

SÍNTESIS DE UN DERIVADO DE CLOROFILA CON POTENCIAL APLICACIÓN
COMO COLORANTE PANCROMÁTICO EN CELDAS SOLARES

YESICA VIVIANA BLANCO RAMÍREZ Y LIZETH TATIANA CALDERÓN
HERNÁNDEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2022

SÍNTESIS DE UN DERIVADO DE CLOROFILA CON POTENCIAL APLICACIÓN
COMO COLORANTE PANCROMÁTICO EN CELDAS SOLARES

YESICA VIVIANA BLANCO RAMÍREZ Y LIZETH TATIANA CALDERÓN
HERNÁNDEZ

Trabajo de Grado para optar al título de
Químico

Director
Julio Roberto Pinzón Joya
Químico PhD

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2022

DEDICATORIA

A Dios, por ser la fuente de fuerza, constancia, amor y sabiduría, no sólo durante la carrera sino a lo largo de mi vida.

A mis padres, Deicy R. y Angelmiro B., quienes con los más grandes sacrificios me sacaron adelante y apoyaron incansablemente mi sueño de ser profesional. A ellos por su infinito amor, su paciencia, dedicación, consejos y por ser el motor que me impulsa cuando siento desfallecer. Este y todos los logros venideros son y serán por ustedes.

A mis hermanos: Miguel, porque es el regalo más lindo que llegó a mi vida y Edwar, mi angelito en el cielo por cuidar de mi desde allí.

A mi nonita Elena, porque es el pilar de nuestra familia, por su inmenso amor y cuidado para conmigo desde que nací. A mi ángel, mi nonito Rumaldo, su amor y recuerdo vivirán eternamente en mi corazón.

A Alex, mi compañero de vida, por ser luz en los momentos de oscuridad, por darme su amor y por ser mi apoyo en la adversidad, por sus palabras de aliento y grata compañía durante todos estos años. 'El verdadero amor no es otra cosa que el deseo inevitable de ayudar al otro a que se supere'.

Por último, pero no menos importante a mi coequipera Liz, por permitirme trabajar con ella, por su resiliencia, dedicación y esmero para llevar a cabo este proyecto a pesar de los obstáculos que se presentaron en el camino. Porque más que una compañera de estudio es una gran amiga. Gracias por darme ánimo y por entenderme cuando atravesé por situaciones difíciles. Mis mejores deseos para ti y sé que este es el inicio de una vida cargada de logros.

Yesica Blanco

A Dios por su bondad y su amor los cuales veo reflejados en las cosas que suceden

cada día de mi vida y en las personas que me rodean.

A mi mamá Rosario por su infinito amor y su entrega total hacia nosotros como familia. Gracias por cada abrazo, cada palabra de aliento, por escucharme, estar pendiente de mi bienestar y por siempre recordarme que puedo con todo lo que me suceda en la vida y que me merezco cada cosa buena que me pasa. Gracias por transmitirme la paz que necesité en muchas ocasiones en donde las cosas no resultaban como lo esperaba y por animarme y no dejarme rendir. Este logro es para ti.

A mi papá Sebastian por ser mi referente de todo lo que quiero lograr en la vida. Gracias por ser ese padre trabajador e incondicional y por todo el apoyo brindado en cada una de las etapas de mi vida. Este logro es para ti.

A mi hermana Maryi por siempre estar para mí. Gracias por ser mi confidente y por permitirme guiarte y acompañarte a lo largo de tu vida. Eres el regalo máspreciado que me ha dado Dios.

A mi amiga y compañera de tesis Yesica por permitirme compartir este último paso de nuestra carrera universitaria junto a ella, por su entrega total y por hacerme ver que todo es posible de lograr. Gracias por no rendirse y por siempre dar lo mejor de sí misma a pesar de los momentos de dificultad por los que pasó. Mi más grande admiración por la fortaleza que tiene para afrontar la vida. Estoy segura de que Dios la recompensará con muchas cosas buenas y que este logro es el inicio de una carrera profesional llena de éxito y muchas bendiciones.

Tatiana Calderón

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darnos la sabiduría y la fortaleza a lo largo de nuestra vida universitaria para afrontar todas las dificultades que se presentaron. A la Universidad Industrial de Santander por permitirnos crecer profesionalmente. A los profesores por brindarnos sus conocimientos, orientarnos y transmitirnos el amor por la química. Al profesor Julio Pinzón por su acompañamiento y su guía en este proyecto. A los integrantes del grupo de investigación GIFTEX por su compañía, sus consejos y orientación y por hacer los días de trabajo más amenos. A Manuel Fonseca por estar presto a colaborarnos siempre.

A nuestros amigos Juan Esteban y Bryan por darnos palabras de apoyo y ayudarnos cuando lo necesitamos. A Juliana Pérez por todo el cariño, la ayuda y la amistad que nos brindó. A Jesús por estar pendiente de nuestro proceso y escucharnos siempre.

A nosotras por la constancia, la dedicación y por no rendirnos a pesar de las circunstancias difíciles que atravesamos, no solo en el ámbito educativo sino también en la vida personal de cada una.

A Juliana Villabona por su amor, su amistad sincera y por siempre estar para mí, especialmente en mis momentos más difíciles. A mi mascota Lupe por brindarme el amor más puro y por su compañía diaria. (Tatiana Calderón)

A mi tía Emely por abrirme las puertas de su casa y brindarme el calor de hogar durante todos estos años de estudio. A mi amiga de vida, Luces porque apesar de la distancia me brinda su compañía y amistad incondicional. A la familia de mi novio por estar para mí en los momentos de prueba que la vida me puso. A Kathe Romero

la amiga que la universidad me dejó. (Yesica Blanco)

CONTENIDO

	pag.
INTRODUCCIÓN	19
1. OBJETIVOS	22
2. MARCO REFERENCIAL	23
2.1. MARCO TEÓRICO	23
2.1.1. Porfirinas.	23
2.1.2. Clorofilas.	24
2.1.3. Derivados de clorofilas.	26
2.1.4. Colorantes de clorofila en celdas solares	28
2.1.5. Colorantes pancromáticos	30
2.1.6. Química del índigo	30
2.1.7. Celdas solares	33
2.2. ANTECEDENTES	38
3. DISEÑO METODOLÓGICO	43
3.1. Extracción de la feofitina <i>a</i>	44
3.2. Síntesis y purificación del trimetiléster de clorina <i>e6</i>	44
3.3. Conversión de los grupos ésteres a ácidos carboxílicos (obtención de la clorina <i>e6</i>)	46
3.4. Funcionalización de la clorina <i>e6</i>	47
3.4.1. Síntesis del índigo: reacción de Baeyer/Drewsen	47
3.4.2. Preparación del índigo metilado	48
3.4.3. Síntesis del 1,4-bencenodimetanol	49

3.4.4. Halogenación del 1,4-bencenodimetanol con yodoformo	50
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
4.1. RESULTADOS DE LA EXTRACCIÓN	52
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA FEOFITINA <i>a</i>	54
4.3. CARACTERIZACIÓN DEL TRIMETILÉSTER DE CLORINA <i>e6</i>	56
4.4. CARACTERIZACIÓN DEL ÍNDIGO	73
4.5. CARACTERIZACIÓN DEL ÍNDIGO METILADO	82
4.6. CARACTERIZACIÓN DE LA CLORINA <i>e6</i>	94
4.7. ESTUDIO DE LA POSIBLE FUNCIONALIZACIÓN DE LA CLORINA <i>e6</i> CON ÍNDIGO METILADO	98
5. RECOMENDACIONES	104
6. CONCLUSIONES	106
BIBLIOGRAFÍA	107
ANEXOS	114

LISTA DE FIGURAS

	pag.
Figura 1. Estructura general de la porfirina.	23
Figura 2. Estructura de los tipos de clorofila.	26
Figura 3. Derivados de clorofila.	27
Figura 4. Esquema del funcionamiento de la clorofila como colorante en una celda DSSC.	29
Figura 5. Esquema de la oxidación natural del índigo.	31
Figura 6. Esquema de las estructura ceto y leuco del índigo.	32
Figura 7. Esquema de la estructura de una celda solar sensibilizada por colorante.	38
Figura 8. Estructura de Cu-Ce ₆ Me ₃ .	40
Figura 9. Estructura de SM315.	42
Figura 10. Estructura del trimetiléster de clorina e6.	45
Figura 11. Estructura de la clorina e6.	47
Figura 12. Estructura del índigo.	48
Figura 13. Estructura del índigo metilado.	49
Figura 14. Estructura del 1,4-bencenodimetanol.	50
Figura 15. Hojas de espinaca.	52
Figura 16. Hojas de espinaca después de la extracción.	53
Figura 17. Esquema de conversión de la clorofila a en feofitina a.	54
Figura 18. Espectro de masas de la feofitina a.	55
Figura 19. Patrón isotópico calculado de la feofitina a.	55
Figura 20. Mecanismo de síntesis del trimetiléster de clorina e6.	56

Figura 21.	HPLC del trimetiléster de clorina e6.	57
Figura 22.	Espectro de masas del trimetiléster de clorina e6.	58
Figura 23.	Patrón isotópico calculado del trimetiléster de clorina e6.	59
Figura 24.	Infrarrojo del trimetiléster de clorina e6.	60
Figura 25.	Niveles de energía de los orbitales propuestos por <i>Gouterman</i> .	61
Figura 26.	Ultravioleta visible del trimetiléster de clorina e6.	62
Figura 27.	Espectro RMN ¹ H del trimetiléster de clorina e6.	64
Figura 28.	Espectro RMN COSY ampliado δ : 9-5 ppm del trimetiléster de clorina e6.	66
Figura 29.	Espectro RMN COSY ampliado δ : 5-1 ppm del trimetiléster de clorina e6.	67
Figura 30.	Espectro RMN COSY ampliado δ : 3-1 ppm del trimetiléster de clorina e6.	68
Figura 31.	Espectro RMN ¹³ C del trimetiléster de clorina e6.	69
Figura 32.	Espectro RMN HMBC del trimetiléster de clorina e6.	71
Figura 33.	Espectro RMN HSQC del trimetiléster de clorina e6.	72
Figura 34.	Espectro RMN HSQC ampliado (δ : 4-1 ppm) del trimetiléster de clorina e6.	73
Figura 35.	Mecanismo de síntesis del índigo.	75
Figura 36.	Espectro de masas del índigo.	76
Figura 37.	Patrón isotópico calculado del índigo.	77
Figura 38.	Infrarrojo del índigo.	78
Figura 39.	Cromóforo H del índigo.	79
Figura 40.	Estructuras de resonancia del índigo.	80
Figura 41.	Ultravioleta visible del índigo.	81
Figura 42.	Mecanismo de síntesis del índigo metilado.	82
Figura 43.	Espectro de masas del índigo metilado.	83

Figura 44.	Patrón isotópico calculado del índigo metilado.	84
Figura 45.	Espectro infrarrojo del índigo metilado.	85
Figura 46.	Ultravioleta visible del índigo y el índigo metilado.	86
Figura 47.	Espectro de RMN ^1H del índigo metilado.	87
Figura 48.	Espectro de RMN COSY ampliado del índigo metilado.	89
Figura 49.	Espectro de RMN ^{13}C del índigo metilado.	90
Figura 50.	Espectro de RMN HMBC del índigo metilado.	92
Figura 51.	Espectro de RMN HSQC del índigo metilado.	93
Figura 52.	Espectro de RMN HSQC ampliado del índigo metilado.	94
Figura 53.	Mecanismo de síntesis de la clorina <i>e6</i> .	95
Figura 54.	Espectro de masas de la clorina <i>e6</i> .	96
Figura 55.	Patrón isotópico calculado de la clorina <i>e6</i> .	97
Figura 56.	Ultravioleta visible de la clorina <i>e6</i> .	98
Figura 57.	Espectro de RMN ^1H del 1,4-bencenodimetanol.	101
Figura 58.	Ultravioleta visible de los compuestos en solución.	103
Figura 59.	Espectro RMN COSY del trimetiléster de clorina <i>e6</i> .	114
Figura 60.	Espectro de RMN COSY del índigo metilado.	115
Figura 61.	Espectro de RMN ^1H del producto de la reacción de halogenación del 1,4-bencenodimetanol.	116
Figura 62.	Espectro de RMN ^1H del producto de la reacción de halogenación sin irradiación del 1,4-bencenodimetanol.	117
Figura 63.	Espectro de RMN ^1H del producto de la reacción de halogenación con exceso de yoduro de sodio del 1,4-bencenodimetanol.	118

LISTA DE TABLAS

	pag.
Tabla 1. Condiciones para la extracción de la feofitina <i>a</i> .	53
Tabla 2. Desplazamientos químicos δ (ppm), multiplicidad J [Hz] y constantes de acoplamiento de los protones en el espectro de ^1H RMN del trimetiléster de clorina <i>e6</i> .	64
Tabla 3. Desplazamientos químicos δ (ppm) de los carbonos en el espectro de ^{13}C RMN del trimetiléster de clorina <i>e6</i> .	69
Tabla 4. Desplazamientos químicos δ (ppm), multiplicidad J (Hz) y constantes de acoplamiento de los protones en el espectro de ^1H RMN del índigo metilado.	87
Tabla 5. Desplazamientos químicos δ (ppm) de los carbonos en el espectro de ^{13}C RMN del índigo metilado.	90

LISTA DE ANEXOS

	pag.
Anexo A. Espectros RMN COSY del trimetiléster de clorina <i>e6</i> y el índigo metilado.	114
Anexo B. Espectros RMN ¹ H de las pruebas de reacción de halogenación del 1,4-becenodimetanol.	116

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Å Amstrong

°C Grados centígrados

π Número pi

μ Micro

2-D Dos dimensiones

δ Desplazamiento químico en partes por millón

ATR Reflectancia total atenuada

BHJ Celdas solares de heterounión en masa

CCF Cromatografía de capa fina

CDCl₃ Cloroformo deuterado

cm Centímetros

COSY Experimento de RMN 2D de espectroscopía de correlación

DAD Detector de arreglo de diodos

DCTB Trans-2-3-(4-terc-butilfenil)-2-metil-2-propenilidenomalononitrilo

DMF Dimetilformamida

DSSC Celda solar sensibilizada por colorante

et al. Y otros

FTO Óxido de estaño fluor

HBTU Hexafluorofosfato de benzotriazol tetrametiluronio

HCl Ácido clorhídrico

HMBC Experimentos de RMN 2D de correlación heteronuclear a varios enlaces

HOMO Orbital molecular ocupado de mayor energía

HPLC Cromatografía líquida de alta eficiencia

HSQC Experimentos de RMN 2D de correlación heteronuclear de un único cuanto

IR Infrarrojo

ITO Óxido de indio y estaño

J Constante de acoplamiento a n enlaces

JSC Corriente de circuito cerrado

KOH Hidróxido de sodio

LDI Desorción ionización láser

LED Diodo emisor de luz

LUMO Orbital molecular no ocupado de menor energía

MALDI Ionización/Desorción láser asistida por matriz

mg Miligramo

min Minutos

mL Mililitro

mm Milímetro

MS Espectrometría de masas

NaOH Hidróxido de sodio

PCE Conversión de energía

pH Potencial de hidrógeno

PHJ Celdas solares de heterounión plana

ppm Partes por millón

Redox Reacción de óxido-reducción

RMN Resonancia magnética nuclear

TBTU Tetrafluoroborato de 2-(1-H-benzotriazol-1-il)-1,1,3,3-tetrametiluronio

TFA Ácido trifluoroacético

THF Tetrahidrofurano

TiO₂ Óxido de titanio

TMS Tetrametilsilano

TOF Tiempo de vuelo

tR Tiempo de retención

UV-Vis Ultravioleta visible

Voc Voltaje de circuito abierto

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS DE UN DERIVADO DE CLOROFILA CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO COLORANTE PANCROMÁTICO EN CELDAS SOLARES *

AUTOR: YESICA VIVIANA BLANCO RAMÍREZ, LIZETH TATIANA CALDERÓN HERNÁNDEZ **

PALABRAS CLAVE: Absorción, clorofila, co-sensibilización & fotosensibilizadores.

DESCRIPCIÓN:

La fabricación de celdas solares que incorporen compuestos de origen natural como fotosensibilizadores ha sido el principal objetivo de investigaciones recientes, así como el estudio de la mejora de la absorción y la conversión fotovoltaica en estos dispositivos. Es por esto, que la técnica de co-sensibilización se ha considerado como una opción favorable para ampliar la captación de luz pancromática en celdas sensibilizadas por colorantes. La clorofila es uno de los pigmentos naturales más interesantes para ser aplicados en este campo ya que posee excelentes propiedades fotoluminiscentes y además, está disponible en diversas fuentes naturales de bajo costo. En este trabajo de investigación, se realizó la extracción y purificación de la feofitina *a* a partir de las hojas de espinaca. Así mismo, se llevó a cabo la síntesis de clorina *e6* usando como precursor la feofitina *a* mediante reacciones de sustitución e hidrólisis en medio básico. Por otro lado, se sintetizó un colorante orgánico (N-metil índigo) con el fin de co-sensibilizar la molécula de clorina *e6* y estudiar el comportamiento de la absorción UV-Vis del compuesto resultante. Los compuestos sintetizados se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas como MALDI, RMN, UV-Vis, FTIR y HPLC. La amidación directa de los ácidos carboxílicos de la clorina *e6* con el grupo amino de la molécula de índigo metilado no se llevó a cabo de manera exitosa en las condiciones propuestas, sin embargo, se estudiaron los dos compuestos en solución y se encontró que si se amplía el espectro de absorción aún sin estar unidos covalentemente.

* Trabajo de grado

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Julio R. Pinzón Joya, Químico PhD.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF A CHLOROPHYLL DERIVATIVE WITH POTENTIAL APPLICATION AS A PANCHROMETIC DYE FOR SOLAR CELLS *

AUTHOR: YESICA VIVIANA BLANCO RAMÍREZ, LIZETH TATIANA CALDERÓN HERNÁNDEZ **

KEYWORDS: Absorption, chlorophyll, co-sensitization & photosensitizers.

DESCRIPTION:

The fabrication of solar cells with natural photosensitizers has grown interest recently, as well as the study of the improvement of their photovoltaic properties. For this reason, the co-sensitization technique is considered a favorable option to enhance panchromatic light uptake in cells sensitized by dyes. Chlorophyll is one of the most interesting natural pigments because of its excellent photoluminescent properties; additionally, it is available from various low-cost natural sources. In this work, “pheophytin *a*” was extracted from spinach leaves and it was used as precursor for the synthesis of chlorin *e6* through substitution and hydrolysis reactions. On the other hand, an organic dye (*N*-methyl indigo) was synthesized in order to co-sensitize the chlorin *e6* molecule and studying the UV-Vis absorption behavior of the resulting compound. The synthesized compounds were characterized by MALDI, NMR, UV-Vis, FTIR and HPLC. The direct amidation of the chlorin *e6* with *N*-methyl indigo did not work under the used conditions; however, a solution of the studied compounds shown an extended absorption spectrum in the visible range despite they were not covalently bonded.

* Bachelor Thesis

** Science Faculty. School of Chemistry. Director: Julio R. Pinzón Joya, Chemical, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

La energía es un recurso que ha permitido grandes avances tecnológicos e innovaciones que han mejorado la calidad de vida. El rápido desarrollo genera alta demanda energética y por ende eleva los índices de contaminación. De acuerdo a la perspectiva internacional de energía, se espera un crecimiento acelerado de la demanda mundial de energía para el año 2025 conllevando al agotamiento de las fuentes generadoras de energía¹. En consecuencia, asegurar la disponibilidad energética y aminorar el cambio climático son desafíos para garantizar un futuro sostenible.

Con el fin de disminuir las emisiones de dióxido de carbono, se han transformado los procesos de producción de energía convencionales, reemplazando los combustibles fósiles por tecnologías de fuentes renovables. En el 2015, la energía eólica y solar representaron alrededor del 77 % de las nuevas instalaciones de energía a nivel mundial,² siendo el primer año en que la capacidad agregada provino en un alto porcentaje de energías renovables. Esta fuerte tendencia de implementar energías renovables ha traído consigo amplia indagación sobre el tema.

Una de las alternativas para generar energía a partir de fuentes renovables, es aprovechar la energía del sol mediante las celdas solares. La investigación sobre estos dispositivos ha promovido el desarrollo de celdas de tercera generación, las cuales emplean colorantes orgánicos con el fin de mejorar la eficiencia de conversión de

¹ Kais SAIDI y Anis OMRI. «The impact of renewable energy on carbon emissions and economic growth in 15 major renewable energy-consuming countries». En: *Environmental Research* 186 (2020), pág. 109567. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109567.

² Felipe HENAO y col. «Optimising the insertion of renewables in the Colombian power sector». En: *Renewable Energy* 132 (2019), págs. 81-92. DOI: 10.1016/j.renene.2018.07.099.

energía y, a su vez, ofrecer al mercado un producto asequible. Entre las moléculas orgánicas que pueden actuar como colorantes se encuentran la clorofilas debido a que, naturalmente, tienen la capacidad de captar energía lumínica y convertirla en energía química en el proceso de la fotosíntesis.³

No obstante, se han encontrado inconvenientes al extraer la clorofila, por ejemplo su baja estabilidad cuando está expuesta a altas temperaturas, luz y condiciones ácidas o alcalinas,⁴ razón por la cual es necesario transformar la estructura porfirínica agregando diversos sustituyentes que le confieran mayor solidez. Los derivados de clorofilas como la clorina e6 han sido de gran interés. Se ha logrado fabricar celdas solares con un rendimiento de hasta 8 %, valor que compite con el máximo alcanzado con colorantes sintéticos.

La co-sensibilización de los derivados de clorofilas con otros colorantes orgánicos contribuye a ampliar su espectro de absorción, siendo también un camino prometededor para las futuras tecnologías de conversión de energía solar.⁵ Este tipo de celdas han sido tema de estudio desde hace tres décadas,⁶ por lo que en este trabajo de investigación se ha apuntado a contribuir con la creación de un colorante pancromá-

³ Esteban MANRIQUE REOL. «Los pigmentos fotosintéticos, algo más que la captación de luz para la fotosíntesis». En: *Ecosistemas* 12.1 (2003).

⁴ Harsasi SETYAWATI y col. «Effect of metal ion Fe(III) on the performance of chlorophyll as photosensitizers on dye sensitized solar cell». En: *Results in Physics* 7 (2017), págs. 2907-2918. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.08.009.

⁵ Aoife RYAN y Mathias SENGE. «How green is green chemistry? Chlorophylls as a bioresource from biorefineries and their commercial potential in medicine and photovoltaics». En: *Photochemical and Photobiological Sciences* 14.4 (2015), págs. 638-660. DOI: 10.1039/c4pp00435c.

⁶ Ariana GARCIA. *Celdas solares sensibilizadas por clorofila proveniente de hierbabuena (Mentha Spicata)*. Tesis de mtría. Universidad Autonoma de Zacatecas, 2019.

tico conformado por clorina e6 unida a una molécula de índigo con posible uso en celdas solares.

1. OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar un compuesto derivado de la clorofila *a* a partir de las hojas de *Spinacia oleracea* con posible aplicación en la fabricación de celdas solares de tercera generación.

Objetivos específicos

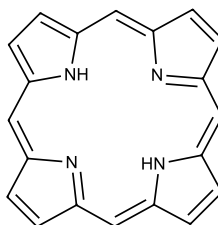
- Sintetizar un colorante pancromático utilizando como reactivo de partida la feofitina *a* extraída de las hojas de espinaca;
- Caracterizar mediante técnicas analíticas los compuestos intermedios y finales involucrados en el proceso de la obtención del colorante pancromático deseado.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1. MARCO TEÓRICO

2.1.1. Porfirinas. Las porfirinas son anillos macrocíclicos compuestos por cuatro moléculas de pirrol. Esta estructura tiene 18 electrones π completamente conjugados (Fig. 1). Gran parte de los metales y no metales de la tabla periódica se pueden coordinar a los átomos de nitrógeno centrales. La unión de iones metálicos de transición a la molécula da como resultado especies metaloporfirínicas que poseen múltiples estados redox y propiedades electroquímicas diferentes.⁷

Figura 1. Estructura general de la porfirina.



Fuente: Adaptado de: SÁNCHEZ SILVA, Ana; FAZEL NABAVI, Seyed; SAEEDI, Mina. Analysis of chlorophylls. Recent Advances in Natural Products Analysis. Amsterdam: Elsevier, 2020, pp. 635-650. ISBN: 978-0-12-816455-6.

Existe una gran cantidad de compuestos porfirínicos que son importantes en el ámbito biológico y su clasificación está determinada por los grupos que están unidos a los carbonos periféricos y por el ion metálico central. Entre los compuestos porfirínicos de tipo biológico se encuentra la hemoglobina, la cual tiene como ion metálico el hierro y se encarga de transportar el oxígeno en la sangre en los vertebrados.

⁷ Jong Min PARK, Jeong Heon LEE y Woo-Dong JANG. «Applications of porphyrins in emerging energy conversion technologies». En: *Coordination Chemistry Reviews* 407 (2020), pág. 213157. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213157.

El citocromo P-450 realiza el procesamiento químico de sustancias extrañas para convertirlas en unas que se pueden eliminar de una forma más fácil por parte del sistema renal. Otra de las moléculas químicas que contienen en su estructura un anillo de porfirina son las clorofilas, que son importantes en el proceso de fotosíntesis llevado a cabo por las plantas y las algas, ya que se encargan de la separación de carga y la transferencia de electrones.⁸

Las propiedades ópticas, electrónicas y fisicoquímicas de las porfirinas las han convertido en un componente importante en la fabricación de dispositivos de conversión de energía, ya que son capaces de transformar de forma reversible la energía eléctrica y química.⁹

2.1.2. Clorofilas. La energía necesaria para que los organismos puedan realizar todos sus procesos biológicos proviene del sol. Existen colorantes naturales en los vegetales y en algunos microbios encargados de absorber y transformar esta energía en energía química para ser empleada posteriormente en la síntesis de carbohidratos, lípidos, proteínas por parte de los seres autótrofos. Entre los pigmentos biosintetizados en las plantas se encuentran las clorofilas, las cuales son las responsables de dar el color verde característico de las hojas.¹⁰

En la naturaleza se encuentran diferentes tipos de clorofilas que contienen variaciones estructurales con respecto a las cadenas laterales unidas a los núcleos de pirrol de acuerdo a la clase de planta o alga en la que esté presente. La clorofila *a*, se encuentra en las plantas superiores, posee un anillo tetrapirrólico con cuatro átomos de nitrógeno que coordinan un átomo de magnesio (Mg^{2+}) en la posición

⁸ Stephen WEININGER y Frank STERMITZ. *Química orgánica*. Ed. por S.A. Reverté. 1988.

⁹ PARK, LEE y JANG, ver n. 7.

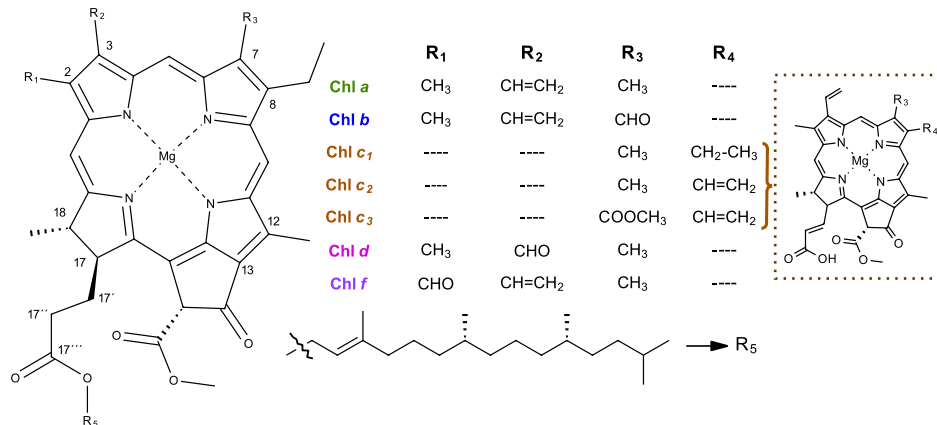
¹⁰ F. B. AMSTRONG y T. P. BENNET. *Bioquímica*. Ed. por S.A Reverté. 1982.

central del anillo. En el carbono 7 tiene un grupo metilo mientras que en el carbono 17 está unida una cadena lateral de fitol mediante un grupo éster. La clorofila *b*, presente además en las algas verdes, tiene una estructura semejante a la de la clorofila *a*; la única diferencia se encuentra en el carbono 7 en el cual hay un grupo formilo que es producto de la oxidación del metilo que hace parte de la clorofila *a*.

Por otro lado, la clorofila *c* se encuentra en algas pardas y carece de la cadena de fitol; en su lugar tiene un ácido etileno carboxílico. Puede clasificarse como *c1*, *c2* o *c3* de acuerdo al tipo de alga en la que se encuentre. La estructura de la clorofila *d* se diferencia de la clorofila *a* en el radical que se encuentra unido al carbono 3, pues en lugar del grupo vinilo se halla un formilo. Este tipo de clorofila la podemos encontrar en cianobacterias y algunas algas rojas. En la Fig. 2, se muestran las estructuras químicas de los distintos tipos de clorofilas.¹¹

¹¹ Mohd YUSUF. *Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing*. Ed. por John Wiley y Sons. 2018.

Figura 2. Estructura de los tipos de clorofila.



Fuente: Adaptado de: YUSUF, Mohd. Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc, 2018. ISBN: 9781119407850.

