y favorece la inyección de electrones al semiconductor. Estos tipos de sistemas se conocen como ¨push-pull¨ o sistema D-π-A y son altamente eficientes para que la inyección de electrones sea más orientada hacia el TiO_2 y no haya pérdidas por relajación cuando el colorante es fotoexcitado[4].

Estos sistemas funcionan introduciendo un grupo que actúa como un donador de electrones (D) como por ejemplo: triarilaminas, carbazoles, fenotiazinas, entre otros. Este

grupo donador se encuentra enlazado a un espaciador pi (π) que tienen como función aumentar la conjugación en la molécula para incrementar la absorción de luz visible. Se ha reportado el uso de distintos tipos de espaciadores π como por ejemplo: tiofeno, politiofenos, arilos, furano, benzotiadiazol, entre otros. Al final de este sistema se encuentra enlazado un grupo aceptor de electrones que siempre sería se espera que este grupo sea el que se encuentre cercano al TiO_2. La arquitectura de estos sistemas permite que el grupo donador ¨empuje¨ los electrones hasta el grupo aceptor, debido a que el HOMO de la molécula se encuentra en el grupo donador y el LUMO se encuentra en el grupo aceptor, por lo cual los electrones se localizan mayoritariamente en el grupo aceptor cuando ocurre la fotoexcitación y la inyección de los electrones es más favorable (ver Figura 3.3)[4,6,7].

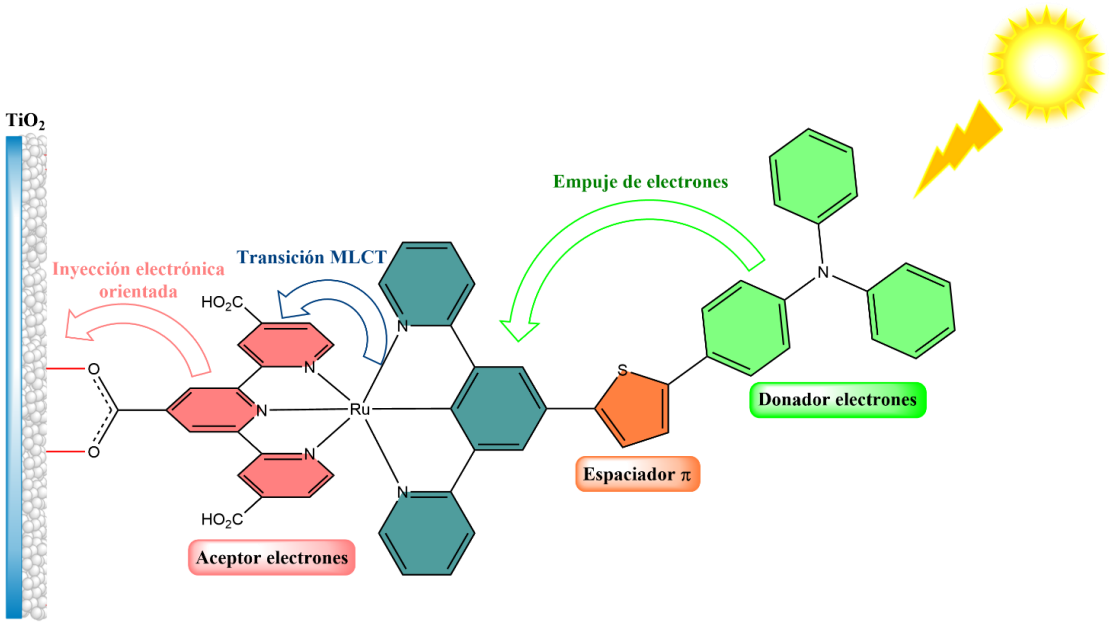


Figura 3. 3. Esquema del funcionamiento de los colorantes ciclometalados de rutenio tipo ¨push-pull¨ o D-π-A[6].

A pesar de los amplios avances y mejoras que se han desarrollado para los colorantes de rutenio, estos presentan una desventaja significativa debido a que el rutenio es un metal altamente costoso y poco abundante. El rutenio presenta una abundancia en la corteza terrestre de 0.001 ppm, lo que lo hace unos de los metales menos abundante en el planeta; esta es la razón por la cuál es uno de los metales más caros que existen, con un precio de

aproximadamente $14,000 dólares por un kilogramo de este metal. Debido a esta limitación, se ha optado por reemplazar el rutenio por otros metales que presenten propiedades similares.

Si se piensa en propiedades electrónicas similares al rutenio, una opción razonable sería sustituir este metal por el hierro ya que este se encuentra en el mismo grupo en la tabla periódica. Además, utilizar hierro es una opción viable porque este metal es el segundo más abundante en la corteza terrestre y es considerablemente más barato.

Bajo esta línea de pensamiento, se desarrollaron ciertos colorantes de hierro basados en ferroceno. El ferroceno es un compuesto organometálico de tipo ¨sandwich¨ en el cual dos anillos de ciclopentadienilo se coordinan fuertemente con un ion de hierro(II). El ferroceno es conocido por presentar procesos de oxidación y reducción de un solo electrón muy favorables y completamente reversibles, lo que indica que este colorante no tendría problemas en regenerarse cuando sea fotoexcitado[8].

La gran mayoría de los colorantes basados en ferroceno que se han desarrollado presentan procesos redox completamente reversibles. Sin embargo, estos colorantes presentan múltiples inconvenientes que se ven reflejados en las bajas eficiencias que suelen presentar en las celdas solares. La principal limitación que suelen presentar estos colorantes es que son altamente susceptibles a la recombinación una vez que los electrones son inyectados. También se ha observado que las celdas deben presentar condiciones completamente anaerobias debido a que el ion ferrocenio que se genera tras la fotoexcitación de estas moléculas ha demostrado ser inestable en presencia de oxígeno, por lo cual esta sustancia puede limitar su eficiencia. Los colorantes derivados de ferroceno suelen presentar potenciales de oxidación relativamente bajos, lo que hace que el nivel del HOMO sea relativamente alto y estos colorantes no presentan la fuerza electromotriz necesaria para poder funcionar de manera efectiva. Por otro lado, se han desarrollado colorantes a los que se ha anclado unidades de ferroceno para incrementar la conjugación o acelerar la regeneración del colorante y con este tipo de colorantes se han logrado obtener celdas solares con buenos desempeños[8-11].

Por otro lado, Wärnmark y colaboradores desarrollaron una serie de complejos octaédricos de hierro(II) con ligandos derivados de piridin-bis(imidazolio) para formar

enlaces hierro-carbono de tipo carbeno (ver Figura 3.4). Los colorantes sintetizados presentan una estructura lineal de tipo ¨varilla¨ para facilitar la inyección direccionada desde el donador de electrones hasta el aceptor o el ligando de anclaje. Este tipo de colorantes ¨push-pull¨ utilizan enlaces Fe-C con el objetivo de favorecer que el LUMO de la molécula se encuentre localizado en el grupo aceptor, así como para incrementar el rango de absorción luz visible de las moléculas. Estos colorantes presentaron buenas propiedades optoelectrónicas y electroquímicas para ser utilizados en las DSSC. Sin embargo, al estudiar estas moléculas en las celdas solares, se observó que el desempeño de estos complejos fue deficiente, ya que el mayor porcentaje de conversión de energía obtenido fue de 1.3%. Esto se debe a que las corrientes generadas por las celdas eran relativamente bajas debido a que los colorantes de hierro presentaron procesos de recombinación ultrarrápidos en escala de picosegundos. Además, se observó que estos colorantes presentan una cinética de regeneración del colorante bastante lenta, lo que afecta negativamente el desempeño de estos colorantes[12].

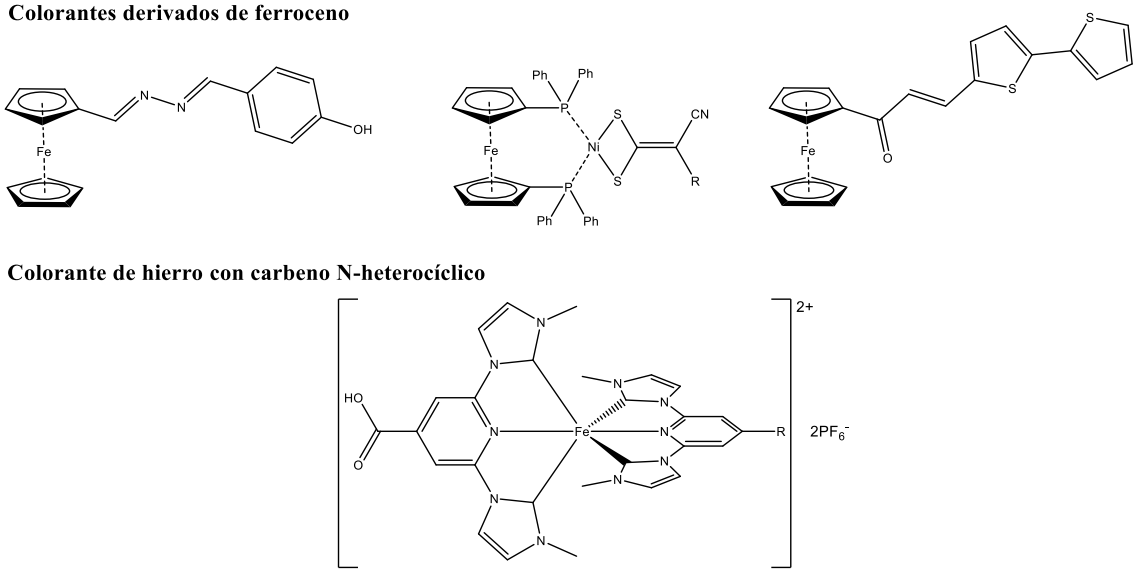


Figura 3. 4. Colorantes de hierro utilizados en DSSC reportados en la literatura[8,12].

Por otro lado, también se ha estudiado la posibilidad de reemplazar el rutenio por cobre, ya que se han desarrollado múltiples complejos bipiridínicos con el cobre(I) para su uso como colorantes en las DSSC. Esta alternativa es muy atractiva debido a la alta abundancia en la corteza terrestre y el bajo costo del cobre, así como sus excelentes propiedades electroquímicas y buenas propiedades optoelectrónicas[1,8,13].

El cobre(I) es un metal lábil, por lo cual la inserción de ligandos bipiridínicos generalmente forma inmediatamente complejos tetraédricos homolépticos. Debido a esto, se han desarrollado varios complejos de cobre con el mismo ligando bipiridínico para su uso en las DSSC, pero este tipo de colorantes han demostrado ser deficientes en estos dispositivos debido a la naturaleza electrónica de estos complejos homolépticos. Al tener el mismo ligando coordinado al centro metálico, el LUMO no se encuentra localizado exclusivamente sobre el ligando anclado al óxido de titanio, por lo cual la inyección de electrones no se direcciona hacia el semiconductor y las corrientes generadas suelen ser muy bajas[13].

Debido a la alta reactividad del cobre(I) frente a este tipo de ligandos, la inserción secuencial de un ligando que actúe como donador y otro que actúe como aceptor es un proceso relativamente complicado. Debido a esto se han desarrollado formas alternativas para poder obtener complejos heterolépticos de cobre(I). Primeramente, el complejo tetraédrico ¨tetrakis(acetonitrilo)cobre(I)¨ ($[Cu(CH_3CN)_4]^+$) ha sido ampliamente utilizado para introducir ligandos secuencialmente, ya que la coordinación de las moléculas de acetonitrilo le brinda cierta estabilidad al átomo de cobre. Al usar este complejo, primero se puede insertar un primer ligando y seguidamente otro ligando distinto y posteriormente se puede purificar y aislar el compuesto para utilizarlo en las celdas. Esta técnica de síntesis se suele llamar como método HETPHEN[13,14].

Otro método que se ha utilizado para poder desarrollar colorantes heterolépticos ha sido utilizar la superficie del óxido de titanio como ligandos. Este método consiste primeramente en adsorber el ligando de anclaje al semiconductor para después coordinar los iones de cobre(I) a este ligando para posteriormente poder agregar un ligando adicional que se coordine al metal. De forma alternativa, cuando el ligando de anclaje se adsorbió al semiconductor, se puede introducir un complejo homoléptico de Cu(I) que contenga el ligando auxiliar; ya que el ligando de anclaje puede sustituir uno de los ligandos auxiliares para formar el complejo heteroléptico. Cabe destacar que en esta técnica no se aísla el complejo de cobre(I), sino que dicho compuesto se prepara in-situ y una vez formado, la celda se ensambla directamente para ser posteriormente estudiada (ver Figura 3.5)[13].

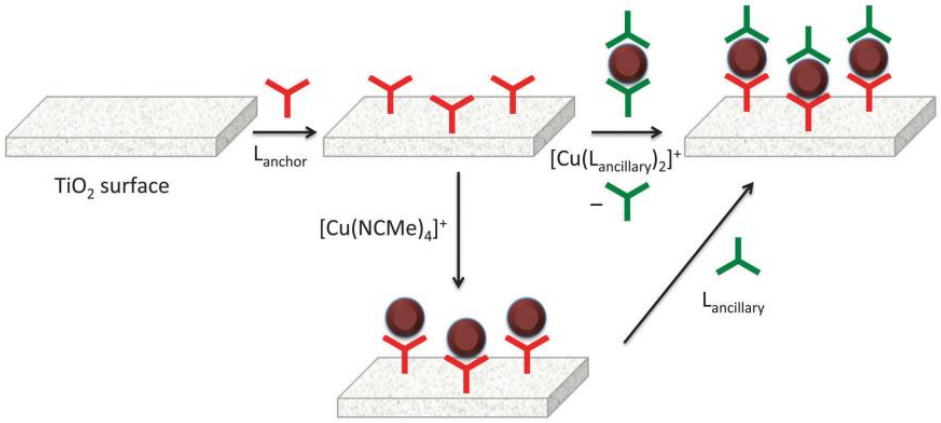


Figura 3. 5. Diagrama esquemático del uso de la superficie del óxido de titanio como ligando para la preparación de colorantes heterolépticos de cobre(I). Tomado de referencia[13].

En el capítulo 2 se explicó que los pares redox de cobre deben tener ligandos que limiten cambios en la geometría molecular del metal cuando ocurren procesos redox, ya que cambios significativos en la estructura limitan la cinética de los procesos de transferencia de electrones. Es por eso que muchos pares redox presentaban grupos metilo o fenilo en las posiciones 6,6´ los ligandos de tipo bipiridina o fenantrolina, ya que estos grupos ¨bloquean¨ el acceso a otras moléculas que se puedan coordinar al metal y el impedimento estérico limita los cambios estructurales. En el caso de los colorantes de cobre(I) aplica la misma lógica, los ligandos que se inserten en el metal deben tener grupos hidrocarbonados en las posiciones 6,6´. Se ha observado que los mejores colorantes de cobre(I) tienen grupos metilos en el ligando de anclaje, mientras que los ligandos auxiliares suelen tener grupos mesitilo (2,4,6-fenil) que son mucho más voluminosos y efectivos para minimizar cambios estructurales (ver Figura 3.6).[13,15,16]

Varios grupos de investigación han trabajado en la preparación de colorantes de cobre(I) y su aplicación en las DSSCs. Sin embargo, Colombo y colaboradores han sido los que han desarrollado avances más significativos en el desarrollo de colorantes con Cu(I). Estos investigadores han utilizado el método HETPHEN para desarrollar múltiples colorantes heterolépticos de cobre(I), en donde el ácido 4,4'-(6,6'-dimetil-[2,2'-

bipiridina]-4,4'-diil)dibenzoico ha sido utilizado como grupo aceptor de electrones y como ligando de anclaje y como ligando auxiliar se han utilizado distintas moléculas. Se ha utilizado como ligando auxiliar el 2,9-dimesitil-1,10-fenantrolina para formar el colorante ¨D1¨ y también se ha utilizado un derivado de esta fenantrolina con un derivado de imidazol-trifenilamina que actúa como un donador de electrones para formar el colorante ¨D2¨ (ver Figura 3.6). Se han realizado muchos esfuerzos para poder incrementar considerablemente la eficiencia de las celdas con estos colorantes, ya que la gran mayoría de los colorantes de cobre(I) alcanzaban eficiencias de aproximadamente 1%. Después de extensas optimizaciones, los investigadores lograron alcanzar una eficiencia de 3.05% con el colorante D1 y 2.5% con el colorante D2 [15,16].

Si bien estas eficiencias son aceptables, no son eficiencias competitivas como la de los colorantes de rutenio y esto se debe a que los colorantes de Cu(I) generan densidades de corriente relativamente bajas. Esto se atribuye principalmente a que estos complejos no suelen presentar amplios rangos de absorción y las transiciones electrónicas en el rango visible suelen presentar absortividades molares muy bajas para estos dispositivos, generalmente menores a 10 000 L mol^{-}1 cm^{-1} [13-16].

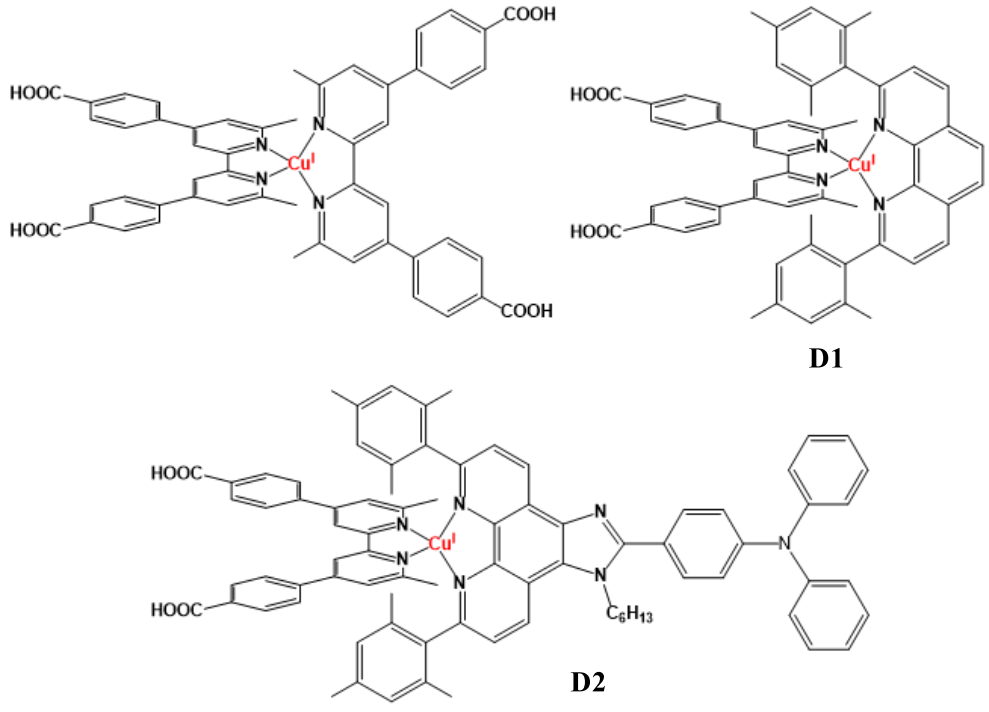


Figura 3. 6. Colorantes de cobre utilizados en DSSC reportados en la literatura[13-16].

Los estudios realizados han demostrado que el rutenio es indiscutiblemente el mejor metal que se puede utilizar para preparar celdas solares eficientes. Sin embargo, una alternativa a los colorantes inorgánicos de rutenio es no utilizar un metal en lo absoluto y preparar colorantes utilizando únicamente moléculas orgánicas.

Colorantes orgánicos

En el año 1993, Grätzel estudió la posibilidad de preparar DSSCs utilizando pigmentos naturales en vez de colorantes de rutenio, debido al alto costo que implicaba utilizar colorantes con este metal. Para esto, se ensamblaron varias celdas solares con distintos tipos de porfirinas naturales y clorinas derivadas de la clorofila debido a que estas sustancias presentan transiciones electrónicas de alta intensidad en la región visible, aproximadamente a 400 nm y algunos presentan bandas adicionales entre 600-700 nm. Al determinar la eficiencia de estos dispositivos, se determinó que la mejor eficiencia obtenida con estos colorantes naturales fue 2.6%, lo que era considerablemente más bajo a lo que Grätzel había obtenido previamente con los colorantes de rutenio. Esto se debe a que el LUMO de la molécula no se encuentra localizado en los grupos adsorbidos al óxido de titanio, por lo cual la inyección de electrones no se encuentra tan orientada al semiconductor. También se observó que los derivados de clorofila al ser fotoexcitados generan cationes radicalarios, lo que los vuelve susceptibles a reacciones secundarias y esto compromete su estabilidad[17].

A pesar de estas limitaciones, algunas de estas moléculas presentaron buenas densidades de corriente, lo que generó interés por estudiar otros tipos de pigmentos y colorantes naturales en este tipo de celdas. Se han desarrollado DSSCs que utilizan como colorantes extractos de: antocianinas, cumarinas, flavonoides, entre otros[18-20]. Sin embargo, ninguna de estas moléculas naturales ha demostrado ser útil para desarrollar celdas solares de alta eficiencia.

Debido a esto, los investigadores han diseñado y desarrollado colorantes orgánicos artificiales con el objetivo de superar los colorantes de rutenio. Se han desarrollado múltiples tipos de moléculas orgánicas para actuar como colorantes en estas celdas, pero los sistemas que han demostrado ser más eficientes son los colorantes tipo ¨push-pull¨.

Como ya se mencionó previamente, este tipo de colorantes tienen la capacidad de inyectar los electrones de manera más direccionada y efectiva hacia el semiconductor debido al uso de sistemas donador-espaciador-aceptor (D-π-A). Con este tipo de sistemas, el HOMO de la molécula se suele encontrar en el grupo donador de electrones y cuando este grupo absorbe la luz visible, los electrones son ¨empujados¨ al grupo aceptor de electrones y el LUMO se encuentra en esta región de la molécula. Cuando el LUMO se encuentra localizado en el grupo de anclaje de la molécula, los electrones son inyectados con facilidad. Para ejemplificar esto, en la siguiente figura se muestra el colorante ¨SD1¨ que está conformado por derivados de carbazol como grupo donador, un derivado de tiofeno como espaciador pi y un ácido cianocarboxílico como grupo aceptor. Por medio de cálculos de DFT, se puede observar claramente que el HOMO de la molécula se encuentra localizado en el grupo donador de electrones, mientras que el LUMO se encuentra localizado en el grupo aceptor y el espaciador pi. Debido a este comportamiento electrónico, este colorante puede desempeñarse de manera efectiva en las DSSCs. (ver Figura 3.7)[1,21].

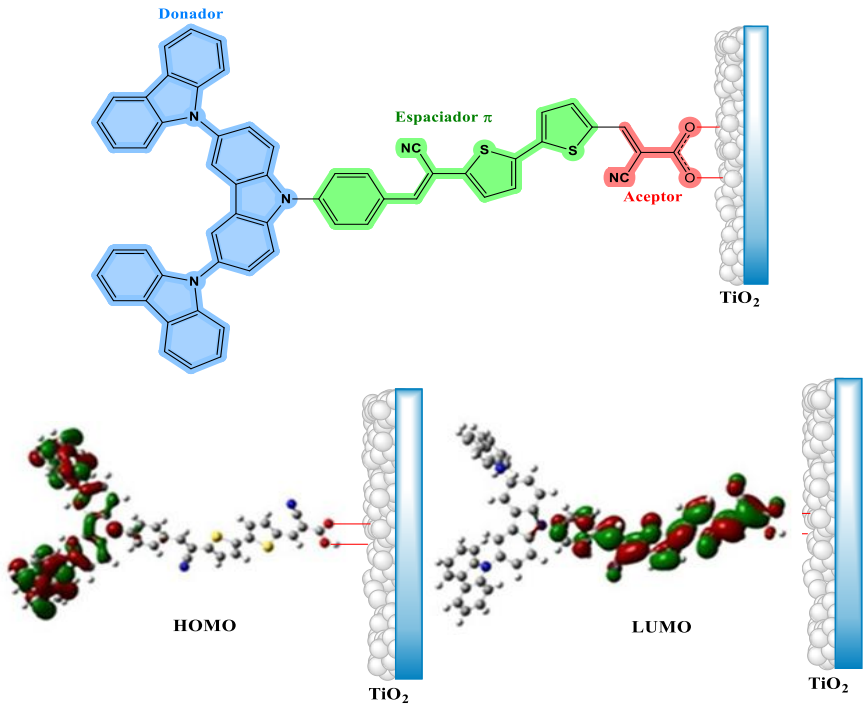


Figura 3. 7. Estructura molecular del colorante orgánico ¨SD1¨ adsorbido al TiO_2 (superior) y visualización del HOMO y LUMO de ¨SD1¨ (inferior). Modificado de referencia[21].

Debido a la naturaleza electrónica de estos sistemas, los sistemas D-π-A han sido ampliamente utilizados en el desarrollo de colorantes orgánicos altamente eficientes. Un claro ejemplo de esto sería el colorante Y123 (ver Figura 1.100), que ha sido utilizado y estudiado en el capítulo 1 y 3 y ha demostrado ser un fotosensibilizador apropiado para las DSSCs. Se ha reportado que con este colorante se han obtenido celdas de alta eficiencia con conversiones de energía de 10.5% [22].

Actualmente, se han desarrollado cientos de colorantes tipo ¨push-pull¨ para ser utilizados en este tipo de celdas, pero en esta sección se van a mencionar solamente ciertos colorantes en específico debido a que presentan altas eficiencias de conversión de energía o debido a que presentan diseños estructurales interesantes[23-29].

En el 2009, Geiger y colaboradores desarrollaron una serie de colorantes novedosos basados en derivados del ácido escuárico, que es un ácido diprótico que consiste en una molécula cíclica de 4 carbonos que posee aromaticidad. El colorante sintetizado ¨SQ01¨utilizó un derivado de indol como donador de electrones, el derivado de ácido escuárico actúo como un espaciador pi y un derivado de indolio con un grupo carboxilo actúo como aceptor de electrones (ver Figura 3.8). Estos compuestos presentan una única banda de absorción angosta de alta intensidad a aproximadamente a 650 nm, lo que implica ciertas limitaciones para este colorante porque el resto de los fotones del rango visible no están siendo recolectados por la celda. A pesar de esto, las celdas con este colorante presentaron buenos valores de Jsc superiores a 10 mA/cm^2, pero la eficiencia resultó ser de 4.5% debido al bajo valor de Voc generado por el uso del par redox de yoduro/triyoduro[23]. Por otro lado, los colorantes derivados del ácido escuárico han sido utilizados para cosensibilizar celdas solares y se han logrado obtener celdas altamente eficientes con 9.0% de conversión[24].

Un tipo de colorantes sintéticos que han demostrado ser altamente eficientes son los fotosensibilizadores basados en porfirinas. En el 2010, Yeh y colaboradores desarrollaron una serie de colorantes orgánicos con un porfirinato de zinc como núcleo con distintos grupos donadores unidos. De todos los colorantes estudiados, se determinó que el colorante ¨YD2¨ fue el más eficiente de todos; su estructura consistía en un grupo difenilamina como donador de electrones, el porfirinato de zinc como espaciador pi y un

derivado de ácido benzoico como aceptor de electrones (ver Figura 3.8). Estos colorantes porfirínicos presentaron valores de Jsc superiores a 10 mA/cm^2 pero también presentaron bajos valores de Voc debido al uso del par redox de yoduro, de modo que el colorante YD2 presentó una eficiencia de 6.6% de conversión de energía[25].

Sin embargo, se han podido desarrollar colorantes porfirínicos de mayor eficiencia, ya que en el 2014 Grätzel y colaboradores desarrollaron dos colorantes similares a YD2, utilizando donadores de Hägfeldt en vez de difenilamina como donadores de electrones. Estos cambios estructurales y el uso del par redox $Co(Bpy)^{2+/3+}$, incrementaron drásticamente la eficiencia de las celdas solares. Se obtuvieron celdas solares con eficiencias de 13.0% de conversión de energía, siendo este uno de las DSSCs de mejor desempeño reportadas en la literatura[26].

En el 2016, Boschloo y colaboradores desarrollaron un colorante orgánico con un espaciador pi de tipo dicetopirrolopirrol como espaciador que le brindó a la molécula un atractivo color azul, por lo cual a esta colorante se le asignó el nombre ¨Dyenamo blue¨ (ver Figura 3.6). Este colorante presenta una banda de absorción ensanchada que va desde los 475 a 650 nm. Dicho compuesto fue evaluado en las DSSCs y presenta una buena eficiencia de 7.3% con pares redox de cobalto. Adicionalmente, las celdas solares de este colorante fueron cosensibilizadas con el colorante D35 (también conocido como Dyenamo Orange) y la eficiencia incrementó considerablemente hasta 8.7% [27].

Además, el colorante Dyenamo Blue fue utilizado recientemente para determinar el desempeño de una serie de coadsorbentes derivados de ácidos biliares con bifenilo desarrollados por Mora y Soto. Con este colorante y dichos coadsorbentes, se pudieron obtener celdas de buenas eficiencias de 7.56% e incluso uno de los compuestos derivados de bifenilo logró superar la eficiencia obtenida con el ácido quenodesoxicólico[28].

En el 2018, Wang, Grätzel y colaboradores desarrollaron un colorante orgánico altamente eficiente llamado ¨R6¨, cuya estructura consiste en un núcleo de bis(benzofenantrotiofeno) como espaciador pi, al que se unió un grupo difenilamina como donador electrones y un derivado de ácido benzotiadiazolilbenzoico como aceptor de electrones (ver Figura 3.6). Esta molécula altamente conjugada presentó una banda de absorción sumamente ensanchada que va desde los 450 a 700 nm.

En conjunto con un par redox de cobalto, este colorante presentó una excelente eficiencia de conversión de energía de 12.6%, ya que este colorante presentó un Jsc muy elevado cercano a los 20 mA/cm^2. Adicionalmente, este colorante presenta una fotoestabilidad excepcional, ya que después de 1000 horas de irradiación continua de luz solar, las celdas con este colorante mantuvieron más del 90% de eficiencia respecto a su valor inicial[29].

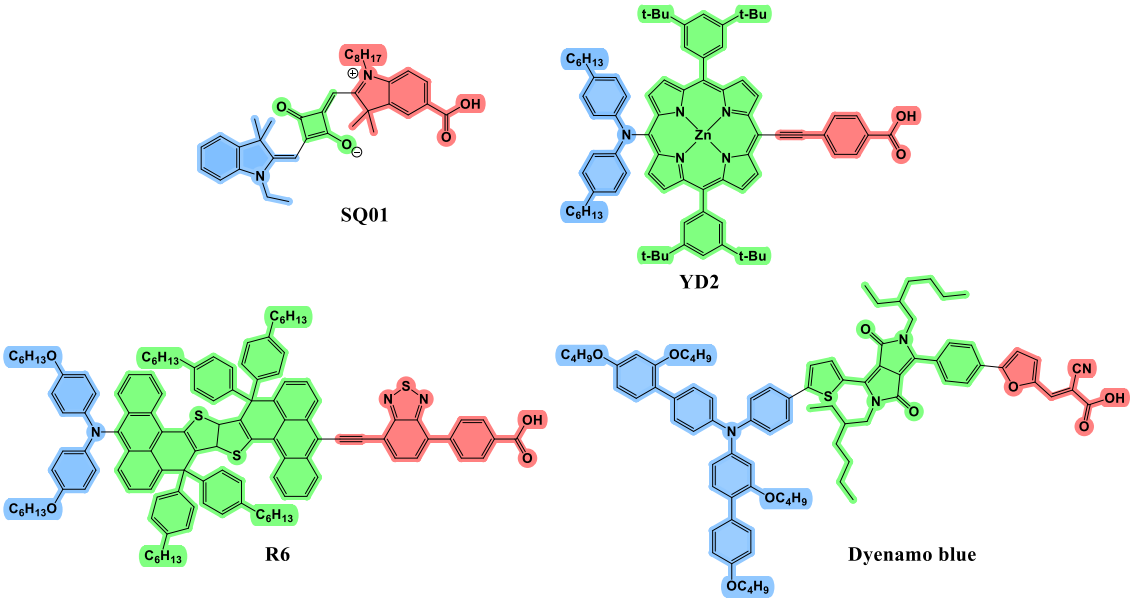


Figura 3. 8. Estructura molecular de varios colorantes orgánicos con sistemas D-π-A reportados en la literatura. Donador (azul), espaciador pi (verde) y aceptor (rojo)[23-29].

A pesar de que los colorantes orgánicos desarrollados han mostrado ser altamente efectivos en las DSSCs, el grupo de investigación de Xie ha desarrollado colorantes complementarios con el objetivo de impulsar aún más la eficiencia de estos dispositivos. Los colorantes complementarios son una alternativa a la cosensibilización convencional en donde se busca la unión covalente de dos colorantes orgánicos que absorban regiones complementarias del rango visible, esto con el objetivo de maximizar la captura de fotones de distintas longitudes de onda. Este grupo de investigación ha desarrollado colorantes complementarios que consisten principalmente en un porfirinato de zinc unido a un sistema convencional de tipo D-π-A. Después de varios años de investigación, este grupo investigación desarrolló un colorante sumamente interesante, en el cual el anillo porfirínico presenta bencenos en las posiciones meso con largas cadenas de carbono que se entrecruzan a lo largo de la porfirina y alcanzan al colorante orgánico tipo D-π-A. El

objetivo de estas largas cadenas hidrocarbonadas es realizar una protección concertada de los dos sistemas en el colorante complementario frente a la recombinación del par redox. Este tipo de protección del colorante demostró ser altamente efectiva, ya que para el colorante ¨XW83¨ se obtuvo un Jsc increíblemente alto de 21.34 mA/cm^2 y una excelente eficiencia de 12.2%. Si estos colorantes utilizaran pares redox de cobre en vez de cobalto, es posible que este colorante sea el más eficiente desarrollado para las DSSCs hasta el momento (ver Figura 3.9)[30,31].

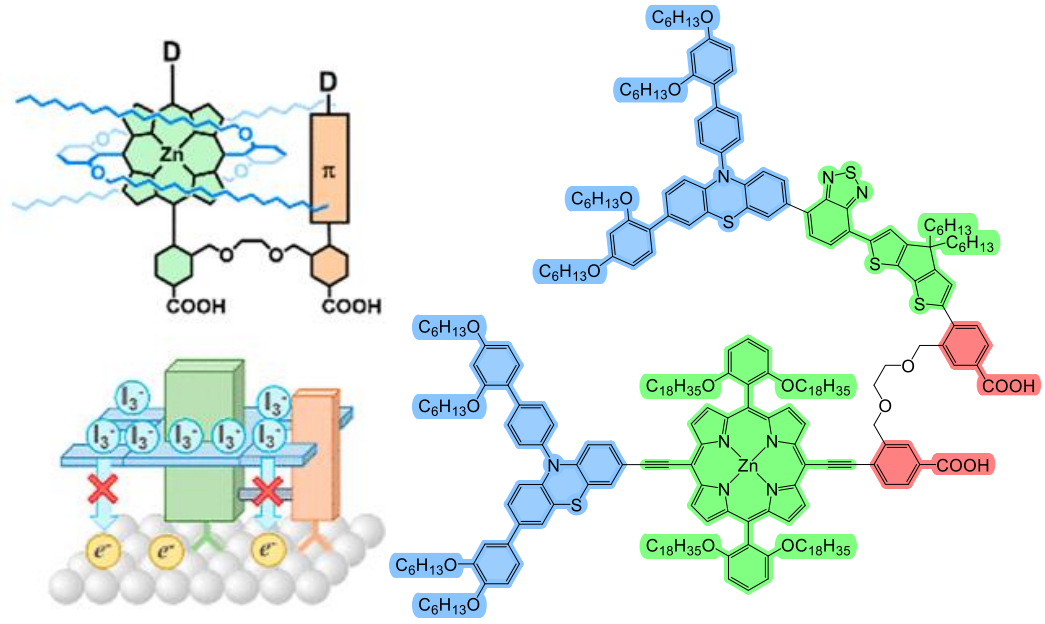


Figura 3. 9. Estructura molecular del colorante complementario ¨XW83¨ (derecha) y diagrama esquemático de la protección concertada de la recombinación por las largas cadenas hidrocarbonadas de la porfirina (izquierdo). Modificado de referencia[30].

Colorantes anfifílicos derivados de moléculas esteroideas

En el 2004, Grätzel y colaboradores sintetizaron una serie de bipiridinas con grupos hidrofóbicos para desarrollar una serie de colorantes de rutenio anfifílicos con el objetivo de que estos grupos redujeran la recombinación y controlaran la agregación del colorante. Entre los distintos colorantes que sintetizaron, hubo un par de colorantes en específico que estaban hechos a partir de unidades de colesterol, que en esencia es el arquetipo de las moléculas esteroideas (ver Figura 3.10). Estos colorantes presentaron buenas

eficiencias de conversión de energía solar (6-7% eficiencia), específicamente estos compuestos presentaron densidades de corriente bastante elevadas (aproximadamente 16 mA/cm^2). Desafortunadamente, los investigadores no compararon estás moléculas con otros colorantes patrón como el N719, por lo que no se sabe con exactitud si la inserción de los grupos de colesterol mejoró la eficiencia de estos colorantes de rutenio por supresión de la recombinación y la agregación[32].

Basándose en esta investigación pionera, León desarrolló un colorante de rutenio a partir de un derivado dimérico del ácido desoxicólico. En esta investigación, se desarrollaron dímeros de ácidos biliares modificados en la posición 3β, similares a los presentados en este trabajo, pero los compuestos sintetizados por León tenían los ácidos biliares en las posiciones 3,3´ de la bipiridina[33].

Con el derivado del ácido desoxicólico, León utilizó la misma metodología sintética reportada por Grätzel en su artículo del 2004 para sintetizar colorantes de rutenio. Sin embargo, León reporta múltiples inconvenientes para obtener el producto de interés por medio de este método. Primero, el rendimiento de la síntesis fue extremadamente bajo (aproximadamente 6%) que puede atribuirse al hecho de que el rutenio es un metal relativamente inerte y el ligando utilizado presentaba mucho impedimento estérico, por lo cual la coordinación de estas dos sustancias no era un proceso muy favorable. Además, los espectros de RMN muestran que el producto obtenido no tenía coordinado ningún ion de tiocianato, ya que la dimetilformamida se encontraba coordinada al centro metálico ya que esta sustancia fue el disolvente utilizado para la reacción. Adicionalmente, los colorantes de rutenio que se utilizan en las DSSC suelen ser complejos trans, pero los espectros mostraron que el producto obtenido era el isómero cis; esto se atribuye al gran impedimento estérico que genera un ligando tan voluminoso como el utilizado en esta síntesis[33].

Otra desventaja de esta síntesis fue la purificación, ya que en esta reacción se generó una gran cantidad de productos secundarios que tuvieron que ser eliminados por múltiples procesos de cromatografía; primero se realizó una cromatografía de columna, seguidamente se realizaron dos cromatografías de intercambio iónico y una cromatografía de columna para finalizar. A pesar de estos extensos procesos de

purificación, el producto final presentó pequeñas cantidades del ligando dimérico que quedó sin reaccionar[33].

Con respecto a las propiedades optoelectrónicas, el producto obtenido presentó bandas en la región visible con coeficientes de absortividad molar muy bajos como en el rango de 10^2, mientras que los colorantes de rutenio presentan absortividades en el rango de 10^5. Esto significa que las transiciones electrónicas, principalmente la transición del metal al ligando, no son favorables para este compuesto en específico. León atribuye este comportamiento al impedimento estérico del ligando dimérico, ya que al tener los ácidos biliares en posiciones muy cercanas, la repulsión entre los cuerpos esteroideos afecta la coplanaridad de la bipiridina y esto hace que el rutenio no pueda enlazarse de manera eficiente a este ligando. Debido a esto, las transferencias MLCT se ven muy desfavorecidas y este compuesto absorbe muy poca luz visible, lo que afectaría demasiado su desempeño en las DSSC[33].

Adicionalmente, al estudiar las propiedades electroquímicas del complejo de rutenio, se observó que este compuesto presenta un único proceso de oxidación irreversible. León sugiere que este comportamiento electroquímico se debe a que cuando el rutenio(II) se oxida a rutenio(III), el tamaño del centro metálico disminuye considerablemente y esto genera la ruptura de los enlaces de coordinación entre el metal y el ligando, por lo cual se vuelve imposible reducir el Ru(III) a Ru(II) porque el ligando no podrá enlazarse nuevamente al centro metálico si esto ocurre. Este comportamiento electroquímico no es ideal para las DSSC, porque esto significa que los colorantes solo podrán ser fotoexcitados una vez y el colorante no se podrá regenerar. En otras palabras, las celdas con este colorante solo funcionarían por un ciclo. Debido a estos inconvenientes, León decidió no estudiar el desempeño de esta molécula en las DSSC[33].

En el 2020, Hoff y colaboradores reportaron el primer colorante orgánico basado en un sistema D-π-A con ácido quenodesoxicólico unido covalentemente para suprimir la agregación y la recombinación. En este estudio, los investigadores desarrollaron una ruta sintética para enlazar el ácido quenodesoxicólico por medio de la posición 24 a un anillo de tiofeno que presenta el colorante. De esta manera, los investigadores proponen que es posible tener mejores desempeños en las DSSC sin la necesidad de utilizar coadsorbentes,

ya que se incrementa la concentración de colorante adsorbido y a su vez, se incrementa la fotocorriente generada por la celda[34].

Para demostrar que la inserción del ácido quenodesoxicólico tiene un efecto positivo en el desempeño de los colorantes, los investigadores desarrollaron dos colorantes que tienen enlazados este ácido biliar y dos que no lo tienen. Estas sustancias fueron estudiadas sin utilizar coadsorbente, pero también se estudiaron las celdas si se utilizan distintas concentraciones de ácido quenodesoxicólico sin modificar como coadsorbente. Los resultados mostraron que el colorante con una cadena alcoxi de seis carbonos (grupo -OR) con el ácido biliar enlazado presentó una eficiencia ligeramente mayor (6.11% de eficiencia de conversión de energía) que el colorante respectivo sin esta molécula enlazada. Sin embargo, este colorante aun así necesitó utilizar ácido quenodesoxicólico como coadsorbente para incrementar la eficiencia, ya que al utilizar 10 equivalentes de este compuesto la eficiencia incrementó a 6.44% [34]. El hecho de que estos colorantes aun así necesiten utilizar coadsorbentes implica que estas moléculas pueden ser sometidas a posterior optimización o mejores diseños estructurales para controlar de mejor manera la calidad de la monocapa de colorante en el semiconductor.

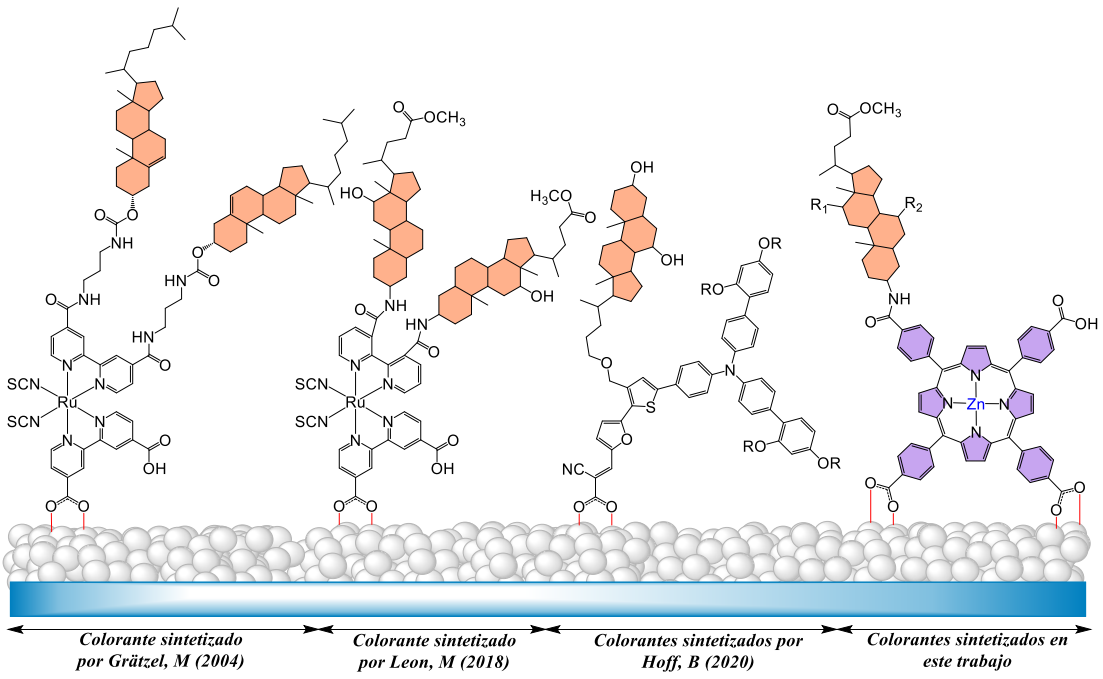


Figura 3. 10. Colorantes anfifílicos derivados de moléculas esteroideas reportados en la literatura y sintetizados en este trabajo[32-34].

Inicialmente se consideró utilizar los derivados diméricos de ácidos biliares sintetizados en el capítulo 1 para preparar colorantes de rutenio similares al complejo sintetizado por León en el 2018. Sin embargo, debido a las complicaciones presentadas en la síntesis y purificación del compuesto y las propiedades electroquímicas y optoelectrónicas que presentó este colorante, se decidió no preparar colorantes de rutenio con los derivados de ácidos biliares previamente sintetizados.

De forma alternativa, se desarrolló una nueva serie de colorantes derivados de ácidos biliares utilizando como cromóforo un anillo de porfirina. Se decidió utilizar porfirinas para este estudio debido a que se ha observado que los colorantes derivados de este compuesto presentan bandas de absorción en el rango visible de alta intensidad (absortividades en el rango de 10^5) y porque suelen presentar procesos de oxidación de 1 electrón completamente reversibles. Adicionalmente, las metodologías utilizadas para sintetizar este tipo de moléculas son sencillas y no suelen requerir reactivos costosos.

Los colorantes orgánicos desarrollados consisten en un núcleo de tetrakis(4-carboxifenil)porfirina (TCPP) al cual se le enlazó una sola unidad de amina biliar por medio de un grupo amida, de modo que tres grupos carboxilo quedan disponibles para unirse al óxido de titanio y que no haya problemas de adsorción en las celdas solares. El colorante porfirínico derivado del aminocolato de metilo se llama ¨TCPP-CE¨ y el derivado del aminodesoxicolato de metilo se llama ¨TCPP-DE¨. Adicionalmente, a partir de estos colorantes se desarrollaron porfirinatos de zinc (ZnTCPP) por medio de la inserción directa de este metal en el anillo de la porfirina (ver Figura 3.11).

Las porfirinas al tener un alto grado de conjugación son susceptibles a la agregación, por lo cual la inserción de un derivado de ácido biliar en el colorante debería suprimir este fenómeno. Por lo tanto, el objetivo de este capítulo es sintetizar los colorantes porfirínicos propuestos y evaluar la eficiencia de estos colorantes en las celdas para determinar si la inserción de un ácido biliar en su estructura suprime de manera efectiva el fenómeno de agregación y recombinación en las DSSCs.

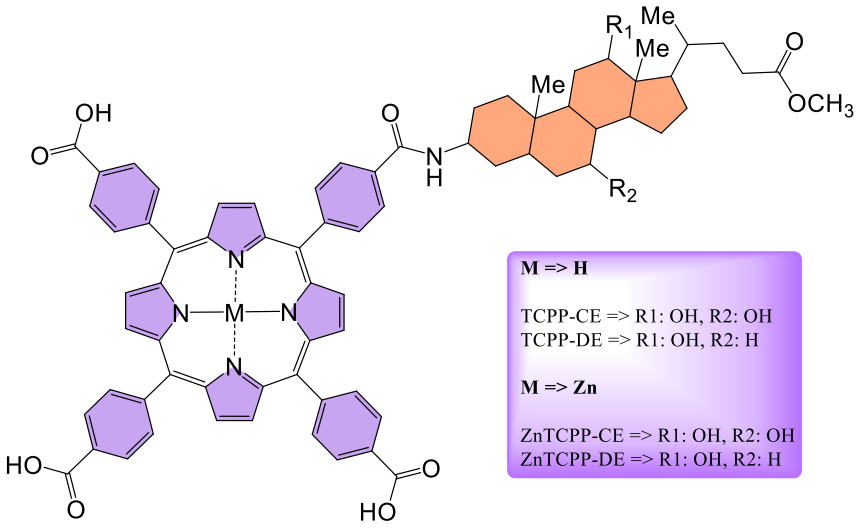


Figura 3. 11. Estructura molecular general de los colorantes sintetizados en este trabajo.

3.2. Resultados y discusión

1. Estrategias sintéticas y mecanismos de reacción

Los colorantes porfirínicos de zinc derivados del ácido cólico y ácido desoxicólico fueron sintetizados en un total de 3 pasos sintéticos, sin tomar en consideración las reacciones realizadas para la obtención de las aminas biliares.

En esta sección se explican las estrategias sintéticas utilizadas para la obtención de los coadsorbentes sintetizados y también se realiza una discusión los mecanismos de las reacciones que se realizaron. En el apéndice 1 se detallan los procedimientos experimentales de las reacciones discutidas en esta sección.

Ruta sintética de los colorantes porfirínicos de zinc derivados de ácidos biliares

Para obtener los colorantes propuestos, se llevó a cabo una ruta sintética de 3 pasos. La síntesis comienza con la obtención de la tetrakis(4-carboxifenil)porfirina por medio de una reacción de condensación. Seguidamente, se llevó a cabo un acoplamiento controlado para realizar la inserción de un solo equivalente de amina biliar en la porfirina y por último se introduce un átomo de zinc en el anillo de la porfirina para formar los productos deseados (ver Figura 3.12).

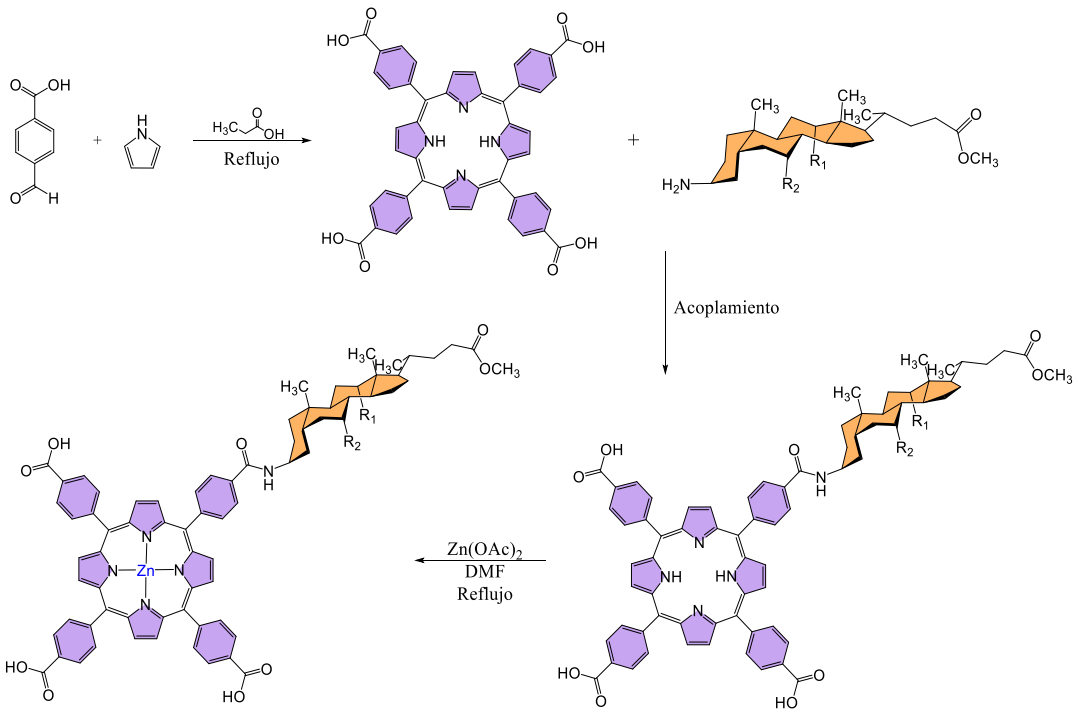


Figura 3. 12. Estrategia sintética realizada para la obtención de los colorantes porfirínicos derivados de zinc y ácidos biliares.

a) Condensación de Adler para la formación de la tetrakis(4-carboxifenil)porfirina

La ruta sintética de los colorantes porfirínicos derivados de ácidos biliares comienza con la síntesis del derivado de porfirina necesario. Existen múltiples metodologías para poder sintetizar porfirinas, estas varían dependiendo de la cantidad y el tipo de grupos que se quieran introducir en la molécula. Sin embargo, las síntesis reportadas casi siempre consisten en reacciones de condensación con los precursores apropiados para formar el macrociclo seguido de una oxidación para brindarle aromaticidad al sistema de 26 electrones π [35].

Afortunadamente, la tetrakis(4-carboxifenil)porfirina es una molécula que puede ser sintetizada con mucha facilidad, ya que esta porfirina tipo A4 (4 grupos iguales en las posiciones meso) se puede obtener por medio de una condensación de Adler utilizando pirrol y ácido 4-formilbenzoico.

Generalmente, para favorecer las reacciones de condensación para la formación de porfirinas se suele utilizar catalizadores ácidos de Lewis o Brönsted-Lowry como eterato de trifluoruro de boro o ácido sulfúrico. El método de Adler es diferente en este aspecto, ya que se realizaron estudios mecanísticos y se estudiaron múltiples parámetros como: acidez, disolvente, temperatura y contenido atmosférico; con el objetivo de tener un método más accesible para la obtención de porfirinas. Adler y colaboradores llegaron a la conclusión que al poner a reaccionar pirrol con el aldehído apropiado utilizando ácido propanoico como disolvente y catalizador, se podían obtener meso-porfirinas de manera rápida, reproducible y con altas purezas, aunque los rendimientos no siempre eran tan altos (20% aproximadamente) [35].

El mecanismo de reacción comienza con el aldehído siendo protonado por el ácido propanoico para generar un ion oxocarbenio que es rápidamente atacado por una molécula de pirrol. El hidroxilo que se forma sustrae un hidrógeno del carbono sp^3 del pirrol para recuperar la aromaticidad en el heterociclo y seguidamente se expulsa agua de la molécula para generar un intermediario reactivo que es atacado por otra molécula de pirrol y formar un derivado de dipirrometano. Dicho derivado ataca otro ion oxocarbenio y se expulsa agua de la molécula para formar un intermediario bipirrólico que puede reaccionar con otro equivalente para formar un porfirinógeno, aunque también es posible que un equivalente de intermediario bipirrólico siga reaccionando con dos pirroles y dos moléculas de aldehído para generar un intermediario tetrapirrólico y que este intermediario permita la formación del macrociclo. Seguidamente, el porfirinógeno puede ser oxidado fácilmente por el oxígeno disuelto en el ácido propanoico para generar la meso-porfirina como producto final (ver Figura 3.13)[36].

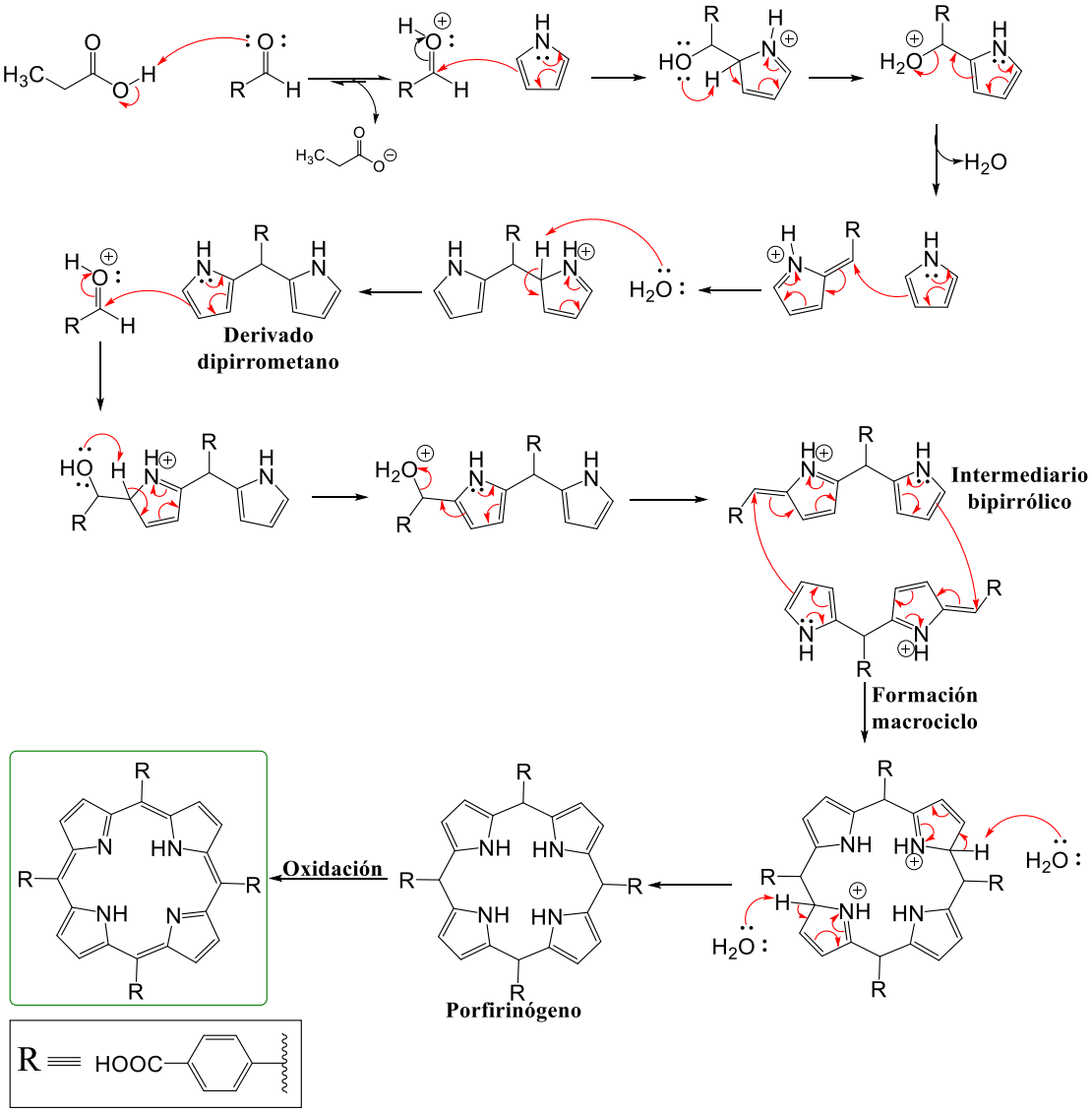


Figura 3. 13. Mecanismo de reacción de la condensación de Adler para la formación de la tetrakis(4-carboxifenil)porfirina[36].

Experimentalmente, este método demostró ser altamente conveniente y útil para sintetizar el derivado porfirínico deseado. Al finalizar la reacción, el producto porfirínico precipita exclusivamente de la mezcla de reacción y es purificado por medio de filtración y lavados, por lo cual el producto presenta alta pureza sin realizar extensos procesos de purificación.

b) Acoplamiento controlado entre el derivado de porfirina y los ácidos biliares modificados

Al obtener la tetrakis(4-carboxifenil)porfirina, el siguiente paso de la ruta sintética consiste en acoplar un solo equivalente de amina y dejar los otros 3 carboxilos sin reaccionar. Esta transformación presenta un reto sintético considerable, ya que para hacer esto de manera eficiente, lo ideal sería realizar una protección de 3 grupos carboxilo y dejar uno disponible para realizar el acoplamiento. Si se tiene la tetrakis(4-etoxicarbonilfenil)porfirina, se podría realizar la hidrólisis selectiva de un solo grupo carboxilo utilizando hidróxido de trimetilestaño asistida por microondas, pero desafortunadamente no se tenía acceso a dicho reactivo. Por lo cual, para poder preparar el producto deseado, es necesario realizar una reacción de acoplamiento de forma controlada.

Inicialmente, se podría pensar en acoplar la amina biliar con un cloruro de ácido formado por cloruro de tionilo, tal como se sintetizaron los coadsorbentes en el capítulo 1. Sin embargo, este método no sería apropiado para obtener el producto de interés porque para poder transformar los ácidos carboxílicos a cloruros de ácido, es necesario agregar un exceso de cloruro de tionilo y si se agrega un exceso de este reactivo, no se puede garantizar que únicamente un ácido carboxilo se va a transformar en el cloruro de ácido. Además, si se pusiera a reaccionar un solo equivalente de cloruro de tionilo con la tetrakis(4-carboxifenil)porfirina, es muy probable que quede una cantidad de reactivo de partida considerable sin reaccionar, lo que disminuiría bastante el rendimiento.

Afortunadamente, es posible obtener el producto deseado por medio de la formación de ésteres activados, que tienen la ventaja de que pueden ser formados sin tener que utilizar un gran exceso de reactivo y también son lo suficiente electrofílicos para formar amidas sin ningún inconveniente. Las metodologías más comunes para sintetizar los ésteres activados consisten en reaccionar el ácido carboxílico con un agente activador, seguido de la inserción de un derivado hidroxilado como N-hidroxisuccinimida (NHS) o 1-hidroxibenzotriazol (HOBt). Con respecto a los agentes activadores, los más comunes se dividen en dos grandes grupos: las carbodiimidas y los tetrametil uronios[36].

Las carbodiimidas son moléculas que poseen un grupo funcional que consiste en un carbono enlazado a dos nitrógenos por medio de enlaces dobles (formula química general de RN=C=NR). Estos compuestos tienen la capacidad de enlazarse a uno de los oxígenos del carboxilo que permite que un nucleófilo lleve a cabo una reacción de adición-eliminación para generar un derivado de urea muy estable, la formación de este último producto suele ser la fuerza motriz de la reacción. Estos compuestos son muy eficientes para formar nuevos derivados de ácidos carboxílicos pero tienen la desventaja de que pueden llevar a cabo una reacción de reordenamiento para formar derivados de N-acilurea que son altamente estables y dejan de ser susceptibles a ataques nucleofílicos. Debido a esta reacción no deseada, se utilizan los derivados hidroxilados ya que los ésteres activados que se forman no llevan a cabo ningún reordenamiento ni reacción secundaria no deseada. Las carbodiimidas más utilizadas son: DCC, DIC y EDC*HCl[36].

Los tetrametil uronios son moléculas que poseen un derivado electrofílico de tetrametilurea que se encarga de activar el carboxilo. Adicionalmente poseen la ventaja de que estos compuestos tienen un derivado hidroxilado en su estructura, por lo cual el reordenamiento no deseado que ocurre con las carbodiimidas no ocurre con estos compuestos químicos. Al igual que con las carbodiimidas, estos compuestos forman un derivado de urea muy estable que favorece el equilibrio a la formación de productos. Los derivados de tetrametiluronios más utilizados son: HBTU y HATU[36].

Tanto las carbodiimidas como los uronios presentan ventajas a nivel experimental, siendo la más notable el hecho de que no se necesitan condiciones fuertes para que la reacción se lleve a cabo, ya que estos compuestos sirven a temperatura ambiente y generalmente solo necesitan bases débiles como aminas terciarias para catalizar la reacción. Adicionalmente, los rendimientos de estas reacciones suelen ser bastante elevados. Sin embargo, la principal desventaja que presentan estos compuestos es la presencia de múltiples contaminantes en la mezcla de reacción como derivados de urea, derivados hidroxilados y agentes de acoplamiento sin reaccionar, lo que puede llegar a complicar la purificación del producto de interés[36].

Para llevar a cabo el acoplamiento entre la porfirina y la amina biliar, se realizaron dos reacciones con dos agentes de acoplamiento distintos. Se realizó una reacción utilizando

DCC y NHS y también se realizó una reacción utilizando HBTU y DIPEA como base (ver Figura 3.14).

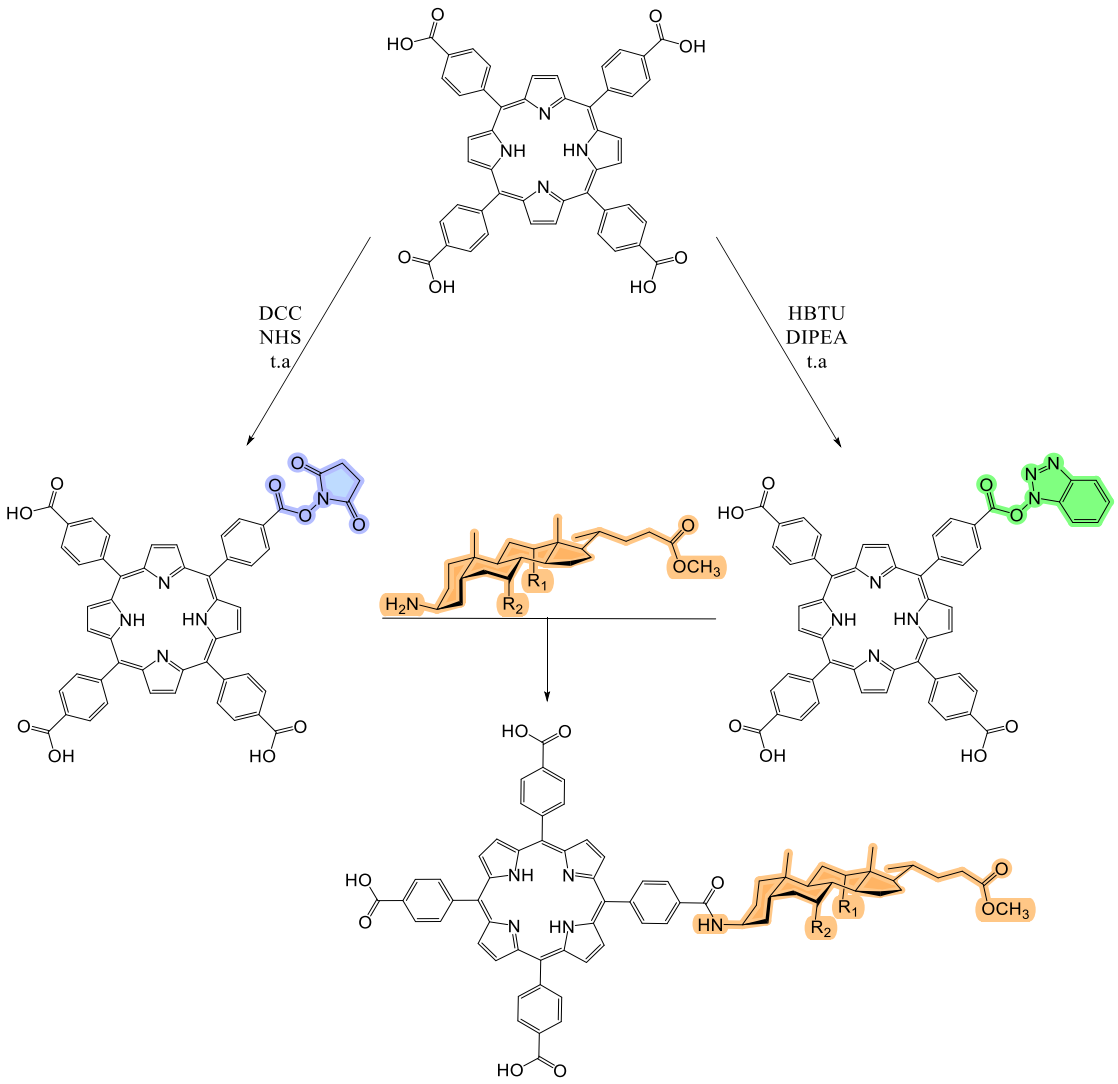


Figura 3. 14. Reacciones realizadas para el acoplamiento controlado de la amina biliar con un solo carboxilo de la tetrakis(4-carboxifenilporfirina).

Inicialmente se realizó el acoplamiento utilizando el sistema DCC/NHS. El mecanismo de reacción de esta transformación comienza con uno de los ácidos carboxílicos siendo desprotonado por el DCC, seguido por el ataque nucleofílico del carboxilato hacia el carbono electrofílico del DCC para formar una O-acilisourea. Seguidamente, este intermediario lleva a cabo una reacción de adición-eliminación con el NHS para formar el éster activado y generar diciclohexilurea como subproducto. Posteriormente, el éster

activado puede llevar a cabo otra reacción de adición-eliminación con la amina biliar para formar el producto de interés (ver Figura 3.15)[36].

