



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICO BIOLÓGICAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS



**Estudio del efecto de derivados coordinados de matorina-paladio
como sensibilizantes en celdas solares de TiO_2**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestra en Ciencias Químicas

PRESENTA:

QFB. Elizabeth Renteria Pineda

DIRECTORES:

D. Q. Mario Armando Gómez Hurtado

D. C. Tzarara López Luke

Morelia, Michoacán

noviembre, 2021



La vida no es fácil para ninguno de nosotros. Debemos tener perseverancia y, sobre todo, confianza en nosotros mismos.

Debemos creer que estamos dotados para algo y que esto debe ser alcanzado.

Marie Curie



El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Química de Productos Naturales del Instituto de Investigaciones Químico Biológicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo bajo la dirección del Doctor en Química Mario Armando Gómez Hurtado y la Doctora en Ciencias Tzarara López Luke, con apoyo económico de la CIC-UMSNH y UCMEXUS - CONACyT Collaborative Grants.

Para la realización del proyecto se contó con el apoyo económico de la beca otorgada por el CONACYT con el número de becario 1000641. Y con el apoyo de la beca institucional otorgada por la UMSNH.



Dedicatoria

A mis padres Luciano Renteria Galarza y Elisea Pineda Delgado, por darme todo su apoyo incondicional tanto económico como emocionalmente, por cuidarme y aconsejarme siempre que lo necesito, sin ustedes no habría llegado tan lejos, los amo.

A mi hijo Luchito por ser mi motivación de seguir adelante, por los momentos de alegría, de emoción y por darme los mejores días de mi vida junto a él.

A mis hermanas Deysi, Thalia, Jessica y Keyla por ser siempre mis compañeras de toda la vida, de las locuras, tristezas, alegrías. Por darme su apoyo siempre que lo necesito y alentarme cada que sentía que ya no podía más, las adoro.



Agradecimientos

A Dios por permitirme estar en esta vida para realizar mis metas gracias a él y a mi esfuerzo.

A mis papás que siempre me dieron su apoyo incondicionalmente desde pequeña.

A mi gran amigo José Antonio Ferreira Sereno que me apoyó durante todo el proyecto, tanto en lo académico como en lo personal.

A Luis Donaldo Silva Castillo por apoyarme en lo que necesitaba hablando académicamente y emocionalmente, por motivarme y estar a mi lado a pesar de cualquier dificultad.

A Viri, Brenda, Yaz, Idalia y Liz por ser mis compañeras y amigas durante la carrera, aún en la vida. Como olvidar las risas, ocurrencias, pero sobre todo los consejos y el apoyo que me brindaron siempre.

A Erika y Chava por ser buenos amigos.

A Isabel, Uli, Dani, Diego, Arkis, Christian, Liz, Hazi, Zadi y a todos mis primos en general, que siempre están ahí para sacar una sonrisa y apoyar en lo que se necesite.

A mi tía María Enrique por siempre brindarme su apoyo tanto en las buenas como en las malas, por abrirme las puertas de su casa y darme buenos consejos cuando los necesitaba, al igual a mi tía Conchita porque también me abrió las puertas de su casa y me apoyó en todo lo que estaba a su alcance.

A cada uno de mis tíos tanto paternos como maternos que aportaron un granito de arena en mi vida y mi formación.

A mi abuelita Gaudencia porque ella es el pilar de la familia y siempre está ahí para mí apoyándome en todo lo que necesito. Te quiero mucho abue.

A mis abuelitos Amada y Ambrosio que siempre me han apoyado. Los quiero mucho.



Agradecimientos a mi formación

A la UMSNH

Al IIQB

Al IIMM

A CONACYT

Al Doctor Mario y la Doctora Gaby que me dieron la oportunidad de trabajar en su laboratorio y no me cabe la menor duda de que son unas grandes personas tanto en conocimiento como en su personalidad.

A la Doctora Tzarara López Luke por ser parte en la dirección de este proyecto, aparte de ser una gran persona que siempre brinda confianza y ser un gran apoyo en mi formación, he aprendido demasiadas cosas. Al proyecto 2019 UCMEXUS - CONACyT Collaborative Grants.

A mis compañeros de generación, Dani, Vianey, Dalia, Karen y Adri por tener su apoyo en cualquier duda que tenía y también por los buenos momentos que pasamos.

A mis compañeros del instituto de Investigaciones Químico-Biológicas, Héctor, Toño, Dona, Dani, Karen, Lireny, Mayra, Lupita, Edwin, Brenda, Inés, Sinúe, Fátima, Inés, Atziry, Andrea y Ángel.

A mis compañeros del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Omar, Emmanuel, Ociel, Ana Rosa, Maya, Anabel, Mine, Karla y Marcos.

A el Dr Antonio Jimenez y a Christopher Rosiles del IER -UNAM por su apoyo en la caracterización de la celda fotovoltaica.

A mi comité tutorial, la Doctora Rosy, el Doctor Luis Chacón, la Doctora Tzarara, la Doctora Gaby y el Doctor Mario por sus observaciones y aportaciones de mucha importancia en el proceso de este proyecto.



ÍNDICE

SÍMBOLOS, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	8
RESUMEN	9
ABSTRACT	10
INTRODUCCIÓN	11
ANTECEDENTES.....	11
JUSTIFICACIÓN	27
OBJETIVOS.....	27
PARTE EXPERIMENTAL.....	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFÍA	66



SÍMBOLOS, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

°C	Grados Celsius
δ	Desplazamiento químico
CSO	Celda solar orgánica
CSSC	Celda solar sensibilizada por colorante
d	Señal doble
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
EM	Espectrometría de masa
g	Gramos
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Señal múltiple
mL	Mililitro
mmol	Milimol
ppm	Partes por millón
PLP	Fosfato de piridoxal
PCE	Eficiencia de conversión de potencia
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN de ^{13}C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13
s	Señal simple
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
t	Señal triple
TMS	Tetrametilsilano



RESUMEN

Frente a la rápida depreciación de los recursos de combustibles fósiles y la creciente demanda de energía limpia, el ser humano se ha dedicado a explorar nuevas alternativas en la tecnología fotovoltaica. Actualmente, existe una amplia variedad de celdas solares, que utilizan diferentes tipos de materiales.

Con base en el tipo de material utilizado en la capa fotoactiva, las celdas solares se clasifican en primera, segunda y tercera generación, en esta última se encuentran las celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con tintes. En el presente trabajo, se sintetizaron celdas de tercera generación empleando acetato de maturina (**1**) y sus derivados **2-5** como agentes sensibilizantes. El compuesto **1** fue extraído de *Psacalium peltatum*, cuya derivatización química permitió la obtención de las respectivas semicarbazona **2** y tiosemicarbazona **3**. Posteriores reacciones de derivatización empleando Pd(II) como fuente metálica y los compuestos **2** y **3** como ligantes permitieron la obtención de los respectivos complejos de coordinación **4** y **5**. Este tipo de compuestos son importantes en celdas solares por ser sustentables y amigables con el medio ambiente, y no existen reportes de su aplicación en celdas solares.

La caracterización química y morfológica de estos derivados se llevó a cabo mediante técnicas físicas y espectroscópicas, e incluyeron RMN, IR, UV/Vis, EM y MEB. También fue posible determinar las propiedades sensibilizadoras de las celdas fotovoltaicas generadas, donde se alcanzó un incremento en dos órdenes de magnitud empleando a la tiosemicarbazona **3** como agente sensibilizante, con respecto a TiO_2 .

Palabras clave: *Psacalium peltatum*, acetato de maturina, semicarbazona, tiosemicarbazona, complejo de coordinación de Paladio, tinte sensibilizante, celda solar.



ABSTRACT

To face the obstacles related to fossil fuel depreciation and clean energy needs, explorations about new alternatives in photovoltaic technology have been boarded recently. Thus, a wide variety of solar cells from different materials are currently available.

Solar cells are classified into first, second and third generation according to material nature used for photoactive layer synthesis, being the latter dye-sensitized solar cells. In the present work, third generation cells were synthesized using TiO_2 and maturine acetate (**1**) and its derivatives **2-5** as sensitizing agents. Compound **1** was extracted from *Psacalium peltatum* whose chemical derivatization provided the respective semicarbazone **2** and thiosemicarbazone **3** derivatives. Further chemical reactions using Pd(II) as metal source and compounds **2** and **3** as ligands yielded the coordination complexes **4** and **5**, respectively. This type of compounds highlights in solar cell research due to sustainable and ecofriendly advantages. This is the first study about the usability of **1** and its derivatives **2-5** in third generation solar cells.

The chemical and morphological characterizations of all compounds were carried out by physical and spectroscopic data, including NMR, IR, UV / Vis, MS and SEM. Sensitizing properties of synthesized photovoltaic cells were also determined, where efficiency was increased in two magnitude order when thiosemicarbazone **3** was used as the sensitizing agent, with respect to TiO_2 cells.

Key words: *Psacalium peltatum*, maturine acetate, semicarbazone, thiosemicarbazone, Palladium coordination complex, sensitizing dye, solar cell.



INTRODUCCIÓN

La energía hace funcionar el mundo: la industria, transporte, calefacción y el uso de aparatos eléctricos y electrónicos en general, son posibles gracias a la energía. Actualmente, puede producirse la energía necesaria para estas actividades, no obstante, existen problemas energéticos globales derivados, principalmente, por el abuso de las fuentes no renovables y segundo, irónicamente, por su escasez, hablando específicamente del petróleo. Por lo anterior, existen alternativas sustentables que buscan mitigar e incluso sustituir las fuentes energéticas fósiles, como la energía eólica, hidráulica y solar (Moro, 2018).

La energía solar es aquella que proviene de la radiación electromagnética del Sol. Se trata de un tipo de energía sustentable, ya que el Sol lleva 5 mil millones de años emitiendo radiación solar y se calcula que todavía no ha llegado al 50% de su existencia. Existen dispositivos para esta fuente que están inspirados en las plantas, por ejemplo, el *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) generó celdas solares a base de clorofila y zinc (González, 2009).

A partir de estos conceptos recientes, relacionados con la aplicabilidad de recursos naturales sustentables para la obtención de energías limpias, en el presente proyecto se plantea evaluar la potencial aplicación de complejos de coordinación a partir de ligantes naturales como sensibilizadores de celdas fotovoltaicas.

ANTECEDENTES

Frente a la rápida depreciación de los recursos de combustibles fósiles y la creciente demanda de energía limpia, el ser humano se ha dedicado a explorar nuevas alternativas en la tecnología fotovoltaica. Actualmente, existe una amplia variedad de celdas solares, que utilizan diferentes tipos de materiales, y en el futuro habrá una cantidad aún mayor (Sharma *et al.*, 2015).

Se ha hecho un compilado por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable NREL, *por sus siglas en inglés*, de las celdas más eficientes del mundo y su aparición por



año en el mundo, véase **Figura 1**. El récord mundial para cada tecnología se destaca a lo largo del borde derecho de esta figura en una bandera que contiene la eficiencia y el símbolo de la tecnología. La compañía o grupo que fabricó el dispositivo para cada registro más reciente está en negrita en la trama (NREL, 2020).

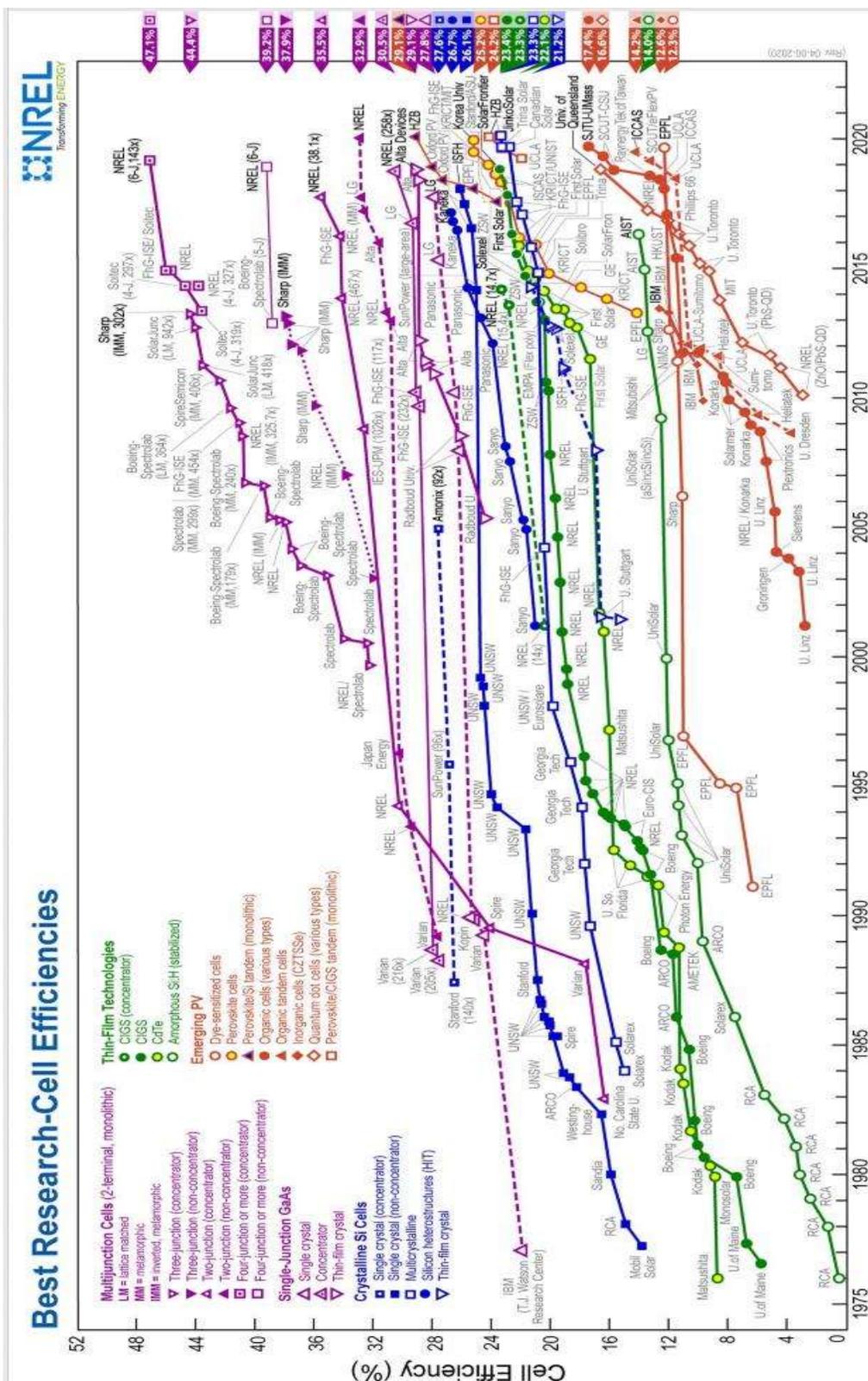


Figura 1. Gráfica de porcentajes de eficiencias de conversión confirmadas más altas para las celdas (celdas multifuncionales, celdas de arseniuro de galio de unión simple, celdas

de silicio cristalino, tecnologías de película fina, energía fotovoltaica emergente) de investigación para una variedad de tecnologías fotovoltaicas, trazadas desde 1976 hasta el presente por NREL.

Estas celdas solares mostradas en la **Figura 1** están clasificadas en tres generaciones en función del tipo de material utilizado en la capa fotoactiva. Como se muestra en la **Figura 2**, existen celdas solares de primera, segunda y tercera generación. De primera generación se encuentran las de silicio monocristalinas y policristalinas, las celdas de segunda generación son las de silicio amorfo y de películas delgadas de CdTe y las de tercera generación son las más recientes, por ejemplo, las celdas basadas en películas de perovskita de materiales organo/metálicas y las celdas sensibilizadas con tintes (Sharma *et al*; 2015).

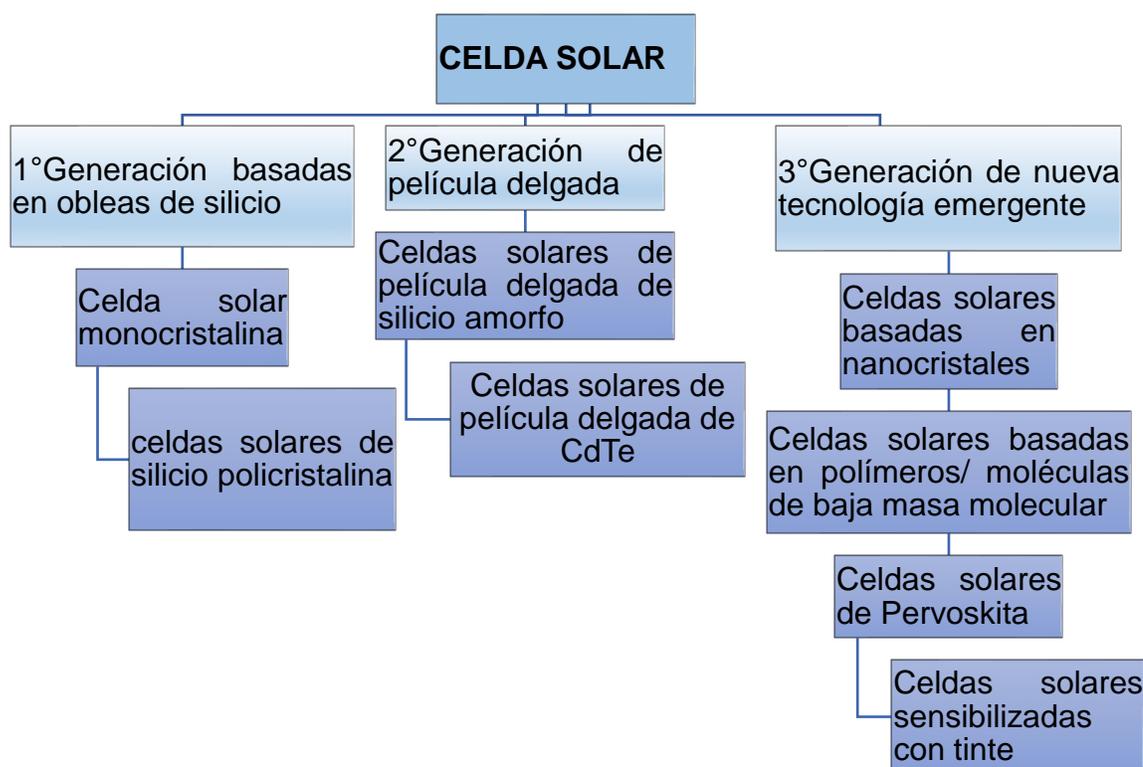


Figura 2. Clasificación de las celdas solares en función del material empleado en la capa activa.

Celda Solar

Las celdas solares son dispositivos que convierten energía solar en electricidad, ya sea directamente vía el efecto fotovoltaico, o indirectamente mediante la previa conversión de energía solar a calor o a energía química. La forma más común de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia del fotovoltaje o del potencial entre las capas. Este voltaje es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo de modo de producir trabajo útil (Carbó *et al.*, 2012).

Una parte de la celda solar se construye con un material semiconductor, que es rico en electrones (carga negativa, semiconductor del tipo N), y otra parte se hace con un material semiconductor que es deficiente en electrones (con carga positiva o huecos en sus átomos, semiconductor tipo P). Al unirlos y llegar luz, los fotones de la luz ceden su energía a los electrones del semiconductor N moviéndose estos desde la parte N a la P por el circuito eléctrico externo a la celda, generando una corriente eléctrica (**Figura 3**) (Monroy, 2010).

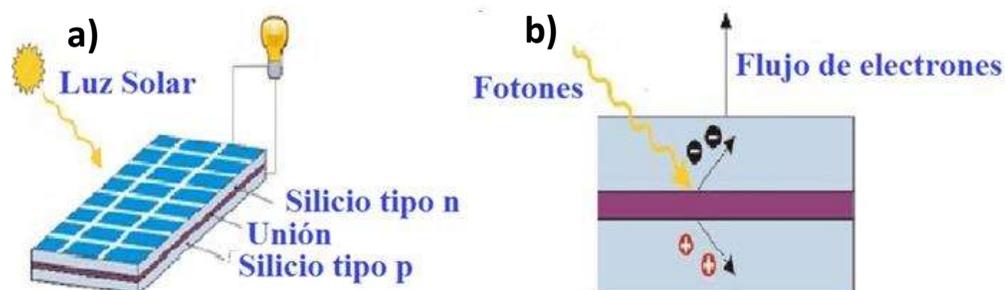


Figura 3. Partes y funcionamiento de una celda solar de silicio. Al acumularse electrones en la lámina N se crea una diferencia de potencial o tensión respecto a la P y si se unen las dos láminas (N y P) mediante dos cables conductores (**a**), unidos éstos a su vez a una carga o elemento que consume electricidad, se crea una corriente eléctrica continua que fluye desde el polo negativo al positivo (**b**). Modificado de Monroy 2010.