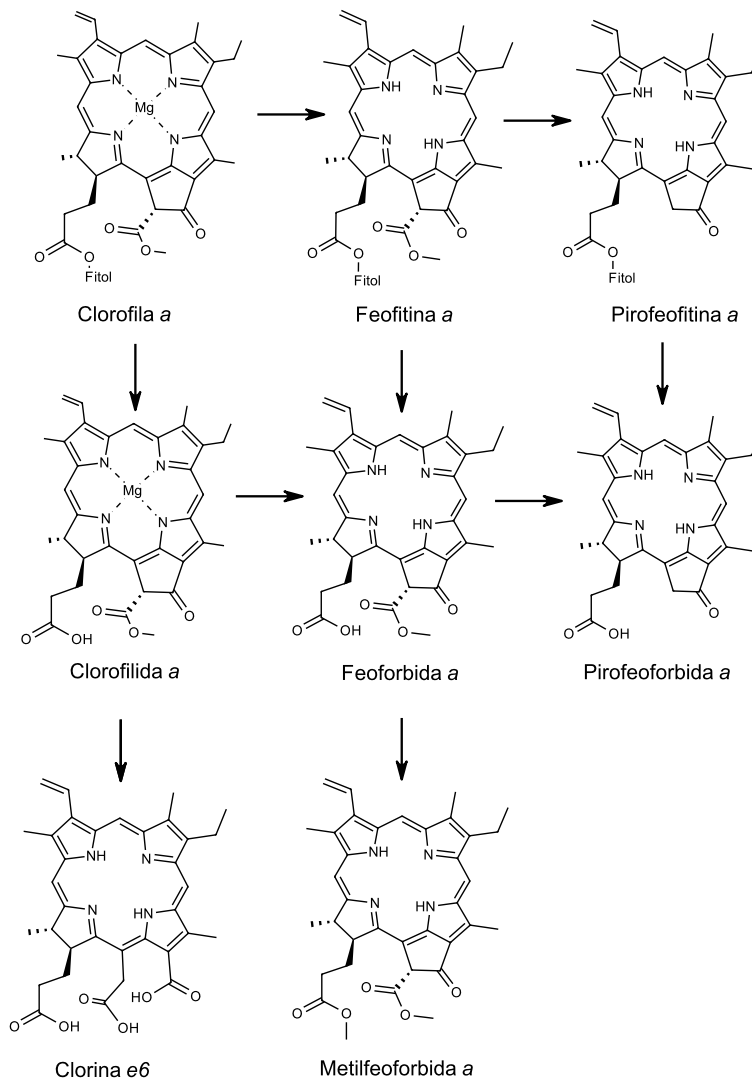
2.1.3. Derivados de clorofilas. Las clorofilas se pueden degradar a través de distintos tratamientos químicos dando como resultado múltiples derivados. La mezcla de clorofila con ácido débil genera la pérdida del ion metálico central característico, el magnesio, produciendo como derivado la feofitina que tiene una coloración marrón. La descarboxilación de la feofitina da como resultado un nuevo compuesto, la pirofeofitina.¹² Por otro lado, la pérdida del fitol se da por la acción de la enzima clorofilasa, la cual produce su hidrólisis y genera el derivado conocido como clorofilida. La clorina se produce a partir de la clorofilida por medio de una oxidación enzimática o una fotooxidación. El calentamiento de la clorofila también produce la pérdida del átomo de magnesio y, junto con la pérdida del fitol, se genera otro derivado conocido como la feoforbida.¹³ La pirofeoforbida se forma a partir de una

¹² Gonzalo GIL. «Fruticultura: Madurez de la fruta y manejo poscosecha.» En: *Ciencia e investigación agraria* 32.1 (2005), págs. 60-61. DOI: 10.7764/rcia.v32i1.307.

¹³ José BELLO. *Ciencia bromatológica: principios generales de los alimentos*. Ed. por S. A. Díaz de Santos. 2000.

reacción de descarboxilación de la feoforbida. La metilfeoforbida se obtiene a partir de la feoforbida, la cual se hace reaccionar con ácido sulfúrico. Las estructuras químicas de los derivados de clorofila se muestran en la Fig. 3.

Figura 3. Derivados de clorofila.



Fuente: Adaptado de: BELLO GUTIÉRREZ, José. Ciencia Bromatológica: Principios Generales de los Alimentos. España: Díaz de Santos, 2000. ISBN: 84-7978-447-4.

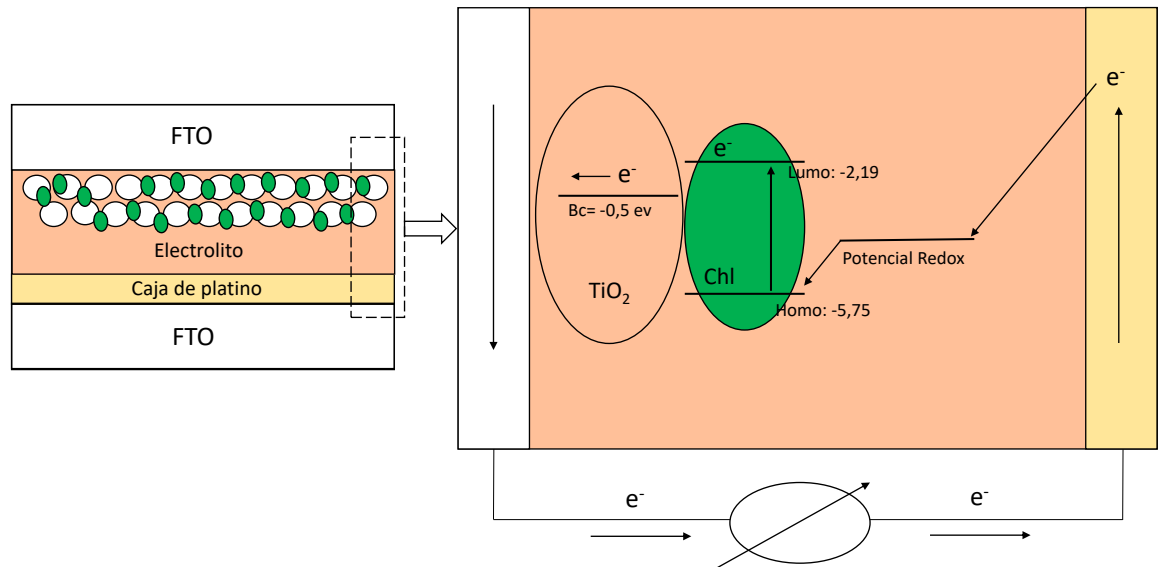
2.1.4. Colorantes de clorofila en celdas solares Las clorofilas son de gran importancia en los complejos de captación de luz y en los centros de reacción presentes en los fotosistemas I y II, los cuales participan en el proceso de fotosíntesis.¹⁴ Presentan su máxima absorción a 670 nm, razón por la cual son atractivas como moléculas capaces de absorber en el rango visible del espectro electromagnético.¹⁵ La absorción de fotones provoca la excitación de las moléculas de clorofila y la inyección de electrones a la banda conducción del semiconductor (TiO_2). El colorante se oxida o se ioniza y queda libre para aceptar electrones provenientes del ion yoduro I^- presente en el electrolito. El electrón absorbido por el óxido de titanio fluye hasta encontrar el contraelectrodo, reduce el ion triyoduro y da lugar a la recuperación del ion yoduro; en este punto se completa el circuito electrónico e inicia un nuevo ciclo. Dicho proceso se repite mientras exista iluminación.¹⁶ En la Fig. 4 se ilustra el funcionamiento de la clorofila como colorante en una celda solar sensibilizada por colorante.

¹⁴ Teresa AUDESIRK, Gerald AUDESIRK y Bruce BYER. *Biología: la vida en la tierra*. Ed. por Pearson Educación. 2003.

¹⁵ Yutaka AMAO, Yuriko YAMADA y Keiko AOKI. «Preparation and properties of dye-sensitized solar cell using chlorophyll derivative immobilized TiO_2 film electrode». En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164.1-3 (2004), págs. 47-51. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2003.11.011.

¹⁶ Abdul Kariem AROF y Teo Li PING. «Chlorophyll as Photosensitizer in Dye-Sensitized Solar Cells». En: *Chlorophyll*. InTech, 2017. Cap. 7. DOI: 10.5772/67955.

Figura 4. Esquema del funcionamiento de la clorofila como colorante en una celda DSSC.



Fuente: Adaptado de: KARIEM AROF, Abdul y LI PING, Teo. Chlorophyll as Photosensitizer in Dye-Sensitized Solar Cells. Brasil: IntechOpen, 2017. pp. 105-117- ISBN: 978-953-51-3108-3.

En las celdas solares, los grupos carboxilos adhieren las moléculas de colorante en la superficie del TiO_2 . La clorofila *a* no posee este grupo y por lo tanto no se alcanza la inyección efectiva de los electrones del estado excitado al orbital de la banda de conducción del titanio. Por su parte, la clorina producida por hidrólisis de la clorofila tiene en su estructura 3 grupos carboxilo. Además, su espectro de absorción es similar al de la clorofila, característica que lo convierte en un posible candidato para ser incorporado en una celda solar sensibilizada por colorante.¹⁷

¹⁷ Yutaka AMAO y Tasuku KOMORI. «Bio-photovoltaic conversion device using chlorine-e6 derived from chlorophyll from Spirulina adsorbed on a nanocrystalline TiO_2 film electrode». En: *Biosen-*

2.1.5. Colorantes pancromáticos Los colorantes pancromáticos poseen un perfil de absorción amplio desde el visible hasta el infrarrojo cercano y han despertado gran interés en el campo de las células solares, pues permiten aumentos en la eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica. Los sensibilizadores de rutenio fueron los primeros pancromáticos fabricados, con los que se lograron una corriente de circuito cerrado (JSC) de 20,5 mA/cm² y una eficiencia de conversión de fotón a corriente de 80 %.¹⁸ Sintetizar sensibilizadores capaces de absorber eficientemente en el rango del espectro visible y del IR cercano (400-920 nm), es una tarea difícil. Debido a lo anterior, se ha estudiado el diseño de compuestos eficientes que cuentan con mayor sensibilidad en dicha región. Es así como la combinación de distintos colorantes es considerada una opción prometedora para producir sistemas pancromáticos.¹⁹

2.1.6. Química del índigo El índigo fue el pigmento más empleado en la antigüedad. Para su producción de forma natural, se maceraba la planta *Indigofera tinctoria* con el fin obtener el indoxilo libre de glucosa el cual, posteriormente, se dejaba oxidar al aire hasta que se convertía en índigo.²⁰ La estructura química real de este compuesto fue descrita por primera vez en 1860 por Adolf Baeyer²¹ (Fig.

sors and Bioelectronics 19.8 (2004), págs. 843-847. DOI: 10.1016/j.bios.2003.08.003.

¹⁸ Fadi M. JRADI y col. «A Step Toward Efficient Panchromatic Multi-Chromophoric Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells». En: *Chemistry of Materials* 27.18 (2015), págs. 6305-6313. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02006.

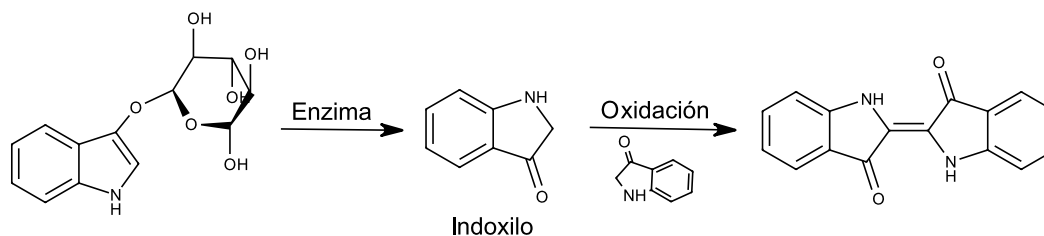
¹⁹ Jun-Ho YUM y col. «Panchromatic engineering for dye-sensitized solar cells». En: *Energy Environ. Sci.* 4.3 (2011), págs. 842-857. DOI: 10.1039/c0ee00536c.

²⁰ Eduardo PRIMO YÚFERA. *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*. Ed. por S. A. Reverté. Vol. 1. 1994.

²¹ Vu Thi NGAN y col. «The triplet state of indigo: Electronic structure calculations». En: *Chemical Physics Letters* 449.1-3 (2007), págs. 11-17. DOI: 10.1016/j.cpllett.2007.10.015.

5). En 1897, apareció el índigo sintético y gracias a su resistencia estándar, a su bajo precio de producción y al buen tono que aportaba en el proceso de teñido, fue aceptado por los tintoreros reemplazando rápidamente al índigo natural.²²

Figura 5. Esquema de la oxidación natural del índigo.



Fuente: Adaptado de: FERNELIUS, Conard y RENFREW, Edgar. Indigo. En: *Journal of Chemical Education*. 1983, vol. 40, nro. 8, pp. 633-634.

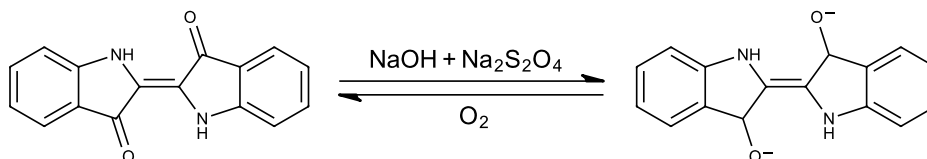
El índigo es una molécula parcialmente plana con una dimensión cercana a 5 X 12 Å², que conforma agregados de pigmentos mediante puentes de hidrógeno. Por tal motivo, posee alta solidez a la luz y es estable en solución. Al igual que otros pigmentos orgánicos, es poco soluble, pero de fácil sublimación, así que puede modificarse mediante evaporación al vacío. Se puede disolver en cloroformo y dimetilsulfóxido en una concentración máxima de 100 μM.²³ Una vez en solución, el índigo puede estar en su forma neutra (ceto), reducida (leuco) u oxidada (especies de deshidro-índigo) (Fig. 6). Cada una de estas especies tiene características espectrales y de estado excitado diferentes.²⁴

²² W. Conard FERNELIUS y Edgar E. RENFREW. «Indigo». En: *Journal of Chemical Education* 60.8 (1983), págs. 633-634.

²³ Eric Daniel GLOWACKI, Gundula VOSS y Niyazi Serdar SARICIFTCI. «25th Anniversary Article: Progress in Chemistry and Applications of Functional Indigos for Organic Electronics». En: *Advanced Materials* 25.47 (2013), págs. 6783-6800. DOI: 10.1002/adma.201302652.

²⁴ J. PINA y col. «Excited-State Proton Transfer in Indigo». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 121.10 (2017), págs. 2308-2318. DOI: 10.1021/acs.jpccb.6b11020.

Figura 6. Esquema de las estructura ceto y leuco del índigo.



Fuente: Adaptado de: ABBAS UDDIN, Mohammad y MUHAMMAD SAYEM, Abu Sadat. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials. Natural Indigo for Textiles: Past, Present and Future*. Elsevier, 2019. pp. 803-809.

El índigo neutro es insoluble en agua y es considerado un pigmento de tina, lo que quiere decir que para lograr su aplicación sobre los tejidos, primero se debe reducir en un medio alcalino con el fin de formar dos grupos OH en su estructura que le permiten fijarse a las fibras y luego, se debe añadir un oxidante (agua oxigenada o perborato) para volverlo insoluble nuevamente.²⁵ Este pigmento es ampliamente usado en la industria textil, específicamente en el teñido de tejido denim, ya que se decolora sin cambiar de tono. Además, el bajo costo de producción y la facilidad con la que se obtiene, ha permitido su uso en dispositivos optoelectrónicos y para la producción de sensores, diodos de luz orgánica, circuitos integrados, celdas solares orgánicas, entre otros. Con estas aplicaciones, se logró demostrar que se pueden usar materiales no tóxicos y biodegradables para fabricar productos relacionados con la electrónica con los cuales se generan menos desechos.²⁶

Una de las características a resaltar del índigo es la presencia de grupos cromóforos en su estructura. Estos tienen electrones que absorben energía y se excitan hacia estados de mayor energía tras la incidencia de longitudes de onda que están

²⁵ YÚFERA, ver n. 20.

²⁶ A. BOUZIDI, I.S. YAHIA y M.S.A. EL-SADEK. «Novel and highly stable indigo (C.I. Vat Blue I) organic semiconductor dye: Crystal structure, optically diffused reflectance and the electrical conductivity/dielectric behaviors». En: *Dyes and Pigments* 146 (2017), págs. 66-72. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.06.046.

en el rango del UV-Vis. La absorción de luz por parte de este colorante se registra a una longitud de onda de 635 nm, información útil para su caracterización tras su síntesis.²⁷ Por otra parte, entre las propiedades más importantes del ceto índigo se encuentra su alta fotoestabilidad, la cual es producida por la transferencia de protones en estado excitado de una forma muy rápida y altamente eficiente, lo que genera que no se presenten reacciones secundarias destructivas y que haya una recuperación rápida del estado fundamental después de ocurrir la absorción de luz.²⁸

2.1.7. Celdas solares Las celdas fotovoltaicas son generadores de electricidad.²⁹ Captan directamente la radiación solar y la convierten en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico; éste es la base de la conversión fotoeléctrica, es un fenómeno que no depende de ningún ciclo termodinámico³⁰ y se puede apreciar en los semiconductores capaces de absorber fotones y emitir electrones, de tal manera que los electrones libres son capturados produciendo una corriente eléctrica.

En el año 1839, el investigador estadounidense Alexandre Edmond descubrió por primera vez el efecto fotovoltaico cuando analizaba el impacto de la luz en las celdas electrolíticas. Contempló que la incidencia de los rayos del sol sobre un electrodo sólido sumergido en una solución electrolítica producía voltaje. Años después, se

²⁷ NGAN y col., ver n. 21.

²⁸ Christian PETERMAYER y Henry DUBE. «Indigoid Photoswitches: Visible Light Responsive Molecular Tools». En: *Accounts of Chemical Research* 51.5 (2018), págs. 1153-1163. DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00638.

²⁹ Enrique AMOROCHO y Germán OLIVEROS. *Apuntes sobre energía y recursos energéticos*. Universidad Autónoma de Bucaramanga, 2000.

³⁰ Yuri GUREVICH. *Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares*. 1.ª ed. Fondo de Cultura Económica, 2013.

creó la primera celda solar la cual tuvo una eficiencia de entre 1-2%.³¹ La eficiencia se define como la cantidad de energía luminosa que se transforma en electricidad. Para aumentar la eficiencia de las celdas solares, se realiza la introducción de químicos en los semiconductores que permitan una alta producción de electrones; dichos compuestos son conocidos como dopantes.³² Por lo anterior, se lleva a cabo un tratamiento con dopantes tipo p, los cuales actúan como aceptores de electrones y sustratos tipo n que son dadores electrónicos; la composición de estos sustratos depende del tipo de celda solar, las cuales, de acuerdo a su composición y estructura, se clasifican como se indica en las siguientes subsecciones.

- *Primera generación:*

Las celdas de primera generación son fabricadas de silicio cristalino en diferentes presentaciones: monocristalino o policristalino. Las células solares de silicio de una capa alcanzan una conversión de hasta el 29 %, siendo las más eficientes hasta el momento. En el 2018, la tecnología fotovoltaica de silicio cristalino ocupó el 95 % del mercado mundial de paneles solares comerciales.³³ Las celdas solares más antiguas son las fabricadas con obleas de silicio y se conocen mayormente como células solares monocristalinas.

El silicio monocristalino se obtiene a partir de la reducción de óxido de silicio (SiO_2) con coque a alta temperatura hasta obtener silicio metalúrgico (Si). Este producto se purifica mediante disolución en ácido clorhídrico para producir triclorosilano (Cl_3SiH) y se destila para obtener un compuesto de alta pureza.

³¹ Rommel VICINI y Osvaldo MICHELOUD. *Smart Grid: Fundamentos, tecnologías y aplicaciones*. Ed. por Cengage Learning. 2012.

³² Manuel FERNÁNDEZ. *Energía solar: electricidad fotovoltaica*. 1st. Liber Factory, 2010.

³³ Wenzhu LIU y col. «Polysilicon Passivating Contacts for Silicon Solar Cells: Interface Passivation and Carrier Transport Mechanism». En: *ACS Applied Energy Materials* 2.7 (2019), págs. 4609-4617. DOI: 10.1021/acsaem.8b02149.

Finalmente, se lleva a cabo la reducción del Cl_3SiH con hidrógeno a $900\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener silicio de grado electrónico. Con estos cristales de silicio se fabrican las celdas mediante el proceso de Czochralski. Consiste en la fundición del silicio para luego ser agregado dentro de un contenedor cilíndrico, el cual tiene en uno de sus extremos un cristal de Si que sirve como semilla. Alrededor de él se produce la oblea de cristales con un diámetro de 15 cm.³⁴ La elaboración de celdas con silicio policristalino y amorfo es mucho más barata debido a que estos materiales son menos puros que el cristal simple.³⁵ La eficiencia más alta que se ha obtenido en este tipo de celdas es de 21 %.³⁶

Las celdas de primera generación pueden estar constituidos por dos capas: una capa tipo p (positiva) y otra capa tipo n (negativa). La primera capa (tipo p) se obtiene mediante el dopado del silicio con boro; este proceso da como resultado la creación de huecos adicionales en la red del silicio. Por otra parte, la capa negativa es generada a través del dopado del silicio con fósforo aumentando el número de electrones disponibles en la red del silicio.³⁷

- *Segunda generación:*

Las celdas de segunda generación son conocidas como celdas solares de película delgada porque están constituidas de capas de pocos micrómetros de espesor. Están compuestas de numerosas capas sucesivas de 1 a $4\text{ }\mu\text{m}$ de grosor, las cuales se depositan en un sustrato económico como el vidrio,

³⁴ Jaime GONZÁLEZ. *Energías Renovables*. Ed. por S. A. Reverté. 2009.

³⁵ Kiran RANABHAT y col. «An introduction to solar cell technology». En: *Journal of Applied Engineering Science* 14.4 (2016), págs. 481-491. DOI: 10.5937/jaes14-10879.

³⁶ Khushboo SHARMA, Vinay SHARMA y S. S. SHARMA. «Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status». En: *Nanoscale Research Letters* 13.1 (2018). DOI: 10.1186/s11671-018-2760-6.

³⁷ RANABHAT y col., ver n. 35.

polímero o metal. En el comercio se encuentran celdas de silicio amorfo, telurio de cadmio (CdTe) y cobre-indio-galio-selenio (CIGS); son distribuidas en centrales fotovoltaicas a escala de servicios públicos o sistemas de energía pequeños.

La capa superior es fabricada con un material captador de fotones con alta energía; la capa inferior, absorbe fotones de menos energía. Este diseño pretende mejorar la eficiencia de conversión. Las celdas de cobre-indio-galio-selenio (CIGS) han alcanzado la mayor eficiencia (21,6%). En segundo lugar, se encuentran las de telururo de cadmio con una eficiencia de 21,4%. Esta tecnología tiene la ventaja de emplear menos material para la producción de las celdas, generando menos costos del proceso; además, se pueden elaborar dispositivos flexibles en comparación a las de primera generación. Sin embargo, posee varios inconvenientes en los materiales con los que se fabrican ya que son altamente tóxicos.³⁸

- *Tercera generación:*

En la búsqueda constante de tener alta eficiencia, bajos costos de producción y mínima toxicidad en los materiales empleados, han surgido las celdas solares de tercera generación. A diferencia de los tipos de celdas ya mencionadas, éstas no tienen en su diseño la unión p-n. Se ha incluido una amplia variedad de compuestos con diferentes brechas energéticas para explotar mejor el espectro solar, entre los que se encuentran: alambres de silicio, colorantes orgánicos, nanomateriales y plásticos convencionales.

Un ejemplo de celdas de tercera generación son las celdas orgánicas, las cuales pueden tener dos estructuras: con doble capa o en heterounión en masa, en donde independientemente del mecanismo, el diseño es el mismo. La ca-

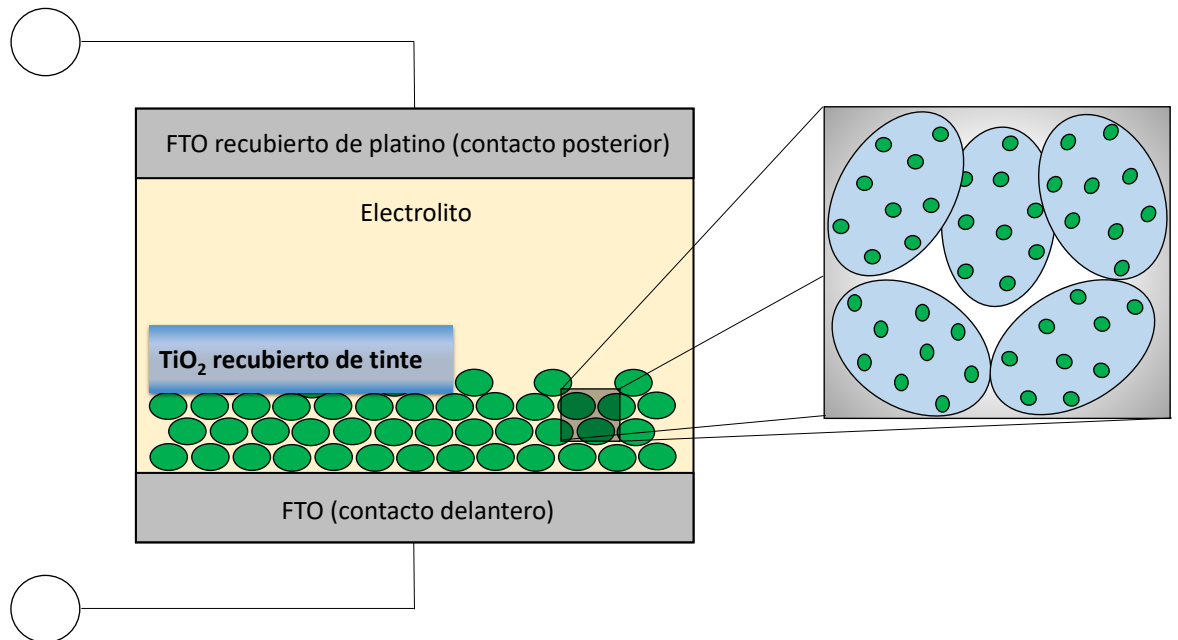
³⁸ RANABHAT y col., ver n. 35.

pa activa está constituida de materiales donantes y aceptores, los cuales se encargan de para la separación de cargas y el transporte. A pesar de que la fabricación es económica, su eficiencia no es óptima (en el rango de 8%-10%).

Las celdas Grätzel (DSSC), llamadas así en honor a su creador, son sensibilizadas por colorantes. En escala de laboratorio, las DSSC tienen algunas ventajas respecto a otras células fotovoltaicas, por ejemplo: bajo costo, fácil proceso de producción, amigables con el medio ambiente y poseen alta flexibilidad. Comercialmente, no son una opción viable debido a su baja eficiencia en algunas aplicaciones y la poca vida útil de los electrolitos usados. Las celdas DSSC están compuestas principalmente de un óxido semiconductor, un electrolito redox, un contraelectrodo y un sensibilizador colorante. Factores como el grosor del fotoelectrodo, la morfología de la superficie y la naturaleza del colorante, influyen en el rendimiento del dispositivo. Este tipo de celdas han alcanzado una eficiencia del 12%. En la Fig. 7, se muestra el esquema de la estructura de una celda solar DSSC.³⁹

³⁹ RANABHAT y col., ver n. 35.

Figura 7. Esquema de la estructura de una celda solar sensibilizada por colorante.



Fuente: Adaptado de: RANABHAT, Kiran, *et. al.*. An Introduction to Solar Cell Technology. En: *Journal of Applied Engineering Science*. 2016, vol. 14, nro. 4, pp. 481-491.

2.2. ANTECEDENTES

En 1839, Becquerel elaboró la primera celda fotovoltaica a escala de laboratorio. A partir de entonces, se inició la investigación sobre el uso de dispositivos para aprovechar la energía solar y convertirla en energía eléctrica. Sin embargo, fue hasta el año 1883 que Charles Fritts creó la primera celda de estado sólido usando como semiconductor el selenio, con la que se alcanzó solo 1 % de eficiencia⁶ de conversión de energía (PCE). La primer celda solar práctica de silicio apareció en el año 1954

en los laboratorios Bell con un valor de PCE del 6%.⁴⁰ A finales de la década de los 60, se descubrió la generación de electricidad a partir de colorantes orgánicos depositados en celdas electroquímicas. En 1972, se sintetizó el primer electrodo de Zinc (ZnO) clorofilizado⁴¹, no obstante, la eficiencia de conversión solo fue del 1%.

Con el objetivo de mejorar tanto la porosidad del electrodo como la absorción de fotones, en 1991 se produjeron electrodos de dióxido de titanio (TiO₂) incorporados en celdas DSSC, que alcanzaron 7% de conversión. En 1988, los químicos Brian O'Regan y Michael Grätzel fabricaron la primera celda solar sensibilizada por colorante, la cual estaba conformada por una película de nanopartículas de TiO₂ recubierta con una monocapa de colorante de rutenio capaz de recolectar luz solar. Desde entonces, ha surgido un sin número de estudios dedicados a desarrollar celdas solares que sean eficientes y tengan bajos costos de fabricación.⁴²

Shenghan Wang *et al.* diseñaron cuatro celdas orgánicas con un derivado de clorofila. Los aceptores de electrones empleados fueron dos compuestos orgánicos: Fullerenos C₆₀ y el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C₇₁-butírico (PC₇₀BM). Los compuestos de éster trimetílico de clorina e6 con y sin cobre (Fig. 8) actuaron como donores electrónicos. Las celdas solar de heterounión plana (PHJ) basadas en Cu-Ce₆Me₃ y Ce₆Me₃, lograron una eficiencia de 0.85% y 0.93% respectivamente, mientras que en las celdas de heterounión en masa (BHJ) se alcanzaron valores más altos, 1.53% y 2.05% para Cu-Ce₆Me₃:PC₇₀BM y Ce₆Me₃:PC₇₀BM, respectivamente.⁴³

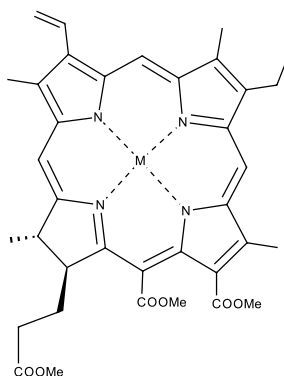
⁴⁰ RANABHAT y col., ver n. 35.

⁴¹ SHARMA, SHARMA y SHARMA, ver n. 36.

⁴² SHARMA, SHARMA y SHARMA, ver n. 36.

⁴³ Shenghan WANG y col. «Chlorophyll-based organic solar cells with improved power conversion

Figura 8. Estructura de Cu-Ce₆Me₃.



Fuente: Adaptado de: WANG, Shenghan, *et. al.*. Chlorophyll-Based Organic Solar Cells with Improved Power Conversion Efficiency. En: *Journal of Energy Chemistry*. 2019, vol. 38, pp. 88-93.