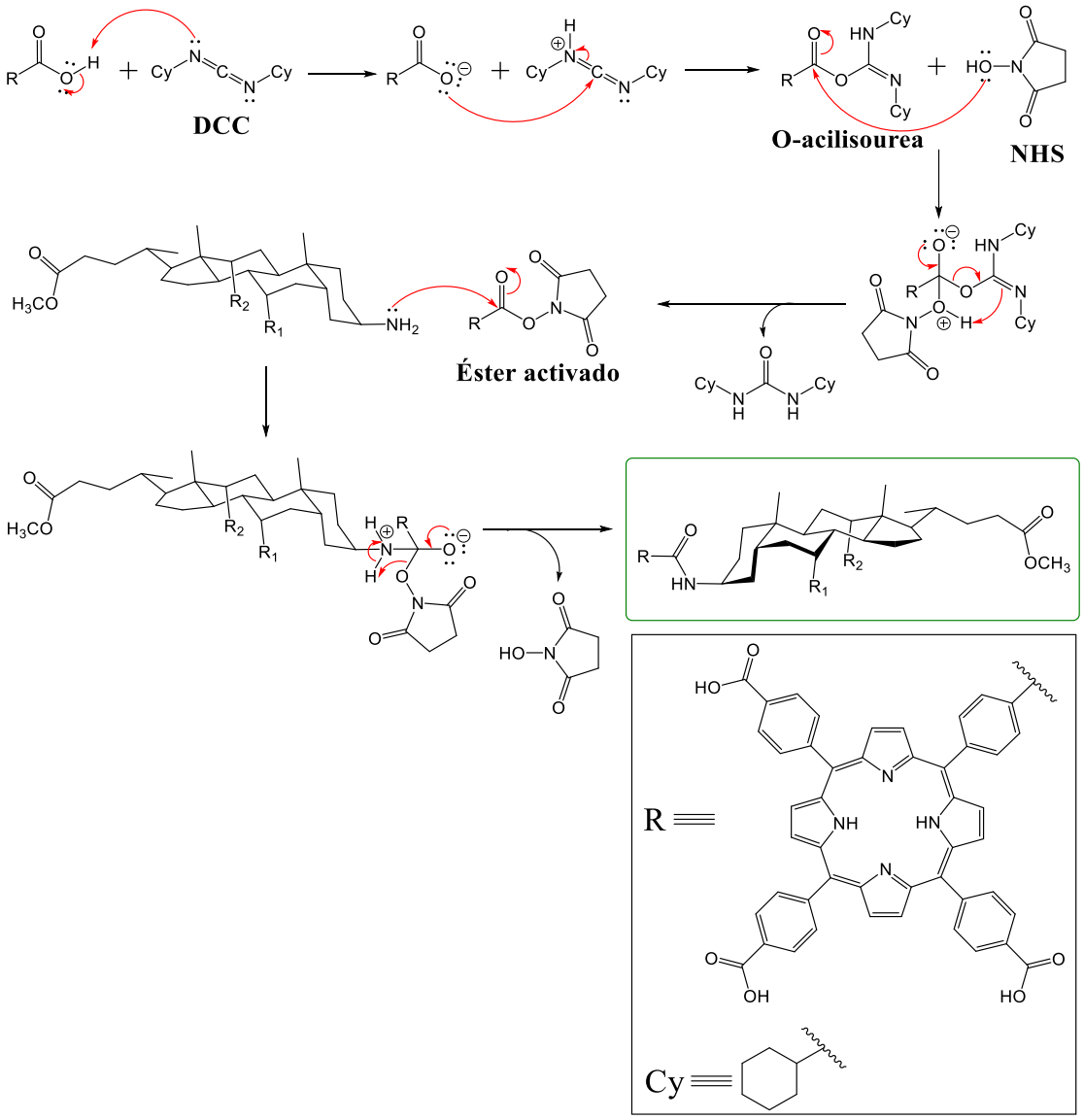


Figura 3. 15. Mecanismo de reacción del acoplamiento entre la tetracarboxifenilporfirina y un equivalente de amina biliar por el método DCC/NHS[36].

Seguidamente, se realizó la reacción de acoplamiento utilizando el sistema HBTU/DIPEA. El mecanismo de reacción comienza con un equivalente de DIPEA desprotonando un ácido carboxílico de la porfirina para formar un carboxilato. Dicho carboxilato ataca el carbono electrofílico del HBTU y después varias deslocalizaciones electrónicas, se forma un derivado de O-acilisourea y se libera 1-hidroxibenzotriazol

desprotonado. El HOBt lleva a cabo una reacción de adición-eliminación con el derivado ureico para formar el éster activado y liberar tetrametilurea como subproducto. Finalmente, la amina biliar realiza una reacción de adición-eliminación con el éster activado para formar el producto de acoplamiento (ver Figura 3.16)[36].

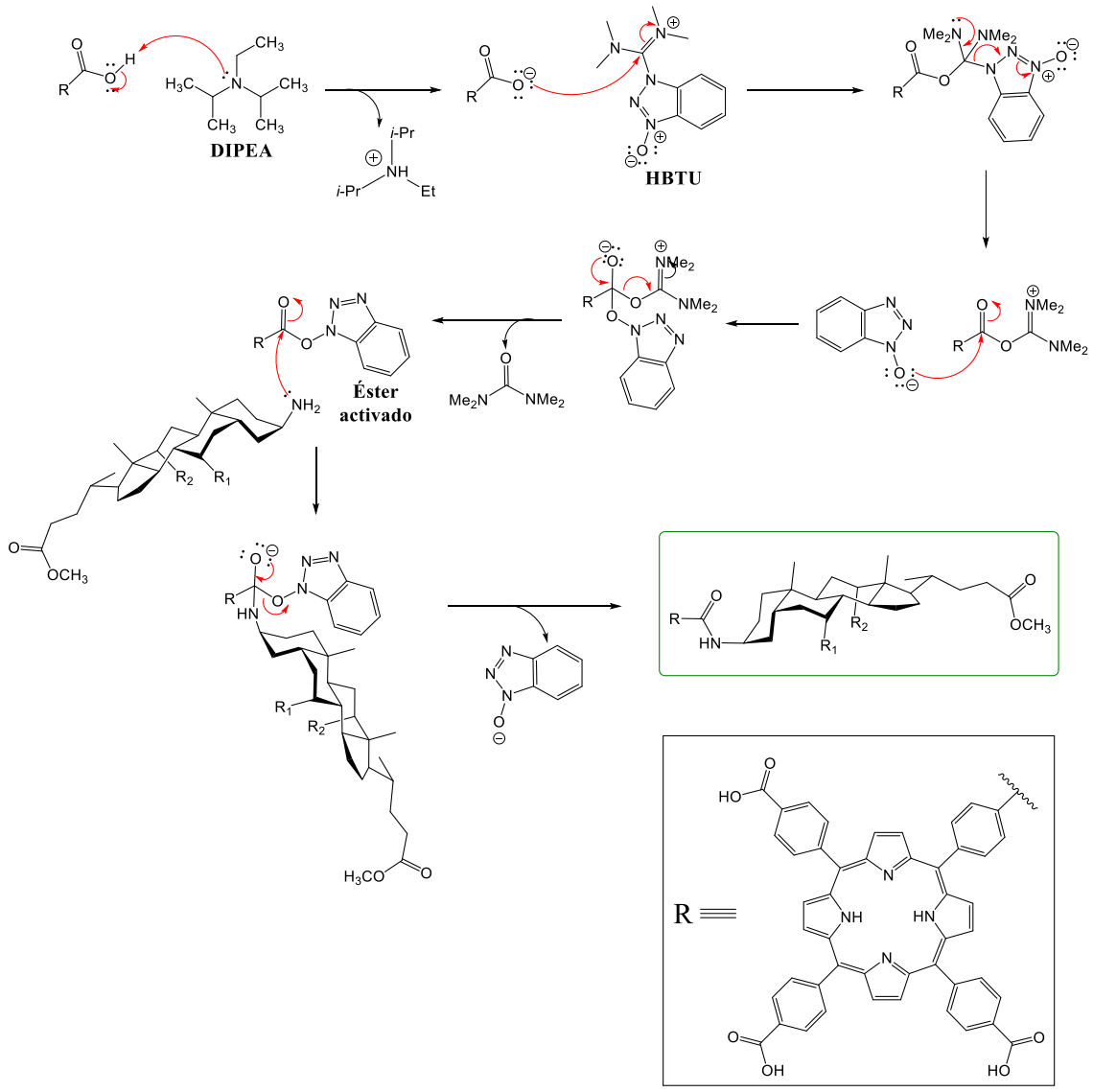


Figura 3. 16. Mecanismo de reacción del acoplamiento entre la tetracarboxifenilporfirina y un equivalente de amina biliar por el método HBTU/DIPEA[36].

Experimentalmente, ambos métodos permiten realizar el acoplamiento de forma simple con condiciones suaves y debido a la baja solubilidad del producto en disolventes orgánicos comunes, se puede realizar una purificación eficiente de forma sencilla. El producto es soluble en DMF, DMSO y disoluciones acuosas básicas, por lo cual, para realizar la purificación se disolvió el producto porfirínico en una disolución de hidróxido de sodio y se filtró la mezcla de reacción. Seguidamente, se realizaron múltiples extracciones con cloroformo para remover los derivados ureicos formados, pequeñas cantidades de amina biliar que haya quedado sin reaccionar, el NHS o HOBt que permanece en la mezcla, entre otros. En este punto, lo único que permanece en la disolución acuosa es el producto de interés y posiblemente cierta cantidad de TCPP que haya quedado sin reaccionar. Finalmente, se realizó una neutralización con HCl para obtener los productos porfirínicos.

Para confirmar la presencia del producto porfirínico deseado, se realizaron espectros de RMN para la porfirina derivada del ácido desoxicólico obtenida con ambos métodos. Los resultados obtenidos indicaron de forma clara el acoplamiento de la amina biliar con la TCPP. Sin embargo, es imperativo determinar si realmente solo se acopló una amina biliar en la porfirina y cuánto TCPP permaneció sin reaccionar. Esto se puede determinar fácilmente analizando la relación de la integración de las señales en los espectros. Debido a la alta concentración de agua en el espectro de protón, la integración de las señales indica valores que en primera instancia no tienen sentido. Sin embargo, si se toma un hidrógeno en específico de la molécula como referencia, se puede determinar la cantidad de hidrógenos relativos en la molécula en base a dicha referencia.

Para realizar este análisis, se toma como referencia el hidrógeno del carbono 3 debido a que es el hidrógeno de la amina biliar que se encuentra localizado a mayor campo bajo y su señal no se ve comprometida por la intensa banda del agua. En el espectro hay 4 tipos de señales diferentes que pertenecen a la porfirina; en la Figura 3.17 se indica cuáles son los diferentes hidrógenos del macrociclo y la cantidad de hidrógenos esperada considerando que solo se haya acoplado un solo equivalente de amina biliar.

En la tabla 3.1 se puede observar la relación de la integración de las señales de los hidrógenos porfirínicos con respecto al hidrógeno 3 de la amina biliar para los métodos

DCC-NHS y HBTU-DIPEA. Para el método DCC-NHS, se observa que al relacionar la integración del hidrógeno 3 con la integración de los hidrógenos porfirínicos, se obtiene una relación que coincide bastante bien con la cantidad de hidrógenos esperados para el producto deseado. Si bien hay ligeras desviaciones de las relaciones obtenidas con respecto a la cantidad de hidrógenos esperados (porcentaje de error de 2.36 %), estos resultados confirman que el método DCC-NHS permitió exitosamente el acoplamiento controlado de un equivalente de amina biliar con la TCPP.

Desafortunadamente, el método HBTU-DIPEA mostró resultados no deseados para la síntesis del derivado porfirínico. La relación de las integraciones de los hidrógenos sugiere que hay una mayor cantidad de hidrógenos porfirínicos en comparación al hidrógeno del carbono 3, ya que estas relaciones son considerablemente más altas en comparación a la cantidad de hidrógenos esperados. Esto indica que hay una gran cantidad de TCPP que quedó sin reaccionar con la amina biliar. Con las integraciones obtenidas, se pudo determinar que la relación de TCPP que quedó sin reaccionar con respecto al producto deseado es de 2.4 a 1 (ver tabla 3.1). Esto significa que hay aproximadamente 2,4 veces más moléculas de TCPP sin reaccionar que moléculas del producto de interés.

Evidentemente, el producto necesita ser purificado antes de ser utilizado para aplicaciones electroquímicas, pero lamentablemente la baja solubilidad del producto en disolventes orgánicos comunes dificulta su purificación. Sería tentativo realizar una cromatografía de columna del producto, pero los disolventes en los que es soluble el compuesto son incompatibles con la sílica gel y no sería posible separarlos de forma eficiente con esta técnica. Debido a esto, el método HBTU-DIPEA se descartó para realizar este acoplamiento y por lo tanto, el método DCC-NHS fue utilizado para sintetizar el derivado porfirínico de ácido cólico.

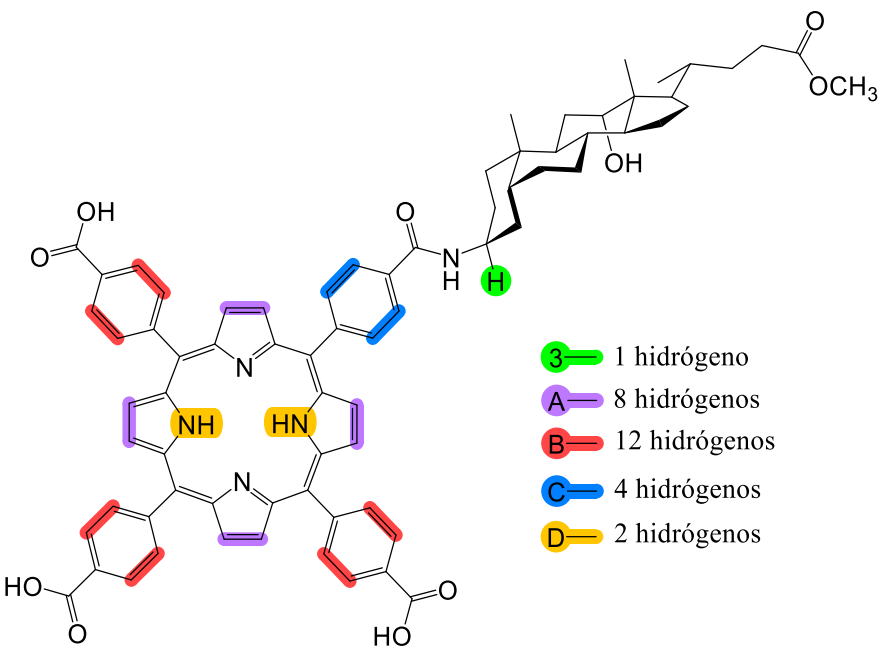


Figura 3. 17. Asignación de señales relevantes para la determinación de la relación de amina acoplada a la porfirina para TCPP-DE obtenida por los métodos DCC-NHS y HBTU-DIPEA.

Tabla 3. 1. Relación de la integración de las señales en ^{1}H-RMN de TCPP-DE para la determinación de la relación de amina acoplada a la porfirina por los métodos DCC-NHS y HBTU-DIPEA.

Método: DCC-NHS						
Tipo hidrógeno	Cantidad esperada	Integración	Cantidad relativa respecto a 3		Suma hidrógenos porfirínicos totales	25.4
3	1	0.09	1		Diferencia con cantidad esperada de hidrógenos	0.6
A	8	0.68	7.55			
B	12	1.01	11.2		Porcentaje de error (%)	2.36
C	4	0.41	4.55			
D	2	0.19	2.1			
Método: HBTU-DIPEA						
Tipo hidrógeno	Cantidad esperada	Integración	Cantidad relativa respecto a 3		Suma hidrógenos porfirínicos totales	88.25
3	1	0.04	1		Diferencia con cantidad esperada de hidrógenos	62.25
A	8	1	25		Porcentaje de error (%)	70.5
B	12	1.88	47		Relación TCPP sin reaccionar:TCPP-Desoxi	2.4:1
C	4	0.35	8.75			
D	2	0.30	7.5			

c) Formación de porfirinatos de zinc derivados de ácidos biliares

El último paso de la ruta sintética consiste en realizar la inserción de un átomo de zinc en el anillo interno de la porfirina. Esta transformación se puede llevar a cabo con gran facilidad, debido a que el zinc forma enlaces de coordinación altamente fuertes con los átomos de nitrógeno para generar un porfirinato de gran estabilidad.

Para realizar esta transformación, se puso a reaccionar los derivados porfirínicos con acetato de zinc utilizando DMF como disolvente a reflujo. En esta reacción, para que el zinc pueda formar el complejo plano cuadrado con la porfirina, es necesario que los dos átomos de nitrógeno pierdan sus hidrógenos. Por lo cual es probable que a estas altas temperaturas, los iones acetato actúen como bases lo suficientemente fuertes para desprotonar los átomos de nitrógeno, lo que aumentaría la densidad electrónica del anillo interno de la porfirina y el zinc se coordina con facilidad.

Experimentalmente, esta reacción es muy sencilla de realizar, ya que se combinó el derivado porfirínico con un exceso de acetato de zinc disueltos en DMF y se puso a reflujar por dos horas. Seguidamente, se remueve el disolvente por destilación al vacío y cuando la mezcla llega a sequedad, se agrega agua para disolver el exceso de acetato de zinc mientras que el porfirinato de zinc permanece insoluble, por lo cual se realiza una filtración por gravedad para obtener el producto deseado. Además, visualmente se puede apreciar cuando la reacción ha ocurrido. Esto debido a que la porfirina disuelta en DMF tiene un color rojizo con tonalidades de morado, pero cuando se forma el porfirinato de zinc, el color de la disolución cambia a un color morado muy intenso. Con respecto a la eficiencia de la reacción, los rendimientos para la inserción del zinc suelen ser cuantitativos, siempre y cuando se utilice un exceso de acetato de zinc.

Eficiencia de la ruta sintética de los colorantes porfirínicos

En la tabla 3.2, se pueden observar los porcentajes de rendimiento de todas las reacciones realizadas para la obtención de los colorantes porfirínicos, así como el rendimiento total de cada uno de estos compuestos. Los colorantes derivados del ácido desoxicólico presentaron eficiencias de 10,7%, mientras que los derivados del ácido cólico presentaron

eficiencias más bajas de aproximadamente 5%. Esta diferencia respecto a los rendimientos globales se debe a la eficiencia general de la síntesis de las aminas biliares, ya que el aminocolato de metilo se sintetizó con el método convencional de Anelli mientras que el aminodesoxicolato de metilo se sintetizó con el método alternativo. Además, el acoplamiento entre la porfirina y la amina biliar resultó ser ligeramente más efectivo para el colorante derivado de ácido desoxicólico, probablemente a que la amina biliar obtenida con el método alternativo presenta una pureza mucho mayor. estabilidad.

La eficiencia de los porfirinatos de zinc es muy similar a la de los colorantes porfirínicos libre de este metal, ya que la inserción del metal resultó ser una reacción sumamente sencilla y eficiente.

Tabla 3. 2. Porcentajes de rendimiento de las reacciones de la ruta sintética para la obtención de los colorantes porfirínicos.

Paso sintético	TCPP-DE	TCPP-CE	ZnTCPP-DE	ZnTCPP-CE
	% Rendimiento	% Rendimiento	% Rendimiento	% Rendimiento
Síntesis amina biliar	49,8	28,2	49,8	28,2
Formación porfirina	30,3	30,3	30,3	30,3
Acoplamiento controlado porfirina-amina biliar	71,2	60,5	71,2	60,5
Inserción zinc	-	-	100	98,0
Rendimiento global	**10,7**	**5,17**	**10,7**	**5,07**

2. Caracterización espectroscópica y espectrométrica

Los compuestos porfirinatos de zinc derivados de ácidos biliares fueron caracterizados por medio de: espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) en una dimensión: ^{1}H y ^{13}C y dos dimensiones: H-H COSY, HSQC editado, y HMBC; y espectrometría de masas (ESI/Orbitrap-MS).

a) Tetracarboxifenilporfirina (TCPP) y tetracarboxifenilporfirinato de zinc (ZnTCPP)

Para poder sintetizar los colorantes, primero se obtuvo la tetracarboxifenilporfirina por el método de condensación de Adler. El TCPP presenta dos planos de simetría, por lo cual hay muchos hidrógenos y carbonos químicamente equivalentes en esta molécula. En el espectro de ^{1}H-RMN de TCPP se puede observar un singulete a aproximadamente 8.75 ppm que corresponde a los hidrógenos pirrólicos de la molécula. También se observa un multiplete a 8.45 ppm que corresponde a los dos hidrógenos aromáticos de los grupos fenilo. Adicionalmente, se puede observar que hay una señal que aparece a aproximadamente -3.4 ppm, que corresponde a los hidrógenos enlazados a los átomos de hidrógeno; esta señal presenta un desplazamiento químico negativo debido a que estos hidrógenos presentan anisotropía diamagnética (ver Figura 3.18.a)[38].

En la Figura 3.19.A se muestra el espectro de ^{13}C-RMN de TCPP. Se puede observar a aproximadamente 175 ppm que corresponde al carbono de los ácidos carboxílicos. Este compuesto presenta 44 carbonos aromáticos, pero debido a la simetría de la molécula, esta molécula presenta 7 carbonos químicamente equivalentes. Sin embargo, en el espectro se observan únicamente 6 señales aromáticas (ver Figura 3.19.A). Es inusual que no se observe uno de los carbonos de la molécula, pero el espectro obtenido concuerda por completo con lo reportado en la literatura para este compuesto[39].

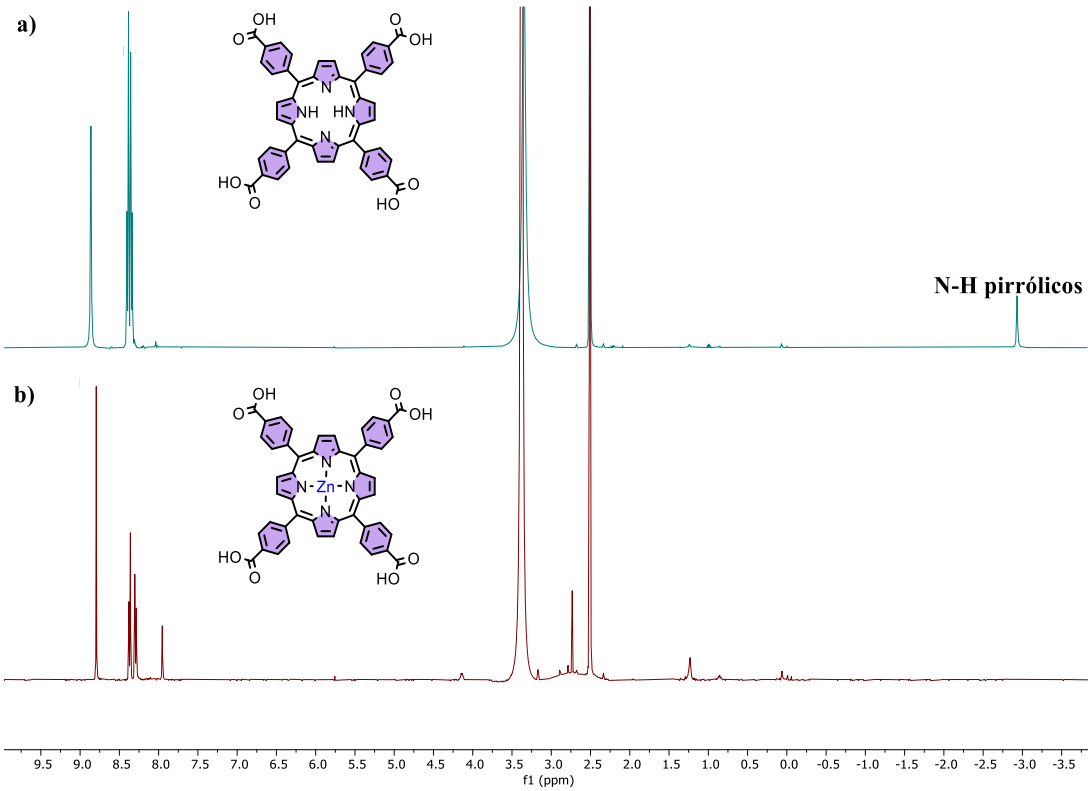


Figura 3. 18. Comparación de los espectros de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}) de a) TCPP y b) ZnTCPP.

En la Figura 3.18.B se muestra el espectro de ^{1}H-RMN de ZnTCPP y se puede observar que este compuesto presenta las mismas señales que TCPP. Se observa la señal de los hidrógenos pirrólicos y también se observa los hidrógenos del grupo fenilo. Las señales de los hidrógenos en el anillo de benceno presentan cierta separación entre ellos debido a que la inserción de zinc modifica el entorno químico de la molécula. También se observa un singulete de baja intensidad a aproximadamente 7.95 ppm que se debe a la presencia de una pequeña cantidad de DMF remanente en la molécula. Adicionalmente, se puede observar que este compuesto no presenta la señal -3.4 ppm; la ausencia de esta señal confirma la inserción del zinc en la porfirina, ya que cuando se enlaza este metal se pierden los hidrógenos enlazados a los átomos de nitrógeno.

En la Figura 3.19.B se muestra el espectro de ^{13}C-RMN de ZnTCPP. Se puede observar que esta molécula presenta las mismas señales de los carbonos aromáticos que TCPP. Los carbonos más cercanos al átomo de zinc presentan ciertas variaciones en su

desplazamiento químico. También se puede observar que este compuesto también presenta únicamente 6 señales aromáticas. Los espectros obtenidos para el ZnTCPP concuerdan con lo reportado en la literatura[40].

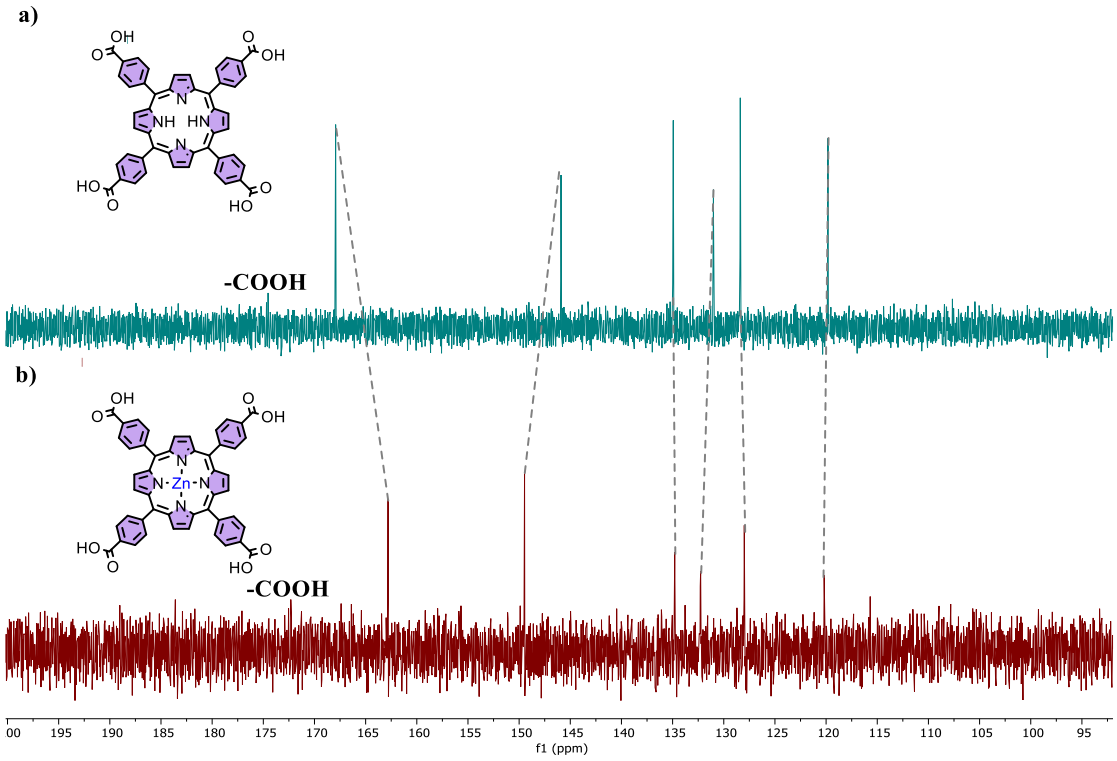


Figura 3. 19. Comparación de los espectros de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6) de a) TCPP y b) ZnTCPP.

b) Porfirina y porfirinato de zinc derivado de ácido desoxicólico (TCPP-DE y ZnTCPP-DE)

Una vez que se obtuvo el TCPP, se sintetizó TCPP-DE por el método DCC/NHS. Ya se mostró previamente que este método permitió la inserción selectiva de una sola amina biliar en la porfirina, por lo cual ahora se va a realizar una caracterización de las señales del anillo porfirínico y las señales más importantes del ácido biliar. No se va a caracterizar por completo el cuerpo esteroideo de la molécula porque ya se mostró extensivamente la caracterización de los derivados de ácidos biliares en el capítulo 1. Además, los acoplamientos observados en los espectros bidimensionales presentaron bajas

intensidades para los carbonos e hidrógenos alifáticos, por lo cual no se puede asignar de forma exacta y certera la señal que corresponde a todas las posiciones de los ácidos biliares.

En la Figura 3.20 se muestra el espectro de 1H-RMN de TCPP-DE. Se puede observar en dicho espectro un singulete cercano a 9.00 ppm que corresponde a los hidrógenos pirrólicos de la porfirina. También se puede ver en la región aromática la presencia del mismo multiplete que se observó para TCPP, pero al ampliar esta señal se puede observar que este multiplete corresponde a dos tipos de señales distintas. El multiplete de mayor intensidad corresponde a los tres grupos carboxifenilo, mientras que el multiplete de menor intensidad corresponde al fenilo que contiene el grupo amida que una la porfirina con el ácido biliar. La razón de la intensidad de estas señales coincide con lo esperado para la inserción de un solo derivado de ácido biliar en la porfirina.

También se puede observar múltiples señales alifáticas en un rango de 4.34-0.58 ppm que corresponde a los hidrógenos del ácido biliar. El rango de estas señales coincide con lo observado para los derivados bipiridínicos y terpiridínicos que se estudiaron en el capítulo 1. Adicionalmente, se observa la presencia de la señal a aproximadamente -3.00 ppm que corresponde a los hidrógenos enlazados a los átomos de nitrógeno.

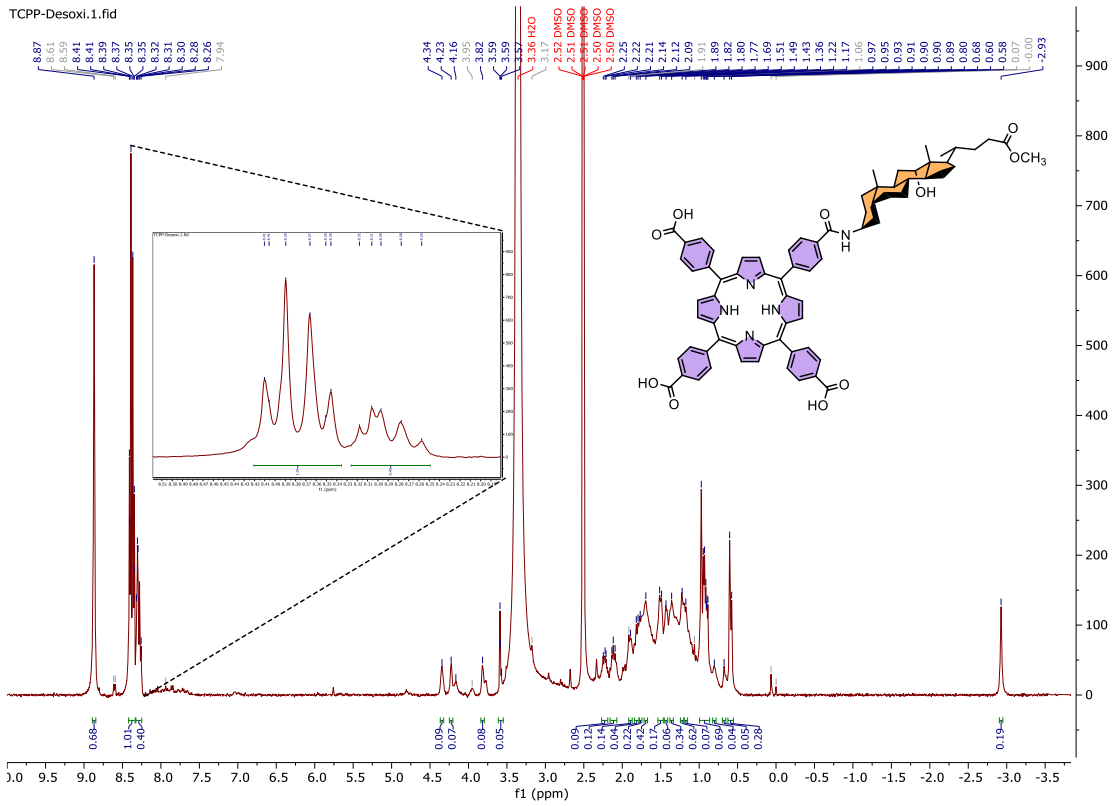


Figura 3. 20. Espectro de 1H-RM (DMSO-d^6, 400 MHz) de TCPP-DE.

En la Figura 3.21 se muestra el espectro de ^{13}C-RMN de TCPP-DE. Se puede observar dos señales a 175.6 y 168.0 ppm, que corresponden a la presencia del grupo éster del desoxicolato de metilo y los ácidos carboxílicos y la amida de la porfirina, respectivamente. En la región de los carbonos aromáticos, se observan las mismas señales observadas para TCPP, pero ampliando esta región se puede observar que aparecen cuatro nuevas señales que corresponden a los carbonos del benceno con el grupo amida. Adicionalmente, se puede observar una señal a 71.7 ppm que corresponde al carbono de la posición 12 en donde se encuentra el único hidroxilo de la molécula. Se observa una señal a 79.5 ppm que puede provenir de un disolvente remanente o alguna impureza, pero en el HSQC editado se puede ver que esta señal no correlaciona con ningún hidrógeno, por lo cual no se sabe con exactitud a que corresponde este carbono. Por último, se puede observar en el rango de 50-10 ppm las señales que corresponden a los carbonos alifáticos del desoxicolato de metilo.

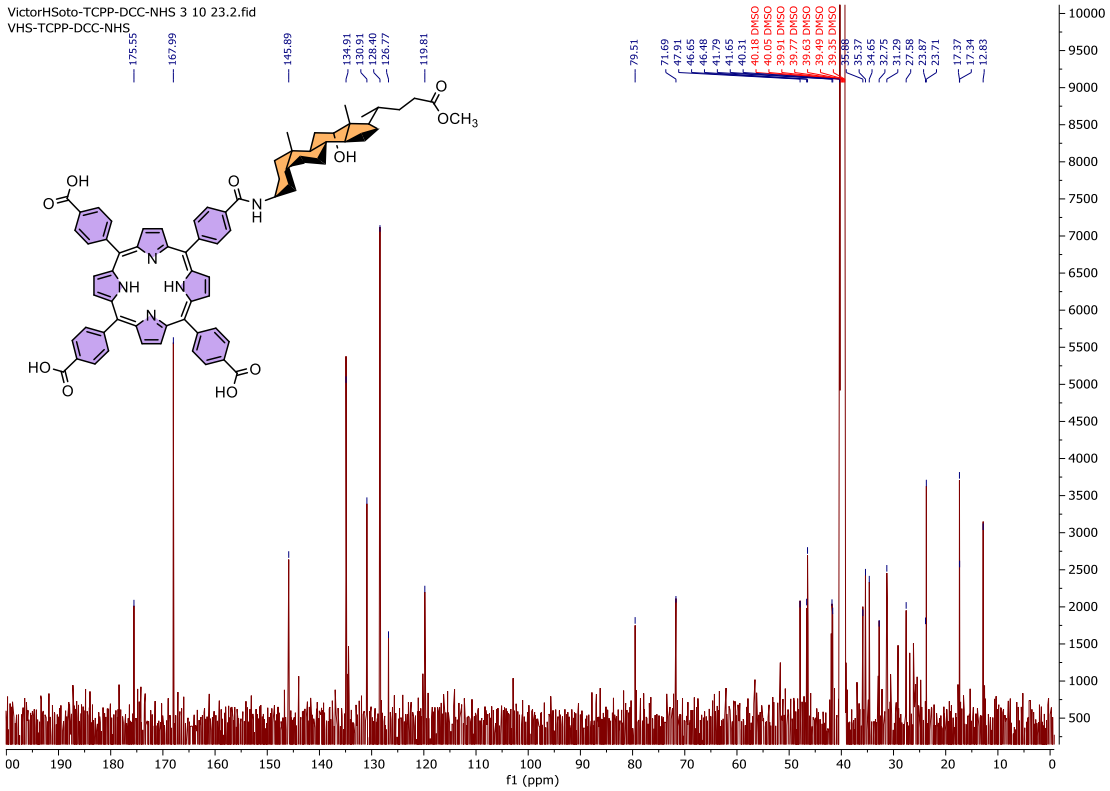


Figura 3. 21. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de TCPP-DE.

Para realizar la asignación de las señales observadas en los espectros de RMN en los anillos porfirínicos de los colorantes sintetizados, se va a hacer uso de las posiciones indicadas en la Figura 3.22.

Para dicha asignación, primero se asignó las señales de los hidrógenos de los anillos de benceno. Para esto, se utilizó el espectro de HSQC y se observó la presencia de cuatro acoplamientos. Las dos señales de mayor intensidad corresponden a los dos hidrógenos de los bencenos con los ácidos carboxílicos y las otras señales de menor intensidad provienen de los dos hidrógenos del benceno con el grupo amida. En ambos pares de señales, el hidrógeno que presenta mayor desplazamiento químico es el que se encuentra más cercano al carboxilo o la amida, ya que el efecto inductivo de estos grupos desprotege dichos hidrógenos. Por ende, las señales de 8.38 y 8.27 ppm corresponden a las posiciones ¨l¨ y ¨c¨, mientras que las señales de 8.33 y 8.24 ppm corresponde a las posiciones ¨k¨ y ¨d¨, respectivamente. A partir de este espectro también se determinó a que señal de carbono-13 corresponden estas posiciones (ver Figura 3.23).

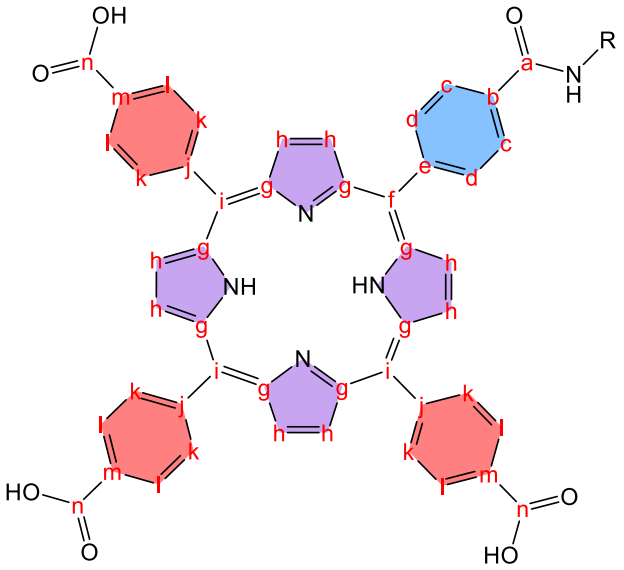


Figura 3. 22. Asignación de las posiciones de los colorantes porfirínicos para la interpretación de los espectros de RMN.

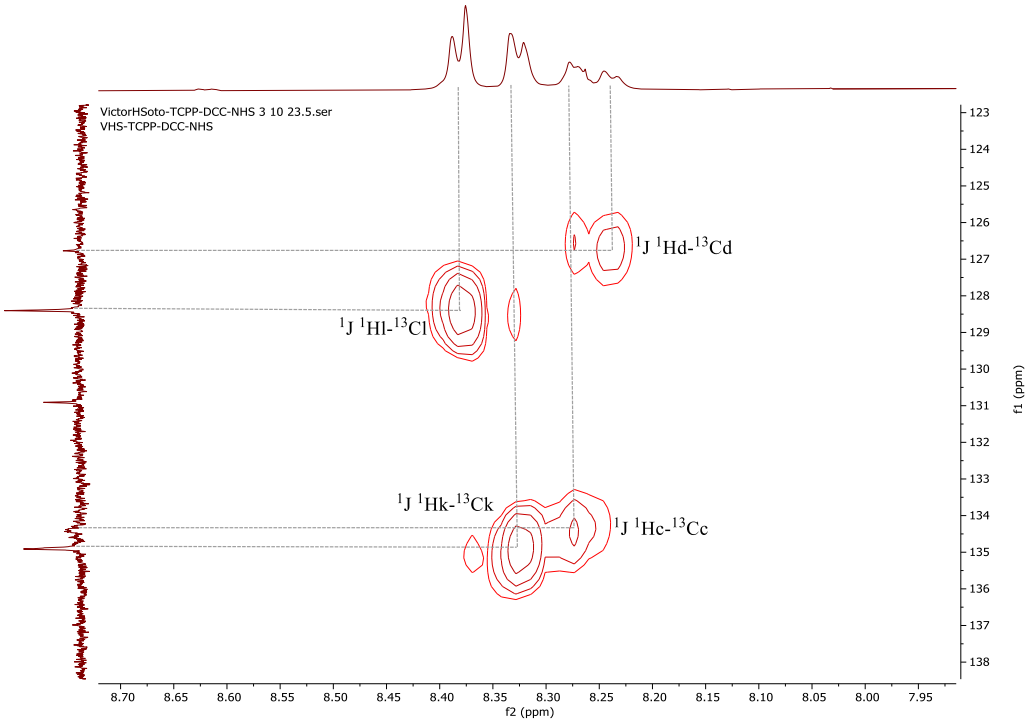


Figura 3. 23. Ampliación de la región aromática en el espectro de HSQC editado de TCPP-DE.

Para poder asignar el resto de las señales a los átomos de carbono de la porfirina, se utilizó el espectro de HMBC. Primeramente, se puede observar que el hidrógeno ¨l¨ acopla con un carbono a 168.0 ppm, que corresponde a los carbonos de los grupos carboxilo (carbono ¨n¨). Se observa otro acoplamiento con un carbono a 145.9 ppm, que corresponde al acoplamiento a tres enlaces de distancia con el carbono ¨j¨. Por otro lado, se observa que el hidrógeno ¨k¨ correlaciona con un carbono a 130.9 ppm que corresponde a la posición ¨m¨ del anillo de benceno. También se observa que ¨k¨ acopla a tres enlaces con una señal a 119.8 ppm, que corresponde a los carbonos beta del anillo porfirínico (carbono ¨i¨) (ver Figura 3.24).

Seguidamente, se puede observar que el hidrógeno ¨c¨ presenta un acoplamiento de baja intensidad con un carbono a 165.8 ppm; a partir de este desplazamiento químico se puede inferir que este carbono corresponde al grupo amida (posición ¨a¨). También se observa un acoplamiento a tres enlaces con un carbono a 144.0 ppm, que corresponde al carbono de la posición ¨e¨. Curiosamente, también se puede observar que este hidrógeno presenta un acoplamiento con un carbono a 120.0 ppm; este desplazamiento químico solamente podría corresponder a uno de los carbonos beta de la porfirina. Por lo cual, esta señal inusual se forma debido al acoplamiento a cuatro enlaces de distancia del hidrógeno ¨c¨ con el carbono ¨e¨. Por otro lado, también se observa que el hidrógeno ¨d¨ también presenta un acoplamiento intenso con el carbono ¨e¨ (ver Figura 3.24).

La señal de 8.85 ppm claramente corresponde a los hidrógenos pirrólicos de la porfirina. Sin embargo, este hidrógeno no mostró ninguna correlación con ningún carbono en los espectros de HSQC y HMBC. Se trató de buscar la señal de la posición ¨h¨ en el espectro de carbono-13, pero no se encontró ninguna señal que pudiera corresponder a esta posición. Una posible explicación sería que el hidrógeno interno de la porfirina (-2.93 ppm) puede presentar un acoplamiento ^{3}J con los carbonos ¨h¨. Debido a la anisotropía diamagnética de estos hidrógenos, estos pueden generar interferencia con el acoplamiento de hidrógenos geminales y vecinales y por eso no se observa ninguna señal en los espectros bidimensionales.

La asignación completa del anillo de tetrafenilporfirina y las señales alifáticas más importantes de TCPP-DE se observan en la Figura 3.25

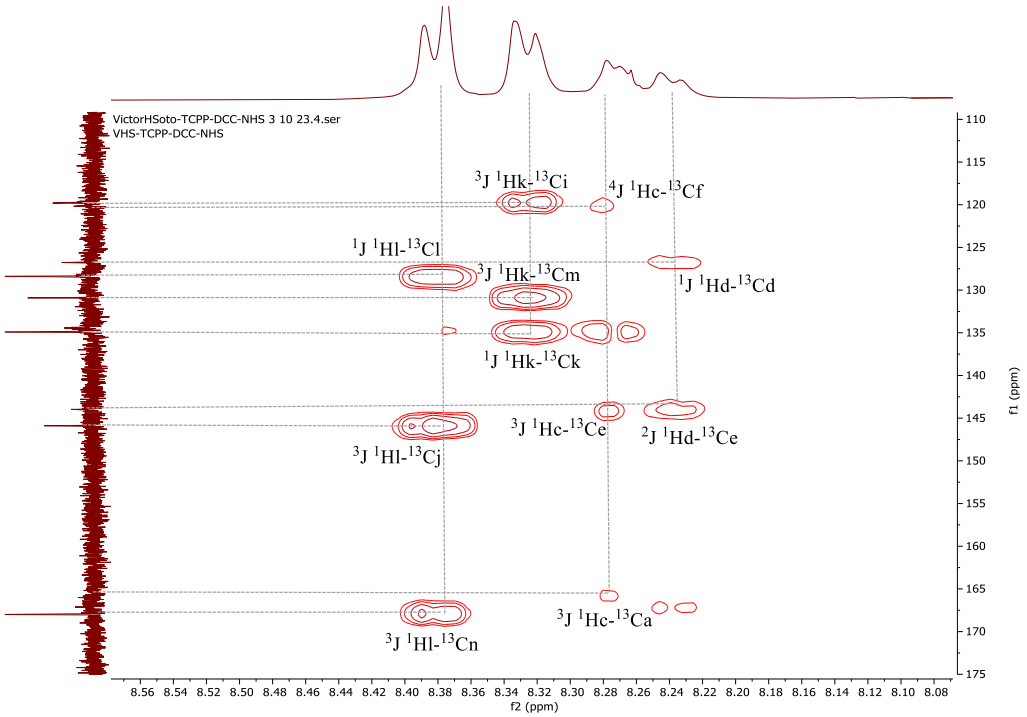


Figura 3. 24. Ampliación de la región aromática en el espectro de HMBC de TCPP-DE.

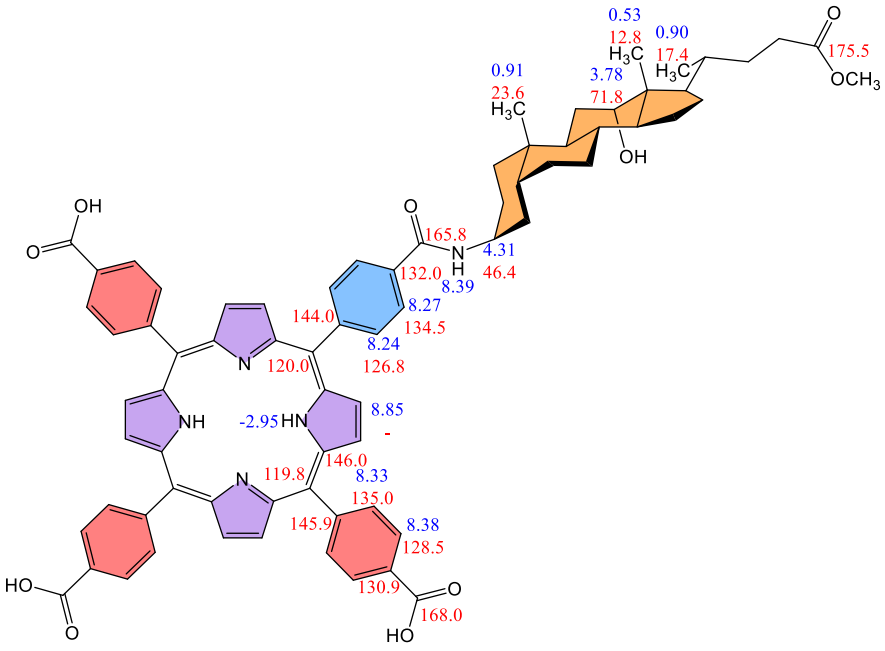


Figura 3. 25. Estructura molecular de TCPP-DE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono del anillo de tetrafenilporfirina y las señales más importantes del desoxicolato de metilo.

Seguidamente, se analizó el colorante TCPP-DE por medio de espectrometría de masas. Con esta técnica, se determinó que la masa molecular de este compuesto es 1178.5132 uma, cuyo valor se encuentra bastante cercano a la masa monoisotópica teórica de 1178.5279 uma para una fórmula molecular de $C_{73}H_{72}N_5O_{10}$ (ver Figura 3.26).

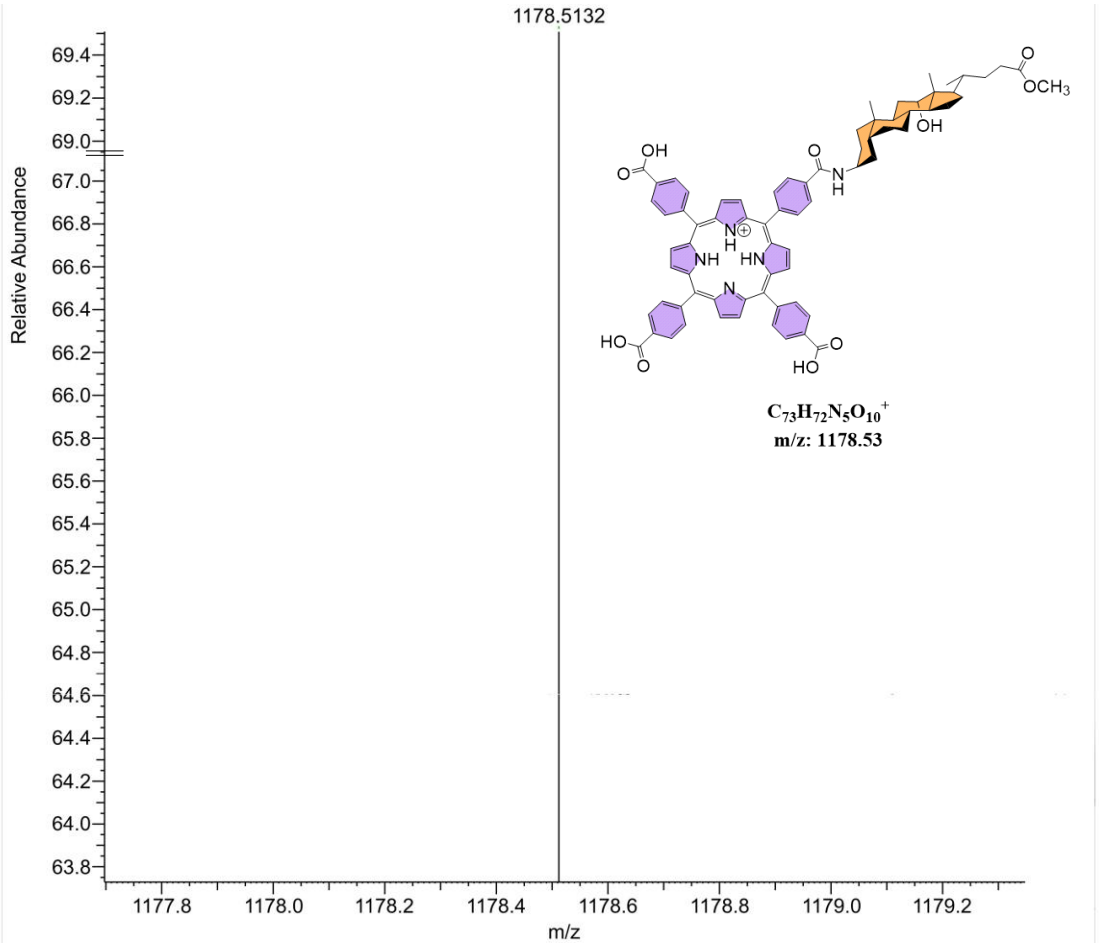


Figura 3. 26. Masa atómica de TCPP-DE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

También se obtuvo el espectro de masas de TCPP-DE y a partir de las señales observadas se pudo determinar el patrón de fraccionamiento de la molécula. Primeramente, se puede observar que el ion molecular se encuentra a 1164.5144 m/z, cuyo fragmento se genera debido a la pérdida del grupo metilo en el éster de la posición 24 para formar un ácido carboxílico. Seguidamente se observa una señal a 1146.5057 m/z que corresponde a la pérdida del grupo -OH del ácido carboxílico para formar un ion oxonio. Este intermediario puede llevar a cabo una descomposición del grupo ciclopentano en el ácido

biliar para formar un ciclobuteno cuyo fragmento presenta una señal de 1048,4332 m/z. También se puede observar un fragmento a 884.31 m/z que se genera debido a la ruptura de la estructura del cuerpo esteroideo de la molécula para formar un derivado de 1-metilciclohexeno, tal como se observó para los coadsorbentes terpiridínicos en el capítulo 1 (ver Figuras 1.91, 1.94 y 3.27).

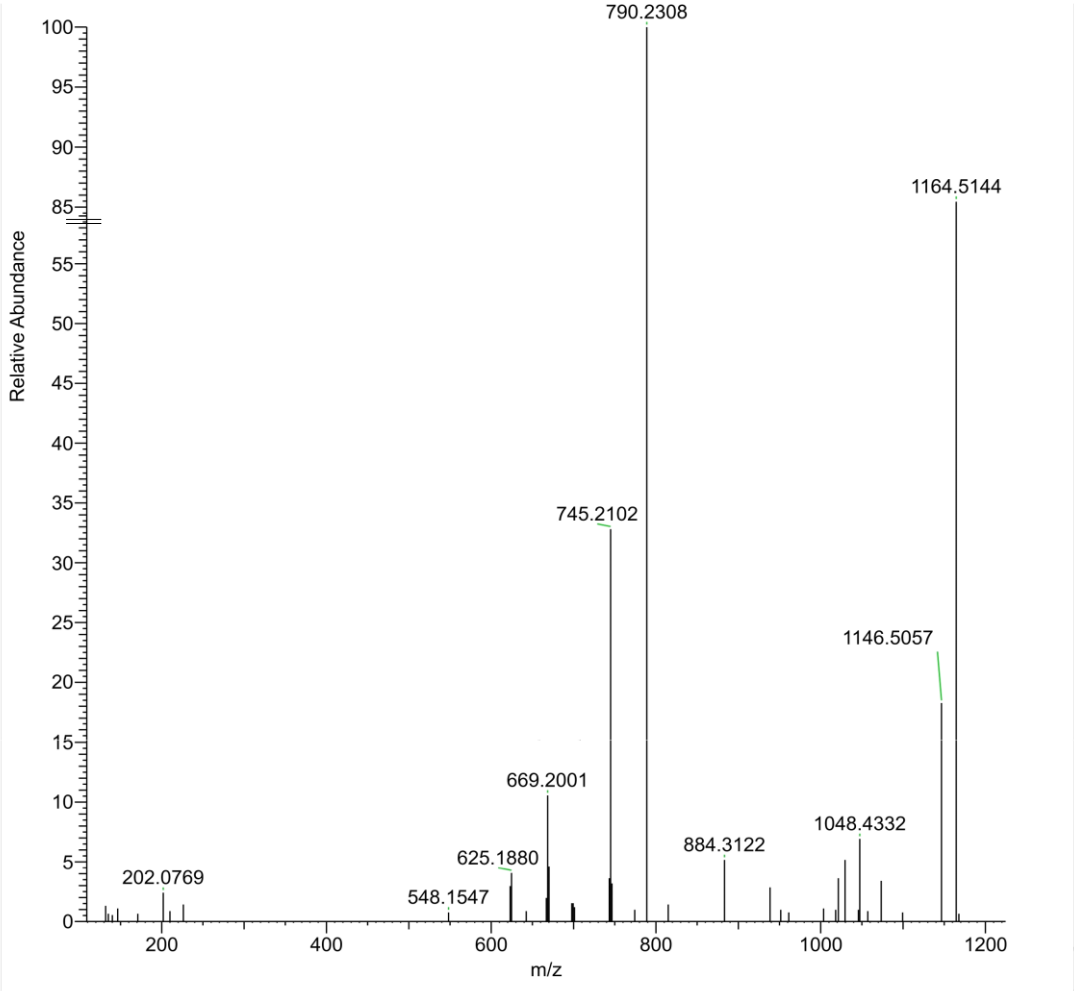


Figura 3. 27. Espectro de masas ESI/Orbitrap de TCPP-DE.

También se observa que el pico base del espectro corresponde a una señal a 790.2308 m/z y este fragmento se genera por la pérdida completa del ácido biliar en la estructura para formar una amida primaria. Seguidamente, este grupo amida puede perderse en forma de monóxido de carbono y amoniaco para formar el fragmento de 745.2102 m/z. A partir de este fragmento, se puede perder un grupo fenilo para generar el fragmento de

669.2001 m/z y seguidamente se puede llevar a cabo una descarboxilación para que se forme el fragmento de 625.1880 m/z (ver Figura 3.27).

El patrón de fraccionamiento completo de TCPP-DE se muestra en la Figura 3.28.

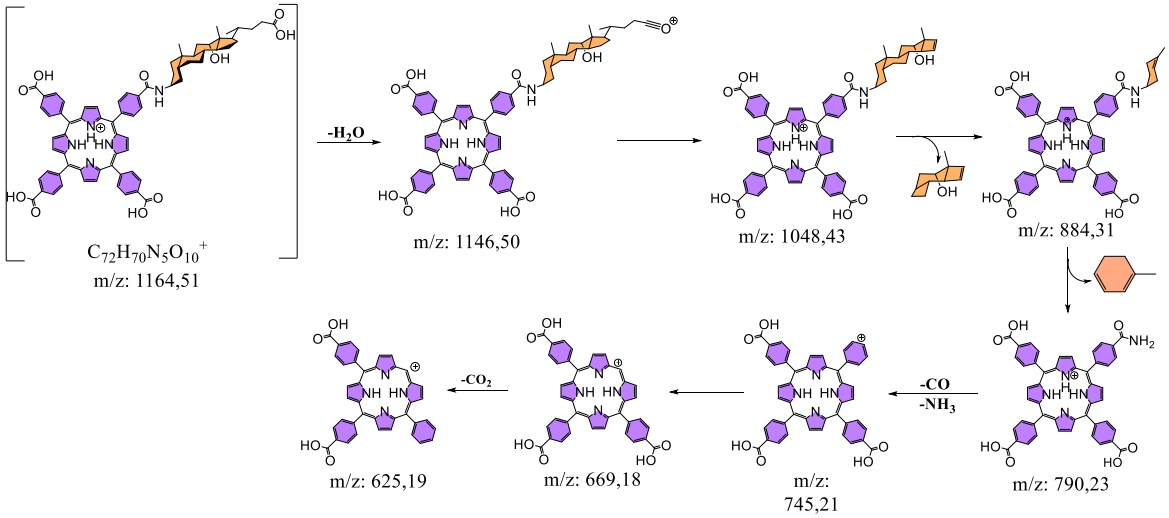


Figura 3. 28. Patrón de fraccionamiento de TCPP-DE.

Una vez caracterizado TCPP-DE, se procedió a realizar la inserción de zinc dentro del anillo porfirínico para preparar ZnTCPP-DE. Al haber obtenido este producto, se observó que este problema presenta problemas de solubilidad, ya que este compuesto no se disolvió en ningún disolvente orgánico. Se trató de preparar una muestra de RMN con DMSO-d^6 y el producto no se pudo disolver. Se calentó exhaustivamente el tubo de RMN con la muestra y el disolvente y el compuesto se disolvió parcialmente, pero todavía permaneció una cantidad considerable de sólido sin disolverse. Esto complica considerablemente las mediciones de RMN, por lo cual para poder observar algunas señales relevantes, se dejó la muestra pulsándose por bastante tiempo.

Al realizar esto, se obtuvo el espectro de protón del compuesto y se puede observar las señales aromáticas de la porfirina y las señales alifáticas del ácido biliar. En el espectro se puede observar que la señal de los N-H pirrólicos desaparece en el espectro de ZnTCPP-DE, lo que indica que el zinc se introdujo en la porfirina de manera exitosa y el producto deseado se obtuvo exitosamente (ver Figura 3.29).

Debido a la insolubilidad de RMN, solamente se pudo obtener el espectro de protón; en el espectro de carbono-13 no se observó ninguna señal debido a que el espectro presentó mucho ruido. Además, no se observó ninguna correlación significativa en los espectros bidimensionales, por lo cual no se realizará la asignación de las señales de este compuesto.

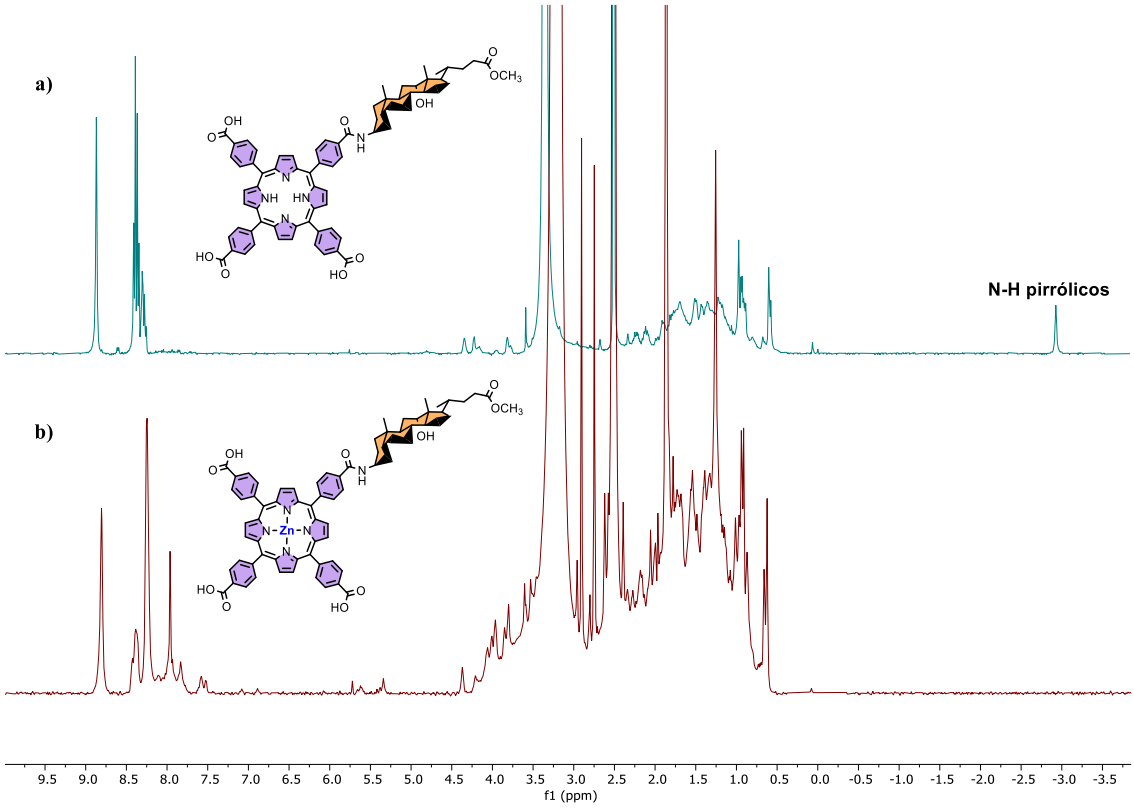


Figura 3. 29. Comparación de los espectros de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}) de TCPP-DE (a, 400 MHz) y ZnTCPP-DE (b, 600 MHz).

c) Porfirina y porfirinato de zinc derivado de ácido cólico (TCPP-CE y ZnTCPP-CE)

Para determinar la presencia de TCPP-CE se realizaron espectros de RMN. En la Figura 3.39 se muestra el espectro de protón de este colorante y se observan exactamente las mismas señales observadas para TCPP-DE. Se observa en la región aromática la presencia de los hidrógenos pirrólicos y los hidrógenos de los grupos fenilo; en la región alifática se observan múltiples señales que indican la presencia del colato de metilo. En

este espectro se puede observar una señal bastante ensanchada e intensa a 3.45 ppm que se debe a la presencia excesiva de agua en la molécula. Este compuesto se dejó secando por varios días en la estufa de vacío, pero este colorante retiene mucha agua por la presencia de los tres carboxilos, los dos hidroxilos y el grupo amida que presenta en su estructura (ver Figura 3.39).

Curiosamente, en este espectro no se observa la presencia de la señal a -2.96 ppm de los hidrógenos internos de la porfirina. Sin embargo, si se amplía la región donde debería aparecer esta señal, se observa que sí hay un pico de baja intensidad a este desplazamiento químico, por lo cual estos hidrógenos sí se encuentran presentes en la estructura (ver ampliación en Figura 3.39). Es posible que la intensidad de esta señal se vea afectada por el exceso de agua en la molécula.

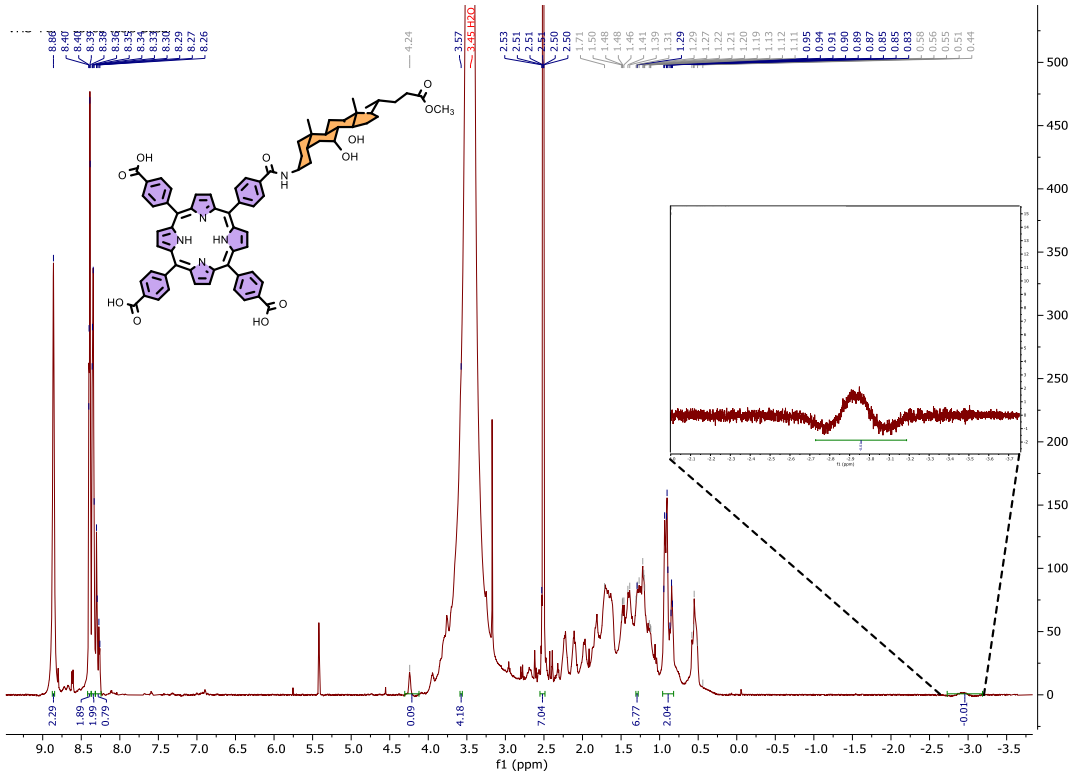


Figura 3. 30. Espectro de ^{1}H-RM (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de TCPP-CE.

Al realizar la integración de las señales para determinar si se acopló una sola amina biliar a la estructura, la cantidad de hidrógenos no correspondía con lo esperado para esta

molécula. Esto se debe al exceso de agua presente en la estructura, ya que al presentar una banda tan ensanchada, esta señal se sobrepone sobre varias señales alifáticas.

Para demostrar que solo se insertó una amina biliar en la estructura, se comparó el espectro de protón de este compuesto con el de TCPP-DE. En la Figura 3.40 se puede observar que ambos compuestos presentan la misma intensidad para las señales aromáticas, así como para las señales alifáticas. También se puede observar que la señal del carbono 3 de los ácidos biliares también presentan la misma intensidad.

Al ampliar las señales de la región aromática, se puede observar que la intensidad de las señales de los hidrógenos en los carboxifenilos coincide para ambos compuestos. También se puede apreciar que los hidrógenos en donde se encuentra el grupo amida presentan la misma intensidad, lo que confirma la obtención exitosa de TCPP-CE (ver Figura 3.41).

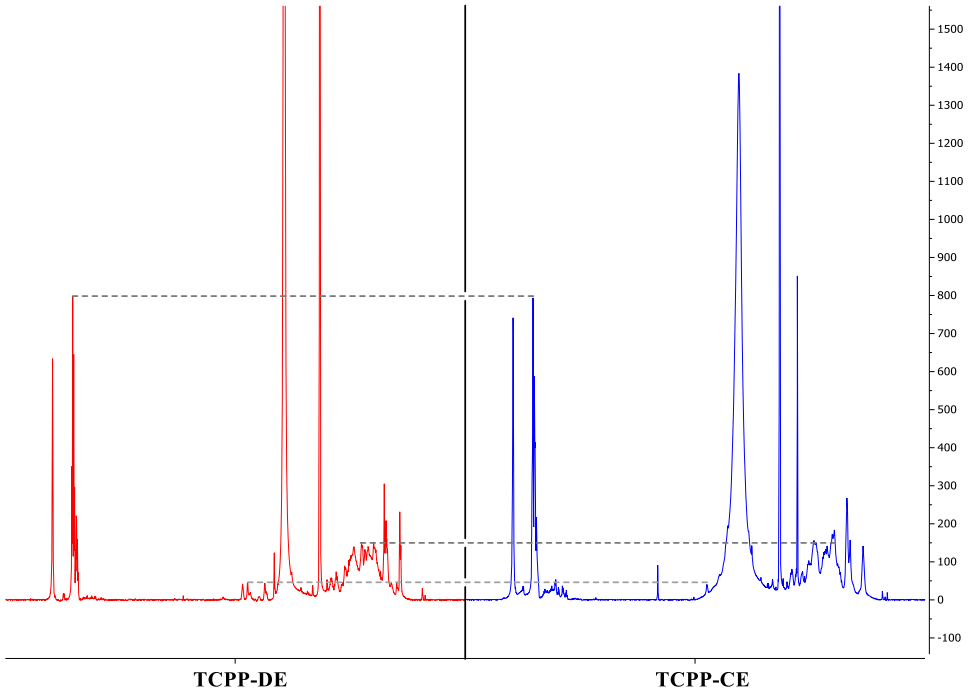


Figura 3. 31. Comparación de las intensidades de las señales aromáticas y alifáticas en el espectro de protón de TCPP-DE (izquierda) y TCPP-CE (derecha).