Celdas monocristalinas de silicio

Las celdas de silicio monocristalinas de primera generación están hechas de grandes cristales de silicón son las celdas solares más comunes en el mercado,



además la eficiencia de este tipo de celdas ha mejorado considerablemente con el tiempo. La mayor ventaja de las celdas monocristalinas es su alta eficiencia, aproximadamente 25%. También son las que ofrecen mejor rendimiento en días nublados o días con baja luz. También es verdad que son las celdas más costosas del mercado (aunque en términos monetarios, la inversión es costeable). La diferencia con las policristalinas, también celdas muy conocidas y un poco más baratas que las monocristalinas, es que están fabricadas de muchos pequeños cristales de silicio y, no como las monocristalinas cuya estructura es, en analogía como si cortaran una oblea de un cristal grande, resultando ser menos eficientes, debido a que se componen de muchas piezas pequeñas. Por su parte, las amorfas, se hacen de una película delgada que es equivalente a la utilización de silicio fundido que se ha extendido sobre una gran placa y aunque son las más baratas de producir, también son las menos eficientes. No son celdas que se encuentran comúnmente en el mercado, generalmente se utilizan para aparatos muy pequeños que requieren una mínima cantidad de energía (Matsumoto, 2010).

Celdas orgánicas

Las celdas solares orgánicas están clasificadas dentro de la tercera generación (**Figura 2**). Estos dispositivos se construyen mediante la deposición de películas delgadas, típicamente 100 nm, a partir de materiales semiconductores orgánicos, que tienen implícita la ventaja de la relativa facilidad de síntesis y de ser estructuras modificables químicamente, así como, modulación de la brecha energética óptica, excelente flexibilidad mecánica y bajos costos y facilidad de fabricación; todas ellas características atractivas de las moléculas orgánicas. Este tipo de dispositivos fotovoltaicos han demostrado eficiencias de conversión de energía de alrededor del 14% en celdas de unión única (Zhang *et al*; 2018), un 13% en celdas de heterounión en masa (Zhao *et al*; 2017), y hasta un 17% en celdas solares en tándem (Meng *et al*; 2018).

Las celdas fotovoltaicas orgánicas están estructuradas por películas delgadas soportadas en un sustrato rígido o flexible; el semiconductor, donador/aceptor (D/A) de electrones, se ubica en medio de un electrodo inferior y superior (ánodo/cátodo).



La generación de fotocorriente en una celda solar orgánica (CSO) (**Figura 4**), se produce a través de una serie de procesos ópticos y electrónicos que ocurren en la capa fotoactiva para producir energía eléctrica directamente mediante el efecto fotovoltaico en donde, los materiales D/A están fuertemente relacionados en el desempeño de la celda solar (Wesley *et al*; 2014). El proceso de fotocorriente básicamente implica:

1. Absorción óptica de la luz solar y generación del excitón. Los fotones de la radiación solar entran en el dispositivo y son absorbidos por la molécula promoviendo la transición de un electrón del orbital molecular ocupado de más baja energía (HOMO) al orbital vacío de menor energía (LUMO) del material orgánico. Después de esta transición, ocurre una redistribución de las distancias de enlace; físicamente se explica el proceso global con la formación de un estado excitado denominado excitón el cual está constituido por las dos cargas electrón/hueco enlazadas coulombicamente en la estructura, siendo esta un híbrido entre la estructura aromática típica del estado electrónico basal y la quinoide que es la del estado excitado. Normalmente el excitón se genera en el material electrón donador.
2. Migración de excitones a la interfaz donador-aceptor (D/A). El excitón migra adentro de la capa activa hasta la interfase con el aceptor. Las longitudes de difusión del excitón en materiales orgánicos se encuentran típicamente en el orden de 10 a 20 nm.
3. Disociación de excitones en portadores de cargas libres (electrones y huecos). El campo eléctrico interno generado por la presencia de los dos materiales D/A permite el excitón se disocie en los portadores de carga libres.
4. Transporte y recolección de carga en los electrodos. Las cargas entonces se transportan hacia los electrodos, son recolectados y conducidas al circuito externo para producir energía.

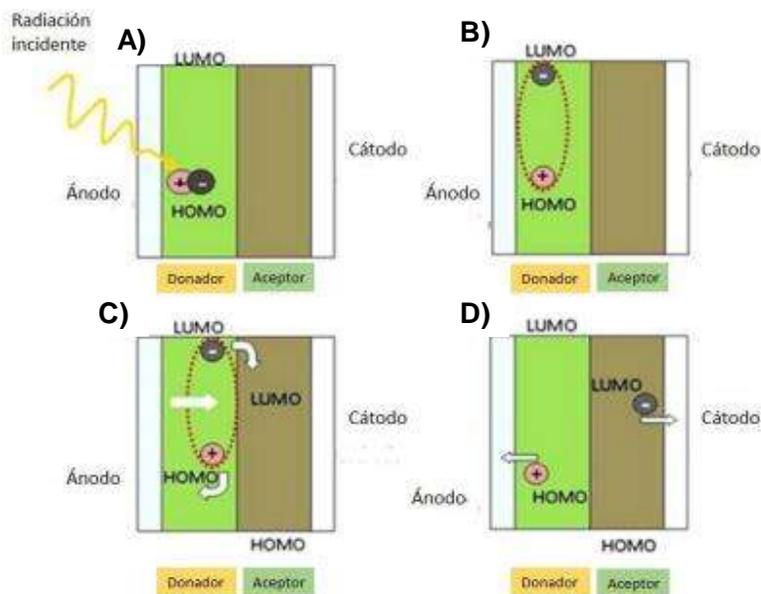


Figura 4. Generación de fotocorrientes en una celda solar orgánica. Absorción óptica de la luz solar y generación del excitón (A). Migración de excitones a la interfaz donador-aceptor (D/A) (B). Disociación de excitones en portadores de cargas libres (electrones y huecos) (C). Transporte y recolección de carga en los electrodos (D). Tomado de Wesley *et al.*, 2014.

Una serie de investigaciones han explorado el papel de metales pesados en el mecanismo y la eficiencia de la generación de carga en células solares orgánicas. La mayor parte de este trabajo se ha centrado en los polímeros, con funcionalidad de acetiluro de platino, por ejemplo, (—AR—C≡C—PtL₂—C≡C—). Varios estudios recientes exploraron las propiedades fotofísicas de complejos ciclometalados. En particular, estudiaron el motivo de platino ciclometalado dentro de un esqueleto de polímero que contiene tiofeno y fluoreno favoreciendo absorciones cercanas a los 900 nm y un band gap de 1.4 eV (Goswami, 2017).

Las moléculas orgánicas semiconductoras proporcionan una vía económica para fabricar celdas solares a gran escala y, por lo tanto, un gran número de los trabajos de investigación en todo el mundo se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales orgánicos D/A de electrones, las cuales incluyen moléculas pequeñas y polímeros para la construcción de dispositivos fotovoltaicos, en donde un aspecto



fundamental es el diseño y síntesis de moléculas de baja masa molecular (Yılmaz *et al.*, 2017).

Celda solar tipo Graetzel

La celda solar Graetzel también llamada célula de pigmento fotosensible, es un tipo de tecnología solar que convierte la radiación del sol en energía eléctrica. Es un invento del premio Nobel de Tecnología 2010, Michael Graetzel, creado en 1988 como propuesta alternativa para la fabricación de cámaras para captar energía con materiales de bajo costo y manufactura sencilla. Su estructura se compone de dos electrodos planos; uno simple que suele ser vidrio eléctricamente conductivo y otro de nanocristales de dióxido de titanio, además de un colorante impregnado en el electrodo compuesto (Bolaños *et al.*; 2017).

El principio básico por el que la celda solar Graetzel funciona es el siguiente: cuando la radiación del sol pasa por el electrodo simple, el colorante absorbe la energía en fotones y traspasa un electrón al otro electrodo. En este momento el colorante se oxida, pero vuelve a su estado original recuperando el electrón perdido mediante el primer electrodo de vidrio. Este proceso en cadena que es el que da origen a energía eléctrica también se le llama fotosíntesis artificial, pues se pueden utilizar colorantes naturales encontrados en fresas y moras, que contienen pigmentos púrpura o rojo, conocidos como antocianinas. La gran ventaja de las celdas solares de pigmento fotosensible, es que son mucho más económicas y accesibles que las fotovoltaicas pues sus materiales son comunes y prácticamente se pueden conseguir en cualquier hogar. Por ejemplo, el electrodo simple no es más que un vidrio eléctricamente conductivo, mientras que el dióxido de titanio existe en materiales como la pintura y la pasta dental (Kumar *et al.*, 2015).

Celdas solares de TiO₂ con colorantes de plantas

En esencia las celdas de TiO₂ sensibilizado cuentan con cuatro elementos principales:

- Un fotoelectrodo (llamado también electrodo de trabajo),
- Un material absorbente de energía (sensibilizador),

- Un mediador redox, y
- Un contra electrodo.

El mecanismo de funcionamiento de las CSSC (Celdas solares sensibilizadas por colorantes) (**Figura 5**) es la absorción de luz por el colorante. Cuando el colorante absorbe la luz del sol, un electrón es excitado desde el nivel del orbital molecular ocupado de mayor energía al nivel del orbital molecular desocupado de menor energía. Un punto importante a considerar es la posición relativa entre estos orbitales del colorante y las bandas de energía del semiconductor, para asegurar la transferencia electrónica (Gratzel, 2009).

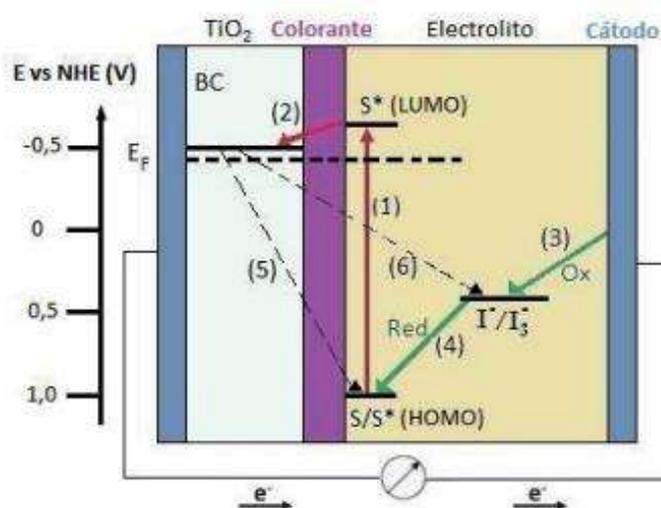


Figura 5. Esquema del funcionamiento de una CSSC. Los procesos que tienen lugar son: excitación (1), inyección (2), reducción del electrolito (3), regeneración del colorante (4).

Durante el ciclo pueden producirse pérdidas debido a transferencia de electrones 5 y 6.

Tomado de Gratzel, 2009.

En particular, las bases de Schiff y sus complejos metálicos han sido descritos como materiales sensibilizadores en celdas solares sensibilizadas con colorantes. También hay reportes de moléculas de bases de Schiff en celdas solares híbridas, sin embargo, en las CSO no existe un amplio reporte de moléculas pequeñas basadas en bases de Schiff tomando en cuenta la simetría molecular para ser aplicadas como capa fotoactiva (Nasr-Esfahan *et al*; 2014).



Sánchez y colaboradores (2014) reportaron la preparación de un polímero con unidades de bases de Schiff y trifetilamina. El cual presentó alta estabilidad térmica, un amplio espectro de emisión entre 310 y 550 nm y una banda prohibida de 2.6 eV, esto permitió considerar su aplicación como material electrón donador en celdas solares orgánicas (Sánchez, *et al*; 2014). La facilidad de síntesis de las bases de Schiff también fue reportada por Petrus y colaboradores (2014), ellos sintetizaron dos moléculas pequeñas π -conjugadas con bases de Schiff, para la fabricación de celdas solares orgánicas, sin la necesidad de etapas de purificación posteriores, ambas moléculas pequeñas mostraron eficiencias en torno al 1.2% con características donadoras de electrones (Petrus, *et al*; 2014). Al mismo tiempo Moussalem (2014) reportó la síntesis de una molécula pequeña basada en unidades de benzodifurano y bitiofeno conectadas por uniones azometinas, con un E_g de 2.1 eV en solución. Fue evaluada como donador de electrones en celdas solares de hetero unión de bicapa básica modificando los espesores de la película depositada, proporcionando un PCE (Eficiencia de conversión de potencia) entre 0.41–1.18% (Moussalem, *et al*; 2014).

Base de Schiff

Una base de Schiff (o azometino), nombrado así en honor a Hugo Schiff, es un grupo funcional que tiene la fórmula general $R_1R_2C=N-R_3$, donde R_3 es un grupo arilo o alquilo lo que hace que la base de Schiff sea una imina estable. Una base de Schiff derivada de una anilina, donde R_3 es un fenilo o fenilo sustituido, puede ser denominado anil (**Figura 6**) (Pahontu, 2017).

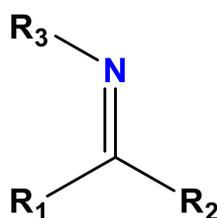


Figura 6. Estructura general de una base de Schiff.

Las semicarbazonas (**Figura 7**) son un grupo de iminas ($R_1R_2C=N-R_3$), las cuales se preparan a partir de compuestos carbonílicos (aldehídos $R-CHO$ y cetonas $R-$

CO-R') e hidroclouros de semicarbazida (CH₆ClN₃O). Estas se utilizan generalmente en pruebas de identificación para grupos funcionales de tipo carbonílico.

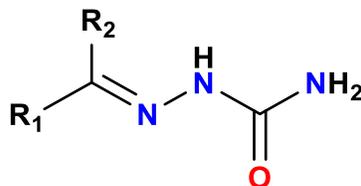


Figura 7. Estructura general de una semicarbazona.

Otro tipo de compuestos que también son estudiados por su semejanza estructural son los derivados de tiosemicarbazonas (**Figura 8**) que a diferencia de las semicarbazonas poseen un azufre en lugar del oxígeno y son compuestos derivados de tiosemicarbazida (Klayman *et al.*, 1979). En conjunto, estos compuestos son de interés en la química de coordinación por ser ligantes donadores de electrones para metales de transición, ya que se sabe que metales como el Pd(II) puede quelarse con átomos de oxígeno con facilidad si se involucran en la reacción átomos que formen enlaces más fuertes con el metal, como nitrógeno o azufre (Balboa, 2007).

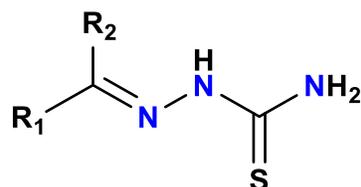


Figura 8. Estructura general de las tiosemicarbazonas.

Una de las características importantes de las tiosemicarbazonas es la existencia de una tautomería tienol-tiona (**Figura 9**), por lo cual dan lugar a una deslocalización electrónica a lo largo de la cadena, lo que favorece la versatilidad de productos de coordinación.

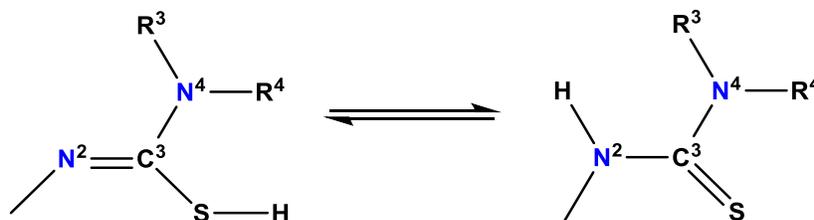


Figura 9. Tautomerismo tienol-tiona.

Si los átomos R^3 o R^4 son hidrógenos, además de la presencia de las formas tautómeras tienol (I) y tiona (II), también puede ser posible la formación de otra forma tienol (III) en sus formas iónicas III_a y III_b esto es atribuible a la deslocalización de carga por toda la molécula (**Figura 10**).

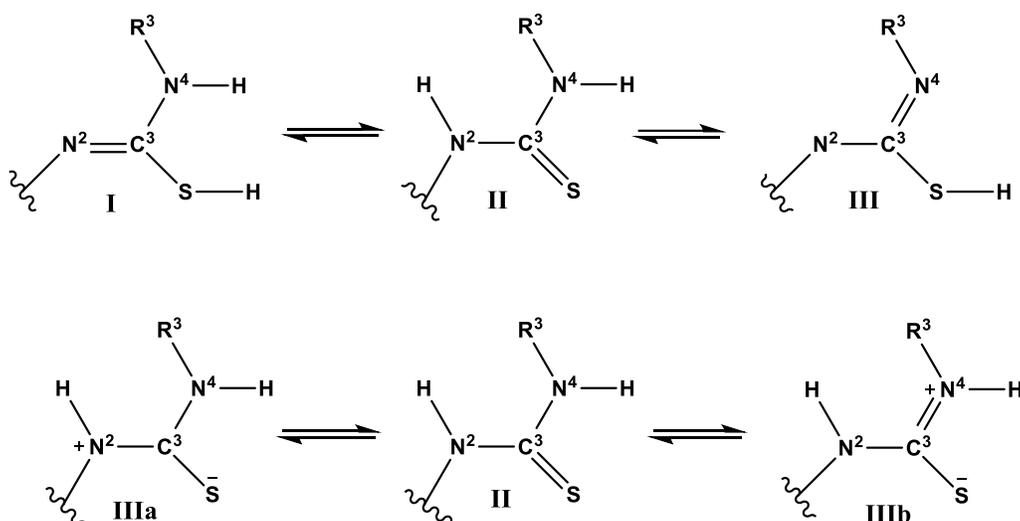


Figura 10. Tautomería tienol-tiona por formas resonantes en las tiosemicarbonas.

Una molécula orgánica de origen natural con la posibilidad de generar bases de Schiff es el acetato de maturina (**1**) (**Figura 12**), uno de los metabolitos secundarios mayoritarios que se obtiene de las raíces de *Psacalium peltatum* (**Figura 11**), este compuesto es un sesquiterpeno, debido a que está constituido por 15 átomos de carbono y proviene de la ruta del isopentenil difosfato y del dimetilalil difosfato. Fue aislado por primera vez de la especie africana *Senecio pterophorus* (Bohlmann *et al.*, 1977).



Figura 11. Fotografía de la planta y raíz de *Psacalium peltatum*.

Los productos naturales en química de coordinación se usan como nuevas estrategias de síntesis en nuestro grupo de trabajo, ya que los complejos de coordinación tienen ventajas evidentes atribuidas a su estabilidad, así como a sus propiedades fisicoquímicas. La Química de Coordinación es considerada uno de los campos poco explorados de la Química Inorgánica, cuyo auge está emergiendo dada la capacidad de los iones metálicos para coordinar e intercambiar ligandos, así como de oxidarse y reducirse fácilmente, dando paso a nuevas aplicaciones que cubran las necesidades actuales del hombre (Basolo, 2016).

Lo anterior puede justificarse fácilmente al observar a esta clase de compuestos participando en funciones vitales de los organismos, como en la fotosíntesis y el transporte de oxígeno a las células animales (Padhye *et al.*, 2005), así como en el uso de complejos de coordinación en diversas reacciones químicas de interés industrial; por ejemplo, la polimerización del etileno, que hace posible la fabricación de miles de artículos de polietileno que son de uso común. También los compuestos metálicos juegan un papel importante en otros avances tecnológicos, ya que las propiedades ópticas y electrónicas de los complejos de lantánidos y actínidos han permitido, entre otras cosas, el desarrollo de dispositivos táctiles (Crabtree *et al.*, 1997).

Como alternativa novedosa, varios estudios demuestran que la complejidad estructural de los terpenos y su uso como ligantes en química de coordinación permiten obtener mejoras en el potencial de la aplicación, comparadas con los respectivos compuestos orgánicos. También puede mejorarse mediante

derivatizaciones estratégicas que favorezcan enlaces de coordinación (Afrasiabi *et al.*, 2005).

En trabajos previos se han coordinado diterpenos a zinc(II) y rutenio(II); así como sesquiterpenos a paladio(II) partiendo del acetato de maturina (**1**) (**Figura 12**) (Nava., 2016; Vidal., 2017; Renteria., 2019), un sesquiterpeno que está constituido por un anillo de furano, un metoxilo en la posición C-9, un acetato en C-13 y un aldehído en la posición C-6 (Juárez *et al.*, 2013). Esta última función, se ha aprovechado en nuestro grupo de trabajo para preparar bases de Schiff.

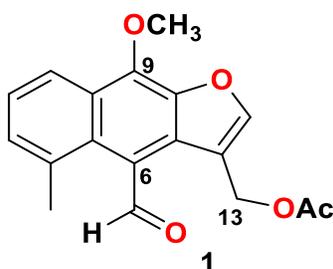


Figura 12. Estructura del acetato de maturina (**1**).

La susceptibilidad de acetato de maturina (**1**) para generar bases de Schiff ha sido demostrada con la obtención de la semicarbazona **2** y la tiosemicarbazona **3** (**Figura 13**) del acetato de maturina.

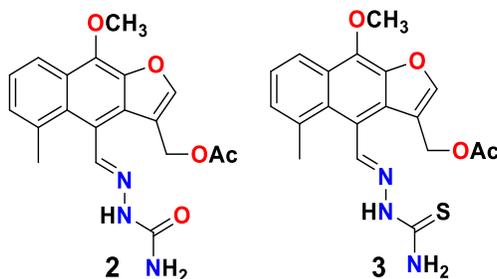


Figura 13. Estructura de semicarbazona **2** y tiosemicarbazona **3**.

