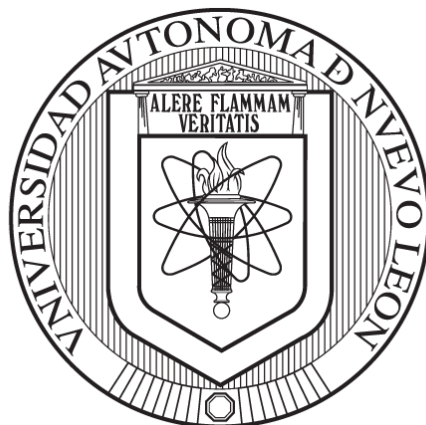


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BASES DE SCHIFF CONJUGADAS  
CON SIMETRÍA C-3 DE CARÁCTER ELECTRODONADOR Y SU POTENCIAL  
APLICACIÓN EN CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS”**

**POR:**

**L.Q.I MARLENE VÁZQUEZ MOZENCAHUATZI**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA  
EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**AGOSTO, 2019**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BASES DE SCHIFF CONJUGADAS  
CON SIMETRÍA C-3 DE CARÁCTER ELECTRODONADOR Y SU POTENCIAL  
APLICACIÓN EN CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS**

Aprobación de Tesis:

---

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro

**Director de Tesis**

---

Dra. Thelma E. Serrano Quezada

**Comité de Tesis**

---

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

**Comité de Tesis**

---

Dr. Tomás C. Hernández García

**Comité de Tesis**

---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

**Sub-directora de Estudios de Posgrado**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BASES DE SCHIFF CONJUGADAS  
CON SIMETRÍA C-3 DE CARÁCTER ELECTRODONADOR Y SU POTENCIAL  
APLICACIÓN EN CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS**

Revisión de Tesis:

---

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro  
**Director de Tesis**

---

Dra. Perla Elizondo Martínez  
**Co-asesor interno**

---

Dra. Ivana Moggio  
**Co-asesor externo**

---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez  
**Sub-directora de Estudios**

## RESUMEN

**Marlene Vazquez Mozencahuatzi**

**Fecha de graduación: Agosto 2019**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio: Síntesis y caracterización de bases de Schiff conjugadas con simetría C-3 de carácter electrodonador y su potencial aplicación en celdas fotovoltaicas orgánicas.**

**Número de páginas: 81**

**Candidato para el grado de  
Maestro en Ciencias con  
Orientación en Química de los Materiales**

**Área de estudio: Química de los Materiales**

### **Propósito y método de estudio:**

En el presente proyecto se propone la síntesis de cinco bases de Schiff conjugadas con simetría C-3, mediante métodos de condensación y síntesis *in situ* por multicomponentes. Estas bases de Schiff conjugadas con simetría molecular se han diseñado cuidando la estructura electrónica del sistema  $\pi$ -conjugado modificando diversos sustituyentes con grupos donadores y aceptores de electrones con el fin de favorecer las propiedades fotofísicas de las moléculas. Finalmente se espera que las bases de Schiff conjugadas con simetría C-3 presenten un uso potencial como capa fotoactiva en la fabricación de celdas fotovoltaicas orgánicas.

### **Conclusiones y contribuciones:**

En este proyecto de investigación se reportaron la síntesis de cinco estructuras de bases de Schiff conjugadas con simetría C-3 mediante una reacción de condensación vía convencional, así como la síntesis del precursor 1,3,5-triformilfluoroglucinol mediante una reacción de Duff. Estos compuestos fueron caracterizados mediante diversas técnicas espectroscópicas y espectrométricas, dichas técnicas nos indicaron que las estructuras propuestas se obtuvieron con éxito. Así mismo, se determinó las propiedades fotofísicas en solución de las cinco bases de Schiff y se eligió el compuesto con las características idóneas para la realización de un dispositivo optoelectrónico (celda solar orgánica). Finalmente se estudió el comportamiento electrónico (donador, aceptor y sensibilizador) de tres bases de Schiff simétricas, empleando una arquitectura de heterounion en masa (bulk heterojunction “BHJ”) para el ensamblaje de un dispositivo opto electrónico con una configuración ITO/PEDOT:PSS/capa fotoactiva/Fiel’s metal. Obteniendo como resultado una curva voltaje-corriente, indicando una buena fotogeneración del dispositivo.

### **FIRMA DEL ASESOR**

---

Dr. Rodrigo A. Chan Navarro

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Química Industrial, ubicado en el Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro.

Agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con número de becario 635735.

## ESTANCIA REALIZADA

Se realizó una estancia de Investigación del 15 de octubre al 14 de diciembre del 2018 bajo la dirección de la Dra. Ivana Moggio como Co-asesor externo en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) en el Departamento de Materiales Avanzados. Agradecimientos al proyecto de ciencia básica CB2015:256709 por el financiamiento en esta parte de la tesis.



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a **Dios** por acompañarme a lo largo de mi formación académica, por ser mi fortaleza en los momentos más difíciles y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo de felicidad.

Quiero agradecer al **Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro** director de este proyecto por brindarme la oportunidad de desarrollar una tesis de maestría, por aceptarme en el grupo de investigación, por el apoyo, el tiempo invertido y la paciencia brindada. Así mismo agradezco a mi co-asesora interna la **Dra. Perla Elizondo Martínez** por todo el apoyo brindado durante todo este proceso, así como sus correcciones, sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo. Por otra parte agradezco a la **Dra. Ivana Moggio** por todo su tiempo brindado durante la estancia en el Centro de Investigación de Química Aplicada, así como todos los compañeros del laboratorio de materiales avanzados. De igual manera le agradezco a la **Dra. María Concepción García** por los consejos y asesoramiento que me brindo todo este tiempo

También agradezco a mi comité tutorial, a la **Dra. Thelma E. Serrano Quezada**, la **Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega** y el **Dr. Tomás C. Hernández García** por sus correcciones, sugerencias e interés en la revisión de este trabajo de investigación.

A los **profesores** que me impartieron clases durante el primer año de maestría les agradezco su dedicación y por haber compartido sus conocimientos. A mis compañeros del laboratorio de Química industrial con quienes pase buenos momentos pero sobre todo por los consejos y ayuda que me brindaron en el laboratorio, en especial agradezco a **Señor Daniel, Dr. Miguel, Anthony, Miguel y Polo**. Por otro lado agradezco a **Marifer** por haberme apoyado en la experimental de este proyecto y por su amistad brindada, y a todos los alumnos de licenciatura y maestría que pertenecen al grupo de investigación del Dr.



Rodrigo Chan. De una manera especial agradezco a mis amigos **Abigail Paredes** y **Jesús Lara** con los que ha sido un placer compartir buenos y malos momentos y por todo el apoyo moral que me brindaron.

De una manera muy especial agradezco a mi padres **Mauricio Vázquez** e **Isidra Mozencahuatzi** por el apoyo incondicional que me han otorgado en todo momento, por los principios y valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida y sobre todo por ser un excelente ejemplo de vida a seguir, de la misma forma agradezco a mis hermanos **Lisset Vázquez Mozencahuatzi** y **Héctor Vázquez Mozencahuatzi** por ser parte de mi vida, y los cuales me han acompañado en todo este trayecto brindándome todo su apoyo y comprensión cuando más lo necesitaba.

Finalmente agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por la beca otorgada con número de becario 635735 para la realización de este proyecto.

---

---

## **TABLA DE CONTENIDO**

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	2
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	7
2.1. Celda solar.....	7
2.2. Celda solar orgánica.....	8
2.3. Factores clave que determinan la eficiencia de conversión de energía de una CSO.....	10
2.4. Arquitectura de una CSO.....	12
2.5. Moléculas orgánicas aplicadas en la fabricación de una CSO .....	14
2.5.1. Materiales aceptores .....	14
2.5.2. Materiales donadores.....	16
2.6. Aspectos generales de las Bases de Schiff.....	16
2.7. Bases de Schiff $\pi$ - conjugadas usadas en celdas fotovoltaicas.....	17
<b>3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	22
3.1. Hipótesis.....	22
3.2. Objetivo General.....	22
3.2.1. Objetivos Específicos .....	22
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	24
4.1. Reactivos y Equipos.....	24
4.2. Síntesis General.....	25
4.3. Caracterización .....	26
4.3.1. Resonancia magnética nuclear (RMN) .....	26
4.3.2. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	27
4.3.3. Espectroscopia UV-Vis.....	27
4.3.4. Espectroscopia de fluorescencia .....	30
4.3.5. Tiempos de vida de fluorescencia .....	30
4.4. Ensamblaje del dispositivo .....	31

---

---

4.4.1. Limpieza de sustratos .....	32
4.4.2. Deposición de las películas .....	33
4.5. Caracterización de las celdas solares .....	35
4.6. Disposición de residuos .....	35
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>37</b>
5.1. Síntesis .....	37
5.2. Resonancia magnética nuclear (RMN) .....	39
5.2.1. Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y desacoplamiento <i>off-resonance</i> $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ del precursor 1a.....	39
5.2.2. Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ de las moléculas simétricas tipo bases de Schiff.....	41
5.3. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	43
5.4. Propiedades ópticas .....	45
5.4.1. Espectroscopía UV-Vis .....	45
5.4.2. Espectroscopía de fluorescencia.....	47
5.5. Celdas solares.....	49
<b>6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>57</b>
<b>7. REFERENCIAS.....</b>	<b>60</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Clasificación de las celdas solares en función del material empleado en la capa activa.....	7
<b>Figura 2.</b> Generación de fotocorrientes en una celda solar orgánica.....	10
<b>Figura 3.</b> Diagrama esquemático de los factores clave para una alta eficiencia. ....	12
<b>Figura 4.</b> a) Celda solar de una sola capa, b) Celda solar en bicapa y c) Heterounión en masa. ....	14
<b>Figura 5.</b> Estructuras moleculares de base de fullereno empleados como aceptor de electrones.....	15
<b>Figura 6.</b> Bases de Schiff usadas en celdas fotovoltaicas orgánicas.....	18
<b>Figura 7.</b> Estructura química de una poliazometina (a) y una molécula asimétrica de bajo peso molecular con unidades de base de Schiff (b) empleadas en una CSO.....	19
<b>Figura 8.</b> Bases de Schiff empleadas en celdas solares orgánicas. ....	20
<b>Figura 9.</b> Ruta general de síntesis para el precursor 1,3,5-triformilfluoroglucinol <b>1a</b> .....	25
<b>Figura 10.</b> Ruta general de síntesis de las moléculas de base de Schiff simétricas ( <b>1-5</b> ).....	26
<b>Figura 11.</b> Espectro de absorción para 4 diluciones en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de la molécula <b>1</b> .....	28
<b>Figura 12.</b> Gráfica de concentración vs absorbancia para obtener el coeficiente de extinción molar “ $\epsilon$ ” mediante regresión lineal para la molécula <b>1</b> .....	29
<b>Figura 13.</b> Cálculo de la brecha energética óptica “ $E_g$ ” en un espectro de absorción UV-Vis compuesto <b>1</b> . ....	30
<b>Figura 14.</b> Configuración utilizada en la fabricación de celdas solares orgánicas fotovoltaicas.....	31
<b>Figura 15.</b> Técnica de deposición mediante centrifugación “spin coating”. ....	32

---

<b>Figura 16.</b> Síntesis del precursor <b>1a</b> y las moléculas simétricas tipo base de Schiff <b>1-5</b> .....	38
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para la molécula <b>1a</b> .....	40
<b>Figura 18.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ y desacoplamiento off-resonance de $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ para la molécula <b>1a</b> .....	41
<b>Figura 19.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para el compuesto <b>1</b> .....	42
<b>Figura 20.</b> Espectro de IR para el compuesto <b>1</b> obtenido en un ATR (FT-IR). .....	44
<b>Figura 21.</b> Espectros de absorción normalizados para las moléculas con simetría C-3 tipo bases de Schiff en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	46
<b>Figura 22.</b> Espectros de emisión normalizados para las moléculas simétricas de base de Schiff en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . .....	47
<b>Figura 23.</b> Espectro de excitación de las moléculas simétricas de base de Schiff en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . .....	48
<b>Figura 24.</b> Curva J-V de los dispositivos con arquitectura BHJ de la molécula simétrica <b>5</b> a diferentes velocidades de deposición (a, b y c).....	51
<b>Figura 25.</b> Curva J-V de los dispositivos con arquitectura BHJ de la molécula simétrica <b>1</b> .....	53
<b>Figura 26.</b> Curva J-V de la celda solar de referencia con arquitectura BHJ.....	55

---

---

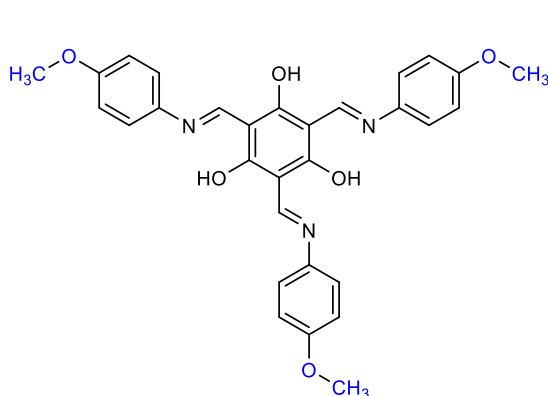
## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Lista de equipos y su ubicación.....	24
<b>Tabla 2.</b> Datos experimentales de la molécula <b>1</b> para obtener el coeficiente de extinción molar. ....	28
<b>Tabla 3.</b> Velocidades de deposición y tratamiento térmico propuestas para la capa fotoactiva. ....	34
<b>Tabla 4.</b> Condiciones variables que se consideraron en la capa activa. ....	34
<b>Tabla 5.</b> Disposición de residuos generados en la FCQ.....	35
<b>Tabla 6.</b> Datos físicos y analíticos del precursor <b>1a</b> y los ligandos triples tipo base de Schiff <b>1-5</b> .....	38
<b>Tabla 7.</b> Pruebas de solubilidad para la molécula <b>1a</b> y las moléculas simétricas tipo bases de Schiff <b>1-5</b> .....	39
<b>Tabla 8.</b> Datos selectos de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ (ppm) $\text{CDCl}_3$ y $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ e infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para las moléculas simétricas tipo base de Schiff <b>1-5</b> .....	44
<b>Tabla 9.</b> Propiedades ópticas de las moléculas simétricas tipo bases de Schiff en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ....	49
<b>Tabla 10.</b> Parámetros fotovoltaicos resumidos, de los dispositivos con una estructura de ITO/PEDOT: PSS/Capa activa/Field's metal bajo la iluminación de AM 1.5 G, $100 \text{ mW/cm}^{-2}$ . ....	50

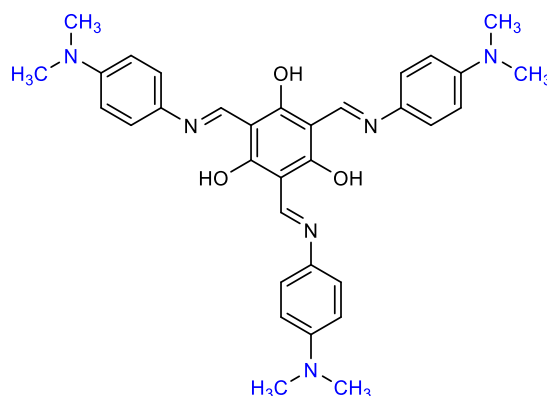
## LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
CSO	Celda solar orgánica	Min	Minutos
PCE	Eficiencia de conversión de energía	$\lambda$	Longitud de onda
FTIR	Infrarrojo	$\Phi$	Rendimiento Cuántico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear	MeOH	Metanol
UV-Vis	Ultravioleta visible	DMSO	Dimetil sulfóxido
Abs.	Absorción	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
s	Segundos	P3HT	(poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil))
Hz	Hertz	cm <sup>-1</sup>	Numero de onda
Em.	Emisión	nm	Nanómetro
°C	Grados Celsius	$\epsilon$	Coeficiente de extinción molar
mL	Mililitros	E <sub>g</sub>	Brecha energética óptica
ppm	Partes por millón	BHJ	Heterounión en masa
D	Donador	A	Aceptor
J <sub>sc</sub>	Densidad de corriente de cortocircuito	V <sub>oc</sub>	Voltaje de circuito abierto
FF	Factor de llenado	DIO	1,8-diiodooctano

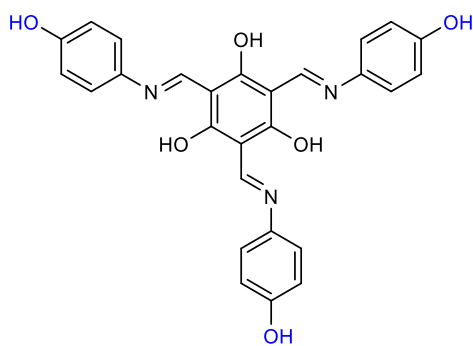
**Lista de moléculas bases de Schiff sintetizadas**



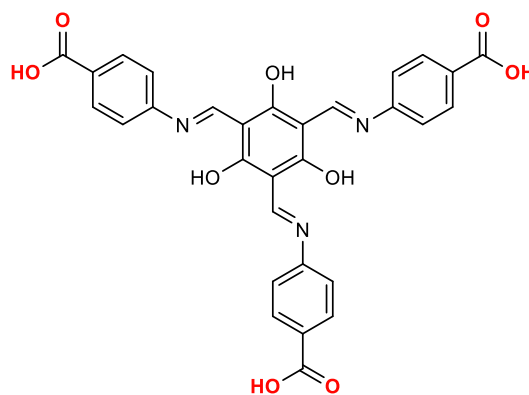
[ 1 ]