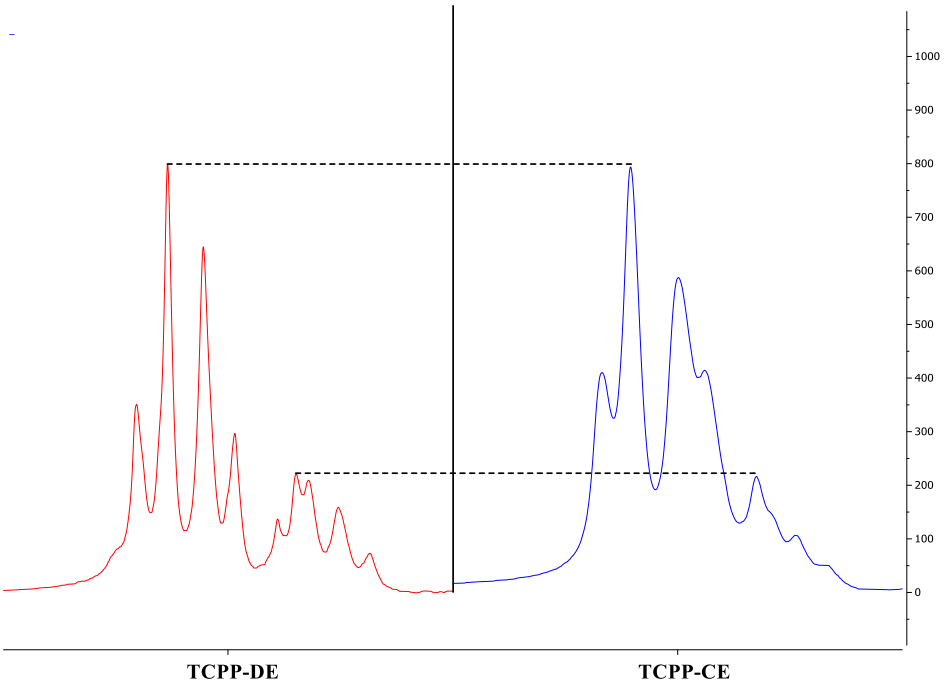


Figura 3. 32. Ampliación de la región aromática para la comparación de las señales de los hidrógenos en los grupos fenilo de TCPP-DE (izquierda) y TCPP-CE (derecha).

En el espectro de ^{13}C-RMN de TCPP-DE se puede observar señales a 175.4 y 167.9 ppm que corresponde a los carbonos del éster y los ácidos carboxílicos, respectivamente. También se observan múltiples señales en la región aromática que corresponden a los carbonos de la tetrafenilporfirina. A 71.5 y 66.8 ppm aparecen dos señales que corresponden a las posiciones 12 y 7 del colato de metilo, respectivamente. En el rango de 50-10 ppm aparecen el resto de los carbonos alifáticos del cuerpo esteroideo de la molécula (ver Figura 3.42).

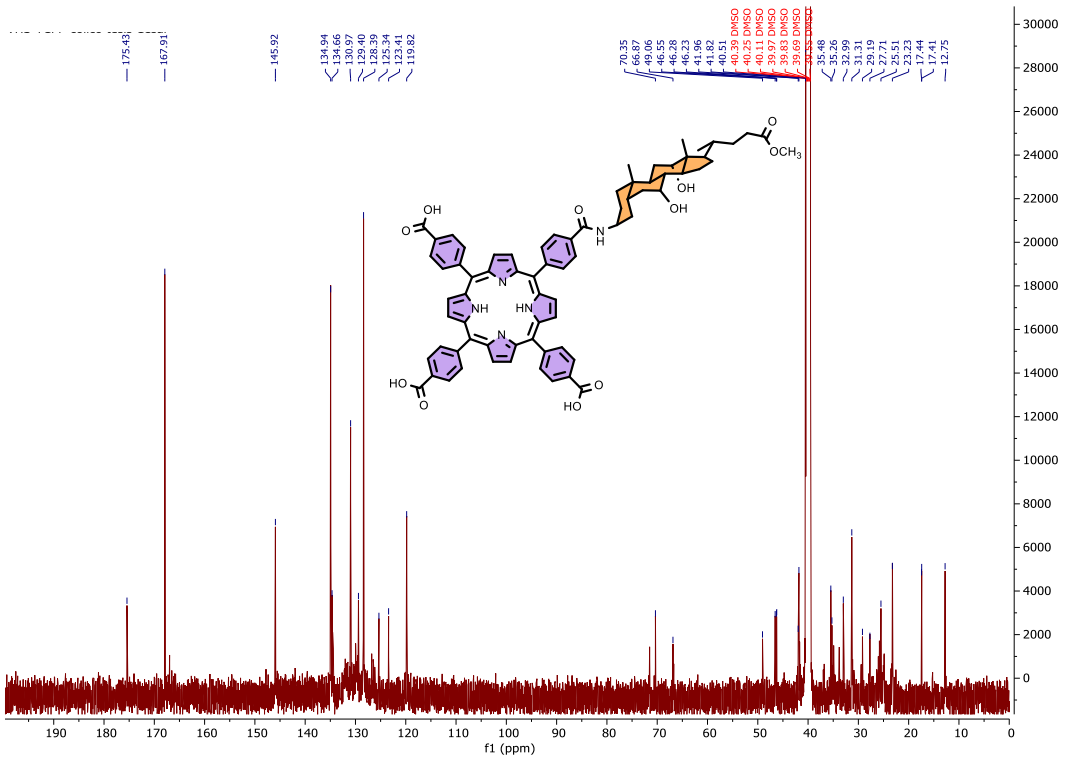


Figura 3. 33. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de TCPP-CE.

La caracterización de las señales en la tetrafenilporfirina en el TCPP-CE se realizó utilizando los espectros de HSQC editado y HMBC. Estos espectros bidimensionales no mostraron ninguna diferencia respecto a lo observado para TCPP-DE, por lo cual la asignación de las señales aromáticas se realizó de la misma manera. En la región aromática del espectro de HSQC se observó únicamente cuatro señales de los hidrógenos fenílicos. En el espectro de HMBC, se observaron los mismos acoplamientos a tres enlaces de distancia de los hidrógenos en los fenilos. En este compuesto, tampoco se pudo asignar el carbono al cual se encuentra enlazado los hidrógenos pirrólicos debido a la ausencia de acoplamientos geminales entre estos átomos. La asignación completa de las señales de la porfirina y el colato de metilo en el TCPP-CE se muestra en la Figura 3.43.

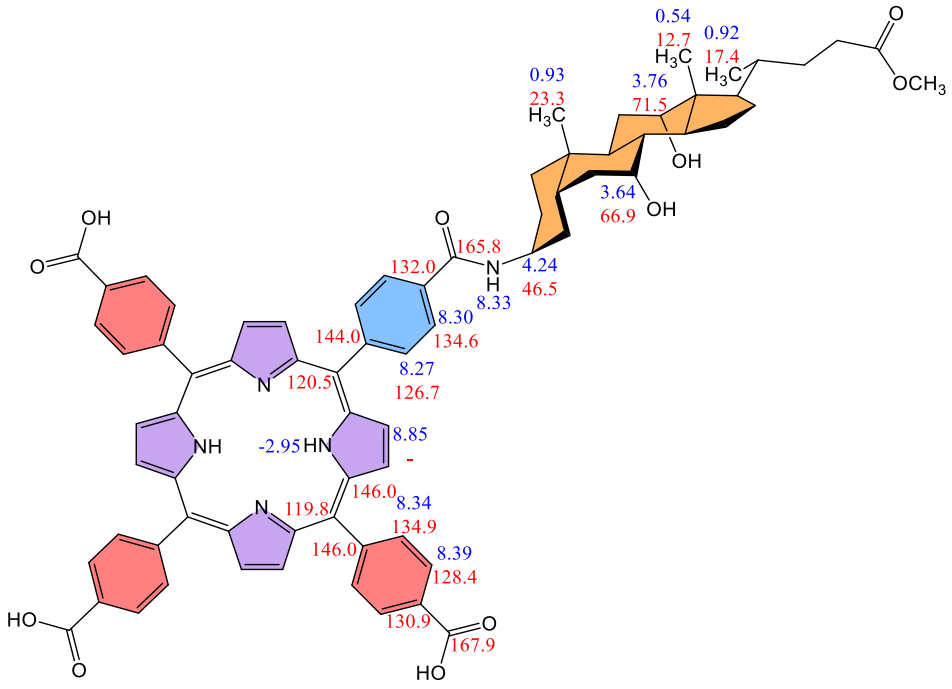


Figura 3. 34. Estructura molecular de TCPP-CE con la asignación de los átomos de hidrógeno y carbono del anillo de tetrafenilporfirina y las señales más importantes del colato de metilo.

Posteriormente, se estudió el colorante TCPP-CE por medio de espectrometría de masas. Se determinó que la masa molecular de este compuesto es 1180.5061 uma, lo que coincide a la masa de la molécula pero con un ácido carboxílico en vez de un éster, ya que la masa esperada sería de aproximadamente 1194.52 uma. A lo largo de la síntesis y tratamiento de purificación realizado para este compuesto, no hay ningún momento en el cual el éster pudiera hidrolizarse para formar un carboxilo, por lo cual es posible que esta masa se observe debido a que cuando se ionizó el compuesto en el espectrómetro de masas, el producto inmediatamente pierde el grupo metilo para formar el fragmento observado. De todas maneras, la masa molecular observada coincide con la masa monoisotópica calculada de 1180.5072 uma para una fórmula molecular de $C_{72}H_{70}N_5O_{11}$; lo que confirma una vez más que solo se insertó una unidad de ácido cólico y se obtuvo el producto de interés (ver Figura 3.44).

Seguidamente, se analizó el espectro de masas de TCPP-CE para determinar el patrón de fraccionamiento de la molécula. El ion molecular a 1180.5061 m/z corresponde a la

molécula sin el grupo metilo en la posición 24. Este fragmento perder el -OH de la posición 24 y para transformarse en un grupo oxonio y generar el fragmento 1162.4960 m/z. Posteriormente, se observa un fragmento a 1064.4231 uma debido a que el ciclopentano del ácido cólico lleva a cabo un reordenamiento para formar un grupo ciclobuteno. Este fragmento lleva a cabo una descomposición de la estructura del ácido biliar para formar el derivado de 1-metilciclohexeno, cuya señal corresponde a 884.3079 m/z. Posteriormente, este ciclohexeno se pierde para formar el pico base de 790.2289 m/z que corresponde al anillo porfirínico sin ningún tipo de grupos alifáticos en su estructura; donde se encontraba enlazado el ácido biliar se transforma en una amida primaria (ver Figuras 3.45 y 3.46).

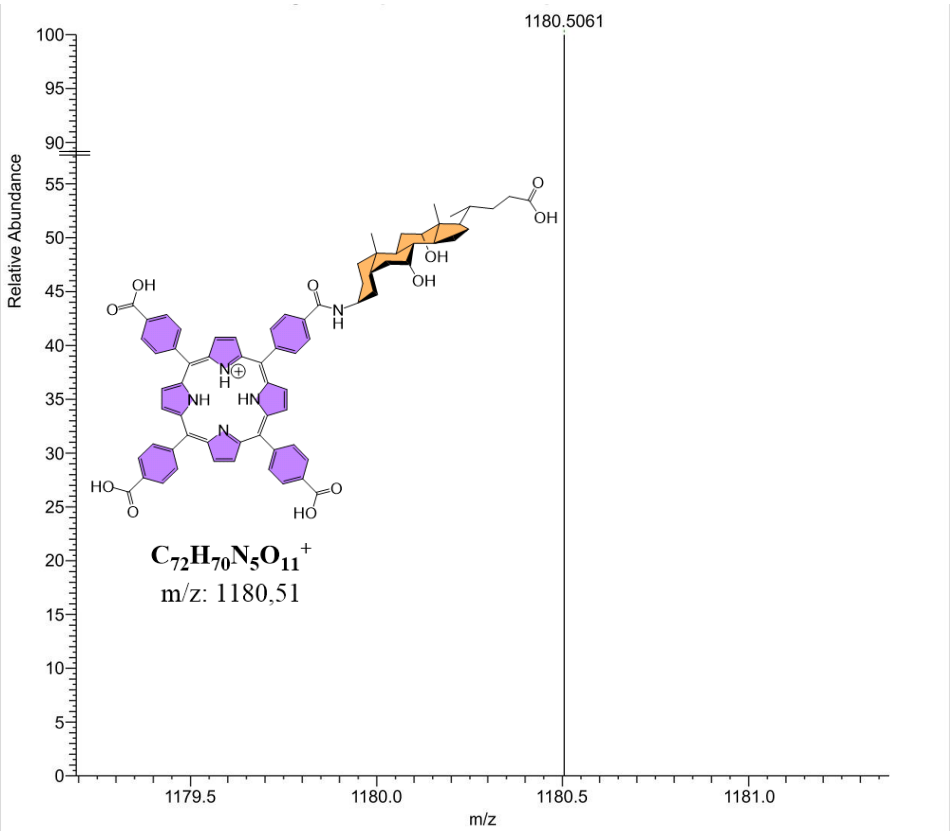


Figura 3. 35. Masa atómica de TCPP-CE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

Seguidamente, se pierde el grupo amida en forma de monóxido de carbono y amoniaco para generar un carbocatión en uno de los anillos de benceno; este fragmento es el que se observa a 745.2080 m/z. Este grupo fenilo se puede separar del anillo porfirínico para

formar el fragmento de 699.2009 m/z. Por último, uno de los grupos carboxilo remanentes puede llevar a cabo una descarboxilación para generar el fragmento de 625.1856 m/z (ver Figuras 3.45 y 3.46).

Una vez caracterizado el compuesto TCPP-CE, se procedió a realizar la caracterización del colorante ZnTCPP-CE.

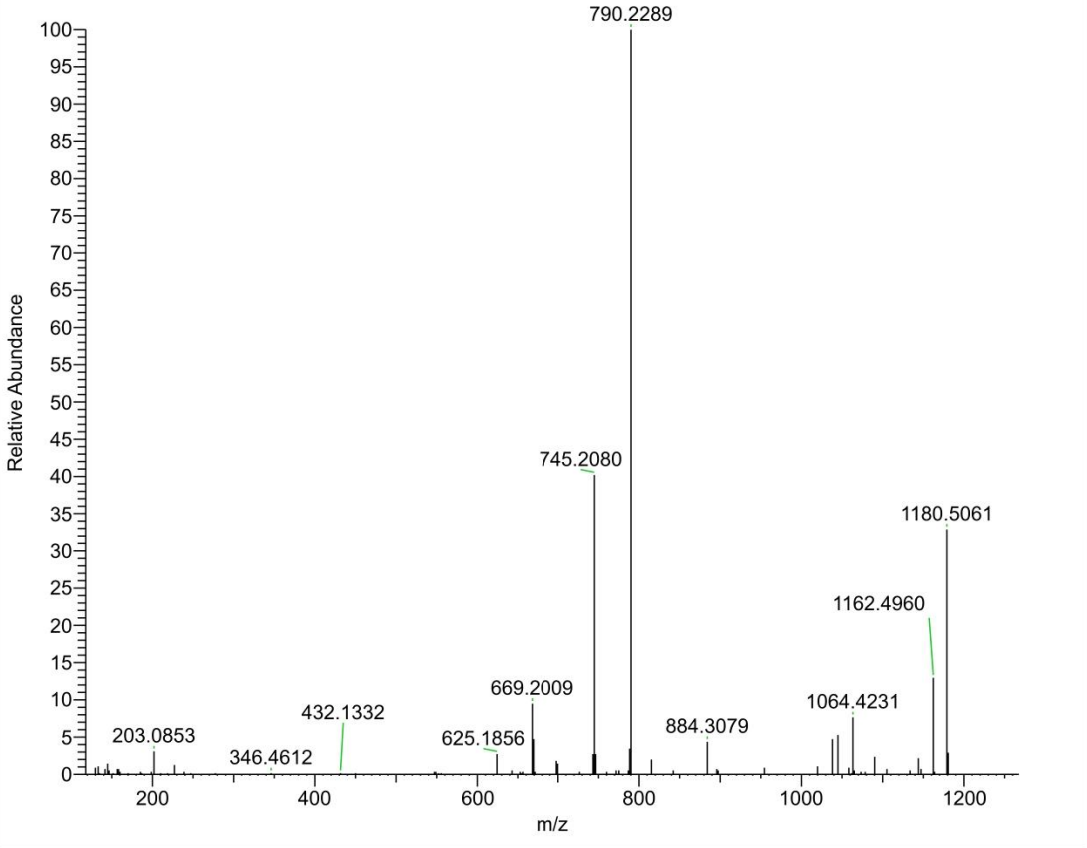


Figura 3. 36. Espectro de masas ESI/Orbitrap de TCPP-CE.

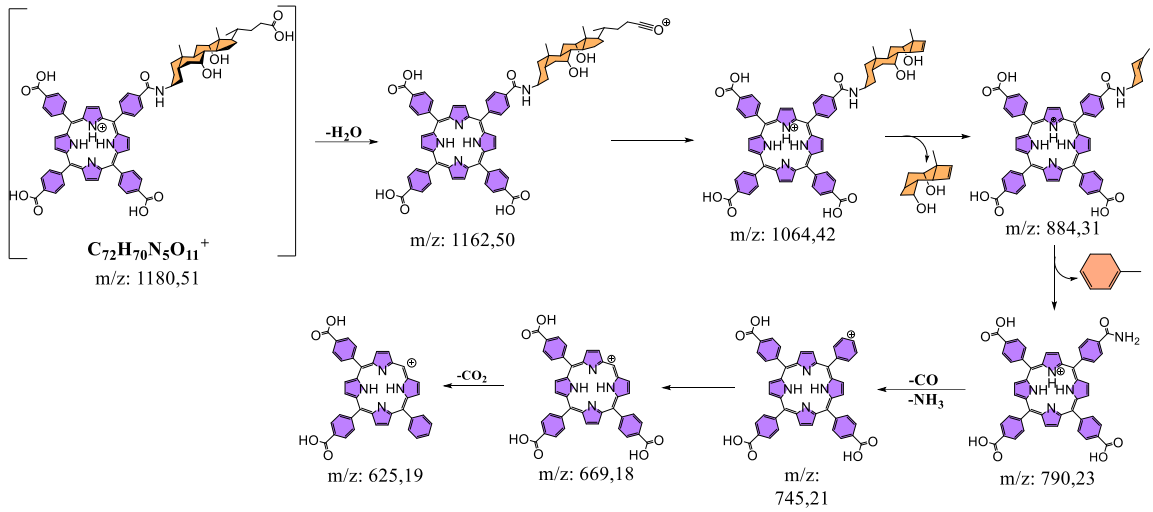


Figura 3. 37. Patrón de fraccionamiento de TCPP-CE.

El colorante ZnTCPP-CE también resultó ser altamente insoluble en disolventes orgánicos, incluso en DMSO. Sin embargo, este colorante presentó una solubilidad parcial ligeramente mayor, ya que en el espectro de carbono-13 y los espectros bidimensionales sí se pudieron observar ciertas señales de interés.

En la Figura 3.47 se pueden observar las mismas señales aromáticas y alifáticas que se observaron para TCPP-CE. Aproximadamente a -3.0 ppm no se observa ninguna señal, lo que confirma la inserción exitosa del zinc en el anillo porfirínico. En el espectro de carbono-13, también se pueden observar el mismo tipo de señales alifáticas y aromáticas que se han estudiado hasta el momento, pero hay ciertas señales que no aparecen debido a que el compuesto no se disuelve por completo en el DMSO-d^6.

Curiosamente, en los espectros bidimensionales de ZnTCPP-CE se puede observar claramente que los hidrógenos pirrólicos (posición ¨h¨) sí presentan acoplamientos geminales y vecinales con átomos de carbono. En el espectro de HSQC, se puede observar que los hidrógenos pirrólicos acoplan directamente con un carbono a 132.2 ppm, mientras que en el espectro de HMBC se puede observar esta misma señal y un acoplamiento adicional de los hidrógenos pirrólicos con los carbonos en la posición ¨g¨ (ver Figura 3.48).

Los resultados obtenidos por técnicas espectroscópicas indican que todos los colorantes propuestos fueron sintetizados exitosamente.

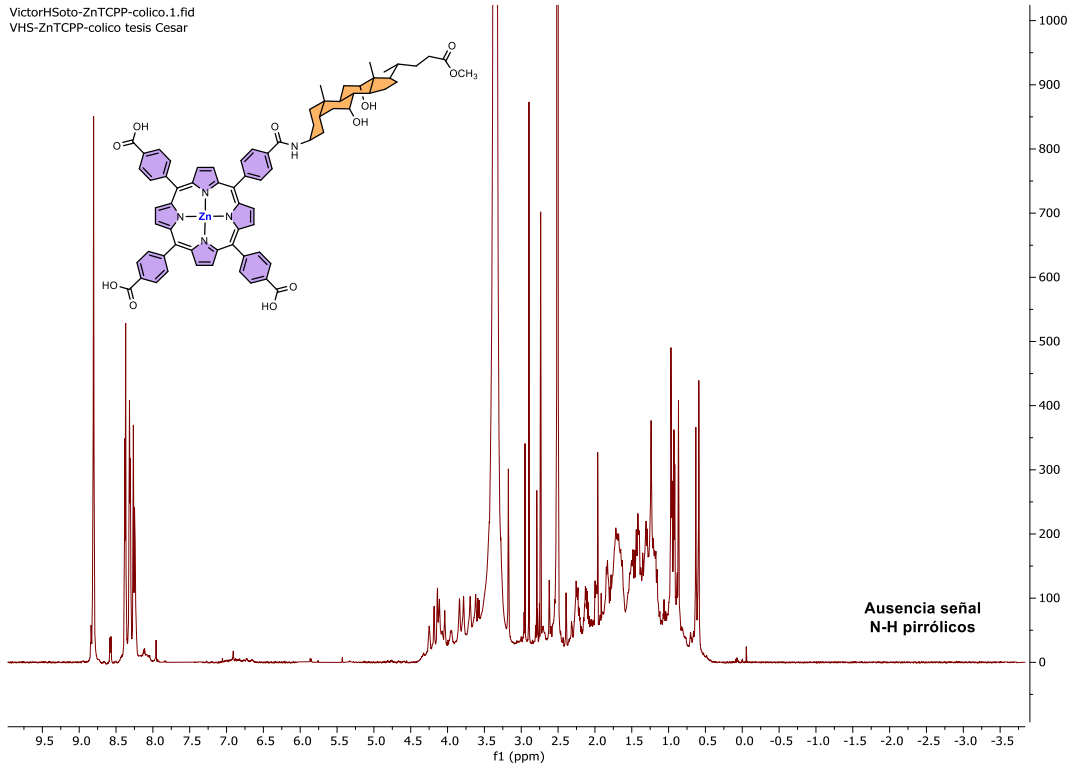


Figura 3. 38. Espectro de ^{1}H-RM (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de ZnTCPP-CE.

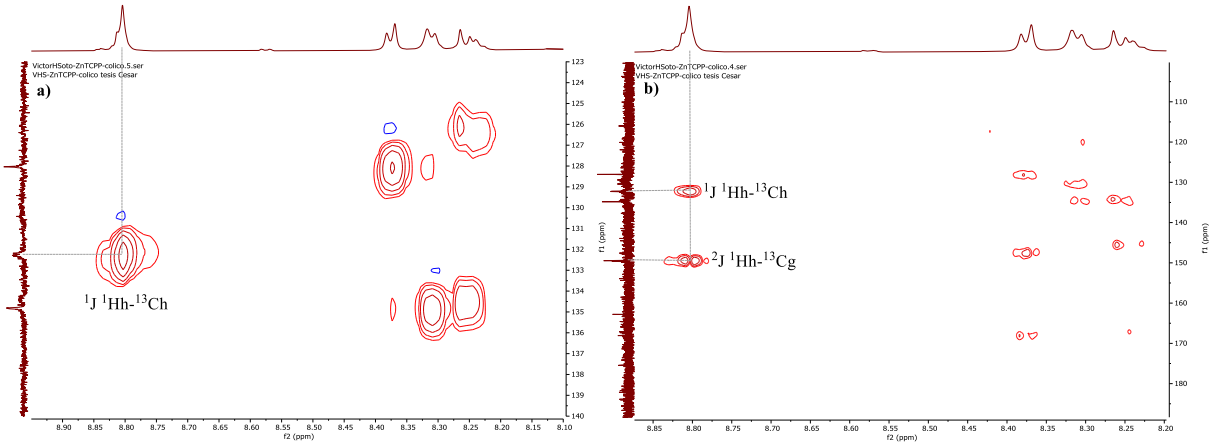


Figura 3. 39. Ampliación en la región aromática de los espectros de HSQC (a) y HMBC (b) de ZnTCPP-CE.

3. Estudio propiedades optoelectrónicas y electroquímicas

a) Espectros electrónicos los colorantes porfirínicos

Para poder determinar si los derivados porfirínicos son apropiados para su uso como colorantes en las DSSC, primero es necesario estudiar las propiedades optoelectrónicas y electroquímicas de estas moléculas. Primeramente, se realizaron espectros electrónicos de los compuestos sintetizados para determinar que rango del espectro visible absorben estos compuestos. Debido a la baja solubilidad de los derivados porfirínicos en disolventes orgánicos comunes, se realizaron los espectros electrónicos utilizando dimetilformamida como disolvente.

En la Figura 3.40 se observa los espectros UV-Vis obtenidos para los derivados porfirínicos sintetizados y se observan múltiples transiciones electrónicas características de las porfirinas. Tanto para TCPP como los derivados porfirínicos biliares, se observa una intensa señal a 420 nm que corresponde a la banda Soret del anillo porfirínico. La banda Soret es en esencia una transición electrónica desde un orbital pi enlazante a un orbital pi antienlazante (π-π^*) y esta presenta una absortividad molar cercana a 200 000 L $mol^{-1}cm^{-1}$ debido a que es una transición permitida y altamente favorecida. Cabe destacar que esta banda presenta una absortividad molar mucho mayor que el colorante Y123 (aproximadamente L $mol^{-1}cm^{-1}$), lo que es conveniente para las DSSCs ya que una mayor absortividad molar implica que el colorante tiene una mayor capacidad de capturar fotones.

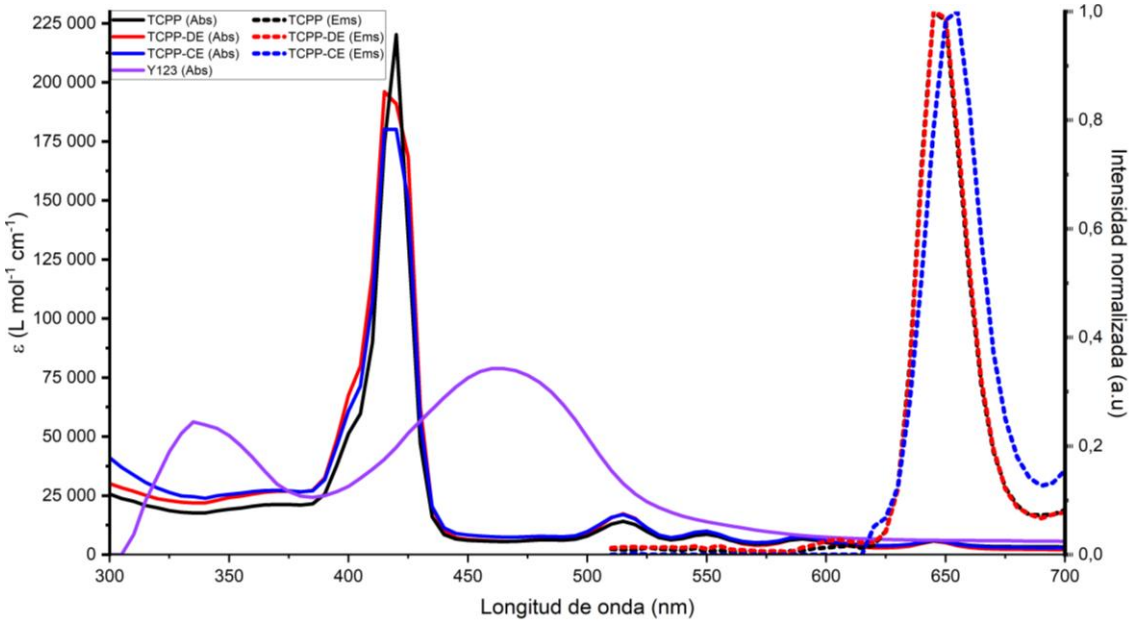


Figura 3. 40. Espectros de absorción UV-Vis y emisión de los colorantes porfirínicos sintetizados (1 mmol/L) medido en DMF. Líneas rellenas representan los espectros de absorción, líneas punteadas representan los espectros de emisión. Rango λ_{exc} espectros emisión = 415-450 nm.

También se observa la presencia de cuatro transiciones electrónicas de menor intensidad entre 500-700 nm que corresponden a las bandas Q (ver Figura 3.40). Estas bandas de menor energía se generan a partir de transiciones electrónicas que involucran los dos orbitales moleculares ocupados de más energía (HOMO-1 y HOMO) y los dos orbitales moleculares desocupados de menor energía (LUMO y LUMO+1). En la Figura 3.41 se pueden observar los orbitales moleculares involucrados en el espectro electrónico de las porfirinas, así como el diagrama de niveles de energía de dichos orbitales.

En dicha figura se puede observar que la transición que ocurre desde el HOMO-1 hasta el LUMO+1 corresponde a la fotoexcitación de mayor energía, esta transición electrónica se suele asociar a la banda Soret. Por otro lado, el resto de las transiciones electrónicas menos energéticas que ocurren entre estos cuatro orbitales moleculares son las que se asocian a las bandas Q [41].

En el espectro electrónico se puede observar que la presencia de los ácidos biliares no modifica las transiciones electrónicas del anillo de porfirina, solamente se observa que

las bandas de Soret de los TCPP-DE y TCPP-CE son ligeramente menos intensas que TCPP. Esto puede atribuirse a que la presencia de los ácidos biliares puede generar colisiones intermoleculares con el anillo de porfirina, lo que desactiva parcialmente la molécula para la absorción de fotones. Adicionalmente, para los tres compuestos porfirínicos sintetizados se observa una única banda de emisión a aproximadamente 650 nm, que es consistente con lo reportado en la literatura para otros derivados porfirínicos[42].

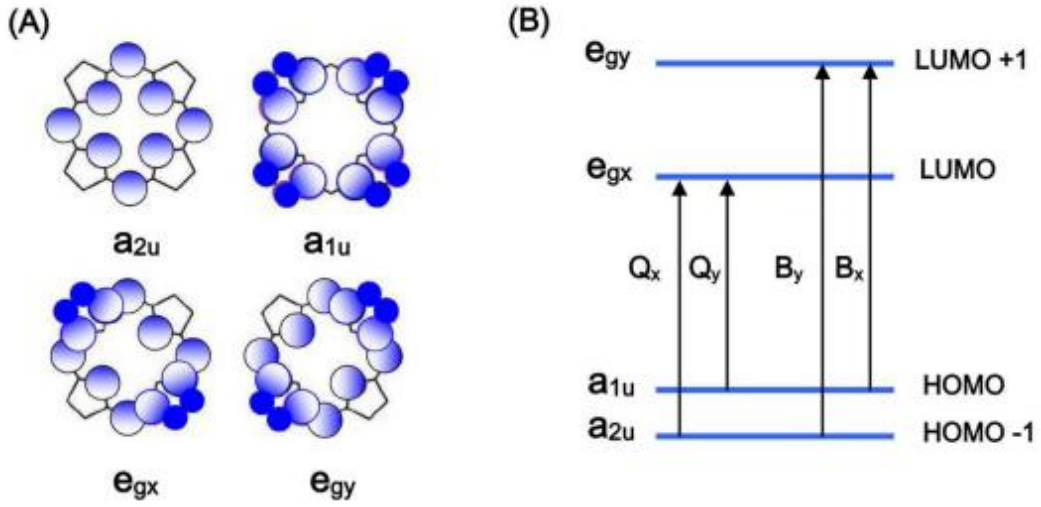


Figura 3. 41. a) Representación de los cuatro orbitales moleculares de Gouterman para los compuestos porfirínicos. b) Diagrama de niveles de energía de los orbitales de Gouterman para los compuestos porfirínicos. Tomado de referencia[41].

Seguidamente, se obtuvieron los espectros electrónicos de los porfirinatos de zinc sintetizados. El espectro de ZnTCPP se obtuvo disolviendo el compuesto en DMF. Como se mencionó previamente, los colorantes ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE mostraron ser prácticamente insolubles en todos los disolventes orgánicos, incluso en dimetilformamida y dimetilsulfóxido que son disolventes de alta polaridad que pueden solubilizar las moléculas con mayor facilidad que otros disolventes orgánicos convencionales.

Para poder disolver estas moléculas, primeramente se pusieron a reaccionar con una disolución metanólica de NaOH (0.02 mol/L) para desprotonar los ácidos carboxílicos, lo que permitió la solubilización completa de los colorantes. Seguidamente, se agregó una cantidad de DMF adecuada para hacer que la disolución tuviera una concentración de 1 mmol/L de los porfirinatos de zinc.

Los espectros electrónicos obtenidos para estos colorantes se muestran en la Figura 3.42. Se puede observar que estos compuestos presentan una banda de Soret de alta intensidad con un ligero efecto batocrómico de aproximadamente 10 nm con respecto a las porfirinas libres zinc (ver tabla 3.3). Esto se debe a que la inserción del zinc en la porfirina genera un ligero incremento en la energía del HOMO-1 en la molécula, lo que hace que esta transición electrónica tenga una menor diferencia de energía y por ende, una mayor longitud de onda.

Adicionalmente, se puede observar que los porfirinatos de zinc presentan únicamente dos bandas Q, a diferencia de las porfirinas comunes que presentan cuatro bandas de este tipo (ver Figura). Esto se debe a que las porfirinas normalmente tienen un grupo de simetría tipo D_{2h}. Sin embargo, cuando un metal es introducido en la porfirina, la simetría de la molécula cambia a D_{4h}, es decir, los porfirinatos de zinc presentan una mayor simetría molecular[41]. Al tener una mayor simetría molecular, muchos de los orbitales moleculares van a tener la misma forma y van a estar degenerados (presentan la misma energía)[41]. En las Figuras 3.48 y 3.49, se observan los orbitales moleculares de ZnTCPP y TCPP y se puede apreciar que el LUMO y LUMO+1 de TCPP presentan formas y geometrías distintas, mientras que para ZnTCPP se observa que estos orbitales moleculares son prácticamente iguales ya que están degenerados, debido a que esta molécula presenta una mayor simetría molecular. Por lo tanto, van a haber menos transiciones electrónicas de distintas longitudes de onda y consecuentemente, los porfirinatos de zinc presentan menos bandas Q.

En la Figura 3.42 también se pueden observar los espectros de emisión de los colorantes de zinc. Se observa que el compuesto ZnTCPP presenta una única banda de emisión a 605 nm, mientras que ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE presentan una banda de emisión a 495 nm. Esto se debe a que los colorantes se disolvieron con distintos disolventes, ya que se ha observado que el uso de disolventes de mayor polaridad como el DMF, genera un efecto batocrómico en la banda de emisión. Por este motivo, ZnTCPP presentó una mayor longitud de emisión que ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE, ya que estos compuestos se encontraban disueltos en metanol y cierta cantidad de DMF. También, es posible que el

hecho de que ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE se encontraran desprotonados influyera en la longitud de emisión observada[43].

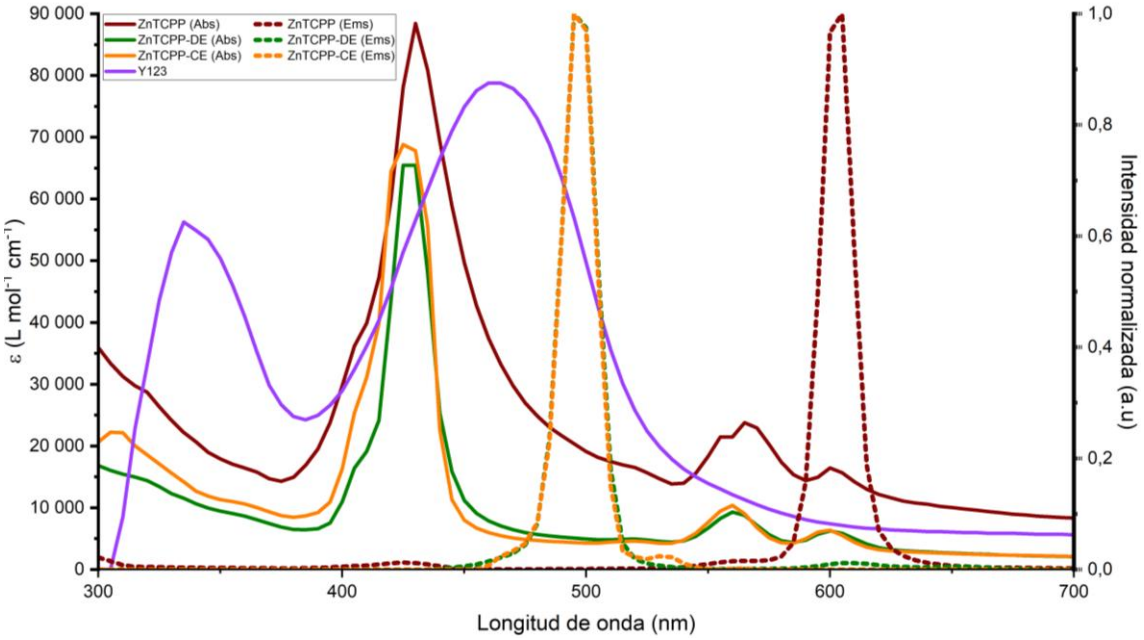


Figura 3. 42. Espectros de absorción UV-Vis y emisión de los colorantes porfirínicos de zinc sintetizados (1 mmol/L). Líneas rellenas representan los espectros de absorción, líneas punteadas representan los espectros de emisión. Rango λ_{exc} espectros emisión = 415-450 nm.

En la tabla 3.3 se muestran todas las longitudes de onda y absortividades molares de las bandas de absorción y emisión observadas para los colorantes sintetizados. Los resultados obtenidos indican que los colorantes sintetizados podrían ser apropiados para su uso en las DSSC, ya que las bandas de absorción observadas presentaron altas absortividades molares. Sería ideal que dichas bandas de absorción fueran más anchas como las bandas observadas para el Y123, ya que eso genera una mejor captura de fotones de distintas longitudes de onda, pero igualmente las propiedades optoelectrónicas observadas en los colorantes sintetizados son apropiadas.

Tabla 3. 3. Bandas de absorción y emisión observadas en los colorantes sintetizados.

Complejo de cobalto	Máximo absorción (nm) (ε/L mol^{-1}cm^{-1})					Máximo emisión (nm)
	Soret	Q_{IV}	Q_{III}	Q_{II}	Q_I	Emisión
TCPP	420 (220279)	515 (14146)	550 (8611)	590 (6590)	645 (5799)	645
TCPP-CE	415 (196101)	515 (17308)	550 (9932)	590 (6791)	645 (5709)	655
TCPP-DE	420 (180109)	515 (16960)	550 (9556)	590 (7492)	645 (6099)	645
ZnTCPP	430 (88432)	565 (23788)	600 (16428)	-	-	605
ZnTCPP-CE	425 (68817)	560 (10392)	600 (6380)	-	-	495
ZnTCPP-DE	430 (65450)	560 (9311)	600 (6266)	-	-	495
Referencia	π–π*			HOMO-LUMO		-
Y123	335 (56094)			463 (78907)		-

b) Voltametrías cíclicas en disolución orgánica de los colorantes porfirínicos

Una vez realizados los espectros electrónicos, se estudió el comportamiento electroquímico de los colorantes sintetizados por medio de voltametrías cíclicas en disolvente orgánico. Para realizar las voltametrías, se preparó un sistema de tres electrodos como se muestra en la Figura 3.43. Para estos experimentos, se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia y un electrodo de platino como contraelectrodo. Todas las voltametrías cíclicas se realizaron con una disolución 1 mmol/L del colorante correspondiente y el potencial de las voltametrías se referenció con el potencial redox del par ferroceno/ferrocenio.

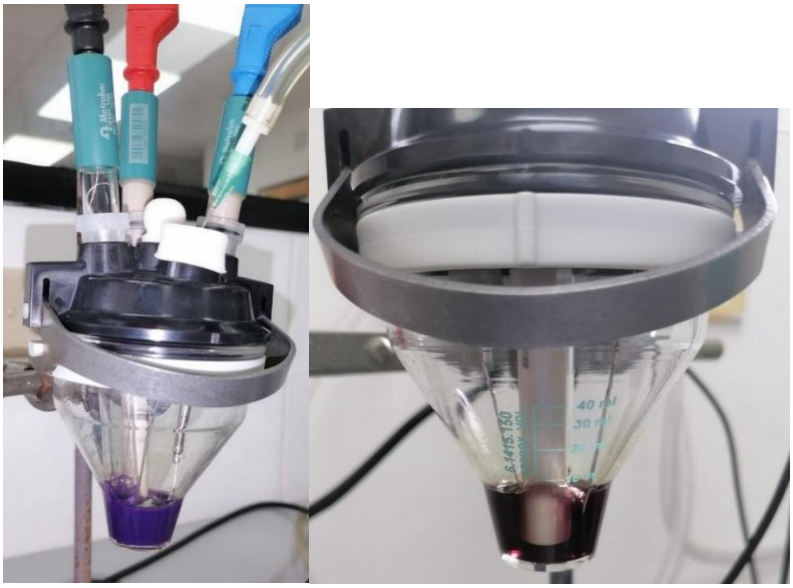


Figura 3. 43. Sistema de tres electrodos de ZnTCPP (izquierda) y TCPP (derecha) para las voltametrías cíclicas en disolvente orgánico.

Primeramente, se realizaron voltametrías cíclicas de TCPP-DE y TCPP-CE disueltos en DMF anhidro y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.44. Para estos compuestos, se realizó un barrido a una amplia ventana de potencial que va desde -2.5 V hasta 0,75 V para observar todos los procesos electroquímicos que presentan estas moléculas. En la región catódica (potenciales menores a 0 V) se puede observar un proceso con cierta irreversibilidad para TCPP-DE y un proceso pseudo-reversible para TCPP-CE que corresponden a la reducción del anillo porfirínico al recibir un electrón.

Por otro lado, en la Figura 3.45 se observa una ampliación de la región anódica (potenciales mayores a 0 V) de los voltamperogramas, ya que los procesos en esta región están relacionados a procesos de oxidación que son de importancia para las DSSC.

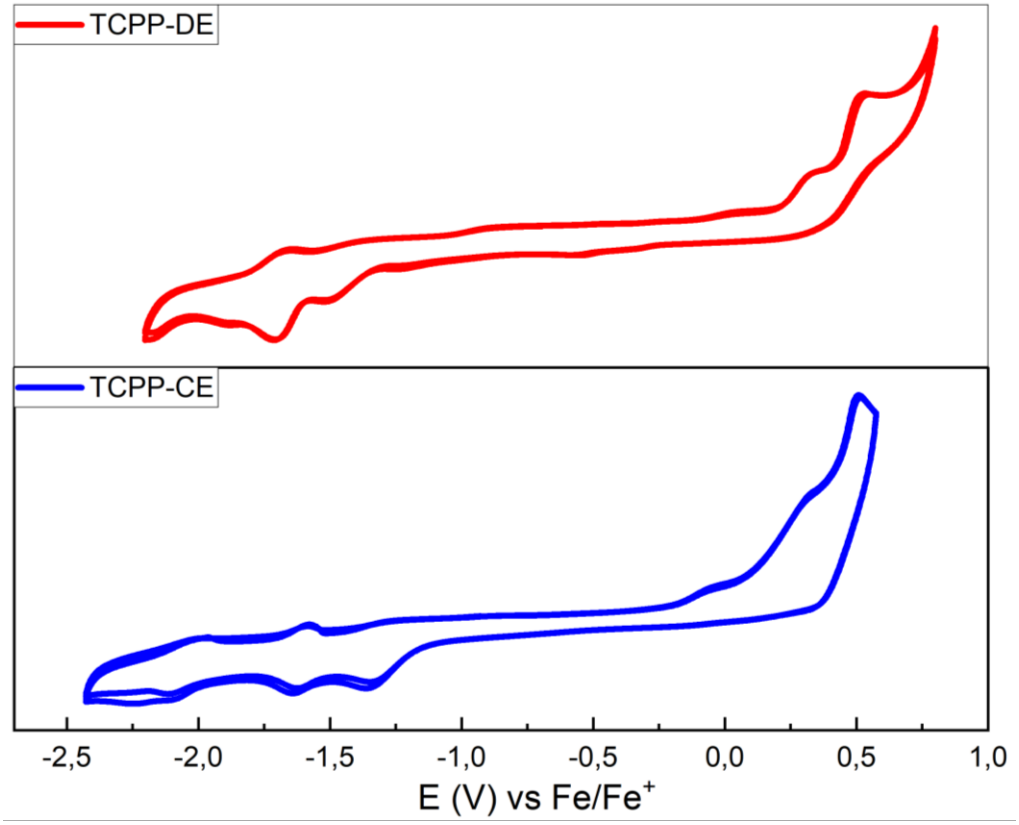


Figura 3. 44. Voltametría cíclica de los compuestos porfirínicos derivados de ácidos biliares sintetizados (1 mmol/L) medidos en DMF. Electrodo de trabajo: carbón vítreo; electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contraelectrodo: electrodo de platino.

En el caso de TCPP-DE, se pueden observar dos procesos redox a 0.320 V y 0.515 V que se deben a la oxidación secuencial del anillo de la porfirina. Sin embargo, se observa que dichos procesos redox resultaron ser irreversibles. Con respecto a TCPP-CE, solamente se observa un proceso redox oxidativo a 0.502 V que también presentó irreversibilidad. Estos resultados son bastante inusuales, ya que se ha reportado que la mayoría de los productos derivados de la tetrafenilterpiridina presentan procesos de reducción y oxidación completamente reversibles[42,44,45].

Es posible que la irreversibilidad de estos procesos se relacione a la formación de agregados que ha sido observada y reportada para TCPP y productos similares. Debido a la alta conjugación de los anillos porfirínicos y la presencia de múltiples grupos carboxilo, se ha reportado la formación de agregados supramoleculares debido a interacciones intermoleculares de tipo apilamiento pi-pi y puentes de hidrógenos. Es

posible que estos agregados estabilicen las moléculas porfirínicas al ser oxidadas y debido a esta estabilización, no se observa el respectivo proceso de reducción. También es posible que el tamaño de los agregados limite la transferencia de masa y difusión de los colorantes hacia el electrodo de trabajo, una forma de comprobar es realizar voltametrías cíclicas a distintas velocidades de barido[46].

En las Figuras A2.3.7-A2.3.9. se puede observar que la intensidad de las señales no incrementa de manera considerable en función de la velocidad de barrido, lo que confirma que estas especies presentan limitaciones de difusión debido a la posible formación de agregados[44]. A pesar de esto, estos colorantes se van a seguir estudiando para determinar su viabilidad en las DSSCs ya que sí presentaron procesos oxidativos.

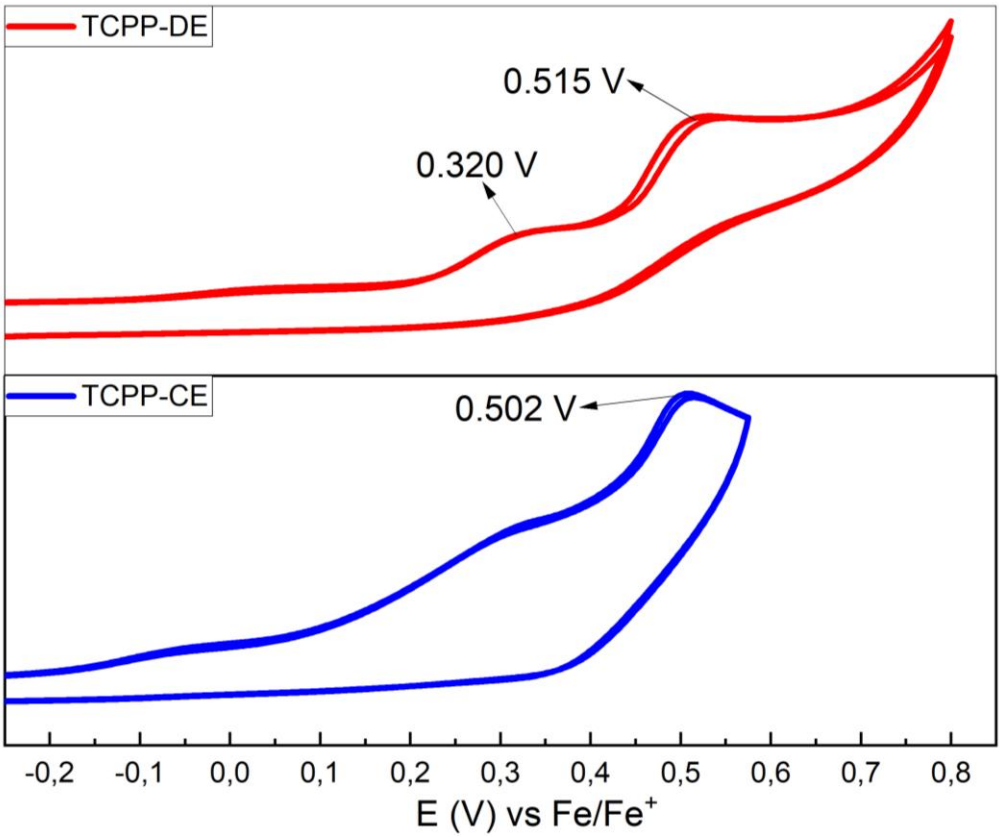


Figura 3. 45. Ampliación de las señales anódicas de las voltametrías cíclicas de los compuestos porfirínicos derivados de ácidos biliares (1 mmol/L) medidos en DMF. Electrodo de trabajo: carbón vítreo; electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contraelectrodo: electrodo de platino.

Seguidamente, se realizaron voltametrías cíclicas de los colorantes de zinc sintetizados. En la Figura 3.47 se muestran los voltamperogramas obtenidos de la región anódica de los compuestos. En el caso de ZnTCPP se pueden observar dos procesos oxidativos secuenciales de un electrón. El primero se observa a -0.102 V y se puede apreciar que dicho proceso es irreversible. El segundo proceso oxidativo se observa a 0.436 V y se puede apreciar que este proceso tiene cierta pseudo-reversibilidad, ya que se observa la presencia de un proceso de reducción a 0.388 V. Se ha reportado en la literatura que los porfirinatos de zinc presentan procesos redox completamente reversibles, por lo cual los resultados observados hasta el momento pueden ser generados debido a la misma formación de agregados previamente explicada[47]. Adicionalmente, es bien sabido que el ZnTCPP forma ¨metal organic frameworks¨ (estructuras de metal-orgánicas) o MOFs debido a la presencia de zinc dentro del anillo de la porfirina (ver Figura 3.46). Estas estructuras altamente ordenadas suelen presentar movilidad y flexibilidad limitada debido a la rigidez estructural generada por los enlaces de coordinación y otro tipo de interacciones. Este ambiente restringido puede hacer que la cinética de transferencia de electrones sea más lenta o puede incrementar la estabilidad de los intermediarios oxidados, por lo cual no se observarían señales de reducción significativas[48-51].

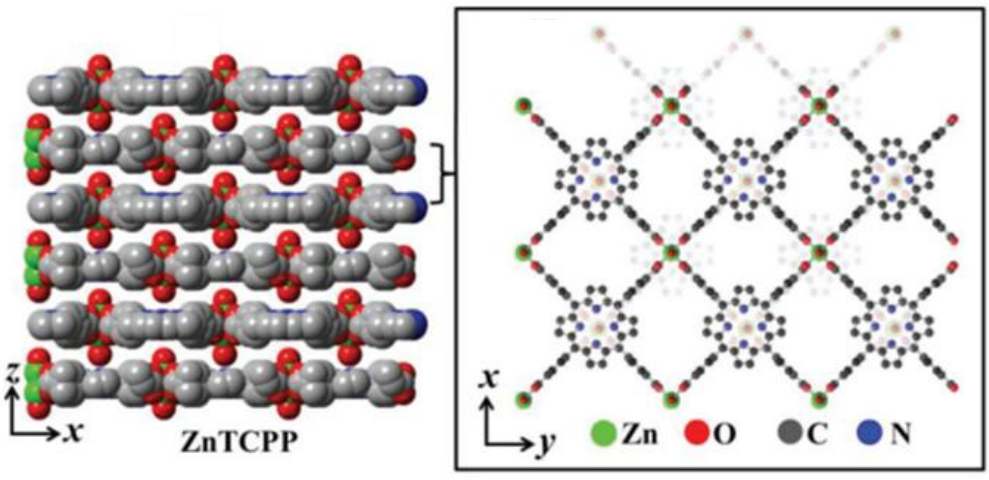


Figura 3. 46. Representación de un MOF de ZnTCPP. Tomado de referencia[51].

Los colorantes ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE mostraron un comportamiento aún más inusual en las voltametrías cíclicas (ver Figura 3.47). Se puede observar que ZnTCPP-DE no hay señales o picos de oxidación bien definidos, pero se puede ver que hay dos ¨cresta¨ de oxidación a 0.087 V y 0.340 V.

Por otro lado, en el voltamperograma de ZnTCPP-CE no se observa ningún proceso de oxidación. Para determinar si realmente no ocurre ninguna oxidación en este compuesto se realizó una voltametría de pulso diferencial (DPV). El DPV oxidativo de ZnTCPP-CE reveló que hay dos procesos anódicos a 0.115 V y a 0.459 V. También se realizó un DPV reductivo para este colorante y no se observó ningún proceso catódico, lo que significa que los procesos redox de ZnTCPP-CE son irreversibles.

El hecho de que no se observaran procesos anódicos bien definidos para ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE sugieren que estos compuestos no se oxidan con facilidad. Existen varias posibilidades que podrían explicar estos resultados, como el hecho de que estos colorantes se encuentran disueltos en una disolución metanólica de hidróxido de sodio y cierta cantidad de DMF. Es posible que la presencia de metanol y el agua obtenida por la reacción de neutralización, interfieran con la oxidación de estos compuestos. Otra posibilidad es que estos compuestos podrían actuar como surfactantes al estar desprotonados, ya que el porfirinato con los grupos carboxilato actuarían como la ¨cabeza¨ polar mientras que el ácido biliar actuaría como la parte no polar de la molécula. Esto podría generar agregados supramoleculares de baja movilidad debido a su gran tamaño, lo que limita su cinética de difusión al electrodo de trabajo y podrían presentar alta estabilidad, lo que los volvería resistentes a la oxidación[52]. Debido a la ausencia de procesos de oxidación y a su baja solubilidad en disolventes orgánicos, los colorantes ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE no son viables para las DSSCs y no van a seguir siendo estudiados para ser utilizados en estas celdas.

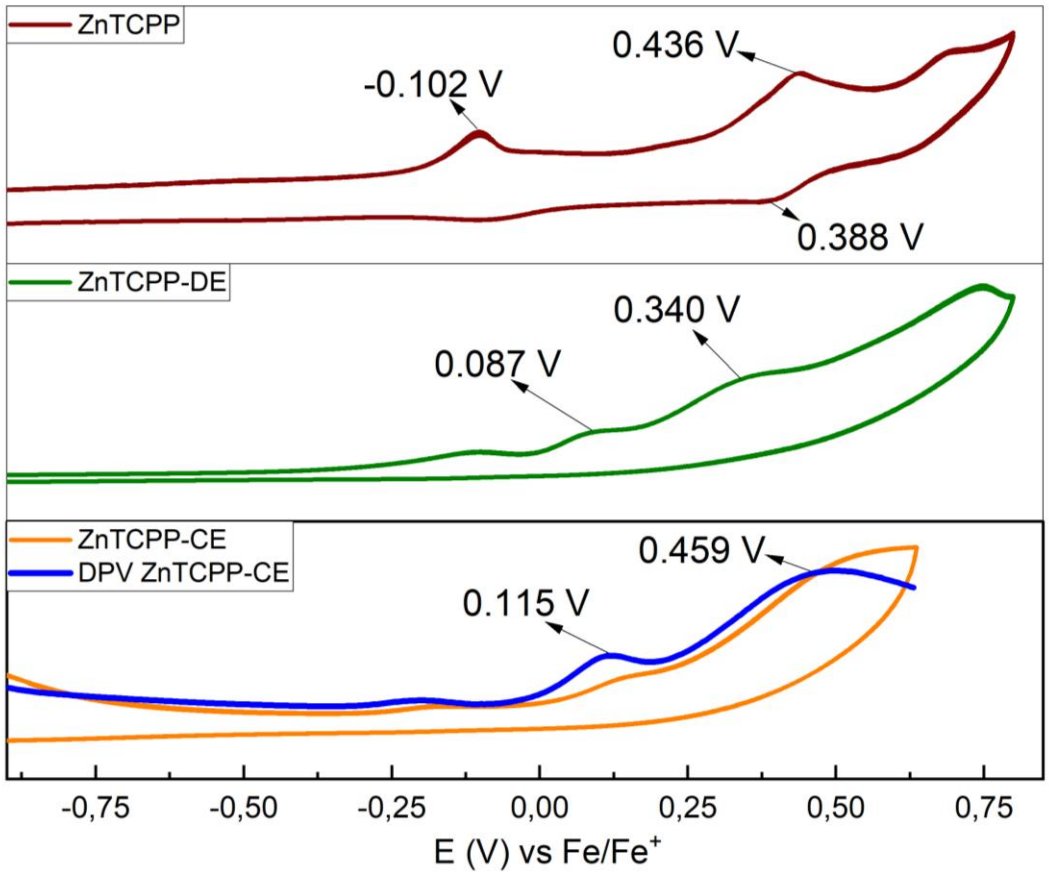


Figura 3. 47. Ampliación de las señales anódicas de las voltametrías cíclicas de los porfirinatos de zinc sintetizados (1 mmol/L). Electrodo de trabajo: carbón vítreo; electrodo de pseudoreferencia: alambre de plata y contraelectrodo: electrodo de platino. ZnTCPP medido en DMF anhidro; ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE fueron disueltos en una disolución metanólica de NaOH 0.02 mol/L y DMF.

c) Cálculos de DFT de los colorantes porfirínicos

Después de haber realizado las voltametrías cíclicas en disolución orgánica, se realizaron cálculos computacionales con la teoría del funcional de la densidad (DFT) para visualizar y estudiar los orbitales moleculares y determinar los niveles de energía de los colorantes sintetizados.

Como ya se ha mencionado previamente, la localización específica del HOMO y LUMO en la estructura de los colorantes es crucial para el buen desempeño de estas moléculas

en las DSSC. Se había explicado que es deseable que el HOMO se encuentre localizado en el grupo donador de electrones y que el LUMO se encuentre localizado en el grupo aceptor que generalmente se encuentra coordinado al óxido de titanio; esto con el objetivo de que los colorantes realicen una inyección de electrones direccionada y eficiente. En el caso de los colorantes porfirínicos sintetizados, no hay ningún grupo en específico que actúe como donador de electrones pero se esperaría que la mayor parte de la densidad electrónica de la molécula se encuentre localizada dentro del anillo conjugado de la porfirina. Por otro lado, se esperaría que el LUMO se encuentre localizado en los anillos de fenilo en donde se encuentran los ácidos carboxílicos que serían los ligandos de anclaje. Es importante que el LUMO se localice en estas regiones de los colorantes para garantizar que estas moléculas van a tener la capacidad de inyectar los electrones al semiconductor.

Para visualizar los orbitales moleculares de los colorantes, primero se optimizó la estructura molecular de los colorantes sintetizados utilizando el funcional híbrido B3LYP con el set base 6-311G(d,p), tal y como se ha reportado en la literatura para moléculas porfirínicas similares[53]. La optimización estructural y los cálculos energéticos se realizaron utilizando el programa Gaussian09W.

Primeramente, se realizó la optimización estructural y los cálculos computacionales con DFT para el ZnTCPP. La estructura optimizada y los orbitales moleculares se muestran en la Figura 3.48. Tal como se había predicho, el HOMO-1 y el HOMO de la molécula se encuentran localizados principalmente en el anillo porfirínico de la molécula; el átomo de zinc no presenta ninguna contribución electrónica aparente. Por otro lado, el LUMO y el LUMO+1 presentan la misma forma de orbital con una orientación distinta, por lo cual estos orbitales se encuentran degenerados debido al aumento de simetría molecular generado por el zinc[53]. En este caso, se puede observar que estos dos orbitales moleculares se encuentran localizados sobre el anillo de la porfirina, lo que no es ideal ya que para que ocurra una inyección eficiente de electrones, estos orbitales deberían estar localizados sobre los grupos carboxilo de la molécula. Esto significa que los fotones adsorbidos por la banda Soret del porfirinato de zinc, no serán inyectados en su totalidad debido a que el LUMO se encuentra en una posición similar al HOMO.

Al observar el LUMO+2 de ZnTCPP, se puede observar que estos orbitales se encuentran localizados sobre los grupos carboxilo y los anillos de benceno. A partir de este orbital molecular sí se puede realizar una inyección efectiva al semiconductor, pero cabe destacar que este orbital presenta una energía superior de aproximadamente 1 eV (ver Figura 3.48). Suponiendo que haya una transición electrónica del HOMO al LUMO+2, la diferencia de energía es de 3.81 eV, que a partir de la ecuación de Planck se tiene que esta transición electrónica ocurriría a aproximadamente 325 nm. El colorante ZnTCPP presenta una absortividad molar de aproximadamente 25 000 L $mol^{-1}cm^{-1}$ a esta longitud de onda (ver Figura 3.42); esto es aceptable ya que esta absortividad es mayor que la de las bandas Q, pero esto no es conveniente porque se estarían inyectando principalmente fotones del ultravioleta cercano y los fotones del rango visible serían capturados por el colorante pero no podrían inyectarse eficientemente.

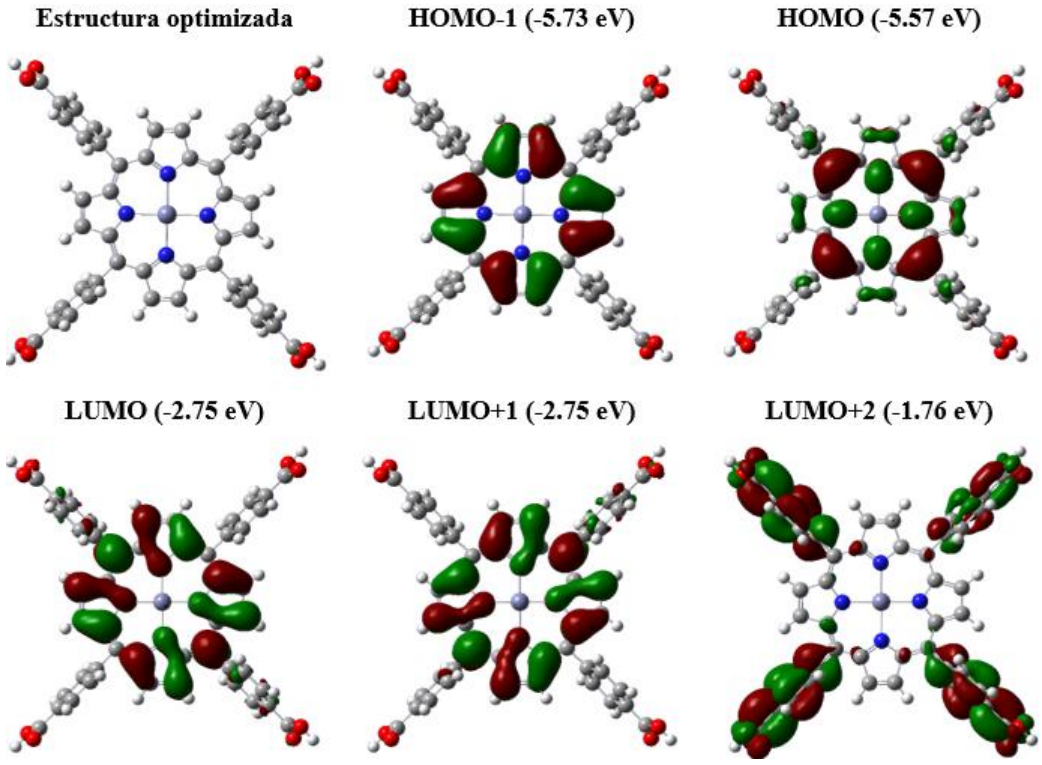


Figura 3. 48. Estructura optimizada y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de ZnTCPP obtenidos por medio de DFT con el funcional B3LYP y set base 6-311G(d,p). Isovalor = 0.02.

Seguidamente, se realizaron los cálculos computacionales para TCPP y su estructura optimizada y orbitales moleculares se muestran en la Figura 3.49. Se puede apreciar que el HOMO-1 y el HOMO de esta molécula también se encuentran localizados dentro del anillo porfirínico debido a su alto grado de conjugación. Al igual que ZnTCPP, el colorante TCPP también presenta su LUMO y LUMO+1 localizado sobre el anillo porfirínico y no se encuentra localizado en el ligando de anclaje, lo que significa que los fotones adsorbidos por la banda de Soret, no van a ser inyectados eficientemente a las celdas solares. Adicionalmente, para el colorante TCPP se observó que el LUMO+2 también se encuentra localizado en los anillos de fenilo y los grupos carboxilo, por lo cual los electrones se pueden inyectar a partir de este orbital molecular. El LUMO+2 presentó una energía superior de 1.12 eV respecto al LUMO+1, por lo cual si la molécula lleva a cabo una transición electrónica HOMO-LUMO+2 habría una diferencia energética de 3.66 eV que podría ocurrir si se absorben fotones de aproximadamente 339 nm.

En el espectro UV-Vis de TCPP (ver Figura 3.41) se puede apreciar que TCPP absorbe fotones de esta longitud de onda con una absortividad molar de aproximadamente 24 000 L $mol^{-1}cm^{-1}$, lo que representa una gran problemática para este tipo de colorantes ya que los fotones de la banda de Soret que presentan una absortividad mayor a 200 000 L $mol^{-1}cm^{-1}$ no estarían siendo aprovechados por las celdas, por lo cual sería de esperar que estos tipos de compuestos presenten bajos valores de IPCE en toda la región visible.

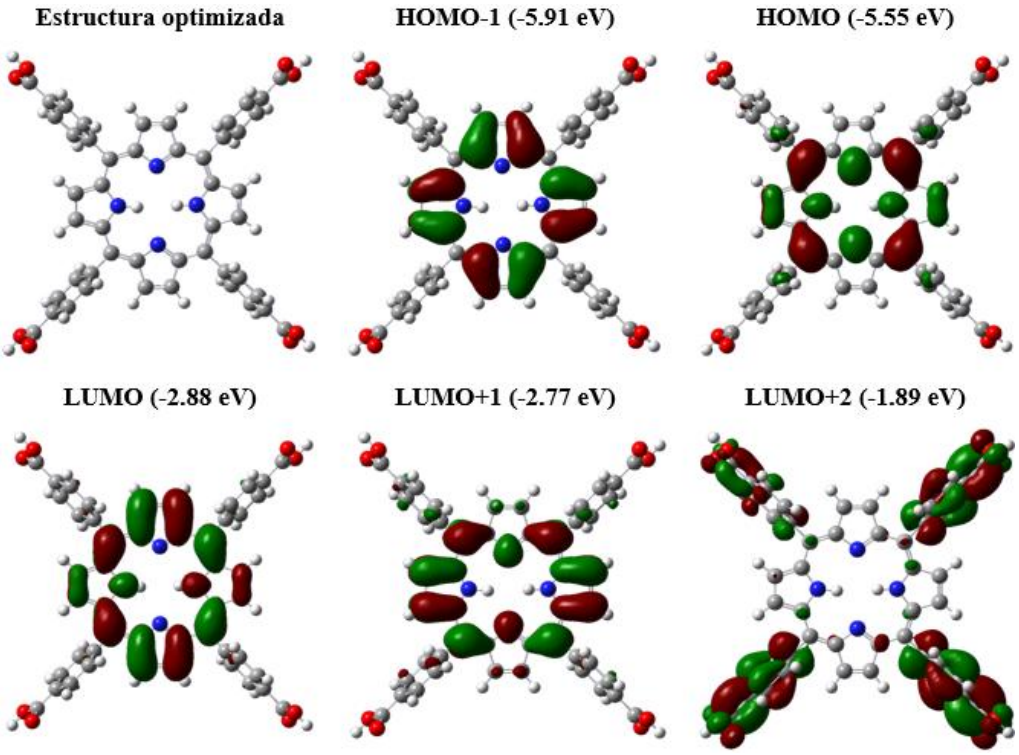


Figura 3. 49. Estructura optimizada y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de TCPP obtenidos por medio de DFT con el funcional B3LYP y set base 6-311G(d,p). Isovalor = 0.02.

Con respecto a TCPP-DE y TCPP-CE, en las Figuras 3.50 y 3.51 se puede observar las estructuras optimizadas y los orbitales moleculares obtenidos de dichos colorantes. Se puede apreciar que el HOMO y el HOMO+1 de estos colorantes tienen la misma forma y localización que se observó para TCPP; esto era de esperarse porque la inserción del ácido biliar no debería afectar de manera significativa la naturaleza electrónica del anillo porfirínico. El LUMO y LUMO+1 de estos colorantes también presentaron las mismas características de TCPP.

Sin embargo, se puede observar que el LUMO+2 de TCPP-DE y TCPP-CE es parcialmente diferente a lo observado para las otras porfirinas, ya que la densidad electrónica se localiza principalmente en los anillos de fenilo con los grupos carboxilo, pero el benceno que presenta el ácido biliar unido por un grupo amida no contribuye a la densidad electrónica de este orbital molecular.

Este comportamiento electrónico es apropiado porque esto sugiere que cuando los electrones fotoexcitados se encuentren en este orbital molecular, dichos electrones se movilizarían únicamente el óxido de titanio y no se perderían en el grupo unido al ácido biliar. En palabras más sencillas, la presencia del ácido biliar no afectaría en lo absoluto la inyección de los electrones a la celda solar. Desafortunadamente, el LUMO+2 de estos colorantes derivados de ácidos biliares también presentan una energía considerablemente mayor y por ende, se inyectarían fotones del ultravioleta cercano principalmente y la región visible no sería aprovechada al máximo.