Dichos compuestos fueron evaluados en estudios de reactividad coordinante frente a PdCl₂, permitiendo la obtención de los complejos neutros novedosos **6** y **7** (**Figura 14**) (Vidal, 2017).

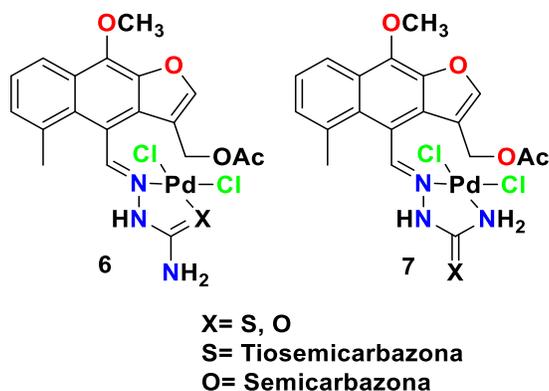


Figura 14. Complejos de semicarbazona y tiosemicarbazona del acetato de matorina.

De igual manera se sabe que el uso de diferentes sales metálicas de paladio puede favorecer la formación de complejos metálicos diferentes en propiedades, geometrías y composición, un ejemplo de esto es el complejo obtenido a partir de benzoquinolina y acetato de paladio **8**, el cual es un complejo bimetálico donde ambos centros metálicos presentan geometría cuadrada, unidos a través de dos grupos acetato coordinados de manera bidentado puente (**Figura 15**) (Powers, 2009).

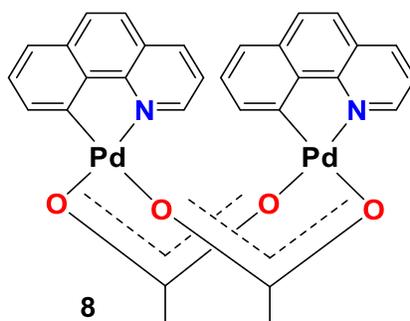


Figura 15. Complejo bimetálico de paladio.

Existen referencias bibliográficas que describen a complejos de coordinación que contienen paladio, zinc, platino, entre otros, y que funcionan como sensibilizantes en celdas solares. A la fecha, no hay reportes de este tipo de estudios empleando complejos de coordinación con productos naturales como ligantes, por lo que en este trabajo se obtuvieron complejos con cloruro de paladio a partir de bases de Schiff a base de acetato de matorina (**1**) para evaluarlos como fotosensibilizadores de celdas fotovoltaicas con el fin de contribuir con el medio ambiente.



JUSTIFICACIÓN:

En los últimos años se han descrito una importante cantidad de compuestos de coordinación empleando bases de Schiff como ligantes, obteniendo así complejos metálicos con interesantes propiedades biológicas, catalíticas y/o luminiscentes.

A la fecha, no existen reportes en donde son implementados terpenos derivatizados y coordinados a metales para su incorporación en celdas solares de valor agregado por ser sustentables y amigables con el medio ambiente. Por lo que surge el interés de probar dichos complejos como sensibilizantes en celdas fotovoltaicas.

OBJETIVOS:

Objetivo general

Sintetizar complejos de coordinación empleando derivados de acetato de matorina (1) para evaluar su potencial como sensibilizantes en celdas solares de TiO_2 .

Objetivos específicos

- Aislar y purificar el acetato de matorina (1) a partir de la raíz de *Psacalium peltatum*.
- Preparar la semicarbazona 2 y tiosemicarbazona 3 del acetato de matorina.
- Preparar complejos de coordinación empleando a 2 y 3 como ligantes y cloruro de paladio(II) como fuente metálica.
- Validar las metodologías establecidas en la síntesis de complejos de coordinación.
- Caracterizar la estructura molecular de los compuestos obtenidos.
- Evaluar el potencial de los compuestos obtenidos como sensibilizantes de luz visible en celdas fotovoltaicas de titania.
- Evaluar corriente voltaje (I-V) y Factor de Forma (FF) obtenida de una celda formada de titania sensibilizada con los diferentes complejos.



- Calcular la eficiencia de las celdas solares de titania sensibilizada con los complejos.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los complejos

Generalidades

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Scientific, y no están corregidos. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se midieron en un equipo Varian Mercury plus 400 utilizando a 400 y 100 MHz, respectivamente empleando $\text{DMSO-}d_6$ y CDCl_3 como disolvente. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm con respecto al tetrametilsilano (TMS) empleado como referencia interna. Los archivos de salida (FID) fueron procesados en el programa MestRenova. Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Nicolet iS10, empleando la técnica de ATR. Los datos se expresan en números de onda ($\nu \text{ cm}^{-1}$) para los máximos principales de absorción. Las absorbancias se midieron en un equipo Thermo Fisher SCIENTIFIC modelo GENESYS 10S UV-Vis. Las micrografías de los compuestos se obtuvieron del Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL FEGSEM 7600F. La espectrometría de masa se midió en un equipo JEOL The AccuTOF: JMS-T100LC, Modo de ionización: DART⁺ y FAB⁺. Para la caracterización de las curvas J-V se utilizaron dos equipos: un simulador solar SLB 150A de la marca ScienceTech equipado con una lámpara de Xenon de arco corto UXL-150S0 y un filtro de masa de aire AM 1.5 y un potencióstato/galvanostato marca Autolab PGSTAT302N encargado de hacer la medición a una PC con Nova instalado.

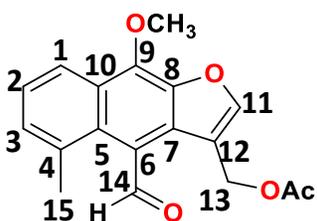
Material Vegetal

La especie *Psacalium peltatum*, se colectó en el km 207 de la carretera federal No. 15 México-Morelia. La especie vegetal se secó a la sombra a temperatura ambiente y posteriormente se separó en sus distintas partes.

Obtención de extractos

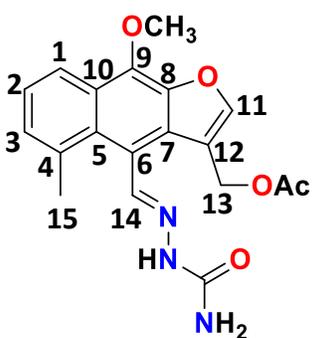
La raíz seca y molida (1.295 kg) se extrajo mediante reflujo en 3 L de hexanos por 5 h, posteriormente, se llevó a evaporación del disolvente a presión reducida en rotavapor, este proceso se realizó por triplicado, obteniéndose 22.9 g (1.76 %) de extracto.

Acetato de maturina (1)



Cristales en forma de aguja de color amarillo, P.M.= 312.32 g/mol; punto de fusión: 76-78 °C. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ ppm: 10.99 (1H, s, H-14), 8.36 (1H, s, H-11), 8.19 (1H, *m*, H-1), 7.46 (1H, s, H-3) 7.44 (1H, *m*, H-2) 5.14 (2H, *d*, H-13 $J = 0.72$ Hz) 4.37 (3H, s, OMe) 3.36 (3H, s, H-15), 2.05 (3H, s, OAc); RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ ppm: 195.2 (C-14), 170.1 (OAc), 150.1 (C-12), 141.2 (C-8), 141.2 (C-9), 133.5 (C-5), 129.8 (C-2), 129.1 (C-4), 128.4 (C-7), 124.9 (C-3), 124.6 (C-10), 122.4 (C-6), 120.5 (C-1), 115.6 (C-11), 61.2 (OMe), 57.7 (C-13), 25.9 (C-15), 20.7 (OAc). IR (ν , cm^{-1}): (C-H) 3120 y 2958 cm^{-1} , (C=O) 1719 y 1672. Masa FAB (+): $[\text{M}]^+$ en 312 m/z . UV/Vis (nm): 300-450 (Bohlmann *et al.*, 1977, Vilchis *et al.*, 2013).

Semicarbazona del acetato de maturina (2)

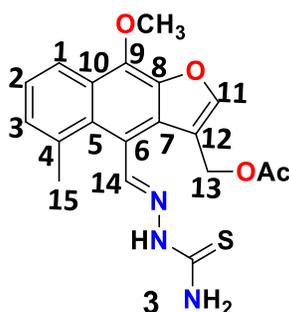


Se emplearon 0.2 g (0.6404 mmol) de acetato de maturina (1) disueltos en 7 mL de MeOH, se adicionaron 0.0714 g de clorhidrato de semicarbazida (0.6401 mmol) y 0.0525 g de acetato de sodio (0.6399 mmol). La mezcla se dejó en agitación y reflujo constante por 2.5 h. Transcurrido este tiempo se atemperó la reacción obteniendo un precipitado, el cual se lavó con diclorometano y metanol obteniéndose un sólido de color beige en un 80% (0.1892 g) de rendimiento. Punto de descomposición: de 220-225 °C. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ ppm: 10.36 (1H, s, H-14), 8.72 (1H, s, NH), 8.25 (1H, s, H-11), 8.17 (1H, *d*, $J = 8.2$ Hz, H-1), 7.39 (1H, *m*, H-2), 7.34 (1H, *m*, H-3), 6.23 (2H, s, NH_2), 5.06 (2H, s, H-13), 4.27 (3H, s,



OMe), 2.69 (3H, s, H-15), 2.07 (3H, s, OAc); RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 170.1 (OAc), 156.6 (C-14), 148.1 (C-12), 141.7 (C=O), 140.8 (C-8), 138.6 (C-9), 134.1 (C-5), 129.5 (C-4), 128.7 (C-2), 128.4 (C-7), 125.3 (C-10), 124.5 (C-3), 120.3 (C-1), 119.1 (C-6), 116.4 (C-11), 61.1 (OMe), 57.4 (C-13), 26.4 (C-15), 20.7 (OAc). IR (ν , cm^{-1}): (NH) 3444 y 3413, (C=O) 1740 y 1697, (C=N) 1603. Masa DART (+): [M+1] en 370 m/z . UV/Vis (nm): 300-420.

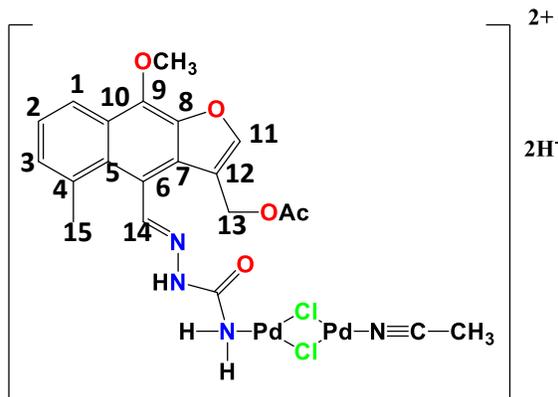
Tiosemicarbazona del acetato de maturina (3)



Se colocaron 0.2 g (0.6404 mmol) de acetato de maturina (1), 0.0583 g de tiosemicarbazida (0.6397 mmol) en un matraz balón y se adicionaron 6 gotas de ácido acético glacial, la mezcla fue disuelta en 7 mL de MeOH y sometida a reflujo y agitación durante 3 h. Transcurrido dicho tiempo se dejó atemperar formándose un precipitado el cual se lavó

con metanol y diclorometano obteniéndose un sólido amarillo en un 82% (0.2028 g) de rendimiento. Punto de fusión: 225-228 °C. RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 11.57 (1H, s, H-14), 9.01 (1H, s, NH), 8.27 (1H, s, H-11), 8.17 (1H, *dd*, $J_o=8.3$ Hz, $J_m=1.1$ Hz, H-1) 8.08 (1H, s, NH $_2$), 7.69 (1H, s, NH $_2$), 7.39 (1H, *m*, H-2), 7.35 (1H, *m*, H-3), 5.05 (2H, s, H-13), 4.28 (3H, s, OMe), 2.68 (3H, s, H-15), 2.07 (3H, s, OAc); RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 178.1 (OAc), 170.0 (C-14), 148.4 (C-12), 144.4 (C=S), 141.6 (C-8), 138.9 (C-9), 134.0 (C-5), 129.4 (C-4), 128.9 (C-2), 128.4 (C-7), 125.3 (C-10), 124.6 (C-3), 120.4 (C-1), 118.2 (C-6), 116.3 (C-11), 61.1 (OMe), 57.4 (C-13), 26.5 (C-15), 20.6 (OAc). IR (ν , cm^{-1}): (NH) 3451 y 3311, (C=O) 1713, (C=S) 1624, (C=N) 1606. UV/Vis (nm): 300-440.

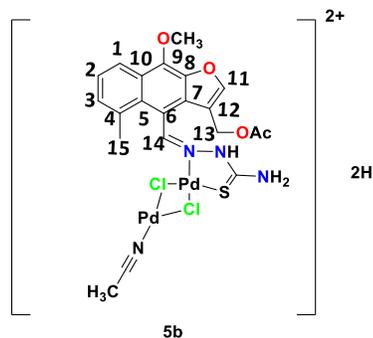
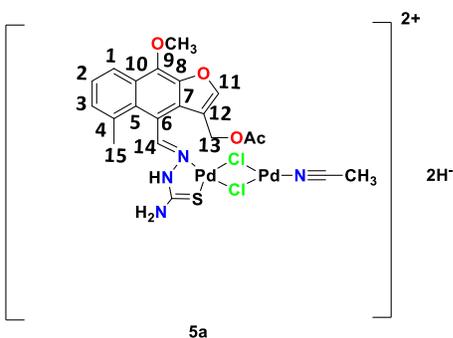
Complejo de semicarbazona- PdCl₂ (4)



Se pesaron 0.0480 g (0.2706 mmol) de PdCl₂, se suspendieron en 5 mL de CH₃CN y se dejó en agitación y reflujo por 30 min. Posteriormente se adicionó 0.1 g (0.2270 mmol) de semicarbazona del acetato de matorina (1), la reacción se dejó en agitación a reflujo por 5 h, obteniendo un precipitado rojo ladrillo, el

disolvente se evaporó y el residuo se lavó con CH₂Cl₂ y metanol. El sólido rojo ladrillo fue obtenido en un 75% (0.1409) de rendimiento, con un punto de fusión de 223–226 °C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 10.36 (1H, s, H-14), 8.72 (1H, s, NH), 8.25 (1H, s, H-11), 8.18 (1H, *d*, *J*= 7.92 Hz, H-1), 7.39 (1H, *m*, H-3), 7.34 (1H, *m*, H-2), 6.23 (2H, s, NH₂), 5.05 (2H, s, H-13), 4.27 (3H, s, OMe), 2.68 (3H, s, H-15), 2.06 (3H, s, OAc); RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 170.1 (OAc), 156.6 (C-14), 148.2 (C-12), 141.6 (C=O), 140.8 (C-8), 138.5 (C-9), 134.2 (C-5), 129.4 (C-4), 128.7 (C-2), 128.4 (C-7), 125.3 (C-10), 124.5 (C-3), 120.3 (C-1), 119.1 (C-6), 116.4 (C-11), 61.1 (OMe), 57.4 (C-13), 26.4 (C-15), 20.7 (OAc). IR (ν, cm⁻¹): (NH) 3444 y 3412, (C=O) 1739 y 1696, (C=N) 1603. Masa FAB (+): [M]⁺ de 696 *m/z*, [M-OAc]⁺ en 638 *m/z*. UV/Vis (nm): 300-620.

Complejos de Tiosemicarbazona- PdCl₂ (5)



Se pesaron 0.0460 g (0.2594 mmol) de PdCl₂, se suspendieron en 5 mL de CH₃CN y se dejó en agitación y reflujo por 30 min. Posteriormente se adicionó 0.1 g (0.2596 mmol) de

tiosemicarbazona del acetato de matorina (1), la reacción se dejó en agitación a

reflujo por 5 h, obteniendo un precipitado rojo ladrillo, el disolvente se evaporó y el residuo se lavó con CH_2Cl_2 y metanol. El sólido rojo ladrillo fue obtenido en un 76% de rendimiento (0.1401 g), con un punto de descomposición de 258-261°C. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 12.54 (1H, s, H-14), 9.55 (1H, s, H-14), 9.06 (1H, s, H-11), 8.31 (1H, s, NH), 8.43 (1H, d, $J=6.52$ Hz, H-1), 7.42 (1H, s, NH_2), 8.22 (1H, d, $J=7.72$ Hz, H-2'), 8.18 (1H, m, H-3'), 7.44 (1H, m, H-2), 7.42 (1H, s, NH_2), 7.35 (1H, m, H-3), 5.05 (2H, s, H-13'), 4.90 (2H, d, $J=4.16$ Hz, H-13), 4.48 (3H, s, OMe'), 4.30 (3H, s, OMe), 2.78 (3H, s, H-15'), 2.70 (3H, s, H-15), 2.08 (3H, s, OAc'), 1.93 (3H, s, OAc), RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 169.3 (OAc), 150.0 (CH-14), 141.4 (C-12), 140.8 (C=S), 133.7 (C-8), 130.1 (C-9), 129.3 (C-5), 129.0 (C-4), 128.3 (CH-2), 125.1 (C-7), 124.8 (C-10), 120.6 (CH-3), 120.4 (CH-1), 115.3 (C-6), 114.8 (CH-11), 61.2 (CH_3 -16 OMe), 57.6 (CH_2 -13), 25.0 (CH_3 -15), 20.4 (OAc). IR (ν , cm^{-1}): (NH) 3415 y 3249, (C=O) 1741, (C=S) 1729, (C=N) 1614. Masa FAB (+): $[\text{M}]^+ - \text{NH}_2$ de 695 m/z . UV/Vis (nm): 300-600.

Preparación de las muestras para microscopia electrónica de barrido

Para procesar los compuestos en Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), se utiliza un porta muestras adecuado en este caso de cobre, se adiciona como un barniz de carbón y se deja secar.

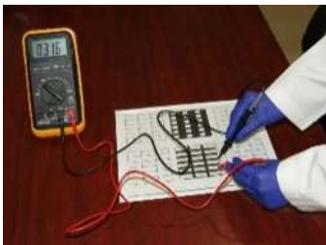
Enseguida se coloca un poco de polvo de la muestra y se retira el exceso, se metalizan con cobre para una mejor visualización de la imagen.

Preparación de celdas



- **Fotoelectrodo**

Limpieza de vidrio FTO. Se limpió el vidrio conductor con agua de uso común y jabón, seguido de agua destilada por 15 min en un baño ultrasónico, posteriormente se realizó un baño de etanol absoluto por 20 min en un baño ultrasónico.



Después se midió la resistencia eléctrica con un multímetro para saber cuál era el lado conductor del vidrio FTO.



Se colocaron tiras delgadas de cinta metálica de resistencia a altas temperaturas sobre el vidrio para evitar que se moviera al momento de hacer la deposición, dejando un espacio de aproximadamente 1 cm entre cada una.



Preparación de la solución para el spray pirólisis. Se preparó la solución formadora de la primera capa de titania con tres diferentes reactivos, primero se vertieron 5 mL de etanol absoluto, enseguida se agregaron 3 mL de acetil-acetona y por último 3 mL de isopropóxido de titanio. Se colocó la solución en el recipiente de la pistola conectada con el nitrógeno para comenzar con el spray pirólisis.



Ya colocado el vidrio FTO en la plancha de calentamiento a una temperatura de 450 °C la cual se dejó durante 10 min, se hizo la primera deposición a una altura de 20 cm. Se apagó la plancha y el vidrio se retiró cuando bajó la temperatura por completo a temperatura ambiente.



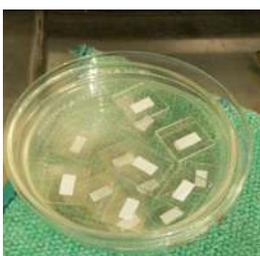
Se retiraron las cintas y después se metió a la mufla con una programación de 0 a 300 °C en una hora, manteniéndose así por 15 min. Después incrementa de 300 a 450 °C en una hora y finalmente se mantiene a esa temperatura por una hora.



Técnica de doctor Blade. Se hicieron los moldes en el vidrio con cinta adhesiva transparente cristalina dejando espacios de aproximadamente un centímetro. Los electrodos de TiO_2 fueron depositados sobre el vidrio utilizando la técnica Doctor Blade.



Se colocó la segunda capa de titania (pasta amarilla) después se llevó a la plancha con una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ y se dejó por 10 min. En seguida se colocó la siguiente capa (pasta blanca) y se hizo el mismo procedimiento. Se sometieron a calcinación en la mufla con la programación de temperatura ya descrita anteriormente.



Corte del vidrio. Se hizo el corte de los vidrios en celdas, las cuales quedaron después de realizar la técnica de Doctor Blade.

