



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO SOBRE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS. SÍNTESIS DE  
UN FRAGMENTO PARA LAS MISMAS. EXPLICACIÓN TEÓRICA DE SU  
COMPORTAMIENTO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

**PRESENTA**

**JORGE JAVIER SÁNCHEZ TAPIA**



**MÉXICO, CDMX**

**2022**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Rius Alonso Carlos Antonio  
**VOCAL:** Profesor: Lira Rocha Alfonso Sebastián  
**SECRETARIO:** Profesor: Colmenares Landín Fernando  
**1er. SUPLENTE:** Profesor: Arellano Hernández Aldo  
**2° SUPLENTE:** Profesor: Cosío Castañeda Carlos

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 204, Departamento de Química Orgánica. División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:** \_\_\_\_\_

Dr. Carlos Antonio Rius Alonso.

**SUPERVISOR TÉCNICO:** \_\_\_\_\_

M. en C. Martha Yolanda González Quezada.

**SUSTENTANTE:** \_\_\_\_\_

Jorge Javier Sánchez Tapia

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS .....	25
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	26
HIPÓTESIS .....	28
MARCO TEÓRICO.....	29
PARTE EXPERIMENTAL.....	31
RESULTADOS.....	33
ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	37
CONCLUSIONES.....	44
METODOLOGÍA.....	45
Apéndice I. Propiedades espectroscópicas .....	49
Apéndice II. Propiedades fisicoquímicas de la molécula .....	52
Apéndice III. Espectros de RMN <sup>1</sup> H.....	53
Apéndice IV. Espectros de RMN <sup>13</sup> C.....	58
Apéndice V. Espectros de IR.....	62
REFERENCIAS .....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Consumo energético total a nivel mundial durante el 2020. <sup>2</sup> .....	1
<b>Figura 2.</b> Consumo de las fuentes de energía en la última década. <sup>5</sup> .....	3
<b>Figura 3.</b> Celdas solares orgánicas de tercera generación. Fuente: <a href="https://cemiesol.ier.unam.mx/wp-content/uploads/2015/10/solar-cell-1412001-500x250.jpg">https://cemiesol.ier.unam.mx/wp-content/uploads/2015/10/solar-cell-1412001-500x250.jpg</a> .....	6
<b>Figura 4.</b> Evolución de las distintas celdas solares a lo largo de los años. <sup>12</sup> .....	8
<b>Figura 5.</b> Composición de una celda. a) Esquema de una celda solar de una capa. b) Brecha energética entre los niveles HOMO y LUMO de una celda solar. <sup>14</sup> .....	10
<b>Figura 6.</b> Composición de una celda solar de heterojuntura. a) Esquema de celda. b) Disposición energética de los diferentes niveles. <sup>15</sup> .....	11
<b>Figura 7.</b> Composición de una celda solar tipo BHJ. a) Sección transversal de celda solar; b) Bandas de energía con mejores eficiencias. <sup>15</sup> .....	13
<b>Figura 8.</b> Procesos que ocurren dentro de la capa absorbente de una celda solar orgánica. <sup>15</sup> .....	15
<b>Figura 9.</b> Procesos que influyen en la baja eficiencia de las celdas solares orgánicas. Recombinación geminal y proceso de fluorescencia (a) y recombinación heterogénea (b). <sup>15</sup> .....	16
<b>Figura 10.</b> Esquema de los procesos más importantes del spin coating. <sup>25</sup> .....	18
<b>Figura 11.</b> Relaciones de la química computacional. <sup>26</sup> .....	19
<b>Figura 12.</b> Costo y generación de energía en México. Costo de la energía eléctrica en el país (a), principales fuentes de energías renovables en la zona noroeste, norte y noreste de México (b). <sup>30,31</sup> .....	26
<b>Figura 13.</b> Esquema general de síntesis del 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol-[3,4-c]piridina.....	32
<b>Figura 14.</b> Molécula normal (4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina).....	34
<b>Figura 15.</b> Orbitales HOMO y LUMO de 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina, respectivamente. ....	34
<b>Figura 16.</b> Representación gráfica del valor de los orbitales HOMO y LUMO del 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina. ....	35

<b>Figura 17.</b> Potencial de ionización del 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina. Molécula en estado basal, niveles HOMO y LUMO, respectivamente. ....	36
<b>Figura 18.</b> Mapa de densidad electrónica en los niveles HOMO y LUMO respectivamente del 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina. ....	36
<b>Figura 19.</b> Espectro de 4-aminopiridina .....	53
<b>Figura 20.</b> Espectro del compuesto 2. ....	54
<b>Figura 21.</b> Espectro del compuesto 3. ....	55
<b>Figura 22.</b> Espectro del compuesto 4. ....	56
<b>Figura 23.</b> Espectro del compuesto 5. ....	57
<b>Figura 24.</b> Espectro de la 4-aminopiridina. ....	58
<b>Figura 25.</b> Espectro del compuesto 2. ....	59
<b>Figura 26.</b> Espectro del crudo de reacción de bromación. ....	60
<b>Figura 27.</b> Espectro del compuesto 5. ....	61
<b>Figura 28.</b> Espectro de la 4-aminopiridina. ....	62
<b>Figura 29.</b> Espectro del compuesto 2. ....	63
<b>Figura 30.</b> Espectro de la mezcla de compuestos 3 y 4. ....	64
<b>Figura 31.</b> Espectro del compuesto 5. ....	65

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla I.</b> Promedio de emisión de CO <sub>2</sub> de distintos tipos de celdas a lo largo de su ciclo de vida. <sup>11</sup> .....	9
<b>Tabla II.</b> Resumen de los cuatro principales grupos de métodos de la Química Computacional. <sup>26,28,29</sup> .....	22
<b>Tabla III.</b> Cálculos de las propiedades electrónicas de la molécula generados por Spartan 10.....	35

## LISTADO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

%R	Porcentaje de rendimiento
%R exp.	Porcentaje de rendimiento experimental
°C	Temperatura en grados Celsius
AIE	Agencia Internacional de la Energía
Atm	Presión medida en atmósferas
BHJ	Celdas solares de heterojuntura en volumen o <i>Bulk Heterojunction</i>
CB	Bandas de conducción
CIGS	Compuestos basados en Cobre, Indio, Galio y Selenio
CT	Transferencia de carga base
DOS	Densidad de estado
DSSC	Celdas sensibilizadas con colorantes o <i>Dye Sensitized Solar Cell</i>
E	Energía de un electrón
EA	Afinidad electrónica
EB	Energía de enlace
Ec	Banda de conducción
EG o $\Delta E$	Diferencia energética o <i>Band gap</i>
eV	Electrón volts
EV	Energía límite de valencia
FD	Fermi-Dirac
FHL	Celda solar orgánica delgada de heterojuntura u <i>organic solar cell flat heterojunction</i>
G	Excitones fotogenerados

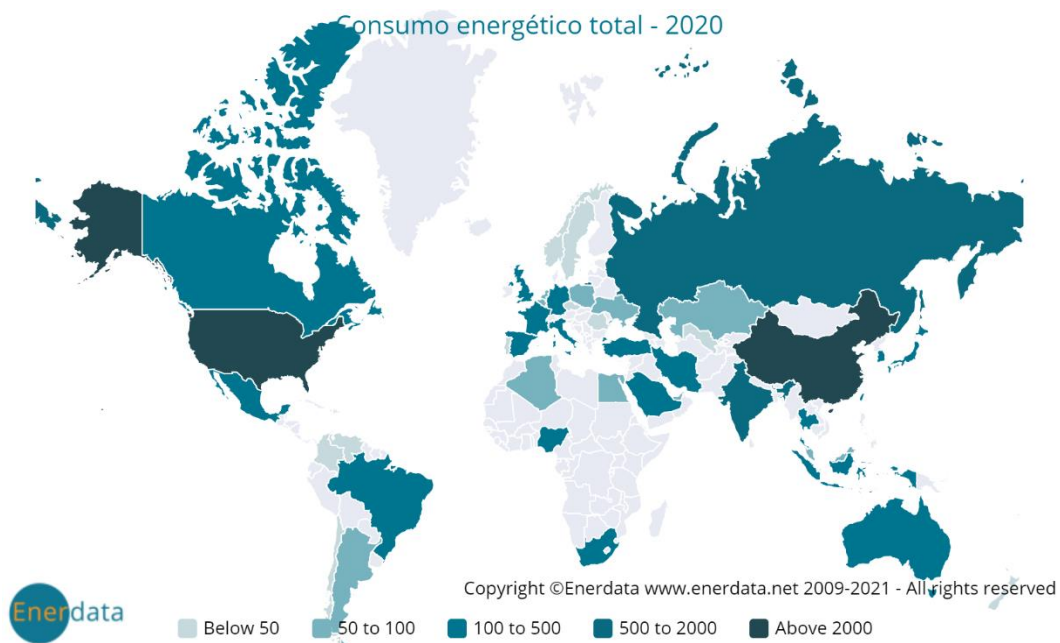


IP	Potencial de ionización
IR	Espectro de infrarrojo
IRENA	Agencia Internacional de Energía Renovable
ITO	Óxido de estaño dopado con Indio
K	Temperatura en grados Kelvin
kBT	Fuerza de atracción de Coulomb
kWh	Kilowatts
meV	Micro electrón volts
MM	Mecánica molecular
MWh	Megawatts
nm	Nanómetros
OSC	Celdas solares orgánicas
p3HT	Poli-3-hexiltiofeno
PCBM	Fenil-C61-butereato de metilo
PCE	Eficiencia de conversión de potencia
$P_e$	Portadores de carga para electrones
PEDOT:PSS	(poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato
$P_h$	Portadores de carga para huecos
pH	Potencial de hidrógeno
PPV	Poliparafenilenvinileno
Pto. Fusión exp.	Punto de fusión experimental
Pto. Fusión teo.	Punto de fusión teórico
PV	Fotovoltaicos

QC	Química computacional
QSDC	Quantum dot
QT	Química teórica
R	Recombinación de Langevin
$R(\hbar\omega)$	Coefficiente de reflexión del material
RMN	Espectro de resonancia magnética nuclear
UV	Espectro ultravioleta
UV/vis	Espectro UV-Visible
VB	Banda de valencia
$V_{oc}$	Voltaje de circuito abierto
w/w	Proporción masa/masa
$\Pi$	Estado base o bonding
$\pi^*$	Estado excitado o antibonding
$\Sigma$	Distribución del tipo Gaussiana en la diagonal
$\Sigma$	Distribución del tipo Gaussiana fuera de la diagonal
$\Phi_M$	Trabajo del metal
$\Phi_n$	Barreras de potencial para el transporte de electrones
$\Phi_p$	Barreras de potencial para el transporte de huecos

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, la energía eléctrica es un insumo de vital importancia para la sociedad y la economía debido a que la demanda de electricidad ha crecido aceleradamente; a la par del desarrollo tecnológico, el consumo per cápita de electricidad va en proporción directa con el desarrollo económico. El sistema actual de generación de energía está fundamentalmente basado en el uso de combustibles fósiles, se estima que en 2020 la población mundial consumió aproximadamente 13356 Mtoe (millón de tonelada equivalente de petróleo por sus siglas en inglés), siendo los países desarrollados los principales consumidores de energía (Figura 1).<sup>1,2</sup>



**Figura 1.** Consumo energético total a nivel mundial durante el 2020.<sup>2</sup>

Con el presente ritmo de consumo energético, se estima que la naturaleza tardaría aproximadamente un millón de años en reponer los elementos utilizados, por lo que

es posible que se dé un agotamiento de las reservas existentes; por ende, la búsqueda de nuevas formas para obtener energía de manera sustentable es una de las prioridades mundiales. En este contexto, las energías renovables son un alivio ante esta necesidad. De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía Renovable (IRENA), se define como energías renovables a las fuentes de energía limpias, inagotables y de creciente competitividad; éstas se diferencian de las que son obtenidas mediante el uso de los combustibles fósiles, principalmente en su diversidad, abundancia, productividad y en que presentan bajas o nulas emisiones contaminantes.<sup>1</sup>

Bajo esta denominación se pueden encontrar fuentes de energía nuevas o no tan nuevas como las centrales hidroeléctricas y geotérmicas, las cuales están comenzando a marcar un cambio en cómo se percibe la generación de energía; actualmente este tipo de energías han comenzado a sustituir aquellas que son a base de combustibles fósiles (inclusive a la energía nuclear) en: aplicaciones térmicas (calor para procesos industriales, calefacción, refrigeración y producción de agua caliente en el sector doméstico y turístico), transporte, servicios energéticos en el ámbito rural en los países en vías de desarrollo y, por supuesto, en la generación de electricidad.<sup>3</sup>

Además, se ha visto que sus costos evolucionan a la baja de forma sostenida, lo que implica una inversión positiva a largo plazo, mientras que la tendencia de los combustibles fósiles es la opuesta. Dicho crecimiento se ha visto reflejado en los últimos años, por lo que la Agencia Internacional de la Energía (AIE) prevé que la participación de las energías renovables en el suministro eléctrico global pasará del

26% en 2018 al 44% en 2040, y proporcionando 2/3 de demanda eléctrica, principalmente a través de las tecnologías eólica y fotovoltaica.<sup>4</sup>

Datos de esta misma agencia indican que la demanda mundial de electricidad aumentará en un 70% para el año 2040, siendo África, Oriente medio y Asia las principales regiones donde sucederá este incremento.<sup>4</sup>

Debido a los anteriores planteamientos, el impulso de las energías renovables se ha visto incrementado a nivel mundial de un 15% durante los últimos 10 años (Figura 2), haciendo factible que países con altas probabilidades de un aumento en sus necesidades de electricidad sean sostenibles a futuro.<sup>4</sup>

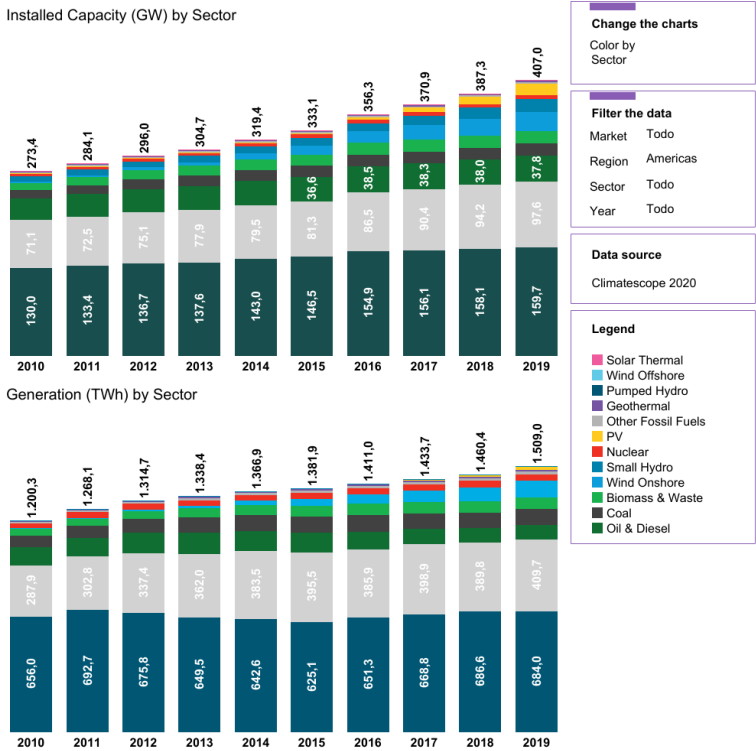


Figura 2. Consumo de las fuentes de energía en la última década.<sup>5</sup>

## ANTECEDENTES

### **Origen de los dispositivos fotovoltaicos**

Las primeras referencias de componente fotovoltaicos (PV) vienen de Francia, específicamente de los estudios realizados por Becquerel, quien observó que al iluminar dos electrodos de platino recubiertos con bromuro o cloruro de plata sumergidos en una solución acuosa se generaba una corriente eléctrica. A finales del siglo XIX, Smith y Adams hicieron los primeros informes de fotoconductividad, trabajando con selenio, pero fue hasta mediados del siglo XX que los laboratorios Bell empezaron a aplicar este efecto a través de celdas solares inorgánicas basadas en silicio para producir energía eléctrica, las cuales en un principio tenían una eficiencia del 6%. Debido a la crisis energética que sufrió el mundo en la década de los 70's, se generaron las oportunidades para que el uso de la energía solar entrara en el mercado de energías alternativas al petróleo.<sup>6,7</sup>

Desde ese momento, ha habido distintos esfuerzos para desarrollar diferentes dispositivos fotovoltaicos; por ejemplo, usando otros materiales que permitan aumentar su eficiencia y disminuir sus costos de fabricación. Recientemente se han estado desarrollando celdas basadas en películas delgadas de semiconductores con una o múltiples capas de los mismos; esta evolución ha surgido con el fin de evitar el uso de grandes cantidades de materiales tóxicos, bajar el costo de la energía generada y aumentar la eficiencia de conversión hasta el 40.7%.<sup>8,9</sup>

Dado el continuo avance tecnológico, la generación de nuevos sistemas fotovoltaicos se encuentra en constante cambio; como muestra de lo anterior, en la

última década se han desarrollado celdas solares basadas en nuevos materiales fotovoltaicos, entre las que se destacan las celdas sensibilizadas con colorantes o *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) y las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores, las cuales han logrado eficiencias hasta del 12%.<sup>10</sup>

### **Evolución de las celdas solares**

A lo largo de más de 100 años, se han desarrollado una gran cantidad de dispositivos fotovoltaicos, los cuales se pueden agrupar en cuatro diferentes generaciones<sup>6</sup>:

- Primera generación.

Son celdas solares que se caracterizan por tener una alta eficacia, pero un alto costo de fabricación y una difícil fabricación. Este tipo de celdas solares están basadas en silicio puro (Si), ya sea en forma cristalina o policristalina. Se basan en el uso de la técnica de dopaje; es decir, introducir impurezas entre los átomos, modificando así las propiedades de conducción, lo que permite utilizarlos en su tipo *n* (su forma de mayor concentración y conductividad de electrones) o en su tipo *p* (presenta mayor concentración y conductividad  $b_h$  de huecos). La estructura principal de este tipo de celdas solares es de tipo homojunturas *p-n*, en las cuales el Si tipo *n* está en contacto con el tipo *p*, lo cual produce que las fuerzas motrices sean capaces de mover los electrones y los huecos hacia el cátodo y el ánodo de la celda.

- Segunda generación.

Las celdas solares que pertenecen a esta generación se caracterizan por tener un menor costo a costa de una menor eficiencia y de producir elementos tóxicos y dañinos al ambiente. En estas celdas se usan materiales en forma de películas, lo

que provoca que su estructura sea amorfa; por ende, el proceso de recombinación es favorecido, pero se dificulta el transporte de portadores de carga dentro del material. Algunos tipos de celdas que pertenecen a esta generación son: celdas de silicio amorfo o Si-a, CIGS ( $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ) y telurio de cadmio ( $\text{CdTe}$ ).

- Tercera generación.

Cuenta con bajos costos de fabricación y presenta celdas basadas en arseniuro de galio (GaAs), de quantum DOT o QDSC, de pigmento o DSSC y celdas solares orgánicas (OSC). Las OSC y DSSC introducen materiales orgánicos en su estructura, lo que ocasiona que se mejore la absorción de radiación, además de que facilitan el uso de nuevos dispositivos (Figura 3). Adicionalmente, se pueden construir en base a materiales aceptor-donador (lo que equivalente a tipo  $n$  y tipo  $p$ , respectivamente). Si bien tienen procesos de conversión energética similares a los ocurridos en dispositivos con componentes inorgánicos, presentan una menor eficiencia en comparación a estos últimos.



**Figura 3.** Celdas solares orgánicas de tercera generación. Fuente: <https://cemiesol.ier.unam.mx/wp-content/uploads/2015/10/solar-cell-1412001-500x250.jpg>



- Cuarta generación.

Las celdas solares de esta generación presentan bajos costos y una alta eficiencia. Dentro de esta generación podemos encontrar celdas tipo orgánico-inorgánico y organometálica (perovskita).

