

HEREDIA, DANIEL ALEJ

Desarrollo de nuevos

73969

2014

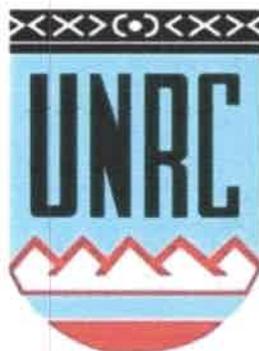
73969



Universidad Nacional de Río Cuarto

Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química



Crear... Crear... Crecer

TESIS DOCTORAL

Doctorado en Ciencias Químicas

**“DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES
ELECTROPOLIMERIZABLES CON PROPIEDADES
OPTOELECTRÓNICAS”**

DANIEL ALEJANDRO HEREDIA

2014

7.309

MFN:
Classif:
T.936



El presente trabajo para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas fue realizado en el Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Química y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

Doctorando: Lic. Daniel Alejandro Heredia

Director de Tesis: Dr. Fernando Gabriel Fungo.

Co-Director de Tesis: Dr. Edgardo Nestor Durantini.

Jurado de Tesis:

Dra. María A. Grela

Dr. Gustavo M. Morales

Dr. Nelio E. Vettorazzi Beauge

P/Junta
Académica

12 de Marzo de 2014





Al culminar el doctorado en esta etapa de mi vida, me doy cuenta que no habría sido posible sin la presencia de muchas personas, por eso quisiera agradecer:

A Mi Mamá **Silvia**, a Mi Tía **Mirta**, a Mi Abuela **Vilma**, a Mi Nono **Francisco**, por ser mi sostén, por estar incondicionalmente a mi lado y por ser mis ejemplos de vida...

A Mi Esposa, **Lore**, por todo el amor, la paciencia, la comprensión y por llenarme de fuerzas a cada instante...

A mi tío **Daniel** (por los apuntes prestados), a mi tía **Ale**, a mis primos: **Maxi**, **Yani**, **Santi**; a mi hermosa ahijada: **Flor**. A mi gran amigo: "Huevo" (**Hugo**)...

A mis suegros **Miguel** y **Miriam** por todo el apoyo brindado y por Lore! A mis cuñados: **Nacho** y **Vero**. A mis concuñados, A mi primo **Fabi** y a mi abuela **Leta**. Por todos los momentos juntos...

A mi gran amigo **Andrés** que es un hermano que me regaló la vida.

A mi grandes y mejores amigos **Javi B.**, **Javi D.**, **Lucas**, **Maxi**, **Fer**, **Mati** y **Gonza**.

A mi director **Fernando** y co-directores **Edgardo** y **Luis**, por brindarme la oportunidad, los consejos y el apoyo para poder realizar este doctorado.

A los jurados de ésta tesis: **Gustavo**, **Nelio** y **María Alejandra**, por sus excelentes aportes y consejos en el desarrollo de esta tesis, por el tiempo y disposición brindados en todo momento.

A todo el grupo de trabajo: **Lore**, **Toto**, **Daniela**, **Luciana**, **Javier**, **Miguel**, **Nair**, **Gabi**, **Belén** y **Marisa**.

A mis compañeros/as y amigos/as de trabajo que me acompañaron, me ayudaron y me escucharon cada día, a TODO Gran Becario. Jorge, Diana, Fede, Euge, Lore, Gaby, Eli, Angelica, Pablo, Clau, Ale, Caro, Javi, Eve, Lau, Jime, Naty, Vale, Rebe, Luciano, Paula, Paulo, Dari, Rusbel, Cristian, Albi, Lau, Ceci, Cesar, Maqui, Juanse, Ema y todos los demás que no me quiero olvidar de nadie.

A Rosita, "Cacho", "Negrita", Marisel y las secretarias del departamento por la inmensa predisposición y colaboración que me brindaron en todo momento.

A **CONICET** por las becas otorgadas, por brindarme el apoyo financiero y los medios para mi formación.



A la **Universidad Nacional de Río Cuarto** por darme la oportunidad de formarme primero como Licenciado y ahora como Doctor.

A todos los integrantes del Departamento de Química, por brindarme lo necesario para esta tesis.

A **Dios, Jesús, la Virgencita** y al **Padre Pio**, por acompañarme a lo largo de todo este camino y por estas maravillosas personas que puso en mi vida.

A todas las personas que de alguna u otra forma contribuyeron en mi vida para llegar a esta instancia.... a todos y cada uno de ustedes, les agradezco con todo mi corazón y les digo una y otra vez: **Muchísimas Gracias...**

Dani



RESUMEN

El objetivo de esta Tesis Doctoral es el diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales y dispositivos optoelectrónicos orgánicos. Particularmente, se desarrollaron sistemas polímeros derivados del etilendioxitiofeno (EDOT) y del fluoreno, modificados sintéticamente con grupos donores-aceptores de electrones y centros fluorescentes.

Se obtuvieron dos nuevos derivados del anillo electropolimerizable EDOT; uno de ellos fue funcionalizado con unidades pireno como centro emisor de luz (DH1). Esta molécula permitió la obtención de películas poliméricas por un proceso de electropolimerización. La característica luminiscente del polímero fue descrita por la formación de excímeros de pireno. Además, se demostró que el material retiene la capacidad de transporte de huecos junto con una adecuada morfología, lo que convierte a DH1 en un excelente candidato para su uso en dispositivos optoelectrónicos. El segundo derivado electropolimerizable del EDOT sintetizado contiene unidades fulereno (DH9) y fue preparado fácilmente siguiendo procedimientos sintéticos estándares. Mediante estudios de espectroscopia de fotovoltaje superficial se demostró la capacidad de este material para generar estados de separación de cargas fotoinducidos cuando nanopartículas inorgánicas semiconductoras estaban depositadas sobre la película polimérica de DH9. Este hecho convierte al material en una estructura potencial para su aplicación en el diseño y desarrollo de celdas solares híbridas.

Por otra parte, se sintetizaron y estudiaron nuevos materiales derivados del anillo fluoreno funcionalizados con grupos donores-aceptores de electrones y grupos fluorescentes. Tres de ellos son copolímeros del fluoreno con unidades quinoxalina-naftalimida (Qx-NI) en la cadena principal. Los materiales obtenidos presentaron un alto grado de monodispersión, solubilidad en solventes orgánicos y adecuadas propiedades optoelectrónica para la posible aplicación en dispositivos como celdas solares y diodos orgánicos emisores de luz. La síntesis de estas NI-dionas abre un nuevo camino para modificar los núcleos acenaftenoquinoxalina para el diseño de nuevos materiales. Este es un de los primeros reportes de este tipo de copolímeros con unidades aceptoras NI en conjugación con Qx. Finalmente, el segundo derivado del fluoreno posee una conformación "spiro" y su estructura fue modificada con grupos trifenilamina como donores de electrones y grupos ciano como unidades aceptoras de electrones. Se demostró que la morfología y las propiedades optoelectrónicas de las películas electrodepositadas están fuertemente afectas por los procesos de electrodeposición, y estas pueden ser modificadas a través del control inteligente de las variables y condiciones electroquímicas. Luego de la optimización en los parámetros de polimerización electroquímica se obtuvo una película polimérica con una superficie homogénea, libre de defectos y con alta activada optoelectrónica. Esta película polimérica resultó compatible como una capa transportadora de huecos eficientes en un diodo orgánico emisor de luz.



ABSTRACT

The objective of this Doctoral Thesis is the design, synthesis and characterization of new materials and organic optoelectronic devices. Particularly, it was developed polymeric systems derived from ethylenedioxythiophene (EDOT) and fluorene rings synthetically modified with electron donor-acceptor groups and fluorescent centers.

Two new derivatives from the electropolymerizable ring EDOT were obtained; one of them was functionalized with pyrene moiety as light emitter center (DH1). This molecule allowed the obtaining of polymeric film by an electropolymerization process. The polymer luminescent characteristic was described by the pyrene excimer formation. Moreover, it was demonstrated that the material hold hole transporter capacity with an adequate morphological structure, which make DH1 an excellent candidate for using in optoelectronic devices. The second electropolymerizable EDOT derivative synthesized hold C₆₀ fullerene moiety (DH9) and it was easily prepared following standard synthetic procedures. By surface photovoltage spectroscopy (SPV), it was demonstrated the capacity of this material to generate photoinduced charge separation states when inorganic semiconductor nanoparticles (CdSe) are deposited on the polymeric film of DH9. This fact turns the material into a potential structure for to apply in the design and development of hybrid solar cell.

On the other hand, novel material derivatives from the fluorene ring functionalized with electron donor-acceptor groups and fluorescent groups were designed and studied. Three of them are fluorene copolymers with quinoxaline-naphthalimide (Qx-NI) units in the main chain. The materials obtained showed a high degree of monodispersion, solubility in organic solvents and adequate optoelectronic properties for possible application in devices like solar cells and organic light emitting diodes. The synthesis of this NI-diones opens a new way to modify the acenaphthoquinoxaline cores for the design of new materials. This is one of the first reports of this kind of copolymers with NI acceptor units in conjugation with Qx. Finally, the second fluorene derivative holds a spiro conformation and its structure was modified with triphenylamine as electron donating groups and cyano groups as electron acceptor units. It was demonstrated that the morphological and optoelectronic properties of electrodeposited polymer films are strongly affected by the electrodeposition processes, and they can be tuned through the smart control of the electrochemical variables and conditions. After optimization in the parameters of electrochemical polymerization, a conducting polymeric film with very smooth surface, absence of pinholes, and high optoelectronic activity was obtained. This polymeric film was compatible as an efficient hole transporting layer in OLED.



RESUMEN DEL CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

ASPECTOS EXPERIMENTALES

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES

REFERENCIAS

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE ESQUEMAS	XVII
ÍNDICE DE TABLAS	XIX
GLOSARIO.....	XXI
CAPITULO I.....	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1- INTRODUCCIÓN	1
1.2- OPTOELECTRÓNICA	2
1.3- MATERIALES POLIMÉRICOS	2
1.4- SISTEMAS DE ESTUDIOS.....	3
1.4.1- SISTEMA DE ESTUDIO: DERIVADOS DEL EDOT	4
1.4.2- SISTEMA DE ESTUDIO: DERIVADOS DEL FLUORENO	5
1.5- CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS.....	9
1.6- DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS	11
1.6.1- DIODOS ORGÁNICOS EMISORES DE LUZ	12
1.6.1.1- OLED DE CAPA SIMPLE	14
1.6.1.2- OLED DE CAPA MÚLTIPLE	16

1.6.2- CELDAS SOLARES ORGÁNICAS SÓLIDAS	18
1.6.2.1- CELDAS SOLARES ORGÁNICAS: CAPA DOBLE Y HETEROUNIÓN MASIVA	19
1.6.2.2- CELDAS SOLARES: POLÍMEROS DONOR-ACEPTOR: "CABLE DOBLE"	22
1.6.2.3- CELDAS SOLARES HÍBRIDAS	23
<u>CAPITULO II.....</u>	<u>27</u>
<u>OBJETIVOS.....</u>	<u>27</u>
<u>2.1- OBJETIVOS GENERALES.....</u>	<u>27</u>
<u>2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS</u>	<u>29</u>
<u>CAPITULO III</u>	<u>31</u>
<u>FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</u>	<u>31</u>
<u>3.1- ELECTROQUÍMICA</u>	<u>31</u>
3.1.1- PROCESOS DE ELECTRODOS.....	31
3.1.2- POTENCIALES Y TERMODINÁMICA DE CELDAS	32
3.1.3- HEMIREACCIONES Y POTENCIALES REDOX	34
3.1.4- VARIABLES EXPERIMENTALES EN CELDAS ELECTROQUÍMICAS	34
3.1.5- CINÉTICA DE REACCIONES DE ELECTRODO	36
3.1.6- FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN DE ELECTRODO	36
3.1.7- CINÉTICA DE CONTROL DIFUSIONAL	37
3.1.8- VOLTAMETRÍA LINEAL Y CÍCLICA	40
3.1.9- DETERMINACIÓN DE POTENCIALES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.....	45

3.2- POLÍMEROS	47
3.2.1- POLÍMEROS ELECTROACTIVOS	47
3.2.1.1- POLÍMEROS CONJUGADOS	47
3.2.1.2- POLÍMEROS REDOX	51
3.3- ELECTROQUÍMICA DE POLÍMEROS CONJUGADOS	53
3.3.1- INTRODUCCIÓN	53
3.3.2- MECANISMO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES	55
3.3.2.1- PRINCIPIOS GENERALES	55
3.3.2.2- OLIGOMERIZACIÓN Y NUCLEACIÓN	55
3.3.2.3- DEPOSICIÓN Y CRECIMIENTO	62
3.3.3- CARGA Y DESCARGA DE POLÍMEROS CONDUCTORES	67
3.3.3.1- PROPIEDADES REDOX DE OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS CONJUGADOS	67
3.3.3.2- POLARÓN Y BIPOLARÓN	73
3.4- PEDOT: UN TÍPICO POLÍMERO CONDUCTOR	77
3.4.1- SÍNTESIS DE PEDOT	79
3.5- FOTOFÍSICA	83
3.5.1- ABSORCIÓN DE RADIACIÓN Y ESTADOS EXCITADOS	83
3.5.2- DIAGRAMA DE JABLONSKI	84
3.5.3- PROCESOS Y MECANISMOS DE INHIBICIÓN DE FLUORESCENCIA	88
3.5.3.1- INHIBICIÓN POR TRANSFERENCIA DE ENERGÍA	89
3.5.3.2- INHIBICIÓN POR TRANSFERENCIA DE ELECTRONES	91

3.6- ESPECTROSCOPIA DE FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL.....	97
3.6.1- INTRODUCCIÓN.....	97
3.6.2- ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LA SUPERFICIE.....	97
3.6.3- EFECTO FOTOVOLTAICO EN LA SUPERFICIE	100
3.6.4- MÉTODOS EXPERIMENTALES	103
3.6.4.1- TÉCNICA: KELVIN PROBE	104
3.6.4.2- APROXIMACIÓN SEMICONDUCTOR-AISLANTE-METAL.....	106
3.7- QUÍMICA COMPUTACIONAL	109
3.7.1- INTRODUCCIÓN.....	109
3.7.2- MÉTODOS DE CÁLCULO	109
3.7.3- MECÁNICA MOLECULAR	110
3.7.4- MECÁNICA CUÁNTICA	111
CAPITULO IV.....	115
ASPECTOS EXPERIMENTALES	115
4.1- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	115
4.2- SÍNTESIS DE LOS MATERIALES.....	116
4.2.1- SÍNTESIS DE DH1	116
4.2.2- SÍNTESIS DE DH2	117
4.2.3- SÍNTESIS DE C-CN1	117
4.2.4- SÍNTESIS DE DH7	118
4.2.5- SÍNTESIS DE DH8	118

4.2.6- SÍNTESIS DE DH9.....	119
4.2.7- SÍNTESIS DE DH18.....	120
4.2.8- SÍNTESIS DE DH19.....	120
4.2.9- SÍNTESIS DE DH20.....	121
4.2.10- SÍNTESIS DE DH21.....	122
4.2.11- SÍNTESIS DE DH27.....	122
4.2.12- SÍNTESIS DE DH30.....	123
4.2.13- SÍNTESIS DH13.....	123
4.2.14- SÍNTESIS DE DH14.....	124
4.2.15- SÍNTESIS DE DH15.....	125
4.2.16- SÍNTESIS DE DH32.....	126
4.2.17- SÍNTESIS DE DH34.....	127
4.2.18- SÍNTESIS DE DH33.....	127
4.2.19- PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS DH35, DH36 Y DH37. POLÍMERIZACIÓN POR REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO DE SUZUKI.....	128
4.1.19.1- SÍNTESIS DE DH35.....	129
4.2.19.2- SÍNTESIS DE DH37.....	129
4.2.19.3- SÍNTESIS DE DH36.....	130
4.3- ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.....	130
4.4- ESPECTROSCOPIA DE EXCITACIÓN Y DE EMISIÓN.....	131
4.5- ELECTROQUÍMICA: VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	131
4.6- ESPECTROELECTROQUÍMICA.....	133
4.7- ANÁLISIS SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS.....	134

4.8- PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DEL OLED	134
4.9- ESPECTROSCOPIA DE FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL	135
4.10- CÁLCULOS SEMIEMPÍRICOS	137
CAPITULO V	139
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	139
5.1- DERIVADOS DEL EDOT	139
5.1.1- EDOT: PIRENO	139
5.1.1.1- PIRENO	139
5.1.1.2- EL PIRENO EN LA OPTOELECTRÓNICA	140
5.1.1.3- EL PIRENO EN OLEDs	142
5.1.1.4- MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL PIRENO	143
5.1.1.5- SÍNTESIS DE DH1	144
5.1.1.6- PROPIEDADES FOTOFÍSICAS	147
5.1.1.7- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	150
5.1.1.8- ELECTRODEPOSICIÓN	153
5.1.1.9- ESPECTROELECTROQUÍMICA	159
5.1.1.10- PROPIEDADES MORFOLÓGICAS Y LUMINISCENTES DEL POLÍMERO	160
5.1.1.11- POLIMERIZACIÓN QUÍMICA	162
5.1.1.12- ELECTRODEPOSICIÓN DEL COPOLÍMERO	168
5.1.2- EDOT: FULERENO	173

5.1.2.1- FULERENO	173
5.1.2.2- SÍNTESIS DE DH9.....	176
5.1.2.3- PROPIEDADES FOTOFÍSICAS.....	188
5.1.2.4- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	189
5.1.2.5- APLICACIÓN DE DH9 COMO MATERIAL TRANSPORTADOR DE ELECTRONES EN LA SEPARACIÓN DE CARGA DE "QUANTUM DOTS" DE CdSe	193
5.1.2.5.1- QDs-CdSe SOBRE AU	195
5.1.2.5.2- QDs-CdSe SOBRE PEDOT.....	199
5.1.2.5.3- QDs-CdSe SOBRE P-DH9.....	205
5.2- DERIVADOS DEL FLUORENO	209
5.2.1- FLUORENO: POLIFLUORENO.....	209
5.2.1.1- POLIFLUORENO	209
5.2.1.2- SÍNTESIS DE LA NAFTALIMIDA DH15	215
5.2.1.3- SÍNTESIS DE LA NAFTALIMIDA DH21	219
5.2.1.4- SÍNTESIS DE LA O-ARILENDIAMINA: DH30.....	223
5.2.1.5- SÍNTESIS DE LOS COMONÓMEROS: NAFTALIMIDAS/QUINOXALINA	226
5.2.1.5.1- SÍNTESIS DE LOS COMONÓMEROS: NAFTALIMIDAS/QUINOXALINA. DH32.....	226
5.2.1.5.2- SÍNTESIS DE LOS COMONÓMEROS: NAFTALIMIDAS/QUINOXALINA. DH33.....	228
5.2.1.5.3- SÍNTESIS DE LOS COMONÓMEROS: NAFTALIMIDAS/QUINOXALINA. DH34.....	230
5.2.1.6- SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS: DH35, DH36 Y DH37.....	231
5.2.1.7- CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS	234
5.2.1.8- PESOS MOLECULARES	236
5.2.1.9- ESTABILIDAD TÉRMICA	238
5.2.1.10- PROPIEDADES FOTOFÍSICAS.....	239
5.2.1.11- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	243
5.2.1.12- POSIBLES APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS	245

5.2.2- FLUORENO: SPIROFLUORENO	247
5.2.2.1- FLUORENO.....	247
5.2.2.2- SPIROFLUORENO.....	248
5.2.2.3- SÍNTESIS DE CN1	249
5.2.2.4- PROPIEDADES FOTOFÍSICAS.....	251
5.2.2.5- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	253
5.2.2.6- ELECTROPOLIMERIZACIÓN	255
5.2.2.7- ESPECTROELECTROQUÍMICA.....	259
5.2.2.8- ELECTROCROMISMO	263
5.2.2.9- MECANISMO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE CN1.....	266
5.2.2.10- APLICACIÓN DE CN1 EN LA CONSTRUCCIÓN DE UN OLED	268
5.2.2.10.1- ELECTRODEPOSICIÓN I SOBRE ITO – EF-CN1-A.....	268
5.2.2.10.2- POLIMERIZACIÓN QUÍMICA	270
5.2.2.10.3- ELECTRODEPOSICIÓN II SOBRE ITO – EF-CN1-B.....	277
5.2.2.10.4- ELECTRODEPOSICIÓN III SOBRE ITO – EF-CN1-C.....	278
5.2.2.11- FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN OLED	283
CAPITULO VI.....	289
CONCLUSIONES.....	289
6.1- CONCLUSIONES GENERALES.....	289
6.2- CONCLUSIONES ESPECÍFICAS.....	289
CAPITULO VII.....	295
REFERENCIAS	295

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Derivados del 3,4-etilenodioxitiofeno.....	4
Figura 2. Copolímeros D-A derivados del polifluoreno.	6
Figura 3. Derivado del spirofluoreno: CN1.....	8
Figura 4. Estructura básica de los dispositivos optoelectrónicos.....	12
Figura 5. Principio básico de operación de un OLED.....	13
Figura 6. OLED de configuración de capa simple.....	14
Figura 7. Diferentes OLEDs de configuración de multicapa.....	16
Figura 8. Diagrama de energía de un OLED utilizando un MTE.....	17
Figura 9. Principio básico de operación de una celda solar orgánica.	20
Figura 10. Estructura de celdas solares de capa doble y de heterounión.	21
Figura 11. Polímero Donor-Aceptor o “cable doble”.	23
Figura 12. Principio de operación en una celda solar híbrida.....	25
Figura 13. Diagrama del circuito usado en la técnica de barrido lineal de potencial y la respuesta del sistema.	41
Figura 14. Voltametría cíclica. a) Perturbación potenciodinámica; b) Respuesta en corriente.....	42
Figura 15. Estructura molecular y electrónica del polietileno y poliacetileno.	48
Figura 16. Formación de estados electrónicos mediante el solapamiento de orbitales atómicos en sistemas conjugados.....	50
Figura 17. Esquema de bandas que representa las diferencias entre materiales metálicos, semiconductores y aislantes.....	50
Figura 18. Estructura molecular de: a) Poliacetileno, b) Politiofeno, c) Polipirrol, d) Polifenileno, e) Poli(3,4- etilenodioxitiofeno), f) Polianilina y g) Polifenilenoivinileno.....	54
Figura 19. “Loop” o bucle de nucleación en el primer ciclo voltamperograma de un derivado del EDOT.....	61
Figura 20. Experimento potenciodinámico típico para llevar a cabo el crecimiento de un polímero conjugado. Crecimiento potenciodinámico de una película de PEDOT en acetonitrilo a 100 mV/s.....	62
Figura 21. Medidas electroquímicas con una microbalanza de cristal de cuarzo durante la electropolimerización del 4,4'-dimetoxibitiofeno en DCM, TBAHFF 0,1 M y a 10 mV/s. a) Voltametría cíclica del crecimiento. b) Gráfica frecuencia-potencial presentando los cambios de masa en función del potencial aplicado. Figura tomada de referencia 94.....	65
Figura 22. Ciclo voltamperograma teórico para una película de capa fina adsorbida sobre el electrodo.....	69

Figura 23. Voltamperograma cíclico de la oxidación del poli(4,4'-dimetoxibitiofeno) en DCM/TBAHFF 0,1 M a 200 mV/s. Figura tomada de referencia 94.	70
Figura 24. Voltametría cíclica del poli(4,4'-dimetoxibitiofeno) depositado sobre Pt. En DCM, TBAHFF 0,1 M, $v = 5$ mV/s. Figura tomada de referencia 94.....	72
Figura 25. Formación del estado bipolarón bajo oxidación: Durante el cargado de la cadena polimérica, los estados ionizados se estabilizan por una distorsión geométrica local desde una estructura benzoide a una estructura quinoide. De acuerdo con las predicciones teóricas, un bipolarón es termodinámicamente más estable que dos polarones a pesar de la repulsión de Coulomb entre dos cargas similares. Figura tomada de referencia 94.	74
Figura 26. Estructura molecular del PEDOT.....	77
Figura 27. Acoplamientos α - α α - β y β - β en el politiofeno.	78
Figura 28. Estructura molecular del PEDOT/PSS.....	79
Figura 29. Diagrama y ejemplo de una molécula constituida por dos cromóforos (uno dador y otro aceptor de electrones) separados por un espaciador rígido, utilizada para el estudio de transferencia de electrones intramolecular en Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (Dye Sensitized Solar Cells – DSSC) (Daniel Heredia et al). ¹⁶⁷	94
Figura 30. Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo n en equilibrio térmico.	100
Figura 31. Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo n en condiciones de iluminación “super-band gap” con separación de portadores debida a un campo eléctrico.....	101
Figura 32. Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo n en condiciones de iluminación “super-band gap” con trampas de electrones (I) y huecos (II).....	102
Figura 33. Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo n en condiciones de iluminación “sub-band gap” con excitación de (I) electrones o (II) huecos atrapados.	103
Figura 34. Diagrama de bandas para un capacitor de placas paralelas formado por dos metales, con placas paralelas separadas (a), en cortocircuito (b), o conectados a través de un potencial externo, igual y opuesto a la diferencia de potencial de contacto (c).	105
Figura 35. Diseño de la celda utilizada en los estudios espectroelectroquímicos.....	133
Figura 36. Diagrama del equipamiento a utilizar para realizar las medidas de espectroscopia de fotovoltaje superficial.	136
Figura 37. Equipo de SPV.	137
Figura 38. Estructura general del pireno. Pireno mono y tetrasustituido.	140
Figura 39. Obtención del ácido 1-pirenobutírico.	144
Figura 40. Síntesis de DH1.	145

Figura 41. Mecanismo de reacción de esterificación con DCC.....	146
Figura 42. TLC a 0 min, 30 min y 24 h.....	146
Figura 43. Espectros de absorción en DCM de: a) hidroximetil EDOT, b) ácido 4-(1-pirenil) butírico y c) DH1	148
Figura 44. Espectro de absorción DH1 (línea negra) y espectro de emisión DH1 (línea roja, $\lambda_{exc} = 328$ nm). Ambos espectros tomados en una solución diluida de DCM.	149
Figura 45. Ensayo de blanco a partir de una solución de electrolito soporte de ACN con TBAHFF 0,1 M.	150
Figura 46. Primer ciclo voltamperograma de una solución DH1 en ACN con TBAHFF 0,1 M, sobre un electrodo de Pt a 100 mV/s.....	151
Figura 47. Ciclo voltamperograma del barrido catódico a una solución DH1 en ACN con TBAHFF 0,1 M, sobre un electrodo de Pt a 100 mV/s.....	152
Figura 48. Ciclo voltamperogramas correspondientes a la electrodeposición sobre Pt de DH1 , en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s.	154
Figura 49. Mecanismo de polimerización de polímeros conjugados.	155
Figura 50. Ciclo voltamperograma de la película electrodepositada de DH1 sobre Pt, en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s.....	156
Figura 51. Ciclo voltamperogramas correspondientes a la electrodeposición sobre ITO de DH1 , en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s.	158
Figura 52. Espectros de absorción del electrodepósito de DH1 sobre ITO a diferentes potenciales aplicados, en ACN con TBAHFF 0,1 M.	159
Figura 53. Imágenes SEM de la película de DH1 electrodepositada: a) 503 x. y b) 2500 x.	161
Figura 54. Síntesis de DH2	162
Figura 55. Espectro de absorción de DH2 en DCM.	163
Figura 56. Ciclo voltamperograma del polímero DH2 depositado por "drop-coating" sobre ITO, en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s.	164
Figura 57. Espectros de absorción a diferentes potenciales aplicados de DH2 depositado por "drop-coating" sobre ITO, en ACN con TBAHFF 0,1 M.	165
Figura 58. Espectro de fluorescencia de DH2 en DCM. $\lambda_{exc} = 350$ nm.....	166
Figura 59. Formación intramolecular de excímeros de pireno. M = monómero localmente excitado. D = Excímero.	167
Figura 60. Comparación entre la estructura del polímero y el copolímero.	168

Figura 61. a) Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición sobre ITO de EDOT-OH , en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s. b) Espectros de absorción a diferentes potenciales aplicados de la película PEDOT-OH electrodepositada, en ACN con TBAHFF 0,1 M.	170
Figura 62. a) Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición sobre ITO de DH1/EDOT-OH , en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s. b) Espectros de absorción a diferentes potenciales aplicados de la película DH1/EDOT-OH electrodepositada, en ACN con TBAHFF 0,1 M.	171
Figura 63. Superficie del fullereno.	174
Figura 64. Posibles estructuras sobre una unión [6,6].	175
Figura 65. Ruta sintética para la obtención de DH9	177
Figura 66. Espectros de resonancia magnética nuclear ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de DH7 registrados en CDCl_3	179
Figura 67. Espectro de resonancia magnética nuclear HSQC-DEPT de DH7 registrado en CDCl_3	180
Figura 68. Espectros de resonancia magnética nuclear ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y HSQC-DEPT de DH7 registrados en CDCl_3	183
Figura 69. Espectros de resonancia magnética nuclear ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y HSQC-DEPT de DH9 registrados en CDCl_3	187
Figura 70. Espectroscopia Infrarroja de DH7 , DH8 y DH9	188
Figura 71. Espectro de absorción UV-visible de DH9 en DCM.	189
Figura 72. a) Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición sobre Pt de DH9 (1 mM), en o-DCB con TBATFB 0,1 M a 100 mV/s. b) Ciclovoltamperograma de la película electrodepositada de DH9 sobre Pt, en o-DCB con TBATFB 0,1 M a 100 mV/s.	192
Figura 73. Polímero P-DH9 obtenido a partir de la electrodeposición de DH9	193
Figura 74. a) Espectro de fotovoltaje superficial en fase (X) y fase corrida por 90° (Y) para los QDs-CdSe sobre oro. b) Fotovoltaje resultante.	198
Figura 75. Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición de EDOT sobre Au, en DCM con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s.	200
Figura 76. Sistema Au/Polímero/CdSe.	201
Figura 77. a) Espectro de fotovoltaje superficial en fase (X) y fase corrida por 90° (Y) para el sistema Au/PEDOT/CdSe. b) Fotovoltaje resultante.	202
Figura 78. Medidas realizadas con el perfilómetro para películas de P-DH9 crecidas a diferentes números de ciclos.	203
Figura 79. Modulación del espesor de los polímeros P-DH9 en función del número de ciclos de crecimiento.	204
Figura 80. a) Espectro de fotovoltaje superficial en fase (X) y fase corrida por 90° (Y) para el sistema Au/P-DH9. b) Fotovoltaje resultante.	205

Figura 81. a) Espectro de fotovoltaje superficial en fase (X) y fase corrida por 90° (Y) para el sistema Au/P-DH9/CdSe. b) Fotovoltaje resultante para el sistema Au/P-DH9/CdSe (azul), Au/PEDOT/CdSe (amarillo), Au/CdSe (rojo) y Au/P-DH9 (verde).....	206
Figura 82. Espectros de SPV resueltos en el tiempo para los sistemas: Au/CdSe (a) Au/PEDOT/CdSe (b) y Au/P-DH9/CdSe (c). $\lambda_{exc} = 590 \text{ nm}$ (2,1 eV).	207
Figura 83. Reacción general de acoplamiento de Suzuki para la síntesis de copolímeros de polifluorenos... ..	210
Figura 84. Estructura química general del poli(9,9-dialquilfluoreno-co-benzotiadiazol).	211
Figura 85. Estructura química general de polifluorenos basados en triarilamina.....	211
Figura 86. Estructura molecular de NI y NDI.	212
Figura 87. Estructura molecular de la quinoxalina.....	212
Figura 88. Estructura molecular de los copolímeros sintetizados.....	213
Figura 89. Ruta sintética para la obtención de DH15	216
Figura 90. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de DH13 registrado en CDCl_3	217
Figura 91. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de DH14 registrado en CDCl_3	218
Figura 92. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de DH15 registrado en CDCl_3	219
Figura 93. Ruta sintética para la obtención de DH21	220
Figura 94. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de DH18 registrado en CDCl_3	221
Figura 95. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de DH19 registrado en CDCl_3	221
Figura 96. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de DH20 registrado en CDCl_3	222
Figura 97. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de DH21 registrado en CDCl_3	223
Figura 98. Ruta sintética para la obtención de la o-arilendiamina DH30	224
Figura 99. Espectros de $^1\text{H-RMN}$ de: DH27 (arriba) y DH30 (abajo) registrados en CDCl_3	225
Figura 100. Síntesis del comonomero DH32	227
Figura 101. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de DH32 registrado en CDCl_3	228
Figura 102. Síntesis de comonomero DH33	229
Figura 103. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de DH33 registrado en CDCl_3	229
Figura 104. Síntesis de comonomero DH34	230
Figura 105. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de DH34 registrado en CDCl_3	231
Figura 106. Síntesis de copolímeros donador-aceptor DH35 , DH36 y DH37	233
Figura 107. Espectros $^1\text{H-RMN}$ de los copolímeros D-A registrados en CDCl_3	235
Figura 108. Espectros IR de los copolímeros DH36 , DH35 y DH37	236
Figura 109. Análisis termogravimétrico de los copolímeros DH35 , DH36 y DH37	238

Figura 110. Espectros de absorción UV-visible (rojo) y de emisión de fluorescencia (negro) de los polímeros a) DH35 , b) DH36 y c) DH37 en CHCl_3 a 25 °C.	240
Figura 111. Espectros de absorción UV-visible (negro) y de emisión de fluorescencia (rojo) de los polímeros en estado sólido depositados por "spin-coating" como películas delgadas: a) DH35 , b) DH36 y c) DH37	242
Figura 112. Ciclovoltamperogramas de los polímeros en CHCl_3 con TBAP 0,1 M sobre Pt a 100 mV/s. a) DH35 , b) DH36 y c) DH37	244
Figura 113. Estructura del fluoreno con los sitios disponibles para la sustitución numerados.	247
Figura 114. Estructura general del 9,9'-spirobifluoreno y numerado del sistema de anillos.	248
Figura 115. Síntesis del monómero CN1	250
Figura 116. Estructura molecular de CN1	251
Figura 117. Espectros de absorción de CN1 en diferentes solventes orgánicos.	251
Figura 118. Espectros de fotoluminiscencia de CN1 en diferentes solventes orgánicos.	252
Figura 119. Ciclovoltamperograma de CN1 ($7,6 \times 10^{-4}$ M) sobre un electrodo de Pt, en ACN con TBAP 0,1 M a 300 mV/s.	254
Figura 120. Mecanismo de oxidación de la TFA y TFB. ³¹⁰	255
Figura 121. Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición de CN1 sobre Pt, en ACN con TBAP 0,1 M a 100 mV/s.	256
Figura 122. Ciclovoltamperograma de la película electrodepositada de CN1 sobre Pt, en ACN con TBAP 0,1 M a 100 mV/s.	257
Figura 123. Carga de oxidación de las películas en función de la carga anódica involucrada en la oxidación del monómero.	258
Figura 124. a) Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición de CN1 sobre ITO, en ACN con TBAP 0,1 M a 100 mV/s. b) Ciclovoltamperograma de la película electrodepositada de CN1 sobre ITO, en ACN con TBAP 0,1 M a 100 mV/s.	260
Figura 125. Fotografías de las películas EF-CN1-A sobre ITO en diferentes estados de oxidación.	261
Figura 126. a) Espectros de absorción de EF-CN1-A sobre ITO a diferentes potenciales aplicados en ACN con TBAP 0,1 M. b) Potenciales a los cuales los espectros de absorción han sido obtenidos.	262
Figura 127. Cation radical y dication de la TFB.	263
Figura 128. Proceso electrocromico de EF-CN1-A . Respuesta de la corriente y la transmitancia a saltos de potencial aplicados entre 0,5 V y 1,3 V sobre la película de CN1 electrodepositada en ACN con TBAP 0,1 M. Intervalos de tiempo de 10 segundos. Absorción registrada a 740 nm.	265
Figura 129. Esquema de electropolimerización de CN1 junto con sus distintos estados de oxidación y su correspondiente coloración.	267
Figura 130. Estructura tridimensional idealizada del polímero CN1	269

Figura 131. Imágenes SEM de E-CN1-A obtenidas a diferentes magnificaciones: (a) 500 x, y (b) 2500 x. 270

Figura 132. Polimerización química de CN1. 271

Figura 133. Espectros de absorción de: a) Monómero CN1 en una solución de CHCl₃. b) Polímero C-CN1 en una solución de CHCl₃. c) Polímero químico CF-CN1 depositado por "drop-coating" sobre ITO. d) y e) Polímeros electrodepositados bajo diferentes condiciones (EF-CN1-A y EF-CN1-C, ver texto). 272

Figura 134. Ciclovoltamperograma del polímero depositado por "drop-coating" (CF-CN1) sobre ITO, en ACN con TBAP 0,1 M a 100 mV/s. 274

Figura 135. Espectros de absorción de CF-CN1 sobre ITO a diferentes potenciales aplicados en ACN con TBAP 0,1 M. 275

Figura 136. Espectros de emisión del monómero CN1 y el polímero C-CN1, ambos en CHCl₃ (a, b). Espectros de emisión de las películas poliméricas obtenidas electroquímicamente bajo diferentes condiciones (c, d, e) (ver texto). 276

Figura 137. Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición de CN1 sobre ITO, en ACN/Tol (1:2) con TBAHFF 0,1 M a 500 mV/s. 280

Figura 138. Imágenes SEM de EF-CN1-C obtenidas: (a) 500 x, y (b) 2500 x. 281

Figura 139. Imágenes SEM de CF-CN1 obtenidas a diferentes magnificaciones: (a) 500 x, y (b) 2500 x. (A 10 keV). 281

Figura 140. Imágenes SEM de CF-CN1 obtenidas a diferentes magnificaciones: (Derecha) 500 x, y (Izquierda) 2500 x. (A 20 keV). 282

Figura 141. a) Imágenes AFM de EF-CN1-C y b) el electrodo ITO sin ningún depósito. La velocidad de barrido fue de 1 s por línea. 283

Figura 142. Diagrama de energía del OLED: ITO / Polímero CN1 / AlQ3 / LiF-Al. 284

Figura 143. a) Densidad de corriente y luminiscencia en función del voltaje aplicado en el OLED basado en EF-CN1-C. b) Luminiscencia en función del voltaje aplicado para polímeros EF-CN1-C de diferentes espesor: 37 nm (negro, un ciclo de crecimiento), 38 nm (rojo, dos ciclos), 95 nm (azul, cinco ciclos) y 202 nm (verde, diez ciclos). 286

Figura 144. Dependencia del espesor de las películas EF-CN1-C en función del número de ciclos de deposición. 287

Figura 145. OLED construido a partir de EF-CN1-C en funcionamiento. 288

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Variables experimentales que afectan la velocidad de una reacción de electrodo.....	35
Esquema 2. Pasos involucrados en el proceso global de una reacción heterogénea sobre un electrodo.....	37
Esquema 3. Mecanismo clásico de formación de polímeros conductores. Esquema tomado de referencia 94.	56
Esquema 4. Pasos iniciales de electropolimerización que toman lugar a través de intermediarios σ -enlazados. Esquema tomado de referencia 94.	59
Esquema 5. Carga-descarga de polímeros conductores con formación de σ -acoplamiento intercadena. Esquema tomado de referencia 94.	73
Esquema 6. Diagrama de Jablonski.	85
Esquema 7. Procesos fotoquímicos que puede seguir un fluoróforo.	86
Esquema 8. Clasificación para los procesos de inhibición.	88
Esquema 9. Principales mecanismos de transferencia de energía.	90
Esquema 10. Diagrama de Jablonski: la inhibición de una molécula excitada a través de un mecanismo de transferencia de electrones.....	92
Esquema 11. Clasificación de los métodos de cálculo de energías.	110
Esquema 12. Mecanismo de reacción por catálisis de transferencia de fase.	178
Esquema 13. Intermediario triazolina [6,6] formado en las cicloadiciones de azidas.	184
Esquema 14. Posibles productos que pueden ser obtenidos a partir de la ciclación de una alquil-azida.....	185
Esquema 15. Cambio en la diferencia de potencial de contacto cuando la muestra es iluminada.	196
Esquema 16. Gráfico obtenido a partir de medidas de SPV.	197
Esquema 17. QDs-CdSe depositados sobre las diferentes superficies estudiadas.	198

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Máximos de absorción UV-visible de los derivados de EDOT en DCM.	148
Tabla 2. Datos de la cromatografía de exclusión por tamaño para los diferentes polímeros.	237
Tabla 3. Propiedades ópticas de los copolímeros.	239
Tabla 4. Datos electroquímicos de los copolímeros.	244

GLOSARIO

Φ_A : Función trabajo del ánodo.

Φ_c : Función trabajo del cátodo.

$\Delta\phi_s$: Dipolos superficiales.

Δ : Reflujo.

$h\nu$: Energía del fotón.

η : Eficiencia.

$^1\text{H-RMN}$: Resonancia magnética nuclear de protón.

$^{13}\text{C-RMN}$: Resonancia magnética nuclear de carbono.

ΔE_p : Separación de potenciales de picos anódico y catódico.

A: Aceptor.

ACN: Acetonitrilo.

AE: Afinidad Electrónica.

AFM: *Atomic Force Microscope*, microscopia de fuerza atómica.

AlQ₃: Tris-8-hidroquinolinato de aluminio.

AM1: Austin Model 1.

BAS: Anhídrido bencenoselénico.

BC: Banda de conducción.

BJH: Bulk heterojunction, heterounión masiva.

BV: Banda de Valencia.

CDCl₃: Cloroformo deuterado.

CdSe: Seleniuro de Cadmio.

CHex: Ciclohexano.

Cl-Ph: Clorobenceno.

CLOA: Combinación Lineal de Orbitales Atómicos.

CPD: Diferencia de potencial de contacto.

Ct: Contraelectrodo.

CSO: Celdas solares orgánicas.

-
- CTF:** Catálisis por transferencia de fase.
- CV:** *Cyclic Voltametry*, voltametría cíclica.
- D:** Donor.
- DCC:** Diciclohexilcarboimida.
- DCE:** Dicloroetano.
- DCM:** Diclorometano.
- DHU:** Diclohexilurea.
- DMF:** Dimetilformamida.
- DO:** Dispositivo Optoelectrónico.
- DSSC:** *Dye Sensitized Solar Cells*, Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante.
- EAE:** Escala Absoluta de Energía.
- ECS:** Electrodo de Calomel Saturado.
- EDOT:** 3,4-etilenodioxitiofeno.
- EDOT-OH:** Hidroximetil EDOT.
- EE:** Estado Excitado.
- EF:** Estado Fundamental.
- E_c :** Energía de la banda de conducción.
- Eg:** Energía de "band gap" o banda prohibida.
- E_l :** Nivel de vacío local.
- EtOH:** Etanol.
- E_v :** Energía de la banda de valencia.
- Fe/Fe⁺:** Ferroceno/Ferrocinio.
- FEM:** Fuerza electromotriz.
- FTO:** *Fluorin-Tin Oxide*, Oxido de Estaño dopado con Flúor.
- HOMO:** *High Occupied Molecular Orbital*, Orbital Molecular más alto Ocupado.
- HSQC:** *Heteronuclear Single Quantum Coherence*, correlación heteronuclear simple cuántica.
- i_p :** Corriente de pico.
- IR:** Infrarrojo.
- ITO:** *Indium-Tin Oxide*, Oxido de Estaño dopado con Indio.

LUMO: *Low Occupied Molecular Orbital*, Orbital Molecular más bajo Desocupado.

MIS: Metal aislante semiconductor.

Mn: Peso molecular medio número.

MTE: Material transportador de electrones.

MTH: Material transportador de huecos.

Mw: Peso molecular medio peso.

MWu: Peso molecular de la unidad monomérica.

NDI: Naftaleno dimida.

NHE: Electrodo Normal de Hidrógeno.

NI: Naftalimida.

RMN: Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

NP: Nanopartícula.

o-DCB: 1,2-diclorobenceno.

OFET: *Organic Field-Effect Transistor*, transistor de efecto de campo orgánico.

OLED: *Organic Light Emitting Diodes*, diodo orgánico emisor de luz.

PC: Polímero conjugado.

PCBM: [6,6]-fenil-C₆₁-butirato de metilo.

PD: Índice de polidispersión.

PEDOT: poli(3,4-etilenodioxitiofeno).

PF: Polifluoreno.

PI: Potencial de ionización.

PSS: Poliestireno sulfonato.

Pt: Platino.

Q: Inhibidor o quencher.

QD: *Quantum dot*, Punto Cuántico.

Qx: Quinoxalina.

S₀, S₁, ..., S_n: Singletes 0, 1, n, respectivamente.

SCR: Surface space-charge, región de espacio de carga.

SEC: *Size exclusion chromatography*, cromatografía de exclusión por tamaño.

SEM: *Scanning Electron Microscope*, microscopia electrónica de barrido.

S_N2: Sustitución nucleofílica.

SPV: Espectroscopia de Fotovoltaje Superficial.

SPS: Fotovoltaje Superficial.

T₀, T₁, ..., T_n: Tripletes 0, 1, n, respectivamente.

TBAHFF: Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio.

TBAP: Perclorato de tetrabutilamonio.

TBATFB: Tetrafluorborato de tetrabutilamonio.

TFA: Trifenilamina.

TFB: Tetrafenilbencidina.

TGA: *Thermogravimetric analysis*, análisis termogravimétrico.

TLC: *Thin Layer Chromatography*, cromatografía de capa fina.

Tol: Tolueno.

UV-Visible: Espectroscopia Ultravioleta-Visible.

Xw: grado de polimerización.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1- Introducción

En la actualidad el desarrollo económico y social de la humanidad está siendo fuertemente condicionado por aspectos relacionados con el acceso a las fuentes de energía. Si se realiza un análisis de los problemas más graves que se producen en el mundo de hoy muchos de ellos están vinculados con la generación y uso de la energía (los desastres naturales, las guerras estratégicas, el cambio climático, la contaminación ambiental, etc.). Por otra parte, para mantener nuestro nivel de vida estamos consumiendo grandes cantidades de combustibles fósiles, y cada día que pasa estamos más cerca de la fecha en que los recursos fósiles se agotarán. Razón por la cual es de fundamental importancia la búsqueda de fuentes de energía alternativas; a tal punto que los estudios que conllevan a la generación de nuevas tecnologías con capacidad de producir y utilizar energía en forma más racional y limpia que las actuales, son relevantes y prioritarias a nivel mundial.

Este marco de continuo crecimiento en la demanda de energía alrededor del mundo y la polución ambiental que trae como resultado el calentamiento global, ha llevado a focalizar el desarrollo de materiales orgánicos e inorgánicos con aplicación en electrónica, nanotecnología y dispositivos optoelectrónicos, tales como celdas solares y diodos emisores de luz, debido a la relevancia de estas tecnologías en la generación y uso racional de la energía. El área que se dedica tanto al estudio como al diseño de las propiedades de estos materiales y su aplicación en los dispositivos mencionados anteriormente es conocida como optoelectrónica.

1.2- Optoelectrónica

La optoelectrónica es un área de estudio que ha crecido en los últimos años debido a su inmenso potencial de aplicación tecnológica. Esta rama de la ciencia investiga el desarrollo de materiales y dispositivos que funcionan como transductores eléctrico-óptico y/o óptico-eléctrico. A modo de ejemplo de estos dispositivos se pueden mencionar las células fotovoltaicas, dispositivos capaces de convertir la energía lumínica del sol en energía eléctrica; mientras que los dispositivos electroluminiscentes operan en forma inversa, convirtiendo la electricidad en luz.¹⁻⁵ Por otra parte, los materiales electrocrómicos son capaces de modular la intensidad y distribución espectral de la luz que los atraviesa, por medio de alteraciones en sus propiedades ópticas cuando su estado redox es modificado.⁶⁻⁸

Los materiales utilizados en el campo de la optoelectrónica deben poseer la capacidad de transporte de cargas y una fuerte interacción con la luz, ya sea absorción y/o emisión. La utilización de compuestos orgánicos en el diseño y desarrollo de nuevos materiales optoelectrónicos posee la ventaja de su casi infinita variabilidad, es decir, los mismos pueden ser diseñados y sintetizados con las características electroquímicas y espectrales deseadas de modo de mejorar sus propiedades electro-ópticas. Además, la remoción y/o adición de electrones a estos materiales orgánicos por medio de procesos electroquímicos también puede inducir a cambios dramáticos en las propiedades electrónicas del material. Es por todo lo expresado que los materiales orgánicos son excelentes candidatos para ser utilizados como transductores optoelectrónicos.

1.3- Materiales poliméricos

De los diversos grupos en los que pueden clasificarse los materiales o semiconductores orgánicos, un grupo de gran interés son los polímeros electroactivos, los cuales constituyen una interesante clase de materiales con un sinnúmero de aplicaciones en el campo de la optoelectrónica.⁹ Los polímeros electroactivos están constituidos por

aquellos polímeros que tiene propiedades de óxido-reducción, los cuales a su vez, pueden clasificarse en dos grandes ramas o grupos: polímeros conductores y polímeros redox.⁹ Los polímeros conductores o conjugados son macromoléculas que pueden conmutar de un estado aislante a otro conductor (cuasi metálico) a través de cambios químicos o electroquímicos, y el transporte de cargas dentro de estos materiales se da a lo largo de las cadenas conjugadas. Mientras que los polímeros redox son aquellas macromoléculas que poseen centros redox aislados que tienen distintos estados de oxidación. Si bien no son estrictamente conductores suelen ser semiconductores, a través de un mecanismo de “salto” (hopping) de electrones entre los distintos sitios redox. Los polímeros redox contienen los sitios redox espacial y electrónicamente localizados, lo que difiere de las cargas deslocalizadas en los polímeros conjugados.

1.4- Sistemas de estudios

En esta Tesis se presenta el diseño, síntesis, caracterización y evaluación de una serie de nuevos polímeros electroactivos, tanto polímeros conjugados como redox, funcionalizados con diferentes unidades de interés, ya sean grupos emisores de luz y/o grupos aceptores de electrones, así también como el estudio de sus diferentes propiedades optoelectrónicas.

Los dos grandes sistemas optoelectrónicos estudiados corresponden por un lado a los polímeros redox obtenidos a partir de la polimerización de un derivado del spirofluoreno. Por otra parte, el otro sistema corresponde a los polímeros conjugados, más específicamente a derivados del heteroanillo 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) y del polifluoreno (PF).

A continuación se detalla cada uno de los sistemas agrupándolos según la naturaleza del material.

1.4.1- Sistema de estudio: derivados del EDOT

En los Capítulos 5.1.1 y 5.1.2 se presenta una serie de derivados del 3,4-etilenodioxitiofeno funcionalizados con grupos emisores de luz (pireno) y con grupos aceptores de electrones (fulereno) (ver **Figura 1**).

Los monómeros fueron obtenidos a partir de una ruta sintética en la que se utilizaron reacciones sencillas y con altos rendimientos, mientras que los respectivos polímeros se obtuvieron mediante la síntesis química y electroquímica. La funcionalización de este anillo polimerizable es de gran interés con el fin de mejorar las propiedades ópticas y de transporte de cargas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.



Figura 1. Derivados del 3,4-etilenodioxitiofeno.

El pireno es un compuesto aromático con una estructura molecular plana que le confiere capacidad de deslocalización de electrones π y emisión en la región azul del espectro visible con altos rendimientos cuánticos de fluorescencia.¹⁰ Debido a estas características, algunos derivados del pireno han sido utilizados en la construcción de dispositivos electroluminiscentes a fin de mejorar la capacidad emisión de los mismos. Además de la ventaja de una alta fotoluminiscencia y una alta movilidad de carga obtenida gracias al sistema aromático conjugado, el pireno posee una excelente capacidad de

inyección de huecos comparado con otros cromóforos.^{10,11} Por lo tanto, al incorporar este centro aromático al EDOT y luego de una electropolimerización, se esperan obtener películas que además de actuar como material emisor también puedan actuar como material que facilite la inyección y el transporte de huecos gracias a la combinación del polímero conjugado PEDOT con el pireno. Finalmente, la introducción de este grupo brindará información acerca del micro-entorno en el que se encuentra, ya que como es conocido, las bandas de los espectros de fluorescencia del pireno son sensibles al micro-entorno.¹²

Por otra parte, teniendo en cuenta que los polímeros orgánicos conjugados son materiales que son básicamente semiconductores *tipo p*, la incorporación de fullereno al anillo EDOT le confiere a la estructura molecular gran tendencia a formar estados de separación de cargas fotoinducidos, y otorga el carácter *n* que demandan los dispositivos fotoeléctricos. La transferencia electrónica fotoinducida de un polímero conjugado *tipo p* al fullereno es muy rápida, por lo que películas compuestas por ambos materiales son utilizadas en la manufactura de dispositivos fotovoltaicos eficientes.¹³ Sin embargo, una de las mayores desventajas en el uso de C₆₀ en estas mezclas con polímeros conjugados es la tendencia del fullereno a agruparse formando clústeres (racimos) y cristalizar, lo que lleva a una pobre homogeneidad y baja calidad óptica y morfológica de las películas. Por consiguiente, la unión covalente del fullereno al anillo EDOT permite, que luego de una polimerización, las unidadesceptoras de electrones no experimenten el proceso de segregación o separación de fase, obteniéndose un material donador-aceptor apto para el desarrollo de celdas solares orgánicas e híbridas.

1.4.2- Sistema de estudio: derivados del Fluoreno

Los Capítulos 5.2.1 y 5.2.2 presentan el diseño y la síntesis de polímeros derivados del fluoreno funcionalizados con unidadesceptoras de electrones y grupos emisores de luz.

El primero de los derivados del fluoreno corresponde a una familia de polifluorenos (polímeros conjugados), donde se sintetizaron copolímeros de PF funcionalizados con

unidadesceptoras de electrones quinoxalina-naftalimida (ver **Figura 2**), obteniéndose así un polímero D-A. La síntesis de los mismos se llevó a cabo a partir de reacciones de acoplamiento de Suzuki, las cuales ocupan un lugar importante entre las técnicas sintéticas para el desarrollo de nuevos polímeros electroactivos, ya que permiten obtener una gran variedad de polímeros con diferentes estructuras debido a la compatibilidad con numerosos grupos funcionales. Es importante resaltar además que en dichos polímeros se introdujeron cadenas alquílicas tanto en la cadena polimérica principal como en las unidadesceptoras para poder obtener materiales solubles que permitieron su caracterización y el estudio de sus propiedades optoelectrónicas de cara a sus posibles aplicaciones.

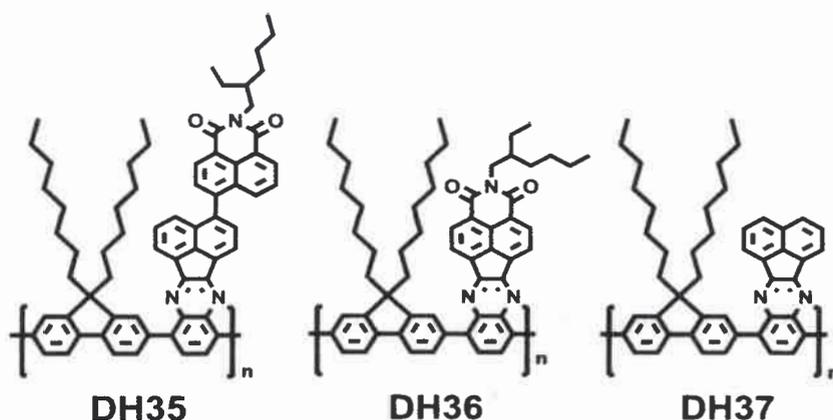


Figura 2. Copolímeros D-A derivados del polifluoreno.

La elección del PF se debe a que es un material semiconductor *tipo p* ampliamente utilizado en el área de la optoelectrónica.¹⁴⁻¹⁶ Por otra parte, la introducción de grupos aceptores de electrones quinoxalina-naftalimida en la cadena principal, formando un polímero donador-aceptor (D-A), permite no sólo reducir el “band gap” de los copolímeros resultantes (lo que influye en las propiedades de absorción y/o emisión de luz), sino que también que este arreglo alternado D-A aumenta la movilidad de electrones suprimiendo la débil naturaleza para el transporte de electrones que posee el PF. Además, la naftalimida es uno de los mejores semiconductores *tipo n* y posee un alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia,¹⁷ con lo que sumado a lo anteriormente resaltado, estos copolímeros

obtenidos mediante acoplamientos organometálicos resultan en materiales aptos tanto para la construcción de celdas solares como diodos orgánicos emisores de luz (organic light emitting diodes-OLEDs). Hasta la fecha no existen reportes de síntesis que combinen PF funcionalizados con quinoxalina-naftalimida.

Finalmente, el Capítulo 5.2.2 presenta un derivado del spirofluoreno llamado **CN1**, el cual fue funcionalizado con grupos sustituyentes que poseen propiedades donoras-aceptoras de electrones (ver **Figura 3**). El grupo fluoreno, actuando como centro optoelectrónico, fue sustituido por un grupo donador de electrones convenientemente elegido como lo es la trifenilamina (TFA), grupo conocido en la optoelectrónica por su capacidad de transportar huecos (cargas positivas) y por la reacción de dimerización que experimentan los cationes radicales de los grupos TFA que dan lugar a la formación de tetrafenilbencidina (TFB), la cual a su vez posee cationes radicales y dicaciones con absorción en región visible del espectro electromagnético.¹⁸⁻²⁴

En el derivado **CN1**, la unión de dos anillos fluorenos a través de una conformación “spiro” (**Figura 3**) genera una estructura molecular que, desde un punto de vista geométrico, une dos mitades perpendicularmente e impide la interacción electrónica entre ambas partes.²⁵ Además, la presencia de una unión del tipo “spiro” entre los dos anillos fluoreno brinda varias propiedades deseadas en materiales con aplicación en el campo de la optoelectrónica. Por ejemplo:^{25,26} mejora la estabilidad morfológica, aumenta la solubilidad con respecto a las unidades cuando estas se encuentran en una configuración “no-spiro” y evita la formación de exiplejos.

Como consecuencia de la configuración “spiro”, existen dos posibilidades de sustitución con grupos donores y aceptores, una estructura molecular donde ambos grupos aceptores de electrones se encuentran en una mitad, y los grupos donores de electrones en la otra mitad; y la otra es combinar en una mitad de la molécula un grupo aceptor y un donador, como es el caso del sistema de estudio, donde el anillo fluoreno actúa como un cable entre los grupos permitiendo la interacción electrónica entre la TFA y los grupos aceptores ciano (CN). Estas características geométricas y electrónicas, conjuntamente con la elección de los grupos donador-aceptor (D-A), generan drásticos cambios en las propiedades optoelectrónicas.²²

Por otra parte, la reacción característica de dimerización de la TFA conjuntamente con la especial geometría y arquitectura que posee la molécula CN1 son el medio por el cual se iniciará una reacción de electropolimerización que modifica los electrodos con polímeros del tipo D-A.^{22,23}

Este nuevo material electropolimerizable, posee la capacidad de producir películas finas con propiedades de transporte de carga y emisión de luz. En dicho monómero se estudiaron los efectos de las condiciones de deposición electroquímica sobre las propiedades optoelectrónicas y morfológicas de las películas obtenidas y aprovechando las condiciones óptimas se construyó un dispositivo emisor de luz orgánico utilizando la técnica de deposición electroquímica.²³

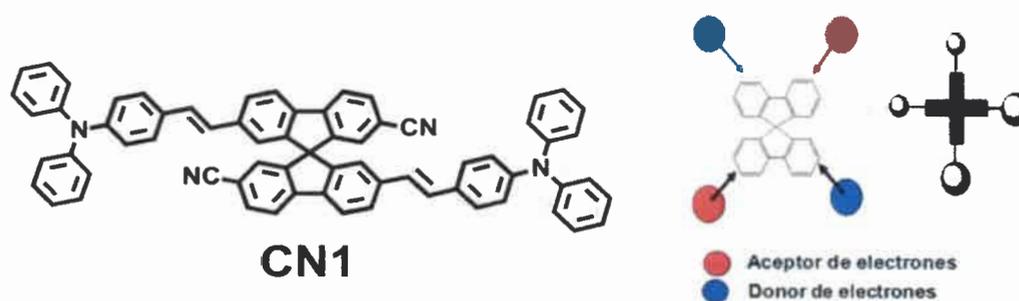


Figura 3. Derivado del spirofluoreno: CN1.

Finalmente, además de los estudios realizados sobre todos estos sistemas, uno de los aspectos fundamentales de esta tesis se basa en la forma de depositar estos materiales a la hora de construir un dispositivo optoelectrónico, presentando y revelando a la deposición electroquímica como un método viable y versátil.

1.5- Construcción de dispositivos optoelectrónicos

Un aspecto central a la hora de la construcción de un dispositivo optoelectrónico es la formación y deposición de películas delgadas (del orden de nanómetros) del material orgánico entre dos electrodos. Al presente, las dos principales técnicas utilizadas para la deposición de películas de materiales orgánicos son las basadas en la evaporación térmica de materiales sólidos y la evaporación de soluciones concentradas. La primera de ellas, la evaporación térmica, puede producir películas con buena homogeneidad y obtener un adecuado control del espesor, sin embargo el rendimiento de deposición es bajo e involucra costosos sistemas de vacío. Además, esta técnica demanda materiales con alta capacidad de sublimar y una excelente estabilidad térmica, lo que excluye moléculas orgánicas de alto peso molecular, ya que estas suelen descomponerse antes de sublimarse. Por consiguiente, esta técnica excluye materiales con buenas propiedades optoelectrónicas como lo son los materiales derivados de polímeros. Por otro lado, las técnicas de recubrimiento que utilizan soluciones, como por ejemplo las técnicas de “spin-coating, dip-coating, doctor-Blade y drop-coating”, usualmente producen películas de buena calidad. Sin embargo, estas técnicas poseen ciertas desventajas como la generación de una gran cantidad de desperdicio de material, y las capas de material depositado suelen presentar pobres propiedades de adherencia sobre el sustrato. Además, una de las desventajas más grandes de las técnicas de recubrimiento, es el requerimiento de materiales altamente solubles, lo cual también es difícil de obtener con polímeros, ya que estos suelen ser insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos de uso común y muchas veces la funcionalización de estos materiales para aumentar su solubilidad suele encarecer los costos o requiere complejos medios de síntesis.

Sin embargo, a pesar de la exhaustiva investigación en el área, comparativamente pocos estudios han sido llevados a cabo en la formación y deposición de películas utilizando la técnica electroquímica; uno de los puntos centrales de esta Tesis. La electropolimerización de monómeros electroactivos es una técnica prometedora para la producción de películas poliméricas. Dichas deposiciones, a través de este método, son una alternativa atractiva para la construcción de dispositivos optoelectrónicos altamente

eficientes ya que la deposición electroquímica tiene como grandes ventajas que permite la síntesis del polímero y la deposición de la película todo en un solo paso, requiriendo solamente que el monómero sea soluble y además el procedimiento se lleva a cabo a temperatura ambiente. Otras ventajas de la electrodeposición son: a) se puede obtener un fino control sobre el espesor de la película regulando la cantidad de carga que pasa a través de la celda, b) las películas electrodepositadas son estables y presentan excelentes propiedades de adherencia al electrodo, c) es posible la formación de patrones sobre las películas, y d) se pueden controlar las características morfológicas y optoelectrónicas de las películas.²⁷⁻³² Todas estas propiedades son parámetros importantes en la manufactura de dispositivos orgánicos.

A pesar del hecho que las técnicas electroquímicas poseen un gran número de ventajas, el mecanismo de formación de polímeros electroquímicos puede afectar a las propiedades optoelectrónicas del material depositado (por ejemplo el transporte de carga y/o fluorescencia), así como también la morfología del mismo. Es conocido que la morfología y topología de las películas influye fuertemente en el desempeño de los dispositivos.³³ Por consiguiente, comprender como los parámetros electroquímicos afectan las propiedades mencionadas anteriormente es un punto clave al momento de usar los métodos de deposición electroquímica.

Consecuentemente, es necesario comprender y elaborar una estrategia para fabricar películas de alta calidad con la técnica electroquímica, de manera que las mismas presenten un excelente transporte de carga, alta fluorescencia o absorción y una morfología superficial adecuada; de manera de poder aplicarlas en la construcción de dispositivos luminiscentes o de conversión de energía con una eficiencia comparable a los fabricados por los métodos comunes, abriendo las puertas a una tecnología completamente nueva para la fabricación de dispositivos poliméricos orgánicos, debido a su simplicidad y costos bajos comparados con otras tecnologías actuales.

Uno de los pocos ejemplos encontrados en literatura donde se presenta un estudio de los efectos de los parámetros de deposición en la eficiencia de los dispositivos optoelectrónicos corresponde a una serie de artículos publicados por Ma y colaboradores,²⁷⁻³² donde lograron construir dispositivos a partir de la técnica de electrodeposición. En este

marco, donde se han llevado a cabo escasos trabajos con reales aplicaciones de películas depositadas electroquímicamente en dispositivos optoelectrónicos, esta Tesis presenta estudios detallados de materiales electropolimerizables con aplicación en la construcción de un dispositivo.

En la presente tesis se reportan estudios sobre el desarrollo de materiales orgánicos electropolimerizables y poliméricos con aplicación en las tres áreas específicas de la optoelectrónica: electrocromismo, conversión de energía solar y dispositivos de emisión de luz. A continuación se revisan algunas de las aplicaciones de dispositivos optoelectrónicos que guardan mayor relación con los polímeros obtenidos y estudiados en esta Tesis.

1.6- Dispositivos optoelectrónicos

Los dispositivos optoelectrónicos orgánicos pueden ser definidos como instrumentos o transductores eléctrico-óptico u óptico-eléctrico. La estructura básica de un dispositivo optoelectrónico, como puede observarse en la **Figura 4**, consta de un material orgánico intercalado entre dos electrodos. Uno de los electrodos (ánodo) debe ser semitransparente, generalmente suele usarse óxido de Indio dopado con Estaño (ITO) u óxido de Estaño dopado con Flúor (FTO). El otro electrodo (cátodo reflectivo) es un metal de baja función trabajo donde a menudo se utiliza Aluminio, Calcio, Magnesio u Oro.³⁴

El desempeño de estos dispositivos puede ser mejorado mediante el diseño de nuevos materiales, nuevos polímeros electroactivos, que sean capaces de generar estados de separación de cargas fotoinducidos o capaces de emitir luz y con buena capacidad de transporte de cargas. En este marco, es de gran interés desarrollar estrategias de funcionalización de materiales electroactivos que otorguen propiedades físicas, químicas, electroquímicas y ópticas mejoradas para su utilización en la construcción de los mismos. Es aquí donde la síntesis orgánica brinda una enorme versatilidad en el diseño y síntesis de nuevos materiales con propiedades optoelectrónicas definidas y optimizadas para la aplicación requerida, es decir, valiéndose de la síntesis orgánica, las estructuras de los

polímeros electroactivos pueden modificarse mediante la incorporación de diferentes grupos funcionales con el fin de obtener materiales para una aplicación determinada.

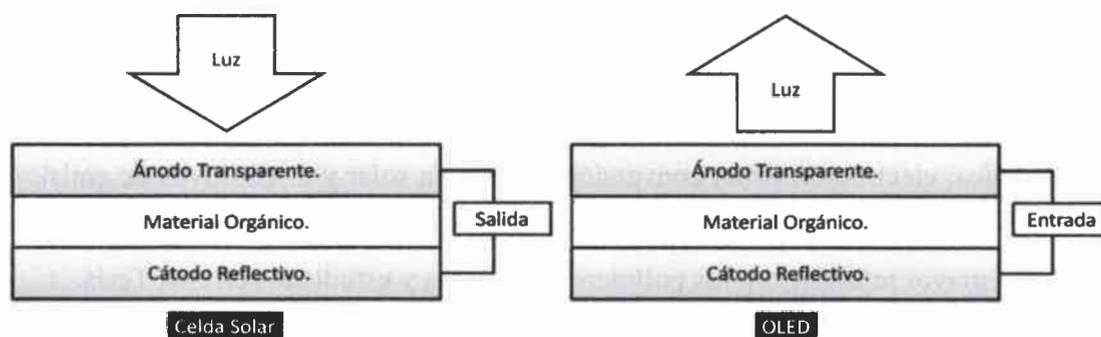


Figura 4. Estructura básica de los dispositivos optoelectrónicos.

1.6.1- Diodos orgánicos emisores de luz

Los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) son dispositivos de inyección de doble carga, es decir requieren el suministro equilibrado de electrones (e^-) y huecos (h^+) al material electroluminiscente presente entre los dos electrodos. Posteriormente, ocurre la recombinación entre el electrón y el hueco y se produce la emisión (Ver **Figura 5**).

La estructura básica de un OLED, como puede observarse en la **Figura 5**, consta de un material orgánico intercalado entre dos electrodos. Uno de los electrodos (ánodo) es semitransparente y de alta función trabajo. Mientras que el otro electrodo (cátodo) es un metal de baja función trabajo. Generalmente, la primera capa sobre el sustrato de vidrio es un ánodo conductor transparente, típicamente óxido de Indio dopado con Estaño (ITO, 90 % de In_2O_3 y 10 % de SnO_2). En los OLEDs flexibles, el ánodo está hecho de un material orgánico conductor transparente, por ejemplo polianilina dopada, o poli (3,4-etilenodioxi-2,4-tiofeno) / poliestireno sulfonato (PEDOT/PSS) depositados sobre un plástico apropiado.

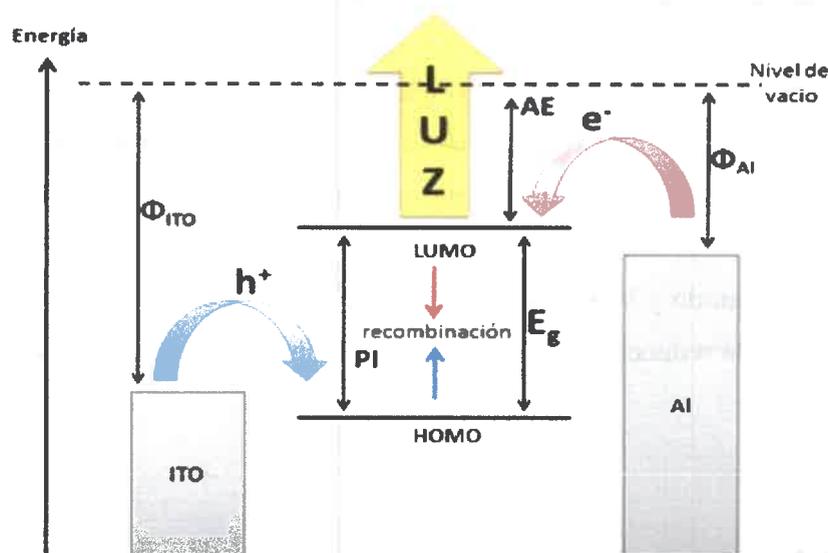


Figura 5. Principio básico de operación de un OLED.

Entre el ánodo y el cátodo se deposita una o múltiples capas de moléculas orgánicas. Ya sea a través de evaporación térmica o por técnicas de recubrimiento (“spin-coating, drop-coating, doctor-Blade”, etc.). La capa orgánica depositada sobre el ánodo debe ser un material transportador de huecos (MTH) de manera que facilite el transporte y la inyección de huecos desde dicho electrodo al material electroluminiscente. Similarmente la capa orgánica en contacto con el cátodo debe ser un material transportador de electrones (MTE) de manera de facilitar la inyección y transporte de electrones desde el metal al material orgánico.

Por otra parte, el cátodo, como se mencionó anteriormente, es típicamente un metal con baja función trabajo, como por ejemplo Calcio ($\Phi = 2.87$ eV), Aluminio ($\Phi = 4.3$ eV), o Magnesio ($\Phi = 3.66$ eV). La deposición de dichos metales para la construcción del dispositivo se realiza a partir del proceso de evaporación térmica. Generalmente cuando se utilizan cátodos de Al o Ca, los átomos de Aluminio suelen unirse covalentemente a las moléculas orgánicas del material luminiscente, o bien los átomos de Calcio suelen difundir a la capa orgánica donando sus electrones al sistema π orgánico para formar cationes Calcio. Dichos procesos o interacciones llevan a una inhibición de la fotoluminiscencia; por consiguiente es de gran importancia oxidar los enlaces metálicos para así prevenir la

reacción de los mismos con las moléculas orgánicas. Una de las alternativas utilizadas es la utilización de cátodos con $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$.³⁵ Por otro lado la mayor parte de los dispositivos utilizan un capa “buffer” de aproximadamente 1 nm de LiF entre la capa orgánica y el contacto metálico.^{36,37} Por último el uso de estos “buffers” aislantes, además de prevenir la interacción entre el cátodo y la parte orgánica mejorando el desempeño de los dispositivos, también favorecen a la reducción de la barrera para la inyección de electrones del metal a la capa orgánica.

1.6.1.1- OLED de capa simple

Un dispositivo de capa simple consta de un único material orgánico emisor intercalado entre el ánodo transparente y el cátodo metálico, como se esquematiza en la **Figura 6**.

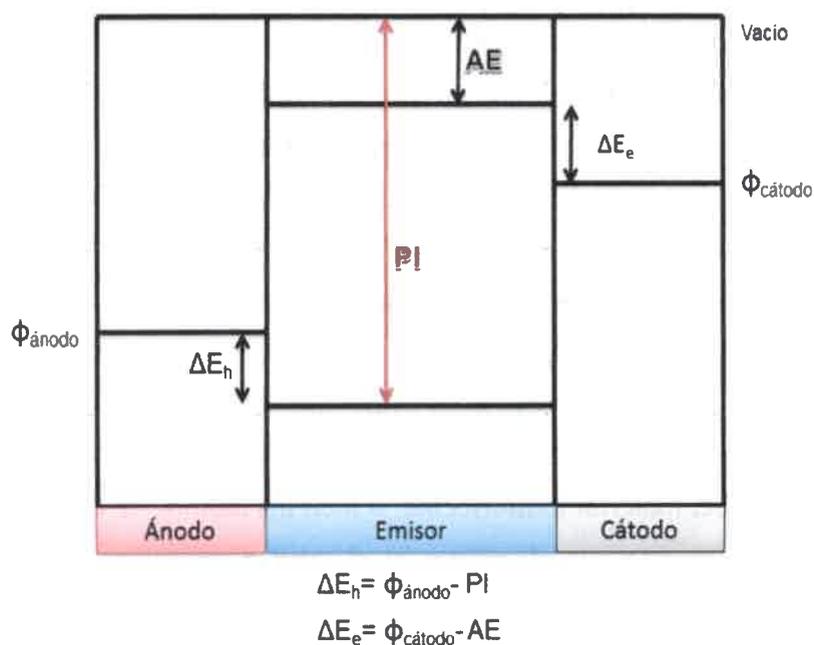


Figura 6. OLED de configuración de capa simple.



Para obtener un dispositivo eficiente con la configuración de capa simple, el material orgánico electroluminiscente debería tener un alto rendimiento cuántico de luminiscencia y ser capaz de facilitar la inyección y el transporte de huecos y electrones. Este requerimiento de capacidades multifuncionales en un único material orgánico es muy difícil de encontrar. La mayoría de materiales orgánicos altamente fluorescentes de interés en OLEDs poseen una única característica de transporte de carga, ya sea, transportadores de huecos (*tipo p*) o transportadores de electrones (*tipo n*).^{15,38-47} Como consecuencia, los dispositivos de configuración más simples, como los que se observan en la **Figura 6**, presentan una muy pobre eficiencia y brillo.^{15,38-48}

En este tipo de configuración de capa simple, la afinidad electrónica (AE) o la energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) y el potencial de ionización (PI) o la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) relativos a la función trabajo del cátodo (Φ_c) y el ánodo (Φ_A) respectivamente, gobiernan la inyección de carga en el diodo. Las grandes barreras para la inyección de huecos en el ánodo ($\Delta E_h = \Phi_{\text{ánodo}} - \text{PI}$) y para la inyección de electrones en el cátodo ($\Delta E_e = \Phi_{\text{cátodo}} - \text{AE}$) lleva a una pobre performance de este tipo de dispositivos. Para los electrodos más comúnmente usados, ánodo de ITO (Φ_A 4,7-4,8 eV) y cátodos estables al aire como Aluminio (Φ_c 4,3 eV), la mayoría de los materiales orgánicos emisores tienen una pequeña barrera para la inyección de huecos mientras que particularmente presentan una gran barrera para la inyección de electrones.^{15,38-47}

El uso de cátodos de Calcio mejoró sustancialmente la eficiencia de los dispositivos, confirmando el rol crítico de las barreras de inyección de cargas.⁴¹ Sin embargo, la alta reactividad en aire del Calcio y de otros metales de baja función trabajo llevó a una alternativa y estrategia más práctica que es la utilización de materiales transportadores de electrones (MTE), así como también materiales transportadores de huecos (MTH) para mejorar y controlar la inyección y transporte de cargas en los diodos emisores de luz.^{15,40,42-47,49,50}

1.6.1.2- OLED de capa múltiple

El uso de dos o más materiales diferentes para realizar las funciones requeridas de emisión eficiente de luz y adecuado transporte de electrones y huecos ha permitido mejorar el desempeño y la eficiencia de los dispositivos en órdenes de magnitud.^{15,38-47} Esto es lo que se conoce como dispositivos de configuración de multicapas (ver **Figura 7**). Este concepto o configuración permite la optimización independiente de materiales para el transporte de cargas y emisión de luz.



Figura 7. Diferentes OLEDs de configuración de multicapa.

La introducción de una o más capas de MTE y/o MTH al emisor orgánico provee un poderoso control en cuanto a la inyección, transporte y recombinación de cargas en OLEDs. La presencia de una capa MTE en un dispositivo de doble capa basado en un emisor *tipo p* (**Figura 8**) permite no solo disminuir la barrera para la inyección de electrones ($\Delta E_{e2} < \Delta E_{e1}$) sino también sirve para bloquear huecos, ya que los potenciales de ionización de los MTEs son generalmente grandes (es decir: $\Delta PI > 0$).⁴⁸

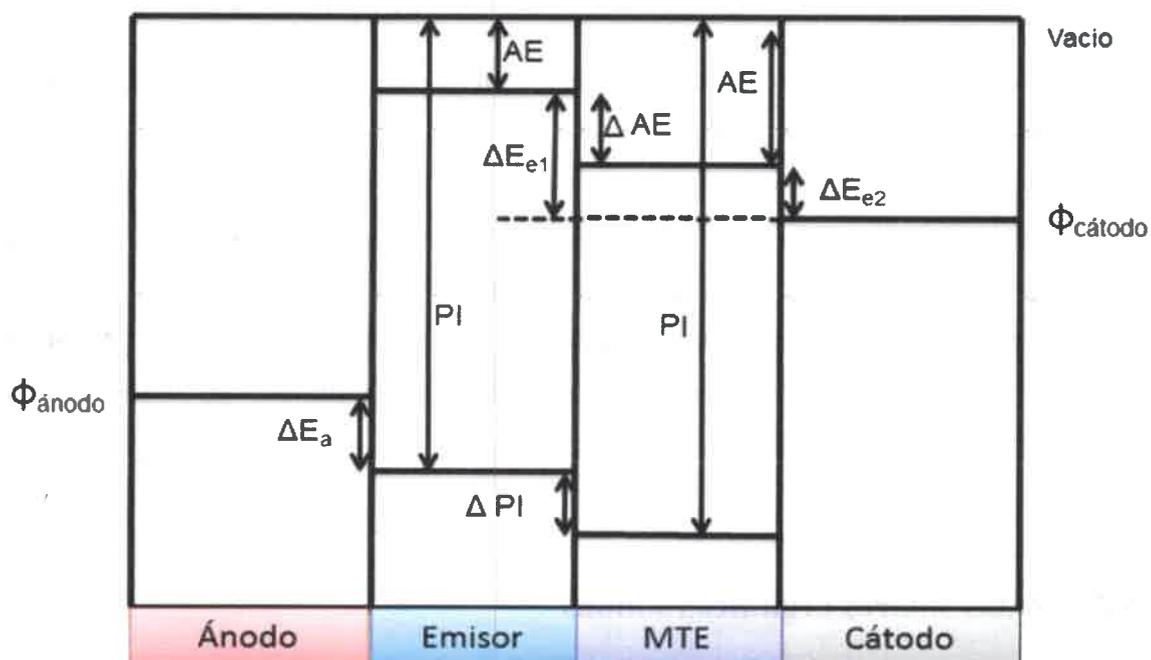


Figura 8. Diagrama de energía de un OLED utilizando un MTE.

Es conveniente resaltar, además, que la movilidad de los huecos es mayor que la de los electrones en la mayoría de los semiconductores orgánicos emisores.⁵¹ Es por ello que la presencia de una capa de MTE puede reducir dramáticamente la corriente de huecos en los diodos.^{40,45-47} Similarmente una capa MTH en combinación con un emisor *tipo n* (por ejemplo el AlQ_3 ^{38,39} o poliquinolina⁵²), pueden mejorar significativamente el funcionamiento de un OLED. En este caso la MTH facilita la inyección y transporte de huecos y bloquea a los electrones.

Algunas de las propiedades importantes que deberían tener estos materiales transportadores de huecos y electrones se resumen a continuación:⁴⁸

- Una electroquímica reversible con potenciales redox suficientemente altos.
- Adecuados valores relativos de AE y PI.
- Altas temperaturas de transición vítrea y estabilidad térmica.
- Procesabilidad para poder obtener finas películas homogéneas.

- Morfología amorfa, la cual previene la dispersión de luz y la degradación por cristalización.

Finalmente, la arquitectura molecular, la estructura electrónica (AE y PI), el procesamiento de una película fina adecuada, la estabilidad térmica, la morfología y la movilidad de los transportadores de carga de los semiconductores orgánicos tienen una marcada influencia sobre la eficiencia cuántica, el brillo, el rendimiento de luminiscencia y el potencial de encendido del dispositivo.

1.6.2- Celdas solares orgánicas sólidas

La recolección de energía directamente de la luz solar a partir de tecnología fotovoltaica es considerada como uno de los medios más importantes para hacer frente a la creciente demanda global de energía utilizando un recurso renovable. En este marco, las celdas solares poliméricas son una alternativa prometedora para producir energía limpia y renovable al ofrecer la posibilidad de fabricarlas en grandes áreas de sustratos flexibles y a partir de un procesamiento de bajo costo.^{16,53}

Por otra parte el uso de materiales orgánicos en celdas solares ofrece un sinnúmero de ventajas. Por ejemplo: poseen altos coeficientes de absorción que permiten obtener materiales con elevadas densidades ópticas en los máximos de absorción con películas de menos de 100 nm de espesor, pueden ser modulados en sus propiedades optoelectrónicas mediante modificaciones en su estructura o mediante la incorporación de unidades de interés permitiendo obtener materiales que absorban en todo el espectro visible o en regiones específicas del mismo, son económicos y fácilmente procesables. Además, generalmente los materiales orgánicos son estables a la fotodegradación en una atmósfera inerte ya que los materiales orgánicos poseen una estructura primaria determinada por enlaces σ , formada entre átomos de Carbono y otros heteroátomos, como Hidrógeno, Oxígeno, Azufre o Nitrógeno. Por otro lado, en su estructura se encuentran las bandas π -

enlazante y π^* -antienlazante formadas por la deslocalización de los pares de electrones desapareados de los orbitales p_z de los átomos de carbono hibridizados sp^2 . Teniendo en cuenta esta estructura, la absorción de un fotón de luz visible promueve un electrón desde la banda π a la π^* , mientras que para la promoción de un electrón de la banda σ se requiere mayor energía. Por tanto, la fotoexcitación con luz visible deja la estructura electrónica σ primaria intacta.

1.6.2.1- Celdas solares orgánicas: capa doble y heterounión masiva

Una celda solar orgánica, como todo dispositivo optoelectrónico, consta de un ánodo transparente (ITO o FTO), un material orgánico y un cátodo reflectivo de baja función trabajo. Al igual que los OLEDs de capa simple, la construcción de celdas fotovoltaicas orgánicas con una capa activa de un único material orgánico intercalado entre dos electrodos de diferentes funciones de trabajo, sólo lleva a una muy baja eficiencia de conversión de energía, lo cual es debido a la escasa generación de transportadores de carga y al transporte de carga desbalanceado.⁵⁴

Frente a esta situación, para mejorar la fotocorriente de los dispositivos Tang⁵⁵ implementó una configuración bicapa de heterounión conteniendo una capa *tipo p* para el transporte de huecos y una capa *tipo n* para el transporte de electrones. En este tipo de celdas solares, como se presenta en la **Figura 9**, el principio de funcionamiento general involucra la fotoexcitación del material donador por medio de la absorción de luz generando una especie par hueco-electrón que interactúa coulómbicamente y recibe el nombre de excitón, el cual difunde a la interfase donador-aceptor donde ocurre la disociación o separación de carga mediante un proceso de transferencia electrónica desde el donador al aceptor. Posteriormente las cargas son transportadas dentro del material orgánico hacia los respectivos electrodos en dirección opuesta con la ayuda del campo eléctrico interno, lo que finalmente genera la fotocorriente y el fotovoltaje. Debido al limitado tiempo de vida de los excitones, estos solo pueden difundir una distancia corta de entre 5 y 14 nm,⁵⁶⁻⁶⁰ y aquellos excitones creados en el material donador que se encuentran alejados de la interfase de

heterounión decaen al estado fundamental sin la posibilidad de alcanzar el aceptor y conseguir la separación de cargas. Esto conduce a la pérdida de fotones absorbidos y la pérdida de eficiencia cuántica. En consecuencia, el rendimiento de los dispositivos de heterounión de bicapa está limitado por la pequeña área de interface entre el donador y el aceptor.⁶¹



Figura 9. Principio básico de operación de una celda solar orgánica.

Para superar esta dificultad, Yu introdujo el concepto de dispositivos fotovoltaicos de heterounión masiva (bulk heterojunction - BHJ),⁶² donde la mezcla conjunta de los materiales donador y aceptor permite alcanzar una red interpenetrante con una gran área interfacial donador-aceptor a través del control de la separación de fase entre los dos componentes en el “bulk” o seno del material. De esta manera, cualquier sitio absorbente del mismo está dentro de unos pocos nanómetros de la interfase donador-aceptor, dando lugar a una mayor eficiencia cuántica de separación de cargas. La formación de la red bicontinua donador-aceptor crea dos canales para transportar cargas: los huecos en el dominio del donador y los electrones en el dominio del aceptor, permitiendo de esta manera una eficiente colección de carga.

Ya que las celdas de este tipo (BHJ) solo requieren una única capa activa para crear una heterounión D-A interna, la fabricación del dispositivo puede ser simplificada por el

empleo de técnicas de procesamiento de solución sin tener que hacer frente a los problemas de erosión interfacial siempre encontrados en la fabricación de la configuración bicapa. La **Figura 10** ilustra y compara la arquitectura de estos dos tipos de celda (capa doble y heterounión masiva) donde las capas activas están intercaladas entre dos electrodos.