- **Sensibilizado**



Posteriormente se depositaron por separado los pigmentos (1-5) por el método de dispersión en concentraciones de 0.7 mg/mL en DMSO y se secaron a 120°C durante 10 min en una placa de calentamiento. Se usó la concentración en peso de 0.7 mg/mL , la cual es la misma concentración usada con el colorante N719. Tres celdas se colocaron en cada colorante por un período de 24 h y se llevaron a cabo las mediciones correspondientes.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Obtención y caracterización de la materia prima

Para la obtención de la materia de partida, la planta se separó en sus distintas partes raíz, tallos y hojas. El aislamiento del acetato de maturina (**1**) se llevó a cabo sometiendo a reflujo un lote de 740 gramos de raíz seca y molida en hexanos por 5 h; transcurrido este tiempo, se filtró y evaporó a presión reducida para obtener 20.2 g del extracto hexánico de la raíz. En el extracto concentrado se obtuvo un precipitado amarillo que se cristalizó con hexanos obteniéndose 2.5 g de **1** como cristales amarillos claros en forma de aguja, con punto de fusión de 76-78 ° C, que se analizaron por RMN de ^1H y ^{13}C cuyos datos fueron iguales a los de la literatura (**Tabla 1**) (Bohlmann *et al.*, 1977, Vilchis *et al.*, 2013).

Tabla 1. Comparativo de desplazamientos (δ en ppm) de RMN de ^1H y ^{13}C de **1** en CDCl_3 .

$^1\text{H } \delta$			$^{13}\text{C } \delta$		
	a	b		a	b
H-1	8.30	8.30	C-1	121.0	121.2
H-2	7.41	7.40	C-2	130.2	129.5
H-3	7.41	7.42	C-3	124.7	124.9
H-11	8.33	8.86	C-4	130.3	130.5
H-13	5.33	5.33	C-5	133.4	133.6
H-14	11.01	11.00	C-6	122.0	122.1
H-15	2.79	2.79	C-7	129.3	129.5
H-16	4.44	4.44	C-8	142.4	142.9
H-2'	2.09	2.09	C-9	141.7	141.9
			C-10	125.4	125.5
			C-11	116.4	116.5
			C-12	148.9	149.1
			C-13	58.4	58.6
			C-14	193.4	193.6



			C-15	26.6	26.8
			C-16	61.1	61.2
			OAc	170.5	170.7
				21.0	21.2

Nota: **a** Datos de la literatura. **b** Datos experimentales.

Con fines de comparación posterior se determinó la RMN de **1** en DMSO- d_6 . Su espectro de ^1H (400 MHz) (**Figura 16**) muestra una señal simple atribuida al hidrógeno del aldehído en 10.99 ppm; en 8.36 ppm se encuentra una señal simple perteneciente a H-11 del anillo de furano; en 8.19, 7.46 y 7.44 ppm se observan las señales de los hidrógenos aromáticos H-1, H-2 y H-3, respectivamente; en 5.14 ppm ubica la señal doble con $J = 0.72$ Hz que integra para dos protones asignada al metileno base de acetato H-13; en 4.37 ppm se encuentra la señal simple del grupo metoxilo; en 3.36 ppm se observó la señal simple del metilo aromático H-15, y en 2.05 ppm se ubicó la señal simple del metilo del acetato.

En el espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) (**Figura 17**) se observaron las 18 señales esperadas para el acetato de maturina (**1**), en 195.2 y 170.1 ppm se observaron las señales de los carbonilos de aldehído y acetato, respectivamente, entre 150.1 y 115.6 ppm se observaron las señales de los carbonos aromáticos de la molécula, en 61.2 ppm se ubicó la señal del metoxilo, en 57.7 ppm se encontró la señal del metileno C-13, finalmente, en 25.9 y 20.7 ppm se observaron las señales de los metilos C-15 y del grupo acetato, respectivamente.

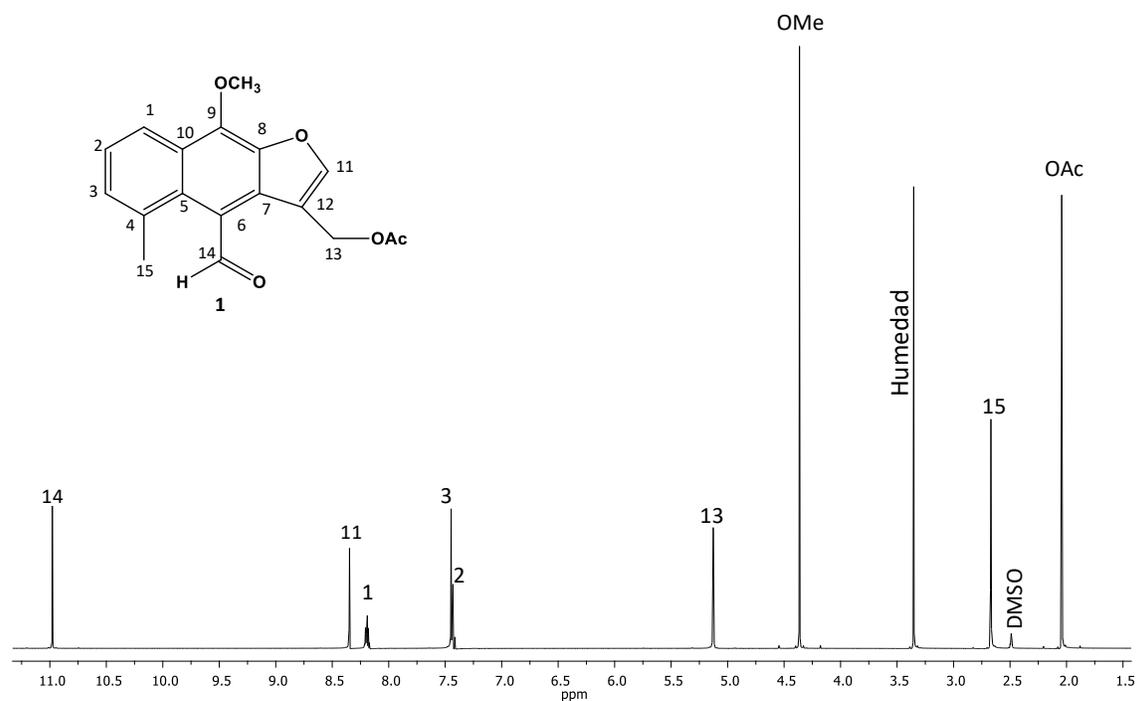


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz en $\text{DMSO-}d_6$ del acetato de matorina (1).

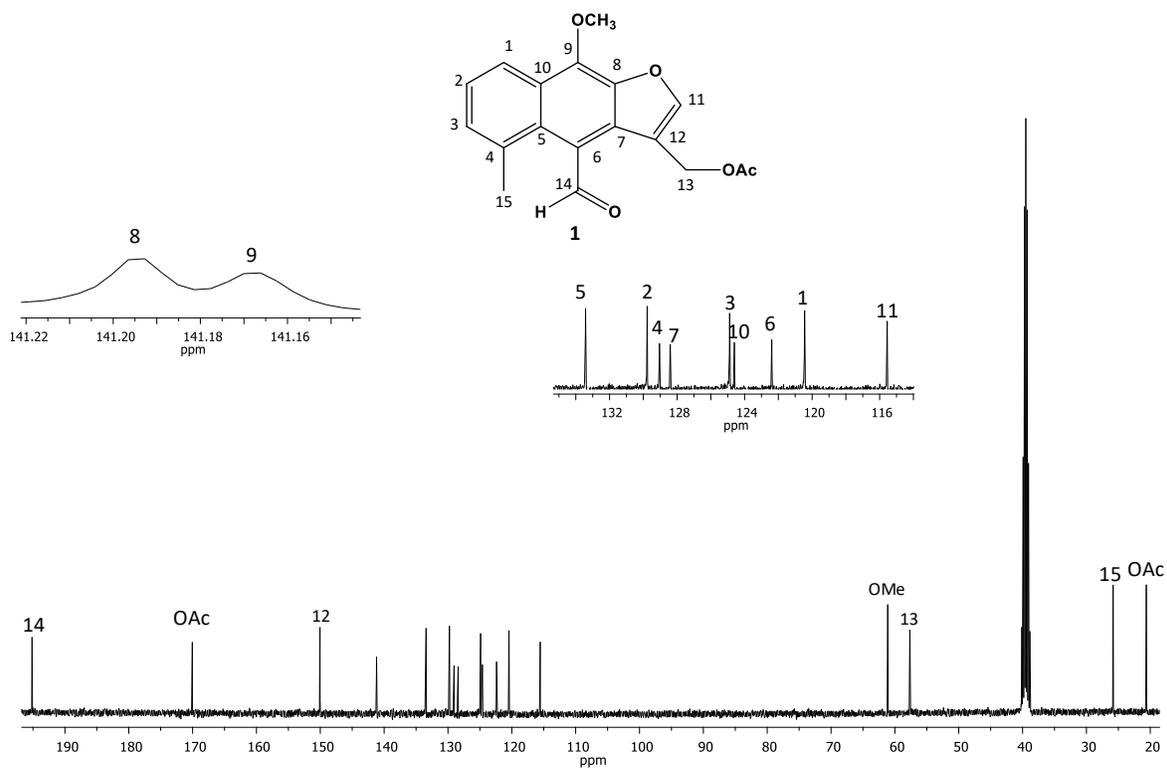


Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C a 100 MHz en $\text{DMSO-}d_6$ del acetato de matorina (1).

El acetato de maturina (**1**) fue analizado por espectroscopia de infrarrojo (IR), cuyo espectro (**Figura 18**) mostró las bandas de tensión en 3120.15 y 2957.84 cm^{-1} del grupo C-H, dos bandas de carbonilos de diferente naturaleza en 1719.41 y 1672.06 cm^{-1} correspondientes al carbonilo de acetato y al carbonilo de aldehído respectivamente.

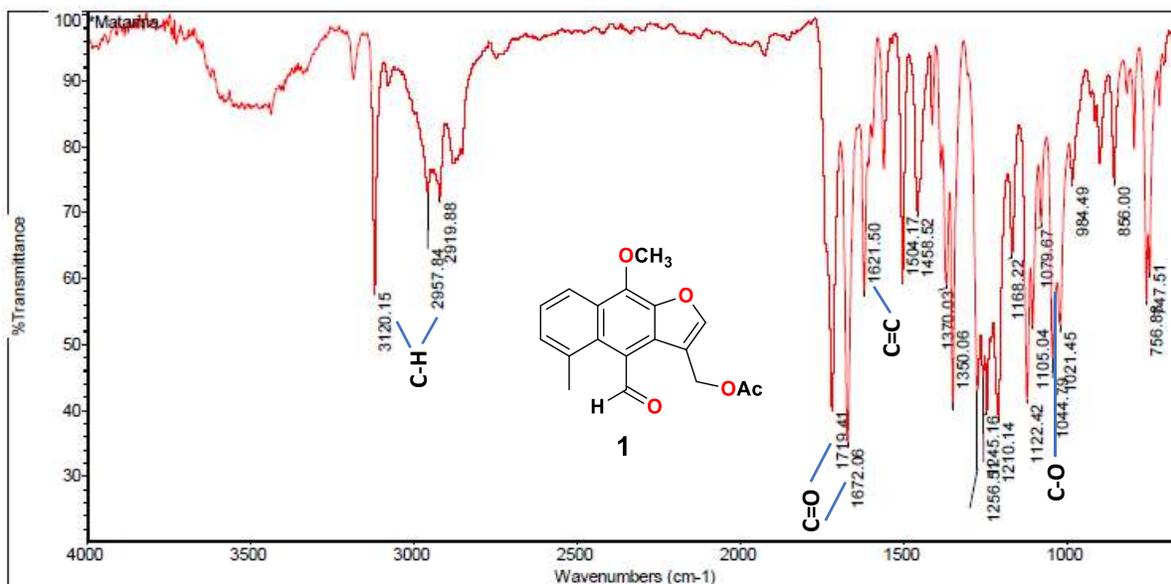


Figura 18. Espectro de infrarrojo del acetato de maturina (**1**).

El acetato de maturina (**1**) también fue analizado por espectrometría de masa. En su espectro (**Figura 19**) se identificó el ion molecular $[M]^+$ de 312 m/z que coincide con la fórmula molecular $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$ de dicho compuesto.

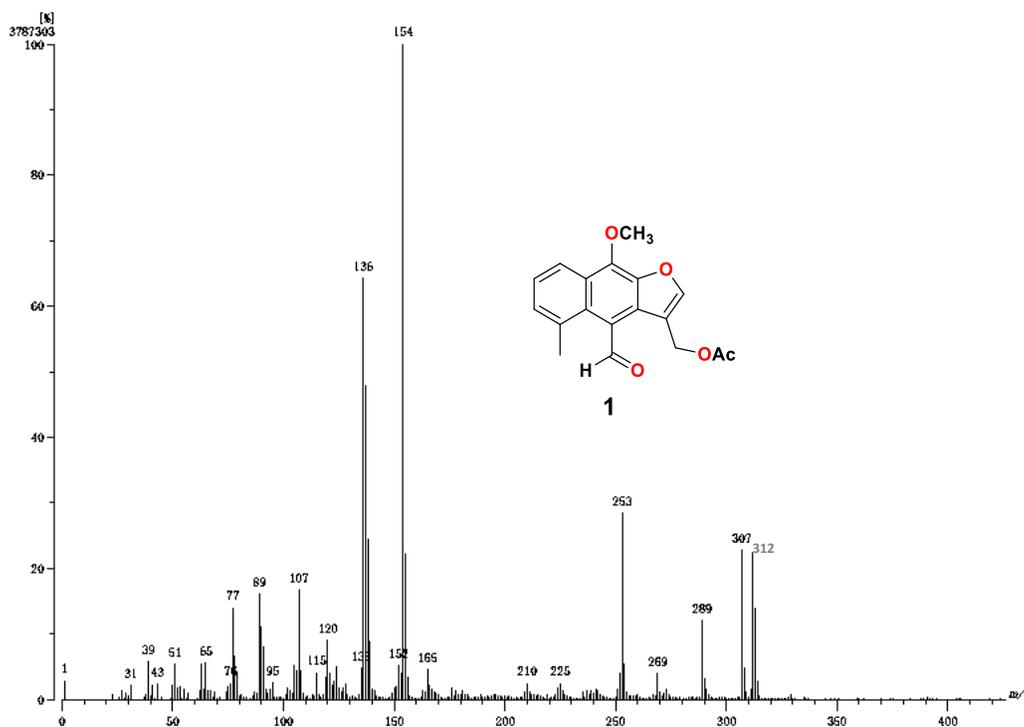
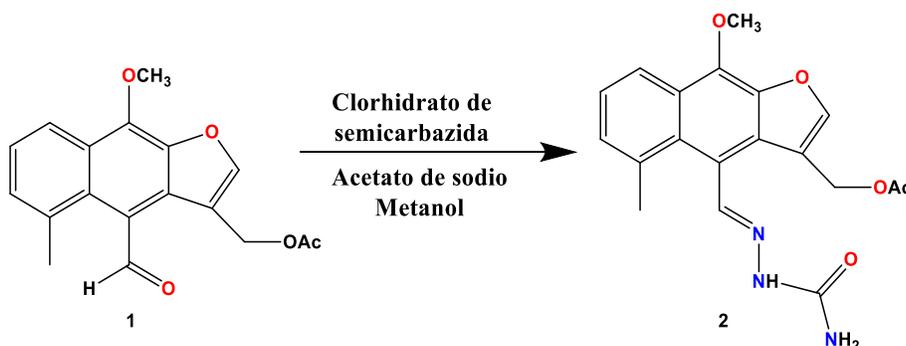


Figura 19. Espectro de masa del acetato de maturina (1).

Obtención y caracterización de las Bases de Schiff

Una vez caracterizado el acetato de maturina (1), se comenzó con la preparación de los derivados nitrogenados (**Esquema 1**), por lo que se realizó una reacción para obtener la semicarbazona correspondiente **2**.



Esquema 1. Reacción de la derivatización del acetato de maturina (1).

La respectiva semicarbazona **2** se obtuvo a partir del acetato de maturina (1), obteniéndose un sólido color beige en un 80% de rendimiento. Las propiedades fisicoquímicas de **2** fueron comparadas con las de **1** (**Tabla 2**).



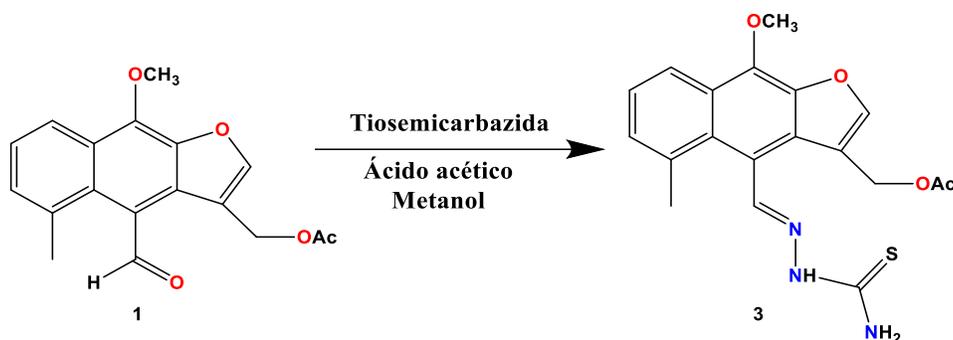
Tabla 2. Comparativo de las propiedades fisicoquímicas del producto de reacción **1** y **2**.

	1	2
Aspecto	Cristales	Sólido amorfo
Color	Amarillos	Beige
Punto de fusión (°C)	76-78	---
Punto de descomposición (°C)	---	220-225
Solubilidad	CH ₂ Cl ₂ , AcOEt, Acetona, CH ₃ CN, MeOH, DMSO	CH ₃ CN/ Δ , DMSO

La imina **2** fue analizada por RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) (**Figura 20**) en el que se observaron las señales características del acetato de maturina (**1**), observándose un desplazamiento a frecuencias menores del protón H-14 (10.36 ppm) y la aparición de dos nuevas señales en 8.72 y 6.23 ppm correspondientes al NH y NH₂ de semicarbazona, respectivamente.

El espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) (**Figura 21**) mostró las 19 señales esperadas en el producto de reacción **2**, destacando el desplazamiento a frecuencias menores del carbono C-14 en 156.6 ppm y la presencia de una nueva señal en 141.7 ppm atribuida al carbonilo de tipo urea, característico de las semicarbazonas.

Continuando con la preparación de los ligantes a partir de acetato de maturina (**1**) (**Esquema 2**), se realizó la reacción para obtener la tiosemicarbazona **3**, quedando un sólido amarillo en un 82% de rendimiento. Las propiedades fisicoquímicas del producto de reacción **3** fueron comparadas con las de la materia de partida **1** (**Tabla 3**).



Esquema 2. Reacción de la derivatización del acetato de matorina (1).

Tabla 3. Comparativo de las propiedades fisicoquímicas del producto de reacción **3** y acetato de matorina (1).

	1	3
Aspecto	cristales	Sólido
Color	amarillos	Amarillo
Punto de fusión (°C)	76-78	---
Punto de descomposición (°C)	---	225-228
Solubilidad	CH ₂ Cl ₂ , AcOEt, Acetona, CH ₃ CN, MeOH, DMSO	CH ₃ CN/Δ, DMSO

La tiosemicarbazona **3** se analizó por RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) (**Figura 20**) en el que se observó el patrón de señales de la materia de partida (**1**). Se apreció un desplazamiento a frecuencias mayores del protón H-14 (11.57 ppm) y la aparición de tres nuevas señales una en 8.27 ppm correspondiente al NH y dos más en 8.08 y 7.6 ppm correspondientes a los protones del NH₂ de la tiosemicarbazona.

El espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) (**Figura 21**) mostró las 19 señales esperadas en el producto de reacción, destacando el desplazamiento a frecuencias menores de la señal C-14 en 170.0 ppm y la aparición de la señal en 144.4 ppm atribuida al carbonilo de la tiourea.