Chang & Lo, emplearon la clorofila extraída de las hojas de granada para crear una DSSC. Esta celda orgánica estaba compuesta por una capa de vidrio conductor de óxido de indio y estaño (ITO), la cual tenía depositada en su superficie nanopartículas de TiO₂. Las moléculas de colorante natural fueron adsorbidas sobre las nanopartículas de TiO₂. El contraelectrodo lo conformaba una lámina de vidrio FTO recubierta con una película delgada de plata y el electrolito era I₃⁻. La eficiencia de conversión de energía registrada para esta celda fue de 0.597%. En este estudio también se realizó otra celda solar con los mismos componentes estructurales en donde se usó como colorante natural una mezcla de clorofila y antocianina, teniendo como resultado la ampliación del rango de absorción y un aumento del PCE a 0.722%.⁴⁴

efficiency». En: *Journal of Energy Chemistry* 38 (2019), págs. 88-93. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.12.018.

⁴⁴ Ho CHANG y Yu-Jen LO. «Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells». En: *Solar Energy* 84.10 (2010), págs. 1833-1837. DOI: 10.1016/

Taya, *et al.*, emplearon extractos de perejil, rúcula, algas verdes y espinaca oleracea como colorantes en DSSC con semiconductores de TiO₂ y ZnO. Las hojas frescas se lavaron y secaron a 60 °C, la extracción de los colorantes se realizó mediante la inmersión del material en etanol durante 24 horas en un lugar sin presencia de luz. Por otro lado, se dejaron secar hojas a temperatura ambiente por una semana para triturarlas y realizar el mismo proceso de extracción. La determinación de los parámetros fotovoltaicos dio como resultado que el extracto de espinaca obtenido después del secado permite alcanzar la eficiencia más alta, 0,29%. Además, se encontró que el valor del voltaje en circuito abierto (Voc) es comparable a los generados por los complejos de rutenio, los cuales han brindado las mejores eficiencias en las celdas DSSC.⁴⁵

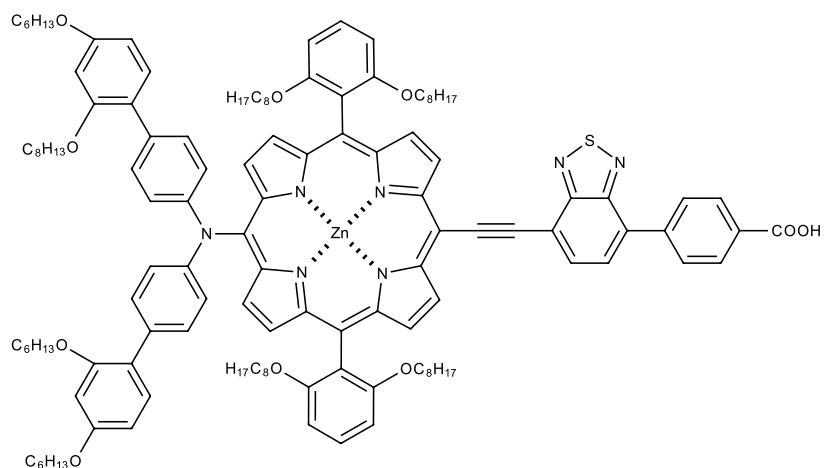
Simon Mathew *et al.*, crearon un sensibilizador de porfirina pancromático (SM315) que capta luz en la región verde y roja del espectro (Fig. 9). El colorante está conformado por el núcleo porfirínico sustituido por tres compuestos: bis(2',4'-bis(hexolixi)-[1,1'-bifenil]-4-il)amina, ácido 4-etinilbenzoico y benzotiadiazol proquinoidal. Estos sustituyentes permitieron que se mejorara la captación de luz verde de este colorante y, en consecuencia, se obtuvo un valor alto de PCE (~13%), se considera el mayor para un compuesto que no usó co-sensibilizador.⁴⁶

j.solener.2010.07.009.

⁴⁵ Sofyan TAYA. «Dye-Sensitized Solar Cells Using Fresh and Dried Natural Dyes». En: *International Journal of Materials Science and Applications* 2.2 (2013), pág. 37. DOI: 10.11648/j.ijmsa.20130202.11.

⁴⁶ Simon MATHEW y col. «Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers». En: *Nature Chemistry* 6.3 (2014), págs. 242-247. DOI: 10.1038/nchem.1861.

Figura 9. Estructura de SM315.



Fuente: Adaptado de: MATHEW, Simon, *et. al.*. Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved Through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizer. En: *Nature Chemistry*. 2014, vol. 6, pp. 242-247.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

■ Equipos

- **RMN:** Equipo Bruker Avance 400 MHz ^1H RMN y 100 MHz ^{13}C RMN con patrón interno el tetrametilsilano TMS y como disolvente se empleó cloroformo deuterado CDCl_3 de Merck. Se reporta la multiplicidad de las señales: singlete (s), doblete (d), triplete (t), doblete de dobletes (dd) y multipletes(m); la constante de acoplamiento (J) y los desplazamientos químicos (δ), se expresan en Hz y ppm, respectivamente.
- **Masas MALDI:** Espectrómetro de masas MALDI TOF-TOF Bruker Ultrafretreme - Bruker Daltonics, Billerica, MA, equipado con un láser *Smart Beam* de Nd:YAG ($\lambda = 355$ nm) con frecuencia de 1 kHz y salida máxima de energía de $85 \mu\text{J}$ aproximadamente por disparo y un pulso de duración de 6 ns con ancho de spot 10-100 μm de acuerdo con las especificaciones del fabricante. Los espectros de masas fueron tomados en un rango de m/z de 200 a 1100 en modo reflectrón positivo usando voltaje de aceleración de 25 kV con PIE (*pulsed ion extraction*) de 100 ns. Las soluciones que se analizaron por MALDI se prepararon con una concentración de 50 mM en metanol, acetato de etilo o THF, se tomó una alícuota de $1 \mu\text{L}$ y se depositó sobre el portamuestras MALDI.
- **Infrarrojo:** Espectrofotómetro Bruker tensor 27 con celda Bruker platinum ATR. Los espectros obtenidos se registraron en la escala de número de onda cm^{-1} .
- **UV-Vis:** Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 10S UV-Vis de doble haz, lámpara flash de Xenón, detector de fotodiodos duales de si-

licio, celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. Los compuestos fueron solubilizados en metanol y THF.

- **Cromatografía HPLC (equipo analítico):** Equipo Agilent serie 1100 con columna (Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18) 150x4,6 mm, 5,0 μm y detector de arreglo de fotodiodos (DAD).

■ **Reactivos y materiales**

Los reactivos y solventes empleados durante la ejecución del proyecto son de la marca Merck, J.T. Baker, Sigma-Aldrich y Panreac. La cromatografía de capa fina (CCF) se empleó para llevar a cabo el control de las reacciones, y para esto, se usaron placas cromatográficas de sílica gel Sorbetch con tamaño de partícula de 200 μm .

3.1. Extracción de la feofitina *a*

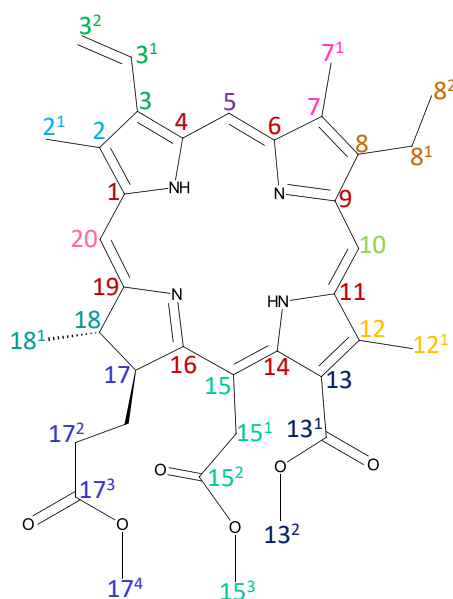
Las hojas de espinaca se adquirieron en una plaza de mercado local. Se lavaron con abundante agua, se introdujeron en el deshidratador por 8 horas y se trituraron. Posteriormente, se pesó por fracciones y se agregó al Soxhlet en donde se empleó diclorometano como disolvente orgánico. El calentamiento a reflujo se dejó por 6 horas y el extracto crudo obtenido se concentró por rotaevaporación.

3.2. Síntesis y purificación del trimetiléster de clorina *e6*

Para la preparación del trimetiléster de clorina *e6* se disolvió la feofitina *a* en metanol, se agregó la solución resultante a un balón Schlenk y se puso a enfriar en un baño de hielo por 20 minutos. Luego, se selló la boca del balón con un septum, se purgó el sistema con argón y se adicionó una fracción de sodio metálico, el cual se disolvió en la solución con agitación magnética constante. Una vez disuelto el sodio, se dejó reaccionar por media hora a temperatura ambiente. Posteriormente, se llevó

a cabo una extracción líquido-líquido usando diclorometano y una solución saturada de cloruro de sodio. La purificación del trimetiléster de clorina e6 se llevó a cabo usando cromatografía en columna por gravedad y se empleó como fase móvil una mezcla de hexano:diclorometano en proporción 60%:40%, respectivamente.⁴⁷

Figura 10. Estructura del trimetiléster de clorina e6.



Trimetiléster de clorina e6: **HPLC** tR= 13,35 min (Columna Zorbax XDB-C18 150 x 4,6 mm, 5,0 μ m, fase móvil: 65 % acetonitrilo (0,1 % TFA) y 35 % agua (0,1 % TFA), flujo de 1 mL/min, 25 °C, detector UV a 280, 320, 410 y 660 nm). **¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ (ppm), J (Hz))=** 9,72 (s,1H, 10-H); 9,58 (s, 1H, 5-H); 8,79 (s,1H, 20-H); 8,05 (dd, 1H, J= 11,5 Hz, 17,8 Hz, 3(1)-H); 6,35 (dd, 1H, J= 17,8 Hz, 3(2a)-H); 6,15 (dd, 1H, J= 11,5 Hz, 3(2b)-H); 5,38 (d, 1H, J= 18,8 Hz, 15(1a)-H); 5,26 (d, 1H,

⁴⁷ Jodie HARGUS y col. «Mono-(L)-aspartylchlorin-e6». En: *Photochemistry and Photobiology* 83 (2007), págs. 1006-1015.

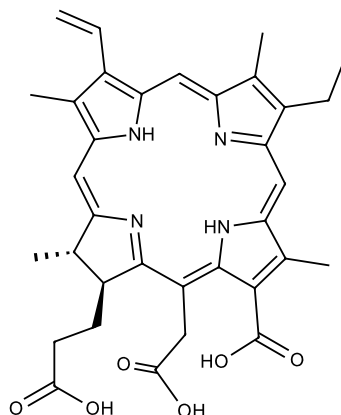
$J = 18,8$ Hz, 15(1b)-H); 4,47 (m, 1H, 18-H); 4,43 (m, 1H, 17-H); 4,27 (s, 3H, 13-H); 3,79 (s, 5H, 8(1)-H y 15(3)-H); 3,65 (s, 3H, 17(4)-H); 3,59 (s, 3H, 12(1)-H); 3,47 (s, 3H, 2(1)-H); 3,30 (s, 3H, 7(1)-H); 2,58 (m, 1H, 17(1a)-H); 2,22 (m, 2H, 17(1b)-H y 17(2a)-H); 1,75 (m, 7H, 17(2b)-H, 18(1)-H y 8(2)-H); -1,42 (m, 2H, NH). **^{13}C RMN (CDCl₃, 100 MHz, δ (ppm))=** 173,56 (17(3)-C); 172,97 (15(2)-C); 169,33 (13(1)-C); 144,80 (6-C); 139,65 (1-C); 135,71 (4-C); 135,37 (3-C); 130,65 (2-C); 129,48 (13-C); 129,31 (3(1)-C); 123,42 (11-C); 121,88 (13(2)-C); 102,10 (10-C); 98,57 (5-C); 93,85 (20-C); 53,00 (17-C y 3(2)-C); 52,09 (15(3)-C); 51,62 (17(4)-C); 49,41 (18-C); 38,64 (15(1)-C); 31,05 (17(1)-C); 29,49 (17(2)-C); 22,90 (18(1)-C); 19,64 (8(1)-C); 17,60 (8(2)-C); 12,39 (2(1)-C); 12,10 (12(1)-C); 11,27 (7(1)-C). **MS (MALDI, m/z)=** 638,3 (C₃₇H₄₂N₄O₆). **FTIR (ATR, ν (cm⁻¹)=** 3297 (ν N-H); 2951 y 2865 (ν C-H); 1718 (ν C=O); 1595 (ν C-C); 1235, 1160 (δ C-O). **UV-Vis (MeOH, λ_{max} (nm))=** 404 y 665.

3.3. Conversión de los grupos ésteres a ácidos carboxílicos (obtención de la clorina e6)

Se pesaron 52 mg de trimetiléster de clorina e6 y se disolvieron en 3,53 mL acetona. La mezcla resultante se agregó a un balón y el sistema se selló con un septum y se puso bajo atmosfera de argón. Se agregaron 3,53 mL de solución acuosa de KOH al 15%. La mezcla se calentó a 40 °C y se mantuvo bajo agitación constante, con circulación de argón y exclusión de luz por 40 minutos. Luego, se dejó a reflujo por 2 horas y media. Pasado este tiempo, se enfrió hasta llegar a temperatura ambiente. La mezcla se disolvió en 31,83 mL de agua y se adicionó gota a gota una solución de HCl 2 M hasta tener un pH cercano a 2. Se guardó en la nevera durante toda la noche para favorecer la cristalización y, para la recuperación de los cristales, se realizaron tres ciclos de lavados con agua y centrifugación. El agua de lavado se desechó y se recuperó el sólido, el cual se dejó secar al aire libre. Finalmente, se

obtuvo un polvo verde oscuro que corresponde al producto deseado.⁴⁸

Figura 11. Estructura de la clorina e6.



MS (MALDI, m/z)= 596,26 (C₃₄H₃₆N₄O₆). **UV-Vis** (metanol, λ_{max} (nm))= 400 y 661.

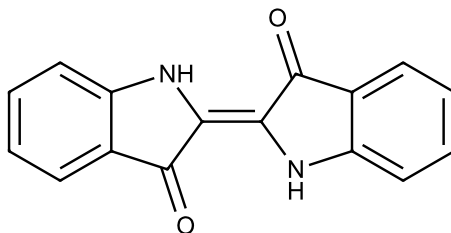
3.4. Funcionalización de la clorina e6

3.4.1. Síntesis del índigo: reacción de Baeyer/Drewsen En un Erlenmeyer, se adicionó o-nitrobenzaldehído, acetona y NaOH en igual cantidad molar. Se dejó reaccionar bajo agitación constante hasta que se observó una coloración azul brillante. El producto resultante se recuperó por medio de filtración por gravedad empleando papel filtro franja negra y se dejó secar por completo.⁴⁹

⁴⁸ Daniela BAUER y col. «Functionalization of chlorin e6 trimethylester towards potential amphiphilic photosensitizers for photodynamic therapy». En: *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 23.03 (2019), págs. 243-250. DOI: 10.1142/s1088424618501183.

⁴⁹ Francisco SÁNCHEZ, Martha BERROS y Reina GÓMEZ. «On the Mechanism of the Baeyer-Drewsen Synthesis of Indigo». En: *American Journal of Chemistry* 6.1 (2016), págs. 18-22.

Figura 12. Estructura del índigo.

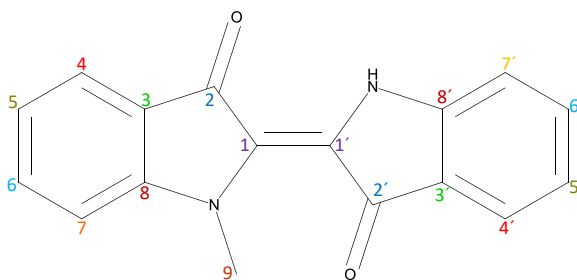


MS (LDI, m/z)= 262,07 ($C_{16}H_{10}N_2O_2$). **FTIR (ATR, ν (cm^{-1}))**= 3268 (ν N-H); 1627 (ν C=O); 1477,1317,879 (ν C-H); 1392 (δ N-H y C-H); 755 (γ C-H). **UV-Vis** (THF, λ_{max} (nm))= 289 y 603.

3.4.2. Preparación del índigo metilado En un recipiente, se agregaron 81,6 mg de índigo, 0,07 g de terc-butóxido de potasio y como solvente se usaron 14,3 mL de DMF. El sistema se cerró con un septum y se purgó con argón. Luego, se adicionaron 77,4 μ L de yodometano disuelto en 2 mL de DMF a través del septum con ayuda de una jeringa. La mezcla resultante se calentó a 50 °C y se mantuvo con agitación constante durante 30 minutos. Después, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se hizo una extracción del producto con diclorometano y agua. A la fase orgánica recuperada se le agregó sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua que estuviera presente y se filtró por gravedad. En la solución resultante se tenían dos productos que corresponden al índigo monosustituido, de color azul, y disustituido, de color verde, por lo que fue necesario realizar el proceso de purificación del producto deseado, que en este caso es el monosustituido. Para ello, se empleó cromatografía flash usando como fase móvil una mezcla de diclorometano:hexano en relación 80 %:20 %, respectivamente.⁵⁰

⁵⁰ Daniela PINHEIRO y col. «Deep in blue with green chemistry: influence of solvent and chain length on the behaviour of N- and N,N-alkyl indigo derivatives». En: *Chemical Science* 12.1 (2021), págs. 303-313. DOI: 10.1039/d0sc04958a.

Figura 13. Estructura del índigo metilado.

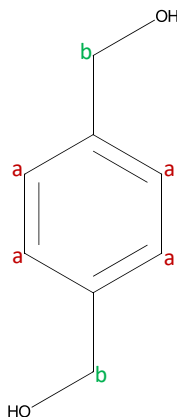


Índigo metilado: $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ (ppm), J = Hz) 10,5 (s, 1H, N-H); 7,73 (d, 1H, J = 7,5 Hz, 4-H); 7,68 (d, 1H, J = 7,5 Hz, 4'-H); 7,56 (m, 1H, 6-H); 7,47 (m, 1H, 6'-H); 7,07 (d, 1H, J = 8,0 Hz, 7-H); 7,02 (m, 1H, 5-H); 7,00 (d, 1H, J = 8,0 Hz, 7'-H); 6,95 (m, 1H, 5'-H); 3,88 (s, 3H, 9-H). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ (ppm))= 189,82 (2-C); 186,9 (2'-C); 153,68 (8-C); 151,37 (8'-C); 135,96 (6-C); 135,84 (6'-C); 125,11 (1'-C); 124,68 (4'-C); 124,15 (1-C); 123,99 (4-C); 120,63 (5-C y 5'-C); 120,34 (3-C y 3'-C); 111,83 (7'-C); 110,46 (7-C); 35,28 (9-C). **MS (MALDI, m/z)**= 276,2 ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$). **FTIR (ATR, ν (cm^{-1}))**= 3250 y 3300 (ν N-H); 1627 (ν C=O); 1477, 1317, 879 (ν C-H); 1392 (δ N-H y C-H); 755 (γ C-H). **UV-Vis** (THF, λ_{max} (nm))= 295 y 620.

3.4.3. Síntesis del 1,4-bencenodimetanol En un Erlenmeyer, se agregó 1 g de tereftalaldehído y se disolvió en isopropanol. Se adicionó un exceso de borohidruro de sodio (respecto al aldehído(1,64 g)). Se mantuvo con agitación constante y se hizo control por capa fina hasta observar conversión total del precursor. Una vez

finalizada la reacción, se adicionó una solución de HCl al 10 % hasta neutralizar. Se filtró por gravedad, se hicieron varios lavados con isopropanol y el filtrado se dejó recristalizar.

Figura 14. Estructura del 1,4-bencenodimetanol.



1,4-bencenodimetanol: $^1\text{H RMN (CDCl}_3, 400 \text{ MHz, } \delta \text{ (ppm))} = 7,38 \text{ (s, 4H, Ha)}; 4,71 \text{ (s, 4H, Hb)}$.

3.4.4. Halogenación del 1,4-bencenodimetanol con yodoformo Para llevar a cabo la halogenación del 1,4-bencenodimetanol, se agregaron 5 mL de DMF en un vial y se puso sobre un baño de hielo hasta que el solvente estuviera completamente frío. Se adicionó el yodoformo y el diol en una relación 3:1, respectivamente. Se tapó el vial con un septum, se puso a circular argón por el sistema y se sometió a irradiación con luz LED de longitud de onda de 350 nm por una hora, bajo agitación constante. Una vez terminada la reacción, se realizó un lavado agregando una solución de carbonato de sodio al 1 % y bisulfito de sodio para eliminar el ácido yohídrico y el yodo remanente que se formaron como subproductos. Posteriormente, se realizó una extracción del producto deseado usando como solvente orgánico el acetato

de etilo y adicionando una solución concentrada de cloruro de sodio.⁵¹

⁵¹ Chunhui DAI, Jagan NARAYANAM y Corey STEPHENSON. «Visible-light-mediated conversion of alcohols to halides». En: *Nature Chemistry* 3.2 (2011), págs. 140-145. DOI: 10.1038/nchem.949.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RESULTADOS DE LA EXTRACCIÓN

En este trabajo de investigación, se reporta la síntesis y caracterización de dos compuestos orgánicos; el primero, un derivado de clorofila obtenido a partir de las hojas de espinaca y el segundo, un colorante orgánico.

Las hojas de espinaca (Fig. 15) se sometieron a un proceso de extracción sólido-líquido bajo las condiciones que se describen en la tabla 1.

Figura 15. Hojas de espinaca.



Tabla 1. Condiciones para la extracción de la feofitina *a*.

Peso espinaca deshidratada	32,3349 g
Volumen CH ₂ Cl ₂	500 mL
Temperatura Chiller	14 °C
Tiempo de extracción	6 horas
Peso biomasa final	32,1013 g
Peso extracto	1,0614 g

Después de la extracción Soxhlet, las hojas perdieron su color verde natural y se tornaron de color marrón (Fig. 16) debido a la degradación de las moléculas de clorofilas que aún pueden estar presentes.

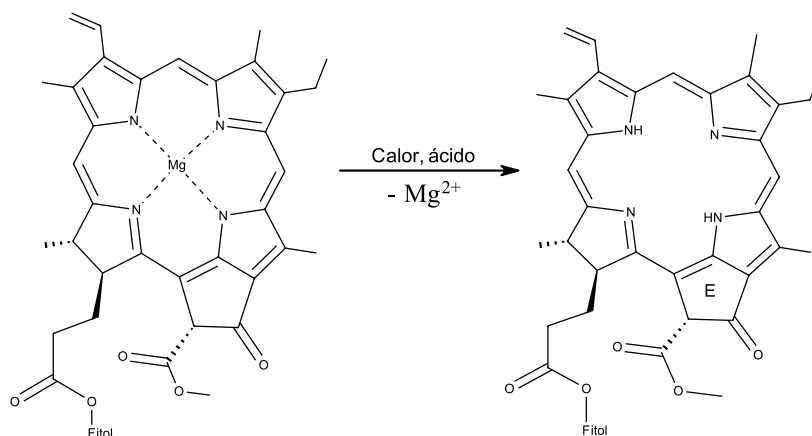
Figura 16. Hojas de espinaca después de la extracción.



De acuerdo a lo reportado en la literatura, el extracto está compuesto por clorofilas, carotenos y xantofilas, por lo que se sembró en sílica, se puso sobre un papel filtro en un embudo Büchner y se realizó un lavado con heptano para eliminar los pigmentos de color amarillo, naranja y rojo, es decir, los carotenoides. Una vez recuperada la fracción verde, se analizó mediante espectrometría de masas y se encontró una señal con una relación masa/carga (m/z) de 870.56 que corresponde a la feofitina *a*. La clorofila es una molécula inestable y se degrada fácilmente cuando es sometida

a procesos oxidativos, condiciones ácidas y altas temperaturas. Una de las modificaciones estructurales que ocurre comúnmente es el cambio del átomo central de magnesio del tetrapirrol por dos átomos de hidrógeno. Esta reacción se produce con facilidad en ambientes ácidos o bajo tratamientos térmicos suaves. Cabe resaltar que la sílica usada en la primera parte de la purificación (mencionada anteriormente), posee carácter ácido, por lo que, junto con el calentamiento del solvente durante la extracción, provocaron la conversión de las clorofilas en feofitinas (Fig. 17).

Figura 17. Esquema de conversión de la clorofila *a* en feofitina *a*.



4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA FEOFITINA *a*

El espectro de masas de la feofitina *a* se tomó con el objeto de corroborar que se trataba de este compuesto, el cual es el producto de partida en la síntesis del trimetiléster de clorina *e6*. Se usó la técnica de ionización/desorción con láser asistida por matriz (MALDI) en modo positivo y se empleó como matriz DCTB. Como se muestra en el espectro (Fig. 18), el pico de mayor abundancia se evidencia en una relación masa/carga (m/z) de 870,56; este valor es consistente con la masa monoisotópica de la fórmula condensada de la feofitina *a* y el patrón isotópico calculado obtenido del simulador mMass (Fig. 19), concuerda con el patrón isotópico experimental.

Figura 18. Espectro de masas de la feofitina a.

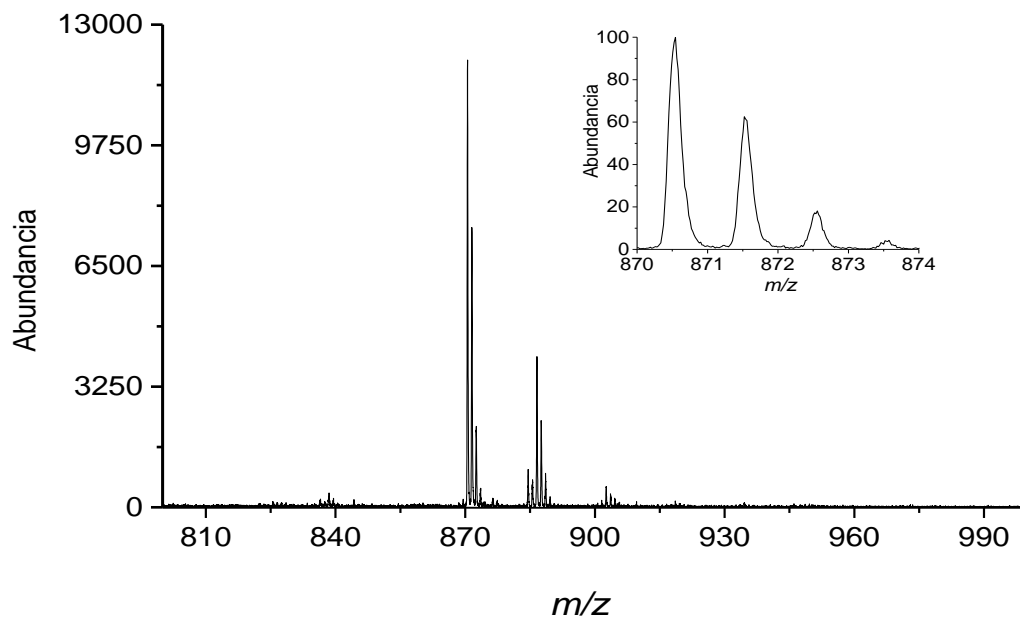
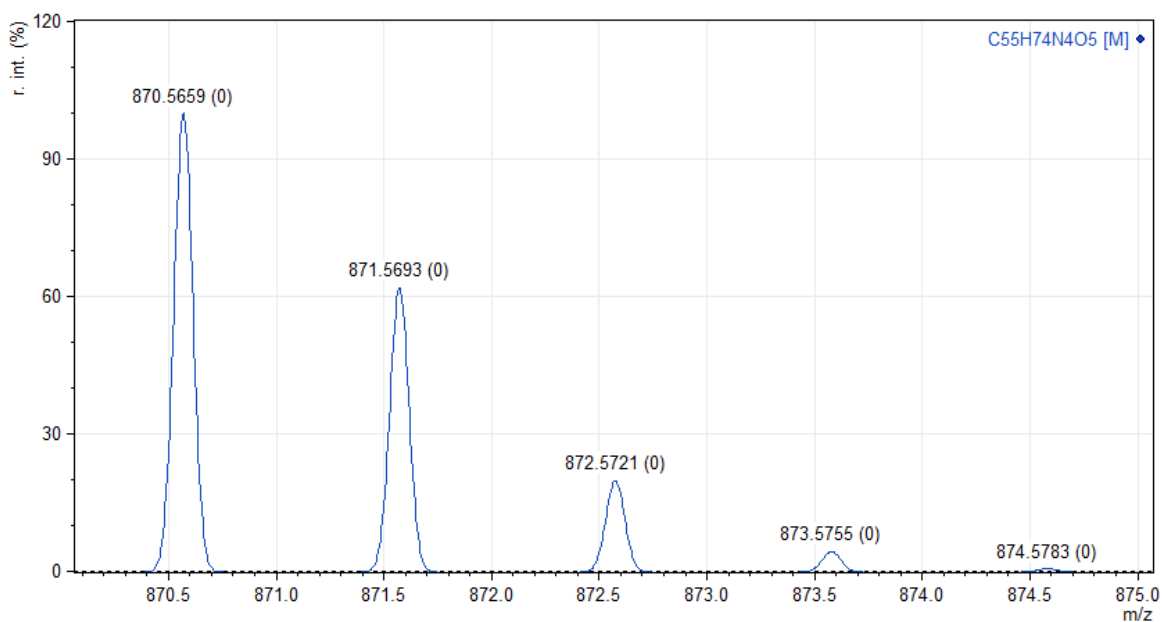


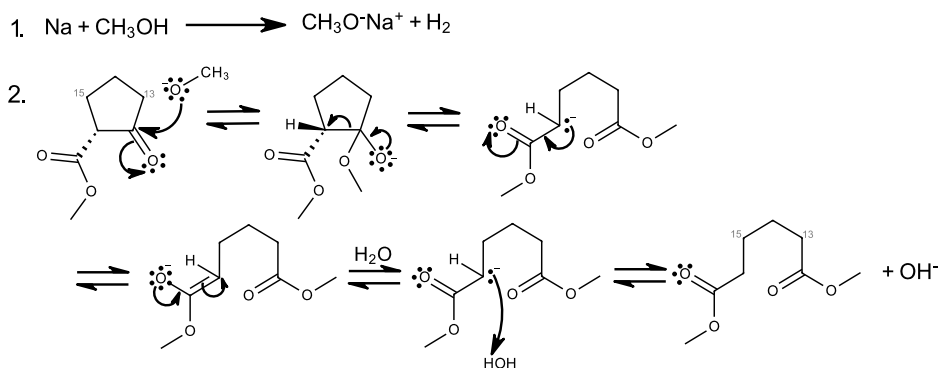
Figura 19. Patrón isotópico calculado de la feofitina a.