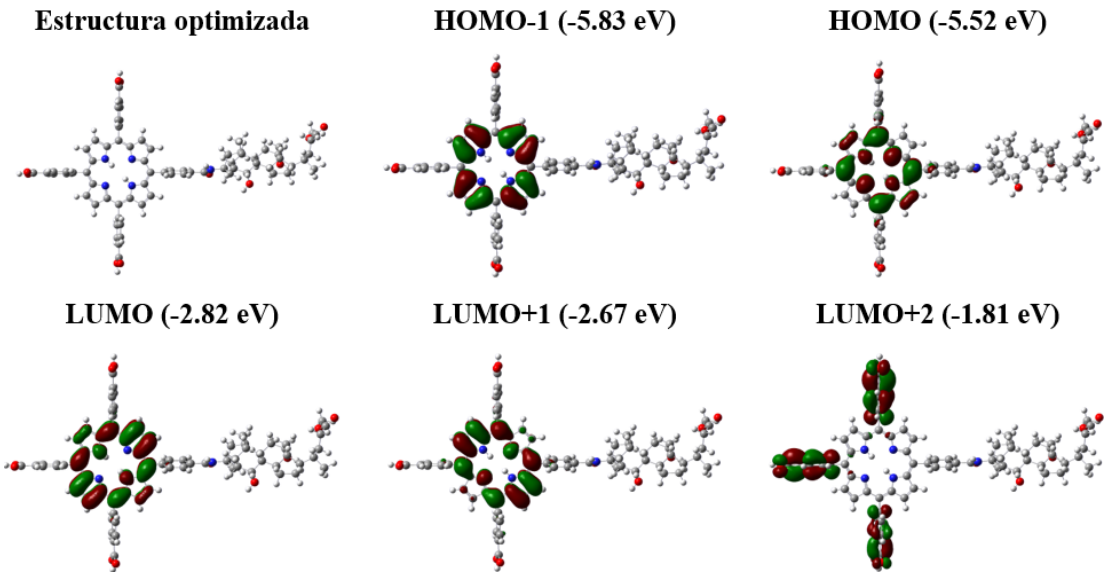


Figura 3. 50. Estructura optimizada y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de TCPP-CE obtenidos por medio de DFT con el funcional B3LYP y set base 6-311G(d,p). Isovalor = 0.02.

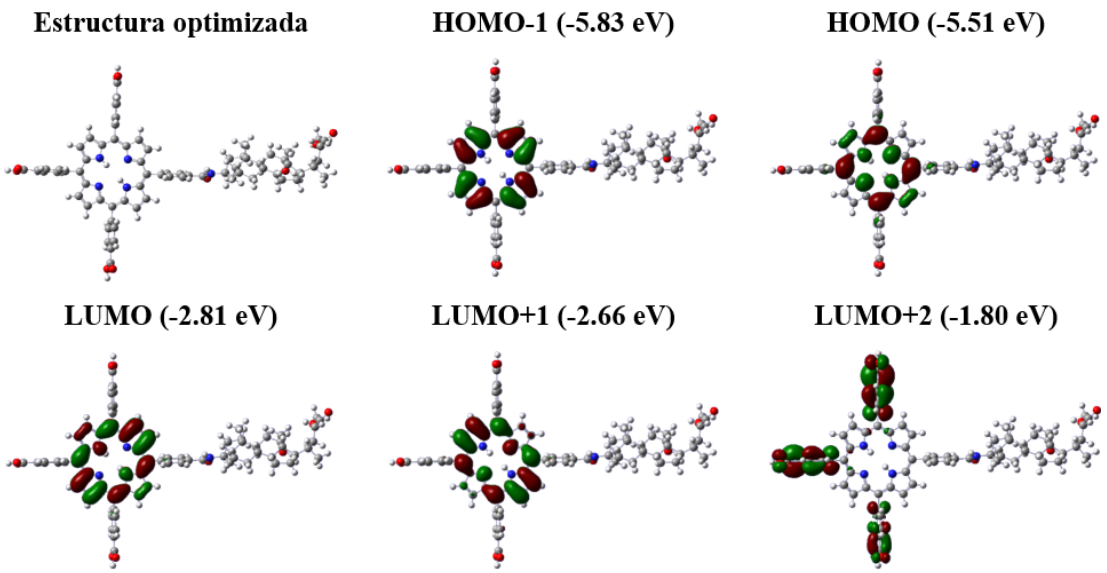


Figura 3. 51. Estructura optimizada y modelo de las isosuperficies de los orbitales moleculares de TCPP-DE obtenidos por medio de DFT con el funcional B3LYP y set base 6-311G(d,p). Isovalor = 0.02.

A partir de los orbitales moleculares obtenidos para los colorantes sintetizados, se pudo determinar los niveles de energía y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.52. Se puede observar que el HOMO de los compuestos sintetizados presenta un nivel energético similar a la referencia Y123, lo que significa que estos colorantes son termodinámicamente compatibles con pares redox de yoduro, cobalto y cobre. También se puede apreciar que el LUMO de los colorantes porfirínicos presentan un LUMO de mayor energía que el Y123. Esto coincide con lo observado experimentalmente, ya que la banda de absorción de este colorante se encuentra a mayor longitud de onda que la banda Soret de los colorantes porfirínicos, es decir, la diferencia energética de la transición HOMO-LUMO del Y123 es considerablemente menor (ver Figuras 3.41 y 3.42 y tabla 3.3).

También se puede observar que el LUMO de los colorantes porfirínicos presenta una mayor energía que la banda de conducción del óxido de titanio, lo que significa que los electrones fotoexcitados de estos colorantes tendrían la fuerza electromotriz necesaria para poder inyectarse al semiconductor (ver Figura 3.52).

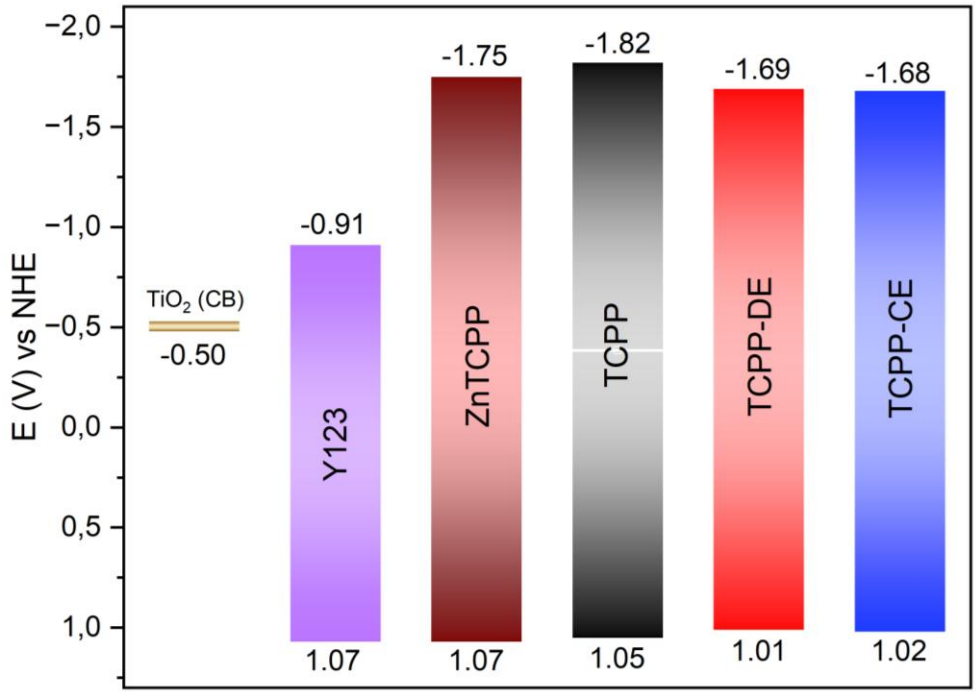


Figura 3. 52. Diagrama esquemático de los niveles de energía de una DSSC con Y123 y los colorantes porfirínicos sintetizados y estudiados.

Los resultados obtenidos por medio de DFT sugieren que los compuestos sintetizados sí pueden servir como colorantes en las DSSC. Sin embargo, se puede predecir a partir del comportamiento electrónico observado que dichos colorantes no van a presentar buenas eficiencias de conversión de energía.

d) Estudios voltamperométricos y superficiales de los colorantes porfirínicos adsorbidos al óxido de titanio

Previamente se estudiaron las propiedades electroquímicas de los colorantes en disolución orgánica, pero también es importante estudiar el comportamiento electroquímico de dichas moléculas cuando se encuentran adsorbidas al óxido de titanio, ya que esto permite observar de manera más exacta la forma en la que estas moléculas se comportarían cuando se encuentren adsorbidas en las celdas solares.

Para realizar este estudio, se prepararon placas de FTO con óxido de titanio activo y los colorantes se adsorbieron sobre este material para obtener sustratos como los que se

observan en la Figura 3.53.a. Cuando ya se prepararon las muestras se realizaron voltametrías cíclicas, pero la principal diferencia con los experimentos realizados en disolución orgánica es que las placas de TiO_2 con el colorante adsorbido se utilizan como si fueran electrodos de trabajo (ver Figura 3.53.b). Con estos sistemas, el potencial es aplicado directamente sobre las moléculas adsorbidas y el potenciostato registra la corriente que se genera. De esta manera se pueden tener indicios acerca de que tanta corriente eléctrica podrían generar los colorantes en las celdas solares, así como observar otras propiedades importantes de las moléculas como estabilidad y reversibilidad electroquímica.

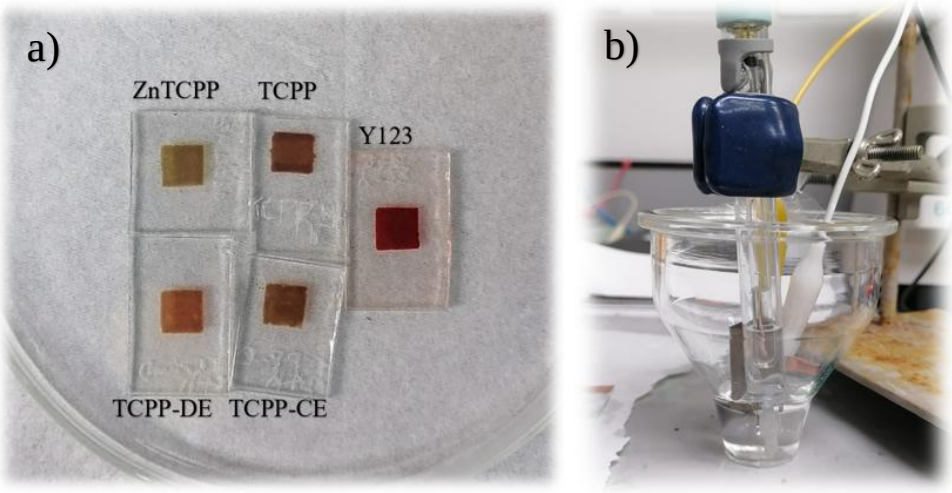


Figura 3. 53. a) Placas de FTO con una capa de TiO_2 activo con los colorantes sintetizados y Y123 adsorbidos. Las placas fueron preparadas a partir de disoluciones 0,1 mmol/L de todos los colorantes. b) Sistema de tres electrodos utilizado para las voltametrías cíclicas de los colorantes sobre superficie. Electrodo de trabajo: FTO con TiO_2 y colorantes adsorbidos; electrodo de referencia: Ag/AgCl en etanol; contraelectrodo: placa de titanio; electrolito soporte: $TBAPF_6$ en acetonitrilo (0.1 mol/L).

En la Figura 3.54 se pueden observar los voltamperogramas obtenidos para los colorantes estudiados. El Y123 se estudió para comparar su comportamiento electroquímico con el de los colorantes porfirínicos sintetizados. Se puede observar que el Y123 presenta un proceso redox pseudo-reversible, con un claro proceso de oxidación cercano a 0.6 V y un

proceso de reducción cercano a 0.25 V. También cabe destacar que este colorante generó una corriente considerablemente alta de 2150 μA.

Con respecto al colorante ZnTCPP, se puede observar que este colorante también presenta un proceso pseudo-reversible con proceso de oxidación a 0.40 V y un proceso de reducción a -0.23 V. El potencial de oxidación observado en este voltamperograma varía ligeramente con el observado en la voltametría en disolución orgánica (0.436 V); esta ligera variación se debe a que cuando los colorantes se adsorben al óxido de titanio se genera un cambio en el nivel energético del HOMO. El proceso oxidativo genera una corriente pico de aproximadamente 165 μA. Esta corriente es considerablemente baja comparado con la generada por el Y123, lo que sugiere que este compuesto va a generar corrientes de circuito abierto bajas en las celdas solares. Este resultado sugiere que el ZnTCPP sí puede servir como colorante en las DSSC pero su eficiencia de conversión de energía sería considerablemente baja. De hecho, este colorante ha sido estudiado en este tipo de celdas solares y con este compuesto se han obtenido eficiencias bajas de 0.8% usando un par redox de yoduro[54].

En la Figura 3.54 se puede observar que TCPP y TCPP-DE presentan un comportamiento electroquímico similar, ya que estos compuestos presentan un proceso de oxidación a aproximadamente 0.60 V; este proceso no ocurre de manera favorable ya que se puede apreciar que no se forma una señal definida de oxidación. Se puede observar que dicho proceso es irreversible, ya que no se observó ningún proceso reductivo en el voltamperograma. Esto sugiere que estos colorantes no son apropiados para ser utilizados en las celdas solares, ya que no podrían regenerarse después del primer ciclo de fotoexcitación. Adicionalmente, estos compuestos generaron corrientes muy bajas (10-16 mA), lo que indica que estos colorantes porfirínicos generarían valores de Jsc extremadamente bajos.

El colorante TCPP-CE presentó un comportamiento electroquímico bastante inusual. Al realizar la voltametría cíclica de este compuesto, no se observó ningún proceso de oxidación ni reducción en la ventana de potencial aplicada. A partir de la voltametría en disolución orgánica se observó que este compuesto sí presentó un proceso oxidativo, por lo cual se esperaría observar un proceso redox a un potencial similar. El hecho de que no

ocurriera ningún proceso redox para este compuesto sugiere que el colorante se adsorbió al óxido de titanio a través del ácido biliar en vez de los grupos carboxilo de la porfirina. Teóricamente, esto no debería suceder ya que la presencia de múltiples ácidos carboxílicos haría que la molécula se adsorba bastante fuerza a través del anillo porfirínico[55]. Sin embargo, la presencia de un grupo hidroxilo adicional en la estructura del ácido biliar podría permitir que el colorante se adsorba a través de la cara alfa del colato de metilo (ver Figura 3.54).

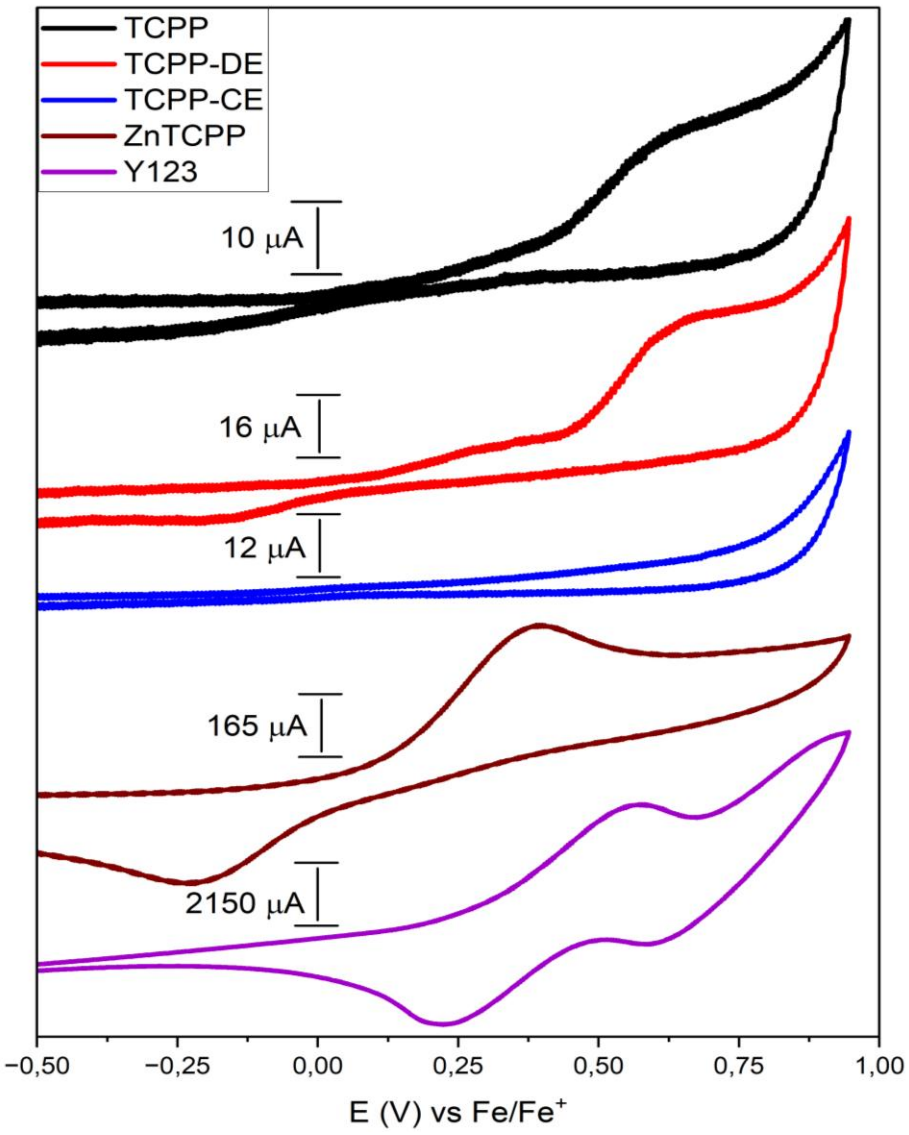


Figura 3. 54. Voltamperogramas sobre superficie de TiO_2 de los colorantes sintetizados y Y123 como referencia. Las corrientes indicadas corresponden a la corriente generada por los picos anódicos.

Para comprobar esta hipótesis, se realizó ATR-FTIR de los colorantes porfirínicos adsorbidos sobre el TiO_2 y en la Figura 3.55 se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos. Primeramente, se puede observar que TCPP-DE y TCPP-CE muestran dos señales a 2932 y 2870 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos de los enlaces C-H de los ácidos biliares, mientras que TCPP y ZnTCPP no muestran estas señales debido a la ausencia de estas moléculas.

En el rango de 1800-1100 cm^{-1} que corresponde a modos vibracionales de anillos aromáticos y de grupos carbonilo, no se observan diferencias significativas entre los distintos compuestos, únicamente se pueden apreciar diferencias en la intensidad de las señales, pero no hay variaciones significativas en el número de onda. En la figura se puede observar una señal a 1643 cm^{-1} que corresponde a estiramientos de los enlaces C=O de los grupos carboxilo.

También se puede observar una señal a 1606 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de los enlaces C=N de los grupos pirrólicos en la porfirina. Adicionalmente, se puede observar una señal a 1536 cm-1 que se debe al estiramiento de los múltiples enlaces C=C aromáticos de los grupos fenilo y la porfirina. La señal a 1392 cm^{-1} se puede atribuir a la flexión de los enlaces C-O-H de los grupos carboxilo mientras que la señal de 1262 cm^{-1} corresponde a los enlaces C-O del mismo grupo funcional (ver Figura 3.55).

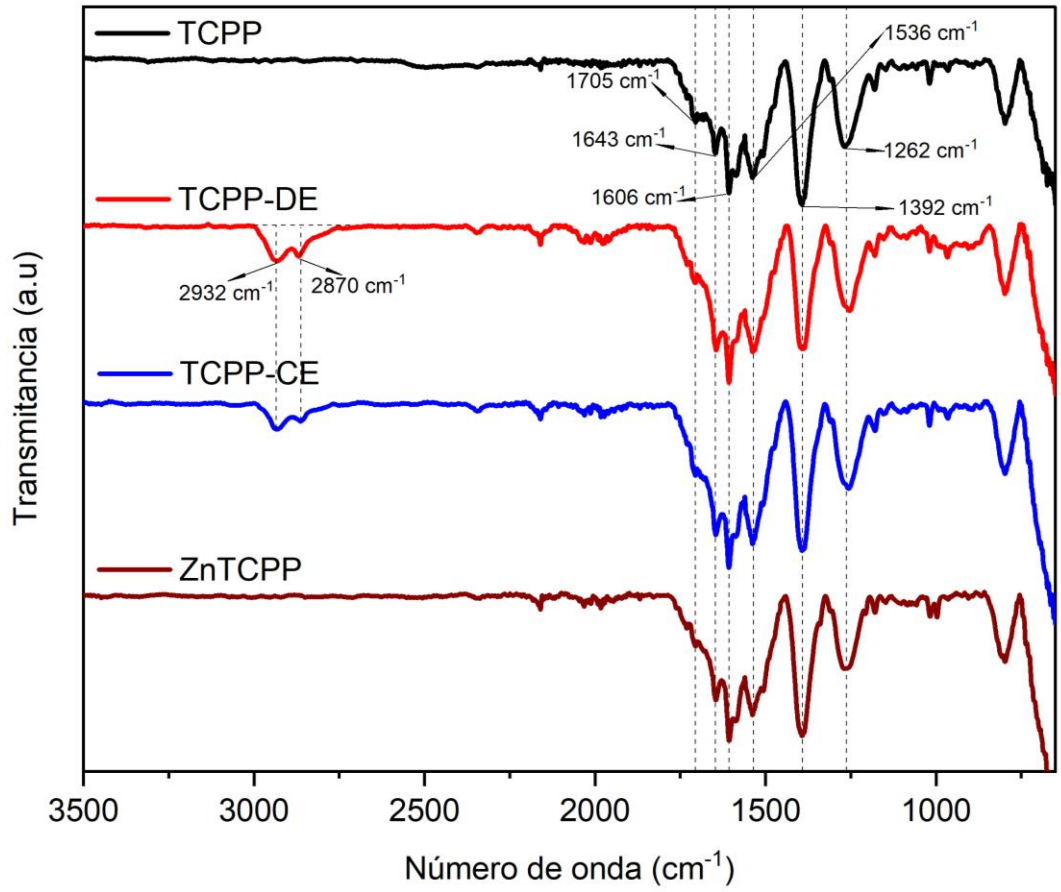


Figura 3. 55. Espectros de ATR-FTIR de los colorantes porfirínicos adsorbidos sobre un sustrato de óxido de titanio activo.

En principio, pareciera no haber ninguna diferencia notable en los espectros de infrarrojo que confirme que TCPP-DE y TCPP-CE se adsorban al semiconductor de forma distinta. Sin embargo, es posible que la intensidad de las señales pueda dar indicios con respecto al modo de adsorción de los colorantes. Se ha reportado que el TCPP y ZnTCPP se adsorben al óxido de titanio a través de dos grupos carboxilo[55,56]. Por ende, se esperaría que TCPP-DE se adsorba de la misma manera, de modo que uno de los carboxilos y el grupo amida del desoxicolato de metilo quedan en la parte superior de la superficie (ver Figura 3.56).

Como se mencionó previamente, para que TCPP-CE no mostrara procesos redox, es posible que esta molécula se adsorba químicamente al óxido de titanio a través de los dos hidroxilos de la cara alfa del colato de metilo con ayuda del grupo amida y éster que

podrían generar adsorción física. De este modo, la porfirina quedaría en la parte superior de la superficie y no presentaría ningún tipo de adsorción con el TiO_2 (ver Figura 3.56).

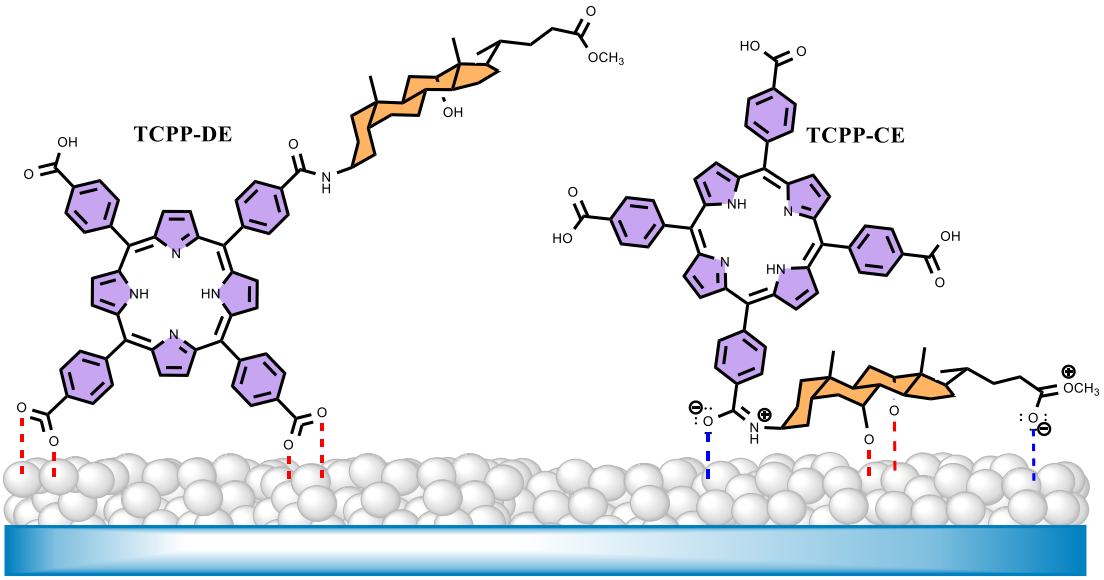


Figura 3. 56. Representación esquemática de los modos de adsorción de TCPP-DE y TCPP-CE. Las líneas punteadas rojas representan adsorción química y las líneas punteadas azules representan adsorción física.

Si TCPP-DE se adsorbe a través del anillo porfirínico y TCPP-CE se adsorbe a través del ácido biliar, se esperaría que en el espectro de TCPP-DE las señales alifáticas tengan una mayor intensidad y TCPP-CE debería presentar señales mayor intensidad de los grupos carboxilo y los grupos aromáticos. Esto se debe a que la intensidad de las señales se relaciona con la orientación de la molécula en una interfase, ya que los grupos que se encuentren en la parte superior de la superficie absorben radiación infrarroja en mayor medida y por ende, las señales presentan mayor intensidad.

Para comparar la intensidad de las señales, se normalizó la transmitancia de los espectros y se superpusieron entre sí bajo la misma línea base (ver Figura 3.57). Se puede observar claramente que las señales alifáticas de 2932 y 2870 cm-1 que son generadas por el ácido biliar del colorante son más intensas para TCPP-DE.

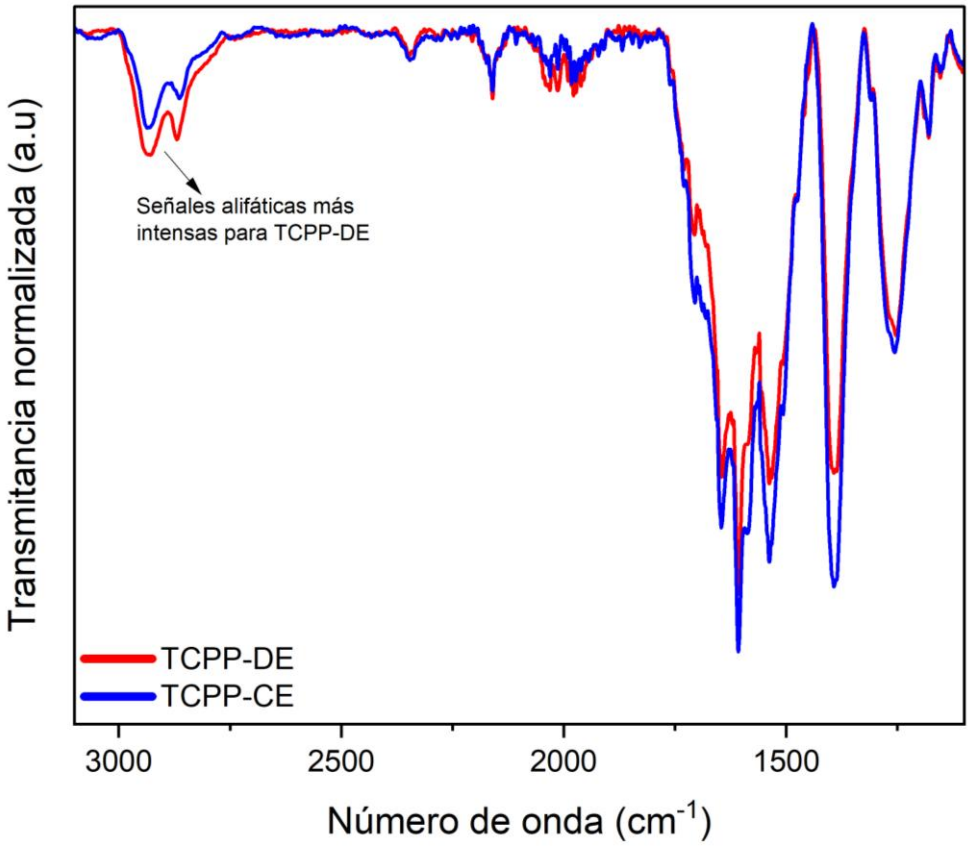


Figura 3. 57. Comparación de los espectros de ATR-FTIR de TCPP-DE y TCPP-CE con la transmitancia normalizada para la determinación del modo de adsorción sobre el óxido de titanio.

Por otro lado, al ampliar los espectros en una región de 1900-1100 cm^{-1}, se puede observar claramente que TCPP-CE presenta señales propias del anillo porfirínico más intensas. Además, se puede apreciar que las señales de los grupos carboxilo (1643 y 1392 cm^{-1}) son menos intensas para TCPP-DE, lo que sugiere que estos grupos funcionales no absorben tanta radiación infrarroja debido a que están unidos al óxido de titanio (ver Figura 3.58).

Estos resultados confirman la hipótesis propuesta respecto a los modos de adsorción de estos colorantes derivados de ácidos biliares. El hecho de que TCPP-CE no se adsorbe a través del anillo porfirínico hace que esta molécula no vaya a servir como colorante en las DSSCs.

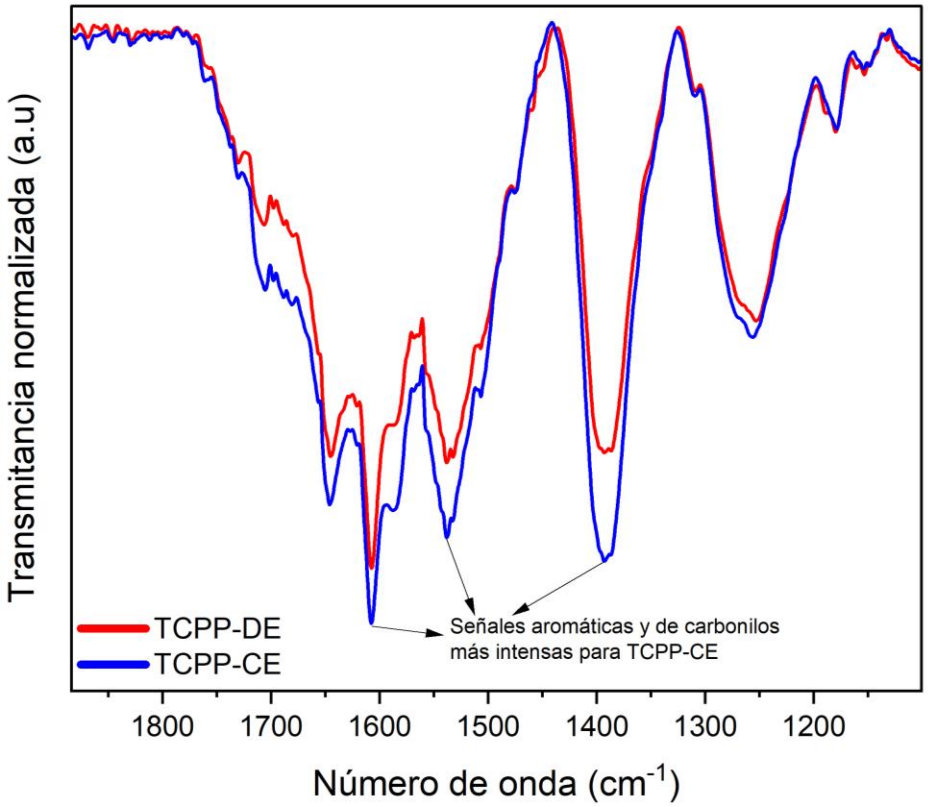


Figura 3. 58. Ampliación de los espectros de ATR-FTIR de TCPP-DE y TCPP-CE en la región de 1900-1100 cm^{-1} con la transmitancia normalizada para la determinación del modo de adsorción sobre el óxido de titanio.

A pesar de que TCPP y TCPP-DE si se adsorben de manera apropiada al óxido de titanio, el hecho de que presenten un proceso oxidativo irreversible que genera muy poca corriente, hace que estos colorantes no sean apropiados para ser utilizados en las DSSCs. Debido a los resultados obtenidos a lo largo de este estudio, se decidió no ensamblar ni estudiar las celdas solares con estos colorantes, ya que estos dispositivos generarían eficiencias extremadamente bajas.

3.3. Conclusiones

A partir de la metodología sintética planteada, se pudo sintetizar exitosamente los colorantes porfirínicos propuestos con porcentajes de rendimiento relativamente bajos y con purezas altas. El método desarrollado para la inserción controlada de una sola amina biliar demostró ser efectivo, ya que se determinó por medio de espectrometría de masas y espectroscopía de resonancia magnética nuclear la obtención exitosa de estos compuestos.

Los colorantes sintetizados demostraron solubilidad limitada en muchos disolventes orgánicos, siendo solubles únicamente en DMF y DMSO; a excepción de ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE que resultaron ser insolubles en todos los disolventes orgánicos pero solubles en disoluciones básicas metanólicas o acuosas. A pesar de esto, los colorantes sintetizados presentaron excelentes propiedades optoelectrónicas, ya que las bandas de absorción observadas en el rango visible presentaron valores de absortividad molar altos.

Se estudiaron las propiedades electroquímicas de estos colorantes por medio de voltametrías cíclicas en disolución orgánica y se observó que estas moléculas presentan procesos de oxidación de carácter irreversible, lo que limita considerablemente su utilidad en las DSSC. Adicionalmente, se estudió la naturaleza electrónica de estas moléculas por medio de la teoría del funcional de la densidad y se determinó que las bandas de absorción en el rango visible no sirven para generar corriente eléctrica debido a la localización inapropiada del LUMO en la molécula. También se determinó que los fotones utilizables para la inyección eficiente de electrones se encuentran en el rango ultravioleta cercano, lo que no es ideal para este tipo de celdas. Por otro lado, se determinó que la inserción de los ácidos biliares por medio de grupos amida es apropiada ya que no se observó ninguna modificación significativa respecto a la localización y energía de los orbitales moleculares.

Para poder emular el comportamiento redox que presentarían estos compuestos en las celdas solares, se realizaron voltametrías cíclicas de los colorantes adsorbidos sobre óxido de titanio. Los resultados demostraron que el único colorante que podría ser

utilizado en las DSSC es ZnTCPP ya que presentó un proceso redox pseudo-reversible que genera una corriente eléctrica aceptable. Por otro lado, el resto colorantes porfirínicos presentaron procesos oxidativos irreversibles de muy baja corriente. Debido a los resultados obtenidos, se concluyó que los colorantes propuestos no son apropiados para ser utilizados como colorantes en las DSSC, por lo cual el ensamblaje de las celdas solares con estos compuestos y el respectivo estudio fotovoltaico no se realizó.

Si bien los colorantes desarrollados en este estudio no sirvieron para ser utilizados en las DSSCs, los resultados obtenidos sirven para poder diseñar nuevos colorantes porfirínicos derivados de ácidos biliares para futuras investigaciones. A partir de lo observado en este estudio, no se recomienda tener más de un grupo carboxilo en el anillo porfirínico, ya que la solubilidad en disolventes orgánicos se ve reducida mientras más ácidos carboxílicos haya presentes; con un único carboxilo se puede adsorber el colorante al semiconductor sin ningún inconveniente. Por ende, se podría preparar una porfirina manteniendo un solo grupo carboxifenil para que actúe como ligando de anclaje, mientras que los grupos en las posiciones beta vecinales podrían tener grupos alcoxifenilos para suprimir la agregación lateral del colorante (ver Figura 3.59). En la posición opuesta al grupo carboxifenil se podría insertar un grupo donador de electrones para orientar eficientemente la inyección al semiconductor. Un tipo de donador que ha sido ampliamente utilizado son los derivados de carbazol, por lo cual se podría insertar este grupo en el anillo de la porfirina. Además, este grupo se puede introducir fácilmente si se inserta un grupo aldehído, como por ejemplo con la reacción de Vilsmier-Haack que ha demostrado ser altamente efectiva para formilar carbazoles. Se podría utilizar el 9-etil-3-aminacarbazol para hacer estos posibles colorantes, ya que este compuesto es relativamente accesible económicamente y porque el grupo amino en la posición 3 podría servir para insertar ácidos biliares (ver Figura 3.59).

En este caso, no es necesario que los ácidos biliares se modifiquen como se realizó en este estudio, principalmente porque la presencia del grupo éster en la posición 24 podría hacer que el colorante no se adsorba de una forma apropiada, tal como se observó para TCPP-CE. Además, la síntesis de las aminas biliares es el principal motivo de que la eficiencia global de estos colorantes fuera tan baja. Por lo cual se podría utilizar los ácidos

biliares sin modificar y usar el grupo carboxilo en la posición 24 para formar directamente un grupo amida con la amina en la posición 3 del carbazol. Con este diseño estructural, el ácido biliar presenta una orientación similar a la que presentaría si estuviera adsorbido al óxido de titanio actuando como un coadsorbente.

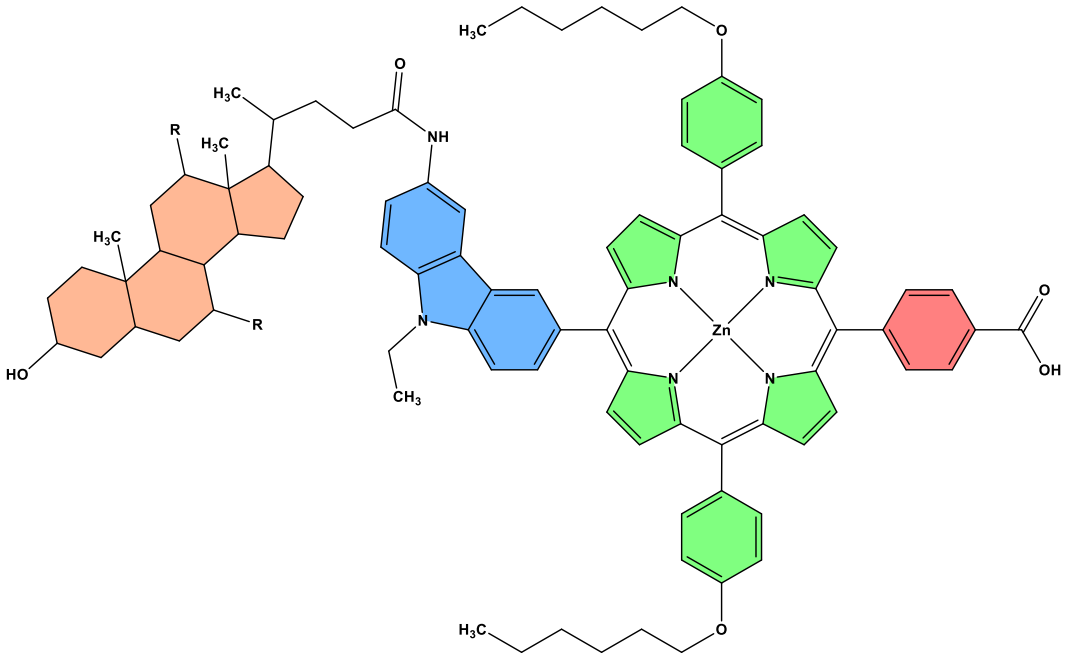


Figura 3. 59. Estructura molecular de un posible colorante porfirínico derivado de carbazol y ácidos biliares para futuras investigaciones en DSSCs.

3.4. Referencias bibliográficas

1) Muñoz-García, A. B.; Benesperi, I.; Boschloo, G.; Concepcion, J. J.; Delcamp, J. H.; Gibson, E. A.; Meyer, G. J.; Pavone, M.; Pettersson, H.; Hagfeldt, A.; Freitag, M. Dye-Sensitized Solar Cells Strike Back. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (22), 12450–12550.
2) O´Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* **1991**, 353, 737-740.
3) Ahn, J.; Ki Chang Lee; Kim, D.; Lee, C.; Lee, S.; Dae Won Cho; Kyung, S.; Im, C. Synthesis of Novel Ruthenium Dyes with Thiophene or Thienothiophene Substituted Terpyridyl Ligands and Their Characterization. *Molecular crystals and liquid crystals* **2013**, *581* (1), 45–51.
4) Qin, Y.; Peng, Q. Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy* **2012**, *2012*, 1–21.
5) Bomben, P.; Robson, K.; Koivisto, B.; Berlinguette, C. Cyclometalated ruthenium chromophores for the dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256(15-16), 1438–1450.
6) Robson, K. C. D.; Koivisto, B. D.; Yella, A.; Sporinova, B.; Nazeeruddin, M. K.; Baumgartner, T.; Grätzel, M.; Berlinguette, C. P. Design and Development of Functionalized Cyclometalated Ruthenium Chromophores for Light-Harvesting Applications. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (12), 5494–5508.
7) Eom, Y. K.; Hong, J. Y.; Kim, J.; Kim, H. K. Triphenylamine-Based Organic Sensitizers with π-Spacer Structural Engineering for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis, Theoretical Calculations, Molecular Spectroscopy and Structure-Property-Performance Relationships. *Dyes and Pigments* **2017**, *136*, 496–504.
8) Mauri, L.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Fagnani, F. A Fascinating Trip into Iron and Copper Dyes for DSSCs. *Inorganics* **2022**, *10* (9), 137.
9) Sirbu, D.; Turta, C.; Benniston, A. C.; Abou-Chahine, F.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; Wood, C.; Gibson, E. Synthesis and Properties of a Meso- Tris–

Ferrocene Appended Zinc(II) Porphyrin and a Critical Evaluation of Its Dye Sensitised Solar Cell (DSSC) Performance. *RSC Adv.* **2014**, *4* (43), 22733–22742.

10) Viswanathan, T.; Prabu, S.; David, E.; Sivanadanam, J.; Kandregula, G. R.; Palanisami, N. Ferrocene Appended D-π-A Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis, Photophysical, Effect of Co-Adsorbent on Photovoltaic Efficiencies and DFT Studies. *Journal of Molecular Structure* **2024**, *1312*, 138495.
11) El-Zohry, A. M.; Cong, J.; Karlsson, M.; Kloo, L.; Zietz, B. Ferrocene as a Rapid Charge Regenerator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments* **2016**, *132*, 360–368.
12) Lindh, L.; Gordivska, O.; Persson, S.; Michaels, H.; Fan, H.; Chábera, P.; Rosemann, N. W.; Gupta, A. K.; Benesperi, I.; Uhlig, J.; Prakash, O.; Sheibani, E.; Kjaer, K. S.; Boschloo, G.; Yartsev, A.; Freitag, M.; Lomoth, R.; Persson, P.; Wärnmark, K. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Fe N-Heterocyclic Carbene Photosensitizers with Improved Rod-like Push-Pull Functionality. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (48), 16035–16053.
13) Housecroft, C. E.; Constable, E. C. The Emergence of Copper(i)-Based Dye Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (23), 8386–8398.
14) Sandroni, M.; Kayanuma, M.; Planchat, A.; Szuwarski, N.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Daniel, C.; Boujtita, M.; Odobel, F. First Application of the HETPHEN Concept to New Heteroleptic Bis(Diimine) Copper(i) Complexes as Sensitizers in Dye Sensitized Solar Cells. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (30), 10818.
15) Dragonetti, C.; Magni, M.; Colombo, A.; Fagnani, F.; Roberto, D.; Melchiorre, F.; Biagini, P.; Fantacci, S. Towards efficient sustainable full-copper dye-sensitized solar cells.

    Dalton Trans. **2019**, 48, 9703-9711
16) Colombo, A.; Dragonetti, C.; Fagnani, F.; Roberto, D.; Melchiorre, F.; Biagini, P. Improving the Efficiency of Copper-Dye-Sensitized Solar Cells by Manipulating the Electrolyte Solution. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (26), 9818–9823.
17) Kay, A.; Griitzel', M. Artificial Photosynthesis. 1. Photosensitization of Ti02 Solar Cells with Chlorophyll Derivatives Zyxwvut and Related Natural Porphyrins.
18) Martins, S.; Avó, J.; Lima, J.; Nogueira, J.; Andrade, L.; Mendes, A.; Pereira, A.; Branco, P. S. Styryl and Phenylethynyl Based Coumarin Chromophores for Dye

Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *353*, 564–569.

19) Mejica, G. F. C.; Unpaprom, Y.; Balakrishnan, D.; Dussadee, N.; Buochareon, S.; Ramaraj, R. Anthocyanin Pigment-Based Dye-Sensitized Solar Cells with Improved pH-Dependent Photovoltaic Properties. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2022**, *51*, 101971.
20) Erdogdu, M.; Atilgan, A.; Erdogdu, Y.; Yildiz, A. Flavonoid from Hedera Helix Fruits: A Promising New Natural Sensitizer for DSSCs. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2024**, *448*, 115288.
21) Trabelsi, S.; Kouki, N.; Seydou, M.; Maurel, F.; Tangour, B. Intramolecular Path Determination of Active Electrons on Push-Pull Oligocarbazole Dyes-Sensitized Solar Cells. *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 580.
22) Tsao, H. N.; Burschka, J.; Yi, C.; Kessler, F.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Influence of the InterfacialCharge-Transfer Resistance at the Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Cobalt Redox Shuttles. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (12), 4921.
23) Geiger, T.; Kuster, S.; Yum, J.; Moon, S.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Nüesch, F. Molecular Design of Unsymmetrical Squaraine Dyes for High Efficiency Conversion of Low Energy Photons into Electrons Using TiO_2 Nanocrystalline Films. *Adv Funct Materials* **2009**, *19* (17), 2720–2727.
24) Zhang, W.; Li, W.; Wu, Y.; Liu, J.; Song, X.; Tian, H.; Zhu, W.-H. Novel Squaraine Cosensitization System of Panchromatic Light-Harvesting with Synergistic Effect for Highly Efficient Solar Cells. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4* (6), 3567–3574.
25) Hsieh, C.-P.; Lu, H.-P.; Chiu, C.-L.; Lee, C.-W.; Chuang, S.-H.; Mai, C.-L.; Yen, W.-N.; Hsu, S.-J.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y. Synthesis and Characterization of Porphyrin Sensitizers with Various Electron-Donating Substituents for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (6), 1127–1134.
26) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nature Chem* **2014**, *6* (3), 242–247.

27) Hao, Y.; Saygili, Y.; Cong, J.; Eriksson, A.; Yang, W.; Zhang, J.; Polanski, E.; Nonomura, K.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. Novel Blue Organic Dye for Dye-Sensitized Solar Cells Achieving High Efficiency in Cobalt-Based Electrolytes and by Co-Sensitization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (48), 32797–32804.

28) Freitag, M.; Sasistharan, K.; Abarca, A. J. M.; Tellini, V. S.; Cucinotta, F.; Pineda, L. Bile Acid Derivatives as Novel Co-Adsorbents for Enhanced Performance of Blue Dye-Sensitized SolarCells. *Research Square*. September 12, 2024.

29) Ren, Y.; Sun, D.; Cao, Y.; Tsao, H. N.; Yuan, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Wang, P.; Grätzel, M. A Stable Blue Photosensitizer for Color Palette of Dye-Sensitized Solar Cells Reaching 12.6% Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (7), 2405–2408.

30) Zou, J.; Wang, Y.; Baryshnikov, G.; Luo, J.; Wang, X.; Ågren, H.; Li, C.; Xie, Y. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on a New Class of Doubly Concerted Companion Dyes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (29), 33274–33284.

31) Zeng, K.; Chen, Y.; Zhu, W.-H.; Tian, H.; Xie, Y. Efficient Solar Cells Based on Concerted Companion Dyes Containing Two Complementary Components: An Alternative Approach for Cosensitization. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (11), 5154–5161.

32) Klein, C.; Nazeeruddin, Md. K.; Di Censo, D.; Liska, P.; Grätzel, M. Amphiphilic Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (14), 4216–4226.

33) Leon, M. Síntesis y caraceterización de nuevos surfactantes diméricos derivados de sales biliares para la elaboración de colorantes sensibilizadores de celdas solares. Tesis de Maestría. Universidad de Costa Rica. **2018**.

34) Buene, A. F.; Almenningen, D. M.; Hagfeldt, A.; Gautun, O. R.; Hoff, B. H. First Report of Chenodeoxycholic Acid–Substituted Dyes Improving the Dye Monolayer Quality in Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar RRL* **2020**, *4* (4), 1900569.

35) Senge, M. O.; Sergeeva, N. N.; Hale, K. J. Classic Highlights in Porphyrin and Porphyrinoid Total Synthesis and Biosynthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (7), 4730–4789. (1)

36) Koifman, O. I.; Ageeva, T. A. Main Strategies for the Synthesis of Meso-Arylporphyrins. *Russ J Org Chem* **2022**, *58* (4), 443–479. (1)

37) Montalbetti, C. A. G. N.; Falque, V. Amide Bond Formation and Peptide Coupling. *Tetrahedron* **2005**, *61* (46), 10827–10852.

38) Behere, D. V.; Mitra, S. Magnetic Susceptibility Study and Ground-State Zero-Field Splitting in Manganese(III) Porphyrins. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (4), 992–995.

39) Li, L.; Shen, S.; Lin, R.; Bai, Y.; Liu, H. Rapid and specific luminescence sensing of Cu(II) ions with a porphyrinic metal-organic framework. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 9986-9989.

40) Yuan, Y.; Lu, H.; Ji, Z.; Zhong, J.; Ding, M.; Chen, D.; Li, Y.; Tu, W.; Cao, D.; Yu, Z.; Zou, Z. Enhanced Visible-Light-Induced Hydrogen Evolution from Water in a Noble-Metal-Free System Catalyzed by ZnTCPP-MoS2/TiO2 Assembly. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *275*, 8–16.

41) Giovannetti, R. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. In *Macro To Nano Spectroscopy*; Uddin, J., Ed.; InTech, 2012.

42) Chou, P.; Kim, L.; Marzouk, S. M.; Sun, R.; Hartnett, A. C.; Dogutan, D. K.; Zheng, S.-L.; Nocera, D. G. Synthesis, Characterization, and Hydrogen Evolution Activity of Metallo- *Meso* -(4-Fluoro-2,6-Dimethylphenyl)Porphyrin Derivatives. *ACS Omega* **2022**, *7* (10), 8988–8994.

43) Tan, A.; Bozkurt, E.; Kara, Y. Investigation of Solvent Effects on Photophysical Properties of New Aminophthalimide Derivatives-Based on Methanesulfonate. *J Fluoresc* **2017**, *27* (3), 981–992.

44) Sun, H.; Biffinger, J. C.; DiMagno, S. G. Ion Pairing in Tetraphenylporphyrin Oxidation: A Semiquantitative Study. *Dalton Trans.* **2005**, No. 19, 3148.

45) Tran, T. T. H.; Chang, Y.-R.; Hoang, T. K. A.; Kuo, M.-Y.; Su, Y. O. Electrochemical Behavior of *Meso* -Substituted Porphyrins: The Role of Cation Radicals to the Half-Wave Oxidation Potential Splitting. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (28), 5504–5511.

46) Choi, M. Y.; Pollard, J. A.; Webb, M. A.; McHale, J. L. Counterion-Dependent Excitonic Spectra of Tetra(*p* -Carboxyphenyl)Porphyrin Aggregates in Acidic Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (3), 810–820.

47) Branch, K. L.; Johnson, E. R.; Nichols, E. M. Porphyrin Aggregation under Homogeneous Conditions Inhibits Electrocatalysis: A Case Study on CO_2 Reduction. *ACS Cent. Sci.* **2024**, *10* (6), 1251–1261.

48) Wang, Y.; Chen, S.; Haldar, R.; Wöll, C.; Gu, Z.; Zhang, J. Van Der Waals Epitaxial Growth of 2D Metal–Porphyrin Framework Derived Thin Films for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Materials Inter* **2018**, *5* (21), 1800985.

49) Sasitharan, K.; Bossanyi, D. G.; Vaenas, N.; Parnell, A. J.; Clark, J.; Iraqi, A.; Lidzey, D. G.; Foster, J. A. Metal–Organic Framework Nanosheets for Enhanced Performance of Organic Photovoltaic Cells. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (12), 6067–6075.

50) Joshi, M.; Sridhar, S.; Sahu, A. K.; Singhal, V. K.; Kumar, B. Two-Dimensional Zinc Porphyrin Metal–Organic Framework Nanosheets for a Self-Powered Organic Photodetector. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6* (24), 22784–22791.

51) Wang, Y.; Chen, S.; Haldar, R.; Wöll, C.; Gu, Z.; Zhang, J. Van Der Waals Epitaxial Growth of 2D Metal–Porphyrin Framework Derived Thin Films for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Materials Inter* **2018**, *5* (21), 1800985.

52) Gautam, R.; Chauhan, S. M. S. Surfactant Assisted Self-Assembly of Zinc 5,10-Bis (4-Pyridyl)-15,20-Bis (4-Octadecyloxyphenyl) Porphyrin into Supramolecular Nanoarchitectures. *Materials Science and Engineering: C* **2014**, *43*, 447–457. (1)

53) He, R.; Li, H.; Shen, W.; Yang, Q.; Li, M. Vibronic Fine-Structure in the S0→S1 Absorption Spectrum of Zinc Porphyrin: A Franck–Condon Simulation Incorporating Herzberg–Teller Theory and the Duschinsky Effect. *Journal of Molecular Spectroscopy* **2012**, *275*, 61–70. (1)

54) Adineh, M.; Tahay, P.; Ameri, M.; Safari, N.; Mohajerani, E. Fabrication and Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) Using Porphyrin Dyes with Catechol Anchoring Groups. *RSC Adv.* **2016**, *6* (18), 14512–14521. (1)

55) Rochford, J.; Chu, D.; Hagfeldt, A.; Galoppini, E. Tetrachelate Porphyrin Chromophores for Metal Oxide Semiconductor Sensitization: Effect of the Spacer Length and Anchoring Group Position. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (15), 4655–4665.

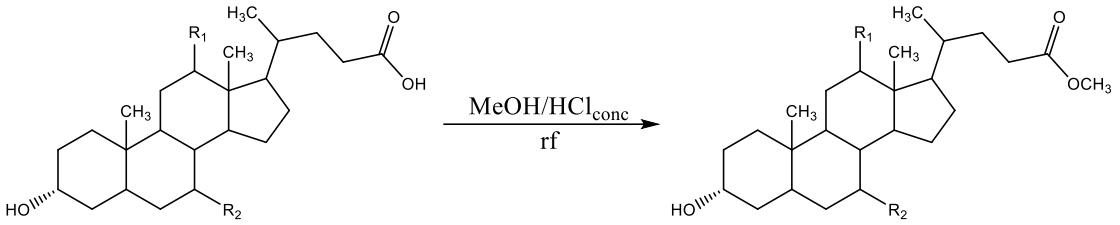
56) Rangan, S.; Coh, S.; Bartynski, R. A.; Chitre, K. P.; Galoppini, E.; Jaye, C.; Fischer, D. Energy Alignment, Molecular Packing, and Electronic Pathways: Zinc(II) Tetraphenylporphyrin Derivatives Adsorbed on TiO_2 (110) and ZnO(11–20) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (45), 23921–23930.

Apéndice 1

Sección experimental

1. Metodologías sintéticas del capítulo 1

a) Protección de los ácidos biliares por medio de la esterificación de Fischer

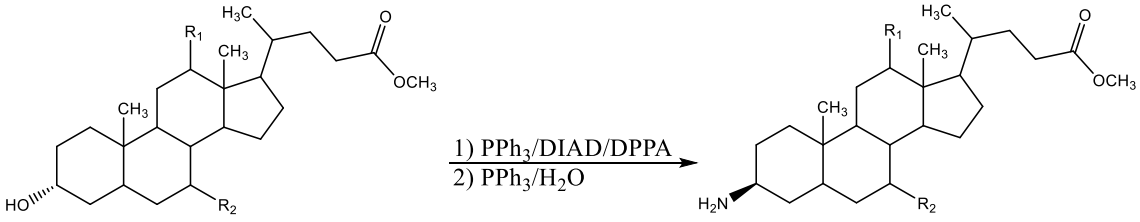


La síntesis del colato de metilo y desoxicolato de metilo se realizó según el método reportado por Gouin y Zhu[1].

En un balón de 500 mL provisto con una pastilla de agitación, se prepara una disolución del ácido biliar respectivo (135 mmol) en metanol (250 mL) y se agrega ácido clorhídrico concentrado (2,00 mL). La mezcla de reacción se refluja por una hora y una vez terminada la reacción, se enfrían las mezclas de reacción a temperatura ambiente y se colocan en el congelador por una noche. Los cristales obtenidos se filtran al vacío y se lavan con metanol frío (25 mL) y se dejan secar en la estufa de vacío por una noche.

Rendimiento: **Colato de metilo**: 92%, **Desoxicolato de metilo**: 76%.

b) Sustitución del hidroxilo en la posición 3β de los ésteres biliares protegidos por un grupo amino mediante la reacción de Mitsunobu seguida de la reacción de Staudinger



La síntesis del 3β-aminocolato de metilo **y** 3β-aminodesoxicolato de metilo se realizó utilizando el método reportado por Anelli y colaboradores[2].

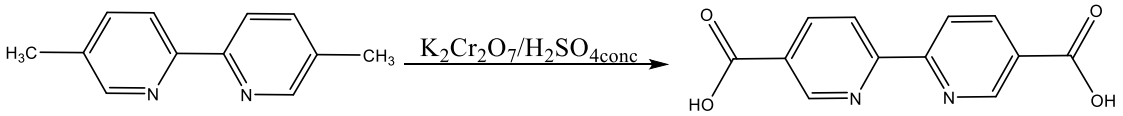
En un balón de 3 bocas de 2 litros seco provisto de un liberador de presiones, una pastilla de agitación magnética y una entrada de nitrógeno, se preparó una disolución del ácido

biliar protegido respectivo (121 mmol) en tetrahidrofurano, THF, seco (1200 mL). Se agrega trifenilfosfina, PPh_3 (121 mmol) y diisopropil azodicarboxilato, DIAD (123,7 mmol). En el embudo liberador de presiones, se coloca una disolución de difenilfosforilazida, DPPA (121,6 mmol) en THF seco (120 mL) gota a gota en un lapso de 30 minutos y luego la mezcla de reacción se deja agitando por 24 horas a temperatura ambiente.

Una vez transcurrido este tiempo, se adiciona PPh_3 (121 mmol) y DIAD (123,7 mmol) y se deja agitando a temperatura ambiente por 4 horas. Por último, se adiciona (121,3 mmol) y H_2O destilada (4,06 mol; 73 mL) y se deja agitando por 4 días a temperatura ambiente. Al pasar este tiempo, se evapora el disolvente en el rotavapor y se agrega diclorometano, CH_2Cl_2 (250 mL) y se agrega sílica gel (0,2-0,5 mm, 35-70 mesh) para realizar la cabeza de cromatografía. La amina se purifica por medio de cromatografía de columna, utilizando inicialmente una fase móvil de acetato de etilo/metanol (1:1) y se finaliza utilizando una fase móvil de metanol/trietilamina (95:5).

Rendimiento: **Amina colato de metilo**: 30,6%, **Amina desoxicolato de metilo**: 25,1%

c) Oxidación de las cadenas laterales de la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina para la obtención del ácido 2,2'-bipiridin-5,5'-dicarboxílico



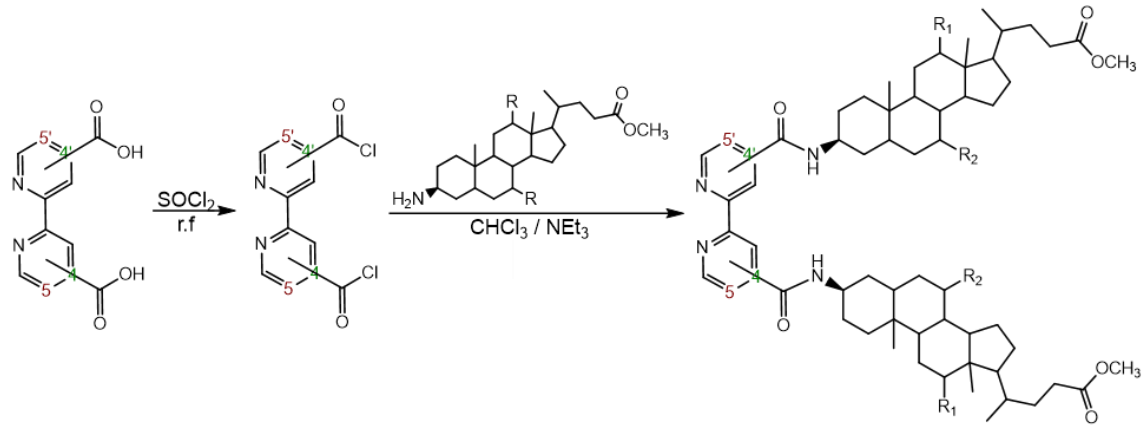
La obtención del ácido 2,2'-bipiridin-5,5'-dicarboxílico se realizó adaptando la metodología propuesta por Donnici y colaboradores[3].

En un balón de fondo redondo de 250 mL provisto de una pastilla de agitación, se prepara una disolución de dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, (85,8 mmol) en ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4, (94 mL) y se agrega lentamente la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (38,1 mmol) con agitación constante en un baño con hielo. Cuando se agrega toda la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina, se retira el baño con hielo. Cuando la disolución de color naranja oscuro forme una mezcla viscosa de color verde oscuro, se deja agitando a temperatura

ambiente por 30 minutos. Posteriormente, se agrega la mezcla de reacción a un beaker con agua destilada fría (900 mL) y luego se filtra al vacío el precipitado de color verde claro obtenido. Una vez realizada la filtración, el sólido se disuelve en una disolución de hidróxido de sodio, NaOH, al 20% que se preparó disolviendo NaOH (100 g) en agua destilada (500 mL). Luego, se agrega ácido clorhídrico, HCl (2 mol/L) lentamente hasta que la mezcle llegue a pH=2 y no se observe más formación de precipitado. El precipitado se filtró al vacío y se secó por un día en la estufa de vacío.

Rendimiento: 91%.

d) Acoplamiento de los derivados de bipiridina con los ácidos biliares modificados[4]



1. Formación del dicloruro de ácido a partir del diácido de bipiridina

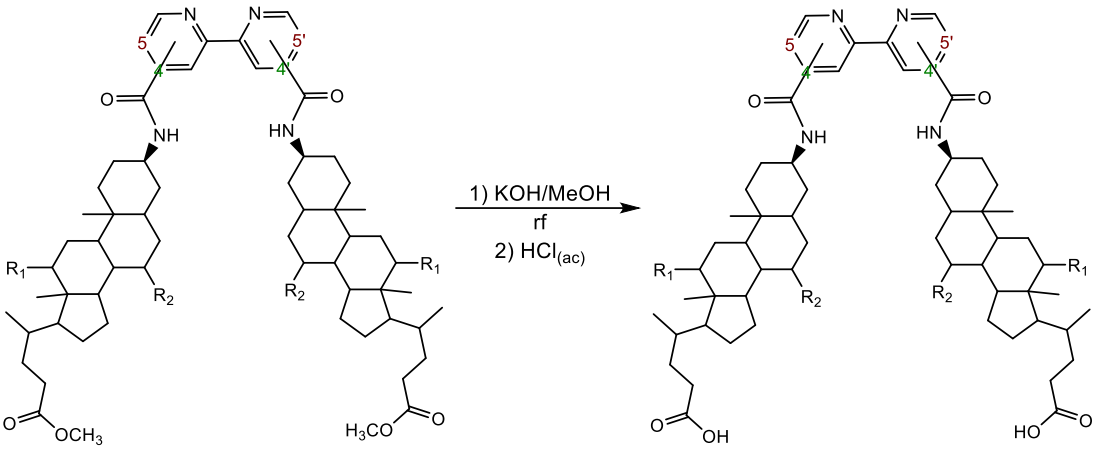
Para preparar los dicloruros de ácido de las bipiridina, se toma el derivado de la bipiridina correspondiente (0,49 mmol) y se coloca en un baño con hielo y a este se le agrega cloruro de tionilo, $SOCl_2$, (16,4 mol; 10 mL) bajo atmósfera de nitrógeno. Se refluja la mezcla por 24 horas con una trampa de cloruro de calcio y posterior a este tiempo, se destila el $SOCl_2$ sobrante y se coloca el balón de fondo redondo por 5 minutos en el rotavapor para garantizar que el dicloruro se encuentra libre de $SOCl_2$. Se usa el sólido obtenido para la formación de los dímeros sin posterior purificación.

2. Reacción de las aminas con los diácidos de la bipiridina para la formación de los dímeros de los ácidos biliares protegidos

Para producir el dímero de los ácidos biliares protegidos, se prepara otra disolución de la amina del ácido biliar protegido correspondiente (1,36 mmol) con trietilamina, TEA, (0,2 mL) en cloroformo seco, $CHCl_3$, (15 mL), agitando vigorosamente y enfriando a 0 °C. Luego, se realiza una disolución con el dicloruro de ácido previamente sintetizado disolviendo el sólido en $CHCl_3$ seco (10 mL) y se agrega esta disolución lentamente a la disolución de la amina del ácido biliar protegido. Se deja agitando a 0 °C por 10 minutos y luego se deja agitando a temperatura ambiente por 24 horas. Transcurrido este tiempo, a la mezcla de reacción se le realizan lavados con bicarbonato de sodio saturado, $NaHCO_3$, (3x10 mL), luego un lavado con una disolución de hidróxido de sodio, NaOH, al 10% (1x15 mL) y por último se realiza un lavado con agua destilada (1x15 mL). Se juntan las fases orgánicas y se seca con sulfato de magnesio anhidro, $MgSO_4$, y se filtra al vacío. Se evapora el disolvente del filtrado y se prepara la cabeza de la columna utilizando como disolvente diclorometano, CH_2Cl_2, (50 mL). En la columna, se utiliza una fase inicial de diclorometano/acetato de etilo (7:3) y luego se utiliza una fase móvil de diclorometano/acetato de etilo/metanol (7:2:1). Se evaporan las fases del producto de interés en el rotavapor y se seca por un día en la estufa de vacío.

Rendimiento: **4,4´-CE**: 57,1%; **4,4´-DE**: 55,8%; **5,5´-CE**: 66,7%; **5,5´-DE**: 72,4%

e) Hidrólisis básica del éster en la posición 24 de los dímeros de los ácidos biliares protegidos

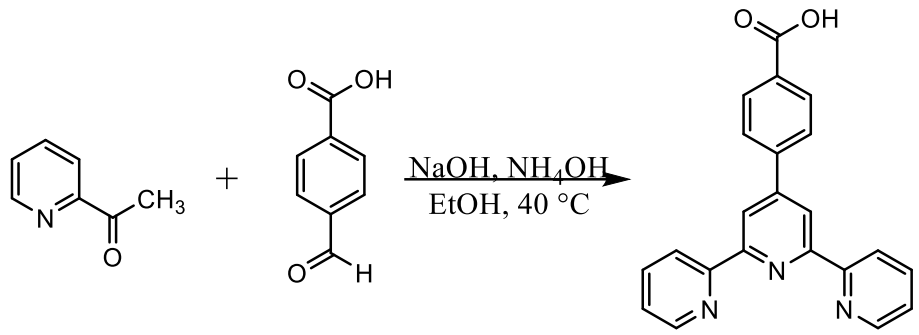


La síntesis de los coadsorbentes diméricos derivados de ácido cólico y ácido desoxicólico con derivados bipiridínicos en las posiciones 4,4´ o 5,5´ como puente, se realizó según el procedimiento descrito por Soto[4].

En un balón de fondo de redondo de 200 mL provisto con pastilla, se prepara una disolución de 1 mol/L de KOH (0,055 mol) en 50 mL de metanol. A esta disolución se agrega el dímero protegido respectivo (0,55 mmol) se coloca un condensador y se refluja por una hora. Luego de este tiempo, se evapora el disolvente en rotavapor, y el sólido obtenido se coloca en un desecador al vacío por una noche. El sólido seco se disuelve en agua destilada (400 mL) y se neutraliza con HCl concentrado hasta alcanzar un pH=6. Se observa la formación de un gel, el cual se filtra en una placa de vidrio fritado y se lava con agua destilada. El gel se deja secando en una estufa de vacío por un par de noches. El sólido obtenido se raspa y se coloca en un vial. Se deja secando por otras dos noches.

Rendimiento: **4,4´-CA**: 91,5%; **4,4´-DA**: 93,5%; **5,5´-CA**: 92,4%; **5,5´-DA**: 96,7%

f) Síntesis de la 4´-(4-carboxifenil)terpiridina mediante la reacción de condensación one-pot de Khrönke



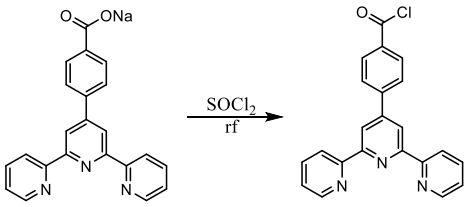
La síntesis de la 4´-(4-carboxifenil)terpiridina se realizó adaptando el procedimiento de Meyer y colaboradores[5].

En un balón de 250 mL, se agregó ácido 4-formilbenzoico (36,6 mmol) y se disolvió en EtOH 95% (120 mL), se calentó la mezcla levemente para disolver y se agitó por 5 minutos. Se añadió 2-acetilpiridina (70,7 mmol; 8,0 mL;) hidróxido de amonio 25% (6 mL) e hidróxido de sodio (62,5 mmol) en ese orden y se dejó agitando por un día a 40 °C en un baño con agua. Pasado este tiempo, se enfrío la mezcla de reacción en un baño con hielo y se filtró al vacío, realizando lavados con EtOH 95% frío hasta que desapareciera cualquier coloración verdosa. El sólido mojado se trasvasó a un recipiente plástico y se secó en la estufa de vacío por una noche. Posteriormente, el sólido se pulveriza y se seca en la estufa de vacío por una noche adicional.