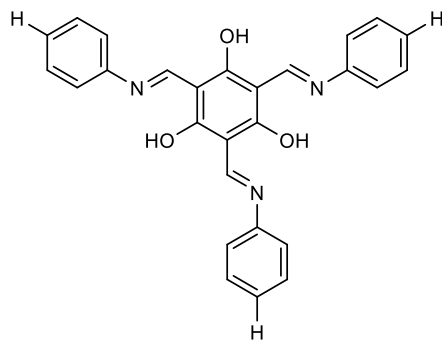
[ 2 ]



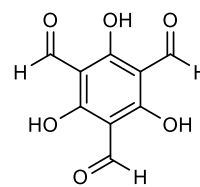
[ 3 ]



[ 4 ]



[ 5 ]



[ 1a ]



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1. Introducción

El inevitable aumento de la población y el desarrollo económico que se produce en todo el mundo tiene graves implicaciones para el suministro de energía y la protección del medio ambiente. En la última década el ser humano ha explotado los recursos no renovables (combustibles fósiles) por lo tanto, las fuentes de energía disponibles están en la ruta del agotamiento. Por otro lado, los procesos de generación de energía fósil son generalmente contaminantes y dañinos para el ecosistema, debido a las emisiones que generan los subproductos de la combustión, causando una acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.<sup>1</sup> Para enfrentar esta problemática energética, ambiental y satisfacer la demanda sustancial de energía en el mundo, resulta fundamental promover el desarrollo y el aprovechamiento de fuentes alternas de energía de naturaleza renovable, limpia, competitiva, y económica que permitan sustituir o reducir la dependencia de las fuentes convencionales, entre las energías renovables se encuentran la eólica, la hidroeléctrica, la geotérmica y la solar.<sup>2,3</sup>

Actualmente, la energía solar es una alternativa viable gracias a que el sol es una importante fuente renovable de energía libre, inagotable, abundante y con mayor disponibilidad en el planeta tierra con respecto a las demás, la cantidad promedio de energía solar recibida en la atmósfera terrestre es de alrededor de 1361 W m<sup>-2</sup>,<sup>4</sup> de los cuales el 30% se dispersa o se refleja de nuevo en el espacio, dejando un 70% disponible para recolección y captura.<sup>5</sup> La radiación solar emitida por el sol llega a la tierra en ondas electromagnéticas, la cual es aprovechada por medio de diversos dispositivos de captación y almacenamiento tales como: helióstatos, colectores térmicos, celdas fotovoltaicas y baterías, al mismo tiempo dicha energía es transformada en energía térmica o eléctrica.

La energía solar fotovoltaica ha existido durante muchas décadas, el físico francés A. E. Becquerel en el año de 1839, observó por primera vez el “efecto fotovoltaico” mientras investigaba el efecto de la luz en electrodos metálicos (AgCl/AgBr) sumergidos en una solución electrolítica,<sup>6</sup> años más tarde el

ingeniero Russell Ohl patentó una celda solar basada en silicio. Las celdas solares surgieron como una alternativa viable de fuente de energía renovable, debido a que involucra el uso de semiconductores para convertir la luz solar directamente en energía eléctrica, actualmente la mayoría de las celdas solares comercializadas se basan en materiales inorgánicos como silicio cristalino, el silicio policristalino y tecnología de película delgada como; diselenuro de galio-indio-cobre<sup>7</sup> a menudo se denominan celdas solares de primera y segunda generación, la ventaja de estos dispositivos es su vida útil de alrededor de 25 años y poseen una eficiencia de conversión de energía "PCE" (*power conversion efficiency*) por sus siglas en inglés relativamente buena de hasta un 26% para una celda solar inorgánica basada en silicio y además se han implementado en varias plantas a escala de Megawatt.<sup>8</sup> Sin embargo, estos dispositivos comerciales presentan inconvenientes económicos (elevado costo de materias primas), complejo proceso de fabricación y los dispositivos tienen la propiedad de ser rígidos,<sup>9,10</sup> por lo tanto no son competitivos con la energía suministrada por los combustibles fósiles. Por lo cual, se desarrolló la tercera generación de celdas solares, esto incluye moléculas orgánicas como; colorantes sensibilizadores, polímeros y moléculas pequeñas, también se encuentran en esta clasificación celdas solares de perovskita y puntos cuánticos o nanocristales.<sup>11</sup>

Las celdas solares orgánicas "CSO" (*organic solar cells*) por sus siglas en inglés han ganado considerable atención en comparación con los semiconductores inorgánicos debido a la síntesis fácil de las moléculas orgánicas, bajo costo de fabricación, modulación de la brecha energética óptica "Eg" (*band gap*) por sus siglas en inglés, superficie flexible, deposición mediante técnicas más simples para la fabricación de dispositivos, diseño estructural específico y la geometría molecular adecuada para su aplicación, las CSO necesitan por lo menos un material electrón donador y un aceptor para que ocurra la conversión fotoeléctrica.<sup>12</sup> Debido a estas propiedades las celdas solares basadas en moléculas orgánicas, son una alternativa para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. En particular, se ha reportado en la literatura moléculas orgánicas

basadas en bases de Schiff en la fabricación de CSO, las bases de Schiff son de gran interés en diversas áreas de la química debido a la facilidad de preparación, biodegradabilidad, baja toxicidad, buena conductividad eléctrica, así como su relativo bajo costo de síntesis. Estas moléculas tienen la ventaja de ser modulables estructuralmente para obtener propiedades ópticas y electrónicas mediante el diseño estructural. La simetría molecular C-3 aplicada en bases de Schiff conjugada se ha reportado como excelentes bloques de construcción triangular, las cuales pueden adoptar diferentes conformaciones y modos de coordinación en función de los requerimientos geométricos de los iones metálicos, la simetría molecular C-3 se ha empleado en áreas como: catálisis asimétrica, reconocimiento molecular y ciencia de los materiales.

Sin embargo, es importante mencionar que, en algunos casos, las bases de Schiff utilizadas en estos estudios han sido sintetizadas con una simetría que no favorece el comportamiento semiconductor, lo cual limita sus propiedades ópticas de absorción y de transporte de carga. Para solucionar estos inconvenientes, una alternativa es la preparación de bases de Schiff conjugadas con simetría molecular C-3; usando grupos donador y aceptores de electrones que favorezcan el comportamiento semiconductor de los materiales e incrementen las interacciones con la radiación visible y con el infrarrojo, permitiendo la disminución de la brecha energética entre los orbitales moleculares de frontera.

En este trabajo, se reporta la síntesis *in situ* por multicomponentes de cinco bases de Schiff conjugadas con simetría C-3. Los compuestos resultantes fueron caracterizados mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia infrarroja (FTIR), y se realizaron los estudios fotofísicos por espectroscopia de UV-Vis y fluorescencia (estática y dinámica). Finalmente, los compuestos sintetizados se aplicaron como capa fotoactiva en el ensamblaje de una serie de CSO con configuración de heterounión en masa, considerando las características ópticas de los materiales y se determinó experimentalmente la curva de densidad de corriente-voltaje de los dispositivos previamente

caracterizados. Con base en una revisión exhaustiva, este es el primer estudio de bases de Schiff conjugadas con simetría C-3 y su aplicación como capa fotoactiva en una celda orgánica fotovoltaica.

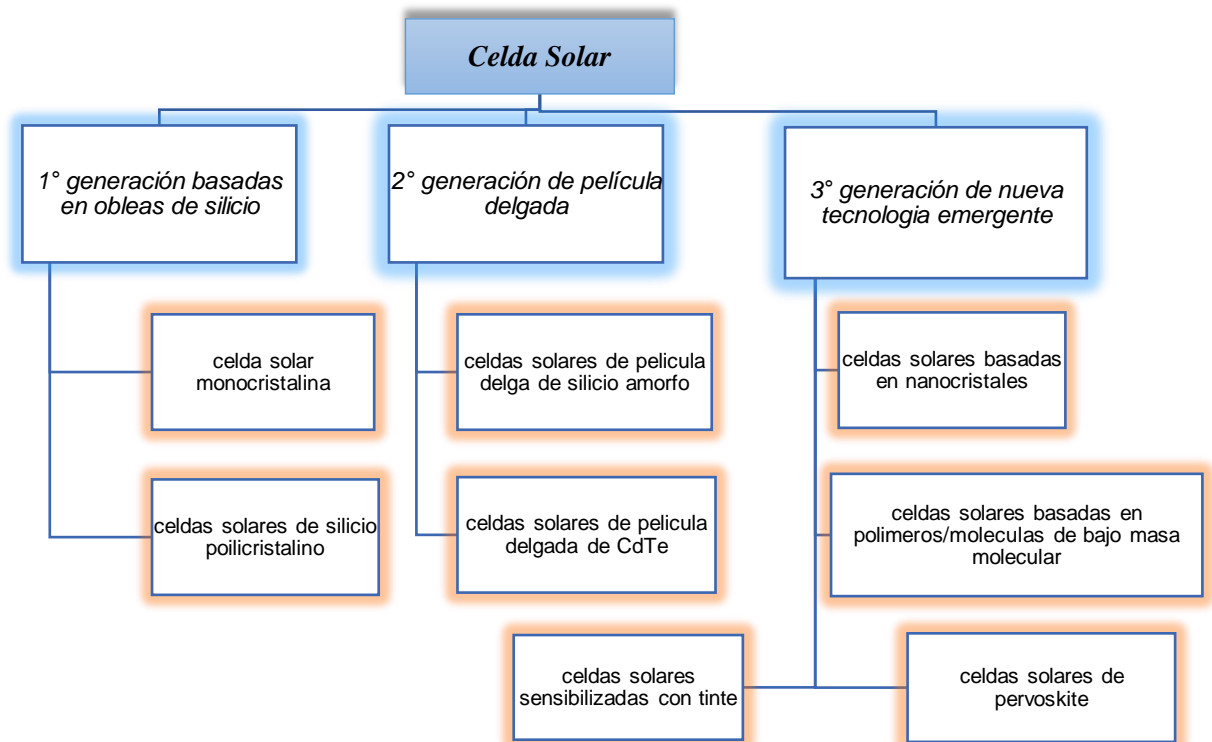
## **CAPÍTULO 2**

## **ANTECEDENTES**

## 2. Antecedentes

### 2.1. Celda solar

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. Las celdas solares están clasificadas en tres generaciones en función del tipo de material utilizado en la capa fotoactiva, tal y como se muestra en la Figura 1.<sup>13</sup>



**Figura 1.** Clasificación de las celdas solares en función del material empleado en la capa activa.

## 2.2. Celda solar orgánica

Las celdas solares orgánicas están clasificadas dentro de la tercera generación, estos dispositivos se construyen mediante la deposición de películas delgadas (típicamente 100 nm) a partir de materiales semiconductores orgánicos, la ventaja de utilizar semiconductores orgánicos son: facilidad de síntesis de los compuesto orgánicos y estructuras modificables químicamente, modulación de la brecha energética óptica, excelente flexibilidad mecánica y bajos costos de fabricación, dadas las características atractivas de las moléculas orgánicas y la fácil fabricación de los dispositivos fotovoltaicos estos han demostrado eficiencias de conversión de energía de alrededor del 14% en celdas de unión única,<sup>14</sup> un 13% en celdas de heterounión en masa,<sup>15</sup> y hasta un 17% en celdas solares en tándem.<sup>16</sup>

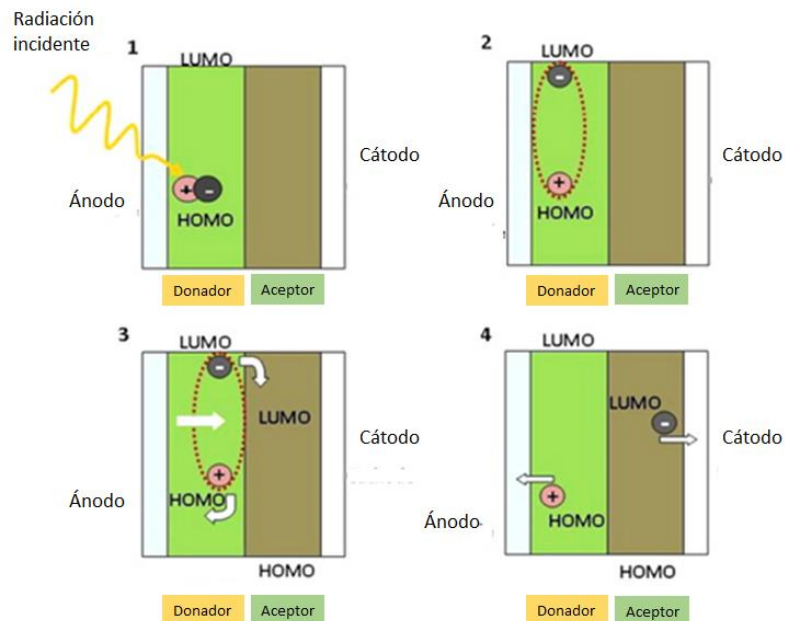
Las CSO se han convertido en un candidato prometedor que podría servir como una alternativa a las tecnologías fotovoltaicas establecidas, a largo de los últimos años se han adoptado varias estrategias para mejorar el rendimiento de las CSO, como la síntesis de nuevos compuestos orgánicos donadores y aceptores de electrones, diseño e implementación de nuevas arquitecturas, la optimización de los dispositivos, control de la morfología, mediante la adición de aditivos químicos, compatibilidad con otras tecnologías de deposición de película, la mejora de la estabilidad, entre otras variables que influyen la eficiencia del dispositivo.

Las celdas fotovoltaicas orgánicas están estructuradas por películas delgas soportadas en un sustrato rígido o flexible, el semiconductor donador/aceptor (D/A) de electrones están en medio de un electrodo inferior y superior (ánodo/cátodo). La generación de fotocorriente en una CSO (Figura 2), 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, los materiales D/A están fuertemente relacionados en el desempeño de la celda solar. El proceso de fotocorriente básicamente implica.

- i. *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 ocupado 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.
- ii. *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 son típicamente de 10 a 20 nm.
- iii. *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.
- iv. *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 2.** Generación de fotocorrientes en una celda solar orgánica.<sup>17</sup>

### 2.3. Factores clave que determinan la eficiencia de conversión de energía de una CSO

La propiedad de absorción de las moléculas es uno de los factores cruciales que influyen directamente en el rendimiento del dispositivo, cuanto más estrecho es el intervalo de la banda prohibida, más amplio es el rango de absorción, por lo tanto, el material puede recibir más fotones y se puede mejorar el rendimiento de las celdas solares orgánicas. Actualmente la celda solar orgánica ha alcanzado una eficiencia de conversión de energía de 11.2%.

Los niveles de energía también desempeñan un papel fundamental en la determinación del PCE de los dispositivos fotovoltaicos. Se ha demostrado que el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) está determinado por la relación energética entre el nivel HOMO del donador de electrones y el LUMO de la molécula aceptora. Además, la fuerza de conducción necesaria para disociar los excitones puede representarse por el desplazamiento entre los niveles de HOMO y LUMO D/A, un gran desplazamiento de esta fuerza de conducción puede dar como

resultado una disociación eficiente del excitón que puede contribuir a la eficiencia del dispositivo fotovoltaico. Por lo tanto, encontrar un equilibrio entre la eficiente de disociación del excitón y la mínima pérdida de energía es esencial para diseñar un dispositivo de alto rendimiento.<sup>18,19</sup>

Por último, la morfología de la capa activa desempeña un papel importante en la difusión y disociación del excitón. Los siguientes parámetros han sido identificados como significativos por su influencia en la morfología:<sup>20,21,22</sup>

- La estructura molecular orgánica, esto incluye la cristalinidad de los dos materiales, así como su miscibilidad relativa.
- La elección del disolvente influye en el tiempo de secado durante la formación de la película.
- Relación estequiométrica entre el D/A.
- Aditivos químicos (con solubilidad diferencial), determinan la naturaleza y el alcance de la segregación de fase.
- Concentración de la capa fotoactiva.
- Técnica de deposición de las diferentes capas.
- Tratamientos posteriores a la deposición (recocido térmico), pueden tener un papel importante en la creación y estabilización de la red de materiales interpenetrados. Por ejemplo, para mezclas de poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) con el éster metílico del ácido fenil-C61-butírico derivado de fullereno C60 (PC<sub>61</sub>BM), ambos pueden ser semicristalinos.