4.3. CARACTERIZACIÓN DEL TRIMETILÉSTER DE CLORINA e6

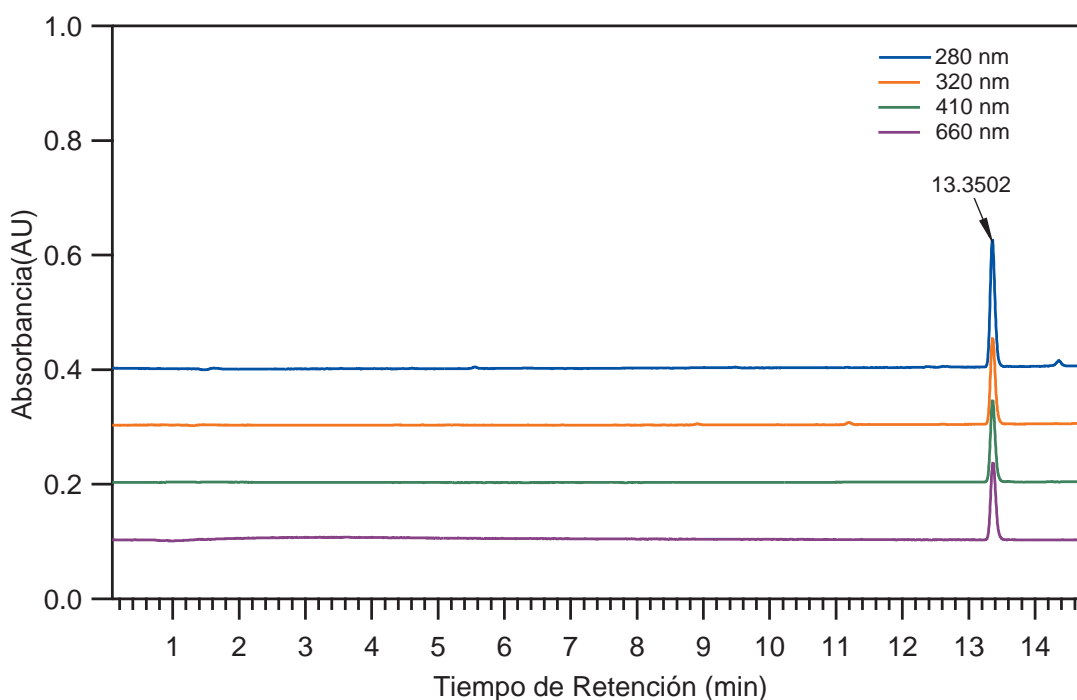
Con el fin de obtener una molécula mucho más estable con la que se pudiera trabajar más fácilmente, se realizó una reacción en donde se usó como reactivo de partida la feofitina *a* y se adicionó metanol y sodio metálico. Como producto, se obtuvo el trimetiléster de clorina *e6*, el cual se formó tras el rompimiento del anillo E y la formación de un metil éster en el carbono 13. El posible mecanismo propuesto, que se muestra en la Fig. 20, consta de dos pasos: en el primero, ocurre una reacción de deprotonación en el metanol por acción del sodio metálico en la que se tiene como producto el metóxido de sodio. En el segundo paso, ocurre una sustitución nucleofílica, en donde el ion metóxido hace un ataque nucleofílico sobre el carbono de la posición 13¹. Una vez formado el intermediario, ocurre el rompimiento del enlace carbono-carbono del anillo de ciclopentanona formando un carbanión en el carbono 15¹ y quedando la especie ceto. Posteriormente, tiene lugar la tautomería ceto-enol, formándose la especie enol tras el desplazamiento de los electrones de uno de los enlaces que hace parte del doble enlace del grupo carbonilo hacia el oxígeno y creándose un doble enlace entre los carbonos 15¹ y 15² de la molécula. Debido a que predomina la forma ceto por su estabilidad, vuelve a ocurrir la reorganización de electrones para su formación nuevamente. Esta especie reacciona con un protón presente en el medio finalizando así la reacción.

Figura 20. Mecanismo de síntesis del trimetiléster de clorina *e6*.



El extracto de espinaca contiene carotenos, clorofilas y xantofilas, los cuales son los principales responsables del color en las hojas. Estos pigmentos tienen máximos de absorción característicos a distintas longitudes de onda. Como se describió en la metodología, el trimetiléster de clorina *e6* se sintetizó y se purificó mediante cromatografía de columna. Con el fin de comprobar que dicho proceso de purificación fue óptimo, se realizó el análisis por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) usando una columna de fase reversa (C18). Como resultado, se obtuvieron los cromatogramas que se muestran en la Fig. 21, en donde el perfil cromatográfico en cada longitud de onda muestra un solo pico en el mismo tiempo de retención ($t_R=13,35$ min). Lo anterior permite concluir que el compuesto de interés se encuentra limpio. El pico observado se recogió y se tomó su espectro de masas.

Figura 21. HPLC del trimetiléster de clorina *e6*.



Para confirmar la síntesis del compuesto deseado, se tomó el espectro de masas MALDI en modo positivo. En la Fig. 22, se observa el patrón isotópico experimental

donde el pico de mayor abundancia posee un valor de m/z de 638,3; dicho valor coincide con la masa monoisotópica del compuesto de interés. La similitud entre los patrones isotópicos experimental y calculado (Fig. 23) permite comprobar que el producto de síntesis fue el trimetiléster de clorina e6.

Figura 22. Espectro de masas del trimetiléster de clorina e6.

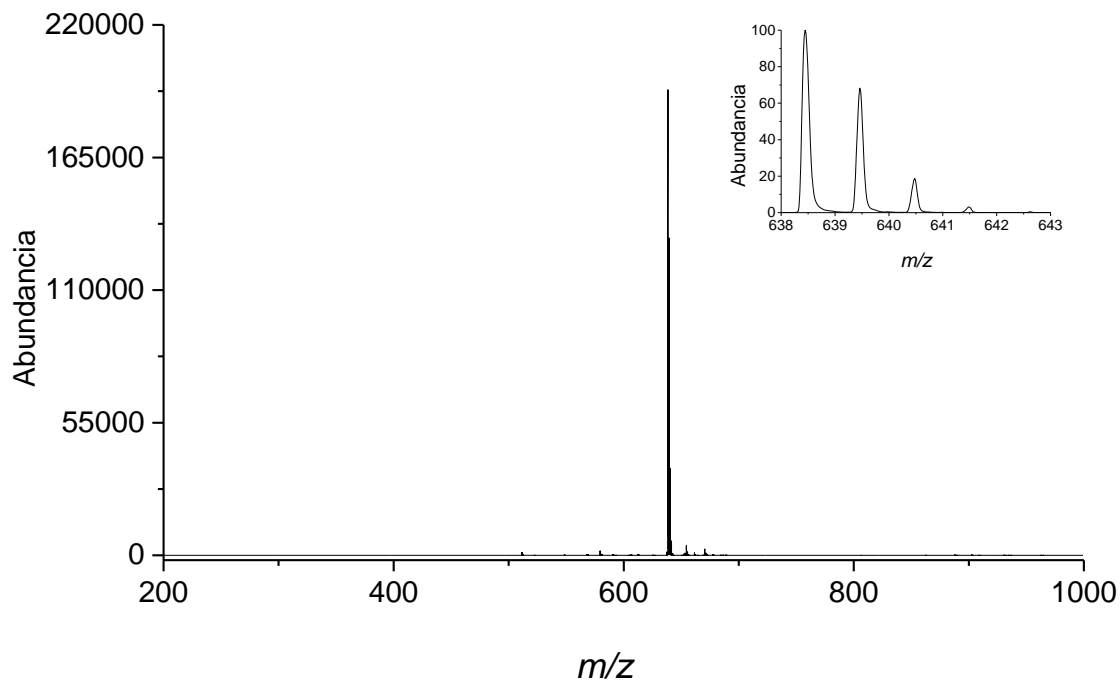
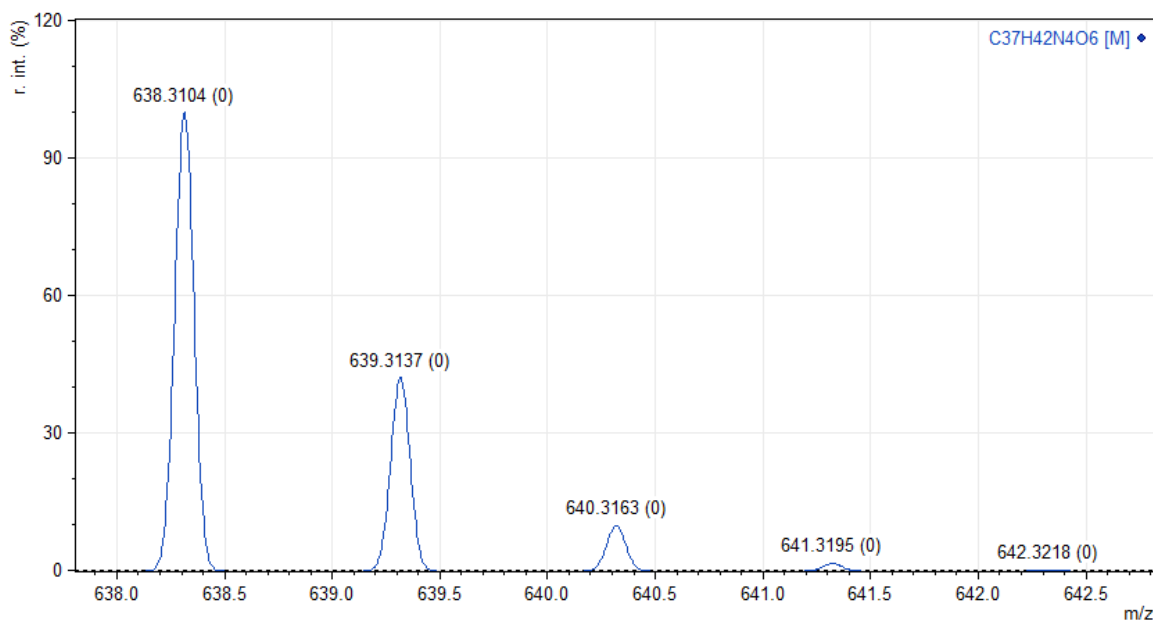
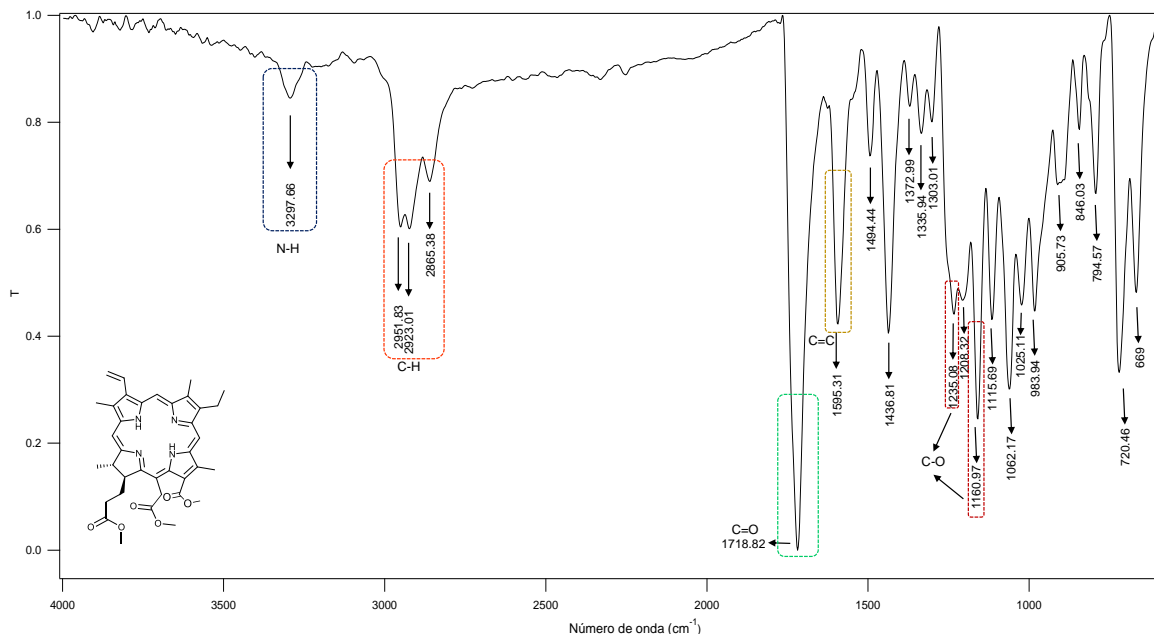


Figura 23. Patrón isotópico calculado del trimetiléster de clorina e6.



La espectroscopía infrarroja permite verificar la presencia de los grupos funcionales representativos de las moléculas que se estén analizando. Cada grupo funcional presenta una señal determinada en el espectro infrarrojo, por lo que es útil emplear esta técnica analítica cuando se requiere confirmar la presencia de algunos de estos que son característicos del compuesto en estudio. El análisis del trimetiléster de clorina e6 mediante esta técnica permitió obtener el espectro mostrado en la Fig. 24, en el cual se observa una banda de baja intensidad a 3297 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace N-H. Las bandas de intensidad media en la región entre 2951 cm^{-1} y 2865 cm^{-1} se asignaron a los modos de estiramiento de los enlaces C-H. La vibración de tensión del enlace C=O de los grupos funcionales éster presentes en la molécula se evidenció a 1718 cm^{-1} . La banda que aparece a 1595 cm^{-1} se relacionó con el modo de estiramiento de los enlaces C=C de la estructura del macrociclo de la clorina. Las vibraciones de estiramiento del enlace simple C-O de los grupos metil éster se observaron en las dos bandas de intensidad media a 1235 cm^{-1} y 1160 cm^{-1} .

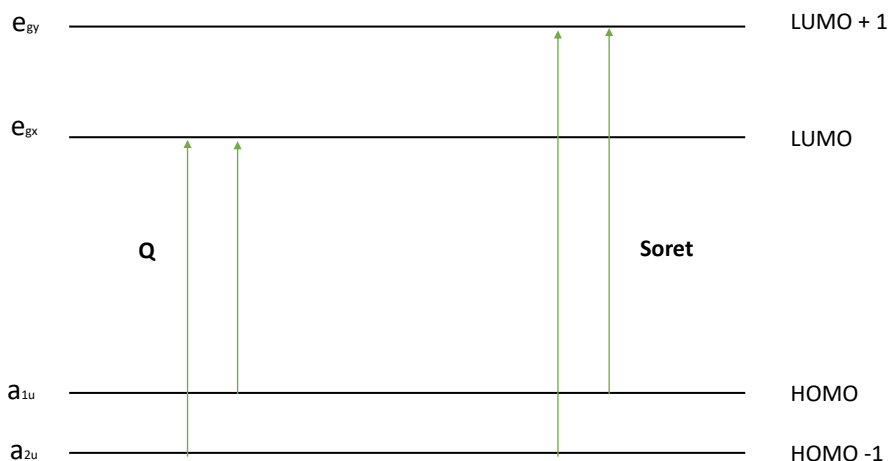
Figura 24. Infrarrojo del trimetiléster de clorina e6.



Las porfirinas son anillos macrocíclicos compuestos por cuatro moléculas de pirrol. Cuentan con 22 electrones π , pero solo 18 electrones están deslocalizados según la regla de Hückel ($4n+2$, n = número entero). Son consideradas cromóforos aromáticos, por lo que absorben radiación UV-visible. El análisis de los espectros de absorción de las porfirinas se puede llevar a cabo aplicando el modelo de *Gouterman*. En este modelo, las bandas Q y Soret se describen en términos de cuatro orbitales; dos orbitales π ocupados más altos con simetrías a_{1u} y a_{2u} (HOMO) y dos orbitales π^* virtuales o vacíos más bajos que constituyen los dos componentes de un orbital e_g (e_{gx} y e_{gy} , LUMO), considerando que la porfirina tiene simetría C_{2v} . La predicción hecha por Gouterman dice que las bandas Q están formadas por las excitaciones de un electrón desde $a_{1u} \rightarrow e_{gx}$ y $a_{2u} \rightarrow e_{gx}$ y que esta combinación es de baja intensidad (menor energía). Para la banda Soret, se presentan las mismas excitaciones, pero hacia el orbital e_{gy} y esta combinación es de alta intensidad (mayor energía). En la Fig. 25, se muestra la representación gráfica de los niveles de energía de los cuatro

orbitales descritos por *Gouterman*.⁵²

Figura 25. Niveles de energía de los orbitales propuestos por *Gouterman*.



Fuente: Adaptado de: GIOVANNETTI, Rita. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. En: *Macro to Nano Spectroscopy*, 2012, pp. 87-108.

La semejanza en las estructuras de las porfirinas y las clorinas permite que se aplique el modelo de *Gouterman* para explicar la absorción UV-Visible que presenta el compuesto sintetizado. El trimetiléster de clorina *e6* es un derivado de la feofitina *a* obtenido al adaptar la metodología reportada por⁵³. Este compuesto también tiene en su estructura el núcleo cíclico (macrociclo) y tiene unas variaciones en los sustituyentes de los carbonos 13, 15 y 17. Dicho núcleo está compuesto por el mismo

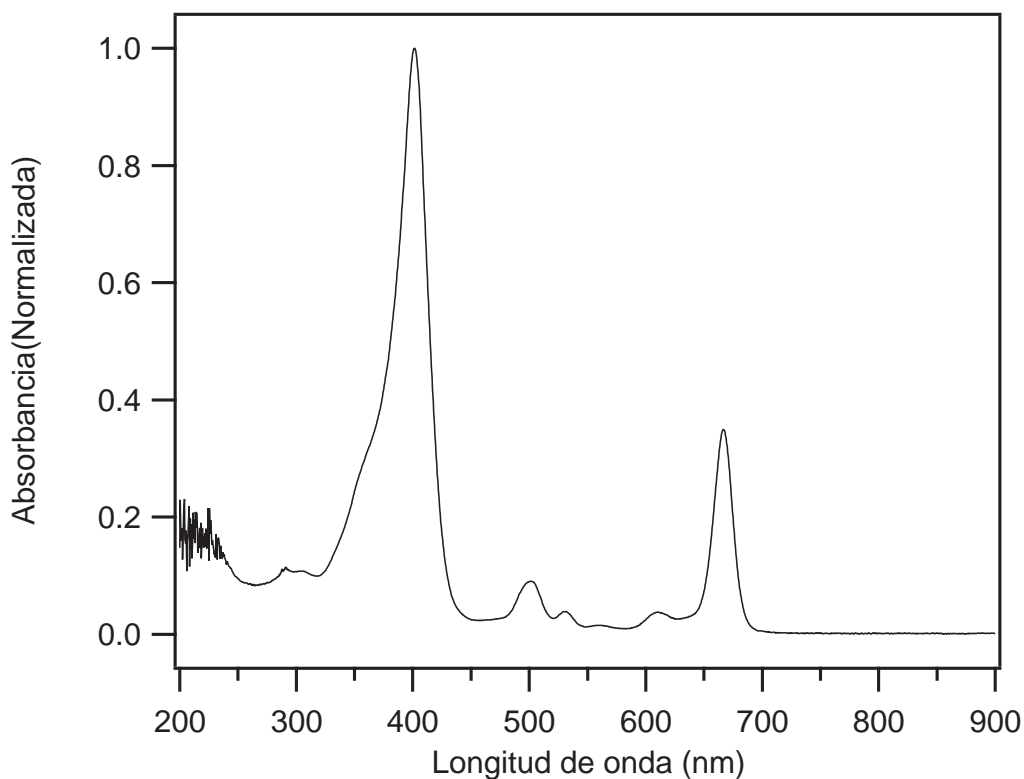
⁵² Rudi ELDIK y Jeremy HARVEY. *Advances in Inorganic Chemistry: Theoretical and Computational Inorganic Chemistry*. 1st. Vol. 62. Elsevier, 2010.

⁵³ HARGUS y col., ver n. 47.

sistema de dobles enlaces conjugados, lo que también le confiere la propiedad de cromóforo. En la absorción ultravioleta visible, se evidencian bandas características para cada derivado porfirínico en la región de 400 a 500 nm (bandas Soret) y en la región de 500 a 700 nm (bandas Q).

El espectro de absorción UV-Visible se tomó en el rango de 200 a 800 nm, y se usó como disolvente metanol (Fig. 26). El compuesto sintetizado registró bandas de absorción en 404 nm, que corresponde a la banda Soret y en 500, 528, 608 y 665 nm, que son las bandas Q.

Figura 26. Ultravioleta visible del trimetiléster de clorina *e6*.



La resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnica analítica más adecuada para elucidar estructuras de compuestos orgánicos. La interpretación de los espectros uni y bidimensionales permite asignar las señales de los protones, los car-

bonos y los acoplamientos entre protones a dos o tres enlaces de distancia (COSY) y entre carbonos e hidrógenos que están unidos directamente (HSQC) o que están a tres enlaces de distancia (HMBC). En la Fig. 27, se muestra el espectro RMN ^1H obtenido para el trimetiléster de clorina *e6*. Los protones de las posiciones meso del anillo tetrapirrólico (10, 5, 20) aparecieron como singletes a campo bajo en 9,72; 9,58 y 8,79 ppm. Los protones del grupo vinilo situado en el carbono 3 se observaron como un doblete de dobletes para el protón 3^1 en 8,05 ppm y dos dobletes de dobletes para los protones 3^{2a} y 3^{2b} en 6,35 y 6,15 ppm, respectivamente. A 5,38 y 5,26 ppm, aparecieron dos dobletes que corresponden a los protones diastereotópicos de la posición 15^1 . Con esta señal mencionada anteriormente, se comprobó la ruptura del anillo E que está presente en las moléculas de feofitina *a*. A 4,47 ppm se evidenció un multiplete como la señal del protón 18 el cual se solapó con el multiplete del protón 17 que apareció en 4,43 ppm. A los protones del grupo metilo de la posición 13^2 se les asignó la señal de singlete a 4,27 ppm. A 3,79 ppm se observó un singlete con integración para cinco protones; se determinó que esta señal corresponde a los protones metílicos de la posición 15^3 y a los protones metilénicos de la posición 8^1 . Las señales que aparecieron como singletes en 3,65; 3,59; 3,47 y 3,30 ppm se asignaron a los protones metílicos 17^4 , 12^1 , 2^1 y 7^1 , respectivamente. En la región de 2,63 a 2,54 ppm se encontró un multiplete que pertenece a uno de los protones diastereotópicos 17^{1a} . Los protones 17^{1b} y 17^{2a} se solaparon dando como señal un multiplete en la región de 2,25 a 2,18 ppm. En la región alifática, apareció un multiplete con integración para siete protones: 17^{2b} , 18^1 y 8^2 . Por último, a campo alto (-1,42 ppm) se encontraron las señales correspondientes a los protones que están unidos a los átomos de nitrógeno dentro anillo porfirinico. En la tabla 2, se resumen las señales mencionadas anteriormente.

Figura 27. Espectro RMN ^1H del trimetiléster de clorina e6.

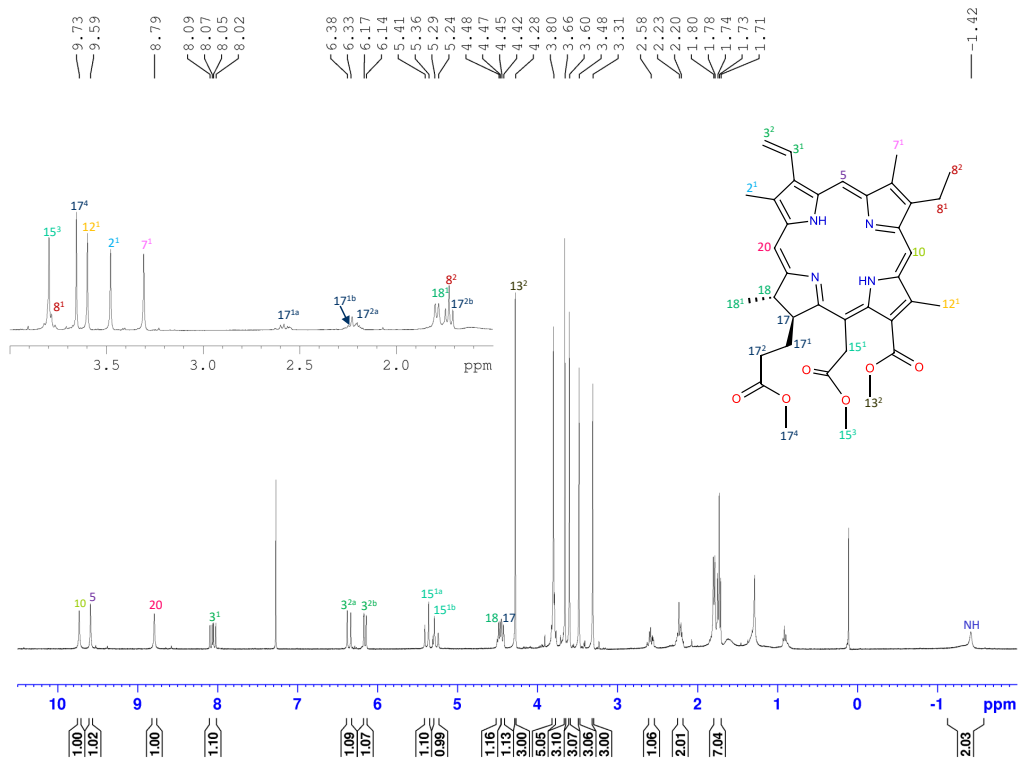


Tabla 2. Desplazamientos químicos δ (ppm), multiplicidad J [Hz] y constantes de acoplamiento de los protones en el espectro de ^1H RMN del trimetiléster de clorina e6.

Protón	Desplazamiento químico, ppm
10	9,72, s
5	9,58, s
20	8,79, s
3 ¹	8,05, dd, $J= 11,5, 17,8$
3 ^{2a}	6,35, dd, $J= 17,8$
3 ^{2b}	6,15, dd, $J=11,5$
15 ^{1a}	5,38, d, $J= 18,8$

Continúa en la siguiente página. . .

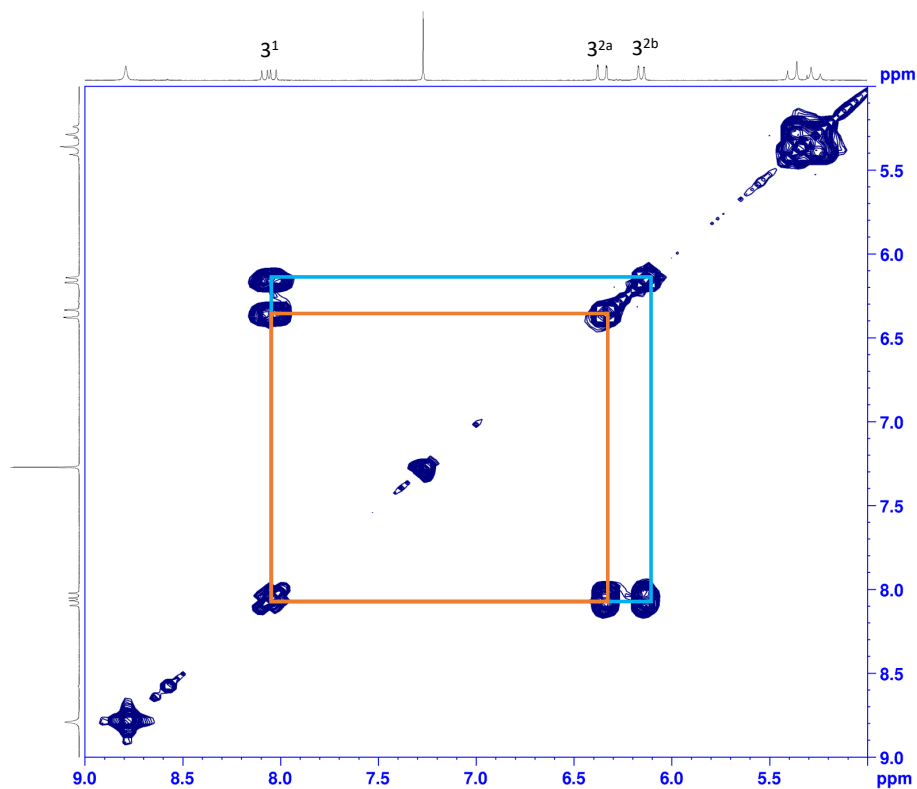
Tabla 2: continuación

Protón	Desplazamiento químico, ppm
15 ^{1b}	5,26, d, $J= 18,8$
18	4,47, m
17	4,43, m
13 ²	4,27, s
8 ¹	3,79, s
15 ³	3,79, s
17 ⁴	3,65, s
12 ¹	3,59, s
2 ¹	3,47, s
7 ¹	3,30, s
17 ^{1a}	2,58, m
17 ^{1b} -17 ^{2a}	2,22, m
17 ^{2b}	1,75, m
18 ¹	1,75, m
8 ²	1,75, m
N-H	-1,4

El espectro bidimensional COSY del trimetiléster de clorina e6, se muestra en la (Fig. 59, Anexo A).