Un recuento de las eficiencias máximas alcanzadas por cada clase de dispositivo se muestra en la Figura 4, donde se observa que para distintos modelos fotovoltaicos (excluyendo los casos de multijunturas y con concentrador óptico), la eficiencia es del 30% o mayor. De igual manera, se puede observar que conforme el tiempo avanza, la eficiencia de estos modelos alcanza un máximo debido a que no pueden superar las limitaciones puestas por su misma estructura. Derivado de la disminución de costos, la ausencia de elementos nocivos en su fabricación y la facilidad de su fabricación, las celdas de tercera y cuarta generación han sido bastante llamativas.<sup>11</sup>

# Best Research-Cell Efficiencies

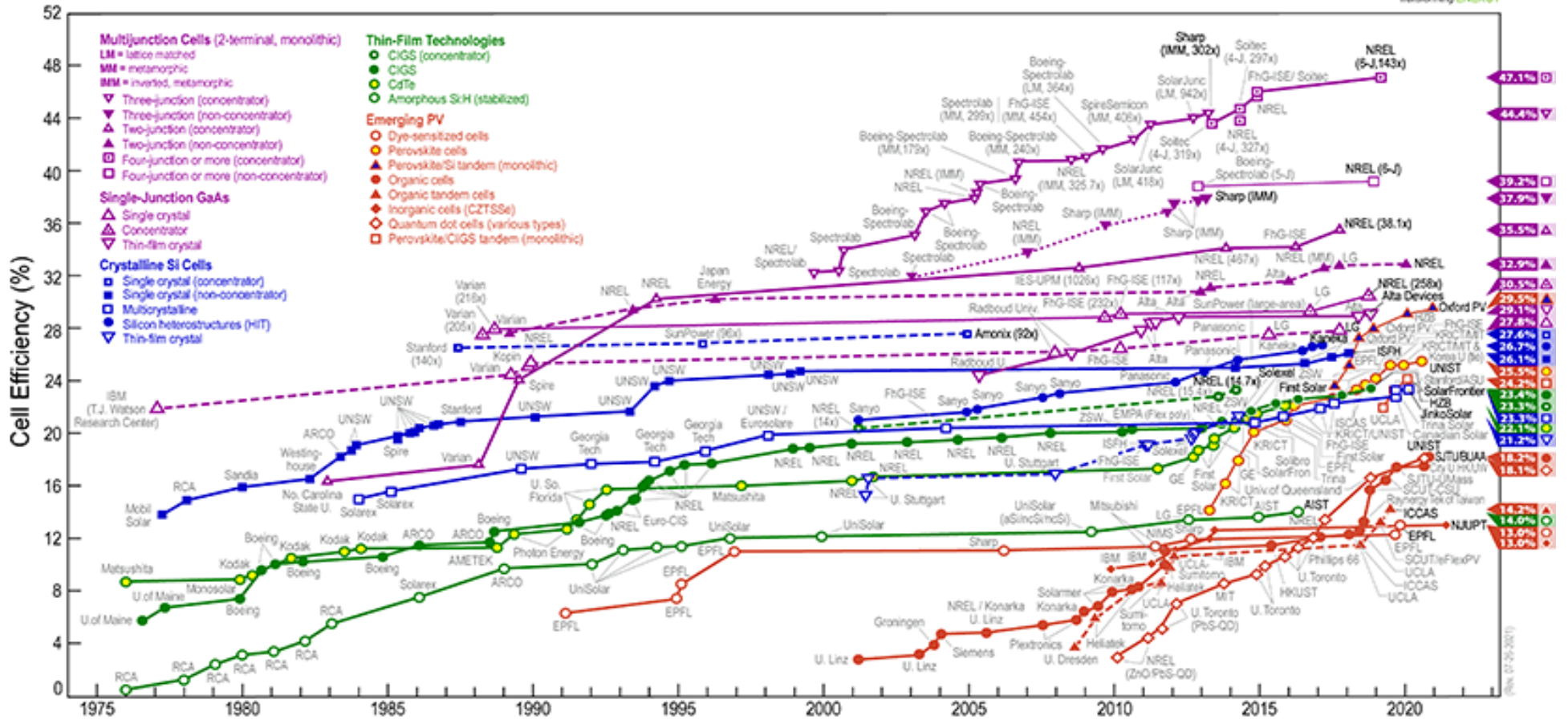


Figura 4. Evolución de las distintas celdas solares a lo largo de los años.<sup>12</sup>

Teóricamente, las celdas solares no producen ninguna clase de líquido o sólido como producto residual, pero en la práctica se pueden generar algunos desechos, tales como gramos de CO<sub>2</sub> por kWh durante su ciclo de vida (la cual es aproximadamente 20 a 30 años). Como se muestra en la Tabla I, las celdas solares de generaciones más avanzadas producen una menor cantidad de gases de efecto invernadero, por lo que celdas de tercera y cuarta generación son más atractivas para su potencial desarrollo a nivel industrial a pesar de que la eficiencia sigue siendo una limitante al compararlas con celdas de generaciones anteriores o de estructuras de multijuntura.<sup>11,13</sup>

**Tabla I.** Promedio de emisión de CO<sub>2</sub> de distintos tipos de celdas a lo largo de su ciclo de vida.<sup>11</sup>

Tipo de celda	Emisión de CO <sub>2</sub> (g de CO <sub>2</sub> /kWh)
Si-c	72.8
Si-p	56.4
Si-a	24.3
CdTe	20.2
DSSC	23.2
QDDSC	5.1

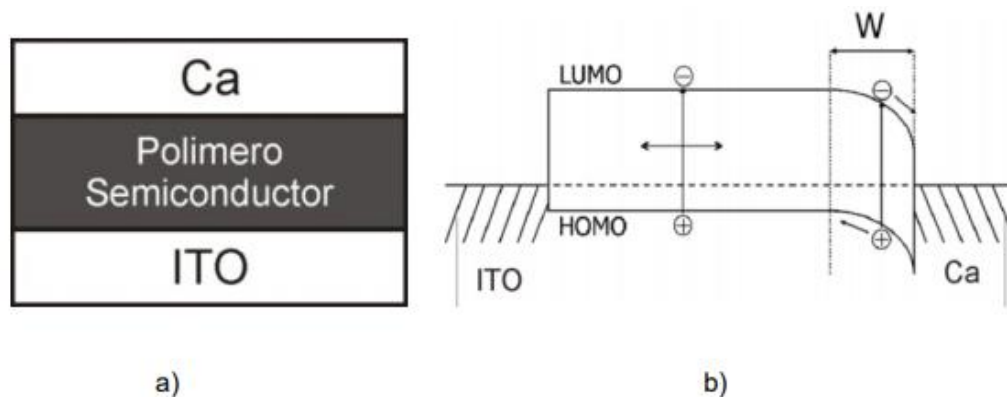
### **Evolución de las celdas solares orgánicas (OSC)**

Como hemos visto, los semiconductores orgánicos representan una alternativa menos costosa en comparación a los semiconductores inorgánicos; al tener coeficientes de absorción óptica altos ofrecen la posibilidad de producir celdas solares delgadas (con espesores menores a 100 nm), requiriendo pequeñas cantidades de material y disminuyendo los costos. Las OSC han evolucionado

desde los primeros dispositivos basados en el efecto Schottky dentro de un polímero semiconductor desarrollado por Tang en 1986; a continuación, se explica brevemente dicha evolución<sup>14</sup>:

#### I. Celdas solares orgánicas de una sola capa.

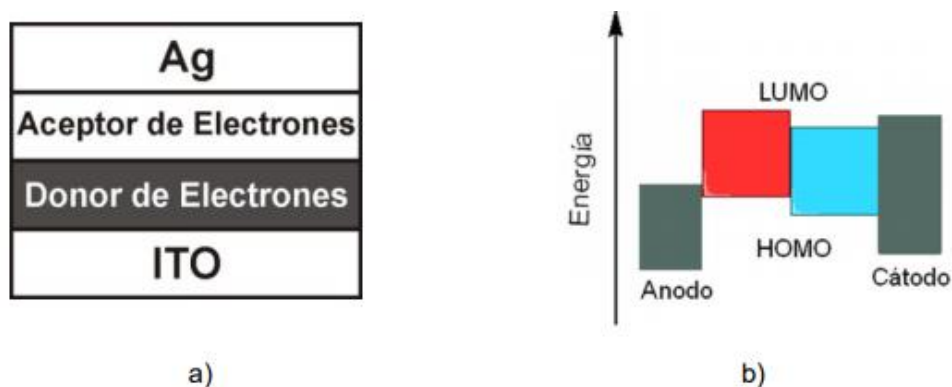
Este tipo de celdas consisten en una capa de polímero conjugado entre dos electrodos metálicos, los cuales funcionan como generadores del campo eléctrico. Debido a la baja constante dieléctrica que presentan, la primera fotoexcitación no liberará electrones ni huecos, sino un excitón, que es un par electrón y hueco. Al entrar en contacto con el cátodo por efecto Schottky, se disocia generando portadores de carga libre (electrones y huecos) que se dirigen hacia sus respectivos electrodos, generando la corriente eléctrica. Los excitones sólo tienen unas decenas de eV, lo que limita la eficiencia de conversión de potencia (PCE) a un 0.1% (Figura 5).<sup>14</sup>



**Figura 5.** Composición de una celda. a) Esquema de una celda solar de una capa. b) Brecha energética entre los niveles HOMO y LUMO de una celda solar.<sup>14</sup>

## II. Celdas solares orgánicas de bicapa.

Se basan en la unión heterogénea de dos materiales que presentan afinidades diferentes: electrónicas y de potenciales de ionización; es decir, que entre el material aceptor y donador existen diferencias físicas y/o estructurales (como se puede ver en la Figura 6). Esto favorece la disociación del excitón en la interfase de los dos materiales, donde los electrones que serán aceptados por el material con mayor afinidad electrónica (material aceptor), y en huecos que se moverán a través del material con menor potencial de ionización (material donador), generando una corriente. Sin embargo, uno de los inconvenientes es que el excitón fotogenerado se disocia dentro de una longitud de difusión en la interfase donador/aceptor de aproximadamente 10 nm.<sup>15</sup>



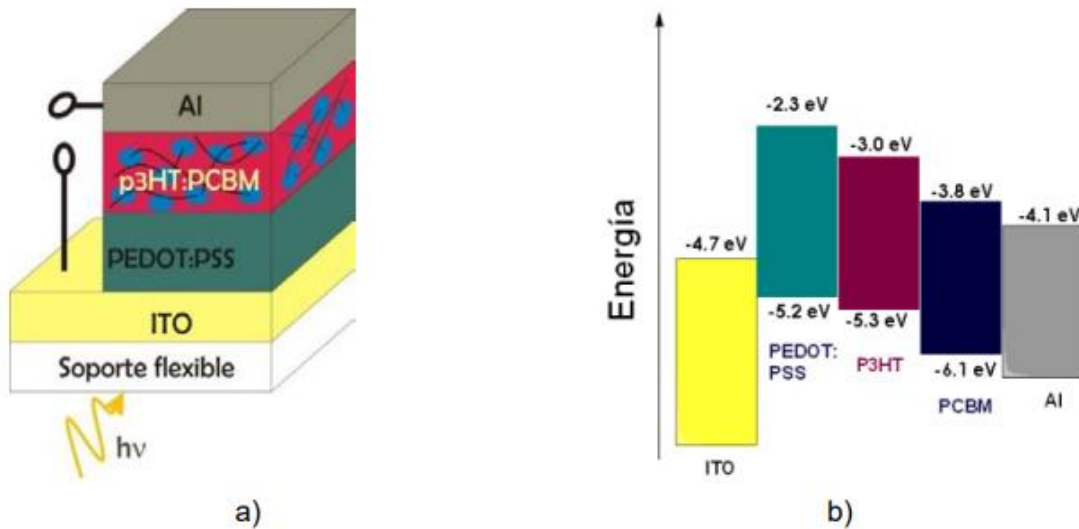
**Figura 6.** Composición de una celda solar de heterojuntura. a) Esquema de celda. b) Disposición energética de los diferentes niveles.<sup>15</sup>

## III. Celdas solares de heterojuntura en volumen o Bulk Heterojunction (BHJ).

Fueron diseñadas con el objetivo de remediar los inconvenientes previamente mencionados; este tipo de celdas presentan una capa activa de una película

delgada, de aproximadamente 100 nm de espesor, la cual es una mezcla homogénea de un donador de electrones (comúnmente polímeros semiconductores altamente conjugados) y un aceptor de electrones (el cual, generalmente, es un derivado de fullereno). La combinación de las características donador/aceptor aumenta las interacciones entre los dos materiales, disminuyendo la distancia entre ellos. De esta forma se favorece el proceso de disociación del excitón y disminuyen los procesos de recombinación, lo que incrementa la eficiencia de las celdas solares orgánicas. Dentro de los componentes más descritos para este tipo de celdas, se utiliza como capa activa la mezcla poli-3-hexiltiofeno (p3HT, donador de electrones) y un derivado del fullereno (fenil-C61-butereato de metilo, PCBM, aceptor de electrones).<sup>16</sup>

En estas celdas la luz atraviesa el sustrato transparente (vidrio alcalino o polietileno) y es absorbida en su mayoría por la capa activa, dando lugar a la generación de la fotocorriente dentro del dispositivo. Por otro lado, la parte inferior debe tener propiedades adecuadas para conducir los huecos generados; generalmente, se usa PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato] sobre óxido de estaño dopado con Indio (ITO, por sus siglas en ingles), siendo el primero el que facilita el transporte de huecos desde la capa activa hasta el segundo, un semiconductor inorgánico transparente que actúa como ánodo. Finalmente, una película de aluminio funciona como contacto superior (Figura 7).<sup>17,18</sup>



**Figura 7.** Composición de una celda solar tipo BHJ. a) Sección transversal de celda solar; b) Bandas de energía con mejores eficiencias.<sup>15</sup>

La configuración descrita ha logrado presentar una eficiencia máxima de 11.1%, más con las continuas mejoras en las características de la mezcla, el sustrato, el buffer y los electrodos, se teoriza un aumento hasta del 15%.<sup>17,19</sup>

A continuación, se realiza una breve explicación de los diferentes componentes de esta configuración:<sup>20</sup>

- **Ánodo:** compuesto de ITO que es utilizado como un electrodo transparente, ya que combina una alta transmitancia en un rango amplio del espectro de luz solar con una alta conductividad eléctrica; presenta una función de trabajo de 4.7 eV, el cual le permite aceptar los huecos por parte del PEDOT:PSS y de la capa activa. En vista de que se componen de elementos escasos en el planeta y que su uso puede llegar a ser tóxico, se han desarrollado tintas de plata sola

o rejillas de plata sobre las cuales se forma una película de PEDOT:PSS para así poder sustituir al ITO.<sup>19,20</sup>

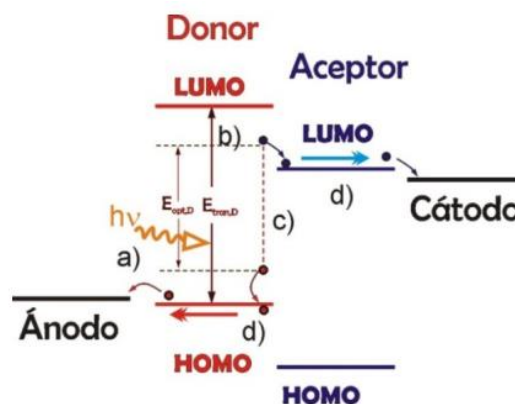
- o Material transportador de huecos: material con alta estabilidad térmica, altamente conductor, transparente en la región visible del espectro, y fácil de procesar depositándose sobre el ánodo mediante técnicas como *spin coating*. Generalmente, se utiliza una suspensión en agua del material para ser procesado; sin embargo, en estas condiciones y al ser altamente ácido, tiende a degradar al ITO, por lo que investigaciones recientes se han dirigido al estudio del uso de solventes o aditivos para proteger la interfase PEDOT:PSS/ITO, aumentando la estabilidad de la celda.<sup>21,22,23,24</sup>
- o Material donador de electrones: en los últimos 10 años se ha utilizado como material donador de electrones el P3HT puesto que presenta una alta absorción de luz a 466 nm en solución y tiene un *band gap* de 1.9 eV. El P3HT tiene dos de las propiedades más importantes para ser utilizado como material donador: una estructura conjugada proveniente de los anillos de tiofeno y cadenas largas provenientes de la cadena de 6 carbonos.<sup>15</sup>
- o Material aceptor de electrones: en la actualidad se ha hecho uso del PCBM, que mejora el transporte eléctrico dentro de la OSC al ser un derivado soluble del fulereno y presentar varios estados de oxidación, ya que recibe fácilmente los electrones provenientes de la disociación del excitón en la interfase de dichos materiales, los cuales están entremezclados homogéneamente.<sup>15</sup>



## Funcionamiento de las celdas solares orgánicas tipo BHJ

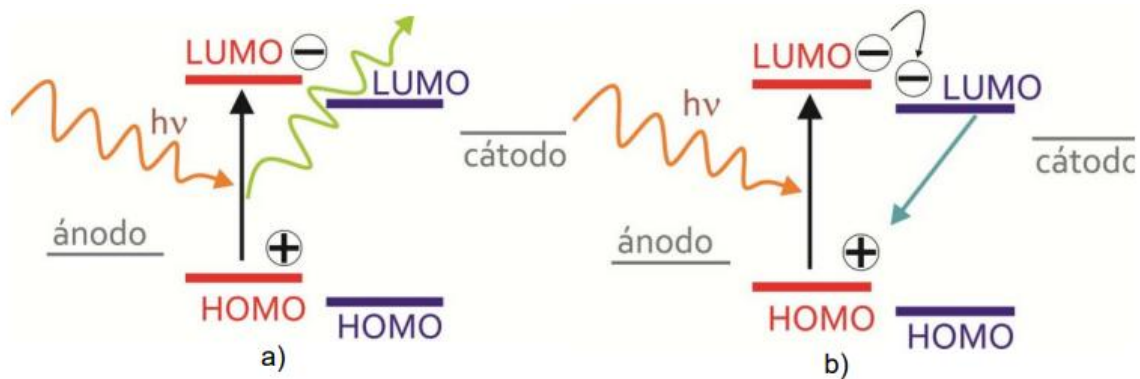
Para entender el principio de operación de este tipo de celdas, se debe comprender cómo son las energías presentes en el material donador y aceptor (Figura 8), donde la absorción de fotones [Figura 8 (a)] por parte de la capa activa genera una transición electrónica entre estados HOMO y LUMO del material donador, lo que produce un sistema de pares electrón-hueco o excitones [Figura 8 (b)]; los excitones generados se difunden a través del material hasta la interfase con el material aceptor, en el cual se disocian dando lugar a portadores de carga libres [Figura 8 (c)], que se moverán independientemente a través de cada material hasta llegar a los contactos eléctricos [Figura 8 (d)].