**Figura 3.** Diagrama esquemático de los factores clave para una alta eficiencia.

#### 2.4. Arquitectura de una CSO

Las CSO se puede dividir en tres tipos según si las capas de donador de electrones (D) y aceptor (A) son planas o entremezcladas como: celdas de capa única, bicapa y heterounión en masa "BHJ" (*bulk heterojunction*) por sus siglas en inglés, en la (Figura 4) se ilustran las vistas esquemáticas de estos tipos diferentes de celdas solares orgánicas.<sup>23</sup>

##### **a) Celda solar de una sola capa**

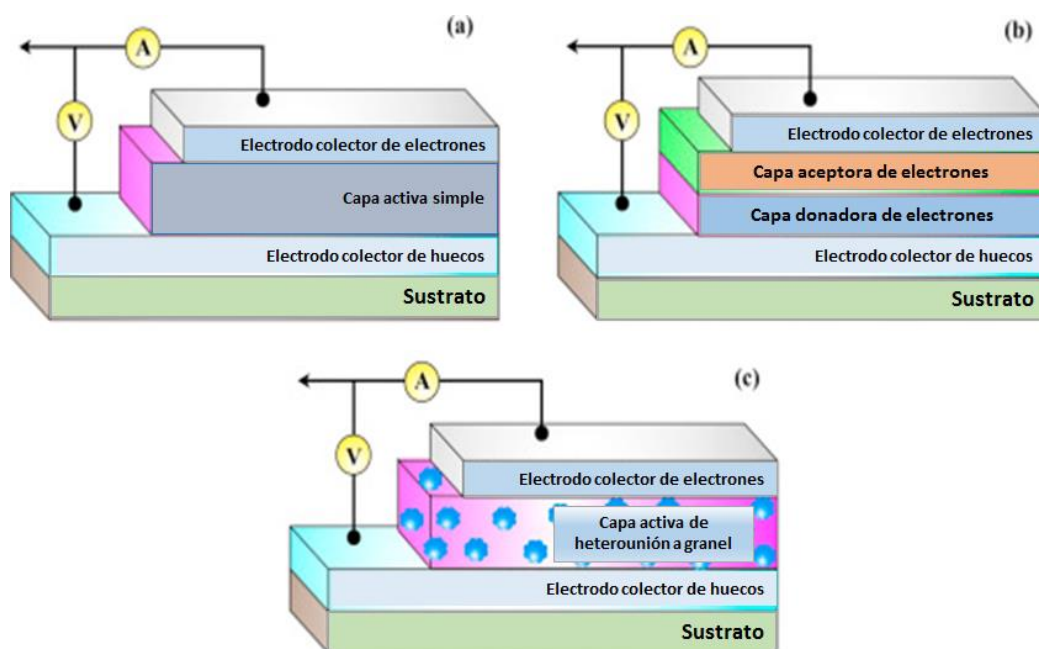
La primera generación de CSO se construyó principalmente mediante capas orgánicas individuales colocadas entre dos electrodos metálicos (Figura 4a). La estructura de una sola capa tiene una limitación intrínseca para lograr una alta eficiencia, debido a que la capa orgánica actúa como un semiconductor tipo *p* o tipo *n*, entre los electrodos por lo tanto no se puede generar correctamente cargas individuales (huecos y electrones) y su separación para originar excitones.

**b) Celda solar en bicapa**

Estos dispositivos tienen la característica de poseer dos capas fotoactivas que contienen materiales orgánicos donantes y aceptores de electrones los cuales se colocan consecutivamente entre sí (Figura 4b). El material donador (D) es generalmente moléculas ricas en electrones que son capaces de donar electrones, mientras que el material aceptor (A) debe tener capacidad para aceptar electrones. Esta capa fotoactiva captura fotones de la luz solar para formar excitones, la creación de estos excitones en la capa de donadora da como resultado un fenómeno de gradiente de concentración y, debido a esto, los excitones comienzan a difundirse hacia la interfaz D/A y luego se separan en portadores de cargas libres. Tan pronto como se lleva a cabo este proceso de separación de carga, los huecos y los electrones se mueven hacia los electrodos correspondientes para la generación de fotocorriente.

**c) Celda solar de heterounión en masa**

El dispositivo de heterounión en masa (Figura 4c), los semiconductores orgánicos donadores y aceptores de electrones coexisten en una mezcla en volumen, lo que da como resultado una longitud de difusión del excitón más pequeña en la interfaz D/A mostrando un área interfacial mejorada donde se produce la separación de portadores de carga libre en comparación con el dispositivo de dos capas. En este tipo de dispositivos, los excitones se generan mediante la absorción de fotones en los materiales orgánicos. Luego, la disociación de los mismos proporciona la recolección de carga en los electrodos correspondientes y este proceso ocurre en la interfaz de heterounión. Las celdas solares de heterounión en masa tradicionales consisten en polímeros conductores tales como poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) como donador de electrones y derivados de fullereno tales como el éster metílico del ácido butírico [6,6] -fenil-C61 (PC<sub>61</sub>BM), así mismo estos dispositivos son fabricadas a través de métodos basados en soluciones.<sup>24</sup>



**Figura 4.** a) Celda solar de una sola capa, b) Celda solar en bicapa y c) Heterounión en masa.<sup>25</sup>

## 2.5. Moléculas orgánicas aplicadas en la fabricación de una CSO

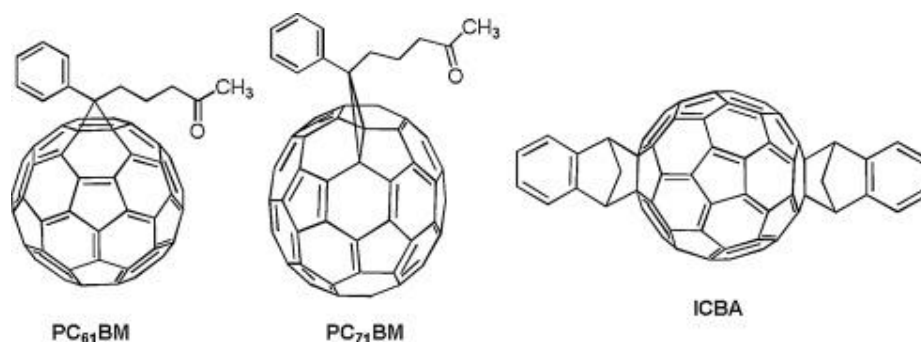
Las moléculas orgánicas semiconductoras proporcionan una vía económica para fabricar celdas solares a gran escala, por lo tanto, un gran número de los trabajos de investigación en todo el mundo se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales orgánicos D/A de electrones, las cuales incluyen moléculas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

### 2.5.1. Materiales aceptores

Los derivados de fullereno han servido como aceptores en la mayoría de las celdas solares orgánicas, debido a su alta afinidad y movilidad electrónica, excelente capacidad de transporte de electrones a través de su red tridimensional

y capacidad de mezclarse con materiales donadores de electrones.<sup>26</sup> Se han dedicado considerables esfuerzos de investigación, tanto experimentales como teóricos, a la comprensión de qué es lo que hace que los derivados de fullereno sean compatibles con una variedad de moléculas donantes de electrones como; polímeros y moléculas pequeñas. Los tres derivados de fullerenos empleados comúnmente en la capa activa, incluyen el metil éster del ácido butírico [6,6] -fenil C61 (PC<sub>61</sub>BM), el metil del ácido butírico [6,6] -fenil C71 éster (PC<sub>71</sub>BM) y 1', 1'', 4', 4'', tetrahidro-di [1,4] metanonaftaleno [1,2: 2', 3', 5,6: 2'', 3''] [5, 6] fullereno-C60 (ICBA).<sup>27</sup>

Sin embargo, tienen inconvenientes por su alto costo, absorción limitada en el rango de longitud de onda del ultravioleta, oportunidad limitada en el ajuste de niveles de energía, baja estabilidad con respecto a la oxidación, inestabilidad química (reacciones químicas con materiales donantes) y dificultades para mantener la morfología durante un largo período de tiempo.<sup>28</sup> Por lo tanto, se han desarrollado diversos materiales de carácter donador libres de fullerenos como ejemplo polímeros a base de naftaleno diimida, perilendiimida, derivados de perilenisimida, benzotiadiazol, dicetopirrolpirrol, también se encuentran las moléculas pequeñas a base de fluoreno, espirobifluoreno, indacenoditiofeno, carbazol, a base de heterociclos fusionados con dithieno, ftalimida, perileno diimida, dicetopirrolpirrol, entre otros.<sup>29</sup>



**Figura 5.** Estructuras moleculares de base de fullereno empleados como aceptor de electrones.

### 2.5.2. Materiales donadores

Los materiales electrón donadores, deben presentar características que incluyen la absorción en un amplio rango de longitudes de onda, alta movilidad de huecos y niveles de energía adecuados. Entre los materiales donadores más adecuados para celdas solares orgánicas se encuentran los polímeros, el más utilizado es el (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT), también se encuentran derivados del tiofeno, oligotiofenos, ditienobenceno, polímeros basados en benzotiadiazol y dicetopirrololpirrol, igualmente se pueden encontrar algunas de bajo peso molecular a base de indenotiofeno, ftalocianinas y moléculas push-pull. Las moléculas pequeñas tienen la ventaja de tener una estructura molecular bien definida, purificación fácil, alta movilidad del portador de carga, estructuras electrónicas ajustables y mejor reproducibilidad del dispositivo.<sup>29,30</sup>

En particular, las bases de Schiff y sus complejos metálicos han sido reportados en la literatura como materiales sensibilizadores, pero en celdas solares sensibilizadas con colorantes.<sup>31,32</sup> 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.

### 2.6. Aspectos generales de las Bases de Schiff

El término Base de Schiff proviene del nombre de Hugo Schiff (1834–1915), un químico de nacionalidad alemán, que sintetizó la primera base de Schiff en 1864. Las bases de Schiff se caracterizan por tener un grupo imina ( $C=N$ ) o azometino ( $HC=N$ ), generalmente se sintetizan mediante reacciones de condensación entre una amina primaria y un grupo carbonilo (cetona o aldehído) sin condiciones de reacción rigurosas.<sup>33</sup> Este grupo ha ganado considerable atención debido a sus notables actividades biológicas, actividades catalíticas, propiedades electroluminiscentes, propiedades de fluorescencia, propiedades ópticas no

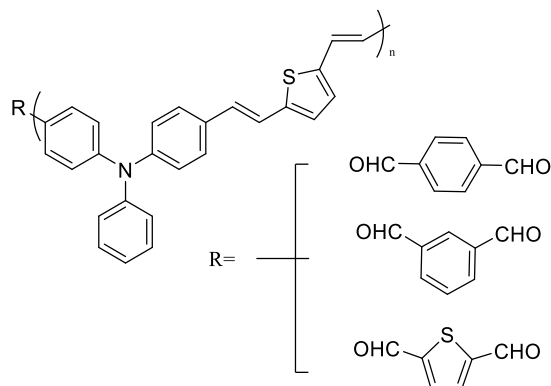


lineales, aplicaciones en sensores,<sup>34</sup> aplicación como inhibidores de la corrosión,<sup>35</sup> y en materiales orgánicos fotovoltaicos.

Además, las bases de Schiff son ligandos privilegiados en la química de coordinación, debido a que el par de electrones libres del nitrógeno en el grupo imina tiene la capacidad para complejar diferentes iones metálicos en múltiples estados de oxidación,<sup>36</sup> y crea una amplia gama de aplicaciones, cabe mencionar que también se puede protonar el par de electrones libres de nitrógeno con ácidos orgánicos e inorgánicos y es una herramienta para ajustar las propiedades ópticas y electro-ópticas de los compuestos de azometino.<sup>37</sup> El grupo azometino ofrece ventajas significativas sobre sus análogos de carbono, ya que pueden sintetizarse en condiciones mucho más suaves y sin catalizadores caros. Recientemente se ha observado un creciente interés en la investigación de moléculas pequeñas con unidades de imina en diferentes campos de la química. Las moléculas pequeñas tienen la ventaja sobre los polímeros porque exhiben una estructura molecular y un peso molecular definidos y se pueden purificar más fácilmente.

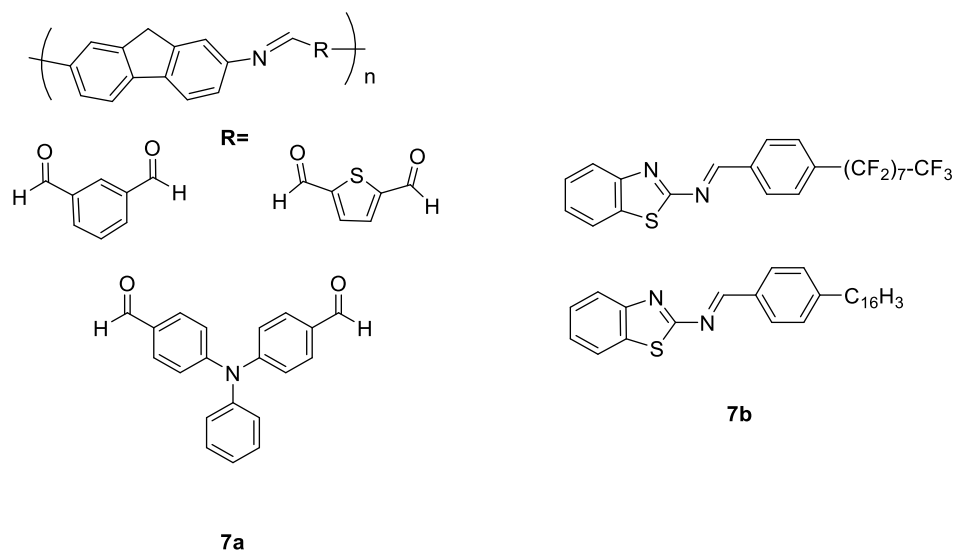
### **2.7. Bases de Schiff $\pi$ - conjugadas usadas en celdas fotovoltaicas.**

En 2010,<sup>38</sup> se reportó la síntesis y propiedades fotovoltaicas de las poliazometinas constituidas por un grupo central (trifenilamina) con tres diferentes dialdehídos, mediante un procedimiento de polimerización a temperatura ambiente (Figura 6). Estas moléculas exhiben una banda prohibida óptica entre 2.0–2.6 eV. El material reportado se empleó como donador de electrones en la capa activa, para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico con una arquitectura de heterounión en masa (BHJ) con una configuración (ITO / PEDOT: PSS / Poliazometina: PCBM / Al) obteniendo una eficiencia de conversión de energía entre 0.02- 0.12%.



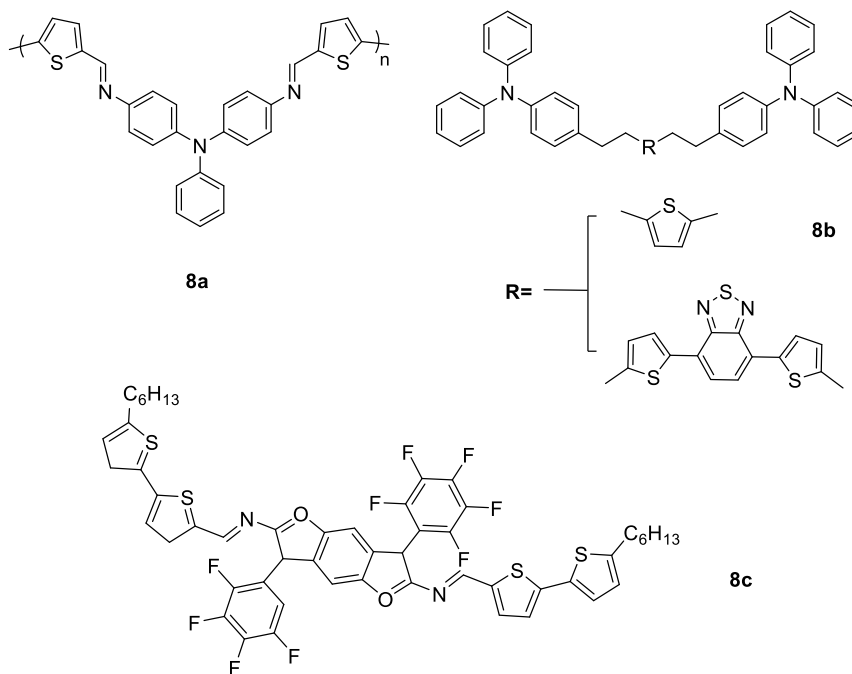
**Figura 6.** Bases de Schiff usadas en celdas fotovoltaicas orgánicas.

Por otro lado, en el 2012 Iwan y colaboradores<sup>39</sup> sintetizaron tres poliazometinas aromáticas (Figura 7a) con restos de fluoreno en la cadena principal mediante un procedimiento de policondensación en una etapa, las propiedades ópticas se determinaron en película mostrando una banda de absorción con un pico máximo en el rango de 389–428 nm, este pico se atribuye a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  del grupo imina. Se fabricaron dispositivos fotovoltaicos en heterounion en masa (BHJ), la deposición de las películas fue mediante la técnica de centrifugación “spin coating”, los tres polímeros se emplearon como donador de electrones y PCBM como aceptor de electrones. El dispositivo que más destaca es el que obtuvo una eficiencia de conversión de energía de 0.31% y voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) de 0.36 V bajo una iluminación de 100 mW/cm<sup>2</sup> con un AM1.5G. Por otra parte, Iwan y colaboradores<sup>40</sup> en ese mismo año reportan la síntesis de moléculas orgánicas pequeñas asimétricas (Figura 7b) con unidades de bases de Schiff y benzotiazol, ambos compuestos fueron aplicados como aceptor de electrones en una OCS, sin embargo, la molécula que contiene grupo polares (átomos de flúor) dio lugar a un menor intervalo de banda prohibida de 2.31 eV en comparación con la otra molécula que tenía una cadena alifática obteniendo experimentalmente una  $E_g$  de 2.8 eV. La mayor eficiencia de conversión de energía fue de 0.10%, un  $V_{OC}$  de 0.40 V, empleando una molécula de bajo peso molecular, P3HT y PCBM bajo irradiación AM1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>).



**Figura 7.** Estructura química de una poliazometina (a) y una molécula asimétrica de bajo peso molecular con unidades de base de Schiff (b) empleadas en una CSO.