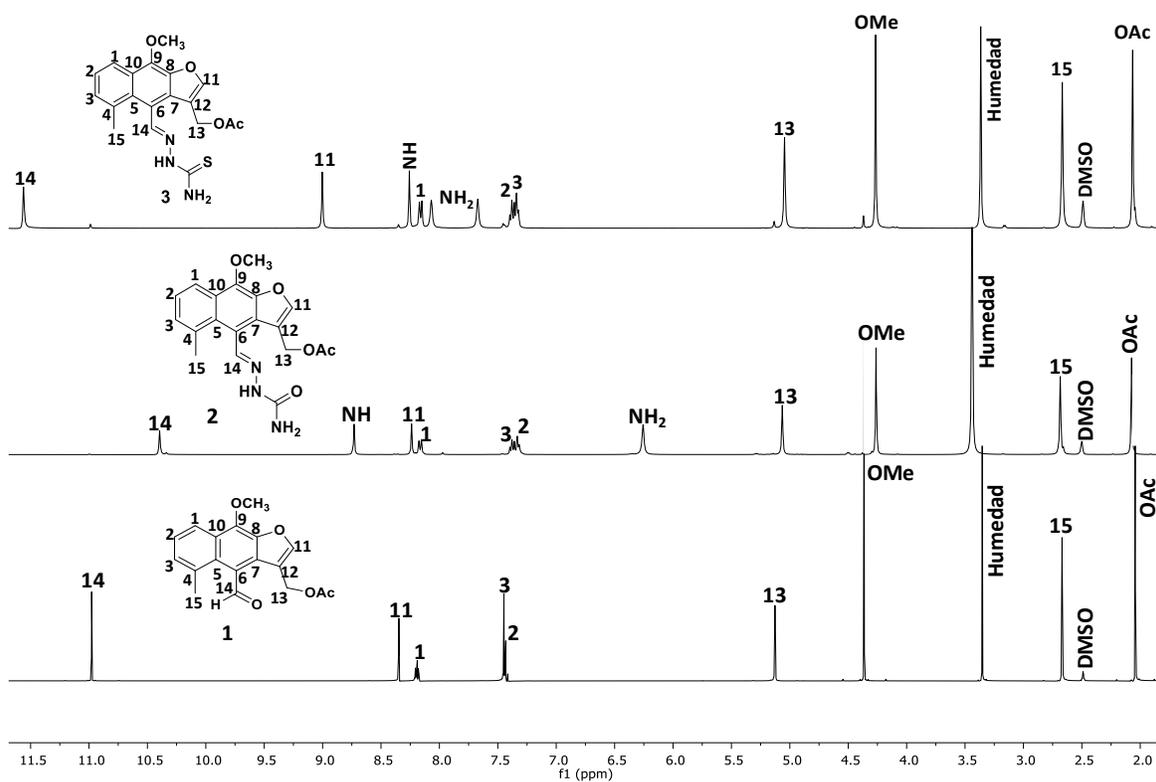


Figura 20. Comparación de los espectros de RMN de ^1H a 400 MHz en $\text{DMSO-}d_6$ de la semicarbazona **2** y tiosemicarbazona **3** respecto a **1**.

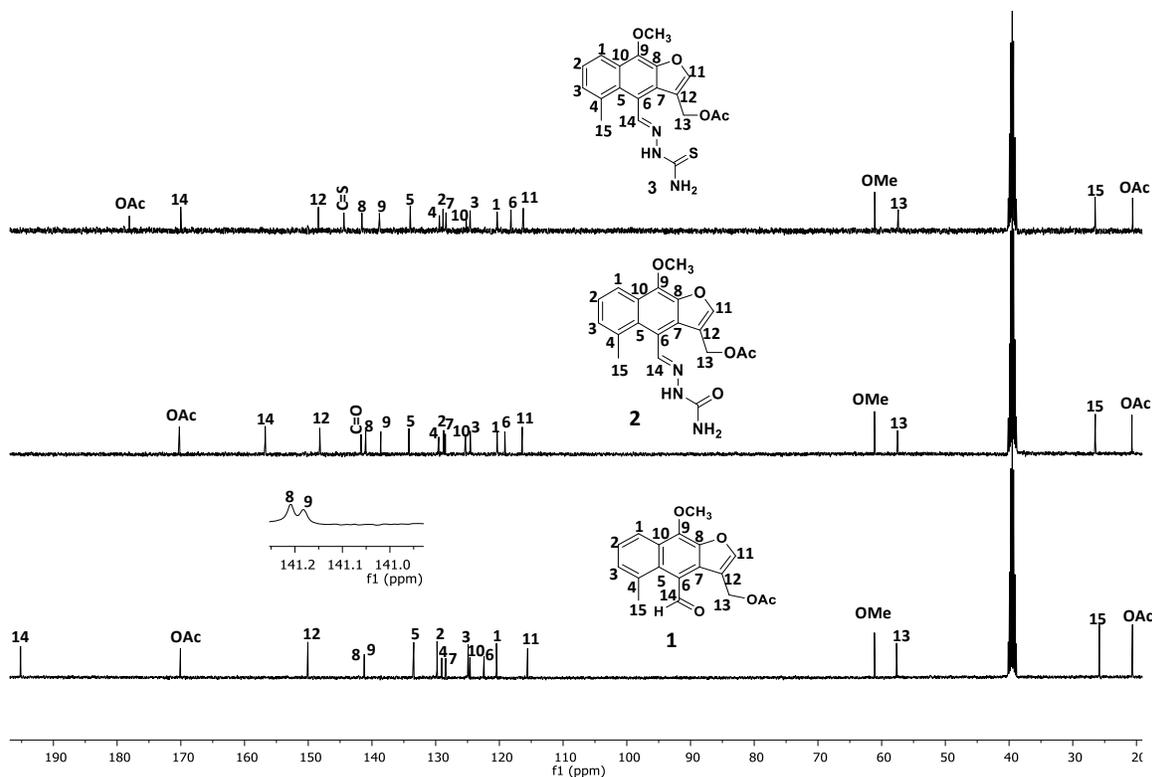


Figura 21. Comparación de los espectros de RMN de ^{13}C a 100 MHz en $\text{DMSO}-d_6$ de la semicarbazona **2** y tiosemicarbazona **3** respecto a **1**.

Las bases de Schiff (**2** y **3**) también se analizaron por espectroscopia de infrarrojo (IR). Una de las bandas de estudio principal del derivado semicarbazona **2** en infrarrojo (**Figura 22**) es la de la porción imino 1603.46 cm^{-1} y esta resulta fundamental en la comparación con la materia prima **1**. Encontrándose además las bandas de absorción asignadas al grupo NH ubicadas en 3443.75 y 3412.91 cm^{-1} , dos bandas de carbonilos de diferente naturaleza en 1740.21 y 1697.20 cm^{-1} correspondientes al carbonilo de acetato y al carbonilo amídico de la semicarbazona **2** respectivamente y una banda en 1227.14 cm^{-1} perteneciente al N-N de la molécula.

En el espectro de IR (**Figura 23**) de la tiosemicarbazona **3** se mostraron las bandas de tensión en 3451.38 y 3311.73 cm^{-1} atribuidas al grupo NH, además de una banda de tensión asignada al grupo carbonilo de acetato en 1713.03 cm^{-1} . Así mismo, se ubicaron las bandas asignadas al grupo C=S en 1624.28 cm^{-1} y al grupo C=N en

1606.31 cm^{-1} . Se observaron pequeños cambios respecto a la materia de partida mostrados en la tabla 4.

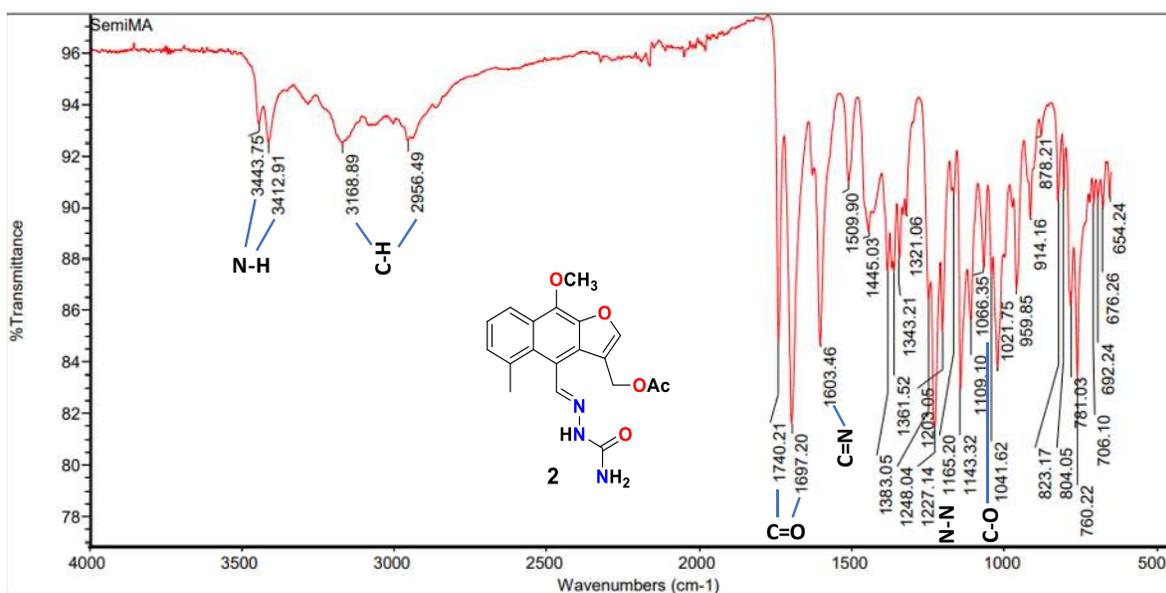


Figura 22. Espectro de infrarrojo de la semicarbazona 2 del acetato de matorina (1).

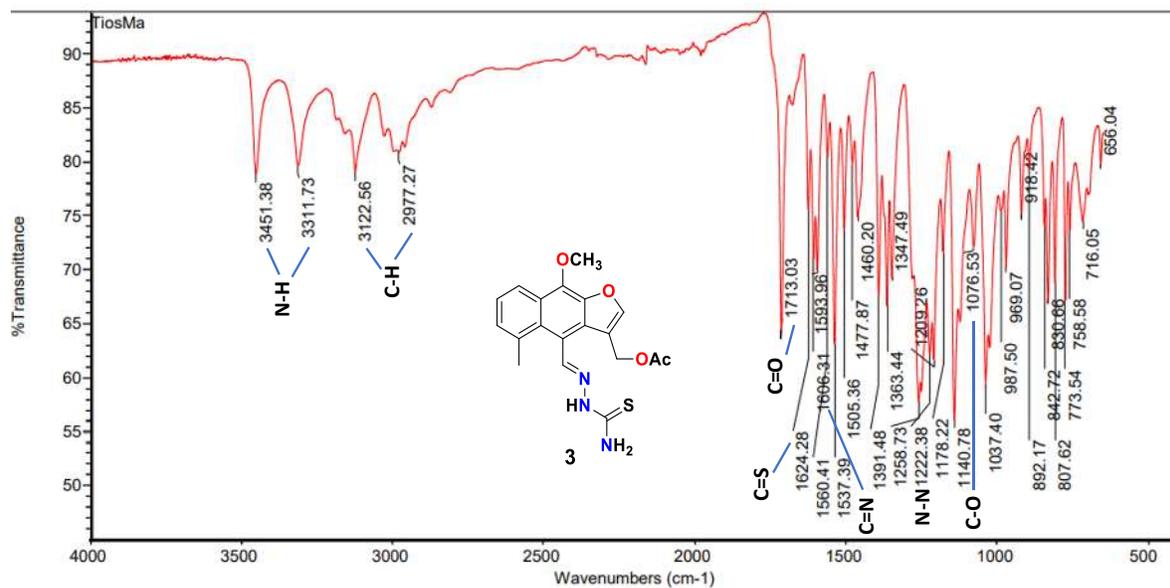


Figura 23. Espectro de infrarrojo de la tiosemicarbazona 3 del acetato de matorina (1).

Tabla 4. Tabla comparativa de desplazamientos IR de los ligantes (**2** y **3**) y el acetato de matorina (**1**).

1	(cm⁻¹)	2	(cm⁻¹)	3	(cm⁻¹)
---	---	NH	3443.75 3412.91	NH	3451.38 3311.73
C-H	3120.15 2957.84	C-H	3168.89 2956.49	C-H	3122.56 2977.27
C=O	1719.41 1672.06	C=O	1740.21 1697.20	C=O C=S	1713.06 1624.28
---	---	C=N	1603.46	C=N	1606.31

El espectro de masa (**Figura 24**) del ligante semicarbazona reveló un [M+1] de acuerdo con la fórmula de la estructura propuesta (C₁₉H₁₉N₃O₅). Mostrando la señal de m/z igual a 370 (M_{calculado} = 369.38).

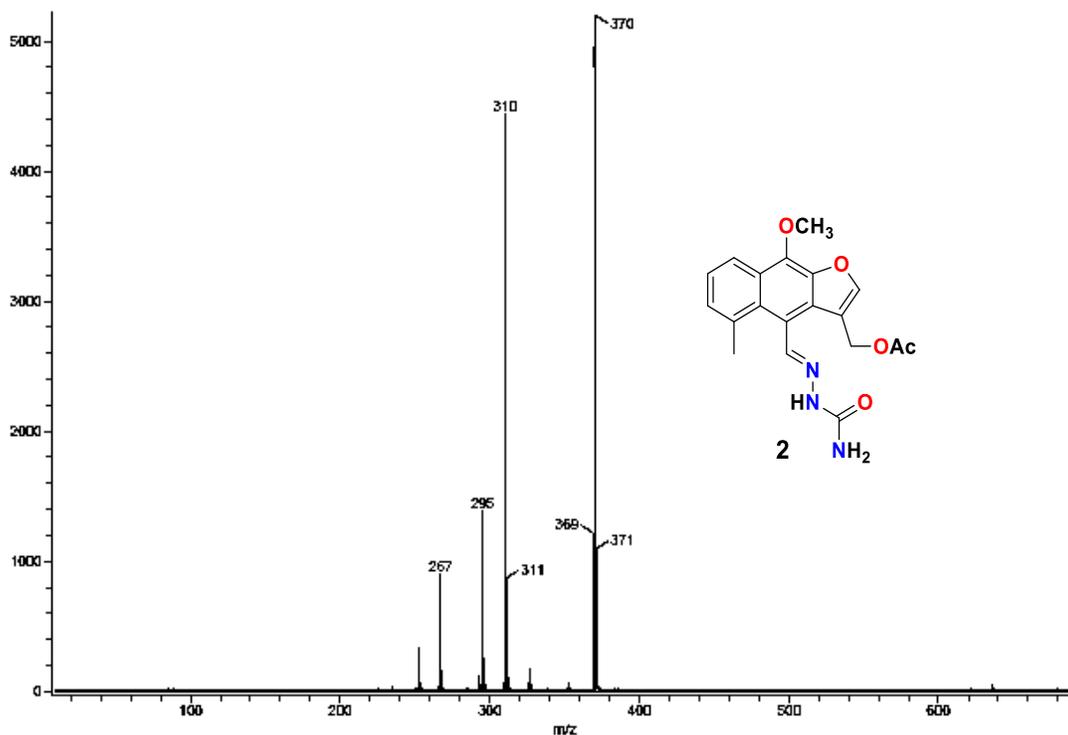
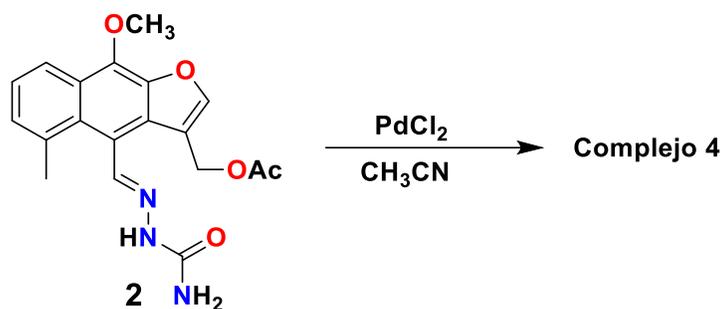


Figura 24. Espectro de masa de la semicarbazona (**2**).

Obtención y caracterización del complejo de semicarbazona con Pd(II)

Posterior a la preparación de los ligantes se procedió a efectuar su reacción coordinante frente a Pd(II), obteniéndose un sólido rojizo en un rendimiento de 75%. Las propiedades fisicoquímicas del producto de reacción fueron comparadas con las de la materia de partida **2** (Tabla 5).



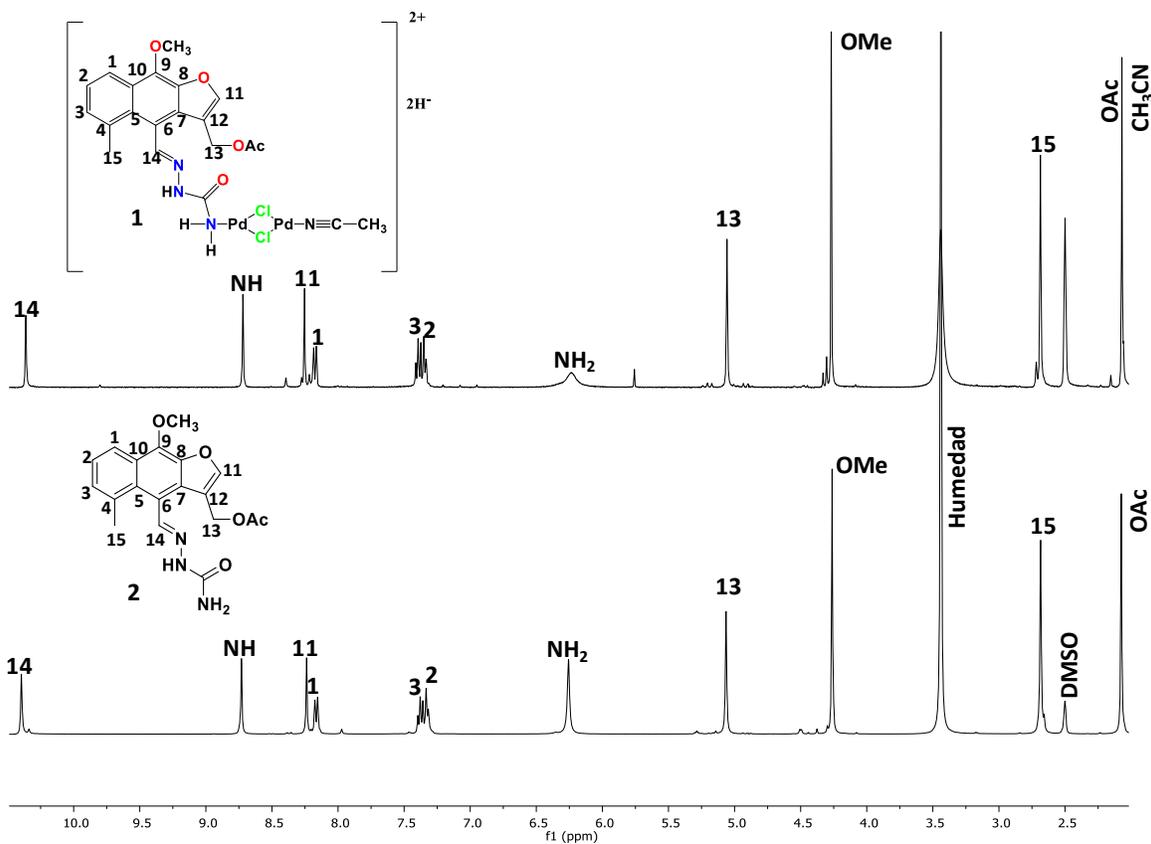
Esquema 3. Reacción coordinación de la semicarbazona (**2**) frente a Pd(II).

Tabla 5. Comparativo de las propiedades fisicoquímicas del producto de reacción **4** y semicarbazona del acetato de murtina (**2**)

	2	4
Aspecto	Sólido amorfo	Sólido
Color	Beige	Rojizo
Punto de fusión (°C)	---	223-226
Punto de descomposición (°C)	220-225	---
Solubilidad	CH ₃ CN/ Δ , Mezcla CH ₂ Cl ₂ /MeOH, DMSO	DMSO, CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN

En el espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) mostrado en el comparativo de RMN (**Figura 26**) no se observaron cambios significativos en la porción orgánica del producto de reacción, a excepción de la señal atribuida a NH₂ destacando un ensanchamiento significativo y que la señal en 2.07 ppm integró para seis hidrógenos. El espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) observado (**figura 27**)

no se mostraron señales con cambios significativos en comparación con aquellas de la materia de partida.



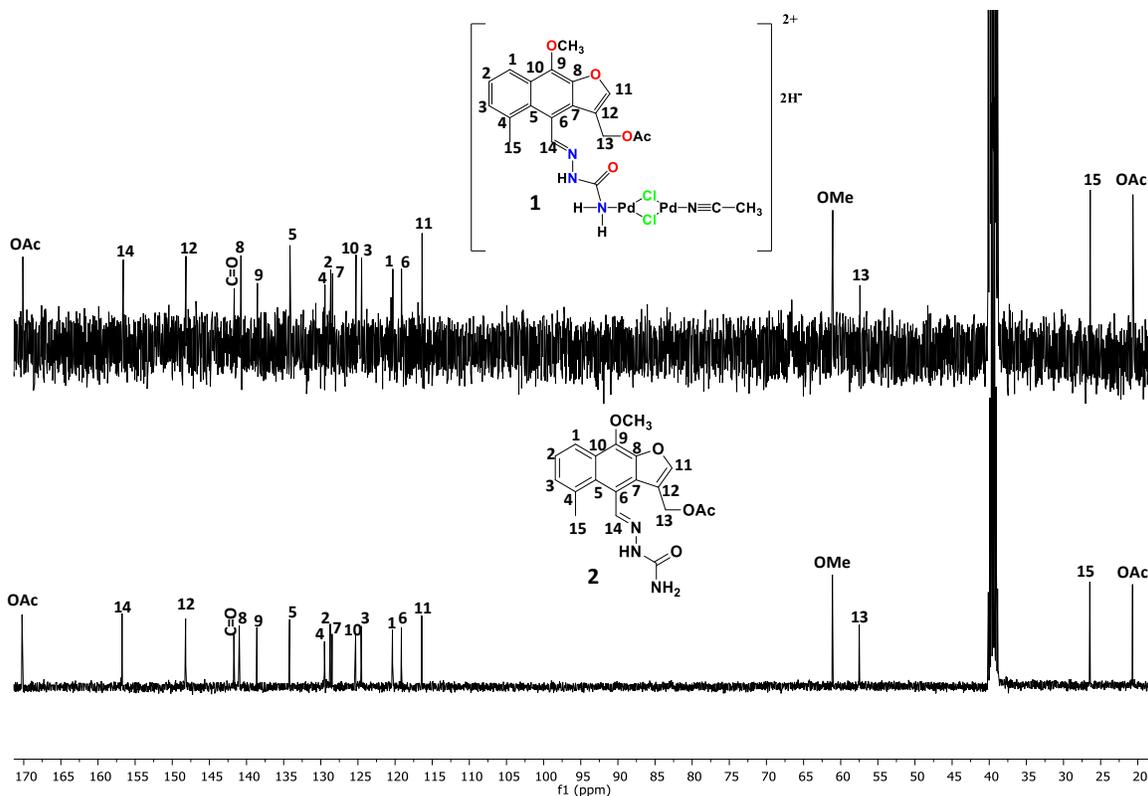


Figura 27. Comparación de los espectros de RMN de ^{13}C a 100 MHz en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo de la semicarbazona del acetato de matorina (**2**).