Para alcanzar una separación de la carga se necesita la presencia del campo eléctrico proporcionado por la asimetría de la energía de ionización/funciones trabajo de los electrodos; dicha asimetría es la razón de que el flujo de electrones se encuentre favorecido por el electrodo con menor función trabajo hacia el electrodo con mayor función trabajo (polarización directa).<sup>7,14</sup>



**Figura 8.** Procesos que ocurren dentro de la capa absorbente de una celda solar orgánica.<sup>15</sup>

Las celdas BHJ presentan como inconveniente el proceso de recombinación del excitón, ya que puede que no se logre llegar a la interfase, lo que genera procesos de fluorescencia debido a la recombinación geminal dentro del material donador [Figura 9 (a)]; o puede ser que se recombinen los huecos y electrones disociados en la interfase [Figura 9 (b)], ya que al estar muy cerca no alcanzan a difundirse en sus respectivos materiales y provoca también un efecto luminiscente.<sup>15</sup>



**Figura 9.** Procesos que influyen en la baja eficiencia de las celdas solares orgánicas. Recombinación geminal y proceso de fluorescencia (a) y recombinación heterogénea (b).<sup>15</sup>

## Técnicas de fabricación de OSC

Todavía se incluyen procesos complejos durante la fabricación de los contactos eléctricos de las OSC. Sin embargo, el uso de técnicas aplicadas para depositar los componentes solubles en disolventes orgánicos (tales como el PEDOT:PSS, la capa activa y los sensibilizadores) disminuyen el costo de producción de la OSC, dada la baja cantidad de componente necesario. Entre estas técnicas algunas consisten en procedimientos similares a la impresión, en los que se requiere un tinta o solución

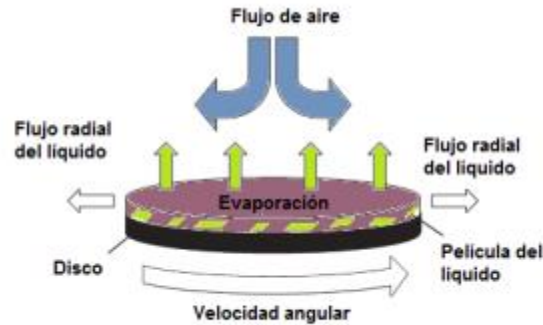
de los compuestos que por diferentes procesos se imprime (o pinta la solución) sobre un sustrato.<sup>7</sup>

\*Drop coating (cobertura por gotas ¿goteo?)

Consiste en la aplicación de gotas de una solución del componente orgánico sobre un sustrato que se encuentra totalmente horizontal y limpio; por cada adición de solución, se continúa con un secado. Para realizar esta técnica, es necesario que el componente sea altamente soluble en el disolvente escogido, de manera que se eviten procesos de cristalización o precipitación. A su vez, el disolvente escogido no debe presentar una tensión superficial alta, para que así las películas formadas sean más homogéneas.<sup>15</sup>

\*Spin coating

Es la más estudiada actualmente. Se basa en aplicar una solución sobre un sustrato que se encuentra en un disco rotatorio en posición horizontal, en alto vacío y en atmósfera inerte. Al girar el disco, el excedente de solución se retira y el solvente se evapora por la acción de la velocidad angular y la fuerza de adherencia que exista entre los dos, dejando una película sólida del componente sobre el sustrato (Figura 10).<sup>25</sup>



**Figura 10.** Esquema de los procesos más importantes del spin coating.<sup>25</sup>

Se ha observado que con esta técnica se obtienen películas con morfología, topología y espesor reproducible; sin embargo, pueden verse afectadas por factores como: la velocidad de rotación del disco, la viscosidad y volatilidad del solvente, la difusividad, el peso molecular y la concentración del soluto.<sup>15</sup>

### Doctor blade

Consiste en situar una hoja afilada a una distancia fija, aproximadamente entre 10-500  $\mu\text{m}$  de la superficie del sustrato; al colocar la solución sobre el sustrato y enfrente de la hoja, esta última se moverá linealmente sobre el sustrato, dejando así una película uniforme; este proceso fue denominado como “*blade* o sangrado”. El espesor se verá afectado por la tensión superficial que tiene la solución del componente sobre el sustrato y su viscosidad.

Esta técnica es también de gran interés para la producción de OSC y celdas solares de película delgada puesto que no se pierde más del 5% de material, contrario a cómo se pierde en el *spin coating*. Sin embargo, el secado del solvente es lento, lo

que aumenta la cristalización de la solución y vuelve heterogénea la morfología de la película formada.<sup>7</sup>

### Química computacional

La Química Computacional (QC) considera el estudio de los procesos químicos mediante el uso de diversas herramientas de cómputo. Es un subcampo de la química teórica que implica el modelaje de aspectos químicos por computadora y que tiene aplicaciones en múltiples ramas de la ciencia, por ejemplo: química orgánica e inorgánica, espectroscopia, bioquímica, fisicoquímica, cinética química, farmacología y catálisis química (Figura 11).<sup>26</sup>

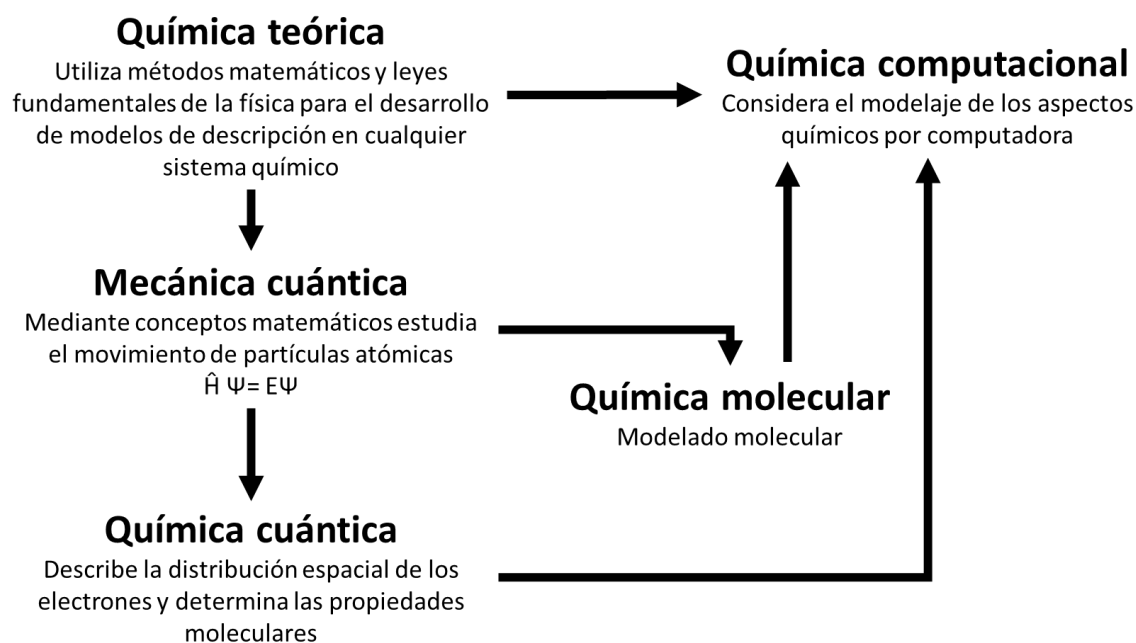


Figura 11. Relaciones de la química computacional.<sup>26</sup>

Actualmente, uno de los objetivos de la QC es predecir e interpretar un sistema químico comprendiendo sus propiedades moleculares, reacciones químicas y

relación de su estructura molecular con su reactividad. La QC supone una ayuda en la caracterización de nuevas moléculas y de sus propiedades; desde un punto de vista práctico, la química computacional utiliza una amplia gama de técnicas de cálculo que se encuentran en constante desarrollo y mejora, basadas en conocimientos de la química teórica (QT).<sup>27,28</sup>

Otro de los aspectos importante que ha puesto a la QC como una de las principales herramientas para el desarrollo de moléculas es que esta puede ser empleada por todo tipo de científicos y no únicamente por especialista, su empleo genera la visualización de resultados experimentales de manera más rápida y eficiente en comparación a un experimento *in vivo*, además de ser ambientalmente segura. Cabe mencionar que no reemplaza al experimento, que sigue siendo el árbitro final de verdad sobre la naturaleza y necesario para hacer nuevos medicamentos o materiales. Sin embargo, la computación se ha vuelto tan confiable en algunos aspectos que los científicos la emplean cada vez más antes de embarcarse en un proyecto experimental, y puede llegar el día en que antes del trabajo experimental se tendrá que demostrar hasta qué punto se exploró computacionalmente la viabilidad de la propuesta.<sup>28</sup>

La QC es la culminación (hasta la fecha) de la opinión de que la Química es mejor entendida como la manifestación del comportamiento de átomos y moléculas, y que se trata de entidades reales en lugar de simples modelos intelectuales convenientes. Es la afirmación física y matemática detallada de una tendencia que hasta ahora encontró su expresión más audaz en las fórmulas estructurales de la

Química Orgánica, y es la negación inequívoca de la afirmación hasta hace poco de moda que la ciencia es una especie de juego con “paradigmas”.<sup>27</sup>

La naturaleza del sistema molecular de interés y la del problema a estudiar condicionan la selección del método a utilizar. Por ejemplo, algunos programas están diseñados para que puedan ser usados por cualquier químico con conocimientos básicos de los fundamentos de los métodos teóricos, habilidades en el uso del *software* y *hardware*, y la intuición química para analizar los resultados. En resumen, la química computacional puede ayudar a la química experimental modelando moléculas y simulando procesos químicos a nivel molecular.

Mirando un poco al pasado, la QC surge como una evolución de la Química Teórica (QT) con el objetivo de investigar el comportamiento de la materia a nivel molecular, empleando métodos matemáticos a través de programas y uso de ordenadores. La implementación y la aplicación de estas técnicas permite investigar múltiples propiedades moleculares como son: la geometría molecular (forma y tamaños relativos de las moléculas), la energía de todo tipo de especies químicas (incluyendo intermediarios, estados de transición, estados excitados, etc.) y las magnitudes termodinámicas (entalpías, energías internas, entropía, etc.). La QC nos permite también calcular propiedades espectroscópicas, eléctricas y magnéticas de moléculas individuales y predecir de modo rutinario los espectros de IR, UV y RMN, siendo una herramienta indispensable para la correcta interpretación y asignación de los datos experimentales. Con el avance de los sistemas físicos en las fases condensadas, uno de sus usos más novedosos es la exploración de superficies de energía potencial (energía electrónica y energía de repulsión internuclear) en

función de la geometría molecular; sin embargo, para poder avanzar en el conocimiento y aplicación de la QC, es conveniente partir de la primera clasificación de los métodos teóricos que se resume en la Tabla II.

**Tabla II.** Resumen de los cuatro principales grupos de métodos de la Química Computacional.<sup>26,28,29</sup>

Métodos	Características	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones
<b>Mecánica molecular</b>	-Mecánica clásica. -Potenciales de interacción.	-Cálculo inmediato. -Información de la geometría de moléculas muy grandes.	-Aplicación limitada por el potencial. -No aplicable a procesos con rotura o formación de enlaces.	-Sistemas muy grandes (hasta 100'000 átomos). -Geometrías moleculares.
<b>Semiempíricos</b>	-Mecánica cuántica. -Aproximaciones con parámetros empíricos.	-Gran rapidez de cálculos. -Capaces de calcular estados de transición y estados excitados.	-Requiere de información experimental para los parámetros. -No son fiables para moléculas con metales de transición y especies inestables.	-Sistemas de tamaño medio-grande (hasta 10'000 átomos). -Algunas propiedades moleculares.
<b>Teoría Funcional de la Densidad</b>	-Mecánica cuántica. -Teorema de Kohn y Sham. -Densidad electrónica.	-Rapidez de cálculos. -Usos específicos para estado sólidos.	-Exceso de métodos empleados. -No se cuentan con pautas para mejora sistemática.	-Sistemas de tamaño medio (hasta 1'000 átomos). -Todo tipo de propiedades moleculares.
<b>Ab Initio</b>	-Mecánica cuántica. -Ecuación de Schrödinger. -Función de onda.	-Presenta cálculos con exactitud y precisión. -Mejora sistemática de resultados.	-Lentitud de cálculos.	-Sistemas pequeños (hasta 100 átomos). -Todo tipo de propiedades moleculares



Una de las mayores ventajas de estos métodos, es la rapidez con la que los sistemas computacionales realizan cálculos, lo cual permite modelar sistemas hasta con cientos de miles de átomos. Por ejemplo, los métodos de Mecánica Molecular (MM) también permiten simular el comportamiento dinámico y las propiedades termodinámicas de las fases condensadas, aplicando condiciones periódicas; sus principales limitaciones son que no proporcionan ninguna propiedad electrónica y su ámbito de aplicación está predeterminado por los potenciales y parámetros empleados.

La gran variedad metodológica de la QC es un inconveniente, debido a que en muchos casos es necesario conocer bien los fundamentos de muchos conceptos para poder seleccionar un método adecuado para cada caso. Por otra parte, se han descrito excelentes monografías y manuales sobre los fundamentos básicos y las pautas que se deben emplear en su aplicación sobre un sistema determinado; al mismo tiempo, la disponibilidad de muchos métodos es un punto fuerte de la QC, ya que permite a los usuarios con conocimientos más avanzados aprovechar la información de distintas técnicas aplicadas a un mismo problema. Por otro lado, se debe de señalar que los cálculos en QC generan una gran cantidad de datos, especialmente cuando muchas investigaciones se realizan para estudiar amplias familias de moléculas o sistemas con miles de átomos, lo que el usuario debe ser capaz de agilizar el tratamiento y el análisis de los mismos.<sup>26</sup>

Es importante mencionar que los avances de la QT durante el siglo XX y principios XXI, así como de los avances computacionales de los últimos años, han contribuido al entendimiento de los sistemas complejos, por ejemplo, en la visualización y

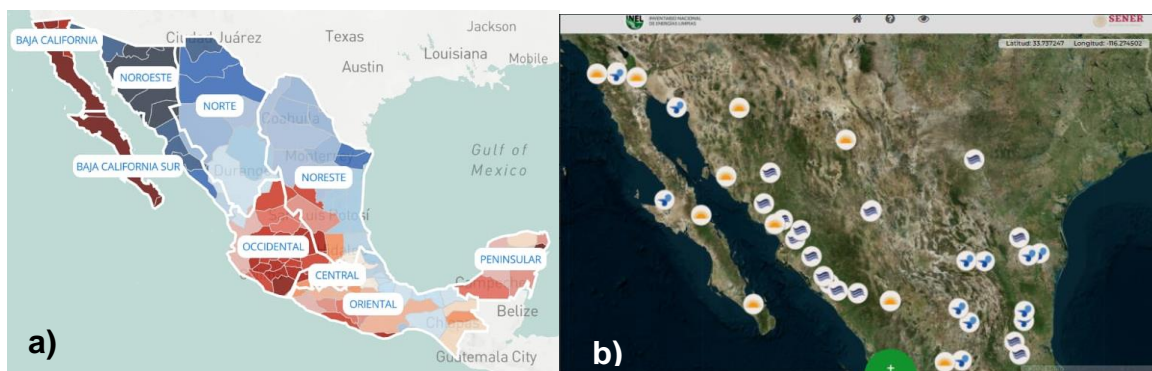
análisis tridimensional de proteínas; actualmente los métodos de la QC son tan variados que sus principios son utilizados para temas como: nano-lentes, la capacidad catalítica de determinadas nanopartículas, la generación de dispositivos fotovoltaicos orgánicos, la química de los *clusters* de carbono, de los fulerenos y de los nanotubos de carbono o de otros elementos, la existencia de nuevas estructuras (como los carbones), los átomos de carbono divalentes descritos por G. Frenking, las especies múltiplemente cargadas, la posibilidad de diseño de fármacos o nuevos materiales con propiedades específicas y un sinfín de otros tópicos definen un futuro apasionante para cualquiera que desee enredarse hasta la médula en la búsqueda de las razones últimas que explican las singulares propiedades de estos y otros muchos sistemas.<sup>29</sup>

## OBJETIVOS

- Objetivo general:
  - Identificar en la bibliografía las características principales en las moléculas empleadas para celdas solares orgánicas que permitan aumentar la eficiencia en el transporte de energía mediante una revisión bibliográfica de los avances obtenidos en celdas solares de los últimos 10 años.
  
- Objetivos particulares:
  - Hacer un estudio bibliográfico sobre las celdas solares orgánicas.
  - Establecer la relación de la eficiencia de una molécula y los orbitales que presentan deslocalización electrónica y su influencia en la absorción de energía solar.
  - Identificar la influencia de enlace pi-sigma en la eficiencia de moléculas precursoras de celdas solares.
  - Realizar la síntesis del 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol-[3,4-c]piridina como precursor de moléculas para la formación de celdas solares orgánicas, así como determinar algunas de sus propiedades fisicoquímicas.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Con el aumento de la contaminación a nivel mundial por el uso de energías clásicas a base de carbono, petróleo y sus derivados, la investigación sobre energías renovables ha crecido de manera acelerada. Dentro de las energías renovables, podemos hablar específicamente de la energía solar, la cual es una de las fuentes renovables más abundantes sobre la tierra que puede ser aprovechada fácilmente mediante sistemas de paneles solares. El mayor inconveniente es que para producir grandes cantidades de energía se requieren grandes extensiones de tierra en los cuales se puedan colocar estos sistemas, sin mencionar sus costos de producción; aunque en la actualidad el uso de la energía solar se encuentra como una de las alternativas más baratas en el sistema de energías, por ejemplo, la zona noreste de México cuenta con costos energéticos que rondan en un promedio de 577.03 pesos MX por MWh consumido de acuerdo con datos proporcionados por Ammper [Figura 12 (a)], esto debido a presencia de distintas centrales de energías limpias, haciendo una relación costo-presencia en la zona [Figura 12 (b)].<sup>30,31</sup>



**Figura 12.** Costo y generación de energía en México. Costo de la energía eléctrica en el país (a), principales fuentes de energías renovables en la zona noroeste, norte y noreste de México (b).<sup>30,31</sup>

Por lo que el empleo de nuevos materiales en las celdas solares generaría que, en los nuevos sistemas de paneles solares, la eficiencia en la captación y generación de energía sea mucho mayor en comparación a las celdas clásicas, por otra parte, la extensión de terreno empleada para el uso de las celdas solares se vería disminuido drásticamente debido a lo anteriormente comentado.

## **HIPÓTESIS**

Con el avance de la tecnología, los investigadores han buscado métodos y formas viables para obtener nuevas formas de obtener energía eléctrica, por lo que actualmente se han llevado a cabo innumerables investigaciones respecto a este tema.

Respecto a la investigación sobre la energía solar, se han generado nuevos componentes y tipos de celdas solares, los cuales son derivados de nuevas moléculas o fusión de moléculas y componentes previamente estudiados (como es la combinación de PEDOT:PSS con ITO), este tipo de combinaciones tienen como objetivo el mejorar la eficiencia y eficacia de los dispositivos fotovoltaicos, tomando como base su estructura molecular y los grupos funcionales que los componen, así como las características intramoleculares que presentan.

Por lo que sí, se clasifican las características de este tipo de moléculas con base en obtener una mayor eficiencia, se podría proponer la síntesis de nuevas moléculas que tengan como premisa las características ya clasificadas o descritas.

## MARCO TEÓRICO

Para obtener energía solar, se cuenta con el efecto fotovoltaico, el cual se basa en el principio de Becquerel: *“la producción de una corriente eléctrica entre dos piezas de material diferente que están en contacto y expuestas a la luz o en general, a una radiación electromagnética”*; el efecto fotovoltaico se basa en el uso de materiales semiconductores, que se caracterizan porque conducen la electricidad mejor que un aislante y mucho menos efectivamente que un metal, sobre todo porque mejoran su capacidad para conducir la electricidad al ser iluminados. Cuando incide luz sobre un semiconductor, la energía suministrada ayuda a darle mayor movilidad a algunos de los electrones presentes en el material, por lo que su capacidad para conducir la electricidad aumenta. Sin embargo, para producir el efecto fotovoltaico no basta con liberar electrones, se necesita que aparezca un voltaje que mueva a estos electrones en una dirección preferencial para generar una corriente eléctrica.