Dos años después Sánchez y colaboradores<sup>41</sup> reportaron la preparación de un polímero con unidades de bases de Schiff y trifenilamina (Figura 8a). 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. La facilidad de síntesis de las bases de Schiff también fue reportada por Petrus y colaboradores,<sup>42</sup> ellos sintetizaron dos moléculas pequeñas  $\pi$ -conjugadas con bases de Schiff (Figura 8b) 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. Al mismo tiempo Moussalem<sup>43</sup> reportó la síntesis de una molécula pequeña basada en unidades de benzodifurano y bitiofeno conectadas por uniones azometinas (Figura 8c), 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 entre 0.41–1.18% .



**Figura 8.** Bases de Schiff empleadas en celdas solares orgánicas.

## **CAPÍTULO 3**

### **HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

### 3. Hipótesis y Objetivos

#### 3.1. Hipótesis

Las bases de Schiff sintetizadas con simetría molecular C-3 poseen una banda prohibida óptica  $\leq 3.0$  eV, permitiendo su potencial aplicación como capa fotoactiva en dispositivos fotovoltaicos orgánicos.

#### 3.2. Objetivo General

Sintetizar mediante vía convencional cinco bases de Schiff conjugadas con simetría molecular C-3 para su potencial aplicación como capa fotoactiva en celdas fotovoltaicas orgánicas.

##### 3.2.1. Objetivos Específicos

1. Sintetizar los precursores 1, 3, 5-formilfluoroglucionol (a).
2. Sintetizar las bases de Schiff mediante reacciones de condensación vía convencional.
3. Caracterizar las bases de Schiff conjugadas C-3 por métodos espectroscópicos: RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , UV-Vis, IR-ATR.
4. Determinar las propiedades fotofísicas de las bases de Schiff conjugadas C-3.
5. Fabricar y caracterizar una celda fotovoltaica orgánica con el material que presente las mejores propiedades optoelectrónicas.

## **CAPÍTULO 4**

# **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

## 4. Metodología Experimental

### 4.1. Reactivos y Equipos

La realización de este proyecto de tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Química Industrial, ubicado en el Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.

Los reactivos y disolventes que se utilizaron para la síntesis de los compuestos de bases de Schiff conjugadas con simetría C-3 fueron adquiridos de la casa comercial Aldrich. Los disolventes se utilizaron sin purificación adicional, salvo en las etapas de síntesis que así lo requirieran. La caracterización química de los compuestos de bases de Schiff conjugadas con simetría C-3 se realizó en diferentes equipos localizados en la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la UANL. La caracterización espectroscópica y desarrollo de las celdas solares fue llevada a cabo en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) (Tabla 1).

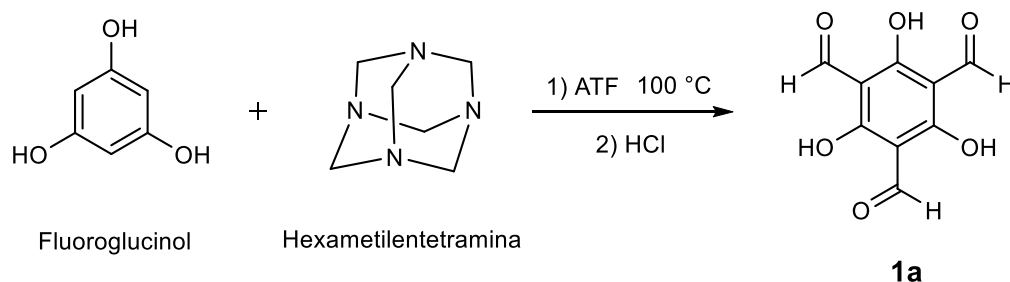
**Tabla 1.** Lista de equipos y su ubicación.

Análisis	Equipo	Ubicación
Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$	BrukerAdvance DPX-400	CIQA
Espectros de IR	FTIR 1600 Perkin Elmer	FCQ-UANL
Espectros de Absorción de UV- Vis	Espectrofotómetro modelo 8453 marca Agilent	CIQA
Espectros de emisión	Espectrofluorímetro QuantaMaster 8000 de la marca Horiba-PTI	CIQA
Tiempo de vida de fluorescencia	Horiba Jobin Yvon Temprow	CIQA
Curvas de densidad de corriente-voltaje	Simulador Solar Light Co. Modelo XPS 400	CIQA



## 4.2. Síntesis General

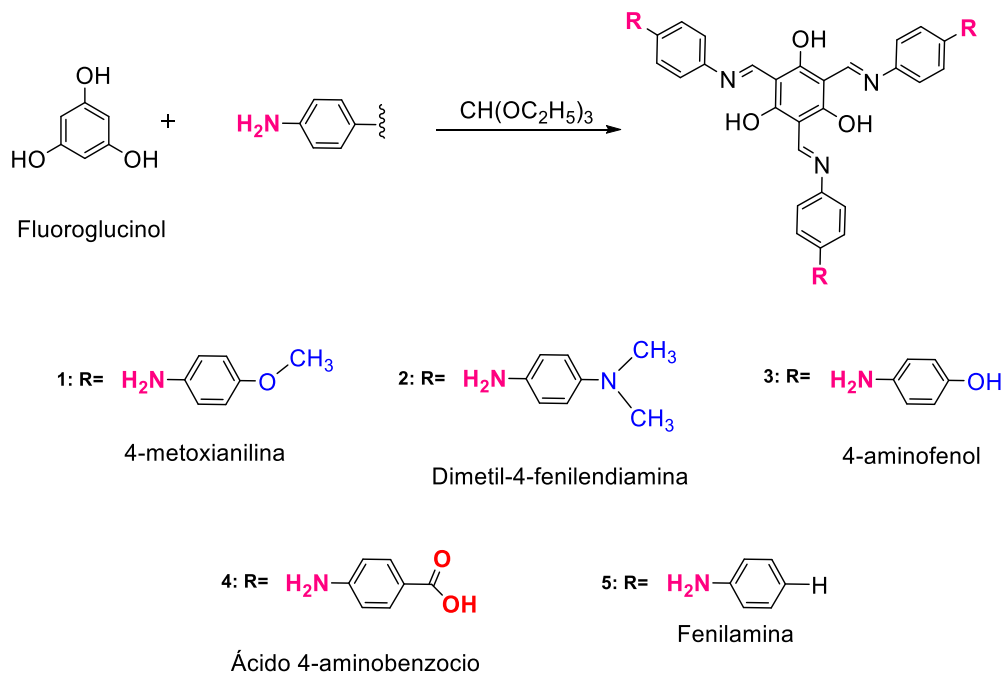
La síntesis del precursor 1,3,5-triformilfluoroglucinol (**1a**) se realizó mediante una reacción de formilación también llamada reacción de Duff, a una mezcla de hexametilentetramina (HMT) y fluoroglucinol se añadió ácido trifluoroacético. La solución se calentó a 100 °C durante 2.5 horas en atmósfera de nitrógeno. A esto, se agregó HCl 3 M lentamente y se continuó calentando con agitación a 100 °C durante 1 hora. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró a través de un lecho de zeolita. El filtrado obtenido se extrajo con diclorometano, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró para obtener un sólido de color naranja opaco. Este sólido se lavó repetidamente con etanol caliente para obtener un polvo color blanco (Figura 9).



**Figura 9.** Ruta general de síntesis para el precursor 1,3,5-triformilfluoroglucinol **1a**.

La síntesis de los compuestos de base de Schiff con simetría C-3 (**1-5**) se realizó mediante síntesis *in situ* por multicomponentes, a través de una reacción de condensación. Se adicionó 1 equivalente de fluoroglucinol (1.23 mmol) como grupo central y 3 equivalentes de 4-metoxianilina (3.68 mmol), dimetil-4-fenilendiamina (3.68 mmol), 4-aminofenol (3.68 mmol), ácido 4-aminobenzoico (3.68 mmol) y fenilamina (3.68 mmol) respectivamente a un matraz bola, posteriormente se adicionó ortoformato de trietilo (4 mL) como disolvente. La reacción se mantuvo durante un tiempo de reacción de 48 horas bajo calentamiento y agitación constante (Figura 10). Al finalizar la síntesis, la mezcla de reacción fue filtrada a vacío sobre un lecho de zeolita, se empleó metanol para

lavar la parte superior. La parte inferior fue rotaevaporada, produciendo sólidos que consisten en una mezcla de productos y reactivos de partida, estos sólidos fueron purificados por el método de precipitación.



**Figura 10.** Ruta general de síntesis de las moléculas de base de Schiff simétricas (1-5).

### 4.3. Caracterización

#### 4.3.1. Resonancia magnética nuclear (RMN)

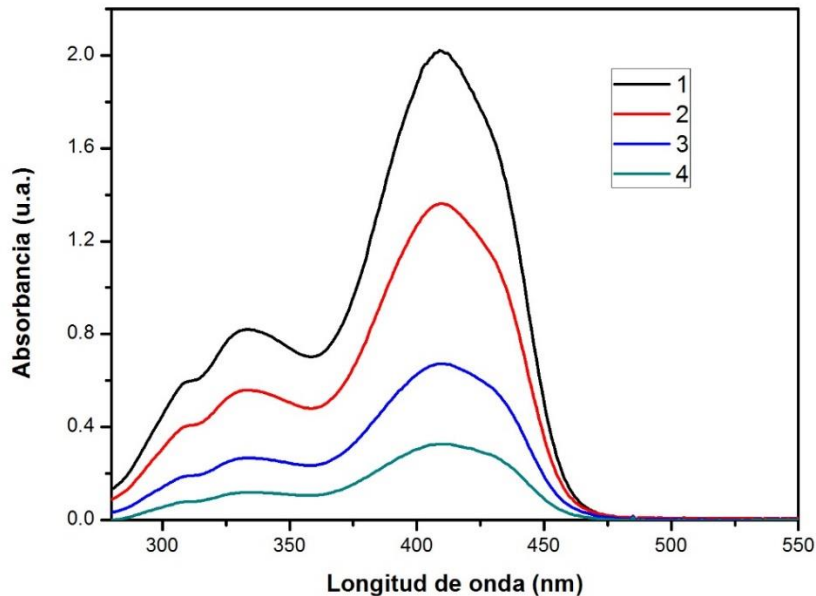
La pureza y la estructura química del precursor **1a** y las moléculas de base de Schiff simétricas (1-5) de estudio se llevó a cabo por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en un equipo Bruker Advance DPX-400: <sup>1</sup>H (399.78 MHz) y <sup>13</sup>C (100.52 MHz). Se utilizó como disolvente cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) y dimetil sulfóxido ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), respectivamente. Como referencia interna se utilizó tetrametilsilano (TMS). Además, las constantes de acoplamiento están determinadas en Hertz (Hz).

#### 4.3.2. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Los espectros de infrarrojo en polvo se obtuvieron en un espectrofotómetro IR 1600 Perkin Elmer de FT-IR Bruker modelo Tensor 27 equipado con un accesorio Pike Miracle™ ATR con un cristal de reflexión simple de ZnSe.

#### 4.3.3. Espectroscopia UV-Vis

La determinación de los espectros de absorción UV-Vis de los compuestos de bases de Schiff con simetría C-3 se realizaron en solución, se empleó diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) grado espectroscópico, en un espectrofotómetro Agilent modelo 8453, con lámparas de deuterio y de tungsteno, en un rango de 800 a 250 nm de longitud de onda. Para obtener el coeficiente de extinción molar en solución, “ $\epsilon$ ”, se preparó una solución madre con concentración conocida. En la Figura 11 se observan las cuatro diluciones que se generaron a partir de la solución madre, posteriormente con los datos obtenidos experimentalmente se logró cuantificar la concentración de cada una de las soluciones y mediante regresión lineal a partir de la gráfica de absorbancia vs concentración de las 4 o 5 diluciones se pudo obtener el coeficiente de extinción molar promedio para todas las moléculas. Lo anterior se hizo aplicando la ley de Lambert-Beer, de acuerdo a la ecuación [1].



**Figura 11.** Espectro de absorción para 4 diluciones en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de la molécula **1**.

**Tabla 2.** Datos experimentales de la molécula **1** para obtener el coeficiente de extinción molar.

	Concentración	Dilución	Concentración de	Abs	$\lambda_{\text{max}}$
	Solución madre		las diluciones		
	mol/L		mol/L		
<b>Molécula 1</b>	$7.61 \times 10^{-5}$	1	$1.14 \times 10^{-5}$	2.0219	409 nm
		2	$7.16 \times 10^{-6}$	1.3619	409 nm
		3	$3.81 \times 10^{-6}$	0.6723	410 nm
		4	$1.90 \times 10^{-6}$	0.3270	409 nm

$$A = \epsilon b C \dots \dots \dots [1]$$

Donde:

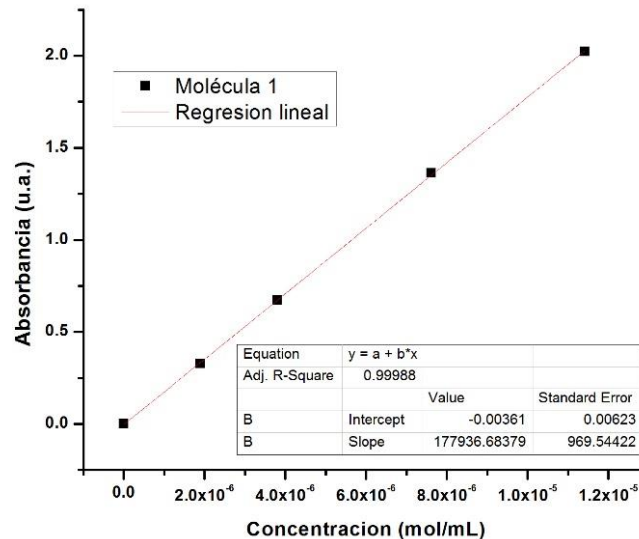
A: Absorbancia

$\epsilon$ : Coeficiente de extinción molar ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

b: Longitud de la celda en (cm)

C: Concentración

Mediante la regresión lineal  $Y = mx + b$  donde  $b = 0$ , ya que iniciamos desde el origen, pero  $b$  toma un valor constante (1 cm) en la fórmula de Lambert-Beer por lo tanto tenemos que:  $A = \epsilon * C$  donde la pendiente es el dato del coeficiente de extinción molar “ $\epsilon$ ”. En la (Figura 12) se reporta a manera de ejemplo el caso del compuesto 1.



**Figura 12.** Gráfica de concentración vs absorbancia para obtener el coeficiente de extinción molar “ $\epsilon$ ” mediante regresión lineal para la molécula 1.

Otro valor muy importante que se obtiene de los espectros de absorción, es brecha energética óptica, en este caso se calculó el ancho de banda óptica, mediante la ecuación de Planck, ver ecuación [2].

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots [2]$$

Donde:

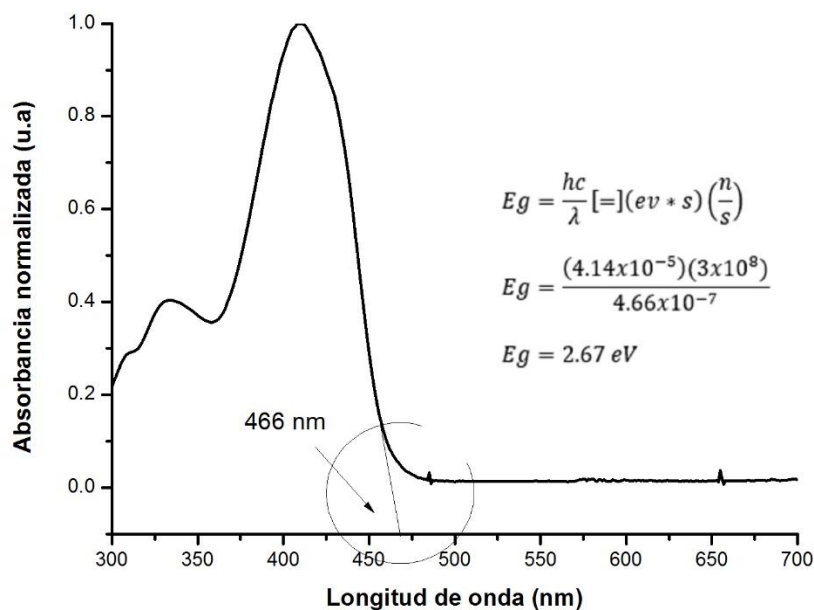
$E_g$ : representa en ancho de banda óptica (eV).

$h$ : constante de Planck ( $4.14 \times 10^{-15}$  eV·s).

$c$ : velocidad de la luz en el vacío ( $3 \times 10^8$  m/s)

$\lambda$ : es la longitud de onda (m).

Se toma la longitud de onda donde la absorbancia comienza a crecer, se traza una línea tangencial al inicio de la curva de absorción hasta llegar al eje de las x, el punto donde se intercepta la línea tangencial con el eje x es sustituido en la ecuación de Planck como se muestra en la (Figura 13).



**Figura 13.** Cálculo de la brecha energética óptica “Eg” en un espectro de absorción UV-Vis compuesto 1.

#### 4.3.4. Espectroscopia de fluorescencia

Los espectros de emisión se obtuvieron en un espectrofluorómetro QuantaMaster 8000 de la marca Horiba-PTI, empleando longitudes de onda de excitación de 10 nm por abajo de la longitud de onda del pico máximo de absorción de cada uno de los compuestos.