El complejo **4** fue analizado por IR, en el espectro (**Figura 28**) se observaron dos bandas características en 3443.96 y 3412.03 cm^{-1} , atribuidas al grupo funcional NH con un tipo de vibración de tensión, así mismo también se mostraron las bandas de tensión para el grupo carbonilo en 1739.42 y 1695.50 cm^{-1} . No se mostraron cambios significativos en comparación con la materia de partida **2** (**Tabla 6**).

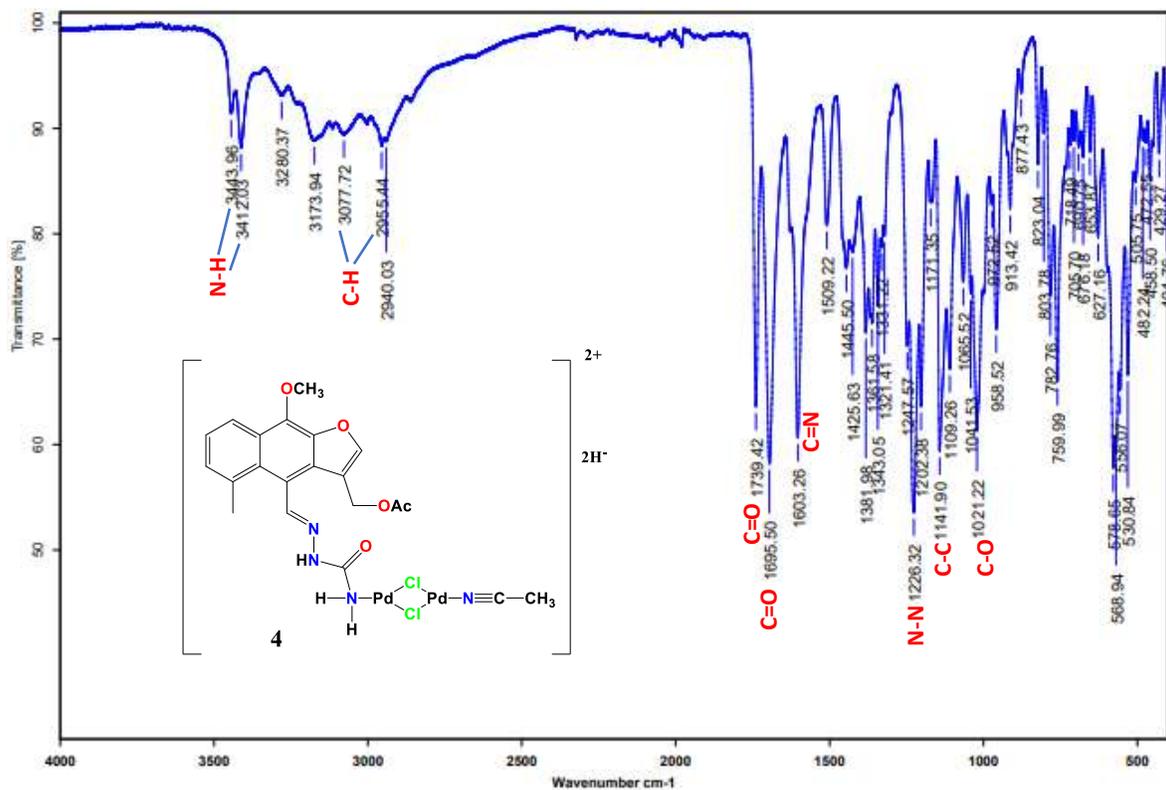


Figura 28. Espectro de infrarrojo del complejo de la semicarbazona del acetato de maturina (1).

Tabla 6. Tabla comparativa de desplazamientos IR de los grupos funcionales de 2 y 4.

2	(cm ⁻¹)	4	(cm ⁻¹)
NH	3443.75	NH	3443.96
	3412.91		3412.03
C-H	3168.89	C-H	3077.72
	2956.49		2955.44
C=O	1740.21	C=O	1739.42
	1697.20		1695.50
C=N	1603.46	C=N	1603.26

Dicho complejo también fue analizado por espectrometría de masa. En su espectro (**Figura 29**) se identificó el ion molecular [M]⁺ de 696 *m/z* que coincide con la fórmula molecular C₂₁H₂₂Cl₂N₄O₅Pd₂. También se puede identificar el fragmento [M-OAc]⁺

de 638 m/z , el cual indica que el grupo acetato es lábil en comparación de los enlaces de coordinación.

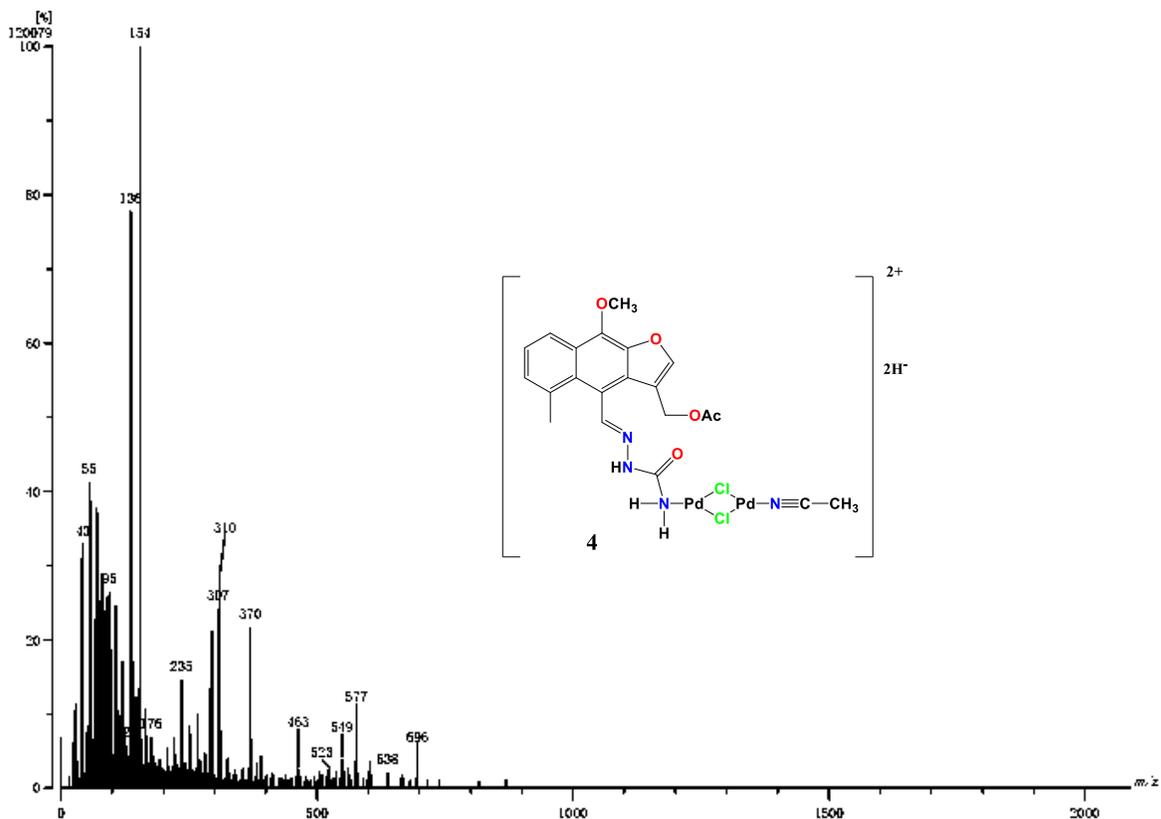


Figura 29. Espectro de masa del complejo **4**.

Con la evidencia obtenida, y considerando como fundamento el comportamiento coordinante de las semicarbazonas descritas, se propone la formación del complejo bimetalítico iónico **4** (**Figura 30**) con un modo de coordinación bidentado puente generado por dos átomos de cloro entre los átomos de paladio. Completando la esfera de coordinación de uno de los átomos de paladio se encuentra una molécula de semicarbazona (**3**) coordinada a través del nitrógeno terminal de la porción urea, mientras que el otro átomo de paladio se encuentra coordinado hacia una molécula de acetonitrilo. La estabilidad de la molécula se alcanza con dos hidruros como contraión.

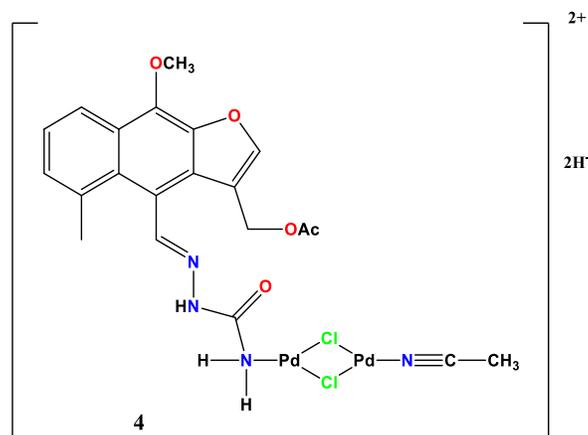


Figura 30. Propuesta del producto de coordinación formado con **2**.

Respecto a la propuesta anterior, existe un compuesto comercial con similar modo de coordinación llamado dímero de cloruro de alilpaladio(II) (**Figura 31**), que es un importante catalizador usado en síntesis orgánica. Es uno de los complejos alílicos de metal de transición más ampliamente utilizados. El compuesto se prepara mediante la purga de monóxido de carbono a través de una solución acuosa de tetracloropaladato de sodio (preparado a partir de cloruro de paladio (II) y cloruro de sodio), y cloruro de alilo (Angelici, 1990).

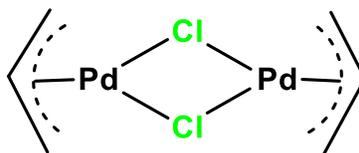


Figura 31. Estructura del dímero de cloruro de alilpaladio(II).

Por otro lado, existen reportes en el equipo de trabajo de complejos en donde hay mínimas variaciones espectroscópicas en complejos de coordinación cuando estos datos son comparados con el ligante libre, como la dipiridil cetona con Zinc (**Figura 32**), donde la difracción de rayos X reafirmó la formación del complejo (Hernández, 2016).

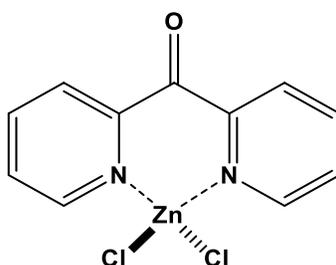
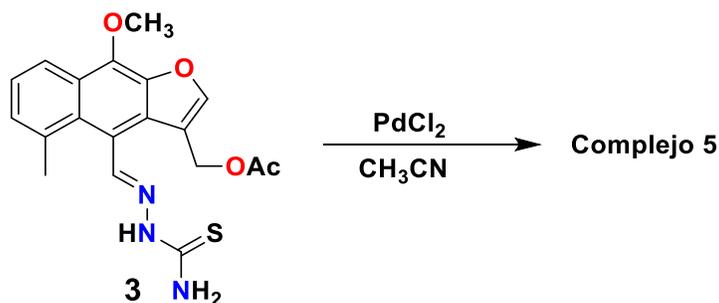


Figura 32. Estructura del complejo dipiridil cetona con $ZnCl_2$.

Continuando con el procedimiento se preparó el complejo de la tiosemicarbazona del acetato de maturina con $Pd(II)$, obteniéndose un sólido rojizo en un rendimiento de 76%. Las propiedades fisicoquímicas del producto de reacción fueron comparadas con las de la materia de partida **3** (Tabla 7).



Esquema 4. Reacción coordinación de la tiosemicabazona (**3**) frente a $Pd(II)$.

Tabla 7. Comparativo de las propiedades fisicoquímicas del producto de reacción **5** y tiosemicarbazona del acetato de maturina (**3**).

	3	5
Aspecto	Sólido amorfo	Sólido
Color	Amarillo	Rojizo
Punto de fusión (°C)	225-228	---
Punto de descomposición (°C)	---	258-261
Solubilidad	CH_3CN/Δ , DMSO	DMSO

En el espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) mostrado en el comparativo de RMN (**Figura 33**) donde se apreció un comportamiento similar de la tiosemicarbazona, se observaron dos juegos de señales para los protones H-2 y H-3 ubicados en 8.22 y 8.1 ppm, respectivamente, se observa un cambio de multiplicidad como señales dobles de dobles ($J= 7.72, 7.2$ Hz), así mismo, se apreció un sistema AB para los protones del metileno CH_2 -13 desplazados a 5.05 ppm de uno de los productos. Se observaron todas las señales desplazadas a frecuencias mayores, con respecto a la materia de partida. En el espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) (**Figura 34**) se observaron juegos de señales que sugirieron una mezcla de productos, la mayoría de ellas se desplazaron hacia frecuencias mayores, principalmente el grupo NH_2 , C-1 y C-14 al ser comparadas con aquellas de la materia de partida.

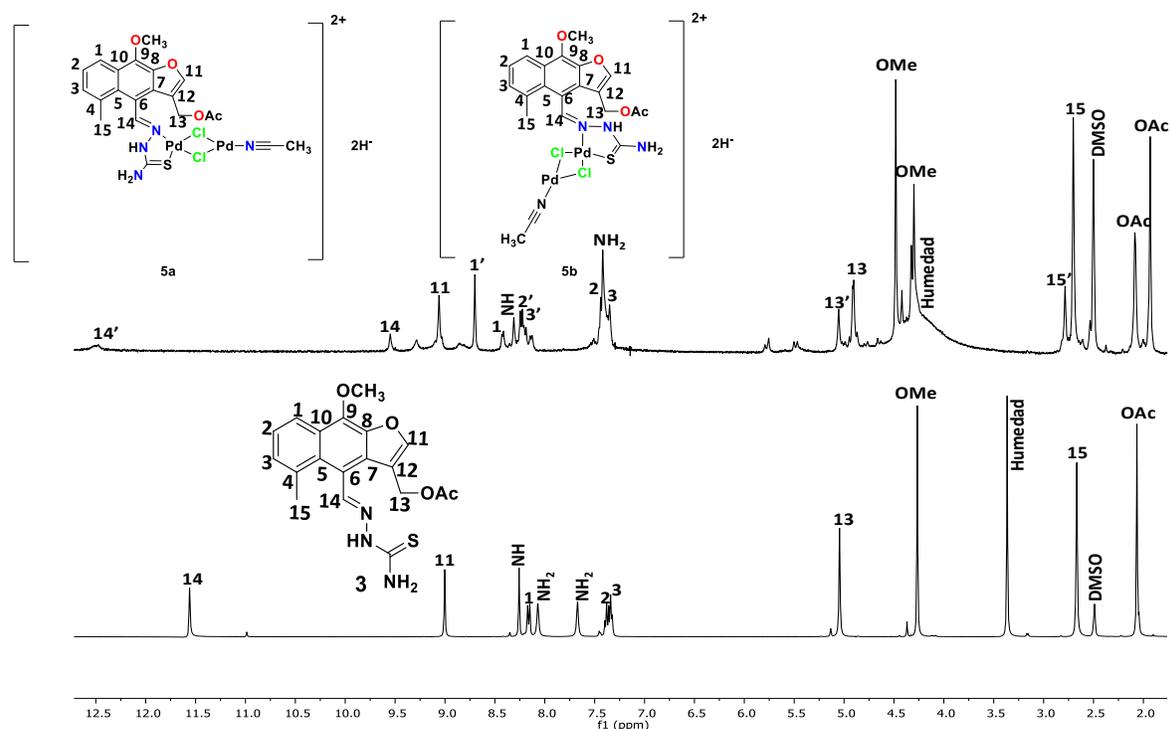


Figura 33. Comparación de los espectros de RMN de ^1H a 400 MHz en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo de la tiosemicarbazona del acetato de maturina (3).

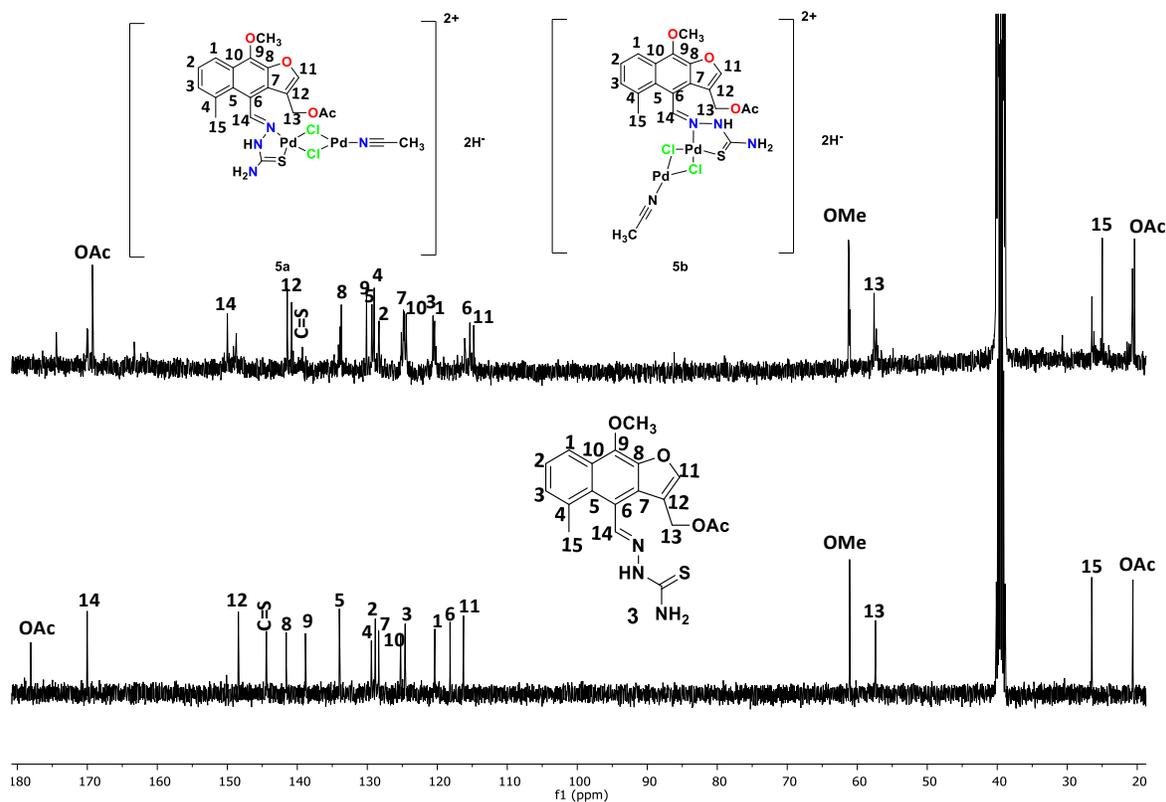


Figura 34. Comparación de los espectros de RMN de ^{13}C a 100 MHz en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo de la tiosemicarbazona del acetato de maturina (**3**).

El complejo **5** fue analizado por IR, cuyo espectro (**Figura 35**) mostró dos bandas características en 3415.33 cm^{-1} y 3249.07 cm^{-1} del grupo NH, de igual manera se observaron dos bandas en 1741.32 y 1728.31 cm^{-1} , la primera atribuida al grupo funcional C=O y la segunda atribuida al grupo C=S, las cuales representaron pequeños cambios significativos en comparación con la materia de partida **3** (**Tabla 8**).