32,33

Entre los principales materiales conductores y semi conductores podemos encontrar elementos como: Silicio (Si), Cinc (Zn), Hierro (Fe), Cobre (Cu); por ejemplo, el Silicio requiere de una pureza muy alta y sus métodos de obtención y/o purificación llegan a presentar altos costos, por lo cual la fabricación de celdas llega a ser muy costosa; el uso de compuestos orgánicos puede ser una alternativa para abaratarla. Una de las ventajas que tienen los compuestos orgánicos es la versatilidad con la que se pueden realizar modificaciones estructurales que permiten modular las propiedades electrónicas de las moléculas, principalmente aprovechando la producción de dobles enlaces y ciclos aromáticos, los cuales presentan un

movimiento de electrones que aumentan al ser estimulados de manera externa con ondas UV, se podría decir que este es uno de los Puntos de mayor provecho para este tipo de moléculas. Además, su método de producción es muy económico, sobre todo para la formación de películas por métodos clásicos de impresión sobre sustratos rígidos o flexibles.<sup>34</sup>



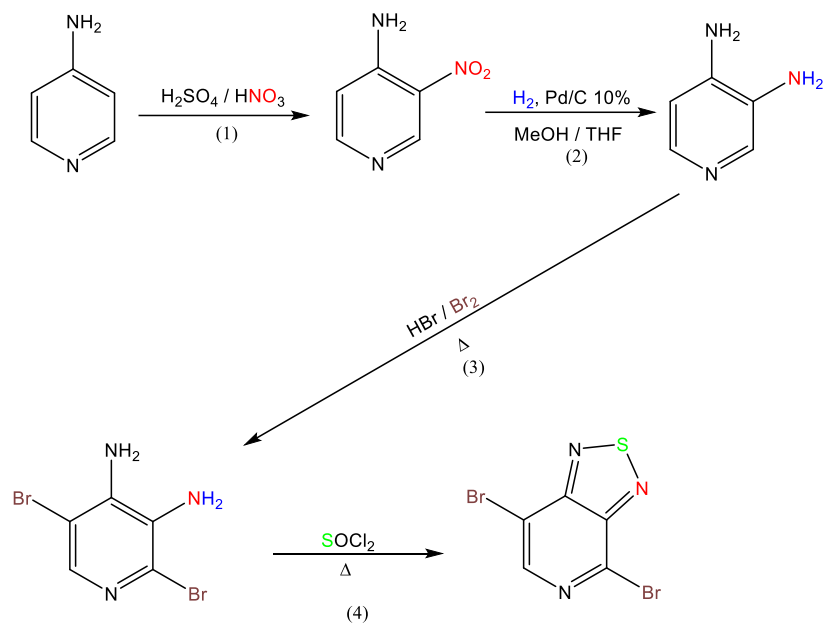
## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **-Investigación bibliográfica**

En este trabajo se ha realizado una revisión bibliográfica de las principales fuentes y bases de datos químicos: *Pubchem, Springerlink, American Chemical Society, Reaxys, ScienceDirect, Wiley Online Librari, Scielo, Google Academy*. Se han aceptado artículos y documentos más relevantes publicados en los últimos años (desde 2010 hasta la actualidad), todos relacionados con el tema de este estudio. Se ha incidido, principalmente, en aquellos artículos que describen el funcionamiento y estructura de las celdas solares orgánicas. La búsqueda ha sido realizada en inglés principalmente por ser la lengua vehicular en el campo científico, como también en castellano. Las palabras clave utilizadas para esta investigación han sido: *organic solar cell, efficiency, polimeric, band GAP, energy levels*. Los operadores booleanos utilizados han sido: "AND", "OR", "NOT". Se han combinado las palabras clave con los conectores para poder encontrar artículos válidos para el objetivo de este trabajo.

### **-Síntesis experimental**

La síntesis de la 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol-[3,4-c]piridina, se realizó siguiendo el esquema que se muestra la Figura 13.



**Figura 13.** Esquema general de síntesis del 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol-[3,4-c]piridina.

### -Análisis de la molécula

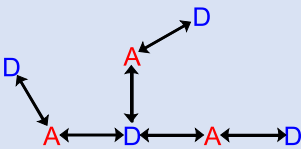
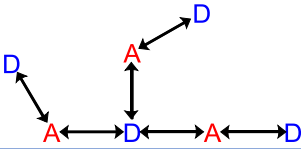
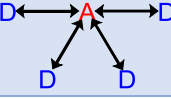
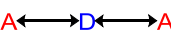

Mediante el uso de programas computacionales (Spartan10), se realizó un modelo tridimensional de la molécula a sintetizar, así como distintos cálculos para obtener los modelos de sus orbitales HOMO y LUMO.

## RESULTADOS

### Resultados de búsqueda bibliográfica

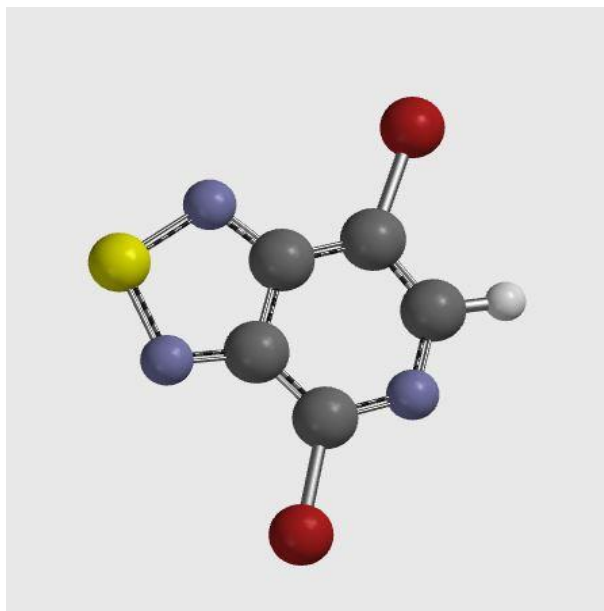
De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, se encontró que diversos artículos concuerdan que la eficiencia de las OSC, se verá afectada principalmente por los componentes electro-donadores y electro-aceptores que la forman. Dentro de los principales compuestos se encontró que el benzo-tiadiazol, que es un excelente aceptor, junto con otras propiedades que se describen en la Tabla III.

**Tabla III.** Estructuras y propiedades electrónicas de componentes empleados en celdas solares orgánicas.<sup>35</sup>

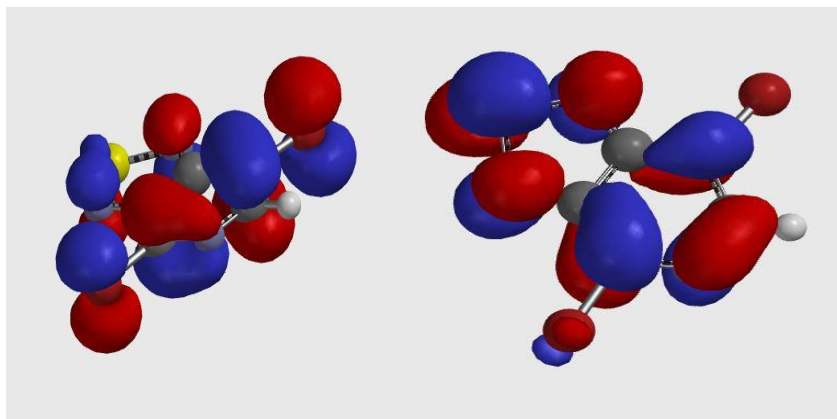
Tipo de estructura	Donador	Puente $\pi$	Aceptor	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$V_{oc}$ óptimo (V)	Abs. en film (nm)
	Trifenilamina	Vinil	Benzo-tiadiazol	5.30	3.27	0.81	640
	Trifenilamina	Tienil-fluoreno	Benzo-tiadiazol	5.30	3.41	0.70	630
	Trifenilamina	Tiofeno	Benzo-tiadiazol	5.40	3.30	0.92	590
	Trifenilamina	Vinil	Benzo-tiadiazol	5.27	3.10	0.96	620
	Trifenilamina	Tiofeno	Benzo-tiadiazol	5.16	2.99	0.86	630

### Análisis computacional

El análisis del 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina por medio del programa *Spartan10*, nos permite observar los orbitales HOMO y LUMO de la molécula (Figura 15).

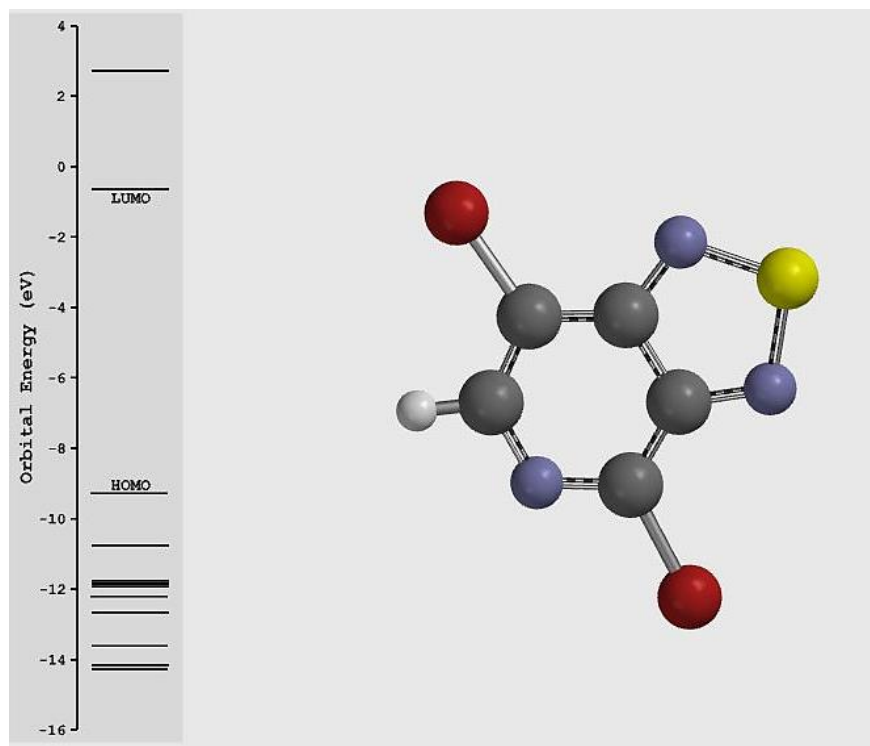


**Figura 14.** Molécula normal (4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina).



**Figura 15.** Orbitales HOMO y LUMO de 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina, respectivamente.

De igual manera, se determinaron los valores correspondientes a los niveles energéticos HOMO y LUMO con los cálculos realizados por el programa, así como el potencial de solvatación de la molécula bajo condiciones ideales de temperatura y presión (273 K y 1 atm, respectivamente).



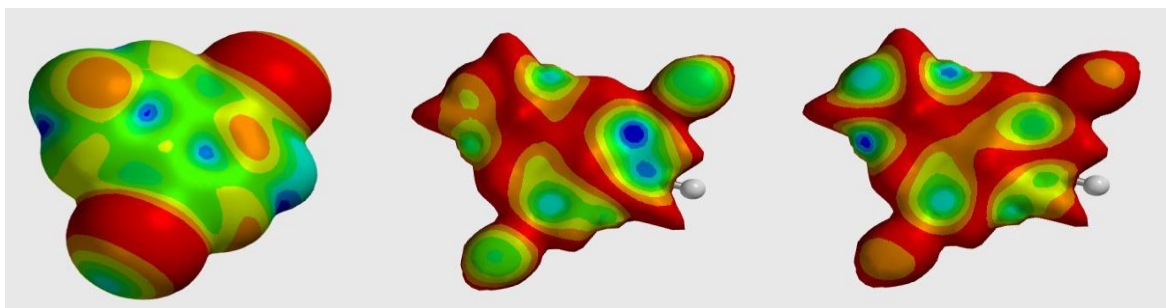
**Figura 16.** Representación gráfica del valor de los orbitales HOMO y LUMO del 4,7-dibromo-[1,2,5]-ti Diazol[3,4-c]piridina.

**Tabla IV.** Cálculos de las propiedades electrónicas de la molécula generados por Spartan 10.

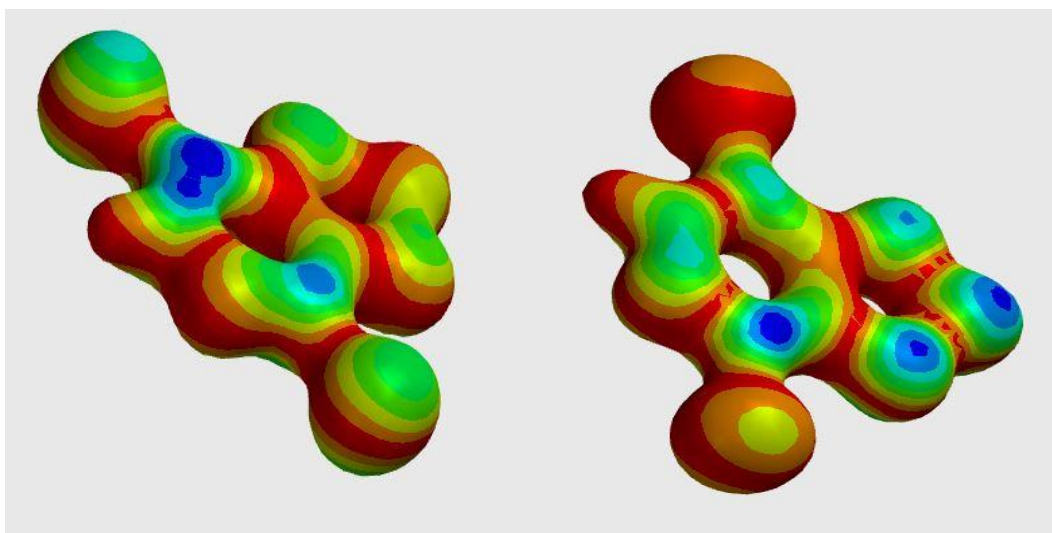
Molécula	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	Band gap ( $\Delta eV$ )	Energía de solvatación (kJ/mol)
4,7-dibromo-[1,2,5]-ti Diazol[3,4-c]piridina	-9.29	-0.65	-8.64	-40.78
4,7-dibromo-[1,2,5]-ti Diazol[3,4-c]piridina (en diclorometano)	-9.04	-0.36	-8.68	-34.29

Además de las proyecciones mencionadas, se obtuvieron los modelos del potencial de ionización de la molécula en estado basal y los estados HOMO y LUMO (Figura

16), así como de la densidad electrónica en los estados y el potencial de ionización (Figura 17 y 18).



**Figura 17.** Potencial de ionización del 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina. Molécula en estado basal, niveles HOMO y LUMO, respectivamente.



**Figura 18.** Mapa de densidad electrónica en los niveles HOMO y LUMO respectivamente del 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4-c]piridina.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

De acuerdo con lo observado en la pesquisa bibliográfica, el desarrollo de materiales fotoactivos como polímeros semiconductores conjugados en  $\pi$  y fullerenos, en los últimos años se ha buscado mejorar el rendimiento de las OSC, esto a partir de diseños de molecular pequeñas, se ha observado que esta clase de compuestos son más adecuados debido a que presentan una mejor reproducibilidad en grandes cantidades (producción en masa), así como una menor dispersión y mejor proceso de purificación.<sup>36</sup>

Químicamente, este tipo de compuestos presentan varias estructuras push – pull, las cuales contienen donadores y aceptores de electrones, lo que produce una mayor absorptividad molar.<sup>36</sup>

De igual forma se ha visto que las celdas solares BHJ pueden fabricarse mediante procesos de solución bastante simples, lo que permite la producción de celdas solares flexibles, de bajo costo y de gran área.<sup>37</sup>

Debido a su unidimensionalidad, los sistemas conjugados linealmente en orbitales  $\pi$  presentan un transporte de carga anisótropo, una posible solución a estos problemas podría consistir en la sustitución de polímeros  $\pi$  -conjugados por pequeñas moléculas conjugadas solubles como material donante. Tal enfoque presentaría varias ventajas potenciales<sup>37</sup>:

- Una estructura química perfectamente definida elimina los problemas planteados por la variabilidad estructural de los polímeros.

- La purificación de una sola molécula es, en general, más fácil que la de un polímero.
- Los materiales derivados de unidades moleculares elementales muestran en general movilidades de portadores de carga más altas que los polímeros.
- El análisis de las relaciones entre la estructura química, las propiedades electrónicas y el rendimiento del dispositivo es más sencillo que el de los polímeros en los que las modificaciones estructurales pueden afectar indirectamente las propiedades electrónicas.

A lo largo del tiempo los intentos de mejorar las propiedades de transporte de huecos de los compuestos mediante la introducción de grupos donantes como 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) o ditiafulveno en la estructura dieron como resultado una pérdida drástica de la eficiencia de conversión debido en particular a una gran disminución de  $V_{oc}$ .<sup>37</sup>

Se ha visto que en celdas orgánicas los grupos funcionales adaptados en el núcleo o centro de los compuestos base así como en las ramificaciones que presentan, pueden diseñarse para lograr una baja *band gap* y una amplia absorción, y alta movilidad para mejorar la eficiencia de conversión de energía (PCE) de los OSC y también excelente solubilidad para el proceso de solución de bajo costo.<sup>38</sup>

Por ejemplo, el benzotiadiazol se ha usado en moléculas para reducir la brecha de banda y aumentar el PCE de las OSC, o la trifenilamina (TPA) la cual es usada por sus propiedades típicas de donación de electrones y transporte de huecos, por lo que la banda prohibida de la molécula se reduciría por transferencia de carga interna; estos componentes demostraron un alto  $V_{oc}$  en comparación con las



moléculas lineales correspondientes debido a sus bajos niveles de orbitales moleculares más altos ocupados (HOMO).<sup>35,38</sup>

Una revisión hecha por Walker et al, sobre los componentes y estructura molecular de compuestos empleados para la creación de OSC, se encontró que los materiales empleados presentan una estructura particular denominada como “estructura de contrafase”, esta estructura incluye una fracción donadora de electrones (como en las estructuras de la trifenilamina o carbazol) y una fracción aceptora de electrones bien conocida (como en las estructuras del benzo-tiadiazol o dicianovinileno) separadas por un puente tipo  $\pi$  (como las vistas en las estructuras del tiofeno, vinilo o fenilo). Este tipo de arquitectura molecular es muy eficaz en la producción de materiales con brecha de banda baja donde los niveles de HOMO y LUMO se pueden controlar y se ha convertido en un enfoque común para el diseño de materiales con amplia absorción para su uso en celdas solares poliméricas, tales aspectos los podemos ver en la Tabla III, de igual forma se puede observar que estas estructuras descritas presentan un  $V_{oc}$  más alto en aquellos moléculas que presentan dobles enlaces, así mismo podemos ver que su absorción al momento de encontrarse en *film* es mucho mejor, lo cual nos puede indicar que al tener cadenas poliméricas basadas en estos componentes, se obtendrían mejores porcentajes de eficiencia para las OSC.<sup>35</sup>

De igual manera se ha visto que un tamaño más grande y una longitud de conjugación  $\pi$  más larga por ejemplo en los oligotiofenos conduce a mejores propiedades físicas, así como de rendimiento en una celda solar; por otra parte, los dispositivos basados en el donante y el aceptor de perileno no demostraron un

rendimiento muy impresionante (densidad de corriente de cortocircuito (JSC) = 33,5  $\mu$  A/cm<sup>2</sup> y voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) = 0,69 V).<sup>35</sup>

De igual manera, se ha observado que los acenos y los arenos policíclicos, como el pentaceno y el rubreno, presentan altas movilidades de portadores de carga y amplios espectros de absorción (este tipo de materiales se ha utilizado con éxito en sistemas evaporados térmicamente) por lo que los acenos son empleados en las celdas solares bicapa.<sup>35</sup>

Por otra parte, de acuerdo con los resultados experimentales, se observa en el apéndice II, las modificaciones realizadas al proceso de síntesis dieron mejores rendimientos para la formación de los intermediarios, así como del compuesto 5. Esto debido a que los procesos de síntesis provienen de reacciones altamente estudiadas, ya que no generan compuestos similares, tautómeros u otro tipo de compuestos que puedan interferir en análisis *in situ* de la molécula; al ser procesos ya conocidos, requieren procesos de purificación sencillos que requieren menor pérdida de materia prima. Así mismo, en el proceso seleccionado las reacciones no interfieren y/o modifican a la molécula conforme se va sintetizando el tiadiazol; es decir, no provocan la adición y/o eliminación de elementos en el cuerpo principal de la molécula deseada.