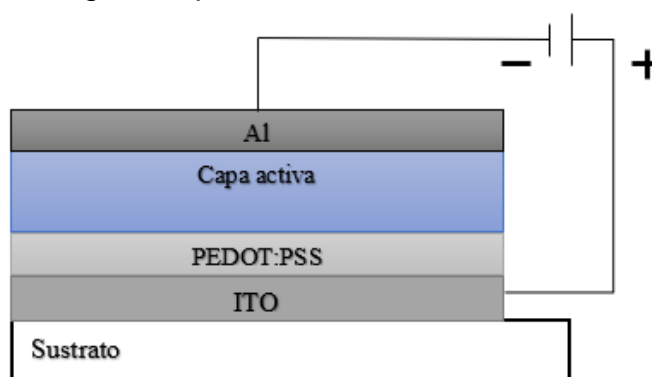
#### 4.3.5. Tiempos de vida de fluorescencia

Los tiempos de vida de fluorescencia se obtuvieron a temperatura ambiente, empleando la técnica de conteo de fotones individuales correlacionados con el tiempo (TCSPC), en un instrumento Horiba Jobin Yvon Temprow con un láser

NANOLED de 295 nm o 370 nm de excitación y se utilizó una dispersión en agua ultrapura 0,01 % de Ludox AS40 (Aldrich) para la señal del sistema.

#### 4.4. Ensamblaje del dispositivo

Los dispositivos fotovoltaicos fueron fabricados con una arquitectura de heterounión en masa (BHJ), en la (Figura 14) se muestra el esquema de la configuración del dispositivo ensamblado: ITO/PEDOT:PSS/Capa activa/Field's metal. En particular la capa activa está constituida por un material donador de electrones (derivados de tiofeno) y un material capaz de aceptar electrones (derivados de fullereno), en este caso se empleó el poli(3-hexiltiofeno) o P3HT como donador y 6,6- fenil-C60 ácido butírico metil éster o PC<sub>61</sub>BM como aceptor, según sea el comportamiento electrónico de las bases de Schiff triples. La selección del material a ser usado como capa fotoactiva se realizó considerando los parámetros fotofísicos de los compuestos sintetizados tales como máximo de absorción y brecha energética óptica, así como su solubilidad.

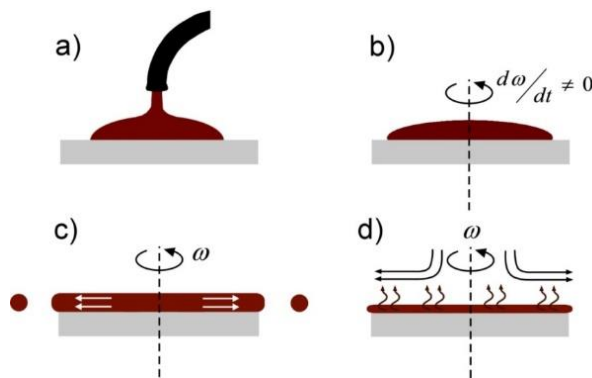


**Figura 14.** Configuración utilizada en la fabricación de celdas solares orgánicas fotovoltaicas.

Como ya se había mencionado la preparación de películas es un factor importante en el ensamblaje de una celda solar orgánica, la técnica de deposición por centrifugación “spin coating” es el método más simple para la fabricación de películas delgadas sobre un sustrato, un proceso típico de spin coating (Figura 15) consta de cuatro etapas básicas que se mencionan a continuación.

- a) *Deposición*: el material líquido de recubrimiento se aplica a la parte superior del sustrato.
- b) *Aceleración*: el líquido se propaga a través de la oblea por la fuerza centrífuga.
- c) *Dominación del flujo*: el sustrato recubierto se gira a una velocidad mayor, el líquido fluye radialmente hacia afuera, mientras que el exceso de líquido fluye hacia el perímetro y sale como gotas.
- d) *Evaporación*: en la etapa final, la evaporación del solvente se convierte en el principal mecanismo de dilución.

La deposición de las películas se llevó a cabo mediante la técnica de centrifugación “spin coating”. El espesor de la película depositada juega un papel importante en la eficiencia del dispositivo, la técnica de spin coating nos permite modular el espesor de la película mediante la velocidad de giro (revoluciones por minuto “rpm”), otro parámetro que determina el espesor de la película es la tensión superficial y la viscosidad de la solución. Para el proceso de deposición de las películas se utilizó un equipo Spin Processor Laurell modelo WS-400B-6NPP-LITE.



**Figura 15.** Técnica de deposición mediante centrifugación “spin coating”.

#### 4.4.1. Limpieza de sustratos

El tratamiento de limpieza de los sustratos es un punto importante para la deposición de las películas, por lo cual los sustratos de vidrio recubiertos con



óxido de estaño dopado con indio (ITO) fueron limpiados mediante tratamiento ultrasónico en una solución de detergente “alconox” por 30 minutos a 50 °C, posteriormente se sometieron a tres enjuagues en agua desionizada durante 20 minutos a 50 °C en ultrasonido, a continuación los sustratos son colocados en acetona e isopropanol, respectivamente, durante 15 minutos en ultrasonido. Se eliminaron los restos de disolvente con aire y se calentaron a 120 °C durante 30 minutos en una mufla. Finalmente, los sustratos de vidrio fueron limpiados con la ayuda de un equipo de ozono UV durante 20 minutos.

#### 4.4.2. Deposición de las películas

Primeramente, se deposita una capa delgada de poli(3,4-etilenedioxi tiofeno) poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS) sobre la superficie de ITO, mediante la técnica de centrifugación “spin-coating” 5000 rpm durante 1 min a partir de una solución de concentración de ( ) y un volumen de deposición de 50 o 90  $\mu\text{L}$ , seguido de un tratamiento térmico a 120 °C durante 20 min.

Posteriormente se procedió a depositar la capa fotoactiva sobre la película de PEDOT:PSS, para la preparación de la capa fotoactiva se emplearon los compuestos **1**, **2** y **5** con base a los resultados obtenidos mediante espectroscopia de UV-Vis y fluorescencia, ya sea como electrón donador o como electrón aceptor mezclados físicamente con PC<sub>61</sub>BM o P3HT según sea el caso. La mezcla se dejó durante 24 h bajo calentamiento con agitación constante, adicional a esto el vial fue tapado con papel aluminio para eliminar la exposición con la luz solar. En la Tabla 3 se especifica el disolvente utilizado, así como las velocidades de deposición y tratamiento térmico de la capa fotoactiva.

**Tabla 3.** Velocidades de deposición y tratamiento térmico propuestas para la capa fotoactiva.

Capa activa (D/A)	Solvente	Velocidades de deposición	Tratamiento térmico
<b>C1/PC<sub>61</sub>BM</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	a) 800 rpm/45 s y 2500 rpm/30 s b) 1500 rpm/45 s y 2500 rpm/30 s c) 3000 rpm/60 s	120°C/30 min
<b>C1/PC<sub>61</sub>BM</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	a) 800 rpm/45 s y 2500 rpm/30 s c) 3000 rpm/60 s	120°C/30 min
<b>C2/PC<sub>61</sub>BM</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	d) 1500 rpm/50 s y 2500 rpm/30 s	150°C/15 min
<b>P3HT/C2</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	d) 1500 rpm/50 s y 2500 rpm/30 s	150°C/15 min
<b>P3HT/ PC<sub>61</sub>BM/C2</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	d) 1500 rpm/50 s y 2500 rpm/30 s	150°C/15 min
<b>P3HT/C5</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	a) 800 rpm/45 s y 2500 rpm/30 s b) 1500 rpm/45 s y 2500 rpm/30 s c) 3000 rpm/60 s	120°C/30 min
<b>C5/PC<sub>61</sub>BM</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	a) 800 rpm/45 s y 2500 rpm/30 s b) 1500 rpm/45 s y 2500 rpm/30 s c) 3000 rpm/60 s	120°C/30 min

Por otro lado en la Tabla 4 se muestra las variables experimentales que se consideraron en la elaboración de la capa activa. Finalmente, para cerrar el circuito se depositó el cátodo que consta de una aleación eutéctica de estaño, indio y bismuto conocido comercialmente como Field's metal mediante la técnica de evaporación térmica a 95 °C en un área activa definida.

**Tabla 4.** Condiciones variables que se consideraron en la capa activa.

Capa activa (D/A)	Relación (D/A)	Aditivos	Concentración (mg/mL)
<b>C1/PC<sub>61</sub>BM</b>	0.8:1	-	27
<b>C1/PC<sub>61</sub>BM</b>	0.8:1	DIO	27
<b>C1/PC<sub>61</sub>BM</b>	0.8:1	DIO	40

<b>C1/PC<sub>61</sub>BM</b>	0.8:1	-	40
<b>C2/PC<sub>61</sub>BM</b>	1:0.8	-	36
<b>P3HT/C2</b>	0.8:1	-	36
<b>P3HT/ PC<sub>61</sub>BM/C2</b>	1:0.8:1	-	47.5
<b>P3HT/C5</b>	1:0.8	DIO	24
<b>C5/PC<sub>61</sub>BM</b>	0.8:1	DIO	30.6

\*DIO= 1,8-diiodooctano

#### 4.5. Caracterización de las celdas solares

Las curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V) se midieron utilizando una fuente de poder Keithley 2420 bajo iluminación solar AM 1.5 G con irradiación de 100 mW/cm<sup>2</sup> (1 sol) con incidencia de 48.2 °, utilizando un simulador Solar Light Co. Modelo XPS 400 y un área activa definida de 0.07 cm<sup>2</sup>.

#### 4.6. Disposición de residuos

La disposición de residuos generados en el laboratorio será de acuerdo al Procedimiento de manejo y gestión de Residuos Peligrosos establecidos en la Facultad de Ciencias Químicas como se indica en la Tabla 4.

**Tabla 5.** Disposición de residuos generados en la FCQ.

<b>Residuo</b>	<b>Tipo</b>	<b>Disposición</b>
Etanol, hexano, acetona, acetato de etilo, metanol	Disolventes Orgánicos	Contenedor C
Diclorometano	Disolventes Orgánicos Halogenados	Contenedor D
Tierras diatomáceas	Sales inorgánicas	Contenedor B
Ácidos y Bases inorgánicos	Ácidos y Bases inorgánicos	Contenedor A

## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

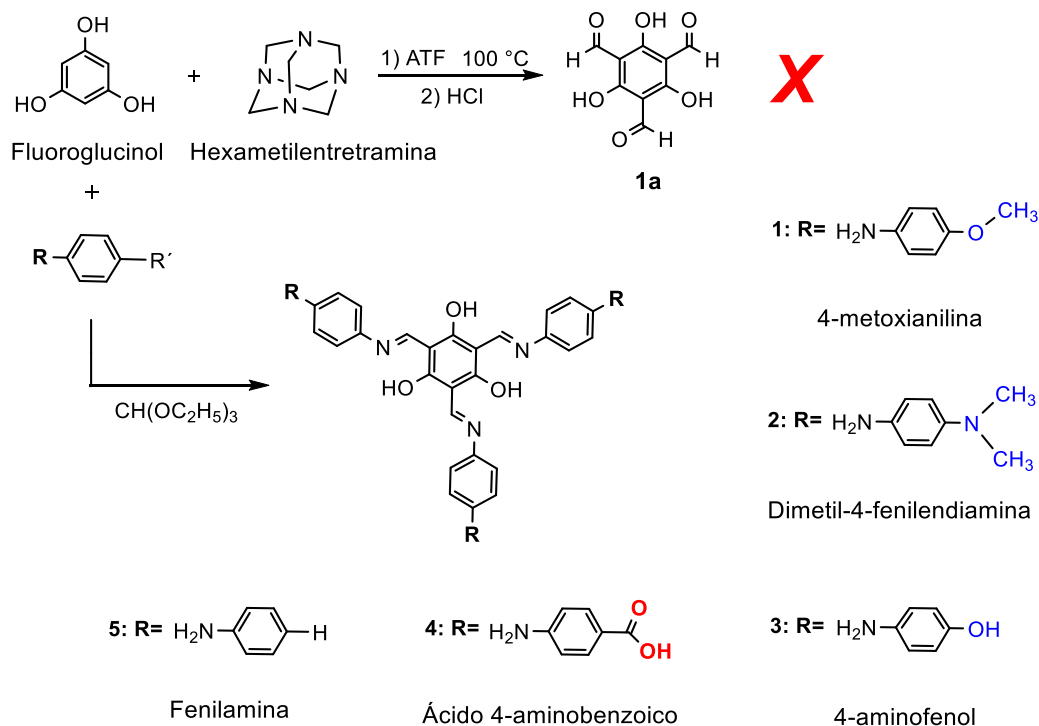
---

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Síntesis

Se llevó a cabo la síntesis del precursor **1a** mediante la reacción de formilación de Duff, esta síntesis implica un proceso de formación de enlaces C–C, entre un fenol (fluoroglucinol) y hexametilentetramina en medio ácido seguido de un hidrolisis para la obtención del 1,3,5-triformilfluoroglucinol.<sup>44</sup> Resultante de la síntesis el precursor **1a** se obtuvo como un sólido blanco con rendimiento químico del 20% y punto de fusión de 200 °C. Por otro parte, la reacción de Duff no resulto viable debido uso de ácidos fuertes y el bajo rendimiento químico, esto último punto se puede atribuir a la formación de subproductos generados en el proceso de síntesis.

Teniendo en cuenta lo anterior, se desarrolló una nueva ruta de síntesis alternativa para la obtención de las moléculas simétricas triples tipo bases de Schiff como se indica en la Figura 16. La nueva ruta de síntesis implica una reacción de formilación *in situ* por multicomponentes gracias a la adición del ortoformiato de trietilo como agente formilante, posteriormente se lleva a cabo una adición nucleofílica entre las anilinas aromáticas *para* sustituidas y el trialdehído formado *in situ*, para así obtener las bases de Schiff simétricas. Esta nueva ruta de síntesis es una opción factible para la obtención de dichas moléculas, debido a que se genera el producto en una sola etapa de reacción, no requiere el uso de ácidos fuertes y condiciones estrictas de reacción.



**Figura 16.** Síntesis del precursor **1a** y las moléculas simétricas tipo base de Schiff **1-5**.

Los productos de la condensación *in situ* **1-5**, se obtuvieron como sólidos con rendimientos químicos en un rango del 70 al 80%. Además fueron determinados los puntos de fusión de los compuestos sintetizados en un aparato Electrothermal modelo Melt-Temp, los cuales se resumen junto con otras propiedades físicas y analíticas en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Datos físicos y analíticos del precursor **1a** y los ligandos triples tipo base de Schiff **1-5**.

<i>Molécula</i>	<i>Color</i>	<i>P.F. (°C)</i>	<i>Rendimiento Químico (%)</i>
<b>1a</b>	Blanco	200 °C	20
<b>1</b>	Naranja	210 °C	72
<b>2</b>	Cafe rojizo	240 °C	75
<b>3</b>	Cafe	>300 °C	72

4	Naranja	170 °C	79
5	Cafe oscuro	288 °C	80

Además se realizaron pruebas de solubilidad para cada compuesto resultado que el precursor **1a** fue insoluble en compuestos polares y apolares, a excepción del dimetil sulfóxido. Por otra parte las bases de Schiff simétricas resultaron ser solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos polares, debido a que las fuerzas intermoleculares soluto-disolvente son similares con las fuerzas intermoleculares soluto-soluto y disolvente-disolvente, excepto la molécula **3**, la cual resultó ser parcialmente soluble en solventes polares (Tabla 7).

**Tabla 7.** Pruebas de solubilidad para la molécula **1a** y las moléculas simétricas tipo bases de Schiff **1-5**.

Compuesto	Acetonitrilo	Metanol	Acetona	Cloroformo	Diclorometano	Hexano
<b>1<sup>a</sup></b>	x	x	x	x	x	x
<b>1</b>	✓	✓	✓	✓	✓	x
<b>2</b>	✓	✓	✓	✓	✓	x
<b>3</b>	o	o	o	o	o	x
<b>4</b>	✓	✓	✓	✓	✓	x
<b>5</b>	✓	✓	✓	✓	✓	x

✓= Soluble, x= Insoluble, O= Parcialmente soluble

## 5.2. Resonancia magnética nuclear (RMN)

### 5.2.1. Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y desacoplamiento *off-resonance* <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H del precursor **1a**.

Los espectros de RMN se llevaron a cabo en dimetil sulfóxido deuterado, en la Figura 17 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del precursor **1a**, donde se puede observar una singulete que integra para tres

protones, debido a la simetría que presenta el precursor con desplazamiento químico de 9.94 ppm que corresponde al protón del grupo aldehído. Así mismo se realizó el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  en el cual se observa señales a 174.26 y 103.50 ppm correspondientes a los carbonos aromáticos con hibridación  $\text{sp}^3$ , también se puede visualizar un desplazamiento químico a 190.68 ppm el cual es atribuido al carbono con hibridación  $\text{sp}^3$  del grupo aldehído.

Por otra parte, se realizó el espectro de carbono trece desacoplado *off-resonance* de  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  el cual consiste en el desacoplamiento parcial de los protones unidos a cada carbono, en la Figura 18 se puede observar un doblete a un desplazamiento químico de 190.73 ppm y una constante de acoplamiento de  $J_{(\text{C}-\text{H})} = 182.9 \text{ Hz}$ , lo que corresponde al desacoplamiento del hidrógeno unido directamente al carbono del grupo aldehído, con base al resultado obtenido por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y desacoplado *off-resonance* de  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  se pudo aseverar la obtención química estructural del precursor **1a** mediante la reacción de formilación de Duff.