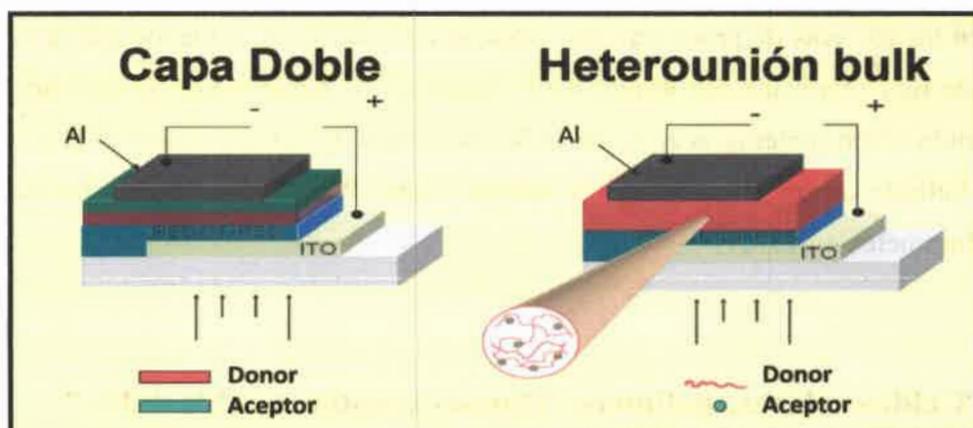


Figura 10. Estructura de celdas solares de capa doble y de heterounión.

El gran avance y rápido desarrollo de las celdas solares de BHJ (heterounión masiva) se dio desde el descubrimiento de la eficiente transferencia electrónica fotoinducida en una mezcla de polímero-fulereno como fue reportado por Sariciftci y colaboradores.¹³ El fullereno ha demostrado ser un material *tipo n* ideal debido a sus varias ventajas intrínsecas. Primero, posee un nivel de energía LUMO relativamente bajo lo cual es termodinámicamente favorable para aceptar electrones de un material *tipo p* excitado.⁶³ Segundo, el LUMO del C₆₀ triplemente degenerado le permite ser reducido por hasta seis electrones, lo cual refleja su única estabilización de cargas negativas.⁶¹ Tercero, cinéticamente, la transferencia fotoinducida de un polímero conjugado a un derivado del C₆₀ puede ocurrir en una escala de tiempo de 45 fs, por lo que es varios órdenes de magnitud más rápida que el decaimiento radiativo de fotoexcitación o la recombinación electrónica. Como resultado, la eficiencia cuántica de separación de carga es cercana a la unidad.⁶⁴ A través de esta ultrarrápida transferencia electrónica que inhibe inmediatamente el estado excitado altamente reactivo de los materiales *tipo p* se reduce cualquier posible

foto-oxidación asociada con el Oxígeno, mejorando así la fotoestabilidad del polímero conjugado.^{65,66} Finalmente, los derivados del fullereno también exhiben una muy alta movilidad electrónica en transistores de efecto campo.⁶⁷ Sin embargo, la tendencia a cristalizar y la escasa solubilidad del C₆₀ en solventes orgánicos dificultan aplicaciones directas en las técnicas de procesamiento basadas en soluciones, a menos que la estructura del C₆₀ este funcionalizada con grupos solubilizantes.⁶⁸⁻⁷⁰ Actualmente, el derivado soluble más utilizado como material aceptor en la investigación de celdas solares BHJ es el [6,6]-fenil-C₆₁-butirato de metilo o conocido también como PCBM el cual fue sintetizado por Wudl y Hummelen en 1995.⁷⁰

1.6.2.2- Celdas solares: polímeros Donor-Aceptor: “cable doble”

Otra de las estructuras de celdas solares más desarrolladas utilizando la combinación de polímero donor/material aceptor es la del "cable doble". El concepto de polímeros “cable doble” ha sido introducido para tener control sobre la morfología a nivel molecular (ver **Figura 11**).⁷¹ En este tipo de materiales, el grupo aceptor de electrones se encuentra unido covalentemente a la cadena polimérica donora, lo cual previene el problema característico de segregación de fases entre el material donador y el aceptor que lleva a la reducción de la eficiencia de los dispositivos de celdas de heterounión masiva. Otra de las ventajas que ofrece esta configuración de celdas solares es la posibilidad de introducir una unidad electroaceptora por unidad repetitiva polimérica obteniéndose una adecuada relación material donador/material aceptor.

Cable Doble o Polímero Donor-Aceptor.

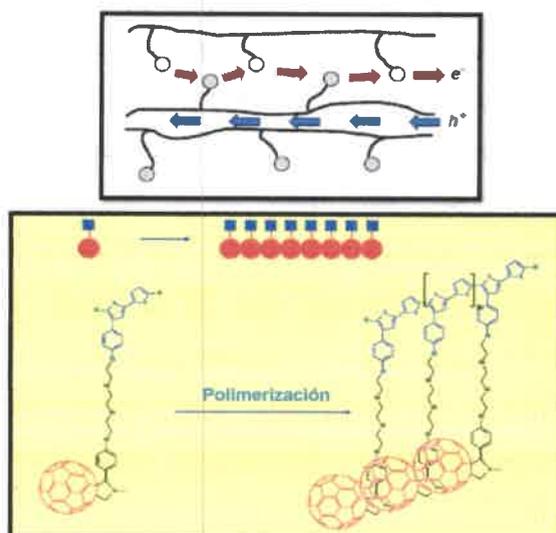


Figura 11. Polímero Donor-Aceptor o “cable doble”.

Como se observa en la **Figura 11** los electrones creados por la transferencia electrónica fotoinducida son transportados por un proceso de saltos o “hopping” entre los grupos aceptores laterales, mientras que los huecos son transportados a través de un proceso de difusión dentro de la cadena polimérica.

Por otra parte, si bien se han explorados varios de estos materiales de cable doble en celdas solares orgánicas, la eficiencia de los dispositivos es baja probablemente debido a la rápida recombinación o ineficiente transporte intercadena.⁷²

1.6.2.3- Celdas solares híbridas

Una celda solar híbrida consiste en la utilización de materiales semiconductores orgánicos e inorgánicos combinando de esta manera las propiedades de cada uno de ellos. Por un lado los materiales orgánicos usualmente son económicos y fácilmente procesables. Por otro lado, los semiconductores inorgánicos pueden ser manufacturados como

nanopartículas cuyo “band gap” y propiedades de absorción/emisión pueden ser controladas variando el tamaño de las mismas.⁷³ Una estrategia efectiva para la fabricación de celdas solares híbridas es usar una mezcla de nanocristales con polímeros semiconductores como en una celda de heterounión masiva,^{74,75} donde los excitones creados bajo fotoexcitación son separados en portadores de carga libres en la interfase de los semiconductores inorgánicos y orgánicos, en la película híbrida activa (ver **Figura 12**).

El principal inconveniente en este tipo de sistemas es la solubilidad de los componentes. Los materiales orgánicos son comúnmente disueltos en solventes orgánicos, mientras que los semiconductores inorgánicos son comúnmente solubles en solventes acuosos, aunque mediante intercambio de ligandos las nanopartículas pueden solubilizarse en solventes orgánicos comunes.

El uso de nanopartículas inorgánicas embebidas en polímeros orgánicos es prometedor por varias razones:⁷⁶

(1) Las nanopartículas inorgánicas pueden tener altos coeficientes de absorción de luz y una mayor fotoconductividad en comparación con muchos materiales semiconductores orgánicos.

(2) El carácter *tipo n* o *tipo p* de los nanocristales puede ser variado mediante rutas sintéticas.

(3) El “band gap” de las nanopartículas inorgánicas depende del tamaño de las mismas. Además esto puede ser utilizado para nuevas celdas solares en tándem con diferentes “band gaps” mediante la modificación de un único compuesto químico.

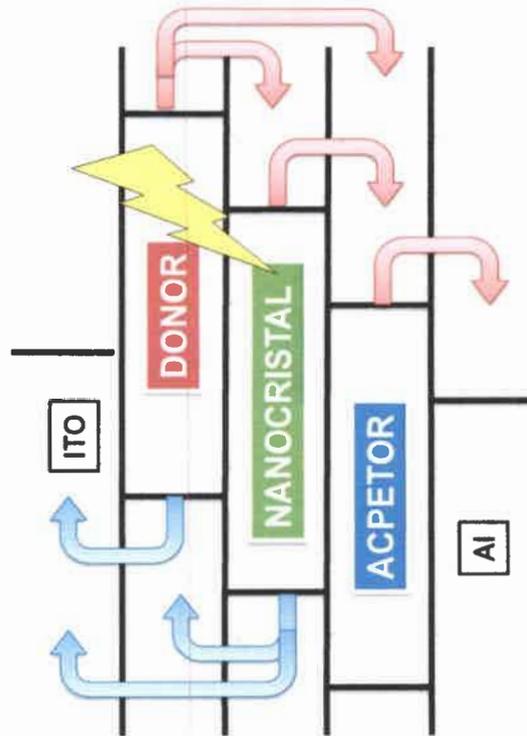


Figura 12. Principio de operación en una celda solar híbrida.

CAPITULO II

OBJETIVOS

2.1- Objetivos generales

El propósito del presente plan de Tesis es el desarrollo y estudio de nuevos materiales orgánicos electropolimerizables con capacidad de producir películas finas con propiedades de transporte de carga y emisión-recepción de luz. El objetivo general es realizar el diseño, síntesis, caracterización y evaluación de sistemas poliméricos con propiedades optoelectrónicas adecuadas para la aplicación en dispositivos de alta eficiencia y bajo impacto ambiental. Se espera que estos dispositivos permitan la generación y el uso racional de la energía, en campos tales como: fuentes alternativas de energía, materiales con propiedades electrocromáticas y materiales electroluminiscentes. La Tesis se planteó en el área de materiales, con orientación en el campo de la síntesis orgánica, la electroquímica y la fotoelectroquímica. Para cumplimentar tales propósitos se propusieron diferentes objetivos específicos que se detallan a continuación.

2.2- Objetivos específicos

El plan de Tesis planteó como objetivos específicos el desarrollo y el estudio de una serie de nuevos sistemas optoelectrónicos electropolimerizables, pertenecientes a los dos grandes grupos de la familia de los polímeros electroactivos: los polímeros conjugados y los polímeros redox. Se propone diseñar y modificar sintéticamente estos materiales con grupos dadores (D) y aceptores (A) de electrones y con centros emisores de luz. De esta forma se planeó obtener películas poliméricas con propiedades optoelectrónicas y con capacidad de ser utilizadas en dispositivos de conversión de energía solar, electroluminiscentes y electrocromáticos. En este marco se plantearon los siguientes objetivos:

- a. Funcionalizar los materiales con grupos emisores luz y grupos dadores-aceptores de electrones con el fin de mejorar las propiedades ópticas y de transporte de cargas.
- b. Sintetizar moléculas dadas constituidas por un centro polimerizable unido covalentemente a una estructura fotoactiva mediante diferentes espaciadores.
- c. Caracterizar las estructuras moleculares mediante técnicas espectroscópicas de absorción, fluorescencia, infrarrojo, masas, resonancia magnética nuclear, SEM y AFM.
- d. Realizar estudios electroquímicos, fotoquímicos y espectroelectroquímicos en las películas generadas electroquímicamente y a partir de los polímeros obtenidos químicamente.
- e. Correlacionar los datos fotofísicos, electroquímicos, computacionales y espectroelectroquímicos con el fin de proponer un mecanismo de formación de las películas, y un mecanismo que explique las propiedades electro-ópticas de los electrodos modificados a fin de proyectar nuevas estructuras con propiedades optoelectrónicas mejoradas.
- f. Alcanzar un mayor entendimiento de los procesos básicos involucrados en los sistemas analizados, y proyectar nuevas estructuras con propiedades mejoradas en las líneas de investigación.

g. Construir prototipos sólidos para evaluar la posible utilidad práctica de estos materiales en el caso que las propiedades optoelectrónicas de los electrodos modificados sean tales que otorguen un potencial uso de estos electrodos en dispositivos.

CAPITULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1- Electroquímica

3.1.1- Procesos de electrodos

Existen dos tipos de procesos que pueden dar lugar a corrientes a través de una interfase electrodo/solución cuando se aplica un potencial externo.⁷⁷ Uno de estos tipos implica una transferencia directa de electrones vía una reacción de oxidación o reducción. Los procesos de esta clase se denominan *procesos faradaicos* debido a que están gobernados por la ley de Faraday, la cual predice que la extensión de la reacción química en un electrodo es proporcional a la intensidad de corriente; las corrientes resultantes se llaman *corrientes faradaicas*.⁷⁷

En ciertas condiciones las celdas presentan un intervalo de potenciales en los cuales los procesos faradaicos están excluidos de los electrodos por razones cinéticas o termodinámicas. En estos casos, la corriente también tiene lugar como resultado de un proceso no faradaico. La formación de la doble capa eléctrica, con o sin adsorción/desorción de especies, etc., ocurre por separación de cargas en la interfase, en procesos denominados *no faradaicos*.⁷⁷

Los procesos faradaicos y no faradaicos pueden ocurrir al mismo tiempo cuando se presenta una transferencia de carga heterogénea en la interfase electrodo solución. De estos dos procesos, los faradaicos son de gran interés para el electroquímico, pero los procesos no faradaicos deben tenerse en cuenta de forma tal de no obtener interpretaciones erróneas.

3.1.2- Potenciales y termodinámica de celdas

Debido a que la termodinámica trata sólo sistemas en equilibrio, el concepto de *reversibilidad* es importante en el tratamiento de procesos termodinámicos reales. Después de todo, el concepto de equilibrio da idea de un proceso que puede moverse en cualquiera de las direcciones opuestas de una posición de equilibrio en particular. El adjetivo *reversible* es esencialmente uno, pero en la literatura electroquímica puede tomar varios significados, y se necesita distinguir a tres de ellos.⁷⁷

a) Reversibilidad química:

Dado el siguiente proceso de oxidación de una especie reducida "R" sobre una superficie:



Se dirá que el proceso electroquímico es reversible cuando el proceso de reducción de la especie oxidada "O" sea exactamente el opuesto al proceso anterior.



b) Reversibilidad termodinámica:

Se dirá que un proceso es termodinámicamente reversible cuando un cambio infinitesimal en la fuerza directriz da lugar a que el proceso ocurra en esa dirección. Obviamente esto no puede suceder a menos que en el sistema opere sólo un cambio infinitesimal en la fuerza directriz en cualquier momento, o sea el sistema debe estar siempre en equilibrio. Un cambio reversible entre dos estados de un sistema es aquel que conecta una serie continua de estados de equilibrio, atravesados en un intervalo de tiempo infinito. Debe tenerse en cuenta que si un proceso electroquímico es reversible químicamente, puede o no serlo termodinámicamente. Mientras que un proceso irreversible químicamente no puede ser reversible en el sentido termodinámico.

c) Reversibilidad práctica:

Dado que los procesos reales ocurren a velocidades finitas, éstos no pueden ser descritos como reversibles en el sentido estricto de la termodinámica. Sin embargo, los procesos electroquímicos pueden ocurrir con suficiente rapidez de manera que las ecuaciones termodinámicas puedan ser aplicadas con bastante exactitud; en estas circunstancias dichos procesos son llamados "reversibles" en un sentido práctico. Por lo tanto, estos procesos cumplen con la ecuación de Nernst o alguna forma derivada de ella.



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{[a_{(R)}]^{v_R}}{[a_{(O)}]^{v_O}} \quad (4)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{(\gamma_{(R)}[R])^{v_R}}{(\gamma_{(O)}[O])^{v_O}} \quad (5)$$

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{(\gamma_{(R)})^{v_R}}{(\gamma_{(O)})^{v_O}} \quad (6)$$

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{[R]^{v_R}}{[O]^{v_O}} \quad (7)$$

Donde $a_{(O)}$ es la actividad de la forma oxidada y $a_{(R)}$ es de la forma reducida de la cupla redox, mientras que v_O y v_R representan los coeficientes estequiométricos de la ecuación 11, $\gamma_{(R)}$ y $\gamma_{(O)}$ son los coeficientes de actividad de la especie reducida y oxidada respectivamente. E^0 se designa con el nombre de potencial formal. Este parámetro toma el valor del potencial de media celda vs. NHE cuando las concentraciones de las especies R y O son tales que la relación $[R]^{v_R}/[O]^{v_O}$ es la unidad. Además, deben ser especificadas las condiciones experimentales tales como la composición del medio. El potencial formal es de

gran utilidad en la evaluación de potenciales de media celda debido a que los coeficientes de actividad en la mayoría de los sistemas son desconocidos.

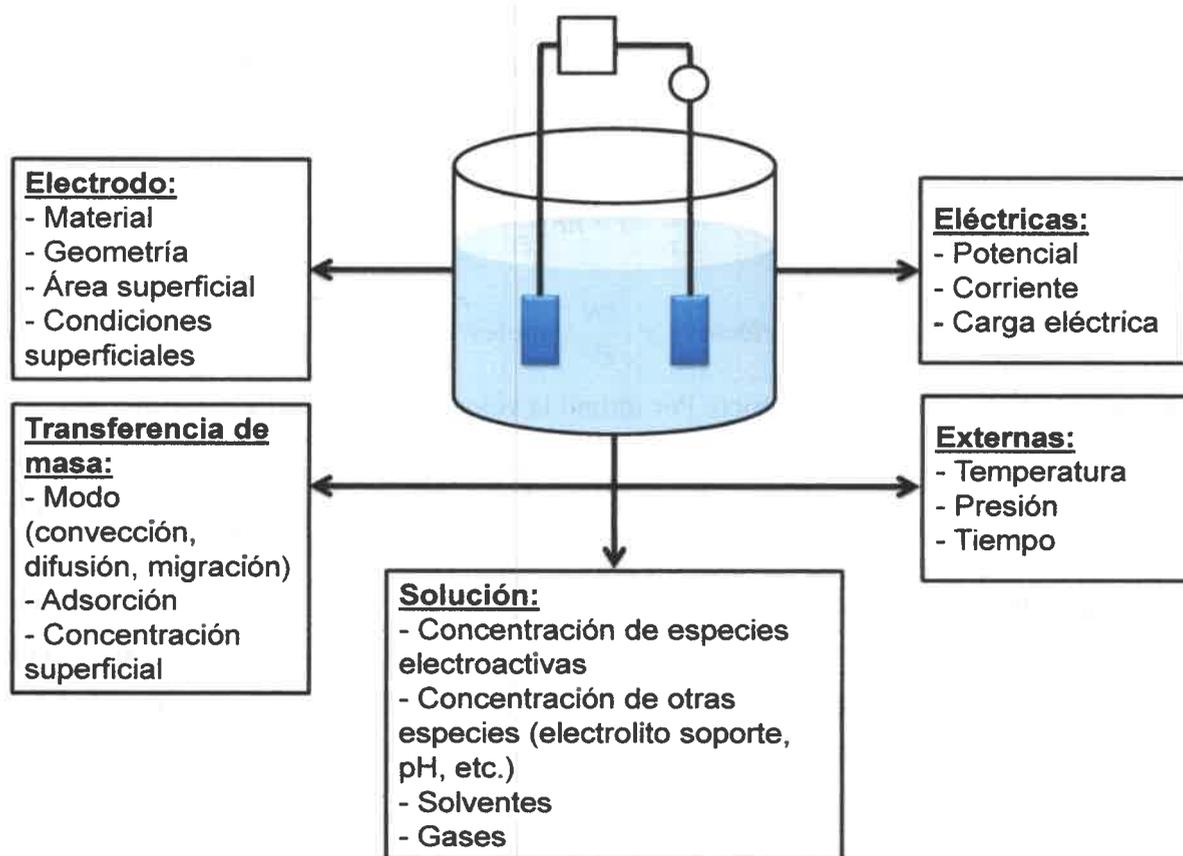
3.1.3- Hemireacciones y potenciales redox

Para establecer el potencial eléctrico absoluto de una fase se debe, por definición, evaluar el trabajo requerido para traer una carga de prueba positiva y de masa nula desde el infinito al interior de la fase. Desafortunadamente no se puede evaluar experimentalmente la diferencia de potencial de una interfase electrodo-solución, ya que sólo es posible medir la diferencia de potencial entre dos conductores electrónicos. Por lo tanto, los potenciales de electrodos y la fuerza electromotriz (FEM) de las hemireacciones se deben referir a un sistema de referencia patrón. Un ejemplo de estos sistemas de referencia es el electrodo normal de hidrógeno (NHE), cuyo potencial absoluto se define como cero. Por razones prácticas se utilizan normalmente como electrodo de referencia interfases cuasi-idealmente no polarizables diferentes del electrodo normal de hidrógeno. Por ejemplo el electrodo de Calomel saturado (ECS, $E_{298K}^0 = 0,242$ vs NHE) y el electrodo de Plata\Cloruro de Plata ($Ag\AgCl\KCl_{sat}$, $E_{298K}^0 = 0,197$ vs NHE).⁷⁸

3.1.4- Variables experimentales en celdas electroquímicas

Una forma de realizar un experimento electroquímico es observando cómo responde el sistema en estudio bajo una cierta perturbación externa. La celda electroquímica puede considerarse como una “caja negra” a la cual se le aplica alguna perturbación (ej. un salto de potencial), y se mide la respuesta obtenida (ej. la variación de corriente resultante con el tiempo), manteniendo todas las otras variables constantes. El propósito de dicho experimento es obtener información (termodinámica, cinética, analítica, etc.) sobre el

sistema químico, a partir de la perturbación y observación de su respuesta, teniendo en cuenta modelos apropiados para describir el sistema. La idea básica es la misma usada en otros tipos de experimentos. Por ejemplo, en espectroscopia, la perturbación es luz de diferentes longitudes de onda y la respuesta es la fracción de luz transmitida por el sistema a esas longitudes de onda, siendo en este caso el sistema modelo descrito por la ley de Beer y obteniéndose información relacionada a la concentración de las especies absorbentes, sus coeficientes de absorción molar, etc. En el **Esquema 1** se muestran los parámetros de importancia en una celda electroquímica.



Esquema 1. Variables experimentales que afectan la velocidad de una reacción de electrodo.

3.1.5- Cinética de reacciones de electrodo

La ley de Faraday establece que la cantidad de material transformado en un proceso electroquímico es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica que interviene en el proceso.

$$Q = n.F.N \quad (8)$$

Donde Q es la carga eléctrica, n el número de electrones involucrados por mol en el proceso, F la constante de Faraday (carga de un mol de electrones) y N es el número de moles electrolizados. Derivando ambos miembros con respecto al tiempo se obtiene que:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = i = nF \frac{\partial N}{\partial t} \quad (9)$$

Donde i es la corriente eléctrica y $\frac{\partial N}{\partial t}$ (moles por segundos) es la velocidad con que ocurre el proceso electroquímico. Por último la velocidad puede ser expresada como:

$$v(\text{moles s}^{-1} \text{ cm}^{-2}) = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (10)$$

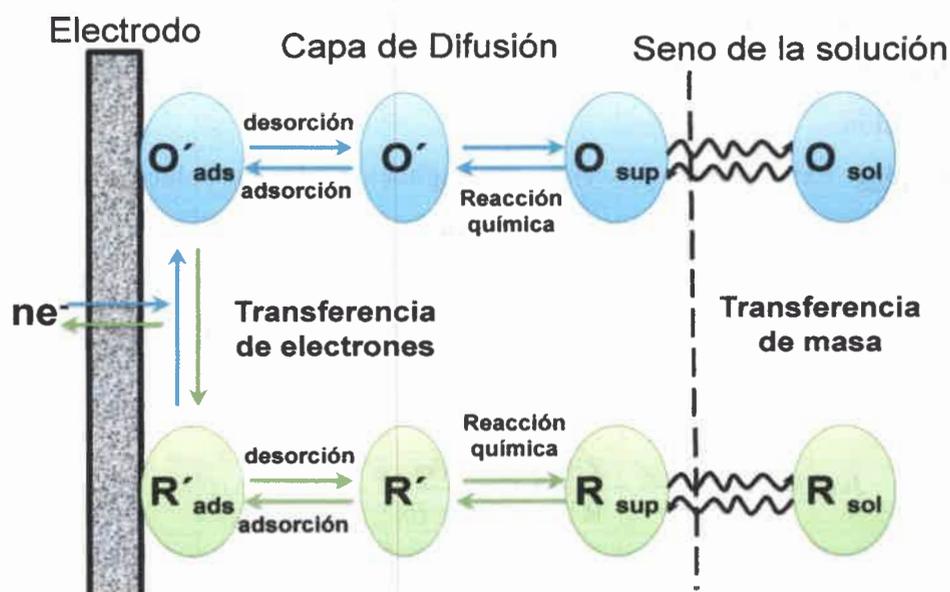
Donde A es el área del electrodo en cm^2 y j es la densidad de corriente (A/cm^2). De lo expuesto anteriormente se puede ver que las técnicas electroquímicas en general son una herramienta muy poderosa, ya que éstas dan como resultado directamente la velocidad con que sucede la reacción, a través de la determinación de la corriente.

3.1.6- Factores que afectan la velocidad de una reacción de electrodo

Considerando que la reacción de electrodo $O + n e^- \Rightarrow R$ está compuesta de una serie de etapas que causan la conversión de la especie oxidada "O", a la especie reducida "R", la velocidad del proceso global está gobernada por cualquiera de los pasos intermedios

que se muestran en el **Esquema 2**.⁷⁷ Las etapas más importantes se resumen a continuación:

- *Transferencia de masa de una especie desde el seno de la solución al electrodo.*
- *Transferencia de masa de una especie desde el electrodo al seno de la solución.*
- *Transferencia de electrones a la superficie del electrodo.*
- *Procesos de adsorción-desorción, formación de películas, reacciones químicas homogéneas, etc.*



Esquema 2. Pasos involucrados en el proceso global de una reacción heterogénea sobre un electrodo.

3.1.7- Cinética de control difusional

En el apartado anterior se vio que los distintos procesos que están involucrados en una reacción heterogénea son los que determinan la velocidad de la reacción. Uno de los

procesos que gobierna la velocidad de la reacción es la velocidad de transferencia del material electroactivo desde el seno de la solución al electrodo. Si además la transferencia de electrones es rápida se dice que la cinética electroquímica es de control difusional. Este tipo de sistemas se conocen con el nombre de reversibles o “Nernstianos”, ya que al obedecer las relaciones termodinámicas, en todo momento se cumple la ley de Nernst.

La transferencia de materia desde el seno de la solución al electrodo juega un rol muy importante en la dinámica electroquímica y está dominada por tres tipos de procesos:

- a) **Migración:** Movimiento de una especie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico o gradiente de potencial eléctrico.
- b) **Difusión:** Movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de concentración.
- c) **Convección:** Ésta puede provenir por agitación de la solución o movimiento hidrodinámico debido a gradientes de densidad.

La transferencia de masa a un electrodo está gobernada por la ecuación de Nernst-Planck, la cual para una transferencia de masa en una dimensión a lo largo del eje x puede ser escrita como:

$$J_{i(x,t)} = -D_i \frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_{i(x,t)} \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} + C_{i(x,t)} v(x,t) \quad (11)$$

Donde $J_i(x,t)$ es el flujo total de las i especies ($\text{mol seg}^{-1} \text{cm}^{-2}$) a la distancia x de la superficie, D_i es el coeficiente de difusión (cm^2/seg), $\partial C_i(x,t)/\partial x$ es el gradiente de concentración a la distancia x y tiempo t , $\partial \phi(x,t)/\partial x$ es el gradiente de potencial, z_i y C_i son la carga y la concentración de las especies i , respectivamente y $v(x,t)$ es la velocidad (cm/seg) con la cual un elemento de volumen de solución se mueve a lo largo del eje x . Los tres términos de la derecha representan la contribución al flujo de la difusión, migración y convección, respectivamente.

En electroquímica es común elegir condiciones de trabajo de forma tal que en la Ecuación 11 solo se considere el término difusional.

Así la migración para un sustrato en estudio, y en el supuesto de que este tenga cargas, puede ser minimizada colocando un exceso de electrolito soporte (alrededor de 100 veces más concentrado (10^{-1} M) que el sustrato). De esta forma los iones del electrolito serán los encargados del movimiento migratorio.

Los movimientos convectivos pueden minimizarse sin agitar la solución y realizando las experiencias en tiempos menores que el minuto, de manera tal que la convección natural no interfiera. De esta forma el flujo total de materia estará gobernado solamente por el proceso de difusión (Ecuación 12).

$$J_{i(x,t)} \cong -D_i \frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial x} \quad (12)$$

Esta ecuación corresponde a la primera ley de Fick la cual establece que el flujo de materia es proporcional al gradiente de concentración de la especie en consideración.⁷⁹

La segunda ley de Fick establece que el cambio de concentración con el tiempo es igual al cambio del flujo con la distancia, relación que se obtiene a partir de la primera ley y el principio de continuidad de los flujos, y se expresa según la Ecuación 13.

$$\frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_{i(x,t)}}{\partial x^2} \quad (13)$$

Estas dos leyes son de fundamental importancia para los procesos de electrodos. Como puede apreciarse en la Ecuación 13 la segunda ley es una ecuación diferencial de segundo orden, y a cada especie que interviene en el proceso de electrodo se le debe asignar una ecuación diferencial de este tipo. La solución de estas ecuaciones bajo las condiciones experimentales que operan en la celda electroquímica permite conocer cómo es la dependencia de la concentración con la distancia al electrodo y el tiempo, es decir conocer $C_i(x,t) = f(x,t)$. Esto a su vez permitirá calcular la corriente $i = g(x,t)$ (Ecuación 14), el potencial de electrodo (Ecuación 15) y demás parámetros de interés (A, n y D_i).

$$i = nFAJi(x=0,t) = nFA D i \left[\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (14)$$

$$E = E_f^0 + (RT/nF) \ln C_O(x = 0,t)/C_R(x = 0,t) \quad (15)$$

3.1.8- Voltametría lineal y cíclica

La voltametría engloba un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre las especies electroactivas se obtiene a partir de medidas de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo. Cuando el potencial es variado con el tiempo a una velocidad constante, la técnica se denomina cronoamperometría de barrido lineal de potencial o voltametría lineal.⁸⁰ La **Figura 13** muestra un diagrama en el cual se indican los componentes de una celda de tres electrodos, instrumento que permite efectuar las medidas voltamétricas de barrido lineal. Además se indica la señal de la perturbación impuesta al electrodo de trabajo y la respuesta obtenida en corriente. La celda está formada por tres electrodos sumergidos en una solución que contiene la especie a analizar, y el electrolito soporte. Uno de estos electrodos se denomina electrodo de trabajo, cuyo potencial es variado linealmente con el tiempo. El segundo es un electrodo de referencia cuyo potencial permanece constante durante la medida. El tercer electrodo es un electrodo auxiliar o contraelectrodo, de gran área respecto del electrodo de trabajo, de tal forma que el flujo de corriente sea controlado por el electrodo de trabajo.

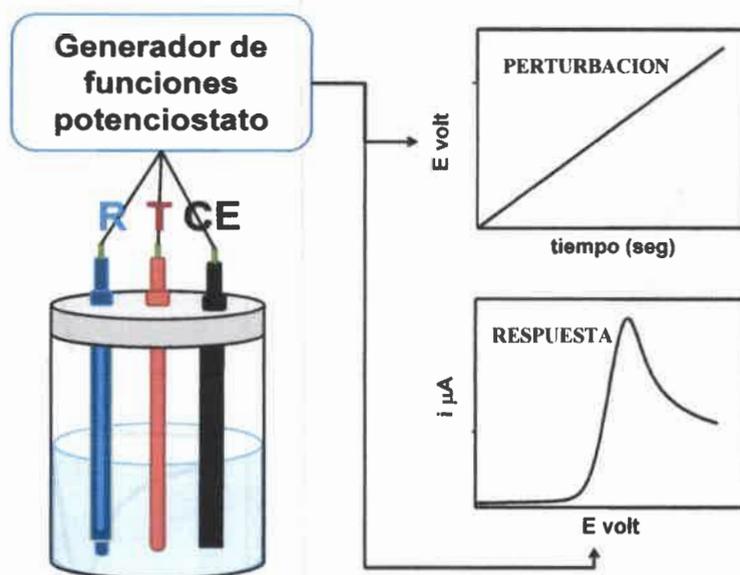


Figura 13. Diagrama del circuito usado en la técnica de barrido lineal de potencial y la respuesta del sistema.

En voltametría lineal el potencial es una función lineal del tiempo. Si luego de un cierto tiempo ($t=\lambda$), se invierte el sentido de barrido de potencial se observará un proceso complementario, el de reducción, y la técnica se denominará voltametría de barrido cíclico (Figura 14).

La forma de la onda de corriente del proceso de electrodo simple sin complicaciones $R \Rightarrow O + ne^-$ puede explicarse teniendo en cuenta que a medida que el potencial del electrodo se hace más positivo, la concentración de la especie electroactiva "R" disminuye en la interface incrementándose el flujo de materia hacia la superficie y por lo tanto la corriente. Cuando el potencial del electrodo de trabajo es mayor que el E^0 , la concentración de "R" sobre la superficie del electrodo tiende a cero y la difusión de la especie electroactiva y la corriente alcanzan un valor máximo. La onda complementaria puede explicarse teniendo en cuenta que al potencial E_λ existe un exceso de "O" sobre la superficie del electrodo. Por lo tanto, cuando el barrido de potencial cambia su dirección, el exceso de "O" comienza a reducirse dando lugar a una corriente catódica.

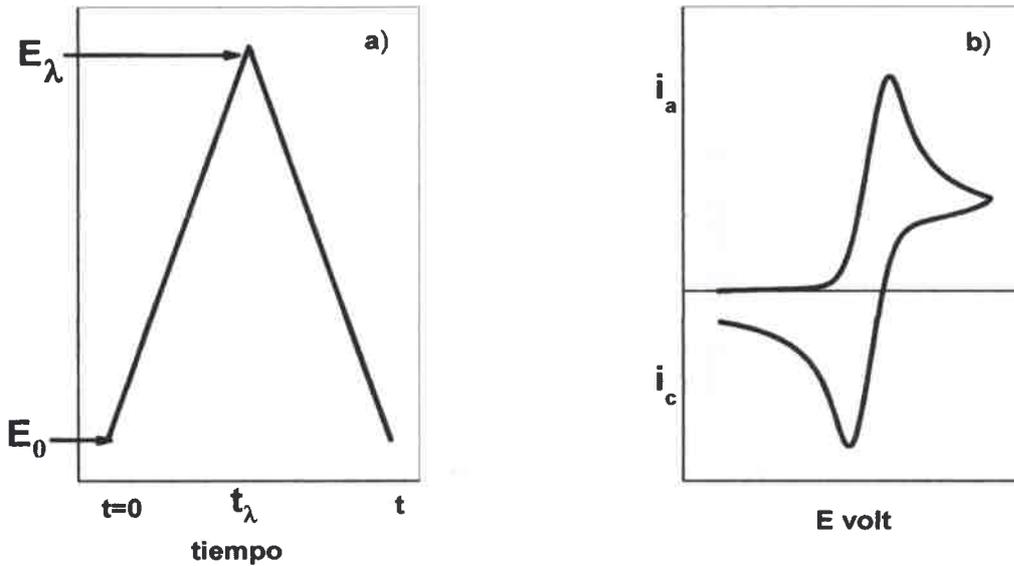


Figura 14. Voltametría cíclica. a) Perturbación potenciodinámica; b) Respuesta en corriente.

Teniendo en cuenta nuevamente la reacción de electrodo reversible $R \rightleftharpoons O + n e^-$, para obtener el valor de la función corriente hay que resolver las ecuaciones diferenciales (segunda ley de Fick) para cada especie y aplicar las condiciones de contorno que describen el sistema.

$$\frac{\partial C_{R(x,t)}}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_{R(x,t)}}{\partial x^2} \quad (16)$$

$$\frac{\partial C_{O(x,t)}}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_{O(x,t)}}{\partial x^2} \quad (17)$$

Las condiciones iniciales de contorno ($t=0$ y para todo x y O ausente) son:

$$C_{R(x,0)} = C_R^* \quad \text{y} \quad C_{O(x,0)} = 0 \quad (18)$$

Las condiciones semi-infinitas son:

$$\begin{aligned}
 t > 0, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_{R(x,t)} &= C_R^* \\
 \lim_{x \rightarrow \infty} C_{O(x,t)} &= 0
 \end{aligned} \tag{19}$$

La condición semi-infinita indica que a distancias grandes del electrodo la concentración alcanza un valor constante, el valor de la concentración inicial.

Por otra parte el balance de materia en la superficie del electrodo (siempre y cuando no haya adsorción de R u O, o acumulación de O sobre la superficie) exige que los flujos cumplan con:

$$D_R \left(\frac{\partial C_{R(x,t)}}{\partial x} \right)_{x=0} + D_O \left(\frac{\partial C_{O(x,t)}}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \tag{20}$$

En la técnica de voltametría la variación de potencial con el tiempo es expresada por:

$$E_{(t)} = E_i + vt \tag{21}$$

Donde E_i es el potencial inicial y v es la velocidad de cambio de potencial (V/s).

Las soluciones de las ecuaciones diferenciales junto con las condiciones de contorno del sistema, no serán discutidas en esta tesis, pero pueden encontrarse en bibliografía.⁷⁷ Como solución se obtiene una función numérica dependiente del potencial del electrodo de trabajo. Esta función permite calcular la corriente y se la conoce como función corriente ($\chi_{(\sigma,t)}$), mientras que la dependencia de la corriente con el potencial puede expresarse como:⁸¹

$$i = nFAC_O^* (\pi D_O \sigma)^{1/2} \chi_{(\sigma,t)} \tag{22}$$

La resolución numérica de $\chi_{(\sigma,t)}$ da como resultado tablas de la función corriente adimensional ($\chi_{(\sigma,t)}$) en función del potencial $n(E-E_{1/2})$, siendo E el potencial aplicado y $E_{1/2}$ el potencial de media onda. A partir de estas tablas es posible reconstruir los voltamperogramas teóricos con el uso de los parámetros necesarios.

La función $\chi_{(\sigma)}$ es máxima cuando $n(E-E_{1/2}) = -28,5$ mV, alcanzando un valor de 0,4463 a 25 °C. El máximo de corriente (corriente de pico) está dada por:

$$i_{pa} = 0,4463nFAC_0^*D_0^{1/2}\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2}v^{1/2} \quad (23)$$

De las tablas de $(\chi_{(\sigma)})$ en función del potencial, el potencial de pico E_p está relacionado al $E_{1/2}$ mediante:

$$E_p = E_{1/2} (+/-) 1,109 (RT/nF) \quad (24)$$

Donde el signo + es para la oxidación y el - para la reducción. A 25 °C $E_p - E_{1/2}$ es 28,50 mV/n.

El ancho de pico puede definirse como:

$$\Delta E = E_p - E_{p/2} = 2,3 (RT/nF) = 60/n \text{ mV} \quad (25)$$

Por lo tanto para una onda reversible, E_p es independiente de la velocidad de barrido, e i_p es proporcional a la $v^{1/2}$. Estas dos propiedades indican un control difusional. En cambio, si la transferencia de carga es irreversible, i_p es proporcional a la $v^{1/2}$, pero E_p es dependiente de la velocidad de barrido.

Una constante de interés en voltametría es $i_{pa}/v^{1/2}C_0^*A$, proporcional a la llamada función corriente, la cual depende de $n^{3/2}$ y $D_0^{1/2}$. Esta constante puede utilizarse para determinar el número de electrones que intervienen en una reacción de electrodo, si se asume un valor de D_0 .

3.1.9- Determinación de potenciales de oxidación y reducción

Tomando en cuenta el sistema reversible simple $R \leftrightarrow O + n e^-$ el potencial formal E_F^0 de la cupla se encuentra centrado entre el potencial de pico anódico (E_{pa}) y el potencial de pico catódico (E_{pc}), pudiéndose calcular de acuerdo a la siguiente ecuación:⁷⁷

$$E_F^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (26)$$

En electroquímica además de los sistemas simples como el anteriormente descrito se pueden encontrar sistemas más complicados, en los cuales a las transferencias de electrones pueden acoplarse reacciones químicas homogéneas, obteniéndose mecanismos del tipo electroquímico-químico (EQ), electroquímico-químico-electroquímico (EQE), etc. En estos casos se obtendrán diferentes respuestas electroquímicas en relación a la reacción reversible simple, de acuerdo al mecanismo que se trate en particular. Como en la sección anterior, para obtener las distintas respuestas en corriente y potencial se deben plantear ecuaciones diferenciales y tener en cuenta las distintas condiciones de contorno que describen al sistema. De este modo el análisis de datos se deberá hacer planteando modelos y comparándolos luego con los datos experimentales, los cuales de acuerdo al tipo de mecanismo presentaran mayor o menor complejidad. Estos tipos de mecanismos han sido ampliamente estudiados, y pueden encontrarse en la bibliografía adecuada.⁷⁷

Mayor detalle sobre procesos electroquímicos puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

Electrochemical Methods Fundamentals and Applications

Second Edition, 2001

Allen J. Bard and Larry R. Faulkner

Department of Chemistry and Biochemistry,

University of Texas at Austin

John Wiley & Sons, Inc.

Handbook of Electrochemistry

First edition, 2007

Cynthia G. Zoski

New Mexico State University

Department of Chemistry and Biochemistry

Las Cruces, New Mexico, USA

Elsevier, Book Aid International, Sabre Foundation

3.2- Polímeros

3.2.1- Polímeros electroactivos

Todos los materiales pueden clasificarse en tres grandes grupos, de acuerdo a su resistividad al paso de la corriente eléctrica, es decir a, su capacidad de conducirla. Estos tres grandes grupos son: conductores, aislantes y semiconductores. De los diversos grupos en los que pueden clasificarse los semiconductores orgánicos un grupo de gran interés son los *polímeros electroactivos*. Estos se refieren en general a polímeros que tienen propiedades de óxido-reducción, y los mismos, de acuerdo al mecanismo de conducción, pueden clasificarse en *polímeros conductores* y *polímeros redox*.⁹

3.2.1.1- Polímeros conjugados

Los polímeros conductores o también llamados polímeros conjugados son macromoléculas orgánicas conjugadas de alto peso molecular que presentan conductividad electrónica debida a la deslocalización de carga. Los polímeros conjugados representan una nueva clase de materiales que combinan las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores, junto con las ventajas de procesamiento y características mecánicas de los polímeros.

Antes del descubrimiento revolucionario de los polímeros conjugados, la ciencia y tecnología de polímeros se focalizaba en polímeros saturados, convencionalmente no conductores. En los polímeros saturados, los electrones de valencia de los átomos de carbono en la cadena principal se encuentran en orbitales sp^3 y cada átomo de carbono se une a otros cuatro átomos. Como resultado, los orbitales electrónicos están completamente saturados. Debido a su estructura electrónica, este tipo de polímeros poseen un amplio “band gap” y son eléctricamente aislantes.

La diferencia fundamental entre los polímeros saturados y los polímeros conjugados es la configuración electrónica. La **Figura 15** permite comparar las estructuras moleculares electrónicas de polietileno saturado (no conjugado) y poliacetileno conjugado.³³

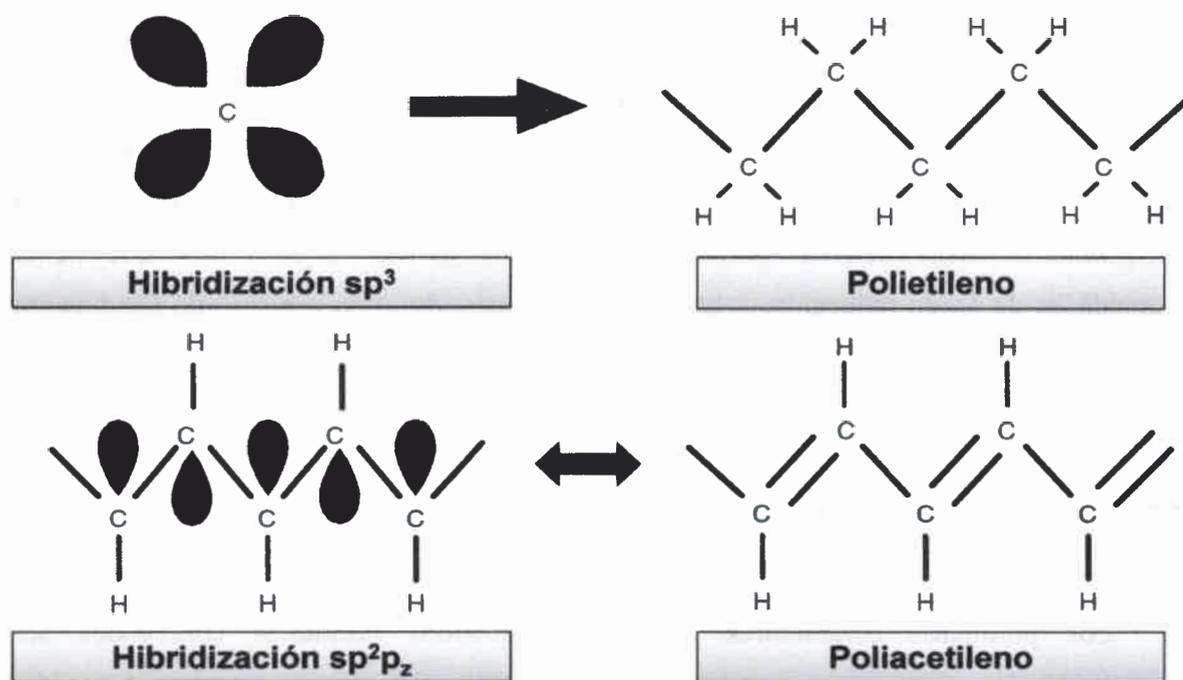
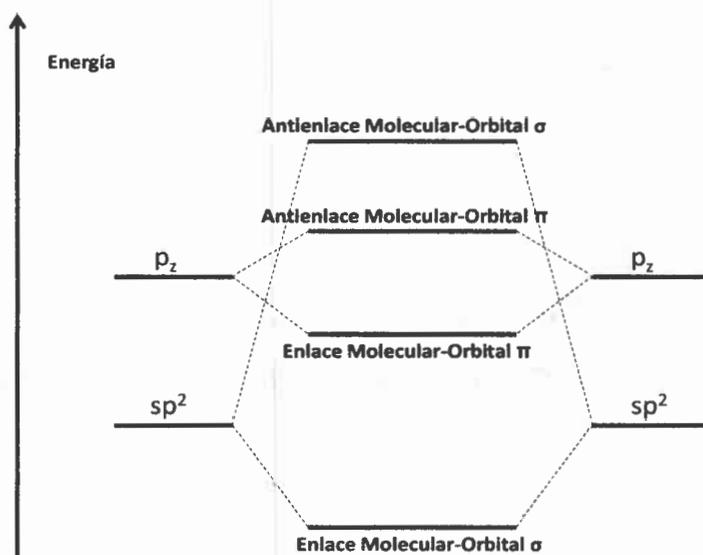


Figura 15. Estructura molecular y electrónica del polietileno y poliacetileno.

En un polímero conjugado, los orbitales de los átomos de Carbono poseen una hibridación sp^2p_z , la cual lleva a un electrón desapareado por átomo de C (el electrón p). Cada átomo de C está unido covalentemente a solo otros tres átomos, y los orbitales p_z (llamados orbitales π) de los sucesivos átomos de C a lo largo de la cadena, se solapan dando lugar a la denominada banda π . Este hecho está de acuerdo con las condiciones requeridas por la teoría de bandas, que establece que la conducción electrónica requiere un sistema continuo de orbitales atómicos interactuando entre sí (los que generan las bandas de conducción) y la insuficiencia de electrones para llenar dichas bandas.⁸²

La energía del sistema disminuye si se incrementa la densidad electrónica entre pares de átomos de C alternados. Aparecen entonces estados enlazantes ocupados (la banda

π) y estados antienlazantes desocupados (la banda π^*) separados por un vacío de energía que se conoce por el nombre en inglés “band gap” ó banda prohibida, (E_g) (**Figura 16**). El número de bandas p es determinado por el número de átomos dentro de la unidad repetitiva. Por ejemplo, en el caso del poli(p-fenilenvinileno), como la unidad repetitiva contiene ocho carbonos, la banda p se divide en ocho sub-bandas (teoría de orbital molecular). Cada sub-banda puede contener solo dos electrones por átomo, de manera que las cuatro sub-bandas p con más bajas energías están ocupadas (estados enlazantes – banda π), y las otras cuatro sub-bandas p^* con más alta energía están desocupadas (estados antienlazantes – banda π^*). La diferencia entre estos estados de enlace y antienlace, separados por un vacío de energía, define el “band gap”. A la banda ocupada de menor energía se la denomina *banda de valencia* (BV) (HOMO) y a la banda desocupada de mayor energía se la llama *banda de conducción* (BC) (LUMO). (**Figura 16**). Esta separación energética entre estas dos bandas (“band gap”), es lo que determina que ciertos polímeros presenten carácter conductor, aislante o de semiconductor (ver **Figura 17**).



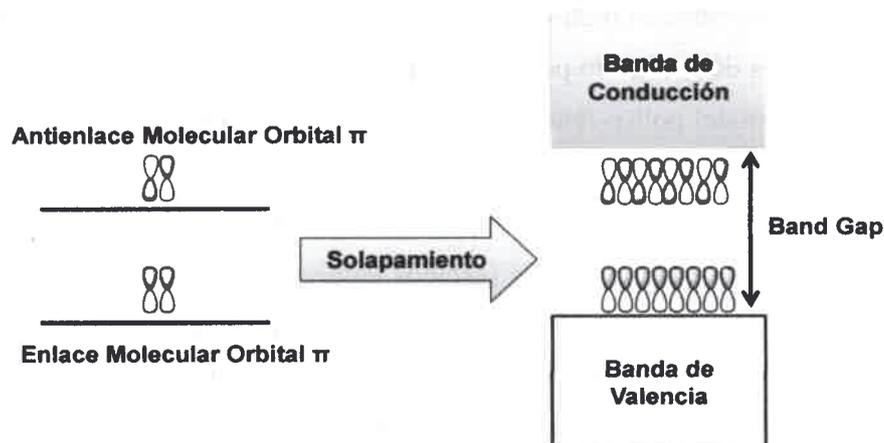


Figura 16. Formación de estados electrónicos mediante el solapamiento de orbitales atómicos en sistemas conjugados.

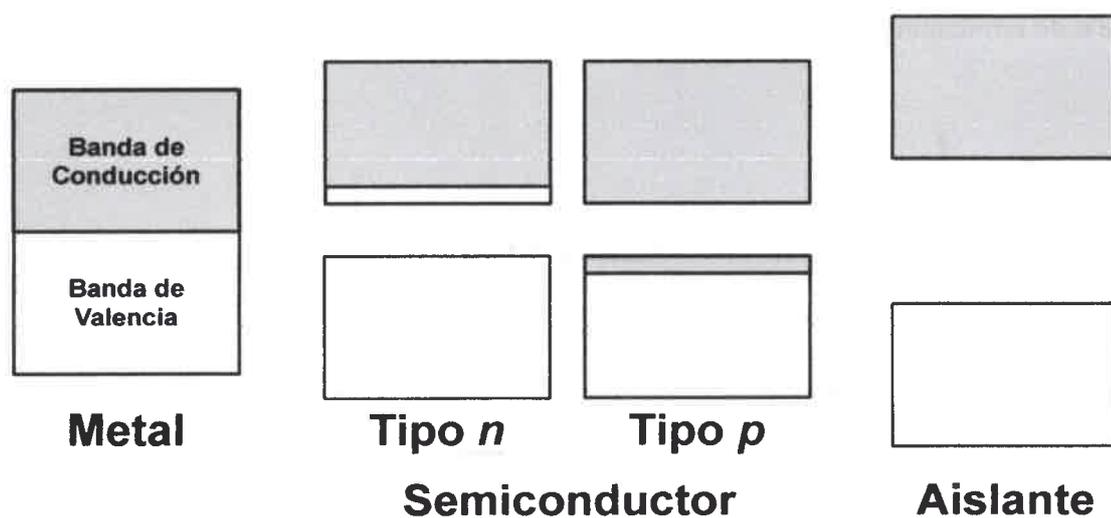


Figura 17. Esquema de bandas que representa las diferencias entre materiales metálicos, semiconductores y aislantes.

Dependiendo del nivel o fracción de llenado de las bandas, existe la posibilidad de un comportamiento semiconductor o metálico. Los polímeros conjugados como el politiofeno, polianilina, polipirrol, poliacetileno, entre otros, en su estado puro, presentan características de semiconductor. Para obtener el carácter metálico es necesario eliminar la



barrera energética del “band gap” mediante un proceso conocido como *dopado*; donde el material es oxidado o reducido por exposición a agentes oxidantes o reductores (reactivos aceptores o donores de electrones).^{83,84}

Cuando el polímero es oxidado con agentes como FeCl_3 , I_2 , o electroquímicamente, un electrón se transfiere desde la capa de valencia del sistema conjugado hacia el agente dopante o al electrodo, generándose de esta manera un catión radical en la cadena, llamado *polarón*. Esta carga positiva se deslocaliza a lo largo de la cadena dando lugar a una banda parcialmente ocupada, lo que lleva consigo a un aumento en la conductividad. En el caso de *dopado tipo n*, se agrega un agente reductor que cede un electrón y genera un anión radical.

Las razones por las cuales los polímeros conjugados dopados son buenos conductores son:

- El dopado (ya sea mediante agentes reductores u oxidantes) produce la inyección de portadores en el sistema de electrones π . Como cada unidad monomérica es un potencial sitio redox, los polímeros conjugados pueden ser dopados con densidades relativamente altas de portadores.
- Los enlaces π conjugados producen la deslocalización de los electrones π a lo largo de toda la cadena polimérica y esto genera la posibilidad de mover los portadores de carga por la misma. El transporte de carga ocurre en tres dimensiones, ya que también existe la transferencia electrónica entre distintas cadenas poliméricas.

3.2.1.2- Polímeros redox

Como se mencionó anteriormente, los polímeros conductores son macromoléculas que pueden conmutar de un estado aislante a otro conductor (cuasi metálico) a través de cambios químicos o electroquímicos. Los polímeros redox por su parte son aquellas macromoléculas que poseen centros redox aislados que tienen distintos estados de oxidación. Si bien no son

estrictamente conductores suelen ser semiconductores, a través de un mecanismo de “salto” (hopping) de electrones entre los distintos sitios redox.

Los polímeros redox contienen los sitios redox espacial y electrónicamente localizados. Dichos sitios pueden estar unidos covalentemente al polímero o bien interactuando estáticamente.

3.3- Electroquímica de polímeros conjugados

3.3.1- Introducción

La primera síntesis electroquímica de polímeros conductores (PCs) y su caracterización fue casi 150 años atrás cuando en 1862 Letheby reportó la oxidación anódica de anilina en una solución diluida de ácido sulfúrico, con la obtención de un polvo azul oscuro insoluble en agua.⁸⁵ El desarrollo moderno de los polímeros conductores comenzó en 1977 cuando Heeger y MacDiarmid junto con su colaborador Shirakawa descubrieron que el dopaje de una cadena de poliacetileno (PA) con Iodo brindaba al polímero propiedades metálicas, tales como un incremento de unos diez órdenes de magnitud en la conductividad así como también las películas presentaban un color cobre.^{83,86} Estas propiedades no convencionales de un material orgánico estimularon esfuerzos en todo el mundo para encontrar aplicaciones en dispositivos electrónicos. Sin embargo, el poliacetileno no era estable y se destruía fácilmente por degradación oxidativa. Por consiguiente, ante esta situación se fueron sintetizando nuevos polímeros conductores con propiedades similares, como el polifenileno (PF), polifenilenvinileno (PFV), polipirrol (PP), politiofeno (PT), y por último pero no menos importante, la polianilina (PANI).⁸⁷⁻⁹²

En la actualidad, un gran número de monómeros nuevos son conocidos por formar polímeros conductores. Tales sistemas de partida incluyen derivados sustituidos de los ya mencionados hidrocarburos y heterociclos, como así también nuevos compuestos como el 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT),⁹³ que ha mejorado considerablemente las propiedades de los materiales conductores. En la **Figura 18** se pueden apreciar las estructuras de los polímeros conductores más conocidos.

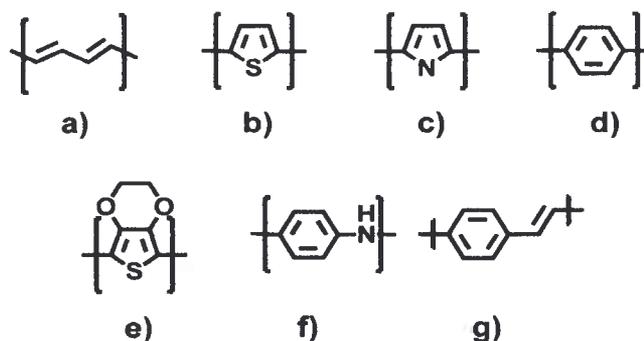


Figura 18. Estructura molecular de: a) Poliacetileno, b) Politiofeno, c) Polipirrol, d) Polifenileno, e) Poli(3,4-etilenodioxitiofeno), f) Polianilina y g) Polifenilenovinileno.

Uno de los métodos típicos para preparar polímeros conductores, con excepción de la PA, es la oxidación anódica de especies monoméricas adecuadas. Desde el punto de vista de la electroquímica molecular, el aspecto más relevante concierne al mecanismo de electropolimerización, que implica la formación inicial de oligómeros, seguidos por los pasos de nucleación y crecimiento para dar los correspondientes materiales poliméricos. Los detalles de este mecanismo son importantes para la optimización de las condiciones de electropolimerización ya que ellas juegan un rol decisivo en la calidad de los materiales fabricados.

Otro punto central en la investigación electroquímica de PCs es el análisis de los procesos de dopado. Es más, incluso en las primeras etapas de la investigación en el campo de los PCs, no había duda de que estos procesos no eran comparables con el dopaje o dopado clásico de semiconductores inorgánicos. Mas bien, corresponden a un proceso de oxidación en el caso de dopado *tipo p* o reducción en el caso de un dopado *tipo n*; esto significa, en términos electroquímicos, que los procesos de dopado corresponden a reacciones redox en la matriz del polímero. El estudio de los detalles fenomenológicos de estas reacciones de dopado es de gran importancia para conocer el rango de potencial donde ocurre el cargado y cuál es el máximo nivel de oxidación que se puede alcanzar antes que el material comience a degradarse. Ambos factores son de gran importancia para las aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.⁹⁴

3.3.2- Mecanismo de electropolimerización de polímeros conductores

3.3.2.1- Principios generales

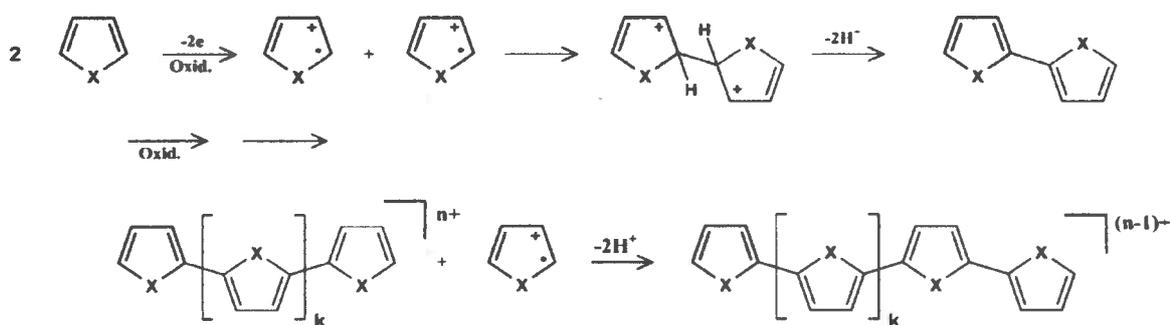
El método electroquímico más importante para la preparación de polímeros conductores es la oxidación anódica de las especies monoméricas electroactivas; sin embargo existen pocos procesos de electrosíntesis por reducción (polimerización catódica) que producen polímeros conductores. El más conocido obtenido por este método es el polifenilenovinileno.

El proceso de oxidación anódica del monómero involucra una secuencia de reacciones en la cual cada paso tiene que ser activado por dos especies. El proceso cuenta con una estequiometría electroquímica de 2,07 – 2,6 F/mol por monómero reaccionante.^{95,96} Es decir que el proceso de formación de la película necesita dos electrones por molécula, que es 2 F/mol, y la carga adicional (0,07 – 0,6) normalmente sirve para la oxidación parcial reversible del polímero conjugado.⁹⁴ Por otra parte, como el potencial necesario para la oxidación del monómero es siempre más alto que el cargado de los intermediarios oligoméricos y/o el polímero resultante (debido a la mayor conjugación), los dos procesos de formación y oxidación (dopado) del polímero ocurren simultáneamente durante la electropolimerización.

3.3.2.2- Oligomerización y nucleación

El mecanismo de electropolimerización de los polímeros conductores todavía no se conoce completamente y sigue siendo objeto de una polémica discusión. El primer concepto mecanicista para la formación de PCs fue presentado por Díaz^{95,96} y sugiere, en analogía con los procesos de polimerización iónica o radicalaria, que los monómeros electroactivos dimerizan en la posición α luego de su oxidación sobre el electrodo, posteriormente toma lugar la eliminación del protón a partir del σ -dímero doblemente

cargado para dar lugar a la formación de un dímero neutro aromático. Este dímero con mayor conjugación es más fácilmente oxidable que el monómero de partida, por lo que inmediatamente es oxidado a su catión y experimenta el siguiente paso de acoplamiento con otro catión radical monomérico. Luego, a partir del trímero cargado resultante nuevamente ocurre la eliminación de los protones, y de esta manera sigue el proceso de reacción de propagación de la cadena (ver **Esquema 3**).



Esquema 3. Mecanismo clásico de formación de polímeros conductores. Esquema tomado de referencia 94.

Este mecanismo, con algunas pequeñas modificaciones,^{97,98} sigue siendo ampliamente aceptado. Sin embargo, diferentes resultados experimentales dan evidencia de que el modelo de propagación en cadena es demasiado simple. Por ejemplo, a pesar de la muy alta reactividad del 3-metoxitiofeno, su proceso de electropolimerización en acetonitrilo seco se detiene al nivel de su tetrámero soluble.⁹⁹ Del mismo modo, el pirrol forma especies oligoméricas durante su oxidación anódica en acetonitrilo seco, aunque con la adición de 1 % de agua lleva a la formación de un polímero.¹⁰⁰ En este contexto, la llamada “Aproximación Oligomérica” ha sido un instrumento muy útil al permitir una nueva forma de caracterizar las propiedades y procesos de oligómeros conjugados como una función de la longitud de la cadena.¹⁰¹ Los estudios de “Aproximación Oligomérica”^{101,102} han recibido gran atención en los últimos años debido a que sirven como excelentes modelos para estudiar los correspondientes polímeros. Mientras que los polímeros presentan distribuciones de pesos moleculares, estructuras poco definidas y

defectos estructurales,¹⁰³ los oligómeros tienen estructuras bien definidas y carecen de defectos estructurales. Así, los oligómeros han sido de gran importancia para establecer relaciones estructura-propiedad estableciéndose extrapolaciones a los correspondientes polímeros mediante el monitoreo de diferentes propiedades dependientes de la longitud de la cadena oligomérica.

Así, a partir de estudios basados en la Aproximación Oligomérica, se demostró que para tiofenos y pirroles las reactividades de las especies monoméricas de partida siempre son altas pero decrecen drásticamente para los oligómeros.^{104,105} En consecuencia, se concluyó que en el primer paso se lleva a cabo una dimerización rápida de los iones radicales de las moléculas monoméricas de partida, pero la tendencia de acoplamiento entre los oligómeros cargados y un catión radical del monómero disminuye en función de la longitud de la cadena oligomérica.

Hay dos razones por las que la propagación de la cadena entre un oligómero y un monómero es bastante improbable. Primero, las velocidades de dimerización de los cationes radicales son extremadamente altas,¹⁰⁶ por consiguiente aún a bajas concentraciones la reacción de dimerización de los cationes radicales monoméricos predomina. Y en segundo lugar, estudios recientes han demostrado que no es la velocidad de acoplamiento sino el paso de eliminación de los protones lo que podría ser el paso determinante de la velocidad.⁹⁹ Así, la acidez de los σ -dímeros intermediarios disminuye en una cadena en crecimiento en función de su longitud, debido al efecto de resonancia estabilizador que presenta el oligómero conjugado.^{107,108} Por lo tanto, es extremadamente poco probable un alargamiento permanente basado en el acoplamiento sucesivo de cationes monoméricos con la cadena.¹⁰⁹

Originalmente se asumía que la eliminación del protón era siempre la reacción rápida y que la fuerza impulsora era la re-aromatización del sistema. Otros experimentos conducidos por diferentes grupos mostraron que las velocidades de eliminación del protón de los intermediarios podrían disminuir tan drásticamente que los σ -dímeros cargados con más de cuatro unidades en un segmento de la cadena conjugada presentaban una gran estabilidad.^{99,110} En general se puede afirmar que la estabilidad de las cargas positivas en un σ -dímero depende de factores electrónicos y de la extensión del sistema conjugado. El

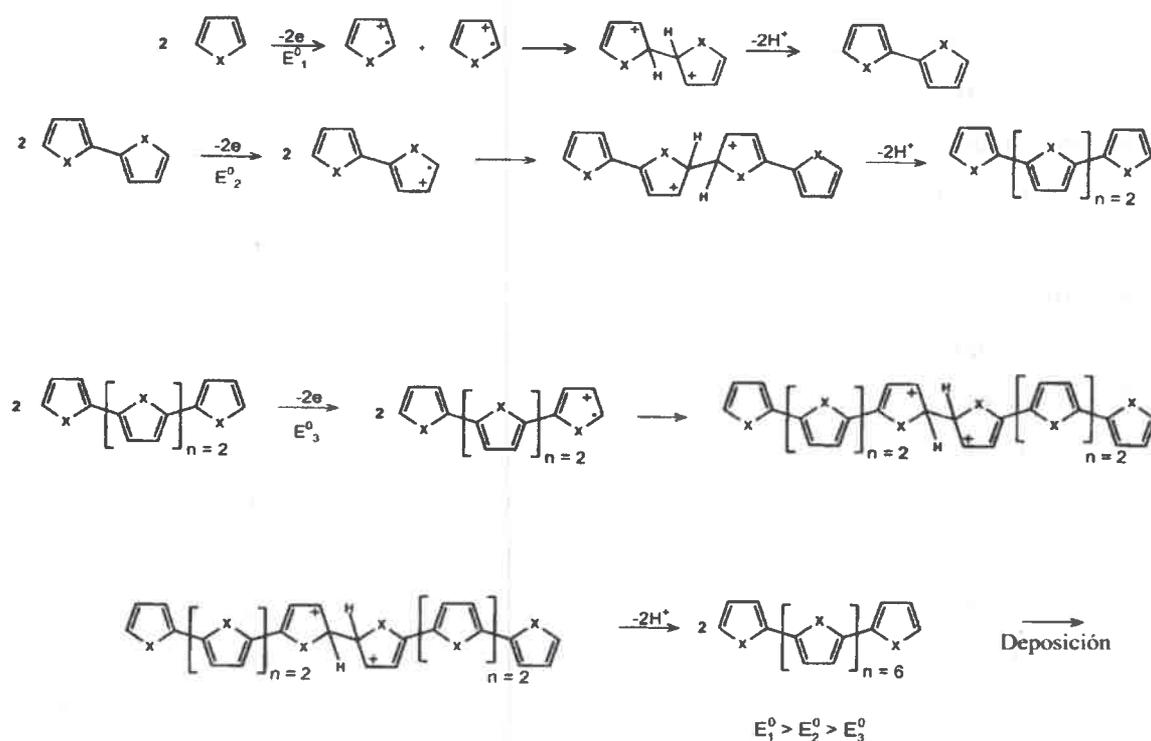
criterio de longitud de la cadena afirma: una mayor estabilidad (es decir, una menor tendencia de liberar el protón) de los intermediarios para una longitud de cadena creciente. Como ya se mencionó, una consecuencia importante de este comportamiento es que oligómeros de cadenas de tamaño mediano no pueden crecer vía un acoplamiento de especies monoméricas o diméricas con dichas cadenas oligoméricas, ya que los intermediarios resultantes no pueden eliminar los protones.

Entonces, ahora la pregunta es: ¿cuáles son los intermediarios formados durante la electropolimerización?... Savéant brindó evidencia que los cationes radicales del compuesto de partida y sus intermediarios oligoméricos están involucrados en la reacción de oligomerización, y además, el dato más relevante, es que ellos preferentemente se acoplan entre sí.¹⁰⁹ Por otra parte, estudios realizados por Heinze sobre tiofenos sustituidos con grupos donores, tales como derivados metilsulfanil o metoxi,^{99,111} confirman los resultados anteriores y muestran sin ambigüedades e inequívocamente que la oligomerización consecutiva de los polímeros conductores comienza en solución y preferentemente toma lugar vía pasos de “dimerización sucesiva”; es decir, llevando del dímero al tetrámero, luego a un producto de acoplamiento octamérico y así sucesivamente (ver **Esquema 4**). Por otra parte cuando las concentraciones del material de partida son más altas podrían ocurrir reacciones de acoplamiento adicionales que producen intermediarios como trímeros, hexámeros y así sucesivamente.⁹⁴

Durante la fase inicial de la electropolimerización, los intermediarios catiónicos generados en la superficie del electrodo forman oligómeros en solución a partir del acoplamiento catiónico. Luego el comienzo del proceso de deposición, que implica tanto oligómeros cortos como largos, depende de la naturaleza química y la reactividad del electrodo, por ejemplo ITO o Pt.¹¹²⁻¹¹⁴

Cabe señalar que la eficiencia de electropolimerización y la cantidad de oligómeros solubles formados durante la oxidación anódica dependen en gran medida de diferentes parámetros experimentales tales como el potencial de formación, la concentración del monómero, y la escala de tiempo experimental. La utilización de potenciales altos, concentraciones altas, así como también tiempos largos de electrólisis favorecen a una eficiente polimerización. Además, otro factor de importancia es la temperatura, ya que por

ejemplo, la disminución de la temperatura aumenta la eficiencia de la deposición. Estos resultados se justifican debido al hecho que la solubilidad de los oligómeros disminuye con la disminución de la temperatura.¹¹⁵ Otro ejemplo del efecto de la temperatura, es la aplicación de voltametría de baja temperatura al octatieno, la cual permitió la generación reversible de tricaciones o aún tetracaciones, cuya estabilidad desaparece cuando se aumenta la temperatura.⁹⁴



Esquema 4. Pasos iniciales de electropolimerización que toman lugar a través de intermediarios σ -enlazados. Esquema tomado de referencia 94.

Otro factor importante que influye significativamente en las reacciones de electropolimerización corresponde a la selección del compuesto de partida. Esto es típicamente un monómero de partida pero también podría ser un oligómero corto ($n = 2-6$). Los monómeros pueden ser modificados químicamente mediante la introducción de grupos funcionales. En este marco, el patrón de sustitución como una función de su naturaleza o su

posición es un parámetro adicional que controla la cinética de electropolimerización. La modificación más sencilla consiste en la elongación del monómero de partida a un dímero u oligómeros más largos. Bajo estas condiciones, dos parámetros esenciales cambian. Primero, el potencial de oxidación es cada vez menor con el incremento de la longitud de la cadena. Segundo, la cinética de reacción se desacelera de la misma manera.⁹⁴ En el primer caso, la disminución de los potenciales de oxidación que presentan estos oligómeros, facilita las electropolimerizaciones sin defectos ya que al trabajar a potenciales menores no se producen las reacciones nucleofílicas entre el solvente y los oligómeros en crecimiento, permitiendo incluso llevar a cabo polimerizaciones en medio acuoso. En el segundo caso, con respecto a la elongación del material de partida, los cambios más dramáticos conciernen a la cinética. A modo de ejemplo, la oxidación de tiofeno lleva a productos con una longitud de cadena mayor que ocho, mientras que la oxidación del bitiofeno genera preferencialmente octatíofo y la oxidación del tetratíofo termina exclusivamente al nivel del octatíofo. Estos resultados pueden ser explicados a partir de la disminución de las velocidades de acoplamiento entre los cationes radicales de los respectivos oligómeros y por el incremento simultáneo de la estabilidad cinética de los productos de acoplamiento.⁹⁴

Por otra parte, en caso que el material de partida es modificado a partir de la introducción de sustituyentes atradores de electrones, el sistema presenta un incremento en el potencial de oxidación (se hace más difícil sacar un electrón) y la reactividad del sistema aumenta; mientras que la presencia de grupos donores de electrones disminuye el potencial de oxidación.^{110,116} Curiosamente, aún hasta la posición del sustituyente en el monómero de partida puede influir significativamente en la reactividad del compuesto y las razones se deben generalmente a efectos electrónicos y a las estructuras de resonancia que presentan los cationes radicales.^{111,117}

Para finalizar, el siguiente paso a la oligomerización es el proceso de nucleación. La nucleación en los polímeros conductores presenta un fenómeno muy característico que es el llamado "loop" o bucle de nucleación, el cual fue descrito por primera vez por Pletcher.¹¹⁸ Este fenómeno es observado normalmente durante el primer ciclo voltamétrico en un experimento de electropolimerización y se manifiesta por el cruce que presenta el ciclo voltamperograma en el barrido inverso (**Figura 19**).¹¹⁹ Como este efecto aparece

siempre en experimentos con electrodos recién pulidos, el mismo ha sido interpretado como el comienzo del proceso de nucleación del correspondiente polímero.

Otros estudios electroquímicos realizados sugieren que este efecto de “loop” se basa en una reacción de comproporcionación homogénea (dos estados redox del mismo elemento en dos compuestos, originan otro compuesto con el elemento en un estado de oxidación intermedio).^{94,120,121} La misma comienza entre un intermediario oligomérico cargado (Oligo^{n+}) con el monómero de partida (Mon) para dar $\text{Oligo}^{(n-1)+}$ y Mon^+ . El oligómero cargado Oligo^{n+} se genera durante el primer ciclo anódico de oxidación y reacciona como un mediador redox con el monómero de partida. Es decir, es un mecanismo autocatalítico que facilita considerablemente el comienzo de la oxidación del monómero y es conocido como “catálisis redox”.¹²¹

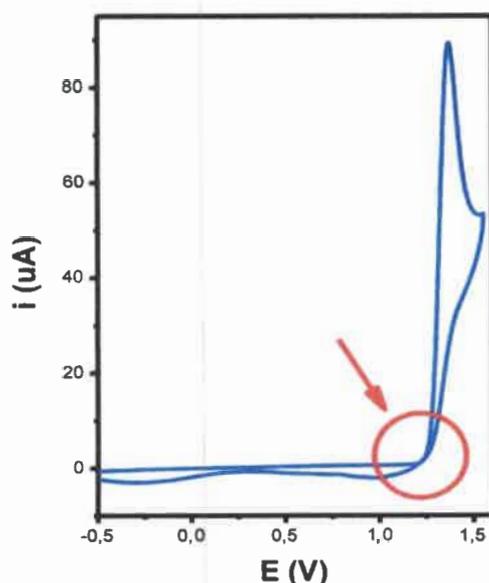


Figura 19. “Loop” o bucle de nucleación en el primer ciclo voltamperograma de un derivado del EDOT.

3.3.2.3- Deposición y crecimiento

Como se describió en la sección anterior, la polimerización comienza con la formación de oligómeros en solución. El siguiente paso general es la deposición, la cual incluye la nucleación, el crecimiento y pasos químicos adicionales bajo condiciones de estado sólido. Para generar y monitorear estos procesos se pueden usar técnicas potencioestáticas, potenciodinámicas o galvanostáticas. Los experimentos potenciodinámicos, en particular, proporcionan información de manera sencilla sobre la velocidad de crecimiento en PCs, ya que el incremento en la corriente con cada ciclo de un voltamperograma de barrido múltiple, es una medida directa del incremento en la superficie accesible y el número de sitios redox activos (**Figura 20**).

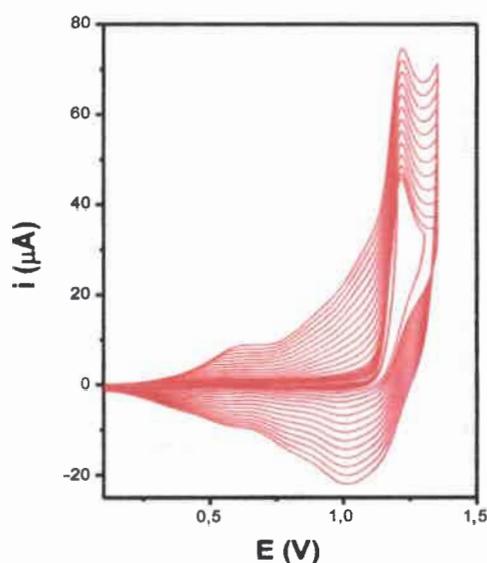


Figura 20. Experimento potenciodinámico típico para llevar a cabo el crecimiento de un polímero conjugado. Crecimiento potenciodinámico de una película de PEDOT en acetonitrilo a 100 mV/s.

Asumiendo un crecimiento lineal, la velocidad de crecimiento relativa por ciclo v_g puede ser calculada a partir de la corriente del pico anódico de la respectiva oxidación del polímero i_{pa}^{pol} , donde k es una constante de proporcionalidad y n es el número de ciclos ($n > 2$). v_g depende de la velocidad de barrido, de la concentración y de otros parámetros.⁹⁴

$$v_g = k \frac{i_{pa}^{pol}}{(n - 1)}$$

La desventaja de las técnicas potenciodinámicas es que los experimentos de barridos múltiples indican el crecimiento de una película polimérica pero no se puede obtener casi ninguna información acerca del mecanismo de crecimiento y nucleación. La razón es que durante dichos experimentos los polímeros son cargados y descargados, y además los procesos de crecimiento son interrumpidos. Por consiguiente, en la literatura, las medidas a partir de las técnicas de saltos de potencial han sido ampliamente utilizadas para el análisis de procesos de deposición de PCs.¹²²

En la electrodeposición de PCs se han discutido diferentes modelos para la formación de la capa o película y todos ellos están referidos a la deposición de metales.^{123,124} Hay dos tipos de nucleación, llamadas instantáneas y progresivas; y hay tres tipos de crecimiento que implican procesos uni-(1D), bi-(2D) y tridimensionales (3D). En el caso de nucleación instantánea, el número de núcleos es constante y crecen sin la formación de nuevos núcleos; mientras que en la nucleación progresiva los núcleos son generados en todo momento. En cuanto a los procesos de crecimiento, el crecimiento 1D ocurre en una única dirección, perpendicular al electrodo. En el crecimiento 2D, los núcleos crecen preferentemente en paralelo al electrodo; y en el crecimiento 3D, las velocidades para los procesos perpendiculares y paralelos al electrodo son muy similares. Durante el proceso de deposición, el mecanismo podría cambiar debido a la superposición de los núcleos en crecimiento.

Basados en estas características generales, en la literatura se presentan dos modelos que en especial podrían describir los procesos de nucleación y crecimiento de los PCs. El primero de ellos está relacionado con el mecanismo de electropolimerización de Diaz⁸⁹ y

asume la adsorción del monómero sobre la superficie del electrodo seguido por un proceso de propagación de la cadena donde las unidades de monómeros oxidadas se acoplan en el extremo de la cadena oligomérica unida a la superficie. El segundo modelo, el cual obviamente es bastante realista, se asemeja a los resultados obtenidos a partir de medidas potenciodinámicas con electrodo de disco rotatorio y medidas espectroscópicas.^{111,114,125} Este modelo asume que el compuesto de partida es oxidado en el electrodo formando oligómeros solubles en la capa de difusión del electrodo. Después los oligómeros saturan esta interfase y comienza la nucleación y crecimiento del PC.

En lo que respecta a el análisis y estudio de los procesos de nucleación y crecimiento a partir de las respuestas corriente-tiempo, se han utilizado las expresiones teóricas desarrolladas para la deposición de metales.¹²⁴ Sin embargo, dos detalles importantes han hecho que sea muy difícil presentar una interpretación inequívoca de los datos experimentales. Primero, la oxidación del monómero y los sucesivos oligómeros solubles no son consideradas en dicha teoría. Segundo, el modelo no considera ningún paso de polimerización en estado sólido que toma lugar después de la deposición y que podría involucrar también reacciones adicionales de transferencia de carga. Por consiguiente, no es sorprendente que de acuerdo a las condiciones experimentales se hayan detectado diferentes mecanismos de nucleación y crecimiento, aún para el mismo polímero.^{126,127}

Con el objetivo de perfeccionar el modelo, en publicaciones recientes se han introducidos elementos sofisticados que consideran entre otras cosas el transporte de masa y la transferencia de carga.^{119,126,127} Los mecanismos más aceptados para la deposición de heterociclos como tiofeno o pirrol son nucleación instantánea y crecimiento 3D.^{118,119,126}

Además de las medidas de pulsos electroquímicos, técnicas como la microscopia de fuerza atómica (AFM - Atomic Force Microscopy) han sido de gran utilidad para obtener información acerca de las primeras etapas de deposición polimérica.¹²⁸ Sorprendentemente, en el caso del polipirrol y el politiofeno, las imágenes de AFM indican inequívocamente una nucleación progresiva.^{129,130}

Por otra parte, los cambios de masa que tienen lugar durante el proceso de electrodeposición pueden ser monitoreados llevando a cabo medidas electroquímicas con una microbalanza de cristal de cuarzo, donde las técnicas de salto de potencial^{131,132} y

voltametría cíclica^{115,133} han sido acopladas a dicha microbalanza. Las medidas obtenidas a partir de la utilización de esta técnica revelan que la deposición ocurre preferencialmente en el rango de potenciales donde el monómero y los oligómeros cortos son oxidados y no se observa deposición fuera de este rango. La **Figura 21** presenta un ejemplo de lo tratado anteriormente.

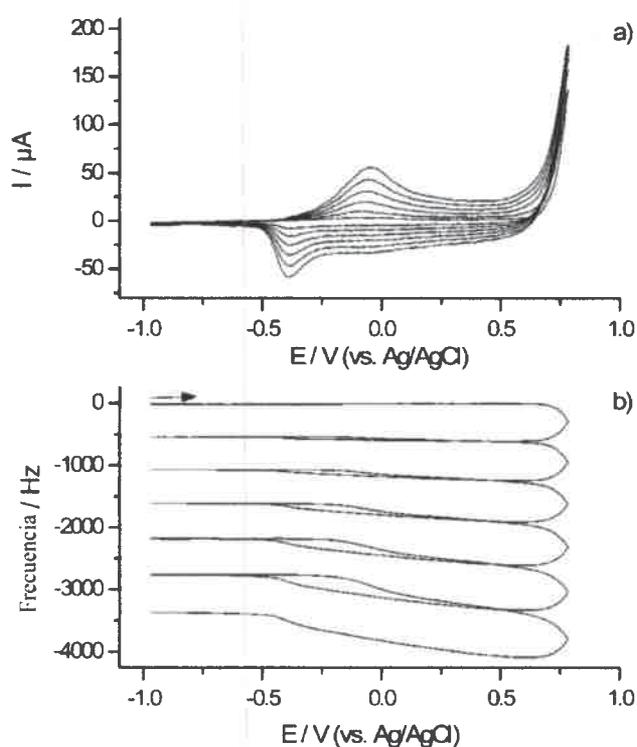


Figura 21. Medidas electroquímicas con una microbalanza de cristal de cuarzo durante la electropolimerización del 4,4'-dimetoxitiofeno en DCM, TBAHFF 0,1 M y a 10 mV/s. a) Voltametría cíclica del crecimiento. b) Gráfica frecuencia-potencial presentando los cambios de masa en función del potencial aplicado. Figura tomada de referencia 94.

Como ya se mencionó, los métodos de salto de potencial son muy útiles a la hora de explorar los mecanismos de crecimiento y nucleación en PCs, pero no ofrecen información directa acerca de pasos químicos durante la deposición. Estos datos pueden ser obtenidos a partir de experimentos voltamétricos con películas oligoméricas bajo condiciones de estado

sólido. Por ejemplo, medidas voltamétricas sobre capas de hexafenileno depositadas sobre un electrodo de Pt revelaron que el material "polimeriza" durante la oxidación anódica.¹³⁴ En dichas experiencias se demostró que el hexafenileno dimerizado a bajos potenciales de oxidación da lugar al dodecafenileno, mientras que a potenciales más elevados se produjeron cadenas largas y los pasos de entrecruzamiento se vuelven más predominantes.¹³⁵ Tiempo después otros experimentos de estado sólido con oligotiofenos monodispersos confirmaron estos resultados.¹³⁶

En resumen, todos los resultados encontrados recientemente en literatura excluyen un simple mecanismo de propagación de la cadena para la formación de polímeros conductores; más bien la electropolimerización involucra tres etapas diferentes:

- 1- La oxidación del monómero en el electrodo y la formación de oligómeros solubles en las capas de difusión a partir preferencialmente de sucesivos pasos de dimerización.
- 2- La deposición de los oligómeros, que implica los procesos de nucleación y crecimiento.
- 3- Polimerización del estado sólido produciendo cadenas más largas y materiales entrecruzados.

Finalmente, un punto importante para la comprensión de las propiedades de los polímeros conductores depositados es la longitud de la cadena de conjugado que se puede alcanzar por la electropolimerización. Las reactividades de los intermedios oligoméricos generados dependen de su nivel de carga; en consecuencia, los potenciales de formación aplicados dirigen la longitud de cadena del producto resultante. Por lo tanto, a potenciales de oxidación bajos se producen cadenas de longitudes "cortas". A modo de ejemplo, la electropolimerización del pirrol usando potenciales de oxidación muy bajos lleva a la formación de oligómeros con una longitud de cada entre 8 y 16 unidades. A potenciales anódicos mayores se generan cadenas de entre 32 y 64 unidades,¹³⁷ así como también ocurre un entrecruzamiento de cadenas,¹³⁵ que lleva a que el material obtenido sobre el electrodo este compuesto por una mezcla de especies con diferentes longitudes de conjugación.¹¹² A parte del potencial de formación, factores adicionales como las técnicas

electroquímicas utilizadas para la deposición, la temperatura y el sistema electrolito-solvente influyen en la calidad del material depositado.

Las siguientes tendencias generales han sido establecidas para oligómeros y polímeros en función del incremento de la cadena:^{94,138}

- Los estados redox de carga idéntica (por ejemplo, mono- o di-ión) se desplazan hacia energías más bajas. Para cadenas largas, las energías de los estados redox bajos se acercan gradualmente a un límite de convergencia común.
- La adición sucesivas de subunidades monoméricas a la cadena molecular aumenta el número de estados redox accesibles.
- La diferencia de energía entre los estados cargados más bajos y los más altos se ensancha considerablemente.
- El número de estados redox es limitado y no supera el número de subunidades monoméricas en una cadena.
- La estabilidad química de especies cargadas relacionadas con los mismos estados redox aumenta, y por lo tanto la tendencia de las reacciones no deseadas (degradación) disminuye.¹³⁹

3.3.3- Carga y descarga de polímeros conductores

3.3.3.1- Propiedades redox de oligómeros y polímeros conjugados

Los procesos de dopado típicamente conducen al cargado de los polímeros conductores. Como ya se ha mencionado, este dopaje corresponde a una oxidación electroquímica en el caso del *dopado-p* y una reducción en el caso del *dopado-n*. Estos procesos además de poder ser inducidos electroquímicamente en una celda, también pueden llevarse a cabo utilizando reactivos redox adecuados, como I_2 y $FeCl_3$ que son compuestos aceptores de electrones o como el naftaluro de potasio que es donador de electrones. Análogamente a las reacciones redox en solución, las películas poliméricas se cargan

negativamente en el caso de la reducción y positivamente en el caso de la oxidación. Cabe aclarar que para mantener la electroneutralidad durante el proceso de dopado electroquímico los contraiones del electrolito soporte difunden desde y hacia el interior de la película durante la carga y hacia afuera durante la descarga del polímero.