Con los modelos generados en *Spartan10*, podemos asumir que la molécula presenta las características básicas para la formación de celdas solares. Acerca de las propiedades electrónicas observadas en los modelos (Figuras 17 y 18), la densidad electrónica está polarizada hacia los extremos bromados de la molécula, quizá debido a que los elementos localizados en esta zona generan un efecto

inductivo en la molécula, afectando así su resonancia y, por ende, el movimiento de los electrones (colores rojo y naranja en la Figura 18). Dado que este efecto está relacionado con el movimiento de los electrones intramoleculares, se puede decir que la presencia de determinados compuestos (elementos y/o grupos funcionales) afecta la eficiencia de un compuesto para OSC; además de lo anterior, podemos inferir cómo es el momento dipolar de la molécula: se observa que en los orbitales HOMO y LUMO hay una gran cantidad de energía (zonas rojas) en los anillos en comparación a los extremos halogenados, tal vez por la continua deslocalización de electrones que presenta la molécula. Esto es importante porque se ha observado que el momento dipolar de las moléculas no solo influye en su solubilidad, sino que se ha convertido en una herramienta para determinar si la molécula presenta características aceptor/donador.<sup>36-39</sup>

De igual manera, con los cálculos realizados en *Spartan 10* se determinó el espectro de absorción UV/vis de la molécula, el cual se encuentra entre 200 y 450 nm, valores que se encuentran dentro del espectro de luz visible: lo anterior es importante porque se ha observado que moléculas con características donadoras/aceptoras de electrones presentan una absorción desde los 300 nm hasta los 700 nm, como la molécula 5, mientras que las que tienen una alta eficiencia para OSC presentan absorción en la región ultravioleta, debido a que su estructura cuenta con elementos que permiten tanto el movimiento de los electrones como la transiciones  $\pi\text{-}\pi^*$ . Además de las características anteriores, el compuesto 5 presenta dos picos máximos de absorción a 275 y 372 nm; dichos valores están relacionados con los

orbitales  $\pi$ - $\pi^*$  debido a que representan la transición en las cadenas conjugadas y la transferencia de carga intramolecular.<sup>42</sup>

Otra característica relevante de las moléculas usadas para OSC, es su  $\Delta E_V$ , mejor conocido como brecha de banda o *band gap*. En este caso podemos obtener dos valores: -8.64 y -8.68 eV, los cuales corresponden a un análisis de la molécula en vacío y en solución con diclorometano, respectivamente, con el fin de observar la disolución y tener un valor más aproximado a lo que se podría obtener bajo un ensayo *in situ*, el cual nos indica la cantidad de energía que puede manejar la molécula. Los materiales que pretenden ser usados como semiconductores orgánicos, deben presentar un *band gap* ( $\Delta E_V$ ) igual o cercano a 4.8 eV. Por otro lado, se ha observado que el  $E_{HOMO}$  y  $E_{LUMO}$  son muy importantes para las propiedades electrónicas de las moléculas para OSC, ya que indican qué tan eficiente es: si la molécula presenta un *band gap* con un bajo valor, tiene mayor habilidad de transferencia de carga ente un donador y un aceptor.<sup>20,43,44</sup>

El compuesto 5 cuenta con valores más alejados de  $\Delta E_V$  de lo esperado, lo cual es algo natural debido a que los valores de  $\Delta E_V$  están validados para moléculas grandes como tetrámeros y pentámeros, mas no para las que pueden funcionar como componentes de éstos; lo anterior no significa que la molécula sintetizada sea ineficiente, sino que tiene un potencial que puede ser explotado, ya que se ha observado que moléculas cuya composición incluyan centros del tipo benzo[c]isotiazol, tieno[3,4-*b*][1,4]dioxano o como compuestos aromáticos más sencillos como los benzoicos, piridinicos o tiazolicos, presentan mejores características de *band gap*; además de que aumentan eficazmente el espectro de

absorción hacia longitudes de onda más largas, dado que al estar unidos este tipo de núcleos incrementan o disminuyen la transferencia de electrones intramoleculares.<sup>43</sup>

## CONCLUSIONES

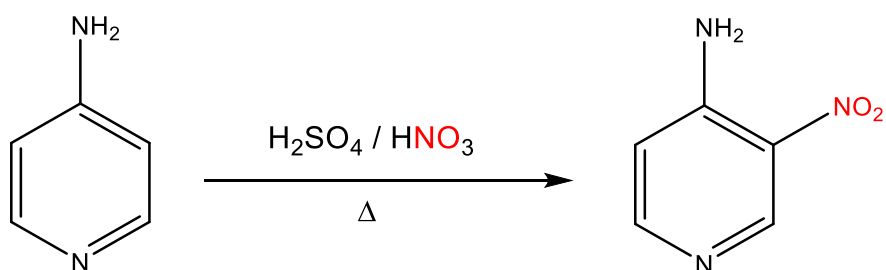
- Mediante una búsqueda bibliográfica se logró identificar algunas de las características de las moléculas empleadas en celdas solares orgánicas (como la trifenilamina, el benzo-tiadiazol o tioles), y como éstas pueden mejorar la absorción debido al movimiento electrónico que presentan.
- Entre mayor tamaño y longitud presente un enlace  $\pi$  de compuestos base para celdas solares orgánicas, estos presentarán mejores rendimientos, así como propiedades físicas. Por otro parte, se ha visto que aquellos compuestos que presentan dobles enlaces, es decir, aquellos que presentan enlaces pi-sigma, tienden a tener altas movilidades de portadores de carga, así como amplios espectros de absorción por lo que son altamente considerados en celdas solares bicapa.
- Se realizó la síntesis del 4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol-[3,4-c]piridina como precursor de moléculas para la formación de celdas solares orgánicas, de igual forma se construyó un modelo de esta molécula utilizando *Spartan10*, en el cual se identificó un  $\Delta eV$  igual o cercano a 4.8 eV, lo cual indica que es un compuesto no completamente eficaz pero sí altamente viable para su empleo como precursor en cadenas de celdas solares orgánicas.

## METODOLOGÍA

### A.- Síntesis

En esta sección se describirá el trabajo experimental realizado para cada una de las reacciones realizadas. Para la síntesis del compuesto 2 se empleó la metodología descrita por Liu et al.<sup>45</sup>; para el compuesto 3 se usó la metodología descrita por Wolf et al.<sup>46</sup>; en caso del compuesto 4 se utilizaron ambas metodologías, mientras que para el compuesto 5 se realizó lo descrito por Wu et al.<sup>47</sup>

-Nitración. Obtención de 4-amino-3-nitropiridina



Se colocan 5 g (53.2 mmol) de 4-aminopiridina en un matraz pera de 50 mL en baño de hielo y se agrega por goteo 20 mL de Ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), y posteriormente 2.5 mL (25.2 mmol) de Ácido nítrico fumante (HNO<sub>3</sub>), manteniendo en todo momento agitación magnética constante y una temperatura entre 0-10 °C. Se mantiene la agitación constante por 30 min y después se mantiene a temperatura ambiente durante 5 h.

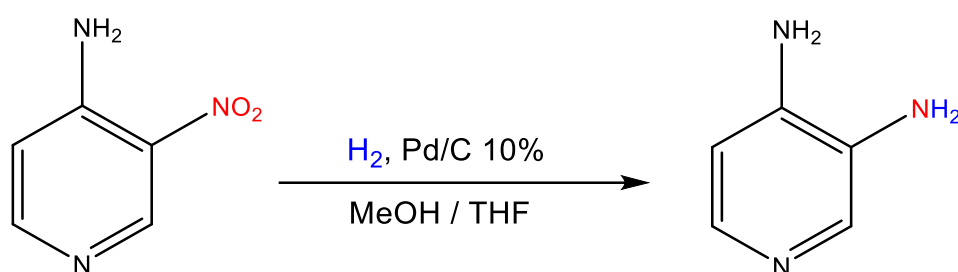
Pasado el tiempo, la reacción se coloca a reflujo por 3 h a 90°C y, posteriormente, se mantiene a temperatura ambiente por 72 h.

Una vez terminada la reacción, el contenido se coloca en un matraz Erlenmeyer y se precipita el producto con una solución de Hidróxido de sodio (NaOH) al 3.0 M,

Alcanzando un pH=10. Se filtra a vacío y se deja secar el sólido obtenido; luego, se purifica utilizando un extractor Soxhlet, usando Dicloroetano (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) como disolvente; se detiene la extracción después de cuatro descargas.

El disolvente empleado se evapora a presión reducida, obteniendo un sólido cristalino amarillo con punto de fusión de 194°C y un rendimiento de 61.2%

-Reducción. Obtención de 3,4-diaminopiridina

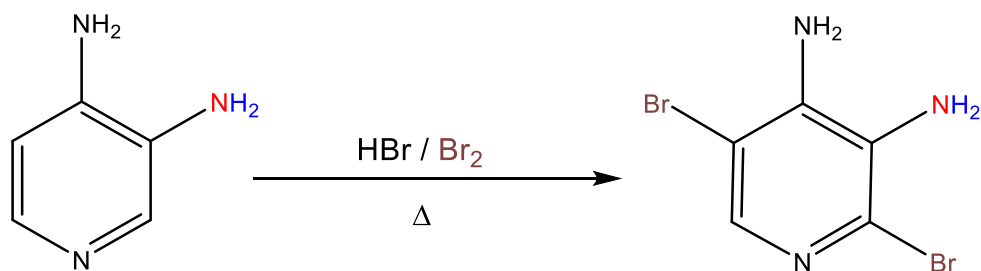


En un contenedor para hidrogenación se disuelven 4 g (28.75 mmol) del compuesto 2 en 40 mL de una mezcla de disolventes 1:1 (Etanol/Tetrahidrofurano) y 10% w/w de Pd/C (10%) como catalizador. El contenedor se coloca en un hidrogenador, liberando un poco de Hidrogeno gaseoso (H<sub>2</sub> gas) para tener una atmosfera rica de este componente; la reacción se deja en el equipo durante 24 h. El curso de la reacción se monitoriza mediante cromatografía de capa fina (ccf), utilizando como sistema de elución una mezcla de Dicloroetano con Acetato de etilo 9:1.

Se filtra el producto utilizando una columna de celita (aluminato tricálcico o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaO), se deja reposar y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un sólido amarillo claro con un punto de fusión de 181°C y un rendimiento del 95%.



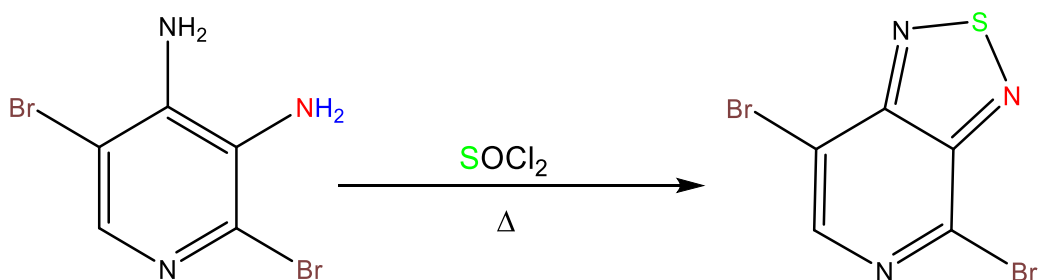
-Bromación. Obtención del 3,4-diamino-2,5-dibromopiridina



En un matraz bola de 50 mL se disuelven 1.25 g (11.45 mmol) del compuesto en 25 mL de Ácido bromhídrico (HBr) y 1.55 mL de Bromo (Br<sub>2</sub> aq.), en agitación constante a una temperatura de 110°C con reflujo durante 4 h.

Posteriormente, se neutraliza la solución usando Hidróxido de sodio (NaOH) hasta alcanzar un pH=9; se extrae el producto mediante una extracción líquido-líquido utilizando Acetato de etilo (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>). Se trata la fase orgánica con Sulfato de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se evapora el disolvente por destilación a presión reducida obteniendo un sólido color naranja, con un punto de fusión de 211°C y un rendimiento de 68.5%.

-Formación del biciclo. Formación del 1,2,5-tiadiazol.



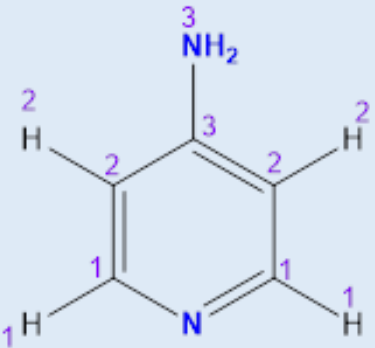
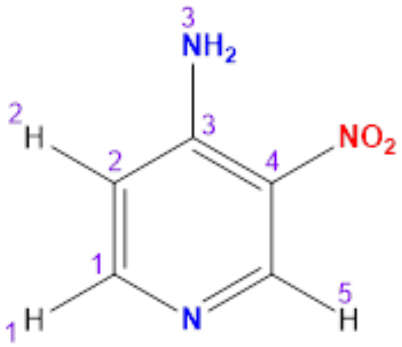
Al sólido obtenido del compuesto 4 se le adiciona Cloruro de tionilo (SOCl<sub>2</sub>) por goteo en relación molar 1:85; la mezcla anterior se calienta lentamente hasta alcanzar la temperatura de reflujo (80°C) durante 24 h (con agitación constante).

Posteriormente, se elimina el disolvente del crudo de reacción mediante destilación simple y utilizando una trampa de Bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), obteniendo un sólido amarillo/marrón. El sólido es disuelto utilizando Dicloroetano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), presentándose una parte soluble y una insoluble. Se separa la fase orgánica de la fracción insoluble y se evapora el disolvente a presión reducida; obteniendo un sólido de color café-anaranjado, con un punto de fusión de  $125^\circ\text{C}$  y un rendimiento de 61%.

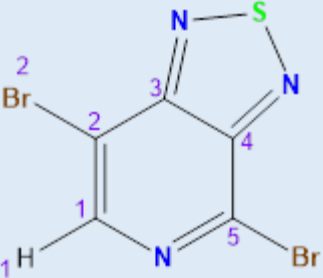
#### B.- Análisis computacional

El diseño tridimensional de la molécula se realizó mediante el uso del programa Spartan10, dentro del cual se realizaron los cálculos para la molécula, habilitando las opciones de Energy y Density functional con las opciones B3LYP (Becke, de tres parámetros, Lee-Yang-Parr) y 6-31G\*\* (estos cálculos se hicieron para una molécula *in vacuo* y otra en diclorometano).

## Apéndice I. Propiedades espectroscópicas

Compuesto	Estructura	Propiedad espectroscópica	Desplazamiento
4-aminopiridina		IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$	3334 $\nu_s(\text{NH}_2)$ , 3301 $\nu_s(\text{NH}_2)$ , 3074 $\nu_{ar}(\text{C-H}_{ar})$ , 3038 $\nu_{ar}(\text{C-H}_{ar})$ , 2990 $\nu_{ar}(\text{C-H}_{ar})$ , 1646 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1595 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1558 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1506 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ .
		RMN <sup>1</sup> H (60 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	$\delta$ 7.97 (d, J=6.2 Hz, 2H, H <sub>1</sub> ), 6.45 (d, J=6.3 Hz, 2H, H <sub>2</sub> ), 5.097 (s, 2H, H <sub>3</sub> ).
		<sup>13</sup> C (60 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	$\delta$ 154.5 (C <sub>3</sub> ), 149.7 (C <sub>1</sub> ), 109.2 (C <sub>3</sub> )
4-amino-3-nitropiridina		IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$	3387 $\nu(\text{NH}_2)$ , 3300 $\nu(\text{NH}_2)$ , 3200 $\nu(\text{NH}_2)$ , 3062 $\nu_{ar}(\text{C-H}_{ar})$ , 1630 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1465 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1455 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1552 $\nu_s(\text{NO}_2)$ , 1240 $\nu_s(\text{NO}_2)$ .
		RMN <sup>1</sup> H (60 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	$\delta$ 8.97 (s, 1H, H <sub>4</sub> ), 8.13 (d, J=5.5 Hz, 1H, H <sub>1</sub> ), 7.93 (s, 1H, H <sub>4</sub> ), 6.88 (d, J=10.9 Hz, 1H, H <sub>2</sub> ).
		<sup>13</sup> C (60 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	$\delta$ 151.9 (C <sub>1</sub> ), 149.8 (C <sub>3</sub> ), 148.3 (C <sub>5</sub> ), 129.0 (C <sub>4</sub> ), 113 (C <sub>2</sub> ).

Compuesto	Estructura	Propiedad espectroscópica	Desplazamiento
3,4-diaminopiridina		IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$	3451 $\nu(\text{NH}_2)$ , 3408 $\nu(\text{NH}_2)$ , 3266 $\nu_{ar}(\text{C-H}_{ar})$ , 1655 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1619 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1555 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1497 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ .
		RMN <sup>1</sup> H (60 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	$\delta$ 7.65 (s, 1H, H <sub>1</sub> ), 7.58 (s, 1H, H <sub>5</sub> ), 5.96 (s, 1H, H <sub>2</sub> ), 5.52 (s, 2H, H <sub>3</sub> ), 4.90 (s, 2H, H <sub>4</sub> ).
		<sup>13</sup> C (60 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	$\delta$ 137.1 (C <sub>1</sub> ), 135.2 (C <sub>5</sub> ), 129.07 (C <sub>3</sub> ), 115.3 (C <sub>2</sub> ), 102.6 (C <sub>2</sub> ).
3,4-diamino-2,5-dibromopiridina		IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$	3451 $\nu(\text{NH}_2)$ , 3408 $\nu(\text{NH}_2)$ , 3266 $\nu_{ar}(\text{C-H}_{ar})$ , 3161 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1655 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1619 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1555 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1497 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 790 $\nu(\text{C-Br})$ , 877 $\nu(\text{C-Br})$ , 866 $\nu(\text{C-Br})$ .
		RMN <sup>1</sup> H (60 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	(300 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) $\delta$ 7.53 (s, 1H, H <sub>1</sub> ), 5.95 (s, 2H, H <sub>3</sub> ), 5.07 (s, 2H, H <sub>4</sub> ).
		<sup>13</sup> C (60 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	$\delta$ 136.2 (C <sub>1</sub> ), 130.3 (C <sub>5</sub> ), 129.4 (C <sub>3</sub> ), 124.8 (C <sub>2</sub> ), 101.5 (C <sub>4</sub> ).
4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol-[3,4-c]piridina		IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$	3173 $\nu_{ar}(\text{C-H}_{ar})$ , 3055 $\nu_{ar}(\text{C-H}_{ar})$ , 3023 $\nu_{ar}(\text{C-H}_{ar})$ , 1620 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1601 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 1561 $\nu_{ar}(\text{C-C}_{ar})$ , 760 $\nu(\text{C-Br})$ , 864 $\nu(\text{C-Br})$ , 838 $\nu(\text{C-Br})$ , 1670 $\nu(\text{C=N})$ , 2089 $\nu(\text{N-S})$ , 1942 $\nu(\text{N-S})$ .

Compuesto	Estructura	Propiedad espectroscópica	Desplazamiento
		RMN <sup>1</sup> H (60 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	$\delta$ 8.55 (s, 1H, H <sub>1</sub> ).
		<sup>13</sup> C (60 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	$\delta$ 146.9 (C <sub>1</sub> ), 145.5 (C <sub>5</sub> ), 144.7 (C <sub>3</sub> ), 134.9 (C <sub>2</sub> ), 100.5 (C <sub>4</sub> ).