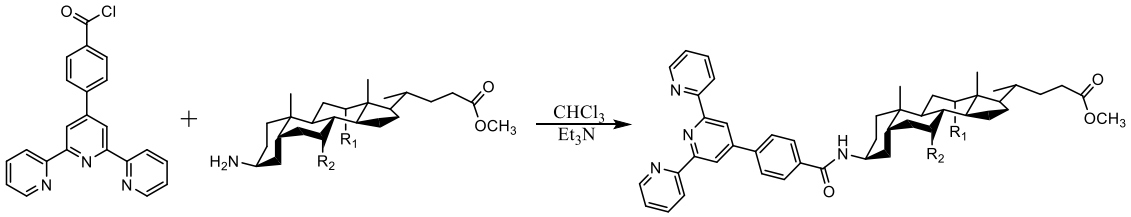
Rendimiento: 25,5%

g) Acoplamiento del derivado de terpiridina con los ácidos biliares modificados[4]

Preparación cloruro de ácido



Acoplamiento terpiridina-ácido biliar modificado



1. Formación del cloruro de ácido terpiridínico

En un balón de 250 mL, se vertió el 4-(terpiridil)fenilcarboxilato de sodio (3,14 mmol), se agregó cloruro de tionilo (40 mL) y se reflujó la mezcla de reacción por 8 horas bajo atmósfera inerte en un sistema con una trampa de cloruro de calcio. Pasado este tiempo, el cloruro de tionilo se removió por medio de destilación. El producto se disolvió en $CHCl_3$ seco (60 mL) y se utiliza para el siguiente paso sin posterior purificación.

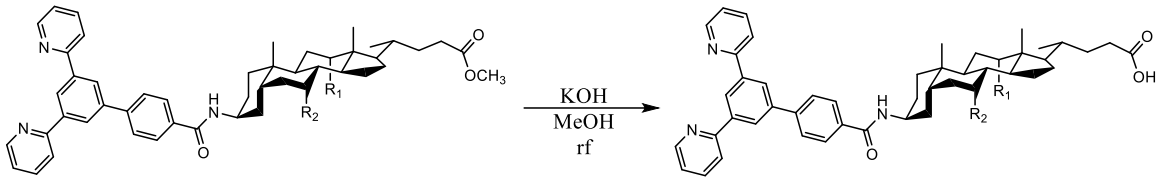
2. Acoplamiento del cloruro de ácido con el ácido biliar modificado

En un balón de 100 mL, se preparó una disolución de la amina biliar correspondiente (2,75 mmol) disolviendo en $CHCl_3$ (40 mL) y se agregó trietilamina (1,5 mL). Esta disolución se enfría a 0 °C y se agrega la disolución del cloruro de ácido a la disolución de la amina biliar y se deja agitando por 10 minutos, luego se deja agitando la mezcla de reacción por 48 horas. Posteriormente, a la mezcla de reacción se le realizan lavados con bicarbonato de sodio saturado, $NaHCO_3$ (3x10 mL), luego un lavado con una disolución de hidróxido de sodio, NaOH al 10% (1x15 mL) y por último se realiza un lavado con agua destilada (1x15 mL). Se juntan las fases orgánicas y se seca con sulfato de magnesio anhidro, $MgSO_4$, y se filtra por gravedad. Se prepara una cabeza de cromatografía y se purifica el compuesto por medio de cromatografía de columna utilizando una fase móvil

inicial de acetato de etilo para remover impurezas y una fase móvil final de MeOH/$CHCl_3$ (1:1) para obtener el producto como un sólido blanco cristalino.

Rendimiento: **<u>Phtpy-CE</u>:** 55,7%; **<u>Phtpy-DE</u>:** 51,4%

h) Hidrólisis básica del éster en la posición 24 de los derivados de fenilterpiridina-ácido biliar[4]

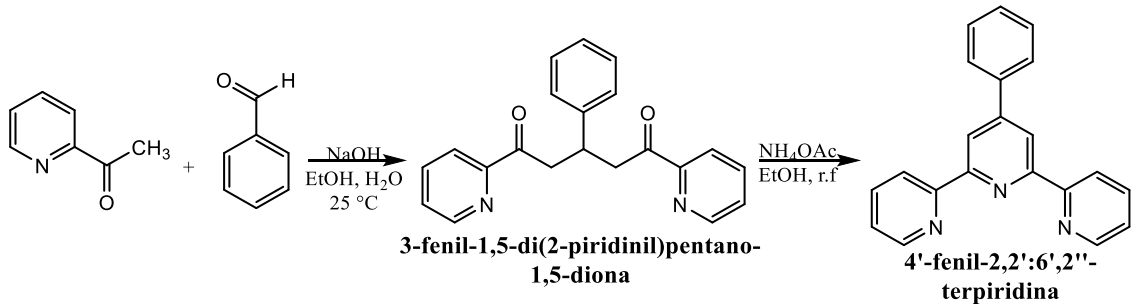


En un balón de fondo de redondo de 200 mL provisto con pastilla, se prepara una disolución de 1 mol/L de KOH (0,055 mol) en 50 mL de metanol. A esta disolución se agrega el derivado terpiridínico protegido respectivo (0,55 mmol) se coloca un condensador y se refluja por tres horas. Luego de este tiempo, se evapora el disolvente en rotavapor, y el sólido obtenido se coloca en un desecador al vacío por una noche. El sólido seco se disuelve en agua destilada (400 mL) y se neutraliza con HCl concentrado hasta alcanzar un pH=3. Se observa la formación de un gel, el cual se filtra en una placa de vidrio fritado y se lava con agua destilada. El gel se deja secando en una estufa de vacío por un par de noches. El sólido obtenido se raspa y se coloca en un vial. Se deja secando por otras dos noches.

Rendimiento: **<u>Phtpy-CA</u>**:85,4% ; **<u>Phtpy-DA</u>**: 80,8%

2. Metodologías sintéticas del capítulo 2

a) Síntesis de la 4´-fenil-2,2’:6’,2’’-terpiridina



La síntesis de la 4´-fenil-2,2’:6’,2’’-terpiridina se realizó utilizando el método reportado por Meyer y colaboradores[6].

1. Síntesis de la 3-fenil-1,5-di(2-piridinil)pentanona-1,5-diona por medio de condensación aldólica y adición de Michael

En un balón de 50 mL, se agregó benzaldehído (1,22 mL; 12,0 mmol) y 2-acetilpiridina (3,00 mL, 26,8 mmol) seguido de etanol absoluto (13 mL) y se agitó hasta que la mezcla estuviera completamente disuelta. Seguidamente, se agregó lentamente hidróxido de sodio (18 mmol) disuelto en agua destilada (9 mL) con agitación constante. La mezcla se tornó roja y posteriormente apareció un precipitado blanco, la mezcla se agitó por una hora a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se realizó una filtración al vacío y se lavó múltiples veces con agua destilada y etanol frío. Se recolectó el sólido y se secó por un día en la estufa de vacío.

Rendimiento: 44,7%

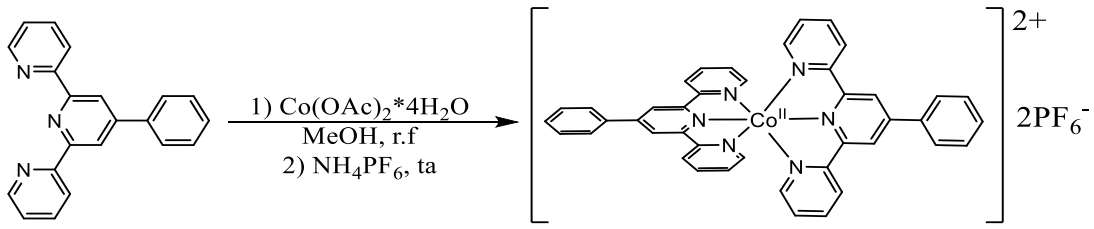
2. Síntesis de la 4´-fenil-2,2’:6’,2’’-terpiridina por medio de la condensación de Khrönke

En un balón de 100 mL, se agregó la 3-fenil-1,5-di(2-piridinil)pentanona-1,5-diona (5,36 mmol) y se añadió etanol absoluto (50 mL) con agitación constante. Seguidamente, se agregó acetato de amonio (45 mmol) y se reflujó la mezcla heterogénea por 48 horas. Pasado este tiempo se obtiene una mezcla homogénea de color amarilla y dicha mezcla

se deja enfriar a temperatura ambiente para obtener un sólido de color amarillento. La mezcla se deja enfriar en la refrigeradora por un día y se realiza una filtración al vacío. El sólido se lava primero con agua destilada y después con etanol frío. Se recolecta el sólido cristalino de color amarillo y se seca por un día en la estufa de vacío para obtener la fenilterpiridina.

Rendimiento: 47,6%

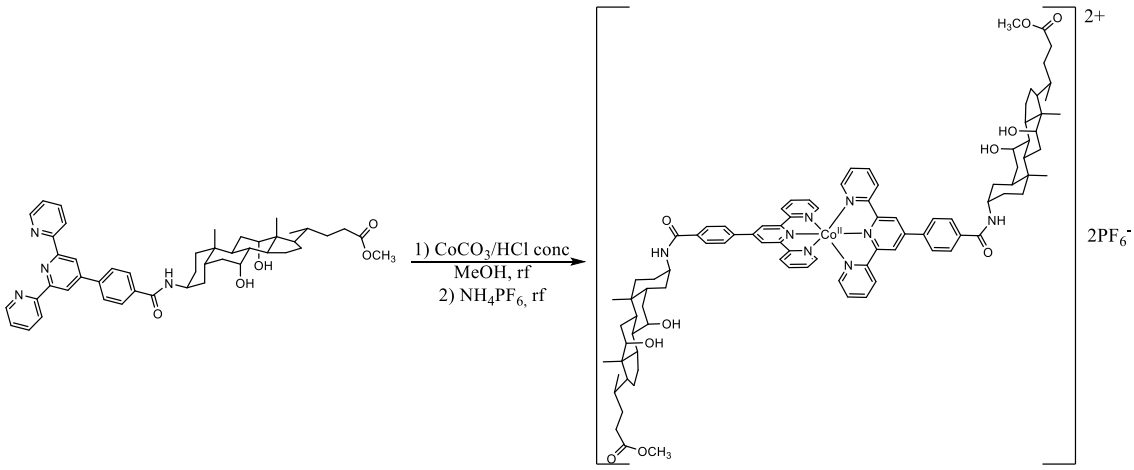
b) Síntesis de $Co(Phtpy)_2^{2+}$



En un balón de 250 mL, se agregó la fenilterpiridina (0,78 g; 2,51 mmol) y se disolvió en MeOH (150 mL) con agitación constante y se reflujó la mezcla de reacción. Luego, se preparó una disolución de acetato de cobalto tetrahidratado (0,3490 g; 1, 40 mmol) en metanol (~10 mL) y se agregó esta disolución lentamente a la mezcla de reacción e inmediatamente la mezcla de reacción cambió a un color rojo oscuro. Una vez agregada toda la disolución de cobalto(II), se dejó reflujar la mezcla de reacción por 2 horas. Pasado este tiempo, se reduce el volumen del disolvente hasta un cuarto del volumen original y después se agrega un exceso de hexafluorofosfato de amonio (1,00 g; 6,13 mmol) a temperatura ambiente y se deja agitar por 20 minutos. Pasado este tiempo, se realizó una filtración al vacío y se lavó el sólido de color café rojizo con abundante agua destilada y etanol 95%. Luego, se agregó acetonitrilo para disolver todo el producto y el filtrado se pasó a un balón de 100 mL. Se removió el acetonitrilo en un rotavapor y el sólido se secó en la estufa de vacío por un día para obtener un sólido cristalino de color café rojizo.

Rendimiento: 98,2%

c) Síntesis de $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ y $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$

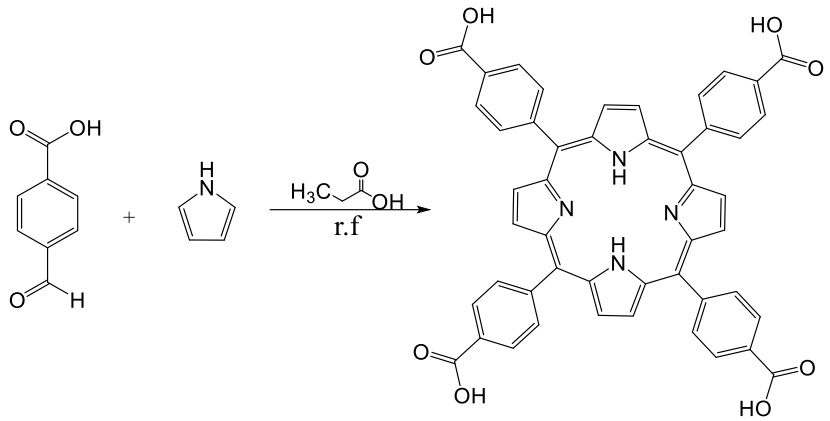


Se preparó una disolución del derivado de terpiridina (0,27 mmol) en metanol técnico (30 mL) y se calienta la mezcla a ebullición. Se prepara una disolución de cloruro de cobalto(II) a partir de carbonato de cobalto(II) (0,16 mmol) con la mínima cantidad de ácido clorhídrico concentrado y una pequeña cantidad de agua destilada. La disolución de cobalto se agrega gota a gota a la disolución del derivado de terpiridina y la mezcla cambia inmediatamente a un color rojo oscuro. Se deja agitar la mezcla de reacción a reflujo por 1 hora y luego se concentra la mezcla a un cuarto del volumen original. Posteriormente, se agrega NH_4PF_6 (0,49 mmol) en la mínima cantidad de agua y se deja enfriar la mezcla de reacción en un baño con hielo. Se filtra al vacío, se lava varias veces con agua destilada y se realizan unos cuantos lavados con éter etílico para obtener un sólido de color café rojizo. El sólido se seca por un día en la estufa de vacío.

Rendimiento: **$Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+}$**: 96,2%; **$Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+}$**: 88,8%

3. Metodologías sintéticas del capítulo 3

a) Síntesis de la tetrakis(4-carboxifenil)porfirina mediante la reacción de condensación de Adler

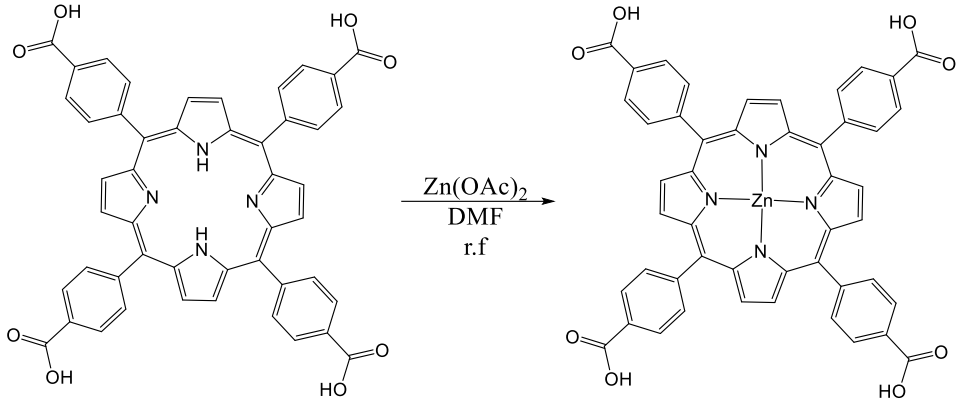


La síntesis de TCPP se realizó utilizando el método reportado por Liu y colaboradores[6].

En un balón de fondo redondo de 1000 mL equipado con una pastilla de agitación magnética, se agregó ácido 4-formilbenzoico (100 mmol) y ácido propiónico (500 mL). La mezcla se agitó y se calentó hasta que el compuesto se disolviera. Luego se preparó una disolución de pirrol destilado (7 mL; 100 mmol) disuelto en ácido propanoico (100 ml) y se agregó gota a gota por un lapso de 20-30 minutos mientras se calentó a reflujo con agitación continua durante 2 h. Se concentró la mezcla de reacción removiendo aproximadamente 100 mL de ácido propanoico por medio de destilación. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se colocó en el congelador por una noche para ayudar a la precipitación de la porfirina. Posteriormente, el producto sólido se separó por filtración y se lavó varias veces con diclorometano seguido de una pequeña cantidad de agua destilada para eliminar el ácido propiónico e impurezas. Por último, se recolectó el sólido morado oscuro resultante y se secó por una noche en la estufa de vacío.

Rendimiento: 30,3%

b) Síntesis del tetrakis(4-carboxifenil)porfirinato de zinc

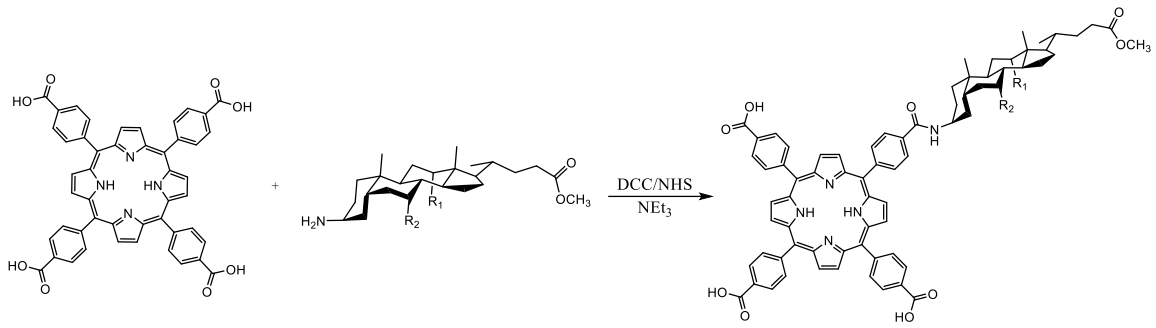


La síntesis de ZnTCPP se realizó utilizando el método reportado por Zou y colaboradores[8].

En un balón seco de 100 mL, se agregó la tetrakis(4-carboxifenilporfirina) (0,30 g), acetato de zinc (0,15 g) y se agregó DMF destilada y seca (40 mL). La mezcla se calentó hasta que los sólidos se disolvieran y la reacción se dejó reflujando por dos horas. Pasado este tiempo, se concentra la mezcla de reacción reduciendo el volumen a aproximadamente un cuarto del volumen original, se deja enfriar a temperatura ambiente y luego se coloca por una noche en el congelador. Posteriormente, se agrega una pequeña cantidad de agua (aproximadamente 10 mL) y se filtra al vacío realizando múltiples lavados con agua destilada. Se recolecta el sólido y se seca por una noche en la estufa de vacío.

Rendimiento: 100%

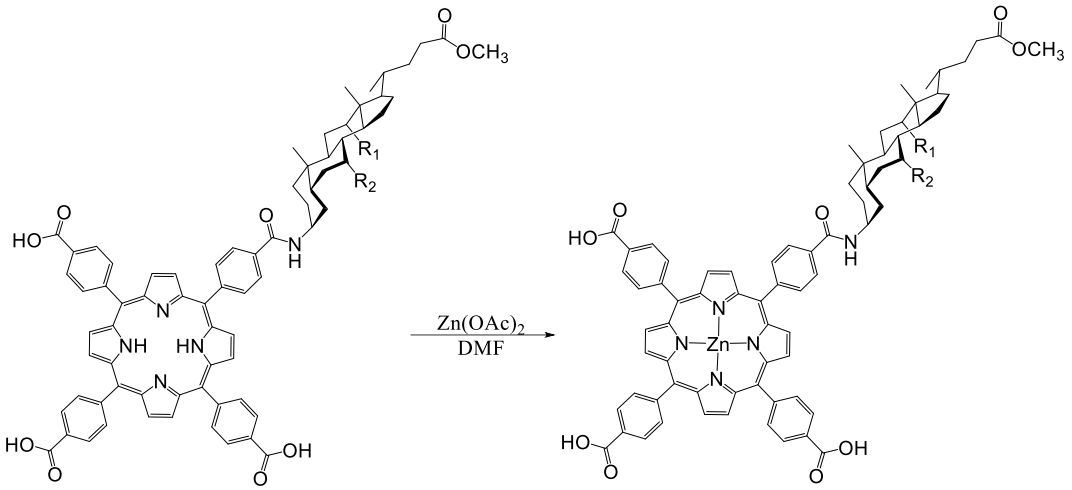
c) Síntesis de TCPP-DE y TCPP-CE por medio del acoplamiento controlado con DCC/NHS



En un balón de 50 mL de 3 bocas, se agregó la TCPP (0.25 mmol) y se disolvió en DMF destilado (25 mL), posteriormente se preparó una disolución de DCC (0.26 mmol) y NHS (0.49 mmol) disuelto en la mínima cantidad de DMF y se agregó lentamente a la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se dejó reaccionar por hora y media y luego se agregó una disolución de la amina biliar (0.25 mmol) y trietilamina (0.2 mL) disuelto en DMF (10 mL) gota a gota con un embudo de adición. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente por 48 horas bajo atmósfera inerte. Pasado este tiempo, se destiló al vacío el DMF a sequedad y se agregó una disolución de NaOH 10% para disolver todo el producto porfirínico. Se filtró la mezcla y el filtrado se trasvasó a un embudo de separación y se extrajo la mezcla una vez con cloroformo (40 mL aproximadamente) y se separan las fases. A la fase acuosa, se le agrega HCl 37% en un baño con hielo hasta alcanzar un pH=1 y se filtra la mezcla al vacío. Se lava el sólido con abundante agua y se deja secando por una noche en la estufa de vacío para obtener un sólido cristalino de color morado oscuro.

Rendimiento: **TCPP-DE**: 71,2%; **TCPP-CE**: 60,5%

d) Síntesis de ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE por medio de la inserción de zinc



En un balón seco de 50 mL, se agregó la porfirina derivada de ácido biliar correspondiente (0,13 mmol) y acetato de zinc (0,27 mmol) y se agregó DMF destilada y seca (25 mL). La mezcla se calentó hasta que los sólidos se disolvieran y la reacción se dejó reflujando por dos horas. Pasado este tiempo, se removió el disolvente por medio de destilación al vacío a sequedad y se raspó el balón con una espátula. Se trasvasó el sólido a una placa de vidrio fritado y se realizaron múltiples lavados con abundante agua destilada. Se recolectó el sólido de color azul oscuro y se dejó secando por dos días en la estufa de vacío.

Rendimiento: **ZnTCPP-DE**: 100%; **ZnTCPP-CE**: 98%

4. Metodologías voltametrías cíclicas

a) Voltametría cíclica de los complejos de cobalto y los derivados porfirínicos en disolución

Primeramente, se prepararon disoluciones de los complejos de cobalto o los derivados porfirínicos (1 mmol/L) con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (0.1 mol/L) como electrolito soporte. Los complejos de cobalto fueron disueltos en acetonitrilo y los derivados porfirínicos en DMF. Los compuestos ZnTCPP-DE y ZnTCPP-CE primero se

disolvieron en un 1 mL de hidróxido de sodio (0.05 mol/L) disuelto en metanol seco y después se agregaron 4 mL de DMF anhidro para tener una concentración de 1 mmol/L.

Una vez preparadas las disoluciones, se armó un sistema de tres electrodos como el que se muestra en la Figura 3.43. Se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un alambre de plata como pseudo-electrodo de referencia y un electrodo de platino como contraelectrodo. Para $Co(Phtpy)_2^{2+}$ se usó una barra de grafito como contraelectrodo. Una vez armado el sistema, se burbujeó nitrógeno a través de las disoluciones antes de cada medición. La celda electroquímica se conectó a un PGSTAT 128N Metrohm/Autolab potenciostato/galvanostato y se corrió la voltametría cíclica a distintas ventanas de potencial y velocidades de barrido. Cuando se terminaron las voltametrías cíclicas, el potencial de los experimentos se referenció a partir del potencial del par ferroceno/ferrocenio; E_{Fc/Fc^+} (CH_3CN) = 0.504 V y E_{Fc/Fc^+} (DMF) = 0.702 V.

b) Voltametría cíclica de los derivados porfirínicos adsorbidos al TiO_2

Primeramente, se prepararon sustratos de FTO con únicamente una placa de óxido de titanio activo por medio de screen-printing (si se aplica una capa previa de óxido de titanio compacto por pirólisis en spray, la voltametría no va a servir debido a que se incrementa la resistencia del sustrato). Seguidamente, los sustratos se sumergieron en disoluciones de los colorantes porfirínicos (0.1 mmol/L) en DMF y se dejó reposar por 1 día; el sustrato con la disolución de TCPP-CE se dejó reposar por 2 días. Pasado el tiempo, se sacaron los sustratos con los colorantes adsorbidos y se lavaron con etanol absoluto.

Posteriormente, se armó el sistema que se muestra en la Figura 3.53; en donde el electrodo de trabajo es el sustrato con el colorante adsorbido, el electrodo de referencia es Ag/AgCl en EtOH, el contraelectrodo es una placa de titanio y el electrolito soporte es una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (0.1 mol/L) en acetonitrilo seco. Se verificó que los electrodos no estuvieran en contacto entre sí y que los lagartos no tocaran la disolución. Por último, se corrió una voltametría cíclica a cierto potencial definido y al final de los experimentos; se colocó una placa de óxido de titanio puro como electrodo de trabajo y se agregó una pequeña cantidad de ferroceno para referenciar el sistema.

5. Metodologías de ensamblaje y medición de las DSSC

a) Preparación del fotoánodo[9]

Preparación general

Una placa de vidrio con un recubrimiento de FTO fue lavada con una disolución de Alconox (2%) y se dejó en el baño ultrasónico por una hora. Pasado este tiempo se limpió la placa lavando con abundante agua destilada y etanol.

La placa limpia se colocó en una plantilla con control de temperatura, se calentó la placa a 450 °C y se dejó calentar a esta temperatura por 30 minutos. Después, se aplicó una capa compacta de TiO_2 por medio de pirólisis en spray a partir de una disolución compuesta de bis(acetilacetonato) diisopropóxido de titanio (75% masa en isopropanol, 600 μL) y acetilacetonato (400 μL) en etanol al 95% (9 mL), se realizaron dos aplicaciones del spray con la boquilla abierta para regular el flujo del spray. Posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se obtuvo que la resistencia de la placa es aproximadamente 50 Ω.

Seguidamente, se aplicó una capa activa de TiO_2 (Dyesol) por medio de screen printing (grosor de capa de 5 μm) y se secó dicha capa calentando en una plantilla a 120 °C por 10 minutos. Después, se aplicó una capa reflectora de TiO_2 (Sigma-Aldrich) por medio de screen printing (grosor de capa de 5 μm) y se sometió la placa de vidrio a un proceso de sinterizado en el cual se utilizó la siguiente rampa de temperatura: 125 °C (10 min), 250 °C (10 min), 350 °C (10 min), 450 °C (30 min), 500 °C (10 min). Una vez terminado el proceso de sinterizado, se apaga el calor y se espera a que las placas lleguen a menos de 200 °C antes de poder manipularlas. Seguidamente, las placas se sumergieron en una disolución acuosa de 13 mmol/L de $TiCl_4$ preparada a partir de una disolución madre 2 mol/L y se calentó en una estufa a 70°C por 30 minutos. Pasado este tiempo, se lavó la placa con abundante etanol absoluto, se secó con nitrógeno y se sinterizó una vez más con la rampa de temperaturas previamente descrita.

Una vez terminado este proceso, se cortaron los sustratos de la placa con un cortador de vidrio y se removieron los fragmentos de vidrio que puedan haber quedado con nitrógeno.

Los sustratos se calentaron a 450 °C con una pistola de aire por 20 minutos o en una plantilla de calentamiento por 30 minutos y después se dejan enfriar a aproximadamente 100-80 °C. Cuando los sustratos alcanzan esta temperatura, se sumergieron en una disolución del colorante Y123 (0.1 mmol/L) con ácido quenodesoxicólico (1.0 mmol/L) disuelto em ter-butanol/acetonitrilo (1:1) y se dejó sumergido por 24 horas. Pasado este tiempo, se sacó el sustrato con el colorante adsorbido, se lavó con etanol absoluto y se secó con nitrógeno. En la siguiente figura se resume esquemáticamente el procedimiento para la preparación de los sustratos.

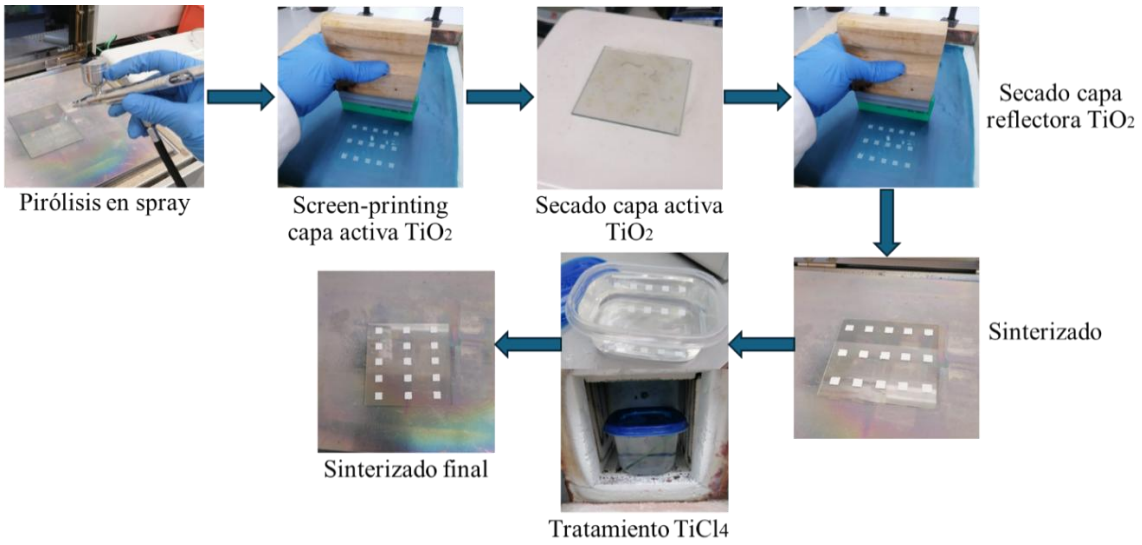


Figura A1. 1. Diagrama esquemático del procedimiento para la preparación de los sustratos de FTO con capas de óxido de titanio para el ensamblaje de DSSCs.

<u>Preparación fotoánodos con coadsorbentes estudiados en el capítulo 1</u>

Para garantizar que la concentración del colorante fuera exactamente la misma en todas las celdas, se preparó 10 mL de una disolución madre de Y123 1 mmol/L en ter-butanol/acetonitrilo (1:1).

Para el estudio de los coadsorbentes con una concentración de 1 mmol/L, se colocó la cantidad correspondiente de cada coadsorbente (0.01 mmol) en frascos plásticos limpios y secos y se agregó a cada uno 1 mL de DMF para disolver los coadsorbentes.

Para el estudio de los coadsorbentes con una concentración de 0.1 mmol/L, se midió en un vial pequeño la cantidad correspondiente de cada coadsorbente (0.003 mol) para preparar una disolución madre de 0.1 mmol/L de cada coadsorbente en 3 mL de DMF. Posteriormente, se agregó 1 mL de las disoluciones madre de los coadsorbentes en frascos limpios y secos.

Cuando el coadsorbente disuelto ya había sido colocado en los frascos, se agregó 1 mL de la disolución madre 1 mmol/L de Y123 a cada frasco, se agitó la disolución y se agregó 8 mL de ter-butanol/acetonitrilo (1:1) a cada uno. Las disoluciones de coadsorbente y colorante se colocaron en baño ultrasónico por 1 minuto.

b) Preparación del cátodo[9]

Se preparó aproximadamente un litro de una disolución micelar de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) (0.01 mol/L) con dodecilsulfato de sodio (0.1 mol/L) disuelto en agua desionizada. La mezcla se puso en un baño ultrasónico por varias horas hasta que el EDOT se disolvió en su totalidad. Por otro lado, en una placa de vidrio con FTO se taladraron varios hoyos, se lavó la placa con abundante agua destilada y después se lavó con Alconox (2%) en un baño ultrasónico por una hora.

Seguidamente, en un beaker de 1 litro se armó el sistema que se observa en la Figura A1.2. Se conectan dos placas de vidrio con los lagartos que se observan en la figura, la placa con los hoyos sobre la cual se va a depositar el PEDOT se conecta al electrodo de trabajo (lagarto rojo) mientras que la otra placa de vidrio simplemente actúa como un contraelectrodo. Los lados de los conductores de la placa tienen que verse entre sí.

Posteriormente, se realizó una cronoamperometría por aproximadamente 10-15 segundos a una corriente fija para electropolimerizar el EDOT y que se deposite sobre la placa conectada al electrodo de trabajo. Una vez terminado esto, se saca la placa y se lava con abundante agua destilada, seguido de un pequeño enjuague con etanol absoluto.

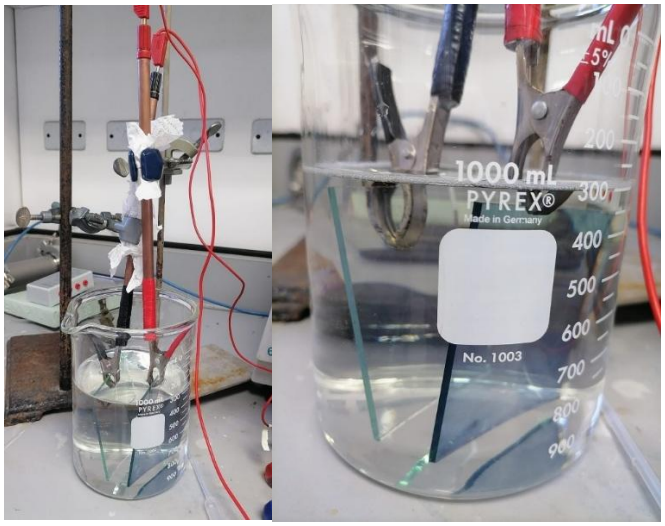


Figura A1. 2. Sistema para la electropolimerización del EDOT en vidrio con FTO para la preparación del contraelectrodo.

c) Preparación del par redox

Preparación general[10]

Primeramente, se preparó una disolución stock que consiste en LiTFSI (140 mg) y 4-terbutilpiridina (439.5 μL) en acetonitrilo seco (5 mL). Después, se combinó el $Co^{II}(bpy)_3(TFSI)_2$ (109 mg, 0.1 mmol) y el $Co^{III}(bpy)_3(TFSI)_3$ (41 mg, 0.03 mmol) en un vial pequeño y los sólidos se disolvieron en 0.5 mL de la disolución stock. El par redox se preparó un día previo al ensamblaje de las celdas solares.

Preparación pares redox estudiados en el capítulo 3

Los pares redox fueron preparados por medio de oxidación in-situ con $NOBF_4$. Para realizar esto, se preparó una disolución madre de NOBF4 (7 mg, $1.2x10^{-5}$ mol) en acetonitrilo (2.5 mL) para tener una concentración de 0,024 mol/L. Posteriormente, se colocaron los distintos complejos de Co(II) ($8.2x10^{-5}$ mol del complejo correspondiente) en viales limpios y secos y se agregó 0.5 mL de la disolución madre de $NOBF_4$. Se agitó hasta disolver lo máximo posible y posteriormente se agregó 0,5 mL de una disolución

stock de 0.2 mol/L LiTFSI y 1.2 mol/L de 4-terbutilpiridina. Toda esta preparación se realizó en una caja seca. Posteriormente se colocaron las disoluciones por 10 minutos en el baño ultrasónico.

d) Ensamblaje de la DSSC[9]

El fotoánodo se combinó con el cátodo y manteniéndolos unidos con prensas pequeñas. Para unir los dos electrodos de la celda, se aplicó una resina UV en los bordes de los dos vidrios y se irradió con luz ultravioleta por 40 segundos. Se verificó que no hubiera espacios sin sellar en la celda aplicando más resina UV cuando fuera necesario. Posteriormente, se llenó el espacio entre los electrodos con el par redox a través del hueco del cátodo, se limpió cuidadosamente el exceso de par redox y se selló la celda aplicando resina UV sobre el hueco y se irradió con luz ultravioleta por 40 segundos. Se colocó cinta de cobre en los contactos de los electrodos y se dejaron reposar las celdas para realizar las mediciones después de 24 horas.

e) Medición de la DSSC por medio de curvas de corriente-potencial

Antes de realizar las mediciones fotovoltaicas, se calibró la posición y la intensidad de la luz del simulador solar utilizando un fotodiodo solar de referencia (Oriel). Las celdas fueron irradiadas utilizando condiciones estándar AM 1.5G. Una vez calibrada la lámpara, se conectaron lagartos a los electrodos del potenciostato (PGSTAT 128N Metrohm/Autolab), el electrodo de trabajo del potenciostato se conectó con el contraelectrodo de la celda y el contraelectrodo del potenciostato se conectó con el electrodo de trabajo de la celda (ver Figura A1.3.a). Luego se colocó una máscara metálica con un área de 0.09 cm^2 sobre el holder para mantener constante el área irradiada de las celdas (ver Figura A1.3.b). Seguidamente, se irradió la celda con la luz de la lámpara y se corrió una voltametría cíclica a 100 mV/s en una ventana de potencial de 0.85 V a -0.05 V. Cada dispositivo se midió múltiples veces cambiando la posición de la celda y los lagartos hasta obtener curvas de corriente-potencial estables.

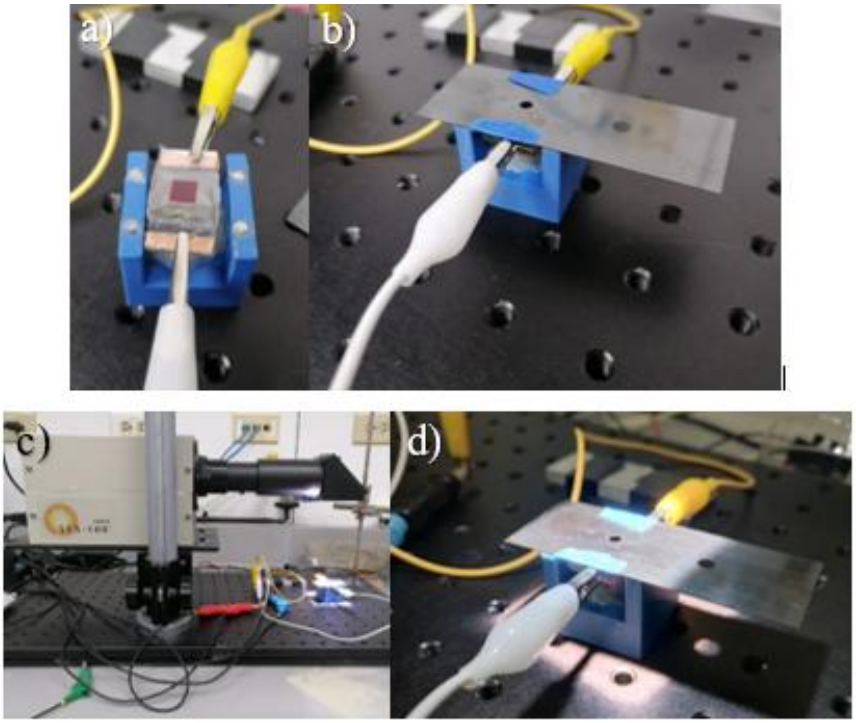


Figura A1. 3. a) DSSC en un holder conectada al potenciostato. b) DSSC conectada con una máscara metálica con área de 0.09 cm^2. c) Lámpara simuladora de luz solar Oriel LCS-100. d) DSSC siendo irradiada por la lámpara solar a condiciones AM 1.5G.

f) Medición de las celdas por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica

Una vez que se determinó la eficiencia de las celdas solares, se seleccionaron los mejores dispositivos de cada una de las condiciones estudiadas y dichos dispositivos se conectaron al potenciostato de la misma forma que se midieron las curvas de corriente potencial. Los experimentos de impedancia se realizaron en condiciones potenciostáticas, en donde para cada condición distinta de las celdas estudiadas se midieron 10 potenciales en un rango de 0.50-0.75 V. El rango de frecuencias para cada medición fue de 500 kHz a 0.01 Hz. Previo a cada medición de impedancia, se realizó una voltametría cíclica rápida bajo 1 sol de iluminación para verificar que los lagartos estuvieran bien conectados y que la celda solar presentaba un comportamiento apropiado.

Referencias:

1) Gouin, S.; Zhu, J. X. X. Synthesis of 3α- and 3β-Dimers from Selected Bile Acids. *Steroids* **1996**, *61* (11), 664–669.
2) Anelli, P. L.; Lattuada, L.; Uggeri, F. One-Pot Mitsunobu- Staudinger Preparation of 3-Aminocholan-24-Oic Acid Esters from 3-Hydroxycholan-24-Oic Acid Esters. *Synth. Commun.* **1998**, *28* (1), 109–117.
3) Donnici, C. L.; Filho, D. H. M.; Lúcia, L. Synthesis of the Novel 4,4'- and 6,6'-Dihydroxamic - 2,2'-Bip. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9* (5), 6.
4) Soto Tellini, V. H. Estructuras Supramoleculares Generadas por Ciclodextrinas, Adamantanos y Ácidos Biliares, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, España, 2006.
5) Ashford, D. L.; Song, W.; Concepcion, J. J.; Glasson, C. R. K.; Brennaman, M. K.; Norris, M. R.; Fang, Z.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. Photoinduced Electron Transfer in a Chromophore–Catalyst Assembly Anchored to TiO_2. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (46), 19189–19198.
6) Harrison, D. P.; Lapides, A. M.; Binstead, R. A.; Concepcion, J. J.; Méndez, M. A.; Torelli, D. A.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. Coordination Chemistry of Single-Site Catalyst Precursors in Reductively Electropolymerized Vinyl-Bpy Films.
7) Li, L.; Shen, S.; Lin, R.; Bai, Y.; Liu, H. Rapid and specific luminescence sensing of Cu(II) ions with a porphyrinic metal-organic framework. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 9986-9989.
8) Yuan, Y.; Lu, H.; Ji, Z.; Zhong, J.; Ding, M.; Chen, D.; Li, Y.; Tu, W.; Cao, D.; Yu, Z.; Zou, Z. Enhanced Visible-Light-Induced Hydrogen Evolution from Water in a Noble-Metal-Free System Catalyzed by ZnTCPP-MoS2/TiO2 Assembly. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *275*, 8–16.
9) Saygili, Y.; Söderberg, M.; Pellet, N.; Giordano, F.; Cao, Y.; Muñoz-García, A. B.; Zakeeruddin, S. M.; Vlachopoulos, N.; Pavone, M.; Boschloo, G.; Kavan, L.; Moser, J.-E.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Freitag, M. Copper Bipyridyl Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells with High Photovoltage. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (45), 15087–15096.

10) Flores-Díaz, N.; Soto-Navarro, A.; Freitag, M.; Lamoureux, G.; Pineda, L. W. Neutral Organic Redox Pairs Based on Sterically Hindered Hydroquinone/Benzoquinone Derivatives for Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy* **2018**, *167*, 76–83.

Apéndice 2

Espectros, gráficos y resultados adicionales

1. Espectros y resultados adicionales del capítulo 1

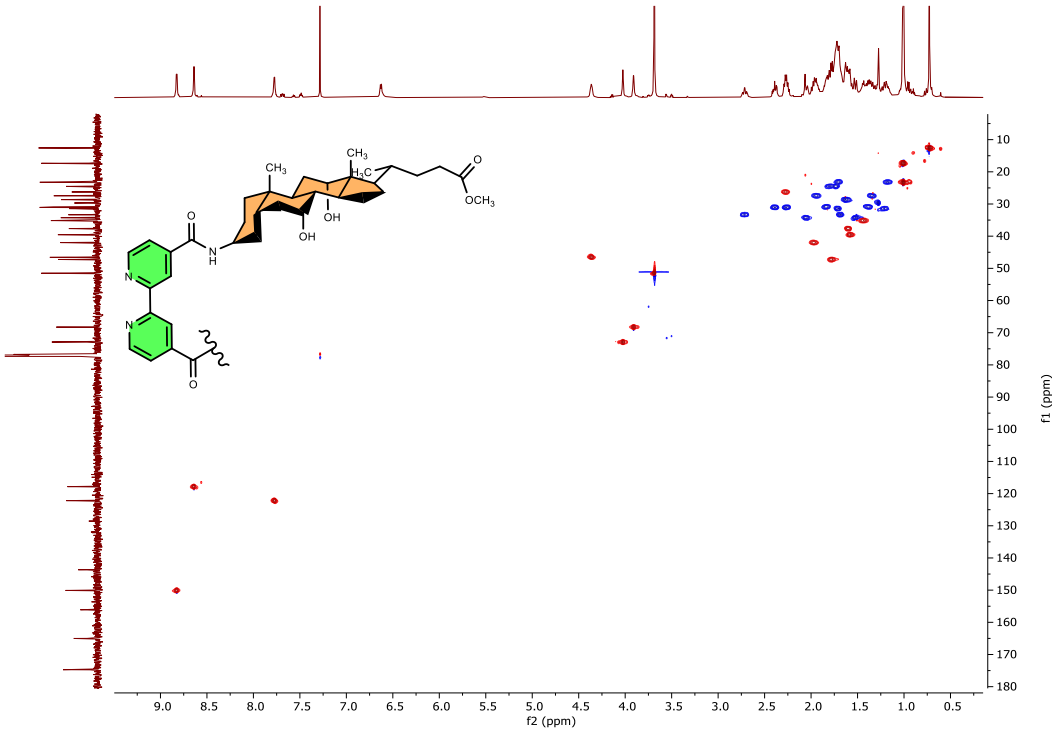


Figura A2.1. 1. Espectro de HSQC editado de 4,4´-CE.

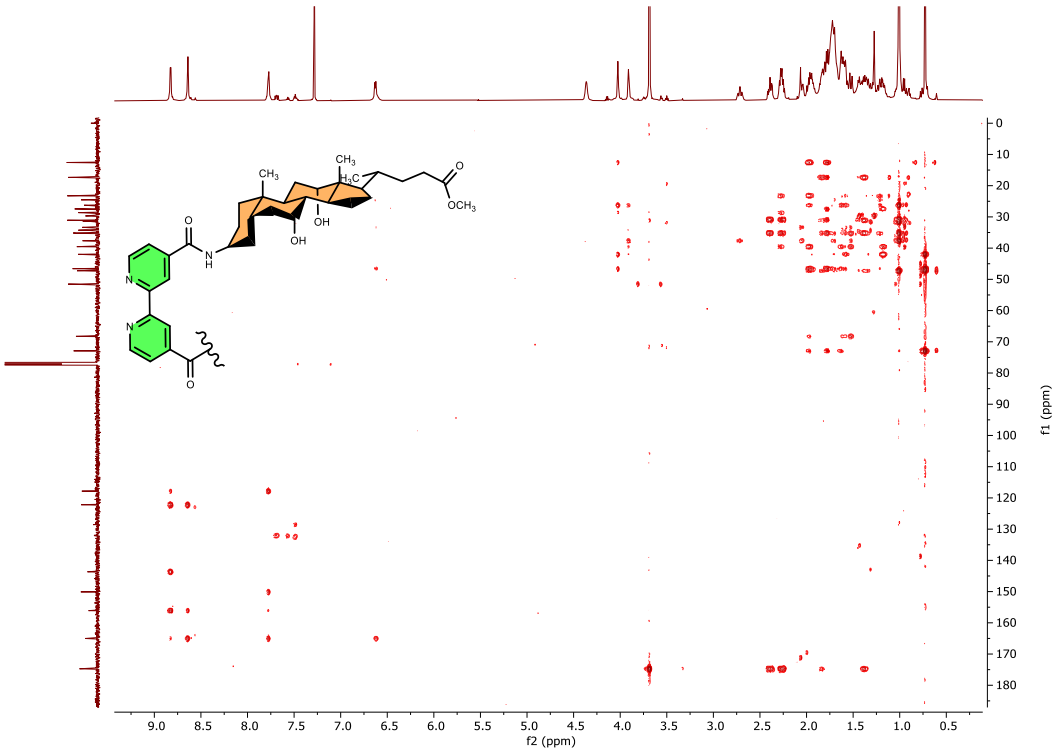


Figura A2.1. 2. Espectro de HMBC de 4,4´-CE.

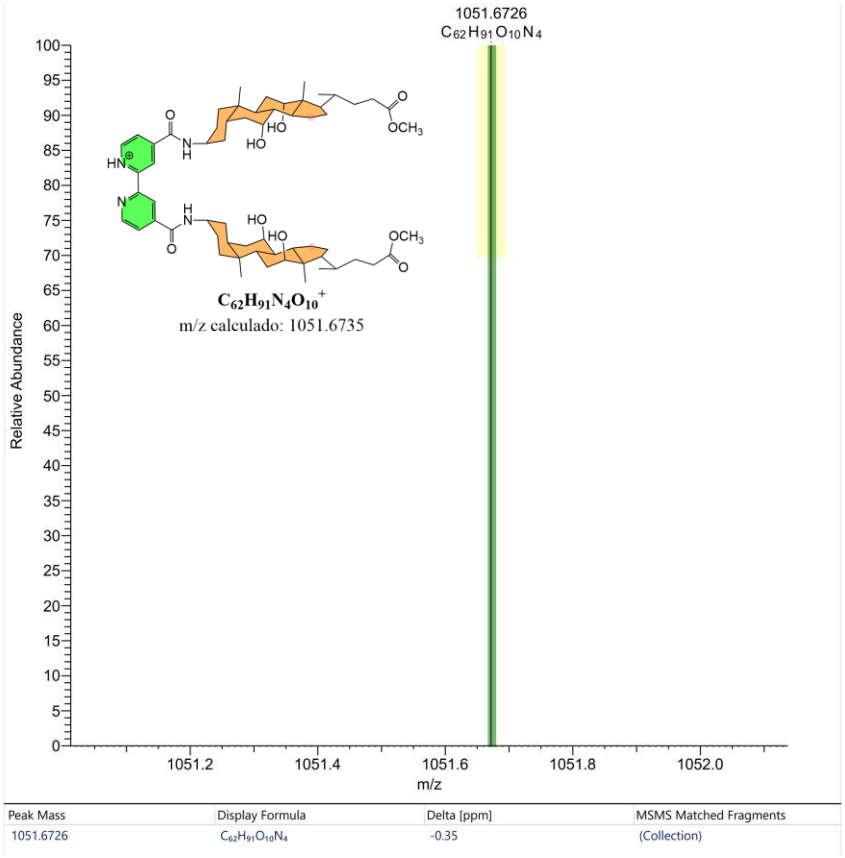


Figura A2.1. 3. Masa atómica de 4,4´-CE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

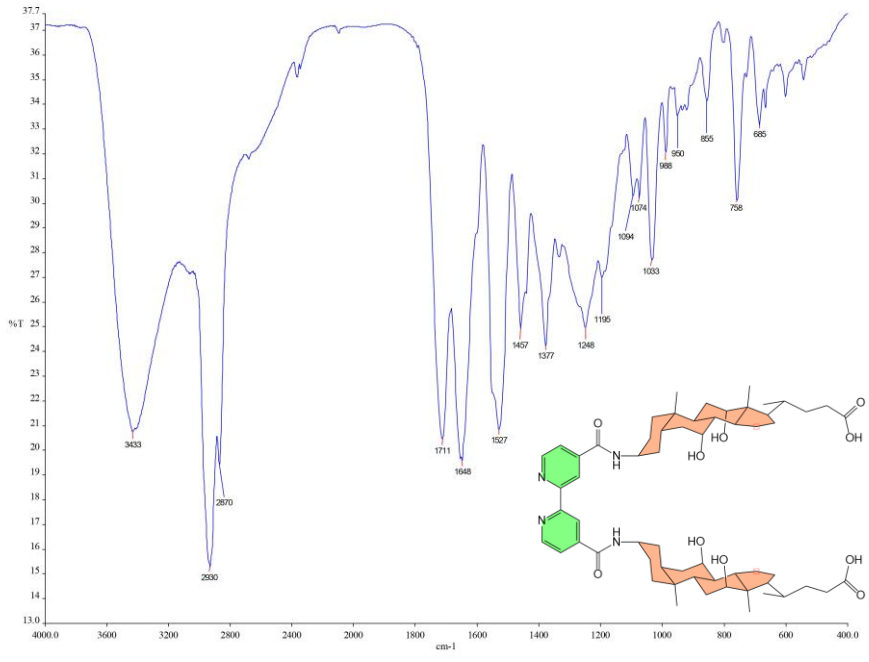


Figura A2.1. 4. Espectro de FTIR (fase KBr) de 4,4´-CA.

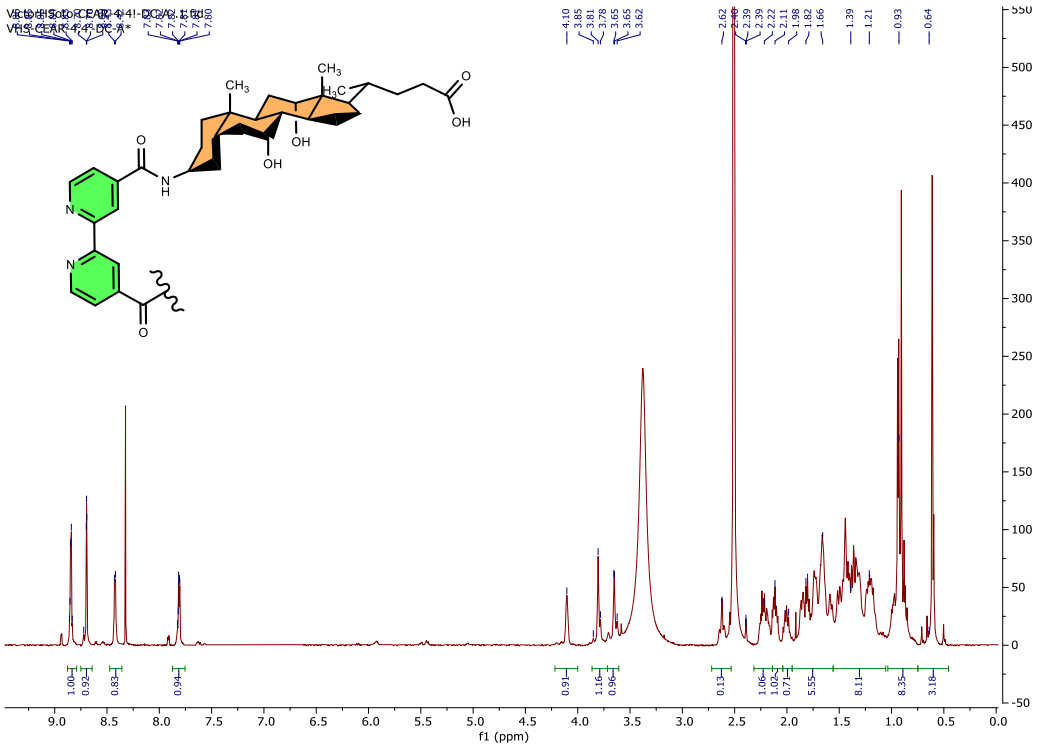


Figura A2.1. 5. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de 4,4´-CA.

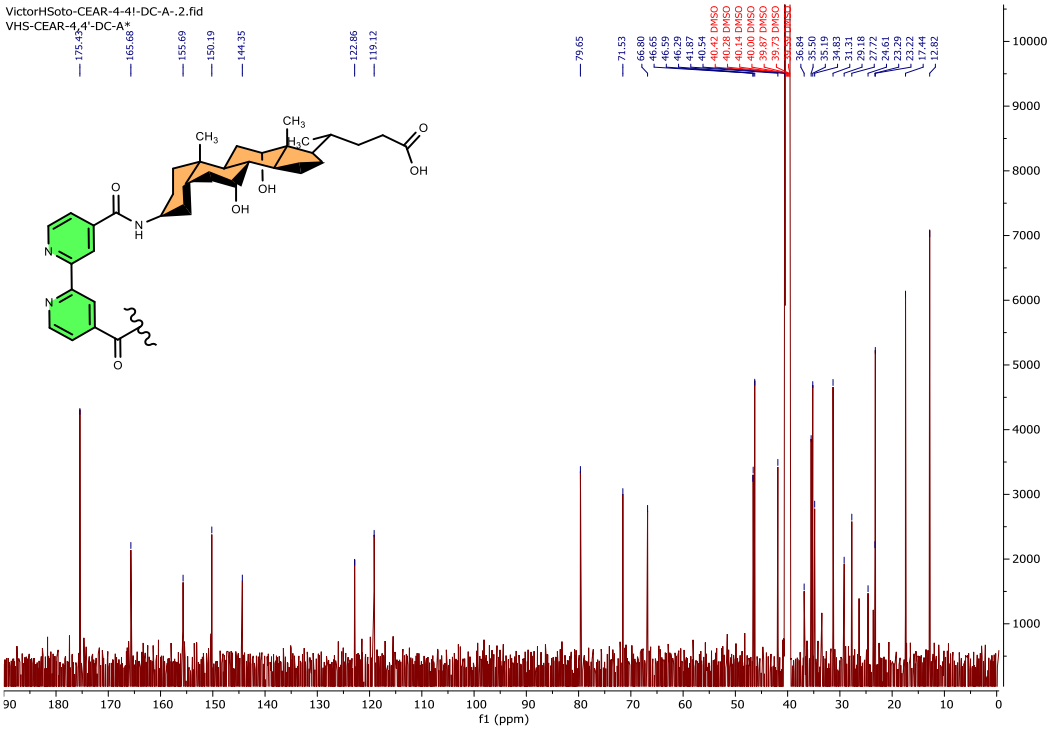


Figura A2.1. 6. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de 4,4´-CA.

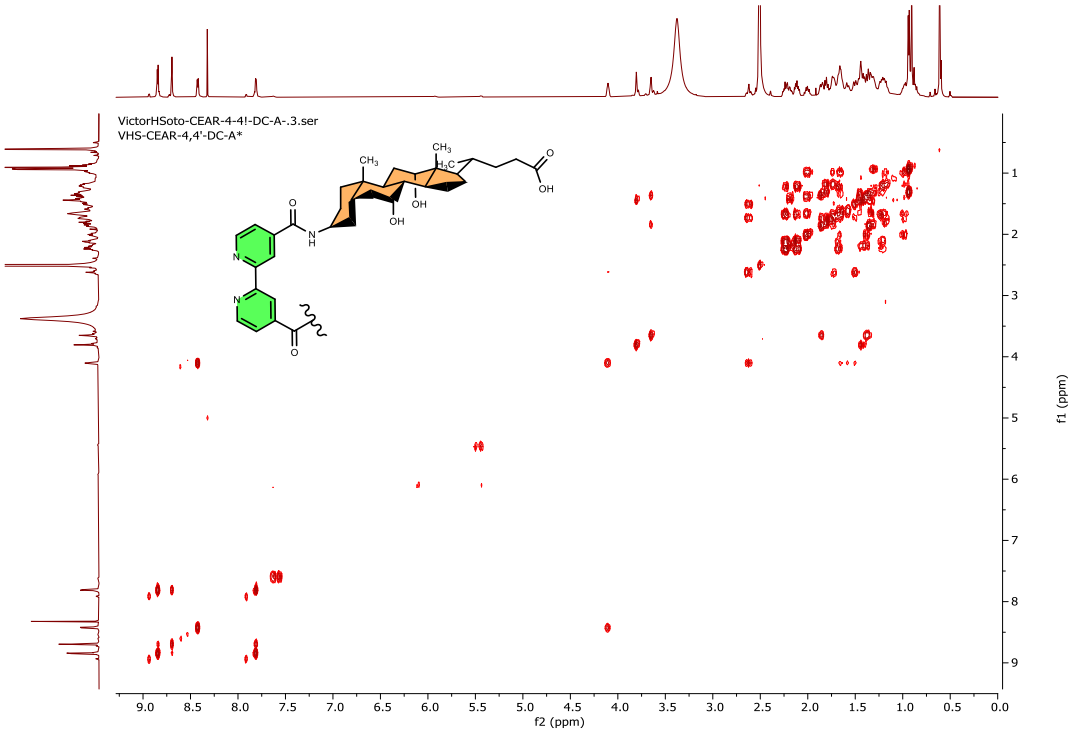


Figura A2.1. 7. Espectro de H,H-COSY de 4,4´-CA.

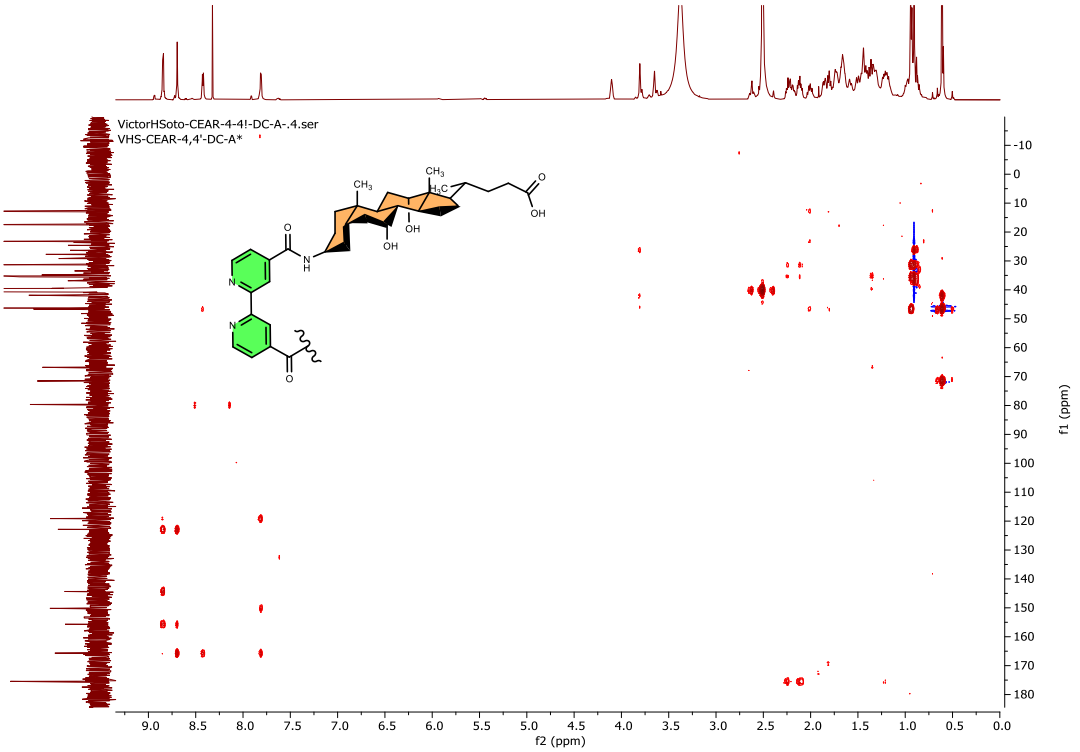


Figura A2.1. 8. Espectro de HMBC de 4,4´-CA.

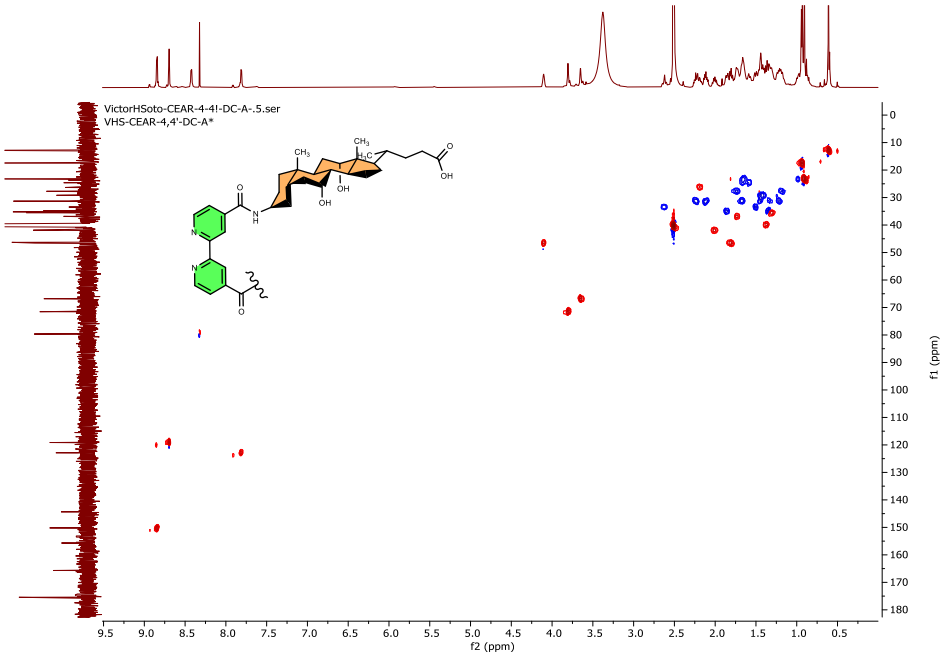


Figura A2.1. 9. Espectro de HSQC editado de 4,4´-CA.

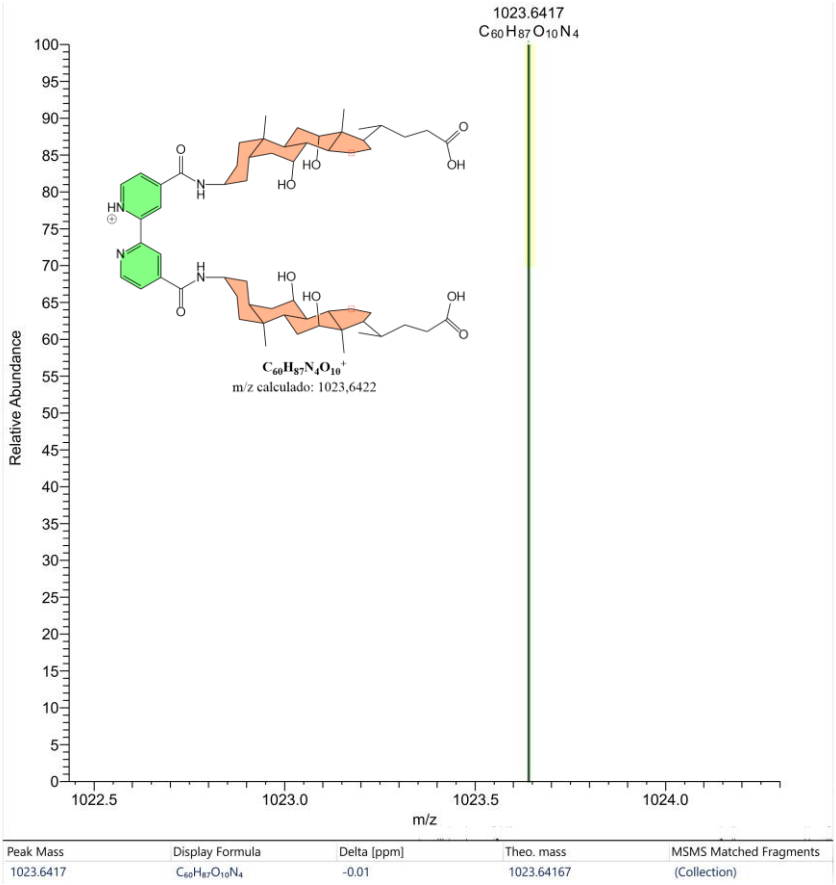


Figura A2.1. 10. Masa atómica de 4,4´-CA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

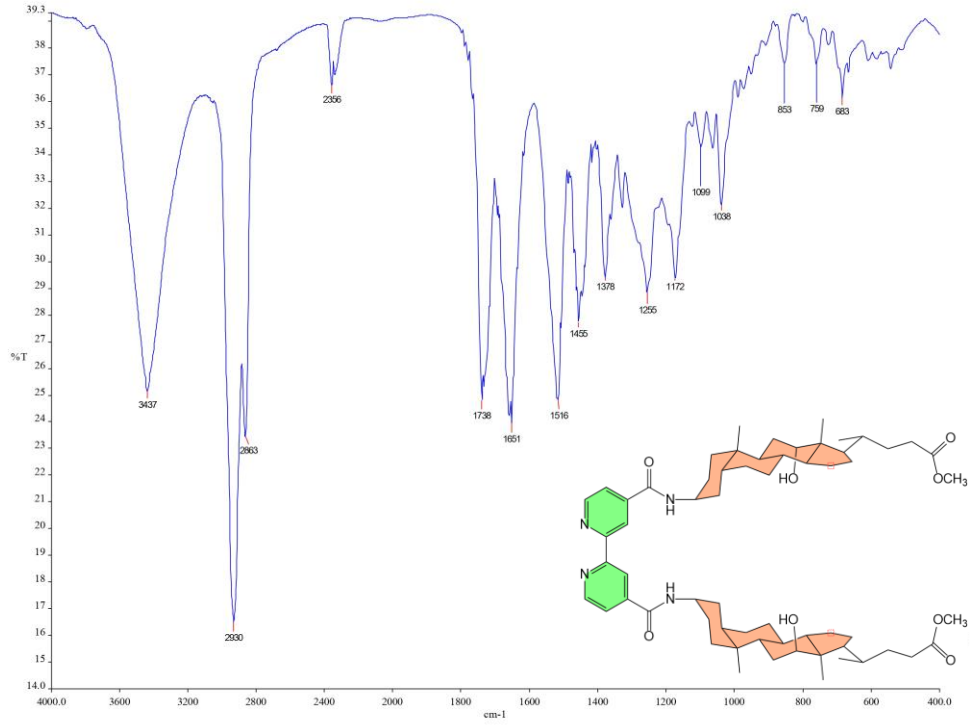


Figura A2.1. 11. Espectro de FTIR (fase KBr) de 4,4´-DE.