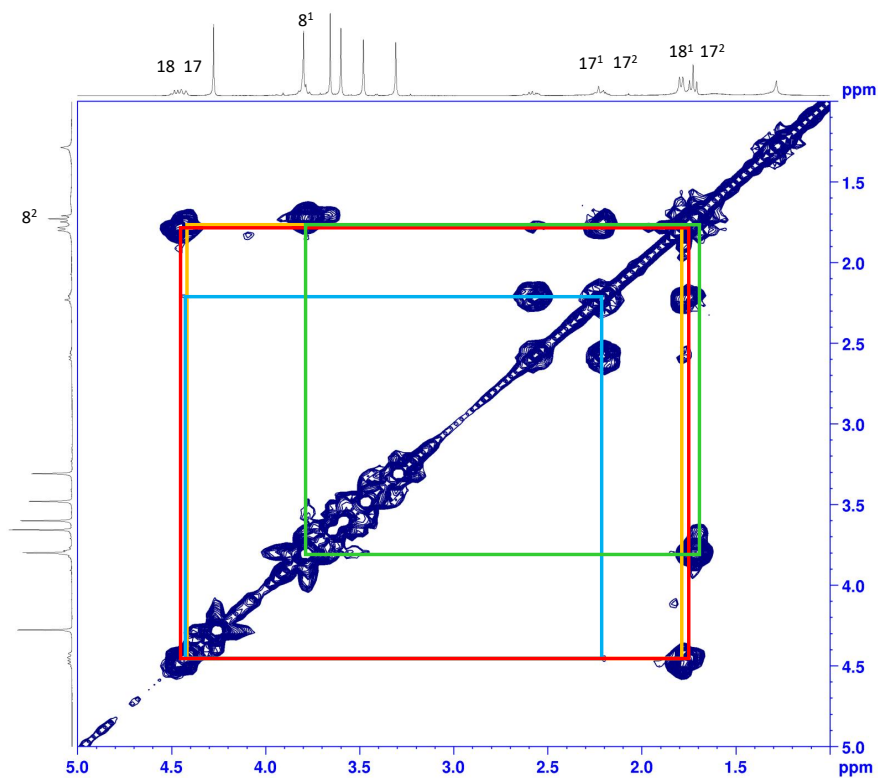
Para observar los acoplamientos entre los protones del grupo vinilo de la posición 3¹, se muestra el espectro COSY ampliado en la región de 9 a 5 ppm (Fig. 28). Se corroboró el acoplamiento entre los protones *trans* y *cis* 3^{2a} y 3^{2b} y entre ellos y el protón 3¹.

Figura 28. Espectro RMN COSY ampliado δ : 9-5 ppm del trimetiléster de clorina e6.



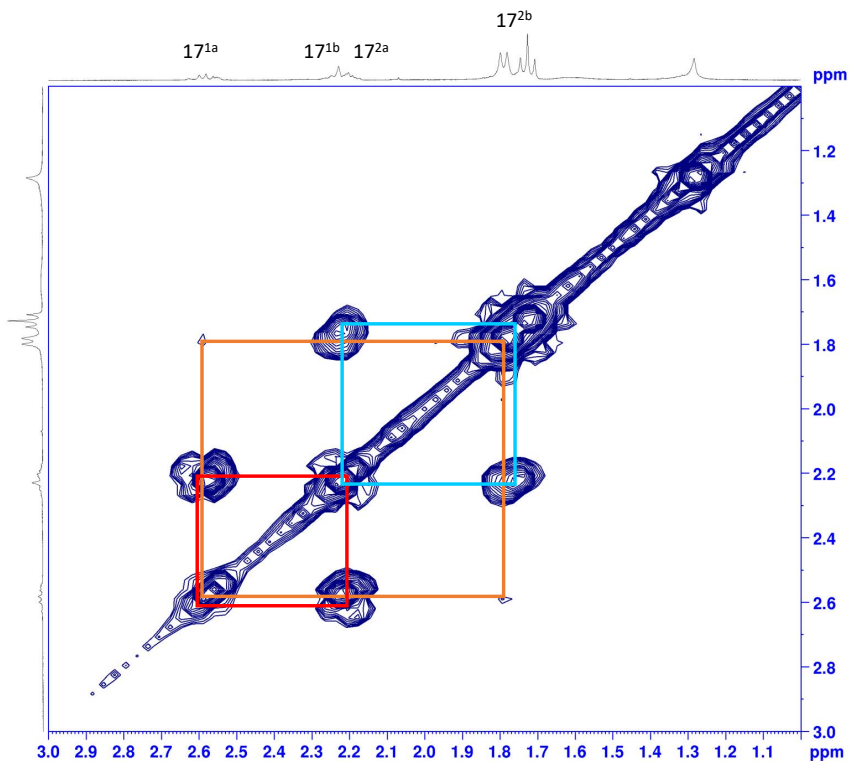
La correlación de los protones 18 y 17 con sus respectivos vecinos se muestra en la Fig. 29. El protón 18 acopló con los protones metílicos 18^1 , mientras que, el protón metínico 17 mostró acoplamiento con los protones no equivalentes 17^{1a} y 17^{1b} . Por otro lado, se observó el acoplamiento de los protones metílicos 8^2 con los protones metilénicos 8^1 .

Figura 29. Espectro RMN COSY ampliado δ : 5-1 ppm del trimetiléster de clorina e6.



En la región de campo alto (3 a 1,5 ppm), se analizó el acoplamiento de los protones diastereotópicos 17^{1a} y 17^{1b} con los protones no equivalentes 17^{2a} y 17^{2b}. Esta interacción se muestra en la Fig 30.

Figura 30. Espectro RMN COSY ampliado δ : 3-1 ppm del trimetiléster de clorina e6.



La asignación de las señales con sus respectivos átomos de carbono se muestra en la Fig. 31. A campo bajo, se observaron las señales características de los carbonos carbonílicos presentes en la molécula en las posiciones 13^1 , 15^2 y 17^3 en 169,33, 172,97 y 173,56 ppm, respectivamente. Los carbonos de las posiciones meso aparecen a campo medio en 102,1 (10), 98,5 (5) y 93,85 ppm (20). A campo alto, se evidenciaron las señales correspondientes a los carbonos metílicos de las posiciones 7^1 (11,27 ppm), 2^1 (12,39 ppm), 12^1 (12,10 ppm), 8^2 (17,6 ppm) y 18^1 (22,9 ppm). Algunas señales de carbono no se asignaron debido a que no se observaron en el espectro porque la cantidad de muestra utilizada para hacer el análisis no fue la adecuada. De manera resumida, se muestran las asignaciones en la tabla 3.

Figura 31. Espectro RMN ^{13}C del trimetiléster de clorina e6.

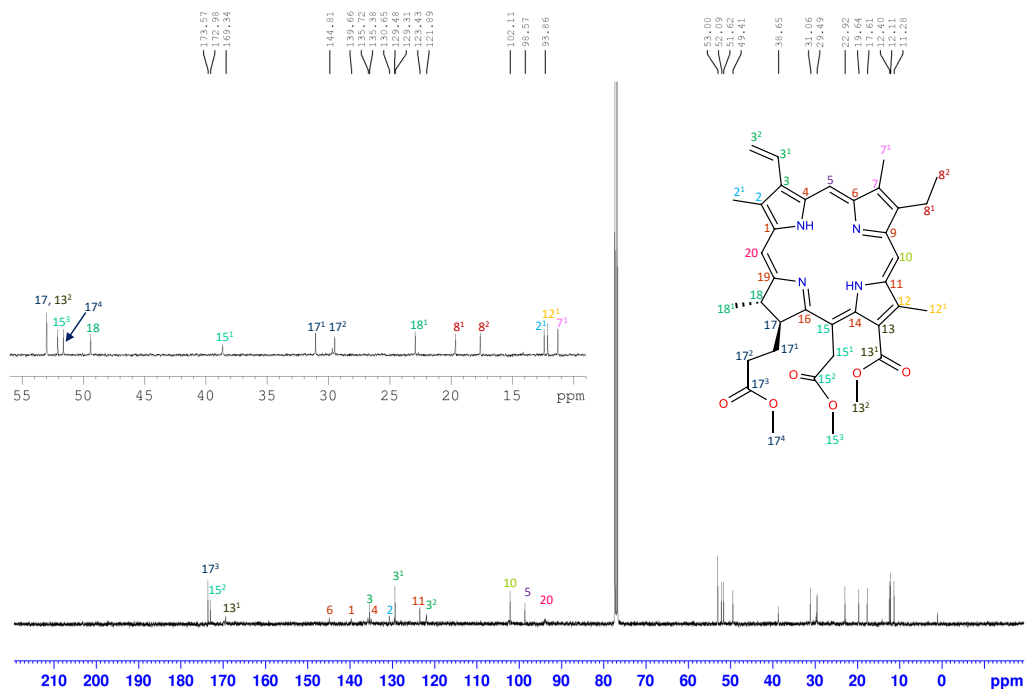


Tabla 3. Desplazamientos químicos δ (ppm) de los carbonos en el espectro de ^{13}C RMN del trimetiléster de clorina e6.

Carbono	Desplazamiento químico, ppm
17 ³	173,56
15 ²	172,97
13 ¹	169,33
6	144,80
1	139,65
4	135,71
3	135,37

Continúa en la siguiente página. . .

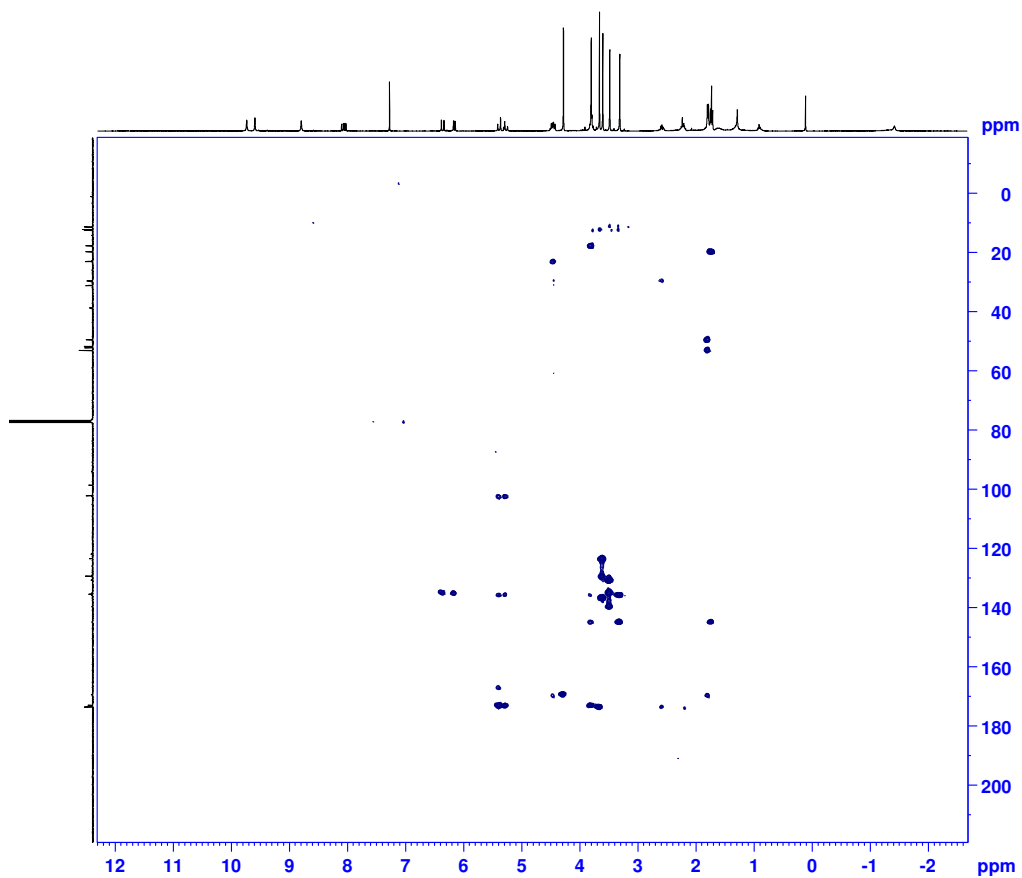
Tabla 3: continuación

Carbono	Desplazamiento químico, ppm
2	130,65
13	129,48
3 ¹	129,31
11	123,42
3 ²	121,88
10	102,10
5	98,57
20	93,85
17	53,00
13 ²	53,00
15 ³	52,09
17 ⁴	51,62
18	49,41
15 ¹	38,64
17 ¹	31,05
17 ²	29,49
8 ¹	19,64
8 ²	17,60
2 ¹	12,39
12 ¹	12,10
7 ¹	11,27

En el espectro bidimensional HMBC, que se muestra en la Fig. 32, se analizaron los acoplamientos de los protones y los carbonos que están a tres enlaces de distancia. En los protones de las posiciones meso no se observaron acoplamientos con los carbonos vecinos. Los protones metílicos 2¹ se correlacionaron con los carbonos 1

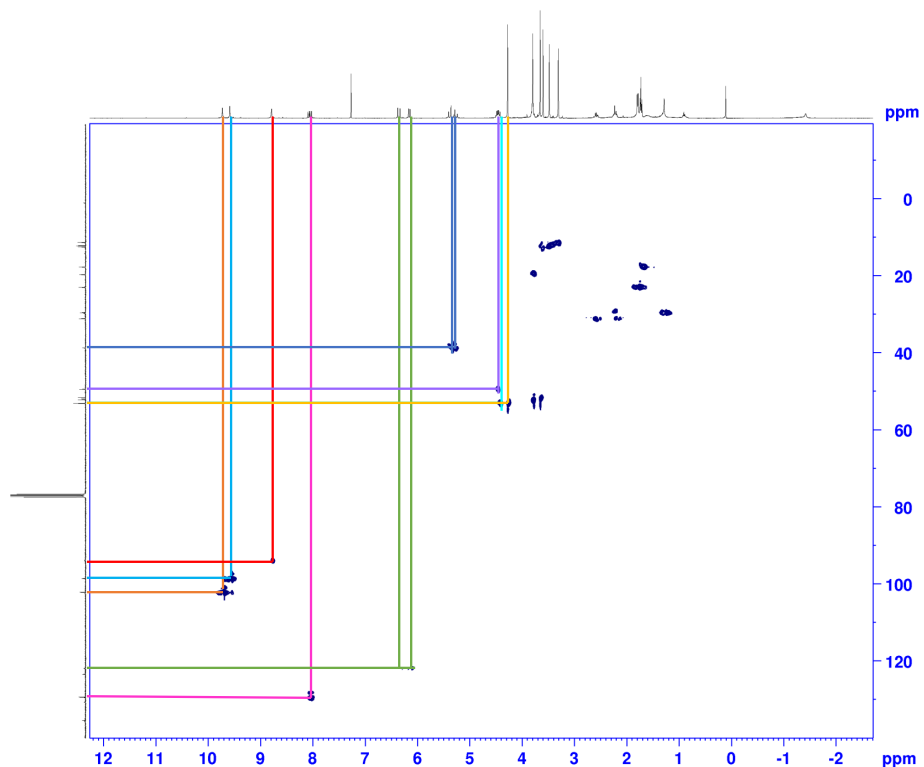
y 3. Los protones vinílicos 3^2 acoplaron con el carbono 3, mientras que el protón 3^1 presentó acoplamiento a tres enlaces de distancia con los carbonos 2 y 4. El carbono 6 se correlacionó con los protones metílicos 7^1 . Los protones metílicos 12^1 se correlacionaron con los carbonos 11 y 13 a tres enlaces de distancia. Los carbonos carbonílicos de las posiciones 13^1 , 15^2 y 17^3 , mostraron acoplamiento con sus respectivos protones metílicos unidos a los grupos éster. Los protones no equivalentes 17^1 acoplaron con los carbonos 16 y 18 y los protones diasterotópicos 17^2 acoplaron con el carbono 17. Finalmente, para los protones 18^1 del grupo metilo se observó el acoplamiento con el carbono 17.

Figura 32. Espectro RMN HMBC del trimetiléster de clorina *e6*.



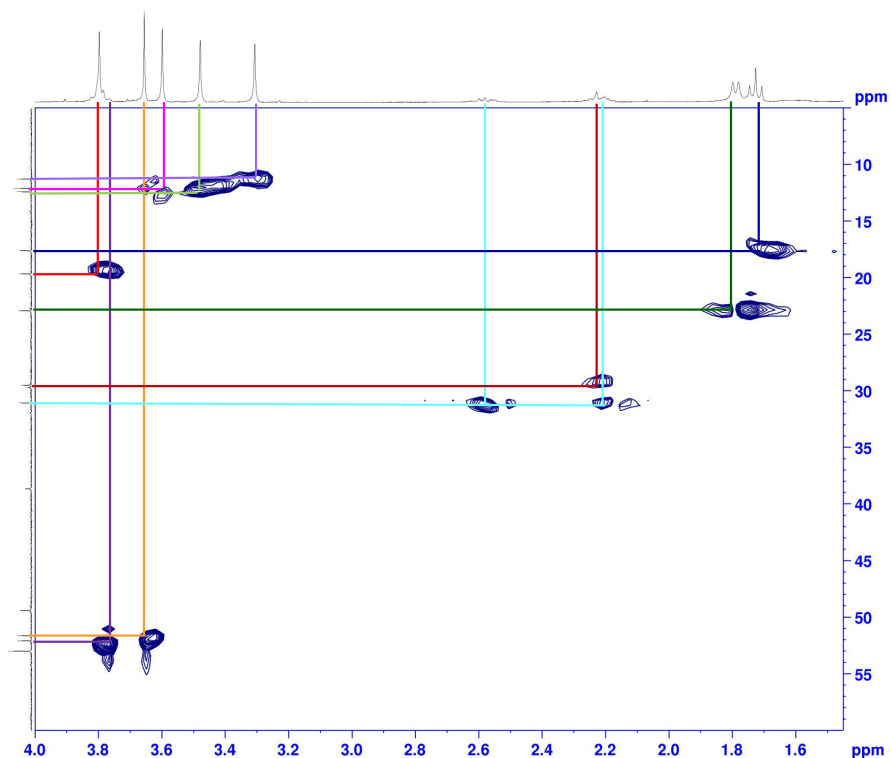
Finalmente, para completar la caracterización del trimetiléster de clorina e6, se analizó el espectro HSQC (Fig. 33), en donde se señalan los acoplamientos entre los protones y los carbonos a los que están unidos directamente.

Figura 33. Espectro RMN HSQC del trimetiléster de clorina e6.



En la ampliación del espectro HSQC en la región alifática (Fig. 34), se puede apreciar la correlación de los carbonos con los protones metílicos y metilénicos.

Figura 34. Espectro RMN HSQC ampliado (δ : 4-1 ppm) del trimetiléster de clorina e6.

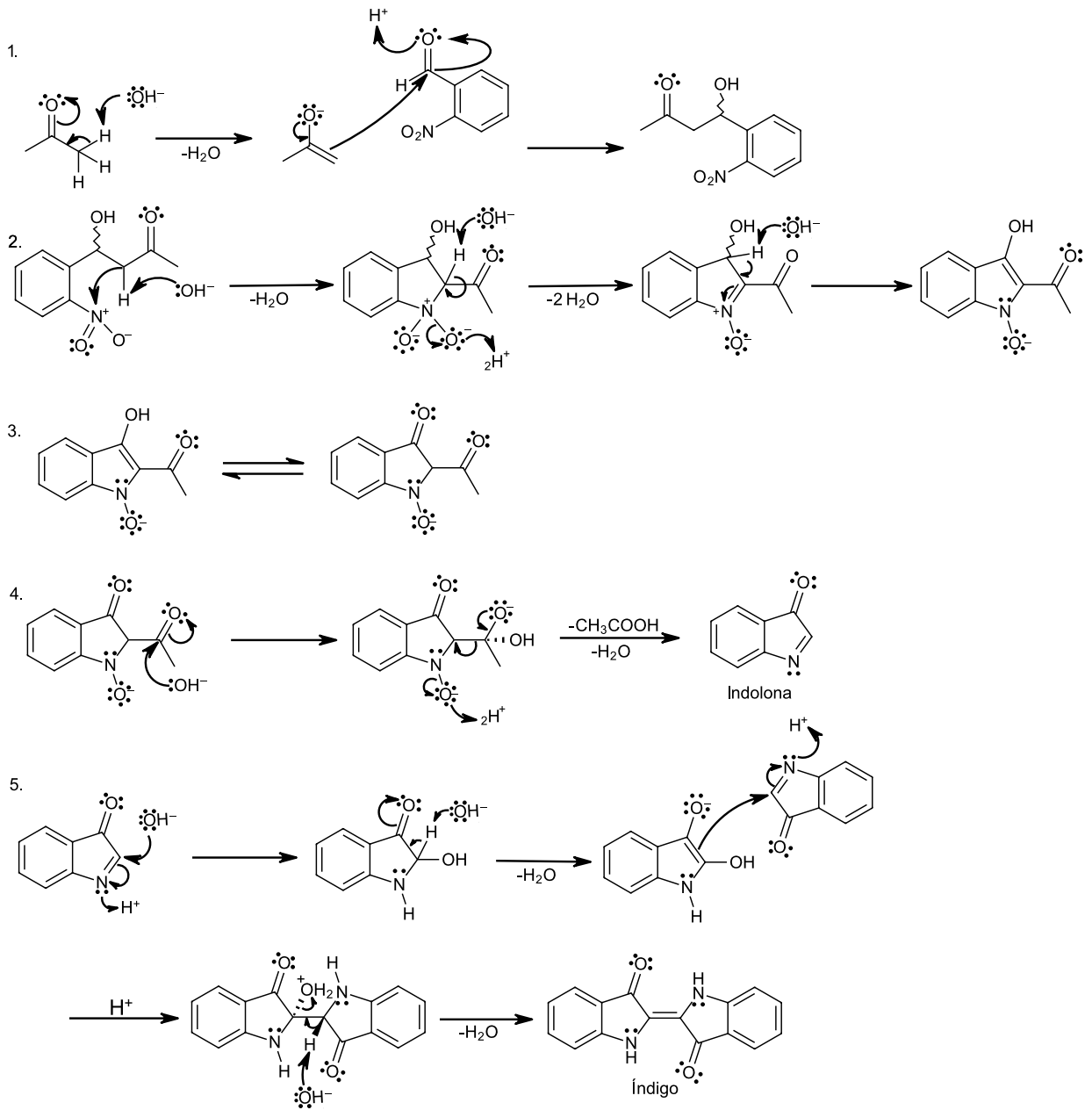


4.4. CARACTERIZACIÓN DEL ÍNDIGO

La síntesis del índigo a partir de *o*-nitrobenzaldehído, acetona e hidróxido de sodio sigue el mecanismo propuesto a continuación (Fig. 35). En el primer paso, ocurre una deprotonación en donde el hidróxido de sodio abstrae un protón ácido de la acetona. Luego, el grupo carbonílico del *o*-nitrobenzaldehído sufre un ataque nucleofílico por parte de la acetona y como resultado, provoca la formación de un aldol. Después, en el segundo paso, el grupo nitro actúa como electrófilo y recibe un par de electrones libres del carbono mediante una reacción intramolecular. Seguido a esto, el hidróxido de sodio presente en el medio genera la división de otro protón ácido favoreciendo la formación de un doble enlace en el nitrógeno y la salida de

uno de los oxígenos en forma de agua. Lo anterior da lugar a la separación de otro protón ácido, provocando la formación de un enol. Posteriormente, en el tercer paso, el enol sufre una conversión tautomérica a su forma ceto. En el cuarto paso, uno de los carbonos carbonílicos de la estructura recibe un ataque nucleofílico por parte de un ion hidroxilo, lo que conlleva al desprendimiento de agua y ácido acético. En este paso se genera un intermediario de color naranja llamado indolona. La solución acuosa resultante contiene moléculas de indolona que se dimerizan y permiten la formación de las moléculas de índigo (paso cinco).

Figura 35. Mecanismo de síntesis del índigo.



La espectrometría de masas de ionización por desorción láser (LDI, por sus siglas en inglés) permite el análisis de colorantes orgánicos o porfirinas. Es una técnica de ionización suave donde no se utiliza una matriz, por lo que el compuesto analizado

se ioniza dependiendo de la capacidad que posea para absorber radiación láser. El espectro de masas del índigo obtenido mediante esta técnica, se muestra en la Fig. 36. Como se puede observar, el pico de mayor abundancia se encuentra en una relación m/z de 262,07, cuyo valor coincide con la masa monoisotópica de la fórmula condensada de este compuesto. Además, el patrón isotópico calculado mostrado por el simulador Mmass (Fig. 37) también tiene un alto grado de similitud con el obtenido experimentalmente, razón por la cual se confirma que el compuesto sintetizado corresponde al índigo.

Figura 36. Espectro de masas del índigo.

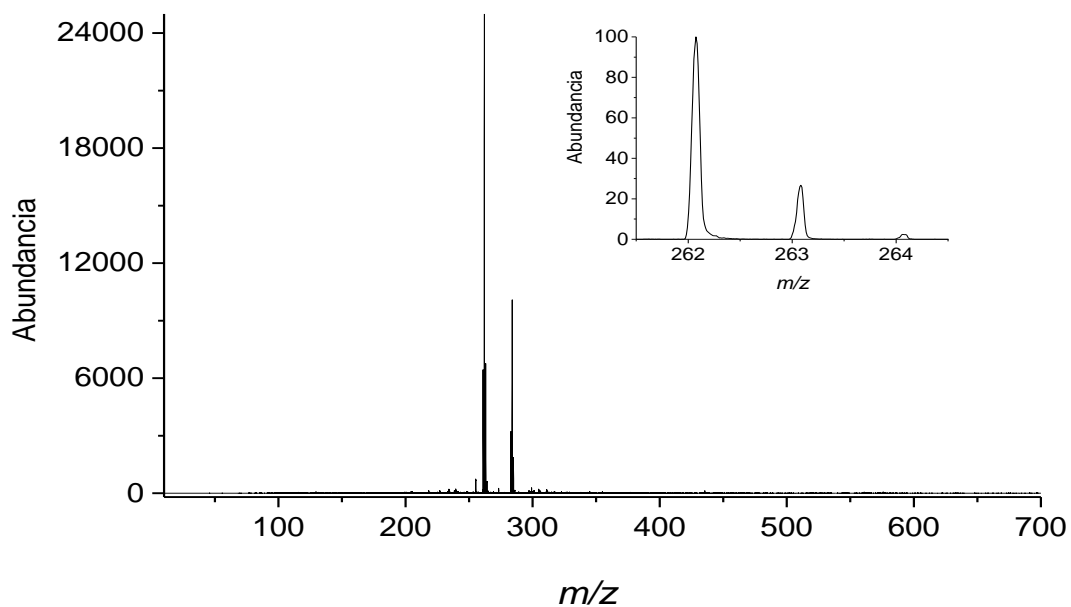
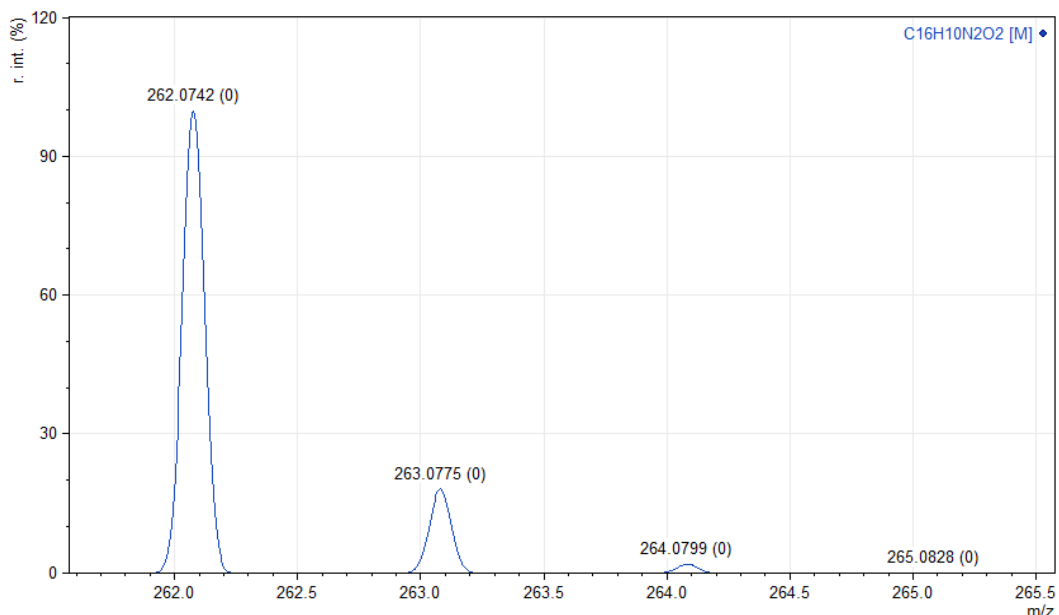


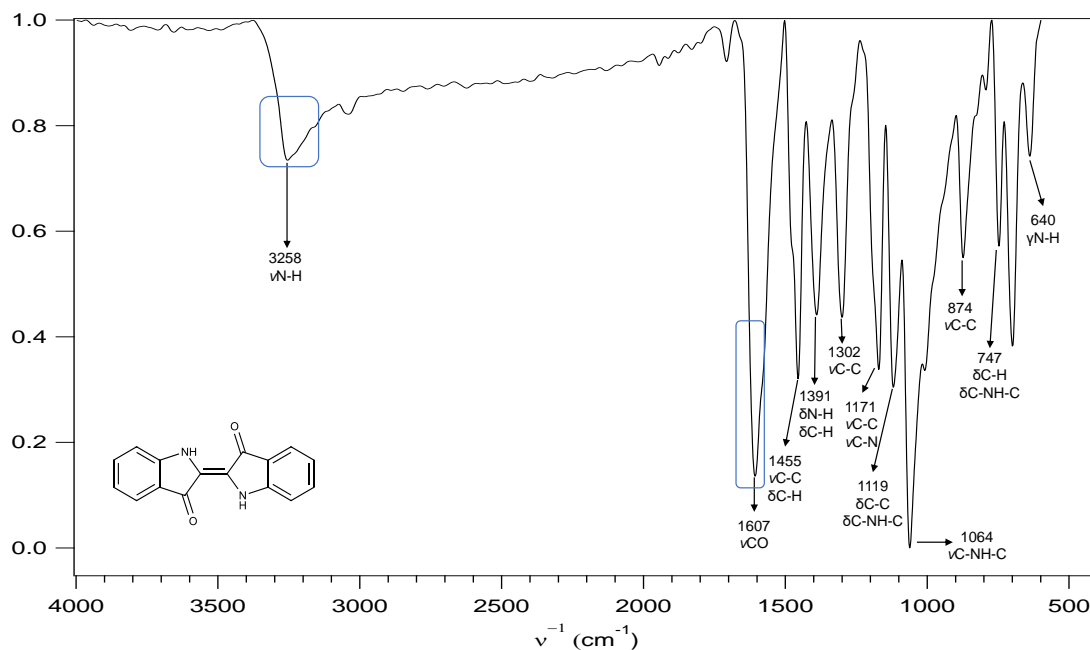
Figura 37. Patrón isotópico calculado del índigo.