Los experimentos de barrido de potencial son muy sensibles a reacciones redox que involucran adsorción de un reactivo o producto. La voltametría cíclica donde O y R (especie oxidada y reducida) están adsorbidas sobre la superficie del electrodo es diferente a cuando están en solución, y esto es debido a que no hay un paso de transporte de masa para considerar. La técnica electroquímica más utilizada para monitorear tales procesos de cargado es la voltametría cíclica y los conceptos teóricos que describen la respuesta voltamétrica durante el cargado y descargado de una película delgada electroactiva fueron desarrolladas hace cuatro décadas.^{77,140} La forma típica de un ciclo voltamperograma para una transferencia electrónica "Nernstiana" (reversible) con la isoterma de Langmuir describiendo la adsorción se presenta en la **Figura 22**. Esta isoterma presupone que:

- a) Todos los sitios del sólido tienen igual actividad para la adsorción.
- b) No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- c) Cada unión adsorbato-adsorbente tiene la misma estructura y sucede por el mismo mecanismo.
- d) Cada sitio o poro del sólido puede albergar una sola molécula de adsorbato.

En la mencionada **Figura 22**, se observan dos picos simétricos donde las cargas (las áreas bajo los picos) para la oxidación y la reducción son iguales. Los picos de corrientes y el decaimiento a cero es debido a que hay una cantidad fija de reactivo presente. Además, los voltamperogramas cíclicos reversibles presentan ondas catódicas y anódicas completamente simétricas y son una imagen especular una de otra con idénticos potenciales de picos y niveles de corrientes (**Figura 22**). La corriente en un caso reversible viene dada por la siguiente expresión:

$$i = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_T v e^\theta}{RT(1 + e^\theta)^2}$$

Donde $\theta = \left(\frac{nF}{RT}\right)(E - E^0)$ y $\Gamma_T = \Gamma_O + \Gamma_R$ corresponde a la superficie total cubierta. Γ_O y Γ_R son los respectivos grados de cubrimiento. Como la carga que pasa debe mantenerse constante, si se incrementa la velocidad de barrido, la corriente de pico debe también incrementarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_o^* v}{4RT}$$

Donde Γ_o^* es la cobertura máxima para las especies O.

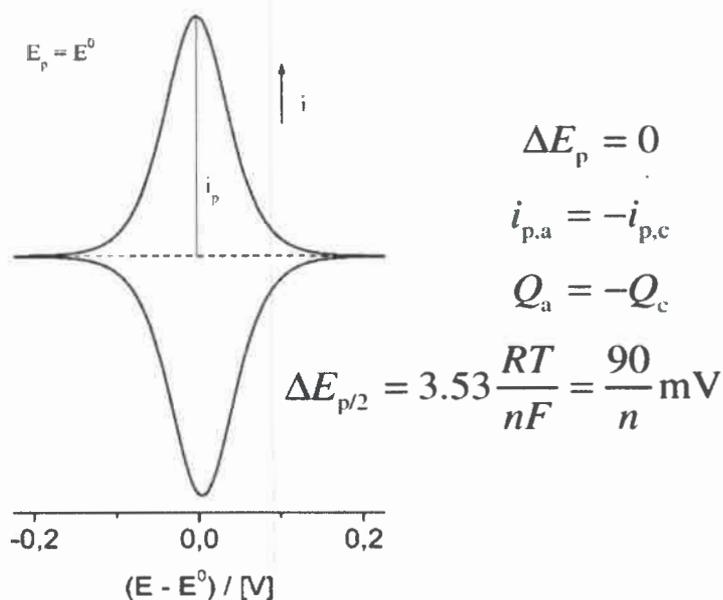


Figura 22. Ciclovoltamperograma teórico para una película de capa fina adsorbida sobre el electrodo.

Además de la simetría de las ondas, también es característico que, en contraste con lo previsto para sistemas redox solubles, la corriente i y la velocidad de barrido v son directamente proporcionales, lo mismo que lo observado para una corriente capacitiva pura y este hecho ha llevado a algunos tratamientos de adsorción en términos de

pseudocapacidades. En principio, las reglas anteriores son válidas sólo para capas monomoleculares. Con el incremento en el espesor de la película, la difusión toma lugar durante el cargado/descargado de la película y como consecuencia la respuesta voltamétrica cambia gradualmente: del voltamperograma simétrico a la clásica forma asimétrica con la i proporcional a $v^{1/2}$.

Los rasgos característicos de un voltamperograma cíclico de polímeros conductores son: una onda anódica empinada en el comienzo del cargado, es decir al inicio de la inyección de carga, seguido por una meseta ancha y plana cuando se incrementa el potencial. En el barrido inverso aparece una onda catódica corrida en potencial, al final de la meseta pseudocapacitiva (**Figura 23**).^{94,141}

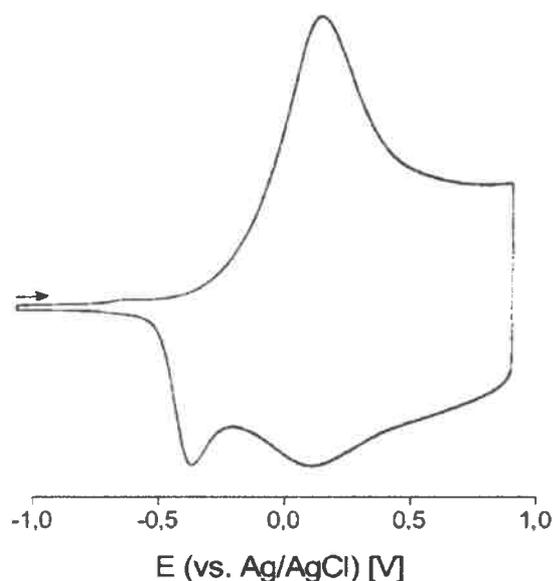


Figura 23. Voltamperograma cíclico de la oxidación del poli(4,4'-dimetoxibitiofeno) en DCM/TBAHFF 0,1 M a 200 mV/s. Figura tomada de referencia 94.

Por ejemplo, a partir de medidas realizadas sobre las propiedades de carga/descarga de oligo(p-fenileno) monodispersos en solución y en condiciones de estado sólido, se consiguió obtener información detallada acerca de la correlación entre la estructura y los estados redox.^{101,110} En dichos estudios, el análisis de los datos de reducción demostró que

el número de estados redox accesibles se incrementa al aumentar la longitud de cadena del sistema, resultando en la superposición de estados redox en un amplio rango de potencial para longitudes de cadena larga. Por lo tanto, la controvertida meseta-capacidad que generalmente aparece en voltamperogramas de PCs puede ser referida a procesos redox farádicos.

La señal voltamétrica de la empujada onda anódica al comienzo del proceso de cargado, sin duda pertenece a una superposición de varios estados redox, probablemente hasta un nivel de tetracaciones o incluso mayores para cadenas más largas.⁹⁴ En el caso del oligo(p-fenileno) de seis unidades, se pueden encontrar al menos siete estados redox en el intervalo de potencial entre -2,0 y -3,0 V. Por otra parte, el hecho de que los materiales poliméricos sean normalmente polidispersos favorece a la superposición de los estados redox.

Todos estos resultados dejan en claro que el proceso de cargado electroquímico de polímeros conductores puede ser descrito por una secuencia de pasos redox discretos superpuestos. Esto implica que un modelo a nivel molecular se ajusta mejor a las propiedades redox de materiales conjugados.

Un método apropiado para describir la carga o el nivel de dopaje de PCs es la fracción molar de los correspondientes monómeros que están cargados. El nivel de dopaje óptimo para PP o PT es aproximadamente 0,33 (una carga cada tres unidades), pero puede tener valores muchos más bajos. Esto depende de la estructura, del potencial aplicado y de parámetros como el solvente y el electrolito soporte.^{23,84,141} Cuando se trabaja a niveles de dopado más altos, por ejemplo 0,5; una carga es forzada en cada segunda subunidad monomérica, lo cual por supuesto induce a una repulsión coulombica. Por consiguiente, para alcanzar esto, debe aplicarse un mayor potencial, lo cual en algunos casos conduce a la sobreoxidación del material.¹⁴² A través de dicho proceso de sobreoxidación ocurre la degradación del polímero, inducida por reacciones nucleofílicas con el solvente. En principio, un nivel de dopado 1, es decir que cada unidad monomérica porte una carga positiva después de dopaje, debería ser posible. Hasta ahora, solo sistemas muy estables como el poli(4,4'-dimetoxibitiofeno) han sido cargados hasta este nivel de dopado.¹⁴³ Un rasgo característico de un sistema de este tipo perfectamente cargado es que la corriente

farádica cae a cero después de pasar el estado redox más alto disponible (**Figura 24**). Esto proporciona otra evidencia de que la meseta capacitiva resulta de un proceso farádico.

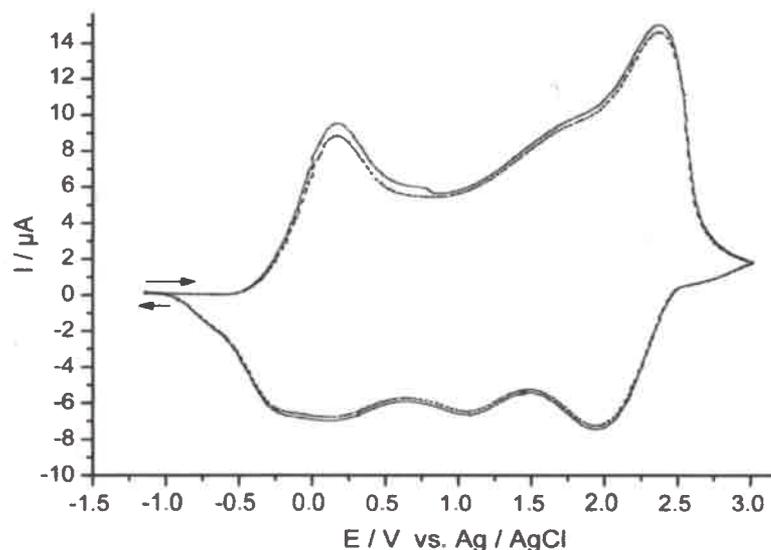


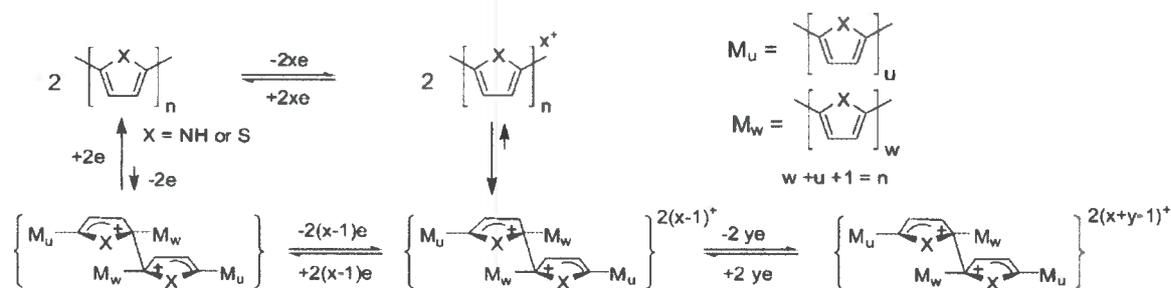
Figura 24. Voltametría cíclica del poli(4,4'-dimetoxibitiofeno) depositado sobre Pt. En DCM, TBAHFF 0,1 M, $\nu = 5$ mV/s. Figura tomada de referencia 94.

Una característica adicional de los experimentos de voltametría con PCs es la separación visible entre la onda de carga anódica y la descarga catódica (histéresis) (**Figura 23** vs **Figura 22**). Inicialmente se interpretó como un efecto cinético de lenta transferencia de carga heterogénea^{90,144} o cambios conformacionales durante el cargado.⁹⁴

Recientemente, se ha desarrollado otro concepto sobre la base de la existencia y estabilidad de los σ -dímeros cargados.^{137,145} Como ya se ha discutido, estos compuestos intermedios se forman dentro de cada etapa de acoplamiento durante la electropolimerización y su estabilidad aumenta en función de la longitud de la cadena (**Esquema 4**); además dependiendo de la estructura del sistema, la eliminación de protones se detiene permaneciendo las cadenas σ -acopladas como parte del polímero cargado. La hipótesis fundamental que se plantea es que esta estructura intercadena cargada (generada a

partir de acoplamientos σ entre diferentes cadenas) decae lentamente al final de descarga y se forma de nuevo durante la carga (**Esquema 5**).

La histéresis significativa entre la carga y la descarga deriva del hecho de que los carbocationes σ -diméricos intercadena (o carbaniones) están energéticamente estabilizados y se reducen (u oxidan) a potenciales más negativos (o positivos) que aquellos a los que ocurre la oxidación (o reducción) de los polímeros neutros (**Esquema 5**). La estructura de estos σ -dímeros intercadena no es clara y recientes estudios han mostrado que estas reacciones de dimerización entre cadenas toman lugar aún en posiciones que están bloqueadas por sustituyentes y no contienen ningún protón.



Esquema 5. Carga-descarga de polímeros conductores con formación de σ -acoplamientos intercadena. Esquema tomado de referencia 94.

3.3.3.2- Polarón y bipolarón

En la literatura electroquímica, la descripción del cargado de polímeros conductores es aún dominada por el modelo de bipolarón introducido por Brédas.^{82,146} El modelo fue originalmente construido para caracterizar defectos en sólidos cristalinos inorgánicos.

En terminología química, los bipolarones son equivalentes a estados di-iónicos de un sistema (spin cero, $S=0$) después de la oxidación o reducción del estado neutro. La transición del estado neutro al bipolarón toma lugar a través del estado polarón (estado mono-ión radical, $S=1/2$); y, por lo tanto, corresponde secuencialmente así a las

transiciones redox observadas en sistemas de dos pasos redox. Sin embargo, en contraste con los procesos redox normales, ocurre una distorsión local adicional en la cadena durante el cargado del polímero. Ya en el primer paso (la formación de polarones) hay una ganancia de energía de relajación (E_{rel}). Esta E_{rel} corresponde a la energía de enlace del polarón. La relajación estructural provoca una distorsión local de la cadena en la zona de la carga, con lo cual la estructura retorcida tipo benzoide de los segmentos afectados se transforma en una estructura tipo quinoide en la cual el enlace simple entre las unidades monoméricas se acorta y asume un carácter de doble enlace (**Figura 25**).

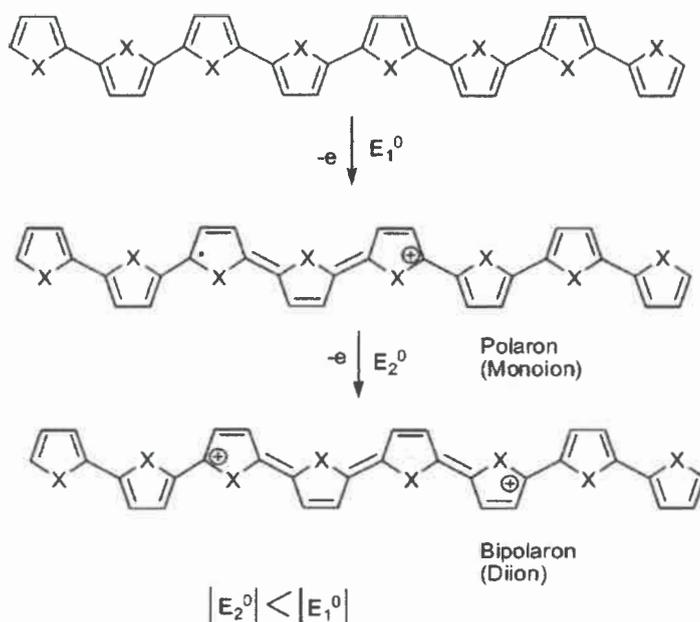


Figura 25. Formación del estado bipolarón bajo oxidación: Durante el cargado de la cadena polimérica, los estados ionizados se estabilizan por una distorsión geométrica local desde una estructura benzoide a una estructura quinoide. De acuerdo con las predicciones teóricas, un bipolarón es termodinámicamente más estable que dos polarones a pesar de la repulsión de Coulomb entre dos cargas similares. Figura tomada de referencia 94.

Al remover un segundo electrón del segmento del polímero, el resultado no es la obtención de dos polarones sino la del bipolarón, donde el estado localmente distorsionado

del bipolarón consta de cuatro o cinco unidades de un segmento de la cadena. Este estado está energéticamente más favorecido que el polarón (**Figura 25**) y la razón de esto radica en las respectivas relajaciones estructurales, que para el bipolarón es considerablemente mayor que la de la polarón. En otras palabras, la energía de ionización requerida para remover el segundo electrón disminuye, o la afinidad electrónica para el acceso del segundo electrón aumenta, dependiendo de si es un proceso de polimerización anódica o catódica.

La ganancia de energía del bipolarón en comparación con dos polarones es aproximadamente 0,4 eV.⁸² En términos de energía redox esto significa que los potenciales redox para el bipolarón (E_2^0) deberían ser significativamente menores que el potencial E_1^0 para la formación del polarón.⁹⁴

Finalmente, la evidencia experimental que valida este modelo de polarón-bipolarón se basa principalmente en resultados ópticos, ya que el desarrollo de los estados polarón y bipolarón conlleva a transiciones ópticas características.⁹⁴

Mayor detalle sobre electroquímica de polímeros conjugados puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts

Jürgen Heinze, Bernardo A. Frontana-Urbe, Sabine Ludwigs

American Chemical Society

Chemical Reviews (2010), 110, 4724-4771

3.4- PEDOT: un típico polímero conductor

Como ya se mencionó, los polímeros conductores funcionalizados constituyen una interesante clase de materiales con un sinnúmero de aplicaciones en el campo de la optoelectrónica. En estos sistemas, las cadenas conjugadas de los polímeros poseen la capacidad de conducir cargas, típicamente cargas positivas o huecos, funcionando como cables moleculares,^{71,72,141} básicamente semiconductores *tipo p*; mientras que la modificación a partir de la introducción de grupos sustituyentes pueden modular las propiedades ópticas (absorción y/o emisión) o mejorar la capacidad de transporte de cargas negativas.

Un típico ejemplo de este tipo de materiales son los derivados del poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) que fue desarrollado durante la segunda mitad de los años 1980 por científicos en los laboratorios de investigación de la Bayer en Alemania.⁹³ La estructura de la cadena polimérica de este derivado del politiofeno se puede observar en la **Figura 26**. Gracias a sus interesantes propiedades ha presentado múltiples aplicaciones: en recubrimientos antiestáticos,⁹³ como material inyector de huecos en dispositivos optoelectrónicos,^{147,148} en pilas de combustible,¹⁴⁹ en dispositivos electrocrómicos,¹⁵⁰ y otras aplicaciones tecnológicas como celdas solares, transistores y OLEDs.^{147,148}

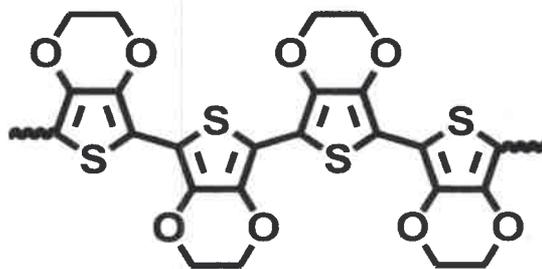


Figura 26. Estructura molecular del PEDOT.

Este polímero, a menudo abreviado como PEDT o PEDOT, fue inicialmente desarrollado para obtener un polímero conductor soluble que careciera de la presencia de

subproductos no deseados que presentaba el tiofeno: acoplamiento α - β y β - β dentro de la cadena principal del polímero (**Figura 27**).

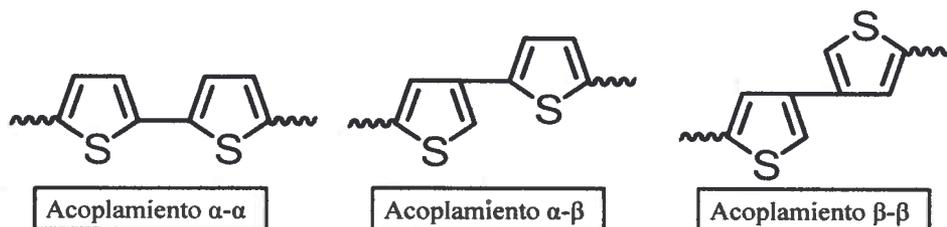


Figura 27. Acoplamiento α - α , α - β y β - β en el politiofeno.

El PEDOT es preparado a partir de métodos de polimerización electroquímicos o mediante métodos de polimerización química oxidativa. Inicialmente resultó ser un polímero insoluble pero así mismo exhibió propiedades muy interesantes como una alta conductividad eléctrica (cerca de 300 S/cm), un color casi transparente en películas delgadas oxidadas y una muy alta estabilidad de este estado oxidado.⁹³ El problema de solubilidad fue posteriormente solucionado mediante el uso de un polielectrolito soluble en agua, poli(estireno sulfonato) (PSS), como el contraion durante la polimerización para producir PEDOT/PSS (**Figura 28**). Esta combinación dio lugar a un sistema soluble en agua con buenas propiedades para formar películas de alta conductividad (cerca de 10 S/cm²), alta transmisividad de la luz visible y excelente estabilidad. Las películas de PEDOT/PSS pueden ser calentadas en aire a 100 °C por más de 100 horas con sólo un mínimo cambio en la conductividad.

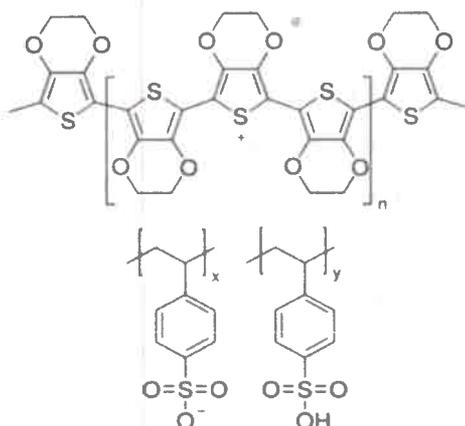


Figura 28. Estructura molecular del PEDOT/PSS.

3.4.1- Síntesis de PEDOT

El EDOT polimeriza rápida y eficientemente, dando lugar a películas poliméricas altamente electroactivas que se adhieren fuertemente a diferentes materiales de electrodos y tienen un bajo potencial de oxidación. Estas películas son ampliamente utilizadas como material transportador de huecos en diferentes dispositivos optoelectrónicos.

La síntesis de derivados del PEDOT puede ser dividida en tres tipos de reacciones de polimerización:

- Polimerización química oxidativa de monómeros basados en EDOT.
- Polimerización electroquímica de monómeros basados en EDOT.
- Acoplamiento mediante metales de transición de dihalogenuros derivados del EDOT.

- Polimerización química oxidativa:

La polimerización química de derivados del EDOT puede ser llevada a cabo usando varios métodos y oxidantes. El método clásico emplea agentes oxidantes como FeCl_3 o $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ (*p*-toluenosulfonato de hierro (III)). Al utilizar EDOT sin modificar, este método

lleva a un compuesto negro insoluble de PEDOT que es dificultoso de caracterizar. Sin embargo este método puede producir películas que actúen como sustrato de soporte con propiedades eléctricas y ópticas potencialmente útiles.^{151,152}

La polimerización química de derivados de EDOT alquilados o alcoxilados con FeCl_3 resulta en polímeros de PEDOT que son solubles en solventes orgánicos comunes como CHCl_3 , CH_2Cl_2 y tetrahidrofurano, por lo que pueden ser caracterizados. En la polimerización de compuestos de EDOT alquilados cuando la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{Monómero}]$ es mayor que dos, una fracción del polímero se vuelve insoluble en solventes orgánicos, lo cual podría ser explicado debido al mayor entrecruzamiento.¹⁵³ Cuando la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{Monómero}]$ es igual o mayor que cinco se obtiene un polímero totalmente insoluble. En un segundo método de polimerización química, el EDOT es oxidado utilizando $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ a temperaturas elevadas en combinación con imidazol. El producto es una película de PEDOT negra e insoluble que posee una alta conductividad. El tercer método químico para obtener PEDOT es el llamado BAYTRON P que fue desarrollado en la Bayer. En este método la polimerización se lleva a cabo en una solución acuosa de polielectrolito (más comúnmente PSS) usando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante. La reacción se realiza a temperatura ambiente obteniéndose una dispersión acuosa de PEDOT/PSS de color azul oscuro. Un aspecto interesante de Baytron P es que, después del secado, la película PEDOT/PSS remanente es altamente conductora, transparente, mecánicamente duradera, e insoluble en cualquier disolvente común.

- Polimerización electroquímica:

Otro método de polimerización especialmente útil es la oxidación electroquímica de monómeros basados en EDOT. Este método se destaca, ya que requiere sólo pequeñas cantidades de monómero, tiempos cortos de polimerización, y puede producir tanto películas sobre el electrodo como películas de sujeción independiente.

En el caso del EDOT, la polimerización electroquímica, ya sea a partir de saltos de potencial o barridos múltiples de potencial, lleva a la formación de un película dopada de color celeste y altamente transmisiva sobre el ánodo.¹⁵²

Una gran variedad de electrolitos son compatibles con la polimerización de los derivados del EDOT, incluyendo polielectrolitos¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ o incluso el uso de un medio micelar acuoso.¹⁵⁷ Del mismo modo, se pueden realizar reacciones de copolimerización a partir de la combinación de diferentes monómeros.

- Acoplamiento mediante metales de transición:

Muchos polímeros basados en tiofeno han sido preparados a partir de derivados de tiofeno organometálicos utilizando reacciones de acoplamientos catalizadas por metales de transición. De la misma manera se aplicó esta metodología para la formación polímeros de PEDOT neutro.¹⁵⁸ Aunque este método genera materiales de bajo peso molecular, puede resultar especialmente interesante cuando se aplica a los monómeros con grupos laterales solubilizantes.

Mayor detalle sobre electroquímica de polímeros conjugados puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer

Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., Reuter, K.

Taylor & Francis, 2010

Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives

Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P. H., Waybright, S. M., Reynolds, J. R.s

WILEY-VCH Verlag

Advanced Materials (2003), 15, 855-879

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future.

Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J. R.

WILEY-VCH Verlag

Advanced Materials (2000), 12, 481-494

3.5- Fotofísica

3.5.1- Absorción de radiación y estados excitados

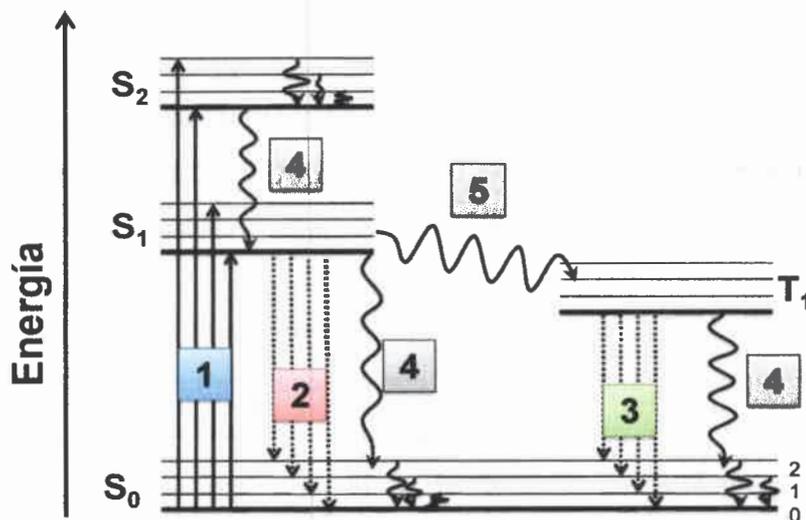
La absorción de radiación electromagnética por parte de una molécula se produce por la interacción que se genera entre los campos eléctricos de la radiación electromagnética y de la molécula. La radiación electromagnética es energía, por lo que cuando una molécula absorbe radiación, gana energía, la cual produce cambios en la estructura electrónica de las mismas. La estructura electrónica de una molécula puede describirse en términos del modelo de orbitales moleculares (OM), los cuales se forman por la combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA). Los OM formados son ocupados por electrones y poseen energías diferentes, siendo los de menor energía de enlace, mientras que los de antienlace son de mayor energía.

Cuando se produce la absorción de luz de una longitud de onda determinada por una molécula, la misma se excita, es decir, se produce la transición de un electrón de un orbital molecular ocupado, el de mayor energía, (*High Occupied Molecular Orbital - HOMO*) hacia un orbital molecular desocupado, el de menor energía, (*Low Unoccupied Molecular Orbital - LUMO*), (aunque en ciertos casos puede que la transición ocurra hacia un nivel de mayor energía que el LUMO). Así tras la absorción de radiación electromagnética la molécula pasa de estar en un estado fundamental (EF) donde sus electrones se encuentran apareados, a un estado excitado (EE) donde sus electrones están desapareados. Así mismo, como el estado excitado contiene dos electrones desapareados en diferentes orbitales moleculares, éstos pueden ser del mismo spin (paralelos) o de diferente spin (opuestos). Estos estados se denominan estados tripletes (T) y singletes (S) respectivamente, con propiedades químicas y físicas diferentes. Los estados excitados producidos por absorción de un fotón son normalmente estados singletes, debido a que la mayoría de las moléculas orgánicas tienen un estado fundamental singlete y las reglas de selección para la absorción de energía favorecen la conservación del spin durante el proceso de excitación.¹⁵⁹⁻¹⁶¹

El proceso de emisión de luz de una sustancia desde el EE al EF se denomina Luminiscencia y se divide formalmente en dos categorías - Fluorescencia y Fosforescencia - dependiendo de la naturaleza del EE. Esto es, si el EE es un singlete (el electrón en EE tiene spin opuesto al electrón de EF) la vuelta al EF es permitida por spin y la emisión del fotón ocurre rápidamente. Este proceso es llamado fluorescencia. En cambio, si el EE es un triplete (los spines electrónicos del EE y EF tienen igual orientación) la vuelta al EF es prohibida por spin y la emisión del fotón ocurre lentamente. A este proceso se lo denomina fosforescencia.

3.5.2- Diagrama de Jablonski

Los procesos que ocurren entre la absorción y emisión de luz son normalmente ilustrados por medio de un diagrama de Jablonski. Los diagramas de Jablonski son utilizados como punto de partida en discusiones de absorción y emisión de luz que ocurren entre el EE y el EF. En este tipo de diagramas (ver **Esquema 6**) los estados singletes y tripletes (estados electrónicos) son ubicados en orden creciente de energía y numerados en el mismo orden $S_0, S_1, \dots, T_1, T_2, \dots$ respectivamente (líneas horizontales gruesas). A su vez, en cada uno de estos niveles de energía electrónicos pueden existir un número determinado de niveles de energía vibracionales: 0, 1, 2, etc. (líneas horizontales delgadas). Los estados de diferente multiplicidad son separados horizontalmente, y normalmente sólo se representan los primeros estados excitados.¹⁶² Además, debido a que es un diagrama general, se han excluido ciertos tipos de interacciones como inhibición (quenching) y/o transferencia de energía, los cuales modifican el aspecto del mismo.



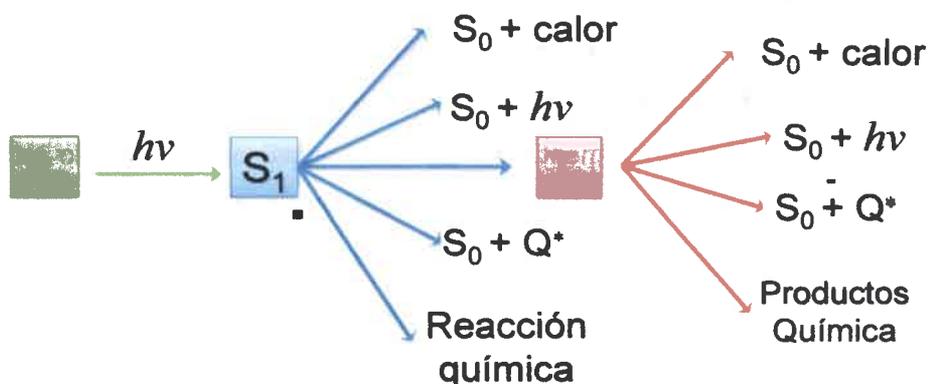
Esquema 6. Diagrama de Jablonski.

En el diagrama de Jablonski la absorción de luz por parte de una molécula que se encuentra en EF produce un estado singlete excitado (1). Este estado es transitorio y la energía absorbida es disipada por diferentes caminos. La eficiencia de las diferentes vías de desactivación es la que determina el tiempo de vida del EE. La pérdida de energía puede ser en forma de luz, es decir radiativamente (flechas punteadas) o en forma no radiativa que termalizan la energía (líneas onduladas). Los procesos radiativos son conocidos con el nombre de fluorescencia ($S_1 \rightarrow S_0$) (retención de multiplicidad) (2) y fosforescencia ($T_1 \rightarrow S_0$) (spin-prohibido) (3), y los procesos no radiativos son llamados de conversión interna (4) y de cruzamiento entre sistemas (spin-prohibido) (5).¹⁶¹

Cabe destacar que un estado singlete excitado elevado, como S_2 en adelante, la conversión interna (transición isoenergética entre dos estados electrónicos de la misma multiplicidad) es normalmente más probable que la pérdida de energía por fluorescencia. Este hecho se debe a que existe un buen solapamiento entre las funciones de onda vibracionales de estados excitados elevados. En esas circunstancias, la fluorescencia tiene lugar solo desde S_1 , independientemente de que cual haya sido la longitud de onda responsable de la excitación.

El cruce entre sistemas es un proceso isoenergético entre dos estados electrónicos de diferente multiplicidad en el cual se invierte el espín de un electrón excitado y da como resultado un cambio de multiplicidad en la molécula. Al igual que la conversión interna, la probabilidad de esta transición aumenta si las funciones de onda de los niveles vibracionales de dichos estados se solapan.

Por otra parte, el estado excitado puede consumirse por medio de reacciones químicas, o por sufrir una transferencia de energía con otra molécula. La transferencia de energía es en general un proceso bimolecular, y frecuentemente es nombrado como “inhibición” o “*quenching*”. En este proceso el estado excitado es convertido en estado fundamental en forma no radiativa por medio de una segunda molécula (inhibidor o “*quencher*”, Q), la cual es excitada a un estado de mayor energía. Todos estos procesos pueden ser agrupados en un diagrama como el mostrado en el **Esquema 7**.



Esquema 7. Procesos fotoquímicos que puede seguir un fluoróforo.

Como se observa en el **Esquema 6**, el electrón promocionado a un nivel electrónico de mayor energía puede llegar a cualquiera de los diversos niveles vibracionales. Sin embargo, en disolución, el exceso de energía vibracional se pierde inmediatamente después como consecuencia de las colisiones entre las moléculas de las especies excitadas y del disolvente; el resultado es una transferencia de energía y un incremento minúsculo en la temperatura del disolvente. Este proceso de relajación es tan eficaz que el tiempo de vida



medio de una molécula excitada vibracionalmente es 10^{-12} s o menor, un periodo significativamente menor que el tiempo de vida medio de un estado excitado electrónicamente. Como consecuencia, la fluorescencia de la disolución, siempre incluye una transición desde el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico excitado. Sin embargo, se producen varios picos muy próximos ya que el electrón puede volver a cualquiera de los niveles vibracionales del EF, y luego caerá rápidamente al nivel vibracional más bajo del estado electrónico fundamental mediante una nueva relajación vibracional. Así, el espaciado entre los picos en el espectro de fluorescencia corresponde a la energía de los niveles vibracionales del EF, mientras que el espectro de absorción está relacionado con la energía de los niveles vibracionales del EE.

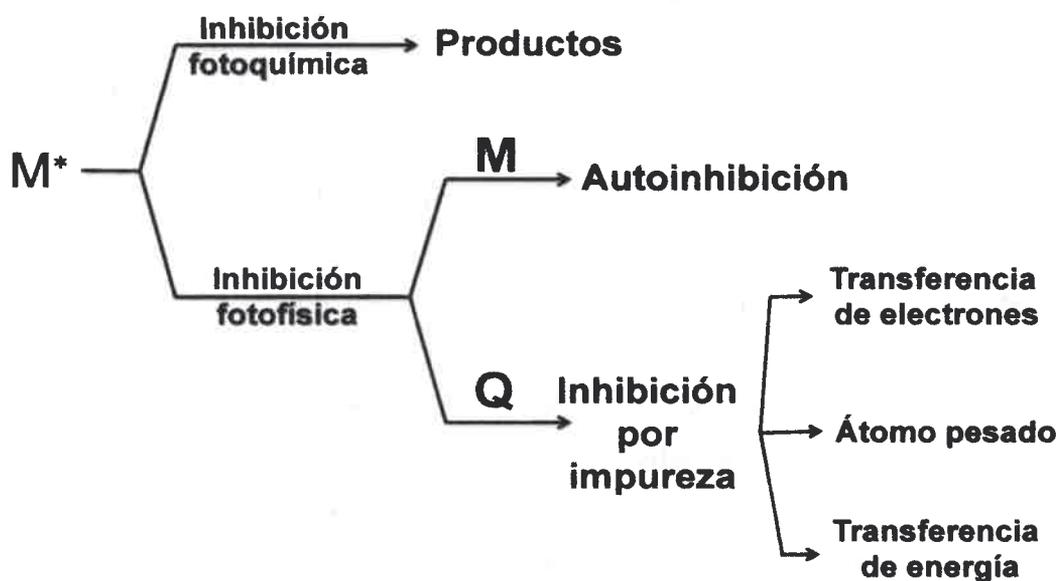
Una consecuencia de la eficacia de la relajación vibracional es que la banda de fluorescencia para una transición electrónica se desplaza hacia menores frecuencias o mayores longitudes de onda respecto de la banda de absorción. Además, se observa que ambos espectros están centrados alrededor de la banda 0-0 y podría esperarse que la banda 0-0 de emisión y absorción estén superpuestas. Esto último realmente es observado cuando el espectro es tomado en fase gaseosa o para un sistema extremadamente rígido, pero cuando los espectros de absorción y de emisión son tomados en solución muy rara vez se observa dicha superposición. La magnitud de la separación entre las bandas 0-0 del espectro de absorción y de emisión depende de la temperatura y de la naturaleza del solvente, y se explica teniendo en cuenta el principio de Franck-Condon.^{161,163} Los equilibrios existentes en la caja de solvente que rodea la molécula en su estado fundamental y excitado serán afectados por los cambios de momento dipolar y de geometría en la molécula, originados con la excitación. La excitación electrónica es un proceso sumamente rápido ($\sim 10^{-15}$ s), lo que implica que, después de la absorción de luz, la molécula se encuentra rodeada por la caja de solvente del estado fundamental, la cual no tiene tiempo de reorganizarse. Como consecuencia, la interacción solvente-soluto será menos estabilizante que en el estado fundamental. Antes de que ocurra la emisión, la caja de solvente tiene suficiente tiempo para relajarse a una configuración apropiada para la especie excitada. Por lo tanto, la energía de la transición 0-0 en el proceso de emisión es menor que la de absorción, y así las bandas 0-0 se separaran.

3.5.3- Procesos y mecanismos de inhibición de fluorescencia

Como ya se comentó anteriormente, una sustancia que acelera el decaimiento de un estado electrónicamente excitado a su estado fundamental o a otro estado electrónico excitado de menor energía se denomina inhibidor o “*quencher*”.¹⁶¹ Por lo tanto si el estado excitado es fluorescente la inhibición se observará como una disminución de la intensidad de emisión. La inhibición de fluorescencia puede ser expresada de la siguiente manera:



Donde M^* es algún estado excitado de la molécula M , y Q es el inhibidor. Esta ecuación muestra solo el proceso global, y no tiene en cuenta pasos intermedios entre el estado inicial y final. En el **Esquema 8** se muestra una clasificación para distintos procesos de inhibición posibles.



Esquema 8. Clasificación para los procesos de inhibición.

La inhibición por medio de reacciones fotoquímicas no son de interés para el presente trabajo de tesis y por lo tanto no será discutida aquí. Por otra parte, los procesos

fotofísicos de inhibición de fluorescencia, los cuales no conducen a un nuevo producto, pueden ser divididos en: a) autoinhibición, en la que el inhibidor es la misma especie M; y b) inhibición por impurezas, donde el inhibidor es otra especie diferente a M. Esta última categoría puede ser subdividida en inhibición por transferencia de energía y electrones y por efecto de átomo pesado. A continuación se dará un resumen más detallado de los diferentes procesos que operan en la inhibición por impureza.

3.5.3.1- Inhibición por transferencia de energía

Si la molécula Q tiene un estado excitado Q^* de menor energía que M^* ($\Delta E = S_1 - S_0$, donde S_1 y S_0 son los estados excitados y fundamentales respectivamente), la energía de excitación de la molécula M^* puede ser transferida de acuerdo a la siguiente reacción:



La desactivación de Q^* a Q, por medio de caminos radiativos o no radiativos, completa el proceso global. En la práctica, el proceso de transferencia de energía se manifiesta en la inhibición de fluorescencia (o de la fotoquímica) asociada con M^* , y la consiguiente aparición de un nuevo estado fotoquímico característico de Q^* . El proceso de formación de un estado excitado de una molécula (Q) a partir de la absorción de fotones por parte de otra especie, es conocido también con el nombre de sensibilización.

Los principales mecanismos de transferencia de energía electrónica se muestran en el **Esquema 9**.



Esquema 9. Principales mecanismos de transferencia de energía.

- Transferencia de energía radiativa: La transferencia de energía entre dos moléculas puede ser representada por medio de las siguientes ecuaciones:



Para que este proceso funcione óptimamente, el aceptor Q debe absorber los fotones emitidos por M, por lo cual la probabilidad de la transferencia dependerá de:

- El rendimiento cuántico de emisión de la molécula M;
- El número de moléculas Q en el camino del fotón emitido;
- La capacidad de absorción de Q; y
- La extensión del solapamiento entre el espectro de emisión de M y el espectro de absorción de Q.

Este último requerimiento puede ser expresado matemáticamente por medio de la integral:¹⁶⁴

$$\int_0^{\infty} F_M(\bar{\nu}) \varepsilon_Q(\bar{\nu}) d\nu \quad (31)$$

Donde $F_M(\bar{\nu})$ y $\varepsilon_Q(\bar{\nu})$ son las funciones matemáticas que describen los espectros de emisión de M^* y de absorción de Q respectivamente. La eficiencia de tales transferencias también depende de la forma y el tamaño de la celda utilizada en el experimento.

La transferencia de energía radiativa frecuentemente es descrita como un mecanismo trivial, debido a su conceptual simplicidad.

- **Transferencia de energía no radiativa:** La transferencia de energía ocurre antes que ocurra la emisión, por lo que debe existir una interacción física entre el donador excitado y el aceptor. Las interacciones más importantes son del tipo electrostáticas (culómbicas) e interacciones de intercambio de electrones.

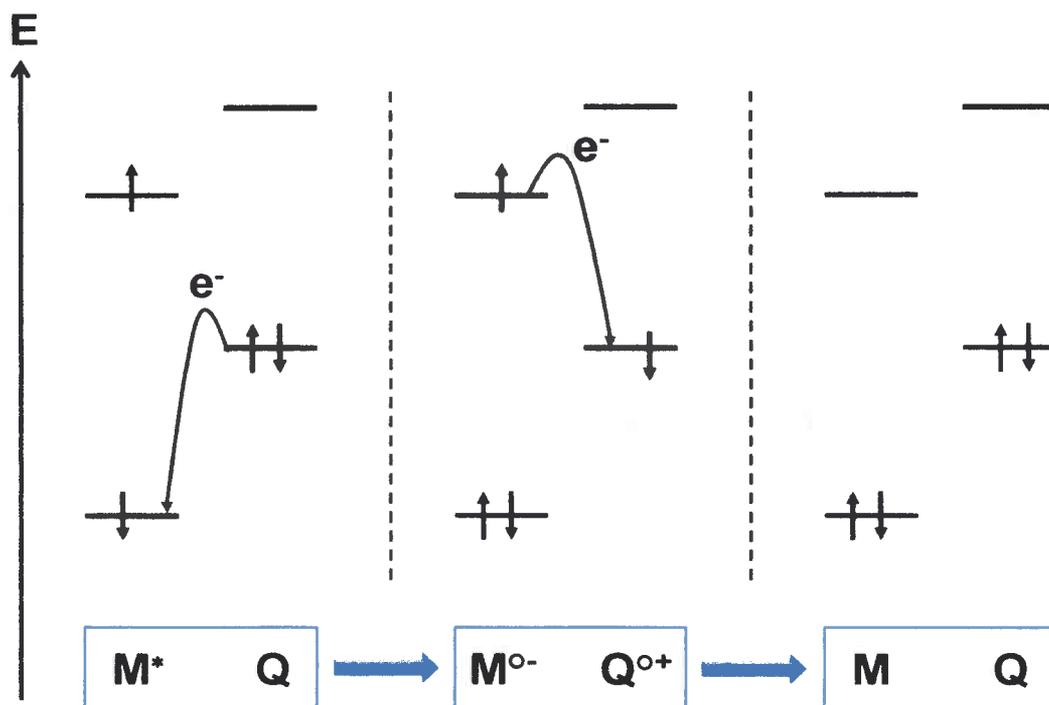
3.5.3.2- Inhibición por transferencia de electrones

Para que una fotorreacción de transferencia de electrones donde participan dos moléculas neutras pueda considerarse como inhibición de fluorescencia por medio de un proceso fotofísico, el estado de separación de cargas que se forme debe recombinarse de forma tal que regenere los estados fundamentales de las especies de partida.



Por lo tanto, la inhibición de fluorescencia por transferencia de cargas es considerada como un proceso puramente fotofísico, a pesar de que involucra un cambio químico transitorio. De hecho, la transferencia de electrones es una reacción química, la cual conduce a nuevos productos ($M^{\bullet-}$ y $Q^{\bullet+}$); estas especies pueden reaccionar para formar nuevas moléculas, en tal caso entraríamos en el campo de la fotoquímica.

En el **Esquema 10** se muestra en forma de un diagrama de Jablonski¹⁶² la inhibición de una molécula excitada a través de un mecanismo de transferencia de electrones. En el diagrama se observa en primer lugar la formación del par iónico, en el cual se produce una recombinación de electrones que conduce a una desactivación total de la energía de excitación de la especie M^* .



Esquema 10. Diagrama de Jablonski: la inhibición de una molécula excitada a través de un mecanismo de transferencia de electrones.

La transferencia de electrones entre dos moléculas (M^* y Q) es un proceso importante en todas las reacciones químicas fotoestimuladas. A modo de ejemplo se pueden mencionar la fotosíntesis natural y la industria fotográfica.

El estado excitado de una molécula puede comportarse tanto como dador o como aceptor de electrones:



Estas propiedades de dador-aceptor son relativas, y la dirección de la transferencia de electrones depende del balance de energía de la reacción. La pérdida de un electrón por M ($M \rightarrow M^{\bullet+} + e^-$) es un proceso de oxidación electroquímico, y es caracterizado por el potencial de oxidación E_{ox} . Similarmente, E_{red} es el potencial de reducción de la reacción

$Q + e^- \rightarrow Q^{\bullet-}$. Por lo tanto, la transferencia de electrones de M^* a Q es equivalente a la combinación de las reacciones de oxidación y reducción:¹⁶⁵

$$\Delta G / nF = E_{ox} - E_{red} + C - E^* \quad (34)$$

Donde E^* es la energía del estado excitado involucrado en el proceso fotoinducido. El término adicional C , representa la energía electrostática ganada cuando los dos iones (M^{++} y $Q^{\bullet-}$) se acercan desde una distancia infinita a la distancia a la que ocurre la transferencia de electrones. Esta corrección es necesaria puesto que los potenciales de oxidación y reducción son medidos independientemente. Esto significa que la diferencia $E_{ox} - E_{red}$ se aplica entre moléculas independientes, separadas por una distancia infinita. En el presente ejemplo se producirá una estabilización electrostática entre las especies opuestamente cargadas.

El término C , utilizando un modelo Coulómbico, se define simplemente como $C = qq' / r\epsilon$, donde q y q' son las cargas de los iones, las cuales están separados por una distancia r en un solvente de constante dieléctrica ϵ . Esta ecuación no es válida para distancias muy pequeñas, donde no es posible que se encuentre solvente entre ambas cargas, y C se representa por medio de la siguiente modificación $C = qq' / r$.¹⁶⁵

En muchos casos es necesario el contacto directo entre las moléculas dadora y aceptora para que ocurra una eficiente transferencia de electrones. Esto se debe al tiempo de vida corto del estado excitado, que en muchos casos es del orden del tiempo de encuentro, gobernado por la difusión de las moléculas. Sin embargo, es posible que ocurran transferencias de electrones entre moléculas distantes. Esto es por medio de distintos mecanismos, tales como el salto de electrones ("electron hopping"), efecto túnel ("electron tunnelling") y superintercambio ("superexchange").¹⁶⁶

Un caso de transferencia de electrones fotoestimulada de particular interés para esta tesis es aquella en que el dador y el aceptor de electrones se encuentran unidos por medio de un enlace covalente, de forma que ambos son parte de una única molécula. En estos sistemas se puede controlar la geometría y la distancia entre ambas especies por medio de espaciadores (formados por enlaces insaturados), los cuales se comportan como

conductores eléctricos (**Figura 29**). La transferencia de electrones puede ocurrir a distancias tan largas como 20 Å, como resultado de la interacción a través del enlace.

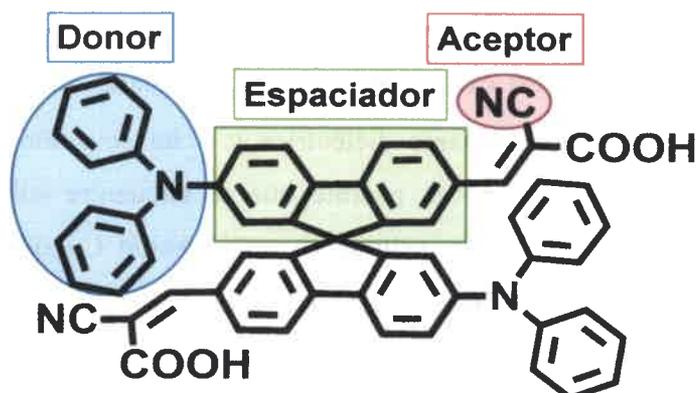
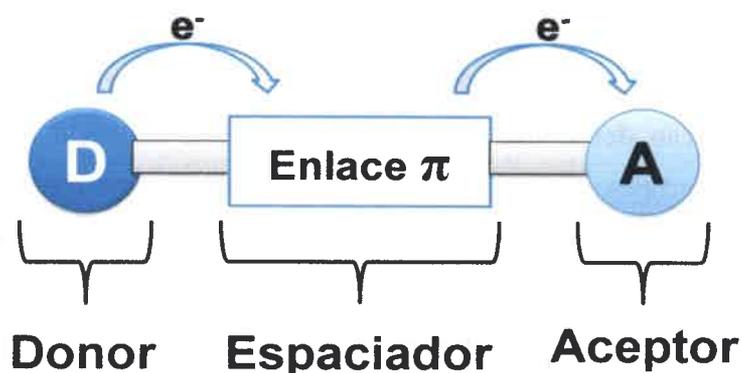


Figura 29. Diagrama y ejemplo de una molécula constituida por dos cromóforos (uno dador y otro aceptor de electrones) separados por un espaciador rígido, utilizada para el estudio de transferencia de electrones intramolecular en Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (Dye Sensitized Solar Cells – DSSC) (Daniel Heredia et al).¹⁶⁷

En conclusión, para que ocurra una transferencia de electrones fotoestimulada de carácter eficiente, en muchos casos es necesario un contacto directo entre ambas moléculas. Sin embargo, como hemos visto, también es posible obtener estados de separación de cargas en sistemas unidos por espaciadores adecuados, ya que los mismos o bien permiten

una apropiada interacción electrónica entre el dador y el aceptor, o le confieren una geometría adecuada al sistema.

Mayor detalle sobre procesos fotoquímicos y fotofísicos puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

Principles of Fluorescence Spectroscopy

Third Edition, 2006

Joseph R. Lakowicz

University of Maryland School of Medicine

Baltimore, Maryland, USA

Springer

Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice

First edition, 2009

Klán, P. and Wirz, J

Department of Chemistry, Masaryk University

Department of Chemistry, University of Basel, Czech Republic and Switzerland

Wiley

3.6- Espectroscopia de fotovoltaje superficial

3.6.1- Introducción

El fotovoltaje superficial (SPV) es una técnica apropiada para la caracterización de semiconductores, que se basa en el análisis de los cambios inducidos por iluminación en el voltaje superficial. A partir del trabajo de Brattain y Bardeen a principios de los años 1950,¹⁶⁸ el método SPS se ha utilizado en las últimas décadas como una importante fuente de información tanto de semiconductores masivos como de sus superficies y de sus diversas interfases. Durante ese tiempo, la técnica de SPS ha evolucionado continuamente: nuevas, mejores y más diversas herramientas experimentales han surgido, así como también métodos más sofisticados y algoritmos para el análisis de datos.

Una variante específica del método de SPV es la Espectroscopia de fotovoltaje Superficial (SPS). En la misma, los cambios en el voltaje superficial son monitoreados en función de la energía de los fotones incidentes. La historia de SPS comienza con la investigación sistemática de los efectos de iluminación del “sub-bandgap” sobre el voltaje superficial, realizado por Gatos, Lagowski y Balestra a principio de los 1970.¹⁶⁹ A lo largo de gran parte de las décadas de 1970 y de 1980, la técnica SPS fue popularizada y aplicada con éxito a una gran variedad de semiconductores y de superficies semiconductoras.¹⁷⁰⁻¹⁷⁵ A partir de mediados de la década de 1990, diversos grupos de investigación han aplicado sistemáticamente la SPS para estudios cuantitativos de las interfaces de varios semiconductores y heteroestructuras,¹⁷⁶⁻¹⁷⁹ incluyendo dispositivos.¹⁸⁰⁻¹⁸²

3.6.2- Estructura electrónica de la superficie

En general, una superficie se define como un límite de los medios con diferentes propiedades físicas. La superficie entre un semiconductor y el vacío o gas es a menudo

llamada “superficie libre” y la superficie entre un semiconductor y otro sólido por lo general se conoce como una “interfase”.

La estructura periódica de un semiconductor cristalino ideal presenta bandas de energía seguidas permitidas, las cuales son separadas por espacios de energía prohibidos (gaps). La terminación de la estructura periódica de un semiconductor en su superficie libre puede formar estados electrónicos localizados en la superficie dentro del “band gap” del semiconductor y/o una doble capa de carga, conocida como dipolo superficial. La ruptura de simetría por terminación de la red involucra (además de la formación de estados localizados en la interfase y la superficie) fenómenos adicionales y más complejos como lo son átomos superficiales no unidos a otros, reconstrucción o relajación superficial (cambio en la posición y/o configuración de enlaces que minimiza la energía superficial), átomos o impurezas adsorbidos en la superficie, etc.

La aparición de estados localizados en la superficie induce la transferencia de carga entre el seno del semiconductor y la superficie para lograr establecer un equilibrio térmico entre los dos. Por consiguiente la densidad de portadores libres en la vecindad de la superficie se desvía de su valor de equilibrio en el seno del semiconductor. Esto produce en la superficie, una zona de re-distribución de cargas en tres dimensiones (surface space-charge – SCR ó región de espacio de carga), la cual es eléctricamente no neutra y genera un campo eléctrico distinto de cero, y por lo tanto una caída de potencial a través de la superficie. Así, aún bajo condiciones de equilibrio, el potencial de la superficie V_s es diferente del potencial eléctrico en el seno del semiconductor. Como ejemplo específico, se puede considerar un semiconductor *tipo n* con una superficie empobrecida, es decir una superficie donde los portadores mayoritarios (electrones) han sido atrapados en estados superficiales tal que su concentración en la vecindad de la superficie es más pequeña que su valor de equilibrio pero más grande que la concentración de los portadores minoritarios (**Figura 30**). La caída de potencial a través de la SCR se manifiesta por la curvatura de las bandas del semiconductor, en la cual los electrones son repelidos de la superficie y los huecos son atraídos hacia ella, debido a los electrones atrapados en la misma. Debemos notar que por definición, el borde de la banda de energía es menor cuanto mayor sea el potencial eléctrico, tal que un V_s positivo corresponde a bandas inclinadas hacia abajo.

Además de los estados superficiales, otro importante fenómeno asociado con la superficie de un semiconductor son los dipolos superficiales $\Delta\phi_s$. La barrera superficial es principalmente caracterizada por la afinidad electrónica χ , definida como la energía necesaria para llevar un electrón desde la banda de conducción hasta el vacío. En una superficie o interfase de un semiconductor real, una barrera superficial efectiva puede ser determinada por contribuciones de los dipolos microscópicos adicionales debidos a, por ejemplo, reconstrucción, cambios en la estequiometría o adsorción.

La diferencia entre el efecto de estados superficiales y dipolos superficiales sobre el diagrama de bandas de un semiconductor es ilustrado mejor por el concepto de un nivel de vacío local E_1 , definido como la energía de un electrón en un dado punto si este está libre y en reposo de la influencia del potencial del cristal (el cual determina la estructura de banda fundamental) pero no de potenciales macroscópicos, es decir, estos debidos al campo eléctrico en una SCR.¹⁸³ El nivel de vacío local consecuentemente debe seguir algún cambio en el potencial eléctrico a lo largo de la muestra. La afinidad electrónica es definida ahora como $\chi = E_1 - E_c$, donde E_c denota la energía de la banda de conducción. En la superficie, la afinidad electrónica efectiva χ^* puede diferir de la del seno del semiconductor debido a los efectos de los dipolos superficiales discutidos anteriormente. Todos los parámetros mencionados anteriormente son ilustrados en la **Figura 30**, la cual también muestra la función trabajo de la superficie semiconductor W_s , definida como la separación de energía entre el nivel de Fermi E_f (la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto) y el nivel de vacío local sobre la superficie.¹⁸⁴

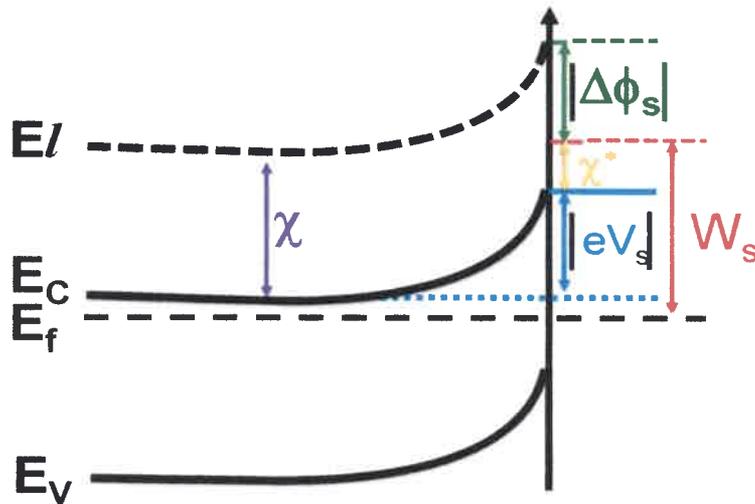


Figura 30. Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor *tipo n* en equilibrio térmico.

Mayor detalle sobre la técnica de SPV puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications
 Leeor Kronik, Yoram Shapira
 Department of Physical Electronics, Tel-Aviv University, Ramat-Aviv 69978, Israel
 Elsevier
 Surface Science Reports 37 (1999), 1-206

3.6.3- Efecto fotovoltaico en la superficie

El efecto fotovoltaico comprende un cambio en la distribución del potencial de equilibrio inducido por iluminación y es típicamente el resultado de transferencia y/o redistribución de carga dentro del dispositivo debido a la iluminación incidente. Es

importante notar que la formación de un fotovoltaje superficial ocurre solo si la generación de portadores es seguida por una redistribución de la carga neta.

El mecanismo de SPV depende fuertemente de si la energía del fotón es “super-bandgap” o “sub-bandgap”, es decir, depende del mecanismo de excitación de los portadores dominantes.

El mecanismo dominante por el cual la iluminación “super-bandgap” resulta en generación de SPV se presenta en la **Figura 31**. El campo eléctrico en la SCR produce un exceso de electrones que se alejan rápidamente de la superficie y un exceso de huecos que se aproximan hacia ella. Este movimiento de electrones y huecos sirve para reducir la intensidad de electrones atrapados en la superficie, decreciendo la curvatura de las bandas (disminuye la caída de potencial).

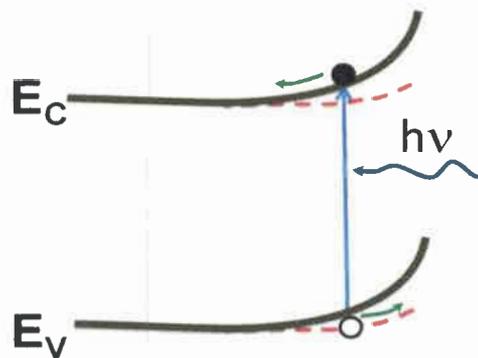


Figura 31. Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor *tipo n* en condiciones de iluminación “super-band gap” con separación de portadores debida a un campo eléctrico.

En otro mecanismo (dentro de la iluminación “super-bandgap”) mostrado en la **Figura 32**, los electrones o huecos son atrapados preferencialmente en los defectos de la superficie, cargando efectivamente la misma, lo cual modifica su potencial. Para un semiconductor del *tipo n*, si los electrones son atrapados en los defectos superficiales, se produce un aumento de la curvatura de las bandas (**Figura 32-I**), mientras que en el caso de

que sean retenidos los huecos, se produce una disminución en la curvatura de las bandas (Figura 32-II).

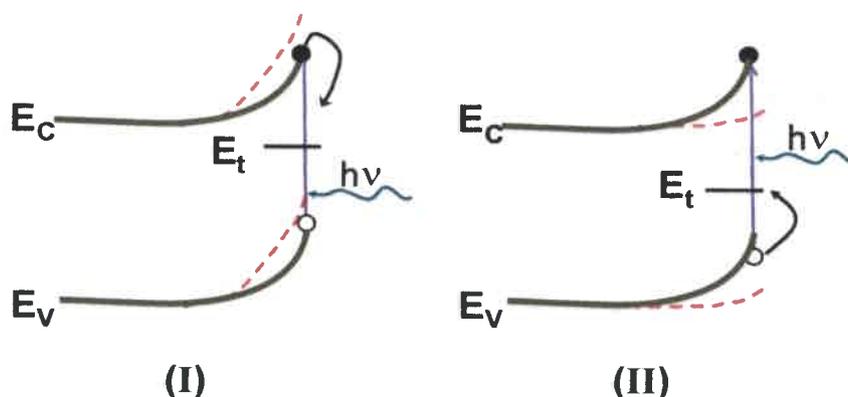


Figura 32. Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor *tipo n* en condiciones de iluminación "super-band gap" con trampas de electrones (I) y huecos (II).

Por otro lado, el mecanismo más común para SPV con iluminación "sub-bandgap" involucra la modificación directa de la superficie de carga, y de aquí el potencial, por excitación de portadores atrapados, como se muestra en la **Figura 33**. La iluminación con fotones de una energía $h\nu > E_C - E_t$ puede producir la transición de un electrón desde un estado superficial con una energía E_t hacia la banda de conducción (**Figura 33-I**). Este electrón inyectado en la banda de conducción difunde rápidamente hacia el seno del semiconductor debido al campo eléctrico que existe en la superficie, dando como resultado una disminución de la carga negativa sobre la superficie y de la curvatura de las bandas. Por el contrario, la iluminación con fotones con energía $h\nu > E_t - E_V$ puede producir la transición de un electrón desde la banda de valencia a algún estado superficial situado a una energía E_t por encima del máximo de la banda de valencia E_V (lo cual es equivalente a la transición de un hueco desde un estado superficial a la banda de valencia) (**Figura 33-II**). Dicha transición incrementa la carga negativa en la superficie y por lo tanto la caída de potencial en la misma. Para el desarrollo de SPV en este caso, es necesario tener una

difusión significativa del exceso de huecos hacia el seno del semiconductor y/o una recombinación significativa de electrones y huecos dentro de SCR, debido a que no hay una fuerza impulsora asistida por un campo de huecos dentro del seno del semiconductor.

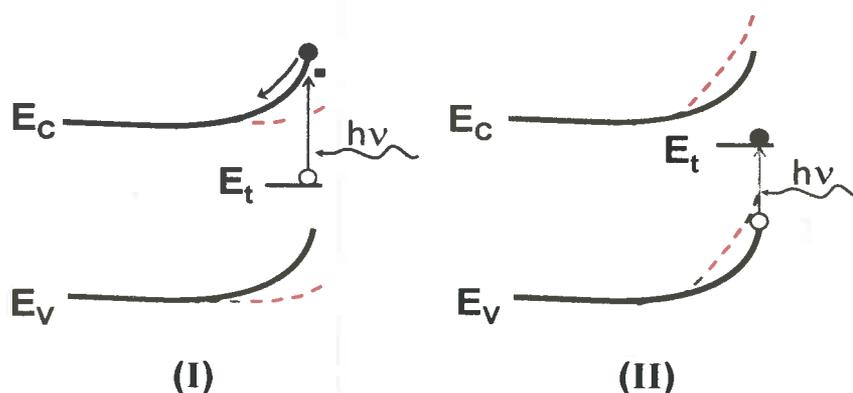


Figura 33. Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor *tipo n* en condiciones de iluminación “sub-band gap” con excitación de (I) electrones o (II) huecos atrapados.

Se puede notar que, debido a que las transiciones electrónicas ópticamente inducidas que generan SPV toman lugar en contra de las transiciones térmicas del estado fundamental, la magnitud del efecto SPV generalmente se incrementa con el decrecimiento de la temperatura, para ambas iluminaciones “sub y super-band gap”.¹⁶⁹

3.6.4- Métodos experimentales

Las medidas de SPV no son triviales debido a que el potencial de la superficie es un potencial propio del sistema más que un potencial externo. En otras palabras, el potencial de la superficie no es igual a la diferencia entre los niveles de Fermi de las superficies componentes del sistema y por lo tanto no puede ser medido simplemente con alguna forma de voltímetro. Además, en el caso de una superficie libre, la aplicación de algún contacto

para realizar una medida eléctrica del voltaje propio del sistema (e.g. análisis corriente-voltaje o capacitancia-voltaje) invariablemente alterará las propiedades superficiales y por lo tanto la cantidad bajo medida. Consecuentemente, han emergido muchas técnicas elaboradas para medir el potencial superficial (o al menos cambios del mismo) sin aplicar un contacto eléctrico directo.

3.6.4.1- Técnica: Kelvin Probe

Examinando nuevamente la **Figura 30**, y sabiendo que en ausencia de actividad fotoquímica los dipolos superficiales son insensibles a la iluminación, podemos ver que cualquier cambio en el potencial superficial eV_s , causa un cambio de igual magnitud en la función trabajo superficial W_s , ya que:¹⁸⁵

$$W_s = (E_C - E_F) - eV_s + \chi - \Delta\phi_s = (E_C - E_F) - eV_s + \chi \quad (35)$$

En consecuencia, bajo tales condiciones una medida del cambio en la función trabajo es completamente equivalente a una medida directa de SPV (en términos de valor absoluto).

Una de las técnicas más antiguas utilizadas para medir la diferencia de función trabajo entre dos materiales, es mediante la formación de un capacitor de placas paralelas. Por simplicidad esto es demostrado para dos metales. Previo a la conexión, **Figura 34-a**, los metales son eléctricamente neutros - no se origina un campo eléctrico macroscópico - y los dos metales comparten el mismo nivel de vacío local. Cuando las dos placas entran en cortocircuito, **Figura 34-b**, la carga debe fluir desde el metal con menor función trabajo al metal con mayor función trabajo hasta que se alcance el equilibrio entre los niveles de Fermi de ambos metales. Como ocurre en un capacitor de placas paralelas, esta transferencia de carga resulta en la formación de un campo eléctrico en el espacio entre las dos placas y una disminución en el nivel vacío local a través de este espacio. La caída de

energía potencial es igual a la diferencia en las funciones trabajo de los dos metales y es usualmente conocida como *Diferencia de Potencial de Contacto* (CPD).^{186,187}

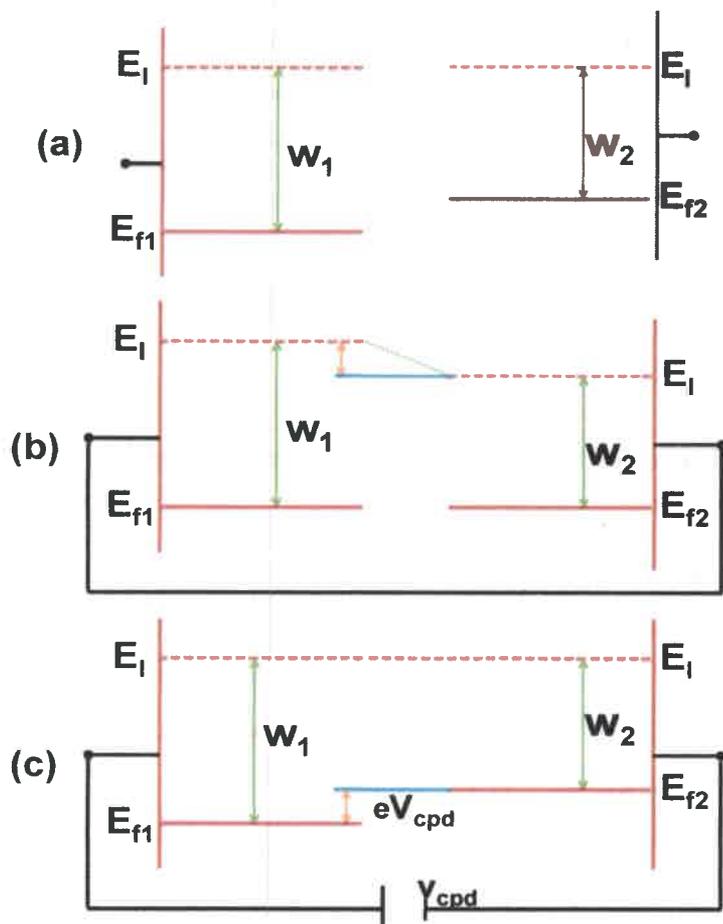


Figura 34. Diagrama de bandas para un capacitor de placas paralelas formado por dos metales, con placas paralelas separadas (a), en cortocircuito (b), o conectados a través de un potencial externo, igual y opuesto a la diferencia de potencial de contacto (c).

Lord Kelvin sugirió que la CPD puede ser medida directamente mediante la aplicación de un método nulo: cuando una polarización externa, igual y opuesta al CPD, es aplicada al capacitor, **Figura 34-c**, los niveles de Fermi de ambos metales difieren en eV_{CPD} , tal como si estuviesen separados. Luego, el capacitor es descargado sin que ocurra intercambio de cargas entre las placas del capacitor. Por lo tanto, para poder conocer el

CPD basta con determinar el potencial aplicado que descarga el capacitor, aun cuando ni la carga del capacitor ni la capacitancia sean conocidas. Este tipo de configuración es conocida como “*Kelvin probe*”, debido al nombre de su inventor. En la actualidad, existen “*Kelvin probe*” modificadas que cuentan con una placa que vibra periódicamente mientras se aproxima la muestra a la superficie, tal que se desarrolla una corriente alterna de estado estacionario en el capacitor formado. Esta corriente puede ser cero si, y solo si, el capacitor está descargado. Así, el CPD puede ser medido fácilmente, incluso automáticamente, determinando el potencial aplicado al cual la corriente alterna es nula.

3.6.4.2- Aproximación semiconductor-aislante-metal

Una aproximación alternativa, en la cual el SPV es medido directamente, utiliza una estructura de Semiconductor-Aislante-Metal (MIS). Aquí se asume que luego de que se alcanza el equilibrio, si se desconectan las terminales se forma un capacitor. Si luego el capacitor es iluminado, el potencial superficial V_s puede cambiar debido al efecto fotovoltaico generado. El cambio en V_s debe producir un cambio igual en el voltaje medible entre las dos terminales del capacitor. Así, el SPV en la interfase Semiconductor/Aislante en una estructura MIS puede ser conocido midiendo el cambio en el voltaje fotoinducido entre las terminales del capacitor.¹⁸⁸ Esta aproximación es de fácil aplicación al estudio de superficies semiconductoras libres por colocación de una grilla metálica estática próxima a la muestra, con el espacio de aire o vacío funcionando como aislante, y utilizando iluminación intermitente (chopeada) en conjunto con detección lock-in de la señal de SPV obtenida.

Los diferentes principios físicos de cada una de las técnicas - Kelvin probe y MIS - enfocan los resultados de formas diferentes, lo cual hace que la elección del método sea dependiente de la aplicación. A modo de síntesis, la técnica Kelvin probe es más apropiada para el seguimiento de fenómenos con constantes de tiempo largas (en particular, estados superficiales con tiempos largos de relajación), donde no se perturba realmente el potencial de la superficie libre y la información extra que ofrece la función trabajo es

extremadamente útil para experimentos que involucran química de superficies y/o deposición de películas. La técnica MIS es más adecuada para seguir fenómenos de relajación rápida, permite una modificación sistemática del potencial superficial en la oscuridad y elimina la necesidad de un contacto óhmico trasero (el cual es necesario en las medidas de Kelvin probe).

Mayor detalle sobre la técnica de SPV puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications
Leeor Kronik, Yoram Shapira
Department of Physical Electronics, Tel-Aviv University, Ramat-Aviv 69978, Israel
Elsevier
Surface Science Reports 37 (1999), 1-206

3.7- Química computacional

3.7.1- Introducción

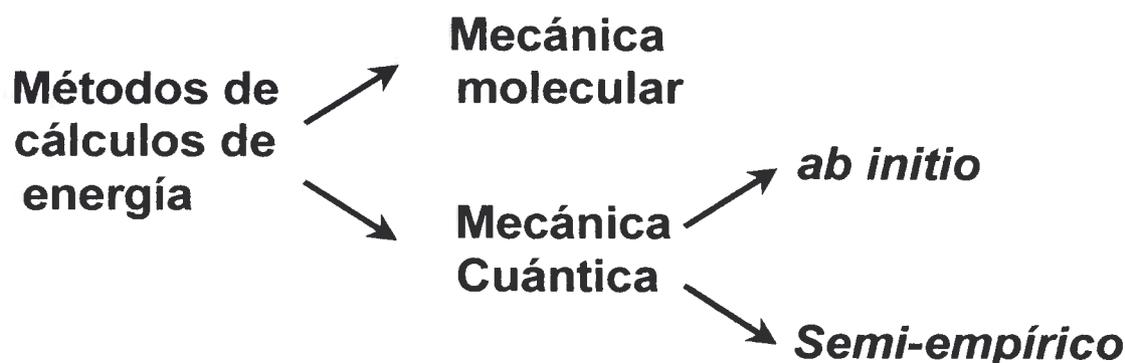
La química computacional es una disciplina reciente. El desarrollo y la gran popularidad que alcanzó esta nueva metodología de estudio están fuertemente vinculados con el incremento de la capacidad de las computadoras de procesar datos en las últimas décadas. Al igual que otras ramas de la química, la química computacional es una herramienta que puede ser utilizada en combinación con otras técnicas para alcanzar una mayor comprensión de procesos y reacciones químicas.

El desarrollo de paquetes de software de fácil utilización ha permitido la caracterización y predicción de estructuras, el análisis de la estabilidad de sistemas químicos, calcular las diferencias de energía entre distintos estados, como así también explicar caminos de reacción y proponer mecanismos a escala atómica. Sin embargo, la meta final que se propone alcanzar la química computacional es el desarrollo de paquetes de software que eliminen el trabajo experimental. Por supuesto que este tema puede generar grandes discusiones y, para algunos químicos, puede ser una utopía.

3.7.2- Métodos de cálculo

El principio básico de un simulador molecular es la búsqueda de mínimos en una superficie de energía potencial. Para construir una superficie de energía potencial es necesario conocer los valores de energía y sus manifestaciones, tales como las fuerzas que actúan sobre un átomo. Al presente, la mayoría de los paquetes de software utilizan dos métodos de cálculo para obtener estos valores de energía: uno basado en mecánica molecular y otro en la mecánica cuántica. Los métodos basados en mecánica cuántica

pueden ser clasificados en métodos cuánticos semi-empíricos y “*ab initio*”. En el **Esquema 11** se muestra un resumen de esta clasificación.



Esquema 11. Clasificación de los métodos de cálculo de energías.

3.7.3- Mecánica molecular

La mecánica molecular utiliza ecuaciones de la mecánica clásica para describir superficies de energía potencial y propiedades físicas de las moléculas. Una molécula es descrita como una colección de átomos, donde la interacción entre cada uno de los átomos es descrita por una función analítica simple. Este tipo de descripción, es conocida con el nombre de campo de fuerzas. Una componente del campo de fuerzas es la energía que se origina de la compresión y estiramiento de un enlace. Esta componente puede ser calculada utilizando la ley de Hooke para un oscilador armónico, debido a que el enlace químico se comporta en forma similar a un resorte conectado a dos masas m_1 y m_2 .

$$V = \frac{1}{2} K_r (r - r_0)^2 \quad (36)$$

Donde V es la energía potencial de un sistema constituido por dos masas y un resorte de constante de fuerza K_r , r y r_0 son las posiciones respecto a un sistema de referencia arbitrario, de las masas 1 y 2 respectivamente.

La energía potencial total de un sistema molecular (E_{Total}), es la suma de las componentes individuales del campo de fuerza tales como: el enlace, ángulo de enlace y fuerzas de van der Waals. Por otra parte, la energía absoluta obtenida por mecánica molecular carece de sentido físico intrínseco; los valores de E_{Total} son de utilidad para realizar comparaciones entre moléculas.

La mecánica molecular, a diferencia de los cálculos realizados basándose en la mecánica cuántica, no trata explícitamente la componente electrónica del sistema. Por lo tanto, los cálculos de mecánica molecular no describen la formación o rotura de enlaces, como tampoco sistemas en los cuales la deslocalización de electrones o la interacción de orbitales moleculares juegan un papel importante en la determinación de la geometría y propiedades de la molécula.

3.7.4- Mecánica cuántica

En mecánica cuántica se pueden obtener los valores de energía y las funciones de onda de una molécula a partir de la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (37)$$

Donde H es el Hamiltoniano molecular, Ψ es la función de onda y E es la energía. El Hamiltoniano de la molécula está compuesto por los siguientes operadores: energía cinética de los electrones (E) y del núcleo (N), repulsión núcleo-núcleo (NN) y electrón-electrón (EE), y la atracción entre el núcleo y los electrones (NE):

$$H = (\text{Energía Cinética})_N + (\text{Energía Cinética})_E + (\text{Repulsión})_{NN} + (\text{Repulsión})_{EE} + (\text{Atracción})_{NE} \quad (38)$$

Esta ecuación puede ser simplificada si se considera que la masa del núcleo es mucho mayor que la masa del electrón. Esto nos permite eliminar el término de la energía cinética nuclear. Además, si se considera que la repulsión nuclear es constante para una

configuración fija de átomos, se puede suprimir el término que considera esta repulsión. Entonces el Hamiltoniano queda expresado únicamente en función de electrones:

$$H_{elec} = (\text{Energía Cinética})_E + (\text{Repulsión})_{EE} + (\text{Atracción})_{NE} \quad (39)$$

Por medio de la aproximación de Born-Oppenheimer la ecuación de Schrödinger se reduce a:

$$H_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (40)$$

Donde Ψ_{elec} describe la posición y el movimiento de los electrones en la molécula.

Como se mencionó anteriormente, existen en general dos métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger, los cálculos "ab initio" y semi-empíricos. A continuación se darán algunas características de estos métodos sin desarrollar la compleja matemática que los soporta.

El método mecánico cuántico "ab initio" fue el primero en ser desarrollado y ha sido perfeccionado durante muchas décadas. Este método utiliza la aproximación de Hartree-Fock para expresar el hamiltoniano electrónico. Este método asume que el hamiltoniano electrónico puede ser descrito por la sumatoria de hamiltonianos efectivos monoeléctricos:

$$H_{elec} \approx H_{elec}^{Fock} = \sum_i H_i^{eff} \quad (41)$$

$$H_{elec}^{Fock} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (42)$$

El operador de Fock depende implícitamente de la solución Ψ_i , además, éste considera la energía cinética electrónica, la energía potencial causada por la presencia del núcleo y fundamentalmente el efecto medio generado por los n-1 electrones presentes en la molécula. En resumen, estos cálculos utilizan parámetros asociados con los orbitales atómicos, por ejemplo el tipo de orbital (*s* o *sp*), o los números atómicos. La exactitud

alcanzada en la resolución por medio de este método puede igualar a la obtenida en resultados experimentales. Sin embargo, para alcanzar una exactitud alta se necesita un enorme poder de procesamiento de cálculos por parte de la computadora. El desarrollo reciente de poderosas computadoras ha permitido extender la aplicación de este método a moléculas que contienen 20 o más átomos. Sin embargo, los cálculos de moléculas grandes insumen una gran cantidad de tiempo. Esta última razón restringe el uso de cálculos “ab initio” a sistemas moleculares de tamaño pequeño.

El método mecánico cuántico semi-empírico es de desarrollo reciente. Estos cálculos, al igual que el método “ab-initio”, utilizan una rigurosa formulación mecánico cuántica. Pero a diferencia de los cálculos “ab initio”, éstos trabajan en fase gaseosa y solamente con los electrones de valencia de la molécula en estudio. Por otra parte, los cálculos semiempíricos introducen aproximaciones en las ecuaciones de Hartree Fock. Estas aproximaciones consideran la matriz de solapamiento igual a cero en el caso en que los orbitales involucrados sean diferentes, e igual a uno si los orbitales son iguales. Además, las integrales bielectrónicas se desprecian o se parametrizan.

Así los resultados de los cálculos son correlacionados con parámetros obtenidos en forma experimental. La segunda aproximación está relacionada con las integrales bielectrónicas de solapamiento, que se desprecian o se parametrizan con datos obtenidos empíricamente o semiempíricamente. Las aproximaciones realizadas en los métodos semiempíricos permiten extender los cálculos a moléculas mayores que los “ab initio”. Por otra parte, la inexactitud introducida por estas aproximaciones es corregida en cierta forma al utilizar datos experimentales para definir los parámetros. En algunos casos, puede ser tan exacto como el método “ab initio”, el cual emplea mucho mayor tiempo de cálculo.

Finalmente, en cuanto al uso de estos métodos para la obtención de parámetros moleculares que luego serán utilizados en la interpretación de hechos experimentales, hay que elegir con mucho cuidado el método de cálculo para obtener información acerca de una molécula. La primera elección es la utilización de un método basado en mecánica molecular o en mecánica cuántica. En muchos casos, en especial para moléculas de gran tamaño, es correcto realizar una primera optimización de la geometría utilizando un método basado en la mecánica clásica y luego pasar a optimizaciones mecánico cuánticas,

ahorrando tiempo de cómputo. Dentro de los métodos cuánticos se debe elegir entre las dos opciones presentadas anteriormente, los métodos “ab initio” y semi-empíricos. Esta elección está gobernada fundamentalmente por el tamaño de la molécula y por el tipo de estudio que se desea realizar. Si el cálculo semi-empírico es la elección, se deben tener cuidados especiales. En primer lugar se deben conocer las ventajas y desventajas de cada método. De esta forma, se puede elegir el método que mejor se desempeñe en el análisis de un problema particular. Por último, la comparación de resultados nunca debe ser realizado entre métodos distintos.

CAPITULO IV

ASPECTOS EXPERIMENTALES

4.1- Caracterización de los materiales

Todos los reactivos químicos utilizados en los diferentes procedimientos sintéticos fueron adquiridos de proveedores comerciales y se utilizaron sin purificación adicional. El tolueno (Tol) se destiló con Sodio/benzofenona bajo N_2 antes de su uso. Los espectros de resonancia magnética nuclear de Protón (1H -RMN) y de Carbono (^{13}C -RMN) se registraron en un espectrómetro Bruker Avance 300 y AMX 500 MHz con Me_4Si (tetrametilsilano) como estándar interno y cloroformo deuterado como solvente. Los desplazamientos químicos son reportados en ppm y referenciados a la frecuencia residual del solvente no deuterado ($CDCl_3$: δ 7,26 ppm para 1H , δ 77,0 ppm para ^{13}C). Los espectros de masa (EM) se registraron en un equipo Bruker Reflex 2 (MALDI-TOF) y en un espectrómetro MAT95 XP (FAB/IE). En algunos casos, se informan datos de IR con transformada de Fourier, FTIR, y de IR.

Los pesos moleculares de los copolímeros fueron determinados por análisis de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC – Size exclusion chromatography). El peso molecular medio peso (M_w) y el peso molecular medio número (M_n) de los polímeros fueron determinados en un cromatógrafo a 25 °C y a una velocidad de flujo de 1 mL/min. Para la calibración se utilizaron patrones de poliestireno.

El análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis - TGA) se realizó en un equipo Perkin-Elmer TGA-7 bajo atmósfera de N_2 y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía de capa fina (thin layer chromatography – TLC) 0,25 mm E. Merck Silica Gel Plates (60F254) usando luz UV (254

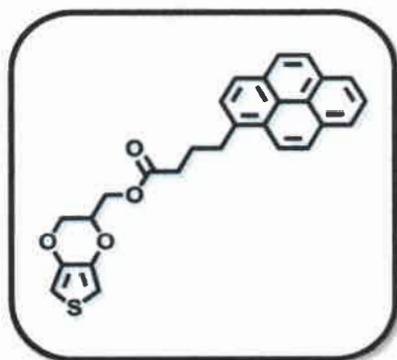
nm) cuando fue necesario o revelando las placas con iodo. En las cromatografías en columna “flash” se utilizó gel de sílice E. Merck 60H y se realizó mediante elución en gradiente de diferentes mezclas de solventes.

Los “Quantum Dots” de CdSe (QDs-CdSe) de 5 nm de diámetro fueron provistos por Bayer Technology Services GmbH.

A continuación se describe la metodología llevada a cabo para la síntesis de los materiales. El fundamento y los detalles de los pasos de síntesis se presentan en el Capítulo Resultados y Discusión.