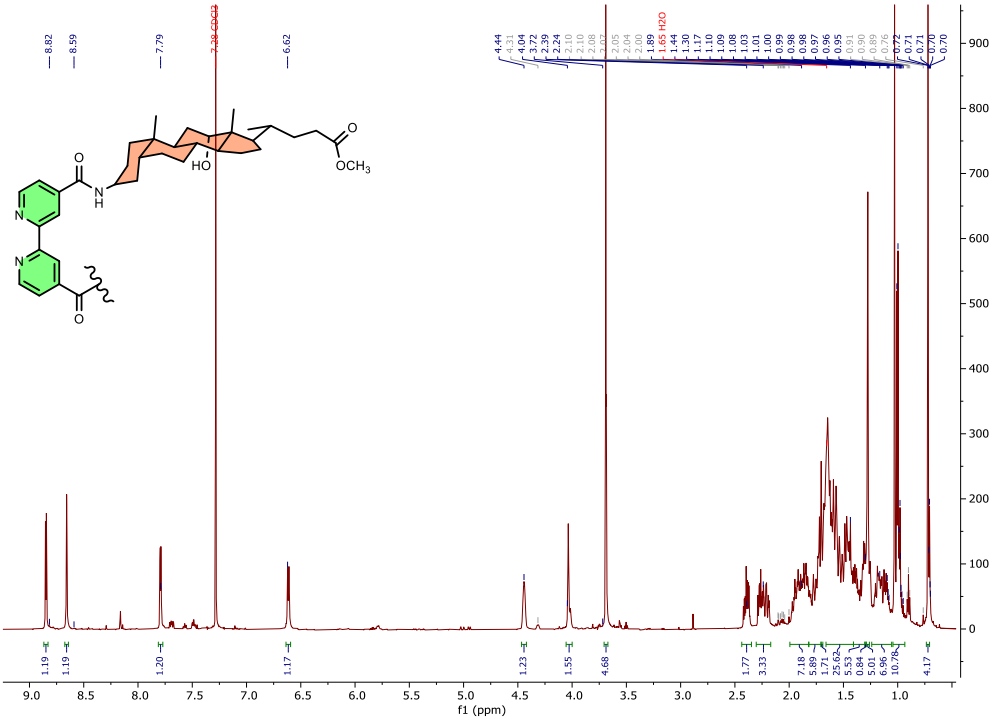


Figura A2.1. 12. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de 4,4´-DE.

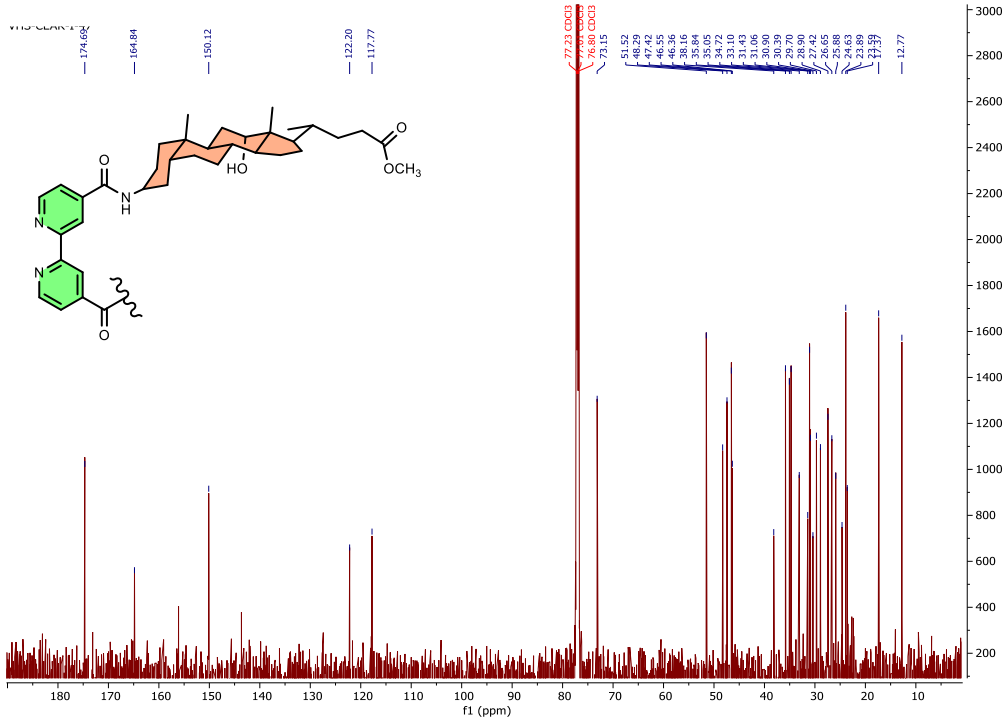


Figura A2.1. 13. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de 4,4´-DE.

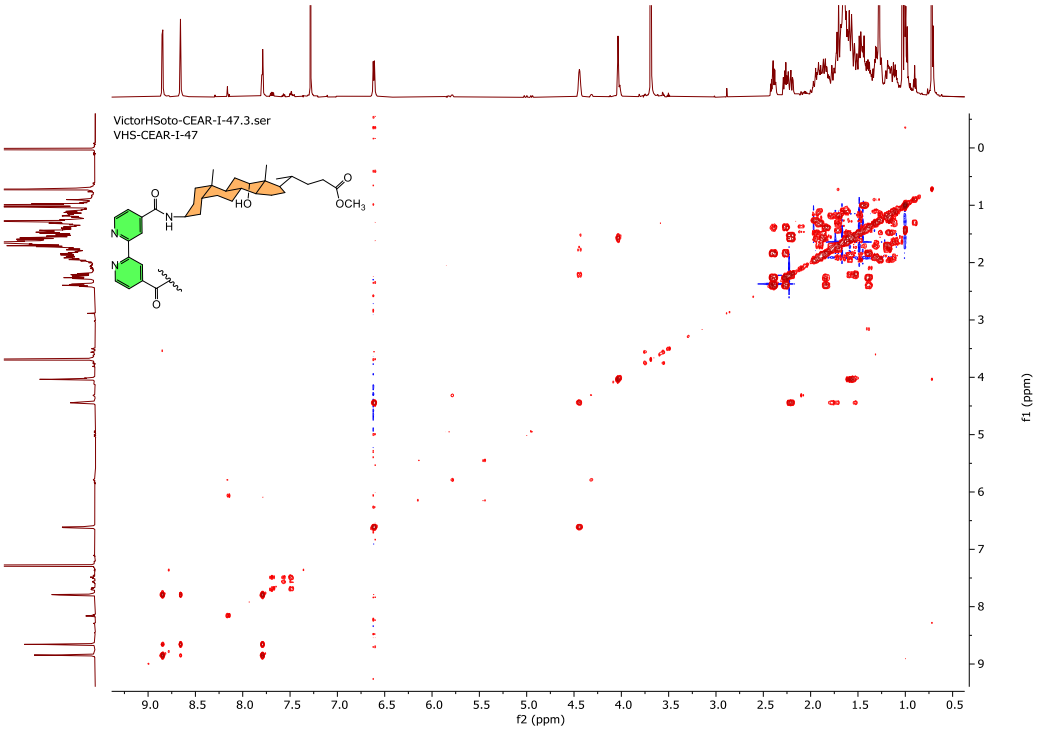


Figura A2.1. 14. Espectro de H,H'-COSY de 4,4´-DE.

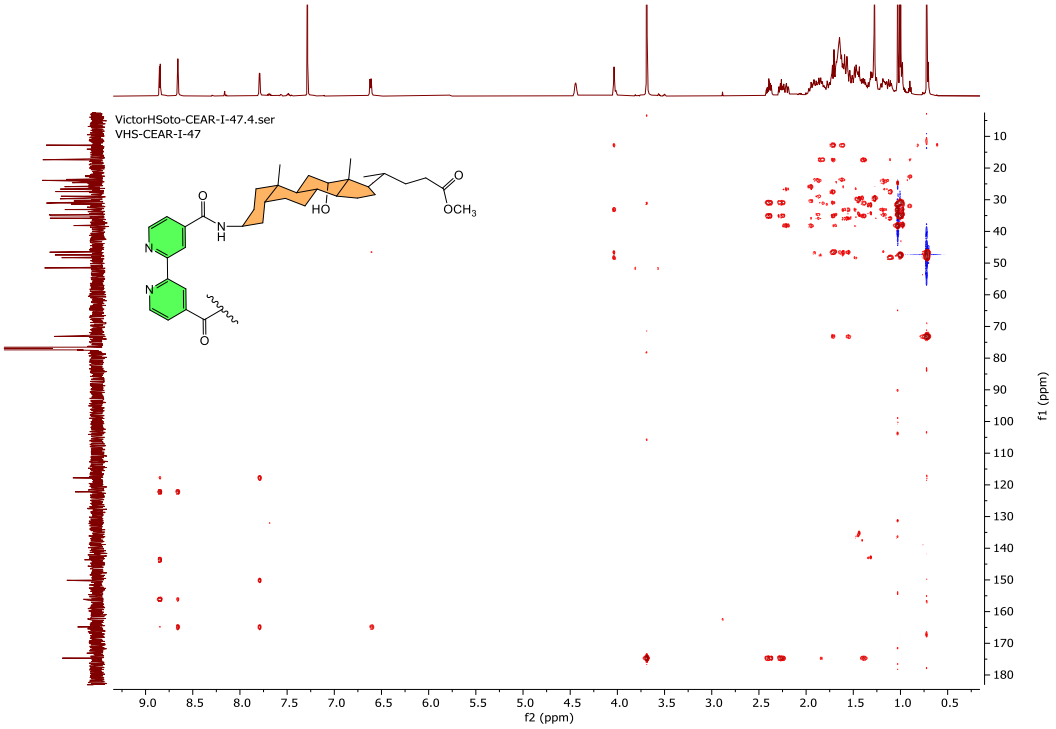


Figura A2.1. 15. Espectro de HMBC de 4,4´-DE.

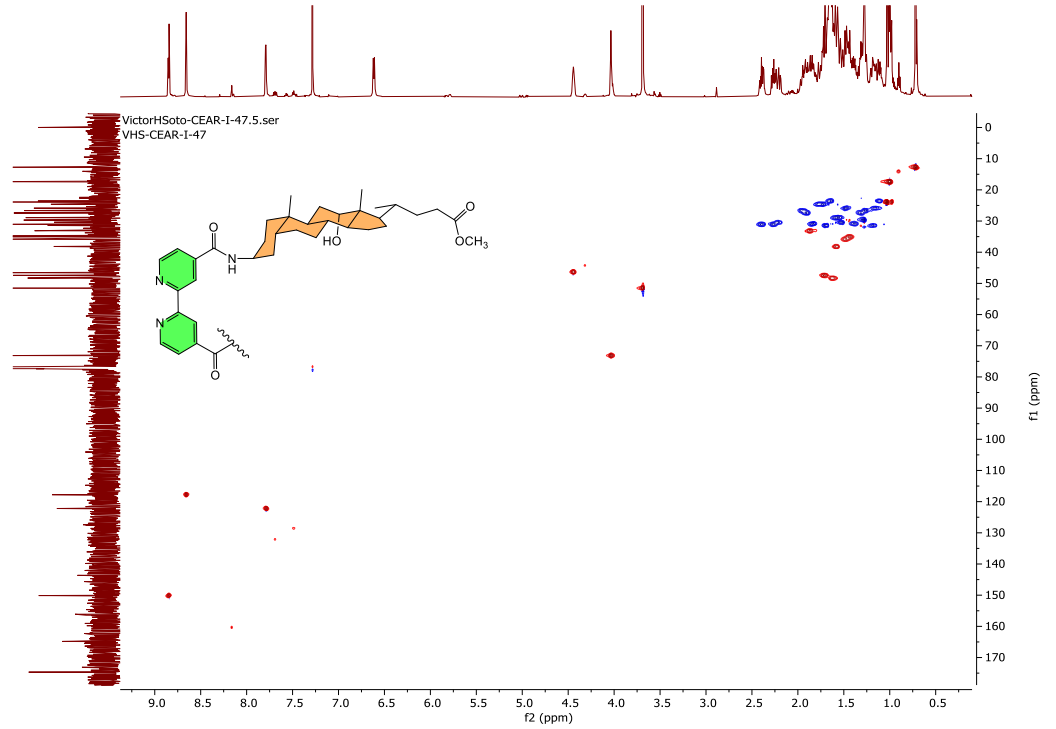


Figura A2.1. 16. Espectro de HSQC editado de 4,4´-DE.

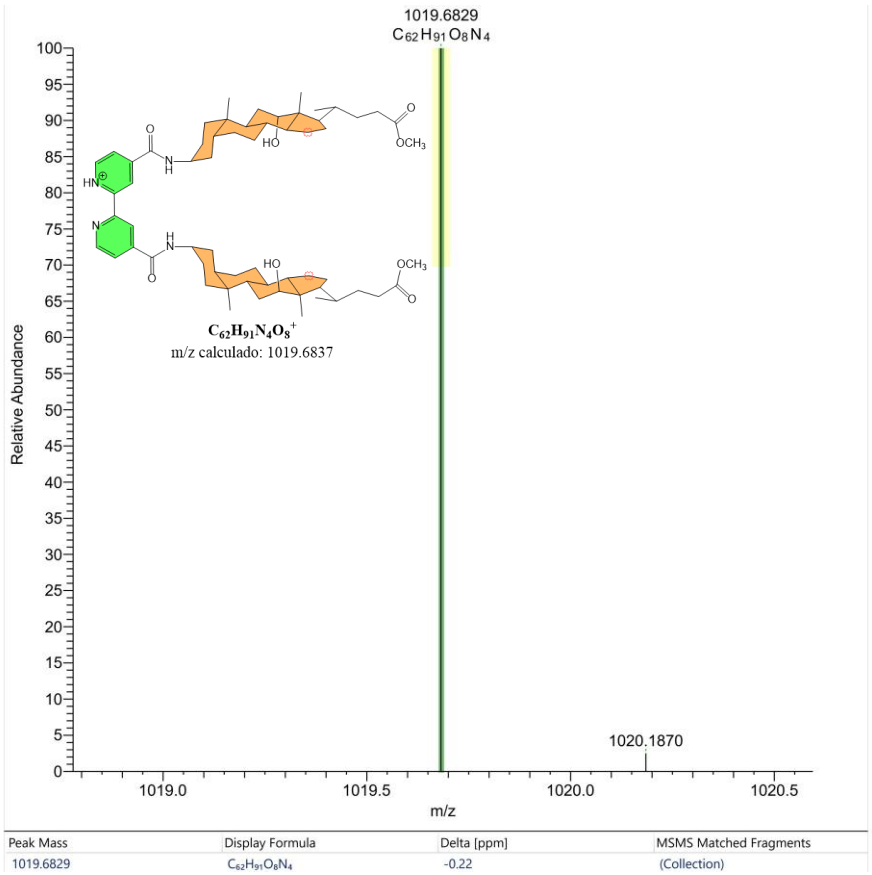


Figura A2.1. 17. Masa atómica de 4,4´-DE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

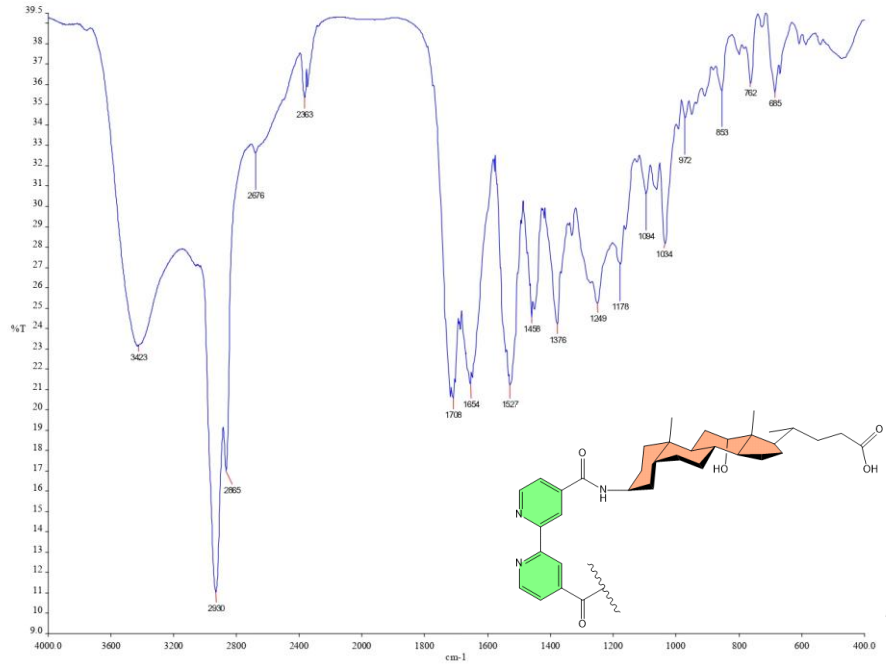


Figura A2.1. 18. Espectro de FTIR (fase KBr) de 4,4´-DA.

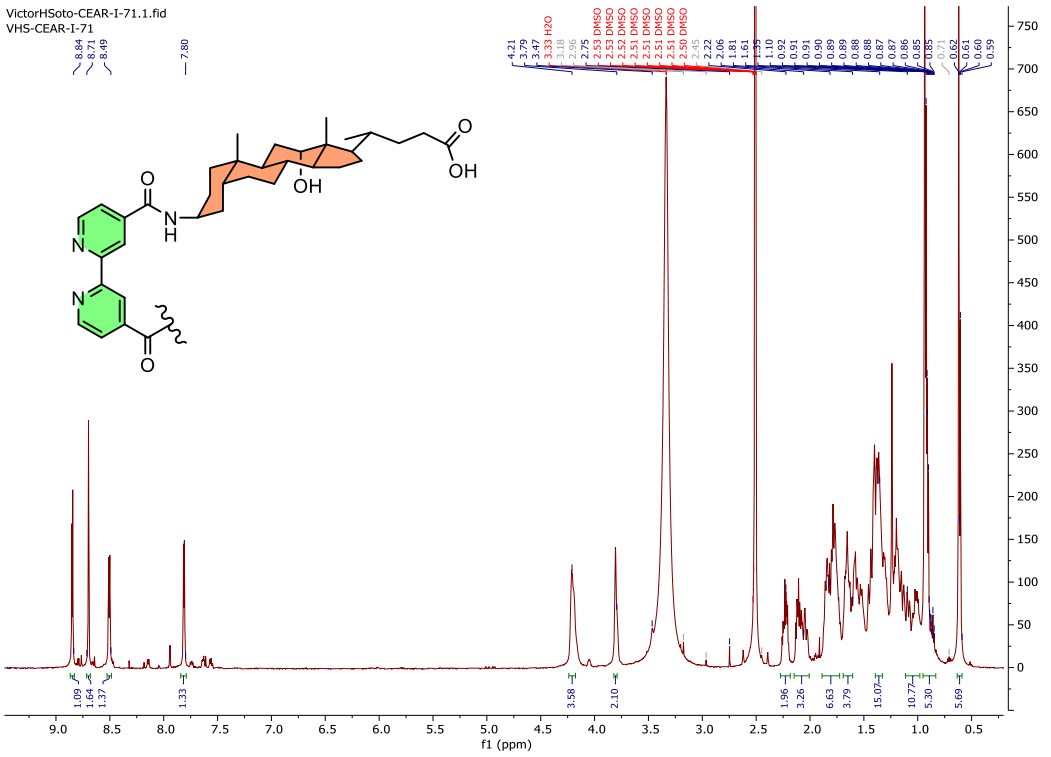


Figura A2.1. 19. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de 4,4´-DA.

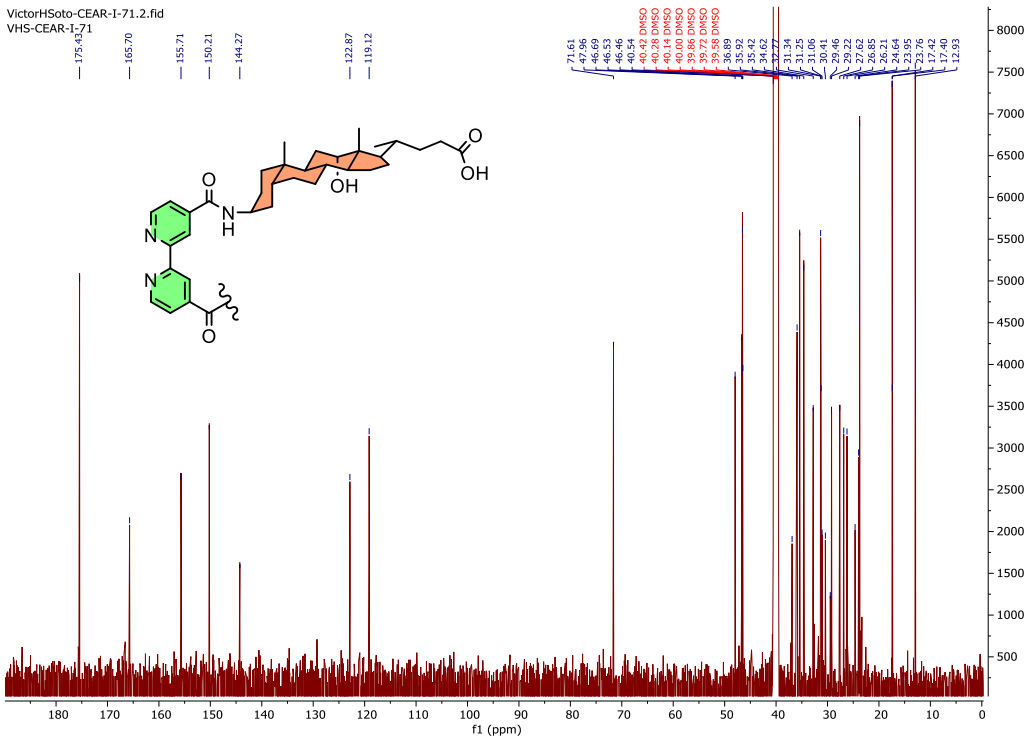


Figura A2.1. 20. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de 4,4´-DA.

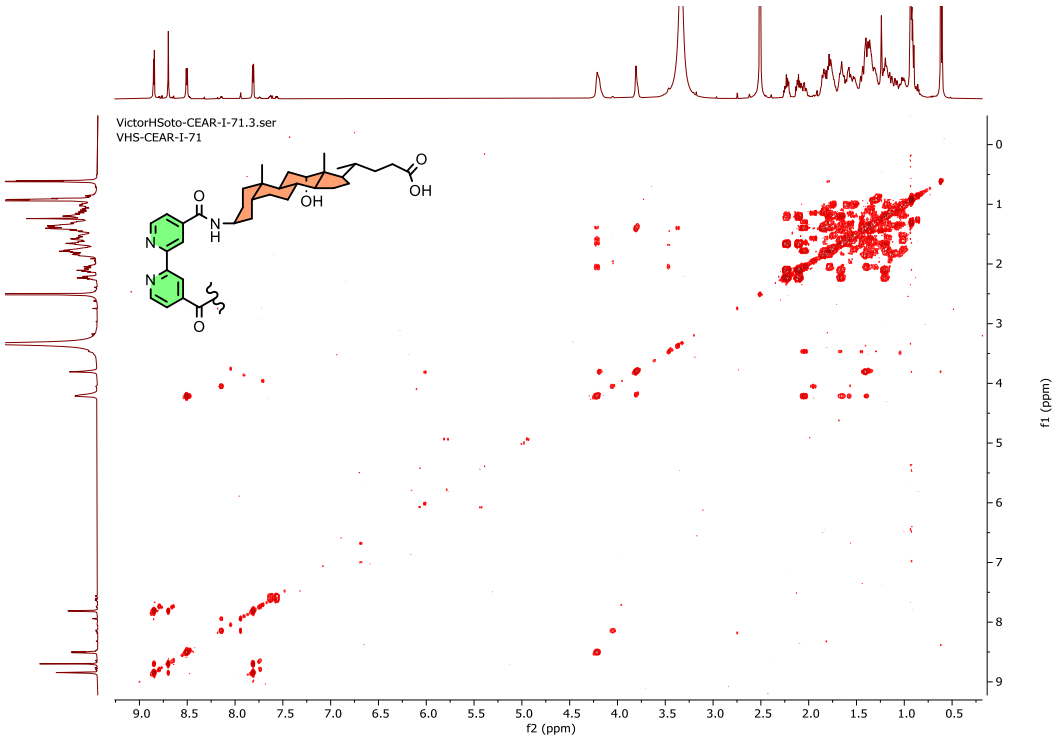


Figura A2.1. 21. Espectro de H,H'-COSY de 4,4´-DA.

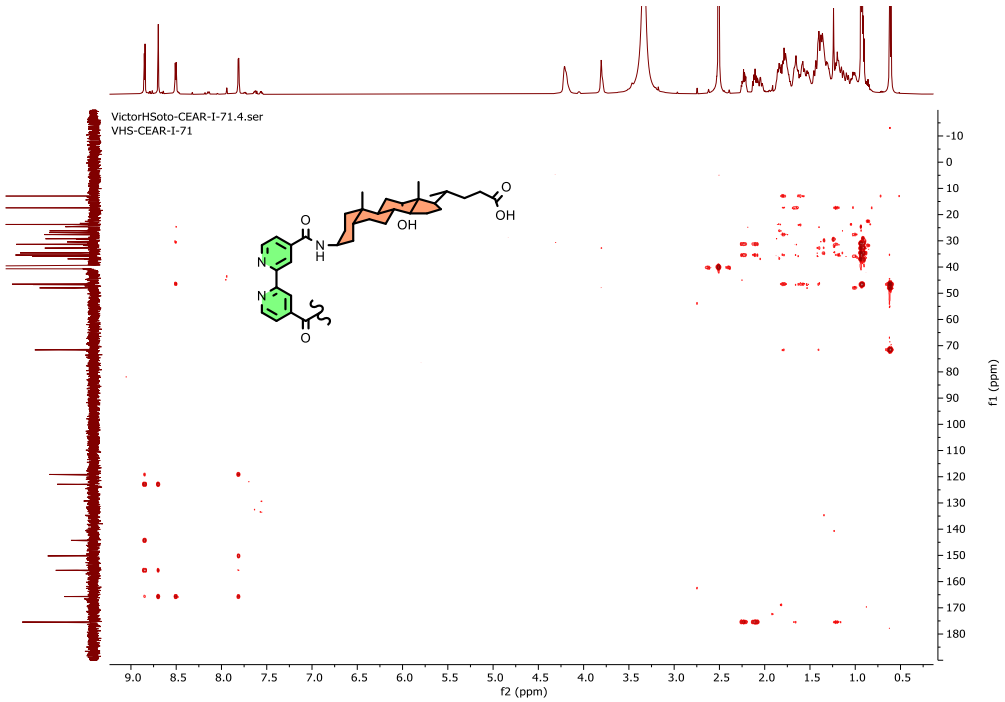


Figura A2.1. 22. Espectro de HMBC de 4,4´-DA.

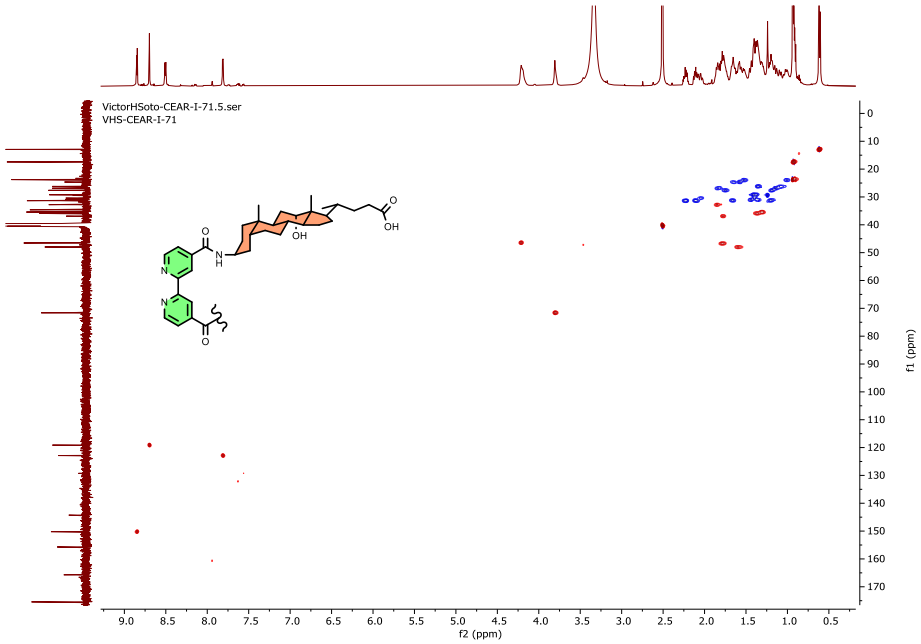


Figura A2.1. 23. Espectro de HSQC editado de 4,4´-DA.

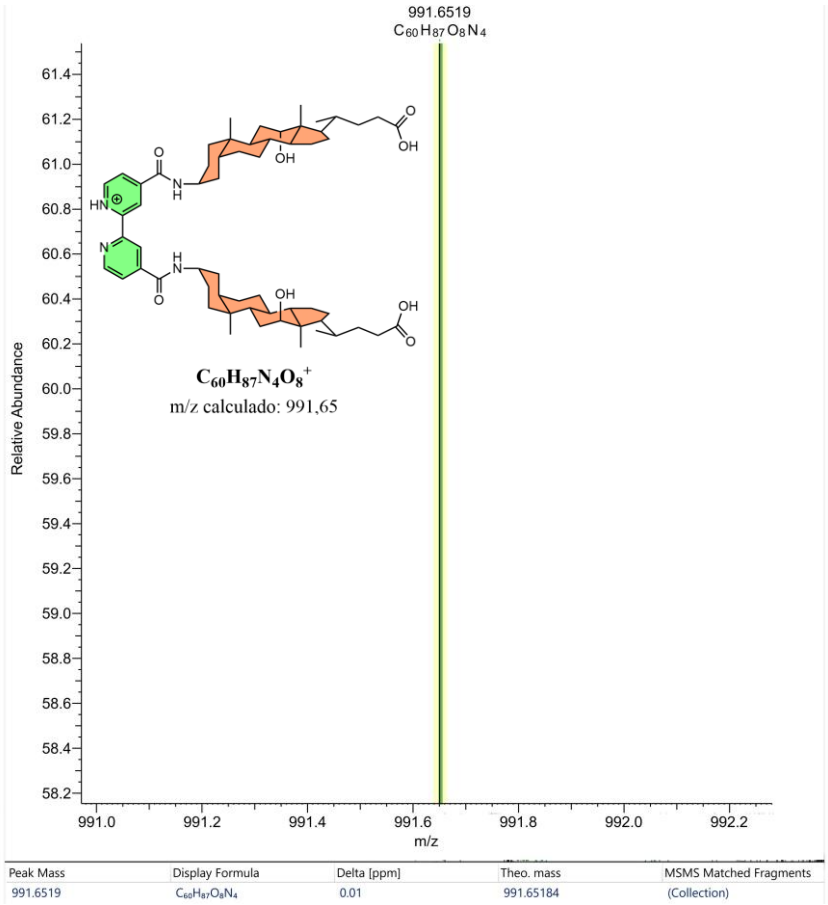


Figura A2.1. 24. Masa atómica de 4,4´-DA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

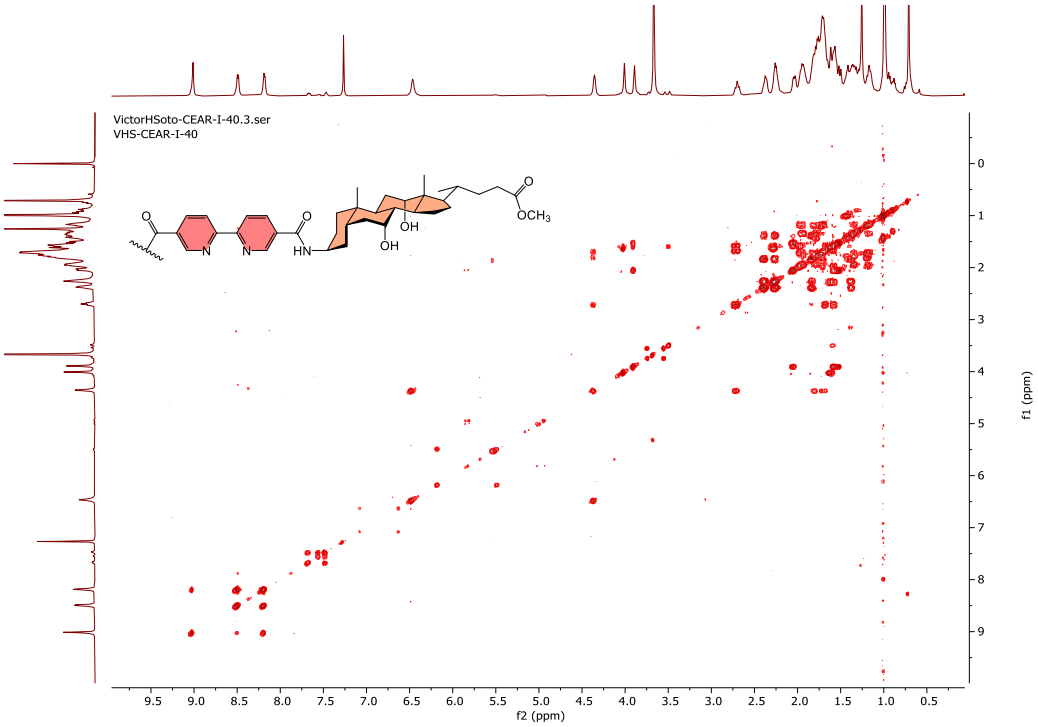


Figura A2.1. 25. Espectro de H,H'-COSY de 5,5´-CE.

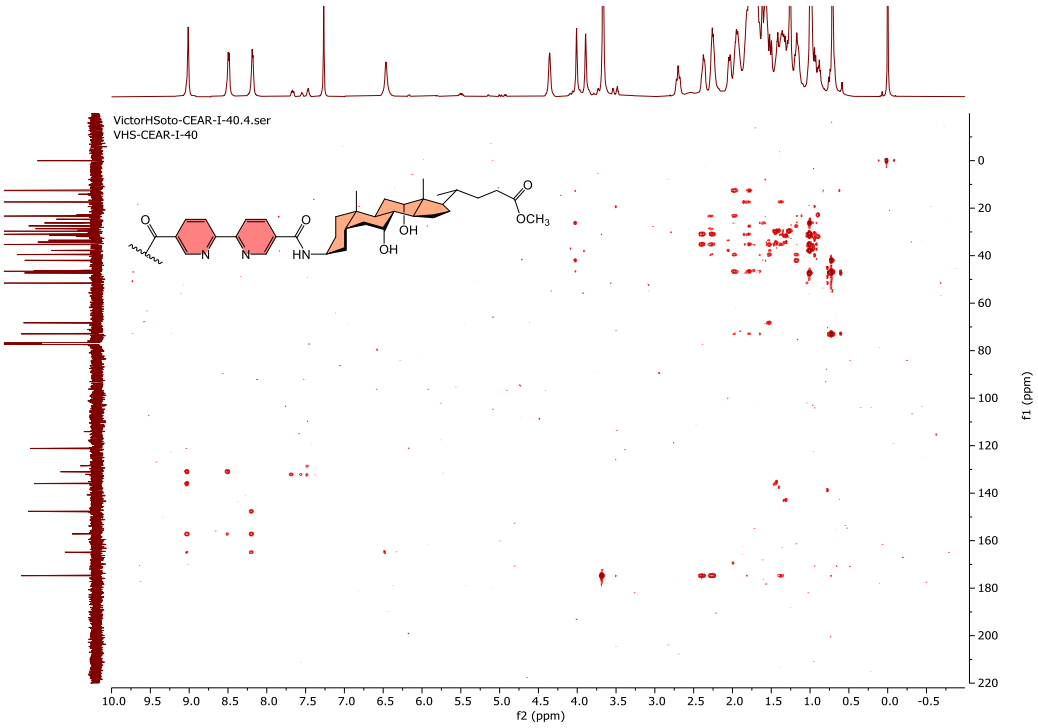


Figura A2.1. 26. Espectro de HMBC de 5,5´-CE.

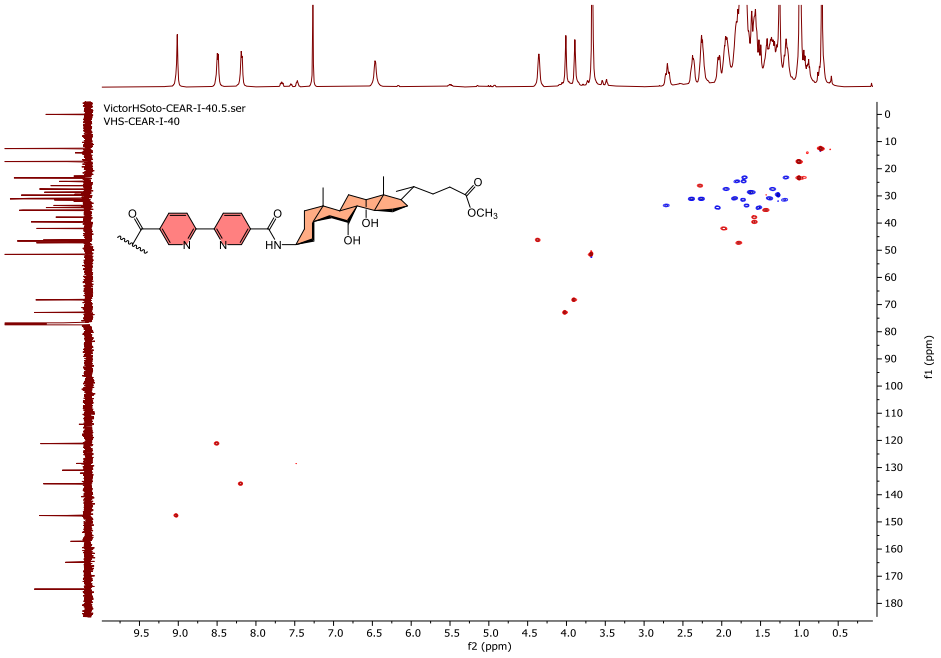


Figura A2.1. 27. Espectro de HSQC editado de 5,5´-CE.

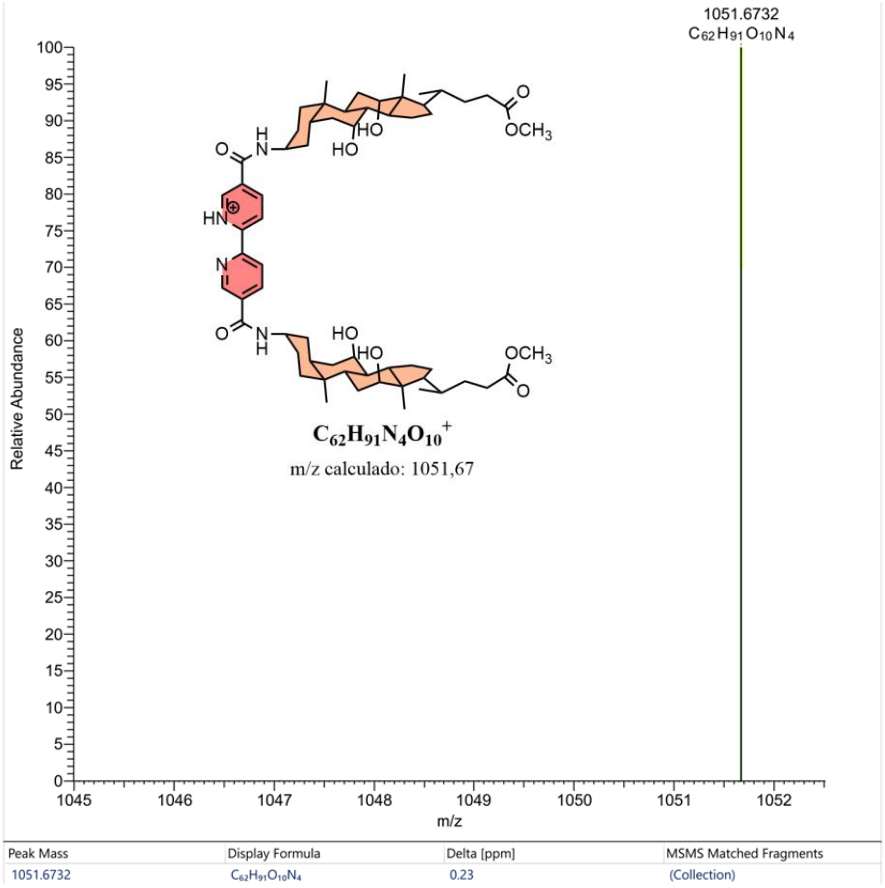


Figura A2.1. 28. Masa atómica de 5,5´-CE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

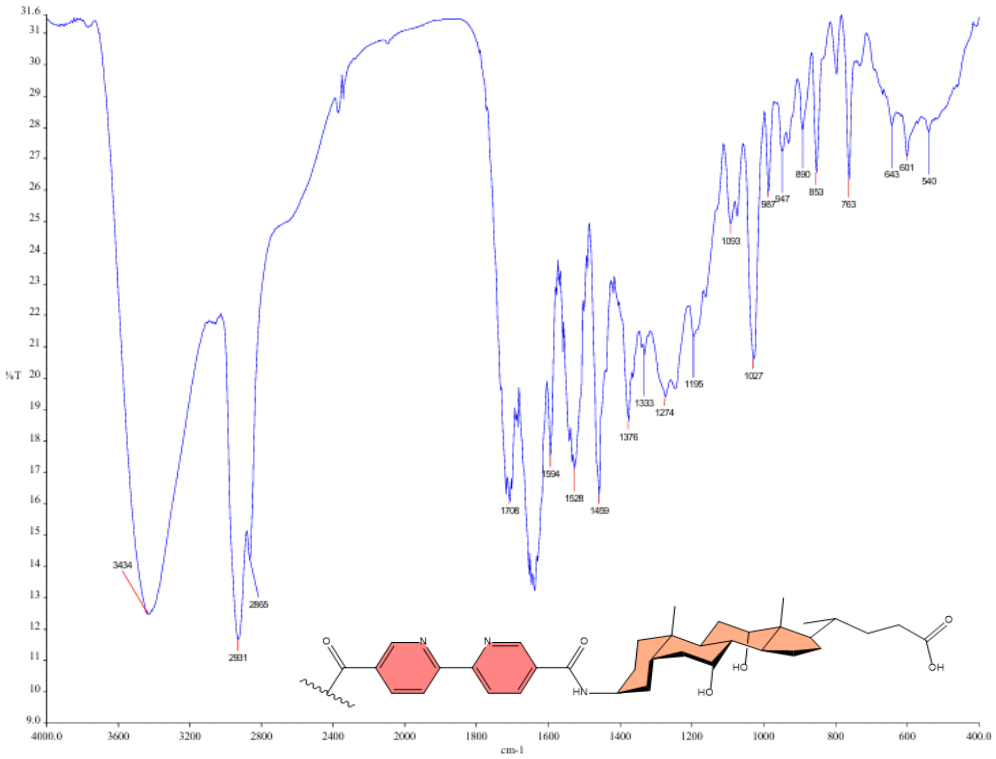


Figura A2.1. 29. Espectro de FTIR (Fase KBr) de 5,5´-CA.

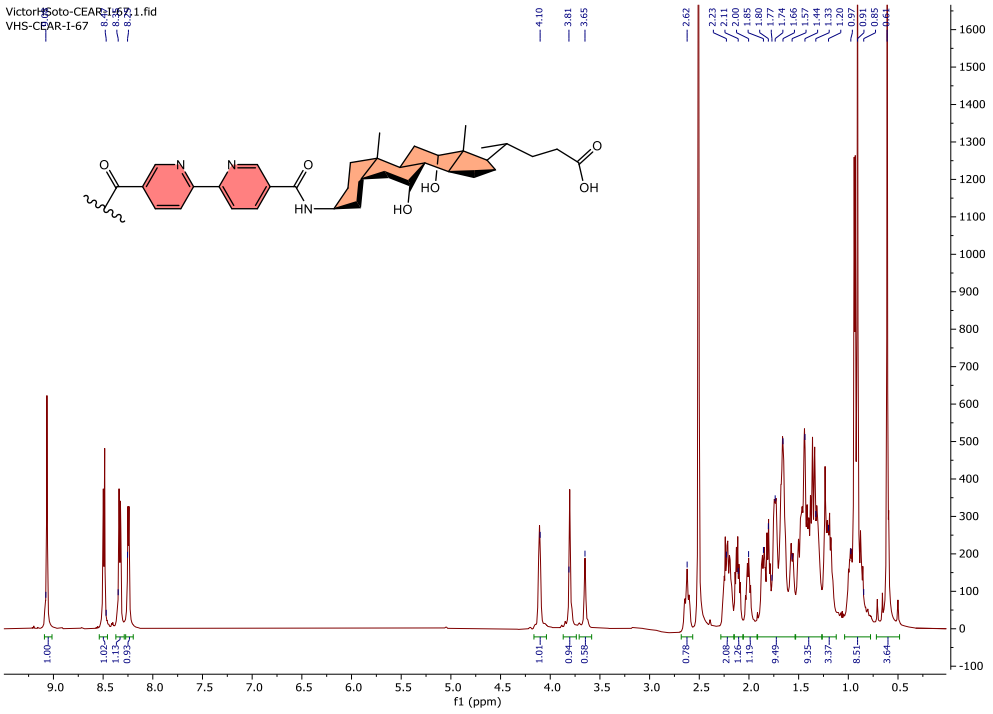


Figura A2.1. 30. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de 5,5´-CA.

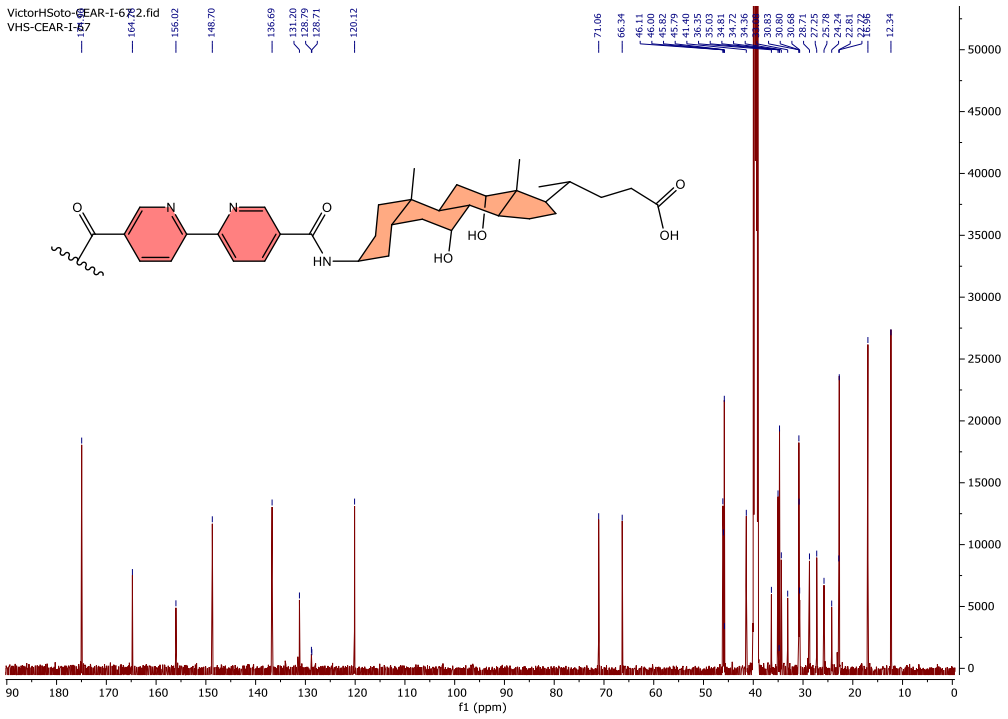


Figura A2.1. 31. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de 5,5´-CA

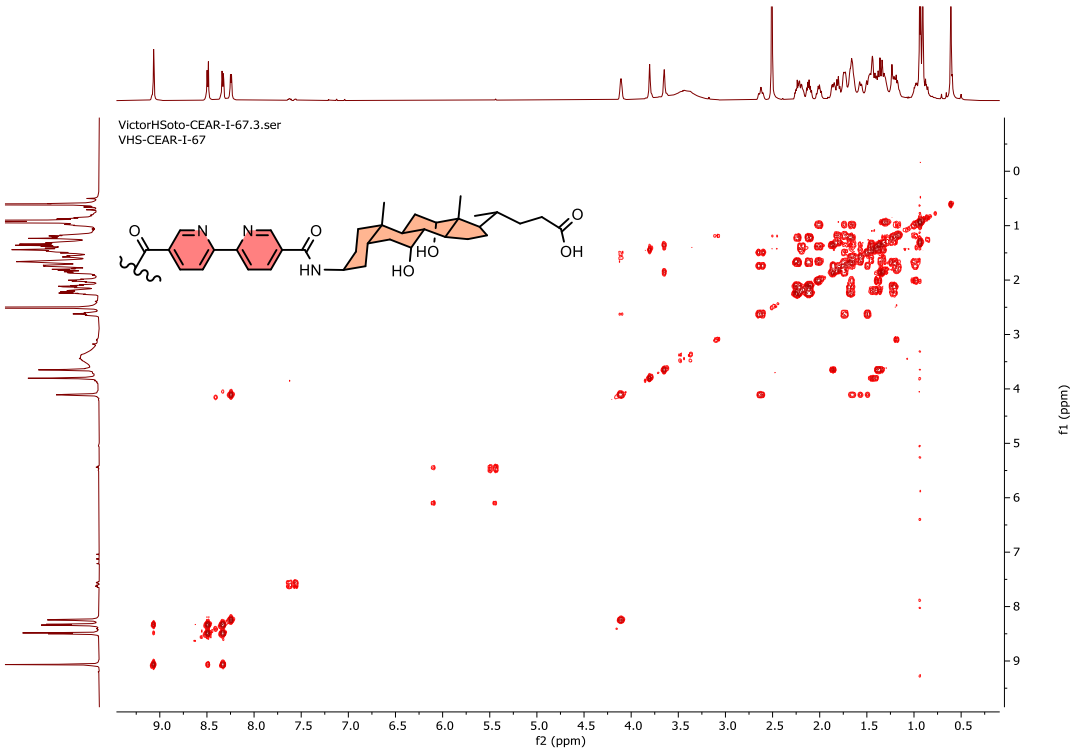


Figura A2.1. 32. Espectro de H,H'-COSY de 5,5´-CA.

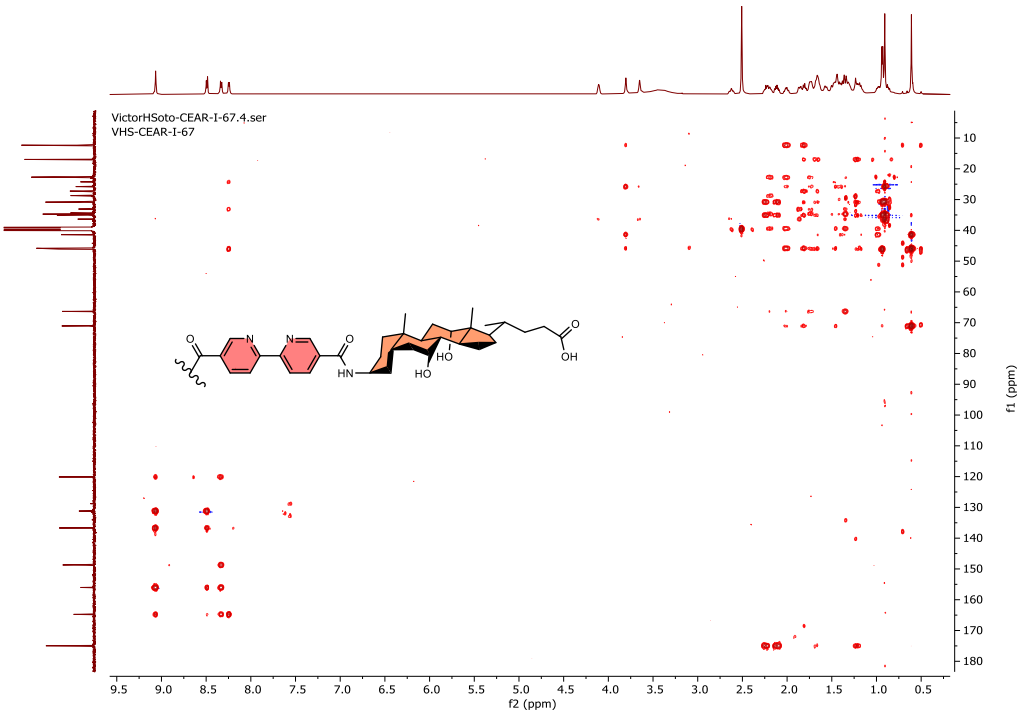


Figura A2.1. 33. Espectro de HMBC de 5,5´-CA.

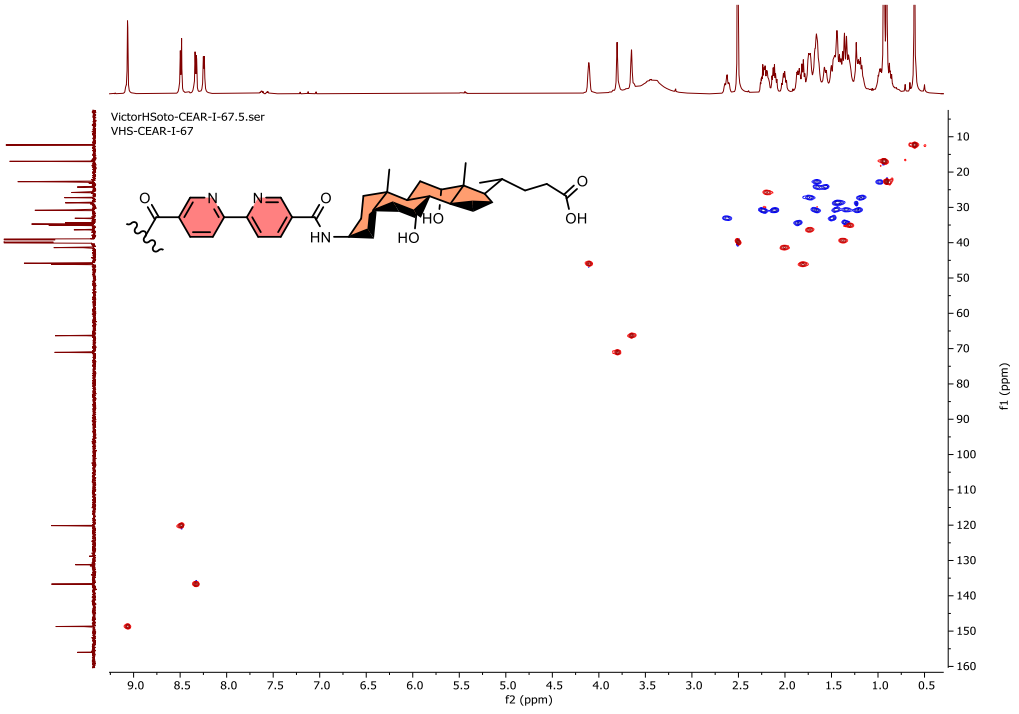


Figura A2.1. 34. Espectro de HSQC editado de 5,5´-CA.

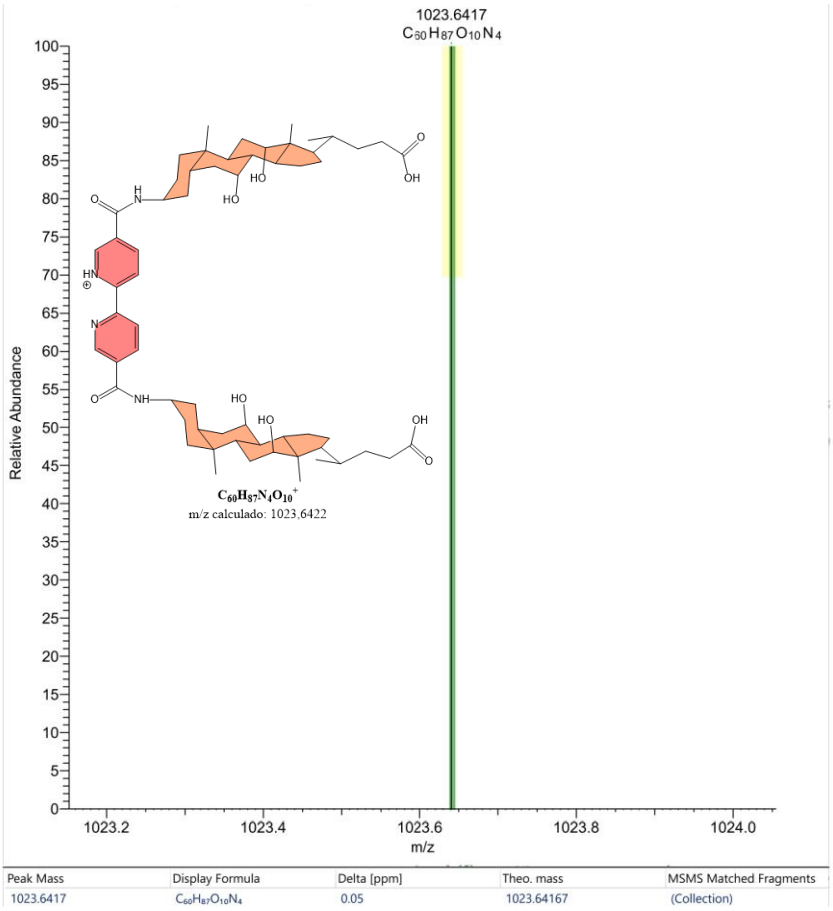


Figura A2.1. 35. Masa atómica de 5,5´-CA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

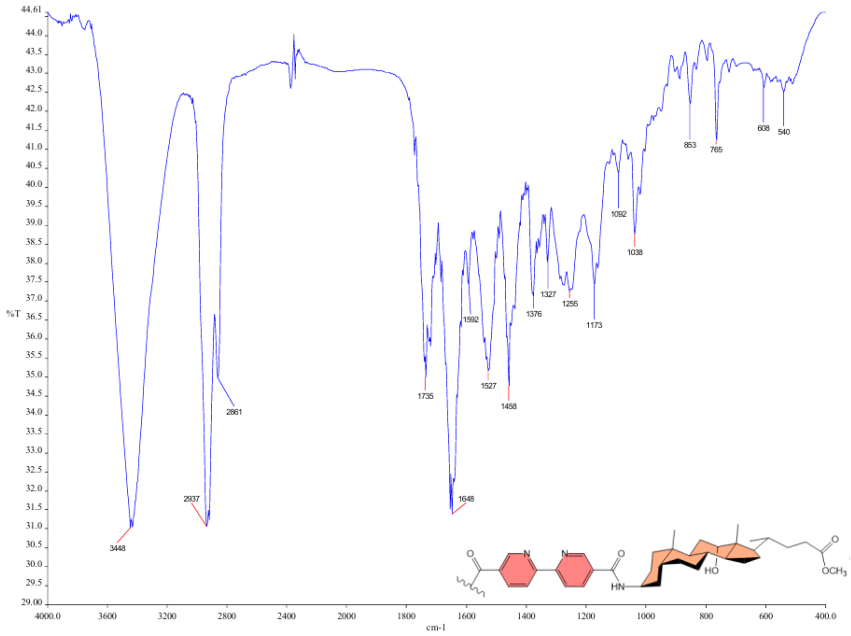


Figura A2.1. 36. Espectro de FTIR (Fase KBr) de 5,5´-DE.

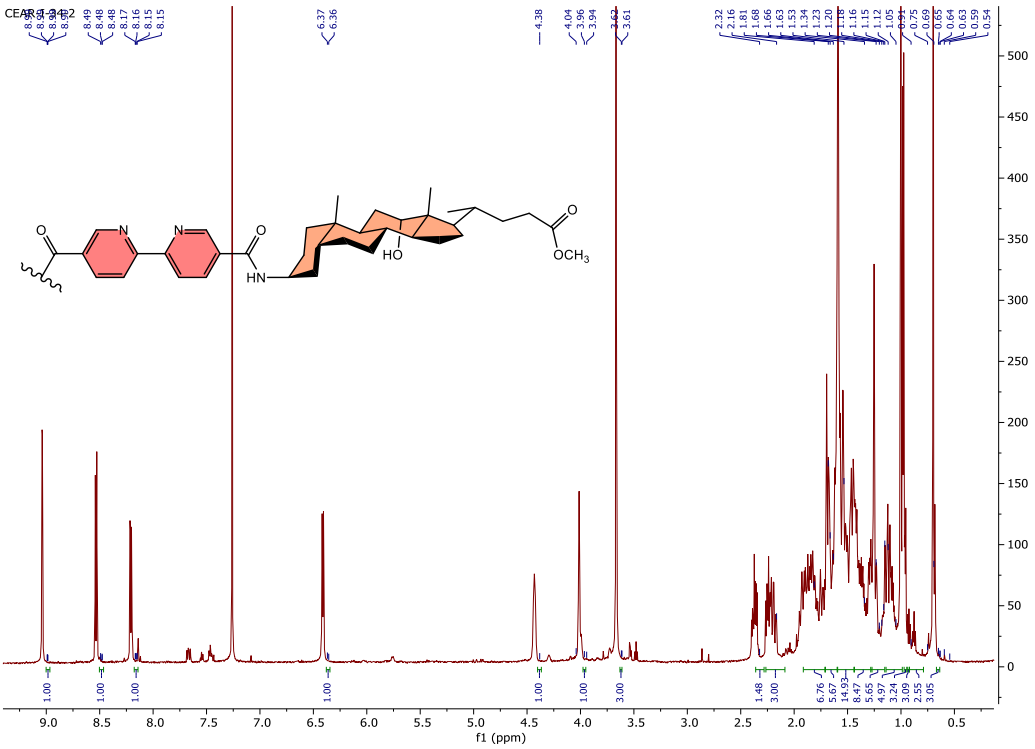


Figura A2.1. 37. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de 5,5´-DE.

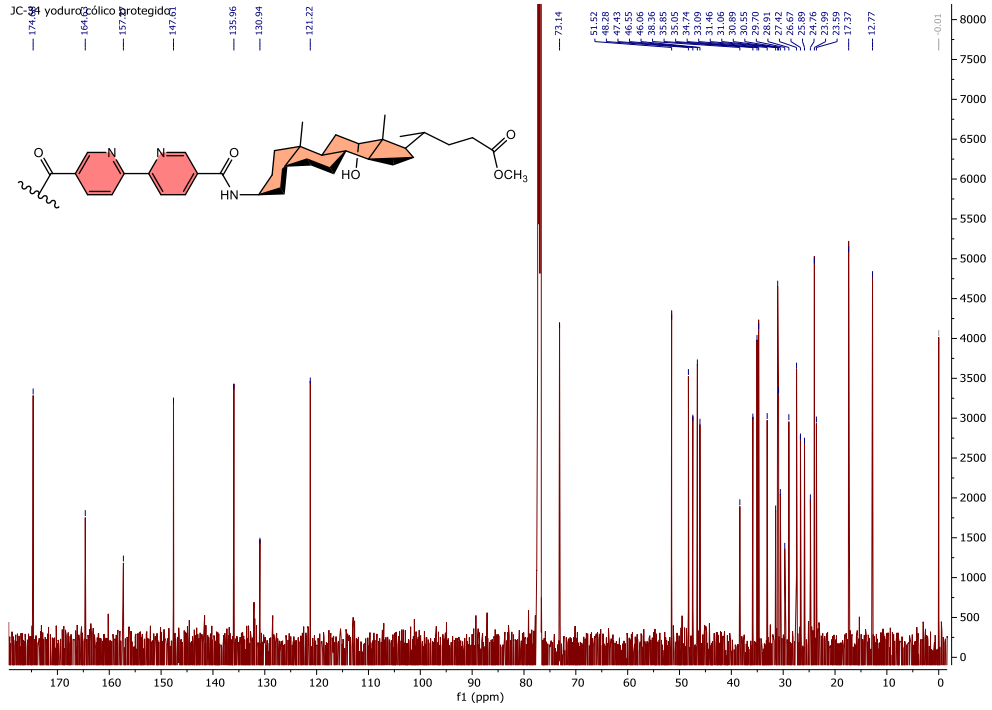


Figura A2.1. 38. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de 5,5´-DE.

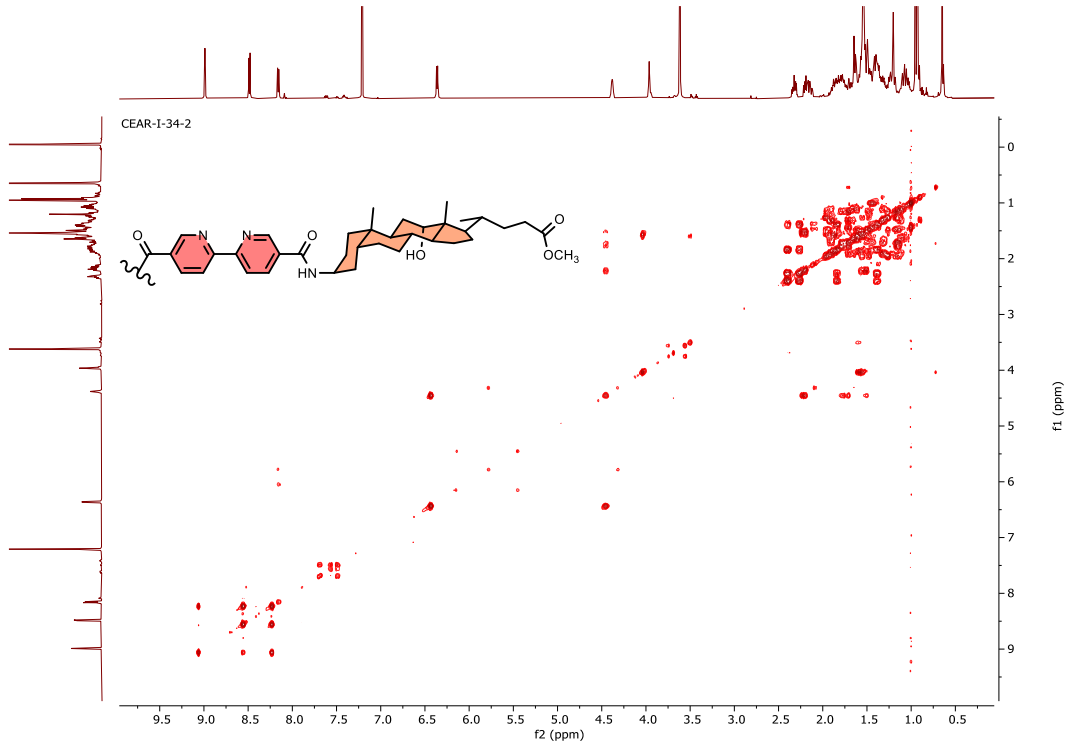


Figura A2.1. 39. Espectro de H,H´-COSY de 5,5´-DE.

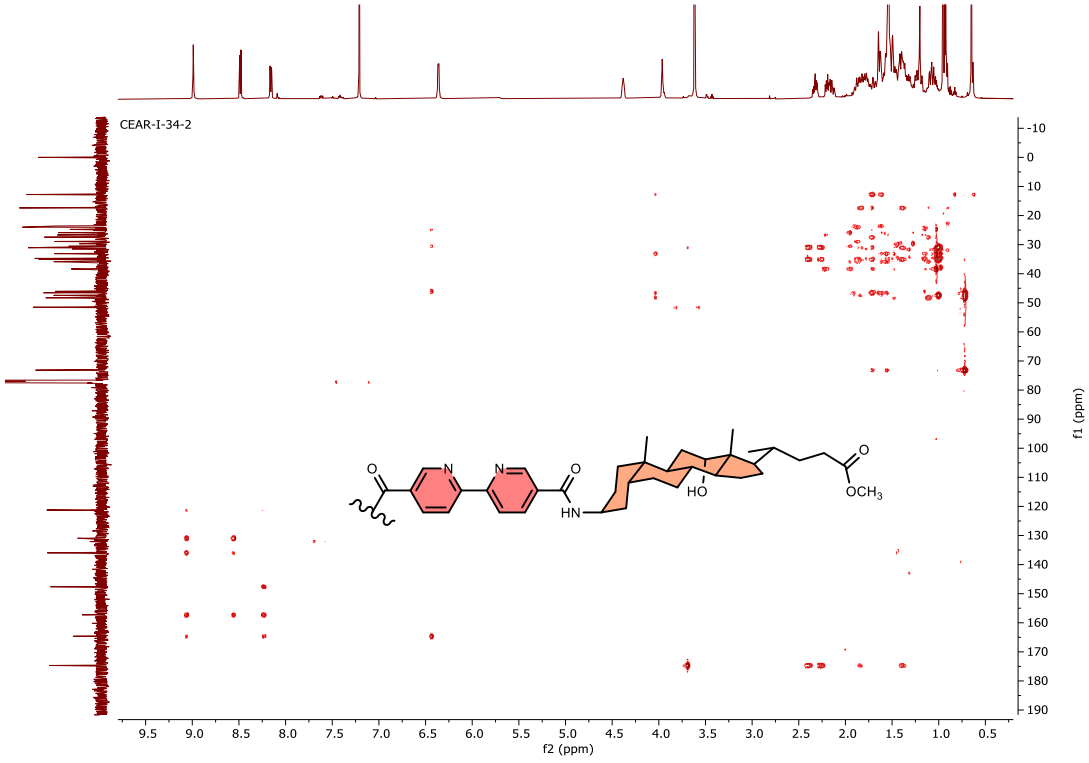


Figura A2.1. 40. Espectro de HMBC de 5,5´-DE.