En el espectro infrarrojo del índigo, que se muestra en la Fig. 38, se observa una banda de intensidad débil a 3258 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión del enlace N-H. En 1607 cm^{-1} se tiene una banda fuerte que se asoció al modo de estiramiento de los enlaces C=O. La vibración de estiramiento de los enlaces C-C de los anillos se vió representada por las bandas de intensidad media que se encuentran a 1455, 1302 y 874 cm^{-1} . La flexión en el plano de los enlaces N-H y C-H se evidenció en la banda que está en 1391 cm^{-1} . Las señales presentes en 1171 y 1064 cm^{-1} corresponden a la vibración dependiente de la masa de los anillos de cinco miembros presentes en la estructura del índigo. La banda que se tiene en 1119 cm^{-1} se asignó a la vibración de flexión en el plano de los enlaces C-H. La flexión fuera del plano de los enlaces C-H se observó en 747 cm^{-1} . En 640 cm^{-1} se tiene una banda que se asoció al movimiento de flexión de los enlaces N-H fuera

del plano.⁵⁴

Figura 38. Infrarrojo del índigo.

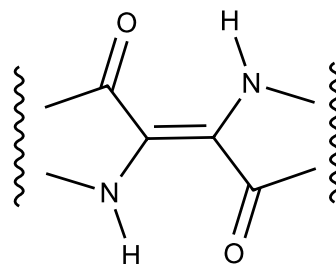


La absorción UV-Visible de longitud de onda larga que presenta el índigo se ha explicado en términos de su estructura molecular. Se ha descrito que el cromóforo responsable de determinar el color del índigo está compuesto por dos grupos donantes de electrones (NH) y dos grupos aceptores de electrones (C=O), los cuales están unidos por un puente de eteno en forma de conjugados cruzados (Fig. 39). Esta parte de la molécula se le conoce como cromóforo H y es el que da lugar a una absorción batocrómica.⁵⁵

⁵⁴ Anna AMAT y col. «Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye». En: *Journal of Molecular Structure* 993.1-3 (2011), págs. 43-51. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.11.046.

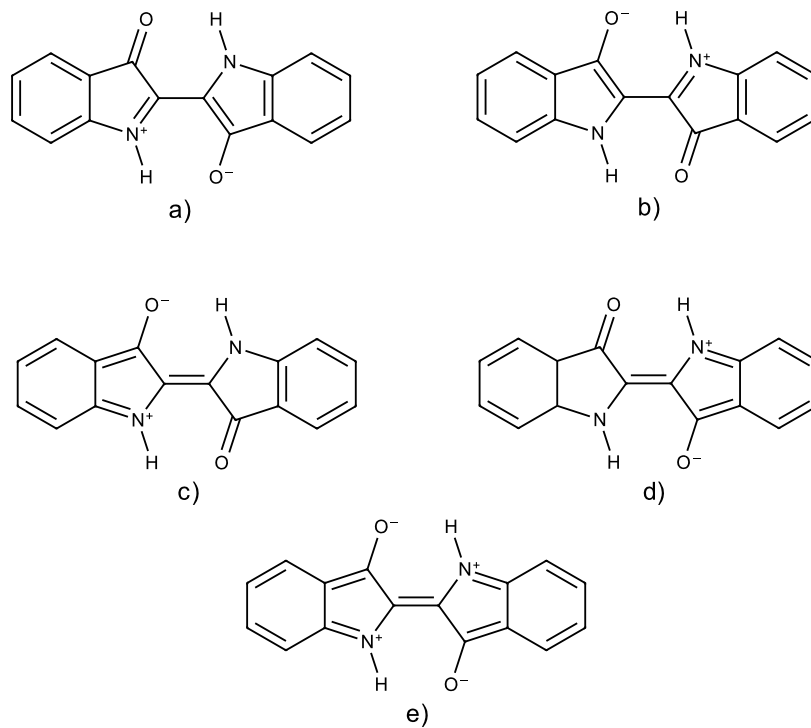
⁵⁵ Robert CHRISTIE. *Colour Chemistry*. 2nd. The Royal Society of Chemistry, 2015.

Figura 39. Cromóforo H del índigo.



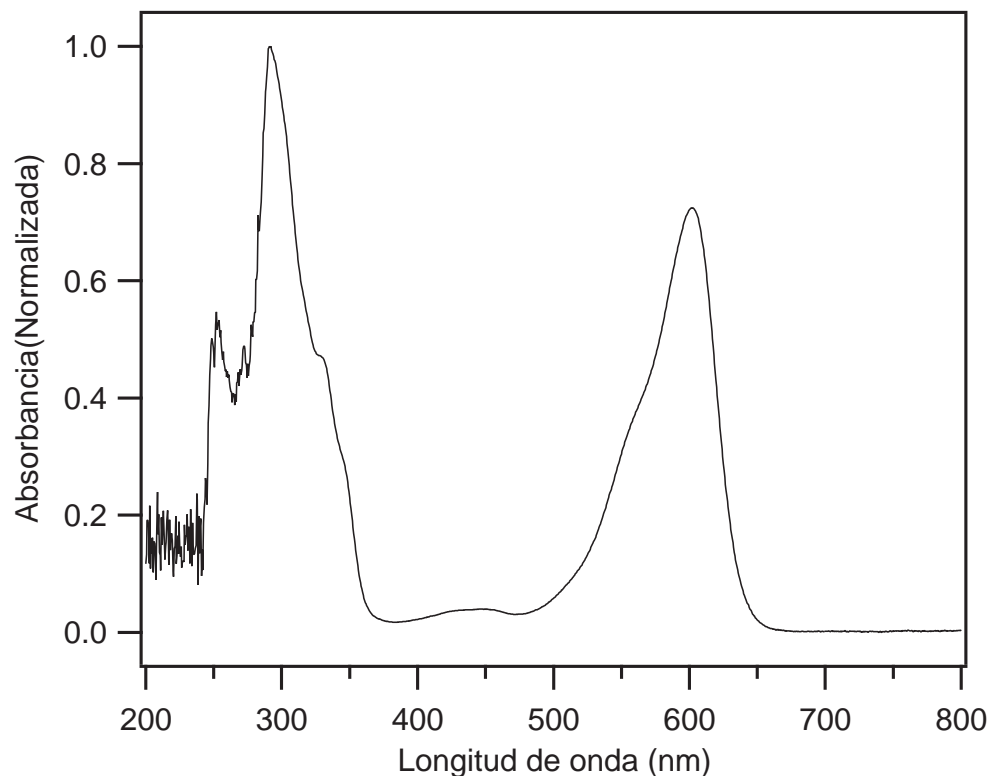
Se cataloga al índigo como un colorante del tipo donante/aceptor. La estabilidad del primer estado excitado del índigo y su batocromicidad, se pueden explicar por medio de las estructuras de resonancia que se muestran en la Fig. 40. Las posiciones de las cargas en cada una de ellas las hace estables, debido a que en el oxígeno se localiza la carga negativa y en el nitrógeno cuaternario, la carga positiva. En la Fig. 40 a) y b), se tienen dos estructuras de resonancia muy estables ya que conservan el carácter aromático de ambos anillos de benceno. La estabilidad disminuye un poco en las estructuras de resonancia c) y d) debido a que, en estas, uno de los anillos de benceno deja de ser aromáticos. Para la última forma de resonancia e), que se denomina estructura de cuadrupolo, está presente una carga negativa en cada uno de los oxígenos y las cargas positivas en los nitrógenos. Gracias a esto, se dice que esa forma de resonancia constituye un estado excitado muy estable, en donde la diferencia de energía (ΔE) en comparación con el estado fundamental es pequeña, lo que genera que el índigo absorba a longitudes de onda largas.

Figura 40. Estructuras de resonancia del índigo.



El espectro de absorción UV-Visible obtenido experimentalmente para el índigo se muestra en la Fig. 41. El rango de radiación en el que se tomó fue de 200 a 800 nm y la muestra se disolvió en THF. Los máximos de absorción se encontraron en 289 nm y 603 nm (banda Q).

Figura 41. Ultravioleta visible del índigo.

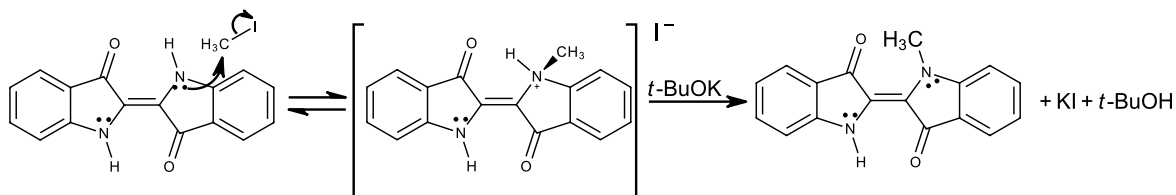


Debido a la baja solubilidad del índigo en solventes orgánicos comunes ocasionada por la alta estabilidad que le confieren los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares que forma, se llevó a cabo una modificación en su estructura con el fin de cambiar esta limitación. Se realizó una reacción de metilación en uno de los átomos de nitrógeno, con la cual se eliminó la formación del puente de hidrógeno entre los grupos NH y C=O de una parte de la molécula. Esta reacción permitió obtener un derivado de índigo con una solubilidad mejorada, lo cual dió paso a la fácil manipulación de este compuesto al disolverlo en diferentes compuestos orgánicos para su caracterización completa.

4.5. CARACTERIZACIÓN DEL ÍNDIGO METILADO

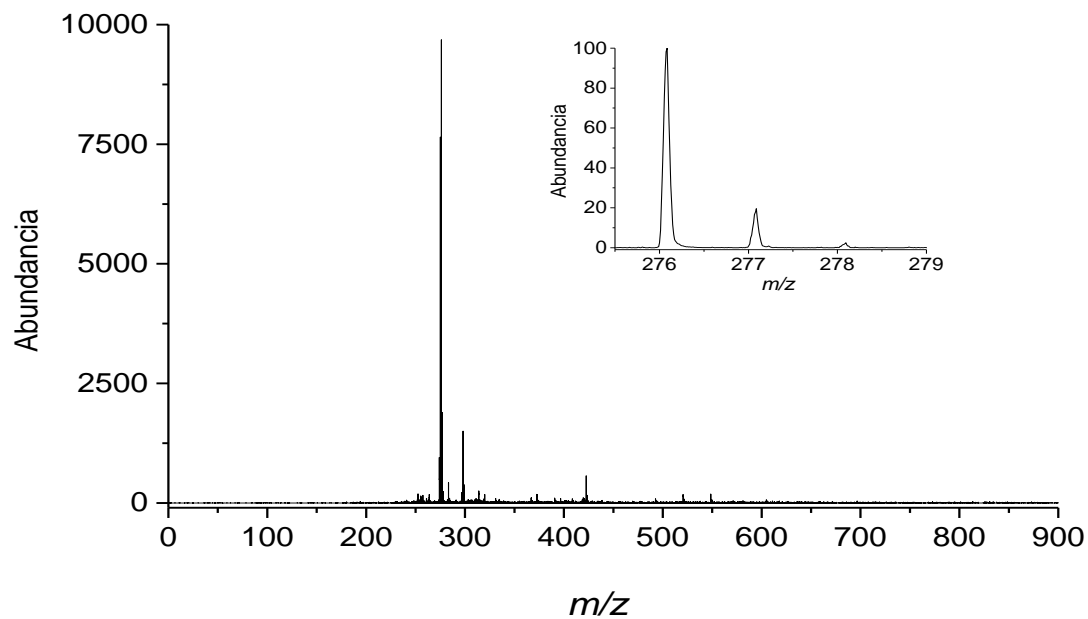
La metilación del índigo en uno de los grupo amino presente en la molécula sigue el mecanismo general de una alquilación de aminas por haluros de alquilo (Fig. 42). La amina secundaria posee un par de electrones libres y por ende, actúa como nucleófilo atacando el grupo metilo del yodometano; como producto se obtiene una sal de amina terciaria. Posteriormente, el terc-butóxido de potasio presente en el medio deprotona la amina y neutraliza el HI producido, dando lugar a la formación del N-metil índigo. Cabe resaltar que, como se mencionó en el diseño metodológico, no solo se obtiene el producto monometilado sino también el dimetilado, por lo que se purifica después de su síntesis.

Figura 42. Mecanismo de síntesis del índigo metilado.



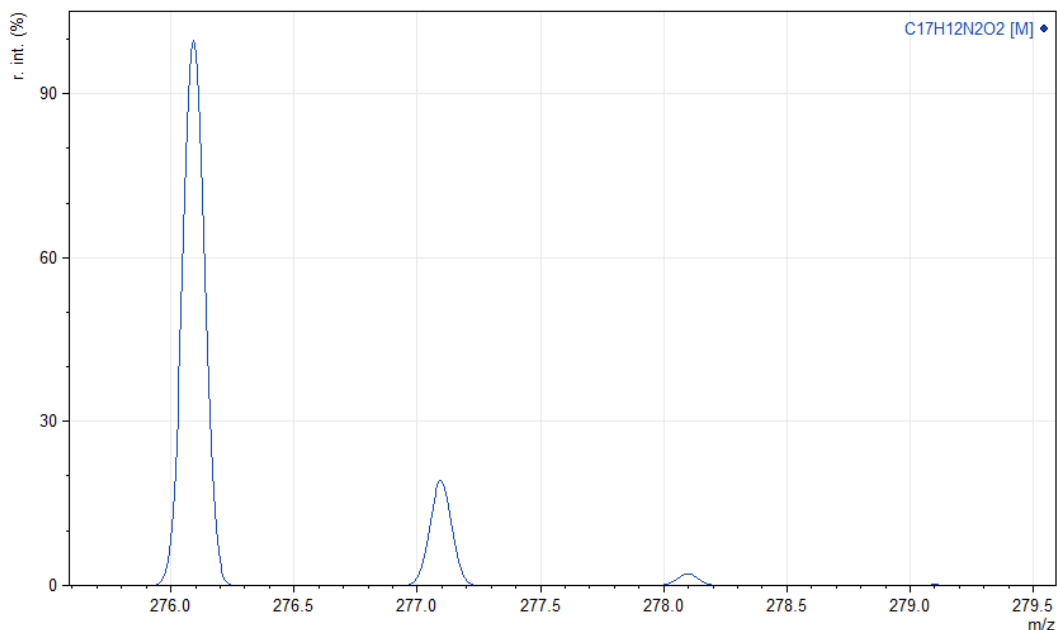
El espectro de masas obtenido para este compuesto se muestra en la Fig. 43. La matriz empleada en este análisis fue DCTB. La señal con mayor abundancia que se observa en el espectro está en la relación m/z de 276,2 con lo que se puede comprobar la presencia de moléculas de índigo metilado. Este resultado es relevante ya que, se pudo verificar que la reacción de metilación realizada y la purificación de la muestra se llevó a cabo de forma correcta obteniendo el producto de interés buscado.

Figura 43. Espectro de masas del índigo metilado.



El patrón isotópico calculado fue obtenido del simulador Mmass y se muestra en la Fig. 44. Se puede observar que el patrón isotópico experimental es igual al patrón isotópico calculado.

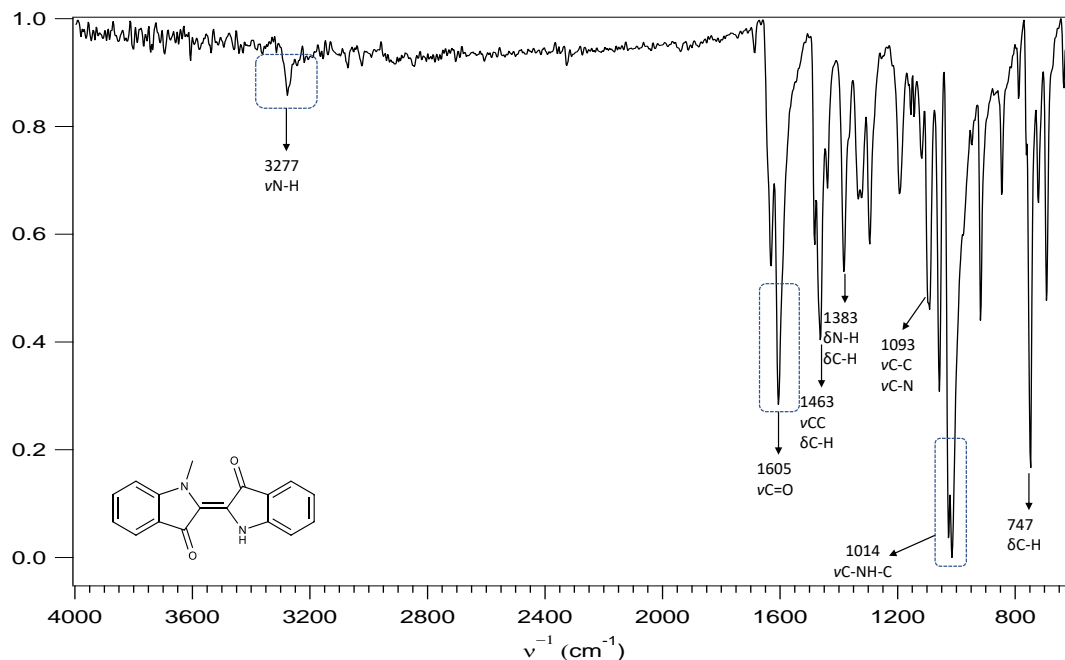
Figura 44. Patrón isotópico calculado del índigo metilado.



El espectro infrarrojo tomado para el índigo metilado se muestra en la Fig. 45. Una de las bandas más características de esta molécula se observa en 3277 cm^{-1} , la cual se atribuyó a la vibración de tensión del enlace N-H. En 1605 cm^{-1} se evidenció la banda correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces C=O. La banda de 1463 cm^{-1} se asignó a la vibración de estiramiento de los enlaces C-C de los anillos. La flexión en el plano de los enlaces N-H y C-H se evidenció en la banda que aparece en 1383 cm^{-1} . La vibración dependiente de la masa de los anillos de cinco miembros presente en la estructura de esta molécula se observó en las bandas de 1093 y 1014 cm^{-1} . En 747 cm^{-1} se evidenció la banda correspondiente a la flexión fuera del plano de los enlaces C-H.⁵⁶

⁵⁶ Ellen TATSCH y Bernhard SCHRADER. «Near-infrared fourier transform Raman spectroscopy of indigoids». En: *Journal of Raman Spectroscopy* 26.6 (1995), págs. 467-473. DOI: 10.1002/jrs.1250260611.

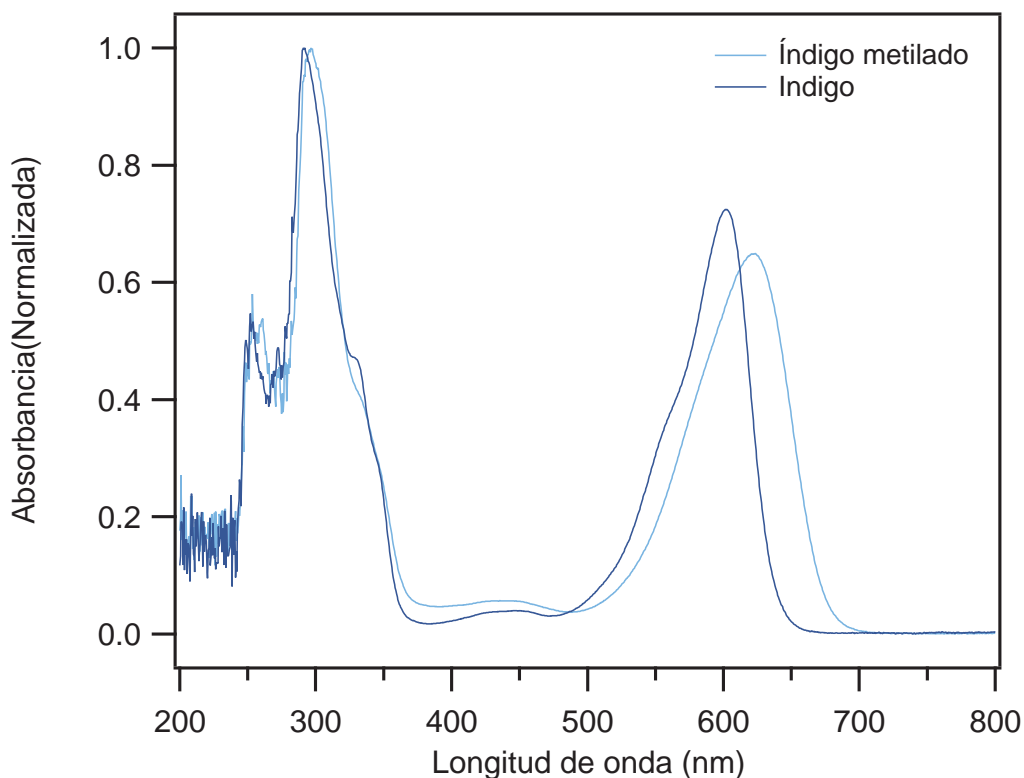
Figura 45. Espectro infrarrojo del índigo metilado.



El espectro ultravioleta visible del índigo metilado se tomó usando como disolvente el THF y el rango de absorción que se empleó fue de 200 a 800 nm. En la Fig. 46, se muestran los espectros del índigo y el índigo metilado con el fin de hacer una comparación. Para el índigo metilado, también se observan dos bandas de absorción, una en 295 nm (banda Soret) y la otra en 620 nm (banda Q). El efecto batocrómico que presenta el índigo metilado, que se evidencia en el corrimiento de la banda Q hacia longitudes de onda más grandes, se puede explicar a partir de la sustitución del hidrógeno de uno de los grupo -NH por un grupo alquilo que se caracteriza por ser donador de electrones. Con este cambio en la estructura química de la molécula, se produce una perturbación del cromóforo H, provocando una disminución de la brecha de energía HOMO-LUMO asociado con el carácter de orbital molecular π enlazante y antienlazante del enlace C-C central. Gracias a esta disminución de la brecha, se requiere menos energía para que haya una transición electrónica entre los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes, lo que implica que la

absorción del índigo metilado se dé a una longitud de onda más grande que en el índigo.⁵⁷

Figura 46. Ultravioleta visible del índigo y el índigo metilado.



Se tomaron los espectros de resonancia magnética nuclear uni y bidimensionales. En la Fig. 47, se muestra el espectro de RMN ^1H del índigo metilado. La señal que se observó a campo bajo (10,52 ppm) corresponde al protón del grupo N-H. Los protones de la posición 4 y 4' de los anillos aromáticos se evidenciaron cada uno como un doblete a 7,73 y 7,78 ppm, respectivamente. Los multipletes que aparecieron a 7,02 y 6,95 ppm, son las señales de los protones 5 y 5'. A 7,56 y 7,47 ppm se observan dos multipletes que se asignaron a los protones de las posiciones 6 y 6'. El

⁵⁷ PINA y col., ver n. 24.

doblete en 7,07 ppm corresponde al protón 7 y el doblete que apareció en la región de 7,01 a 6,98 ppm, que se asignó para el protón 7', se encuentra solapado con la señal del triplete del protón 5'. Finalmente, los protones del grupo metilo unidos al otro átomo de nitrógeno (N-CH₃), se evidenciaron como un singlete a campo alto (3,88 ppm). En la tabla 4, se resumen todas las señales de los protones presentes en la molécula.

Figura 47. Espectro de RMN ¹H del índigo metilado.

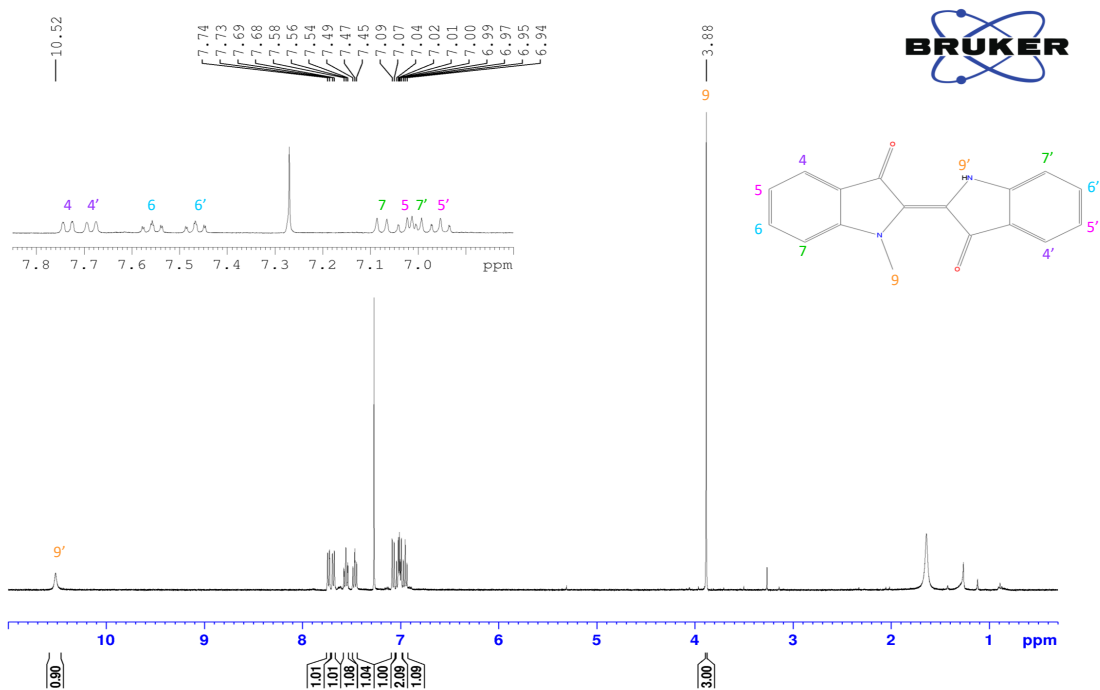


Tabla 4. Desplazamientos químicos δ (ppm), multiplicidad J (Hz) y constantes de acoplamiento de los protones en el espectro de ¹H RMN del índigo metilado.

Protón	Desplazamiento químico, ppm
9'	10,52, s
4	7,73, d, $J= 7,5$ Hz

Continúa en la siguiente página. . .

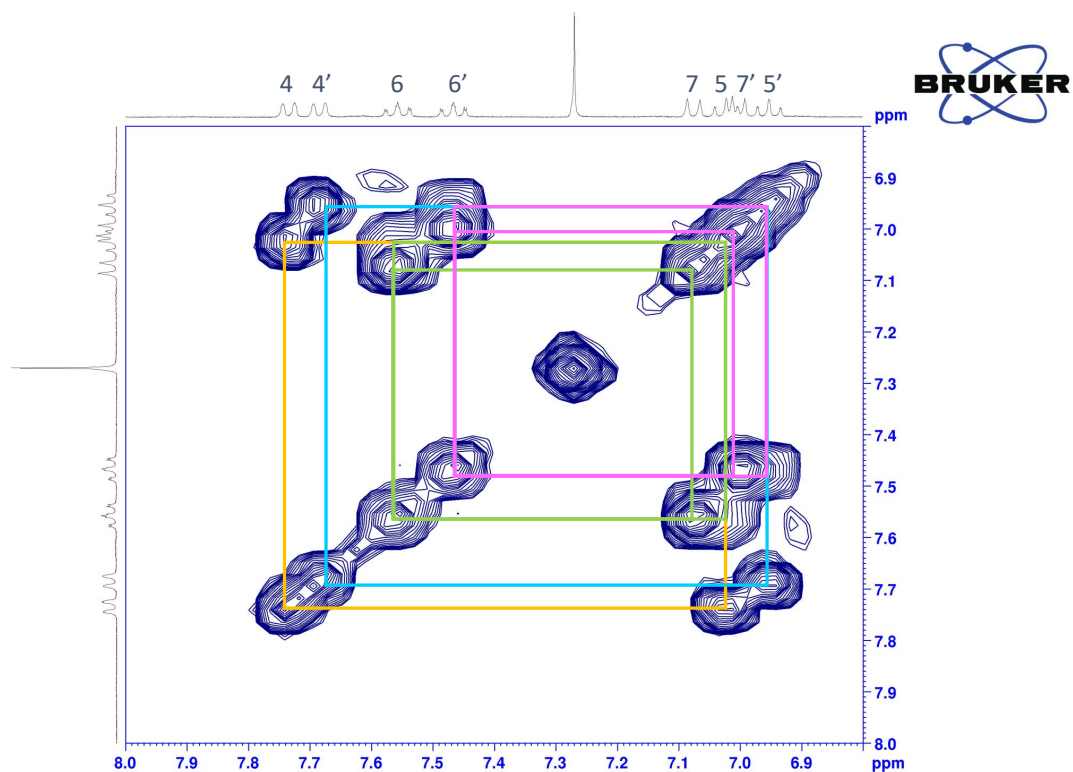
Tabla 4: continuación

Protón	Desplazamiento químico, ppm
4'	7,68, d, $J= 7,5$ Hz
6	7,56, m
6'	7,48, m
7	7,07, d, $J= 8,0$ Hz
5	7,02, m
7'	7,00, d, $J= 8,0$ Hz
5'	6,95, m
9	3,88, s

En la Fig. 60 (Anexo A), se muestra el espectro bidimensional COSY del índigo metilado. Los protones 9 y 9', unidos a los átomos de nitrógeno no presentan acoplamiento con otros protones.

Para evidenciar los acoplamientos entre los protones aromáticos de la molécula de índigo metilado, se muestra el espectro RMN COSY ampliado en la región de 8 a 6,8 ppm (Fig. 48). Los protones 4, 4', 7 y 7' se correlacionan con los protones que están en posición orto- respecto a sí mismos, es decir, con los protones 5, 5', 6 y 6'. Por otro lado, los protones 5 y 5' presentan acoplamientos orto- con los protones 4, 6 y 4', 6', respectivamente.

Figura 48. Espectro de RMN COSY ampliado del índigo metilado.



El espectro RMN ^{13}C permitió complementar la elucidación de la estructura del índigo metilado. En la Fig. 49, se muestra el espectro con sus respectivas asignaciones asociadas a cada uno de los carbonos de la molécula. Algunos carbonos son magnéticamente iguales, por lo que se observaron en el mismo desplazamiento químico. La señal a campo alto (35,28 ppm) corresponde al grupo metilo unido al átomo de nitrógeno. Las señales a campo bajo (189,8 y 186,9 ppm) mostraron el desplazamiento de los dos carbonos carbonílicos. En la tabla 5, se resumen las señales asignadas a cada carbono presente en la molécula de índigo metilado.

Figura 49. Espectro de RMN ^{13}C del índigo metilado.