4.2- Síntesis de los materiales

4.2.1- Síntesis de DH1



Ácido 4-(1-pirenil)butírico (70 mg, 0,25 mmol) y hidroximetil EDOT (50 mg, 0,3 mmol) se disolvieron en 20 mL de H_2CCl_2 . Esta mezcla fue agitada bajo atmósfera de Ar por 15 min, luego se agregó dicitclohexilcarboimida (60 mg, 0,3 mmol), 1-hidroxibenzotriazol (40 mg, 0,3 mol), trietilamina (40 μL , 0,3 mmol) y 4-dimetilaminoporfirina (35 mg, 0,3 mmol). La mezcla de reacción se trató con ultra sonido por 20 min bajo atmósfera de Ar. Posteriormente la solución fue agitada 24 h a temperatura ambiente. El producto de reacción **DH1** fue purificado por cromatografía de columna “flash”, utilizando H_2CCl_2 como fase móvil, obteniéndose un rendimiento de 70 % (75 mg). $R_f = 0,48$ (H_2CCl_2).

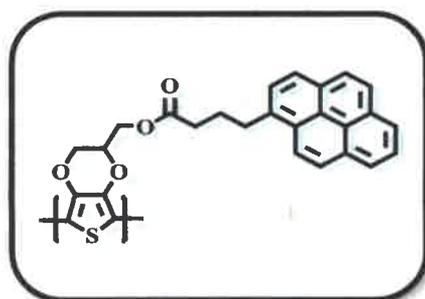
Datos de resonancia magnética nuclear:

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 2,20$ (m, 2H); 2,45 (t, 2H); 3,35 (t, 2H); 3,90-4,40 (m, 5H); 6,35 (m, 2 H, 2,5-H-tiofeno); 7,80-8,50 (m, 9 H, H-pireno).

Datos de espectros de masa:

EM (IE): (m/z) = 442 (M^+).

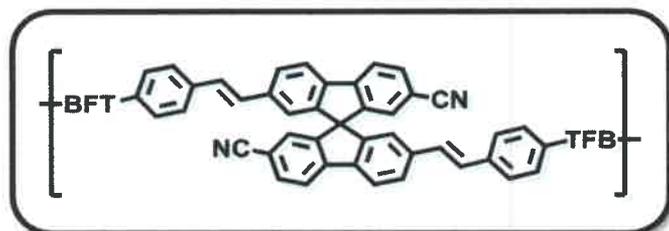
4.2.2- Síntesis de DH2



Se disolvió 5 mg de **DH1** monómero en 25 mL de CHCl_3 anhidro. Una cantidad equimolar de FeCl_3 disuelta en acetonitrilo/cloroformo (ACN/CHCl_3) (1:2), se agregó gota a gota bajo constante agitación. La mezcla fue agitada 24 h a temperatura ambiente y luego precipitada con HOCH_3 , obteniéndose un precipitado amarillo. El producto insoluble se separó por filtración

y se lavó con HOCH_3 . Este nuevo precipitado obtenido se redisolvió y se dedopó con H_4NOH . Se lavó varias veces con ACN con el objetivo de purificar el producto removiendo los restos de monómero y sales. Finalmente el producto **DH2** se obtuvo con un rendimiento de 80 %.

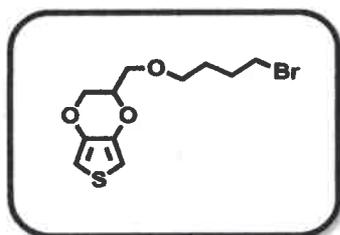
4.2.3- Síntesis de C-CN1



Se disolvió 5 mg de **CN1** monómero en 25 mL de CHCl_3 anhidro. Una cantidad equimolar de FeCl_3 disuelta en ACN/CHCl_3 (1:2), se agregó gota a gota bajo constante agitación. La

mezcla fue agitada 24 h a temperatura ambiente y luego tratada con OHCH_3 , obteniéndose un precipitado amarillo. El producto insoluble fue separado por centrifugación (5 min, 10000 rpm) y lavado varias veces con ACN con el objetivo de purificar el producto removiendo los restos de monómero y sales. Finalmente el producto (**C-CN1**) se obtuvo con un rendimiento de 75 %.

4.2.4- Síntesis de DH7



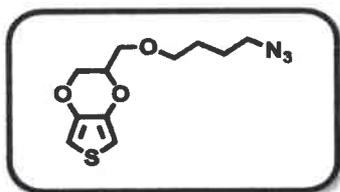
Una mezcla de hidroximetil EDOT (100 mg, 0,58 mmol), 1,4-dibromobutano (1 mL, 8,3 mmol) y tetrabutilamonio bromato (0,17 mmol, 56 mg) en 2,5 mL de DCM se agitó por 5 min. Posteriormente se agregó una solución de NaOH (50 %). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La mezcla de reacción fue inhibida con agua y luego extraída con DCM. El solvente fue removido bajo presión reducida y luego de una purificación por cromatografía “flash” (sílica gel, DCM) se obtuvo **DH7** como un sólido blanco con un rendimiento de 94 %.

Datos de resonancia magnética nuclear:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 6,33 (s, 2H); 4,38 – 4,15 (m, 2H); 4,11 – 3,96 (m, 1H); 3,73 – 3,57 (m, 2H); 3,54 (t, J = 6,2 Hz, 2H); 3,44 (t, J = 6,7 Hz, 2H); 1,95 (dt, J = 14,3, 6,8 Hz, 2H); 1,74 (dt, J = 12,8, 6,3 Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 141,69; 141,63; 99,86; 99,77; 72,75; 71,05; 69,35; 66,29; 33,73; 29,65; 28,28.

4.2.5- Síntesis de DH8



Se disolvió **DH7** (1 mmol) en dimetilformamida (DMF) (10 mL) y se agregó NaN_3 (15 mmol). La mezcla de reacción se

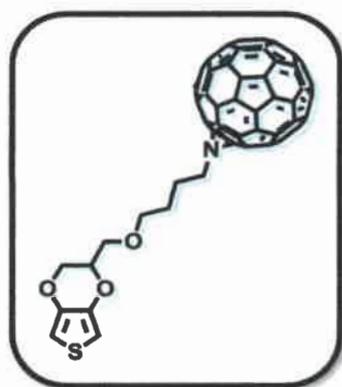
agitó a 85 °C por 12 h bajo atmósfera de Ar y en ausencia de luz. La mezcla de reacción fue inhibida con agua (30 mL) y luego se agregaron 30 mL de DCM. La fase orgánica se extrajo y el solvente se evaporó bajo presión reducida para dar **DH8** como un aceite amarillento con un rendimiento cuantitativo.

Datos de resonancia magnética nuclear:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 6,33 (s, 2H); 4,38 – 4,15 (m, 2H); 4,12 – 3,95 (m, 1H); 3,74 – 3,56 (m, 2H); 3,53 (t, J = 5,8 Hz, 2H); 3,30 (t, J = 6,3 Hz, 2H); 1,78 – 1,56 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 141,67; 141,62; 99,83; 99,75; 72,73; 71,34; 69,34; 66,26; 51,37; 26,88; 25,82.

4.2.6- Síntesis de **DH9**



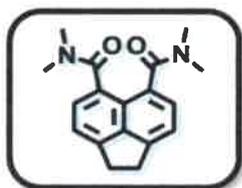
Una mezcla de fulereno (C_{60}) (197,7 mg, 0,27 mmol) y **DH8** (64,0 mg, 0,14 mmol) se disolvió en *o*-diclorobenceno seco (50 mL). La solución se calentó a reflujo durante dos días bajo atmósfera de Ar en ausencia de luz. El solvente se evaporó bajo vacío y el residuo se purificó por cromatografía “flash” usando como fase móvil tolueno/hexano (5:1) para dar **DH9** como un polvo de color marrón oscuro y con un rendimiento de 45 %.

Datos de resonancia magnética nuclear:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 6,34 (d, J = 2,6 Hz, 2H); 4,41 – 4,17 (m, 2H); 4,19 – 4,02 (m, 1H); 3,89 – 3,64 (m, 6H); 2,14 – 1,95 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 147,82; 146,76; 145,05; 144,75; 144,57; 144,48; 144,34; 144,14; 143,86; 143,67; 143,41; 143,23; 143,13; 142,93; 142,82; 142,73; 141,57; 141,44; 140,78; 139,37; 139,25; 138,53; 138,07; 137,88; 137,36; 137,21; 136,25; 135,84; 133,74; 99,78; 99,68; 72,74; 71,69; 69,35; 66,23; 51,40; 27,30; 26,29; 14,13.

4.2.7- Síntesis de DH18

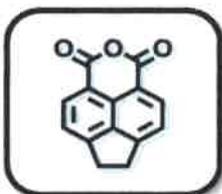


Sobre una disolución de acenafteno (5 g, 32,42 mmol) en 25 mL de clorobenceno anhidro se añadió cloruro de dimetilcarbamoilo (8 mL, 86,67 mmol), bajo atmósfera de Ar (previamente se realizaron cuatro ciclos de vacío-Ar sobre todo el sistema). La mezcla se enfrió a 0 °C y se adicionó poco a poco AlCl_3 (12 g, 90 mmol). La reacción se calentó a 80 °C durante 3 h y después de este tiempo se enfrió a 0 °C. Se adicionó nuevamente cloruro de dimetilcarbamoilo (3,5 mL, 38 mmol) y AlCl_3 (7,2 g, 54 mmol) y la disolución se calentó a reflujo durante 18 h. Posteriormente la reacción se enfrió a temperatura ambiente y cuidadosamente se vertió sobre 200 mL de una disolución acuosa de HCl 5 % previamente enfriada a 0 °C. La mezcla se extrajo con CHCl_3 (3 x 100 mL) y la fase orgánica se lavó con agua (2 x 100 mL) y con una disolución saturada acuosa de NaHCO_3 (100 mL). El extracto orgánico se secó con MgSO_4 y el disolvente se eliminó en el rotavapor. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel “flash”, DCM/acetato de etilo 1:1) y finalmente se recrystalizó en etanol-agua obteniéndose el compuesto **DH18** (5,670 g, 59 %) como un sólido marrón claro.

Datos de resonancia magnética nuclear:

^1H -RMN (300 MHz, d_6 -DMSO) δ = 7,39 (d, J = 7,2Hz, 2H, *Ar*); 7,34 (d, J = 7,2Hz, 2H, *Ar*); 3,40 (s, 4H); 2,94 (s, 6H); 2,76 (s, 6H).

4.2.8- Síntesis de DH19



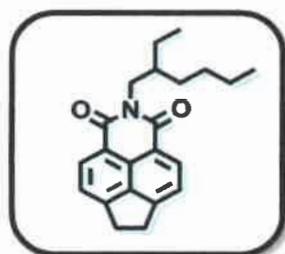
Se suspendió 517 mg (1,74 mmol) de diamida **DH18** en 7 mL de HCl (c). La suspensión se calentó a 60 °C y se mantuvo a esta temperatura y con agitación durante 4 h. Pasado este tiempo, el precipitado amarillo formado se filtró a vacío y se lavó con abundante agua. Posteriormente el sólido se disolvió con DCM, se secó con MgSO_4 y el disolvente se

eliminó en el rotavapor. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel “flash”, DCM) obteniéndose 183 mg (47 %) de anhídrido como un sólido blanco.

Datos de resonancia magnética nuclear:

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,50$ (d, $J = 7,4$ Hz, 2H, *Ar*); 7,61 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H, *Ar*); 3,61 (s, 4H).

4.2.9- Síntesis de DH20

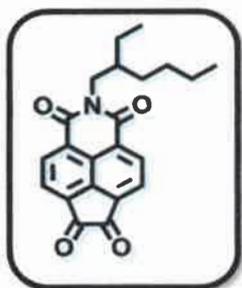


Bajo atmósfera de Ar se suspendió 183 mg (0,82 mmol) del anhídrido **DH19** en 7 mL de etanol absoluto. La suspensión se calentó a reflujo y tras una hora de calefacción se adicionó gota a gota 2-etilhexilamina (0,16 mL, 0,984 mmol). La reacción se mantuvo a reflujo y con agitación durante 24 h. Pasado este tiempo se eliminó el disolvente en el rotavapor y el sólido obtenido se redisolvió en DCM (10 mL) y se lavó con agua (2 x 10 mL). La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna (sílica gel “flash”, DCM) obteniéndose 192 mg (70 %) de producto **DH20** como un sólido amarillo.

Datos de resonancia magnética nuclear:

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,48$ (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, *Ar*); 7,55 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, *Ar*); 4,19 – 4,05 (m, 2H); 3,56 (s, 4H); 1,99 – 1,87 (m, 1H); 1,43 – 1,23 (m, 8H); 0,95 – 0,84 (m, 6H).

4.2.10- Síntesis de DH21

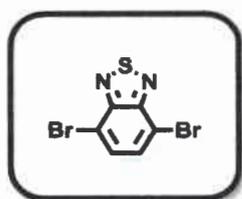


Se disolvió 670 mg de imida **DH20** (1,99 mmol) en 35 mL de clorobenceno. Sobre esta disolución se adicionó 2,3 g de oxidante anhídrido bencenoselénico (BSA) (4,37 mmol) y la reacción se mantuvo a 130 °C con agitación durante 48 h. Pasado este tiempo el disolvente se eliminó en el rotavapor y el residuo sólido obtenido se redisolvió en DCM y se lavó con agua (2 x 15 mL). La fase orgánica se secó con MgSO_4 y el disolvente se eliminó a presión reducida. El sólido se purificó por cromatografía en columna (sílica gel “flash”, DCM) obteniéndose 570 mg (80 %) de **DH21** como un sólido amarillo.

Datos de resonancia magnética nuclear:

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,80$ (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, *Ar*); $8,34$ (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, *Ar*); $4,22$ - $4,09$ (m, 2H); $1,97$ - $1,89$ (d, 1H); $1,43$ - $1,29$ (m, 8H); $0,96$ - $0,85$ (m, 6H).

4.2.11- Síntesis de DH27



Una mezcla de 2,1,3-benzotriazol (5,447 g, 0,04 mol) en 10 mL de HBr 47 % se calentó a reflujo con agitación, luego 19,3 g de Br_2 (0,120 mol, 6,6 mL) se agregó lentamente en el lapso de 20 min. Posteriormente, se agregó nuevamente 10 mL de HBr 47 % y la mezcla de reacción se calentó a reflujo 2,5 h luego de la adición del bromo. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se lavó con abundante agua. El sólido se recrystalizó en CHCl_3 para dar 4,7-dibromo-2,1,3-benzotriazol (**DH27**) con un rendimiento de 95 %.

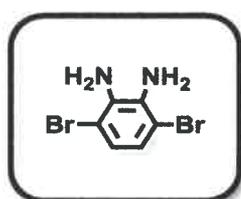
Datos de resonancia magnética nuclear:

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,72$ (s, 2H, *Ar*).

Datos de espectroscopía de masas:

EM (IE): (m/z) = 293 (M^+).

4.2.12- Síntesis de DH30



Se disolvió 4,7-dibromo-2,1,3-benzotriazol (**DH27**) (864 mg, 3 mmol) en 30 mL de etanol absoluto bajo atmósfera de Ar. La disolución se enfrió a 0 °C y sobre ella se adicionó poco a poco NaBH_4 (2,052 g, 54 mmol). Finalizada la adición, la reacción se calentó a temperatura ambiente y se dejó con agitación a esta temperatura durante 18 h. El disolvente se eliminó en el rotavapor y sobre el residuo sólido se adicionó agua. El producto se extrajo con éter, la fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro y se eliminó el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se purificó mediante recristalización con etanol obteniéndose 592 mg (74 %) del producto como un sólido cristalino blanco.

Datos de resonancia magnética nuclear:

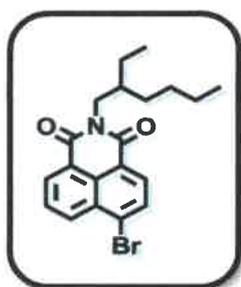
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 6,86 (s, 2H); 3,90 (bs, 4H).

^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3) δ = 133,7; 123,2; 109,7.

Datos de espectroscopía de masas:

EM (IE): (m/z) = 264,2 (M^+).

4.2.13- Síntesis DH13



Una suspensión de 4-bromo-1,8-naftalicoanhidrido (2 g, 7,2 mmol) en 60 mL de etanol absoluto se calentó a reflujo bajo atmósfera de Ar. Luego, se agregó gota a gota 2-etil-1-hexilamina (2 mL, 12,1 mmol) y la mezcla se mantuvo a reflujo por 18 h. El solvente se evaporó a presión reducida y el producto se purificó por cromatografía en

columna "flash" (SiO_2 , CH_2Cl_2 /hexano) para dar 2,75 g (98 %) de **DH13** como un sólido amarillo.

Datos de resonancia magnética nuclear:

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 8,62 (d, J = 7,3 Hz, 1H); 8,52 (d, J = 8,5 Hz, 1H); 8,37 (dd, J = 7,9, 2,4 Hz, 1H); 8,00 (dd, J = 7,9, 2,4 Hz, 1H); 7,8 – 7,74 (m, 1H); 4,19-4,00 (m, 2H); 1,92 (dt, J = 13,0, 6,6 Hz, 1H); 1,48 – 1,09 (m, 9H); 0,89 (dt, J = 15,5, 7,3 Hz, 6H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ = 164,3; 133,5; 132,4; 131,6; 131,5; 130,9; 130,5; 129,4; 128,5; 123,5; 122,6; 44,6; 38,3; 31,1; 29,1; 24,4; 23,5; 14,5; 11,0.

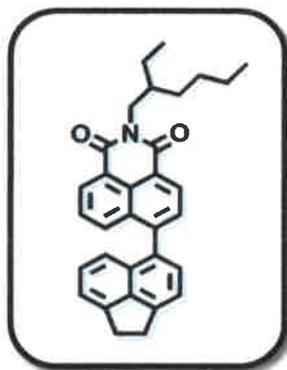
Datos de IR con transformada de Fourier:

FTIR (ATR, CHCl_3), ν (cm^{-1}) = 2957, 2922, 2859, 1701, 1653, 1581, 1348, 1185.

Datos de espectroscopía de masas:

EM (IE): (m/z) = 387 (M^+).

4.2.14- Síntesis de DH14



A una solución desgasada de la imida **DH13** (2,8 g, 7,2 mmol) y el ácido acenafteno-5-borónico (1,42 g, 7,2 mmol) en 85 mL de tolueno se le agregó 28 mL de una solución desgasada de K_2CO_3 (2 M) y luego $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (832 mg, 0,72 mmol), todo bajo atmósfera de Ar. La mezcla se mantuvo a reflujo toda la noche. Posteriormente, se evaporó el solvente a presión reducida y la mezcla se redisolvió en DCM, se lavó esta fase orgánica con agua y se secó con MgSO_4 anhidro. El producto se purificó por cromatografía en columna (SiO_2 , hexano/dietil éter 8:2) para dar 2,9 g de **DH14** (91 %) como un sólido amarillo.

Datos de resonancia magnética nuclear:

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 8,70 (d, J = 7,5 Hz, 1H); 8,61 (dd, J = 7,2, 0,9 Hz, 1H); 7,94 (dd, J = 8,4, 0,9 Hz, 1H); 7,82 – 7,74 (m, 1H); 7,54 (dd, J = 8,4, 7,4 Hz, 1H); 7,44 (q, J = 7,1 Hz, 2H); 7,37 – 7,27 (m, 2H); 7,10 (m, J = 3,2 Hz, 1H); 4,34 – 4,02 (m, 2H); 3,50

(s, 4H); 2,04 (dd, $J = 12,4, 6,2$ Hz, 1H); 1,58 – 1,18 (m, 8H); 0,96 (dt, $J = 14,1, 7,2$ Hz, 6H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 164,7; 164,6; 147,2; 146,4; 145,3; 139,3; 132,98; 131,8; 131,0; 131,2; 130,9; 130,6; 129,8; 129,0; 128,6; 126,7; 123,0; 122,0; 120,7; 119,8; 119,0; 44,2; 38,0; 30,9; 30,6; 30,3; 28,8; 24,2; 23,2; 14,22; 10,8$.

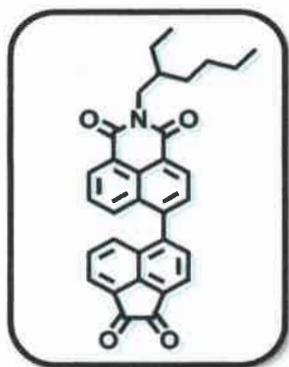
Datos de IR con transformada de Fourier:

FTIR (ATR, CHCl_3), ν (cm^{-1}) = 2950, 2924, 2863, 1695, 1656, 1586, 1375, 1349.

Datos de espectroscopía de masas:

EM (IE): (m/z) = 461,2 (M^+).

4.2.15- Síntesis de DH15



Sobre una solución de **DH14** (300 mg, 0,65 mmol) en 15 mL de clorobenceno anhidro se agregó el oxidante anhídrido bencenoselénico (0,55 g, 1,54 mmol). La mezcla se calentó a 130 °C durante 48 h con un sistema de CaCl_2 para evitar la humedad. Subsiguientemente, el solvente se evaporó en el rotavapor y el residuo obtenido se redisolvió en DCM, se lavó la fase orgánica con agua y se secó la misma con MgSO_4 anhidro. El producto se purificó por cromatografía “flash” (SiO_2 , DCM) para dar 290 mg

DH15 (91 %) como un sólido amarillo-naranja.

Datos de resonancia magnética nuclear:

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,76$ (d, $J = 7,4$ Hz, 1H); 8,65 (dd, $J = 7,2, 1,1$ Hz, 1H); 8,28 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H); 8,16 (dd, $J = 6,5, 1,1$ Hz, 1H); 7,62-7,96 (m, 6H); 4,16 (m, 2H); 1,98 (m, 1H); 1,38 (m, 8H); 0,92 (dt, $J = 17,8, 7,2$ Hz, 6H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 187,9; 187,8; 164,4; 164,3; 145,8; 142,7; 142,0; 131,8; 131,8; 131,3; 130,8; 130,7; 130,5; 130,3; 129,3; 129,1; 129,0; 128,8; 128,7; 127,8; 123,5; 123,3; 122,7; 121,9; 44,4; 38,1; 30,9; 28,8; 24,2; 23,2; 14,3; 10,8$.

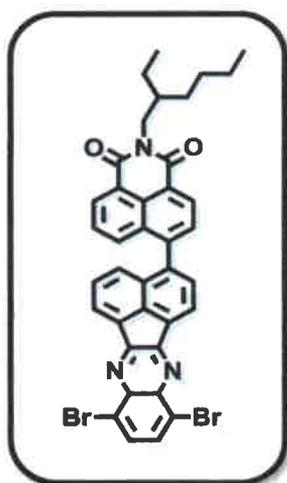
Datos de IR con transformada de Fourier:

FTIR (ATR, CHCl_3), ν (cm^{-1}) = 3075, 2926, 2863, 1777, 1660, 1591, 1350, 1233.

Datos de espectroscopía de masas:

EM (IE): (m/z) = 489,1 (M^+).

4.2.16- Síntesis de DH32



Una mezcla de 100 mg (0,20 mmol) de la diona **DH15**, una cantidad equimolar de 1,2-diamino-3,6-dibromobenceno (**DH30**) (73 mg, 0,2 mmol) y 2 mg de ácido *p*-toluensulfónico en 7 mL de CHCl_3 anhidro se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. Luego, el crudo de reacción fue purificado sobre sílica gel (DCM) llevando a la obtención de 136 mg (95 %) del producto **DH32** como un sólido amarillo.

Datos de resonancia magnética nuclear:

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 8,75 (d, J = 7,5 Hz, 1H); 8,68–8,58 (m, 2H); 8,52 (dd, 1H); 8,05–7,82 (m, 5H); 7,68 (dtd, J = 10,2, 8,5, 7,0 Hz, 3H); 4,33 – 3,99 (m, 2H); 2,15 – 1,83 (m, 1H); 1,60 – 1,15 (m, 8H); 0,94 (dt, J = 14,0, 7,2 Hz, 6H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ = 164,6; 164,5; 155,1; 154,6; 143,1; 140,3; 140,1; 137,3; 133,0; 132,5; 131,7; 131,6; 131,3; 131,1; 130,7; 130,7; 129,5; 129,4; 128,9; 128,6; 127,4; 124,7; 124,6; 123,8; 123,3; 123,1; 123,0; 122,9; 44,4; 38,1; 30,9; 28,9; 24,2; 23,3; 14,3; 10,8.

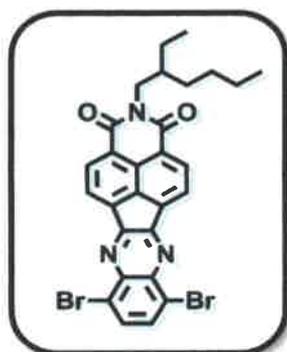
Datos de IR con transformada de Fourier:

FTIR (ATR, CHCl_3), ν (cm^{-1}) = 3019, 1701, 1658, 1591, 1350.

Datos de espectroscopía de masas:

EM (IE): (m/z) = 719,1 (M^+).

4.2.17- Síntesis de DH34



Una mezcla de 100 mg (0,27 mmol) de la diona **DH21**, una cantidad equimolar de 1,2-diamino-3,6-dibromobenceno (**DH30**) (73 mg, 0,2 mmol) y 2 mg de ácido *p*-toluensulfónico en 7 mL de CHCl_3 anhidro se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. Luego, el crudo de reacción fue purificado sobre sílica gel (DCM) llevando a 150 mg (91 %) del producto **DH34** como un sólido amarillo.

Datos de resonancia magnética nuclear:

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 8,56 (d, J = 7,5 Hz, 2H); 8,41 (d, J = 7,5 Hz, 2H); 4,13 (m, 2H); 1,93 (m, 1H); 1,39 (m, 8H); 0,94 (m, 6H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ = 163,4; 154,7; 139,8; 135,2; 135,1; 133,8; 132,3; 124,9; 124,7; 123,6; 44,4; 38,2; 30,7; 28,7; 24,0; 23,1; 14,1; 10,6.

Datos de IR con transformada de Fourier:

FTIR (ATR, CHCl_3), ν (cm^{-1}) = 2927, 1705, 1667, 1592, 1336, 1253, 1235.

Datos de espectroscopía de masas:

EM (IE): (m/z) = 593 (M^+).

4.2.18- Síntesis de DH33



Una mezcla de 100 mg (0,55 mmol) de acenaftenoquinona, una cantidad equimolar de 1,2-diamino-3,6-dibromobenceno (**DH30**) (146 mg, 0,55 mmol) y 2 mg de ácido *p*-toluensulfónico en 14 mL de CHCl_3 anhidro se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. Luego, el crudo de reacción fue purificado sobre sílica gel (DCM) llevando a 218 mg (97 %) del producto **DH33** como un sólido amarillo.

Datos de resonancia magnética nuclear:

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 8,57 (d, J = 7,0 Hz, 0,7 Hz, 2H); 8,17 (dd, J = 8 Hz, J = 0,2 Hz, 2H); 7,93 (s, 2H); 7,89 (dd, J = 8 Hz, J = 7 Hz, 2H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ = 155,1; 140,0; 137,3; 132,6; 130,9; 130,3; 130,0; 128,7; 124,4; 123,3.

Datos de IR:

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3048, 2925, 2855, 1774, 1735, 1615, 1475.

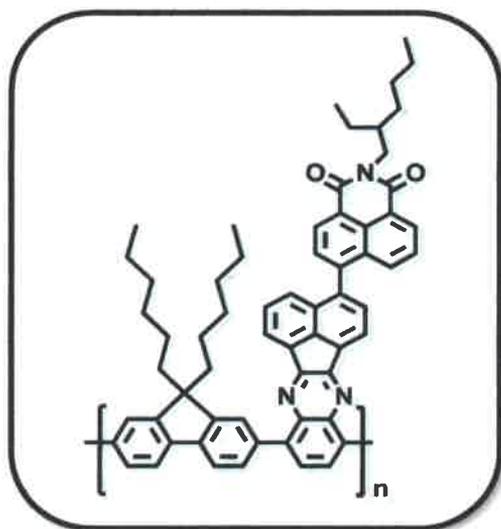
Datos de espectroscopía de masas:

EM (IE): (m/z) = 411,9 (M^+).

4.2.19- Procedimiento general para la síntesis de los polímeros DH35, DH36 y DH37. Polimerización por reacción de acoplamiento de Suzuki

Procedimiento general para la síntesis de los polímeros: se agregaron en un balón, bajo atmósfera de Ar, una cantidad equimolar del derivado ester-diborónico (2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(hexil)fluoreno) y el correspondiente comonomero dibromado (**DH32**, **DH33**, **DH34**), 25 mL de tolueno desgasado, 13 mL de K_2CO_3 acuoso 2 M (previamente desgasado) y una cantidad catalítica de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 %); luego la mezcla de reacción se llevó a reflujo bajo agitación y Ar por 72 h. Posteriormente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, el solvente se removió bajo presión reducida y el crudo se disolvió en cloroformo. La precipitación del polímero fue obtenida agregando lentamente metanol. El precipitado se filtró y se lavó con metanol y acetona en un aparato de soxhlet con el fin de remover oligómeros y residuos de la catálisis. Finalmente el sólido obtenido fue secado bajo vacío.

4.1.19.1- Síntesis de DH35



Siguiendo el procedimiento general, con 75 mg (0,10 mmol) de **DH32** y 52,5 mg (0,10 mmol) de 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(hexil)fluoreno) se obtuvo 82 mg (rendimiento de 92 %) como un sólido marrón-pardusco.

Datos de resonancia magnética nuclear:

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,75-7,47$ (m, 18H); 4,19 (m, 2H); 2,24-2,0 (m, 5H); 1,43-0,73 (m, 36H).

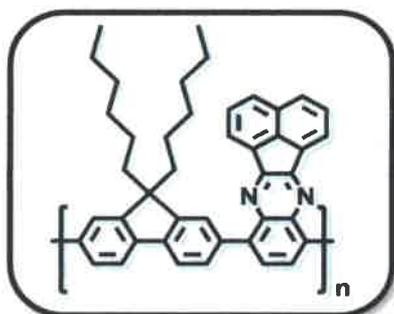
$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 164,55; 164,4;$

153,1; 152,6; 150,6; 143,4; 141,0; 140,4; 139,7; 139,0; 137,8; 136,7; 133,2; 133,0; 132,4; 131,6; 131,1; 130,6; 130,1; 129,8; 129,4; 129,2; 128,5; 127,8; 127,2; 126,6; 123,0; 122,8; 119,7; 55,3; 44,3; 40,6; 38,0; 31,7; 30,8; 30,4; 29,7; 28,7; 24,4; 24,1; 23,1; 22,9; 14,1; 10,7.

Datos de IR:

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2925, 2856, 1701, 1663, 1591, 1438.

4.2.19.2- Síntesis de DH37



Siguiendo el procedimiento general, con 75 mg (0,18 mmol) de **DH33** y 63,3 mg (0,18 mmol) de 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(hexil)fluoreno) se obtuvo 95 mg (rendimiento de 85 %) como un sólido amarillo brillante.

Datos de resonancia magnética nuclear:

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,52-7,79$ (m, 14H, ArH); 2,24-2,01 (m, 4H); 1,23 (m,

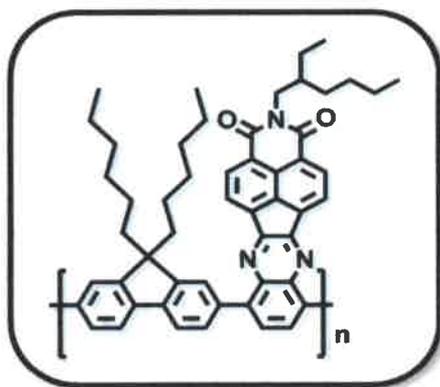
16H); 0,89-0,79 (m, 6H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ = 153,6; 150,6; 140,9; 140,4; 139,5; 137,8; 136,8; 132,5; 130,0; 129,8; 129,7; 129,2; 128,4; 126,7; 121,8; 119,6; 55,2; 40,7; 31,8; 30,4; 29,7; 24,4; 23,0; 14,1.

Datos de IR:

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3055, 2925, 2855, 1469, 1435.

4.2.19.3- Síntesis de DH36



Siguiendo el procedimiento general, con 75 mg (0,12 mmol) de **DH34** y 63,3 mg (0,12 mmol) de 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(hexil)fluoreno se obtuvo 65 mg (rendimiento de 61 %) como un sólido marrón-rojo.

Datos de resonancia magnética nuclear:

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 8,68 -7,47 (m, 12H); 4,20 (m, 2H); 2,39-1,75 (m, 5H); 1,25- 0,78 (m, 36H).

^{13}C -NMR = no pudo ser obtenido debido a la alta agregación.

Datos de IR:

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2924, 2855, 1735, 1707, 1459, 1326.

4.3- Espectroscopia UV-visible

Esta técnica fue utilizada para la caracterización de las soluciones conteniendo los compuestos en distintos solventes; así como también para los electrodos o sustratos en los cuales estaban depositados los sistemas en estudio.

Los espectros UV-visibles se obtuvieron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard 8453, el cual permite trabajar entre 190 y 1100 nm con resolución de 1 nm. También se utilizó un espectrofotómetro de barrido Shimadzu UV-2401 PC cuya ventana de trabajo es de 190 a 1100 nm con una resolución máxima de 0,05 nm. Para la adquisición de espectros en solución se utilizaron celdas de cuarzo NSG Precision Cell con paso óptico de 10 mm. Para la caracterización de los sistemas en solución se utilizó como solvente: DCE (Dicloroetano), DCM (diclorometano) Tol (Tolueno), CHex (Ciclohexano), ACN (Acetonitrilo), CH₃Cl (cloroformo), o-DCB (orto-diclorobenceno), DMF (*N,N*-Dimetilformamida) y THF (Tetrahidrofurano) dependiendo de la solubilidad de cada sistema. Los solventes son de grado cromatográfico y fueron adquiridos de Sigma-Aldrich.

4.4- Espectroscopia de excitación y de emisión

Esta técnica fue utilizada para caracterizar las soluciones de los diferentes materiales así como también para las películas depositadas sobre los electrodos u otros sustratos.

Los espectros de fluorescencia fueron medidos en un espectrofluorómetro SPEX Fluoromax Instrument. Para espectros en solución de los materiales se utilizó una celda convencional de 10 mm de paso óptico y como solventes: DCE, DCM, Tol, CHex, THF, CH₃Cl y ACN, dependiendo de la solubilidad propia de cada sistema. Todas las soluciones fueron cuidadosamente desgasadas con N₂ o Ar de alta pureza durante 20 min.

4.5- Electroquímica: voltametría cíclica

La técnica de Voltametría Cíclica (CV) fue utilizada para poder caracterizar los procesos electroquímicos y conocer los potenciales redox de los sistemas en estudio.

Estas medidas se llevaron a cabo en un potenciostato marca Autolab fabricado por Electrochemical Instruments, utilizando una celda convencional de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de trabajo de platino circular de $2,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ de área, el cual fue previamente pulido con alúmina y colocado en un lavador ultrasónico por 5 min, primero con agua y luego con acetona. Además se utilizaron como electrodos de trabajo Au e ITO (electrodo transparente conductor compuesto por capas delgadas de óxido de Indio dopado con Estaño depositadas sobre vidrio, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). El disco de oro de $2,54 \text{ cm}^2$ fue tratado en un lavador ultrasónico con isopropanol durante 15 min, lavado con agua y sumergido bajo solución "piraña" [H_2SO_4 (c): H_2O_2 30 % 3:1] 30 segundos. Finalmente el electrodo de Au fue lavado con agua muy pura y secado bajo una corriente de nitrógeno. Los electrodos ITO fueron tratados en un lavador ultrasónico 5 min con detergente, agua desionizada, acetona y por último isopropanol. Como contraelectrodo se utilizó un alambre de Pt de gran área con respecto al electrodo de trabajo. Los electrodos de referencia utilizados fueron de Ag/AgCl o un alambre de Ag (como electrodo de cuasireferencia). En este último caso los potenciales medidos fueron referidos a la cupla Ferroceno/Ferrocinio (0,46 V vs Electrodo de Calomel Saturado - ECS).¹⁸⁹ Todos los voltamperogramas presentados en la Tesis están referidos a la cupla Ferroceno/Ferrocinio (Fc/Fc^+), a menos que se indique lo contrario.

Los solventes utilizados fueron DCM, DCE, o-DCB, Tol y ACN (dependiendo de la solubilidad del sistema bajo estudio) y como electrolitos soporte se usaron Hexafluorofosfato de Tetrabutilamonio (TBAHFF), Tetrafluorborato de Tetrabutilamonio (TBATFB) y Perclorato de Tetrabutilamonio (TBAP) 0,1M, producidos por Sigma-Aldrich, de grado polarográfico. La sal fue secada en estufa de vacío a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un día y guardada al vacío en desecador. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente, desgasando previamente con N_2 .

En todos los casos, antes de proceder con las medidas electroquímicas de los compuestos estudiados, se realizaron barridos cíclicos de potencial en la ventana electroquímica del sistema solvente-electrolito soporte a fin de descartar posibles interferentes electroquímicamente activos.

4.6- Espectroelectroquímica

Los estudios espectroelectroquímicos se llevaron a cabo utilizando electrodos (ITO) de resistencia de superficie (ρ) entre 70-100 Ω y transmitancia de 85 %, suministrados por Delta Technologies Limited. El contacto eléctrico del electrodo de trabajo se realizó a través de una soldadura de Indio con un alambre de Cu; además, la celda tiene un alambre de Pt como contra-electrodo y un electrodo de Ag como quasireferencia. La celda utilizada en los estudios espectroelectroquímicos se presenta en la **Figura 35**. Las medidas fueron obtenidas por medio de un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard 8453 y el barrido de potencial por medio del potenciostato marca Autolab fabricado por Electrochemical Instruments.

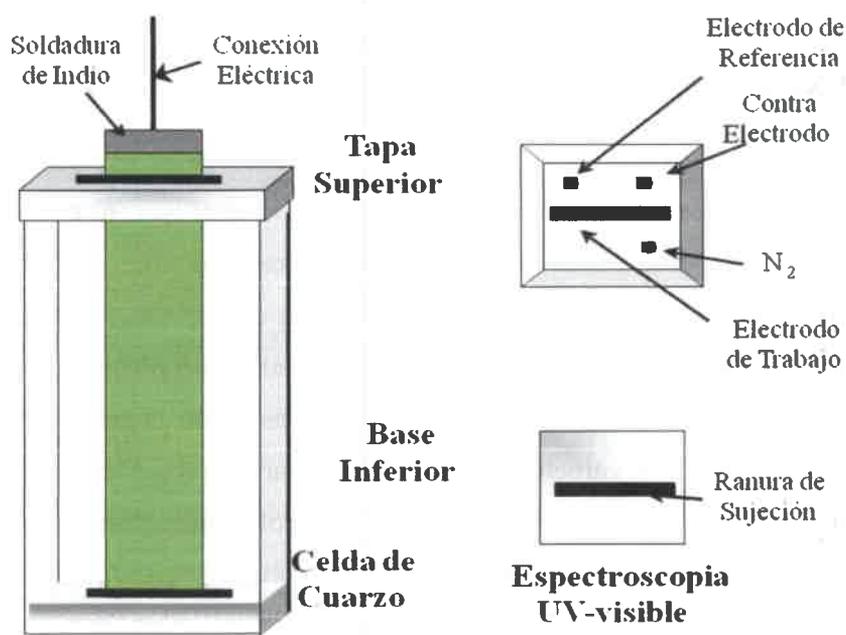


Figura 35. Diseño de la celda utilizada en los estudios espectroelectroquímicos.

4.7- Análisis superficial de las películas

El estudio de la morfología de las películas poliméricas fue llevado a cabo por microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope - SEM) y microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscope - AFM). Las muestras depositadas sobre los electrodos se analizaron en un SEM Philips 515 y en un Carl Zeiss EVO MA 10. La energía del haz de electrones fue de entre 15 a 20 KeV. El análisis AFM fue realizado usando un AutoprobeCP Park Scientific Instruments (Grupo de Colisiones Atómicas, Centro Atómico Bariloche, CNEA). El tipo del AFM se usó para barrer un área selecta de $(4,7 \times 4,7 \mu\text{m})$ y $1 \times 1 \mu\text{m}$. La velocidad de barrido fue de 1 s por línea.

4.8- Procedimiento de fabricación del OLED

Los dispositivos orgánicos emisores de luz se construyeron con la siguiente configuración de capa doble: ITO/Película Electrodepositada/ AlQ_3 (50 nm)/LiF (0,5 nm)/Al (200 nm). Los electrodos ITO fueron lavados con detergente, agua desionizada, y en un lavador ultrasónico con isopropanol, secados y tratados con plasma de O_2 por cinco min. Las películas poliméricas de CN1 fueron depositadas como capas emisoras y capas transportadoras de huecos. La caracterización de los dispositivos fue llevada a cabo a temperatura y atmósfera ambiente. Las propiedades electroluminiscentes de los OLEDs se midieron utilizando un sistema de medida electroluminiscente Precise Gauge, EL1003 con una fuente Keithley 2400.

4.9- Espectroscopia de fotovoltaje superficial

Para realizar las medidas de espectroscopia de fotovoltaje superficial (Surface photovoltage spectroscopy - SPV) se necesita de un complejo equipamiento, el cual se describe a continuación y en la **Figura 36** se muestra la disposición de los dispositivos a utilizar.

Para propósitos espectroscópicos se necesita generar la señal de SPV utilizando una señal de luz ampliamente modificable. La opción por defecto es el uso de una fuente de luz blanca en conjunto con un monocromador. Si el dispositivo de medida es una placa de metal estática, la iluminación también debe ser periódicamente intermitente (“chopper light”) para permitir una detección “lock in” de la señal. El uso de iluminación intermitente (“chopper”) debe evitarse cuando se utiliza un “tip” para “Kelvin probe” donde la detección “lock in” se hace posible por vibración de la prueba misma.

La muestra bajo estudio es típicamente colocada dentro de una caja metálica, la cual sirve a la vez como caja oscura y como caja de Faraday. Esta caja debe ser tal que incluya la muestra, sea esta una placa de metal vibrante (para el método “Kelvin probe”), o una estática (para una estructura Semiconductor-Aislante-Metal - MIS).

La recolección de datos para lograr el espectro de SPV es coordinada por un programa de computadora en tiempo real. Este programa controla el motor del monocromador y así el cambio en la longitud de onda, opera el control electrónico de la muestra, lee los resultados de la medición a través de un convertidor analógico-digital y finalmente almacena el espectro obtenido para su consiguiente visualización y análisis.

Un espectro típico lleva solo unos pocos minutos para tomarlo. La principal limitación para la velocidad de colección de datos es debida a los estados superficiales con largos tiempos de vida. En casos extremos, tales estados pueden incrementar el tiempo de colección del espectro a varias horas. Para estudios que se centran en tales estados, se debe evitar la iluminación “chopper” y se debe tener cuidado de que el tiempo de medición sea lo suficientemente lento como para alcanzar un cuasi-equilibrio en cada longitud de onda. Por el contrario, si esos estados no son el centro de estudio, su efecto puede ser evitado por

completo mediante el uso de una frecuencia de “chopper” más alta que la inversa de la duración del estado en la superficie. Esto se hace típicamente en aplicaciones industriales de SPV, donde el tiempo de medición debe ser reducido al mínimo para maximizar el rendimiento.

Para realizar las medidas de fotovoltaje superficial (SPV) se utilizó el modo capacitor con luz intermitente (“chopper”), modulada a una frecuencia de 6-8 Hz. La luz incidente es generada por una lámpara de halógeno de 100 W acoplada a un monocromador prisma de cuarzo (SPM2). Las señales de fotovoltaje superficial fueron medidas con un buffer de alta impedancia ($10\text{ G}\Omega$) y las medidas fueron realizadas en una cámara de alto vacío ($1 \times 10^{-4}\text{ mmHg}$). La señal de fotovoltaje en fase y fuera de fase (90°) con respecto a la modulación de luz fueron tomadas por un amplificador sensible a fase (Amplificador “lock-in” PAR, modelo 5201) de dos canales. La fase de modulación se calibró con un fotodiodo de Si. El equipamiento usado se muestra en la **Figura 37**.

Las señales transitorias de fotovoltaje fueron generadas mediante pulsos de luz láser (590 nm, tiempo del pulso: 5 ns, intensidad: 3 mJ/cm^2) y medidas mediante un osciloscopio de respuesta rápida con resolución de 10 ns, (GAGE compuscope CS 14200).

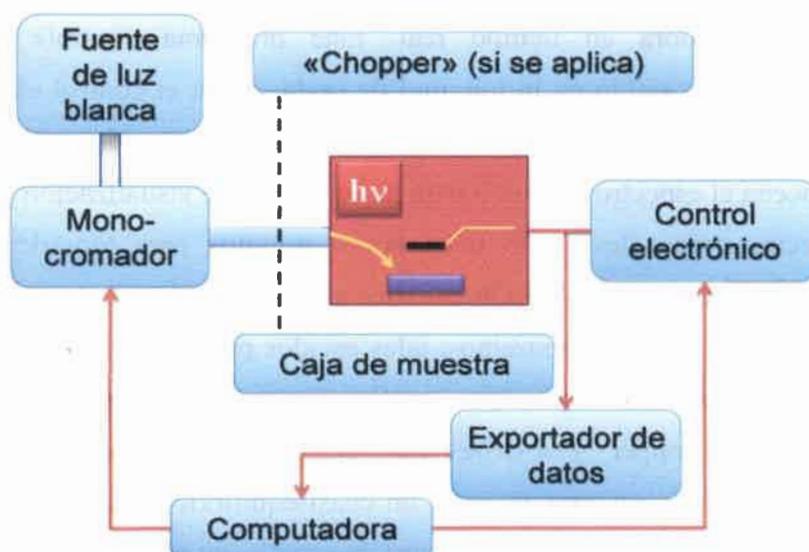


Figura 36. Diagrama del equipamiento a utilizar para realizar las medidas de espectroscopia de fotovoltaje superficial.

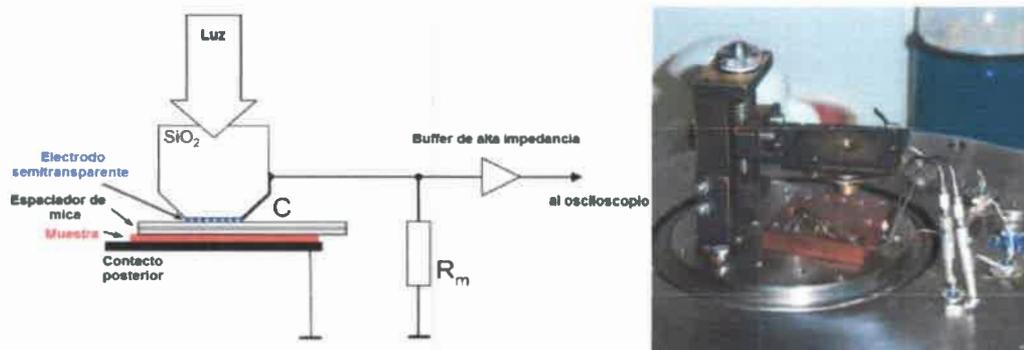


Figura 37. Equipo de SPV.

4.10- Cálculos semiempíricos

La optimización de geometría y el cálculo de orbitales moleculares se realizaron por medio del software HyperChem a través del método semiempírico AM1 (Austin Model 1) y a través del método de cálculo de mecánica molecular MM+. Este programa se utilizó en una computadora personal provista de un microprocesador INTEL Core i7 con una capacidad de memoria de 8Gb y un disco de 640 Gb.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1- Derivados del EDOT

5.1.1- EDOT: Pireno

5.1.1.1- Pireno

El pireno es un compuesto orgánico perteneciente a la familia de los hidrocarburos aromáticos policíclicos que consta de cuatro anillos de benceno fusionados (ver **Figura 38**). Esta molécula orgánica aromática es una de las más estudiadas en término de sus propiedades fotofísicas, la misma presenta estados excitados de largo tiempo de vida, formación de excímeros,^{10,190} alto rendimiento cuántico de fluorescencia,^{10,190} una excepcional distinción entre las bandas de fluorescencia del monómero y del excímero, y su espectro de excitación presenta una gran sensibilidad a los cambios en el microambiente.¹² Gracias a esta atractiva combinación de propiedades, el pireno y sus derivados han sido ampliamente utilizados como sondas fluorescentes en muchas aplicaciones durante los últimos 50 años.¹⁹¹⁻¹⁹⁵

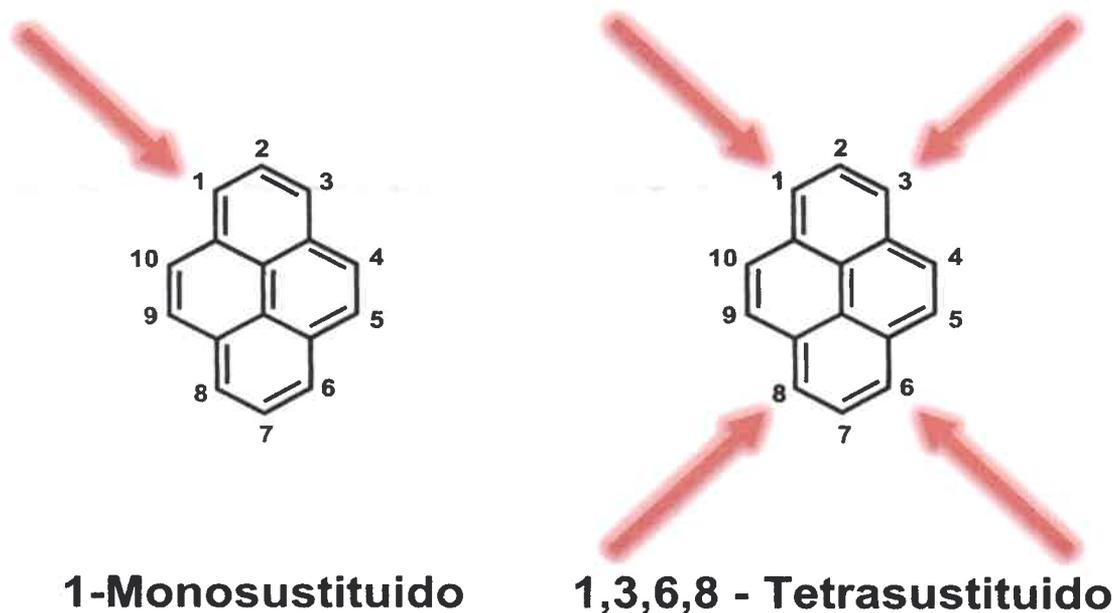


Figura 38. Estructura general del pireno. Pireno mono y tetrasustituido.

5.1.1.2- El pireno en la optoelectrónica

Desde la década pasada, se han realizado grandes progresos en la búsqueda de materiales orgánicos con propiedades electrónicas y fotofísicas adecuadas para la aplicación en una nueva generación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.^{196,197} La capacidad de reemplazar los semiconductores inorgánicos con materiales orgánicos permite disminuir los costos de fabricación así como también la fabricación de dispositivos sobre sustratos ligeros, flexibles, de grandes áreas y con superficies de forma compleja. El atractivo de las nuevas tecnologías basadas en semiconductores orgánicos ha promovido especialmente el avance de dispositivos tales como OLEDs, células orgánicas fotovoltaicas, transistores de efecto de campo orgánicos (OFETs) y “láseres” orgánicos.

La clave para la concepción de dispositivos orgánicos de alto rendimiento se basa en comprender la relación estructura molecular-propiedad, ya que cambios sutiles en la estructura o composición de un material orgánico, pueden modificar o alterar en gran

medida las propiedades masivas o de “bulk”. Por otra parte, en contraste a los semiconductores inorgánicos, las propiedades tales como la energía del “band gap”, solubilidad, afinidad electrónica y estabilidad en aire pueden ser ajustadas a través de cambios en la composición química, brindando al químico un incomparable grado de flexibilidad en el diseño de materiales.

En la actualidad, los investigadores se enfocan en mejorar los sistemas orgánicos a través del modulado molecular, el control de la interfase y la optimización de la morfología de las películas para obtener dispositivos orgánicos de alto rendimiento. El diseño de materiales orgánicos mejorados implica tanto la optimización de las unidades funcionales como así también el control de su ordenamiento supramolecular. Primero es necesario considerar y entender las propiedades de las moléculas individuales, tales como la energía del “band gap”, la movilidad de los portadores de carga y los procesos intramoleculares como la transferencia electrónica y de energía. Posteriormente es necesario conocer la interacción entre estas moléculas para poder comprender como afectarán a las propiedades macroscópicas. Una organización espacial adecuada es de gran importancia para la construcción de dispositivos con el fin de controlar las movilidades de los portadores de carga. En este marco, a través de la síntesis orgánica es posible controlar la complejidad molecular y supramolecular mediante cambios en la estructura química.

En los últimos años los derivados del pireno utilizados como semiconductores orgánicos han suscitado un creciente interés en la ciencia de materiales y la electrónica orgánica, más específicamente en la fabricación de diversos dispositivos optoelectrónicos tales como dispositivos orgánicos emisores de luz y transistores de efecto de campo orgánicos.^{10,198} En el caso del pireno, la modificación de la estructura química por medio de la sustitución de diferentes grupos en el anillo, permite el control de la arquitectura molecular y así su empaquetamiento molecular, lo que hace que la modulación del mismo a través de la síntesis orgánica sea un factor clave en semiconductores a base de pireno. La presencia de unidades ricas o deficientes en electrones permite no solo un ajuste preciso de las propiedades optoelectrónicas, sino que también influye en el empaquetamiento molecular.

Los polímeros y materiales orgánicos de bajo peso molecular derivados del pireno han sido utilizados principalmente como materiales emisores de luz azul en la construcción de dispositivos electroluminiscentes,^{11,199-203} debido a su estructura molecular plana que le confiere una fuerte capacidad de deslocalización de electrones π y una eficiente propiedad fluorescente con una emisión azul pura en el espectro visible. Sin embargo, su uso como material emisor en OLEDs ha sido limitado debido a la agregación entre las moléculas planas de pireno. La alta tendencia a este apilamiento o “stacking” generalmente lleva a una fuerte interacción intermolecular en el estado sólido provocando un sustancial corrimiento al rojo de su fluorescencia y una disminución de los rendimientos cuánticos. Este fenómeno puede ser evitado o reducido a través del diseño de la estructura molecular, como por ejemplo a partir de la utilización de pireno 1,3,6,8-tetrasustituidos altamente impedidos estéricamente.

5.1.1.3- El pireno en OLEDs

Durante las últimas décadas, las investigaciones se centraron en el desarrollo de nuevos materiales electroluminiscentes con una gran eficiencia luminiscente, alta estabilidad térmica y óptica, una buena inyección y transporte de carga, y una película con una morfología adecuada, así como en la fabricación de dispositivos OLEDs de alto rendimiento.²⁰⁴⁻²⁰⁹ Para lograr pantallas a todo color y aplicaciones de iluminación se requieren materiales emisores de color rojo, verde y azul. Sin embargo, las propiedades electroluminiscentes de materiales emisores de luz azul siguen siendo difíciles de conseguir, particularmente en términos de estabilidad, eficiencia, y pureza del color;¹⁰ por esta razón es importante el desarrollo de estos materiales con buena estabilidad, alta eficiencia de fluorescencia y una eficiente inyección y transporte de carga para poder alcanzar un alto desempeño en los dispositivos electroluminiscentes. En este marco, el pireno parece ser un bloque muy atractivo para la construcción de los dispositivos emisores de luz ya que como se comentó anteriormente, el mismo puede ser utilizado como un

cromóforo emisor de luz azul al poseer una buena estabilidad química y una alta movilidad de transportadores de carga.¹⁰

El pireno como un gran sistema aromático conjugado, no solo tiene la ventaja de una alta luminiscencia²¹⁰ y alta movilidad de carga, sino también muestra una excelente capacidad de inyección de huecos comparados con otros cromóforos,¹¹ lo cual es de gran importancia desde el punto de vista de la manufactura al evitar la deposición, por un lado de un material transportador de huecos y por el otro, de una capa emisora. Por consiguiente se consigue un proceso de fabricación simplificado dejando de lado los dispositivos de múltiples capas que son difíciles de fabricar.

Como se mencionó anteriormente el pireno por sí mismo no es adecuado para actuar como emisor azul en OLEDs debido a la fuerte tendencia a formar excímeros que no solo lleva a un corrimiento al rojo de la emisión, sino también a la disminución de la eficiencia de fluorescencia en el estado sólido. Este hecho ha limitado el uso del pireno como un material emisor en OLEDs, sin embargo, se han realizados varios esfuerzos en modificar su estructura con el objetivo de evitar la agregación y mejorar el rendimiento cuántico de fluorescencia para su aplicación en OLEDs.

5.1.1.4- Modificación química del pireno

Aunque la química del pireno es conocida, existen problemas considerables con respecto a la regioselectividad y la purificación de los derivados. De acuerdo a datos experimentales y cálculos de orbitales moleculares, la sustitución electrofílica del pireno tiene lugar preferentemente en las posiciones 1-, 3-, 6- y 8-.²¹¹⁻²¹⁴

Así, los derivados 1-monosustituídos y 1,3,6,8-tetrasustituídos (**Figura 38**) pueden ser obtenidos fácilmente por sustitución electrofílica. Además de la sencilla preparación de estos derivados combinados con la relativamente simple purificación, ofrecen la posibilidad de introducir grupos pireno en diferentes estructuras moleculares de interés en la optoelectrónica orgánica.

Uno de los derivados monosustituídos comerciales más utilizado es el ácido 4-(1-pirenil)butírico o ácido 1-pirenobutírico (ver **Figura 39**), debido a la posibilidad de acoplar el mismo a diversas estructuras orgánicas con altos rendimientos de reacción (generalmente mayores a 60 %) a través de una reacción de esterificación usando DCC (diciclohexilcarboimida) como agente acoplante.

El ácido 1-pirenobutírico puede ser obtenido a partir del 1-iodopireno, seguido por la reacción de Heck con un alcohol alílico para introducir una cadena alcanona, continuando con la reacción con Br_2 y NaOH (ver **Figura 39**).²¹⁵

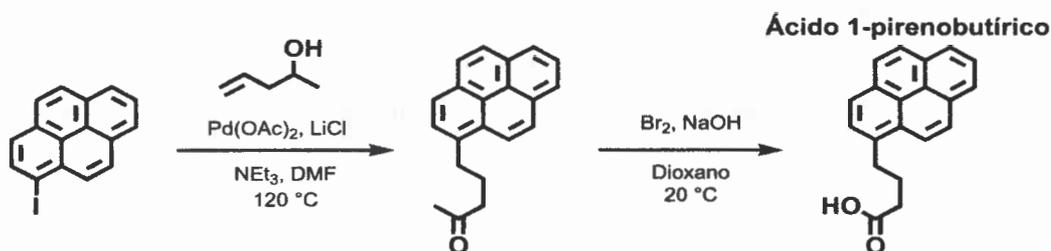


Figura 39. Obtención del ácido 1-pirenobutírico.

En la presente Capítulo se incorpora este centro luminiscente al anillo EDOT mediante una reacción de esterificación entre el ácido 1-pirenobutírico y el 3,4-etilenodioxitiofeno con el objetivo de conferir propiedades de emisión y transporte de cargas a las películas posteriormente electrogeneradas, obteniéndose de esta manera una película que pueda actuar como material transportador de huecos y a su vez como material emisor en OLEDs.

5.1.1.5- Síntesis de DH1

En una primera instancia se llevó a cabo la síntesis de un nuevo monómero derivado del EDOT el cual fue funcionalizado con pireno (metil EDOT 4-(1-pirenil)butanoato) que será referido como **DH1** (ver **Figura 40**). Dicho monómero será posteriormente electropolimerizado para dar lugar al correspondiente polímero con grupos luminiscentes

pireno. **DH1** se sintetizó mediante la condensación del ácido 4-(1-pirenil)butírico con el hidroximetil EDOT, este último es un precursor muy utilizado para la síntesis de derivados del EDOT.²¹⁶ La reacción se realizó en presencia de diciclohexilcarboimida (DCC) como agente acoplante y 1-hidroxibenzotriazol (BtOH), trietilamina (TEA) y 4-dimetilaminoporfirina (DMAP) como catalizadores en DCM a temperatura ambiente durante 24 h, bajo atmósfera de Ar (Ver **Figura 40**).²¹⁷

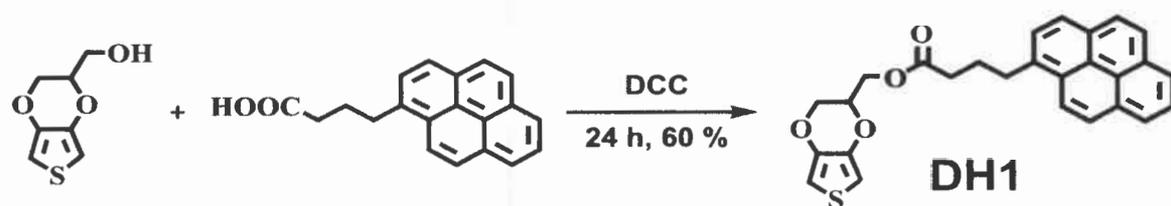


Figura 40. Síntesis de **DH1**.

Una forma de esterificar un ácido carboxílico es tratarlo con alcohol en presencia de un agente deshidratante.^{218,219} Uno de ellos es la diciclohexilcarboimida (DCC), la cual es convertida a diclohexilurea (DHU). El mecanismo tiene mucho en común con el de la catálisis nucleofílica,²²⁰ donde el ácido es convertido en un compuesto con un mejor grupo de salida; sin embargo, la conversión no es por un mecanismo tetrahédrico (como lo es en la catálisis nucleofílica), ya que el enlace C-O permanece intacto durante este paso. El mecanismo de reacción se muestra en la **Figura 41**.²¹⁸

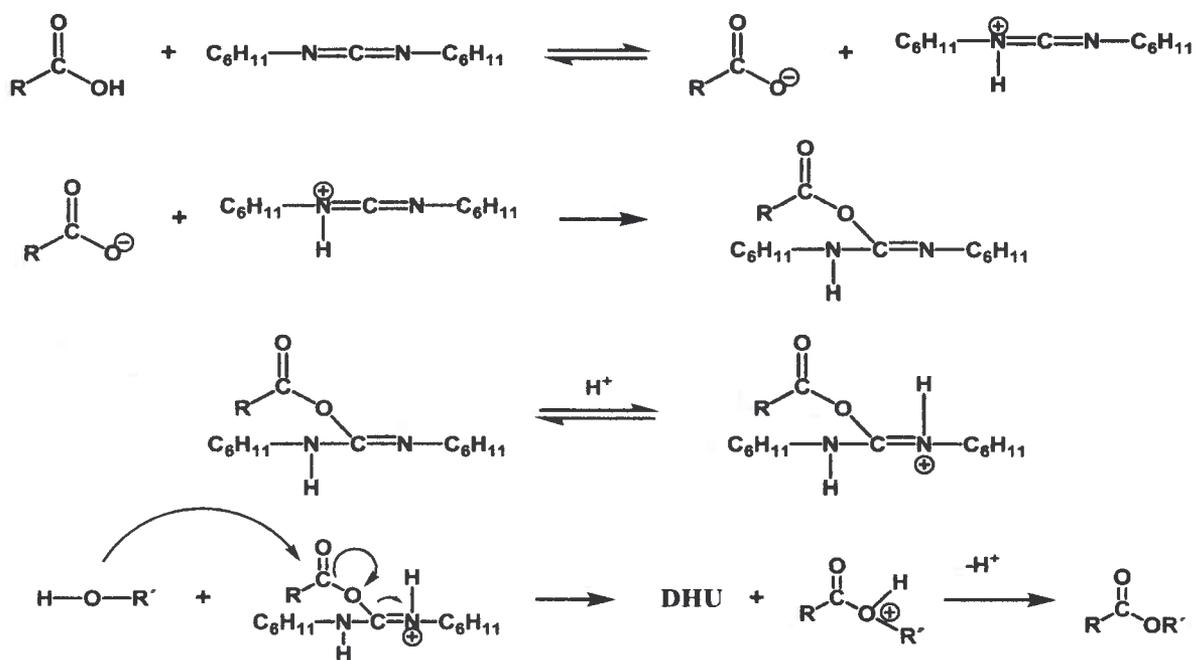


Figura 41. Mecanismo de reacción de esterificación con DCC.

La reacción fue seguida por TLC y una vez finalizada las 24 h de reacción se observó en las placas la aparición de un nuevo producto asignado a **DH1** con un $R_f = 0,48$ (ver Figura 42).

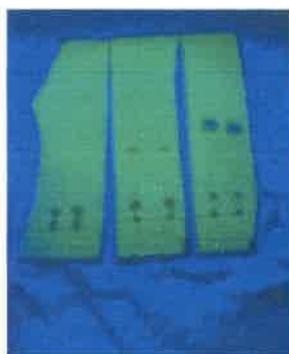


Figura 42. TLC a 0 min, 30 min y 24 h.

Luego de una extracción DCM/H₂O, el producto fue purificado por cromatografía en columna “flash” (sílica gel, diclorometano) con un rendimiento de 60 % y caracterizado por técnicas espectroscópicas (espectroscopia de masa y RMN).

El espectro de ¹H-RMN de este nuevo derivado electropolimerizable presenta las características comunes tanto del pireno como del anillo EDOT. Como consecuencia de la simetría del anillo EDOT, los protones aromáticos del anillo de tiofeno aparecen como un intenso singlete centrado alrededor de 6,35 ppm. Los protones del anillo dioxietileno aparecen como un multiplete entre 3,9 y 4,4 ppm. Además de esta característica común en derivados del EDOT, **DH1** presentó las señales particulares del pireno, en donde se observaron los protones aromáticos del pireno entre 7,8 y 8,5 ppm. Con los datos de RMN se puede confirmar que el acoplamiento entre el grupo polimerizable y el grupo luminiscente ocurrió efectivamente. Además, otra evidencia espectroscópica fue el espectro de masa, donde se pudo observar un m/z : 442 (M^+) (442,1239 calculado para C₂₇H₂₂O₄S) utilizando una columna HP1, a 270 °C y aparición del producto a los 22,7 min.

5.1.1.6- Propiedades fotofísicas

Para la caracterización fotofísica se estudiaron los espectros de absorción del hidroximetil EDOT, del ácido 4-(1-pirenil)butírico y de **DH1** en DCM. Al comparar los espectros de los reactivos de partida con el producto final de reacción se puede observar que el espectro de absorción **DH1** corresponde aproximadamente a la superposición de las bandas de absorción correspondientes al hidroximetil EDOT y ácido 4-(1-pirenil)butírico, lo cual indica la ausencia de interacción entre las dos partes de la molécula en el estado fundamental (ver **Figura 43** y **Tabla 1**). Es importante resaltar que en el espectro de **DH1** no se define claramente la banda correspondiente al EDOT, lo cual puede ser explicado por el bajo coeficiente de extinción que posee el EDOT.

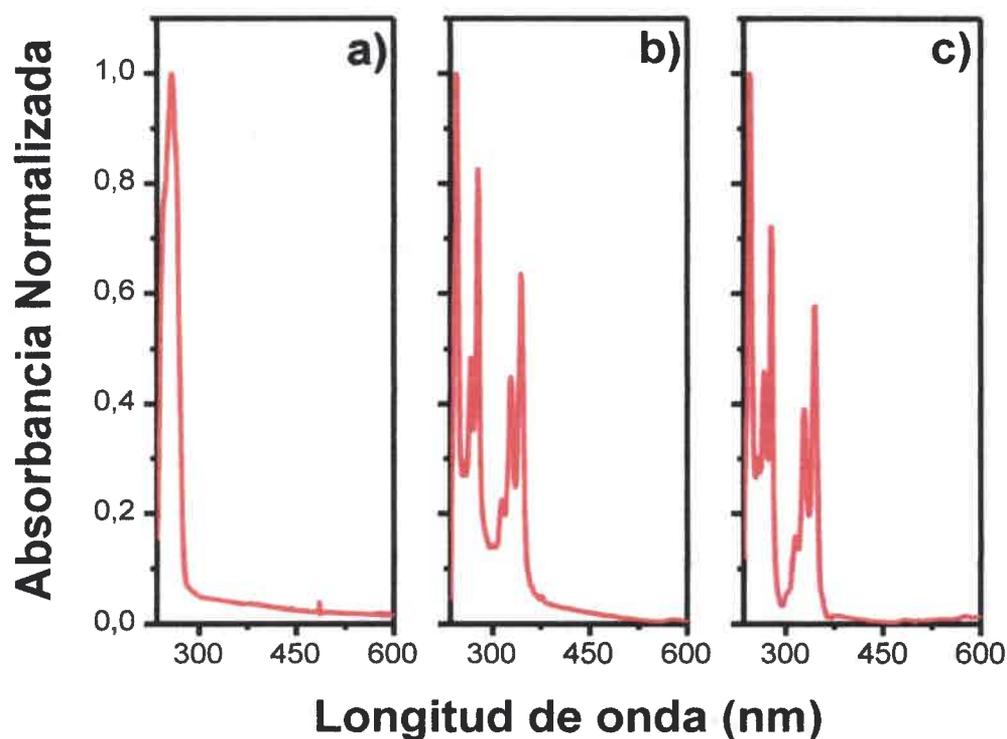


Figura 43. Espectros de absorción en DCM de: a) hidroximetil EDOT, b) ácido 4-(1-pirenil) butírico y c) **DH1**.

Compuesto	Máximos de Absorción (nm)
Hidroximetil EDOT	257
Ácido 1-pirenobutírico	344, 328, 277, 265, 255 y 244
DH1	345, 328, 277, 266, 256 y 244

Tabla 1. Máximos de absorción UV-visible de los derivados de EDOT en DCM.

Como todo fluoróforo del pireno, **DH1** exhibe un espectro de estructura fina donde los máximos de absorción se encuentran en la región comprendida entre 244 y 345 nm (ver **Tabla 1**). Por otra parte, cuando se estudiaron las propiedades luminiscentes, **DH1** resultó ser una molécula altamente fluorescente presentando una emisión de color azul brillante cuando la misma es irradiada bajo una lámpara UV, tanto en solución como en estado

sólido (ver inserto **Figura 44**). Los espectros de fluorescencia en estado estacionario y utilizando DCM como solvente, presentaron las bandas características del pireno a 372, 393 y 413 nm (ver **Figura 44**).

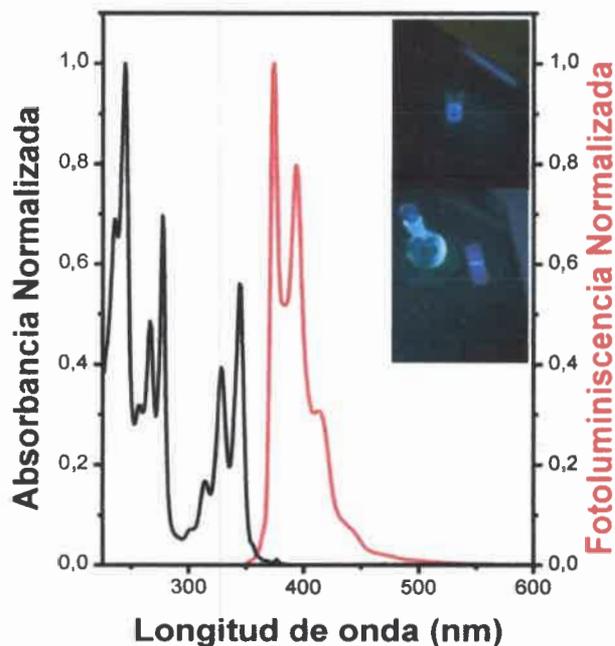


Figura 44. Espectro de absorción DH1 (línea negra) y espectro de emisión DH1 (línea roja, $\lambda_{\text{exc}} = 328$ nm). Ambos espectros tomados en una solución diluida de DCM.

Hasta aquí se logró sintetizar un nuevo monómero que posee un grupo electropolimerizable (EDOT) funcionalizado con un grupo luminiscente (pireno). Como se mencionó anteriormente, el pireno debido a su característica estructural posee una fuerte deslocalización de electrones π y una eficiente propiedad fluorescente, donde la emisión azul del mismo combinada con su alta movilidad de transportadores de carga podría permitir su utilización como material orgánico transportador de huecos y emisor de luz azul en OLEDs luego de la electropolimerización de dicho monómero.

5.1.1.7- Caracterización electroquímica

Para obtener información acerca del comportamiento redox y la estabilidad de los iones radicales electrogenerados de **DH1** se realizó el estudio electroquímico utilizando la técnica de voltametría cíclica, con barrido de potencial lineal. El estudio electroquímico se llevó a cabo en ACN conteniendo hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M como electrolito soporte y utilizando como electrodo de trabajo un disco de Pt, como contraelectrodo un rulo de Pt de gran área y como referencia un alambre de Ag.

Antes del desarrollo de las medidas electroquímicas, el sistema solvente-electrolito, fue sometido a barridos cíclicos de potencial. Este ensayo de blanco se realizó con el fin de descartar la presencia de interferentes electroquímicamente activos, así como también para conocer la ventana electroquímica de trabajo. Para ello, se utilizó la solución desgasada de electrolito soporte y se realizó tanto un barrido anódico como catódico (ver **Figura 45**).

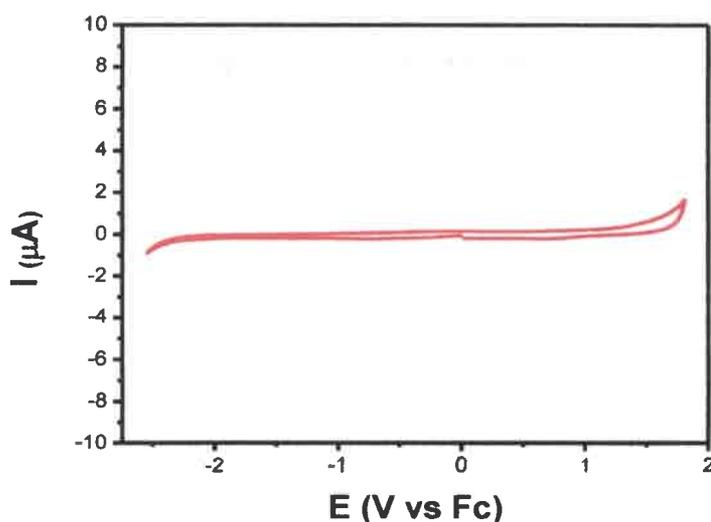


Figura 45. Ensayo de blanco a partir de una solución de electrolito soporte de ACN con TBAHFF 0,1 M.

Luego de conocer la ventana electroquímica, se procedió al estudio redox de **DH1**. La **Figura 46** muestra el primer voltamperograma cíclico de oxidación obtenido sobre Pt a partir de una solución 2,8 mM de **DH1** en ACN con TBAHFF 0,1 M como electrolito soporte.

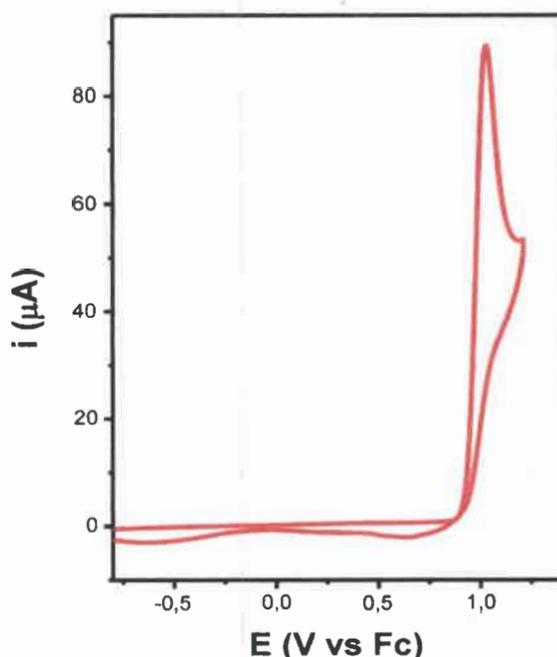


Figura 46. Primer ciclo voltamperograma de una solución **DH1** en ACN con TBAHFF 0,1 M, sobre un electrodo de Pt a 100 mV/s.

El estudio electroquímico permite observar que en el régimen de potenciales positivos el ciclo voltamperograma muestra un típico pico anódico irreversible a 1,05 V correspondiente a la oxidación del monómero que lleva a la formación del catión radical del EDOT.^{93,221,222} Consecuentemente, no se observa el pico complementario de reducción en el barrido inverso y se encuentra una relación de i_{pc}/i_{pa} mucho menor que 1. Dicho comportamiento es típico para un proceso de reacción química irreversible acoplada a la

transferencia de carga heterogénea. Por otra parte, el cruce que presenta el voltamperograma en el barrido catódico en la **Figura 46** es típico del primer ciclo en los voltamperogramas de compuestos que forman polímeros conductores. Por analogía con la teoría de deposición de metales, Downard and Pletcher¹²² llamaron a este rasgo característico como bucle (“loop”) de nucleación y se considera como una prueba del inicio de tal proceso en la película polimérica.⁹⁴ Por lo tanto dicho entrecruzamiento a 0,9 V es provocado por un proceso de nucleación originado por la rápida formación de material oligomérico y/o polimérico sobre la superficie del electrodo, que termina cambiando el área activa del mismo. Al seguir observando el barrido inverso del primer ciclo, luego del proceso de oxidación, se aprecia que el ciclo voltamperograma presenta dos picos de reducción correspondientes a la reducción del material oligomérico y/o polimérico depositado inicialmente y además confirma y evidencia el proceso de nucleación sobre la superficie del electrodo.^{216,223}

En cuanto al comportamiento redox correspondiente al proceso catódico, es decir en el régimen de potenciales negativos, en el ciclo voltamperograma de la **Figura 47** puede observarse que en el barrido catódico entre 0 y -2,4 V, no tiene lugar ningún proceso de reducción dentro de dicha ventana electroquímica, ya que el pireno sufre procesos de reducción a valores de potenciales más catódicos de los que permite la solución de electrolito utilizado.

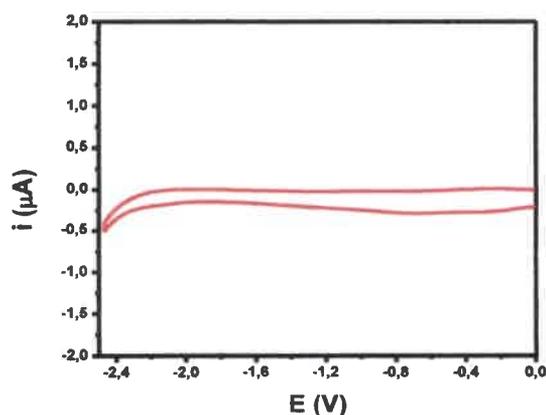


Figura 47. Ciclo voltamperograma del barrido catódico a una solución **DH1** en ACN con TBAHFF 0,1 M, sobre un electrodo de Pt a 100 mV/s.

5.1.1.8- Electrodeposición

Los poliheterociclos conjugados típicamente son preparados vía oxidación química o electroquímica. Sin embargo, la técnica de electropolimerización es de suma importancia para los estudios básicos en lo que respecta a la polimerización del monómero y las propiedades del correspondiente polímero, ya que:

- permite un rápido análisis: los estudios electroquímicos dan información de manera rápida sobre las características y propiedades redox de los materiales utilizados.
- Son requeridas pequeñas cantidades de material: a diferencia de la polimerización química oxidativa, que requiere una sustancial cantidad de monómero para la polimerización, separación-purificación y caracterización del correspondiente polímero, la electroquímica permite llevar a cabo extensos estudios con solo 10-50 mg de material.
- Exactitud y precisión: las electropolimerizaciones pueden ser llevadas a cabo bajo idénticas condiciones permitiendo la comparación entre sistemas diferentes.

La desventaja general de la preparación electroquímica es que los polímeros son producidos en pequeñas cantidades y tienden a ser insolubles, lo que hace que su caracterización con las técnicas analíticas clásicas como espectroscopia RMN y cromatografía de exclusión por tamaño sean dificultosas o imposibles.

Aprovechando las ventajas de la técnica electroquímica para los estudios de sistemas nuevos, se evaluó la capacidad de electropolimerización y formación de películas de este nuevo monómero. Para ello se utilizó una solución de **DH1** en acetonitrilo con TBAHFF 0,1 M como electrolito soporte. El proceso de electrodeposición fue realizado sobre Pt a través de sucesivos barridos de potencial y a una velocidad de ciclado de 100 mV/s (ver **Figura 48**).

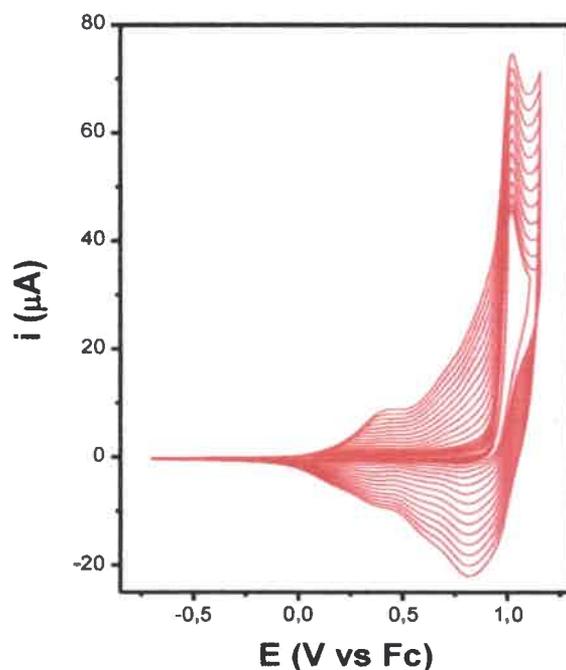


Figura 48. Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición sobre Pt de DH1, en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s.

Como se observa en la **Figura 48**, a medida que se incrementa el número de ciclos aumentan las corrientes de oxidación y reducción, lo cual indica que ocurre el acoplamiento entre los grupos electropolimerizables del EDOT y el crecimiento de una película electroactiva sobre el electrodo de trabajo. El mecanismo general de polimerización electroquímica de los polímeros conjugados fue propuesto por Génies.⁹⁵ El primer paso consiste en la oxidación del monómero para generar el catión radical que reacciona y se acopla con otro catión radical para generar un dímero, el cual se oxida más fácilmente que el monómero (al estar más conjugado) y vuelve a experimentar el mismo proceso de acoplamiento para así generar cadenas más largas (con más número de unidades repetitivas) (Ver **Figura 49**). Como se discutió con anterioridad, actualmente los estudios han demostrado que el acoplamiento es preferencial a partir de “dimerizaciones”, es decir,

primero el dímero, luego tetrámero, luego octámero y así sucesivamente (ver Fundamentos Teóricos).⁹⁴

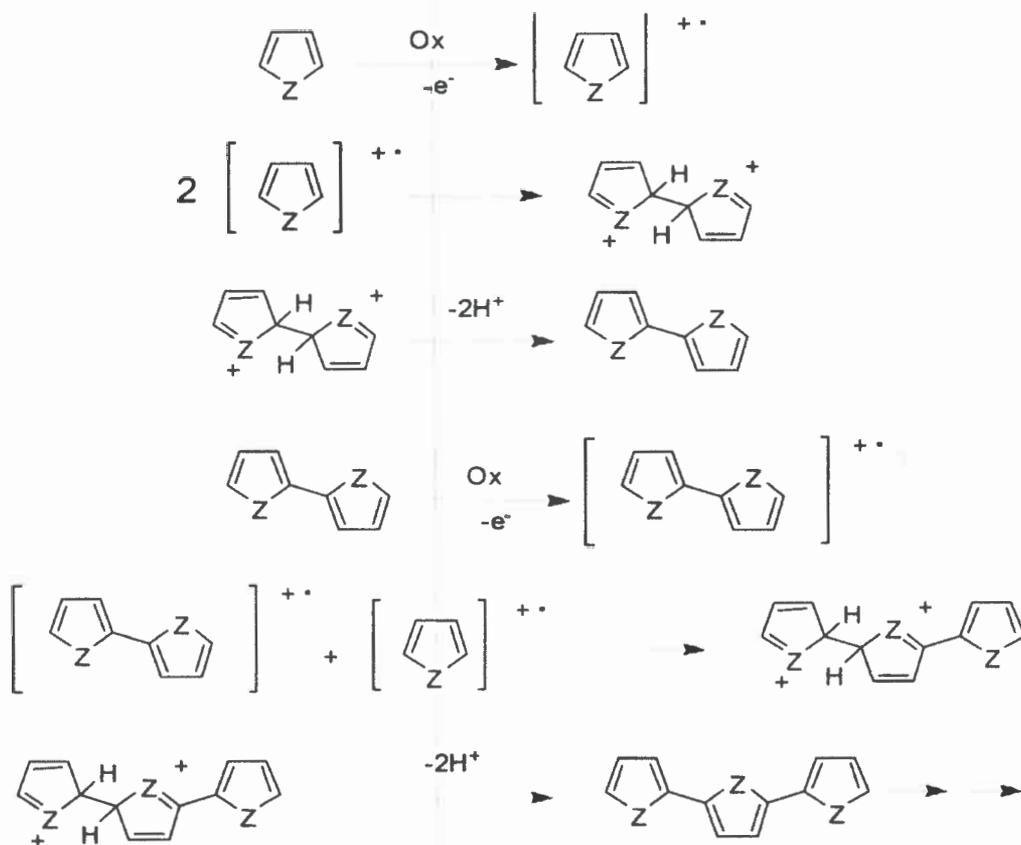


Figura 49. Mecanismo de polimerización de polímeros conjugados.

El crecimiento de la correspondiente película polimérica^a electroactiva se evidencia además por la aparición de una nueva onda redox a potenciales menores que la de oxidación del monómero (alrededor de 0,45 V), ya que el polímero al estar más conjugado

^a Teniendo en cuenta que las películas electrodepositadas no resultaron solubles en solventes orgánicos, no se pudo determinar si eran polímeros u oligómeros. Por dicha razón, nos referiremos al producto como “polímeros” aunque existe la posibilidad de que sean oligómeros.

se oxida más fácilmente; esta nueva onda, correspondiente al polímero, se incrementa gradualmente en los subsecuentes ciclos.

Una vez finalizado el proceso de crecimiento del polímero sobre el electrodo de Pt, se removió el electrodo de trabajo de la celda electroquímica y se enjuagó con ACN para eliminar los restos de monómeros. A simple vista, se observó que la película presentaba una fuerte adherencia al electrodo de trabajo. Posteriormente se transfirió el electrodo modificado a una solución de electrolito soporte libre de monómero para estudiar la respuesta y el comportamiento redox de la película polimérica electrodepositada. El voltamperograma de la **Figura 50**, confirma que el proceso de oxidación de la molécula **DH1** lleva a la formación de una película electroactiva adsorbida irreversiblemente sobre la superficie del electrodo de trabajo, la cual presenta una gran estabilidad cuando es sometida a numerosos ciclados de potencial.