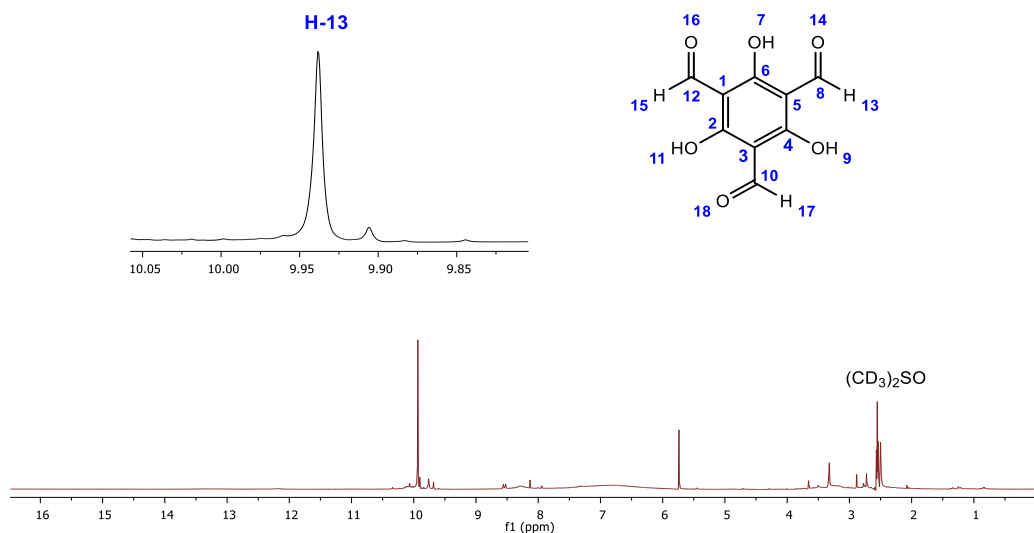
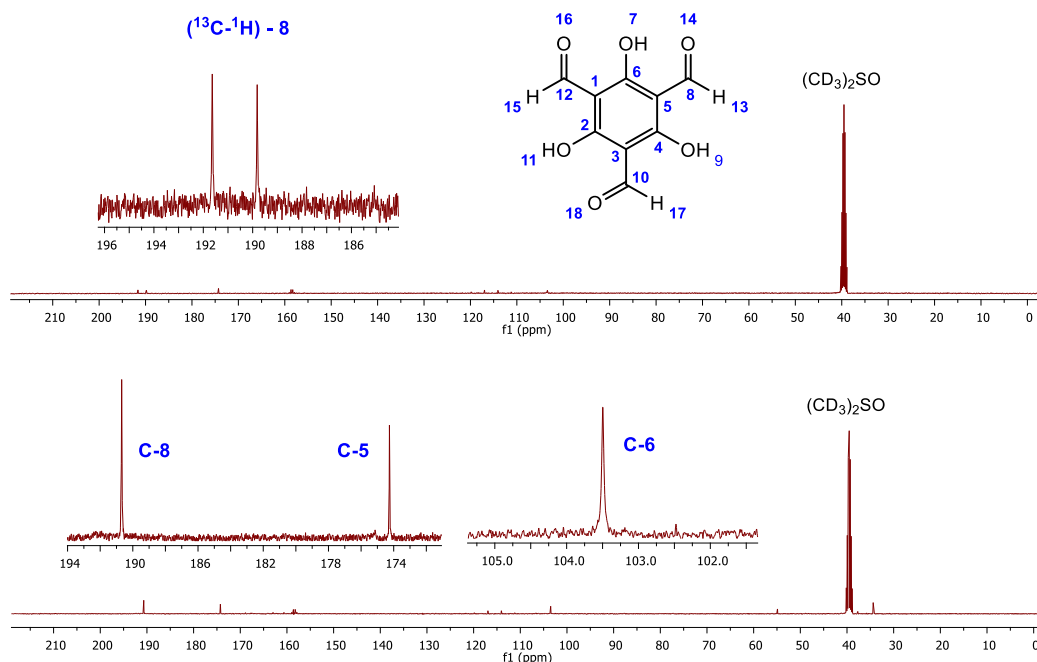


Figura 17. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para la molécula **1a**.





**Figura 18.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y desacoplamiento *off-resonance* de  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  para la molécula **1a**.

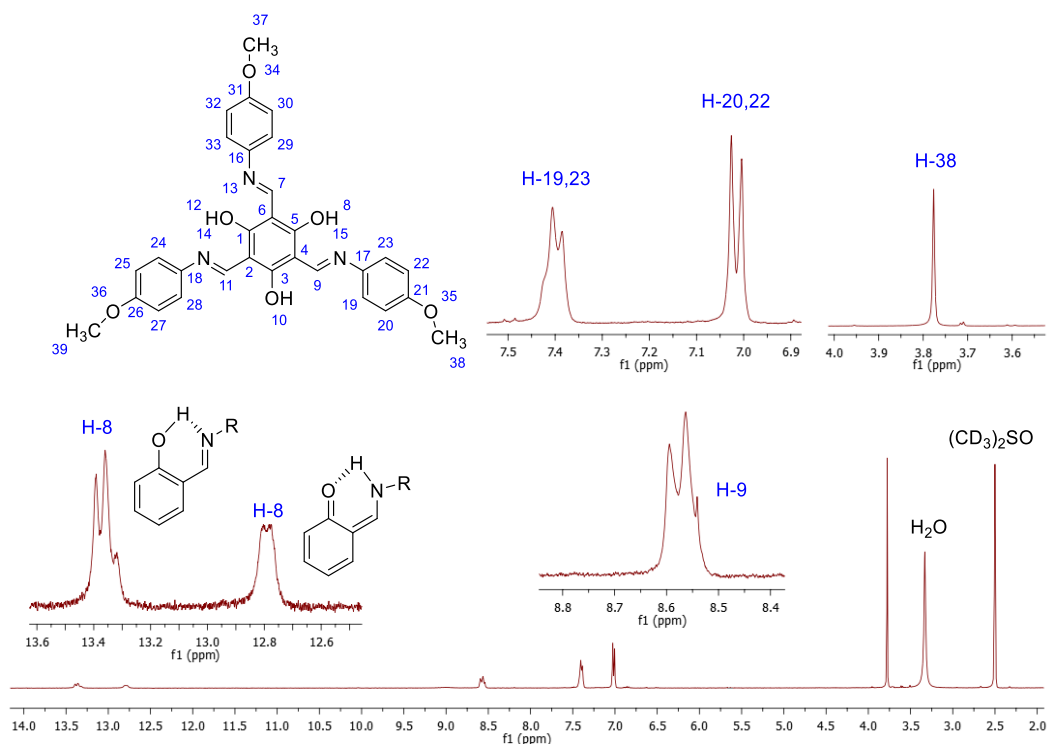
### 5.2.2. Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ de las moléculas simétricas tipo bases de Schiff

Los espectros de resonancia magnética nuclear de las moléculas simétricas de base de Schiff (**1-5**) se obtuvieron en disolvente deuterado cloroformo y dimetil sulfóxido según la solubilidad, una de las señales más importantes a destacar en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos, es la correspondiente al protón azometínico que indica que la condensación se llevó a cabo con éxito, a manera de ejemplo, en la Figura 19 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  correspondiente al compuesto **1**.

El protón imínico ( $-\text{CH}-\text{N}-$ ) para la molécula **1** se aprecia a 8.58 ppm que integra para tres protones debido a la simetría de la molécula, así mismo se observa un singulete que integra para nueve protones correspondiente al protón del grupo metileno H-38 (3.78 ppm,  $J=3.78$  Hz), por otro lado esta molécula presenta dos señales en la región aromática asignadas a los protones simétricos H-20,22 (7.02

ppm,  $J=8.8$  Hz) y H-19,23 (7.40 ppm,  $J=8.1$  Hz) que integran para seis protones respectivamente. En particular la molécula **1-4** presentan estas dos señales en la región aromática con diferentes desplazamientos químicos debido a los diversos sustituyentes presentes en posición *para*, a excepción del compuesto **5** el cual exhibe tres señales en la región aromática correspondientes a los hidrógenos simétricos, a un desplazamiento químico de 7.79 ppm ( $J=7.8$  Hz, 6 H) H-19, 7.29 ppm ( $J=7.8$  Hz, 6 H) H- 20 y 7.08 ppm ( $J=7.2$  Hz, 3 H) H-21, lo cual corresponde a la estructura química de la fenilamina.

Cabe mencionar que la presencia de un grupo hidroxilo en la molécula central en posición *para* con respecto al sustituyente favorece la formación de enlaces de hidrogeno intramoleculares (OH ... N y O ... HN) y por lo tanto la desprotección del protón del grupo fenólico y el prominente desplazamiento hacia campos bajos, esto se observó a un desplazamiento químico de 13.38 ppm para (OH ...N) y 12.78 ppm asignado al protón (O ... HN).

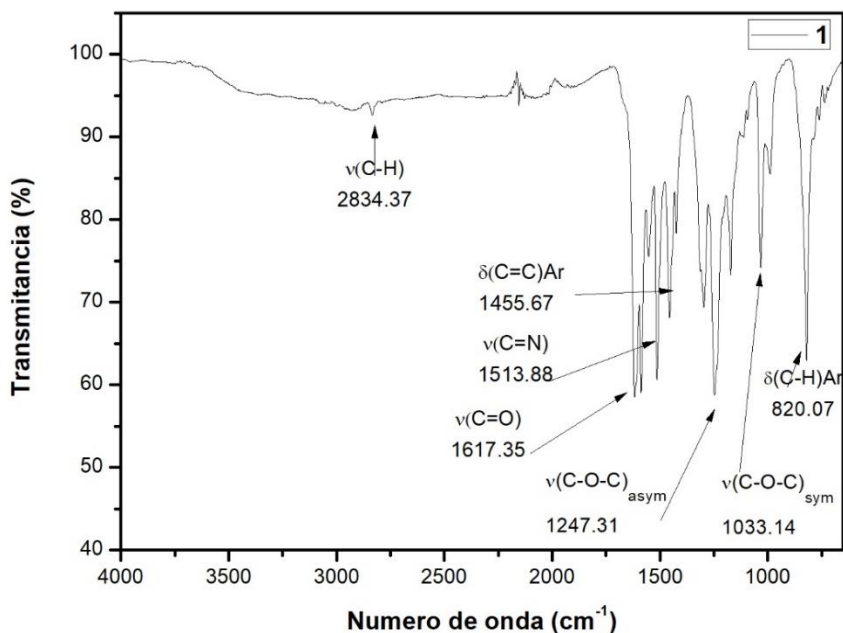


**Figura 19.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para el compuesto **1**.

### 5.3. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Al igual que los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las bases de Schiff **1-5**, los espectros de IR también resultaron similares, en ninguno de ellos se presentan bandas de absorción de estiramiento (N-H) asimétrico en el rango de  $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  y simétrico entre  $3300\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ , tampoco se observa entre  $1650\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  vibraciones de flexión (N-H) y bandas de estiramiento (C-N) entre  $1340\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al grupo amina (amina primaria  $\text{-NH}_2$ ) presente en los reactivos de partida. El análisis de infrarrojo en estado sólido demostró la presencia de una banda de vibración de estiramiento C=N para los compuestos de base de Schiff **1-5**, alrededor de  $1500\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la formación del grupo azometino sin enlaces de hidrógenos intramoleculares, siendo consistente con la señal que se describió para los espectros de RMN y que indica que la reacción de condensación se llevó a cabo.

Así mismo se aprecia una banda de estiramiento en un rango de  $1604\text{-}1681\text{ cm}^{-1}$  atribuida a las vibraciones del enlace C=N en forma de enol-imina o enlace C=O en forma de ceto-amina, lo cual se atribuye a la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el hidrógeno fenólico y el nitrógeno del azometino. Además, se observaron las vibraciones de estiramiento C=C de los grupos aromáticos presentes en las moléculas y bandas de flexión fuera del plano C-H (Ar) características para compuestos aromáticos sustituidos en posición *para* en un rango de  $800\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ , a excepción del compuesto **5** el cual presenta dos bandas de flexión fuera del plano en el rango de  $770\text{-}730$  y  $710\text{-}690\text{ cm}^{-1}$  lo que corresponde a una monosustitución. A manera de ejemplo se presenta el espectro de infrarrojo en estado sólido para el compuesto **1** (Figura 20).



**Figura 20.** Espectro de IR para el compuesto **1** obtenido en un ATR (FT-IR).

Gracias a los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo se evidencia la ausencia de bandas de absorción de la amina primaria de los reactivos de partida y se observa nuevas bandas de absorción pertenecientes a la formación del grupo imina (-CH=N-) estos resultados son consistentes con los encontrados por RMN de  $^1\text{H}$  donde se presenta la señal del protón imínico, lo que demuestra la obtención de las moléculas simétricas tipo base de Schiff propuestas. Los datos más relevantes de RMN e infrarrojo para los compuestos **1-5** se observan en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Datos selectos de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (ppm)  $\text{CDCl}_3$  y  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  e infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para las moléculas simétricas tipo base de Schiff **1-5**.

Molécula	$^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ RMN (ppm)						IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	H-9	H-19,23	H-20,22	C-9	OH...N	O...HN	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ / $\nu(\text{C}=\text{O})$
<b>1</b>	8.58	7.40	7.02	-	13.38	12.78	1513.88	1617.75

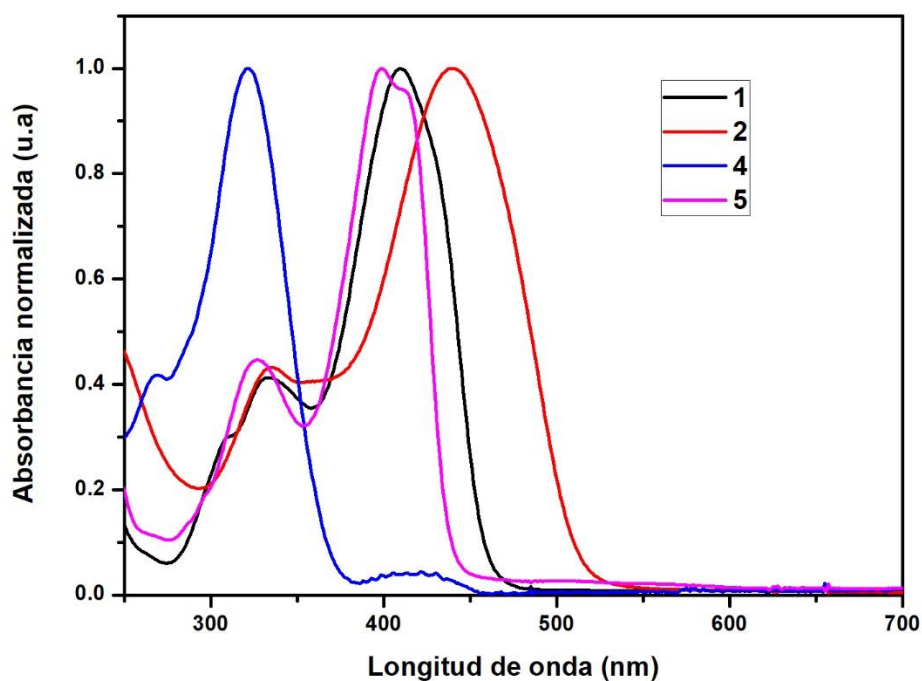
		$J= 8.1$ Hz	$J= 8.8$ Hz					
		7.21	6.73					
<b>2</b>	8.69	$J= 6.5$ Hz	$J= 9$ Hz	-	13.49	13.03	1517.41	1604.31
		7.26	6.84					
<b>3</b>	8.50	$J= 7.5$ Hz	$J= 8.7$ Hz	-	13.40	12.80	-	-
		8.01	7.09					
<b>4</b>	8.27	$J= 8.6$ Hz	$J= 8.1$ Hz	-	-	-	1597.47	1681.90
		7.59	7.31					
<b>5</b>	8.50	$J= 7.8$ Hz	$J= 7.8$ Hz	-	10.34	10.15	1574.41	1613.37

## 5.4. Propiedades ópticas

### 5.4.1. Espectroscopía UV-Vis

En la Tabla 9 se resumen las propiedades fotofísicas de las moléculas de base de Schiff en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Como se mencionó anteriormente la molécula **3**, resultó ser soluble en disolventes polares como el dimetil sulfóxido y dimetilformamida los cuales no son adecuados para la preparación de las celdas y para fines comparativos con las otras moléculas, no se pudo analizar sus propiedades fotofísicas. Los espectros de absorción UV-Vis de las bases de Schiff **1**, **2**, **4** y **5** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  grado espectroscópico Figura 21, exhiben dos bandas entre 322 a 355 nm y 399 a 439 nm. Si bien una interpretación correcta debe de ser sustentada por cálculos teóricos, se puede considerar que todas las moléculas presentan el mismo grupo cromóforo 2,4,6-tris((E)-(fenilimino)metil)benceno-1,3,5-triol que está constituido por el anillo aromático central benceno-1,3,5-triol y las feniliminas sustituidas en posición *para* con grupos donadores y aceptores de electrones.