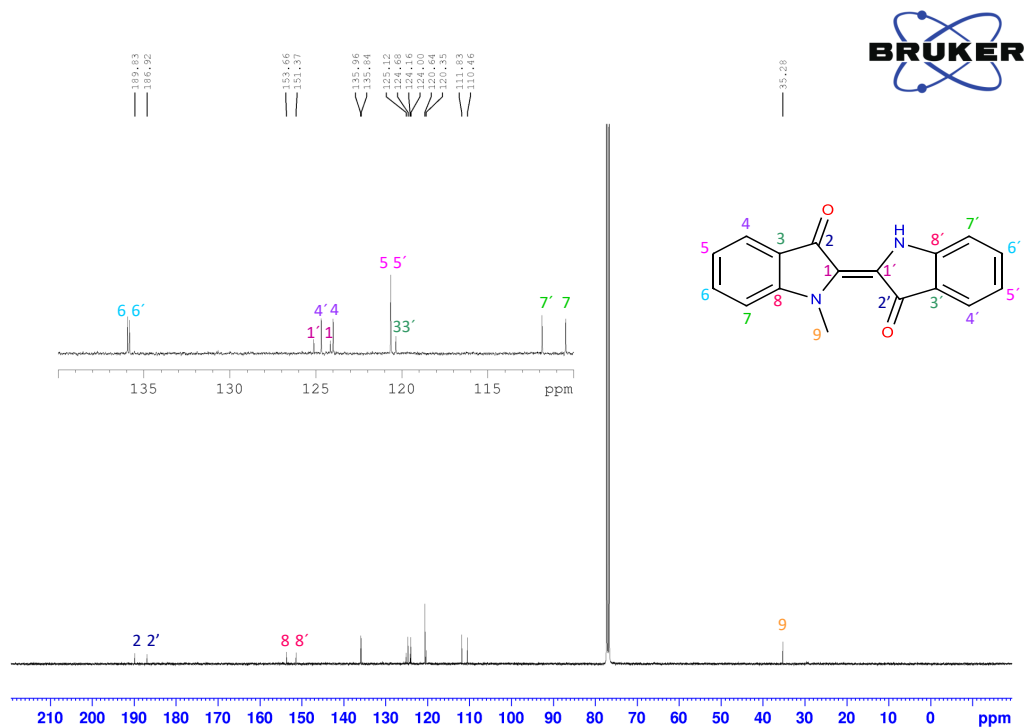


Tabla 5. Desplazamientos químicos δ (ppm) de los carbonos en el espectro de ^{13}C RMN del índigo metilado.

Carbono	Desplazamiento químico, ppm
2	189,8
2'	186,9
8	153,68
8'	151,37
6	135,96
6'	135,84
1'	125,11

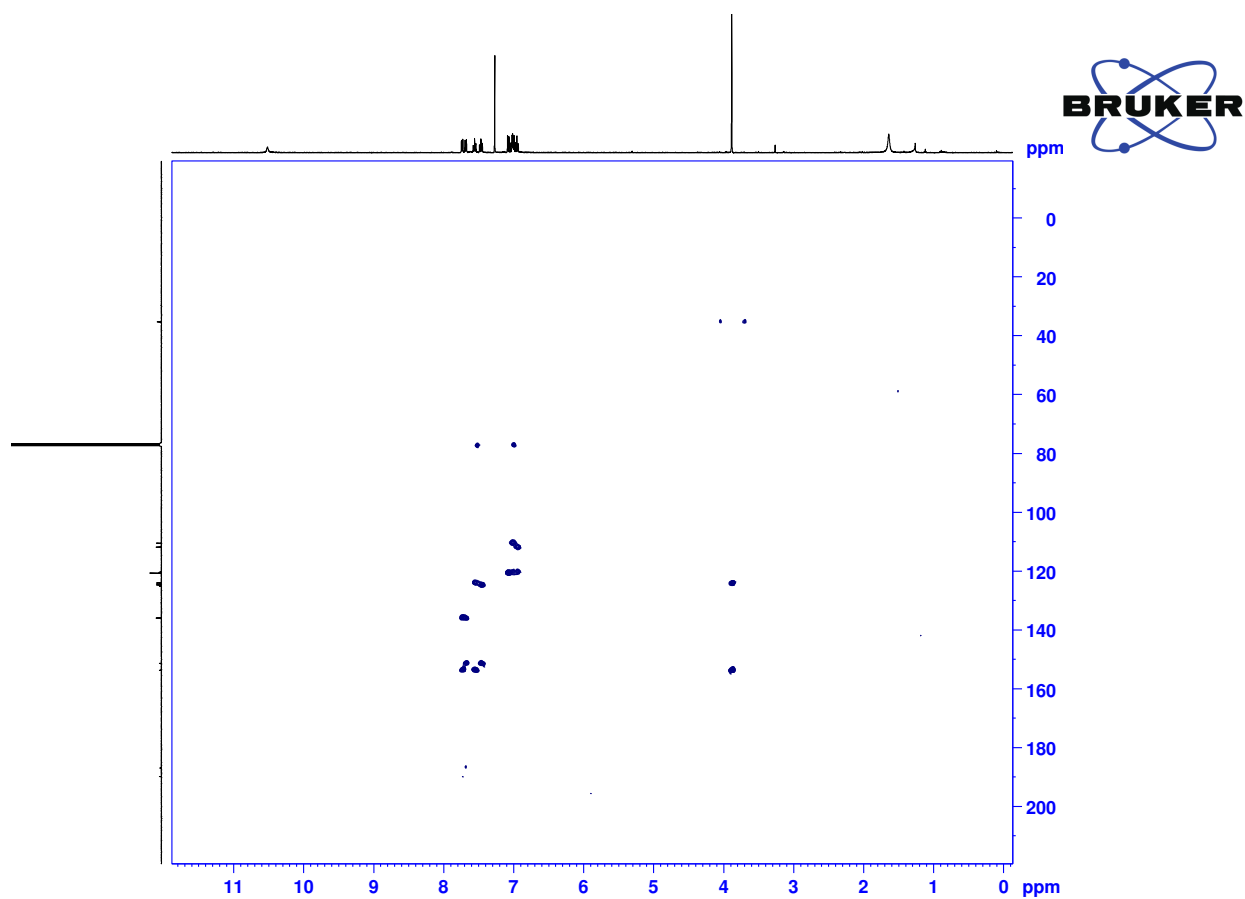
Continúa en la siguiente página...

Tabla 5: continuación

Carbono	Desplazamiento químico, ppm
4'	124,68
1	124,15
4	123,9
5	120,63
5'	120,63
3	120,34
3'	120,34
7'	111,83
7	110,46
9	35,28

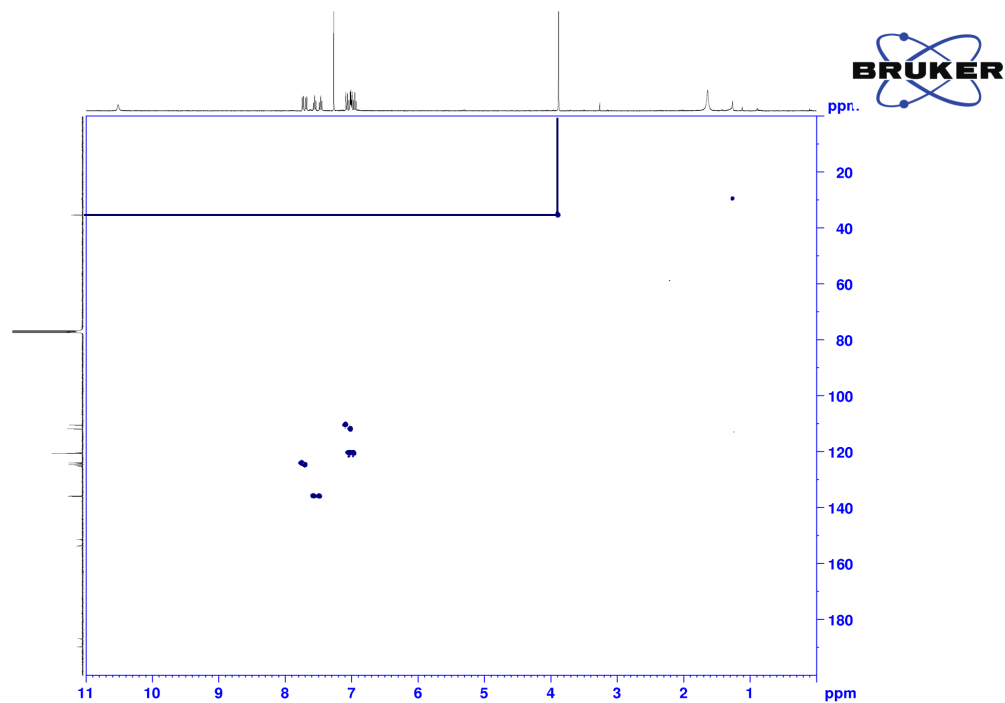
Con el espectro bidimensional HMBC que se muestra en la Fig. 50, se pudo ver la correlación entre los carbonos y los protones que están a tres enlaces de distancia. Partiendo de la señal de los protones del grupo metilo que está unido al átomo de nitrógeno, se encontró la correlación con los carbonos 1 y 8. El protón 4 acopló con el carbono carbonílico 2 y con los carbonos aromáticos 6 y 8. El protón 5 se correlacionó con los carbonos 7 y 3. Los carbonos 4 y 8 se acoplaron con el protón 6. El carbono 7 acopló con los protones 5 y 3. Para los carbonos y los protones del otro anillo aromático se observaron los mismos acoplamientos, a excepción del protón del grupo N-H que no presenta ningún acoplamiento.

Figura 50. Espectro de RMN HMBC del índigo metilado.



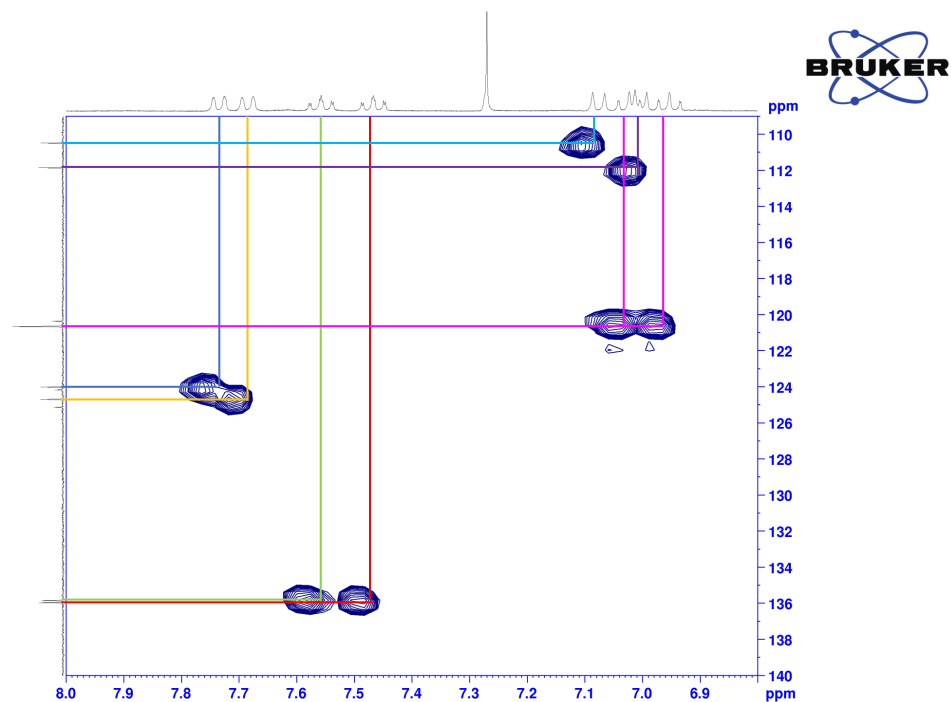
Por último, el espectro RMN HSQC se empleó para corroborar la asignación de los carbonos con sus respectivos protones. En la Fig. 51 se muestra el espectro completo en donde se señala el acoplamiento entre los protones metílicos y el carbono al que están unidos. Como es de esperarse, aparece a campo alto.

Figura 51. Espectro de RMN HSQC del índigo metilado.



En la Fig. 52 se observa el espectro RMN HSQC ampliado en la región aromática y se señalan los acoplamientos carbono-hidrógeno unidos directamente. Se comprobó que los carbonos 5 y 5', 3 y 3', son magnéticamente equivalentes. Las curvas de color azul corresponden a los grupos metílicos y metínicos presentes en la molécula.

Figura 52. Espectro de RMN HSQC ampliado del índigo metilado.

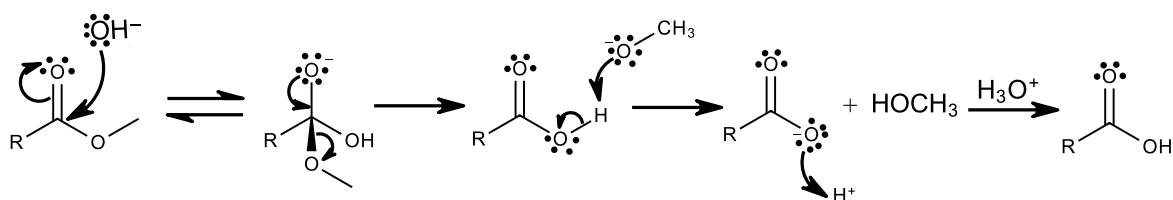


4.6. CARACTERIZACIÓN DE LA CLORINA e6

Con el objetivo de funcionalizar el trimetiléster de clorina e6 con el índigo metilado, se propusieron rutas (mencionadas más adelante) en donde se requería la transformación de los grupos éster en ácidos carboxílicos, por lo que se realizó esta reacción siguiendo los pasos mencionados en la metodología y se obtuvo como producto la clorina e6. La conversión de los tres grupos éster del trimetiléster de clorina e6 a ácidos carboxílicos se da mediante el posible mecanismo mostrado en la Fig. 53. Primero, ocurre una adición nucleofílica del ion hidróxido en el carbono carbonílico de cada uno de los grupos éster provocando la formación de intermediarios tetraédricos. Seguidamente, los iones alcóxidos se eliminan, dando como productos los ácidos carboxílicos. Estos iones alcóxidos sustraen los protones ácidos de los ácidos carboxílicos y producen iones carboxilatos. Finalmente, al adicionar la solución

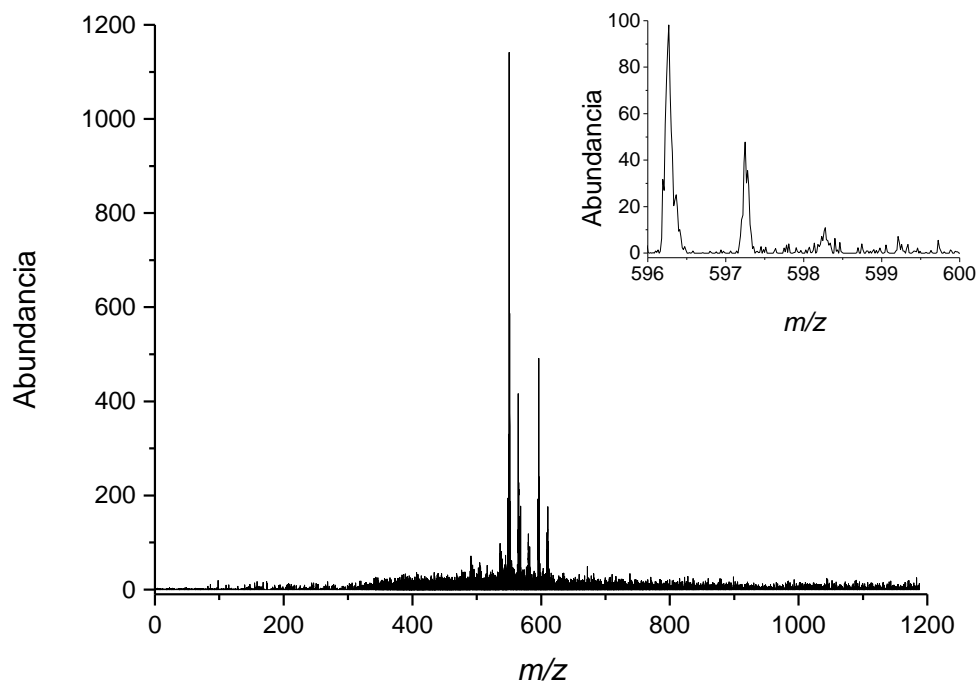
acuosa de HCl, se protonan los iones carboxilatos quedando los ácidos carboxílicos libres.

Figura 53. Mecanismo de síntesis de la clorina e6.



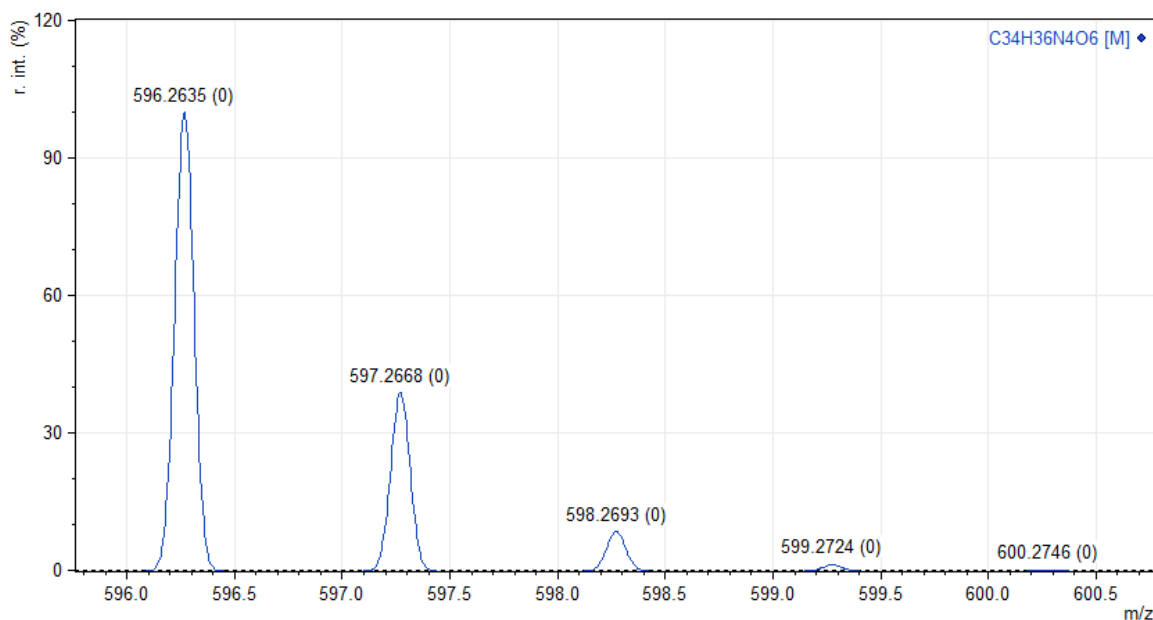
El espectro de masas, que se muestra en la Fig. 54, se tomó con el objetivo de comprobar la obtención de la clorina e6. Como se observa, se tiene una señal en la relación m/z de 596,26, la cual corresponde al compuesto esperado. Cabe resaltar que no se realizó purificación de la clorina e6 tras su preparación, debido a que se partió de una pequeña cantidad del precursor por lo que también se esperaba obtener una pequeña cantidad del producto. Lo anterior se debe a que la preparación del precursor y su purificación no son tan eficientes y se obtiene poca cantidad de éste al finalizar todo el proceso.

Figura 54. Espectro de masas de la clorina e6.



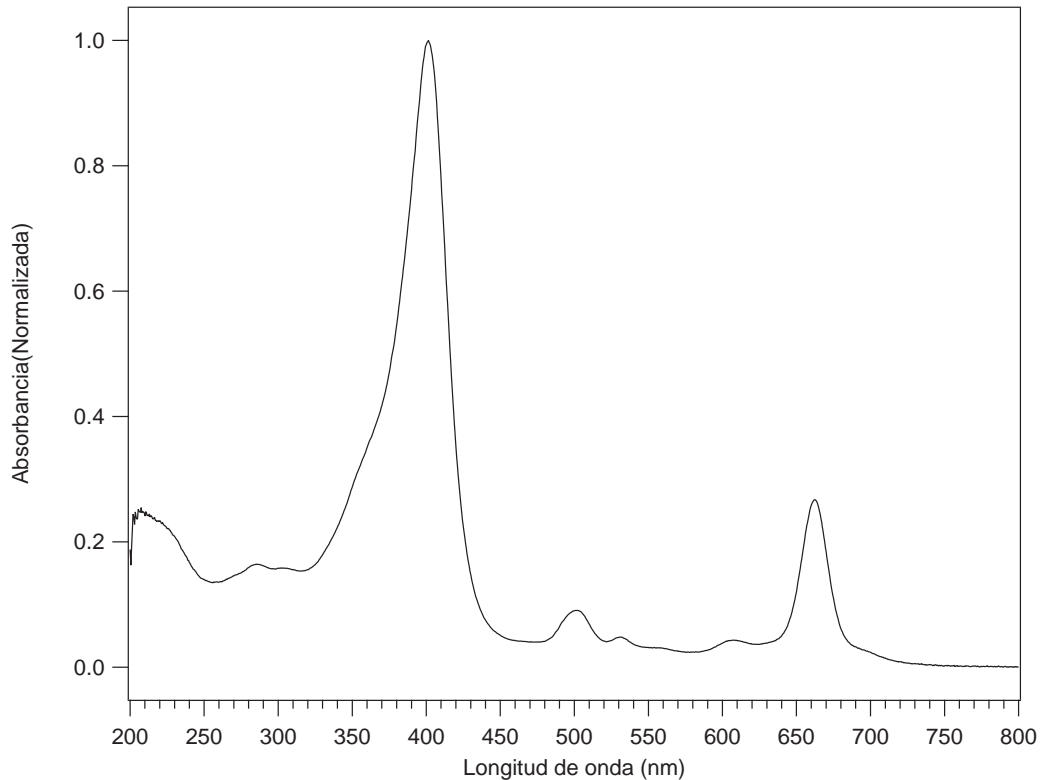
El patrón isotópico calculado obtenido de Mmass se muestra en la Fig. 55. La similitud entre el patrón isotópico experimental y el calculado permite asegurar que la síntesis de la clorina e6 se llevó a cabo correctamente.

Figura 55. Patrón isotópico calculado de la clorina e6.



El espectro UV-Visible registrado para este compuesto se observa en la Fig. 56. La muestra se disolvió en metanol y el rango de radiación que se usó fue de 200 a 800 nm. Este espectro se tomó con el objetivo de comprobar que se mantienen las bandas de absorción evidenciadas para el trimetiléster de clorina e6; como se puede ver, también se tienen 5 bandas de absorción (400, 500, 530, 604 y 661 nm). El resultado mencionado es óptimo debido a que éste cambio de estructura se propuso solo para mejorar la reactividad de la molécula derivada de clorofila para su funcionalización con el índigo metilado, pero se quería mantener sus características con respecto a la absorción en la región del ultravioleta visible.

Figura 56. Ultravioleta visible de la clorina e6.



4.7. ESTUDIO DE LA POSIBLE FUNCIONALIZACIÓN DE LA CLORINA e6 CON ÍNDIGO METILADO

En las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés), los pigmentos juegan un rol importante, ya que, si pueden absorber una amplia gama del espectro de radiación solar, mayor es la eficiencia de la celda. Sin embargo, gran parte de los pigmentos usados absorben en regiones específicas del espectro ultravioleta visible. Por esta razón, se han venido desarrollando nuevos sensibilizadores mediante la unión covalente de cromóforos con diferentes rangos espectrales con el fin de mejorar la capacidad de absorción de luz de las celdas, lo cual se co-

noce como co-sensibilización.⁵⁸

En este proyecto de investigación, se probaron tres rutas para funcionalizar la molécula de clorina *e6* con índigo metilado. La clorina *e6* posee tres ácidos carboxílicos en las posiciones 13²,15³ y 17⁴ y el índigo metilado tiene una amina en uno de sus anillos, por lo que se planteó la unión de estos grupos funcionales mediante un enlace amida. No obstante, esta reacción no ocurre de manera espontánea a temperatura ambiente ya que la termodinámica favorece la hidrólisis y no la formación del enlace amida. Además, las altas temperaturas que requiere esta reacción pueden provocar la degradación de la clorina *e6*.

1. La síntesis de amidas se puede obtener mediante la activación del ácido carboxílico antes del tratamiento con la amina. Como primera opción, se emplearon dos sales de uronio, HBTU y TBTU, las cuales reaccionan con el ácido carboxílico para formar los ésteres activos Oat/Obt, respectivamente, que luego reaccionan con las aminas. Cabe resaltar que estas sales solo se diferencian por sus contraiones pues el mecanismo de acción es el mismo. Se hicieron ensayos independientes con cada sal.

2. De igual forma, la amidación de ácidos carboxílicos se puede conseguir a través de la reacción con haluros de acilo. Dicho proceso consta de dos pasos: en el primero, el ácido carboxílico se convierte en el correspondiente cloruro de acilo y luego, mediante la sustitución nucleofílica de la amina, se da lugar a la formación de la amida. Uno de los haluros más empleados es el cloruro de tionilo (SOCl₂) pues su precio es asequible y es volátil, por lo que su exceso se elimina fácilmente. Sin embargo, una de las desventajas de esta reacción es que se produce HCl y en algunos casos, no es compatible con los sustratos. Para esta prueba de reacción se empleó

⁵⁸ Jiaxin YE y col. «Enhancement of power conversion efficiency by chlorophyll and carotenoid co-sensitization in the biosolar cells». En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 431 (2022), pág. 114042. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.114042.

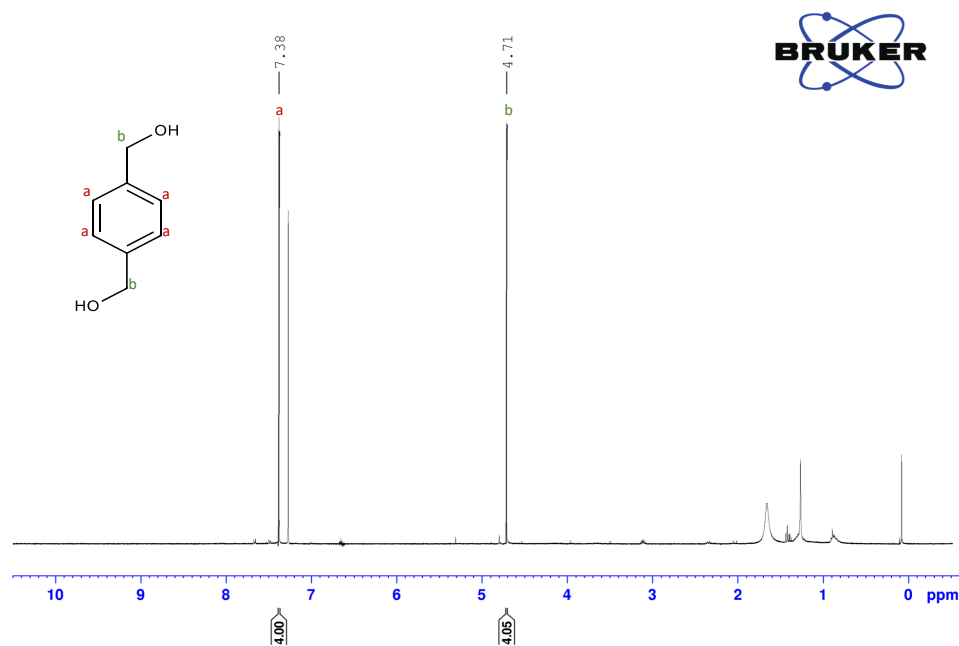
la metodología reportada por⁵⁹ y se usó como base no nucleofílica la trietilamina, la cual reacciona con el HCl producido y lo elimina en forma de sal conocida como hidrocloreto de etilamina.

3. Como última prueba para la funcionalización, se optó por sintetizar una molécula puente (4-yodometilbencenometanol) para unir la clorina e6 y el índigo metilado. Para esto, se partió del tereftaldehído, el cual se redujo por medio de una reacción donde se usó como agente reductor el borohidruro de sodio y como disolvente el isopropanol. El producto reducido se recuperó agregando una solución de HCl al 10 % para eliminar los complejos de boro que se forman como subproductos. Luego, se filtró, se lavó con isopropanol y al filtrado obtenido se le hizo extracción líquido-líquido con diclorometano. Una vez seco el compuesto, se analizó por resonancia magnética nuclear. De acuerdo a la información brindada en el espectro de protón, que se muestra en la Fig. 57, se pudo determinar que el producto obtenido correspondió al 1,4-bencenodimetanol.⁶⁰

⁵⁹ A. LEGGIO y col. «One-pot synthesis of amides from carboxylic acids activated using thionyl chloride». En: *RSC Advances* 6.41 (2016), págs. 34468-34475. DOI: 10.1039/c5ra24527c.

⁶⁰ Stefan EISSLER y col. «Efficient Synthesis of Cryptophycin-52 and Novel para-Alkoxyethyl Unit A Analogues». En: *Chemistry - A European Journal* 15.42 (2009), págs. 11273-11287. DOI: 10.1002/chem.200901750.

Figura 57. Espectro de RMN ^1H del 1,4-bencenodimetanol.



Según su estructura, este compuesto posee 3 tipos de protones. Los 4 protones aromáticos son equivalentes y se asignaron a la señal que apareció como un singlete en 7,37 ppm, que, como es de esperarse, integra para 4 protones. El singlete que se observa en 4,71 ppm se atribuyó a los 4 protones metilénicos equivalentes que están adyacentes al anillo aromático y a los grupos hidroxilo.