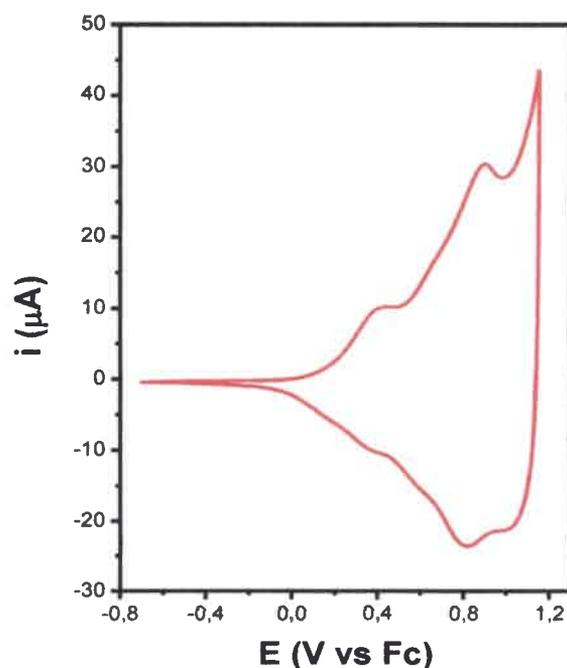


Figura 50. Ciclovoltamperograma de la película electrodepositada de **DH1** sobre Pt, en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s.

Además, como se puede apreciar en la **Figura 50**, la respuesta voltamperométrica de las películas electrodepositadas a partir de **DH1** muestra diferentes estados de oxidación reversibles que pueden ser asignados a la forma dopada (oxidada) y a su forma dedopada (neutro). Es importante destacar que las cargas incorporadas en este proceso se encuentran deslocalizadas a lo largo de la cadena polimérica, formando especies llamadas polarones (cargadas con espín) y bipolarones (doblemente cargadas sin espín).²²⁴

El comportamiento redox de la película de **DH1** es típico del observado en otras películas obtenidas a partir de EDOT sustituidos,^{93,216,223} donde se observa un marcado incremento en la corriente a 0,2 V que indica el comienzo de la oxidación de la película, con dos picos alrededor de 0,4 y 0,85 V.

Una vez estudiado el sistema **DH1** sobre el electrodo de Pt, se procedió a realizar la electrodeposición sobre ITO, ya que este es un electrodo conductor transparente, el cual además de permitir realizar estudios espectroelectroquímicos con el fin de caracterizar las propiedades optoelectrónicas, también permite estudiar la morfología de las películas electrodepositadas. La electrodeposición sobre ITO se realizó ciclando sucesivamente el potencial entre -0,3 V a 1,35 V, a 500 mV/s (Ver **Figura 51**).

Teniendo en cuenta que la síntesis y deposición de la película polimérica se lleva a cabo en un espacio confinado donde existe una enorme caída de potencial,⁷⁷ es probable que permanezcan centros oxidados y/o restos de sal, lo cual podría inhibir fuertemente el estado excitado del pireno afectando en gran medida las propiedades luminiscentes de la película. Por dicha razón se decidió mantener el potencial de -0,3 V, pero se aumentó la velocidad de barrido (en comparación con Pt) con el propósito de depositar películas más finas en cada ciclo, favoreciendo a la formación de películas con superficie homogénea y evitando el atrapado de cargas.

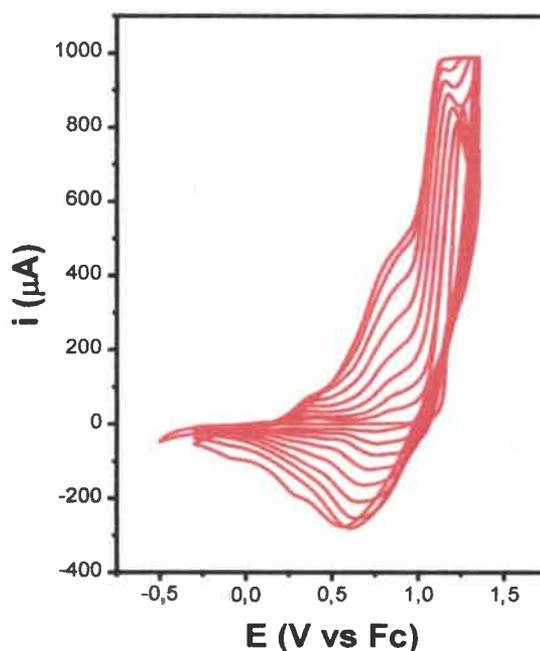


Figura 51. Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición sobre ITO de **DH1**, en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s.

El voltamperograma de la **Figura 51** confirma que el proceso de electropolimerización de **DH1** sobre ITO presenta un perfil similar al que se observó con anterioridad para el electrodo de Pt. Dicho resultado no es trivial, ya que el material del electrodo de trabajo es un aspecto crítico en los fenómenos de electrodeposición.¹⁴¹ Las propiedades fisicoquímicas de su superficie determina la naturaleza y la fuerza de interacción entre el polímero y el electrodo; todo esto puede afectar al proceso de polimerización y a las propiedades del polímero resultante.

5.1.1.9- Electroquímica

Durante el desarrollo de la electrodeposición de **DH1** sobre ITO se pudo percibir un fuerte efecto electrocromático. Es decir, se observó a simple vista un fuerte cambio de color en la película polimérica electrodepositada cuando el potencial aplicado era barrido entre la forma oxidada y reducida del polímero, lo que permite sugerir que este material puede ser utilizado en aplicaciones electrocromáticas. Frente a esta situación se procedió a tomar los espectros de absorción de la película **DH1** depositada sobre ITO en función del potencial aplicado, entre 0 y 1,7 V (Ver **Figura 52**).

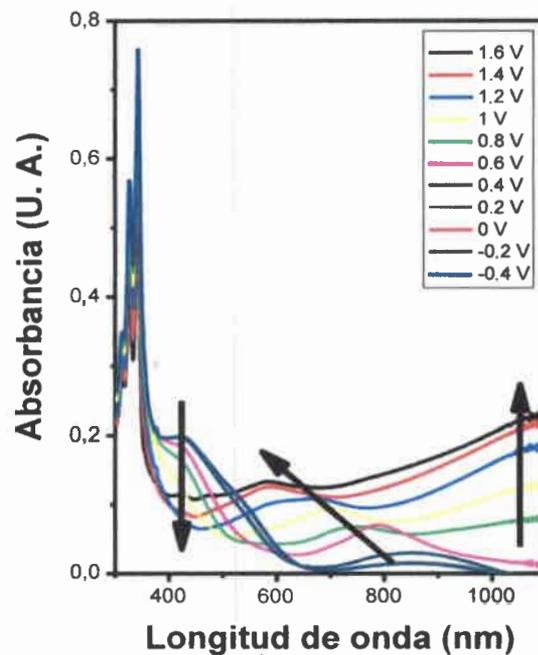


Figura 52. Espectros de absorción del electrodeposito de **DH1** sobre ITO a diferentes potenciales aplicados, en ACN con TBAHFF 0,1 M.

En el estado neutro (-0,4 V), la película presenta una banda de absorción de luz en 430 nm debida a una transición π - π^* y se observan las bandas características del pireno alrededor de 330 nm. A medida que el potencial se incrementa a valores más anódicos, la intensidad de la misma disminuye, en favor del crecimiento de una nueva banda alrededor de 800 nm, la cual presenta un corrimiento hipsocrómico a medida que se aumenta el potencial. A potenciales aún más elevados (1,2 V) se observa que la banda de 430 nm desaparece y surge una nueva transición centrada en 1000 nm. Esta última es asociada típicamente con la formación de polarones a lo largo de la cadena polimérica.²²⁵ Por otra parte, las bandas correspondientes al pireno no se alteran en dicho proceso de oxidación, lo cual es otro indicio que no hay interacción entre las dos mitades (EDOT-pireno), y que en el rango de potenciales barridos (-0,4 a 1,6 V) los grupos luminiscentes laterales al polímero se encuentran en estado neutro, mientras que la cadena conjugada de PEDOT permanece cargada (Pireno⁰⁻ PEDOT⁺). Otro resultado obtenido a partir de este experimento es que el polímero electrodepositado de **DH1** tiene una E_g (Energía de “band gap”) de 1,75 eV, la cual pudo ser determinada por la extrapolación del comienzo de la transición π - π^* del polímero en estado neutro.

5.1.1.10- Propiedades morfológicas y luminiscentes del polímero

Una vez finalizado el estudio electroquímico se procedió a estudiar las propiedades morfológicas y luminiscentes de las películas obtenidas electroquímicamente. La morfología de las películas es un factor clave a la hora de construir un dispositivo optoelectrónico, ya que la presencia de defectos, grietas y/o rugosidad en la superficie de la película produce cortos circuitos o pasos de corriente con diferentes resistencias. Esto influye significativamente en la estabilidad, las propiedades optoelectrónicas y el desempeño de un dispositivo optoelectrónico. La morfología de la superficie de las películas **DH1** fue estudiada y analizada a través de la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy – SEM). (Ver **Figura 53**).

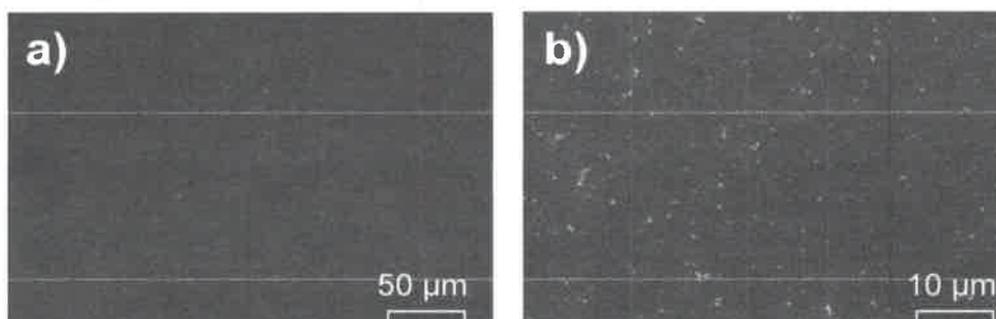


Figura 53. Imágenes SEM de la película de **DH1** electrodepositada: a) 503 x. y b) 2500 x.

La **Figura 53** muestra la imagen SEM de una película obtenida en las condiciones de la **Figura 51**. En dicha imagen se puede observar una superficie completamente homogénea y no rugosa, lisa que no presenta grietas ni agujeros y cubre totalmente la superficie del ITO. Por lo que es posible concluir que dichas condiciones de deposición electroquímica brindan una morfología superficial adecuada para aplicarse en la fabricación de un OLED.

Finalizado el estudio morfológico se procedió a estudiar las propiedades luminiscentes de las películas. Teniendo en cuenta que el pireno es una molécula altamente fluorescente, que su estructura molecular no es modificada durante el proceso de síntesis del monómero ni en el proceso de electrodeposición de la película y que además el pireno se encuentra como grupo lateral de la cadena polimérica de PEDOT unido a través de un puente no conjugado que evita la interacción electrónica, es de esperar que la películas electrodepositadas sobre ITO presenten propiedades de emisión de luz. No obstante, cuando se tomaron los espectros de fluorescencia, se pudo observar que dichas películas, bajo las condiciones descritas anteriormente, no exhibieron propiedades de emisión de luz. Frente a esta situación se decidió proceder con la síntesis química del polímero de **DH1**, para poder concluir si la falta de fluorescencia se debe a la estructura del polímero o nuevamente es debida a la naturaleza de la deposición electroquímica.

5.1.1.11- Polimerización química

La particular reactividad del EDOT con oxidantes químicos fue encontrada en el año 1988.¹⁴⁷ En términos generales, el EDOT no es demasiado estable en condiciones de oxidación y podría ser completamente descompuesto por oxidantes muy fuertes: por ejemplo mezclas de EDOT con con HNO_3 (c) exhiben rápidamente un color azul oscuro que luego de un corto tiempo desaparece debido a la formación de productos de nitración.¹⁴⁷

Para realizar la síntesis química del polímero de **DH1** se llevó a cabo una clásica polimerización oxidativa en fase homogénea en presencia de Fe^{+3} como agente oxidante (Ver **Figura 54**). Para ello **DH1** se disolvió en CHCl_3 , y a esta solución se le agregó gota a gota solución equimolar de FeCl_3 , ya que el agregado de exceso de oxidante lleva a la formación de polímeros insolubles.¹⁵³ La explicación de dicho fenómeno se basa en que a medida que aumenta la relación oxidante/monómero, decrece rápidamente la solubilidad, debido a que aumenta en gran medida el peso molecular de los polímeros y/o a la cantidad de entrecruzamientos.¹⁵³ La mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Luego la solución se precipitó en CH_3OH . El polímero se separó por filtración y se lavó con CH_3OH . El precipitado obtenido se redisolvió y se dedopó con H_4NOH . Finalmente, se filtró y se secó al vacío obteniéndose un polvo color rojizo. El rendimiento de la síntesis fue de 80 %. Resulta conveniente resaltar que a pesar de llamar “polímero” al producto obtenido por la oxidación química de **DH1**, este probablemente sean oligómeros.

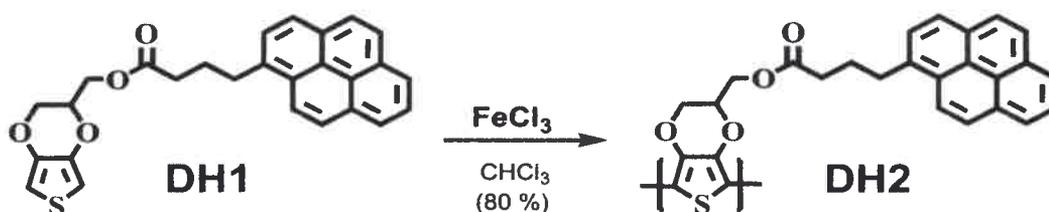


Figura 54. Síntesis de **DH2**.

El espectro ^1H RMN del polímero químico de **DH1**, al cual vamos a llamar **DH2**, presenta un espectro similar al monómero **DH1**, salvo que exhibe un ensanchamiento de los picos, como así también un cambio en la relación de las integrales de los protones correspondientes al tiofeno con respecto a los protones correspondientes al pireno.

Una vez sintetizado, purificado y caracterizado el polímero **DH2** se procedió al estudio de las propiedades ópticas del mismo, para poder compararlas con las del monómero de partida. En la **Figura 55** se presenta el espectro de absorción del polímero obtenido químicamente de **DH1** en DCM.

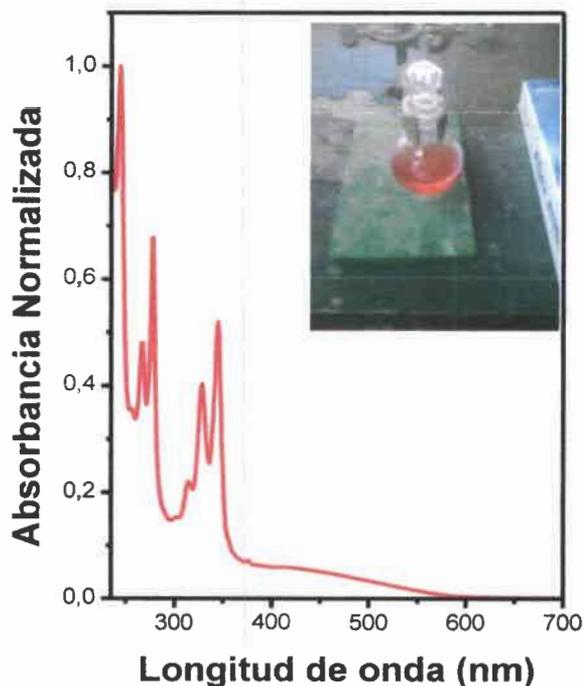


Figura 55. Espectro de absorción de **DH2** en DCM.

La **Figura 55** muestra que el espectro de absorción de **DH2** es muy similar al de **DH1** (ver **Figura 44**), con excepción que **DH2** presenta una banda alrededor de 450 nm ausente en **DH1**. Dicha banda podría ser asociada a la absorción de luz por parte del

polímero. (Ver en **Figura 52** el espectro a -0,4 V correspondiente al polímero en estado neutro). Por otra parte, estudios electroquímicos (**Figura 56**) y espectroelectroquímicos (**Figura 57**) de **DH2** depositado por “drop-coating” sobre ITO mostraron que sus propiedades redox y optoelectrónicas no difieren de las películas obtenidas por electrodeposición.

La respuesta redox que presenta el polímero **DH2** depositado sobre ITO es muy similar al perfil de las películas electrodepositadas a partir de **DH1**, siendo también las primeras muy estables a los sucesivos ciclados de potencial, a tal punto que luego de 10 ciclos no se observa la disminución de la corriente ni cambios en las ondas redox.

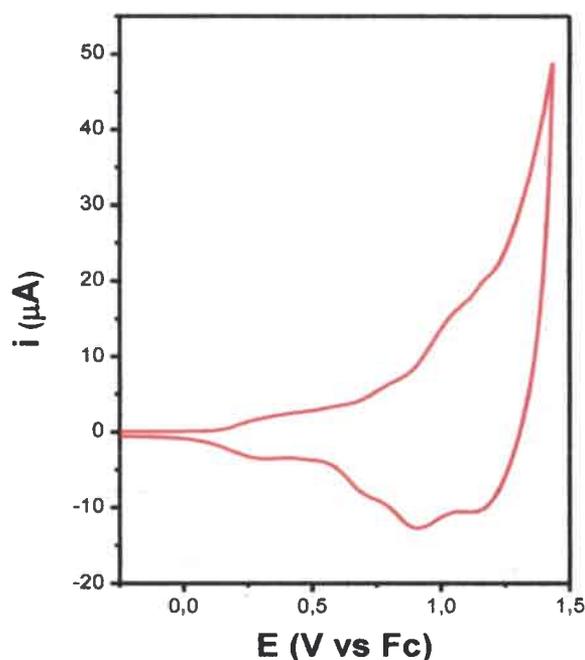


Figura 56. Ciclovoltamperograma del polímero **DH2** depositado por “drop-coating” sobre ITO, en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s.

De la comparación entre la **Figura 52** y la **Figura 57** (estudios electroquímicos) se puede comprobar que ambas películas poseen las mismas bandas de absorción de luz cuando se encuentran en distintos estados de oxidación, lo cual indicaría que su estructura molecular es similar en ambos polímeros (electrodepositado y obtenido químicamente).

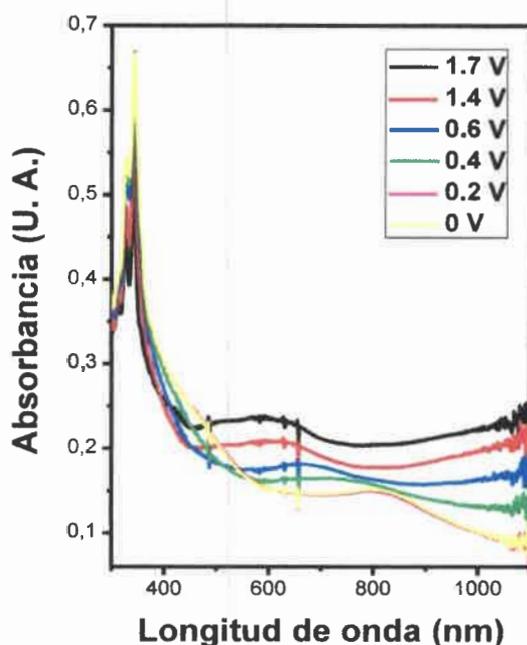


Figura 57. Espectros de absorción a diferentes potenciales aplicados de **DH2** depositado por “drop-coating” sobre ITO, en ACN con TBAHFF 0,1 M.

Dado que las estructuras moleculares de los polímeros sintetizados química y electroquímicamente son similares, se procedió a analizar las propiedades luminiscentes, donde a partir del espectro de fluorescencia de **DH2** mostrado en la **Figura 58**, la primera conclusión importante que se puede resaltar es que el polímero químico (**DH2**) presenta propiedades fluorescentes, es decir la estructura molecular del polímero no afecta a la capacidad de emisión del luz del material.

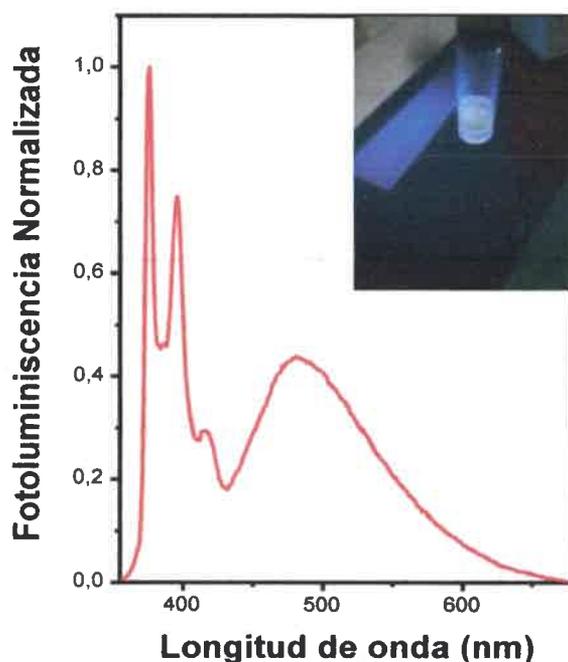


Figura 58. Espectro de fluorescencia de **DH2** en DCM. $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm.

El espectro de emisión (**Figura 58**) exhibe los picos característicos del pireno, igual que **DH1**, sin embargo cuando se comparan los espectros de fluorescencia del monómero y del polímero sintetizado químicamente, se puede detectar una nueva banda en el espectro de **DH2** alrededor de 490 nm, la cual puede ser asignada a la formación de excímeros del pireno intramolecularmente. Este proceso requiere el encuentro de un pireno electrónicamente excitado con un segundo pireno en su estado electrónico fundamental. De acuerdo a esta definición los dos pirenos deben estar suficientemente lejos cuando la luz es absorbida, tal que la excitación esté localizada en solo uno de ellos. Este pireno, a menudo referido como “localmente excitado” da lugar a la emisión del monómero. Mientras que la emisión del excímero se da por el encuentro intramolecular entre el pireno en estado fundamental con el pireno localmente excitado (ver **Figura 59**).^{226,227}

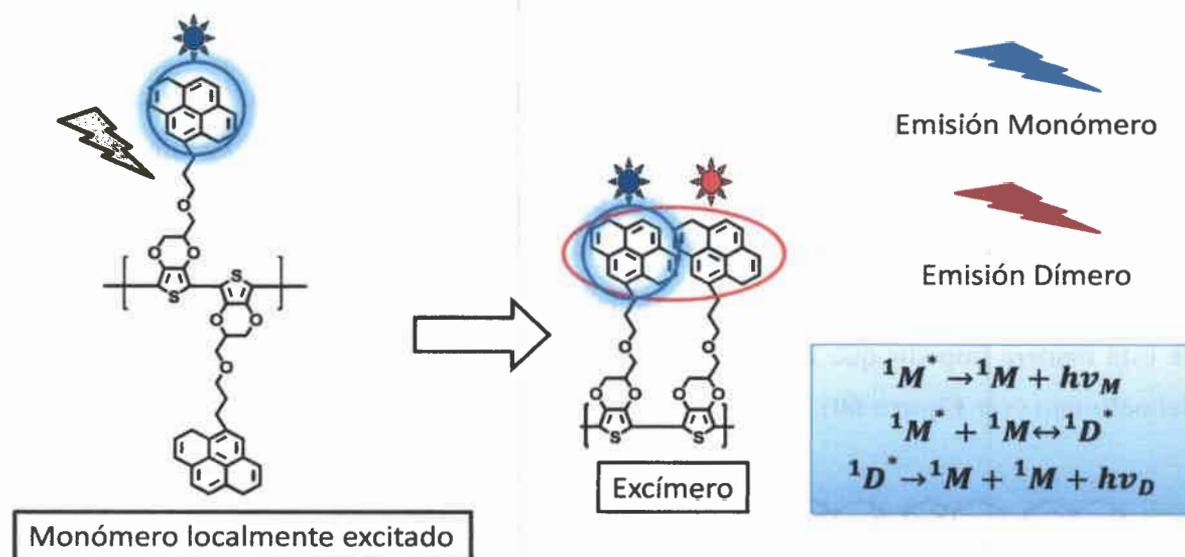


Figura 59. Formación intramolecular de excímeros de pireno. M = monómero localmente excitado. D = Excímero.

Los resultados analizados y discutidos con anterioridad sugieren que el polímero **DH2** es fluorescente, por lo que podemos pensar que la ausencia de fluorescencia en las películas electrodepositadas es un fenómeno intrínseco del estado sólido o un efecto introducido por el proceso de electropolimerización. Con el propósito de revertir la ausencia de emisión de luz de las películas depositadas electroquímicamente, se modificó el procedimiento de electrodeposición. En las nuevas condiciones electroquímicas, se decidió agregar un tiempo de espera de 60 segundos en -0,5 V entre cada ciclo del proceso de polimerización, a fin de reducir los centros oxidados y restos de electrolito soporte presentes en las películas.

Nuevamente, teniendo en cuenta que el monómero **DH1** es una molécula altamente fluorescente y además, que el polímero químico de **DH2** también es luminiscente, se esperaba que al cambiar las condiciones de electrodeposición dichas películas poliméricas exhibieran propiedades de emisión de luz. Sin embargo, cuando se finalizó el proceso electroquímico y se tomaron los espectros de fluorescencias de los polímeros electrodepositados bajo estas nuevas condiciones sobre ITO, se observó que dichas películas no presentaban la capacidad de emisión fluorescente.

Posiblemente la fuerte interacción en el estado sólido y la formación de excímeros, es otra de las causas por la que la fluorescencia de las películas se ve afectada. Por consiguiente se procedió a realizar la síntesis electroquímica de un copolímero formado por **DH1** e hidroximetil-EDOT (**EDOT-OH**). El diseño de este copolímero tiene como objetivo aumentar el número de unidades no sustituidas entre dos pirenos adyacentes, consiguiendo de esta manera impedir que la formación de excímeros afecte a la capacidad fluorescente del polímero (ver **Figura 60**).

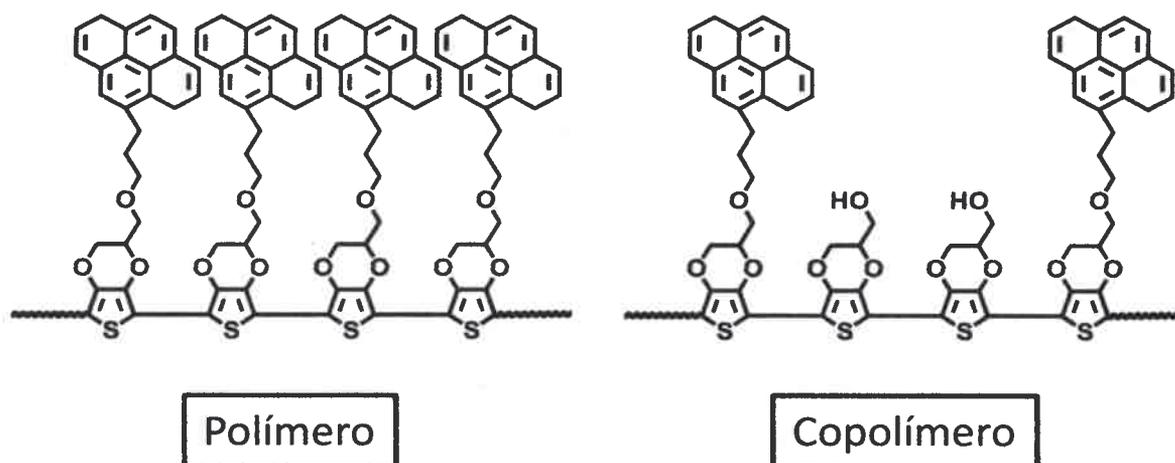


Figura 60. Comparación entre la estructura del polímero y el copolímero.

5.1.1.12- Electrodeposición del copolímero

Los copolímeros basados en EDOT pueden ser preparados usando ambas rutas de polimerización, química y electroquímica. Antes de la preparación del copolímero **DH1/EDOT-OH**, se estudió el crecimiento y la espectroelectroquímica del hidroximetil-EDOT (**Figura 61a y b**). Para ello se realizaron sucesivos ciclovoltamperogramas usando una solución 2,5 mM de **EDOT-OH** en ACN con TBAHFF 0,1 M, ciclando entre 0 y 1,25 V a 0,5 V/s y agregando un tiempo de espera de 300 segundos entre cada ciclo. En la **Figura 61a** se percibe que en los sucesivos ciclados hay un incremento gradual en el valor



de la corriente, lo cual indica la formación de una película electroactiva sobre la superficie del electrodo ITO. Además, cabe resaltar que la electropolimerización del **EDOT-OH** presentó un perfil electroquímico similar al EDOT.^{147,157,216} La película electrodepositada de **EDOT-OH** será llamada **PEDOT-OH**.

Por otra parte, la **Figura 61b** muestra la respuesta espectroelectroquímica completa de la película electrodepositada correspondiente al **PEDOT-OH**, la cual también presenta un perfil muy similar a la del PEDOT.^{147,216} La espectroelectroquímica del **PEDOT-OH** (**Figura 61**) en estado neutro (-0,4 V) muestra un “onset” para la absorción π - π^* del polímero **PEDOT-OH** en el límite de baja energía del espectro visible y con un λ_{max} en aproximadamente 610 nm, lo cual es comparable con el PEDOT dedopado que presenta un máximo en aproximadamente 600 nm.^{147,157,216} Como tal, las películas neutras de **PEDOT-OH** tienen un color azul oscuro.

Luego, cuando se incrementa el potencial anódicamente hasta un valor de 1,4 V, la oxidación del **PEDOT-OH** a su forma conductora es acompañada por grandes cambios en su espectro de absorción. Dichos cambios se deben a la disminución y desaparición de la transición π - π^* en favor del incremento en la absorción alrededor de 1100 nm (la cual es provocada por los transportadores de carga del polarón) y una absorción que crece fuertemente en la región infrarroja cercana. De manera tal, que el polímero dopado tiene una fuerte absorción en el infrarrojo cercano con una cola que se extiende a través de la región visible y que provee al **PEDOT-OH** de un relativamente alto grado de transparencia presentando solo un muy suave color celeste.

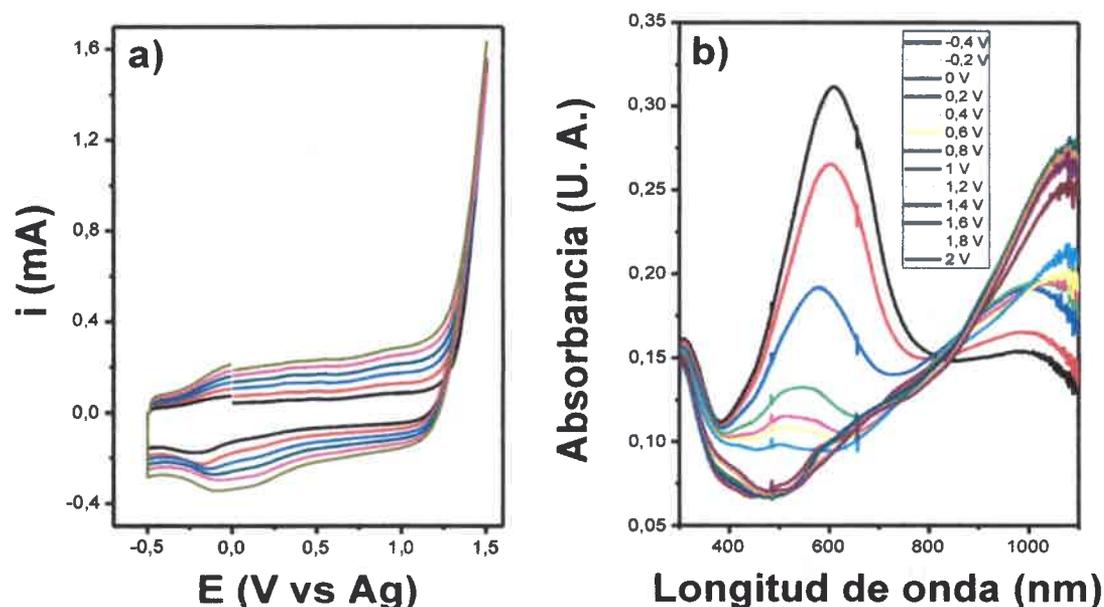


Figura 61. a) Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición sobre ITO de **EDOT-OH**, en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s. b) Espectros de absorción a diferentes potenciales aplicados de la película **PEDOT-OH** electrodepositada, en ACN con TBAHFF 0,1 M.

Una vez conocido el comportamiento electroquímico y espectroelectroquímico del sistema **PEDOT-OH** se procedió a la síntesis electroquímica del copolímero **DH1/EDOT-OH**. Para ello se preparó una solución cuya relación de concentraciones fuese 1:3 (0,5 mM de **DH1** y 1,5 mM de **EDOT-OH**) en ACN con TBAHFF 0,1 M. La electrodeposición sobre ITO se realizó ciclando el potencial aplicado entre -0,5 V y 1,5 V, a una velocidad de ciclado de 500 mV/s y empleando un tiempo de espera de 300 segundos entre cada ciclo. (Ver **Figura 62a**).

La **Figura 62b** presenta la respuesta espectroelectroquímica del copolímero **DH1/EDOT-OH** y como se puede observar, la misma, es una combinación entre la respuesta espectroelectroquímica de la electrodeposición de **DH1** y la observada para **PEDOT-OH**. Donde se observa la presencia de las bandas del pireno en la zona de más

bajas longitudes de onda y a su vez es posible encontrar las bandas a 450 y 600 nm. Estos datos electroquímicos sugieren que la síntesis del copolímero ha sido exitosa.

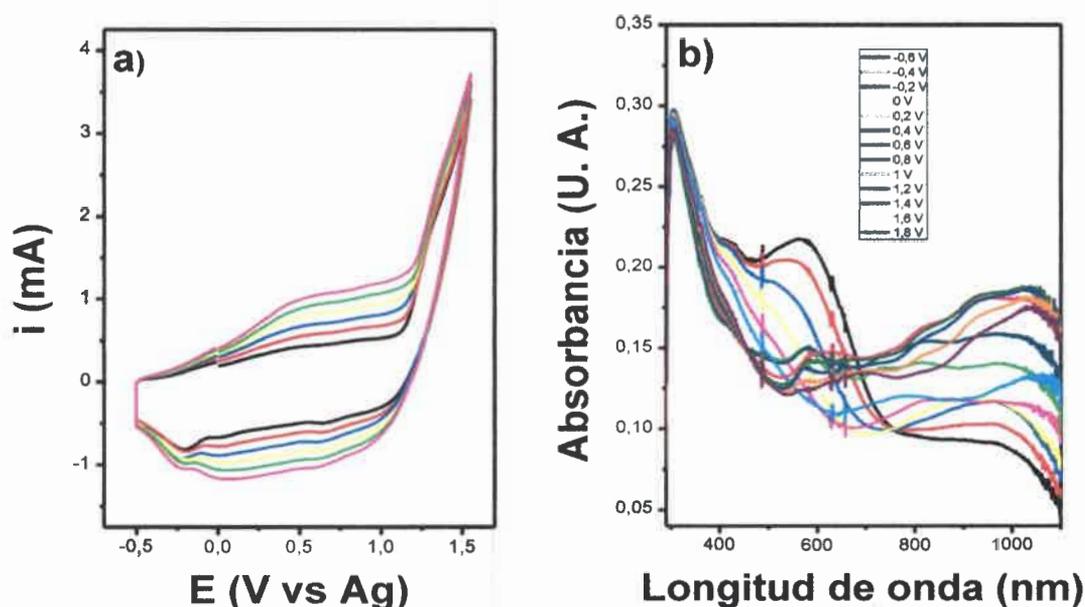


Figura 62. a) Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición sobre ITO de **DH1/EDOT-OH**, en ACN con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s. b) Espectros de absorción a diferentes potenciales aplicados de la película **DH1/EDOT-OH** electrodepositada, en ACN con TBAHFF 0,1 M.

Finalmente, una vez obtenido el copolímero electrodepositado, se procedió a estudiar las propiedades luminiscentes de las películas **DH1/EDOT-OH**, encontrándose que estas siguieron sin poseer la capacidad de emisión de luz.

A pesar de los numerosos intentos por revertir la ausencia de fluorescencia de los polímeros de **DH1** electrodepositados, no se consiguieron encontrar las condiciones adecuadas. Probablemente, esto puede ser explicado por el mayor empaquetamiento y entrecruzamiento en el estado sólido que experimenta el polímero cuando el mismo es formado utilizando la técnica electroquímica de electrodeposición.

5.1.2- EDOT: Fulereo

5.1.2.1- Fulereo

En el presente Capítulo se presentan el diseño, síntesis, caracterización y evaluación de un nuevo sistema optoelectrónico electropolimerizable derivado del heteroanillo 3,4-etilenodioxitiofeno con un grupo fulereo como aceptor de electrones. El fulereo C_{60} es un material con enorme potencial en varias disciplinas diferentes, especialmente en la ciencia de materiales, ya que su estructura rica en electrones y su comportamiento electroquímico generan grandes expectativas del mismo. Sin embargo, su dificultosa procesabilidad ha representado uno de los mayores inconvenientes para su aplicación práctica. El C_{60} , de hecho, es insoluble o solo escasamente soluble en la mayoría de los solventes, así como también se agrega muy fácilmente haciéndolo aún menos soluble.²²⁸ Este serio obstáculo pudo ser, al menos en parte, superado con la ayuda de la funcionalización química del fulereo.²²⁹⁻²³¹ De esta forma, la derivatización del fulereo ha permitido un incremento en el número de compuestos, los cuales reteniendo la mayoría de las propiedades originales del fulereo, han llegado a ser mucho más procesable y maleables.

En cuanto a la superficie del C_{60} , este contiene 20 anillos hexagonales y 12 anillos pentagonales todos fusionados y con todos los dobles enlaces conjugados (ver **Figura 63**). A partir de estudios de Rayos-X se probó la existencia de dos diferentes tipos de enlaces: “enlaces cortos” o uniones [6,6], compartidas por dos hexágonos adyacentes (aproximadamente 1,38 Å) y enlaces largos o uniones [5,6], de la fusión de un pentágono y un hexágono (aproximadamente 1,45 Å). Por otra parte, la exigencia geométrica de la caja esférica es tal que todos los dobles enlaces se desvían de la planaridad, piramidalizando los átomos de C hibridizados sp^2 . Esto genera un exceso de tensión sobre el C_{60} y es lo que le confiere el aumento de la reactividad. De hecho, en la mayoría de las reacciones químicas el cambio de hidridización de sp^2 a sp^3 es la responsable de una liberación de dicha tensión.²³²

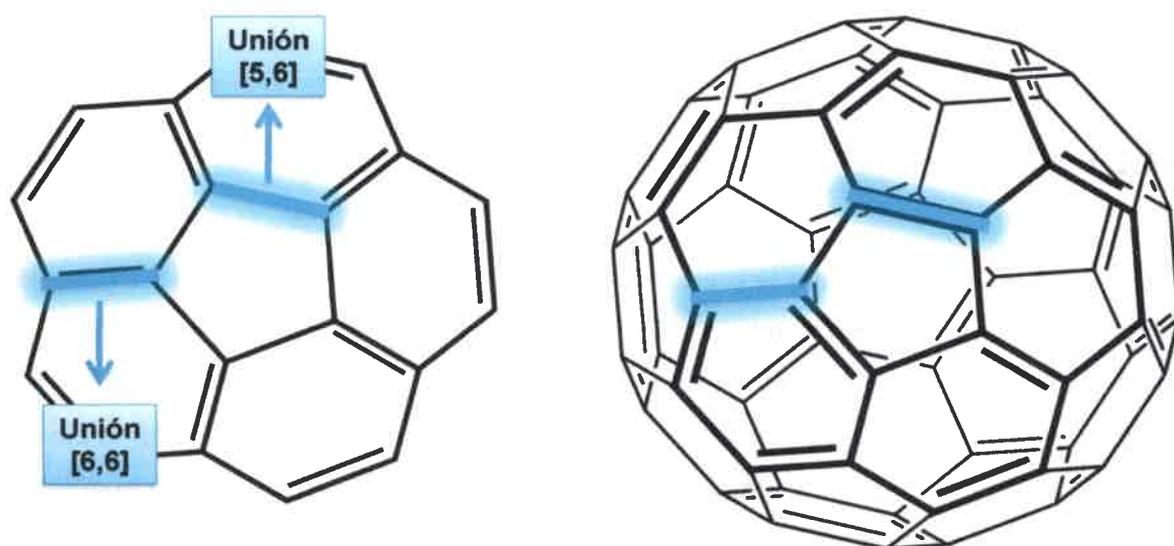


Figura 63. Superficie del fullereno.

La reactividad química del fullereno es típica de una olefina (alquenos) deficiente de electrones. De hecho, reacciona fácilmente con nucleófilos y es un componente 2p reactivo en las cicloadiciones.²³¹ La mayoría de los reactantes atacan las uniones [6,6], las cuales son las posiciones más reactivas porque poseen mayor densidad de electrones; mientras que los enlaces [5,6] han sido reportados solo como reordenamientos después del ataque a la unión [6,6].

El principal objetivo de la química del fullereno es la producción de derivados (también conocidos con el nombre de aductos) bien definidos, estables y caracterizables. Los tipos de reacciones pueden ser de una naturaleza ampliamente diferente, pero los productos de monoación pueden ser clasificados basados en las estructuras obtenidas. En particular, con relación a la forma geométrica construida sobre una unión [6,6], puede haber: una estructura abierta, un anillo de tres miembros (lo cual incluye la inserción de C o N en las uniones [5,6]), un anillo de cuatro miembros, un anillo de cinco miembros y un anillo de seis miembros (ver **Figura 64**).

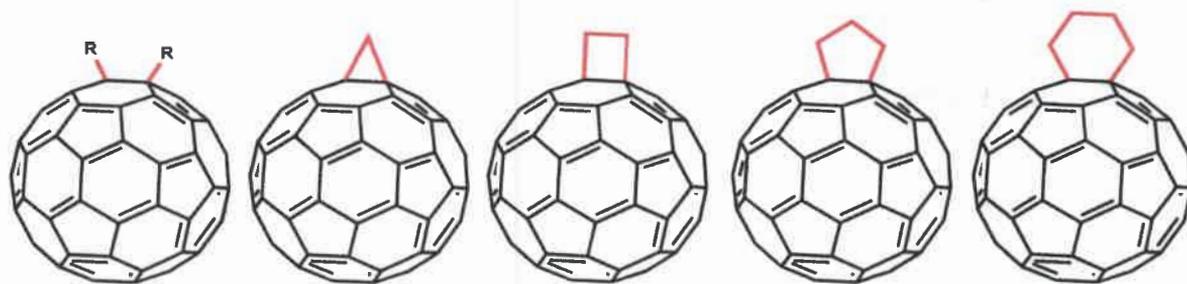


Figura 64. Posibles estructuras sobre una unión [6,6].

A continuación se expondrá el método de síntesis por el cual se diseñó y modificó este centro polimerizable, con el fin de obtener materiales con propiedades optoelectrónicas definidas, y con la capacidad de electrodepositar películas finas. Esto se hace con el objetivo de encontrar estructuras potencialmente aptas para el diseño y desarrollo de dispositivos optoelectrónicos como ser celdas solares híbridas.

La incorporación del fullereno al anillo 3,4-etilenodioxitiofeno confiere a la estructura molecular la tendencia a formar estados de separación de cargas fotoinducidos, y otorga a la película electrogenerada la capacidad aceptora y transportadora de electrones.

Por otra parte, el desempeño de dicha película como transportadora de electrones fue evaluada en la separación de cargas de “quantum dots” (ó puntos cuánticos) de CdSe, depositados sobre dicha película electroactiva, usando la espectroscopia de fotovoltaje superficial.

5.1.2.2- Síntesis de DH9

En primera instancia se llevó a cabo la síntesis del nuevo monómero derivado del EDOT, el cual fue funcionalizado con fulereno. Dicho monómero será posteriormente electropolimerizado para dar lugar al correspondiente polímero con grupos laterales aceptores de electrones (fulereno), que podrían actuar como capa transportadora de electrones.

La ruta sintética de **DH9** se presenta en la **Figura 65**. Así, el comercialmente disponible hidroximetil-EDOT se modificó a temperatura ambiente a través de la incorporación de una cadena alquílica con una funcionalidad complementaria (átomo de Br terminal), que permitirá realizar una unión covalente con las unidades aceptores de fulereno. Para la incorporación de la cadena alquílica se utilizó una reacción de catálisis por transferencia de fase (CTF), método utilizado para inducir o acelerar la reacción entre sustancias que se disuelven o constituyen diferentes fases, a través de la acción de un agente de transferencia.²³³ Es necesario aclarar que un requisito para que una sustancia funcione como un agente de transferencia (catalizador) es que el mismo sea capaz de formar un par iónico soluble en la fase orgánica y ser transferido en un estado altamente activo. Dado que el hidroximetil EDOT es soluble en agua, se decidió utilizar esta estrategia sintética, en vez de la clásica sustitución nucleofílica, debido a que este tipo de reacciones, en comparación con los métodos clásicos, poseen las siguientes ventajas:

- El uso de disolventes sin la necesidad de realizar un tratamiento previo para hacerlos anhidros.
- Aumento de la velocidad de reacción y / o el uso de temperaturas más bajas.
- Altos rendimientos y pureza de los productos por eliminación de reacciones laterales o secundarias.
- Uso de reactivos simples y no costosos tales como hidróxidos y carbonatos alcalinos, en lugar de hidruros, amidas y alcóxidos.
- Simplicidad operacional.

- Bajo consumo de energía y bajo costo de inversión.

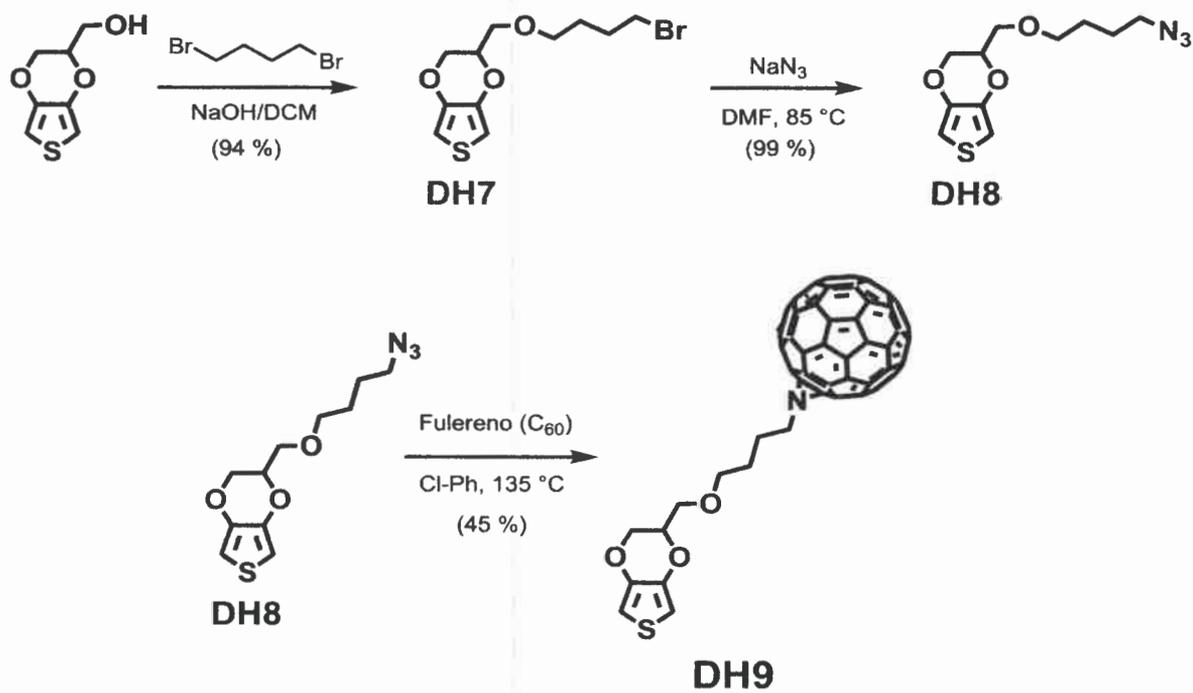
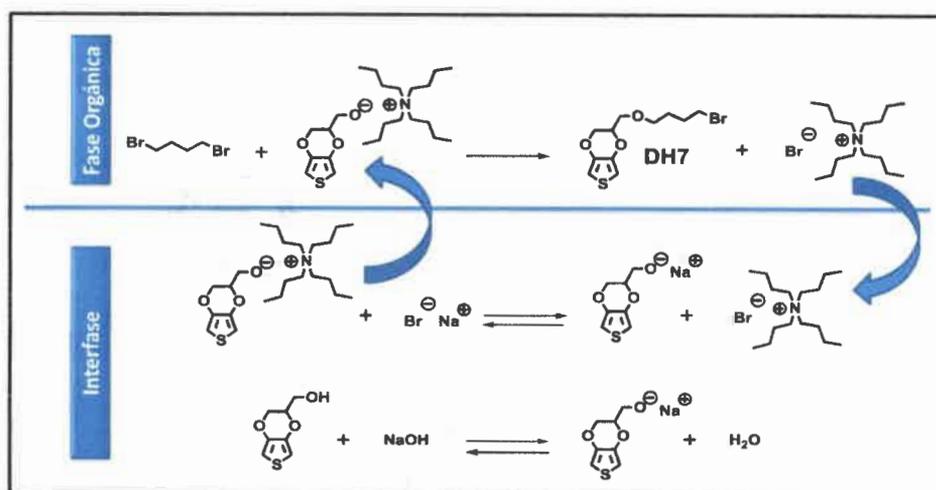


Figura 65. Ruta sintética para la obtención de **DH9**.

El mecanismo de reacción por catálisis de transferencia de fase²³³ para la obtención de **DH7** se detalla en el **Esquema 12**, donde una sal cuaternaria de amonio (bromuro de tetrabutilamonio) experimenta un intercambio iónico con el anión del reactivo de partida (alcóxido del hidroximetil EDOT). Dicho alcóxido es formado a partir de su deprotonación con NaOH . El nuevo par iónico formado ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}^+$ EDOT- O^-) puede atravesar la interfase líquido-líquido debido a su naturaleza lipofílica y difundir desde la interfase a la fase orgánica, siendo este el paso de la “transferencia de fase”. En la fase orgánica, el anión del par iónico ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}^+$ EDOT- O^-), que es más nucleofílico que el alcohol de partida (hidroximetil EDOT), experimenta una reacción de sustitución nucleofílica alifática con el reactivo orgánico que se encuentra en la fase orgánica (dibromobutano), formando el producto deseado **DH7**. Luego, el catalizador retorna a la interfase y el ciclo continúa. Finalmente, es importante destacar que se controlaron las cantidades de ambos reactivos,

agregando un gran exceso del halogenuro a fin de evitar el producto disustituido a partir de una doble sustitución.



Esquema 12. Mecanismo de reacción por catálisis de transferencia de fase.

Una vez finalizada la reacción y luego de la purificación a partir de sucesivas extracciones y por cromatografía “flash”, se obtuvo **DH7** con un rendimiento de 94 %, ratificando la correcta elección de llevar a cabo la reacción a partir de CTF. El compuesto se caracterizó usando las técnicas espectroscópicas y analíticas habituales, destacándose los espectros obtenidos mediante RMN. En los espectros de ^1H -RMN aparecen dos características principales (**Figura 66**). En primer lugar, el espectro de ^1H -RMN de **DH7** muestra las señales características de la presencia del anillo de EDOT, con los protones aromáticos del anillo de tiofeno centrados en 6,33 ppm y los protones del anillo dioxietileno aparecen como un multiplete entre 4,1 y 4,4 ppm, mientras que el metileno presente entre el anillo y el enlace éter aparece como un multiplete entre 3,6 y 3,8 ppm. Estos multipletes se deben a la presencia del centro quiral. La segunda característica destacable en el espectro de ^1H -RMN de **DH7** son las señales propias de las cadenas alifáticas, las cuales aparecen a campos más altos.

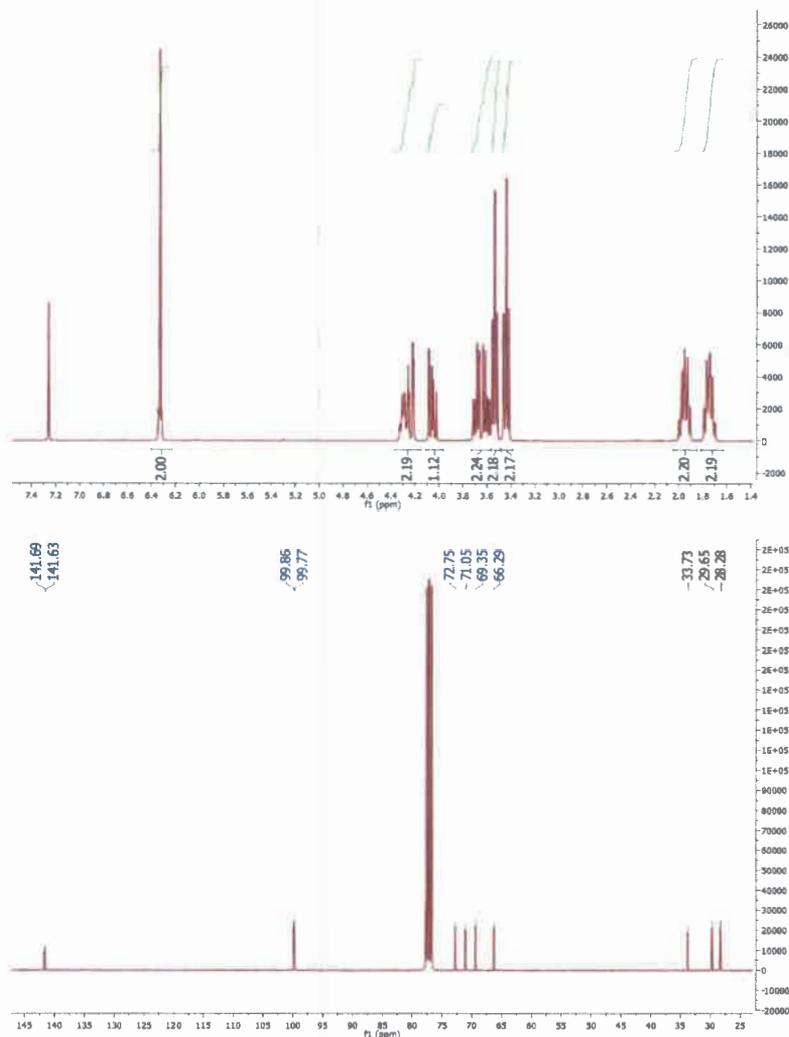


Figura 66. Espectros de resonancia magnética nuclear ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de DH7 registrados en CDCl_3 .

Por su parte, a partir del estudio en conjunto de los espectros de ^{13}C -RMN (**Figura 66**) y el espectro en dos dimensiones de correlación heteronuclear simple cuántica (HSQC-DEPT) (ver **Figura 67**), se puede adjudicar las dos señales a 99 ppm a los carbonos correspondientes del tiofeno continuos al azufre, mientras que los otros dos carbonos del tiofeno son los que se encuentran a 141 ppm (no se ven en HSQC-DEPT porque son cuaternarios). Por otra parte, el metileno continuo al bromo aparece a 33 ppm y el resto de

los carbonos sp^3 de la cadena alifática a menores desplazamientos (28 y 29 ppm). Por último en la región de 65 a 73 ppm se observan las señales de los carbonos continuos a los átomos de oxígeno.

Finalmente, el espectro de infrarrojo de **DH7** (**Figura 70**) muestra las bandas características del EDOT a 1020 y 1184 cm^{-1} correspondientes a las señales de los éteres vinílicos del anillo. Además, la vibración “stretching” asimétrica C-O-C a 1124 cm^{-1} (absorción del dialquiléter) y la ausencia de la banda ancha del oxidrilo del alcohol de partida confirman el producto de eterificación.

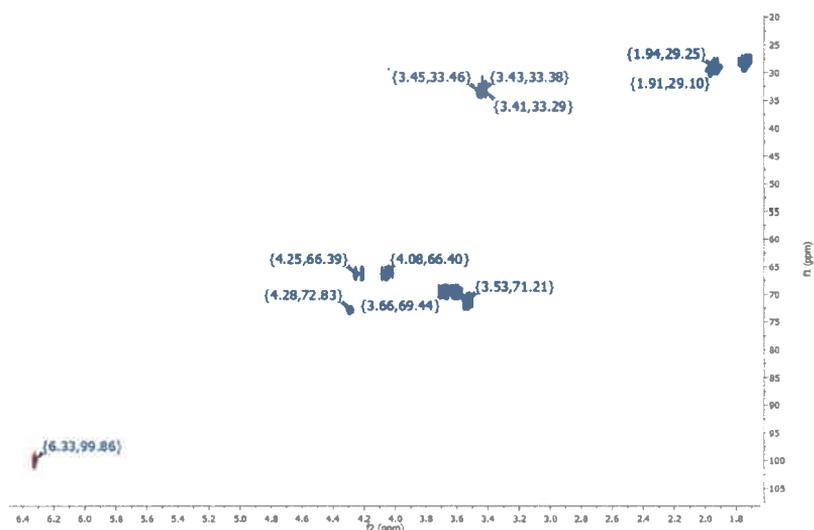


Figura 67. Espectro de resonancia magnética nuclear HSQC-DEPT de **DH7** registrado en CDCl_3 .

Una vez obtenido y caracterizado el halogenuro **DH7**, se procedió a la obtención del EDOT funcionalizado con un grupo azida, de manera de posteriormente unirlo covalentemente al fullereno. Las alquil-azidas son preparadas fácilmente por sustitución nucleofílica de halogenuros del alquilo con azida de sodio y los rendimientos de las cicloadiciones de azidas a C_{60} son generalmente buenas.²³⁰

Si bien existe una gran variedad de métodos para preparar alquil-azidas, la clásica sustitución nucleofílica es la más utilizada. Las azidas de metales alcalinos, principalmente

la azida de sodio (NaN_3), son comúnmente usadas como fuente de azida, que junto con sustratos conteniendo grupos de salida como haluros o sulfonatos, ofrecen una manera simple y accesible de acceder a las aquil-azidas con altos rendimientos a través de reacciones de sustitución nucleofílica (SN_2).²³⁴⁻²³⁶

Las velocidades de reacción de la sustitución nucleofílica por N_3^- en una serie de haluros de *n*-octilo han sido estudiadas en diferentes solventes,^{235,237} encontrándose que las velocidades de reacción más altas fueron obtenidas en solventes polares apróticos, y en todos los solventes estudiados la escala de nucleofilicidad fue $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$.

Teniendo en cuenta todo esto, se llevó a cabo la reacción utilizando como condiciones de síntesis un halogenuro de alquilo (**DH7**) con NaN_3 , en el solvente polar aprótico DMF (el cual también provee homogeneidad) a 85 °C. Es importante destacar que la reacción se llevó a cabo en ausencia de luz, ya que las azidas suelen descomponerse en presencia de luz ($\text{R-N}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{R-N}$), llevando a la pérdida de nitrógeno (N_2) y formando intermediarios de nitrógeno monovalentes sin carga.²³⁶

El producto EDOT- N_3 (**DH8**) fue obtenido de manera cuantitativa luego de ser purificado a partir de sucesivas extracciones DCM/ H_2O . La estructura del compuesto **DH8** quedó confirmada mediante las técnicas habituales de caracterización en síntesis orgánica. El espectro de RMN de protón de **DH8** (**Figura 68**) muestra características muy similares al espectro del bromuro de partida (**DH7**), hecho predecible ya que solo se reemplazó un -Br por el grupo $-\text{N}_3$. Sin embargo, si bien el espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 68**) también presenta una gran similitud, es la señal característica del carbono unido a la azida a 51 ppm lo que permite confirmar la formación del producto. Además, si se observa la **Figura 70**, el espectro IR brinda otra evidencia de gran importancia que indica la formación de la azida: la aparición de su banda a 2096 cm^{-1} .

Finalmente, para la obtención de **DH9** se llevó a cabo la reacción de cicloadición entre el EDOT-azida (**DH8**) y el fullereno, en *o*-diclorobenceno seco y ausencia de luz, manteniendo un reflujo de 2 días y exceso de C_{60} .

La presente reacción de adición de la azida al fullereno pertenece a la categoría de anillo de tres miembros, que es una de las funcionalizaciones de fullerenos más profundamente estudiadas.^{230,238,239} Las azidas orgánicas pueden actuar como dipolos 1,3 y

experimentar cicloadiciones [3+2] a los dobles enlaces [6,6] del C_{60} , para formar el intermediario triazolina [6,6] (ver **Esquema 13**), que en algunos casos pudo ser detectado o incluso aislado.^{239,240} Posteriormente, este intermediario experimenta la expulsión térmica de N_2 y se obtiene la unión azida-fulereno.^{230,238,239}

El mecanismo de reacción propuesto es la cicloadición dipolar 1,3 más la eliminación térmica de N_2 . El ataque inicial de la azida orgánica al C_{60} ocurre, como es usual, a la uniones [6,6] del anillo, y esto conduce a la formación del intermediario triazolina [6,6]. En una etapa subsiguiente, este intermediario triazolina pierde una molécula de N_2 bajo calentamiento y esto lleva a la formación del anillo cerrado [5,6] monoimino-fulereno como producto mayoritario.

Las investigaciones teóricas han propuesto un mecanismo en el cual la división del enlace simple N-N precede la ruptura del enlace N-C. Por ello durante la expulsión del N_2 el efecto estérico de la molécula de N_2 expulsada previene la adición del sustituyente nitreno al enlace [6,6] y fuerza la adición a una unión [5,6] adyacente. Esto explica la distribución de productos. En la mayoría de las adiciones alquil azidas el producto [5,6] es el producto mayoritario y el producto cerrado [6,6] es formado solo en pequeñas cantidades (hasta un 10 %).^{230,238,239}

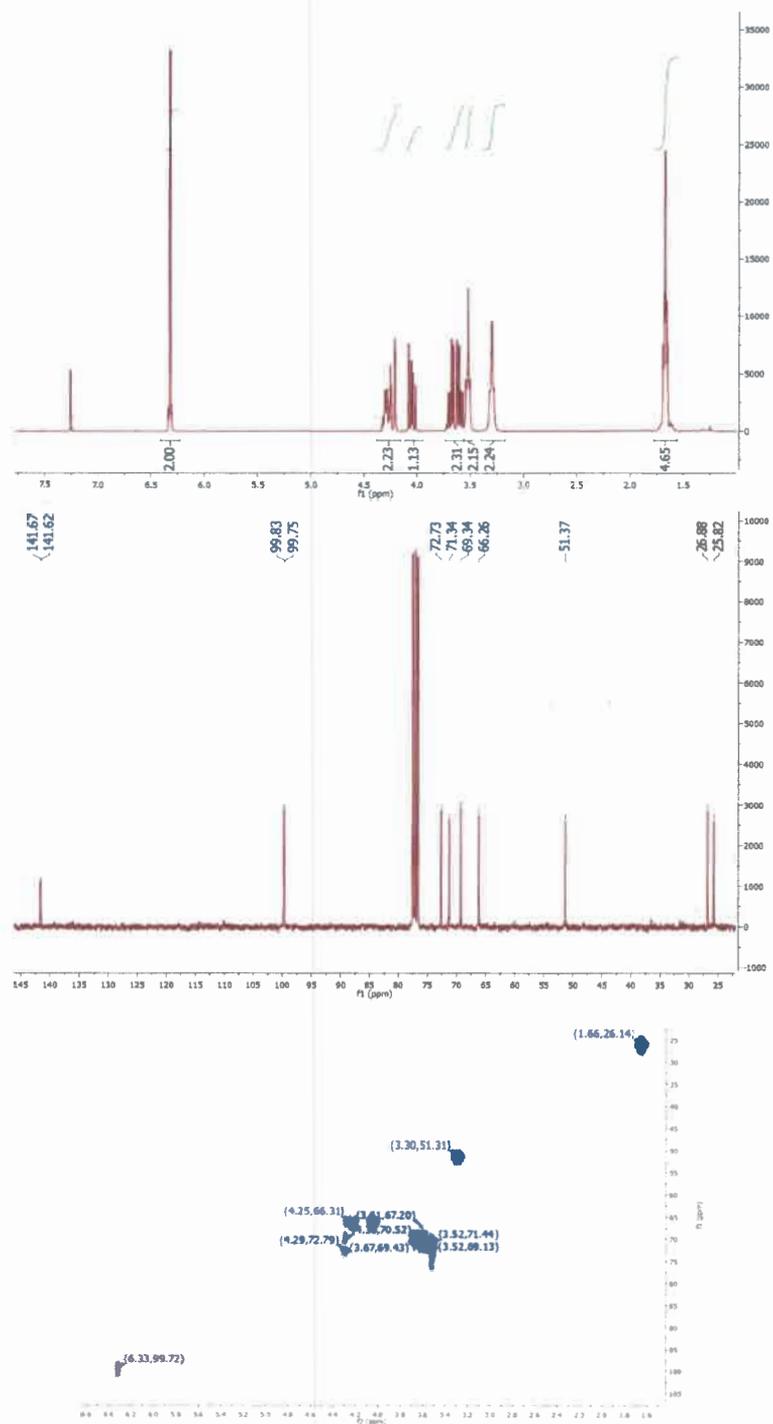
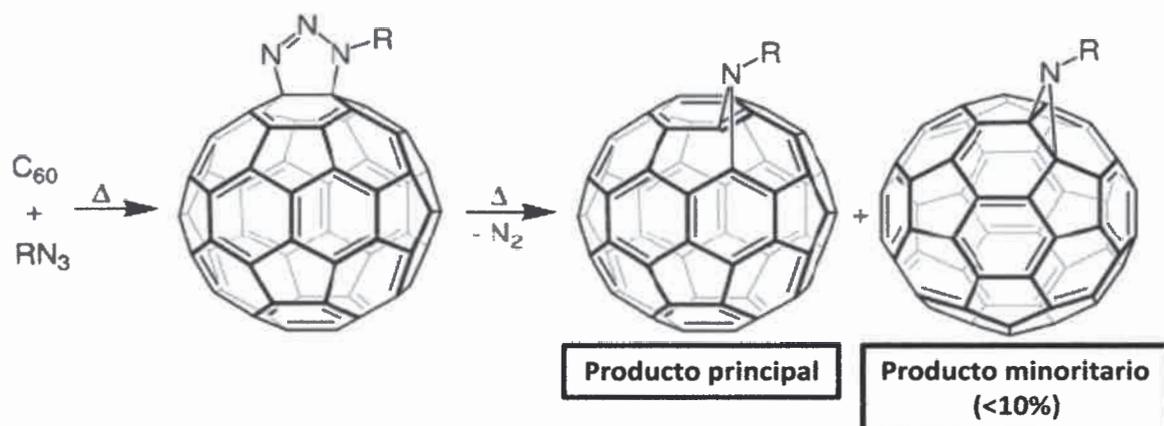


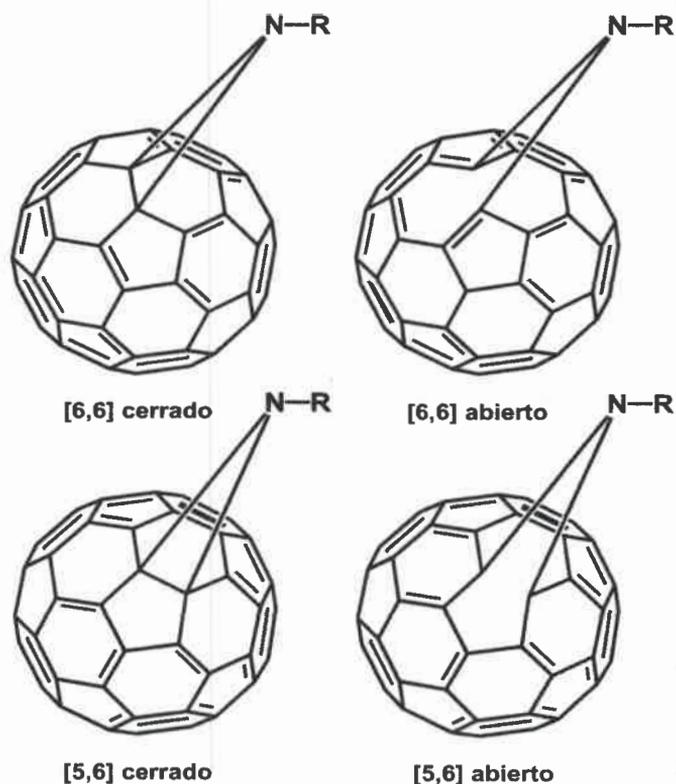
Figura 68. Espectros de resonancia magnética nuclear ¹H-RMN, ¹³C-RMN y HSQC-DEPT de DH7 registrados en CDCl₃.



Esquema 13. Intermediario triazolina [6,6] formado en las cicloadiciones de azidas.

Como conclusión, de los cuatro productos principales que pueden ser obtenidos de la presente cicloadición (ver **Esquema 14**), los isómeros abiertos [6,6] y el cerrado [5,6] no son observados en este tipo de reacción, y como en la mayoría de las adiciones alquilazidas el producto [5,6] abierto es el producto principal.^{230,238}

Teniendo en cuenta lo tratado anteriormente, luego de la purificación por cromatografía (tolueno/hexano) se procedió a la caracterización de **DH9**. La estructura de este nuevo derivado del fullereno fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear y espectroscopía infrarroja.



Esquema 14. Posibles productos que pueden ser obtenidos a partir de la ciclación de una alquil-azida.

Como se comentó con anterioridad, existe la posibilidad que dos isómeros estructurales puedan ser obtenidos en la cicloadición de alquil-azidas con el fulereno, y si bien en este tipo de reacciones el producto mayoritario es el anillo abierto [5,6] suele haber excepciones. Por dicha razón, con el objetivo de determinar cuál de los dos posibles tipos de aductos se obtuvieron, se comenzó el estudio a partir de espectros de resonancia magnética nuclear de carbono ^{13}C -RMN. En la **Figura 69** se observan las señales correspondientes a los carbonos sp^3 de las cadenas alquílicas y los carbonos del anillo de EDOT, todos estos entre 25 y 100 ppm, presentando desplazamientos similares a la azida de partida. Además, en el mismo pueden observarse, en la región entre 130 y 150 ppm, múltiples señales de carbonos sp^2 correspondientes al grupo C₆₀. Todos los carbonos del fulereno se encuentran en la región sp^2 del espectro, lo cual es característico de la

estructura abierta [5,6]. Por otra parte no se detecta ninguna señal de carbonos sp^3 del fulereno, típico de los derivados cerrados [6,6] entre 70-90 ppm. La ausencia de esta señal confirma que el producto principal corresponde a una cicloadición [5,6] y elimina la posibilidad de un aducto abierto [6,6].^{241,242} Cabe aclarar que el ^{13}C -RMN no exhibe las 60 señales aromáticas entre 130 y 150 del C_{60} pero el área total integrada en dicha región aromática suma 60 átomos de carbono.

El espectro de ^1H -RMN de **DH9** (**Figura 69**) es muy similar a la azida de partida con un pequeño corrimiento a campos bajos, es decir desplazamientos químicos más altos, debido a que el C_{60} actúa como un "reactivo de corrimiento" sobre cualquier sustituyente covalentemente unido a él. Dicho corrimiento se justifica por el efecto atractor de electrones del mismo que desapantalla más los núcleos.

El estudio estructural de grupos funcionales mediante espectroscopia infrarroja (ver **Figura 70**) refleja la banda característica de todos los tipos de organo-fulerenos a 525 cm^{-1} .²⁴³ En el espectro se destaca también la clara desaparición de la banda de absorción característica del grupo azida a 2096 cm^{-1} , lo que también soporta el hecho de una cicloadición exitosa.

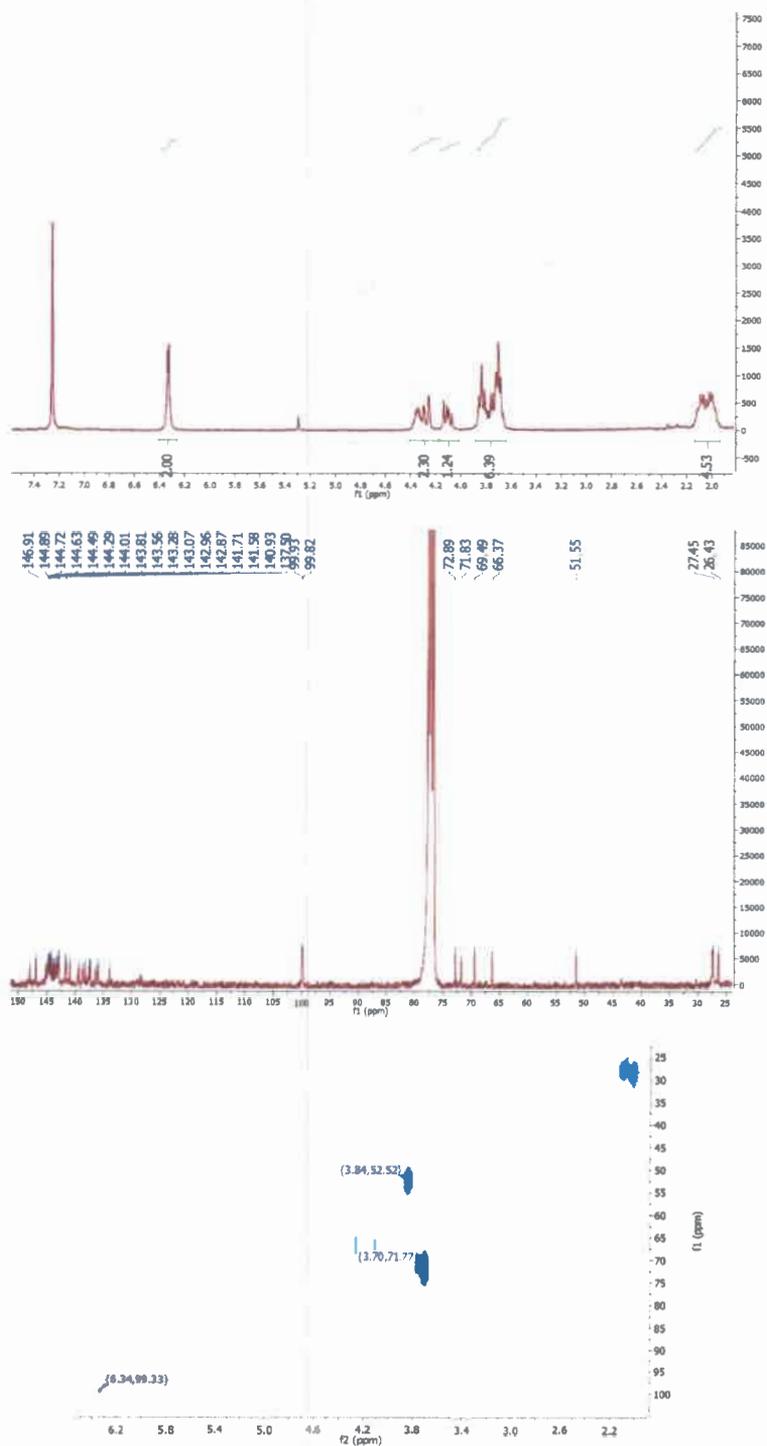


Figura 69. Espectros de resonancia magnética nuclear ¹H-RMN, ¹³C-RMN y HSQC-DEPT de DH9 registrados en CDCl₃.

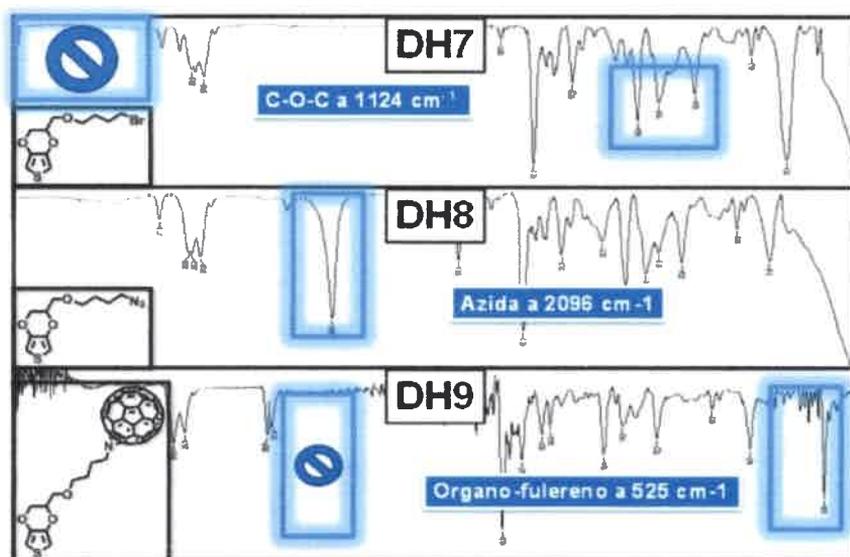


Figura 70. Espectroscopia Infrarroja de DH7, DH8 y DH9.

5.1.2.3- Propiedades fotofísicas

Las propiedades ópticas de este nuevo derivado EDOT-fulereno se estudiaron por espectroscopia UV-visible en una solución diluida de DCM. Las propiedades de absorción del estado fundamental del C_{60} , caracterizado por fuertes bandas en la región UV y absorciones más débiles en la región visible hasta 650 nm, son retenidas en la mayoría de los derivados del fullereno. Además, los dihidrofulerenos, palabra que se utiliza específicamente para denotar los fulerenos monofuncionalizados, extienden su absorción a través de toda la región visible, con un máximo débil en aproximadamente 700 nm. Esta última absorción otorga la posibilidad de excitar la molécula a través de la irradiación a muy baja energía.

El espectro UV-visible de DH9 (Figura 71) es similar al del fullereno: se observan las bandas de absorción a 261 y 332 nm junto con una cola que se extiende a lo largo de la región visible, las cuales son características de los derivados de fullereno; mientras que la banda de absorción características entre 420-440 nm típicas de las estructuras cerradas [6,6]

del fulereno^{241,243} no se observan en el espectro. Lo cual es otra evidencia que reafirma la obtención del producto abierto [5,6]. Además, resulta conveniente destacar que la banda de absorción correspondiente al eter del EDOT-OH presenta una banda a 259 nm, por lo que podría estar superpuesta junto con la banda de 261 nm.

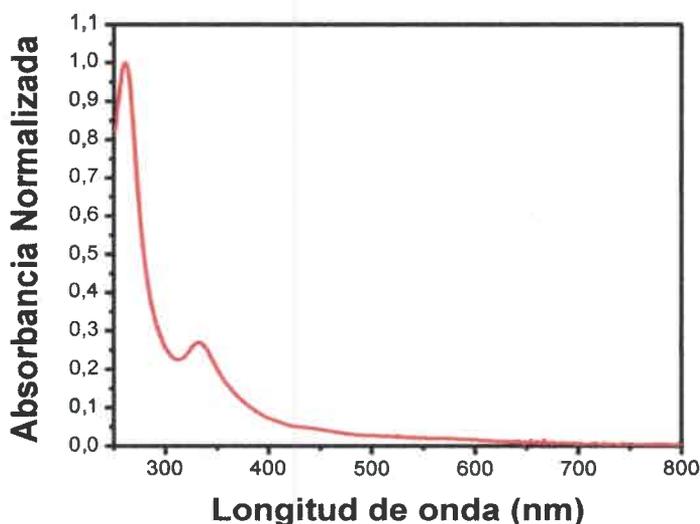


Figura 71. Espectro de absorción UV-visible de **DH9** en DCM.

5.1.2.4- Caracterización electroquímica

Para obtener información acerca del comportamiento redox y la estabilidad de los iones radicales de **DH9** se realizó una voltametría cíclica en 1,2-diclorobenceno (o-DCB) conteniendo tetrafluorborato de tetrabutilamonio (TBATFB) como electrolito soporte (ya que otros electrolitos no son solubles en o-DCB). Cabe destacar que la elección del mejor sistema solvente-electrolito utilizado para los estudios demandó un gran trabajo, y estas condiciones comentadas anteriormente fueron las que brindaron mejores voltamperogramas y condiciones de solubilidad para el monómero. Las propiedades electroquímicas de este nuevo material fueron estudiadas en una celda de tres electrodos a temperatura ambiente,

utilizando un electrodo de Ag/AgCl y una lámina de Pt de gran área como electrodos de referencia y contraelectrodo, respectivamente.

El fulereno es conocido como una molécula electronegativa usada como aceptora de electrones ya que posee una alta afinidad electrónica y pequeña energía de reorganización, permitiéndole ser reducido hasta formar el hexaanión.^{230,244} Todas las reducciones son procesos reversibles e involucran la de transferencia de un electrón. Las ondas catódicas de reducción aparecen casi equidistantes con una separación entre ellas de $450 \pm 50 \text{ mV}^{230}$ y los potenciales de reducción son fuertemente dependientes de la naturaleza del sistema solvente-electrolito y de la temperatura, a tal punto que se han encontrado diferencias de hasta 400 mV en el primer potencial de reducción.²⁴⁵

La **Figura 72** muestra las propiedades redox de la molécula **DH9**. En el primer ciclo, en el proceso anódico, una oxidación irreversible toma lugar, indicando la formación del catión radical EDOT y la presencia de una reacción química irreversible acoplada en el proceso de transferencia de carga heterogéneo. Dicho comportamiento es el esperado, ya que es típico del EDOT. Por otro lado, en el régimen de valores de potenciales negativos (barrido catódico), el proceso de reducción exhibe las tres ondas reversibles típicas a -0,4, -0,8, y -1,25 V correspondientes a la reducción reversible de las unidades de fulereno, donde los electrones son altamente deslocalizados en el sistema π tridimensional presentando aniones radicales muy estables. Como información adicional, se podría pensar que la electroquímica podría dar información acerca de la estructura de la cicloadición, ya que la formación de la estructura cerrada [6,6] (los C forman enlaces sp^3) lleva a la pérdida parcial de conjugación en la esfera del C_{60} , más precisamente de una configuración de 60 electrones π se pasa a otra de 58 electrones π . En contraste, la formación de la estructura abierta [5,6] no provoca la pérdida de conjugación, es más, son los únicos derivados que retienen la configuración de 60 electrones π del fulereno. En este marco, resulta interesante que estudios electroquímicos realizados por otros grupos de investigación sobre ambas estructuras demuestran que no hay esencialmente diferencias en los potenciales de reducción de los dos isómeros.²⁴⁴

Los potenciales de las tres ondas reversibles de reducción, las cuales involucran un electrón cada una, están catódicamente corridas con respecto al C_{60} (más negativo), con una

separación relativamente constante de 0,4 V entre las mismas. La derivatización del C₆₀ disminuye la afinidad electrónica de la esfera, lo que lleva a que en los experimentos de CV se observen corrimientos catódicos de las ondas con respecto al fullereno sin funcionalizar. Por otra parte dependiendo del grupo con el que fue funcionalizado, el rango de cambios es de 30 a 350 mV por aducto con respecto al C₆₀ puro.²⁴⁴ En algunos procesos de reducción de los derivados, puede ocurrir la pérdida del grupo con el que fue funcionalizado.²³⁰ Sin embargo, como queda reflejado en la **Figura 72a**, cuando el potencial es ciclado repetitivamente, puede observarse un crecimiento progresivo en los picos de las corrientes anódicas y catódicas, lo cual confirma que el proceso de oxidación de **DH9** lleva a la formación de una película estable y electroactiva sobre la superficie del electrodo. Por otra parte, el comportamiento anódico durante la electropolimerización de **DH9**, no presenta el típico crecimiento del EDOT. El efecto electrónico del C₆₀ debería ser despreciable ya que el grupo sustituyente está unido por un puente no conjugado. La justificación del fenómeno podría ser explicada por factores estéricos debido a que el voluminoso grupo fullereno impide una coplanaridad de los anillos de EDOT en la cadena del polímero, lo cual afecta a la deslocalización de la carga positiva.

Finalmente, para confirmar la existencia de un polímero electroactivo,^b obtenido por la electrodeposición de **DH9** a través de ciclados sucesivos de potencial, se removió el electrodo de trabajo de la celda electroquímica, se enjuagó con o-DCB para eliminar los restos de monómeros y se transfirió el electrodo de trabajo a otra celda de tres electrodos con una solución de electrolito libre de monómero. En la **Figura 72b** se puede observar la respuesta redox de este electrodo modificado, donde el voltamperograma refleja el comportamiento anódico y catódico de la película electrodepositada y permite confirmar que el proceso de crecimiento lleva a la formación de una película electroactiva adsorbida irreversiblemente sobre la superficie del electrodo de trabajo, la cual presenta una excelente estabilidad cuando es sometida a numerosos ciclos de oxidación y reducción. Por otra parte,

^b Teniendo en cuenta que las películas electrodepositadas no resultaron solubles en solventes orgánicos, no se pudo determinar si eran polímeros u oligómeros. Por dicha razón, nos referiremos al producto como "polímeros" aunque existe la posibilidad de que sean oligómeros.

de la respuesta catódica de la película también puede deducirse que en la electropolimerización de las unidades de EDOT, las unidades de fulereno son retenidas (**Figura 73**). La película electrodepositada obtenida bajo las condiciones anteriores será referida como **P-DH9**.

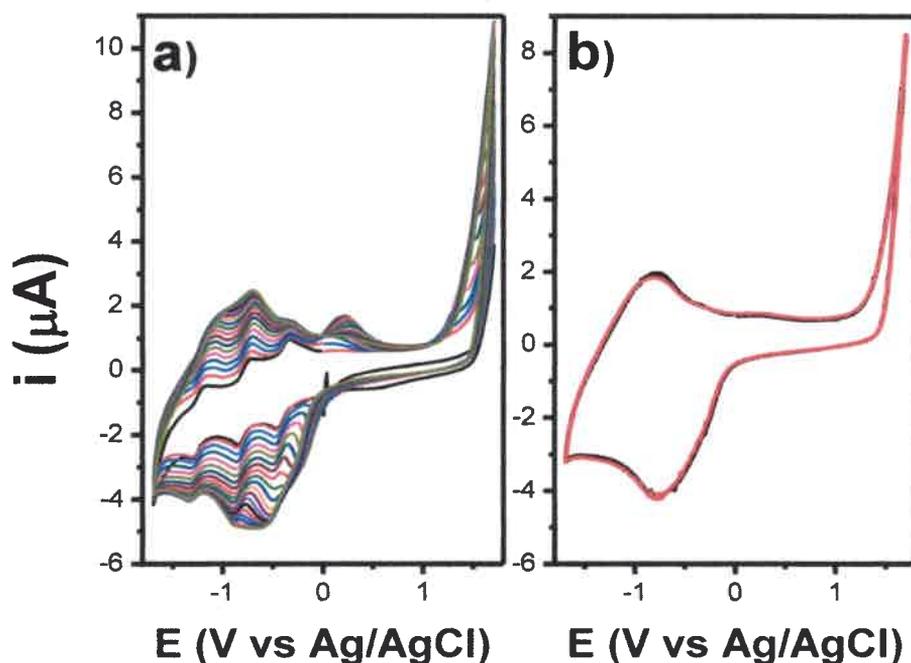


Figura 72. a) Ciclo voltamperogramas correspondientes a la electrodeposición sobre Pt de **DH9** (1 mM), en o-DCB con TBATFB 0,1 M a 100 mV/s. b) Ciclo voltamperograma de la película electrodepositada de **DH9** sobre Pt, en o-DCB con TBATFB 0,1 M a 100 mV/s.