## Apéndice II. Propiedades fisicoquímicas de la molécula

Molécula	Número de compuesto	Masa molecular (g/mol)	Fórmula condensada	Pto. Fusión lit. (°C)	Pto. Fusión exp. <sup>1</sup> (°C)	Pto. Fusión exp. <sup>2</sup> (°C)	%R exp	%R total <sup>1</sup>	%R total <sup>2</sup>
4-aminopiridina	1	94.11	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	155-158	158	157	---	---	---
4-amino-3-nitropiridina	2	139.11	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	194-195	198	194	63.7	63.7	61.2
3,4-diaminopiridina	3	109.13	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	170-175	---	181	100	---	95
3,4-diamino-2,5-dibromopiridina	4	266.92	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	216-218	---	211	71	---	68.5
4,7-dibromo-[1,2,5]-tiadiazol-[3,4-c]piridina	5	294.95	C <sub>5</sub> HN <sub>3</sub> SBr <sub>2</sub>	115	---	125	73	---	61

<sup>1</sup>Valores reportados en investigaciones previas

<sup>2</sup>Valores obtenidos con los cambios hechos

### Apéndice III. Espectros de RMN $^1\text{H}$

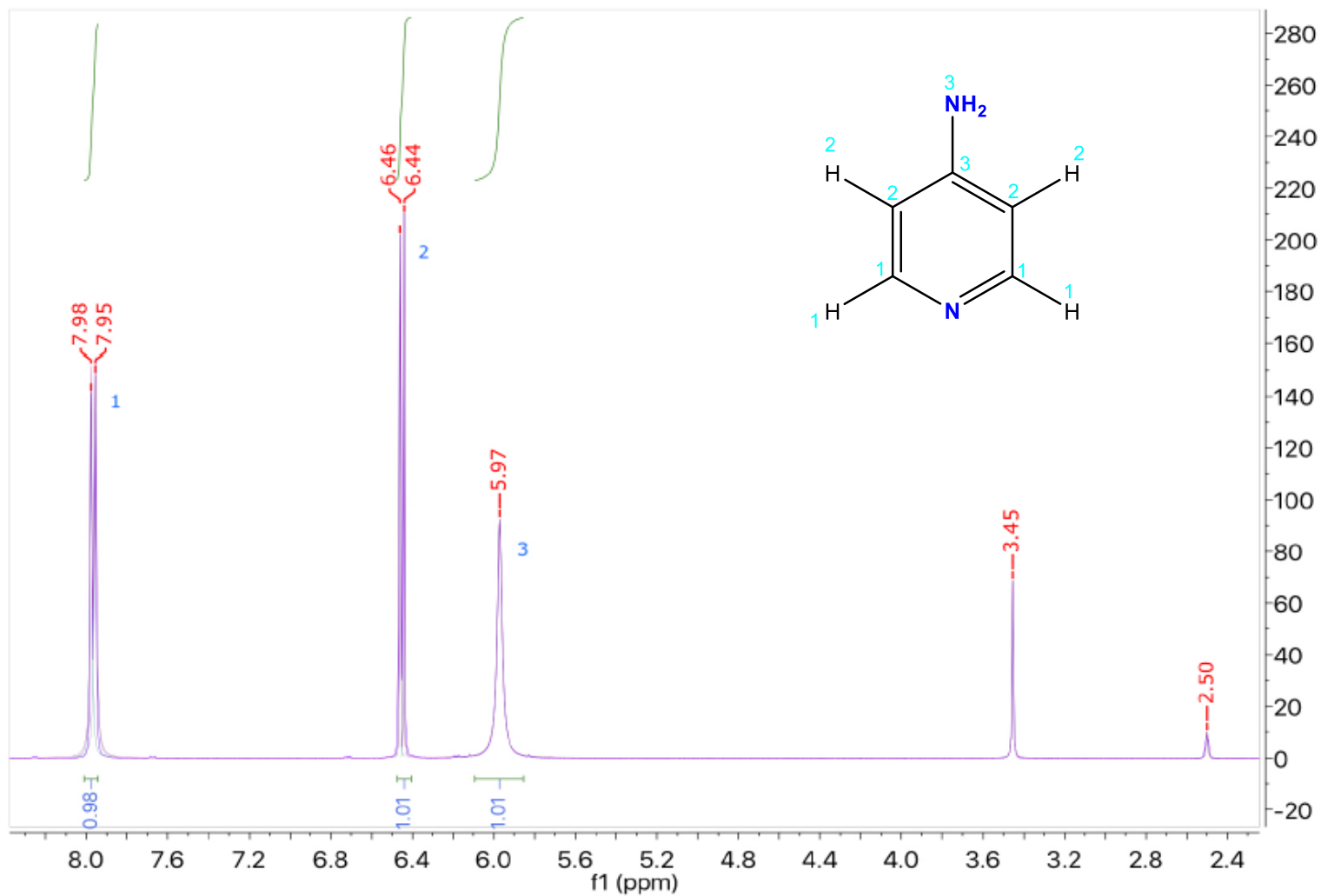


Figura 19. Espectro de 4-aminopiridina

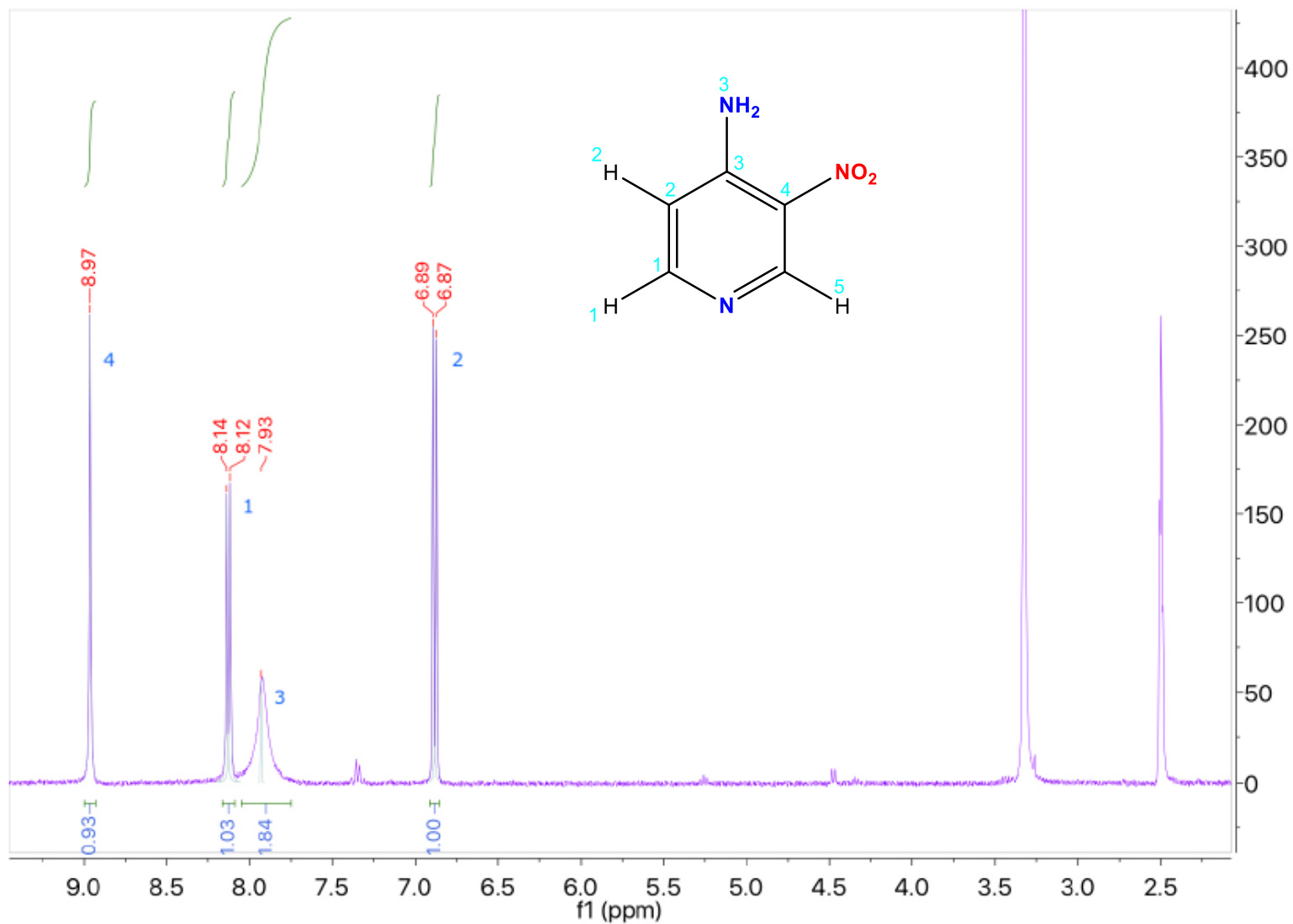


Figura 20. Espectro del compuesto 2.



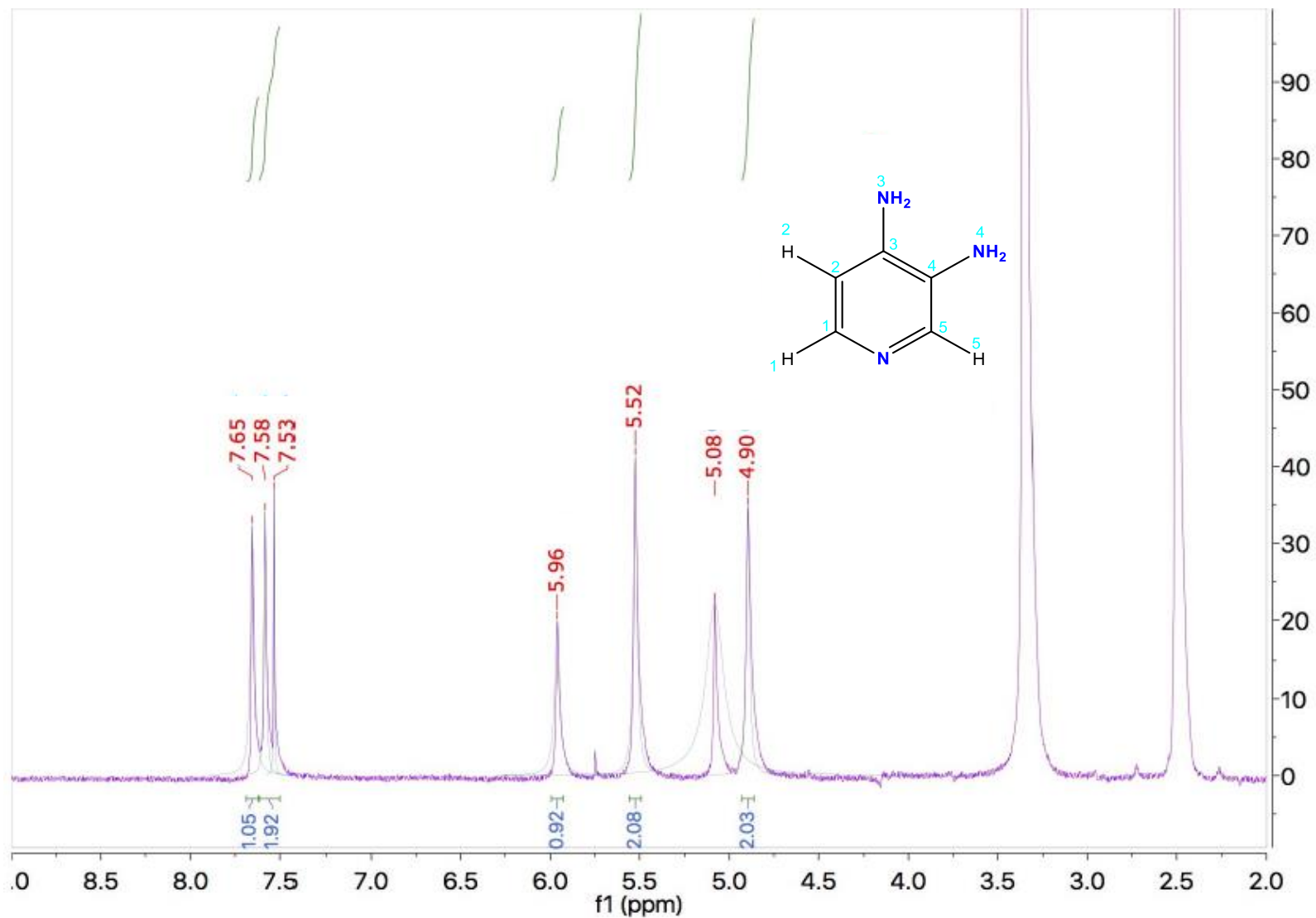


Figura 21. Espectro del compuesto 3.

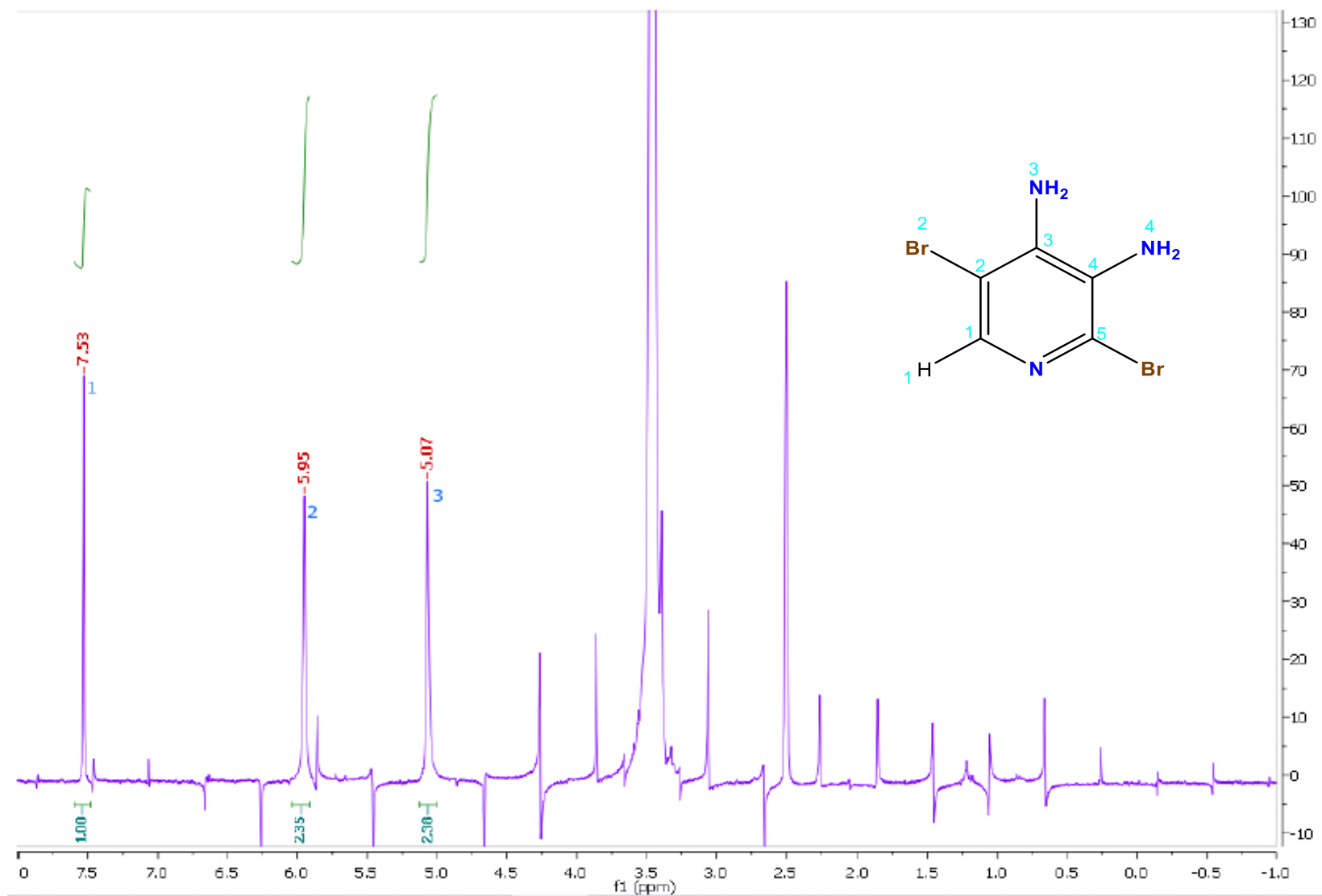


Figura 22. Espectro del compuesto 4.

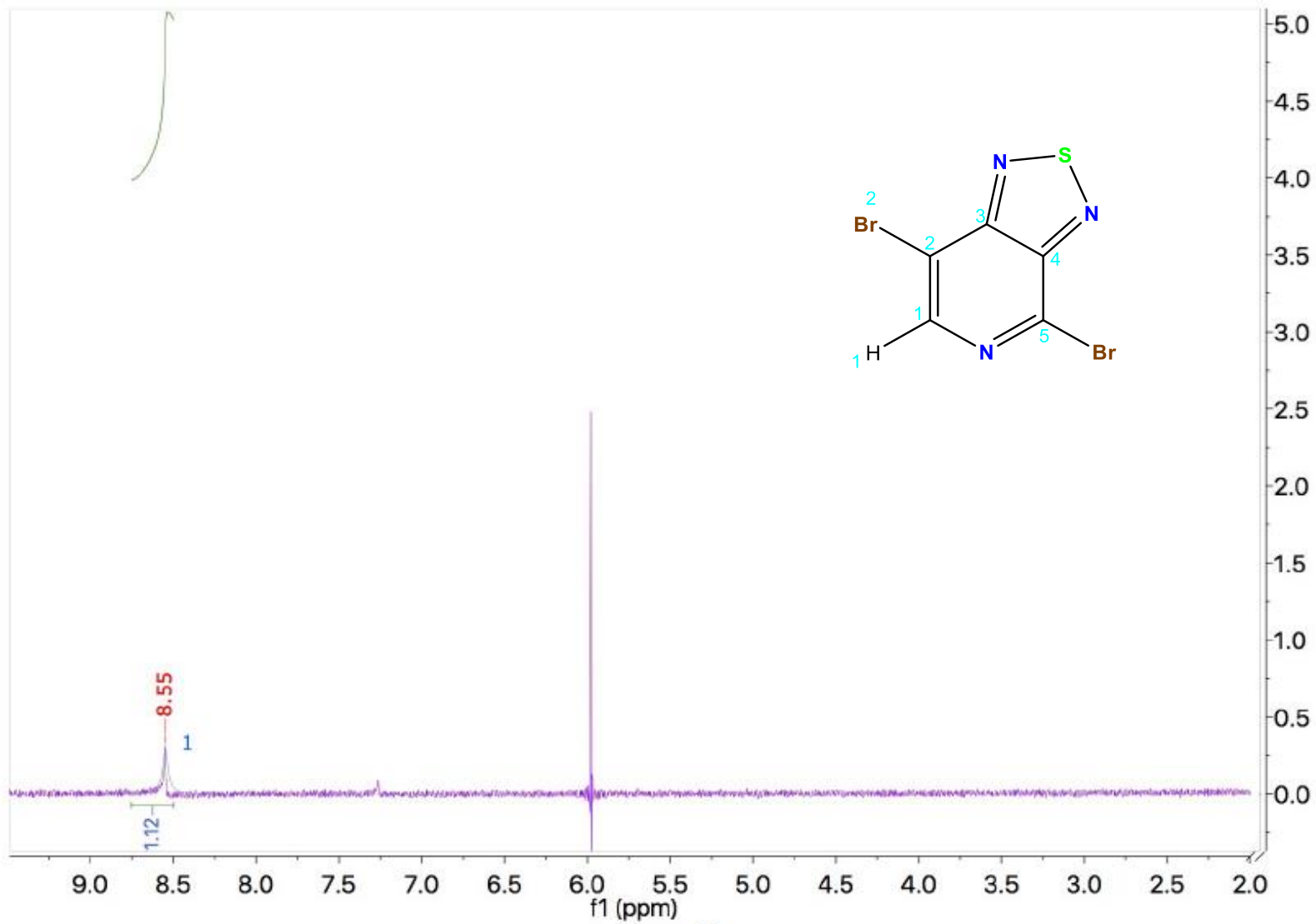


Figura 23. Espectro del compuesto 5.

Apéndice IV. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ .

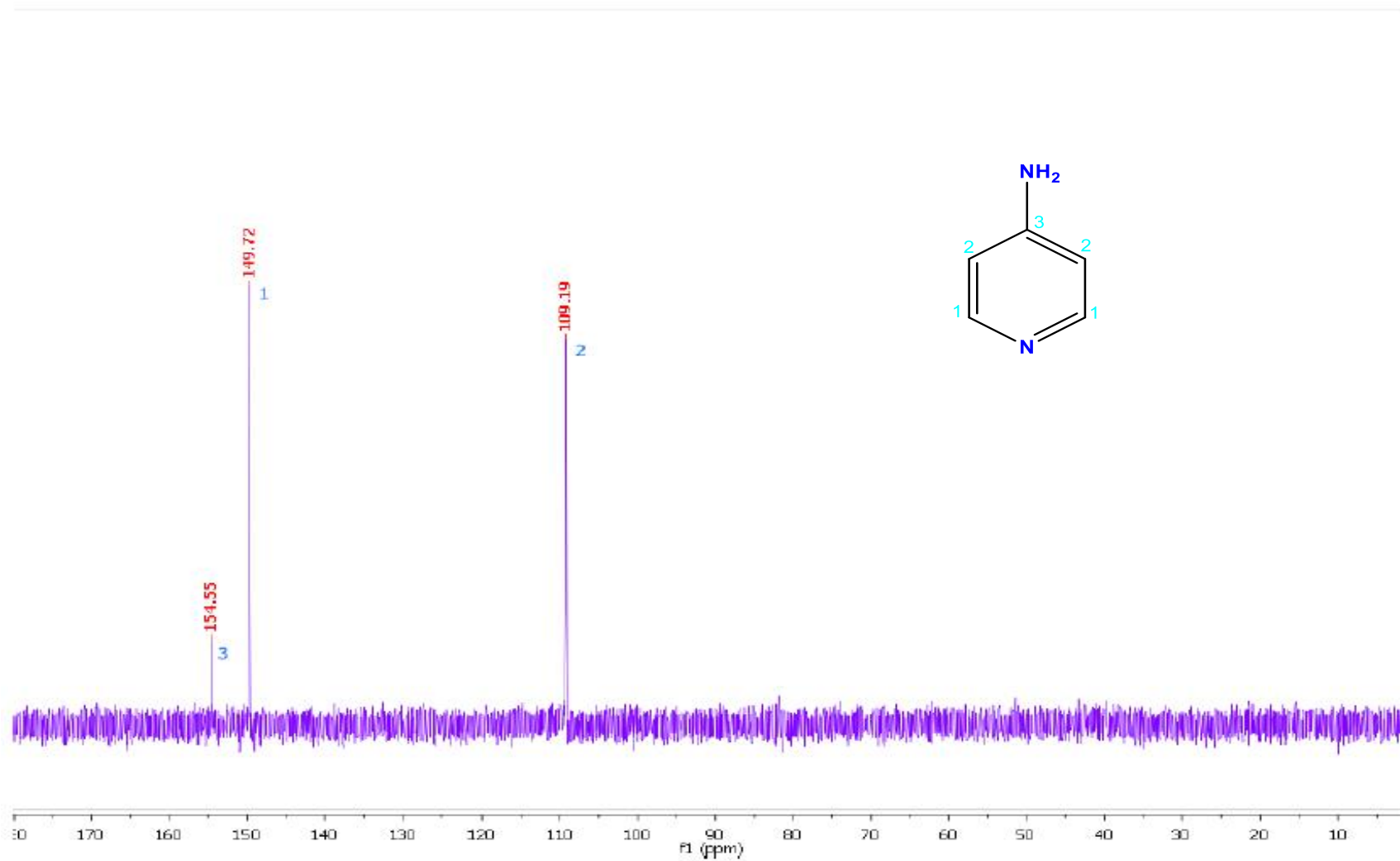


Figura 24. Espectro de la 4-aminopiridina.

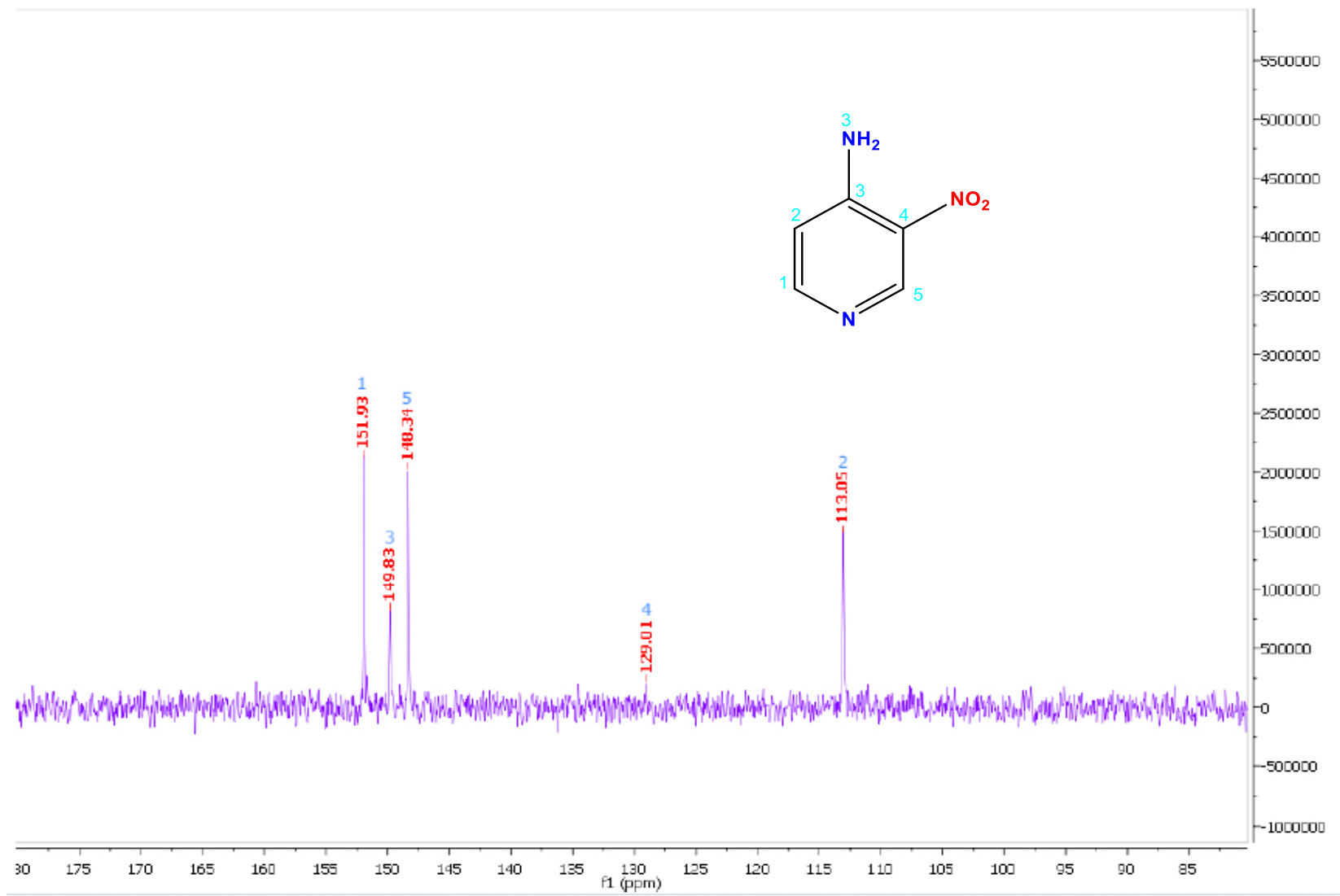


Figura 25. Espectro del compuesto 2.

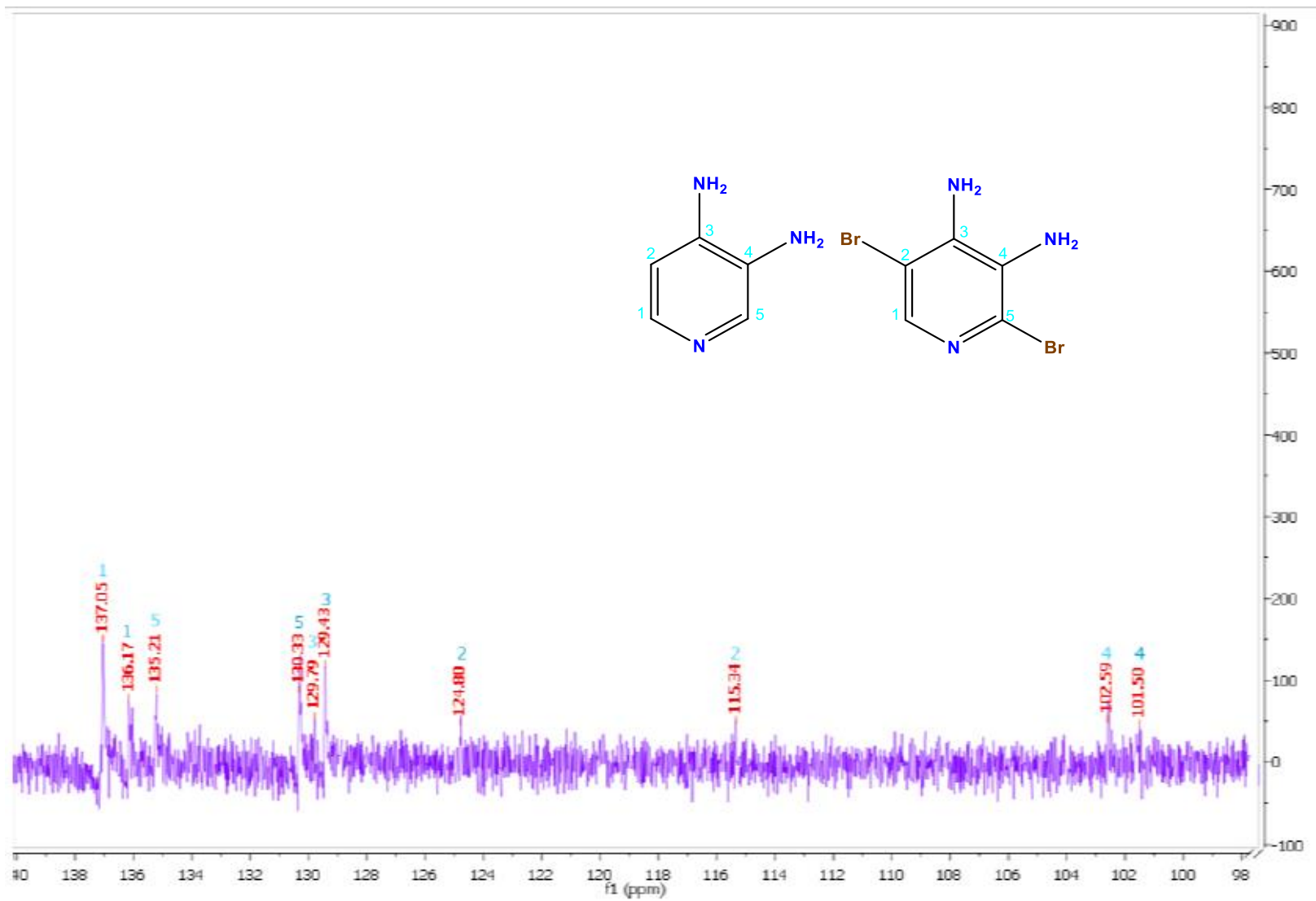


Figura 26. Espectro del crudo de reacción de bromación.

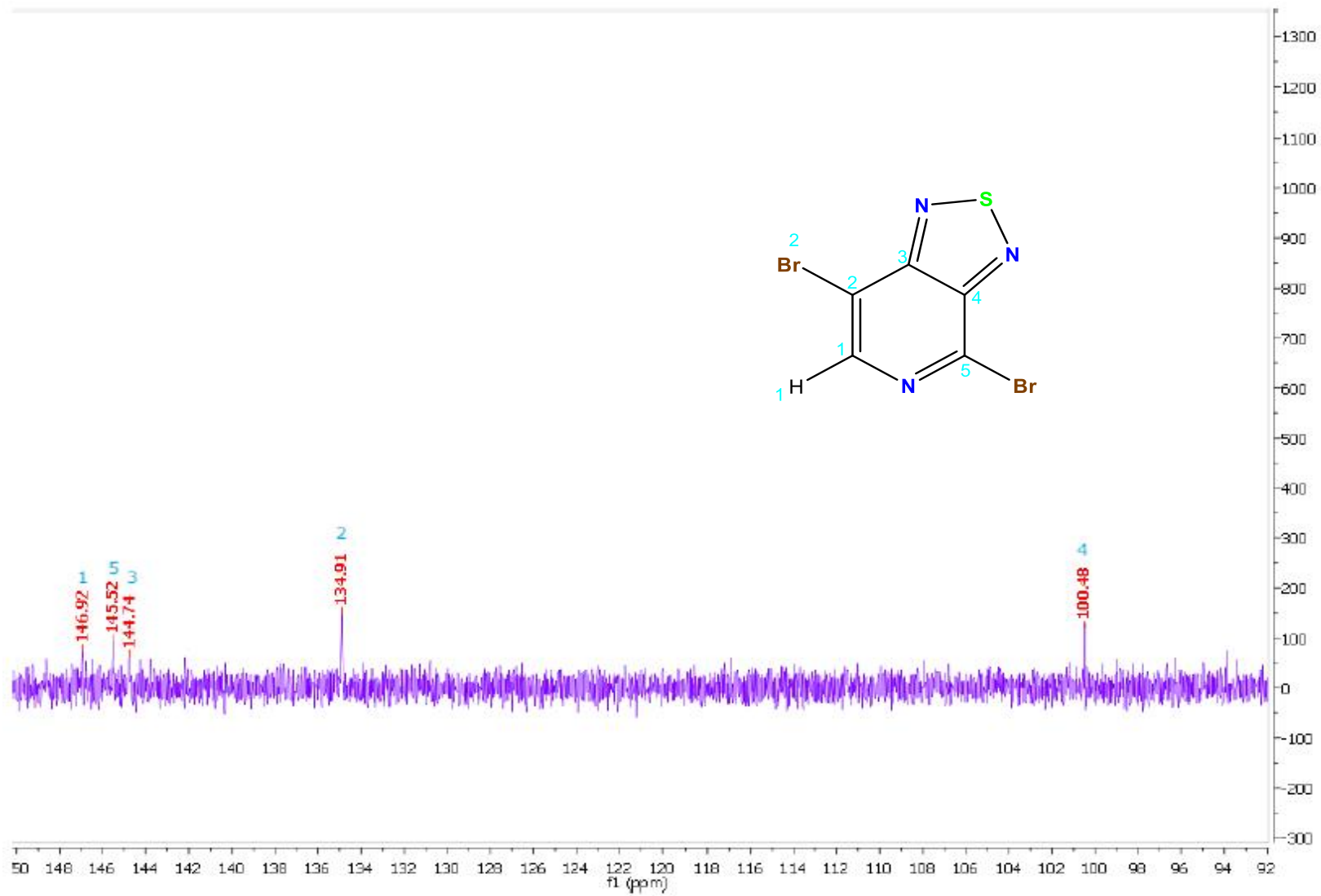


Figura 27. Espectro del compuesto 5.

## Apéndice V. Espectros de IR.

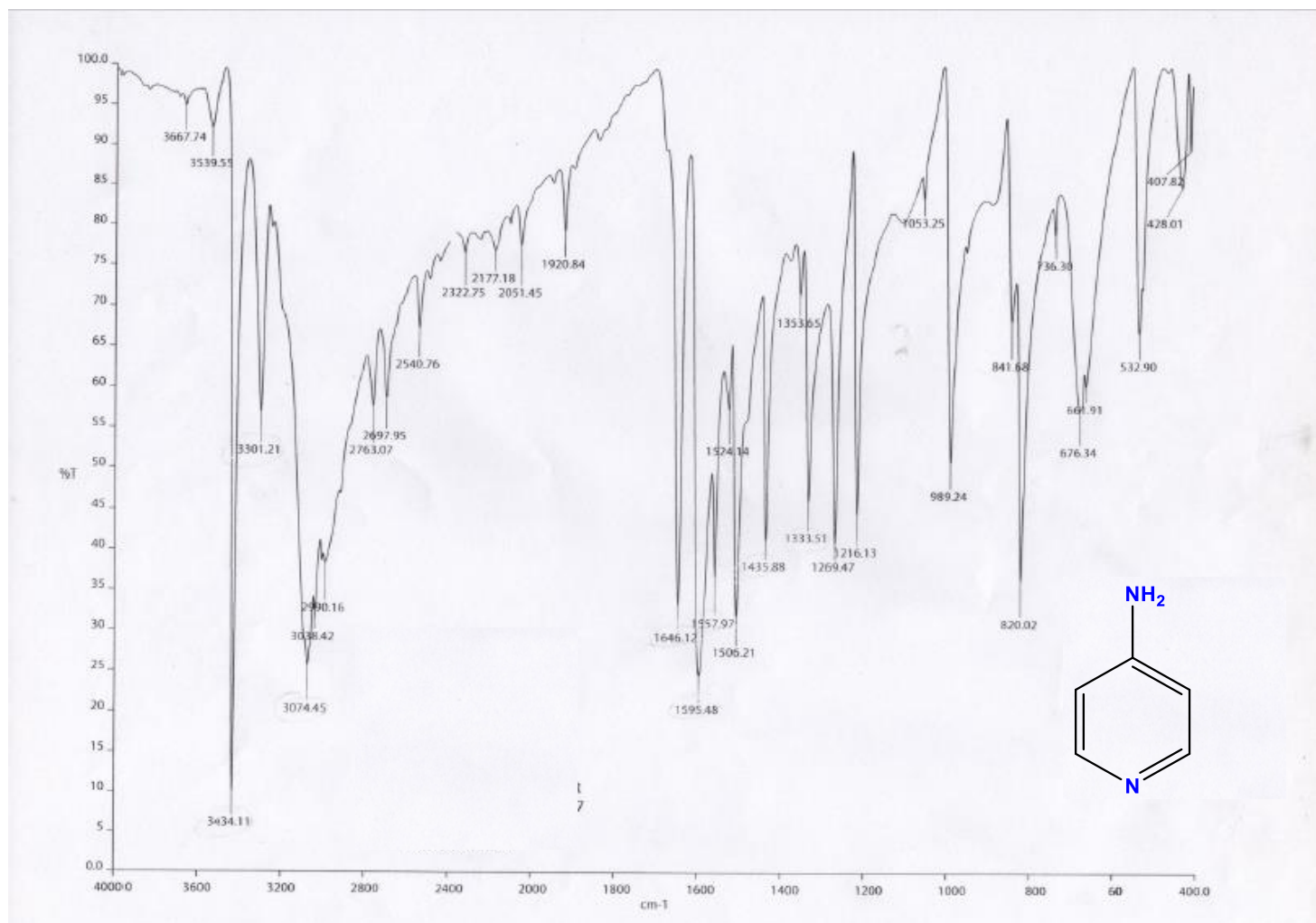


Figura 28. Espectro de la 4-aminopiridina.