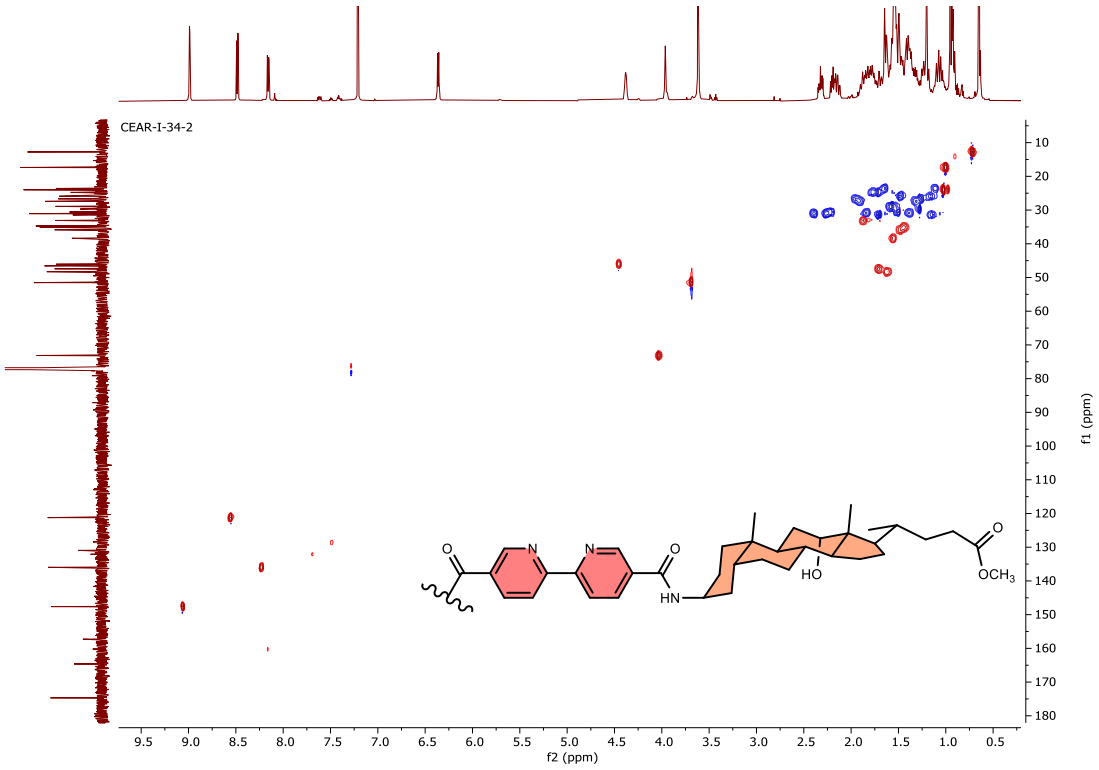


Figura A2.1. 41. Espectro de HSQC editado de 5,5´-DE.

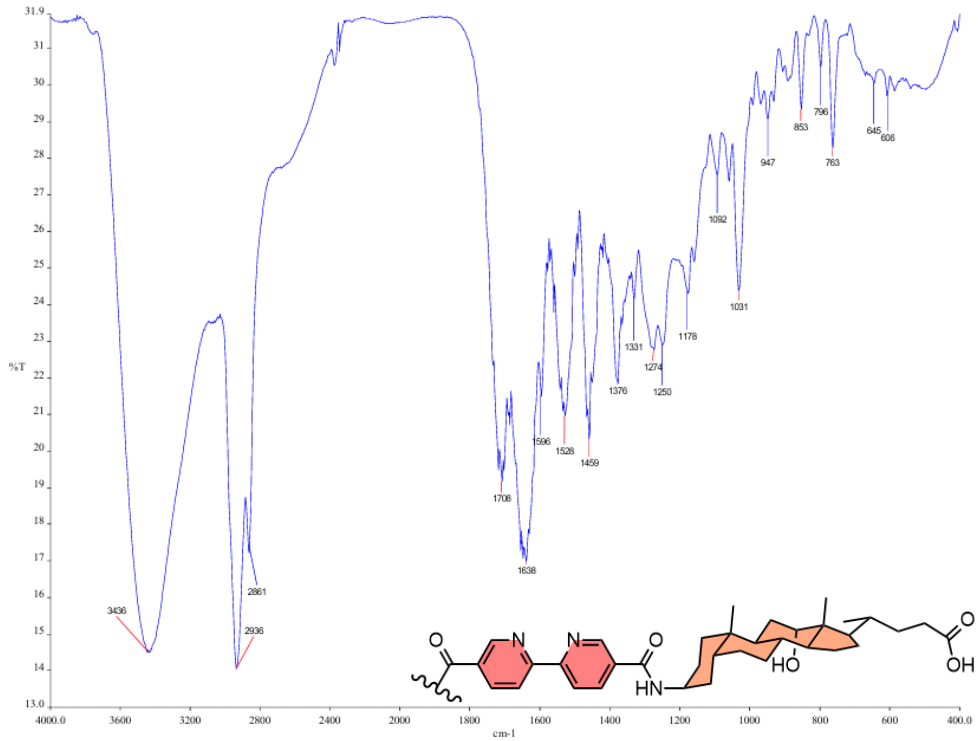


Figura A2.1. 42. Espectro de FTIR (Fase KBr) de 5,5´- DA.

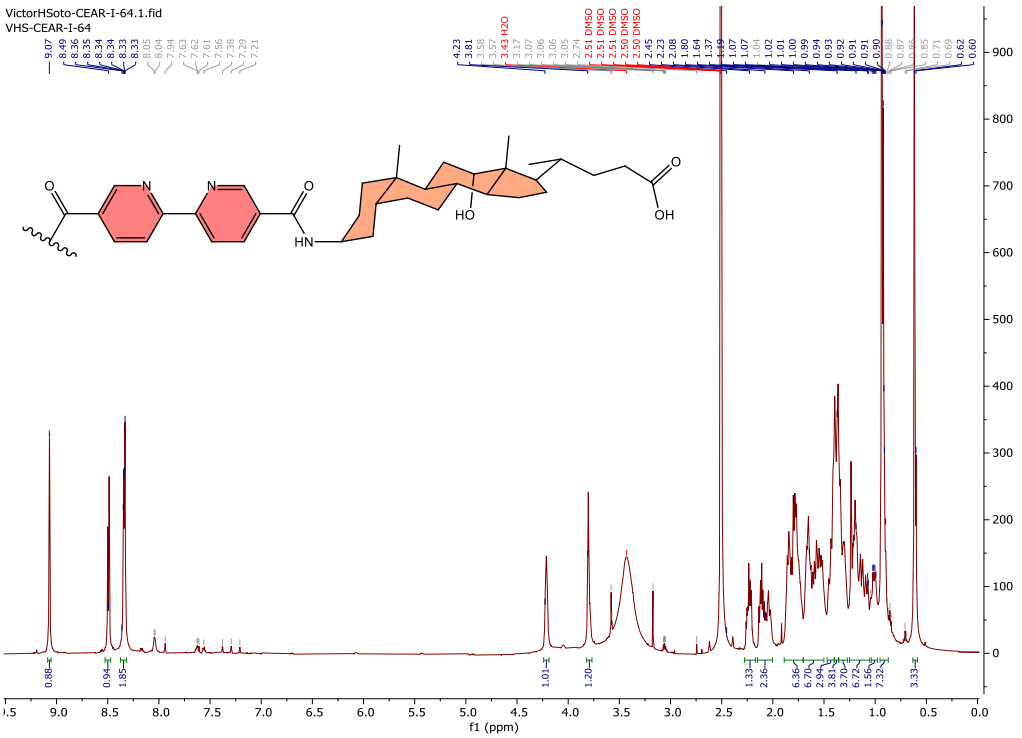


Figura A2.1. 43. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de 5,5´-DA.

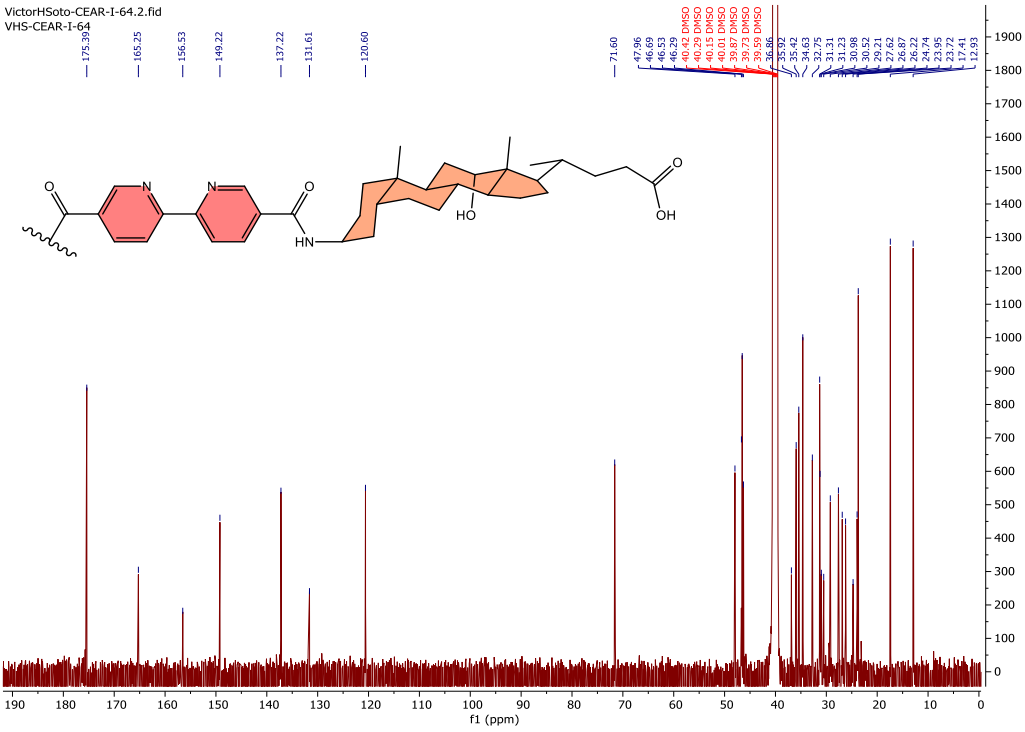


Figura A2.1. 44. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de 5,5´-DA.

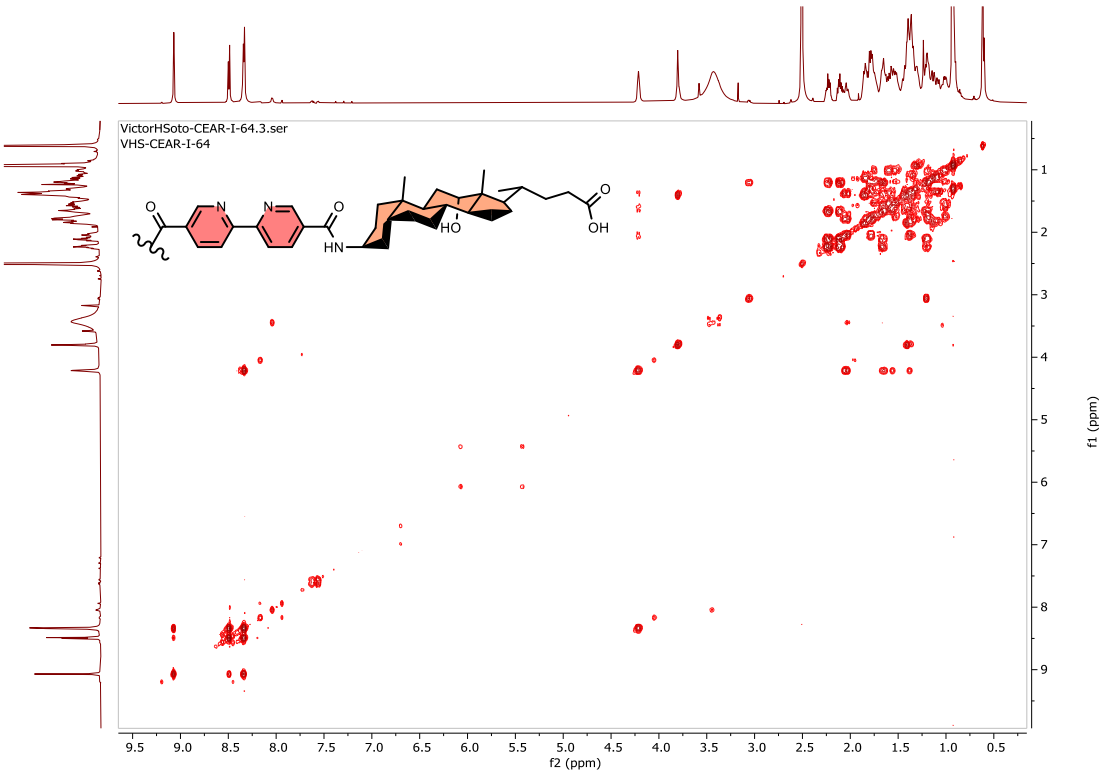


Figura A2.1. 45. Espectro de H,H´-COSY de 5,5´-DA.

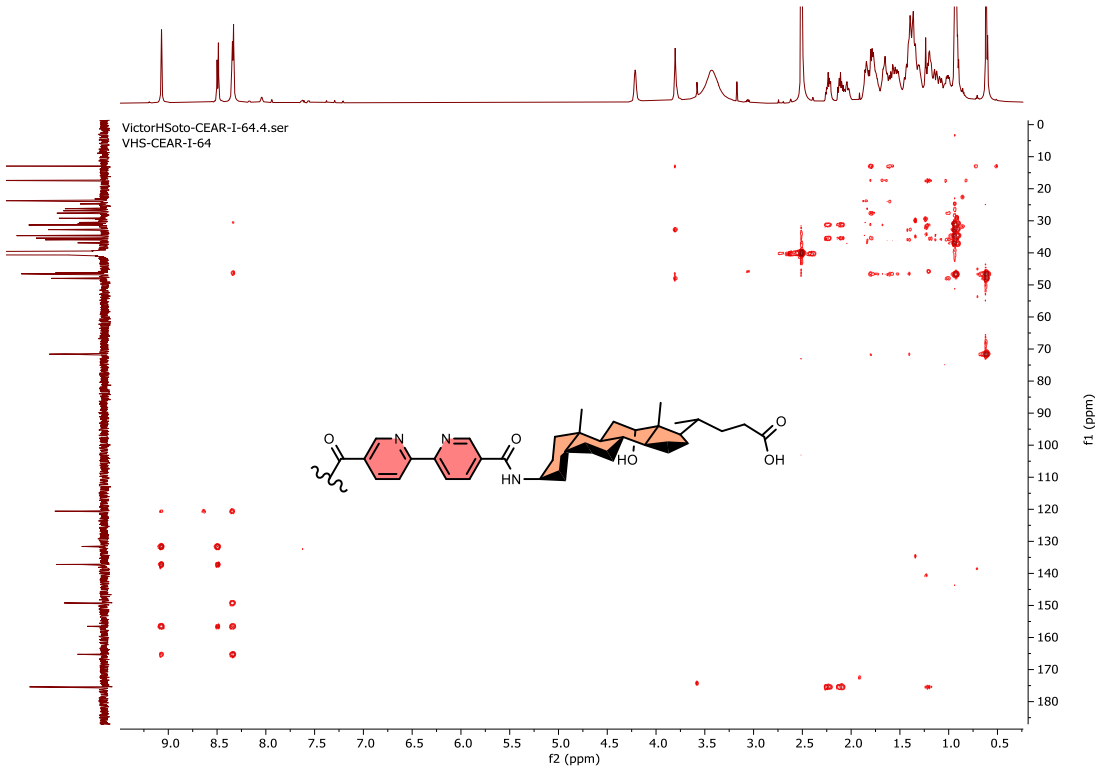


Figura A2.1. 46. Espectro de HMBC de 5,5´-DA.

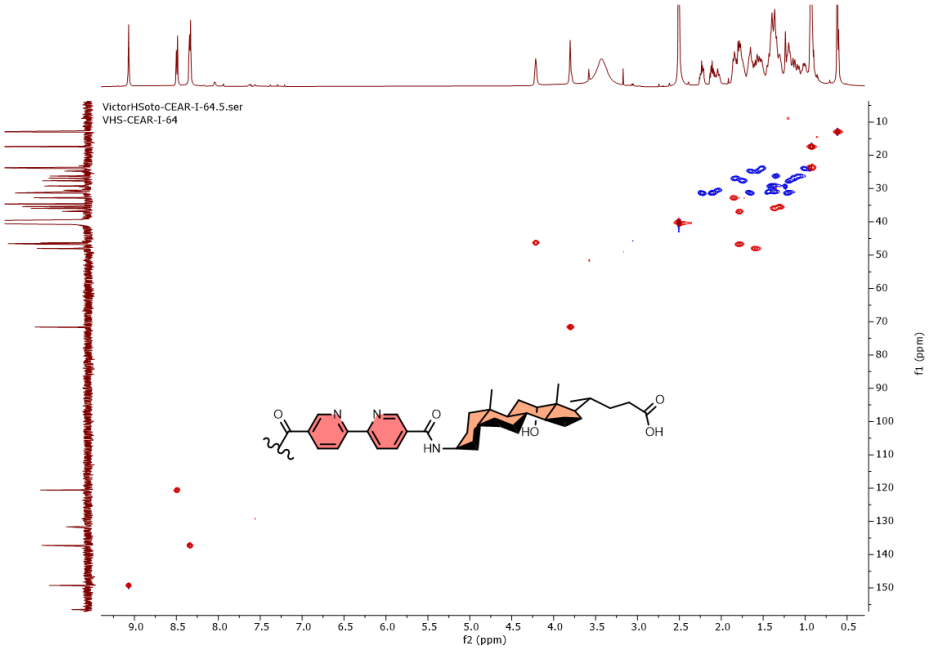


Figura A2.1. 47. Espectro de HSQC editado de 5,5´-DA.

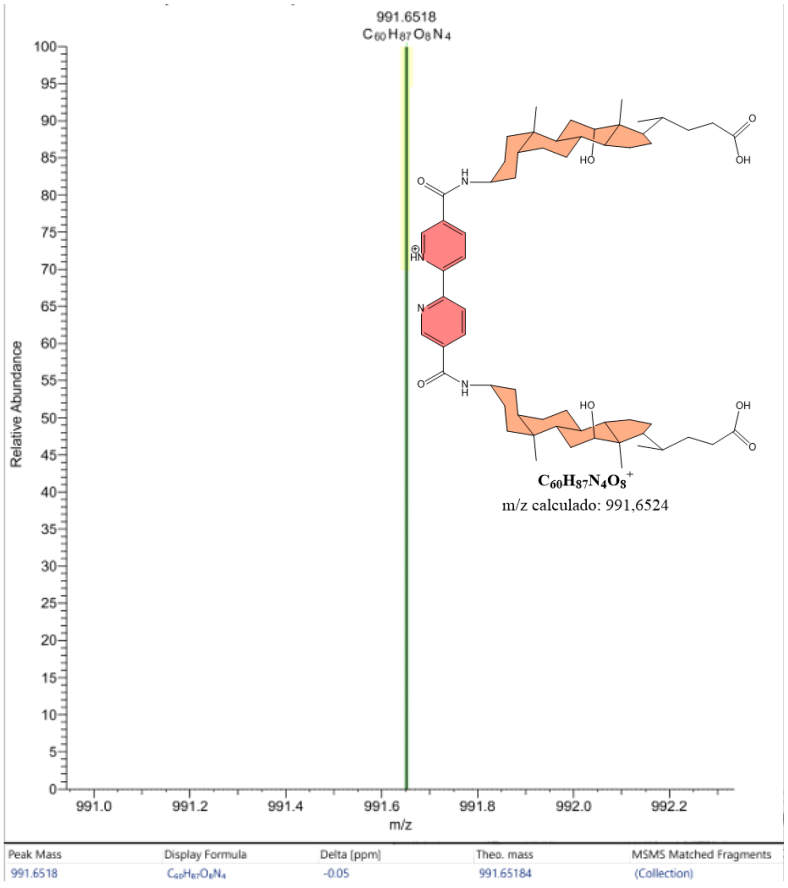


Figura A2.1. 48. Masa atómica de 5,5´-DA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

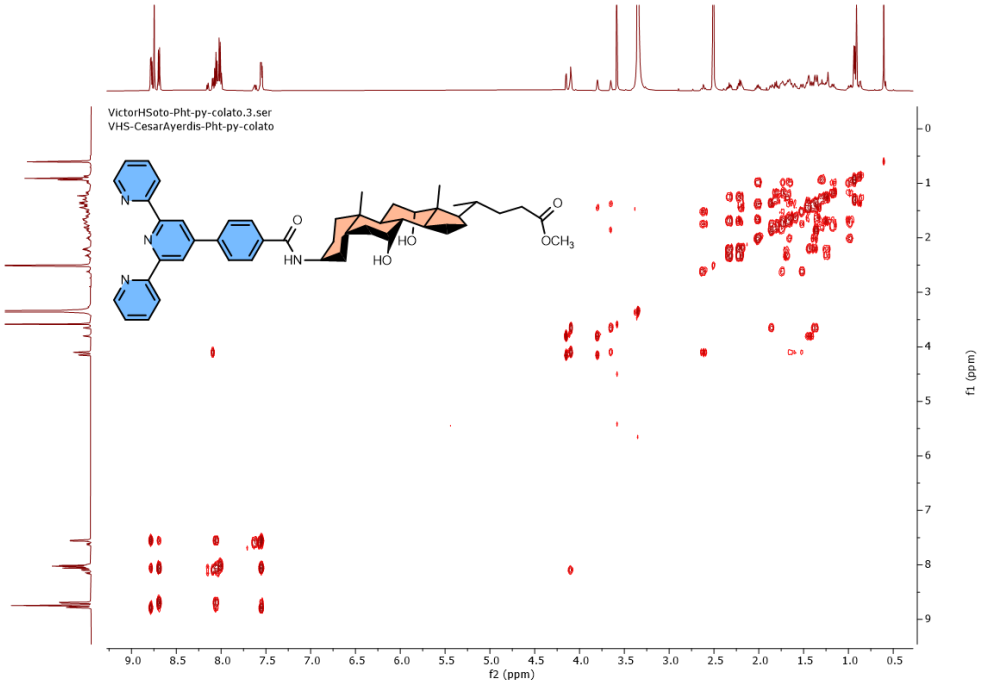


Figura A2.1. 49. Espectro de H,H´-COSY de Phtpy-CE.

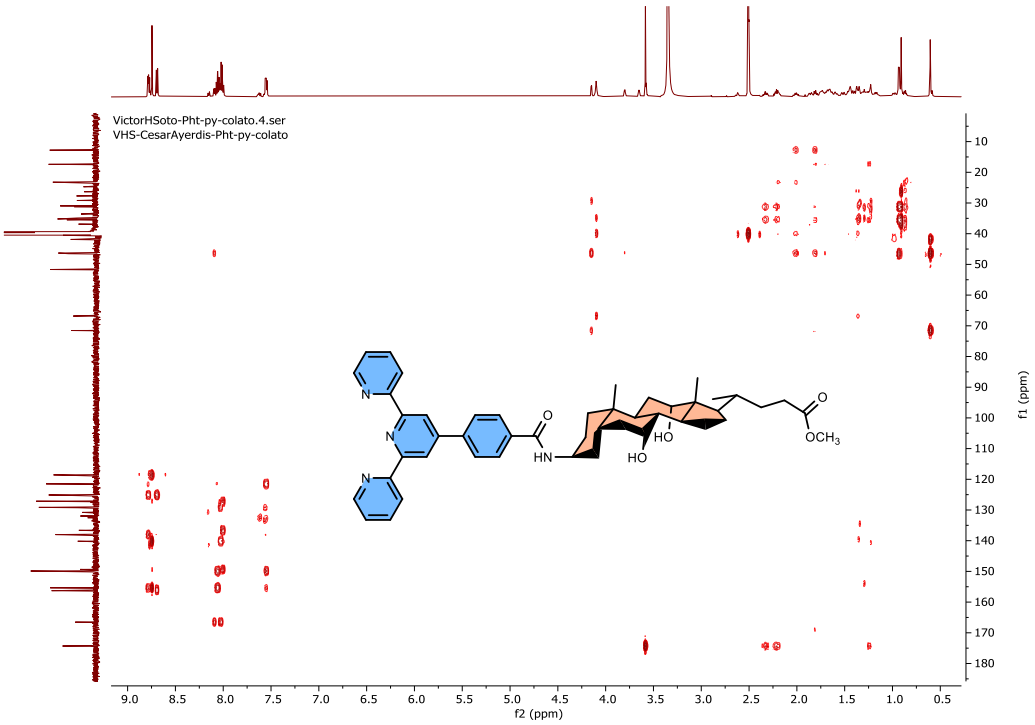


Figura A2.1. 50. Espectro de HMBC de Phtpy-CE.

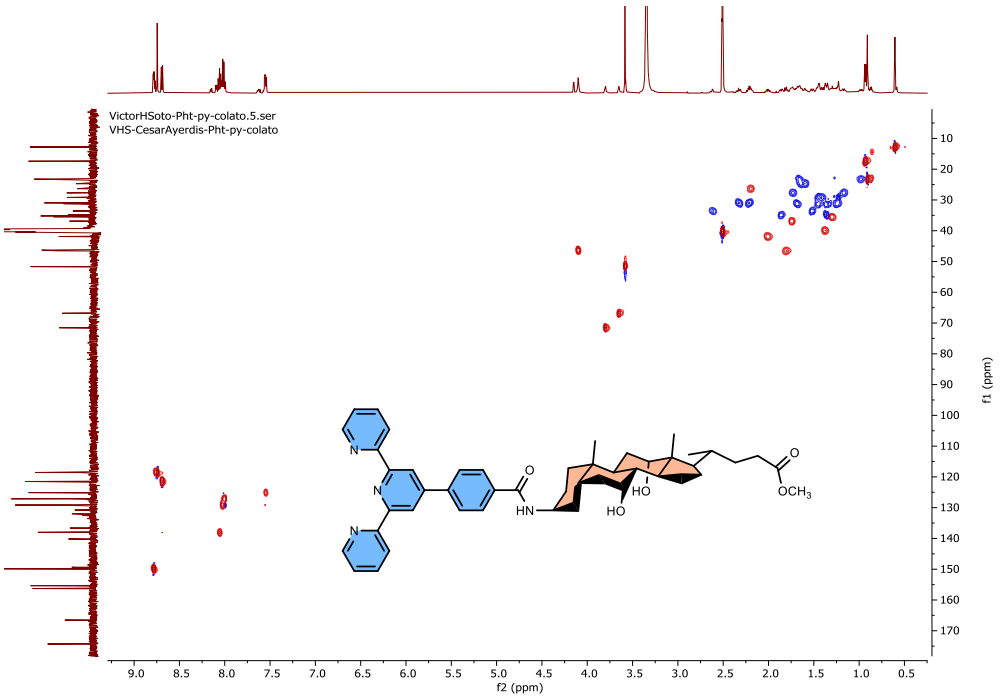


Figura A2.1. 51. Espectro de HSQC editado de Phtpy-CE.

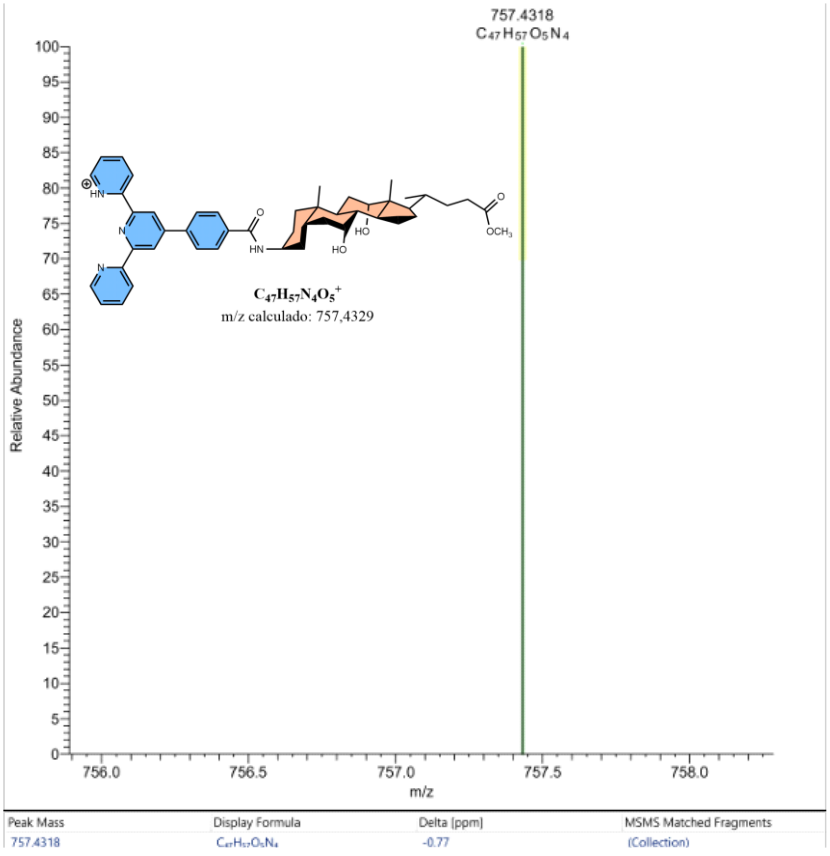


Figura A2.1. 52. Masa atómica de Phtpy-CE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

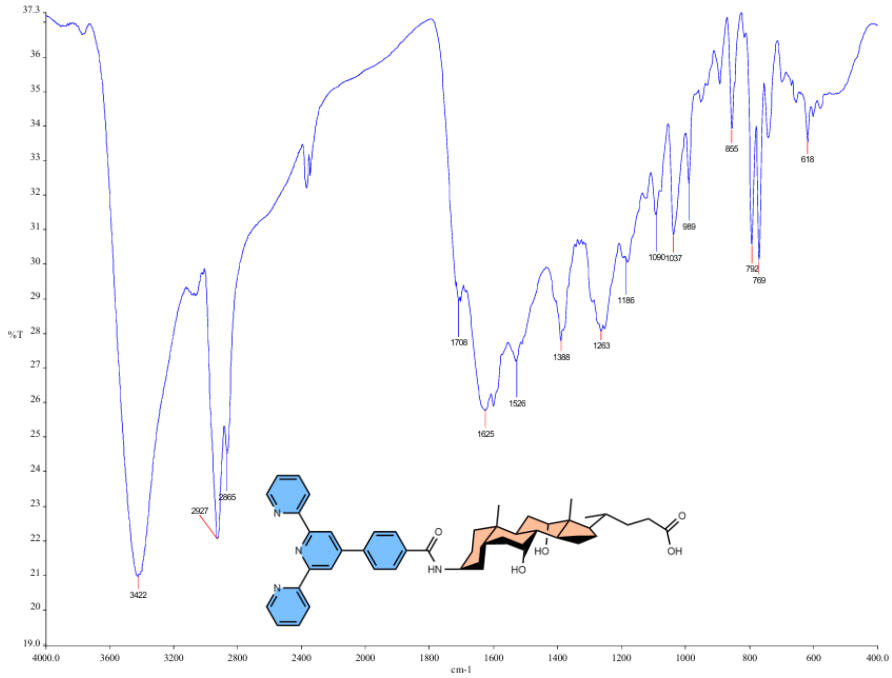


Figura A2.1. 53. Espectro de FTIR (Fase KBr) de Phtpy-CA.

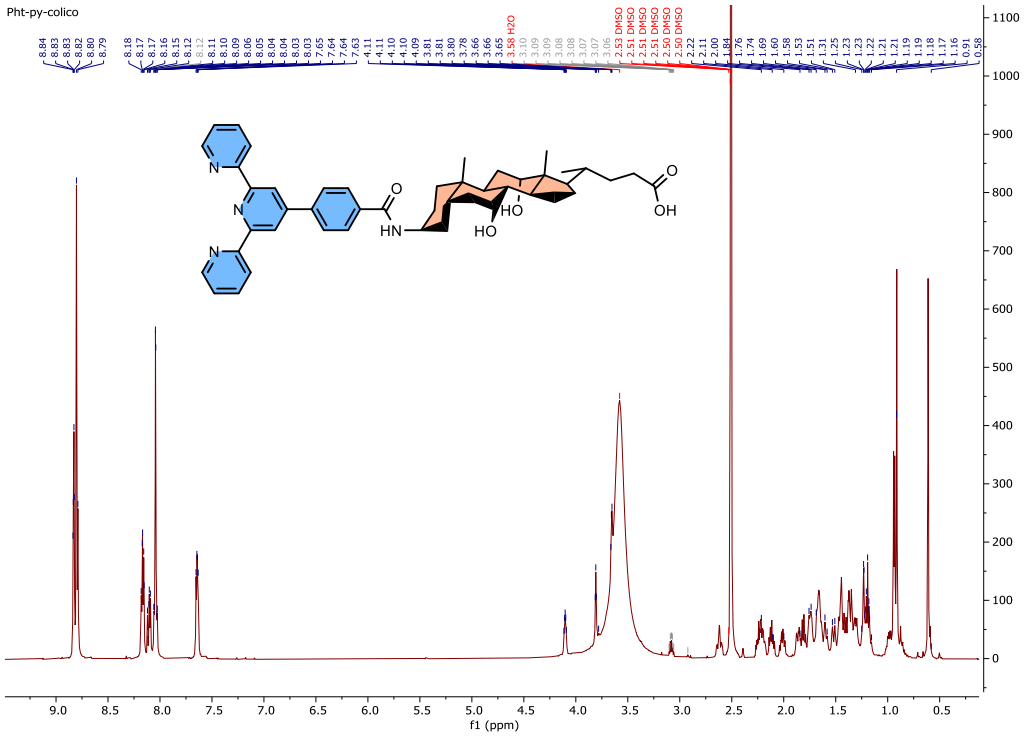


Figura A2.1. 54. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de Phtpy-CA.

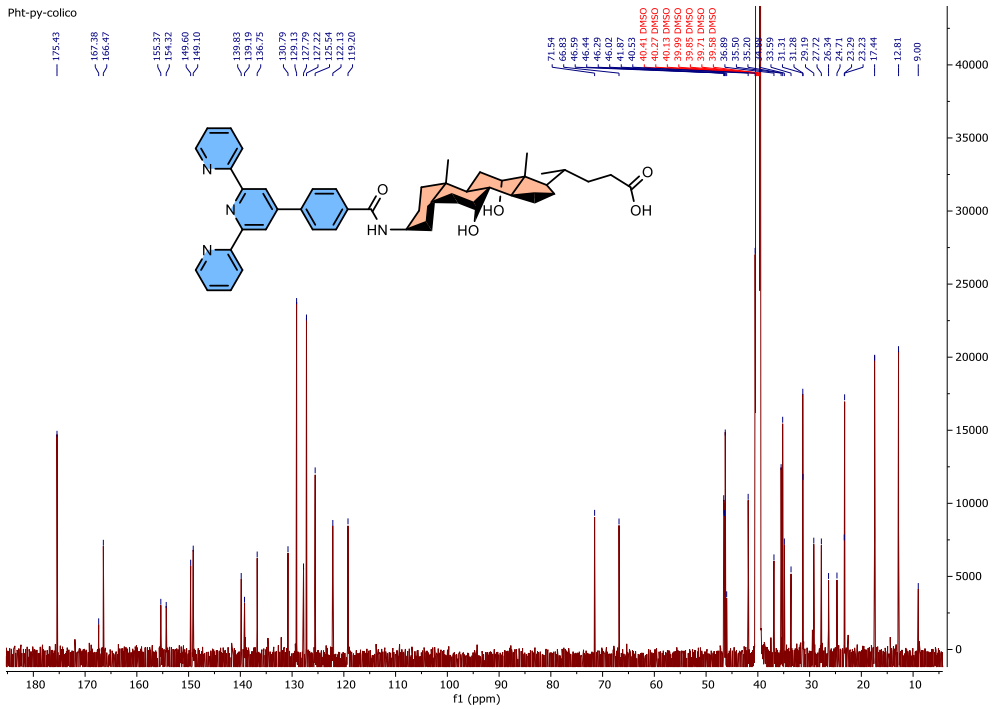


Figura A2.1. 55. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de Phtpy-CA.

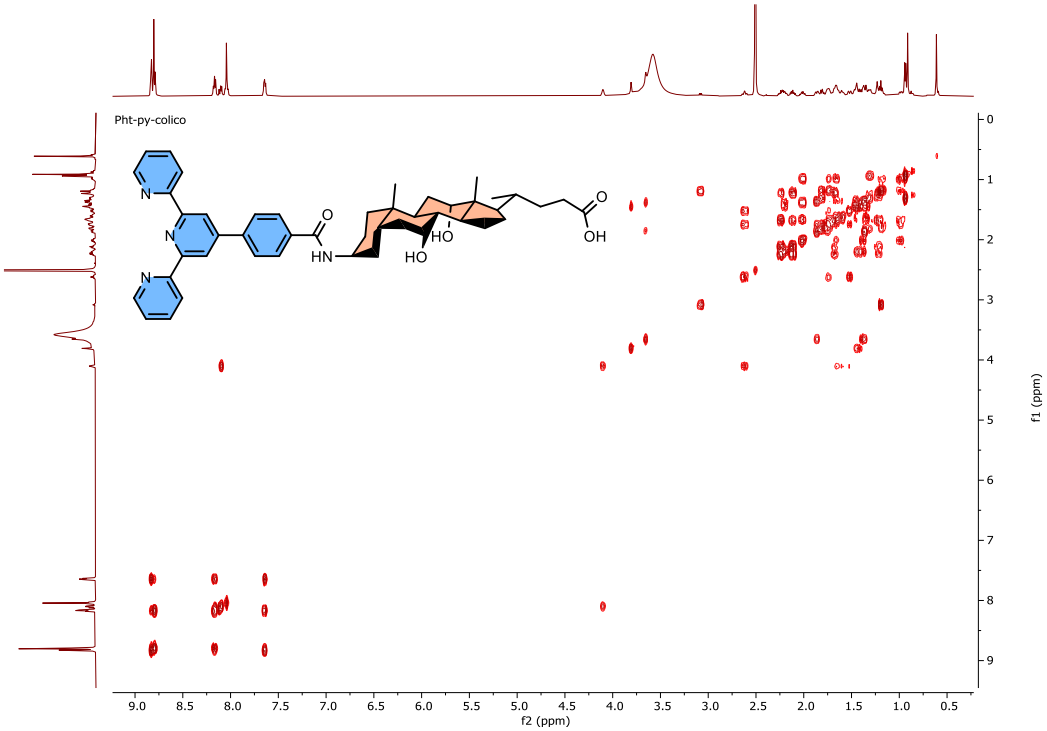


Figura A2.1. 56. Espectro de H,H´-COSY de Phtpy-CA.

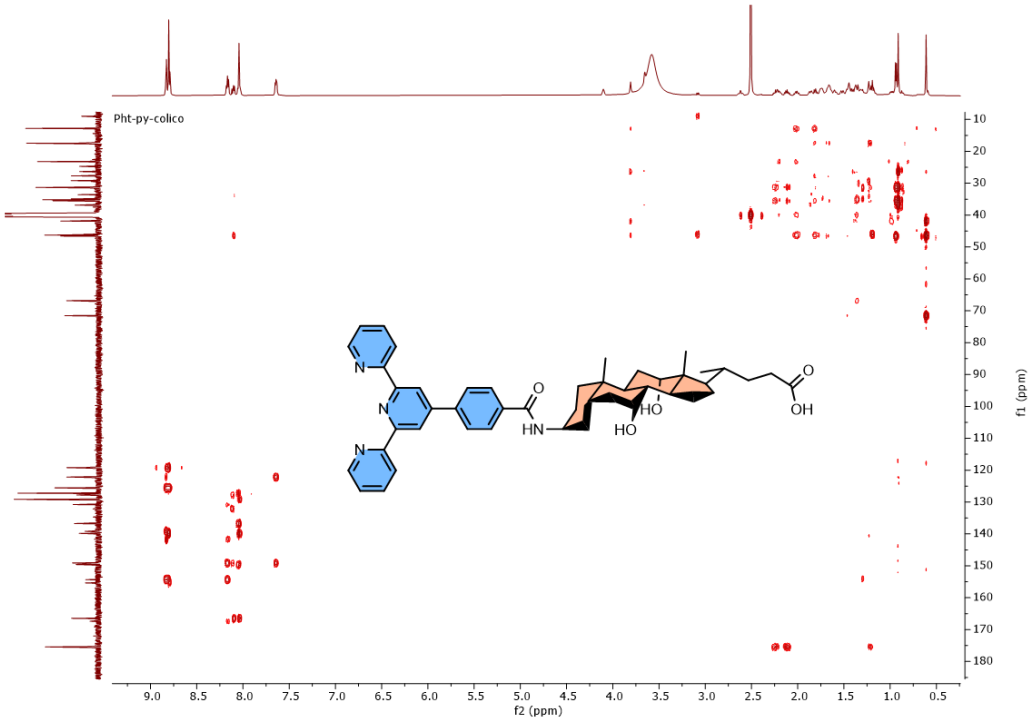


Figura A2.1. 57. Espectro de HMBC de Phtpy-CA.

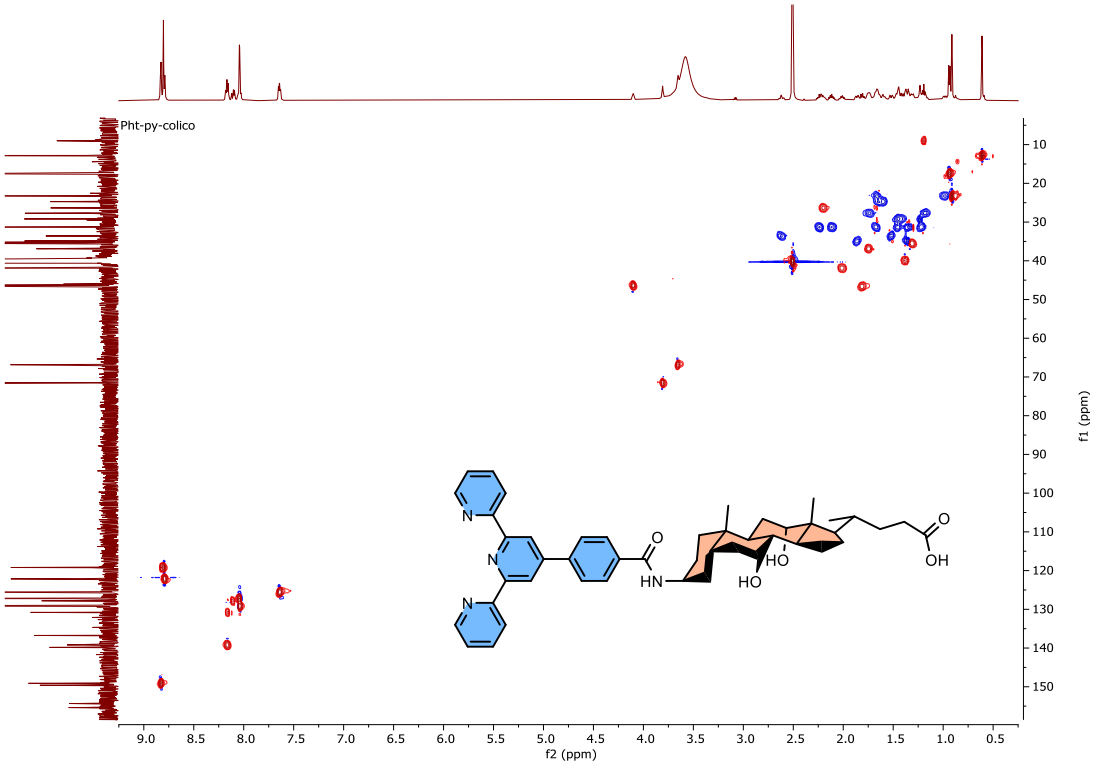


Figura A2.1. 58. Espectro de HSQC editado de Phtpy-CA.

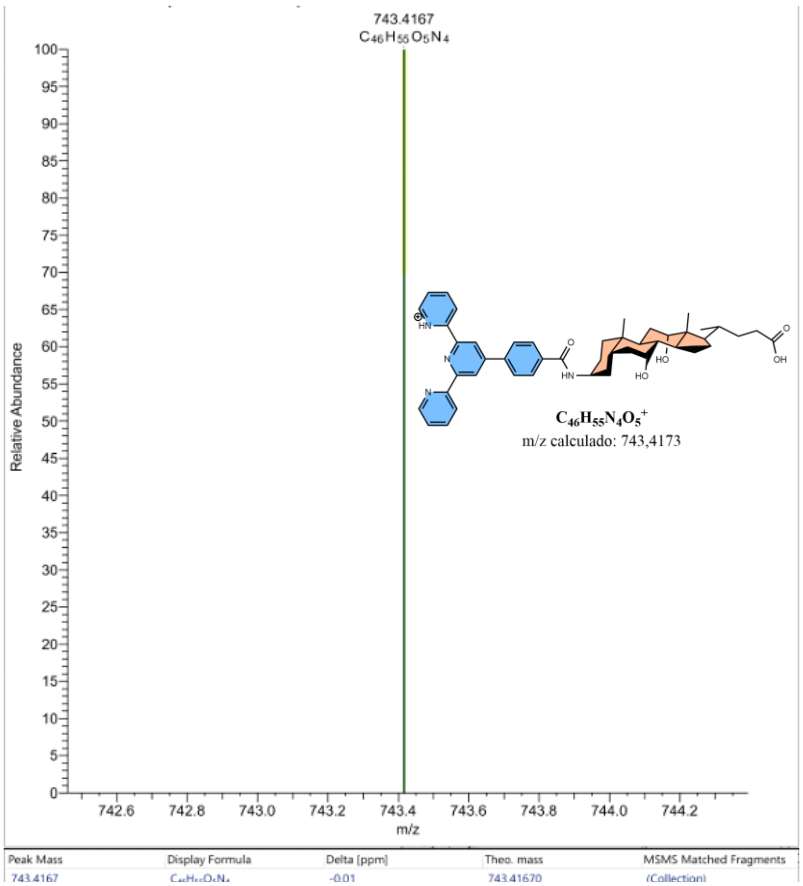


Figura A2.1. 59. Masa atómica de Phtpy-CA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

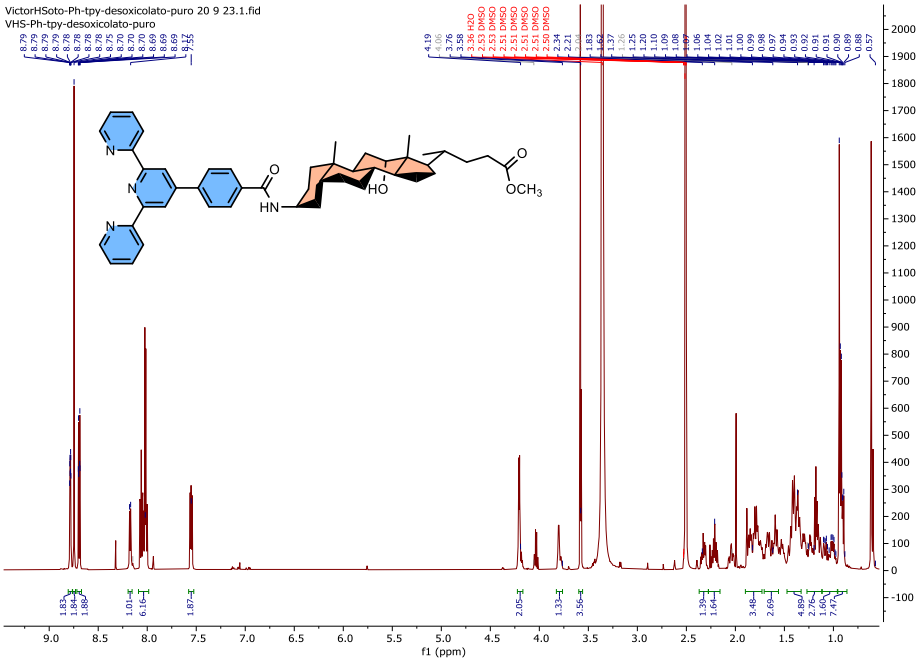


Figura A2.1. 60. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de Phtpy-DE.

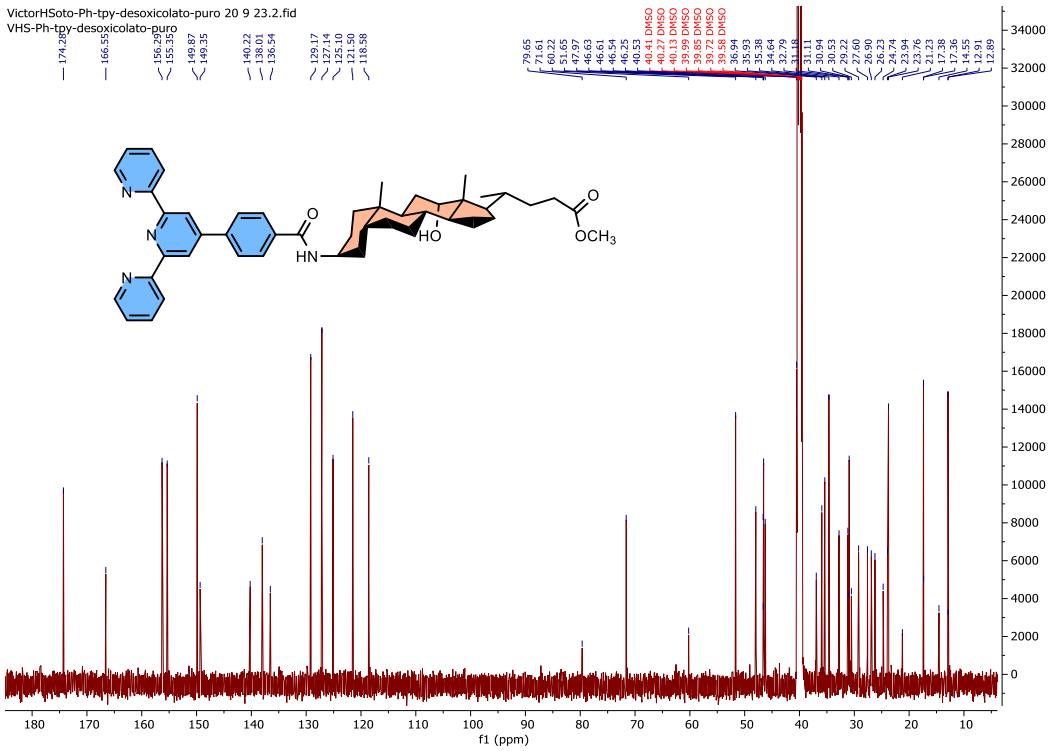


Figura A2.1. 61. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^6, 151 MHz) de Phtpy-DE.

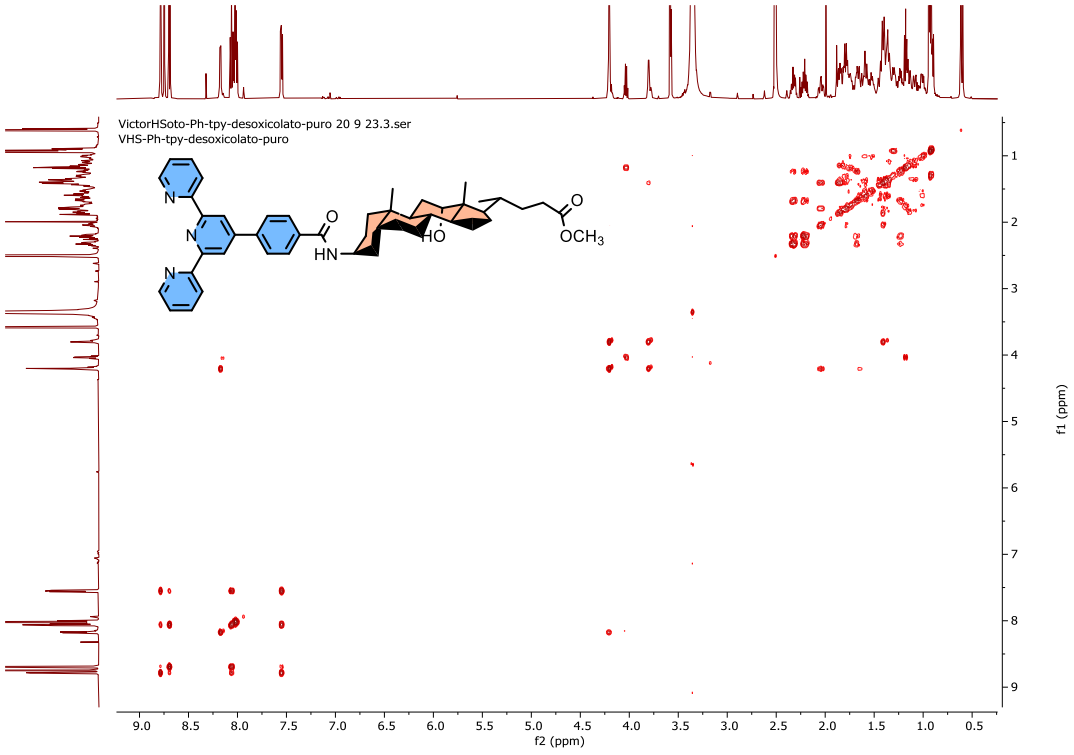


Figura A2.1. 62. Espectro de H,H´-COSY de Phpty-DE.

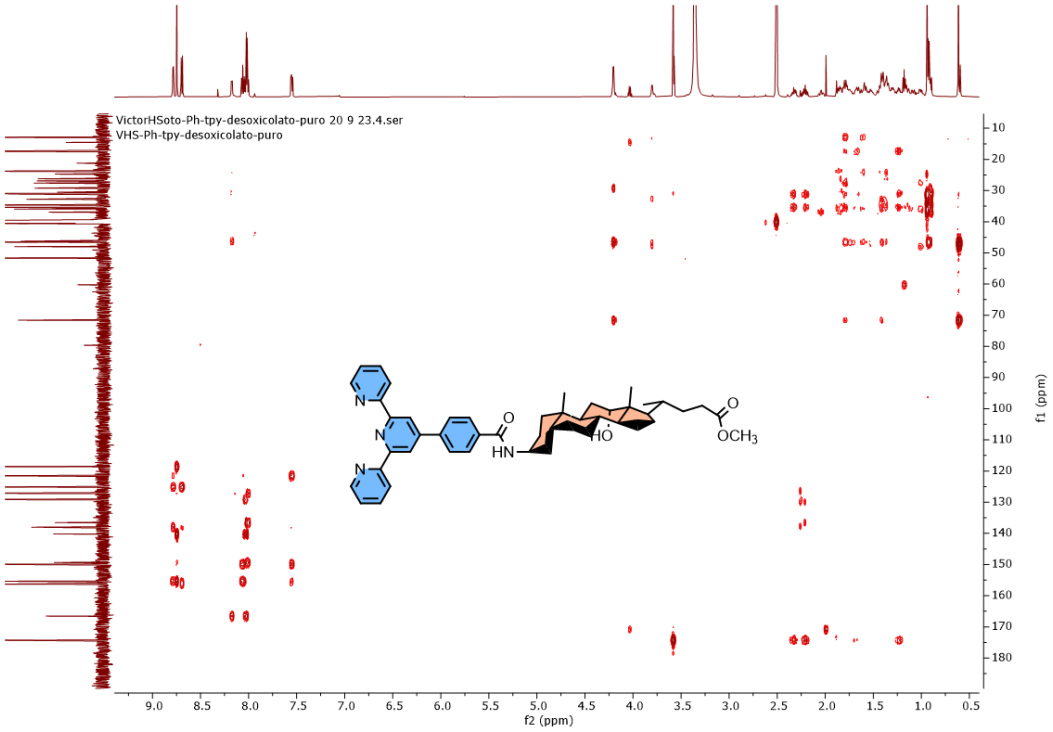


Figura A2.1. 63. Espectro de HMBC de Phtpy-DE.

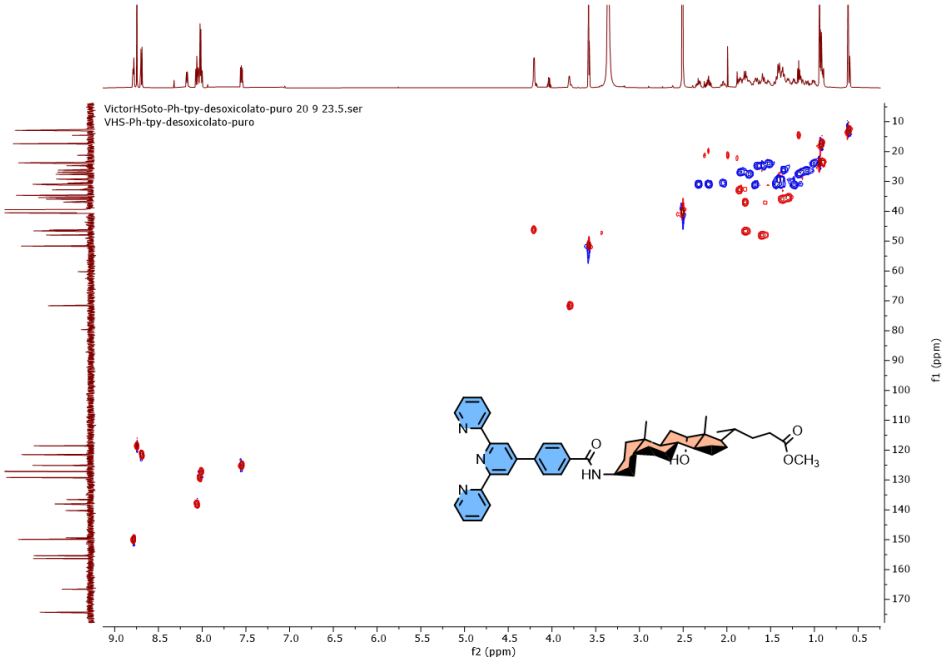


Figura A2.1. 64. Espectro de HSQC editado de Phtpy-DE.

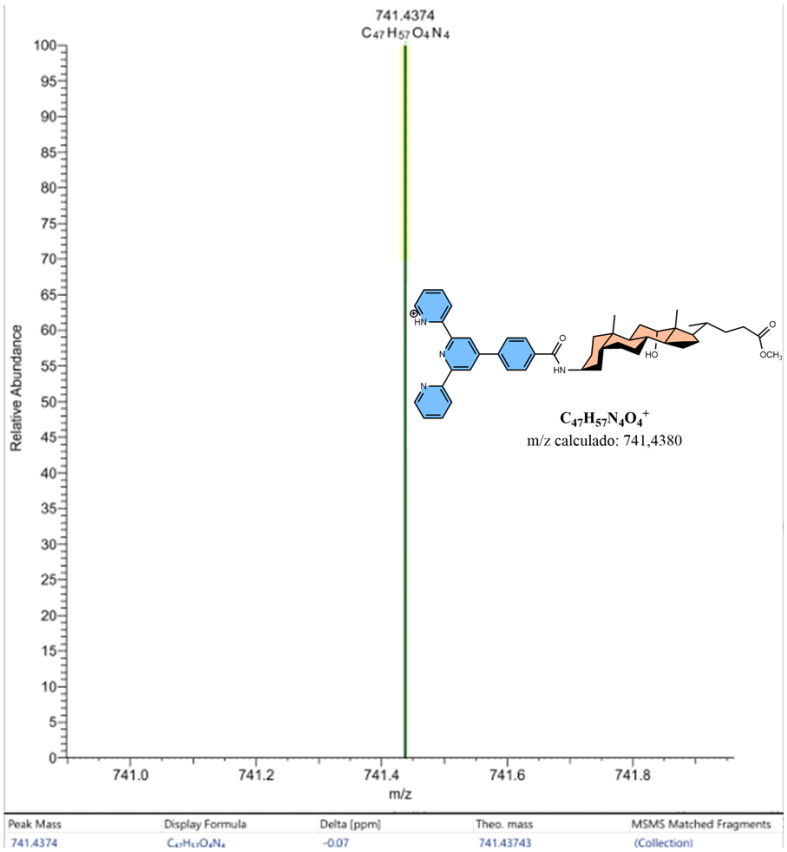


Figura A2.1. 65. Masa atómica de Phtpy-DE obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

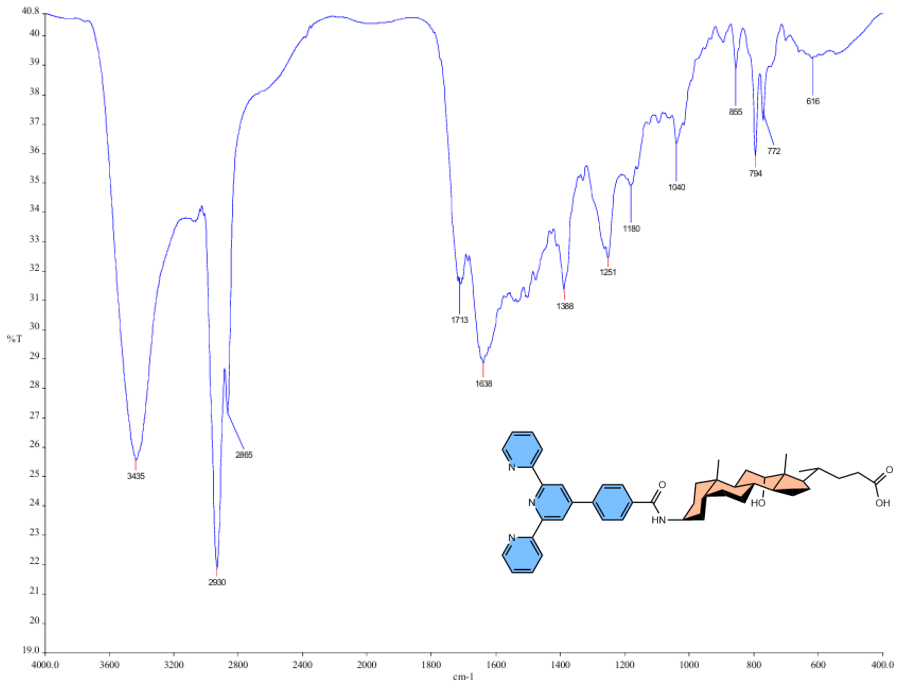


Figura A2.1. 66. Espectro de FTIR (Fase KBr) de Phtpy-DA.

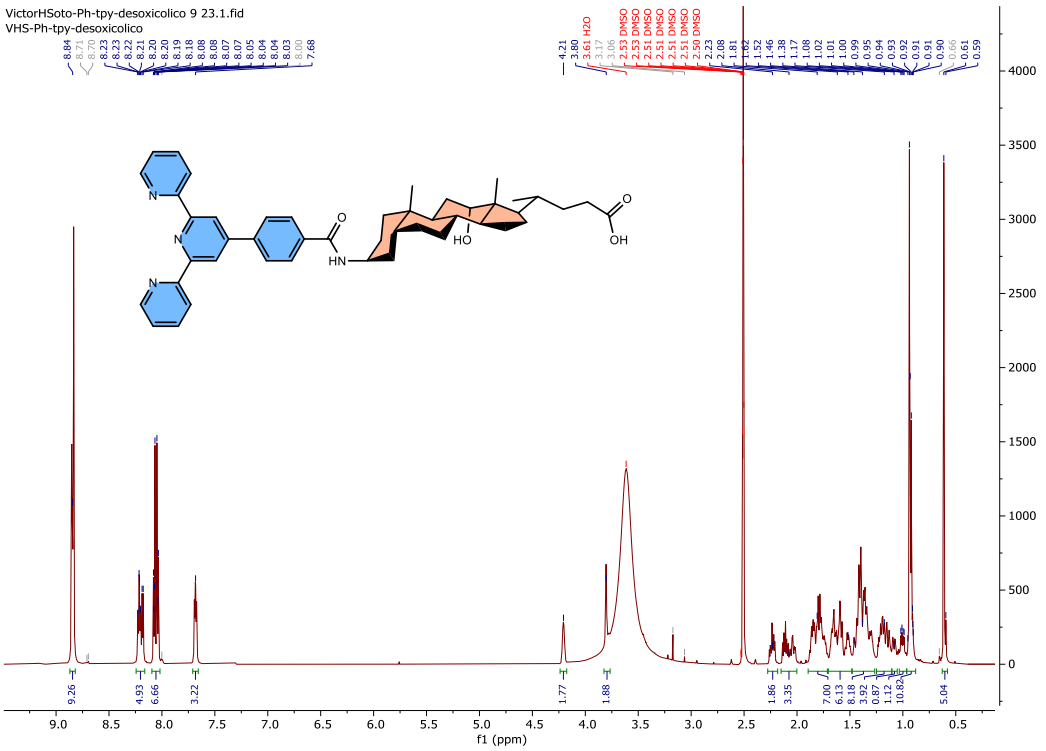


Figura A2.1. 67. Espectro de ^{1}H-RMN (DMSO-d^{6}, 600 MHz) de Phtpy-DA.

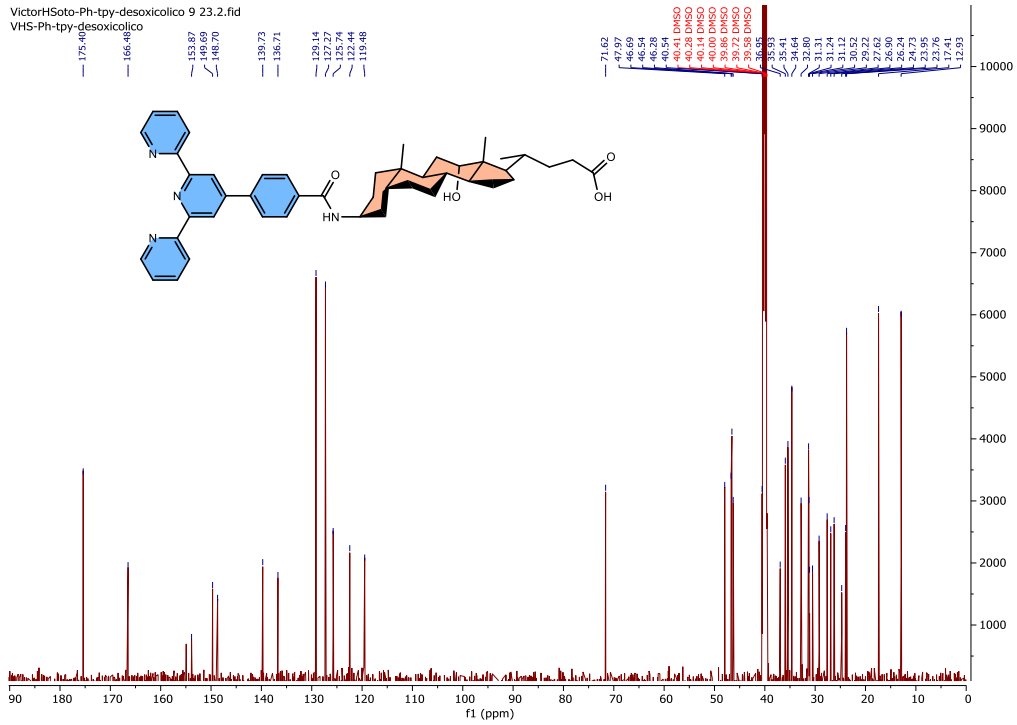


Figura A2.1. 68. Espectro de ^{13}C-RMN (DMSO-d^{6}, 151 MHz) de Phtpy-DA.

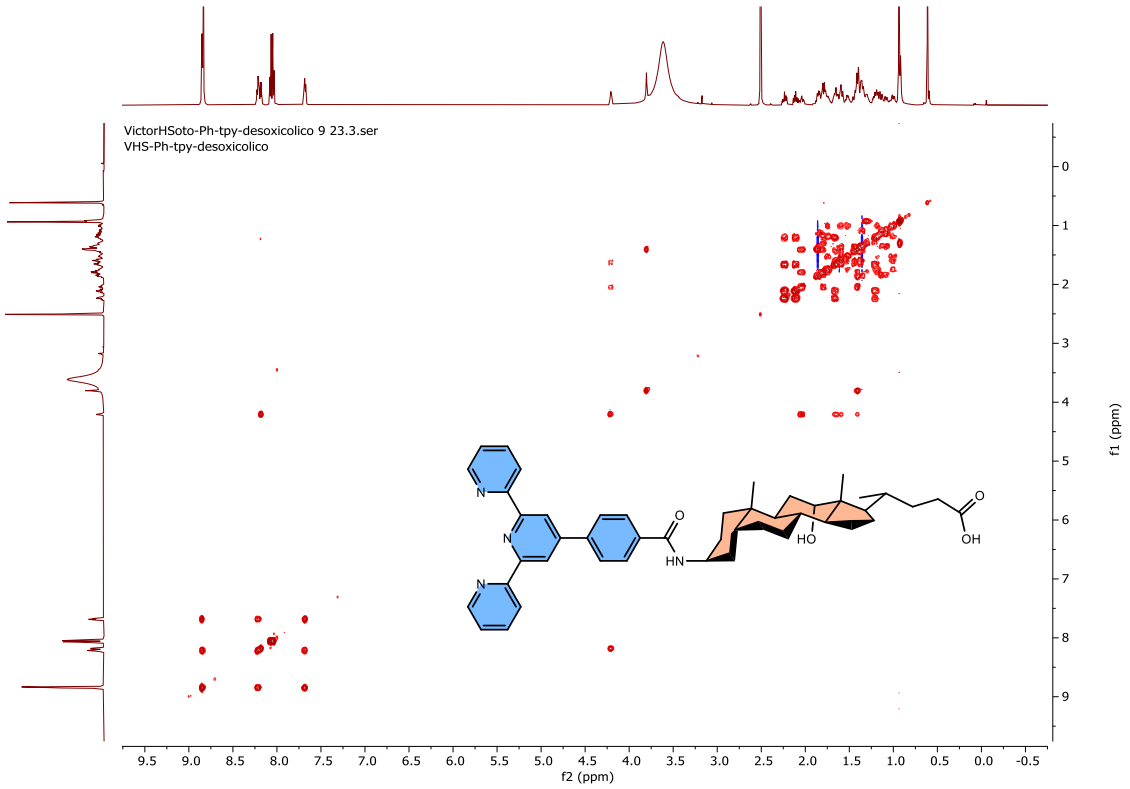


Figura A2.1. 69. Espectro de H,H´-COSY de Phtpy-DA.