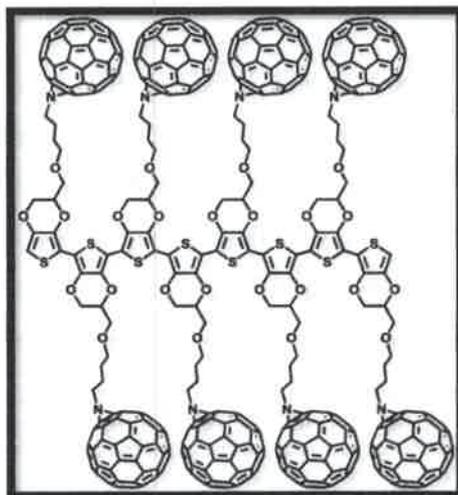


Figura 73. Polímero P-DH9 obtenido a partir de la electrodeposición de DH9.

5.1.2.5- Aplicación de DH9 como material transportador de electrones en la separación de carga de “Quantum Dots” de CdSe

El continuo crecimiento de la demanda de energía alrededor del mundo y la contaminación ambiental resultante del calentamiento global ha llevado a la investigación y desarrollo de fuentes de energías renovables. Además, contrariamente a lo que ocurre con los combustibles fósiles, la energía solar está disponible ampliamente en la mayoría de las regiones del mundo. Así, el desarrollo de tecnologías económicamente competitivas en conversión de energía solar tiene una vital importancia en la actualidad. En este marco, los dispositivos fotovoltaicos orgánicos han permitido obtener métodos fáciles y baratos de producción de energía a partir de la luz solar.

Los semiconductores orgánicos tienen como ventajas altos coeficientes de absorción de luz, posibilidad de manipular químicamente las propiedades de los materiales por procesos sencillos, bajos costos de síntesis, posibilidad de uso de sustratos plásticos y fácil manufactura de dispositivos de películas finas por diferentes metodologías (“spin-coating, dip-coating, Doctor-Blade, drop-coating”, capa por capa, electrosíntesis, etc.). Así las

celdas solares orgánicas (CSO) son uno de los dispositivos de conversión de energía más prometedores, y por esta razón una gran cantidad de investigaciones han sido llevadas a cabo en este campo. Sin embargo, aunque los materiales orgánicos usados en celdas solares orgánicas sólidas exhiben todas las ventajas mencionadas con anterioridad, ellos aun muestran una baja eficiencia de conversión (alrededor de 8 %) ²⁴⁶ con respecto a las celdas inorgánicas. Una de las limitaciones de las CSO en alcanzar la eficiencia de conversión es la movilidad de los transportadores de carga, más baja que la de los semiconductores inorgánicos ²⁴⁷, produciendo procesos de recombinación. Una posible solución a este problema puede ser el uso de materiales compuestos formados por polímeros orgánicos y semiconductores inorgánicos, brindando la probabilidad de transferencia de carga fotoinducida entre la alta afinidad electrónica de los semiconductores inorgánicos y el bajo potencial de ionización de materiales orgánicos. ^{248,249}

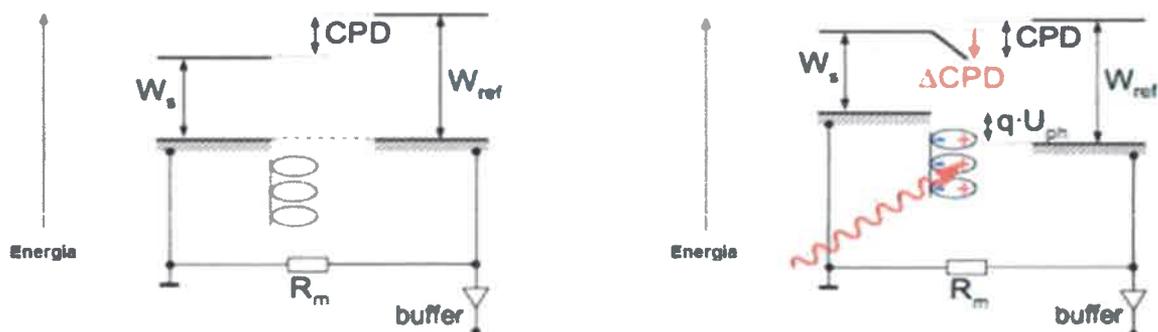
En este sentido, la nanotecnología tiene un potencial significativo para la reducción de los costos de los dispositivos fotovoltaicos y la mejora en su eficiencia de conversión. Los nanocristales semiconductores coloidales poseen propiedades únicas determinadas por el confinamiento de los transportadores de carga dentro de un volumen restringido ²⁵⁰ y han sido ampliamente usados como componentes de dispositivos fotovoltaicos. ²⁵¹⁻²⁵⁵ Además, ellos pueden ser diseñados y sintetizados con las características deseadas o requeridas para mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas. Uno de los materiales más utilizados y empleados en las celdas solares híbridas son los “quantum dots” (QDs) ²⁵⁶, los cuales pueden ser modificados en su “band gap” a través de la modificación de su tamaño y forma, produciendo materiales capaces de absorber en un amplio rango del espectro electromagnético visible.

Dentro de este marco y durante mi estancia de investigación en Alemania, obtenida a partir de la colaboración establecida entre nuestro grupo y el grupo del Dr. Thomas Dittrich, se decidió evaluar el desempeño del electropolímero **P-DH9** como un material aceptor y transportador de electrones en el proceso de separación de cargas fotoinducido de “quantum dots” de Seleniuro de Cadmio (QDs-CdSe) depositados sobre dicha película electroactiva, en busca de encontrar estructuras potenciales para aplicarlas en el diseño y desarrollo de dispositivos optoelectrónicos como celdas solares híbridas.

El estudio de separación de cargas de QDs de CdSe depositadas sobre superficies metálicas y diferentes polímeros conductores fue llevado a cabo utilizando la técnica de espectroscopia de fotovoltaje superficial (SPV- surface photovoltage spectroscopy). Los electrodos fueron construidos en el Institut Silizium-Photovoltaik. Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH. Institute Heterogeneous Materials Systems. Adlershof, Berlín (Alemania), bajo la dirección del Dr. Jörg Rappich. Mientras que los estudios de SPV fueron realizados en el Institute Heterogeneous Materials Systems. Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH. Wannsee, Berlín (Alemania), bajo la dirección del Dr. Thomas Dittrich.

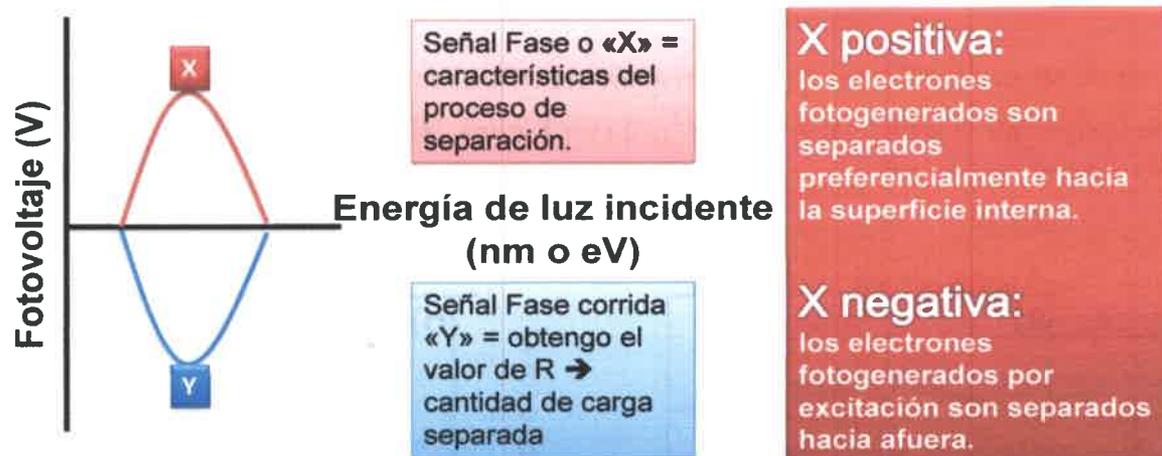
5.1.2.5.1- QDs-CdSe sobre Au

La espectroscopia de fotovoltaje superficial (SPV) es una técnica de no-contacto usada para medir la separación de carga fotoinducida que produce un cambio en la diferencia de potencial de contacto (Δ CPD). La técnica posee un capacitor formado por la muestra y la referencia. En la oscuridad se obtiene una diferencia de potencial de contacto (CPD). Sin embargo cuando la muestra es iluminada, la luz induce una separación de carga y esta es proporcional al cambio en la diferencia de potencial de contacto (**Esquema 15**). Por medidas de este cambio de CPD se puede evaluar si el sistema en estudio posee la capacidad de separar cargas y además se puede obtener información acerca de la cantidad de carga separada en el espacio, la distancia entre el centro de distribución de la carga positiva y negativa y las características del proceso de separación. Para mayor información ver Fundamentos Teóricos y Parte Experimental.



Esquema 15. Cambio en la diferencia de potencial de contacto cuando la muestra es iluminada.

Previo análisis de los datos es importante mencionar como deben ser interpretados los datos de SPV cuando los mismos se obtienen con luz intermitente (“chopper”) con una determinada frecuencia en un arreglo de capacitor fijo. En un espectro de SPV se grafica el fotovoltaje generado en función de la energía de la luz incidente y presenta dos señales (X e Y). El signo de la señal en fase (X) de SPV es positivo si los electrones fotogenerados son preferencialmente separados hacia la superficie interna de la muestra. Por el contrario la señal en fase (X) es negativa cuando los electrones generados por excitación de la muestra son separados hacia la superficie externa (ver **Esquema 16**). El valor de la señal de fotovoltaje en fase con la modulación de la luz es máximo y la señal corrida en fase por 90° (Y) es cero cuando el tiempo de respuesta del sistema para la generación de efecto fotovoltaico es mucho más corto que la frecuencia de modulación. Esto ocurre cuando se trabaja con sistemas de respuesta rápida. Por el contrario, en los casos donde los procesos de separación, transporte y recombinación de cargas son lentos con respecto a la frecuencia de modulación se producen incrementos en el ángulo de fase de la señal.



Esquema 16. Gráfico obtenido a partir de medidas de SPV.

Antes de comenzar el estudio del efecto que posee el electropolímero **P-DH9** sobre el proceso de separación de cargas de los “quantum dots” fue necesario estudiar el comportamiento de los mismos en ausencia de una matriz polimérica, es decir comenzar con un sistema más sencillo e ir de a pasos hacia este sistema más complejo. Para ello se depositaron las nanopartículas sobre electrodos de oro por medio de la técnica de “dipping” o sumergido, utilizando un dispositivo mecánico que mantiene una velocidad constante de 1 mm/s.

La **Figura 74a** muestra el espectro de fotovoltaje superficial de los “quantum dots” de CdSe sobre un electrodo de Au, depositados por “dip-coating” desde una suspensión diluida de QDs. En el mismo se puede observar que la señal en fase de SPV es positiva, lo cual denota que los electrones fotogenerados son separados hacia la superficie interna. Dicho fenómeno también fue observado para el sistema compuesto por QDs-CdSe sobre ITO,²⁵⁷ donde los electrones fotogenerados fueron separados hacia el ITO, mientras que los huecos fotogenerados fueron separados hacia la superficie externa de la capa de QDs-CdSe (ver **Esquema 17**). En el espectro de SPV de los QDs-CdSe sobre oro se puede observar un máximo a 2,1 eV, lo cual está de acuerdo con el “band gap” de los “quantum dots” de CdSe. Posteriormente, se procedió a calcular el valor resultante del fotovoltaje obtenido, el cual da un indicio de la magnitud de la fotogeneración de carga. El mismo se calcula a

partir de los datos del espectro de fotovoltaje superficial en fase (X) y fase corrida por 90°, con la siguiente ecuación: $R = (X^2 + Y^2) / 2$ (ver **Figura 74b**).

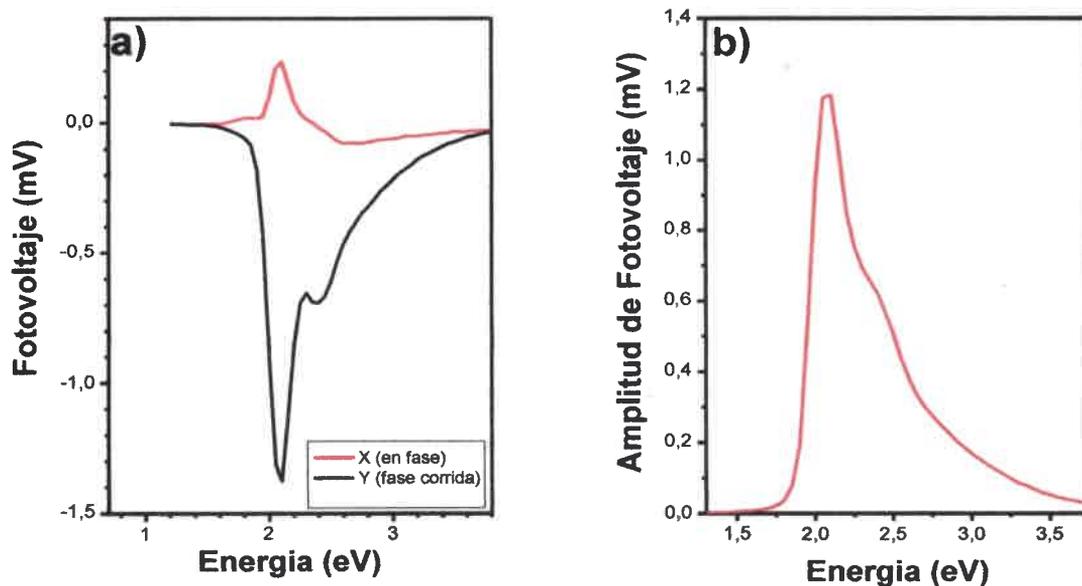
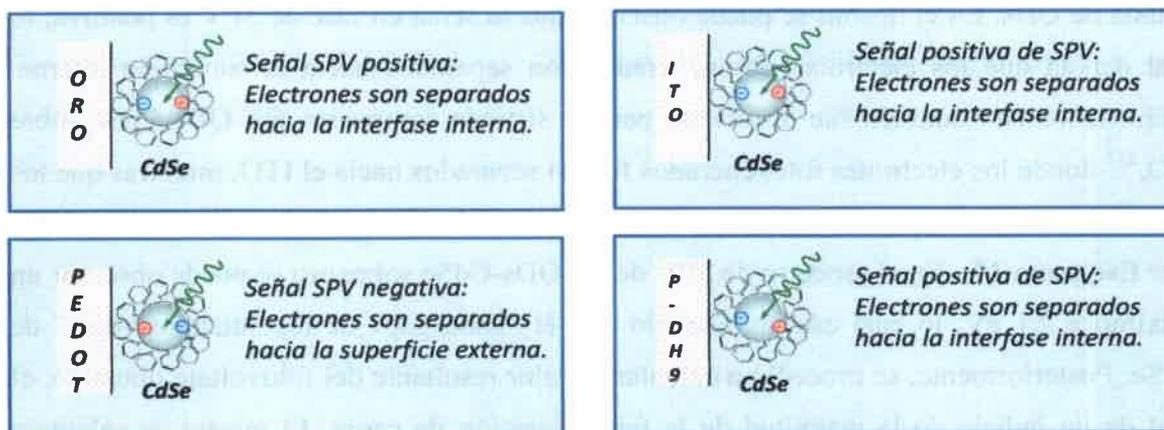


Figura 74. a) Espectro de fotovoltaje superficial en fase (X) y fase corrida por 90° (Y) para los QDs-CdSe sobre oro. b) Fotovoltaje resultante.



Esquema 17. QDs-CdSe depositados sobre las diferentes superficies estudiadas.

5.1.2.5.2- QDs-CdSe sobre PEDOT

Una vez estudiado el comportamiento de las nanopartículas sobre la superficie metálica y antes de proseguir con el estudios de las mismas sobre **P-DH9** se decidió estudiar los procesos de separación de carga fotoinducidos sobre un sistema polimérico de referencia. Para ello y teniendo en cuenta la estructura polimérica de **P-DH9**, se procedió a la construcción de polímeros de PEDOT, es decir, un sistema polimérico similar a **P-DH9** pero con la ausencia de los grupos fulerenos laterales.

Como se trató anteriormente, la polimerización electroquímica oxidativa permite el crecimiento directo de finas películas poliméricas y las mismas pueden llevarse a cabo por un barrido de potencial o a un potencial constante. Así, a través de ciclados de potencial repetitivos en una solución de EDOT se detectó un incremento gradual en la corriente con los sucesivos ciclos, indicando la formación de una película electroactiva sobre la superficie del electrodo. Dicha película fue crecida desde una solución de EDOT en DCM con TBAHFF 0,1 M como electrolito soporte (ver **Figura 75**). Una vez finalizada la electrodeposición, el electrodo de trabajo fue removido de la celda electroquímica y lavado con abundante DCM para remover los restos de monómero sobre el electrodo.

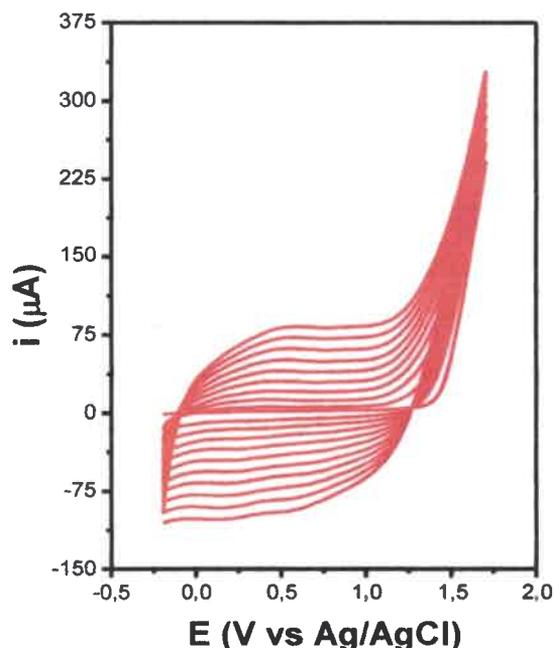


Figura 75. Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición de EDOT sobre Au, en DCM con TBAHFF 0,1 M a 100 mV/s.

Una vez obtenida la película polimérica de PEDOT sobre Au se depositaron los QDs-CdSe por “dip-coating” desde una suspensión diluida de los mismos. Es importante destacar que el espesor de las capas de QDs puede ser controlado con la concentración de la suspensión desde donde se realiza el “dipping” o sumergido. La velocidad de retiro de los electrodos de la solución fue controlada por un dispositivo mecánico que mantiene una velocidad constante de 1 mm/s. En la **Figura 76**, a modo de ejemplo, podemos apreciar una imagen SEM de la película polimérica a la cual se le depositó los QDs, así como también se puede ver una imagen TEM tomada a los QDs.

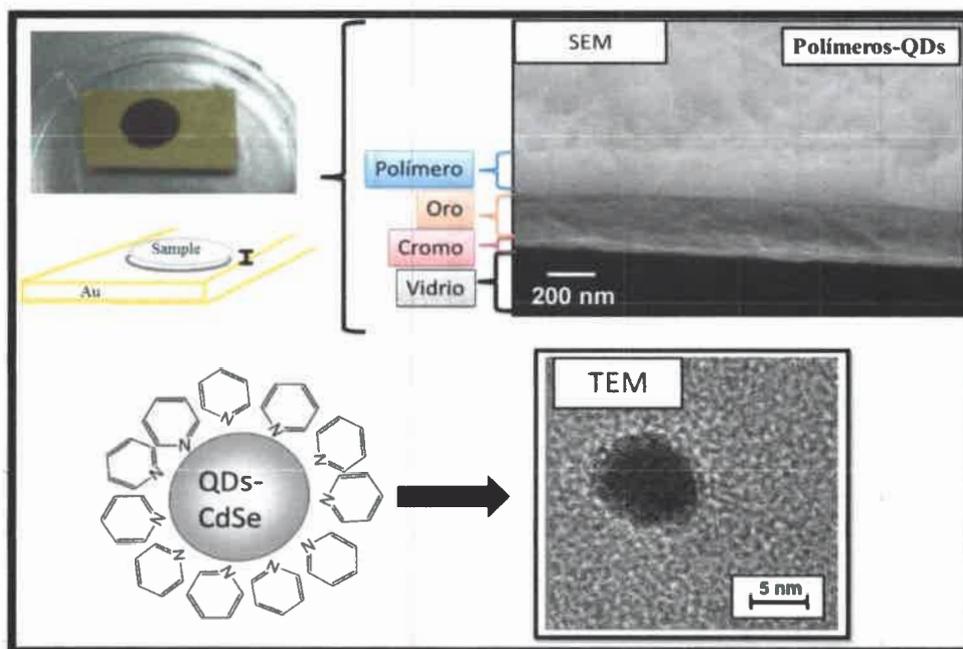


Figura 76. Sistema Au/Polímero/CdSe.

Cuando los QDs-CdSe son iluminados sobre la capa electropolimerizada de PEDOT, el sistema resultante de Au/PEDOT/CdSe desarrolla una señal en fase negativa de SPV (ver **Figura 77a**), indicando que los electrones fotogenerados son separados hacia la superficie externa, mientras que los huecos son colectados en la capa de PEDOT (ver **Esquema 17**); contrariamente a lo observado cuando los QDs-CdSe son depositados sobre oro. Dicho resultado puede ser explicado por la capacidad de transporte de huecos que posee el PEDOT. Es importante resaltar que la película electropolimerizada de EDOT sobre oro no presentó señal de SPV, lo que podría ser explicado por la naturaleza conductora de este polímero conjugado. Además, similarmente a lo observado previamente para el sistema de los QDs sobre Au, podemos detectar en la **Figura 77b** la presencia de un máximo a 2,1 eV, lo cual coincide con el “band gap” de los QDs-CdSe. Sin embargo, si se observa la amplitud de fotovoltaje resultante, es mayor a la observada para el sistema Au/CdSe (ver **Figura 81b**), por lo que se confirma que dicha estructura polimérica no solo posee la capacidad de invertir el proceso de separación sino también incrementa la cantidad de cargas separadas al actuar como un polímero transportador de huecos.

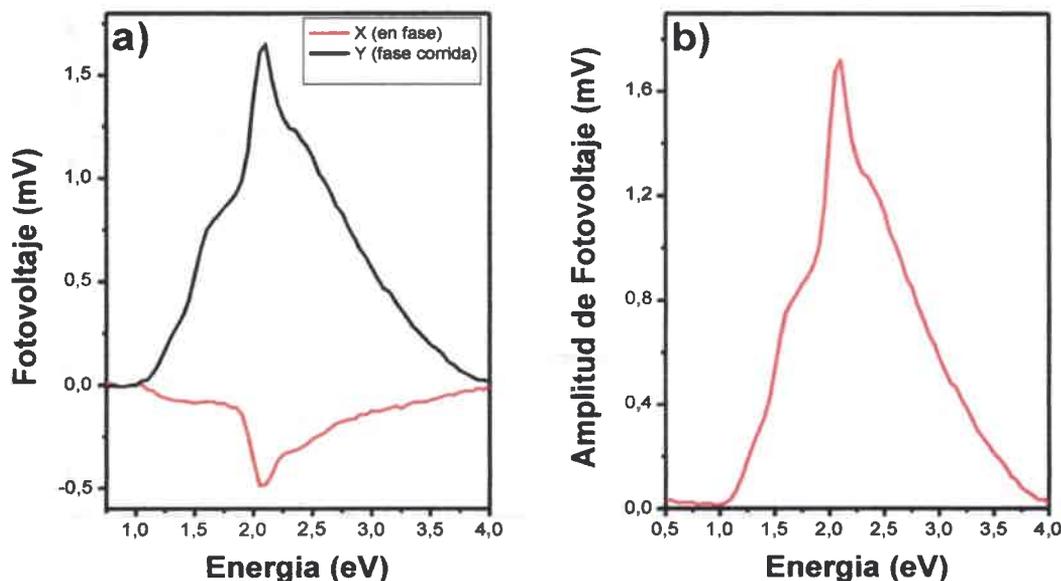


Figura 77. a) Espectro de fotovoltaje superficial en fase (X) y fase corrida por 90° (Y) para el sistema Au/PEDOT/CdSe. b) Fotovoltaje resultante.

Por otra parte, en el campo de la optoelectrónica, el fullereno es utilizado como un material transportador de electrones en dispositivos optoelectrónicos orgánicos, debido a sus propiedades fotofísicas y redox adecuadas. Armstrong ha demostrado que sistemas de nanopartículas de CdSe (NPs-CdSe) depositadas sobre películas electrodepositadas de PEDOT son capaces de inyectar un electrón desde las NPs-CdSe a una solución de fullereno.²⁵⁸ Por consiguiente, con el objetivo de estudiar la fotoinyección electrónica de QDs-CdSe sobre una película sólida de fullereno, se aplicó el nuevo material **DH9** para obtener una cadena principal polimérica y grupos laterales fullerenos como material aceptor de electrones.

Antes de comenzar con los estudios de SPV para este nuevo sistema, fue necesario crear una película polimérica con un espesor similar a la película electroactiva de PEDOT, con el objetivo de obtener resultados comparativos en el experimento de SPV. Esto pudo ser obtenido a partir de una de las más grandes ventajas del método de electrodeposición,

que es la capacidad de obtener un fino control sobre el espesor de las películas controlando la cantidad de carga que pasa a través de la celda.

El espesor de las películas electroactivas **P-DH9** y de PEDOT fue exitosamente modulado por el control del número de ciclos. Teniendo en cuenta esta ventaja, las películas electrodepositadas fueron crecidas con un espesor similar. La **Figura 78** presenta las medidas realizadas con un perfilómetro para películas de diferentes números de ciclos y en la **Figura 79** puede detectarse una clara dependencia del espesor de los electrodepósitos con el número de ciclos. Además del fino control sobre la modulación del espesor de las películas electrodepositadas, el sistema presenta un comportamiento lineal hasta alcanzar un espesor de $0,3 \mu\text{m}$ donde alcanza un “plateau”.

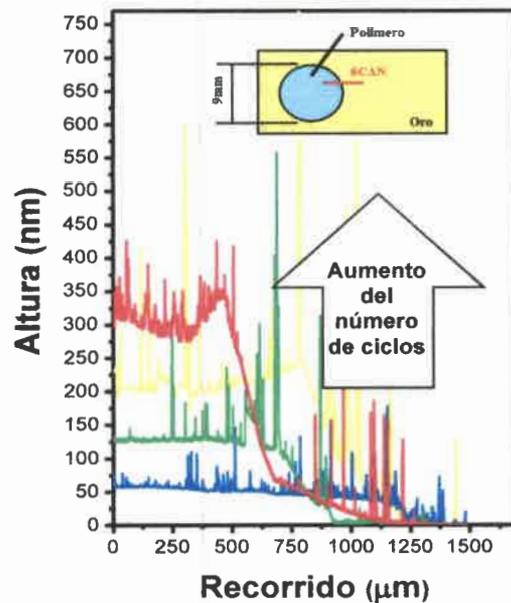


Figura 78. Medidas realizadas con el perfilómetro para películas de **P-DH9** crecidas a diferentes números de ciclos.

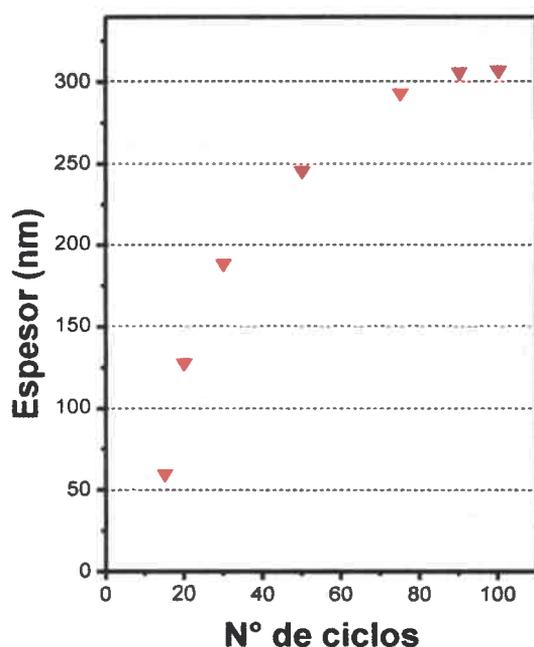


Figura 79. Modulación del espesor de los polímeros **P-DH9** en función del número de ciclos de crecimiento.

Una vez obtenido el espesor adecuado de la película **P-DH9**, el electrodo de trabajo fue removido y lavado con abundante solvente con el objetivo de remover los restos de monómeros y electrolito soporte. Posteriormente, fue transferido para medir y estudiar el fotovoltaje superficial de este nuevo electrodeposición sobre oro sin QDs. La **Figura 80** presenta la respuesta SPV de la película electropolimerizada de **DH9** sobre oro. Como se puede observar, la señal de SPV es pequeña (ver comparación en la **Figura 81b**). El hecho de obtener una señal de SPV para este sistema, era lo esperado, ya que estamos en presencia de un polímero donador-aceptor (PEDOT-C₆₀) donde ocurre una separación de carga entre el PEDOT y el fullereno luego de la excitación. Por otra parte, el hecho de que la señal sea débil podría ser explicado por la naturaleza del tipo polímero doble cable, en el cual la carga separada recombinan rápidamente y el transporte intercadena es ineficiente.^{16,72}

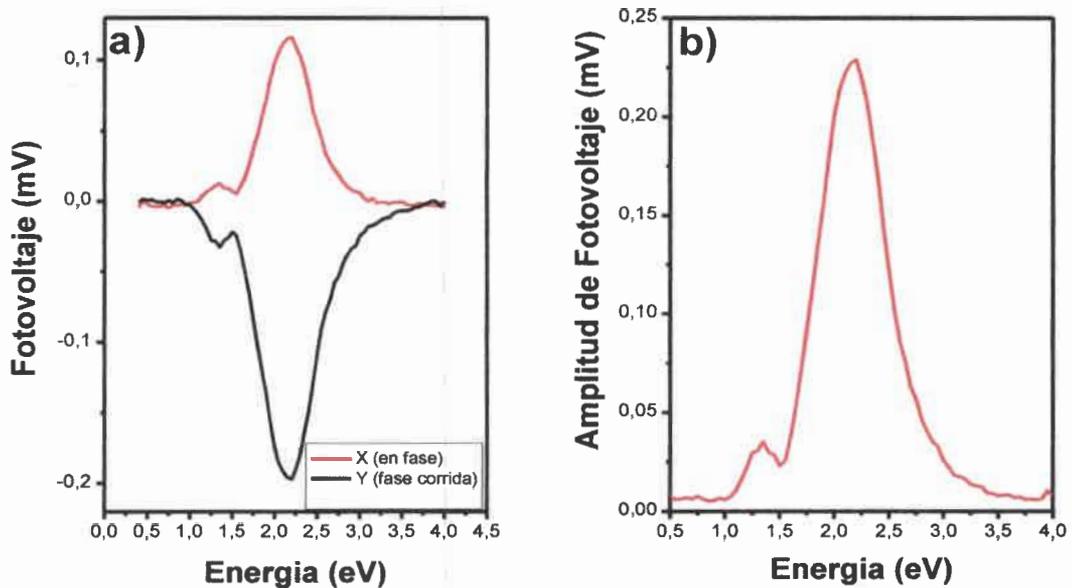


Figura 80. a) Espectro de fotovoltaje superficial en fase (X) y fase corrida por 90° (Y) para el sistema Au/P-DH9. b) Fotovoltaje resultante.

5.1.2.5.3- QDs-CdSe sobre P-DH9

Cuando los QDs se depositaron sobre el sistema Au/P-DH9 (Au/P-DH9/CdSe) y se llevaron a cabo las medidas de SPV, se pudo observar que este sistema presentó un perfil de espectro muy similar al sistema Au/PEDOT/CdSe, mostrando una fuerte señal de SPV con un máximo a 2,1 eV, lo que corresponde al “band gap” de los QDs-CdSe. Es de destacar que el sistema Au/P-DH9/CdSe exhibe una señal SPV en fase positiva (ver **Figura 81a**), demostrando que los huecos fotogenerados son separados preferencialmente hacia la superficie externa de los QDs, mientras que los electrones son colectados en la capa aceptora de electrones P-DH9 (ver **Esquema 17**). En otras palabras, la inyección electrónica toma lugar desde los QDs-CdSe fotoexcitados hacia la capa de fullereno, lo contrario a lo observado cuando los QDs-CdSe se depositaron sobre PEDOT.

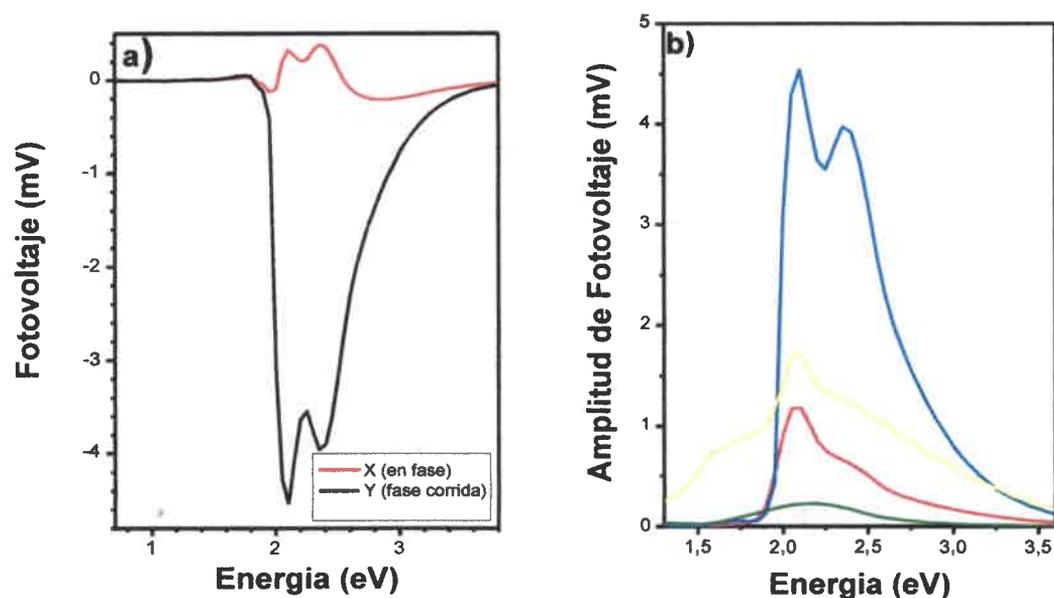


Figura 81. a) Espectro de fotovoltaje superficial en fase (X) y fase corrida por 90° (Y) para el sistema Au/P-DH9/CdSe. b) Fotovoltaje resultante para el sistema Au/P-DH9/CdSe (azul), Au/PEDOT/CdSe (amarillo), Au/CdSe (rojo) y Au/P-DH9 (verde).

Por otra parte es importante destacar que hay un marcado incremento de la amplitud de fotovoltaje para el sistema Au/P-DH9/CdSe (ver **Figura 81b**), lo cual indica de que ocurre una mayor separación de cargas cuando los QDs fotoexcitados se encuentran sobre **P-DH9**. Como se puede observar en la **Figura 81b** el fotovoltaje resultante es casi cinco veces mayor que cuando los QDs están sobre oro, e incluso mayor que la respuesta del sistema Au/PEDOT/CdSe.

Todos estos resultados pueden ser explicados debido a la alta afinidad electrónica del fullereno, que toma los electrones fotogenerados aumentando la separación de carga. Así, el material cumple el objetivo con el que fue sintetizado, desempeñando correctamente su función de actuar como capa aceptora y transportadora de electrones.

Finalmente el proceso de separación de carga para los tres sistemas estudiados (Au/CdSe, Au/P-PEDOT/CdSe y Au/P-DH9/CdSe) fue confirmado por medidas de SPV

resueltas en el tiempo (ver **Figura 82**), excitando a 2,1 eV (590 nm) que es el máximo de absorción de los QDs. Se pudo comprobar que los QDs-CdSe depositados sobre los diferentes polímeros mostraron diferentes señales, en concordancia con los datos obtenidos bajo iluminación “chopper”. Es decir, positiva para el sistema Au/P-DH9/CdSe y negativa para el sistema Au/PEDOT/CdSe.

Además se puede observar que los tiempos de separación y recombinación son similares, siendo que la separación de carga ocurre inmediatamente después del pulso laser. Las cargas se recombinan totalmente en un tiempo de aproximadamente un segundo para todos los sistemas.

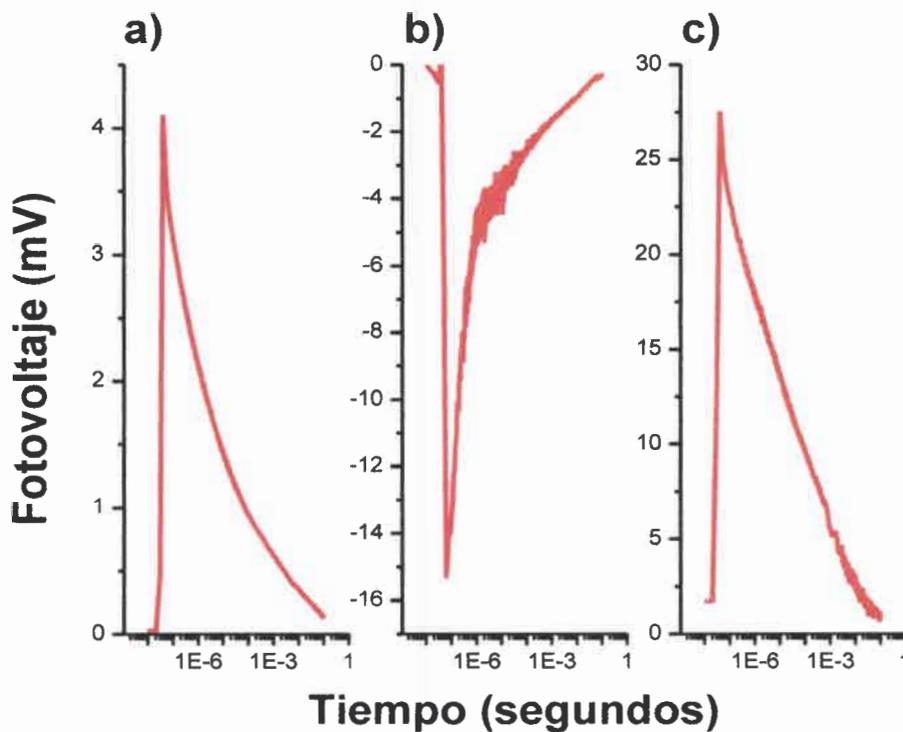


Figura 82. Espectros de SPV resueltos en el tiempo para los sistemas: Au/CdSe (a) Au/PEDOT/CdSe (b) y Au/P-DH9/CdSe (c). $\lambda_{exc} = 590$ nm (2,1 eV).

5.2- Derivados del Fluoreno

5.2.1- Fluoreno: Polifluoreno

5.2.1.1- Polifluoreno

Los derivados del fluoreno representan una clase importante de sistemas aromáticos que han recibido considerable atención debido a sus destacadas propiedades fotofísicas y a su potencial para la modificación química. El fluoreno y sus derivados son moléculas planas y rígidas, con un “band gap” relativamente grande y bajo niveles de energía HOMO, haciéndolos altamente estables a la fotodegradación y oxidación térmica durante la operación en dispositivos. La fácil dialquilación en la posición 9 y la bromación selectiva en las posiciones 2 y 7 del fluoreno permiten una versátil manipulación molecular para su solubilidad, extender la conjugación y modificar sus propiedades optoelectrónicas. Además, debido a su alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, las excelentes propiedades de transporte de huecos, la alta estabilidad térmica y electroquímica, la emisión de luz azul, las buenas propiedades para la formación de películas y su excepcional estabilidad química, los polímeros conjugados basados en polifluorenos (PFs) han sido extensamente estudiados y utilizados en el campo de la optoelectrónica.^{15,259}

La unidad de fluoreno puede utilizarse como un bloque de construcción muy prometedor para el diseño de nuevos materiales de *tipo p* para aplicaciones fotovoltaicas. Esto se debe al hecho de que los bajos niveles HOMO y el alto carácter de movilidad de huecos que presentan los derivados del fluoreno, los convierten en compuestos potencialmente aptos para lograr voltajes altos a circuito abierto y corrientes altas de cortocircuito, respectivamente. Sin embargo, el “band gap” óptico de poli(9,9-dialquilfluoreno) es aproximadamente 3,0 eV, demasiado alto para conseguir una eficiente

recolección de la luz solar, donde el flujo máximo de fotones es alrededor de 1,7 eV. Este problema puede resolverse mediante la incorporación de unidadesceptoras de electrones en la cadena principal de polifluoreno formando un arreglo alternado donador-aceptor y así reducir el “band gap” de los copolímeros resultantes que lleva a una óptima recolección de la luz solar.⁶¹

Para preparar copolímeros de PF, las reacciones de acoplamiento de Suzuki son las más ampliamente utilizadas (ver **Figura 83**). En lo que concierne a la factibilidad y reactividad sintética, las posiciones 2 y 7 de los 9,9-dialquilfluorenos están siempre funcionalizadas con dos ésteres borónicos, mientras que la funcionalidad dibromo se coloca en la otra unidad aromática de acoplamiento. En una típica reacción de acoplamiento de Suzuki, un complejo de paladio como el Pd(PPh₃)₄ se utiliza como catalizador para llevar a cabo la polimerización en presencia de K₂CO₃, en un mezcla de solventes desgasada (tolueno/agua).⁶¹

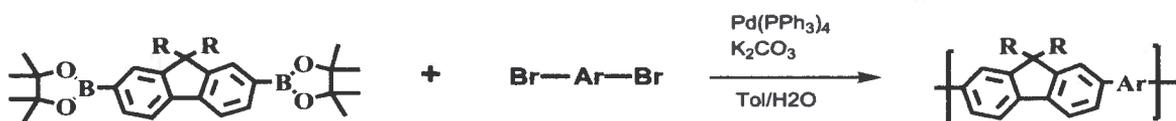


Figura 83. Reacción general de acoplamiento de Suzuki para la síntesis de copolímeros de polifluorenos.

Durante el proceso de polimerización, el di-éster borónico del fluoreno y el dibromo aromático reaccionan uno a otro para dar copolímeros alternados de PF bien definidos, donde una unidad donora está al lado de otra aceptora de electrones. Los pesos moleculares de los derivados del PF obtenidos son moderados (M_n = 10000-50000) y con bajos valores de PDI (índice de polidispersión).⁶¹

Las unidades deficientes en electrones, por ejemplo el 2,1,3-benzotiadiazol, han sido ampliamente incorporadas en copolímeros de fluoreno a través de acoplamientos de Suzuki con el fin de modificar los niveles de energía, y también para ajustar el color de emisión en toda la región visible.²⁶⁰

En la **Figura 84** podemos observar la estructura de un copolímero de PF con 2,1,3-benzotiadiazol sintetizado por medio de una reacción de acoplamiento de Suzuki.

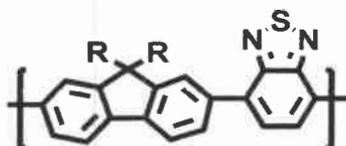


Figura 84. Estructura química general del poli(9,9-dialquilfluoreno-co-benzotiadiazol).

A pesar de la alta movilidad de huecos y la pobre naturaleza para el transporte de electrones del polifluoreno, el copolímero alternado poli(9,9-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol) presenta un reducido nivel LUMO y con ello una mayor movilidad de electrones ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$).⁶¹ Esto es un resultado del alto contenido de unidades benzotiadiazol deficientes de electrones, y lleva a clasificar al copolímero como un material transportador de electrones.²⁶¹

Cuando se combina un copolímero de PF funcionalizado con triarilamina como donador de electrones (**Figura 85**) y el cual posee una alta movilidad de huecos $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$, el poli(9,9-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol) puede actuar como material aceptor de electrones en dispositivos fotovoltaicos de heterounión masiva polímero/polímero obteniendo eficiencias del alrededor de 4 %.^{262,263} Además, el mismo puede ser adherido como un tercer componente a sistemas de capa doble poli(3-hexiltiofeno)/PCBM.²⁶⁴ El desempeño fotovoltaico de esta celda solar ternaria poli(3-hexiltiofeno)/PCBM/poli(9,9-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol) presentó valores de eficiencia más altos que la configuración binaria debido al efecto adicional de recolección de luz del copolímero.

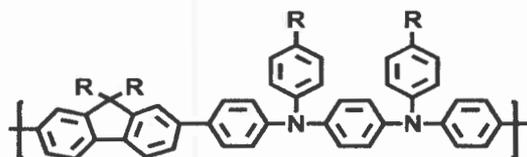


Figura 85. Estructura química general de polifluorenos basados en triarilamina.

En este marco, resulta de interés encontrar unidades deficientes en electrones que tengan el potencial de ser utilizadas en estructuras de polímero donador-aceptor. En este sentido, las naftalimidias (NI) (**Figura 86**) han sido extensamente utilizadas dentro de la optoelectrónica orgánica²⁶⁵⁻²⁶⁷ debido a su alta movilidad de cargas,^{268,269} a su núcleo deficiente de electrones,^{266,270} a su bajo nivel LUMO,^{266,270} a la posibilidad de modular su espectro de absorción,^{271,272} y la estabilidad de los aniones radicales.²⁶⁷ Sin embargo, las investigaciones en esta área han surgido recientemente gracias a las mejoras en los métodos de síntesis, lo cual permitió obtener modificaciones con una gran variedad de grupos funcionales, ya sea en el anillo aromático naftaleno o en el sitio N-imida.^{273,274} Además, los derivados de las NIs como las conocidas naftaleno dimidas (NDI)^{272,275-278} (**Figura 86**), también han sido incorporadas dentro de muchas moléculas pequeñas conjugadas donador-aceptor como una importante clase de materiales *tipo n* en dispositivos fotovoltaicos.^{279,280}

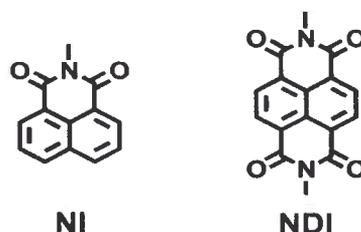


Figura 86. Estructura molecular de NI y NDI.

Por otra parte, la quinoxalina (Qx), también llamada benzopirazina, es un compuesto heterocíclico el cual contiene un anillo complejo formado por un anillo de benceno y un anillo de pirazina (ver **Figura 87**). La quinoxalina fue seleccionada como conector entre las unidades NI con el fluoreno, ya que es un excelente “bloque de construcción”.

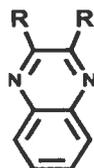


Figura 87. Estructura molecular de la quinoxalina.

La quinoxalina es una típica unidad conjugada deficiente en electrones debido a la fuerte electronegatividad de los dos átomos de nitrógeno. Por dicha razón, una gran cantidad de quinoxalinas o sus derivados (pirazinas) han sido utilizados en los últimos años como bloques aceptores de electrones en polímeros conjugados D-A.²⁸¹⁻²⁸⁸ Sin embargo, las naftalimidias conjugadas a quinoxalinas no han sido utilizadas hasta el momento en polímeros conjugados en lo que respecta a lo presentado en literatura.

Pocas investigaciones han sido llevadas a cabo en relación a este campo de estudio, y este Capítulo ofrece una nueva visión en relación a uno de los pocos ejemplos de copolímeros con naftalimidias. Por consiguiente, es interesante el diseño y estudio de las propiedades fotoquímicas y electroquímicas de nuevos polímeros conjugados que combinen unidades NI con unidades fluoreno a fin de desarrollar materiales para la construcción de dispositivos optoelectrónicos de alto rendimiento. Dentro de esta idea, se decidió llevar a cabo estudios preliminares acerca del comportamiento optoelectrónico de una serie de diferentes copolímeros (DH35 y DH36), donde las unidades fluoreno están unidas a los grupos naftalimidias a partir de grupos quinoxalina que actúan como conector. También se incluye en estos estudios un copolímero análogo DH37 para comparación (ver **Figura 88**).

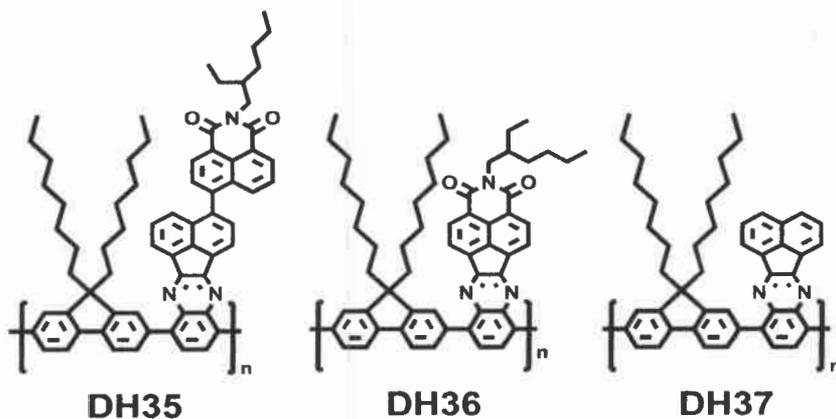


Figura 88. Estructura molecular de los copolímeros sintetizados.

La síntesis de los dos polímeros donador-aceptor poli(dialquilfluoreno-alt-quinoxalina) funcionalizados con unidades naftalimidadas y la del polímero de referencia, fueron llevadas a cabo usando la clásica reacción de acoplamiento de Suzuki entre los comonómeros apropiadamente funcionalizados.

Al analizar y comparar en la **Figura 88** es posible encontrar ciertas similitudes y diferencias en esta familia de materiales:

- Los tres copolímeros poseen en su estructura molecular la presencia de cadenas alquílicas largas, que fueron introducidas con el fin de obtener materiales solubles y procesables,²⁸⁹ dotándolos de esta manera de una excelente solubilidad en solventes orgánicos de uso común; lo cual permitió la caracterización de los polímeros por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC – size exclusion chromatography), RMN, IR, así como también la caracterización fotofísica de los mismos.

- Los tres copolímeros están constituidos por un comonómero que es una unidad de fluoreno. Dichos derivados, juegan un rol clave en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos debido a su alta estabilidad térmica, lo que es importante debido al hecho que los dispositivos suelen calentarse por efecto Joule. Además, desde el punto de vista sintético, el fluoreno es una molécula fácilmente funcionalizable lo cual brinda la posibilidad de modificar las propiedades optoelectrónicas y de solubilidad del polifluoreno previa modificación del monómero.^{290,291}

- **DH37** es un polímero análogo que no posee las unidades aceptoras de naftalimida sobre la cadena polimérica. El mismo fue sintetizado con el fin de emplearse como material de referencia para investigar y comparar las propiedades electroquímicas y fotofísicas de éste con la de los otros dos materiales semiconductores de la familia.

- Al analizar **DH35** y **DH36** se puede observar que ambos materiales poseen una unidad aceptora de electrones: la naftalimida. Sin embargo, es importante mencionar que existe una gran diferencia entre ambos, en **DH36** el grupo aceptor naftalimida está conjugado a la cadena polimérica donadora, mientras que en **DH35** se encuentra perpendicular a la cadena suprimiendo la conjugación π . Las ventajas de incorporar el grupo naftalimida radica en que el mismo es uno de los mejores semiconductores orgánicos *tipo n* hasta la fecha,^{17,292} posee una alta estabilidad térmica y es muy utilizado en la

fabricación de celdas solares y transistores de efecto campo.¹⁷ Además las NIs muestran gran versatilidad química, ya que se pueden funcionalizar en diferentes posiciones produciendo diferentes efectos en las propiedades optoelectrónicas moleculares. Para el sistema de naftalimida se han llevado a cabo modificaciones sintéticas en el núcleo de naftaleno o en la posición imídica, permitiendo la incorporación de una gran variedad de grupos funcionales.^{17,273,278}

En el presente Capítulo se presentarán los resultados obtenidos en la estancia de investigación realizada en el Departamento de Química Orgánica – Grupo de investigación: Nuevos materiales orgánicos heterocíclicos y macromoleculares dirigido por el Dr. José Luis Segura, en la Universidad Complutense de Madrid, Madrid (España). Dicha estancia de investigación fue realizada bajo la dirección del Dr. José Luis Segura y la Dra. María José Mancheneo. La realización de la pasantía fue posible gracias a que la solicitud de la Beca MAEC-AECID fue seleccionada por la Comisión de Valoración y propuesta para su concesión definitiva por la Presidencia de la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID). En el Capítulo se presentará la síntesis y caracterización de una nueva familia de copolímeros donor-aceptor (D-A). Los materiales poliméricos poseen unidos covalentemente grupos que pueden actuar como emisores de luz y aceptores de electrones, lo que les brindan interesantes propiedades optoelectrónicas.

A continuación se presenta la síntesis de las unidades naftalimidadas, las cuales posteriormente se acoplarán al 3,6-dibromo-benceno-1,2-diamina para obtener los comonómeros. Estos a su vez acoplados a unidades de fluoreno, forman los respectivos polímeros.

5.2.1.2- Síntesis de la naftalimida DH15

En la **Figura 89** se puede observar la ruta sintética correspondiente a la obtención del primero de los derivados de la naftalimida, el cual será denominado **DH15**.

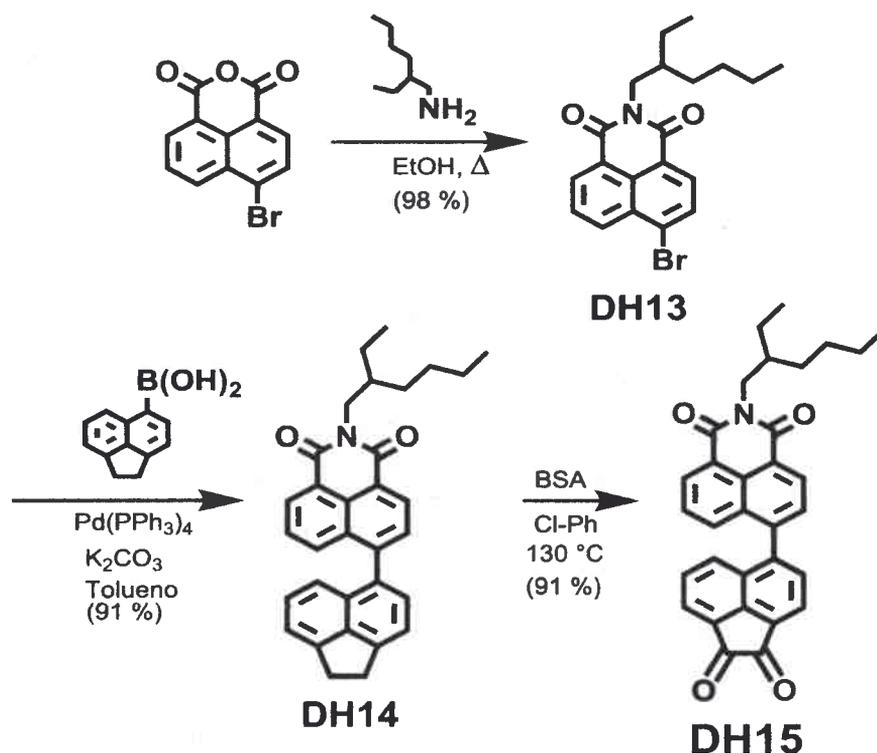


Figura 89. Ruta sintética para la obtención de DH15.

La obtención de la dicetona **DH15** comienza con una disolución de anhídrido 4-bromo-1,8-naphtalico en etanol absoluto que se calentó a reflujo y se le adicionó gota a gota 2-etil-1-hexilamina. El producto se purificó mediante cromatografía “flash” para dar **DH13** con un 98 % de rendimiento. El espectro ^1H -RMN (Figura 90) confirma el producto de reacción observándose las cinco señales correspondientes a los protones aromáticos entre 7,75 y 8,75 ppm. Además a campos altos tenemos la presencia de los protones correspondientes a los grupos metino (CH), metileno (CH_2) y metilo (CH_3) de las cadenas alquílicas. Finalmente alrededor de 4 ppm se pueden observar los protones correspondientes al metileno continuo al nitrógeno de la imida ($-\text{CH}_2\text{-N}$).

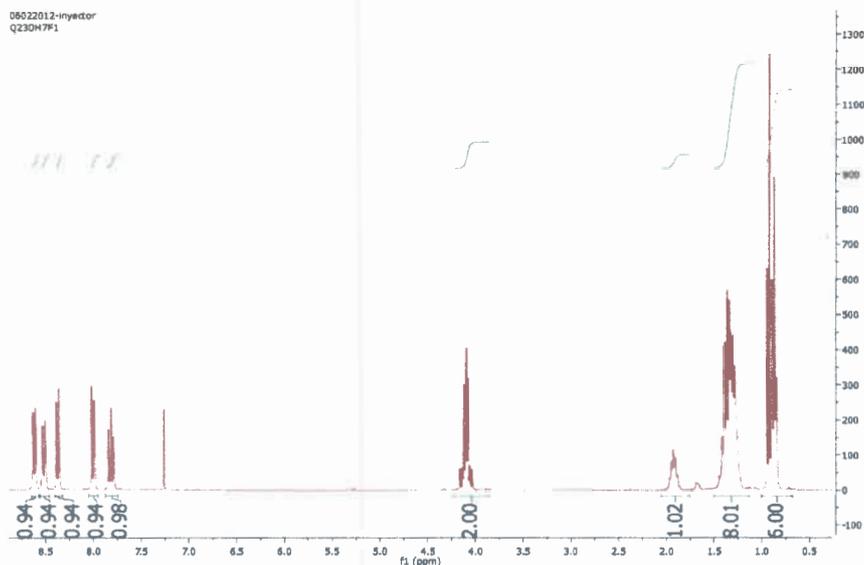


Figura 90. Espectro de ^1H -NMR de **DH13** registrado en CDCl_3 .

Posteriormente, dicha amida (**DH13**) permitió la obtención de **DH14** a través de una reacción de acoplamiento de Suzuki catalizada por Pd, la cual lleva a la formación de un enlace C-C entre un derivado borónico aromático y un vinil- o aril-haluro en medio básico. La presente reacción de acoplamiento es muy utilizada debido a su versatilidad. Los factores que contribuyen a dicha versatilidad son:

- condiciones suaves de reacción,
- disponibilidad de reactivos,
- compatibilidad con una amplia gama de grupos funcionales,
- estabilidad en presencia de agua,
- utilización de pequeñas cantidades de catalizador de Pd,
- regio- y estereoselectividad,
- y no se generan subproductos inorgánicos tóxicos.

El acoplamiento entre **DH13** y el derivado del ácido borónico llevó al producto **DH14** con un rendimiento de 91 %. En el espectro ^1H -RMN (**Figura 91**) de este nuevo derivado se observan: los protones de las cadenas alquílicas a desplazamientos químicos bajos, el multiplete correspondiente al protón del metileno unido directamente al átomo de

N imídico en 4,1 ppm, las nuevas señales correspondientes a un sistema aromático más complejo y un singlete a 3,5 ppm correspondiente a los cuatro hidrógenos del acenafteno terminal. Este paso de reacción en una primera instancia se intentó realizar por acoplamiento de Stille utilizando $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ como catalizador, pero no se obtuvieron rendimientos adecuados.

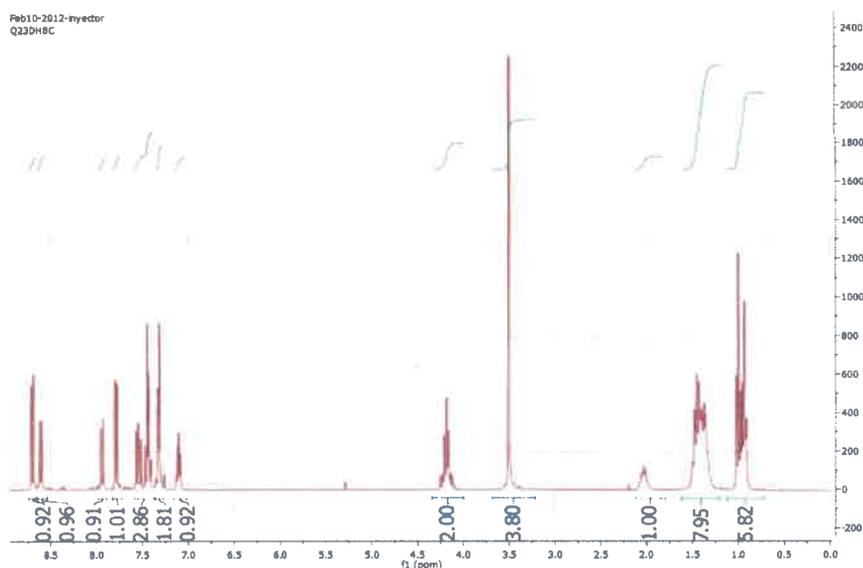


Figura 91. Espectro de ^1H -RMN de **DH14** registrado en CDCl_3 .

Finalmente se disolvió **DH14** en clorobenceno anhidro y sobre esta disolución se adicionó el oxidante anhídrido bencenoselénico (BSA) manteniendo la reacción a $130\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación durante 48 h. Luego se evaporó el solvente de la mezcla de reacción, se redisolvió el residuo sólido obtenido en DCM y se lavó dos veces con agua. Por último se purificó por cromatografía en columna para dar **DH15** con un rendimiento de 91 % como un sólido amarillo-naranja. Es importante destacar que las reacciones que llevan a la formación de **DH15** proceden todas con altos rendimientos, todos por encima de 90 %.

El espectro ^1H -RMN (**Figura 92**) confirma el producto de la dicetona **DH15**, donde se puede observar el sistema correspondiente a los protones aromáticos entre 7,75 y 9 ppm. A campos altos se observa la presencia de los protones pertenecientes a los CH , CH_2 y CH_3 de las cadenas alquílicas que integran 1, 8 y 6 respectivamente. Alrededor de 4 ppm se

pueden observar los protones correspondientes a los CH₂ contiguos al N de la imida. Además, se puede apreciar la ausencia de los protones de los metilenos terminales del acenafteno (que en **DH14** se encuentran como un singlete alrededor de 3,5 ppm), debido a la formación de la dicetona. Finalmente en el espectro de ¹³C-RMN de **DH15** es posible apreciar la presencia de las dos señales correspondientes a los C carbonílicos del grupo dicetona alrededor de 188 ppm.

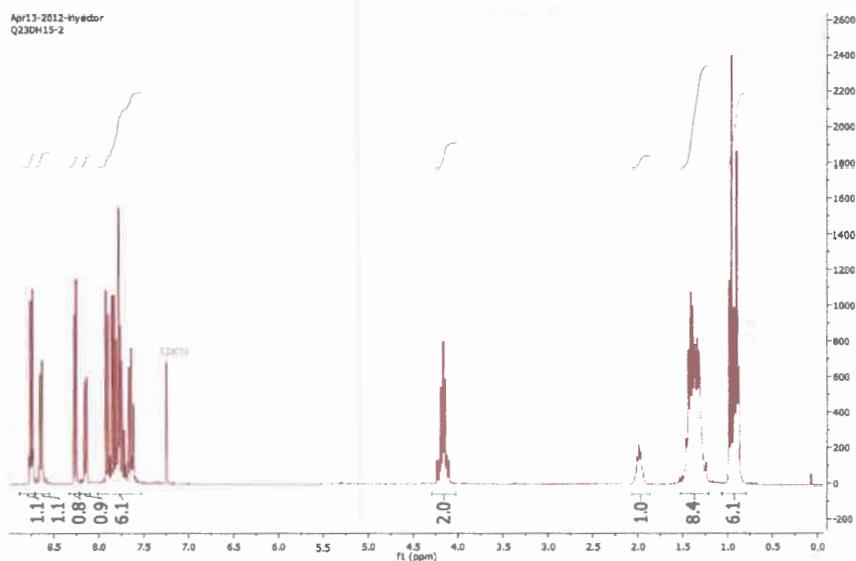


Figura 92. Espectro de ¹H-RMN de **DH15** registrado en CDCl₃.

5.2.1.3- Síntesis de la naftalimida **DH21**

Paralelamente a la síntesis de la naftalimida-dicetona **DH15** se comenzó con la ejecución del otro derivado de naftalimida: **DH21**. La ruta sintética para esta segunda molécula se puede observar en la **Figura 93**. La síntesis de la dicetona **DH21** se llevó a cabo según las condiciones ya establecidas en el grupo del Dr. José Luis Segura.²⁹³

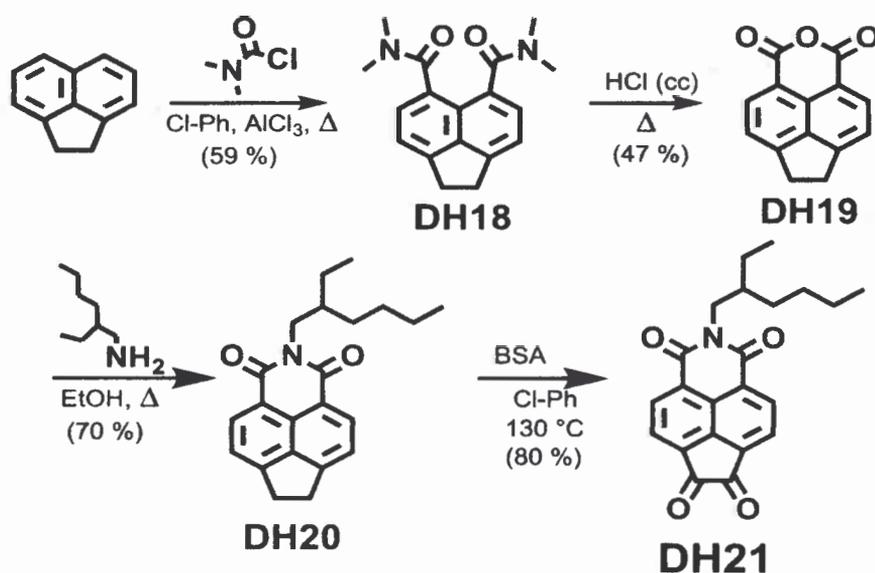


Figura 93. Ruta sintética para la obtención de DH21.

En una primera etapa para la formación de la naftalimida funcionalizada con dicetona (DH21) se comenzó con la acilación de Friedel Crafts del producto comercial acenafeno con cloruro de carbamoilo en presencia del ácido de Lewis AlCl₃, lo que dio lugar a la formación de la diamida DH18 con un rendimiento de 59 %. El espectro de protón de DH18 (ver Figura 94) presenta un singlete a 3,40 ppm que integra 4 y es correspondiente a los metilenos del acenafeno (esto es debido al plano de simetría de la molécula). Por otra parte a 3,08 y 2,86 ppm se encuentran dos singletes que integran 6 cada uno de ellos, los cuales corresponden a los grupos metilos continuos al N. Es importante aclarar que si bien hay un plano de simetría, la presencia de las dos señales de los CH₃ se debe al efecto de resonancia del N que confiere un cierto carácter de doble enlace y de esta forma los CH₃ experimentan un entorno distinto. Finalmente, en la región aromática podemos encontrar los dobletes correspondientes a los protones aromáticos entre 7,25-7,40 ppm.

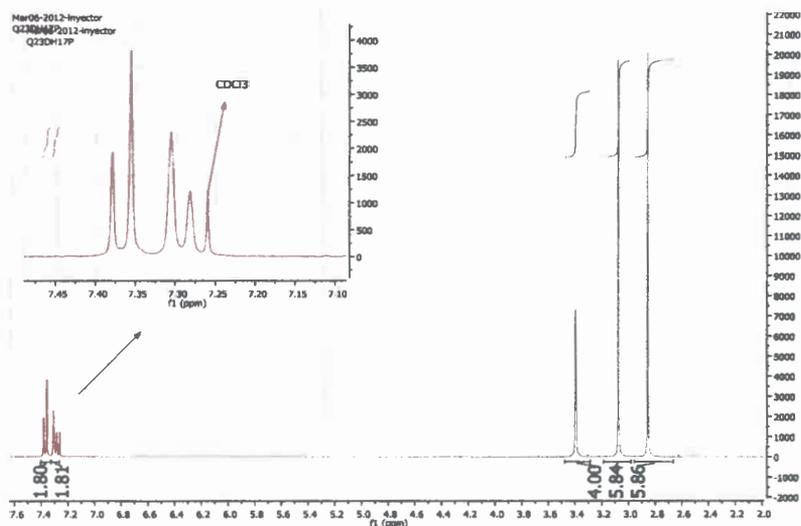


Figura 94. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de **DH18** registrado en CDCl_3 .

Posteriormente, la diamida **DH18** se suspendió en HCl (c) y se calentó a reflujo durante 4 h formándose el anhídrido de acenafteno (**DH19**) con un rendimiento de 55 %. El espectro $^1\text{H-RMN}$ (**Figura 95**) confirma el producto, donde se observan los dos dobletes de los protones aromáticos a campos bajos y el singlete de los metilenos que integra 4 a campos altos.

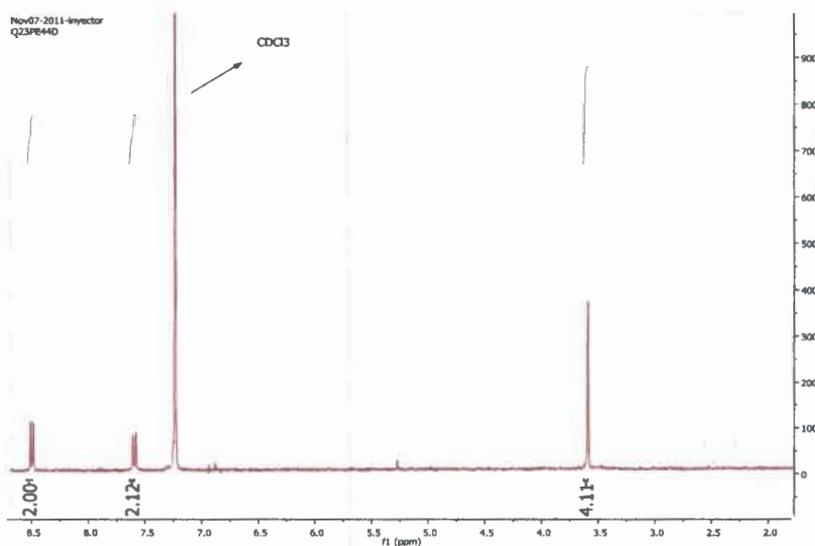


Figura 95. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de **DH19** registrado en CDCl_3 .

Luego, una disolución del anhídrido **DH19** en etanol absoluto se calentó a reflujo y se adicionó gota a gota la amina primaria 2-etil-1-hexilamina obteniéndose **DH20** con un rendimiento de 80 % y su espectro RMN se muestra en la **Figura 96**.

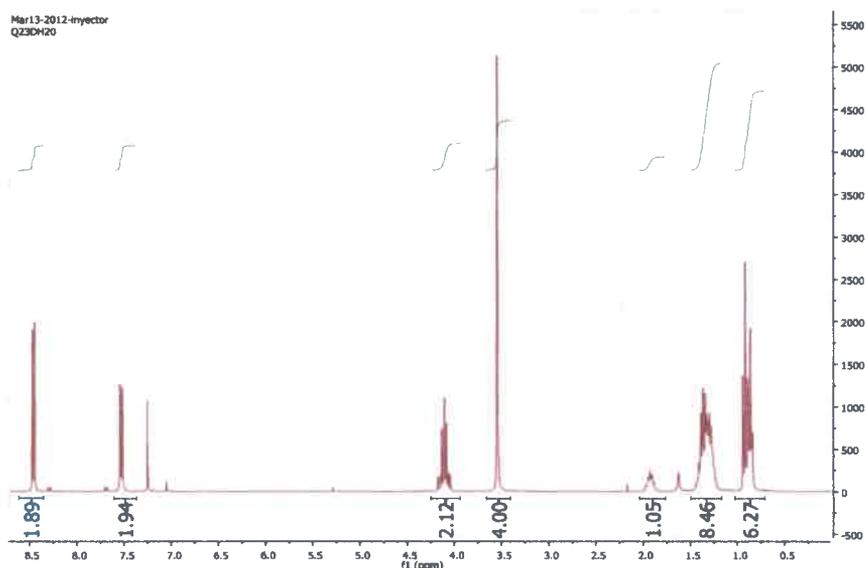


Figura 96. Espectro de ^1H -RMN de **DH20** registrado en CDCl_3 .

Por último la oxidación de la imida **DH20** utilizando BSA y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico llevó a la formación de la dicetona **DH21**. El espectro ^1H -RMN confirmó la estructura de la dicetona **DH21** (**Figura 97**), donde se pueden encontrar las señales correspondientes al núcleo del naftaleno como dos dobletes a 8,35 y 8,80 ppm, integrando dos protones cada uno. Además está presente el multiplete a 4,14 ppm que integra dos protones y corresponde al metileno unido directamente al N imídico. A 1,94 ppm tenemos un multiplete que integra uno y corresponde al grupo CH. Finalmente se observan dos tripletes interpenetrados alrededor de 0,9 ppm que conjuntamente integran seis protones y corresponden a las dos unidades CH_3 , así como también encontramos a 1,35 ppm un multiplete que integra ocho y corresponde a los metilenos de la cadena alquílica.

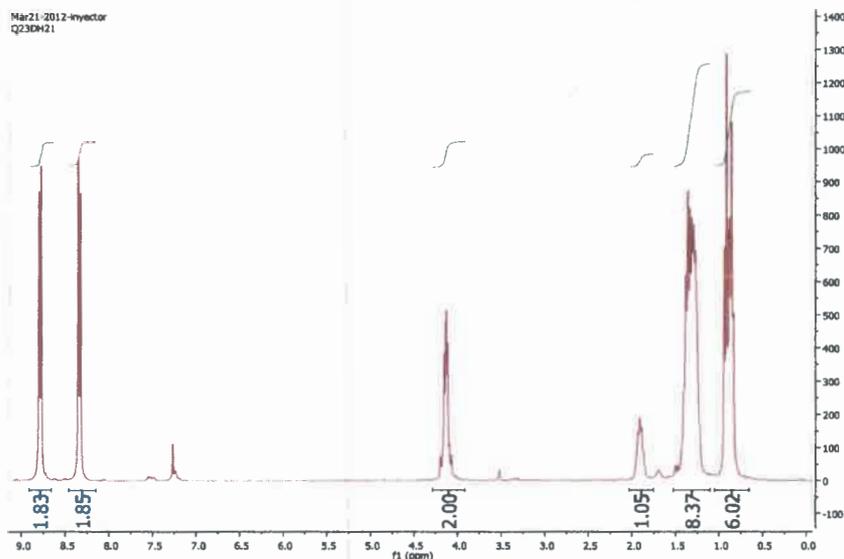


Figura 97. Espectro de ^1H -RMN de **DH21** registrado en CDCl_3 .

Una vez finalizada la síntesis de la naftalimida-dicetona **DH21** y **DH15**, es posible observar que en la parte terminal de las estructuras moleculares ambas poseen un grupo dicetona, el cual las dota de la funcionalidad complementaria para reaccionar con *o*-arilendiaminas formando las quinoxalinas correspondientes y dando lugar a los comonómeros que se acoplarán a las unidades fluoreno.

5.2.1.4- Síntesis de la *o*-arilendiamina: **DH30**

La síntesis de la *o*-arilendiamina, más precisamente la 3,6-dibromo-benceno-1,2-diamina (**DH30**) es de gran importancia ya que dicho producto va a ser utilizado en la construcción de todos los comonómeros. Por un lado posee la funcionalización adecuada (grupos aminos) para unirla covalentemente a los grupos dicetona de las unidades aceptoras formando así el grupo quinoxalina-naftalimida. Por otro lado **DH30** está dibromado, o sea es el aril-dihaluro necesario para llevar a cabo la reacción de copolimerización con el éster diborónico del dialquilfluoreno.

El primer paso para la síntesis de **DH30** se llevó cabo a partir de una reacción de bromación (ver **Figura 98**), donde una mezcla del reactivo comercial benzotiadiazol, HBr y Br₂ se calentaron a reflujo bajo agitación; para obtener luego de una recristalización en cloroformo el 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol **DH27** con un rendimiento de 95 %. A continuación, **DH27** fue sometido a una reacción de reducción utilizando boro hidruro de sodio (NaBH₄) en etanol absoluto obteniéndose el producto final **DH30** que permitirá acoplar las unidades naftalimidias con las unidades fluoreno.

Dada la importancia de la estructura de **DH30** (nexo conector entre las unidades naftalimidias y las unidades fluoreno), se presentan los espectros RMN de protón de **DH30** y de su precursor (ver **Figura 99**). En el espectro, correspondiente a **DH27**, se puede apreciar un singlete intenso (debido a la simetría de la molécula) que integra 2 y corresponde a los protones aromáticos del anillo del benceno. Mientras que para **DH30** se observa nuevamente el singlete correspondiente a dichos protones, pero a diferencia de **DH27**, aparece una nueva señal ancha a campos un poco más altos y que puede ser adjudicada a los protones de los dos grupos aminos.

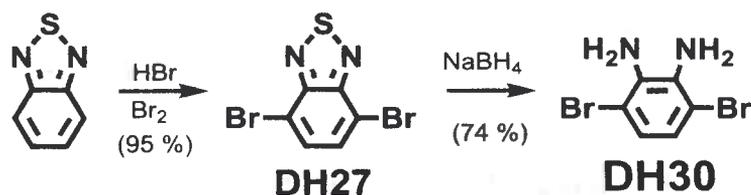


Figura 98. Ruta sintética para la obtención de la o-arilendiamina **DH30**.

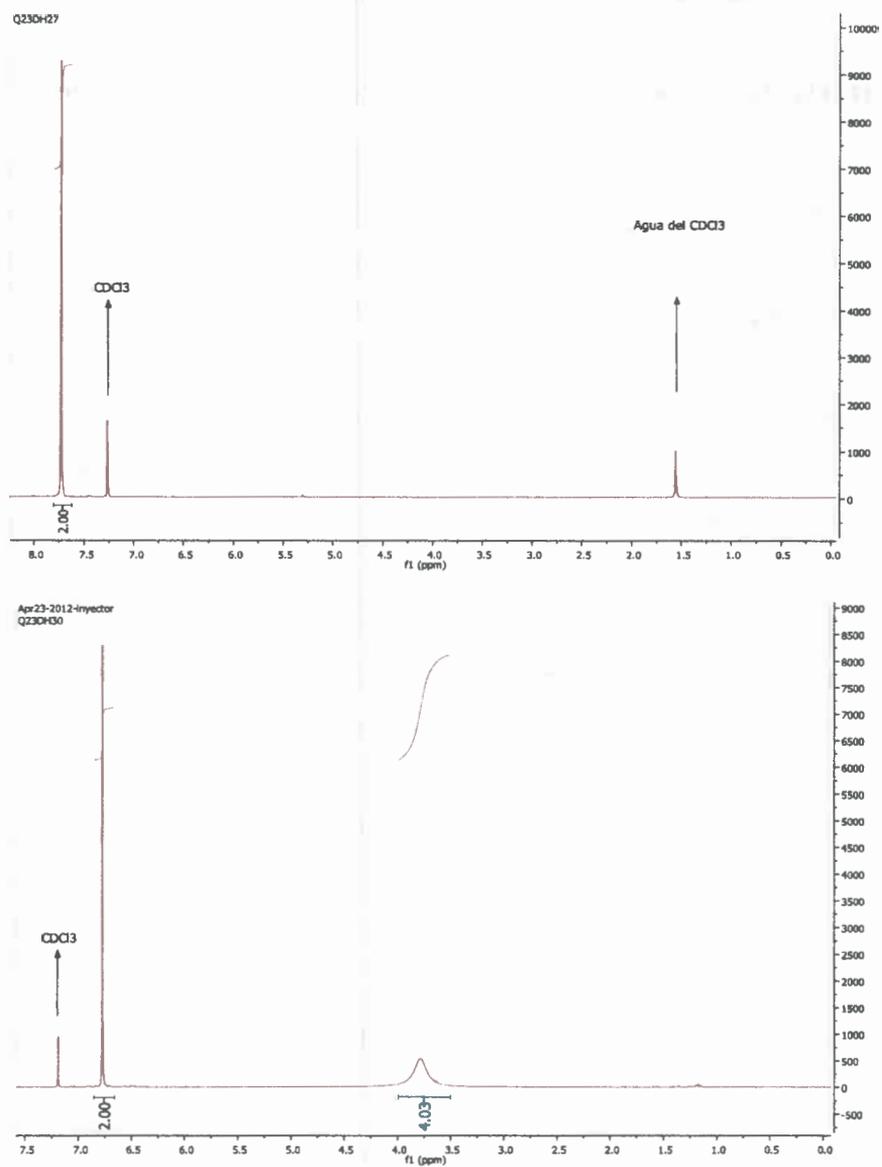


Figura 99. Espectros de ^1H -RMN de: DH27 (arriba) y DH30 (abajo) registrados en CDCl_3 .

5.2.1.5- Síntesis de los comonómeros: naftalimidias/quinoxalina

Para la preparación de los nuevos materiales poliméricos fue necesario, en una primera instancia la síntesis de cada uno de los comonómeros constituyentes. Cada uno de ellos debía estar funcionalizado adecuadamente, de manera que los grupos funcionales permitan tanto su unión covalente entre el nexo conector (**DH30**) con los derivados dicetona-naftalimida (**DH15** y **DH21**), así como también posibiliten la reacción de polimerización a través de acoplamiento químicos. Es justamente aquí donde el diseño de la síntesis orgánica jugó un papel fundamental para la elaboración de los mismos, haciendo posible el desarrollo de los materiales con las propiedades y características adecuadas.

Todos los comonómeros se obtuvieron a partir de la condensación o acoplamiento de los grupos amino de la 3,6-dibromo-benceno-1,2-diamina (**DH30**) con los grupos diona (dicetona) correspondientes (**DH15** y **DH21**). Dichas reacciones catalizadas por ácido p-toluenosulfónico se llevaron a cabo en CHCl_3 y todos los productos fueron obtenidos con rendimientos altos. A continuación se detalla la síntesis y caracterización de cada uno de los comonómeros.

5.2.1.5.1- Síntesis de los comonómeros: naftalimidias/quinoxalina. **DH32**

La obtención del comonómero **DH32** se llevó a cabo por medio de la reacción de condensación entre los grupos aminos de **DH30** y los grupos reactivos dicetona presentes en el compuesto **DH15** (ver **Figura 100**). El rendimiento de reacción fue de 95 %.

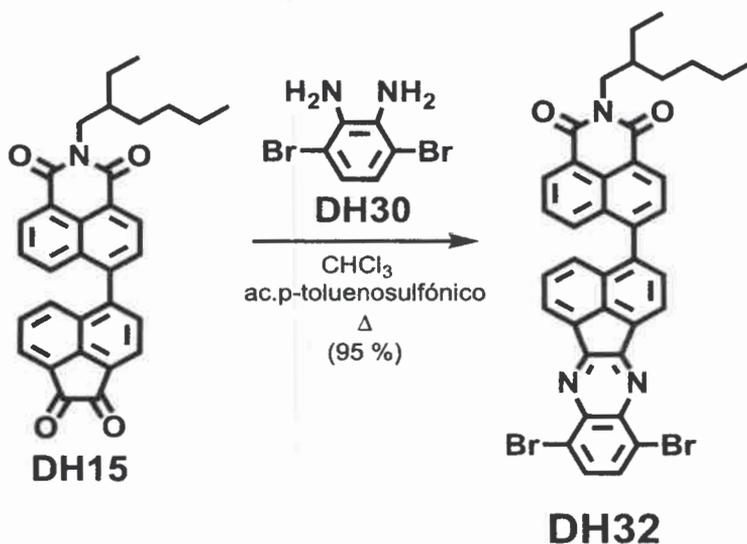


Figura 100. Síntesis del comonomero **DH32**.

El producto **DH32** fue confirmado por el espectro de resonancia magnética nuclear. La **Figura 101** presenta el espectro de ^1H -RMN de **DH32** donde es posible apreciar que es muy similar al espectro de **DH15**. Encontrándose para **DH32** que las señales de las cadenas alquílicas y la señal correspondiente al $\text{CH}_2\text{-N}$ no presentan diferencias significativas con respecto a **DH15**, sin embargo en la región aromática podemos encontrar un intenso singlete el cual puede ser asignado a la introducción del grupo **DH30**.

Otras pruebas que demuestran el acoplamiento entre **DH30** y **DH15**, es que al comparar el espectro de RMN de ^{13}C de **DH15** con el espectro de **DH32**, la señal correspondiente al grupo cetona (alrededor de 188 ppm) desaparece, que es lo esperado ya que el grupo cetona se pierde luego del acoplamiento. Además, en dicho espectro de ^{13}C se encuentran las señales correspondientes a la formación de los nuevos enlaces $\text{C}=\text{N}$.

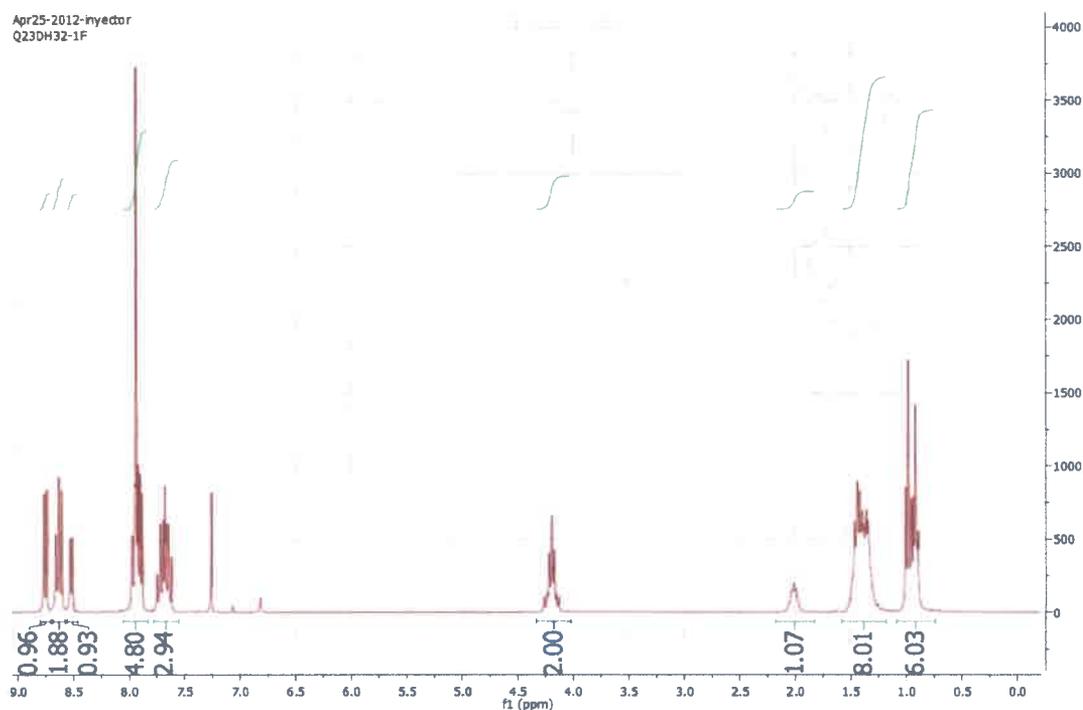


Figura 101. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de **DH32** registrado en CDCl_3 .