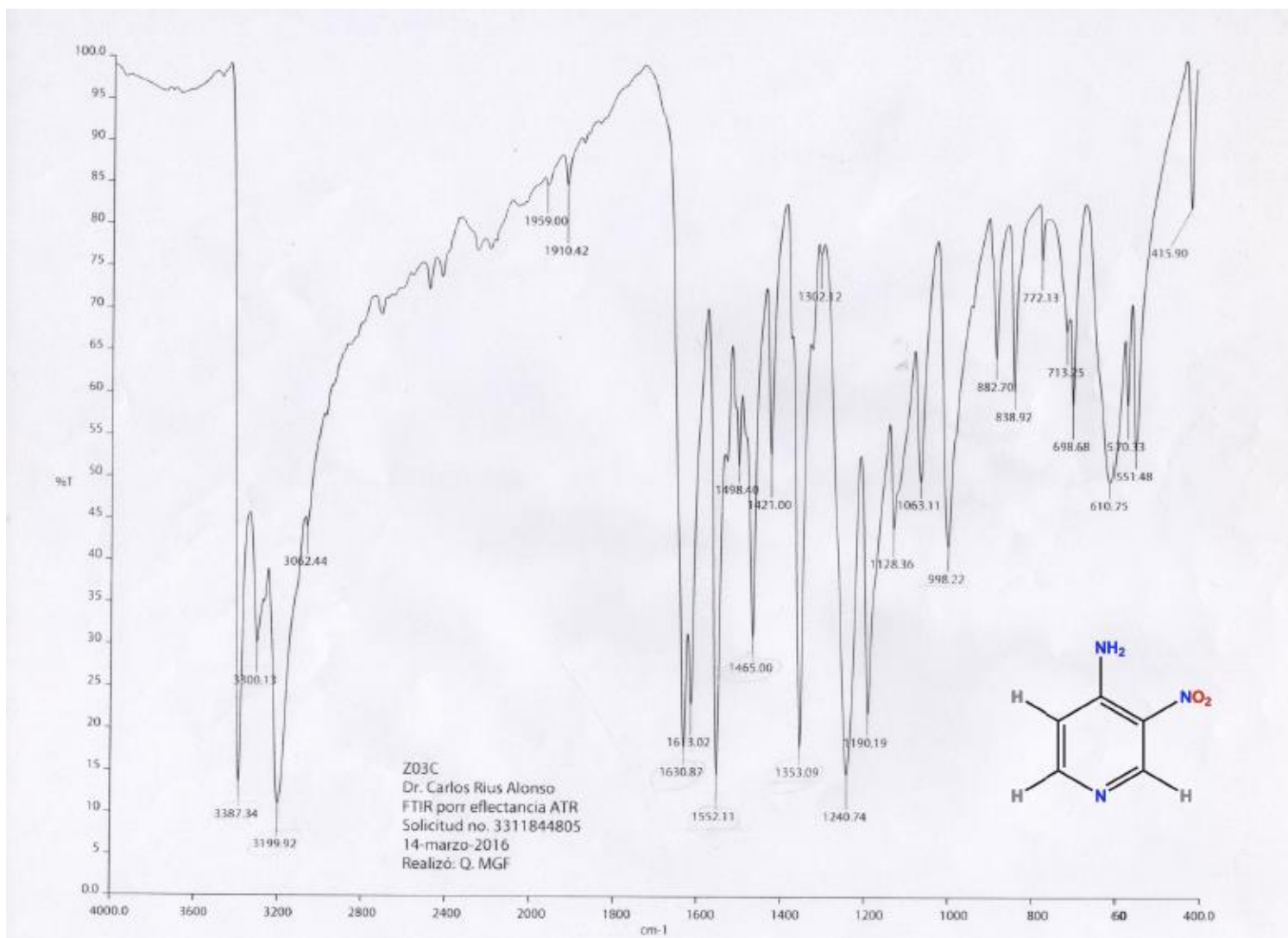


Figura 29. Espectro del compuesto 2.

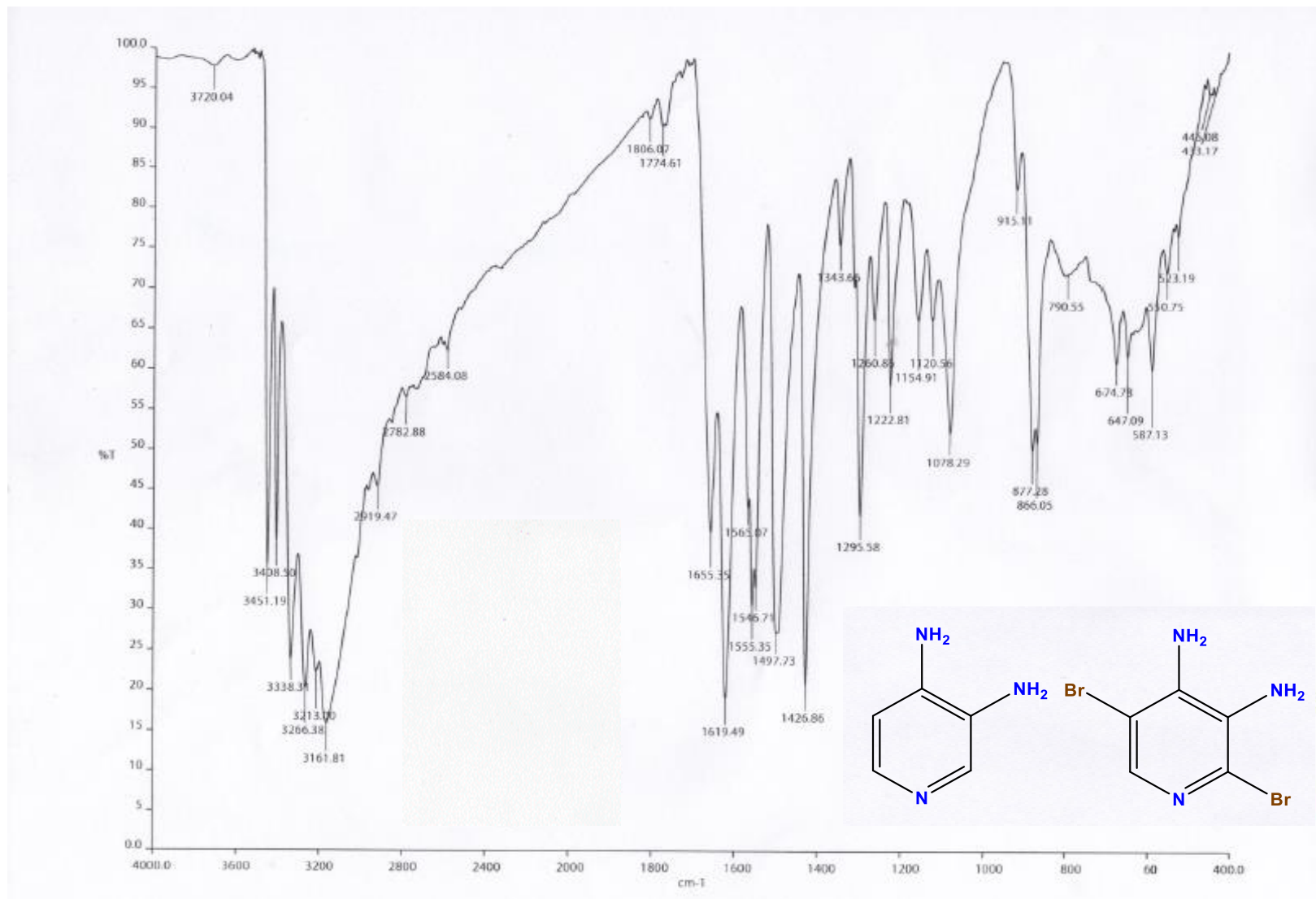


Figura 30. Espectro de la mezcla de compuestos 3 y 4.

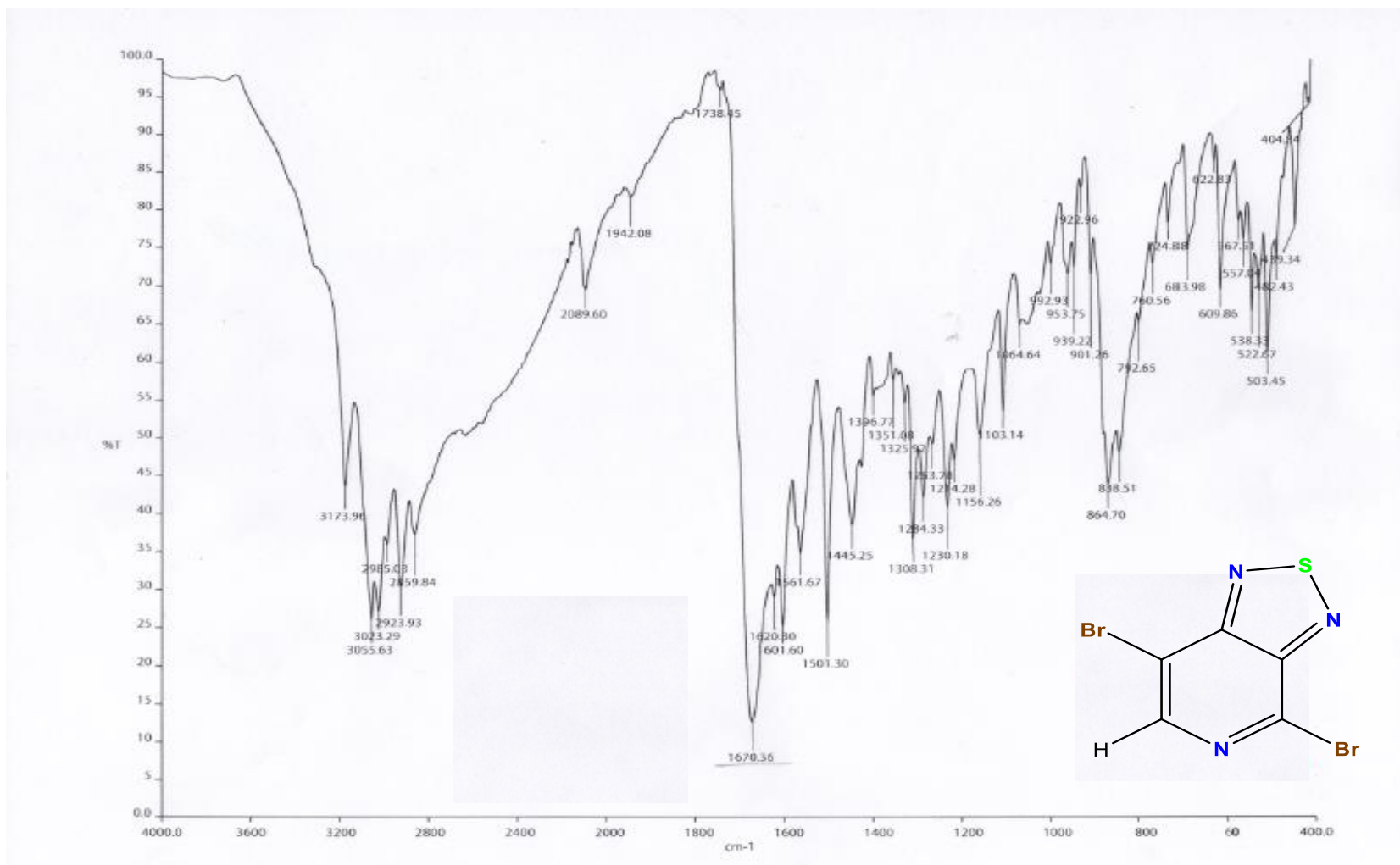


Figura 31. Espectro del compuesto 5.

## REFERENCIAS

- (1) Brown del Rivero, A. Electricidad, características y opciones de reforma para México. *Análisis Económico* 26 (61), 153–143.
- (2) Producción energética total. *Enerdat*, 2021.
- (3) Cerdá, E.; André, F. J.; De Castro, L. M. Las Energías Renovables En El Ámbito Internacional. *CICE* **2012**, No. 83. <https://doi.org/10.32796/cice.2012.83.6031>.
- (4) European Union 2020. Energy Policy Review, 2020.
- (5) Demoro, L.; Maia, S.; Aminoff, F. *CLIMATESCOPE 2021. Energy Transition Factbook*. <https://global-climatescope.org/downloads/climatescope-2021-report.pdf> (accessed 2021-12-15).
- (6) Kumar, P. *Organic Solar Cells: Device Physics, Processing, Degradation, and Prevention*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2017.
- (7) Spanggaard, H.; Krebs, F. C. A Brief History of the Development of Organic and Polymeric Photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, 83 (2–3), 125–146. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.021>.
- (8) Razykov, T. M.; Ferekides, C. S.; Morel, D.; Stefanakos, E.; Ullal, H. S.; Upadhyaya, H. M. Solar Photovoltaic Electricity: Current Status and Future Prospects. *Solar Energy* **2011**, 85 (8), 1580–1608. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.12.002>.
- (9) Parida, B.; Iniyar, S.; Goic, R. A Review of Solar Photovoltaic Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15 (3), 1625–1636. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.032>.

- (10) Su, Y.-W.; Lan, S.-C.; Wei, K.-H. Organic Photovoltaics. *Materials Today* **2012**, *15* (12), 554–562. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(13\)70013-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70013-0).
- (11) *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Seyboth, K., Matschoss, P., Kadner, S., Zwickel, T., Eickemeier, P., Hansen, G., Schlomer, S., von Stechow, C., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 2011. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139151153>.
- (12) Best Research-Cell Efficiency Chart.
- (13) Grätzel, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (20), 6841–6851. <https://doi.org/10.1021/ic0508371>.
- (14) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. Organic Solar Cells: An Overview. *J. Mater. Res.* **2004**, *19* (7), 1924–1945. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0252>.
- (15) Urrego, S. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLITIOFENOS DISUSTITUIDOS REGIOREGULARES PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2013.
- (16) Cucaita Hurtado, O. G.; Cabeza Rojas, I. O. Tendencias En Ingeniería de Materiales Para La Fabricación de Células Solares Fotovoltáicas. *ing. Solidar* **2017**, *13* (23), 151–162. <https://doi.org/10.16925/in.v13i23.2070>.
- (17) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Solar Cell Efficiency Tables (Version 42): Solar Cell Efficiency Tables. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2013**, *21* (5), 827–837. <https://doi.org/10.1002/pip.2404>.

- (18) Baghel, S.; Jha, R.; Jindal, N. Material Selection for Dye Sensitized Solar Cells Using Multiple Attribute Decision Making Approach. *Journal of Renewable Energy* **2014**, *2014*, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/506216>.
- (19) Galagan, Y.; Di Giacomo, F.; Gorter, H.; Kirchner, G.; de Vries, I.; Andriessen, R.; Groen, P. Roll-to-Roll Slot Die Coated Perovskite for Efficient Flexible Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (32), 1801935. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801935>.
- (20) Li, W.; Shi, W.; Wu, Z.; Wang, J.; Wu, M.; Zhu, W.-H. Unsymmetrical Donor–Acceptor–Donor–Acceptor Type Indoline Based Organic Semiconductors with Benzothiadiazole Cores for Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Green Energy & Environment* **2017**, *2* (4), 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.10.004>.
- (21) Yeom, H. R.; Heo, J.; Kim, G.-H.; Ko, S.-J.; Song, S.; Jo, Y.; Kim, D. S.; Walker, B.; Kim, J. Y. Optimal Top Electrodes for Inverted Polymer Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (3), 2152–2159. <https://doi.org/10.1039/C4CP04788E>.
- (22) *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*; Brabec, C. J., Dyakonov, V., Scherf, U., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- (23) Eom, S. H.; Senthilarasu, S.; Uthirakumar, P.; Yoon, S. C.; Lim, J.; Lee, C.; Lim, H. S.; Lee, J.; Lee, S.-H. Polymer Solar Cells Based on Inkjet-Printed PEDOT:PSS Layer. *Organic Electronics* **2009**, *10* (3), 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.01.015>.

- (24) Nardes, A. M.; Kemerink, M.; de Kok, M. M.; Vinken, E.; Maturova, K.; Janssen, R. A. J. Conductivity, Work Function, and Environmental Stability of PEDOT:PSS Thin Films Treated with Sorbitol. *Organic Electronics* **2008**, *9* (5), 727–734. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.05.006>.
- (25) Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N. B. 6 Studies of Spin-Coated Polymer Films. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2005**, *101*, 174. <https://doi.org/10.1039/b408857n>.
- (26) Cuevas, G. *Introducción a la química computacional*; Fondo de Cultura Económica: México, 2003.
- (27) Lewars, E. G. An Outline of What Computational Chemistry Is All About. In *Computational Chemistry*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2011; pp 1–7. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-3862-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-90-481-3862-3_1).
- (28) Nicolás, M.; Marín, E.; Castro, F.; Miranda, R. *Algunos Aspectos Basicos de la Química Computacional*, Primera.; Universidad Nacional Autónoma de México: Cuautitlan Izcalli, Estado de México.
- (29) Mó, O.; Yáñez, M. La Química Computacional En La Nueva Frontera. *Arbor* **2011**, *187* (Extra\_1), 143–155. <https://doi.org/10.3989/arbor.2011.extran1119>.
- (30) PML. [ammper.com](http://ammper.com) (accessed 2021-12-14).
- (31) Inventario Nacional de Energías Limpias, 2021.
- (32) Hertz, H.; Doncel, M. G. *Las ondas electromagnéticas*; Colección clásicos de las ciencias; Univ. Autònoma de Barcelona [u.a.]: Bellaterra, 1990.
- (33) Arancibia, C.; Best, R. Energía del sol. *ciencia* **2010**, *61* (2), 10–17.

- (34) Rodríguez, M.; Maldonado, J. L.; Ramos-Ortíz, G.; Meneses-Nava, M. A.; Barbosa-García, O.; Farfán, N.; Santallan, R. Componentes para Dispositivos Fotónicos y Opto-electrónicos. **2009**, *19* (2), 105–110.
- (35) Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T.-Q. Small Molecule Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (3), 470–482. <https://doi.org/10.1021/cm102189g>.
- (36) Do, K.; Kim, C.; Song, K.; Yun, S. J.; Lee, J. K.; Ko, J. Efficient Planar Organic Semiconductors Containing Fused Triphenylamine for Solution Processed Small Molecule Organic Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *115*, 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.020>.
- (37) Roncali, J. Molecular Bulk Heterojunctions: An Emerging Approach to Organic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1719–1730. <https://doi.org/10.1021/ar900041b>.
- (38) Li, W.; Du, C.; Li, F.; Zhou, Y.; Fahlman, M.; Bo, Z.; Zhang, F. Benzothiadiazole-Based Linear and Star Molecules: Design, Synthesis, and Their Application in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (21), 5327–5334. <https://doi.org/10.1021/cm902611b>.
- (39) McMurry, J. *Organic Chemistry with Biological Applications*, 3rd edition.; Gengage Learning: Stamford, CT, 2015.
- (40) Ong, S. P.; Ceder, G. Investigation of the Effect of Functional Group Substitutions on the Gas-Phase Electron Affinities and Ionization Energies of Room-Temperature Ionic Liquids Ions Using Density Functional Theory. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (11), 3804–3811. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.091>.



- (41) McMurry, J. *Química orgánica*.; Cengage Learning Editores, S.A. De C.V.: Mexico City, 2008.
- (42) Keshtov, M. L.; Godovsky, D. Y.; Kuklin, S. A.; Nicolaev, A.; Lee, J.; Lim, B.; Lee, H. K.; Koukaras, E. N.; Sharma, G. D. Synthesis and Photophysical Properties of Semiconductor Molecules D1-A-D2-A-D1-Type Structure Based on Derivatives of Quinoxaline and Dithienosilole for Organics Solar Cells. *Organic Electronics* **2016**, *39*, 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.10.010>.
- (43) Jin, R.; Zhang, X.; Xiao, W.; Irfan, A. Rational Design of Diketopyrrolopyrrole-Based Multifunctional Materials for Organic Light-Emitting Diodes and Organic Solar Cells. *Theor Chem Acc* **2018**, *137* (11), 145. <https://doi.org/10.1007/s00214-018-2347-4>.
- (44) Mehboob, M. Y.; Hussain, R.; Khan, M. U.; Adnan, M.; Umar, A.; Alvi, M. U.; Ahmed, M.; Khalid, M.; Iqbal, J.; Akhtar, M. N.; Zafar, F.; Shahi, M. N. Designing N-Phenylaniline-Triazol Configured Donor Materials with Promising Optoelectronic Properties for High-Efficiency Solar Cells. *Computational and Theoretical Chemistry* **2020**, *1186*, 112908. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112908>.
- (45) Liu, M.; Xu, Q.; Guo, S.; Zuo, R.; Hong, Y.; Luo, Y.; Li, Y.; Gong, P.; Liu, Y. Design, Synthesis, and Structure-Activity Relationships of Novel Imidazo[4,5-c]Pyridine Derivatives as Potent Non-Nucleoside Inhibitors of Hepatitis C Virus NS5B. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2018**, *26* (9), 2621–2631. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2018.04.029>.

- (46) Wolf, J.; Babics, M.; Wang, K.; Saleem, Q.; Liang, R.-Z.; Hansen, M. R.; Beaujuge, P. M. Benzo[1,2- *b*:4,5- *b'*]Dithiophene–Pyrido[3,4- *b*]Pyrazine Small-Molecule Donors for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (7), 2058–2066. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04726>.
- (47) Wu, Z.; Li, X.; Li, J.; Hua, J.; Ågren, H.; Tian, H. Influence of the Auxiliary Acceptor on the Absorption Response and Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Asian J.* **2014**, *9* (12), 3549–3557. <https://doi.org/10.1002/asia.201402608>.