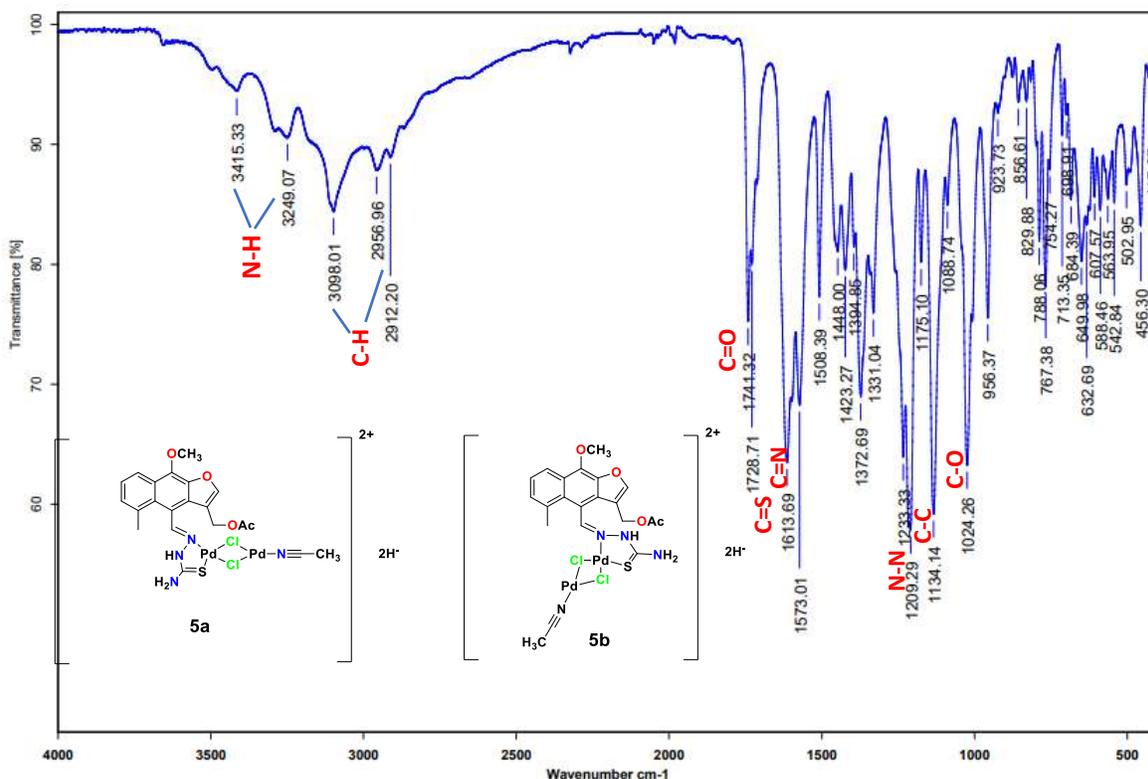


Figura 35. Espectro de infrarrojo del complejo de la tiosemicarbazona del acetato de matura (**5a** y **5b**).

Tabla 8. Tabla comparativa de desplazamientos IR de los grupos funcionales de **3** y **5**.

3	(cm⁻¹)	5	(cm⁻¹)
NH	3451.38	NH	3415.33
	3311.73		3249.07
C-H	3122.56	C-H	3098.01
	2977.27		2956.96
C=O	1713.06	C=O	1741.32
C=S	1624.28	C=S	1728.71
C=N	1606.31	C=N	1613.69

Dicho complejo también fue analizado por espectrometría de masa, en su espectro (**Figura 36**) se identificó el ion molecular $[M]^+ - NH_2$ de 695 m/z que coincide con la fórmula molecular del compuesto ($C_{21}H_{22}Cl_2N_3O_4Pd_2S$).

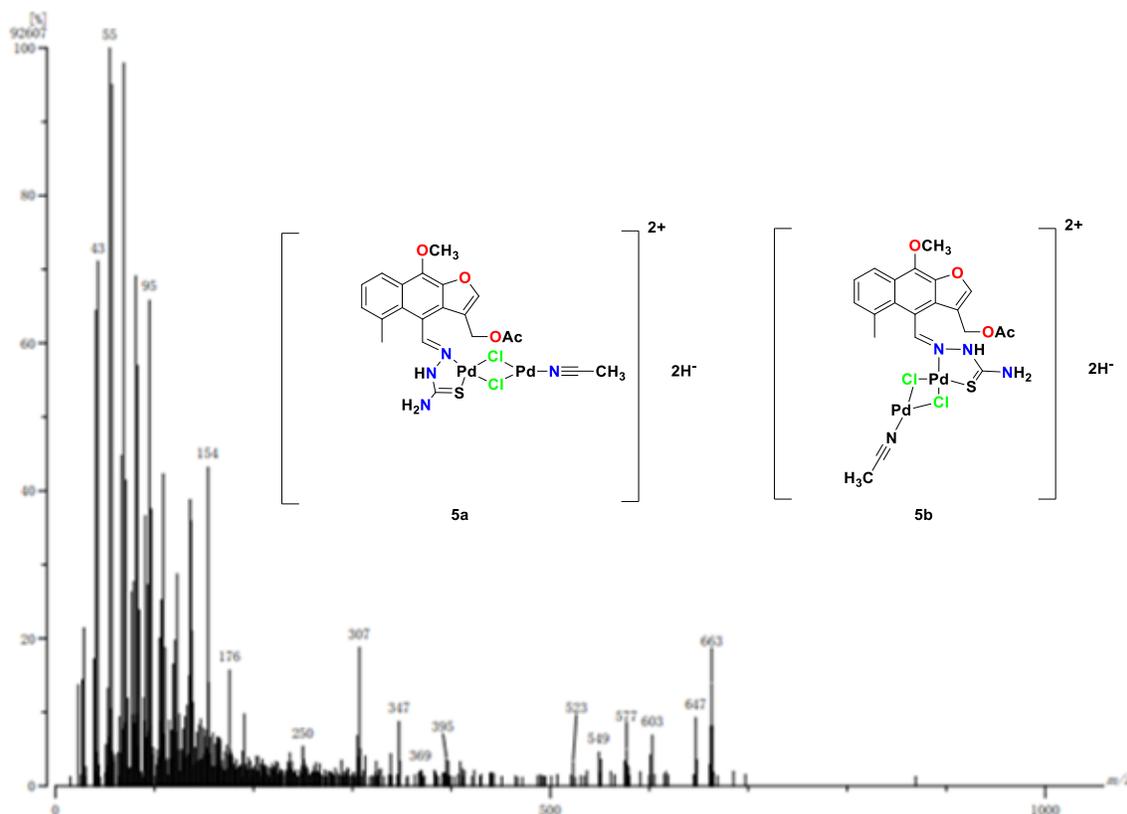


Figura 36. Espectro de masa del complejo **5**.

Con la evidencia obtenida, y con base en el comportamiento coordinante de las tiosemicarbazonas descritas, se propone la formación de los productos **5a** y **5b** (**Figura 37**), que resultan análogos a los obtenidos a partir de las respectivas semicarbazonas.

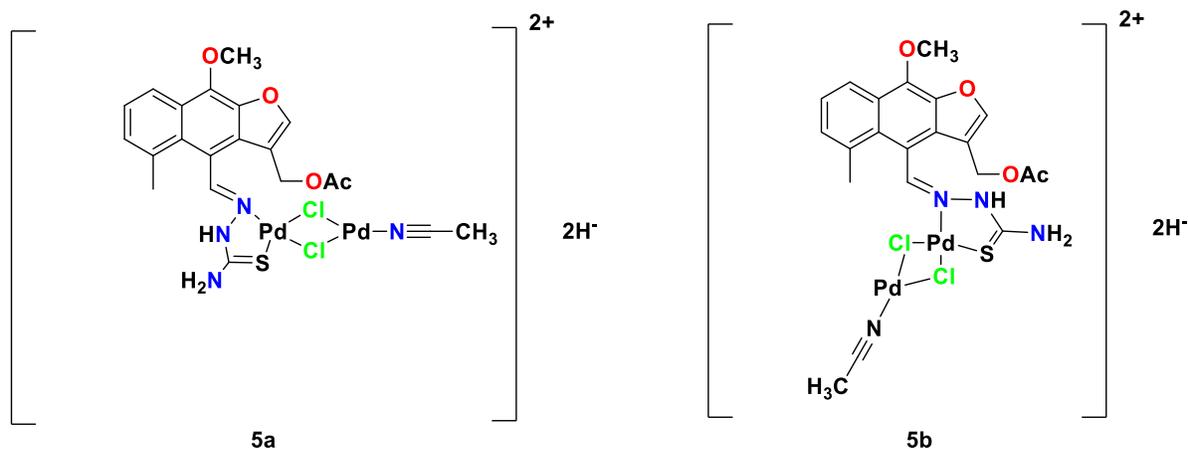
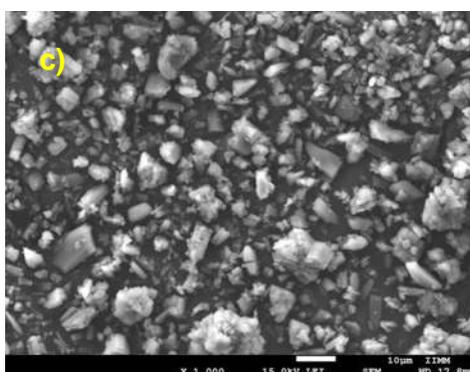
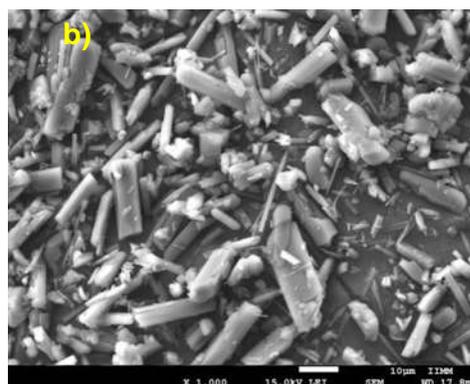
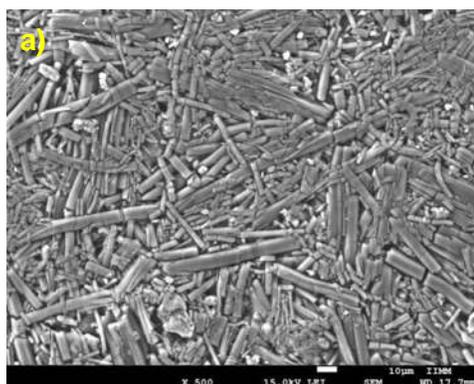


Figura 37. Propuesta de los productos de coordinación formados con **3**.

Los compuestos maturina-paladio, se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), en donde fue posible observar la morfología y el tamaño de partícula. Para el acetato de maturina (1) (**Figura 38a**) se observó una morfología cilíndrica con 30 μm de largo y 6 μm de ancho mientras que, la semicarbazona 2 (**Figura 38b**) mostró una morfología cilíndrica con 19.16 μm de largo y 7 μm de ancho y, en la tiosemicarbazona 3 (**Figura 38c**) las partículas se observan de forma irregular con un tamaño promedio de 12 μm . El complejo 4 (**Figura 38d**) en donde se observan partículas de morfología irregular de 20 μm con otras pequeñas de 5 μm y el complejo 5 (**Figura 38e**) que tiene principalmente morfología alargada de 1.5 μm con material en la superficie de tamaños más pequeños de aproximadamente 0.5 μm esto debido a la diferencia de materiales y disolventes utilizados para su síntesis.



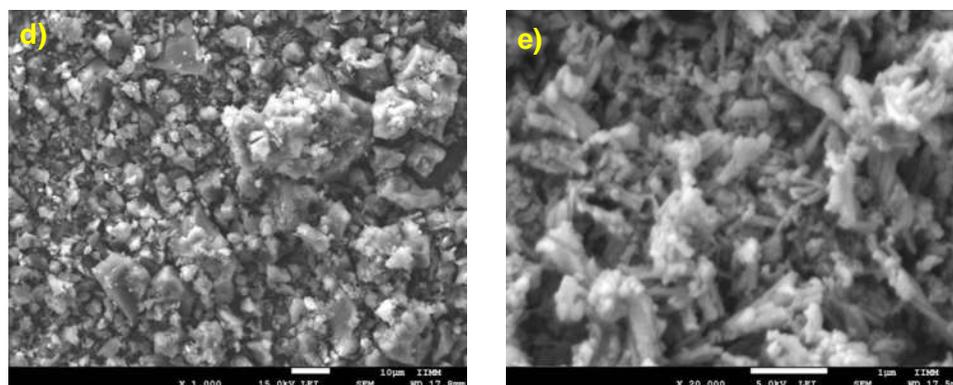


Figura 38. Imágenes MEB de los compuestos: acetato de maturina (1) con magnificación de 500X (a), semicarbazona (2) con magnificación de 1000X (b), tiosemicarbazona (3) con magnificación de 1000X (c), complejo 4 con magnificación de 1000X (d), complejo 5 con magnificación de 20000X (e).

Por otro lado, también se procedió a la caracterización del fotoelectrodo por MEB en donde la imagen de una celda representativa utilizada en este informe se muestra en la **Figura 39**. Se distinguen las dos capas semiconductoras de TiO_2 depositadas por la técnica de Doctor Blade. De derecha a izquierda, primero se observa la FTO, seguida de la capa activa y luego la capa de dispersión. Se obtuvieron espesores de $6.17 \mu\text{m}$ y $7.86 \mu\text{m}$ para la capa activa y dispersante, respectivamente. El tamaño de partícula después de la calcinación de las pastas fue de 20 nm para el activo y 200 nm para la capa de dispersión.

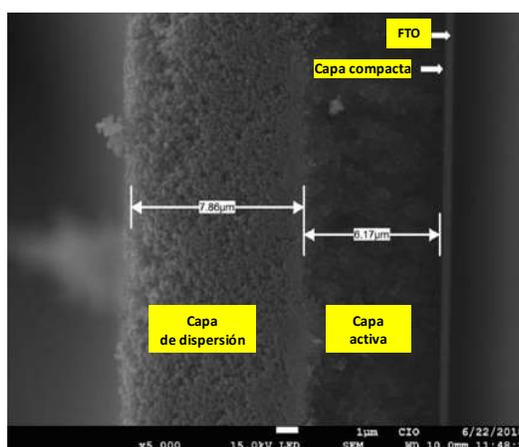
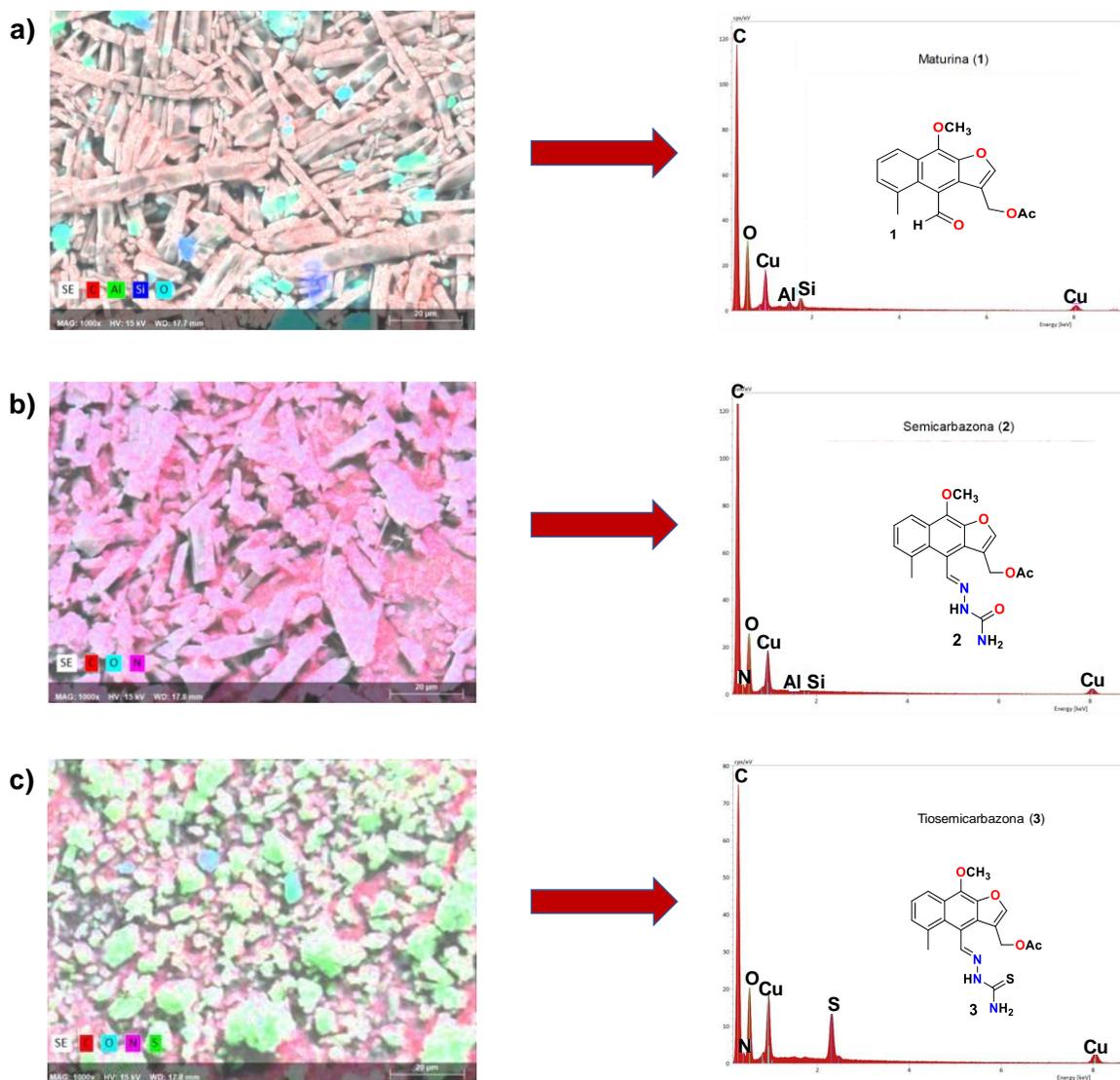


Figura 39. Imagen MEB en sección transversal del fotoelectrodo característico. De derecha a izquierda: sustrato de vidrio FTO; capas compactas, transparentes y dispersas de semiconductor TiO_2 .

Así mismo se analizó la composición elemental de cada compuesto en áreas específicas (**Figura 40**). En cada uno de los compuestos se observó la presencia de carbono (este en mayor abundancia), oxígeno, cobre y nitrógeno a excepción del acetato de maturina (**1**) (a) el cual no contiene este último. También se observó la presencia de azufre en la tiosemicarbazona **3** (c) y el complejo **4** (d), así mismo la presencia de paladio y cloro en el complejo **4** (d) y **5** (e).



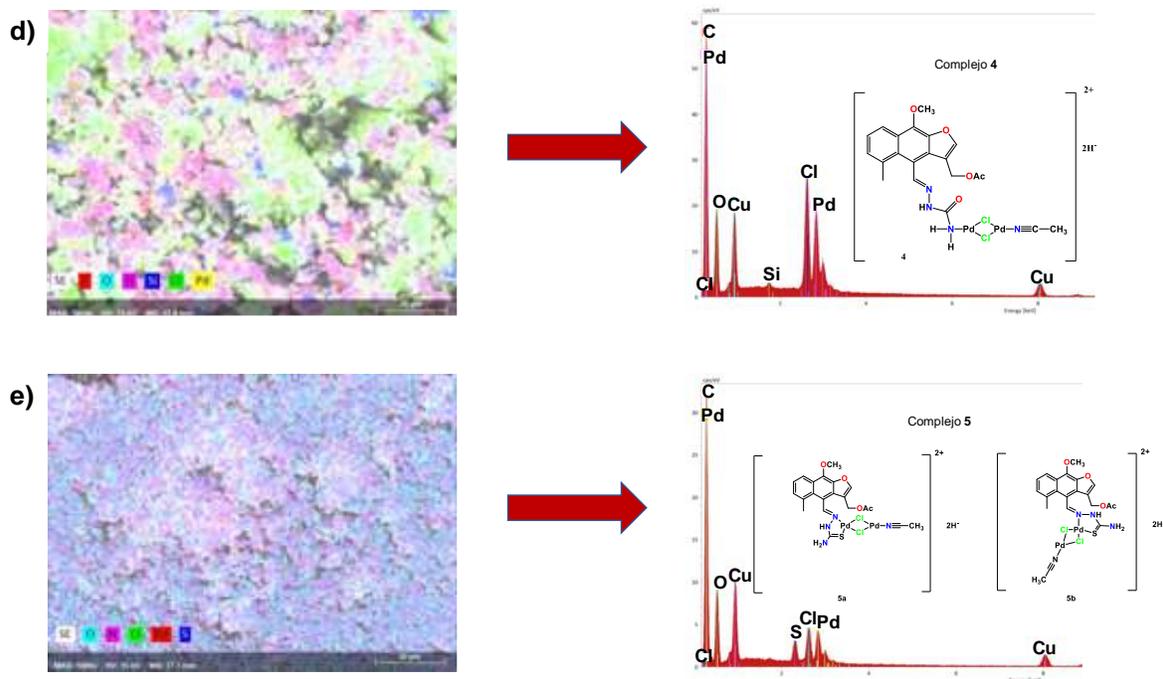


Figura 40. Espectros EDS de las muestras 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) y 5 (e). Estos espectros provienen del barrido del haz de electrones en toda la superficie de las imágenes de las micrografías (**figuras 38a-e**).