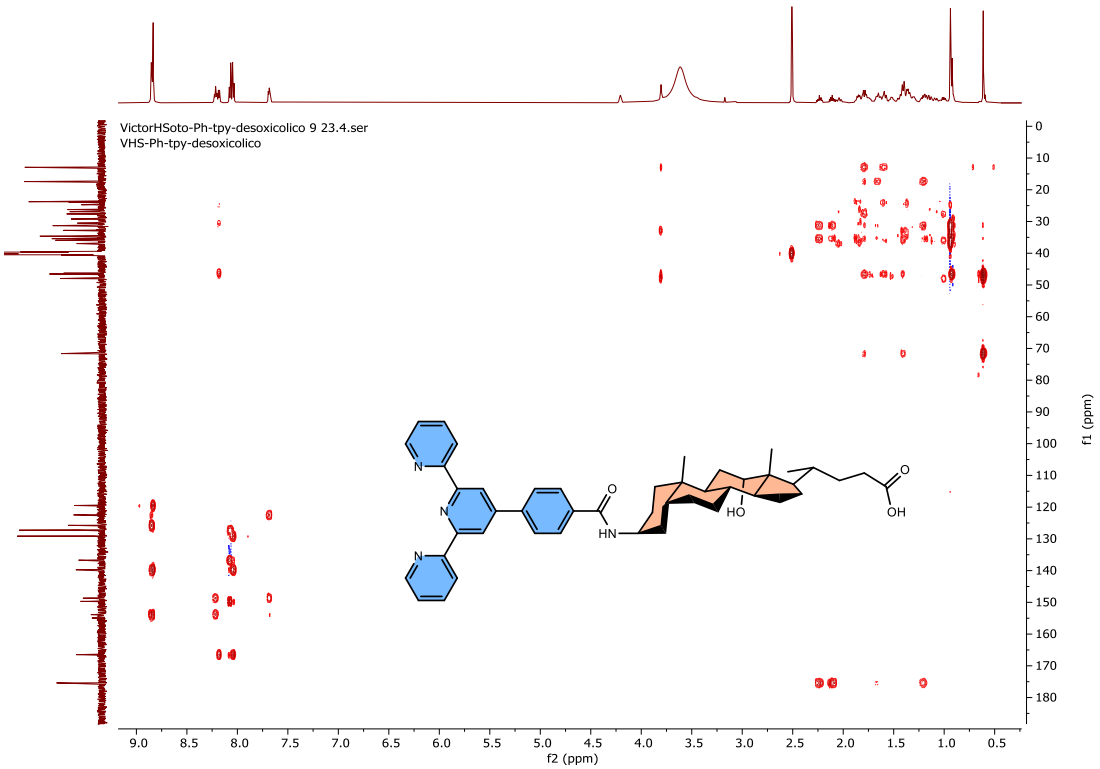


Figura A2.1. 70. Espectro de HMBC de Phtpy-DA.

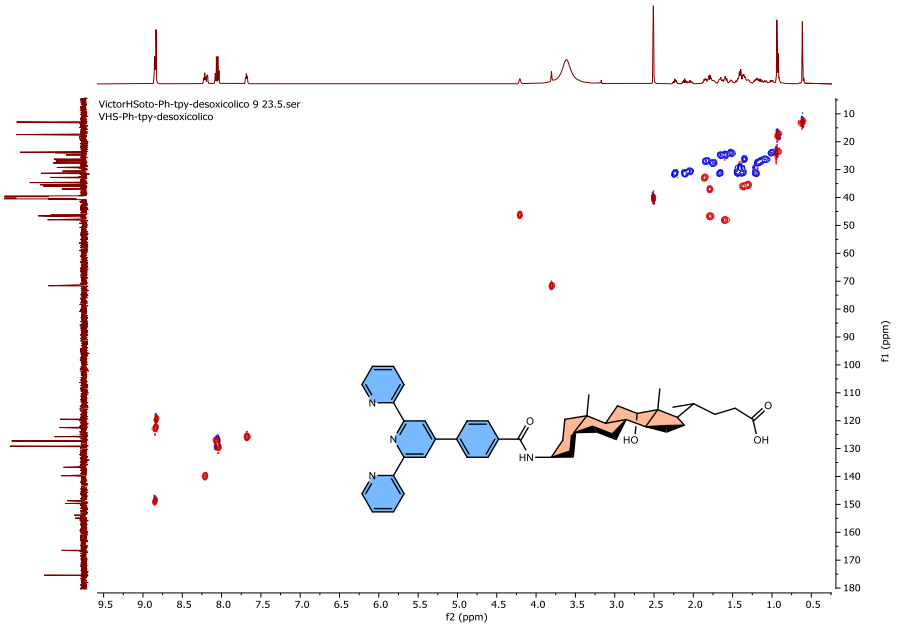


Figura A2.1. 71. Espectro de HSQC editado de Phtpy-DA.

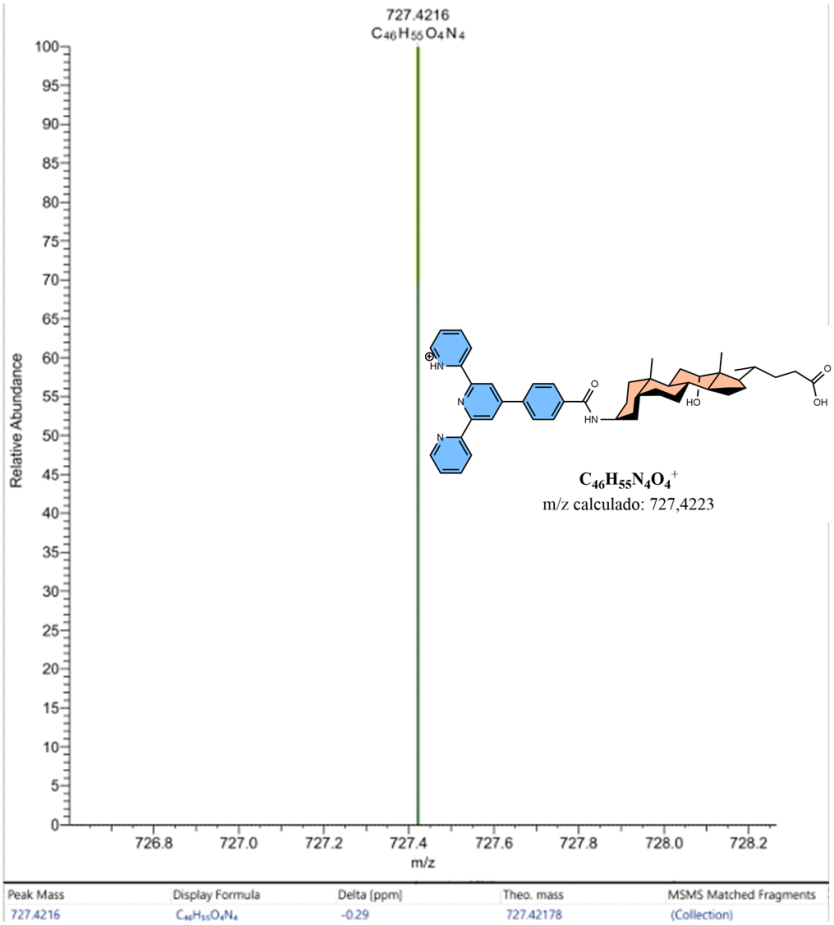


Figura A2.1. 72. Masa atómica de Phtpy-DA obtenida por espectrometría de masas ESI-Orbitrap.

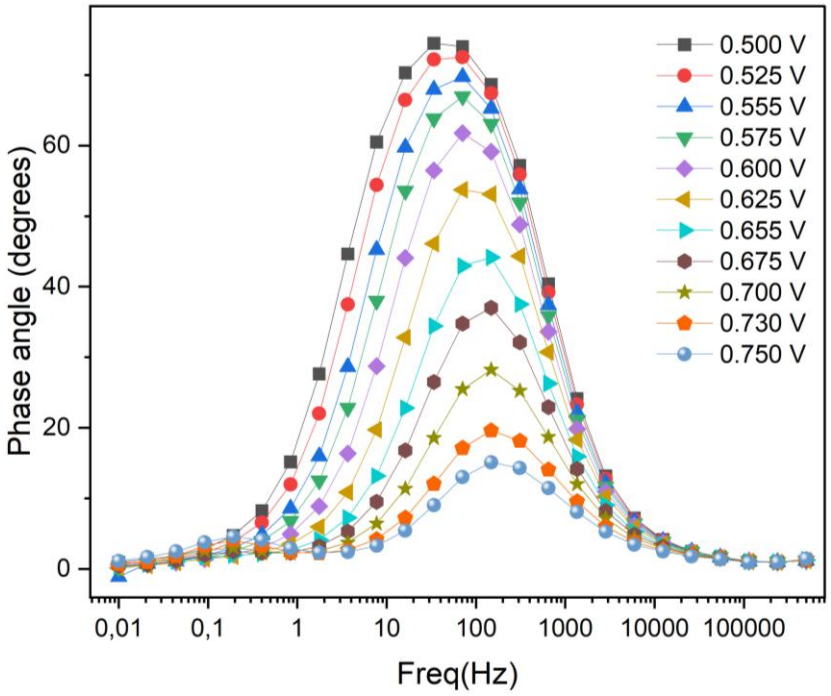


Figura A2.1. 73. Gráficos de Bode de las celdas solares sin coadsorbentes (Blanco) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

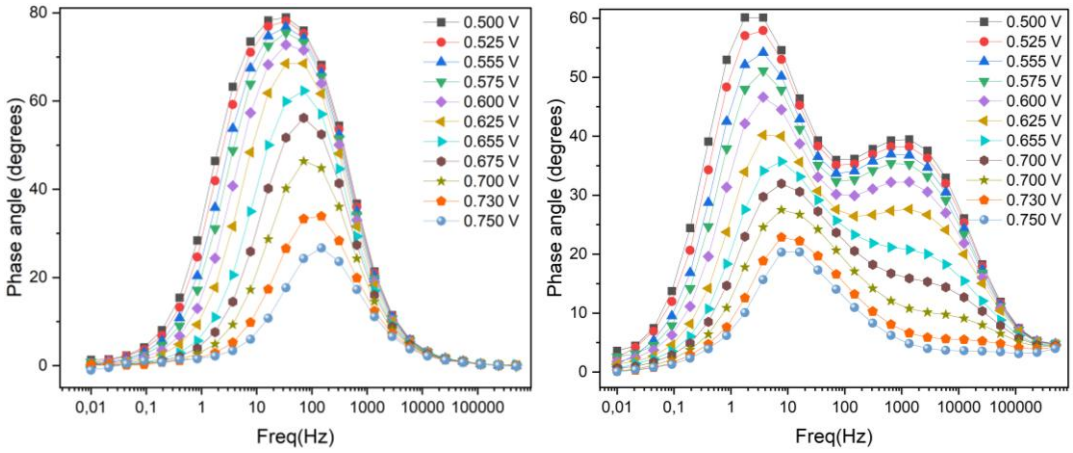


Figura A2.1. 74. Gráficos de Bode de las celdas solares con CDOA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

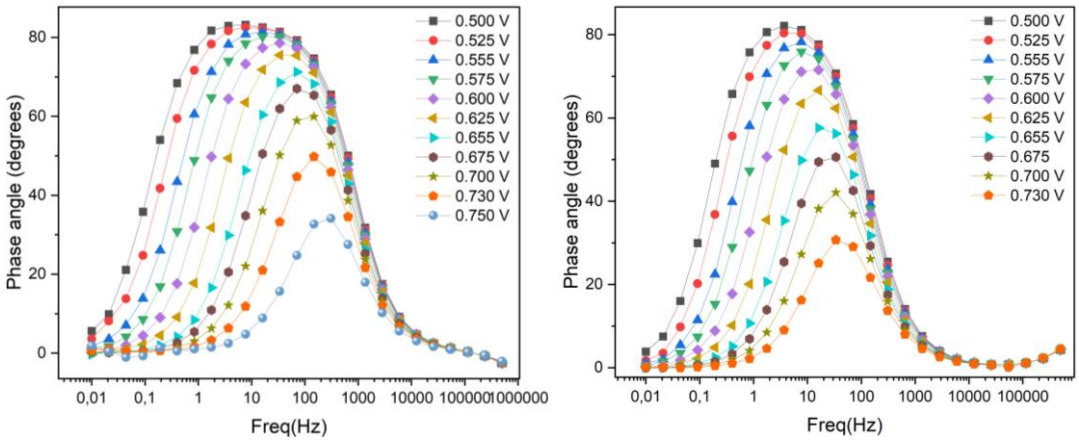


Figura A2.1. 75. Gráficos de Bode de las celdas solares con DOA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

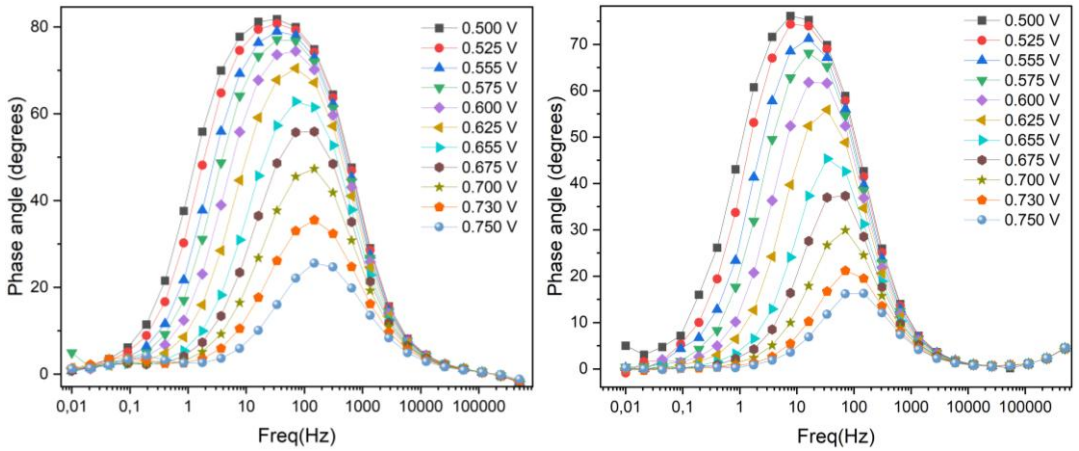


Figura A2.1. 76. Gráficos de Bode de las celdas solares con CA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

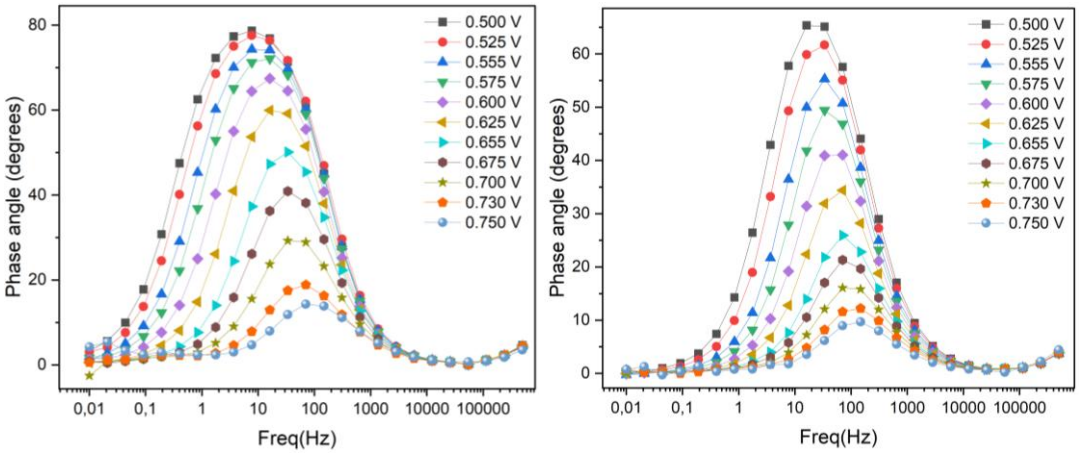


Figura A2.1. 77. Gráficos de Bode de las celdas solares con 4,4´-DA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

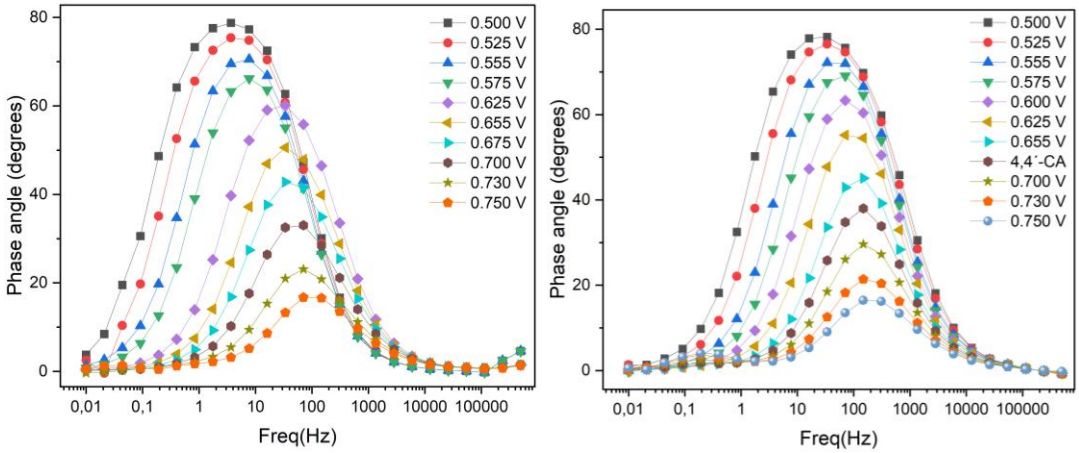


Figura A2.1. 78. Gráficos de Bode de las celdas solares con 4,4´-CA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

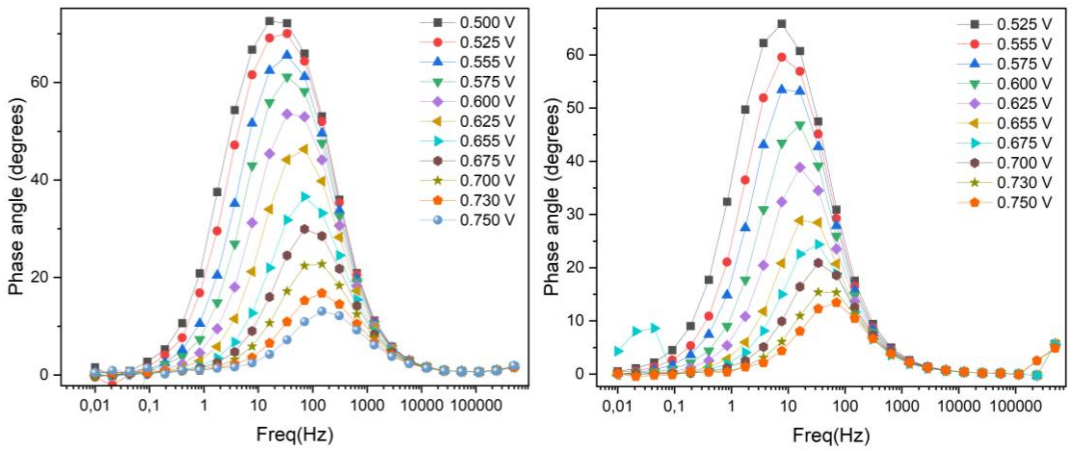


Figura A2.1. 79. Gráficos de Bode de las celdas solares con 5,5´-DA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

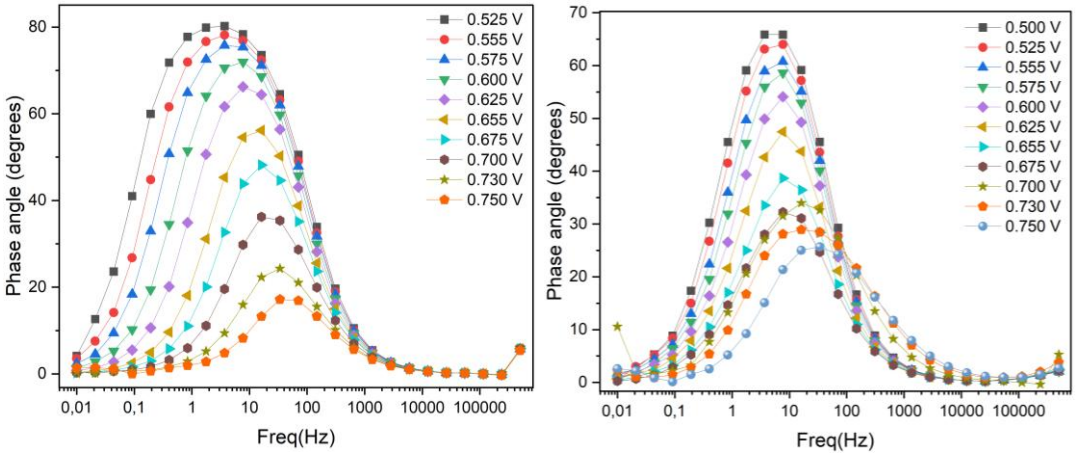


Figura A2.1. 80. Gráficos de Bode de las celdas solares con 5,5´-CA a 1 mmol/L (izquierda) y 0.1 mmol/L (derecha) a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

Tabla A2.1. 1. Costos totales para la síntesis de la amina del colato de metilo.

Costo amina colato de metilo							
Esterificación de fischer	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	Ácido cólico	C1129-500G	500	388,63	0,78	54,66	42,49
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	198,00	11,18
	HCl 37%	258148-2.5L	2975	110,59	0,04	2,38	0,09
						Gasto total ($)	53,76
					¨Colato de metilo¨	Cantidad producto obtenido(g)	56,5
						Costo/gramo ($/g)	0,95

Reacción Mitsunobu-Staudinger	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	Colato de metilo	-	-	-	0,95	51,02	48,54
	PPh3	8082701000	1000	215,16	0,22	96	20,66
	DIAD	225541-100G	100	144,93	1,45	50	72,47
	DPPA	178756-100G	100	278,71	2,79	35	97,55
	THF	360589-4L	3550	381,27	0,11	1100	118,14
Materiales purificación	Sílica gel	SX0143U-3	2500	836,12	0,33	500	167,22
	Acetato de etilo	319902-4L	3608	259,75	0,07	1800	129,59
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	2350	132,74
	Trietilamina	8083520100	72,6	29,65	0,41	50	20,42
						Gasto total ($)	807,32
					¨Aminocolato de metilo¨	Cantidad producto obtenido(g)	15,6
						Costo/gramo ($/g)	51,75

Tabla A2.1. 2. Costos totales para la síntesis del amino desoxicolato de metilo.

Costo amina desoxicolato de metilo							
Esterificación de fischer	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	Ácido desoxicólico	D2510-500G	500	564,10	1,13	53,08	59,88
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	198	11,18
	HCl 37%	258148-2.5L	2975	110,59	0,04	2,38	0,09
						Gasto total ($)	71,16
					¨Desoxicolato de metilo¨	Cantidad producto obtenido(g)	51
						Costo/gramo ($/g)	1,40

Reacción Mitsunobu-Staudinger	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	Desoxicolato de metilo	-	-	-	1,40	49,14	68,56
	PPh3	8082701000	1000	215,16	0,22	96	20,66
	DIAD	225541-100G	100	144,93	1,45	50	72,47
	DPPA	178756-100G	100	278,71	2,79	35	97,55
	THF	360589-4L	3550	381,27	0,11	1100	118,14
Materiales purificación	Sílica gel	SX0143U-3	2500	836,12	0,33	500	167,22
	Acetato de etilo	319902-4L	3608	259,75	0,07	1800	129,59
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	2350	132,74
	Trietilamina	8083520100	72,6	29,65	0,41	50	20,42
						Gasto total ($)	827,34
					¨Aminodesoxicolato de metilo¨	Cantidad producto obtenido(g)	12,3
						Costo/gramo ($/g)	67,26

Tabla A2.1. 3. Costos totales para la síntesis del coadsorbente 4,4´-CA.

Costo 4,4´-CA							
Acoplamiento bipiridina-amina biliar	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	Ácido 2,2´-bipiridin-4,4´-dicarboxílico	550566-1G	1	92,14	92,14	0,12	11,06
	Aminocolato de metilo	-	-	-	51,75	0,57	29,50
	SOCl2	8081541000	1640	105,80	0,06	16,4	1,06
	Trietilamina	8083520100	72,6	29,65	0,41	0,15	0,06
	Cloroformo	372978-2L	2980	169,45	0,06	37,25	2,12
Materiales purificación	NaOH	655104-500G	500	348,94	0,70	1,5	1,05
	Diclorometano	270997-2L	2660	139,35	0,05	798	41,81
	Acetato de etilo	319902-4L	3608	259,75	0,07	145	10,44
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	40	2,26
	Sílica gel	SX0143U-3	2500	836,12	0,33	75	25,08
						Gasto total ($)	86,64
					¨4,4´-CE¨	Cantidad producto obtenido(g)	0,29
						Costo/gramo ($/g)	298,77

Hidrólisis básica	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	4,4´-CE	-	-	-	298,77	0,57	170,30
	KOH	484016-1KG	1000	70,90	0,07	3,07	0,22
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	40	2,26
						Gasto total ($)	172,78
					¨4,4´-CA¨	Cantidad producto obtenido(g)	0,51
						Costo/gramo ($/g)	338,78

Tabla A2.1. 4. Costos totales para la síntesis del coadsorbente 4,4´-DA.

Costo 4,4´-DA							
Acoplamiento bipiridina-amina biliar	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	Ácido 2,2´-bipiridin-4,4´-dicarboxílico	550566-1G	1	92,14	92,14	0,12	11,06
	Aminodesoxicolato de metilo	-	-	-	67,26	0,55	36,99
	SOCl2	8081541000	1640	105,8	0,06	16,4	1,06
	Trietilamina	8083520100	72,6	29,65	0,41	0,15	0,06
	Cloroformo	372978-2L	2980	169,45	0,06	37,25	2,12
Materiales purificación	NaOH	655104-500G	500	348,94	0,70	1,5	1,05
	Diclorometano	270997-2L	2660	139,35	0,05	798	41,81
	Acetato de etilo	319902-4L	3608	259,75	0,07	145	10,44
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	40	2,26
	Sílica gel	SX0143U-3	2500	836,12	0,33	75	25,08
						Gasto total ($)	94,14
					¨4,4´-DE¨	Cantidad producto obtenido(g)	0,28
						Costo/gramo ($/g)	336,22

Hidrólisis básica	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	4,4´-DE	-	-	-	336,22	0,56	188,28
	KOH	484016-1KG	1000	70,90	0,07	3,07	0,22
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	40	2,26
						Gasto total ($)	190,76
					¨4,4´-DA¨	Cantidad producto obtenido(g)	0,52
						Costo/gramo ($/g)	366,84

Tabla A2.1. 5. Costos totales para la síntesis del coadsorbente 5,5´-CA.

Costo 5,5´-CA							
Oxidación cadenas laterales	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	5,5´-dimetil-2,2´-bipiridina	513040-25G	25	316,61	12,66	7,02	88,90
	K2Cr2O7	207802-100G	100	130,43	1,30	25,24	32,92
	H2SO4 98%	258105-500 ML	910	73,91	0,08	171	13,89
						Gasto total ($)	135,71
					¨Ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico¨	Cantidad producto (g)	6,4
						Costo/gramo ($/g)	21,21

Acoplamiento bipiridina-amina biliar	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	Ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico	-	-	-	21,21	0,12	2,54
	Aminocolato de metilo	-	-	-	51,75	0,57	29,50
	SOCl2	8081541000	1640	105,80	0,06	16,4	1,06
	Trietilamina	8083520100	72,6	29,65	0,41	0,15	0,06
	Cloroformo	372978-2L	2980	169,45	0,06	37,25	2,12
Materiales purificación	NaOH	655104-500G	500	348,94	0,70	1,5	1,05
	Diclorometano	270997-2L	2660	139,35	0,05	798	41,81
	Acetato de etilo	319902-4L	3608	259,75	0,07	145	10,44
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	40	2,26
	Silica gel	SX0143U-3	2500	836,12	0,33	75	25,08
						Gasto total ($)	78,13
					¨5,5´-CE¨	Cantidad producto obtenido(g)	0,34
						Costo/gramo ($/g)	229,80

Hidrólisis básica	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	5,5´-CE	-	-	-	229,80	0,57	130,99
	KOH	484016-1KG	1000	70,90	0,07	3,07	0,22
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	40	2,26
						Gasto total ($)	133,46
					¨5,5´-CA¨	Cantidad producto obtenido(g)	0,51
						Costo/gramo ($/g)	261,69

Tabla A2.1. 6.Costos totales para la síntesis del coadsorbente 5,5´-DA.

Costo 5,5´-DA							
Oxidación cadenas laterales	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	5,5´-dimetil-2,2´-bipiridina	513040-25G	25	316,61	12,66	7,02	88,90
	K2Cr2O7	207802-100G	100	130,43	1,30	25,24	32,92
	H2SO4 98%	258105-500 ML	910	73,91	0,08	171	13,89
						Gasto total ($)	135,71
					¨Ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico¨	Cantidad producto (g)	6,4
						Costo/gramo ($/g)	21,21

Acoplamiento bipiridina-amina biliar	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	Ácido 2,2´-bipiridin-5,5´-dicarboxílico	-	-	-	21,21	0,12	2,54
	Aminodesoxicolato de metilo	-	-	-	67,26	0,55	36,99
	SOCl2	8081541000	1640	105,80	0,06	16,4	1,06
	Trietilamina	8083520100	72,6	29,65	0,41	0,15	0,06
	Cloroformo	372978-2L	2980	169,45	0,06	37,25	2,12
Materiales purificación	NaOH	655104-500G	500	348,94	0,70	1,5	1,05
	Diclorometano	270997-2L	2660	139,35	0,05	798	41,81
	Acetato de etilo	319902-4L	3608	259,75	0,07	145	10,44
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	40	2,26
	Sílica gel	SX0143U-3	2500	836,12	0,33	75	25,08
						Gasto total ($)	85,63
					¨5,5´-DE¨	Cantidad producto obtenido(g)	0,36
						Costo/gramo ($/g)	237,86

Hidrólisis básica	Sustancia química	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
Reactivos	5,5´-CE	-	-	-	237,86	0,56	133,20
	KOH	484016-1KG	1000	70,90	0,07	3,07	0,22
	Metanol	M1775-1GA	3000	169,45	0,06	40	2,26
						Gasto total ($)	135,68
					¨5,5´-DA¨	Cantidad producto obtenido(g)	0,54
						Costo/gramo ($/g)	251,25

Tabla A2.1. 7. Costos total estándar para la preparación y ensamblaje de una DSSCs.

	Proveedor	Material	Número referencia	Cantidad (g)	Costo ($)	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Gasto ($)
	Sigma-Aldrich	TiO2 activa	791555	5	147,25	29,45	0,5	14,73
	Sigma-Aldrich	TiO2 reflectora	791547-10G	10	236,03	23,60	0,5	11,80
	Dyenamo	Y123	DN-FO5Y	0,1	646,00	6460,00	0,012	77,52
	Dyenamo	[Co(Bpy)3](TFSI)2	DN-C13	1	427,00	427,00	0,11	46,97
	Dyenamo	[Co(Bpy)3](TFSI)3	DN-C14	1	440,00	440,00	0,041	18,04
	Sigma-Aldrich	LiTFSI	449504-10G	10	88,24	8,82	0,14	1,24
	Sigma-Aldrich	4-ter-butilpiridina	142379	25	159,16	6,37	0,41	2,61

Material	Número referencia	Cantidad	Costo ($)	Costo/unidad ($/unidad)	Área unidad (cm2)	Costo/área ($/cm2)	Área utilizada por celda para WE y CE (cm2)	Gasto ($)
FTO 100x100x1.1 mm; 20 ohm/sq	DN-HG12 (Dyenamo)	20 pcs	545,00	27,25	100	0,27	3,75	1,02
							Costo total estándar DSSC (1 celda) ($)	173,92

Tabla A2.1. 8.Costos totales para la preparación de las DSSCs con los distintos coadsorbentes estudiados a distintas concentraciones.

1 mmol/L								
Coadsorbente	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Costo coadsorbente ($)	Costo estándar DSSC ($)	Costo total ($)	Densidad de poder promedio generado (mW/cm2)	promedio generado (mW)	Relación poder/costo ($/mW)
Blanco	-	-	0	173,9240	173,9240	2,5	0,2125	0,8185
CDOA	530,50	0,0039	2,0690	173,9240	175,9929	4,2	0,357	0,4930
DOA	1,13	0,0039	0,0044	173,9240	173,9284	3,3	0,2805	0,6201
CA	0,78	0,0041	0,0032	173,9240	173,9271	2,3	0,1955	0,8897
4,4´-DA	366,84	0,0091	3,3383	173,9240	177,2622	3,9	0,3315	0,5347
4.4´-CA	338,78	0,01	3,3878	173,9240	177,3118	2,6	0,221	0,8023
5,5´-DA	251,25	0,0091	2,2864	173,9240	176,2104	3,19	0,27115	0,6499
5,5´-CA	261,69	0,01	2,6169	173,9240	176,5409	3	0,255	0,6923

0,1 mmol/L								
Coadsorbente	Costo por gramo ($/g)	Cantidad utilizada (g)	Costo coadsorbente ($)	Costo estándar DSSC ($)	Costo total ($)	Densidad de poder promedio generado (mW/cm2)	Poder promedio generado (mW)	Relación costo/poder ($/mW)
Blanco	-	-	0	173,9240	173,9240	2,5	0,2125	0,8185
CDOA	530,50	0,00039	0,2069	173,9240	174,1309	4,1	0,3485	0,4997
DOA	1,13	0,00039	0,0004	173,9240	173,9244	3	0,255	0,6821
CA	0,78	0,00041	0,0003	173,9240	173,9243	3,1	0,2635	0,6601
4,4´-DA	366,84	0,00091	0,3338	173,9240	174,2578	3,3	0,2805	0,6212
4.4´-CA	338,78	0,001	0,3388	173,9240	174,2627	3,4	0,289	0,6030
5,5´-DA	251,25	0,00091	0,2286	173,9240	174,1526	2,9	0,2465	0,7065
5,5´-CA	261,69	0,001	0,2617	173,9240	174,1857	3,4	0,289	0,6027

2. Resultados adicionales del capítulo 2

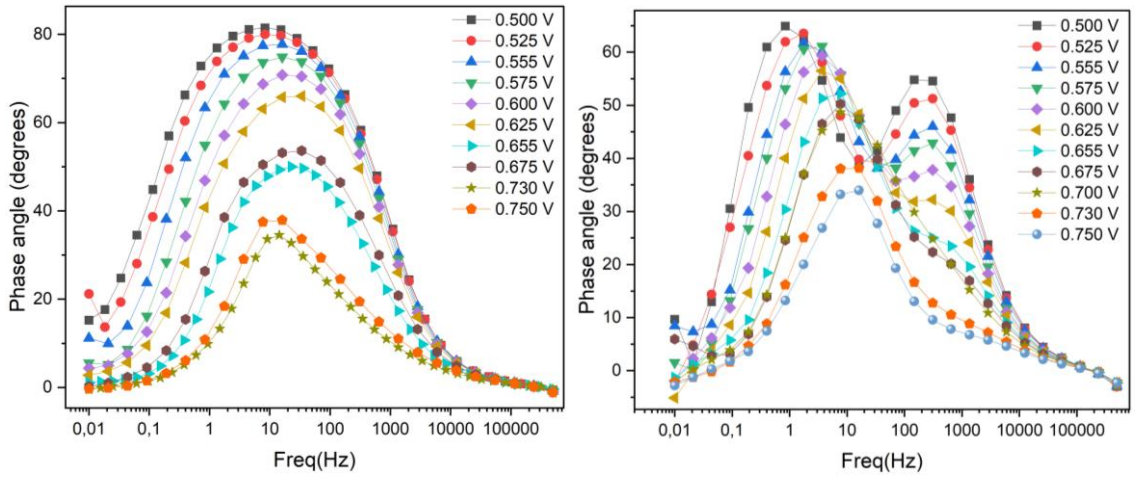


Figura A2.2. 1. Gráficos de Bode de las celdas solares en condiciones oscuras (izquierda) y bajo 1 sol de iluminación (derecha) con el par redox $Co(Phtpy)_2^{2+/3+}$ a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

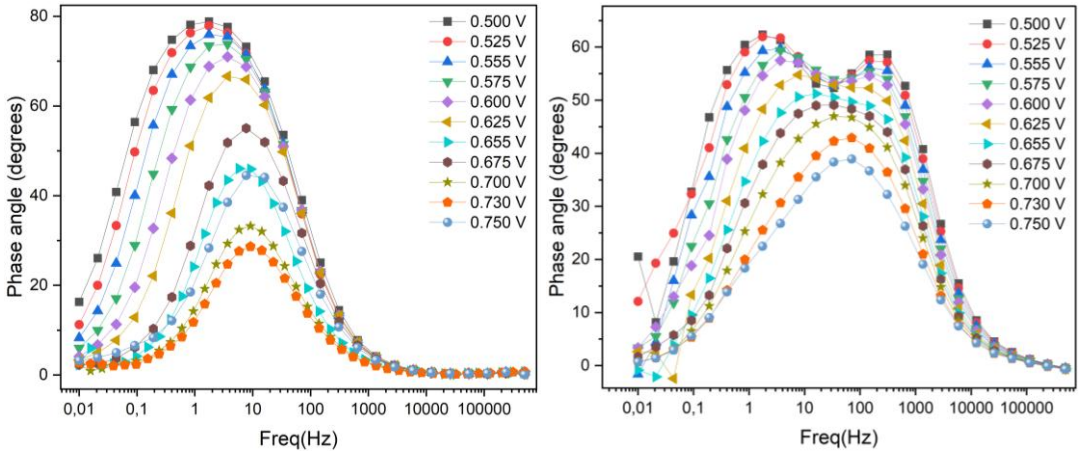


Figura A2.2. 2. Gráficos de Bode de las celdas solares en condiciones oscuras (izquierda) y bajo 1 sol de iluminación (derecha) con el par redox $Co(Phtpy\text{-}DE)_2^{2+/3+}$ a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

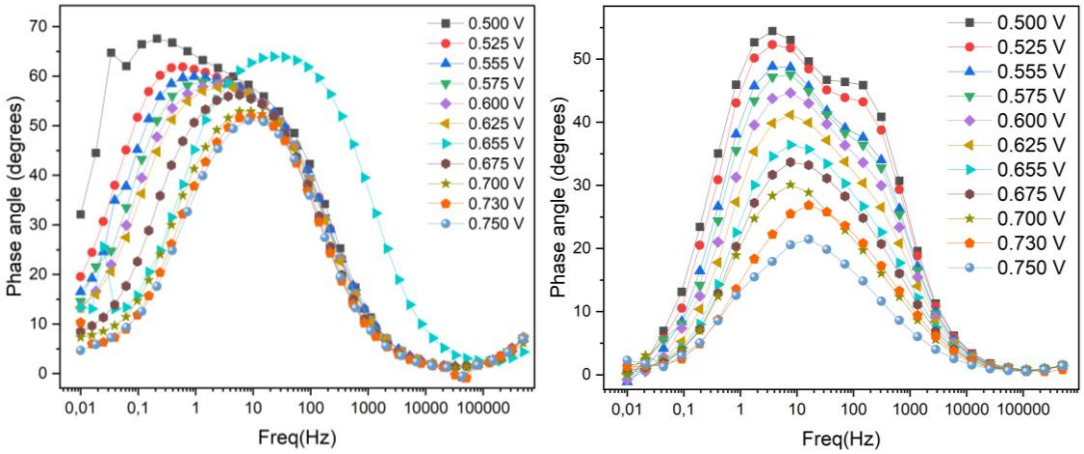


Figura A2.2. 3. Gráficos de Bode de las celdas solares en condiciones oscuras (izquierda) y bajo 1 sol de iluminación (derecha) con el par redox $Co(Phtpy\text{-}CE)_2^{2+/3+}$ a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

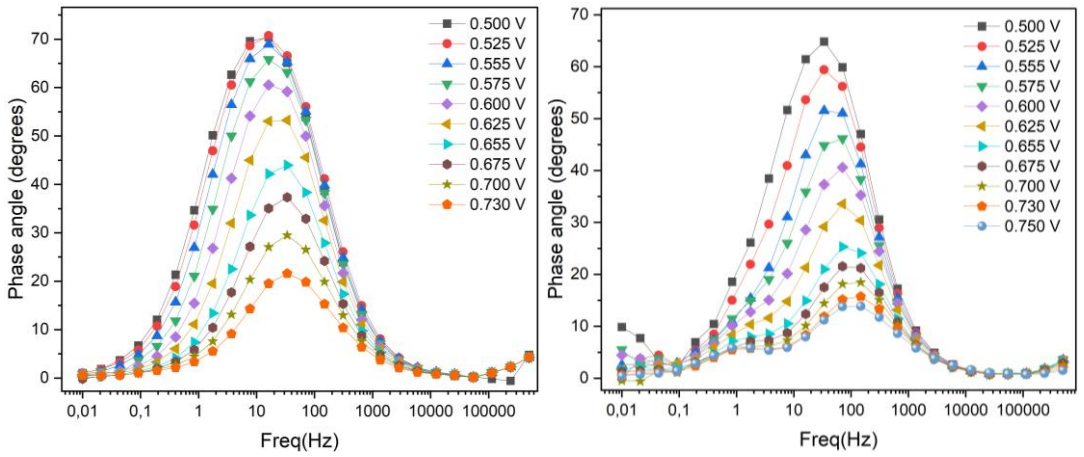


Figura A2.2. 4. Gráficos de Bode de las celdas solares en condiciones oscuras (izquierda) y bajo 1 sol de iluminación (derecha) con el par redox $Co(Bpy)_3^{2+/3+}$ a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

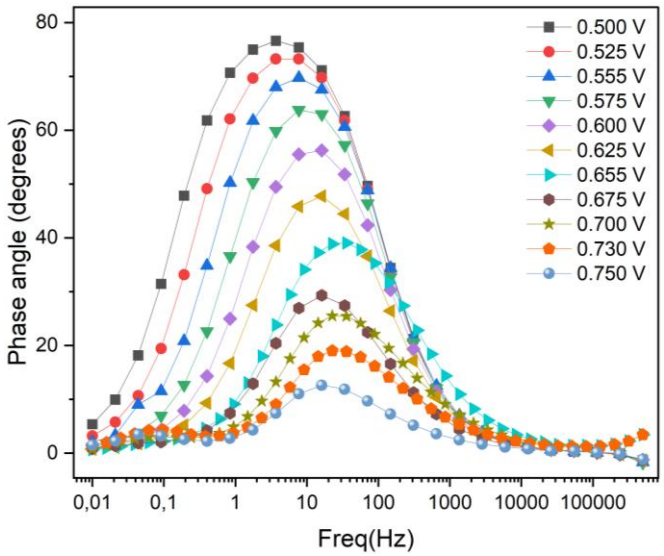


Figura A2.2. 5. Gráficos de Bode de las celdas solares en condiciones oscuras con el par redox de referencia a distintos potenciales para la determinación del tiempo de vida de electrón.

3. Espectros y resultados adicionales del capítulo 3

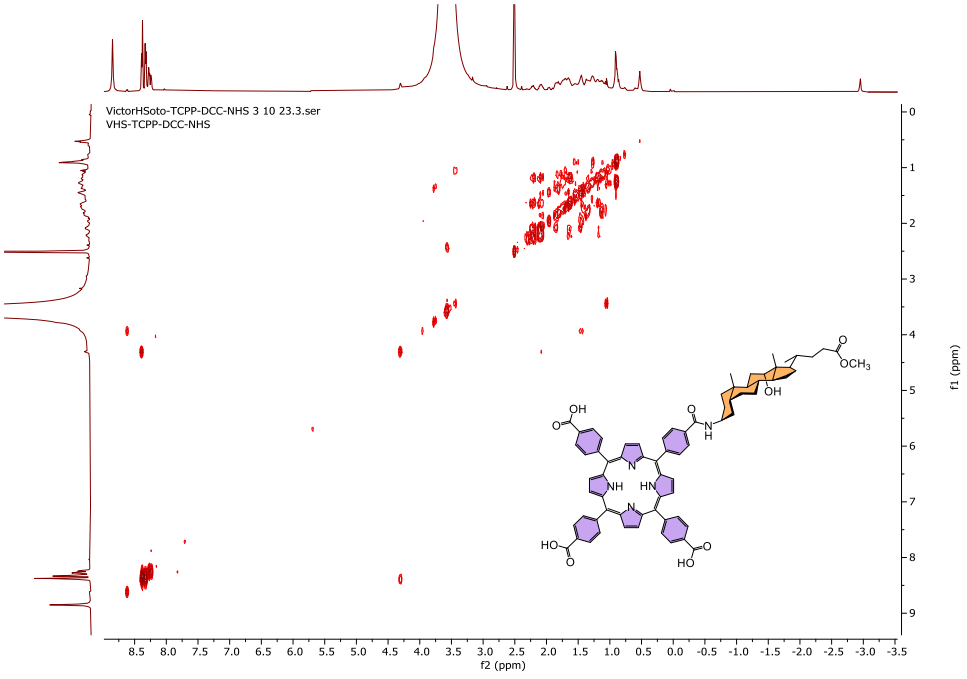


Figura A2.3. 1. Espectro de H,H´-COSY de TCPP-DE.

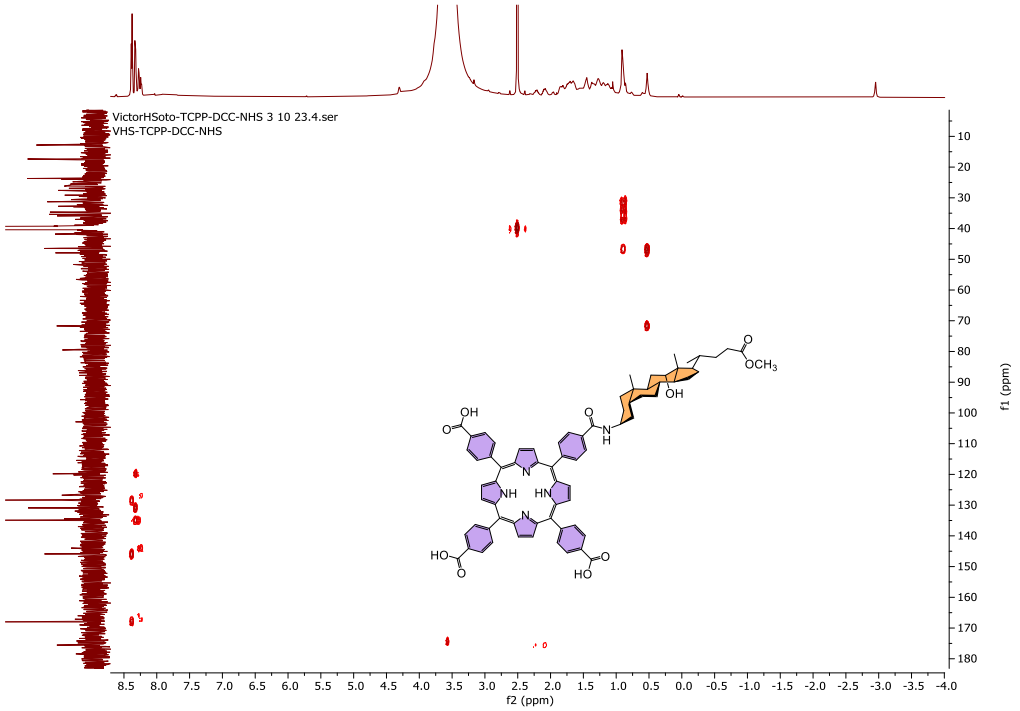


Figura A2.3. 2. Espectro de HMBC de TCPP-DE.

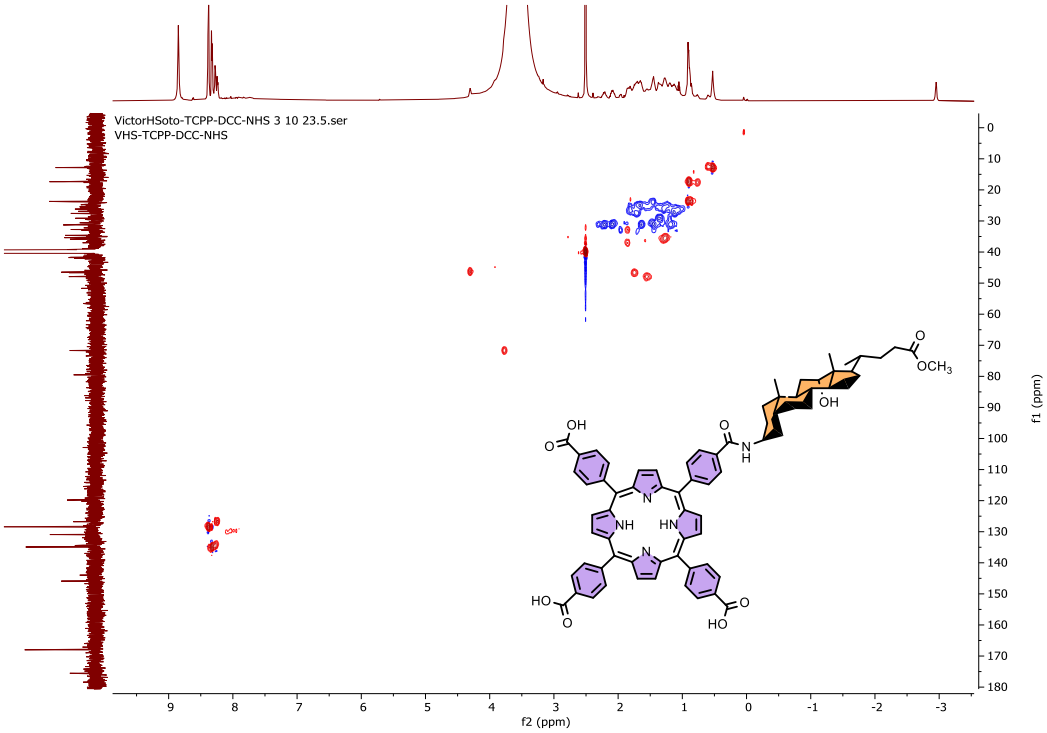


Figura A2.3. 3. Espectro de HSQC editado de TCPP-DE.

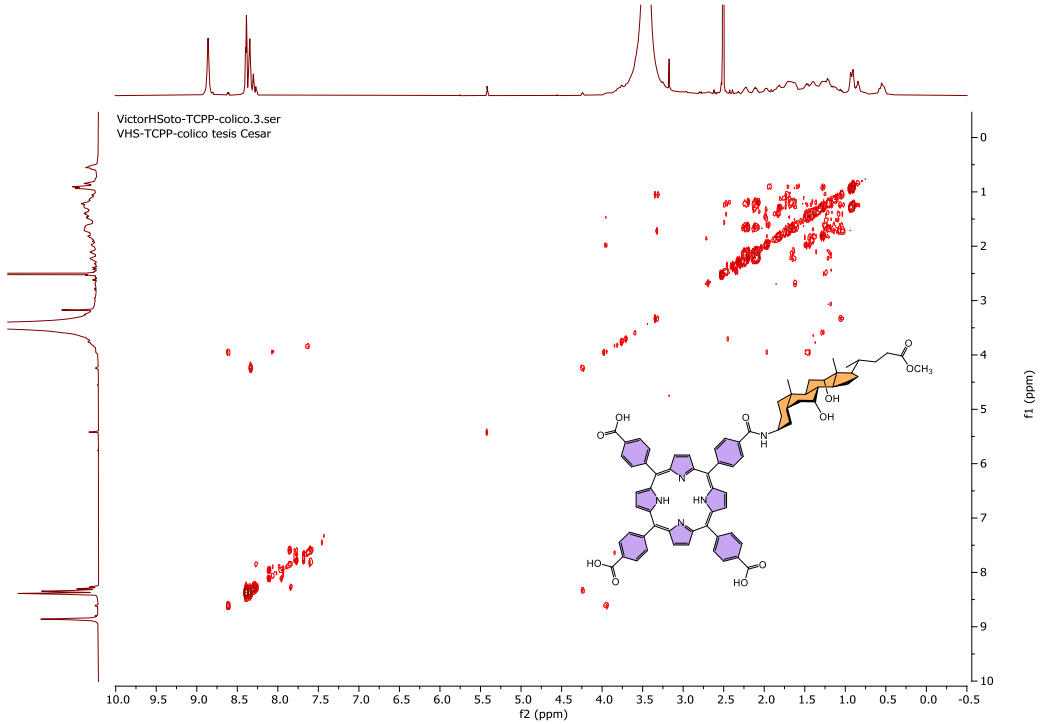


Figura A2.3. 4. Espectro de H,H´-COSY de TCPP-CE.

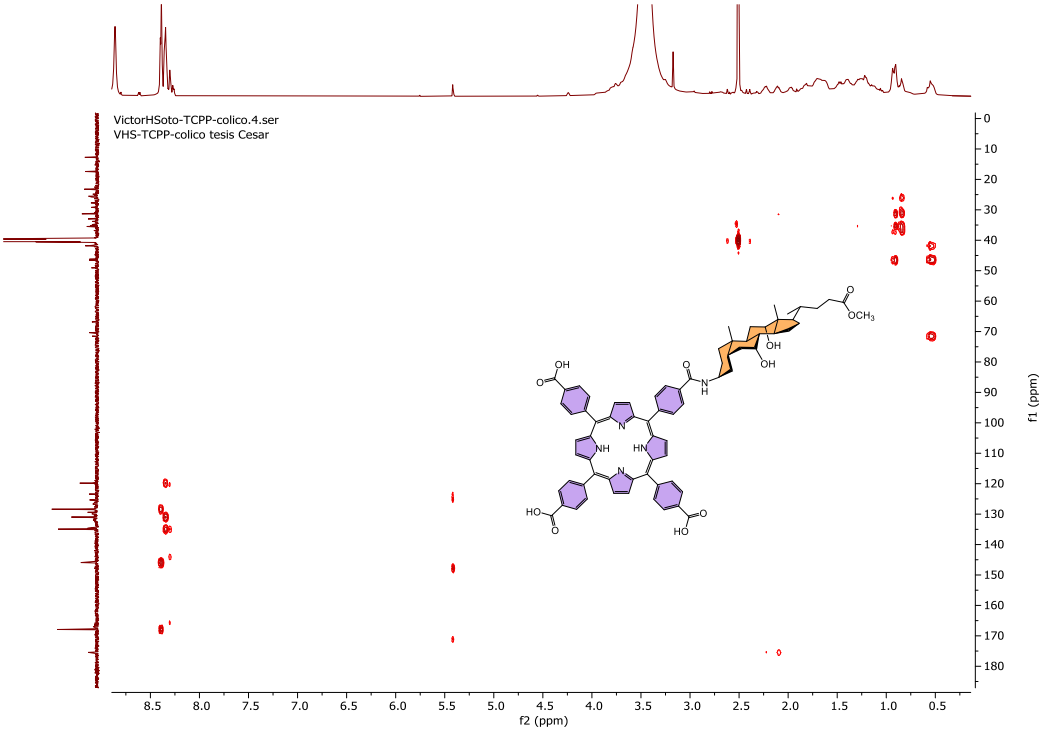


Figura A2.3. 5. Espectro de HMBC de TCPP-CE.

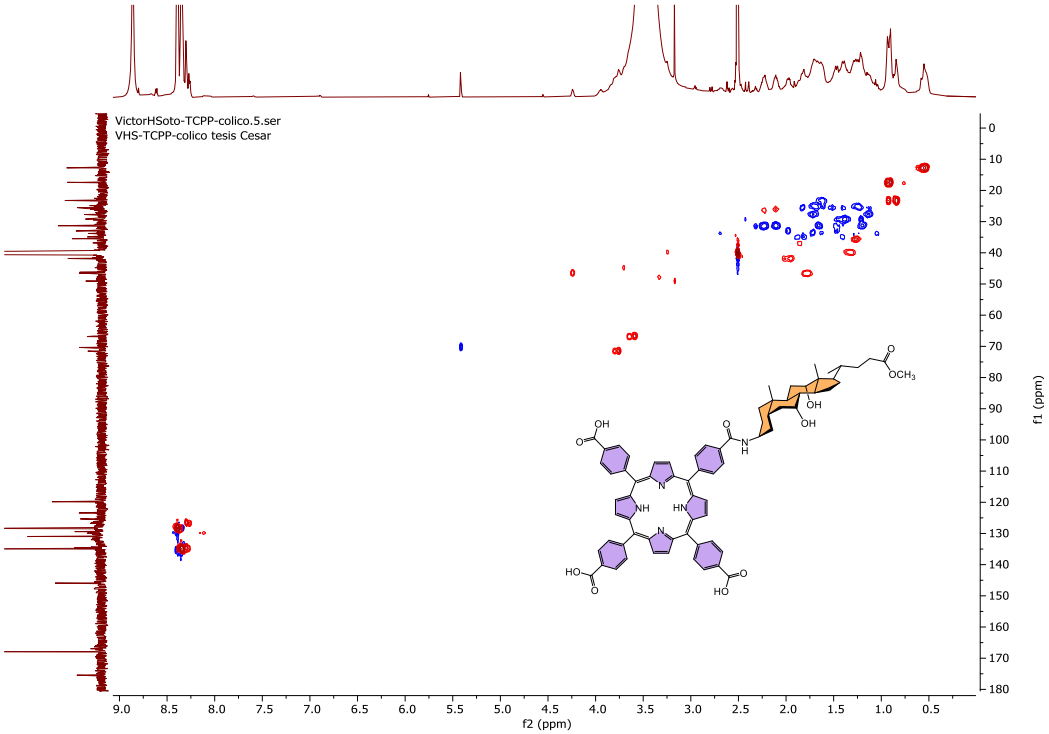


Figura A2.3. 6. Espectro de HSQC editado de TCPP-CE.

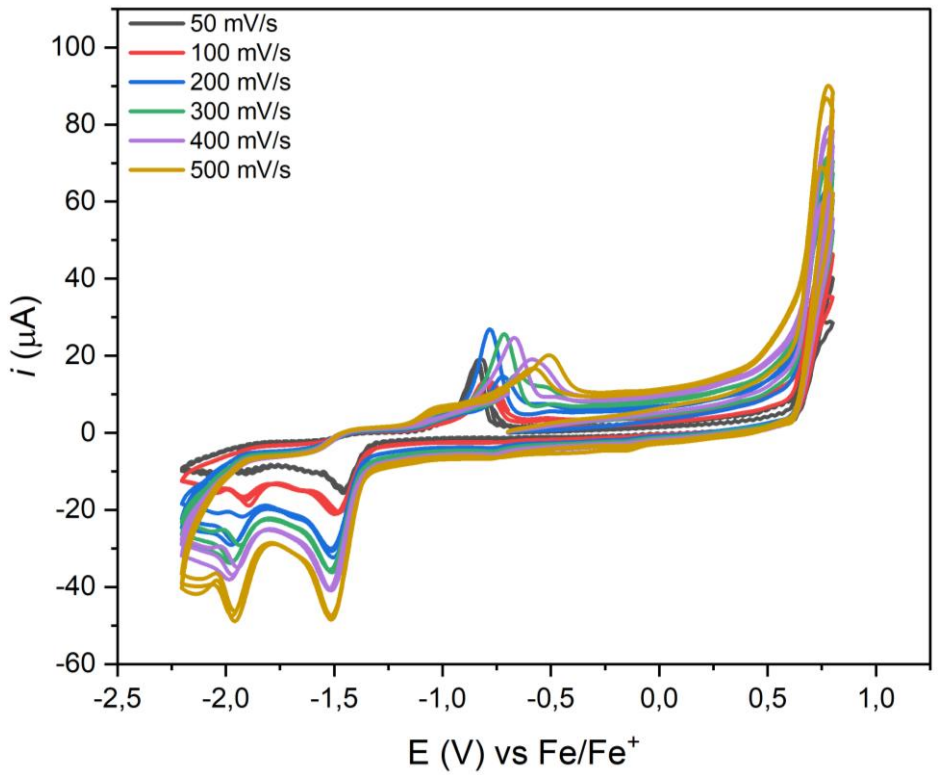


Figura A2.3. 7. Voltametrías cíclicas de TCPP a distintas velocidades de barrido.

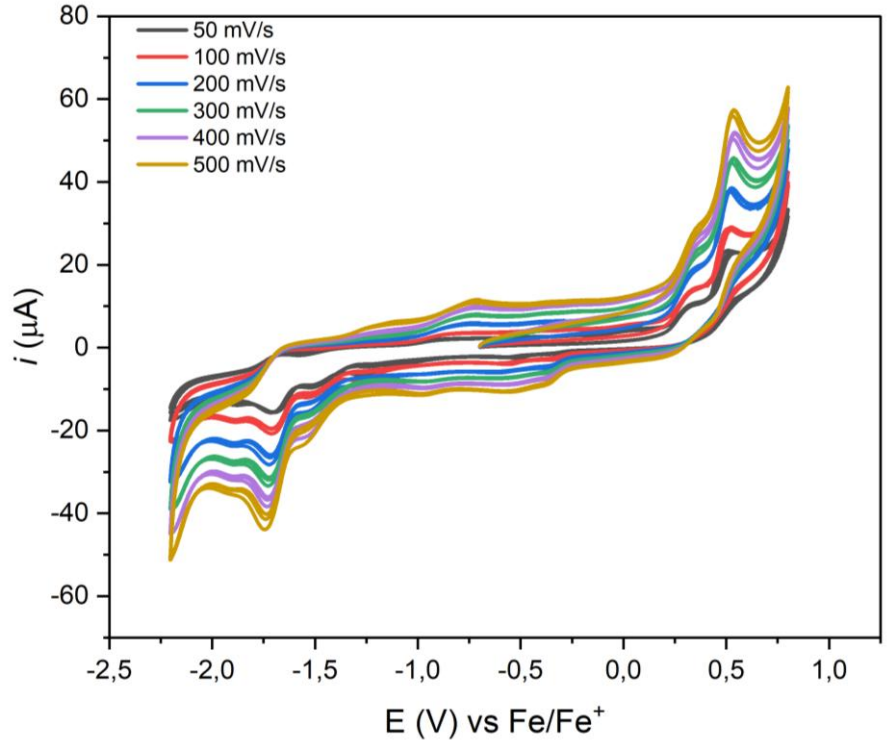


Figura A2.3. 8. Voltametrías cíclicas de TCPP-DE a distintas velocidades de barrido.

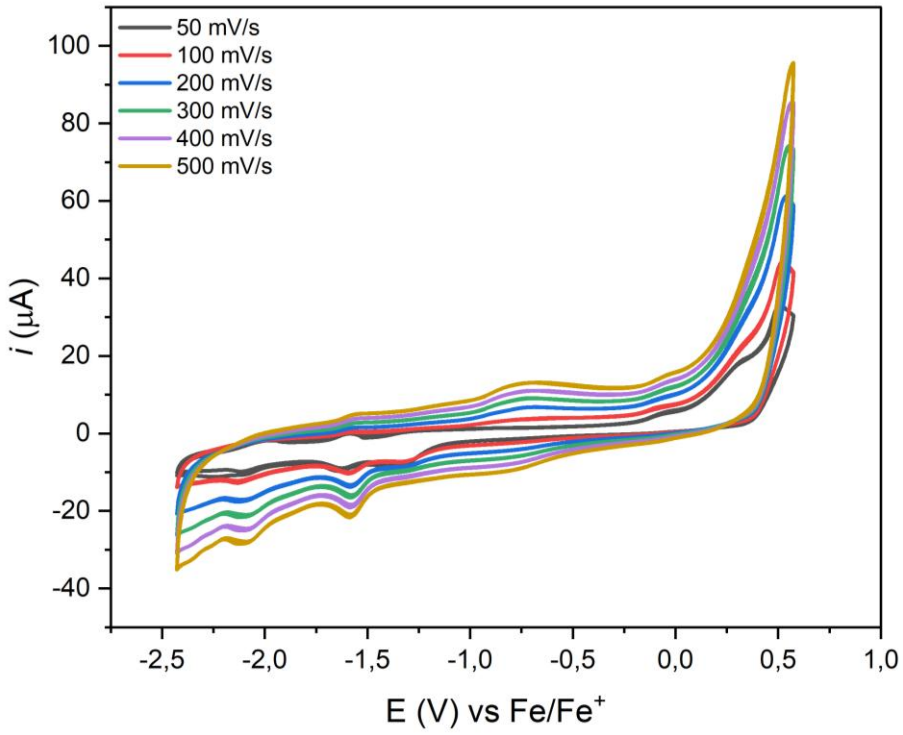


Figura A2.3. 9. Voltametrías cíclicas de TCPP-CE a distintas velocidades de barrido.

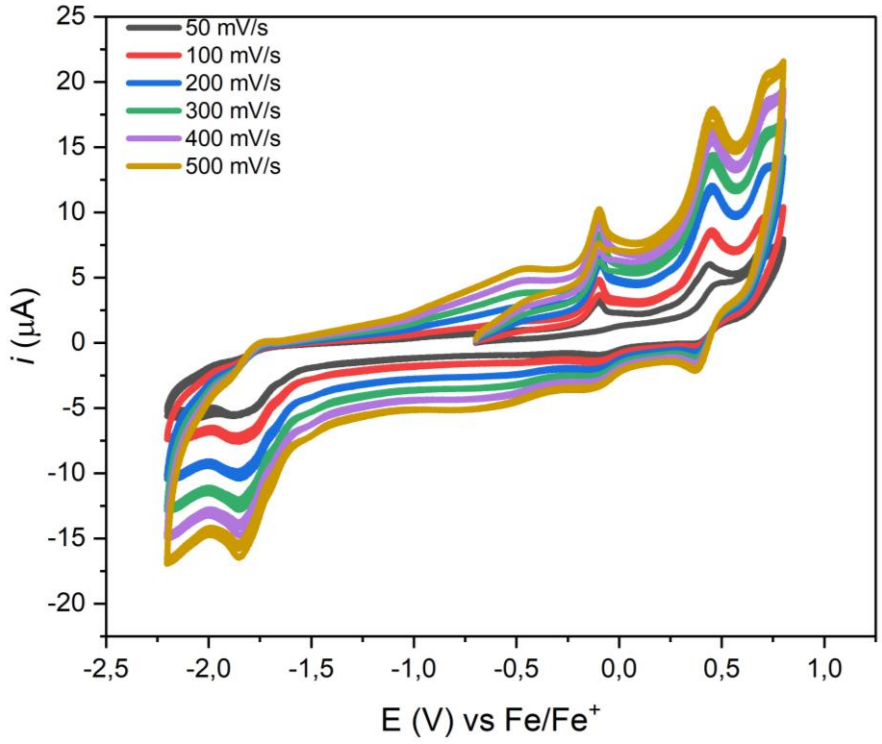


Figura A2.3. 10. Voltametrías cíclicas de ZnTCPP a distintas velocidades de barrido.

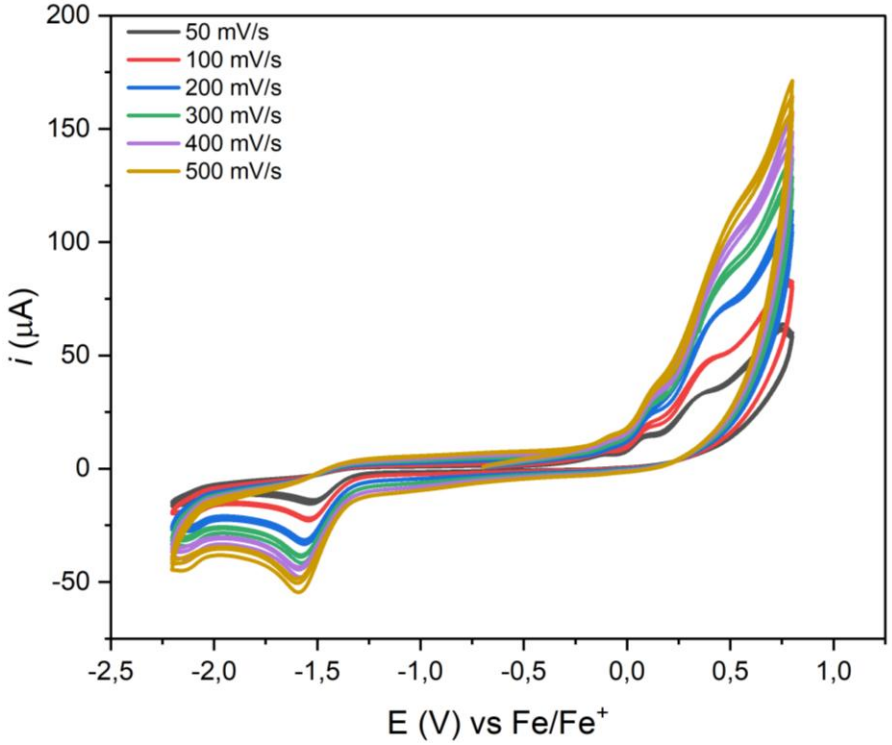


Figura A2.3. 11. Voltametrías cíclicas de ZnTCPP-DE a distintas velocidades de barrido.

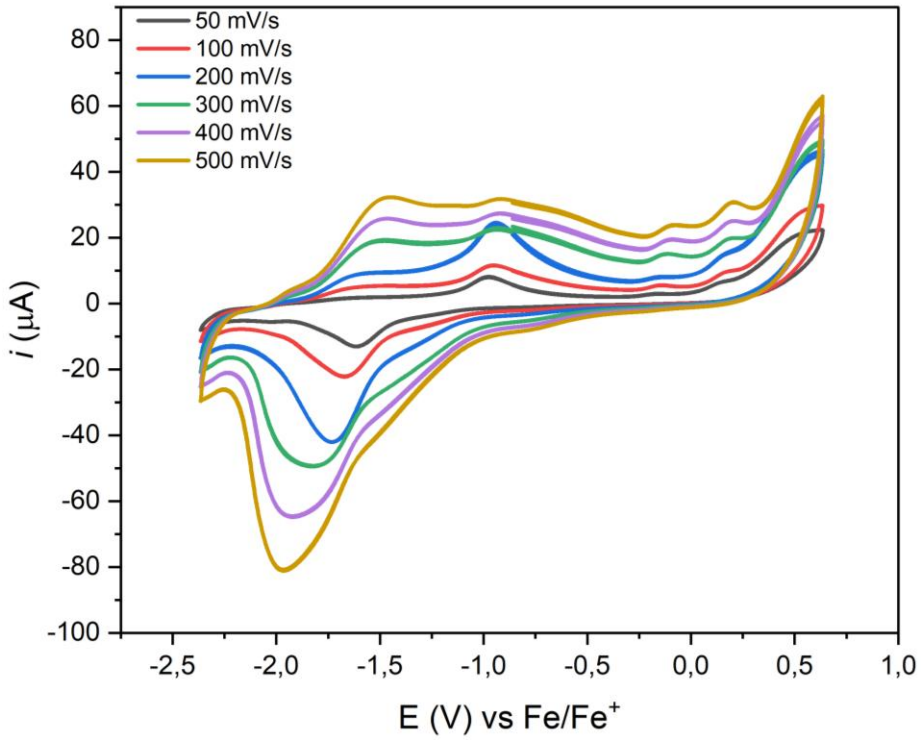


Figura A2.3. 12. Voltametrías cíclicas de ZnTCPP-CE a distintas velocidades de barrido.