Para ello, se puede atribuir la banda a menor energía a la transición HOMO-LUMO la cual debería de implicar la deslocalización electrónica de toda la estructura mientras que la de mayor energía podría deberse a la transición HOMO-1/LUMO siendo más localizada en el anillo central. Conforme a esto, se puede observar que ambas transiciones se desplazan con respecto a la molécula **5** donde R=H, hacia el rojo por el efecto electrón donador de los grupos aminos (**2**) y metoxi (**1**). Para la molécula (**4**) el efecto electrón aceptor del grupo carboxilo provoca un desplazamiento hacia el azul de la banda de mayor energía; sin embargo, la banda de menor energía es muy débil y más bien se desplaza hacia el rojo con respecto a (**5**) lo cual podría sugerir que esté dimerizando en solución, para lo cual se propone hacer estudios con temperatura y diferentes concentraciones o solventes.



**Figura 21.** Espectros de absorción normalizados para las moléculas con simetría C-3 tipo bases de Schiff en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

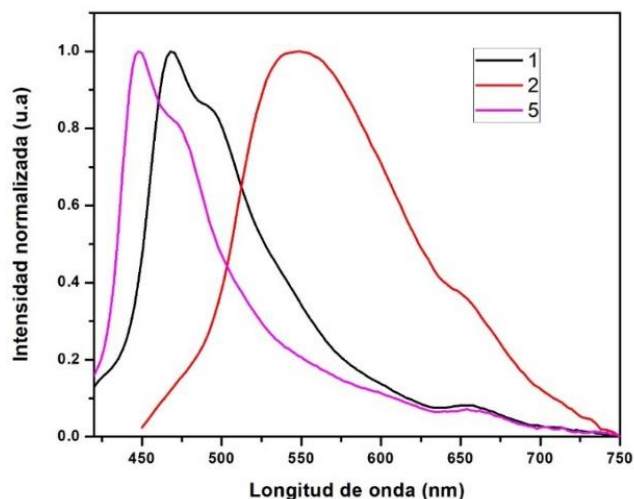
La presencia de un grupo auxocromo R ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ) y ( $-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ ), unidos al sistema  $\pi$  conjugado se refleja en un incremento del coeficiente de extinción molar Tabla

8, donde se observa que la molécula **1** tiene mayor capacidad de absorción de  $\epsilon = 1.77 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  con respecto a las demás. Estas características son gracias al grupo auxocromo que contienen al menos un par de electrones libres que son donados al sistema conjugado por medio de resonancia. Por otro lado, en la molécula **4** se puede observar que su coeficiente de extinción molar es el más bajo con respecto a las demás moléculas, de acuerdo con la posible dimerización la cual impide la transición electrónica.

Finalmente es importante observar que todos los materiales presentan una brecha energética óptica  $E_g$  en el rango de los semiconductores.

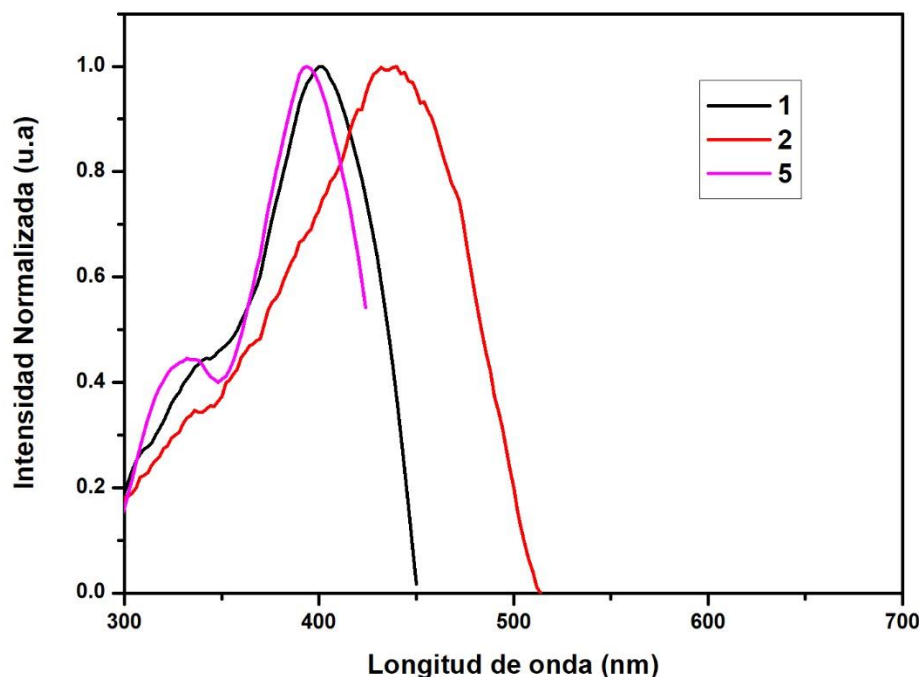
#### 5.4.2. Espectroscopía de fluorescencia

Los espectros de emisión en disolución en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  grado espectroscópico a temperatura ambiente de las moléculas **1**, **2** y **5** se muestra en la Figura 22. La molécula **4** no dio emisión, mientras que **1** y **5** presentan un espectro de fluorescencia de tipo excitónico con un pico principal neto e intenso en 468 y 448 nm respectivamente. Por el contrario, la molécula **2** presenta un espectro de emisión muy ancho centrado a 549 nm. La longitud de onda máxima emitida por las moléculas se puede modular mediante el diseño estructural de las mismas.



**Figura 22.** Espectros de emisión normalizados para las moléculas simétricas de base de Schiff en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Los espectros de excitación (Figura 23) coinciden bastante con el espectro de UV-Vis, en particular con la banda de menor energía confirmando que esta última está relacionado con la transición electrónica HOMO-LUMO en toda la estructura.



**Figura 23.** Espectro de excitación de las moléculas simétricas de base de Schiff en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

La molécula **1** y **5** presentan rendimientos cuánticos similares, siendo un poco superior el del **1**, además esta última molécula presenta el mayor coeficiente de extinción molar, por lo tanto existe una mayor probabilidad de transiciones electrónicas de un estado electrónico basal ( $S_0$ ) a un estado electrónico excitado ( $S_1$  o  $S_2$ ) en comparación con la molécula **4** la cual presenta un  $\epsilon$  bajo lo que reduce las transiciones electrónicas y además esta presenta una brecha energética óptica de 3.3 eV, lo cual requiere mayor energía para que el electrón migre del orbital HOMO al LUMO, posteriormente existe un proceso de relajación al estado basal liberando el exceso de energía en forma de fotones, sin embargo no toda la energía es emitida como fluorescencia y esto se puede observar en los desplazamientos Stokes  $\Delta\nu$ , en el caso de la molécula **1** este valor es mayor



con respecto a la molécula **5**, es decir que para el caso de la **1** hay una mayor pérdida de luz por conversión interna. En lo que concierne a la molécula **2**, el desplazamiento de Stokes es mucho mayor, superior a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , lo cual se refleja en un rendimiento cuántico muy bajo debido a que toda la energía no está siendo emitida.

**Tabla 9.** Propiedades ópticas de las moléculas simétricas tipo bases de Schiff en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\epsilon [10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ <sub>1<sup>a</sup></sub>	$E_g$ [eV]	$\lambda_{\text{em}}$ <sup>b</sup> [nm]	$\Delta u$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Phi$ [%]
<b>1</b>	333, <b>409</b>	17.79	2.6	468,495 (400)	3082	3.02
<b>2</b>	335, <b>439</b>	8.72	2.4	549 (430)	4564	0.24
<b>4</b>	<b>418</b> , 322	0.18	3.3	--	--	--
<b>5</b>	327, <b>399</b>	6.41	2.8	448,474 (390)	2741	2.55

<sup>a</sup> Calculado a la longitud de onda de absorción reportado en negro, <sup>b</sup> En paréntesis, longitud de onda de excitación.

En base a los resultados obtenidos anteriormente, podemos aseverar que la molécula **1**, **2** y **5** pueden ser aplicadas en la capa fotoactiva de una celda solar orgánica, gracias a que presentan máximos de absorción en el espectro visible, así mismo presentan una emisión a una longitud de onda de menor energía y con respecto a esto se pudo obtener información de la relación que existe entre los fotones emitidos y absorbidos, y otro dato relevante es la brecha energética óptica donde pudimos observar que se encuentran en el rango de los semiconductores orgánicos.

### 5.5. Celdas solares

Las celdas solares orgánicas fabricadas fueron del tipo *bulk heterojunction* (heterounión en masa) procesadas en solución utilizando los materiales  $\text{PC}_{61}\text{BM}$

como donador de electrones y P3HT como aceptor según sea el caso, en una configuración tradicional ITO/PEDOT: PSS/Capa activa/ Field's metal.

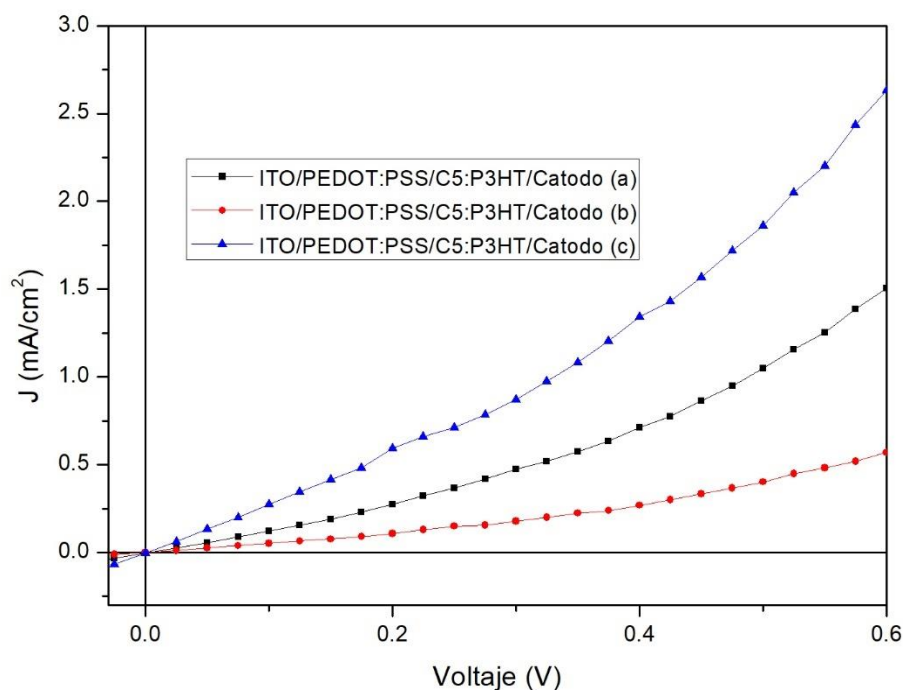
Las capas fotoactivas se optimizaron cuidadosamente con respecto a la relación D/A, concentración, adición de aditivos y velocidades de deposición (Tablas 3 y 4). Los parámetros fotovoltaicos correspondientes, incluidos el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión de energía (%PCE), estimados a partir de las curvas J–V se resumen en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Parámetros fotovoltaicos resumidos, de los dispositivos con una estructura de ITO/PEDOT: PSS/Capa activa/Field's metal bajo la iluminación de AM 1.5 G,  $100 \text{ mW/cm}^{-2}$ .

<i>Capa activa (D/A)</i>	<i>Concentración (mg/ml)</i>	<i>Aditivos</i>	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
C1/PC <sub>61</sub> BM	27	--	0.91	0.48	0.27	0.12
			0.97	0.48	0.26	0.12
			0.79	0.5	0.31	0.12
C1/PC <sub>61</sub> BM	27	DIO	0.83	0.48	0.29	0.11
			0.63	0.29	0.39	0.07
			0.45	0.17	0.34	0.02
C1/PC <sub>61</sub> BM	40	DIO	0.63	0.47	0.25	0.07
			1.11	0.44	0.26	0.13
C1/PC <sub>61</sub> BM	40	--	0.68	0.44	0.29	0.09
			1.11	0.5	0.3	0.16
C2/PC <sub>61</sub> BM	37	--	0.2	0.13	0.27	$7.1 \times 10^{-3}$
P3HT/ PC <sub>61</sub> BM/C2	47.5	--	0.98	0.33	0.26	$8.7 \times 10^{-3}$

Se tomaron en cuenta la molécula **1**, **2** y **5** en base a sus propiedades fotofísicas antes mencionadas, para su estudio en la capa fotoactiva de un dispositivo fotovoltaico y evaluar su comportamiento electrónico donador, aceptor y sensibilizador de electrones según sea el caso.

Con respecto a la molécula **5** esta se evaluó su comportamiento electrónico D y A de electrones respectivamente, la capa fotoactiva para el primer caso está constituida por el C5/PC<sub>61</sub>BM, en el segundo caso por P3HT/C5 estas fueron depositadas por spin coating a partir de diclorobenceno. Los resultados de la curva corriente-voltaje (Figura 24) para las celdas ensamblados demostraron que no existe fotogeneración de carga en ninguno de los dos dispositivos utilizando como donador o aceptor a la molécula **5**, esto se puede atribuir a que no existe un equilibrio entre los niveles energéticos de la molécula **5** con el derivado del fullereno o del tiofeno, por lo tanto no permite la transferencia eficiente de los electrones en la capa fotoactiva, sin embargo para poder aseverar dicha idea es fundamental estudiar las propiedades electroquímicas mediante voltametría cíclica para determinar la diferencia entre el orbital HOMO/LUMO de la molécula **5**, también se puede atribuir a su limitada absorción de luz en la región del visible ( $\lambda_{\max} = 399$  nm).



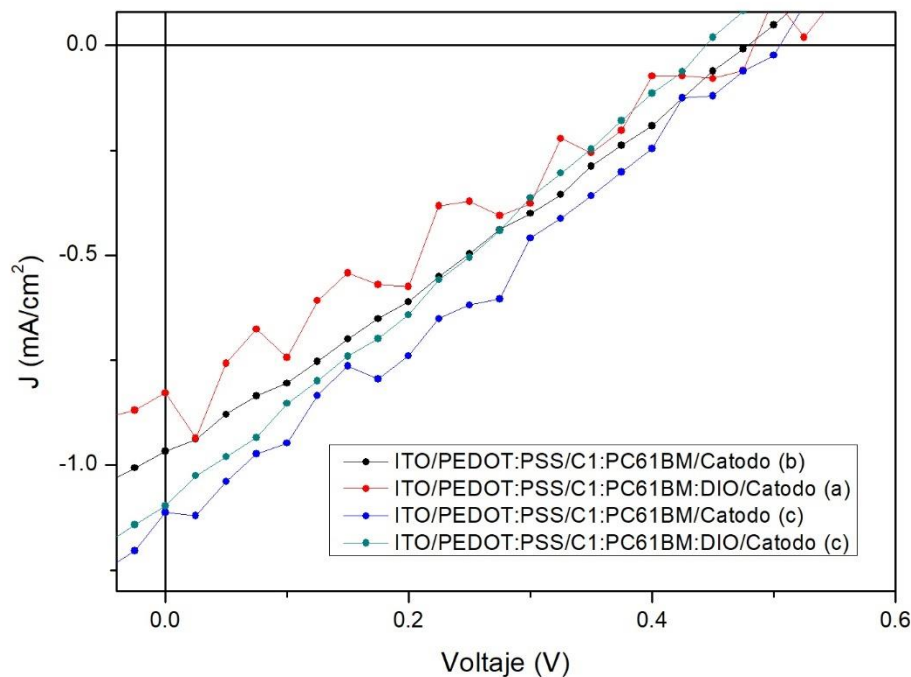
**Figura 24.** Curva J-V de los dispositivos con arquitectura BHJ de la molécula simétrica **5** a diferentes velocidades de deposición (a, b y c).

Por otra parte la molécula **2** se evaluó como donador, aceptor y sensibilizador de electrones en la capa fotoactiva, los parámetros fotovoltaicos se resumen en la Tabla 10. La capa fotoactiva constituida por P3HT/PC<sub>61</sub>BM/C**2** mostro una eficiencia de conversión de energía moderada, con un máximo de  $8.7 \times 10^{-3} \%$ . Así mismo la capa fotoactiva P3HT/C**2** fue caracterizada obteniendo una curva J-V similar a la de la molécula **5** y por último se evaluó su comportamiento electrónico como donador de electrones y PC<sub>61</sub>BM como aceptor de electrones en la capa fotoactiva, con una concentración de 36 mg/ml, obteniendo un PCE bajo de  $7.1 \times 10^{-3} \%$ .

En base a los resultados obtenidos anteriormente se decidió estudiar la molécula **1** como donador de electrones en un dispositivo fotovoltaico, debido a las similitudes que presentan la molécula **1** y **2** en las propiedades fotofísicas. La capa fotoactiva está compuesta por C**1**/PC<sub>61</sub>BM en diclorobenceno, depositadas mediante la técnica de spin coating. Por otra parte se estudió el efecto de la concentración de la capa fotoactiva, la adición de aditivos como el del 1,8-diiodooctano y la velocidad de deposición de la capa activa (Tabla 3 y 10).