Se evaluó la absorbancia de cada uno de los compuestos (maturina-paladio) por espectrometría de Ultravioleta Visible (UV/Vis) (**Figura 41**) con una concentración de 0.7 mg/mL utilizando como disolvente DMSO, en donde se observó de manera general entre los cinco compuestos una longitud de onda en un rango de 250 a 620 nm. Destacando con un rango mayor de absorbancia los complejos 4 y 5 (300-600 nm), lo cual es atribuido a la presencia de los centros metálicos que favorecen efectos auxóchromos (Goswami, 2017).

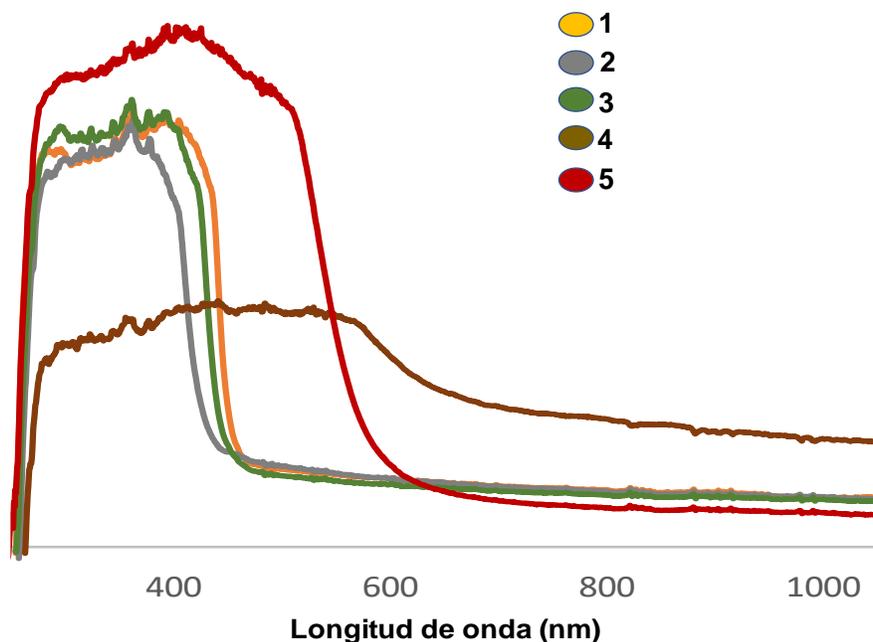


Figura 41. Espectro UV/Vis de compuestos maturina-paladio.

Se puede observar que los compuestos absorben en el rango visible del espectro de la luz solar, lo cual indica que son eficaces por lo que se probaron en celdas fotovoltaicas.

Se procedió a la preparación de las celdas solares y a sensibilizarlas con los cinco compuestos obtenidos. Una vez sensibilizadas se realizó la medición de curvas J-V con un área activa de 0.085 cm^2 con una intensidad de 1 sol (**Figura 42**). También se calcularon los resultados de eficiencia de cada uno de los compuestos en donde se observa con eficiencia mayor (0.0127) la tiosemicarbazona **3** que al ser comparada con la eficiencia de TiO_2 (0.0001) se puede observar una diferencia de 2 órdenes de magnitud (**Tabla 9**).

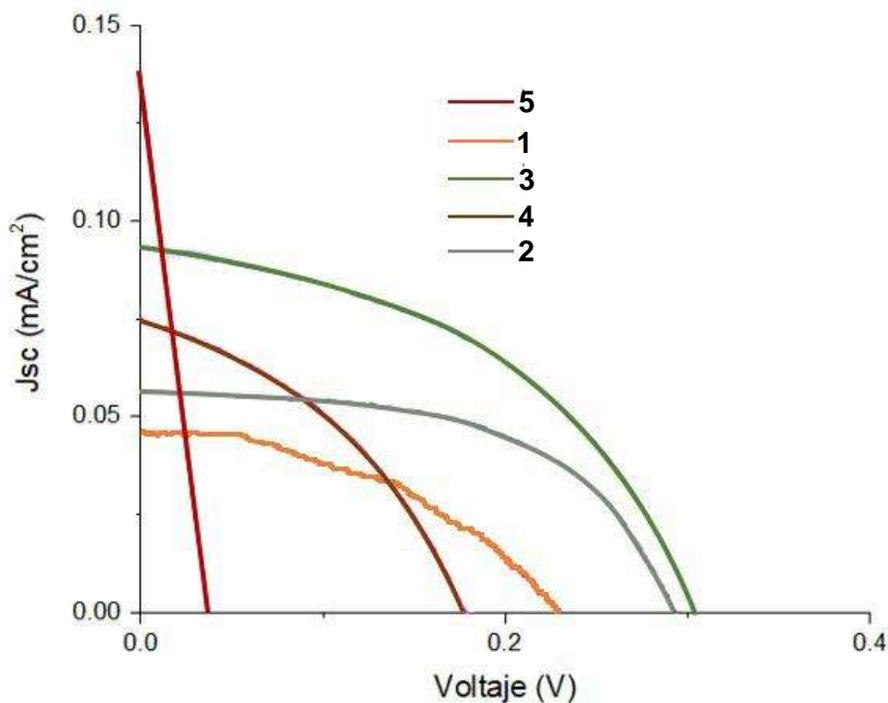


Figura 42. curvas J/V de las celdas solares de TiO₂ sensibilizadas con los 5 compuestos maturina-paladio.

Tabla 9. Datos de corriente voltaje de los compuestos maturina-paladio.

COLORANTE	Jsc	Voc	FF	PCE
TiO ₂	---	---	---	0.0001
1	0.0463	0.227	44.456	0.00469
2	0.0565	0.294	54.99	0.0091
3	0.0933	0.303	45.133	0.0127
4	0.0751	0.179	38.662	0.0052
5	0.138	0.0379	24.29	0.00124

Para obtener los resultados de eficiencia de los compuestos se hicieron cálculos utilizando las fórmulas correspondientes.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad n = \frac{FF V_{oc} I_{sc}}{G \times \text{Área}}$$



Donde:

FF= Factor de forma

V_m = Tensión de máxima potencia

I_m = Corriente de máxima potencia

V_{oc} =Tensión de circuito abierto

I_{sc} = Corriente de corto circuito

n o PCE= % de eficiencia

G= Irradiancia (kWh/m^2) sobre la célula o panel

Área= En metros cuadrados del panel o célula

En la **Tabla 9** se pueden observar los valores de corriente (J_{sc}), voltaje (V_{oc}), factor de forma (FF) y eficiencia (PCE) de cada uno de los compuestos, destacando con un porcentaje mayor la tiosemicarbazona **3 (Figura 43)** lo cual puede estar relacionado con la baja capacidad de deslocalización electrónica del átomo de azufre favoreciendo estados de excitación de más baja energía en comparación con el átomo de oxígeno, como se encuentra en el compuesto **2 (Figura 43)**. Este fenómeno termodinámico es bien conocido en la síntesis química y en procesos bioquímicos (Dewick, 2009). La baja eficiencia observada en las celdas fotovoltaicas sensibilizadas con los complejos de coordinación (**Figura 44**) debe estar relacionada directamente con los efectos de retroalimentación que ocurren entre los orbitales *d* del centro metálico con los enlaces químicos adyacentes de los ligantes, que favorecen mejores efectos de estabilidad termodinámica, por tanto, la capacidad de excitación electrónica que debe alcanzarse para lograr una eficiencia de conversión de potencia (PCE) aceptable es debilitada.

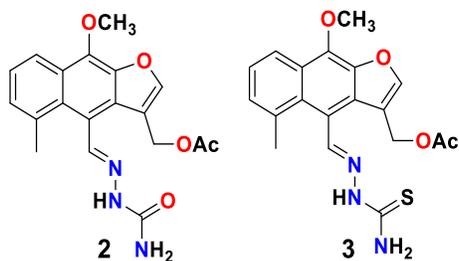


Figura 43. Estructuras de semicarbazona **2** y tiosemicarbazona (**3**).

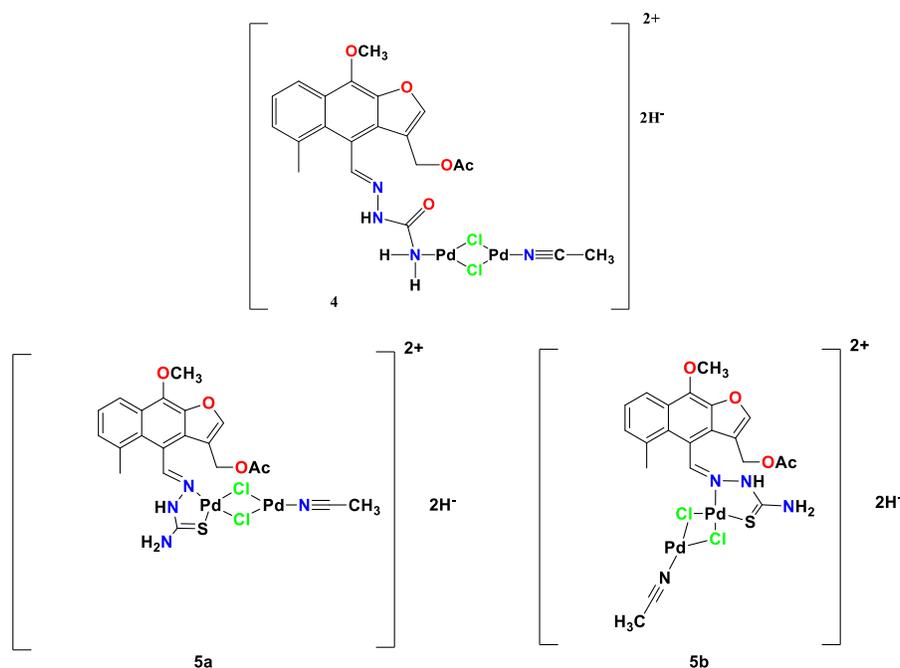
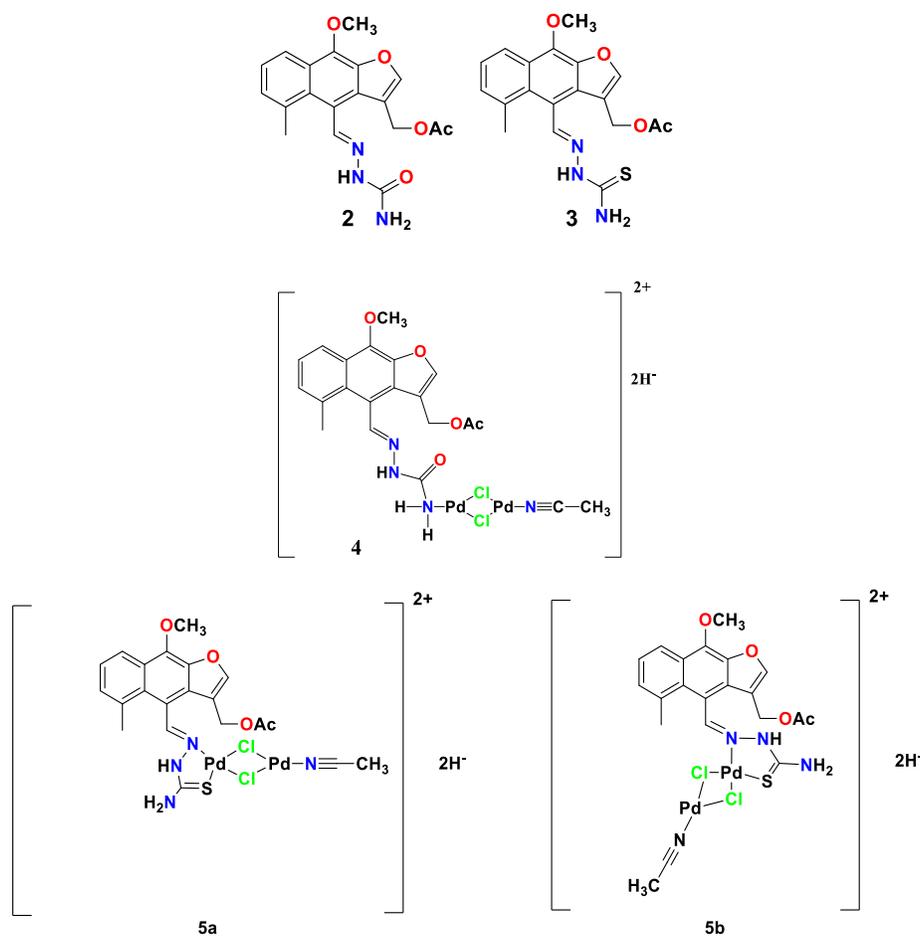


Figura 44. Estructuras de los complejos de semicarbazona **4** y tiosemicarbazona (**5a,5b**).

Debido a los resultados obtenidos y el comportamiento de los compuestos maturina-paladio en las celdas fotovoltaicas, podemos decir que los ligantes tuvieron una mayor eficiencia que los complejos, esto debido al efecto de retrodonación que se da en estos últimos lo que ocasiona que no haya una gran cantidad de electrones excitados y por lo tanto no hay un mayor flujo de estos electrones para generar una buena corriente eléctrica.

CONCLUSIONES

Los ligantes (semicarbazona **2** y tiosemicarbazona **3**) y los complejos **4** y **5** pueden ser obtenidos mediante procedimientos accesibles, de bajo costo y son modificables estructuralmente, por lo que cuentan con las características para ser explorados, al menos desde el punto de vista sintético, dentro de materiales fotosensibles.



Las propiedades de absorción de los compuestos obtenidos son buenas, ya que absorben en un rango general de 300 a 600 nm y está dentro del rango visible del espectro de radiación solar en donde se aprovecha el mayor porcentaje de energía (47.2%) del sol.

La factibilidad de la formación del fotoelectrodo para la construcción de la celda solar y la capacidad de ser sensibilizada con cada uno de los compuestos orgánicos (acetato de matorina, semicarbazona, tiosemicarbazona, complejos **4** y **5**); la



eficiencia de cada compuesto fue buena respecto a TiO_2 (0.0001 %) ya que muestran un incremento en dos órdenes de magnitud (**Tabla 9**).

Dentro del análisis es posible dilucidar que, en base a los resultados obtenidos los compuestos **2** (0.0091%) y **3** (0.0127) tienen mayor porcentaje de eficiencia que los compuestos **4** (0.0052) y **5** (0.00124) esto debido a los efectos de retrodonación del metal de los complejos, que ocasiona una mayor estabilidad termodinámica y por lo tanto no hay gran cantidad de energía para lograr una excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (band gap).

El resultado de este trabajo, sugiere buscar centros metálicos que eviten o generen en poca medida los efectos de retrodonación para incrementar los porcentajes de eficiencia de los agentes sensibilizantes en las celdas fotovoltaicas.

BIBLIOGRAFÍA

- Afrasiabi Z., Sinn E., Lin W., Charles C. M. Y., Padhye S.; Nickel(II) complexes of naphthaquinone thiosemicarbazone and semicarbazone: Synthesis, structure, spectroscopy, and biological activity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, (2005) 99: 1526-1531.
- Angelici R., Reagents for transition metal complex and organometallic syntheses, *Inorganic Syntheses*, (1990) 28: 342-345.
- Balboa B. B.; Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de α -hidroxicarboxilatos, *Universidad de Santiago de Compostela*, (2007) pp: 42-44.
- Basolo F., Jonhson R.C; Química de los compuestos de coordinación: La química de los compuestos metálicos, *REVERTÉ*, (2020) pp:7-10.
- Bohlmann F., Zdero C., Grenz M.; Weitere inhaltsstoffe aus südafrikanischen Senecio-Arten, natürlich vorkommende terpen-derivate, *Chemische Berichte Journals*, (1977) 110: 474-486.



- Bolaños J., Florencia de Luna M., Miranda R., Prototipo de una celda solar de grätzel, *Ceam Mérida*, XXVIII Congreso de Investigación Cuam-Acmor, (2017).
- Crabtree H. R.; Peris F. E.; Química organometálica de los metales de transición, *Ed. Universitat Jaume*, (1997) pp: 21.
- Carbó P. C., Rocha E; Proceso electroquímico en celdas solares sensibilizadas con un colorante natural, *Investigación y Ciencia*, (2012) 56: 3-10.
- Dewick P. M., Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach, *WILEY*, (2009) 546 p.
- Gonzáles J., Energías Renovables, *Reverté*, (2009) 656 p.
- Goswami S., Hernandez J., Gish M., Wang J., Kim B., Laudari A., Guha S., Papanikolas J., Reynolds J., Schanze K.; Cyclometalated platinum-containing diketopyrrolopyrrole complexes and polymers: Photophysics and photovoltaic applications, *Chemistry of Materials*, (2017) 29: 8449-8461.
- Gratzel M., Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells, *Accounts of Chemical Research*, (2009) 42(11): 1788-98.
- Hernández A., Análisis espectroscópicos de complejos de dipiridilcetona-zinc, *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, (2016).
- <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (2020).
- Juárez M.C., Alonso A.J., Rojano N., Jiménez M., García A; Maturin acetate from *Psacalium peltatum* (Kunth) Cass. (Asteraceae) induces immunostimulatory effects in vitro and in vivo, *ELSEVIER*, (2013) 27(3): 1001-1006.
- Klayman D.L., Bartosevich J.F., Griffin T.S., Mason C.J., Scovill J.P., 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 1. A new class of potential antimalarial agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, (1979) 22: 855-862.
- Kumar, R., V. More, S. P. Mohanty, S. S. Nemala, S. Mallick, and P. Bhargava; A simple route to making counter electrode for dye sensitized solar cells



- (DSSCs) using sucrose as carbon precursor, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2015) 459: 146-150.
- Matsumoto Y., Celdas solares de silicio: Fundamento y tendencia, *CINVESTAV-IPN*, (2010) 5:32-44.
- Meng, L., Zhang, Y., Wan, X., Li, C., Zhang, X., Wang, Y., Ke, X., Xiao, Z., Ding, R. X., Yip, H. L. Cao, Y., and Chen, Y. (2018). Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. *Science*, (2018) 361: 1094–1098.
- Monroy B.M., Nanocristales de silicio: para mejorar la eficiencia de las celdas solares, *Materiales avanzados*, (2010) 1665-7071.
- Moro M., Instalaciones solares fotovoltaicas, *Paraninfo*, (2018) 216 p.
- Moussalem C., Segut O., Gohier F., Allain M.; Facile access via green procedures to a material with the benzodifuran moiety for organic photovoltaics, *Sustainable Chemistry Engineering*, (2014) 2: 1044-1048.
- Nasr-Esfahani M. *et al.*; Fabrication and characterization of a new dye sensitized solar cell with a new Schiff base cobalt complex as a redox mediator, *Royal Society of Chemistry* (2014) 4: 15961–15967.
- Nava K.; Reparación de complejos de coordinación a partir de productos naturales, *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo* (2016).
- Padhye S., Afrasiabi Z., Sinn E., Fok J., Mehta K., Rath N.; Antitumor metallothiosemicarbazones: structure and antitumor activity of palladium complex of phenanthrenequinone thiosemicarbazone, *Inorganic Chemistry*, (2005) 44: 1154-1154.
- Pahontu, E. M., Transition Metal Complexes with Antipyrine-Derived Schiff Bases: Synthesis and Antibacterial Activity. *Intech* (2017) 65-92.



- Petrus M., Bouwer R., Lafont U., Athanasopoulos, S., Greenham N., and Dingemans T.; Small-molecule azomethines: Organic photovoltaics via Schiff base condensation chemistry, *Journal of Materials Chemistry* (2014) 2: 9474–9477.
- Powers D., Ritter T.; Bimetallic Pd (III) complexes in palladium-catalysed carbon-heteroatom bond formation, *Nature Chemistry*, (2009) 1: 302-309.
- Renteria E.; Comportamiento coordinante de derivados nitrogenados de eremofilano frente a paladio (II), *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo* (2019)
- Sánchez C., Bèrnede J., Cattin L., Makha, M., and Gatica, N; Schiff base polymer based on triphenylamine moieties in the main chain, *Thin Solid Films* (2014) 562: 495–500.
- Sharma S., Jain K., Sharma A.; Solar cells: In research and applications—A Review, *Scientific Research Publishing*, (2015) 6: 1145-1155.
- Vidal J.; Síntesis de complejos de coordinación a partir de derivados de eremofilano, *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo* (2017)
- Wesley A., Kalidasa K., Neelakanta M.A; Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials, *ELSEVIER*, (2014) 36: 220-227.
- Yılmaz, E. Ç., Yeşilyurt, M, K., Öner İ. V., Ömeroglu, G., and Özakin, A. N; Operational stability and degradation of organic solar cells, *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, (2017) 05: 152-160.
- Zhang H., Yao H., Hou J., Zhu J., Zhang J., Wanning L., Yu R., Gao B., Zhang S.; Over 14% efficiency in organic solar cells enabled by chlorinated nonfullerene small-molecule acceptors, *Advanced Science News*, (2018) 30(28): 1300613.
- Zhao, W., Li, S., Yao, H., Zhang, S., Zhang, Y., Yang, B., and Hou, J; Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, (2017) 139: 7148–7151.