5.2.1.5.2- Síntesis de los comonómeros: naftalimidias/quinoxalina. **DH33**

La síntesis del comonómero **DH33** se hizo a partir de la condensación de **DH30** con el reactivo comercial acenaftenoquinona (ver **Figura 102**). Al igual que para **DH32**, la reacción fue catalizada por ácido p-toluensulfónico y llevada a cabo en CHCl_3 anhidro a temperatura ambiente durante 18 h, obteniéndose **DH33** con un rendimiento de 97 % luego de haber sido purificado por cromatografía en columna sílica gel “flash”.

El espectro de RMN de protón de **DH33** (**Figura 103**) es similar al reactivo de partida (acenaftenoquinona) presentando todas las señales en la región aromática entre 7,6 y 8,8 ppm. La principal diferencia radica en que la introducción de **DH30** genera la aparición de un intenso singlete a 7,95 ppm. El espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ presenta las

características anteriormente comentadas: la ausencia de las señales de la dicetona y la presencia de la señales correspondientes a los enlaces C=N.

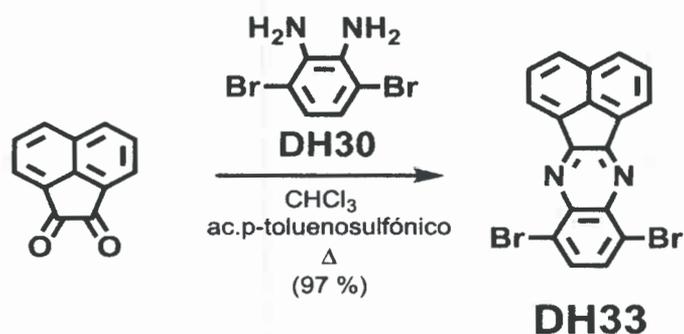


Figura 102. Síntesis de comonómero DH33.

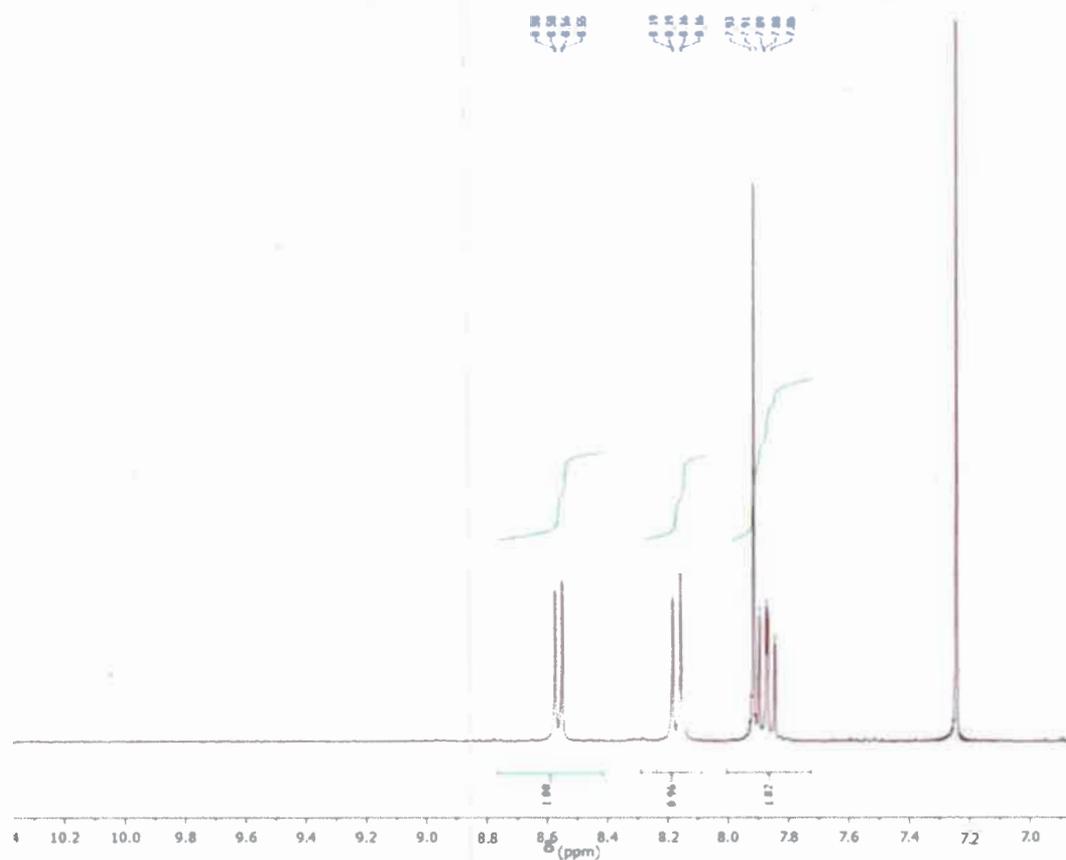


Figura 103. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de DH33 registrado en CDCl_3 .

5.2.1.5.3- Síntesis de los comonómeros: naftalimidias/quinoxalina. DH34

Finalmente, la síntesis del último comonómero **DH34** se llevó a cabo bajo idénticas condiciones de reacción que las anteriores, y así a partir de la condensación entre los grupos dicetona presentes (**DH21**) y los grupos amino de **DH30** se obtuvo **DH34** con un rendimiento de 91 % (ver **Figura 104**).

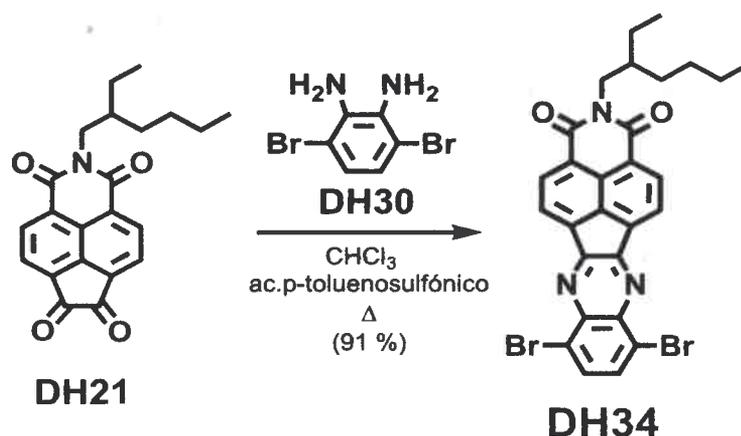


Figura 104. Síntesis de comonómero **DH34**.

La caracterización de **DH34** a partir de la espectroscopia de resonancia magnética confirmó el producto de reacción. El espectro de ^1H -RMN en la **Figura 105** confirma el acoplamiento en la diona y la o-arilendiamina, y presenta un perfil muy similar a la diona de partida (comparar con **Figura 97**), salvo por el singlete a 7,9 ppm adjudicado a la introducción de **DH30** en la estructura molecular. Por último, el espectro de ^{13}C -RMN presenta las características ya comentadas y comunes de las condensaciones entre la dicetona y el diamino (ausencia de las señales de la dicetona y la presencia de las señales de los enlaces $\text{C}=\text{N}$).

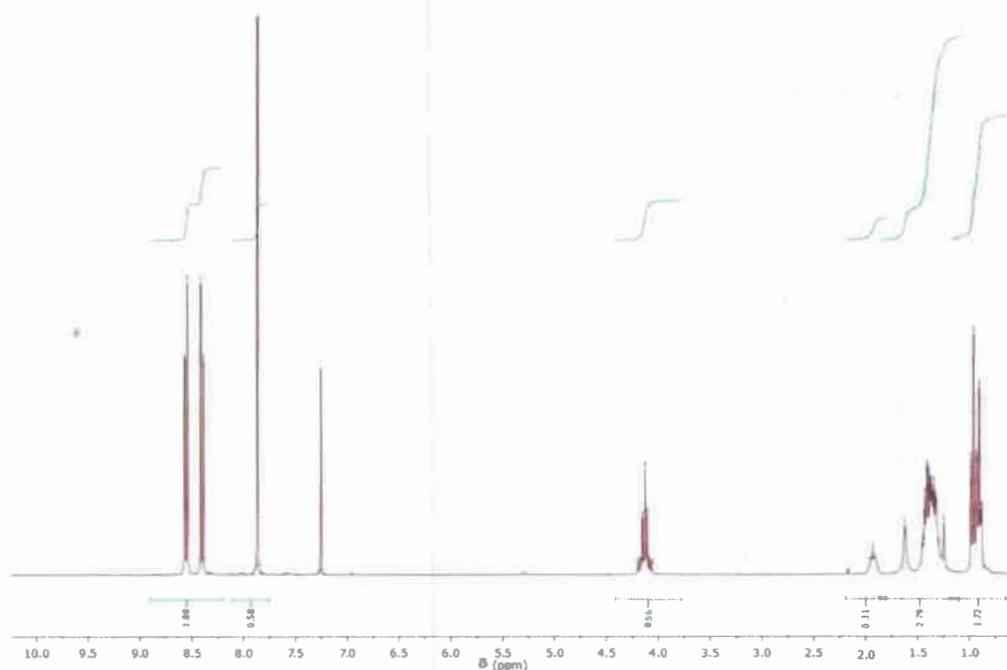


Figura 105. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de **DH34** registrado en CDCl_3 .

5.2.1.6- Síntesis de los copolímeros: **DH35**, **DH36** y **DH37**

Una vez finalizada la síntesis de los tres comonómeros y contando con el reactivo comercial 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(hexil)fluoreno, los cuales están funcionalizados adecuadamente, es decir, un derivado de un éster diborónico y tres aril-dihaluro (**DH32**, **DH33** y **DH34**), se procedió a realizar las reacciones de copolimerización, a través de acoplamientos de Suzuki (**Figura 106**). En dichas reacciones se utilizó el éster borónico en lugar del ácido borónico ya que resulta más ventajoso en esta reacción de polimerización. La razón es porque la presencia de la unidades 1,1,2,2-tetrametilenetilen glicol del éster tiene un efecto protector sobre el lábil ácido borónico sin tener influencia sobre la eficiencia del acoplamiento.^{289,294}

Este tipo de acoplamiento permite sintetizar una gran variedad de polímeros con diferentes estructuras gracias a que las condiciones de reacción permiten la compatibilidad

de varios grupos funcionales. Por otra parte, el rendimiento, la polidispersidad y el peso molecular final del polímero dependen de factores como, la naturaleza de los derivados borónicos y aril-haluro, del ligando del catalizador, del solvente y de la base utilizada.

Para la síntesis de los copolímeros se agregaron en un balón bajo atmósfera de Ar una cantidad equimolar del éster diborónico (2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(hexil)fluoreno) y el correspondiente monómero dibromo sustituido (**DH32**, **DH33** y **DH34**), 25 mL de tolueno desgasado, 13 mL de una solución acuosa 2 M de K_2CO_3 previamente desgasada y una cantidad catalítica de $Pd(PPh_3)_4$ (10 %). Luego los reactivos se llevaron a reflujo y agitación por 72 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, el solvente se removió bajo presión reducida y el crudo se disolvió en $CHCl_3$. La precipitación del polímero se obtuvo por el agregado lento de metanol, el sólido obtenido se filtró y se lavó con metanol y acetona en un aparato Soxhlet para remover los restos de monómero y residuos del catalizador. Finalmente el sólido resultante se secó bajo vacío y se caracterizó utilizando las técnicas clásicas de la síntesis orgánica que se presentan más adelante.

Los rendimientos de las reacciones de polimerización fueron de: 92 % para **DH35**, 61 % para **DH36** y 85 % para **DH37**. Esta metodología utilizada para la síntesis de los polímeros tiene el beneficio de dar copolímeros alternados estructuralmente bien definidos y con pesos moleculares moderados.

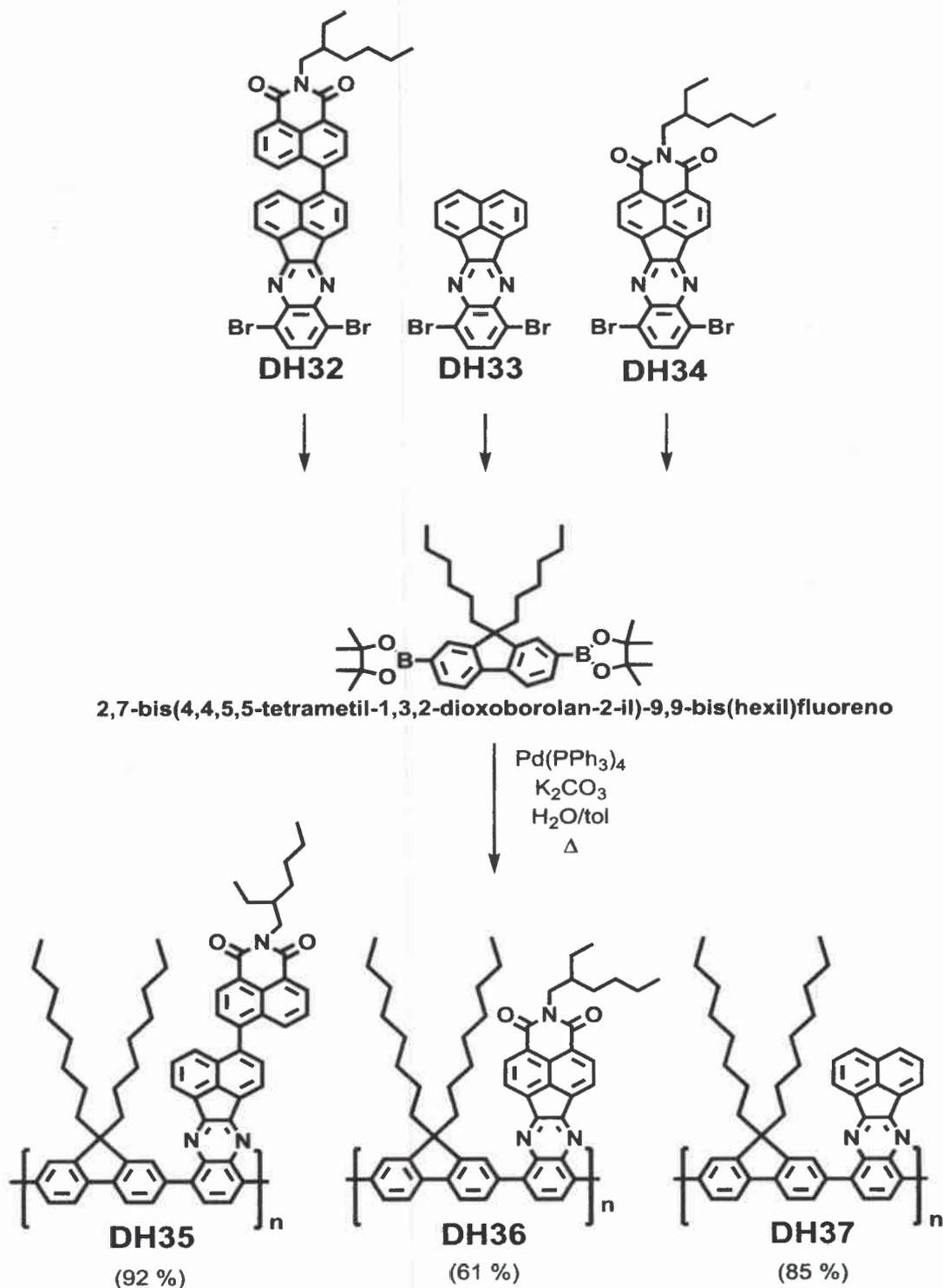


Figura 106. Síntesis de copolímeros donador-aceptor **DH35**, **DH36** y **DH37**.

5.2.1.7- Caracterización de los copolímeros

La buena solubilidad de los copolímeros D-A en solventes orgánicos de uso común, la cual fue obtenida por la incorporación de las cadenas alquílicas, permitió su caracterización por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC - Size Exclusion Chromatography) y resonancia magnética nuclear.

La identidad de todos los polímeros así como la de los precursores fue soportada por RMN, espectroscopia de masa e IR (ver Aspectos Experimentales). El espectro de ^{13}C -RMN de **DH36** no se pudo obtener debido a la extensa agregación que presentaba el compuesto. Todos los copolímeros muestran en el espectro de ^1H -RMN (**Figura 107**) las señales características de las cadenas alquílicas entre 0,73-2,39 ppm, así como también los protones aromáticos en el rango de 7,47-8,75 ppm. **DH35** y **DH36** además exhiben una señal ancha distinguible alrededor de 4,1 ppm asignable a los protones del metileno continuos al N de la imida. Significativamente, **DH35** y **DH37** exhiben en su espectro de ^{13}C -RMN las señales atribuibles a los dobles enlaces C=N de las unidades quinoxalinas en la región aromática en el rango de 154-155 ppm; y **DH35** a diferencia de **DH37**, presenta la señal de los dos carbonos C=O de la dimida a 164,6 y 164,5 ppm. Además, los espectros IR (**Figura 108**) de los polímeros presentaron un perfil similar para **DH35** y **DH36**, lo cual era esperado ya que ambos poseen los mismos grupos funcionales. En dichos espectros pueden ser detectadas las bandas características de los grupos imida alrededor de 1700 cm^{-1} (y ausente en **DH37**).

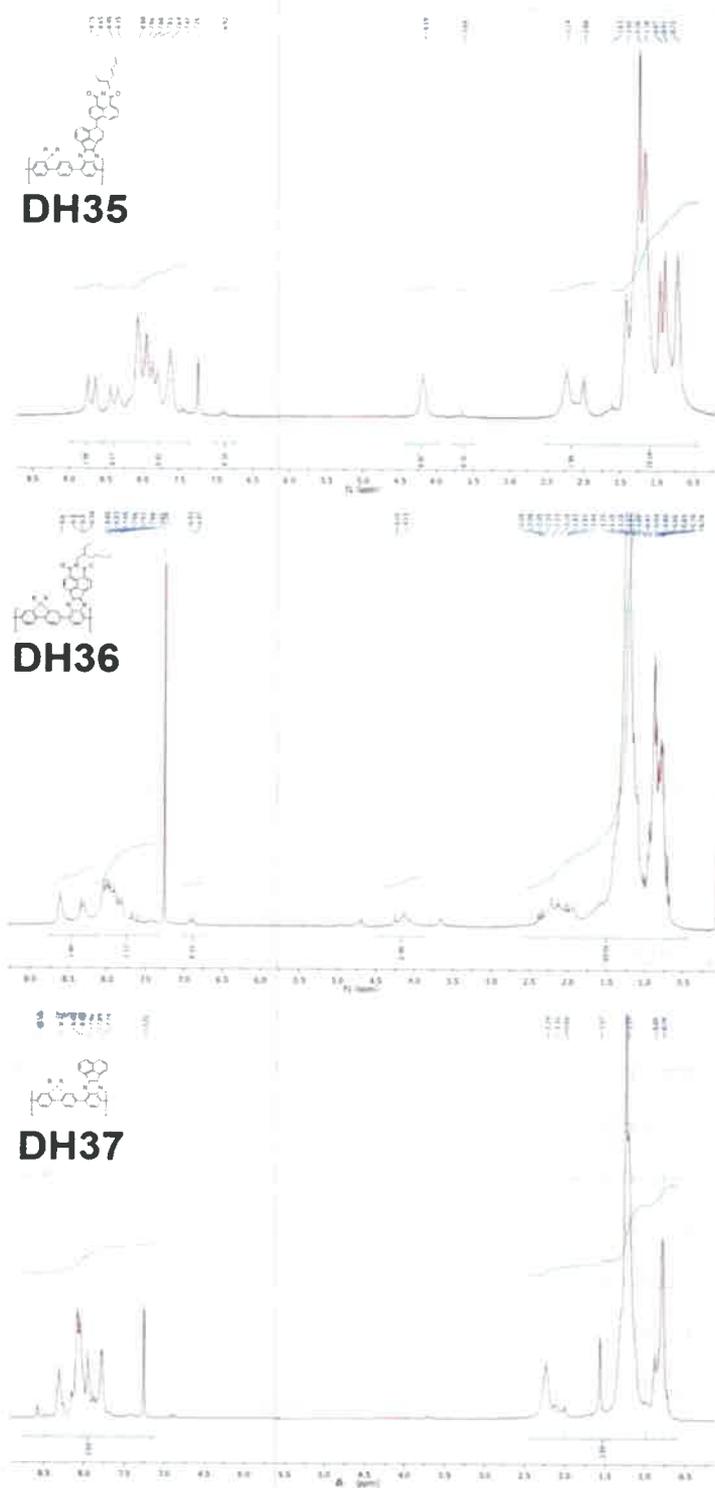


Figura 107. Espectros $^1\text{H-RMN}$ de los copolímeros D-A registrados en CDCl_3 .

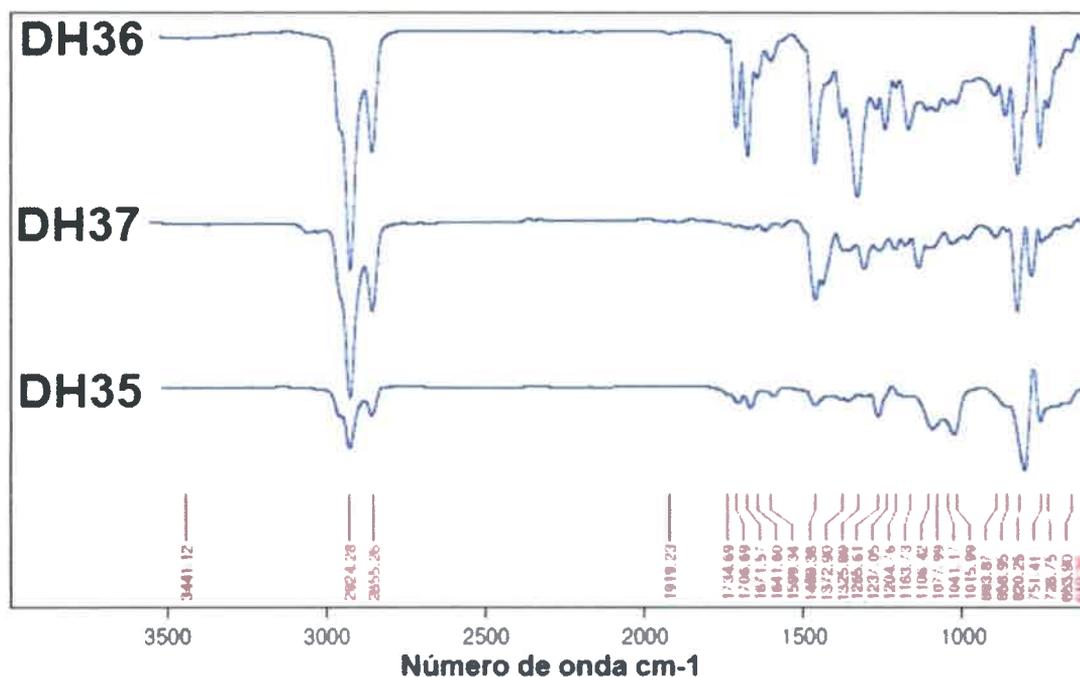


Figura 108. Espectros IR de los copolímeros DH36, DH35 y DH37.

5.2.1.8- Pesos moleculares

Cuando se trabaja con polímeros no es posible referirse a un único peso molecular, sino a una distribución de pesos moleculares, es decir una dispersión. Por ello es necesario determinar un peso molecular promedio. Más específicamente, el peso molecular medio peso (M_w) y el peso molecular medio número (M_n), los cuales fueron obtenidos por cromatografía de exclusión por tamaño.

Los valores de M_n y M_w encontrados en el análisis fueron 6606 y 7079 g/mol para DH35, 3548 y 3801 g/mol para DH36, y 3235 y 3388 g/mol para DH37. A partir de estos datos se calculó el índice de polidispersión (PD), el cual se define como el cociente entre M_w y M_n ($PD = M_w/M_n$). El índice de PD puede variar desde la unidad en muestras perfectamente monodispersas (sistemas isométricos) hasta valores de decenas para muestras caracterizadas por una gran dispersión en tamaño o masa molar de las

macromoléculas constitutivas (sistemas altamente dispersos). Los valores obtenidos de PD para copolímeros sintetizados fueron: 1,07 para **DH35**, 1,07 para **DH36** y 1,05 para **DH37**. Estos resultados indican que los cambios en la estructura del comonomero no llevan a cambios significativos en la reacción de polimerización, así como también indican que la síntesis química por acoplamientos de Suzuki para estos sistemas llevó al desarrollo de polímeros prácticamente monodispersos.

Finalmente, teniendo en cuenta que los pesos moleculares de las unidades monoméricas (MWu) de los copolímeros son 894 g/mol, 768 g/mol y 572 g/mol para **DH35**, **DH36** y **DH37** respectivamente; es posible calcular el grado de polimerización (X_w) para cada uno de ellos a partir del cociente entre el peso molecular medio peso y el peso molecular de las unidades monoméricas ($X_w = M_w / MW_u$). Los valores de X_w que presentaron fueron: 8 para **DH35**, 5 para **DH36** y 6 para **DH37**. Estos resultados indican el número de unidades D-A repetitivas que se encuentran en el copolímero; es decir que más que polímeros, las macromoléculas obtenidas son oligómeros monodispersos. Por otra parte, tal vez estos pequeños valores del grado de polimerización sean la justificación por la cual se obtiene un valor de PD casi unitario. Finalmente todos los datos obtenidos a partir de la SEC están resumidos en la **Tabla 2**.

Polímeros	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PDI	Xw
DH35	7079	6606	1,07	8
DH36	3801	3548	1,07	5
DH37	3388	3235	1,05	6

Tabla 2. Datos de la cromatografía de exclusión por tamaño para los diferentes polímeros.

5.2.1.9- Estabilidad térmica

El desempeño y la durabilidad de los dispositivos optoelectrónicos están fuertemente influenciados por la estabilidad térmica de las delgadas capas orgánicas depositadas entre los electrodos. La estabilidad térmica es una propiedad muy importante para evitar la degradación del material por cambios morfológicos producidos a partir del efecto Joule durante la operación de los dispositivos. En este sentido, se llevaron a cabo los análisis termogravimétricos (thermogravimetric analysis – TGA) bajo atmósfera de nitrógeno con el objetivo de evaluar el comportamiento térmico de **DH35**, **DH36** y **DH37**. Los barridos de TGA mostraron que todos los polímeros son estables hasta temperaturas de 350 °C (**Figura 109**), lo cual los hace aptos térmicamente para su utilización en dispositivos optoelectrónicos. La pérdida de material antes de la descomposición podría ser atribuida a la evaporación de materiales volátiles en la muestra.

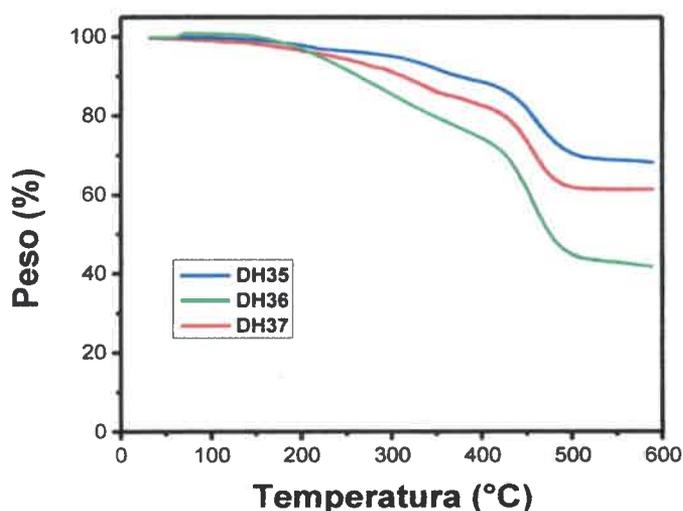


Figura 109. Análisis termogravimétrico de los copolímeros **DH35**, **DH36** y **DH37**.

5.2.1.10- Propiedades fotofísicas

Las propiedades ópticas de todos los polímeros fueron investigadas a partir de la obtención de sus espectros de absorción y fluorescencia tanto en solución así como también en películas sólidas delgadas. Los máximos de absorción y emisión de los polímeros en soluciones diluidas de CHCl_3 y películas sólidas depositadas por "spin-coating" se resumen en la **Tabla 3**. Los espectros de absorción y fluorescencia en solución de los copolímeros se presentan en la **Figura 110**, mientras que los correspondientes a películas delgadas se representan en la **Figura 111**.

El "band gap" óptico ($E_{g_{opt}}$) de **DH35**, **DH36** y **DH37** se determinó del "onset" de los espectros de absorción de los copolímeros en solución, y están listados en la **Tabla 3**. Los valores obtenidos para los copolímeros están en el rango de 2,1-2,6 eV, los que resultan menores que el "band gap óptico" de poli(9,9-dialquilfluoreno) (3,0 eV). La reducción del mismo se debe a la incorporación de unidades aceptoras de electrones en la cadena principal. El compuesto **DH36** (donde la naftalimida se encuentra conjugada con la quinoxalina) presenta el "band gap" de menor energía de 2,14 eV. Este "band gap" de menor energía originado a partir de la mayor conjugación es una ventaja ya que permite una mayor recolección de la luz solar que el PF sin modificar.

Polímero	$\lambda_{max, abs}$ (nm) (solución)	$\lambda_{max, emi}$ (nm) (solución)	$\lambda_{max, abs}$ (nm) (película)	$\lambda_{max, emi}$ (nm) (película)	band gap óptico (eV)
DH35	330, 425	533	345, 450	550	2,50
DH36	338, 428	519, 651	340, 470	659, 716	2,14
DH37	322, 416	513	341, 437	514	2,57

Tabla 3. Propiedades ópticas de los copolímeros.

En solución, todos los polímeros poseen dos bandas de absorción, una centrada entre 320-340 nm y otra como un "hombro" entre 410-430 nm (**Figura 110**). La naturaleza

de estas bandas en este tipo de polímeros aún queda por esclarecer. Jespersen atribuyó la banda de más alta energía a una transición $\pi-\pi^*$, mientras que las bandas a más bajas energías fueron asignadas a una transferencia de carga intramolecular entre las unidades donoras y aceptoras.²⁹⁵⁻²⁹⁷ Como puede apreciarse todos los polímeros poseen un espectro de absorción similar en solución con un ligero corrimiento batocrómico para los polímeros **DH35** y **DH36**, que puede ser explicado por la mayor deslocalización del grupo donador de electrones en la unidad aceptora naftalimida. Asimismo, **DH36** presenta un mayor corrimiento que **DH35** ya que en este último la unidad naftalimida no se encuentra directamente conjugada a la cadena polimérica.

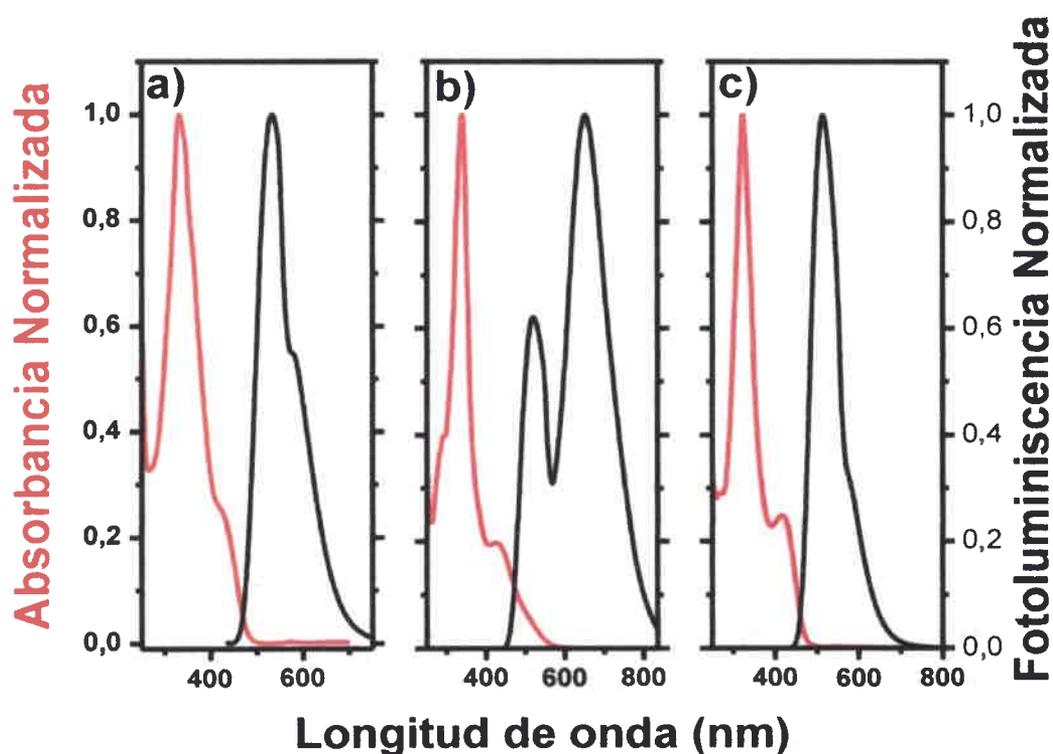


Figura 110. Espectros de absorción UV-visible (rojo) y de emisión de fluorescencia (negro) de los polímeros a) **DH35**, b) **DH36** y c) **DH37** en CHCl_3 a 25 °C.

Cuando se estudiaron las propiedades ópticas de películas delgadas (**Figura 111**) correspondientes a todos los polímeros, los espectros de absorción exhibieron un comportamiento similar al que presentan en solución, con máximos entre 340-345 nm y una banda de transferencia de carga en un rango de 438 a 450 nm; la cual en algunos casos es apenas visible como un “hombro”. Como se observa claramente en la **Tabla 3**, los máximos de absorción de las películas poliméricas depositadas por “sping-coating” están corridos al rojo comparados con los máximos en solución. Este corrimiento batocrómico indica mayor coplanaridad del polímero y/o el incremento de interacciones electrónicas intermoleculares en el estado sólido.

En lo que respecta a las propiedades fotoluminiscentes, los espectros de fluorescencia de los polímeros conjugados son típicamente anchos debido al acoplamiento de los modos vibrónicos y las variaciones en la configuración de la cadena del polímero. Los espectros de emisión para los polímeros **DH35** y **DH37** en CHCl_3 tienen un perfil similar, donde las bandas de emisión adquieren un máximo a 533 y 513 nm para **DH35** y **DH37** respectivamente. Por otro lado, el espectro de emisión en estado estacionario del polímero **DH36** presenta dos estructuras vibrónicas bien definidas a 518 y 650 nm, corridas al rojo con respecto a **DH35** y **DH37**. Al igual que con los espectros de absorción, este corrimiento es consistente con una estructura más plana. Los múltiples picos en el espectro de emisión podrían surgir debido a que un electrón excitado puede relajarse en dos de los varios niveles de energía vibrónicos del HOMO.

Finalmente, los espectros de fluorescencia de los polímeros conjugados en estado sólido (películas depositadas por “spin-coating”) están muy afectados por las interacciones intermoleculares, las cuales dependen de la morfología de la película y del empaquetamiento de la cadena molecular. Además, la formación y la emisión de excímeros es a menudo mucho más frecuente en polímeros conjugados, ya que en estos tipos de materiales la formación de estructuras supramoleculares del tipo “sandwich” o apilamiento (“stacking”) es probable que ocurra más fácilmente debido a las geometrías relativamente planas y a las muy fuertes interacciones intermoleculares.²⁹⁸⁻³⁰² Todas estas razones podrían justificar los grandes corrimientos al rojo que presentan los polímeros en estado sólido.

Aunque el resultado más importante que revelan estos estudios es que los copolímero D-A retienen su capacidad de emisión de luz en estado sólido.

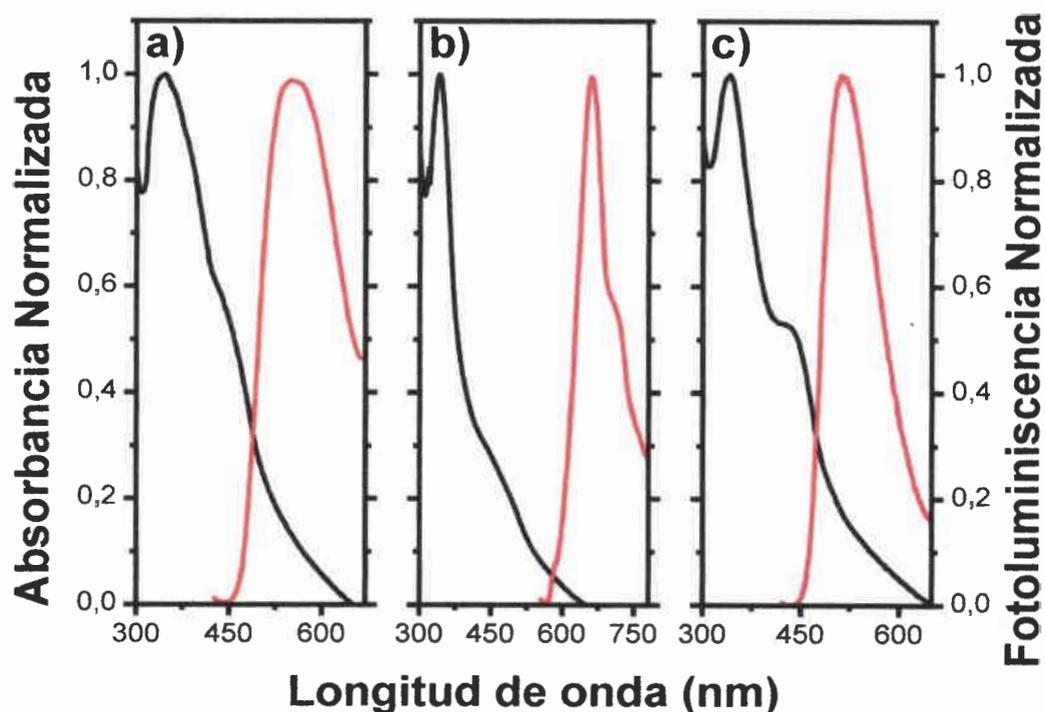


Figura 111. Espectros de absorción UV-visible (negro) y de emisión de fluorescencia (rojo) de los polímeros en estado sólido depositados por “spin-coating” como películas delgadas: a) **DH35**, b) **DH36** y c) **DH37**.

La longitud de onda de fluorescencia de una película polimérica depende fundamentalmente del “band gap” entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital más bajo desocupado (LUMO), lo cual a su vez depende de la deslocalización de los electrones π a lo largo de la cadena polimérica. Nuevamente, el corrimiento batocrómico tanto en solución como en estado sólido es muy apreciable para **DH36** debido a la mayor planaridad de la estructura y deslocalización de electrones en la unidad aceptora.

5.2.1.11- Caracterización electroquímica

Con el fin de estudiar las propiedades redox y determinar los niveles de energía HOMO/LUMO (asociados con el potencial de ionización/afinidad electrónica) que son críticos para obtener una evaluación completa de su potencial para aplicar en dispositivos optoelectrónicos, se llevaron a cabo estudios de voltametría cíclica en CHCl_3 con TBAP 0,1 M como electrolito soporte. La electroquímica de estos tres materiales fue estudiada en una celda de tres electrodos a temperatura ambiente usando un disco de Pt como electrodo de trabajo, un Ag/AgCl y Pt como electrodos de referencia y contraelectrodo respectivamente. Para estimar la energía del LUMO de los polímeros se utilizó la siguiente ecuación:¹⁸⁹

$$E_{LUMO} = -(E_{[onset,red\ vs.\ Fc^+/Fc]} + 5,1)(eV)$$

Mientras que los valores de HOMO, fueron obtenidos por la sustracción entre los valores de energía del “band gap” obtenidos ópticamente y los valores de energía del LUMO.

Los ciclovoltamperogramas de los polímeros se presentan en la **Figura 112** y muestran el comportamiento electroquímico de dicho materiales. En la región catódica, en valores negativos de potencial, dos ondas redox son claramente visibles para los sistemas estudiados. En la **Tabla 4** pueden observarse los datos obtenidos a partir de los ciclovoltamperogramas. Los polímeros **DH35** y **DH36**, en el régimen de potenciales negativos presentan dos procesos redox catódicos. Dichas ondas de reducción corresponden a los picos distintivos de reducción de las unidades naftalimidadas conjugadas a la unidad quinoxalina.

La similitud de los niveles LUMO para todos los materiales es esperada por la unidad central constante (quinoxalina) en todos los polímeros, sin embargo la presencia de los grupos naftalimida estabilizan la energía del HOMO y LUMO en **DH35** y **DH36**, reduciendo el “band gap” en comparación con el polímero de referencia **DH37**.

Finalmente, los polímeros compuestos por unidades fluorenos y quinoxalina-naftalimidias depositados sobre el electrodo de trabajo presentan respuestas redox casi-reversibles tanto en la región anódica como la catódica, lo que brinda a las películas de **DH35**, **DH36** y **DH37** un comportamiento *tipo n* y *tipo p*. Esto lleva a clasificar a los copolímeros como materiales de carácter ambipolar. Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta la alta movilidad de huecos de las unidades fluoreno y la alta movilidad de electrones que presentan las unidades quinoxalina-naftalimidias.

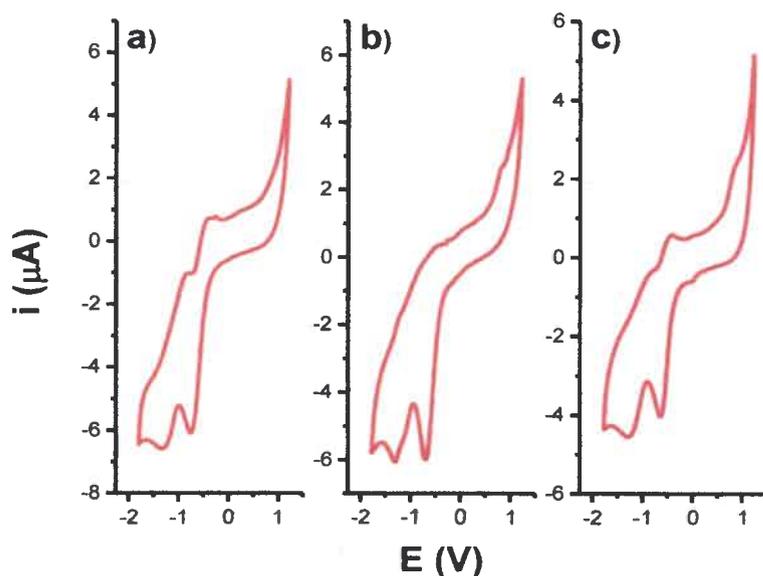


Figura 112. Ciclovoltamperogramas de los polímeros en CHCl_3 con TBAP 0,1 M sobre Pt a 100 mV/s. a) **DH35**, b) **DH36** y c) **DH37**.

Polímero	$E_{\text{onset vs Fc/Fc}^+}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
DH35	-0.42	-7.18	-4.68
DH36	-0.40	-6.84	-4.70
DH37	-0.37	-7.3	-4.73

Tabla 4. Datos electroquímicos de los copolímeros.

5.2.1.12- Posibles aplicaciones optoelectrónicas

Como se comentó con anterioridad, el fluoreno posee un alto rendimiento cuántico de fluorescencia presentando una emisión de luz azul; mientras que los grupos naftalimida, también con alto rendimiento cuántico de fluorescencia, presentan una emisión naranja. Estas propiedades de foto y electroluminiscencia, así como también su estabilidad térmica y propiedades de transporte de cargas (material *tipo p* el fluoreno y *tipo n* la naftalimida), le otorgan cierta potencialidad para utilizar estos nuevos copolímeros en la fabricación de OLEDs.²⁹⁶ Es de considerar que estos sistemas son similares al descrito en el siguiente Capítulo, donde a partir de la molécula CN1 se obtuvo un polímero redox donor-aceptor que fue aplicado exitosamente en la fabricación de un OLED.

Por otra parte, los polímeros **DH35**, **DH36** y **DH37**, son generalmente llamados polímeros D-A, ya que poseen un grupo aceptor unido covalentemente a una cadena polimérica donora de electrones. Recientemente, se publicaron una cierta cantidad de artículos donde polímeros que presentan cierta similitud (a excepción de la presencia de grupos naftalimida) fueron evaluados en celdas solares orgánicas sólidas obteniéndose resultados prometedores.^{281,283,287,288,297} Estos hechos brindan un indicio de que dichos materiales podrían ser también aplicados en la construcción de dispositivos fotovoltaicos orgánicos.

5.2.2- Fluoreno: Spirofluoreno

5.2.2.1- Fluoreno

El fluoreno es un hidrocarburo aromático policíclico (ver **Figura 113**) que tiene una fluorescencia violeta y es un precursor para obtener otros derivados de gran importancia en el campo de la optoelectrónica.

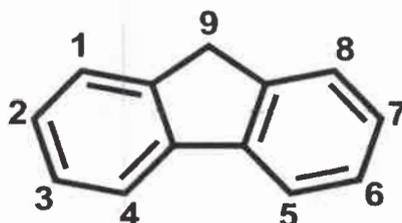


Figura 113. Estructura del fluoreno con los sitios disponibles para la sustitución numerados.

La estructura molecular del fluoreno es casi plana y la unión de diversos grupos en la posición 9 lleva a que estos se coloquen en ángulos de 90° con respecto al sistema π conjugado que comprende la molécula de fluoreno. Este desacoplamiento al sistema conjugado permite que la solubilidad y el comportamiento de agregación sean modulados independientemente de sus propiedades electrónicas.^{14,303}

La unión de dos anillos fluorenos en la posición 9 a través de una conformación “spiro” lleva a la formación de una estructura molecular que, desde un punto de vista geométrico, une las dos mitades perpendicularmente.²⁶ Por otra parte, desde un punto de vista electrónico, el sistema “spiro” impide la interacción electrónica entre las dos unidades de fluoreno, ya que el C central posee una hibridación sp^3 (ver **Figura 114**) que suprime las interacciones π entre la dos mitades moleculares.²⁵

5.2.2.2- Spirofluoreno

El concepto “spiro” es muy interesante para mejorar la estabilidad morfológica y térmica de materiales de bajo peso molecular reteniendo su funcionalidad (propiedades optoelectrónicas). Como se comentó anteriormente este concepto se basa en la idea de conectar dos sistemas moleculares π con igual o diferentes funciones (emisión, transporte de carga) por medio de un átomo común hibridizado sp^3 .

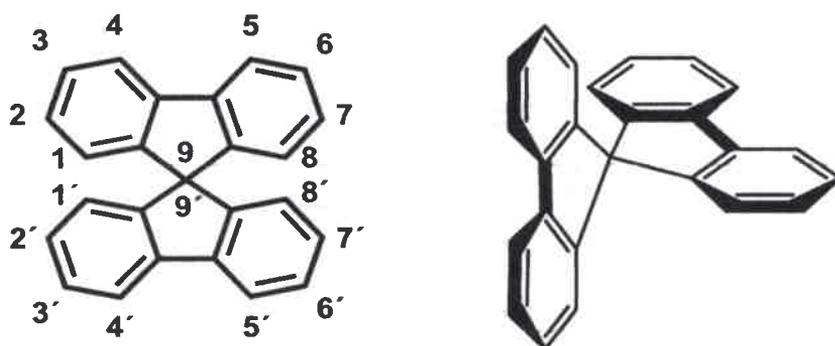


Figura 114. Estructura general del 9,9'-spirobifluoreno y numerado del sistema de anillos.

Este concepto tiene varias ventajas,^{25,26} por un lado el arreglo perpendicular de las dos mitades moleculares genera una alta demanda estérica que lleva a una estructura rígida. Esta característica estructural disminuye eficientemente las interacciones moleculares entre los sistemas π , lo cual lleva a una mayor solubilidad de los compuestos unidos por la configuración “spiro” que aquellos que no poseen dicho arreglo molecular. Además, los emisores fluorescentes basados en el concepto “spiro” suprimen muy eficazmente la formación de excímeros, frecuentemente observada en muchos colorantes fluorescentes en estado sólido, estabilizando de este modo las propiedades de emisión.^{25,26} Por otra parte, la duplicación del peso molecular en combinación con la estructura molecular en forma de cruz y la rigidez de los compuestos “spiro” lleva al entrelazamiento en el estado sólido amorfo y evita efectivamente la cristalización debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g).^{25,26}

En el presente Capítulo se presentan los estudios optoelectrónicos de un polímero basado en un nuevo derivado del spirofluoreno. Dichos estudios permitieron comprender como las condiciones de deposición electroquímica juegan un papel fundamental en las propiedades morfológicas y optoelectrónicas de las películas. Logrando, luego del control y optimización de las condiciones de electrodeposición, obtener películas electroactivas fluorescentes con una superficie homogénea y sin grietas, las cuales han sido utilizadas para la construcción de dispositivos orgánicos emisores de luz.

5.2.2.3- Síntesis de CN1

El monómero CN1 fue sintetizado por el grupo dirigido por el Prof. Ken-Tsung Wong del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Taiwán, Taipei, Taiwán. A continuación se comentará brevemente la ruta sintética a través de la cual se llevó a cabo la síntesis del monómero (ver

Figura 115).^{22,304}

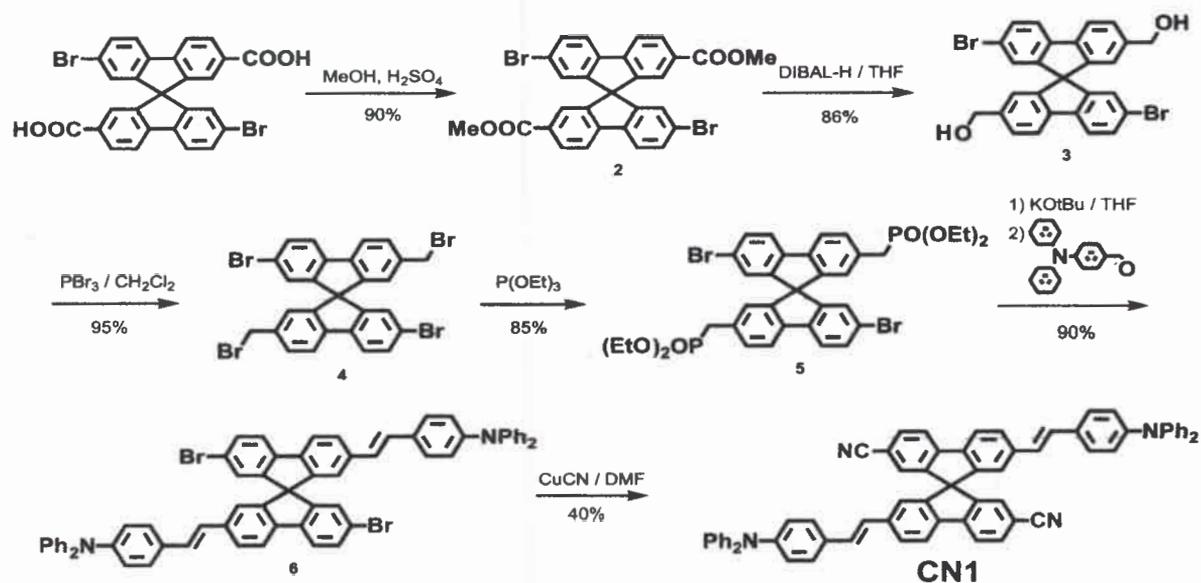


Figura 115. Síntesis del monómero **CN1**.

El primer paso de reacción para la obtención de **CN1** es una esterificación del 2,2'-dibromo-9,9'-spirobifluoreno-7,7'-ácido dicarboxílico catalizada por medio ácido (ácido sulfúrico), y utilizando metanol como alcohol y medio de reacción. El producto obtenido fue el diéster **2** con un rendimiento de 90 %. En el segundo paso de la ruta sintética, los grupos éster de **2** fueron reducidos a alcohol con hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H) a baja temperatura para dar el dialcohol **3** con un 86 % de rendimiento. Posteriormente, los grupos hidroxilo del diol **3** se sometieron a la reacción típica de alcoholes para formar halogenuros de alquilo a partir de tratarlos con un exceso de PBr_3 . Este compuesto tetrabromado **4** se obtuvo con un 95 % de rendimiento. En el cuarto paso de síntesis, este último material obtenido se trató con trietil fosfito para dar el fosfito de dietilo **5** con un 85 % de rendimiento. A continuación, el grupo donador de electrones (un grupo trifenilamina) fue introducido por una reacción de olefinación de Wittig-Horner a partir del difenilaminobenzaldehído con el compuesto de fosfito de dietilo **5** en presencia de KOtBu (ter-butóxido de potasio) como una base fuerte, obteniendo **6** con un rendimiento de 90 %. Finalmente, el último paso de reacción fue la introducción de los grupos aceptores de electrones (grupos ciano) a partir del tratamiento del dibromo **6** con CuCN en DMF a reflujo para dar el producto final **CN1** con un rendimiento de 40 % después de la purificación por cromatografía en columna.

El material final **CN1** es un nuevo derivado del spirofluoreno compuesto por dos segmentos Donor-Aceptor (D-A) unidos perpendicularmente entre sí por medio de un centro "spiro" (ver **Figura 116**). Esta molécula es básicamente un cromóforo del tipo D-A, donde las unidades donoras de electrones son los grupos TFA y los grupos CN son los grupos aceptores de electrones. Por otra parte, en el centro de **CN1** se cuenta con la unidad fluoreno, la cual además de ser el grupo emisor de luz, permite la interacción electrónica entre las unidades donoras yceptoras actuando como un puente conjugado. Así mismo, es importante resaltar, como ya se mencionó anteriormente, que el arreglo perpendicular de la configuración "spiro" suprime la interacción π entre las dos mitades moleculares, es decir corta la conjugación entre ellas permitiendo que cada mitad "actúe" independientemente.



Figura 116. Estructura molecular de CN1.

5.2.2.4- Propiedades fotofísicas

Para los estudios de las propiedades fotofísicas de CN1 se tomaron los espectros de absorción y emisión en diferentes solventes orgánicos. La **Figura 117** y la **Figura 118** muestran respectivamente los espectros de absorción y emisión en estado estacionario de CN1 en solventes orgánicos de diferente polaridad, respectivamente.

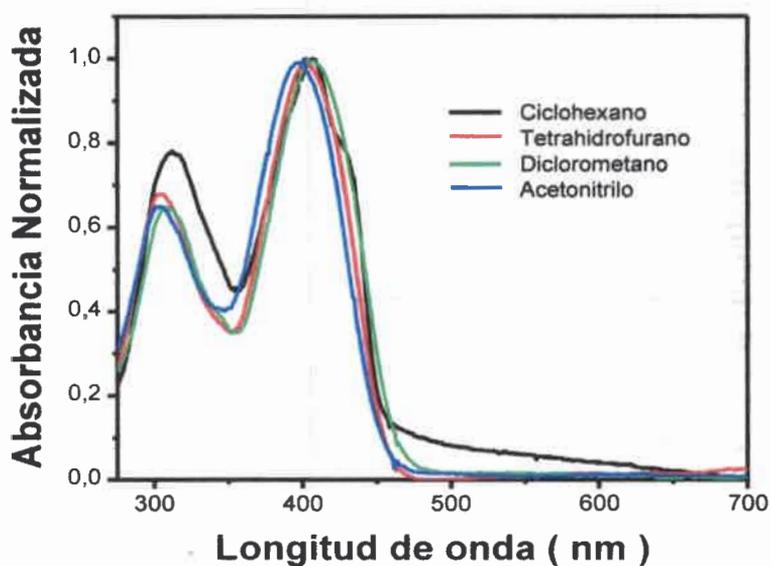


Figura 117. Espectros de absorción de CN1 en diferentes solventes orgánicos.

La **Figura 117** indica que la longitud de onda correspondiente a los picos de absorción de **CN1** es prácticamente independiente de la polaridad del solvente, demostrando una pequeña interacción entre los grupos D y A en el estado fundamental. Lo cual difiere a lo observado en los espectros de emisión del monómero (ver **Figura 118**), donde se observa una fuerte dependencia con la polaridad del solvente; exhibiendo bandas anchas de emisión que experimentan un significativo corrimiento batocrómico cuando se incrementa la polaridad del solvente. A modo de ejemplo, **CN1** presenta una banda de emisión centrada a 447 nm en ciclohexano, mientras que en ACN (solvente de mayor polaridad) la misma presenta su máximo de emisión a 547 nm, es decir se presenta un corrimiento batocrómico de 100 nm.

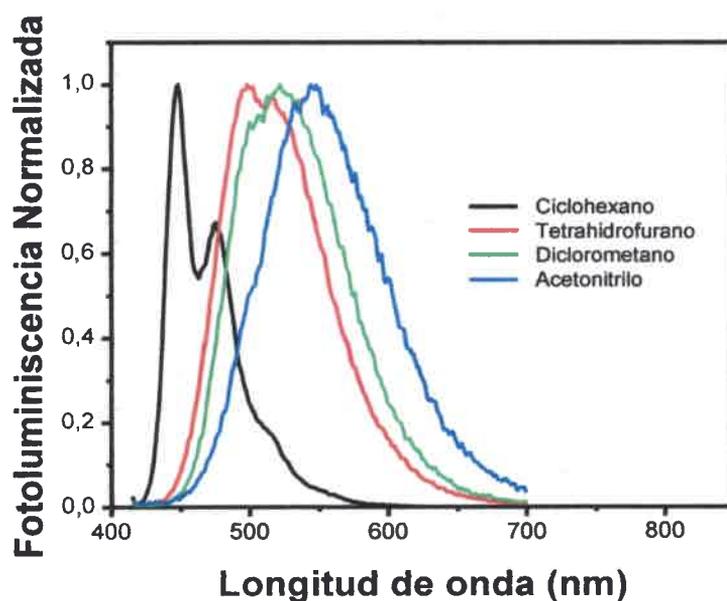


Figura 118. Espectros de fotoluminiscencia de **CN1** en diferentes solventes orgánicos.

En todos los solventes estudiados, se tomaron además los espectros de excitación, los cuales fueron efectivamente similares a los perfiles de los espectros de absorción, excluyendo la posibilidad de trazas de impurezas.



Basados en los datos de la espectroscopia de absorción y emisión, los resultados pueden ser plausiblemente atribuidos a un mecanismo que involucra un proceso de transferencia electrónica fotoinducida desde el grupo donador al aceptor, resultado en un gran cambio del momento dipolar en el estado excitado.¹⁶⁷ Subsecuentemente, debido a que en el estado excitado se forma un estado de transferencia de carga, cuando los procesos de relajación del solvente toman lugar, se puede observar una dependencia de la emisión respecto a la polaridad del medio.^{305,306}

5.2.2.5- Caracterización electroquímica

Para obtener información acerca del comportamiento redox y la estabilidad de los iones radicales electrogenerados de **CN1** se realizaron estudios de voltamperometría cíclica (CV). El comportamiento electroquímico de este nuevo derivado se estudió en ACN conteniendo perclorato de tetra-n-butilamonio (TBAP) 0,1 M como electrolito soporte. En la **Figura 119** se puede observar el primer ciclo voltamperograma del monómero obtenido sobre un electrodo de Pt.

De acuerdo a lo observado para este tipo de molécula, el CV muestra dos respuestas redox, una de ellas centrada alrededor de 1,0 V asignada a la oxidación de las unidades D (TFA) y otra centrada alrededor de -1,75 V correspondiente a la reducción del fluoreno sustituido con grupos A (CN). Ambos procesos, anódicos y catódicos, exhiben un perfil muy similar, y las corrientes de picos muestran el mismo valor dentro del error experimental. Estos hechos sugieren que el número de electrones intercambiados en ambos procesos directos es el mismo. Por otra parte, podríamos sugerir que el número de electrones intercambiados es de 2 electrones. Esta suposición puede ser hecha teniendo en cuenta la estructura molecular **CN1**, donde el grupo "spiro", que además de brindar el arreglo perpendicular, suprime la interacción entre las dos mitades moleculares permitiendo que cada mitad experimente independientemente los procesos redox al mismo potencial.^{25,307} Es decir, a modo de ejemplo, cuando el potencial es de 1 V, los dos grupos TFA se oxidan independientemente al mismo potencial perdiendo un electrón cada uno de

ellos.³⁰⁷ Si en el sistema D-A, hubiésemos tenido los dos grupos D (TFA) en una misma mitad molecular, es decir unidos electrónicamente por el fluoreno, esperaríamos dos procesos de oxidación separados en potencial de 1 electrón cada uno,³⁰⁷ ya que remover el segundo electrón de la especie ya cargada positivamente es más difícil que el primer proceso de oxidación, produciendo dos ondas redox separadas.

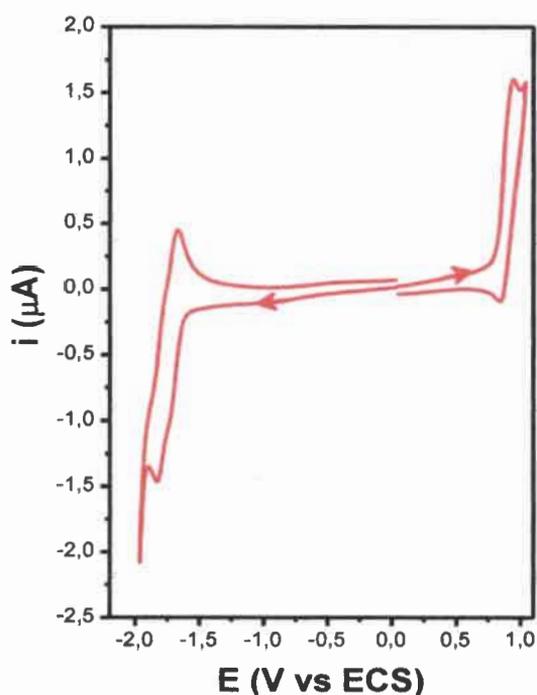


Figura 119. Ciclovoltamperograma de CN1 ($7,6 \times 10^{-4}$ M) sobre un electrodo de Pt, en ACN con TBAP 0,1 M a 300 mV/s.

Finalmente, si se observa el barrido inverso del proceso anódico, el pico de reducción muestra una relación i_{pc}/i_{pa} mucho menor que 1 ($i_{pc}/i_{pa} \ll 1$) en todo el rango de velocidades de barrido estudiados (0,05 a 2,00 V/s). Este comportamiento es típico de una reacción química irreversible acoplada al proceso de transferencia de carga heterogénea.^{81,308,309} Este fenómeno puede ser explicado por las reacciones que sufre la

TFA en la electro-oxidación, donde el catión radical (formado alrededor de 1 V) experimenta una reacción de dimerización con otro catión radical para formar tetrafenilbencidina (TFB), la cual al poseer una conjugación π más extendida se oxida más fácilmente que la TFA, es decir, se oxida a potenciales menores dando lugar a la formación del catión radical y el dication de la TFB (Ver **Figura 120**).^{23,24,310}

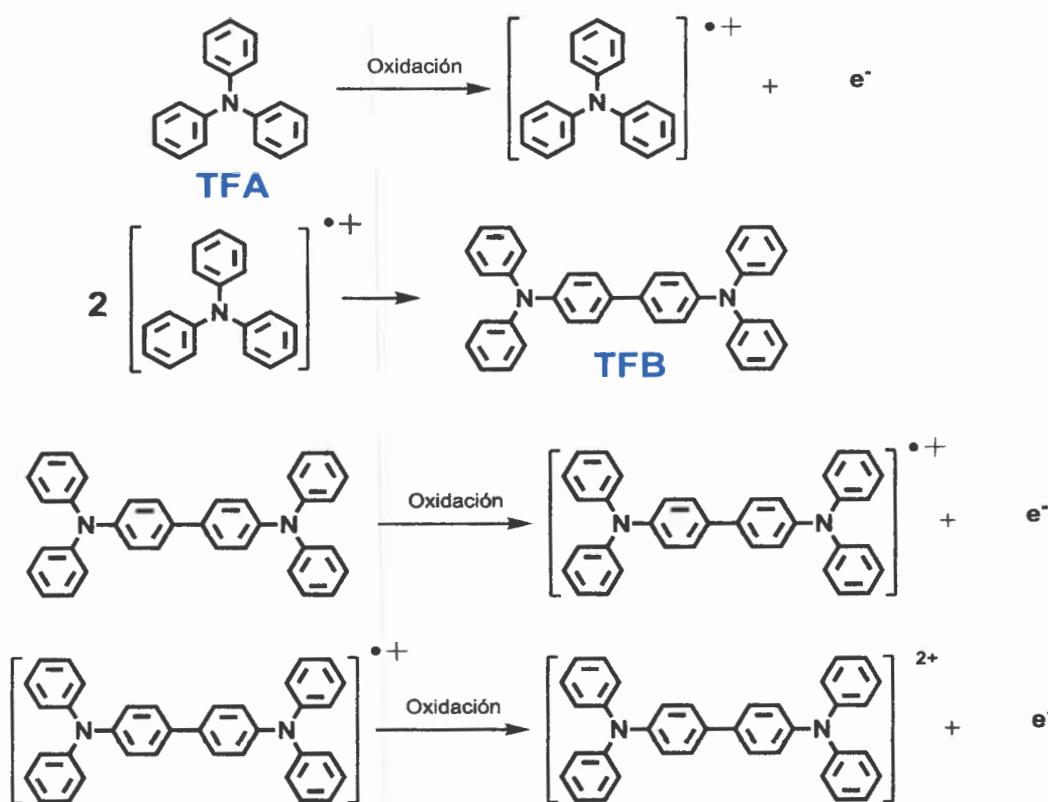


Figura 120. Mecanismo de oxidación de la TFA y TFB.³¹⁰

5.2.2.6- Electropolimerización

Si bien el proceso anódico lleva a la formación TFB a partir de una reacción de dimerización, cuando CN1 es ciclado sucesivamente entre 0 y 1,2 V se puede detectar que a medida que aumenta el número de ciclos aumentan tanto las corrientes de oxidación como

las de reducción (ver **Figura 121**), indicando el comportamiento característico correspondiente a la formación de una película electroactiva depositada sobre el electrodo. Es importante destacar que el proceso de oxidación que se observa a potenciales menores que 1 V en la **Figura 121** corresponde a la oxidación de las unidades TFB.

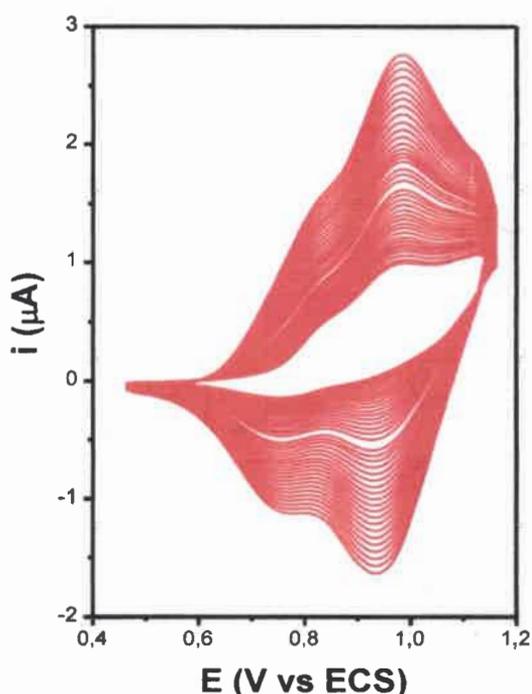


Figura 121. Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición de **CN1** sobre Pt, en ACN con TBAP 0,1 M a 100 mV/s.

Una vez finalizada la electrodeposición y crecimiento de **CN1** sobre Pt, en las condiciones mencionadas con anterioridad, se removió el electrodo de trabajo, se lo enjuagó con ACN (para eliminar los restos de monómeros) y se lo transfirió a una celda de tres electrodos con solución de electrolito soporte (libre de monómero) para estudiar la respuesta redox de la película depositada. El ciclovoltamperograma de la **Figura 122** confirma que el proceso de oxidación de **CN1** genera una película electroactiva adsorbida

irreversiblemente sobre la superficie del electrodo, presentando un pico alrededor de 1 V y un “onset” o potencial donde comienza el aumento de la corriente a 0,6 V.

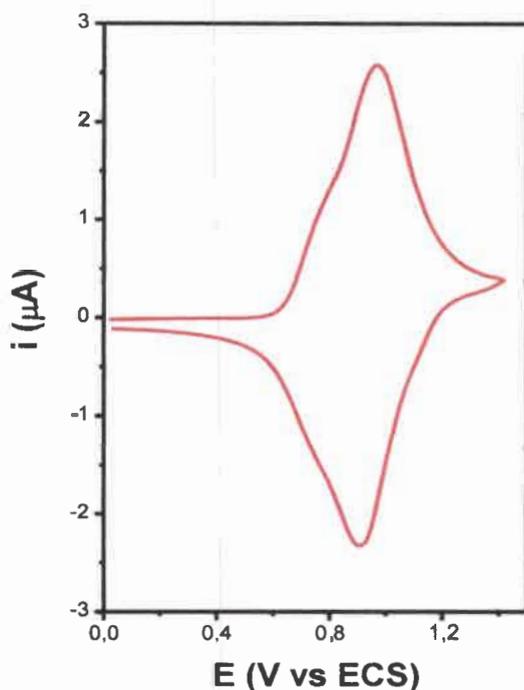


Figura 122. Ciclovoltamperograma de la película electrodepositada de CN1 sobre Pt, en ACN con TBAP 0,1 M a 100 mV/s.

Adicionalmente, es importante mencionar que la respuesta de la película obtenida por la oxidación de CN1 muestra un comportamiento estable cuando es sometida a numerosos ciclos de oxidación, y la misma permanece sin cambios luego de estar expuesta y almacenada en atmosfera de aire. La **Figura 122** muestra que la película tiene respuesta de corriente prácticamente simétrica. A velocidades de barrido bajas, la película presenta una separación de potenciales de picos anódico y catódico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) de alrededor de 0,1 V; pero a velocidades mayores que 100 mV/s, el ΔE_p cambia a valores más grandes, lo cual sugiere un comportamiento no ideal.^{77,311} Además, en la película electrodepositada,

independientemente del valor de potencial de partida del ciclo voltamperograma, se obtienen perfiles similares de las curvas i - E y sistemas de picos idénticos. A modo de ejemplo, cuando el ciclo voltamperograma es iniciado a 1,4 V con un barrido catódico, la forma del voltamperograma es muy similar al obtenido en la **Figura 122**. Estas experiencias sugieren que las películas poseen una alta reversibilidad en el comportamiento electroquímico de las mismas, así como también descartan la inestabilidad de las películas como una explicación del comportamiento no ideal observado.

Por último, la carga de oxidación de las películas aumenta de modo casi lineal con las cargas de oxidación del monómero involucrado en la formación de las películas (ver **Figura 123**). Esta observación es un indicio de la excelente electroactividad de las películas, a tal punto que no se pudo encontrar un “plateau” o disminución en el crecimiento de las películas luego de más de 100 ciclos en la formación de los electrodepositos.

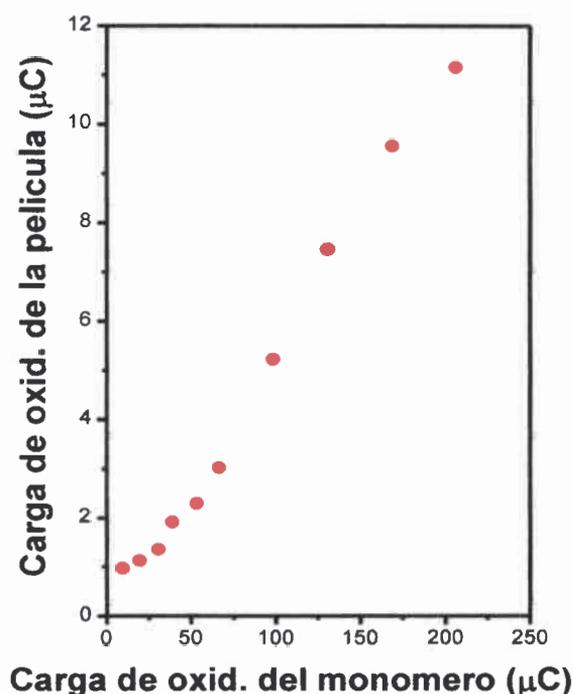


Figura 123. Carga de oxidación de las películas en función de la carga anódica involucrada en la oxidación del monómero.

5.2.2.7- Espectroelectroquímica

Una vez caracterizado el sistema electroquímicamente, antes de comenzar con los estudios espectroelectroquímicos, fue necesario realizar los electrodeósitos sobre electrodos ITO. Para ello se realizaron sucesivos ciclovoltamperogramas usando un electrodo de trabajo de ITO y una solución 0,5 mM de CN1 en ACN con TBAP 0,1 M, ciclando entre 0 y 1,25 V a 0,1 V/s (ver **Figura 124a**). Con los sucesivos barridos de potencial se observó un incremento gradual en el valor de la corriente, lo cual indica la formación de una película electroactiva sobre la superficie del electrodo. Esto no es algo trivial ya que se realizó un cambio en la naturaleza del material del electrodo de trabajo. Al finalizar el programa de ciclado de potencial, se removió el electrodo de trabajo de la celda electroquímica y se lavó con ACN para remover excesos de monómero del electrodo y se lo transfirió a una solución con electrolito soporte libre de monómero para estudiar la respuesta redox de la película. En la **Figura 124b**, se confirma que el proceso de oxidación de la molécula CN1 forma un producto adsorbido irreversiblemente sobre la superficie del electrodo. La película posee un potencial de pico de 1,09 V y el comportamiento electroquímico de la película sobre ITO es similar a los observados en otras superficies de electrodos, como Pt y Au.¹⁸⁵ De ahora en adelante, la película depositada electroquímicamente sobre ITO, en las condiciones experimentales anteriormente descriptas, será referida como EF-CN1-A.

Es importante destacar que durante el proceso de crecimiento y el estudio de las propiedades redox de las películas, se observó un fuerte efecto electrocromático (fenómeno por el que una especie experimenta un cambio de color reversible al aplicarle un potencial).⁶ Dichos fenómenos ocurren durante el cambio redox entre las formas oxidada y reducida de la película. Esto revela que las películas electrodepositadas de CN1 tienen potencial para aplicaciones electrocromáticas.

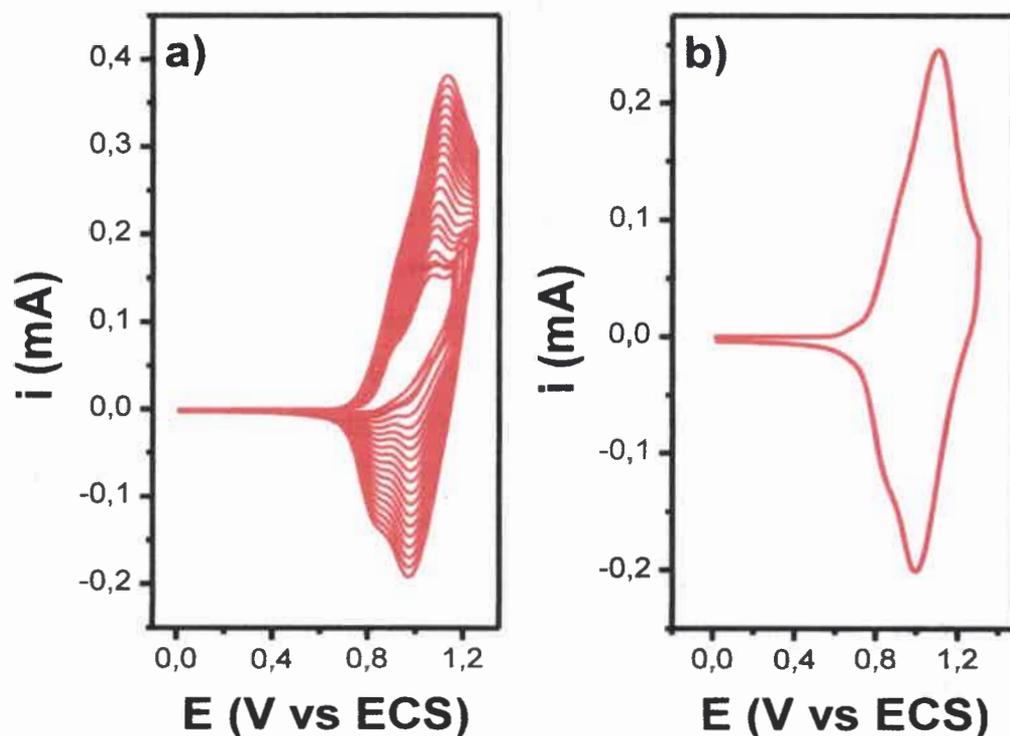


Figura 124. a) Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición de CN1 sobre ITO, en ACN con TBAP 0,1 M a 100 mV/s. b) Ciclovoltamperograma de la película electrodepositada de CN1 sobre ITO, en ACN con TBAP 0,1 M a 100 mV/s.

Una vez depositadas las películas EF-CN1-A se procedió a realizar los estudios electroquímicos con el objetivo de obtener información acerca de la posible estructura molecular así como también del posible mecanismo de electropolimerización.

El electrodo ITO/EF-CN1-A se sumergió en una solución 0,1 M de TBAP en ACN y se sometió a saltos de potencial entre los valores donde la película presentaba diferentes estados electrocromáticos. Después de cada salto de potencial, se dejó que la corriente del sistema electroquímico alcanzara la línea de base antes de que los espectros de absorción fuesen tomados. La **Figura 125** muestra una fotografía de la película electrodepositada en estado no cargado o neutro (amarillo pálido), medio (Ox-1, rojo) y completamente oxidada (Ox-2, azul). Puede apreciarse también que los colores de las películas están distribuidos

homogéneamente a través de toda la superficie del electrodo y que los cambios de color pueden ser detectados a simple vista. (La fotografía también permite mostrar el equipo experimental usado en los estudios espectroelectroquímicos, ver además Aspectos Experimentales).

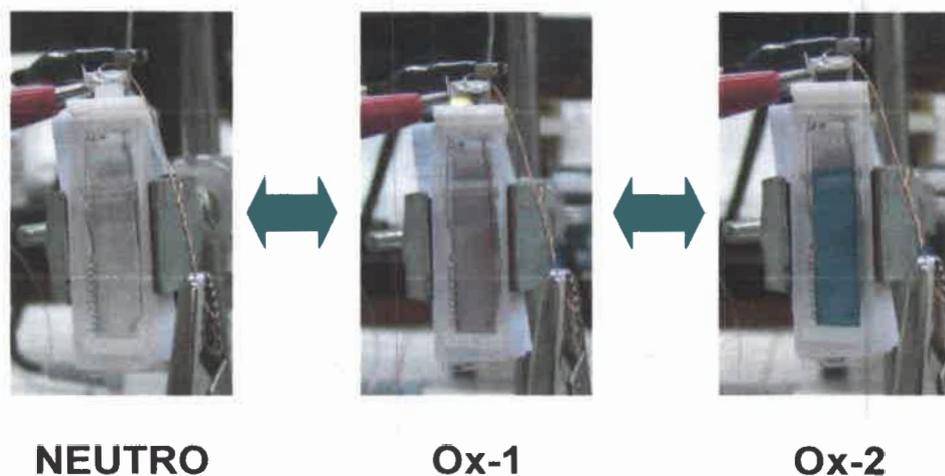


Figura 125. Fotografías de las películas EF-CN1-A sobre ITO en diferentes estados de oxidación.

Para los estudios espectroelectroquímicos se tomaron los espectros de absorción de las películas electrodepositadas en función de un barrido potencial aplicado entre 0 y 1,3 V (ver **Figura 126**). En la forma neutra a 0 V, la película tiene un color amarillo pálido con absorción de luz debajo de 450 nm. Cuando el potencial es incrementado a valores positivos, la intensidad del hombro a 364 nm (que se extiende hasta la región visible) comienza a disminuir en favor de la aparición de dos nuevas bandas de absorción. En la primera de estas nuevas bandas, la intensidad del pico a 495 nm comienza a incrementarse alcanzando un máximo cuando el potencial aplicado es de alrededor de 0,9 V, produciendo la coloración roja observada en la película (Ox-1, **Figura 125**).

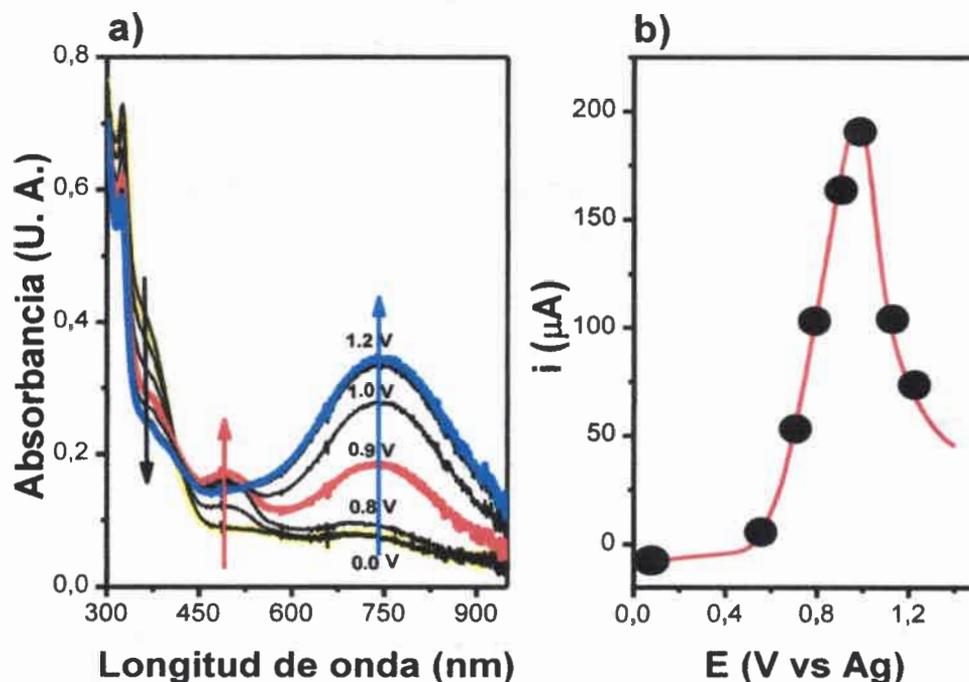


Figura 126. a) Espectros de absorción de EF-CN1-A sobre ITO a diferentes potenciales aplicados en ACN con TBAP 0,1 M. b) Potenciales a los cuales los espectros de absorción han sido obtenidos.

Luego cuando el potencial toma valores aún más anódicos, la absorción a 495 nm comienza a decrecer, en favor del incremento en la intensidad del segundo pico de absorción, con una longitud de onda máxima centrada a 740 nm, y alcanzando un máximo cuando el potencial es de 1,2 V. Esta absorción corresponde al estado completamente oxidado de la película electrodepositada de CN1 y la misma presenta una coloración azul (Ox-2, **Figura 125**).

Este comportamiento espectroelectroquímico de EF-CN1-A está de acuerdo con la presencia de TFB en la estructura molecular de la película electrodepositada. Como se mencionó anteriormente, la TFB es el producto del acoplamiento entre dos cationes radicales de la TFA.^{18,20} Los datos espectroelectroquímicos sugieren que la TFB es el centro electroactivo en la película; ya que cuando la molécula TFB en solución es oxidada a potenciales de alrededor de 0,7 V se produce el catión radical, el cual tiene un máximo de

absorción a 480 nm (dando una coloración rojiza). Por otra parte, a potenciales más anódicos, se forma el dication de la TFB, el cual presenta un máximo de la banda absorción a 678 nm y otorga una coloración azul (ver **Figura 127**).¹⁸

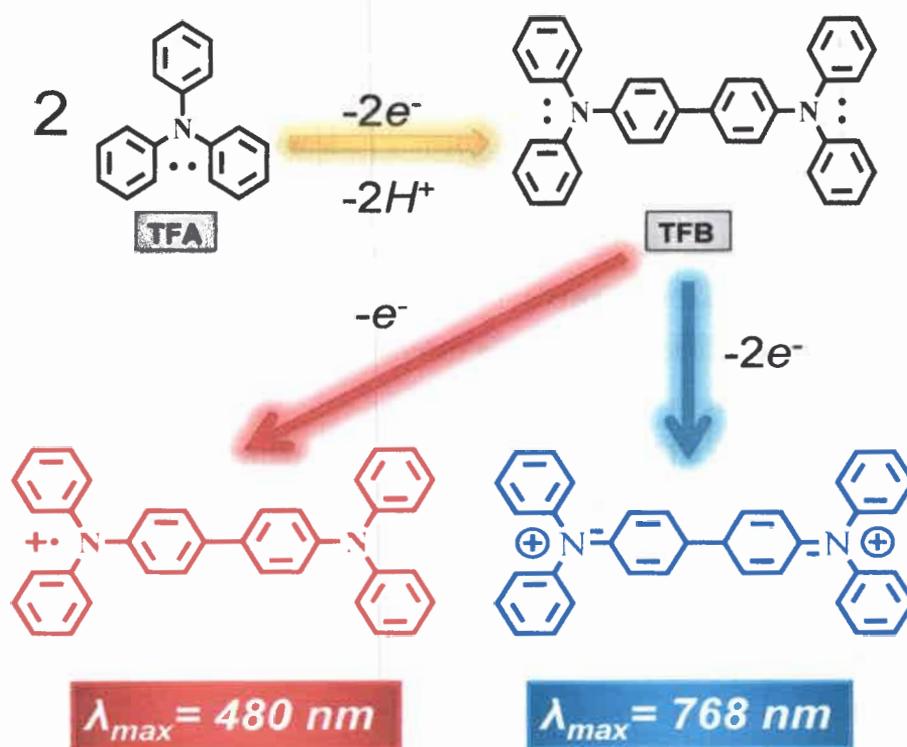


Figura 127. Cation radical y dication de la TFB.

5.2.2.8- Electrochromismo

Finalmente para terminar con los estudios electroquímicos, se procedió a determinar los parámetros electrocrómicos más relevantes de las películas **EF-CN1-A**. Dicho experimento consistió en monitorear los cambios de absorbancia en función del tiempo al aplicar saltos de potencial entre los estados reducidos y oxidados.

Las películas **EF-CN1-A** depositadas sobre ITO se sometieron a saltos de potencial entre 0,5 y 1,3 V con un intervalo de tiempo de diez segundos, y mientras se aplicaban estos saltos de potencial, se registraron simultáneamente la corriente y la absorbancia (a 740 nm) en función del tiempo. Como puede observarse en la **Figura 128**, si bien las formas de los transitorios de corriente de oxidación y de reducción son diferentes, la carga inyectada en ambos procesos es la misma. Además podemos observar que ambos procesos alcanzan el cero de corriente en pocos segundos durante los pulsos de potencial. Típicamente, en la mayoría de las películas electrocromicas, la oxidación de la forma neutra (el paso de coloración) procede más lentamente que la reducción de la forma oxidada (el paso de decoloración) y esto es debido a la diferencia en las velocidades del transporte de carga entre de las dos formas.