En la Figura 25 se destaca la curva de J-V de los dispositivos caracterizados con la mejor eficiencia de la molécula **1**. El dispositivo evaluado a una concentración de 27 mg/mL sin la adición de aditivo mostró una eficiencia de conversión de energía de 0.12%, con valores de J<sub>sc</sub> de 0.97 mA/cm<sup>2</sup>, V<sub>oc</sub> de 0.48 V y FF de 0.26 % a una velocidad de deposición de (b) 1500 rpm/45 s, 2500 rpm/30 s, como ya se había mencionado anteriormente se estudió tres velocidades de deposición de la capa fotoactiva, en este caso no observo una diferencia significativa en los parámetros fotovoltaicos con respecto a las velocidades de deposición (a) 800 rpm/45 s, 2500 rpm/30 s y (c) 3000 rpm/60 s a las mismas condiciones de concentración y tratamiento térmico. Para mejorar los parámetros fotovoltaicos con las mismas condiciones de concentración, relación D/A y velocidades de deposición de los dispositivos se le adiciono un aditivo, en este caso se utilizó

1,8-diiodooctano se ha reportado la influencia que tienen los aditivos en la morfología de la capa fotoactiva y por lo tanto en la difusión y disociación de los excitones en cargas libres, se conoce que las longitudes de difusión de un excitón son bastante pequeñas y solo pueden viajar hasta una distancia de 10 a 20 nm, los valores de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y PCE disminuyeron con respecto a las velocidades de deposición (a, b y c), con un  $J_{sc}$  de 0.83 a 0.45 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 0.48 a 0.17 V y un PCE de 0.11 a 0.02 %, estos valores pueden estar relacionados con la adición del DIO y las velocidades de deposición, sin embargo se requiere estudios morfológicos de la capa fotoactiva para poder confirmar la influencia que tiene el DIO en la capa fotoactiva.



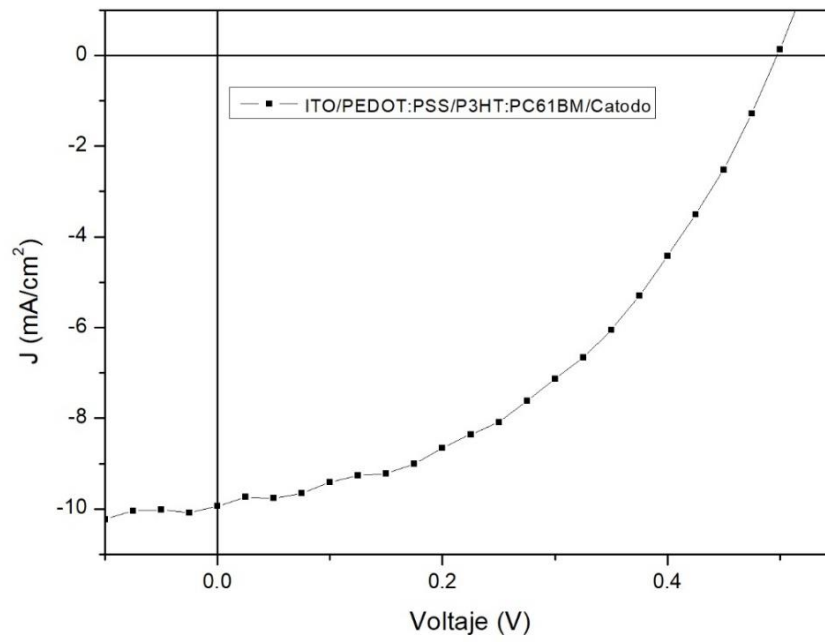
**Figura 25.** Curva J-V de los dispositivos con arquitectura BHJ de la molécula simétrica 1.

Con respecto, al incremento de la concentración de la capa activa a 40 mg/mL con las mismas condiciones de tratamiento térmico, adición de aditivos y tomando en cuenta la velocidad de deposición; a) 800 rpm/45 s, 2500 rpm/30 s y c) 3000 rpm/45 s, se pudo observar que los dispositivos con la mejor eficiencia

fue con la estructura de ITO/PEDOT:PSS/C1:PC<sub>61</sub>BM/Field's metal a una velocidad de deposición de 3000 rpm/45 s, obteniendo un PCE de 0.16 %, Jsc de 1.11 mA/cm<sup>2</sup>, Voc de 0.5 V y un FF de 0.3% y con una estructura de ITO/PEDOT:PSS/C1:PC<sub>61</sub>BM:DIO/Field's a la misma velocidad de disposición se obtuvo un PCE de 0.13 %, Jsc de 1.11 mA/cm<sup>2</sup>, Voc de 0.44 V y un FF de 0.26%, podemos observar en la Tabla 10 los parámetros fotovoltaicos obtenidos.

De acuerdo con los resultados obtenidos del segundo experimento, se puede sugerir que el incrementar la concentración de la capa fotoactiva, favorece los valores fotovoltaicos a una velocidad de deposición de 3000 rpm/45 s con o sin aditivo, pero al depositar la capa fotoactiva a una velocidad de 800 rpm/45 s y 2500 rpm/30 s a las mismas condiciones los parámetros fotovoltaicos sufren un decaimiento, esto se puede relacionar con la velocidad de giro al momento de depositar la película, a mayor velocidad de giro menor espesor y a menor velocidad de giro mayor espesor de la película.

Como ya se había mencionado anteriormente la concentración y adición de aditivos en la capa fotoactiva influye en la morfología de la película por otro lado, el grosor de la película se ve afectado por la velocidad de giro al momento de depositarla, sin embargo no se puede inferir que la concentración, adición de aditivo y velocidad de deposición están relacionados con la morfología y grosor de la película solo con los resultados obtenidos por las curvas de J-V, por lo cual se requiere de técnicas más precisas como por ejemplo; microscopía de fuerza atómica para observar la morfología de las películas y así poder obtener mayores resultados y sustentar lo antes mencionado.



**Figura 26.** Curva J-V de la celda solar de referencia con arquitectura BHJ.

## **CAPÍTULO 6**

## **CONCLUSIONES**



## 6. Conclusiones

Se realizó la síntesis del precursor mediante la reacción de formilación de Duff, sin embargo, por la baja solubilidad del precursor, inestabilidad química del ácido trifluoroacético usado como catalizador y condiciones rigurosas se buscó alternativas para la obtención de las moléculas simétricas.

La síntesis *in situ* por multicomponentes mediante reacción de condensación resultó ser una alternativa viable para la obtención de las bases de Schiff conjugadas simétricas, teniendo rendimientos químicos del 80%.

Mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y la espectroscopia de infrarrojo se logró confirmar la estructura química propuesta de las moléculas de base de Schiff. Las moléculas simétricas tipo base de Schiff resultaron ser semiconductores orgánicos, con una brecha energética óptica en un rango de 2.4 a 3.3 eV.

La molécula de base de Schiff **1** y **2** de acuerdo a sus propiedades fotofísicas en solución se utilizaron como capa fotoactiva en un dispositivo fotovoltaico. Se fabricaron celdas solares orgánicas con una arquitectura de heterounion en masa "BHJ" empleando una configuración de ITO/PEDOT: PSS/Capa activa/Field's metal como cátodo.

Se fabricaron y caracterizaron celdas solares orgánicas con una arquitectura de heterounion en masa "BHJ" empleando una configuración de ITO/PEDOT: PSS/Capa activa/Field's metal como cátodo. La molécula de base de Schiff conjugada con simetría C-3 **1**, **2** y **5** de acuerdo a sus propiedades fotofísicas en solución, se evaluó el comportamiento electrónico donador, aceptor y sensibilizador de electrones en la capa fotoactiva en un dispositivo fotovoltaico.

La molécula **1** presentó un comportamiento electrónico donador de electrones en la capa fotoactiva en una celda solar orgánica. La mejor eficiencia de

conversión de energía se obtuvo a una concentración de 40 mg/mL de la capa fotoactiva para la molécula 1 y a una velocidad de deposición de la misma a 3000 rpm/60 s.

## **CAPÍTULO 7**

## **REFERENCIAS**

## 7. Referencias

---

<sup>1</sup>Lokhande, A. C., Chalapathy, R. B. V., He, M., Jo, E., Gang, M., Pawar, S. A., Lokhande, C.D., and Kim, J. H. (2016). Development of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 153, 84-107.

<sup>2</sup>Duan, L., Elumalai, K. N., Zhang, Y., and Uddin, A. (2019). Progress in non-fullerene acceptor based organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193, 22-65.

<sup>3</sup>Blaschke, T., Biberacher, M., Gadocha, S., and Schardinger, I. (2013). Energy landscapes: Meeting energy demands and human aspirations. *Biomass and Bioenergy*, 55, 3-16.

<sup>4</sup>Coddington, O., Lean, J. L., Pilewskie, P., Snow, M., and Lindholm, D. (2016). A solar irradiance climate data record. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 97, 1265–1282.

<sup>5</sup>Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A., and Kim, K. H. (2018). Solar energy: Potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 849-900.

<sup>6</sup>Fortunato, E., Gaspar, D., Duarte, P., Pereira, L., Águas, H., Vicente, A., and Martins, R. (2016). Optoelectronic Devices from Bacterial NanoCellulose. *Bacterial Nanocellulose: From Biotechnology to Bio-Economy*, 179–197.

<sup>7</sup>Mohanty, P., Muneer, T., Gago, E. J., and Kotak, Y. (2016). Solar radiation fundamentals and PV system components. *In Green Energy and Technology*, 196, 7–47.

<sup>8</sup>Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., and Ho-Baillie, A. W. Y. (2019). Solar cell efficiency tables (Version 53). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27, 3–12.

<sup>9</sup>Ahmed, F. E., Hashaikeh, R., and Hilal, N. (2019). Solar powered desalination – Technology, energy and future outlook. *Desalination*, 453, 54-76.

- 
- <sup>10</sup>Kelchtermans, M., Deckers, J., Brebels, J., Kesters, J., Verstappen, P., Eachambadi, R. T., Li, Z., and Maes, W. (2019). Homocoupling defects in porphyrinoid small molecules and their effect on organic solar cell performance. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 69, 48–55.
- <sup>11</sup>Kalaiselvi, C. R., Muthukumarasamy, N., Velauthapillai, D., Kang, M., and Senthil, T. S. (2018). Importance of halide perovskites for next generation solar cells – A review. *Materials Letters*, 219, 198–200.
- <sup>12</sup>Silvestri, F., Marrocchi, A., Seri, M., Kim, C., Marks, T. J., Facchetti, A., and Taticchi, A. (2010). Solution-processable low-molecular weight extended arylacetylenes: versatile p-type semiconductors for field-effect transistors and bulk heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 6108–6123
- <sup>13</sup>Sharma, S., Jain, K. K., and Sharma, A. (2015). Solar Cells: In Research and Applications-A Review. *Materials Sciences and Applications*, 06, 1145–1155.
- <sup>14</sup>Zhang, H., Yao, H., Hou, J., Zhu, J., Zhang, J., Li, W., Yu, R., Gao, S. Z., and Hou, J. (2018). Over 14% Efficiency in Organic Solar Cells Enabled by Chlorinated Nonfullerene Small-Molecule Acceptors. *Advanced Materials*, 30.
- <sup>15</sup>Zhao, W., Li, S., Yao, H., Zhang, S., Zhang, Y., Yang, B., and Hou, J. (2017). Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 139, 7148–7151.
- <sup>16</sup>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*, 361, 1094–1098.
- <sup>17</sup>Wesley Jeevadason, A., Kalidasa Murugavel, K., and Neelakantan, M. A. (2014). Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 220-227.
- <sup>18</sup>Scharber, M. C., Muehlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., and Brabec, C. J. (2006). Design rules for donors in bulk-heterojunction

---

solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. *Advanced Materials*, 18, 789–794.

<sup>19</sup>Savoie, B. M., Jackson, N. E., Marks, T. J., and Ratner, M. A. (2013). Reassessing the use of one-electron energetics in the design and characterization of organic photovoltaics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 4538–4547.

<sup>20</sup>Singh, R., Lee, J., Kim, M., Keivanidis, P. E., and Cho, K. (2017). Control of the molecular geometry and nanoscale morphology in perylene diimide based bulk heterojunctions enables an efficient non-fullerene organic solar cell. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 210–220.

<sup>21</sup>Heeger, A. J. (2014). 25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation. *Advanced Materials*, 26, 10-28.

<sup>22</sup>Graetzel, M., Janssen, R. A. J., Mitzi, D. B., and Sargent, E. H. (2012). Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics. *Nature*, 488, 304-312.

<sup>23</sup>Yılmaz, E. Ç., Yeşilyurt, M, K., Öner İ. V., ÖMEROGLU, G., and ÖZAKIN, A. N. (2017). Operational Stability and Degradation of Organic Solar Cells. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 05, 152-160.

<sup>24</sup> El-Menyawy, E. M., Cattin, L., Bernede, J. C., Louarn, G., and Arzel, L. (2019). Facile enhancement of bulk heterojunction solar cells performance by utilizing PbSe nanorods decorated with graphene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 553, 117-125.

<sup>25</sup>Kumavat, P. P., Sonar, P., and Dalal, D. S. (2017). An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 1262-12.87.

<sup>26</sup>Chochos, C. L., Tagmatarchis, N., and Gregoriou, V. G. (2013). Rational design on n-type organic materials for high performance organic photovoltaics. *RSC Advances*, 18, 7160-7181.

- 
- <sup>27</sup>Walker, B., Choi, H., and Kim, J. Y. (2017). Interfacial engineering for highly efficient organic solar cells. *Current Applied Physics*, 17, 370-391.
- <sup>28</sup>Mishra, R., Regar, R., Singh, V., Panini, P., Singhal, R., Keshtov, M. L., Sharma, G. D., and Sankar, J. (2018). Modulation of the power conversion efficiency of organic solar cells via architectural variation of a promising non-fullerene acceptor. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 574–582.
- <sup>29</sup>Venkateswararao, A., Liu, S. W., and Wong, K. T. (2018). Organic polymeric and small molecular electron acceptors for organic solar cells. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 124, 1-57.
- <sup>30</sup>Tan, H., Wu, B., Zhang, J., Tao, Q., Peng, W., and Zhu, W. (2019). High-performance asymmetric small molecular donor materials based on indenothiophene for solution-processed organic solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 31, 27.33.
- <sup>31</sup>Nasr-Esfahani, M., Zende del, M., Yaghoobi Nia, N., Jafari, B., and Khosravi Babadi, M. (2014). Fabrication and characterization of a new dye sensitized solar cell with a new Schiff base cobalt complex as a redox mediator. *RSC Advances*, 4, 15961–15967.
- <sup>32</sup>Dinçalp, H., Yavuz, S., Hakli, Ö., Zafer, C., Özsoy, C., Durucasu, I., and Içli, S. (2010). Optical and photovoltaic properties of salicylaldehyde-based azo ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 210, 8–16.
- <sup>33</sup>Almeida, T. C., Ribeiro, L. H. G., Ferreira dos Santos, L. B., da Silva, C. M., Branquinho, R. T., de Lana, M., Gadelha, F. R., and de Fátima, Â. (2018). Synthesis, in vitro and in vivo anti-Trypanosoma cruzi and toxicological activities of nitroaromatic Schiff bases. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 108, 1703–1711.
- <sup>34</sup>Anand, T., Kumar, A. S. K., and Sahoo, S. K. (2018). A novel Schiff base derivative of pyridoxal for the optical sensing of Zn<sup>2+</sup> and cysteine. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 17, 414–422.

- 
- <sup>35</sup>Menaka, R., and S. Subhashini, S. (2017). Chitosan Schiff base as effective corrosioninhibitor for mild steel in acid médium. *Polymer International*, 66, 349-358.
- <sup>36</sup>Ou, H. W., Lo, K. H., Du, W. T., Lu, W. Y., Chuang, W. J., Huang, B. H., Chen, H, Y., and Lin, C. C. (2016). Synthesis of Sodium Complexes Supported with NNO-Tridentate Schiff Base Ligands and Their Applications in the Ring-Opening Polymerization of L-Lactide. *Inorganic Chemistry*, 55, 1423–1432.
- <sup>37</sup>Bolduc, A., Rivier, L., Dufresne, S., and Skene, W. G. (2012). Spectral investigation of conjugated azomethines: A large palette of colors possible with acid and oxidant doping. *Materials Chemistry and Physics*, 132, 722–728.
- <sup>38</sup>Hindson, J. C., Ulgut, B., Friend, R. H., Greenham, N. C., *et al.* (2010). All-aromatic liquid crystal triphenylamine-based poly (azomethine)s as hole transport materials for opto-electronic applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5, 937.
- <sup>39</sup>Iwan, A., Palewicz, M., Chuchmała, A., Gorecki, L., Sikora, A., Mazurek, B., and Pasciak, G. (2012). Opto(electrical) properties of new aromatic polyazomethines with fluorene moieties in the main chain for polymeric photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, 162, 143–153.
- <sup>40</sup>Iwan, A., Palewicz, M., Krompiec, M., Grucela-Zajac, *et al.* (2012). Synthesis, materials characterization and opto (electrical) properties of unsymmetrical azomethines with benzothiazole core. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 546.
- <sup>41</sup>Sánchez, C. O., Bèrnede, J. C., Cattin, L., Makha, M., and Gatica, N. (2014). Schiff base polymer based on triphenylamine moieties in the main chain. Characterization and studies in solar cells. *Thin Solid Films*, 562, 495–500.
- <sup>42</sup>Petrus, M. L., Bouwer, R. K. M., Lafont, U., Athanasopoulos, S., Greenham, N. C., and Dingemans, T. J. (2014). Small-molecule azomethines: Organic



---

photovoltaics via Schiff base condensation chemistry. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 9474–9477.

<sup>43</sup>Moussalem, C., Segut, O., Gohier, F., Allain, M., and Frere, P. (2014). Facile Access via Green Procedures to a Material with the Benzodifuran Moiety for Organic Photovoltaics. *Sustainable Chemistry Engineering*, 2, 10443-1048.

<sup>44</sup>Grimblat, N., Sarotti, A. M., Kaufman, T. S., and Simonetti, S. O. (2016). A theoretical study of the Duff reaction: Insights into its selectivity. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 14, 10496–10501.