Después de obtener el aldehído reducido, se propuso hacer una halogenación en una de las posiciones de los grupos hidroxilo. Para usar el yodoformo como fuente de yodo en la reacción, fue necesario su síntesis a partir de yodo molecular (I_2), acetona e hidróxido de sodio. Con el fin de llevar a cabo el cambio de alcohol a halógeno, se implementaron las condiciones descritas por⁶¹ con los recursos disponibles

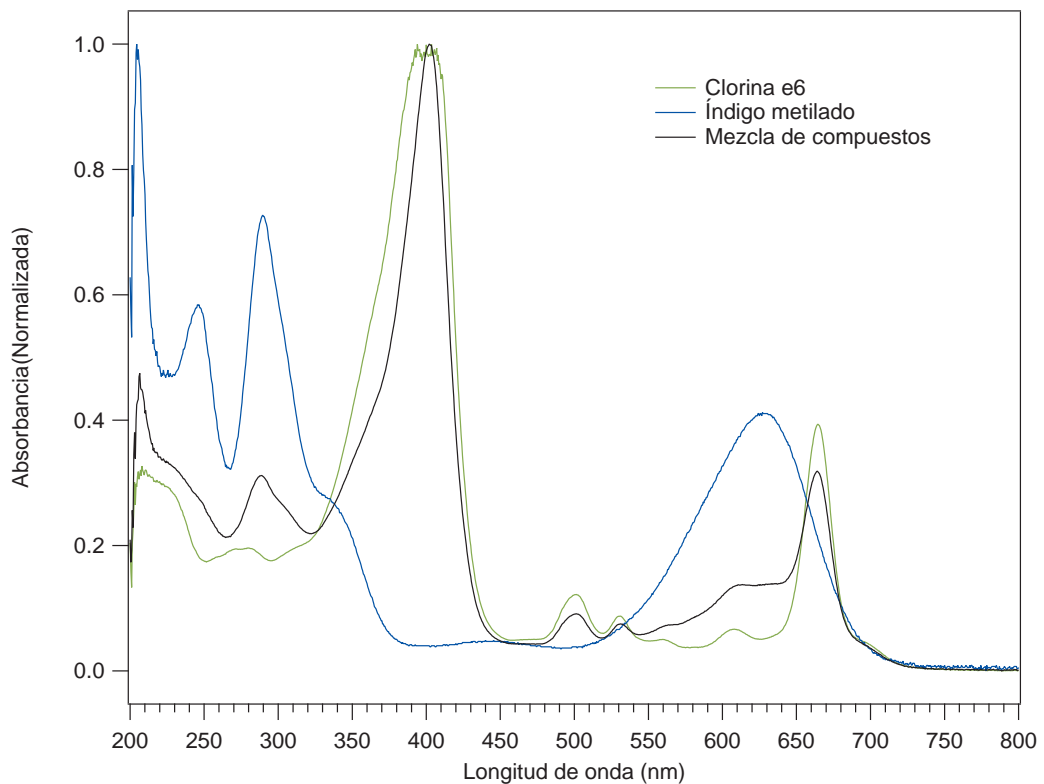
⁶¹ DAI, NARAYANAM y STEPHENSON, ver n. 51.

en el laboratorio. Después de finalizada la reacción, se analizó el producto mediante RMN de protón (Fig. 61, Anexo B) y se concluyó que no estaba ocurriendo la halogenación pues se observaron las mismas señales en el mismo desplazamiento químico que para el precursor (1,4-bencenodimetanol). Lo anterior no es correspondiente a las señales esperadas porque, al unirse un heteroátomo, debería provocar la desprotección de los protones adyacentes causando un corrimiento de las señales a campo bajo. En vista de no obtener los resultados deseados, se cambiaron algunas condiciones de reacción y se hicieron dos ensayos así: sin irradiación con los LEDs (RMN ^1H , Fig. 62, Anexo B) y con exceso de yoduro de sodio (fuente externa de yodo) (RMN ^1H , Fig. 63, Anexo B). Sin embargo, se siguió obteniendo el compuesto sin halogenar, razón por la cual no fue posible funcionalizar la molécula derivada de clorofila con el índigo metilado. Una de las posibles razones por la que no funcionó esta reacción fue la presencia de oxígeno en el sistema pues el argón empleado no fue suficiente para garantizar que la atmósfera estuviese inerte.

Finalmente, ninguna de las 3 rutas de síntesis propuestas para obtener el colorante pancromático fue óptima. En el caso donde se empleó el cloruro de tionilo se pudieron presentar reacciones secundarias. Por otro lado, de acuerdo a la literatura, el uso de sales de uronio funciona correctamente con aminas reactivas, lo que lleva a pensar que el grupo amino presente en la molécula de índigo metilado no posee la reactividad suficiente para formar los enlaces amida con el ácido carboxílico activado. Estas opciones de reacción se propusieron teniendo en cuenta la disponibilidad de reactivos que había en los grupos de investigación y en la escuela. En la literatura, se encontró que para estas mismas reacciones se propone utilizar diversos tipos de catalizadores que favorecen la obtención del producto deseado, los cuales no se pudieron emplear en este proyecto de investigación debido a que no eran asequibles. Por todo lo anterior, se decidió hacer una prueba del comportamiento de la

absorción ultravioleta de los compuestos en solución. Para esto, se prepararon dos soluciones en metanol con la misma concentración molar de la clorina e6 y el índigo metilado. Luego, se preparó una tercera solución a partir de volúmenes iguales de las soluciones anteriores y se tomó el espectro de ultravioleta visible de las tres soluciones (Fig. 58). Como se esperaba, se observó una ligera ampliación del espectro de absorción en la solución que contiene la mezcla de las dos moléculas comparado con los espectros de los compuestos independientes, lo que lleva a pensar que la hipótesis de complementar las absorciones del derivado de clorofila y el índigo metilado si es cierta, a pesar de que en esta investigación no fue posible unirlos. Cabe resaltar que no se recomienda usar los compuestos en solución en celdas solares ya que las moléculas no están unidas covalentemente y su durabilidad no es igual al ser sometidas a la irradiación constante con luz solar.

Figura 58. Ultravioleta visible de los compuestos en solución.



5. RECOMENDACIONES

- Implementar las condiciones que garanticen tener una atmósfera inerte para llevar a cabo la reacción de halogenación del 1,4-bencenodimetanol de acuerdo a la metodología planteada en este proyecto de investigación y continuar con la funcionalización de la clorina e6 usando como molécula puente el 4-yodometilbencenometanol.
- Emplear catalizadores que favorezcan la reacción de amidación. En la literatura, se han hecho diversas pruebas de eficiencia de catalizadores usados para este tipo de reacción específica a través de los años, tales como enzimas (biocatálisis), catalizadores metálicos, catalizadores basados en boro y sílica gel. En varias de estas investigaciones, se ha concluido que uno de los mejores catalizadores es la sílica gel, ya que permite hacer la reacción sin uso de disolventes y sin necesidad de emplear altas temperaturas. Esta opción es la más viable para aplicar a las moléculas con las que se trabaja en este proyecto de investigación, debido a que la activación de la sílica gel se realiza a través de radiación microondas, la cual no afecta la estructura del compuesto derivado de clorofila, que es considerado como termolábil.⁶²
- Estudiar la amidación directa de los ácidos carboxílicos de la clorina e6 con la amina del índigo metilado usando como catalizador el cloruro de niobio, el cual, de acuerdo a un reporte del grupo de catálisis de la UPTC, tiene grandes ventajas, entre ellas que es un catalizador eficiente, de baja toxicidad y

⁶² María Alejandra HERNANDEZ. *Amidación Directa de Ácidos Carboxílicos Asistida por Microondas*. Rep. de inv. Universidad de los Andes, 2014.

produce sólo agua como subproducto.⁶³

⁶³ Angelica SALINAS y col. *Amidación Directa de Ácidos carboxílicos no Activados con Aminas*. Rep. de inv. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2020.

6. CONCLUSIONES

- La feofitina *a* fue aislada de las hojas de *Spinacia oleracea* mediante extracción sólido-líquido Soxhlet y se obtuvo un rendimiento de extracción de 3,28 %.
- El trimetiléster de clorina *e6* fue sintetizado a partir de la feofitina *a* y fue caracterizado mediante HPLC, MALDI, UV-Vis, FTIR y RMN de una y dos dimensiones.
- Se sintetizó el índigo y se mejoró su solubilidad mediante la reacción de alquilación en uno de sus grupos amino. Así mismo, se realizó su caracterización mediante las mismas técnicas analíticas mencionadas anteriormente.
- Las rutas de síntesis propuestas para obtener el colorante pancromático deseado no fueron óptimas, sin embargo, se evidenció que se amplía el espectro de absorción al tomar el UV-Vis de los dos compuestos en solución.

BIBLIOGRAFÍA

- AMAO, Yutaka y Tasuku KOMORI. «Bio-photovoltaic conversion device using chlorophyll derivative derived from chlorophyll from *Spirulina* adsorbed on a nanocrystalline TiO₂ film electrode». En: *Biosensors and Bioelectronics* 19.8 (2004), págs. 843-847. DOI: 10.1016/j.bios.2003.08.003 (vid. pág. 29).
- AMAO, Yutaka, Yuriko YAMADA y Keiko AOKI. «Preparation and properties of dye-sensitized solar cell using chlorophyll derivative immobilized TiO₂ film electrode». En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164.1-3 (2004), págs. 47-51. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2003.11.011 (vid. pág. 28).
- AMAT, Anna y col. «Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye». En: *Journal of Molecular Structure* 993.1-3 (2011), págs. 43-51. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.11.046 (vid. pág. 78).
- AMOROCHO, Enrique y Germán OLIVEROS. *Apuntes sobre energía y recursos energéticos*. Universidad Autónoma de Bucaramanga, 2000 (vid. pág. 33).
- AMSTRONG, F. B. y T. P. BENNET. *Bioquímica*. Ed. por S.A Reverté. 1982 (vid. pág. 24).
- AROF, Abdul Kariem y Teo Li PING. «Chlorophyll as Photosensitizer in Dye-Sensitized Solar Cells». En: *Chlorophyll*. InTech, 2017. Cap. 7. DOI: 10.5772/67955 (vid. pág. 28).
- AUDESIRK, Teresa, Gerald AUDESIRK y Bruce BYER. *Biología: la vida en la tierra*. Ed. por Pearson Educación. 2003 (vid. pág. 28).

- BAUER, Daniela y col. «Functionalization of chlorin e6 trimethylester towards potential amphiphilic photosensitizers for photodynamic therapy». En: *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 23.03 (2019), págs. 243-250. DOI: 10.1142/s1088424618501183 (vid. pág. 47).
- BELLO, José. *Ciencia bromatológica: principios generales de los alimentos*. Ed. por S. A. Díaz de Santos. 2000 (vid. pág. 26).
- BOUZIDI, A., I.S. YAHIA y M.S.A. EL-SADEK. «Novel and highly stable indigo (C.I. Vat Blue I) organic semiconductor dye: Crystal structure, optically diffused reflectance and the electrical conductivity/dielectric behaviors». En: *Dyes and Pigments* 146 (2017), págs. 66-72. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.06.046 (vid. pág. 32).
- CHANG, Ho y Yu-Jen LO. «Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells». En: *Solar Energy* 84.10 (2010), págs. 1833-1837. DOI: 10.1016/j.solener.2010.07.009 (vid. pág. 40).
- CHRISTIE, Robert. *Colour Chemistry*. 2nd. The Royal Society of Chemistry, 2015 (vid. pág. 78).
- DAI, Chunhui, Jagan NARAYANAM y Corey STEPHENSON. «Visible-light-mediated conversion of alcohols to halides». En: *Nature Chemistry* 3.2 (2011), págs. 140-145. DOI: 10.1038/nchem.949 (vid. págs. 51, 101).
- EISLER, Stefan y col. «Efficient Synthesis of Cryptophycin-52 and Novel para-Alkoxymethyl Unit A Analogues». En: *Chemistry - A European Journal* 15.42 (2009), págs. 11273-11287. DOI: 10.1002/chem.200901750 (vid. pág. 100).

- ELDIK, Rudi y Jeremy HARVEY. *Advances in Inorganic Chemistry: Theoretical and Computational Inorganic Chemistry*. 1st. Vol. 62. Elsevier, 2010 (vid. pág. 61).
- FERNÁNDEZ, Manuel. *Energía solar: electricidad fotovoltaica*. 1st. Liber Factory, 2010 (vid. pág. 34).
- FERNELIUS, W. Conard y Edgar E. RENFREW. «Indigo». En: *Journal of Chemical Education* 60.8 (1983), págs. 633-634 (vid. pág. 31).
- GARCIA, Ariana. *Celdas solares sensibilizadas por clorofila proveniente de hierba-buena (Mentha Spicata)*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Zacatecas, 2019 (vid. pág. 20).
- GIL, Gonzalo. «Fruticultura: Madurez de la fruta y manejo poscosecha.» En: *Ciencia e investigación agraria* 32.1 (2005), págs. 60-61. DOI: 10.7764/rcia.v32i1.307 (vid. pág. 26).
- GLOWACKI, Eric Daniel, Gundula VOSS y Niyazi Serdar SARICIFTCI. «25th Anniversary Article: Progress in Chemistry and Applications of Functional Indigos for Organic Electronics». En: *Advanced Materials* 25.47 (2013), págs. 6783-6800. DOI: 10.1002/adma.201302652 (vid. pág. 31).
- GONZÁLEZ, Jaime. *Energías Renovables*. Ed. por S. A. Reverté. 2009 (vid. pág. 35).
- GUREVICH, Yuri. *Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares*. 1.^a ed. Fondo de Cultura Económica, 2013 (vid. pág. 33).
- HARGUS, Jodie y col. «Mono-(L)-aspartylchlorin-e6». En: *Photochemistry and Photobiology* 83 (2007), págs. 1006-1015 (vid. págs. 45, 61).

HENAO, Felipe y col. «Optimising the insertion of renewables in the Colombian power sector». En: *Renewable Energy* 132 (2019), págs. 81-92. DOI: 10.1016/j.renene.2018.07.099 (vid. pág. 19).

HERNANDEZ, María Alejandra. *Amidación Directa de Ácidos Carboxílicos Asistida por Microondas*. Rep. de inv. Universidad de los Andes, 2014 (vid. pág. 104).

JRADI, Fadi M. y col. «A Step Toward Efficient Panchromatic Multi-Chromophoric Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells». En: *Chemistry of Materials* 27.18 (2015), págs. 6305-6313. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02006 (vid. pág. 30).

LEGGIO, A. y col. «One-pot synthesis of amides from carboxylic acids activated using thionyl chloride». En: *RSC Advances* 6.41 (2016), págs. 34468-34475. DOI: 10.1039/c5ra24527c (vid. pág. 100).

LIU, Wenzhu y col. «Polysilicon Passivating Contacts for Silicon Solar Cells: Interface Passivation and Carrier Transport Mechanism». En: *ACS Applied Energy Materials* 2.7 (2019), págs. 4609-4617. DOI: 10.1021/acsaem.8b02149 (vid. pág. 34).

MATHEW, Simon y col. «Dye-sensitized solar cells with 13 % efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers». En: *Nature Chemistry* 6.3 (2014), págs. 242-247. DOI: 10.1038/nchem.1861 (vid. pág. 41).

NGAN, Vu Thi y col. «The triplet state of indigo: Electronic structure calculations». En: *Chemical Physics Letters* 449.1-3 (2007), págs. 11-17. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.10.015 (vid. págs. 30, 33).

PARK, Jong Min, Jeong Heon LEE y Woo-Dong JANG. «Applications of porphyrins in emerging energy conversion technologies». En: *Coordination Chemistry Reviews* 407 (2020), pág. 213157. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213157 (vid. págs. 23, 24).

- PETERMAYER, Christian y Henry DUBE. «Indigoid Photoswitches: Visible Light Responsive Molecular Tools». En: *Accounts of Chemical Research* 51.5 (2018), págs. 1153-1163. DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00638 (vid. pág. 33).
- PINA, J. y col. «Excited-State Proton Transfer in Indigo». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 121.10 (2017), págs. 2308-2318. DOI: 10.1021/acs.jpccb.6b11020 (vid. págs. 31, 86).
- PINHEIRO, Daniela y col. «Deep in blue with green chemistry: influence of solvent and chain length on the behaviour of N- and N,N-alkyl indigo derivatives». En: *Chemical Science* 12.1 (2021), págs. 303-313. DOI: 10.1039/d0sc04958a (vid. pág. 48).
- RANABHAT, Kiran y col. «An introduction to solar cell technology». En: *Journal of Applied Engineering Science* 14.4 (2016), págs. 481-491. DOI: 10.5937/jaes14-10879 (vid. págs. 35-37, 39).
- REOL, Esteban MANRIQUE. «Los pigmentos fotosintéticos, algo más que la captación de luz para la fotosíntesis». En: *Ecosistemas* 12.1 (2003) (vid. pág. 20).
- RYAN, Aoife y Mathias SENGE. «How green is green chemistry? Chlorophylls as a bioresource from biorefineries and their commercial potential in medicine and photovoltaics». En: *Photochemical and Photobiological Sciences* 14.4 (2015), págs. 638-660. DOI: 10.1039/c4pp00435c (vid. pág. 20).
- SAIDI, Kais y Anis OMRI. «The impact of renewable energy on carbon emissions and economic growth in 15 major renewable energy-consuming countries». En: *Environmental Research* 186 (2020), pág. 109567. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109567 (vid. pág. 19).

- SALINAS, Angelica y col. *Amidación Directa de Ácidos carboxílicos no Activados con Aminas*. Rep. de inv. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2020 (vid. pág. 105).
- SÁNCHEZ, Francisco, Martha BERROS y Reina GÓMEZ. «On the Mechanism of the Baeyer-Drewsen Synthesis of Indigo». En: *American Journal of Chemistry* 6.1 (2016), págs. 18-22 (vid. pág. 47).
- SETYAWATI, Harsasi y col. «Effect of metal ion Fe(III) on the performance of chlorophyll as photosensitizers on dye sensitized solar cell». En: *Results in Physics* 7 (2017), págs. 2907-2918. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.08.009 (vid. pág. 20).
- SHARMA, Khushboo, Vinay SHARMA y S. S. SHARMA. «Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status». En: *Nanoscale Research Letters* 13.1 (2018). DOI: 10.1186/s11671-018-2760-6 (vid. págs. 35, 39).
- TATSCH, Ellen y Bernhard SCHRADER. «Near-infrared fourier transform Raman spectroscopy of indigoids». En: *Journal of Raman Spectroscopy* 26.6 (1995), págs. 467-473. DOI: 10.1002/jrs.1250260611 (vid. pág. 84).
- TAYA, Sofyan. «Dye-Sensitized Solar Cells Using Fresh and Dried Natural Dyes». En: *International Journal of Materials Science and Applications* 2.2 (2013), pág. 37. DOI: 10.11648/j.ijmsa.20130202.11 (vid. pág. 41).
- VICINI, Rommel y Osvaldo MICHELOUD. *Smart Grid: Fundamentos, tecnologías y aplicaciones*. Ed. por Cengage Learning. 2012 (vid. pág. 34).
- WANG, Shenghan y col. «Chlorophyll-based organic solar cells with improved power conversion efficiency». En: *Journal of Energy Chemistry* 38 (2019), págs. 88-93. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.12.018 (vid. pág. 39).

WEININGER, Stephen y Frank STERMITZ. *Química orgánica*. Ed. por S.A. Reverté. 1988 (vid. pág. 24).

YE, Jiaxin y col. «Enhancement of power conversion efficiency by chlorophyll and carotenoid co-sensitization in the biosolar cells». En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 431 (2022), pág. 114042. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.114042 (vid. pág. 99).

YÚFERA, Eduardo PRIMO. *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*. Ed. por S. A. Reverté. Vol. 1. 1994 (vid. págs. 30, 32).

YUM, Jun-Ho y col. «Panchromatic engineering for dye-sensitized solar cells». En: *Energy Environ. Sci.* 4.3 (2011), págs. 842-857. DOI: 10.1039/c0ee00536c (vid. pág. 30).

YUSUF, Mohd. *Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing*. Ed. por John Wiley y Sons. 2018 (vid. pág. 25).

ANEXOS

Anexo A. Espectros RMN COSY del trimetiléster de clorina e6 y el índigo metilado.

Figura 59. Espectro RMN COSY del trimetiléster de clorina e6.

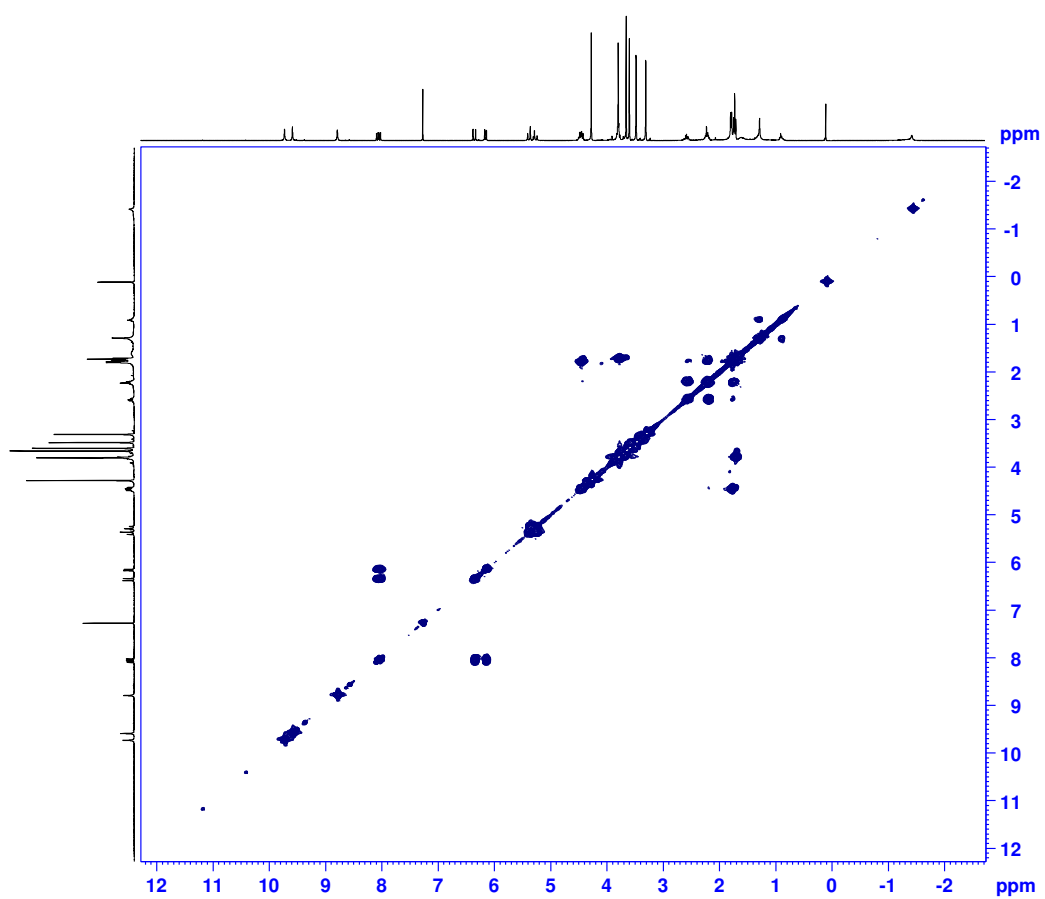
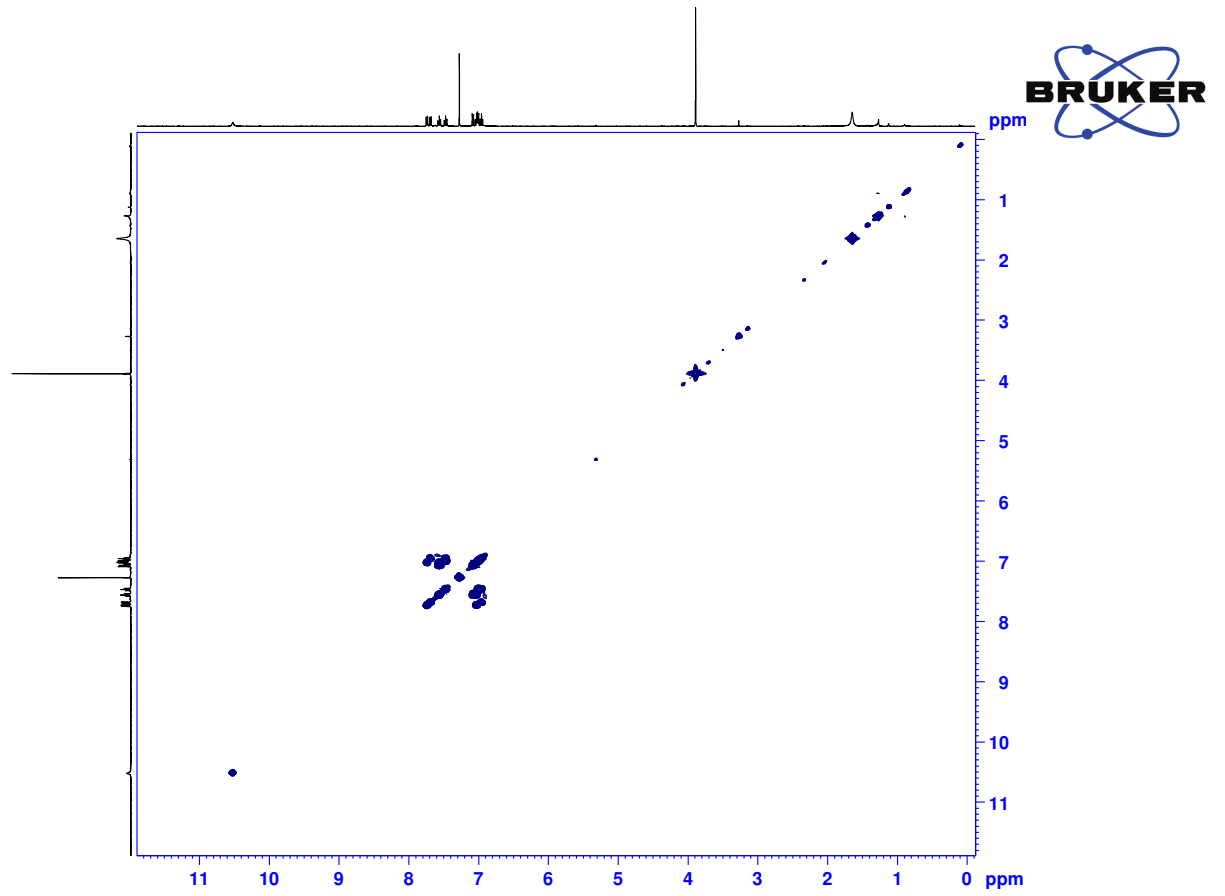


Figura 60. Espectro de RMN COSY del índigo metilado.



Anexo B. Espectros RMN ^1H de las pruebas de reacción de halogenación del 1,4-bencenodimetanol.

Figura 61. Espectro de RMN ^1H del producto de la reacción de halogenación del 1,4-bencenodimetanol.

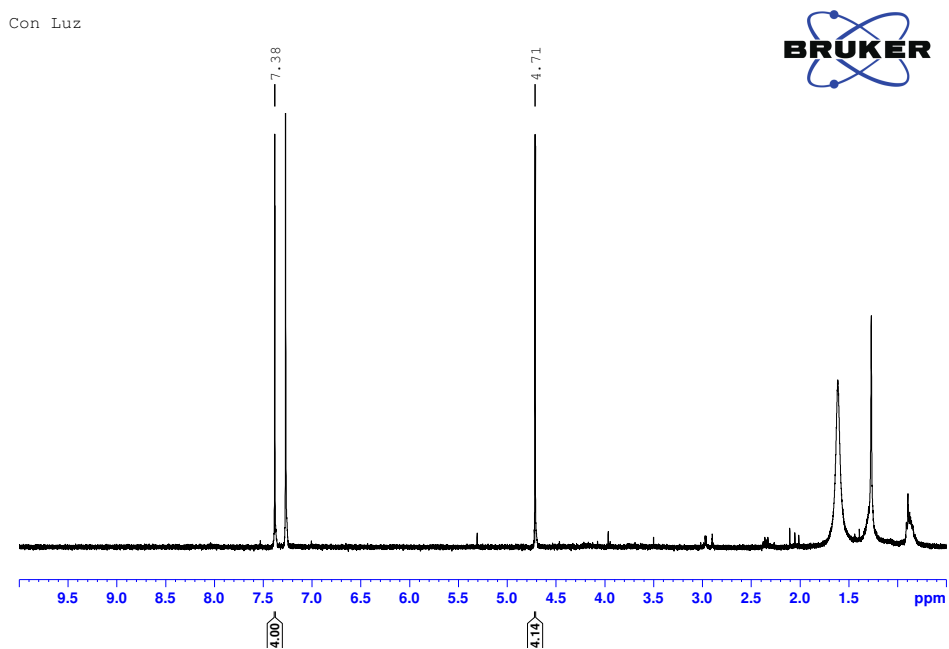


Figura 62. Espectro de RMN ^1H del producto de la reacción de halogenación sin irradiación del 1,4-bencenodimetanol.

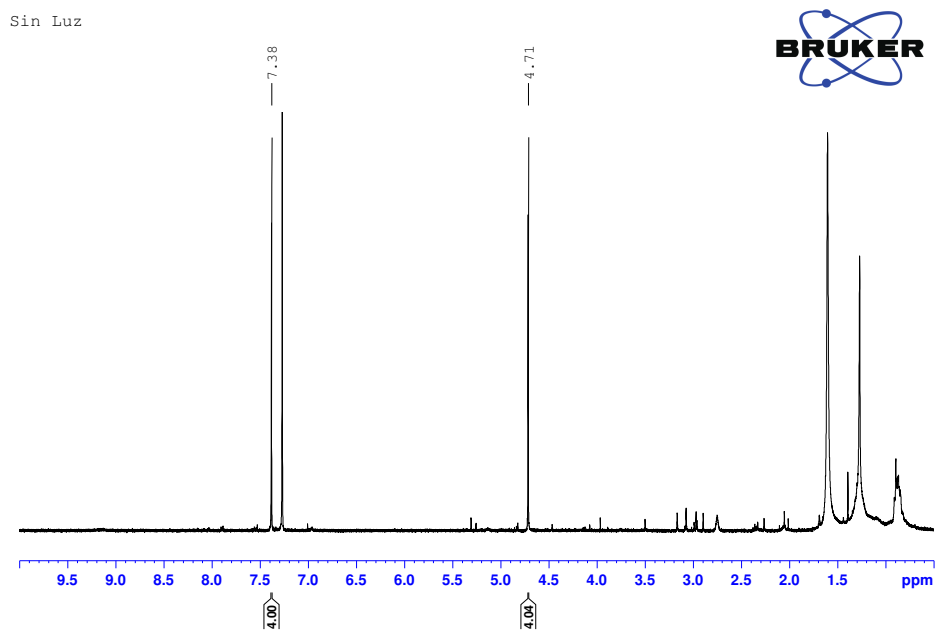


Figura 63. Espectro de RMN ^1H del producto de la reacción de halogenación con exceso de yoduro de sodio del 1,4-bencenodimetanol.