A partir de la **Figura 128** podemos calcular tres parámetros electrocromicos de gran importancia a la hora de caracterizar una película, ellos son:

- Tiempo de respuesta (τ): se define como el tiempo requerido para obtener un cambio de 90 % en la transmitancia de la película a una dada longitud de onda.
- Eficiencia de coloración: La eficiencia de coloración η se define como:

$$\eta = \frac{\Delta Abs(\lambda)}{Q}$$

Donde Q es la carga inyectada al electrodo por unidad de área ($C\ cm^{-2}$) y $\Delta Abs(\lambda)$ es el cambio en la absorbancia durante el salto de potencial.

Este parámetro, proporciona información acerca de la cantidad de corriente necesaria para obtener el cambio de color.

- Relación de contraste: es donde el material exhibe el máximo contraste óptico y se informa como el ΔT a una dada longitud de onda.

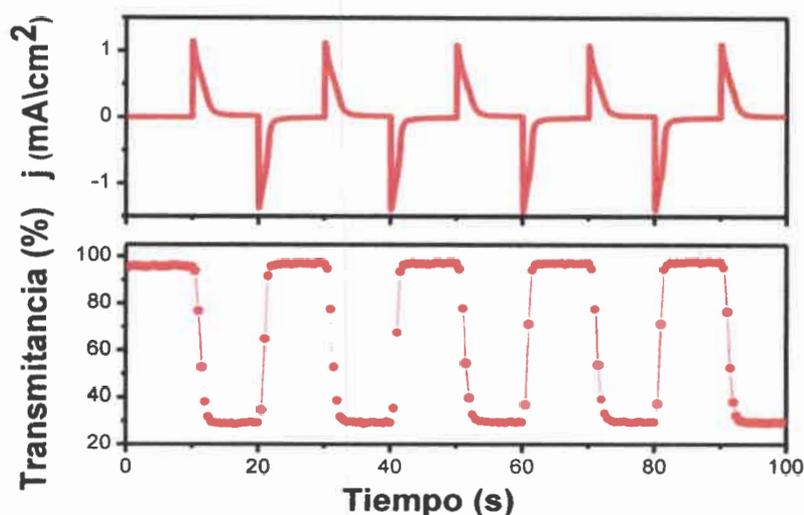


Figura 128. Proceso electrocrómico de EF-CN1-A. Respuesta de la corriente y la transmitancia a saltos de potencial aplicados entre 0,5 V y 1,3 V sobre la película de CN1 electrodepositada en ACN con TBAP 0,1 M. Intervalos de tiempo de 10 segundos. Absorción registrada a 740 nm.

En el caso de la película electrodepositada a partir de CN1, el tiempo de respuesta requerido para cambiar un 90 % la transmitancia a 740 nm es de 1,7 segundos para el paso de coloración, y para el paso de decoloración el τ es de 1 segundo.

Por otra parte, la cantidad de carga (Q) en cada curva de corriente para ambos procesos (oxidación y reducción) fue muy similar, lo cual está de acuerdo con las propiedades electroquímicas anódicas de EF-CN1-A (Figura 122). Con este valor de carga se calculó la eficiencia de coloración, η . El cambio de absorbancia a 740 nm cuando se aplica el salto de potencial lleva a una eficiencia de coloración de 308 C cm^{-2} . Este valor de eficiencia obtenido es más alto que las celdas electrocrómicas que emplean polianilina³¹²⁻³¹⁴ y polipirrol³¹⁵ como material de coloración anódico y WO_3 como material de coloración catódico.⁶

Finalmente, se evaluó la relación de contraste para la película electrodepositada CN1, la cual en estado neutro (amarillo - pálido) la transmitancia a 740 nm es de 97 % y en el estado completamente oxidado (azul) la transmitancia a 740 nm es de 29,7 %. Esto lleva

una diferencia de transmitancia ($\Delta\%T$) o relación de contraste de 67,3 %. Este valor de contraste alcanzado con **EF-CN1-A** es más alto que los obtenidos con otras películas poliméricas electrocrómicas.^{312,314,316-319} Todos estos resultados indican que estas películas electrodepositadas a partir de **CN1** poseen excelentes características electrocrómicas bajo condiciones aeróbicas, con un cambio de color homogéneo en los tres estados de coloración. Resulta muy importante resaltar nuevamente la estabilidad y reproducibilidad de las películas electrodepositadas, ya que como se observa en la **Figura 128**, ni la corriente ni la transmitancia disminuyen cuando las mismas son sometidas a numerosos ciclos de potencial.

5.2.2.9- Mecanismo de electrodeposición de **CN1**

A partir de lo observado en el comportamiento electroquímico y espectroelectroquímico de las películas electrodepositadas, es posible indicar la presencia de TFB en la estructura molecular de las películas y soporta la idea de que la dimerización del catión radical de la TFA está involucrado en la formación de la película. Por esto se propone que la oxidación de **CN1** lleva a la formación de dos cationes radicales de TFA separados, los cuales dimerizan rápidamente para formar la TFB.^{23,310} La eficiente formación de un polímero^c a partir de **CN1** puede ser explicada a partir de la estructura molecular particular de **CN1**, donde los dos anillos de fluorenos con sustituyentes TFA están perpendicularmente unidos. Esta configuración impide las interacciones de orbitales π entre las dos mitades moleculares, permitiendo de esta manera la dimerización independiente de ambos sustituyentes TFA. Una posible estructura del polímero se presenta en la **Figura 129** y brinda evidencia que el mismo corresponde a un polímero redox; ya que los sitios redox (unidos covalentemente al polímero y que poseen distintos estados de

^c Teniendo en cuenta que las películas electrodepositadas no resultaron solubles en solventes orgánicos, no se pudo determinar si eran polímeros u oligómeros. Por dicha razón, nos referiremos al producto como “polímeros” aunque existe la posibilidad de que sean oligómeros.

oxidación) se encuentran espacial y electrónicamente localizados. Finalmente, esta estructura polimérica explica el crecimiento continuo y la buena conductividad de las películas debido a la presencia de TFB, un excelente transportador de huecos.

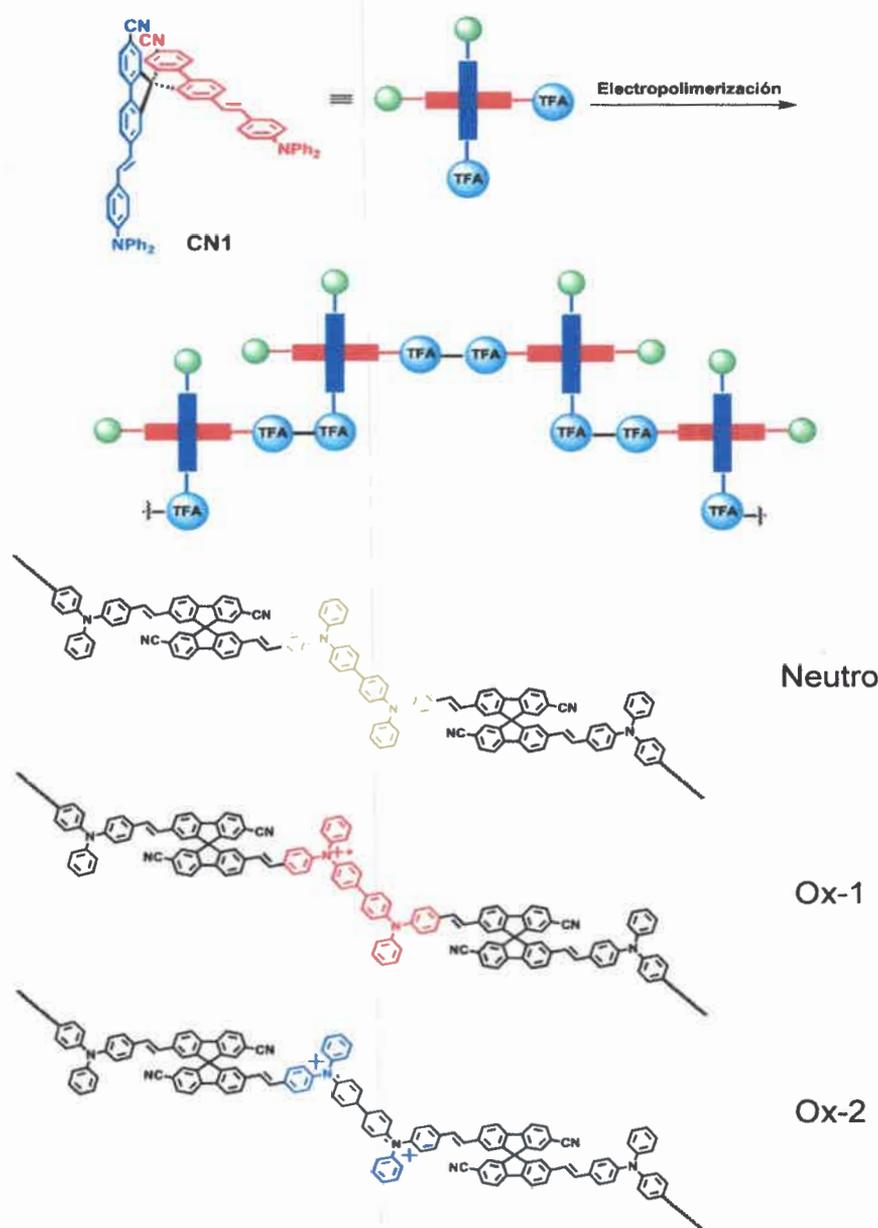


Figura 129. Esquema de electropolimerización de CN1 junto con sus distintos estados de oxidación y su correspondiente coloración.

5.2.2.10- Aplicación de CN1 en la construcción de un OLED

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, la electrodeposición de CN1 brindó un material electroactivo con interesantes efectos electrocrómicos y una excelente estabilidad. Estas características son de gran importancia para su aplicación en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos orgánicos. Por dicha razón se decidió evaluar la capacidad de las películas como material transportador de huecos en la construcción de un diodo orgánico emisor de luz.

5.2.2.10.1- Electrodeposición I sobre ITO – EF-CN1-A

El ITO es uno de los materiales de electrodos más ampliamente utilizados en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, siendo la deposición de materiales orgánicos ópticos y/o electroactivos sobre la superficie del ITO de gran interés.³²⁰ Es por ello que en la **Sección 5.2.2.7** se electrodepositó CN1 sobre ITO, lo cual además de permitir el análisis de las propiedades espectroelectroquímicas y electrocrómicas, facilita el estudio de las propiedades optoelectrónicas y morfológicas de las películas electropolimerizadas; así como también es el electrodo adecuado para la construcción de un dispositivo optoelectrónico.

En la **Sección 5.2.2.7** se realizó el depósito sobre ITO a través de ciclovoltagramas repetitivos usando una solución de CN1 en ACN con TBAP 0,1 M como electrolito soporte (ver **Figura 124**). Dicho proceso de electrodeposición llevó a la producción de una película polimérica electroactiva y estable llamada **EF-CN1-A**.

Teniendo en cuenta que el monómero CN1 es una molécula altamente fluorescente, que la estructura molecular de CN1 se conserva en la cadena polimérica, y además que la arquitectura espacial de CN1 (los centros de fluoreno están perpendiculares entre sí) restringe la posibilidad de agregación por “apilamiento” π - π ^{25,26} (minización de “auto-quenching” en el estado sólido), es de esperar que la electrodeposición lleve a la generación

de películas luminiscentes. A modo ilustrativo en la **Figura 130** se muestra una estructura tridimensional idealizada del polímero, obtenida por cálculos mecánicos moleculares (MM+), donde se verifica la estructura mostrada en la **Figura 129**.

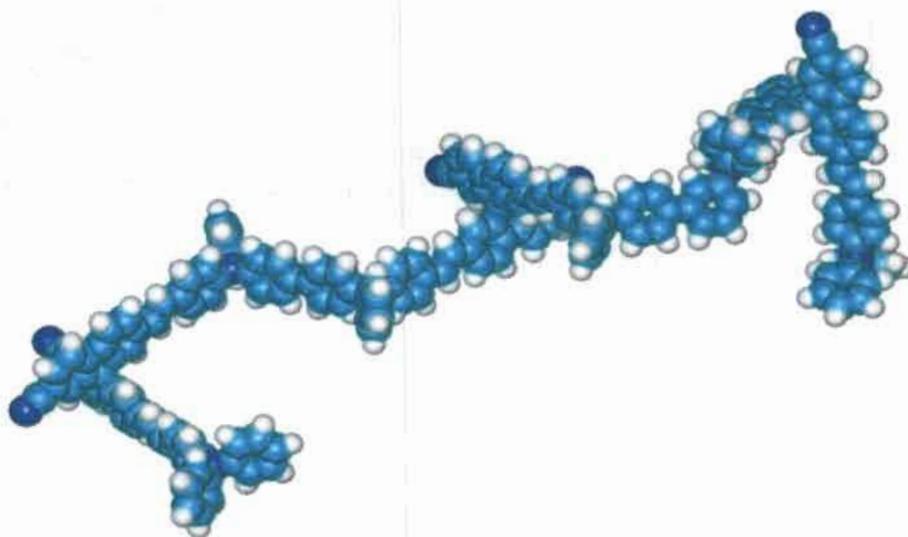


Figura 130. Estructura tridimensional idealizada del polímero CN1.

Con lo anteriormente discutido se puede presumir que **EF-CN1-A** debería exhibir excelentes propiedades fluorescentes. Sin embargo, cuando se tomaron sus espectros de fluorescencia, se observó que dichas películas no tienen propiedades de emisión de fluorescencia. Por otra parte, el estudio de la morfología de la superficie de **E-CN1-A** presentó una superficie no homogénea, con grietas y huecos (lugares del electrodo sin cubrir). Los análisis morfológicos de **E-CN1-A** fueron realizados por microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy - SEM) y las imágenes obtenidas se pueden observar en la **Figura 131**.

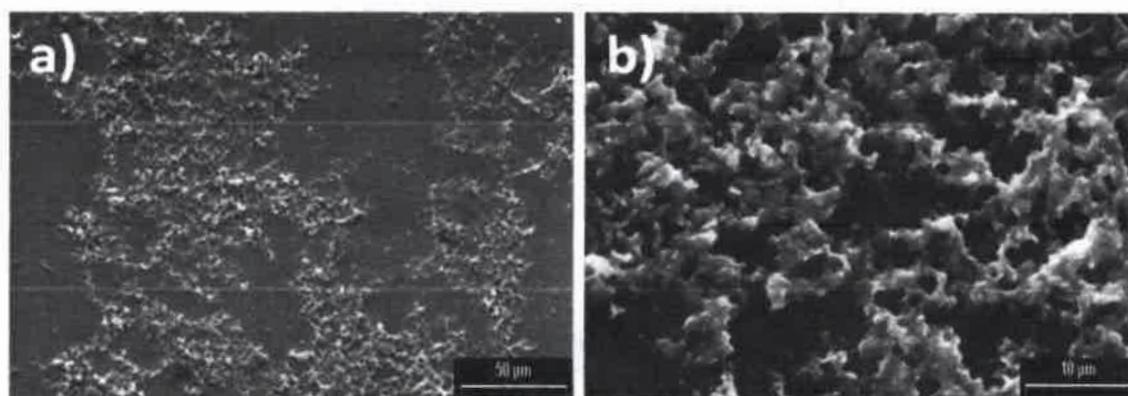


Figura 131. Imágenes SEM de E-CN1-A obtenidas a diferentes magnificaciones: (a) 500 x, y (b) 2500 x.

La **Figura 131** muestra la presencia de una superficie granulada e inhomogénea de la película. A magnificaciones más altas (**Figura 131b**) pueden detectarse granos de forma y tamaños irregulares. Estos resultados permiten inferir que las películas obtenidas bajo las condiciones descritas anteriormente no son lo suficientemente adecuadas para ser usadas en la construcción de dispositivos optoelectrónicos, ya que la presencia de superficies rugosas, no homogéneas, con huecos o grietas pueden producir condiciones de corto circuito o pasos de corriente de diferentes resistencias, lo cual influye significativamente en la estabilidad y el desempeño de un dispositivo optoelectrónico.

5.2.2.10.2- Polimerización química

Ante esta situación, y con el objetivo de investigar si la ausencia de fluorescencia y las características morfológicas de las películas son debidas a la naturaleza propia del polímero o es el resultado del proceso de electrodeposición, se procedió a la polimerización química del monómero CN1 por oxidación con FeCl_3 en fase homogénea (Ver **Figura 132** y Aspectos Experimentales). El producto obtenido (llamado C-CN1) es estable y soluble en CHCl_3 y en otros solventes orgánicos de uso común, e insoluble en ACN. Cabe aclarar que

se procederá a llamar "polímero" al producto obtenido por la oxidación química de **CN1**, aunque este probablemente sean oligómeros.

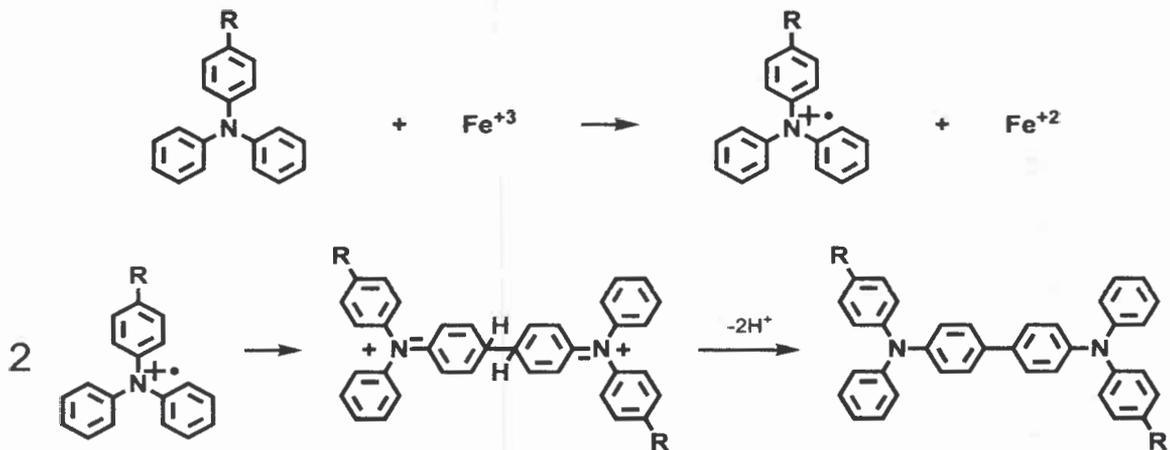


Figura 132. Polimerización química de **CN1**.

El espectro de absorción del polímero químico **C-CN1** en solución junto con los espectros característicos del monómero **CN1** y la película electrodepositada **EF-CN1-A** pueden observarse en la **Figura 133**. Si analizamos el espectro del monómero **CN1** (**Figura 133a**), este presenta una transición $\pi-\pi^*$ en $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$ y una banda de absorción correspondiente a una transferencia de carga en $\lambda_{\text{max}} = 397 \text{ nm}$.

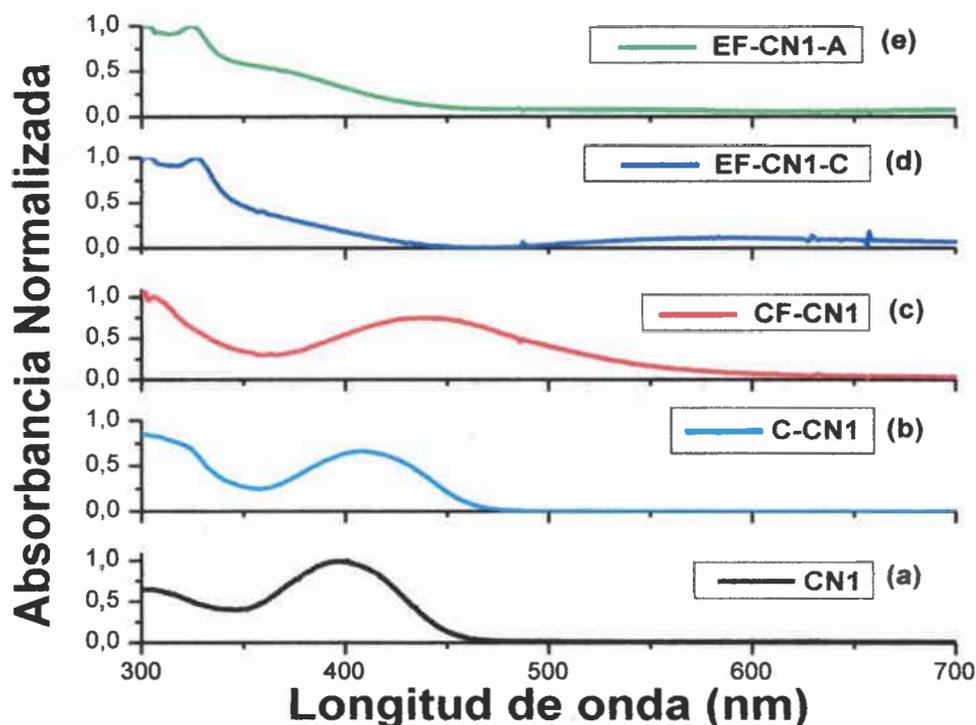


Figura 133. Espectros de absorción de: a) Monómero **CN1** en una solución de CHCl_3 . b) Polímero **C-CN1** en una solución de CHCl_3 . c) Polímero químico **CF-CN1** depositado por “drop-coating” sobre ITO. d) y e) Polímeros electrodepositados bajo diferentes condiciones (**EF-CN1-A** y **EF-CN1-C**, ver texto).

Si ahora comparamos el espectro del monómero **CN1** con el polímero sintetizado químicamente **C-CN1** (**Figura 133b**), ambos presentan el mismo máximo de la transición $\pi\text{-}\pi^*$, mientras que la banda de transferencia de carga en **C-CN1** es más ancha y exhibe un corrimiento batocrómico de 9 nm. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta el mecanismo de formación del polímero **C-CN1** y su estructura molecular. Los centros TFB presentes en la cadena polimérica tienen un potencial de oxidación menor que los grupos TFA en **CN1**, debido a la extensión de la conjugación, lo cual es consistente con el corrimiento al rojo observado en los espectros de absorción.

Además, en el espectro de **C-CN1**, también puede observarse que la relación del coeficiente de extinción entre la banda correspondiente a la transición π - π^* y la banda correspondiente a la transferencia de carga es mayor que la del monómero **CN1**, indicando que la estructura polimérica afecta a las propiedades ópticas.

Teniendo en cuenta este dato de relevancia, se procedió a estudiar las propiedades optoelectrónicas de **C-CN1** en estado sólido. Para ello se depositó el polímero sintetizado **C-CN1** sobre un electrodo ITO usando la técnica de “drop-coating”. Estos electrodos serán nombrados como **CF-CN1**.

En estas películas poliméricas **CF-CN1**, la banda de transferencia de carga presenta un ensanchamiento y un corrimiento al rojo con respecto a lo observado para **C-CN1** en CHCl_3 , lo cual revela que las propiedades ópticas del polímero depositado por “drop-coating” son afectadas en el estado sólido. Sin embargo, si se observa la **Figura 133c** correspondiente al espectro de absorción de la película depositada con la técnica electroquímica **EF-CN1-A**, son fácilmente apreciables las diferencias respecto a **CF-CN1**. Por un lado, hay un incremento de la relación del coeficiente de extinción entre la banda π - π^* y la banda de transferencia de carga, y por otro lado, la banda de transferencia de carga se mueve a menores longitudes de onda apareciendo como un hombro de la transición principal π - π^* . Estos hechos podrían ser atribuidos a la presencia de estructuras químicas diferentes entre los polímeros obtenidos química y electroquímicamente, o podría ser atribuido a un efecto del método de deposición. Por consiguiente, con el objetivo de verificar la estructura molecular de **CF-CN1** se llevó a cabo el análisis electroquímico de dichas películas (igual que para **EF-CN1-A**). Las características redox (**Figura 134**) y electrocromáticas de **CF-CN1** (**Figura 135**) no difieren de las películas obtenidas por la técnica de electrodeposición.

Como en el caso de **EF-CN1-A**, el comportamiento electroquímico de **CF-CN1** está de acuerdo con la presencia de TFB en su estructura molecular, ya que tras la oxidación de **CF-CN1**, el espectro en la **Figura 135** muestra la formación del catión radical (máximo de absorción en 488 nm) y la del dication (máximo de absorción en 728 nm) de la TFB, demostrando que la TFB también está presente en la estructura molecular del material

sintetizado en fase homogénea (CF-CN1). Esto permite concluir que la estructura química del material obtenido en ambos procedimientos de deposición es similar.²³

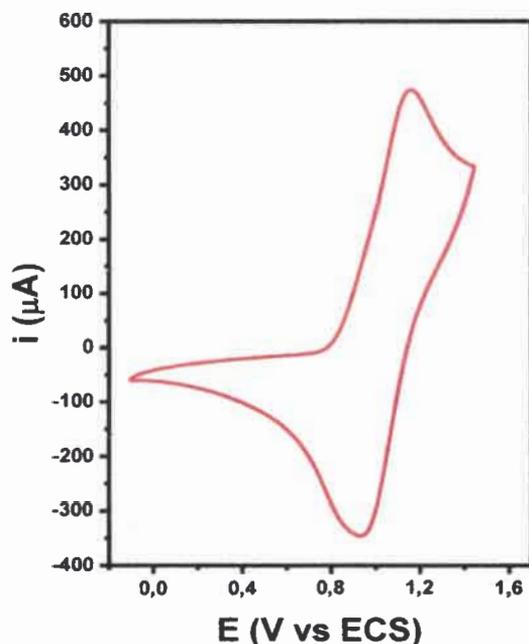


Figura 134. Ciclovoltamperograma del polímero depositado por “drop-coating” (CF-CN1) sobre ITO, en ACN con TBAP 0,1 M a 100 mV/s.

Por lo tanto, los resultados discutidos anteriormente sugieren que la diferencia observada en los espectros de absorción podría ser debida a la naturaleza del método de deposición electroquímico, y no a diferentes estructuras moleculares. El método electroquímico involucra en un mismo paso, la generación del estado oxidado, la síntesis del polímero y la deposición de la película en un espacio confinado donde existe una enorme caída de potencial (doble capa eléctrica).⁷⁷ Por lo que es posible que las películas formadas electroquímicamente en este entorno sean diferentes a las obtenidas por las técnicas de recubrimiento como “dip-coating”, “drop-coating” o “spin-coating”.

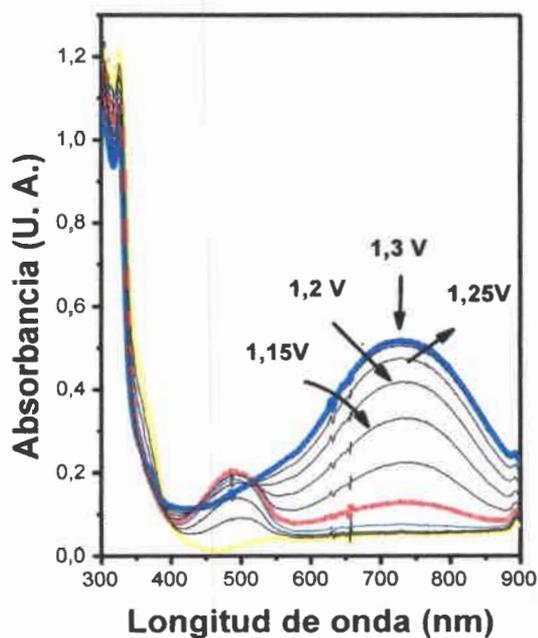


Figura 135. Espectros de absorción de CF-CN1 sobre ITO a diferentes potenciales aplicados en ACN con TBAP 0,1 M.

Por otra parte, cuando se tomaron los espectros de fluorescencia a los polímeros obtenidos por oxidación en fase homogénea, estos presentaron la capacidad de emisión de fluorescencia, tanto en solución (C-CN1) como en las películas depositadas por “drop-coating” (CF-CN1). La **Figura 136** representa los espectros de emisión de fluorescencia en estado estacionario correspondientes al polímero sintetizado químicamente junto con el espectro característico del monómero CN1.

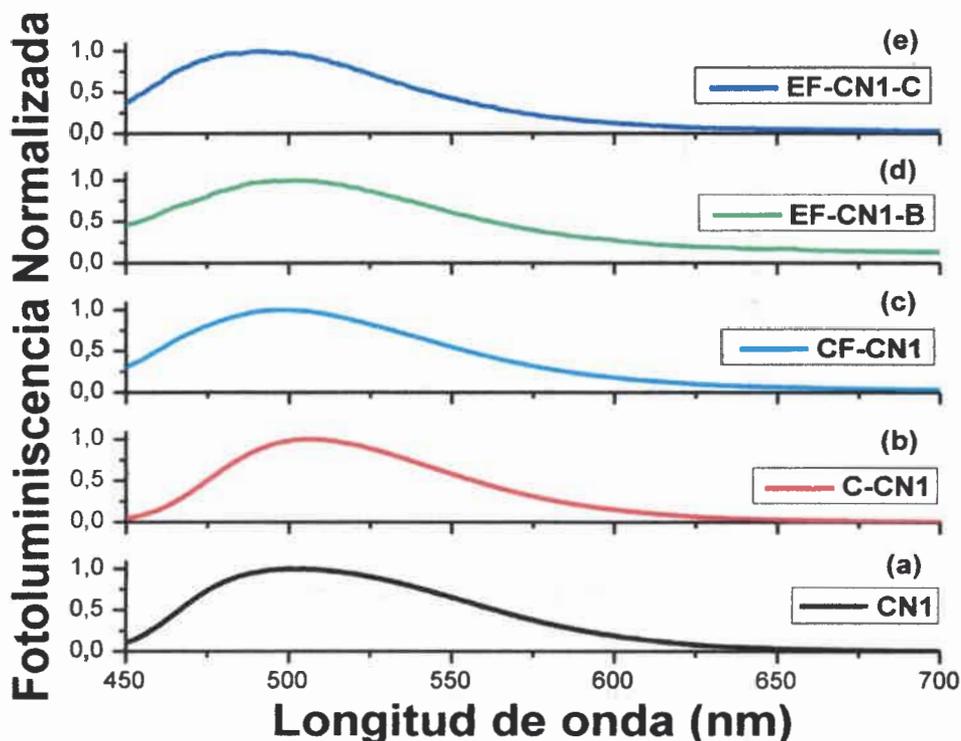


Figura 136. Espectros de emisión del monómero **CN1** y el polímero **C-CN1**, ambos en CHCl_3 (a, b). Espectros de emisión de las películas poliméricas obtenidas electroquímicamente bajo diferentes condiciones (c, d, e) (ver texto).

El espectro de fluorescencia del monómero **CN1** exhibe una banda ancha de emisión con un máximo a 502 nm en CHCl_3 . Esta banda experimenta una fuerte dependencia con la polaridad del solvente, lo cual es una evidencia del proceso de transferencia electrónica fotoinducida, resultando en un gran cambio en el momento dipolar en el estado excitado (ver **Figura 118**). Por su parte, **C-CN1** en solución diluida de CHCl_3 presenta una banda de emisión similar, pero con una menor eficiencia o rendimiento cuántico (50 % con respecto al monómero). Lo cual permite confirmar que la naturaleza del polímero no es la culpable de la ausencia de fluorescencia de las películas **EF-CN1-A** electrodepositadas. Por consiguiente, para descartar que el estado sólido sea el responsable de la ausencia de fluorescencia en **EF-CN1-A**, se tomó un espectro de fluorescencia del

polímero químico depositado por “drop-coating” sobre ITO (CF-CN1) (Figura 136); el mismo indica que CF-CN1 en el estado sólido retiene la capacidad de emisión de fluorescencia. Sin embargo, el máximo de emisión tiene un desplazamiento a longitudes de onda más cortas (corrimiento al azul) de 5 nm con respecto a lo observado para el polímero C-CN1 en solución.

Todos estos resultados indican que el estado sólido podría afectar ligeramente las propiedades de fluorescencia, pero, sin embargo la capacidad de emisión de fluorescencia no es afectada.

Por todo lo discutido con anterioridad, podemos inferir que la ausencia de emisión de luz en las películas depositadas electroquímicamente (EF-CN1-A) podría ser debido a efectos originados en el proceso de electrodeposición. Como ya se remarcó, la deposición electroquímica involucra la generación del estado oxidado que inicia la síntesis del polímero y la deposición de la película en un campo eléctrico alto, lo cual es diferente a otros métodos físicos de deposición (drop-coating). Además, es posible que las películas formadas electroquímicamente en este entorno posean centros oxidados atrapados y restos de sal del electrolito soporte. Estas cargas atrapadas podrían inhibir eficientemente los estados excitados y disminuir drásticamente la fluorescencia de las películas.^{29,321-323}

5.2.2.10.3- Electrodeposición II sobre ITO – EF-CN1-B

Con el propósito de estudiar el estado no fluorescente de las películas E-CN1-A, se modificó el procedimiento electroquímico de deposición a fin de minimizar la supuesta presencia de estados de cargas atrapadas y restos de electrolito en las películas depositadas electroquímicamente. En una primera etapa, la composición del electrolito (solvente y sal) se mantuvo y se modificó sistemáticamente el programa de potencial aplicado. El ciclo voltamperograma de crecimiento de la película se inició a un potencial negativo (-0,4 V) y además se agregó un tiempo de espera de sesenta segundos en -0,4 V entre cada ciclo del proceso de polimerización; todo esto con el fin de reducir la cantidad de cargas supuestamente atrapadas. Después de este procedimiento experimental de deposición, la

película electrodepositada según las condiciones anteriores (referidas como **EF-CN1-B**) presentaron capacidad de emisión de luz (ver **Figura 136d**). El espectro muestra que la posición y la forma de la banda de emisión es idéntica a la banda de la película polimérica **CF-CN1** (polímero químico depositado por “drop-coating” sobre ITO).

Con la experiencia anterior es posible demostrar que se han logrado revertir las condiciones de ausencia de fluorescencia en las películas, modificando solamente el procedimiento electroquímico de deposición. Este es un resultado de importancia ya que solo con sencillas modificaciones en los parámetros de la voltamperometría cíclica es posible modular las propiedades ópticas de las películas.

Por otra parte, a pesar de haber recobrado la capacidad de fluorescencia en los polímeros electrodepositados, las características morfológicas del polímero **EF-CN1-B** se asemejan a las observadas en las imágenes SEM correspondientes al polímero **EF-CN1-A**. **EF-CN1-B** presenta una superficie rugosa, no homogénea, con gránulos lo que limita la aplicabilidad del material en la construcción de dispositivos optoelectrónicos. Por consiguiente estas condiciones de deposición no son lo suficientemente adecuadas para ser utilizadas en la fabricación de un dispositivo.

5.2.2.10.4- Electrodeposición III sobre ITO – EF-CN1-C

Con el objetivo de optimizar la calidad de la superficie de la película polimérica, se llevaron a cabo estudios sobre los efectos que provoca la composición de la solución de electrolito (características solvente-sal) sobre las características morfológicas de las películas. Estas modificaciones se llevan a cabo, ya que es conocido que el electrolito juega un rol muy importante en la conductividad y la morfología de las películas.^{27-32,324}

Teniendo en cuenta la solubilidad del polímero, se modificó el solvente de la solución de electrolito por la mezcla de ACN con un solvente de baja polaridad (tolueno), con el fin de incrementar la solubilidad del polímero en la interface electrodo-electrolito y de esta manera evitar la abrupta precipitación y la formación de granos no homogéneos. Además, Ma y colaboradores²⁸ demostraron claramente que la performance de los dispositivos

optoelectrónicos contruidos por métodos de electro-oxidación es afectada por el tamaño del anión en el electrolito. Para ello, se reemplazó el anión ClO_4^- de la sal por el anión PF_6^- , el cual tiene un mayor tamaño y presenta una mayor solubilidad en un medio de baja polaridad. Todos estos cambios, en el sistema solvente-sal, podrían llevar a la formación y deposición de películas más homogéneas. Finalmente, se decidió incrementar la velocidad de barrido con el propósito de generar depósitos más finos de material en cada ciclo y evitar la formación de cargas atrapadas. La

Figura 137 muestra los sucesivos barridos de una solución de **CN1** en ACN/Tol (1:2) utilizando TBAHFF como electrolito soporte y a una velocidad de barrido 500 mV/s. Además, como antes, en el proceso de crecimiento se incluyó un tiempo de espera de sesenta segundos a -0,4 V entre cada ciclo. Estas electrodeposiciones serán referidas como **EF-CN1-C**.

El material electrodepositado **EF-CN1-C** mantiene similares características redox y propiedades ópticas a las películas obtenidas con anterioridad (**EF-CN1-B**, ver **Figura 133e** y **Figura 136d**), salvo un corrimiento de 5 nm al azul en el máximo de emisión en relación a las otras deposiciones. Como se mencionó, el fenómeno de fluorescencia de **CN1** es originado de un estado de separación de carga fotoinducido, el cual es altamente dependiente la polaridad del medio que lo rodea, y teniendo en cuenta que los diferentes programas de electrodeposición pueden afectar las condiciones del medio (como excesos de carga y polaridad), ésta podría ser la explicación de dicho corrimiento.

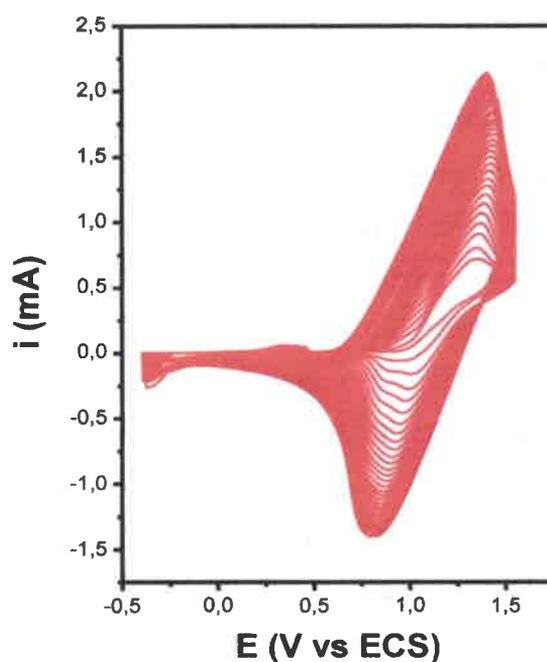


Figura 137. Ciclovoltamperogramas correspondientes a la electrodeposición de CN1 sobre ITO, en ACN/Tol (1:2) con TBAHFF 0,1 M a 500 mV/s.

Por otra parte, el resultado más importante obtenido luego de estas nuevas condiciones de formación de las películas es que EF-CN1-C manifiesta un notable cambio en la morfología superficial. La **Figura 138** muestra las imágenes SEM de EF-CN1-C. Las mismas muestran una superficie homogénea, lisa, no rugosa y libre de grietas y granos. A magnificaciones más altas, en la micrografía puede detectarse que la película cubre completamente la superficie del ITO, sin dejar espacios sin llenar y exhibiendo una superficie completamente homogénea.

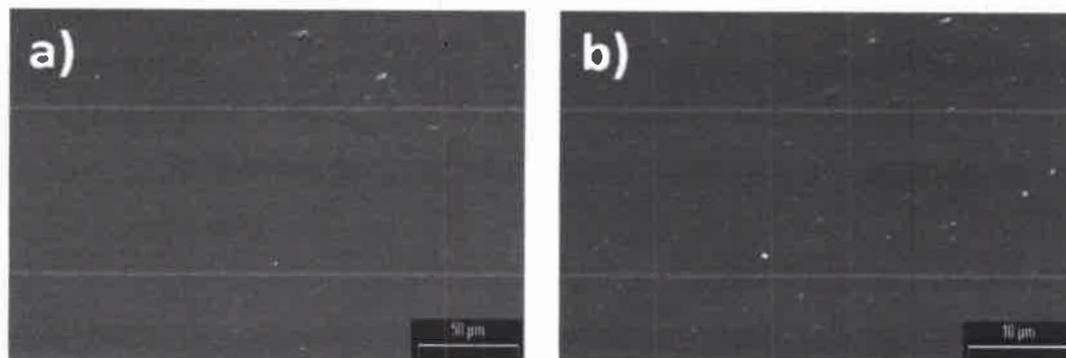


Figura 138. Imágenes SEM de EF-CN1-C obtenidas: (a) 500 x, y (b) 2500 x.

Continuando con el estudio morfológico, la superficie de las películas electrodepositadas en la mezcla ACN/Tol es similar a la observada en las películas obtenidas por “drop-coating” (ver **Figura 139**). Sin embargo, es importante destacar, que si bien las películas obtenidas por “drop-coating” son morfológicamente adecuadas, para poder analizar la superficie de las mismas fue necesario bajar la intensidad del haz de electrones, ya que cuando la energía del haz es de 20 keV, las películas experimentan una ruptura superficial (ver **Figura 140**); fenómeno que no ocurre en las películas electrodepositadas. Este hecho podría deberse a cuestiones mecánicas o probablemente debido a que las películas depositadas por “drop-coating” podrían ser menos conductoras que las obtenidas por la técnica electroquímica.

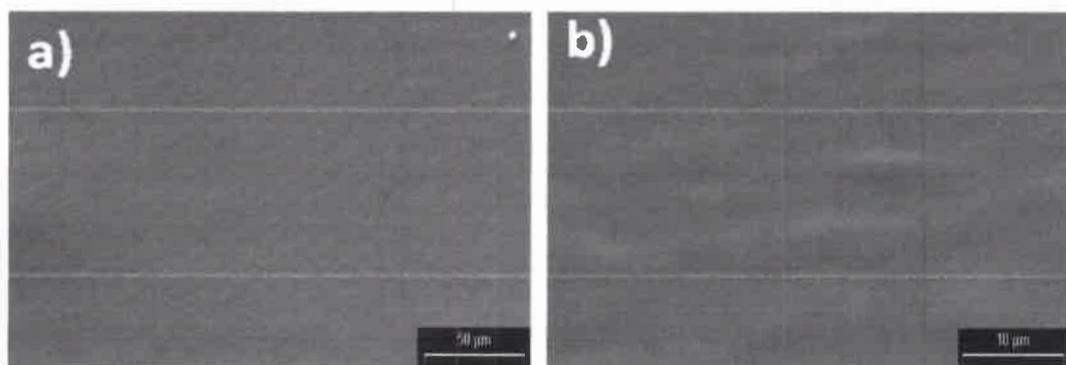


Figura 139. Imágenes SEM de CF-CN1 obtenidas a diferentes magnificaciones: (a) 500 x, y (b) 2500 x. (A 10 keV).

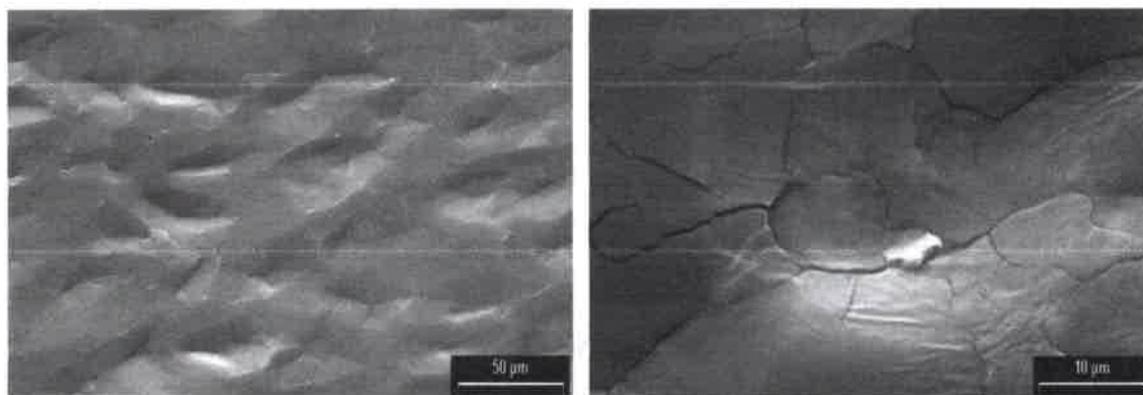


Figura 140. Imágenes SEM de CF-CN1 obtenidas a diferentes magnificaciones: (Derecha) 500 x, y (Izquierda) 2500 x. (A 20 keV).

Finalmente, para concluir con los estudios morfológicos y respaldar aún más el estudio de esta superficie EF-CN1-C completamente homogénea, se analizó la morfología microscópica y la rugosidad de las películas EF-CN1-C utilizando la microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy - AFM). La **Figura 141** proporciona una inspección superficial ($1 \times 1 \mu\text{m}$) del arreglo microestructural, la estructura topológica, la porosidad y la calidad de las capas depositadas.

Los resultados del análisis mostraron un aglomerado de pequeñas partículas, con una distribución homogénea en la escala de longitud micrométrica y una muy baja rugosidad. Por otra parte, es interesante resaltar que las películas electrodepositadas EF-CN1-C tienen una rugosidad superficial menor que la superficie del ITO (ver **Figura 141**). Por lo tanto, se puede concluir que a través de la manipulación de las condiciones electroquímicas es posible ajustar los parámetros claves en la construcción de dispositivos, es decir, las propiedades optoelectrónicas y morfológicas de las películas electrodepositadas.

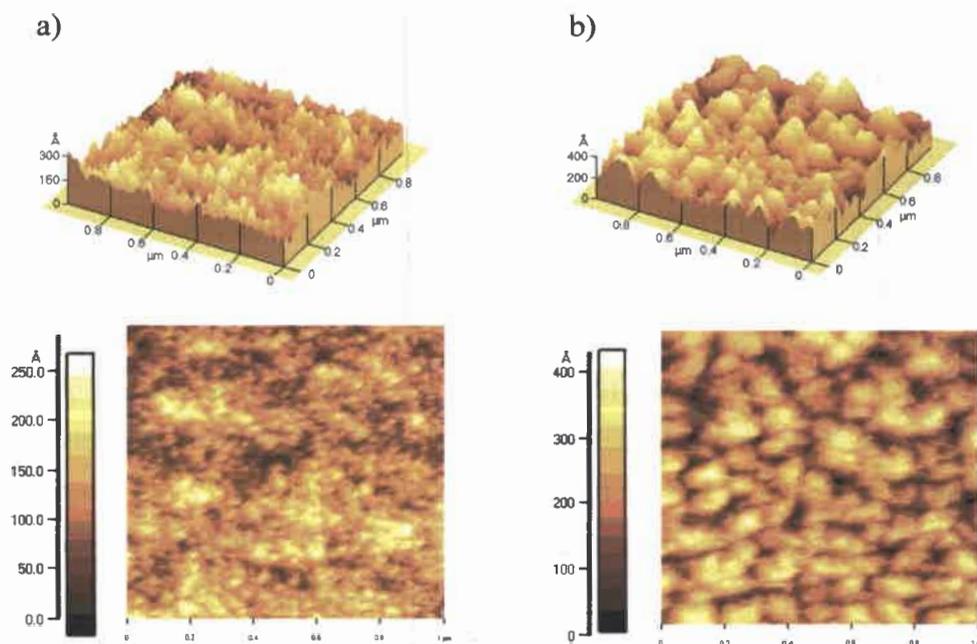


Figura 141. a) Imágenes AFM de EF-CN1-C y b) el electrodo ITO sin ningún depósito. La velocidad de barrido fue de 1 s por línea.

5.2.2.11- Fabricación y caracterización de un OLED

Luego de haber optimizado las condiciones experimentales para la construcción de un dispositivo optoelectrónico adecuado, se decidió evaluar la capacidad de las películas EF-CN1-A, EF-CN1-B y EF-CN1-C como material transportador de huecos. Para ello, se construyeron OLEDs de la siguiente configuración: ITO / Polímero CN1 / AlQ₃ / LiF-Al. El procedimiento consta en una primera etapa, de la electrodeposición de CN1 sobre ITO, seguido por la evaporación de AlQ₃ (50 nm) sobre este electrodo modificado. Finalmente, se depositaron por evaporación una capa de 5 nm de LiF seguido de la evaporación del cátodo metálico de Al (195 nm). En la **Figura 142** puede observarse, además de la configuración de los OLED construidos, el diagrama de energía obtenido a partir de los datos bibliográficos y de datos electroquímicos para los polímero E-CN1.

A diferencia de moléculas más pequeñas, la adición y remoción de un electrón de estas películas conlleva varias implicaciones. La reacción del proceso de dopado no puede ser igualada a la reacción de dedopado, ya que la reorganización conformacional y las variaciones de los niveles de energía son promovidas por la adición o remoción de un electrón.^{189,325} Por consiguiente, los potenciales de oxidación y reducción son estimados a partir del potencial del “onset”,^{189,326} definido como el potencial en el cual la inyección inicial de huecos o electrones al HOMO y LUMO, respectivamente, comienza a ser evidente por el aumento las corrientes anódicas y catódicas.^{189,325} En estos sistemas no es posible medir el potencial estándar o formal, como si es posible para moléculas pequeñas.

En el presente caso, para el cálculo de los niveles se realizaron los ciclovoltagramas de las películas electrodepositadas y se procedió a agregar ferroceno a la celda como un estándar interno. Una vez calibrados los potenciales “versus” el estándar y obtenido el potencial de “onset” (potencial donde comienza el aumento de la corriente, es decir la inyección de cargas), los valores fueron calculados de acuerdo a la siguiente ecuación:¹⁸⁹

$$E_{HOMO} = -(E_{[onset,ox vs. Fc^+/Fc]} + 5,1)(eV)$$

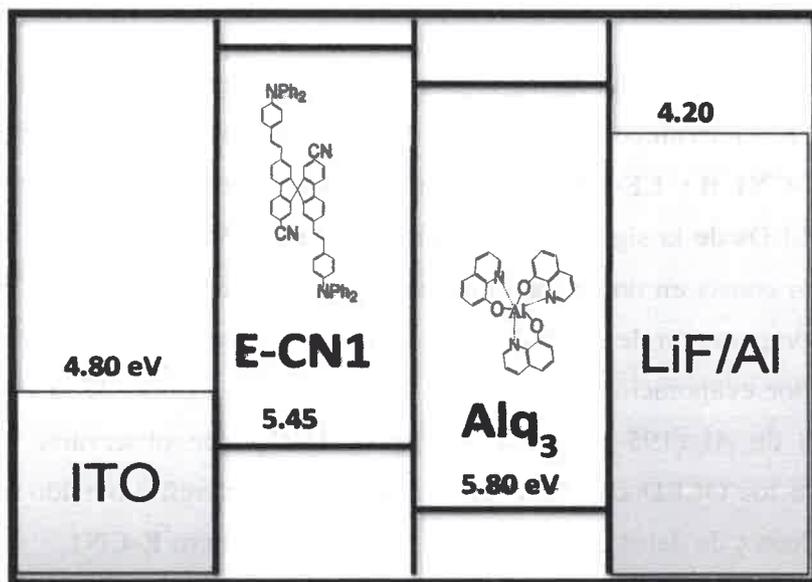


Figura 142. Diagrama de energía del OLED: ITO / Polímero CN1 / Alq₃ / LiF-Al

Cuando se construyeron los OLEDs a partir de las películas electrodepositadas de morfologías rugosas y no homogéneas (**EF-CN1-A** y **EF-CN1-B**) los dispositivos no resultaron ser electroluminiscentes, y aún algunos de ellos mostraron condiciones de cortocircuito. Contrariamente, los OLEDs construidos a partir de electrodos **EF-CN1-C**, electrodepositados desde ACN/Tol, cuya morfología es homogénea y suave, resultaron ser electroluminiscentes, estables y reproducibles.

La caracterización de estos dispositivos se llevó a cabo midiendo la densidad de corriente y la luminiscencia en función del voltaje aplicado. En la **Figura 143a** puede detectarse que cuando el potencial aplicado se encuentra por debajo de 7,5 V no ocurre la emisión de luz a pesar de presentarse un incremento exponencial de la corriente. Luego, cuando el potencial aplicado alcanza el voltaje del comienzo de emisión (potencial de encendido), la corriente experimenta un cambio en la pendiente. El origen de este comportamiento de la corriente podría estar relacionado con las características del polímero **CN1**. **EF-CN1-C** no es un polímero conjugado, sino que es un polímero redox, el cual fue depositado en un estado dedopado; y como se describió anteriormente, el comportamiento electroquímico de las películas de **CN1** presenta dos procesos redox definidos (relacionados con la formación del catión radical y el dication). Por consiguiente, el comportamiento de la corriente observado en la **Figura 143a** podría ser explicado por la formación de los diferentes estados de oxidación de las películas, y también por el hecho de que una vez que la película está oxidada presenta una mayor conductividad.

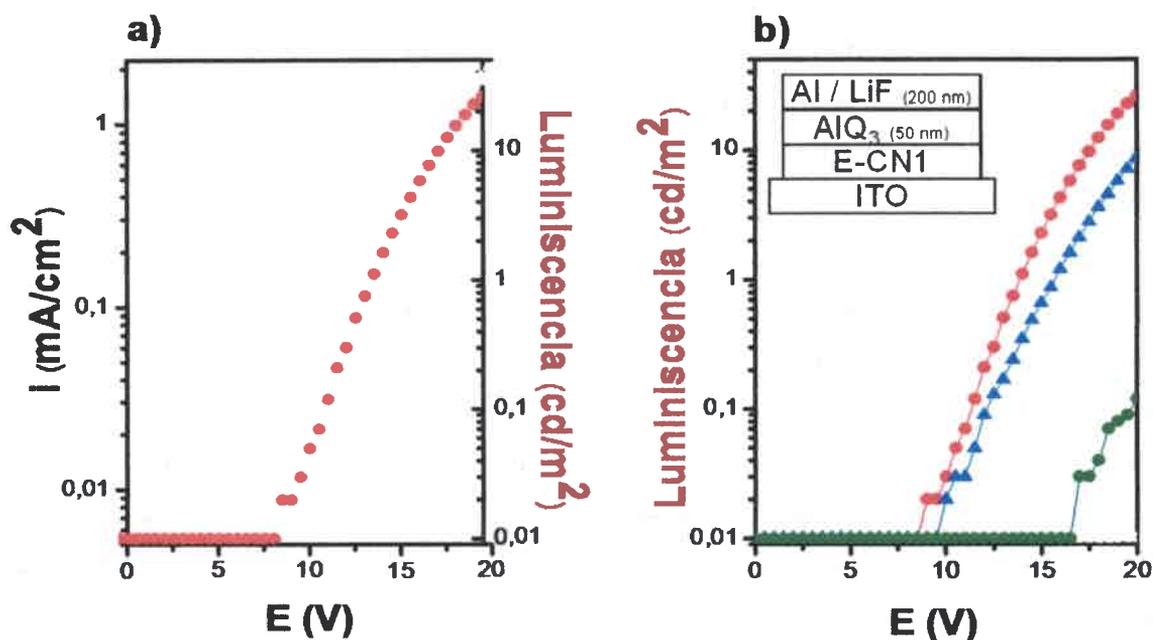


Figura 143. a) Densidad de corriente y luminiscencia en función del voltaje aplicado en el OLED basado en EF-CN1-C. b) Luminiscencia en función del voltaje aplicado para polímeros EF-CN1-C de diferentes espesor: 37 nm (negro, un ciclo de crecimiento), 38 nm (rojo, dos ciclos), 95 nm (azul, cinco ciclos) y 202 nm (verde, diez ciclos).

Por otra parte, otro resultado de gran relevancia que se puede obtener corresponde a que el potencial de encendido y la intensidad de emisión de luz de los OLED construidos dependen fuertemente del espesor de las películas (ver **Figura 143b**), el cual es un parámetro que puede ser controlado fácilmente con el método de deposición electroquímica (ver **Figura 144**). En el desempeño del OLED, a medida que disminuye el espesor de las películas EF-CN1-C puede detectarse una disminución en el potencial de encendido y aumento de la luminiscencia, alcanzando un máximo de intensidad y potencial de encendido de 7,5 V cuando el espesor de la capa transportadora de huecos (EF-CN1-C) es de 38,5 nm (formado luego de dos ciclos de crecimiento). Este valor de potencial de encendido es similar a lo reportado para otros OLED construidos con otro material transportador de huecos de equivalente espesor.³²⁷

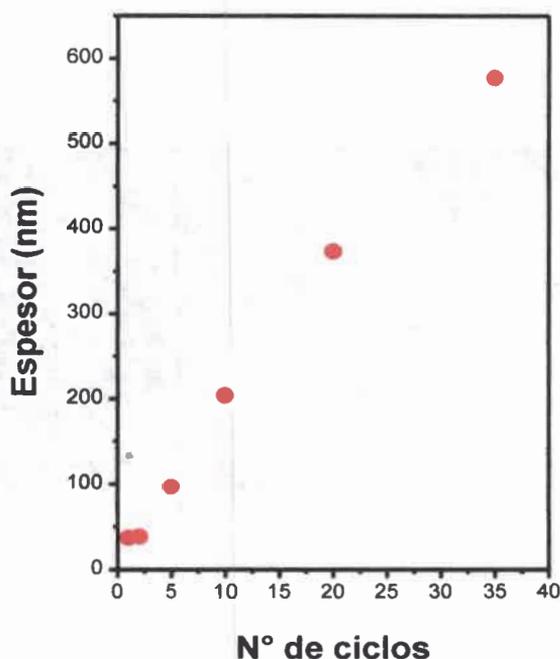


Figura 144. Dependencia del espesor de las películas EF-CN1-C en función del número de ciclos de deposición.

Si se compara el espesor entre los dispositivos construidos con uno y dos ciclos, no difieren demasiado (37,2 nm y 38,5 nm), sin embargo el comportamiento luminiscente es marcadamente diferente. Desde el punto de vista práctico, ambos dispositivos poseen el mismo espesor de EF-CN1-C, por consiguiente la diferencia observada en el desempeño de los mismos puede ser explicada en base a que cuando se realiza un único ciclo, no se alcanza a cubrir completamente la superficie del ITO, provocando condiciones de cortocircuito.

Finalmente, los dispositivos construidos a partir de EF-CN1-C mostraron una eficiencia corriente-luminosidad de 2,6 cd/A, lo cual es un excelente valor si se toma en cuenta que los dispositivos basados en AlQ₃ usualmente presentan una eficiencia de 5 cd/A.^{328,329} En la **Figura 145** podemos ver fotografías de los OLED en funcionamiento. La correspondiente eficiencia cuántica externa (EQE) de conversión electrón-fotón es

alrededor de 0,5 %. Note que el limite teórico de EQE para OLED fluorescentes es de 5 %.^{330,331}



Figura 145. OLED construido a partir de EF-CN1-C en funcionamiento.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

6.1- Conclusiones Generales

En el presente trabajo de Tesis se desarrollaron y obtuvieron una serie de nuevos materiales poliméricos con propiedades optoelectrónicas y morfológicas óptimas para su aplicación en la construcción de dispositivos de conversión de energía (celdas solares), dispositivos de emisión de luz (OLEDs) y dispositivos electrocrómicos. Además se demostró la capacidad y la versatilidad de la técnica electroquímica para depositar estos materiales orgánicos y construir dispositivos optoelectrónicos eficientes.

6.2- Conclusiones Específicas

Derivados del EDOT:

En lo que respecta a los derivados electropolimerizables del 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) funcionalizados con grupos emisores de luz (pireno) y aceptores de electrones (fulereno), se obtuvieron los siguientes resultados:

En el primero de los derivados, **DH1**, se sintetizó a partir de una reacción de esterificación que llevó a la modificación del centro EDOT con un grupo fotoluminiscente pireno. Este centro electroactivo sometido a un proceso de electrodeposición llevó a la formación de películas electroactivas estables a los sucesivos ciclados de potencial, donde los centros pireno son retenidos en la cadena polimérica. La morfología obtenida en las películas fue óptima para la fabricación de dispositivos aunque no resultaron ser luminiscentes, indicando una fuerte interacción en el estado sólido.

La síntesis de polímero químico **DH2**, al igual que el material electrodepositado, permitió la obtención de un sistema conjugado híbrido que combina la capacidad transportadora de huecos del PEDOT con las propiedades luminiscentes de los grupos pireno laterales. La caracterización de los polímeros obtenidos por medio de rutas sintéticas químicas y electroquímicas demostró que las estructuras de los mismos eran similares y en estado sólido no poseían la capacidad de emisión de luz.

A partir de la síntesis de **DH2** y utilizando técnicas fotofísicas, se demostró que en la estructura polimérica las unidades pireno formaban excímeros intramolecularmente. Cabe destacar que la inserción de la sonda fluorescente (pireno) en el material permitió estudiar y demostrar como las interacciones moleculares afectaban a las propiedades optoelectrónicas del sistema. Por consiguiente, se sintetizó un copolímero utilizando la técnica electroquímica, con el objetivo de aumentar el número de unidades no sustituidas entre dos pirenos adyacentes y así evitar la formación de excímeros que afectaba a la capacidad fluorescente de las películas, aunque no se logró revertir la falta de fluorescencia en estado sólido. Esto podría deberse al gran empaquetamiento y fuerte interacción de los grupos luminiscentes en el estado sólido.

Finalmente, el material obtenido presentó interesantes propiedades electrocrómicas y resultó un excelente material para utilizarlo como transportador de huecos en la construcción de diferentes dispositivos optoelectrónicos, ya que el PEDOT es uno de los MTH más utilizados en dispositivos orgánicos y además el pireno posee no solo una alta movilidad de carga sino también muestra una excelente capacidad de inyección de huecos comparados con otros cromóforos. Por consiguiente, esta combinación convierte a **DH1** en un excelente MTH.

El segundo de los derivados del EDOT funcionalizado con fulereno (**DH9**), se sintetizó a través de una reacción de cicloadición entre una azida y el C_{60} , la ruta sintética permitió obtener **DH9** con un rendimiento global de 43 %. Dicho monómero electroactivo se electropolimerizó sobre diferentes superficies obteniéndose películas electroquímicamente estables a los sucesivos ciclados de potencial. Estas películas presentaron un comportamiento ambipolar *tipo n* y *tipo p*, debido a las características de transporte de huecos otorgada por la cadena de PEDOT y la de transporte de electrones que le confieren los grupos fulerenos unidos lateralmente a la cadena del polímero. Los estudios de SPV demostraron que este polímero “cable doble” D-A posee la capacidad de separación de carga bajo la iluminación de luz visible, haciéndolo apto para su uso en celdas solares orgánicas de bicapa o heterounión.

Se generaron y caracterizaron superficies formadas por electropolímeros sobre electrodos de oro; **P-DH9** y PEDOT, este último se utilizó como sistema de referencia. Las superficies poliméricas fueron luego modificadas mediante la deposición de nanopartículas de Seleniuro de Cadmio. Mediante estudios de espectroscopia de fotovoltaje superficial y análisis de fotovoltajes transitorios se comprobó la capacidad de estas superficies para generar diferentes estados de separación de cargas al excitar las nanopartículas dependiendo sobre que polímero se depositan los QDs. Por otra parte, no solo se logró modular las características en la separación de carga sino también en ambos casos se incrementó la cantidad de carga separada en comparación cuando los QDs no están sobre dichas superficies poliméricas. Cuando los QDs depositados sobre PEDOT fueron excitados los huecos fotogenerados fueron inyectados a dicha capa polimérica. Mientras que cuando, **P-DH9** fue evaluada como capa aceptora y transportadora de electrones, la misma gracias al grupo aceptor fulereno fue capaz de «almacenar» electrones en los procesos de separación de cargas fotoinducidos de los QD. **P-DH9** presentó la capacidad de incrementar la magnitud de la separación de los QD de CdSe cuando éstos fueron excitados. Y si bien el electropolímero de PEDOT también incrementó la magnitud de separación, no resultó tan notoria como en **P-DH9**. Estas características las convierte en

estructuras potencialmente aptas para su uso en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos orgánicos e híbridos.

Derivados del Fluoreno:

En lo referido a los estudios realizados sobre los derivados del fluoreno, el spirofluoreno y el polifluoreno, se obtuvieron los siguientes resultados:

Se consiguió sintetizar y caracterizar satisfactoriamente nuevos copolímeros semiconductores (**DH35**, **DH36** y **DH37**) a partir de una reacción de acoplamiento organometálico (Reacción de Suzuki). Los mismos presentaron una arquitectura molecular D-A alternada bien definida. Los copolímeros poseen grupos fluorenos como donador y grupos quinoxalina funcionalizados con naftalimida como unidades aceptoras. Además, la introducción de las unidades naftalimidadas en el núcleo acenafteno-quinoxalina permitió la producción de polímeros con “band gap” bajos y con interesantes propiedades ópticas y eléctricas. Las películas obtenidas a partir de **DH35**, **DH36** y **DH37** resultaron ser electroactivas en procesos *tipo n* y *tipo p*, y esto se debe a la conjugación directa entre las unidades de fluoreno y quinoxalina-naftalimida. El hecho que los materiales obtenidos fueran oligoméricos es de interés particular ya que ellos poseen generalmente buenas propiedades de ordenado molecular cuando son depositados a través de diferentes técnicas. Además, haber obtenido oligómeros conjugados de baja polidispersidad es de gran importancia ya que lo mismos están libres de defectos estructurales, poseen alta pureza luego de métodos de purificación convencionales y permiten obtener una correlación muy precisa entre la relación estructura/propiedades. Por otra parte, la excelente solubilidad de estos oligómeros los convierte en potenciales candidatos para realizar depósitos por técnicas habituales en aplicaciones electro-ópticas tales como “sping-coating, dip-coating, Dr. Blade,” etc. Estas características de los materiales permitirían su aplicación en el desarrollo y construcción de dispositivos optoelectrónicos orgánicos como celdas solares y dispositivos orgánicos emisores de luz.

La síntesis de las dionas obtenidas abre el camino para nuevas modificaciones del núcleo acenafteno-quinoxalina para el desarrollo de nuevos materiales optoelectrónicos. Las naftalimidias conjugadas a quinoxalinas no han sido utilizadas hasta el momento en la obtención de polímeros conjugados. Por lo que esta investigación es la primera en este campo de estudio y ofrece una nueva visión en relación a la síntesis de copolímeros con naftalimidias para obtener materiales para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

En el segundo sistema estudiado, el derivado del spirofluoreno basado en un sistema D-A (CNI), debido a su configuración molecular única, es decir, a su arreglo perpendicular entre las dos mitades moleculares, impidió la extensión de la conjugación π entre ambas. Sin embargo, el grupo fluoreno en cada una de las mitades actuó como un cable electrónico permitiendo la interacción del grupo donador con el grupo aceptor de electrones, lo cual se vio reflejado en la transferencia de electrones fotoinducida encontrada en los estudios fotofísicos. Además, el arreglo "spiro" de esta molécula bipolar permitió que los grupos donadores (TFA) actúen independientemente produciendo una película electroactiva estable. La misma presentó procesos electroquímicos reversibles y un cambio de color estable con una alta eficiencia de coloración y alta relación de contraste cuando el polímero cambiaba entre su estado oxidado y neutro bajo condiciones aeróbicas. Los estudios electroquímicos de las películas demostraron el excelente comportamiento electrocromático de las mismas y permitieron además confirmar que el mecanismo involucrado en el proceso de electropolimerización es a través de reacciones de dimerización de los grupos TFA.

Estos resultados obtenidos demostraron que las películas son de gran interés y de un prometedor potencial para utilizarlas como material transportador de huecos en dispositivos orgánicos. Por lo que se decidió evaluar el desempeño de las películas en un OLED de capa doble pero utilizando la técnica de electrodeposición para su construcción, ya que pocos estudios presentan una aplicación real en la construcción de dispositivos utilizando esta técnica. En este marco, se logró comprender como los parámetros electroquímicos tales como la velocidad de barrido, potenciales de crecimiento y sistema solvente-electrolito jugaban un papel fundamental en las propiedades morfológicas y optoelectrónicas de las

películas electrodepositadas. Además, se consiguió demostrar que el desempeño de los OLEDs construidos resultaba afectado por el espesor de las películas, parámetro fácilmente controlable a partir de la técnica electroquímica de formación de películas. Se encontró que el dispositivo alcanza un máximo de intensidad y potencial de encendido de 7,5 V cuando el espesor de la capa transportadora de hueco era de 38 nm (formado luego de dos ciclos de crecimiento). El valor de potencial de encendido fue similar a lo reportado para otros OLEDs construidos con un material transportador de huecos de equivalente espesor.

El OLEDs construido presentó una eficiencia de 2,6 cd/A, el cual es un excelente valor teniendo en cuenta que los dispositivos basados en AlQ₃ construidos por técnicas de recubrimiento y evaporación usualmente presentan una eficiencia de 5 cd/A.

Con estos resultados se demuestra la versatilidad y el potencial de la síntesis electroquímica en la generación de materiales y en la construcción de dispositivos, pudiéndose modular eficazmente las propiedades optoelectrónicas y morfológicas a partir de las condiciones de electrodeposición de los polímeros.



CAPITULO VII

REFERENCIAS

- (1) Thelakkat, M. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442-461.
- (2) Cumpston, B. H.; Ananthavel, S. P.; Barlow, S.; Dyer, D. L.; Ehrlich, J. E.; Erskine, L. L.; Heikal, A. A.; Kuebler, S. M.; Lee, I. Y. S.; McCord-Maughon, D.; Qin, J.; Rockel, H.; Rumi, M.; Wu, X.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Nature* **1999**, *398*, 51-54.
- (3) Drobizhev, M.; Karotki, A.; Dzenis, Y.; Rebane, A.; Suo, Z.; Spangler, C. W. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7540-7543.
- (4) Hughes, G.; Bryce, M. R. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 94-107.
- (5) Noh, Y.-Y.; Azumi, R.; Goto, M.; Jung, B.-J.; Lim, E.; Shim, H.-K.; Yoshida, Y.; Yase, K.; Kim, D.-Y. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3861-3870.
- (6) Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*; VCH Publisher: New York, 1995.
- (7) *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1919.
- (8) Argun, A. A.; Berard, M.; Aubert, P. H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 422-426.
- (9) Inzelt, G. *Conducting Polymers - A New Era in Electrochemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 2008.
- (10) Figueira-Duarte, T. M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260-7314.
- (11) Jia, W.-L.; McCormick, T.; Liu, Q.-D.; Fukutani, H.; Motala, M.; Wang, R.-Y.; Tao, Y.; Wang, S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3344-3350.
- (12) Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039-2044.
- (13) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- (14) Wallace, J. U.; Chen, S. H. In *Polyfluorenes*; Scherf, U., Neher, D., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2008; Vol. 212; pp 145-186.

- (15) Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737-1750.
- (16) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.
- (17) Segura, J. L.; Herrera, H.; Bauerle, P. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8717-8733.
- (18) Oyama, M.; Nozaki, K.; Okazaki, S. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1387-1392.
- (19) Zhang, T.; Brajter-Toth, A. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 2533-2540.
- (20) Creason, S. C.; Wheeler, J.; Nelson, R. F. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4440-4446.
- (21) Leung, M.-k.; Chou, M.-Y.; Su, Y. O.; Chiang, C. L.; Chen, H.-L.; Yang, C. F.; Yang, C.-C.; Lin, C.-C.; Chen, H.-T. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 839-842.
- (22) Otero, L.; Sereno, L.; Fungo, F.; Liao, Y.-L.; Lin, C.-Y.; Wong, K.-T. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3495-3502.
- (23) Heredia, D.; Fernandez, L.; Otero, L.; Ichikawa, M.; Lin, C.-Y.; Liao, Y.-L.; Wang, S.-A.; Wong, K.-T.; Fungo, F. *J. Phys. Chem. C.* **2011**, *115*, 21907-21914.
- (24) Mangione, M. I.; Spanevello, R. A.; Rumbero, A.; Heredia, D.; Marzari, G.; Fernandez, L.; Otero, L.; Fungo, F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4754-4763.
- (25) Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1011-1065.
- (26) Pudzich, R.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. In *Emissive Materials Nanomaterials*; Springer Berlin Heidelberg, 2006; Vol. 199; pp 83-142.
- (27) Li, M.; Tang, S.; Shen, F.; Liu, M.; Xie, W.; Xia, H.; Liu, L.; Tian, L.; Xie, Z.; Lu, P.; Hanif, M.; Lu, D.; Cheng, G.; Ma, Y. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17784-17789.
- (28) Li, M.; Tang, S.; Shen, F.; Liu, M.; Li, F.; Lu, P.; Lu, D.; Hanif, M.; Ma, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, H287-H291.
- (29) Gu, C.; Tang, S.; Yang, B.; Liu, S.; Lv, Y.; Wang, H.; Yang, S.; Hanif, M.; Lu, D.; Shen, F.; Ma, Y. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7006-7011.
- (30) Gu, C.; Fei, T.; Zhang, M.; Li, C.; Lu, D.; Ma, Y. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 553-556.

- (31) Li, M.; Tang, S.; Shen, F.; Liu, M.; Xie, W.; Xia, H.; Liu, L.; Tian, L.; Xie, Z.; Lu, P.; Hanif, M.; Lu, D.; Cheng, G.; Ma, Y. *Chem. Commun.* **2006**, 3393-3395.
- (32) Tang, S.; Liu, M. R.; Lu, P.; Xia, H.; Li, M.; Xie, Z. Q.; Shen, F. Z.; Gu, C.; Wang, H. P.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2869-2877.
- (33) Li, Z.; Meng, H. *Organic Light-Emitting Materials and Devices*; Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
- (34) Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2004**, *83*, 125-146.
- (35) Li, F.; Tang, H.; Andereg, J.; Shinar, J. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1233-1235.
- (36) Shinar, J. *Organic Light Emitting Devices a Survey*; Springer: New York, 2003.
- (37) Hung, L. S.; Tang, C. W.; Mason, M. G. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 152-154.
- (38) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610-3616.
- (39) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- (40) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- (41) Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982-1984.
- (42) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1998**, *37*, 402-428.
- (43) Mitschke, U.; Bauerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471-1507.
- (44) Kim, D. Y.; Cho, H. N.; Kim, C. Y. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1089-1139.
- (45) Rothberg, L. J.; Lovinger, A. J. *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 3174-3187.
- (46) Heeger, A. J. *Solid State Commun.* **1998**, *107*, 673-679.
- (47) Sheats, J. R.; Antoniadis, H.; Hueschen, M.; Leonard, W.; Miller, J.; Moon, R.; Roitman, D.; Stocking, A. *Science* **1996**, *273*, 884-888.
- (48) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573.
- (49) Thelakkat, M.; Schmidt, H.-W. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 429-442.

- (50) Strohmriegl, P.; Grazulevicius, J. V. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1439-1452.
- (51) Antoniadis, H.; Abkowitz, M. A.; Hsieh, B. R. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2030-2032.
- (52) Zhang, X.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2069-2082.
- (53) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.
- (54) Wöhrle, D.; Meissner, D. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129-138.
- (55) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
- (56) Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3120-3122.
- (57) Theander, M.; Yartsev, A.; Zigmantas, D.; Sundström, V.; Mammo, W.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Phys. Rev. B.* **2000**, *61*, 12957-12963.
- (58) Haugeneder, A.; Neges, M.; Kallinger, C.; Spirkl, W.; Lemmer, U.; Feldmann, J.; Scherf, U.; Harth, E.; Gügel, A.; Müllen, K. *Phys. Rev. B.* **1999**, *59*, 15346-15351.
- (59) Stübinger, T.; Brütting, W. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 3632-3641.
- (60) Markov, D. E.; Amsterdam, E.; Blom, P. W. M.; Sieval, A. B.; Hummelen, J. C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5266-5274.
- (61) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868-5923.
- (62) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
- (63) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050-1051.
- (64) Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzzati, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 232-236.
- (65) Neugebauer, H.; Brabec, C. J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1002-1003.
- (66) Neugebauer, H.; Brabec, C.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2000**, *61*, 35-42.
- (67) Singh, T. B.; Marjanović, N.; Matt, G. J.; Günes, S.; Sariciftci, N. S.; Moutagne Ramil, A.; Andreev, A.; Sitter, H.; Schwödiauer, R.; Bauer, S. *Org. Electron.* **2005**, *6*, 105-110.
- (68) Backer, S. A.; Sivula, K.; Kavulak, D. F.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2927-2929.

- (69) Popescu, L. M.; van t Hof, P.; Sieval, A. B.; Jonkman, H. T.; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 213507-213507-3.
- (70) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.
- (71) Cravino, A.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1931-1943.
- (72) Cravino, A.; Sariciftci, N. S. *Nat Mater* **2003**, *2*, 360-361.
- (73) Weller, H. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1993**, *32*, 41-53.
- (74) Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science* **2002**, *295*, 2425-2427.
- (75) de Freitas, J. N.; Grova, I. R.; Akcelrud, L. C.; Arici, E.; Sariciftci, N. S.; Nogueira, A. F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4845-4853.
- (76) Arici, E.; Meissner, D.; Sch; #228; ffler, F.; Sariciftci, N. S. *Int. J. Photoenergy* **2003**, *5*, 199-208.
- (77) Bard, A.; Faulkner, L. *Electrochemical Methods, Fundamental and Applications*; John Wiley and Sons: New York, 2001.
- (78) Ives, D. J. G.; Janz, G. J. *Reference Electrodes*; Academic Press: New York, 1974.
- (79) Bockris, J.; Reddy, A. *Modern Electrochemistry*; Plenum: New York, 1978; Vol. Vol. 2
- (80) Gileadi, E.; Kirowa-Eisner, E.; Penciner, J. *Interfacial Electrochemistry: an Experimental Approach*; Addison-Wesley: Massachusetts, 1975.
- (81) Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706-723.
- (82) Bredas, J. L.; Street, G. B. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309-315.
- (83) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101.
- (84) Skotheim, T. *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker: New York, 1986.
- (85) Letheby, H. *J. Chem. Soc.* **1862**, *15*, 161-163.
- (86) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578-580.
- (87) Delamar, M.; Lacaže, P. C.; Dumousseau, J. Y.; Dubois, J. E. *Electrochim. Acta* **1982**, *27*, 61-65.
- (88) Wnek, G. E.; Chien, J. C. W.; Karasz, F. E.; Lillya, C. P. *Polymer* **1979**, *20*, 1441-1443.

- (89) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, 635-636.
- (90) Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 111-114.
- (91) Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 173-178.
- (92) Noufi, R.; Nozik, A. J.; White, J.; Warren, L. F. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 2261-2265.
- (93) Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481-494.
- (94) Heinze, J.; Frontana-Uribe, B. A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724-4771.
- (95) Genies, E. M.; Bidan, G.; Diaz, A. F. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *149*, 101-113.
- (96) Diaz, A. F.; Castillo, J. I.; Logan, J. A.; Lee, W.-Y. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *129*, 115-132.
- (97) Baker, C. K.; Reynolds, J. R. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *251*, 307-322.
- (98) John, R.; Wallace, G. G. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *306*, 157-167.
- (99) Heinze, J.; John, H.; Dietrich, M.; Tschuncky, P. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 49-52.
- (100) Downard, A. J.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *206*, 139-145.
- (101) Müllen, K.; Wegner, G. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- (102) Bäuerle, P. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 102-107.
- (103) Segura, J. L.; Martin, N. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2403-2435.
- (104) Audebert, P.; Hapiot, P. *Synth. Met.* **1995**, *75*, 95-102.
- (105) Guyard, L.; Hapiot, P.; Neta, P. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5698-5706.
- (106) Andrieux, C. P.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2439-2440.
- (107) Hansen, G. H.; Henriksen, R. M.; Kamounah, F. S.; Lund, T.; Hammerich, O. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4936-4955.
- (108) Heinze, J.; Willmann, C.; Bäuerle, P. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 2861-2864.

- (109) Andrieux, C. P.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Saveant, J. M. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10158-10164.
- (110) Andrieux, C. P.; Hapiot, P.; Audebert, P.; Guyard, L.; Dinh An, M. N.; Groenendaal, L.; Meijer, E. W. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 723-729.
- (111) Smie, A.; Synowczyk, A.; Heinze, J.; Alle, R.; Tschuncky, P.; Götz, G.; Bäuerle, P. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 87-95.
- (112) Lukkari, J.; Alanko, M.; Pitkaenen, V.; Kleemola, K.; Kankare, J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8525-8535.
- (113) Lang, P.; Chao, F.; Costa, M.; Garnier, F. *Polymer* **1987**, *28*, 668-674.
- (114) Ruiz, V.; Colina, Á.; Heras, A.; López-Palacios, J.; Seeber, R. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3628-3642.
- (115) Kvarnström, C.; Bilger, R.; Ivaska, A.; Heinze, J. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 355-366.
- (116) Garcia, P.; Pernaut, J. M.; Hapiot, P.; Wintgens, V.; Valat, P.; Garnier, F.; Delabouglise, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 513-516.
- (117) Tschuncky, P.; Heinze, J. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 1603-1607.
- (118) Asavapiriyant, S.; Chandler, G. K.; Gunawardena, G. A.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 229-244.
- (119) Randriamahazaka, H.; Sini, G.; Tran Van, F. *J. Phys. Chem. C.* **2007**, *111*, 4553-4560.
- (120) Zotti, G.; Zecchin, S.; Vercelli, B.; Berlin, A.; Grimoldi, S.; Groenendaal, L.; Bertinello, R.; Natali, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3681-3694.
- (121) Andrieux, C. P.; Dumas-Bouchiat, J. M.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *87*, 39-53.
- (122) Downard, A. J.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *206*, 147-152.
- (123) Obretenov, W.; Schmidt, U.; Lorenz, W. J.; Staikov, G.; Budevski, E.; Carnal, D.; Müller, U.; Siegenthaler, H.; Schmidt, E. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 692-703.
- (124) Delahay, P. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*; Wiley-Interscience: New York, 1963; Vol. 3.
- (125) Raymond, D. E.; Harrison, D. J. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *361*, 65-76.
- (126) Villareal, I.; Morales, E.; Acosta, J. L. *Polymer* **2001**, *42*, 3779-3789.

- (127) del Valle, M. A.; Cury, P.; Schrebler, R. *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 397-405.
- (128) Hwang, B.-J.; Santhanam, R.; Wu, C.-R.; Tsai, Y.-W. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 678-683.
- (129) Hwang, B. J.; Santhanam, R.; Lin, Y. L. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2252-2257.
- (130) Innocenti, M.; Loglio, F.; Pigani, L.; Seeber, R.; Terzi, F.; Udisti, R. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1497-1503.
- (131) Bund, A.; Baba, A.; Berg, S.; Johannsmann, D.; Lübber, J.; Wang, Z.; Knoll, W. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6743-6747.
- (132) Efimov, I.; Winkels, S.; Schultze, J. W. *J. Electroanal. Chem* **2001**, *499*, 169-175.
- (133) Skompska, M. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3841-3850.
- (134) Meerholz, K.; Heinze, J. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1990**, *29*, 692-695.
- (135) Meerholz, K.; Heinze, J. *Synth. Met.* **1993**, *57*, 5040-5045.
- (136) Meerholz, K.; Heinze, J. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1839-1854.
- (137) Bof Bufon, C. C.; Vollmer, J.; Heinzl, T.; Espindola, P.; John, H.; Heinze, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19191-19199.
- (138) Heinze, J.; Tschuncky, P.; Smie, A. *J. Solid State Electrochem.* **1998**, *2*, 102-109.
- (139) Dunsch, L.; Rapta, P.; Schulte, N.; Schlüter, A. D. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, *41*, 2082-2086.
- (140) Hubbard, A. T. *J. Electroanal. Chem.* **1969**, *22*, 165-174.
- (141) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738.
- (142) Krische, B.; Zagorska, M. *Synth. Met.* **1989**, *28*, 257-262.
- (143) Dietrich, M.; Heinze, J. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 503-506.
- (144) Genies, E. M.; Syed, A. A. *Synth. Met.* **1984**, *10*, 21-30.
- (145) Vorotyntsev, M. A.; Heinze, J. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3309-3324.
- (146) Brédas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R. *Phys. Rev. B.* **1982**, *26*, 5843-5854.
- (147) Elschner, A.; Kirchmeyer, S.; Lovenich, W.; Merker, U.; Reuter, K. *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*; Taylor & Francis, 2010.
- (148) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077-2088.
- (149) Higgins, S. J.; Lovell, K. V.; Gamini Rajapakse, R. M.; Walsby, N. M. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2485-2489.

- (150) Cutler, C. A.; Bouguettaya, M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 684-688.
- (151) Corradi, R.; Armes, S. P. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 453-454.
- (152) Pei, Q.; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganäs, O. *Polymer* **1994**, *35*, 1347-1351.
- (153) Kumar, A.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7629-7630.
- (154) Yamato, H.; Kai, K.-i.; Ohwa, M.; Wernet, W.; Matsumura, M. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2517-2523.
- (155) Yamato, H.; Kai, K.-i.; Ohwa, M.; Asakura, T.; Koshiba, T.; Wernet, W. *Synth. Met.* **1996**, *83*, 125-130.
- (156) Yamato, H.; Ohwa, M.; Wernet, W. *J. Electroanal. Chem* **1995**, *397*, 163-170.
- (157) Lima, A.; Schottland, P.; Sadki, S.; Chevrot, C. *Synth. Met.* **1998**, *93*, 33-41.
- (158) Yamamoto, T.; Abla, M. *Synth. Met.* **1999**, *100*, 237-239.
- (159) Simons, J. P. *Photochemistry and Spectroscopy*; Interscience, John Wiley & Sons: New York, 1971.
- (160) Birks, J. B. *Organic Molecular Photophysics*; Interscience, John Wiley & Sons: New York, 1975.
- (161) Klán, P.; Wirz, J. *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*; Wiley, 2009.
- (162) Jabłoński, A. *Z. Physik* **1935**, *94*, 38-46.
- (163) Atkins, P. W. *Fisicoquímica*; Addison-wesley Iberoamericana S.A.: Wilmigton, Delaware, EEUU, 1978.
- (164) Lakowicz, J. R. *Princliples of Fluorescence Spectroscopy*; Springer: Baltimore, Maryland, EEUU, 2006.
- (165) Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- (166) Suppan, P. *Chemistry and Light*; Royal Society of Chemistry, 1994.
- (167) Heredia, D.; Natera, J.; Gervaldo, M.; Otero, L.; Fungo, F.; Lin, C.-Y.; Wong, K.-T. *Org. Lett.* **2009**, *12*, 12-15.
- (168) Brattain, W. H.; Bardeen, J. *Bell System Technical Journal* **1953**, *32*, 1-41.
- (169) Gatos, H. C.; Lagowski, J. *Journal of Vacuum Science & Technology* **1973**, *10*, 130-135.
- (170) Heiland, G.; Mönch, W. *Surf. Sci.* **1973**, *37*, 30-47.

- (171) Shapira, Y.; Brillson, L. J.; Heller, A. *Phys. Rev. B.* **1984**, *29*, 6824-6832.
- (172) Assmann, J.; Mönch, W. *Surf. Sci.* **1980**, *99*, 34-44.
- (173) Brillson, L. J. *Surf. Sci.* **1975**, *51*, 45-60.
- (174) Büchel, M.; Lüth, H. *Surf. Sci.* **1975**, *50*, 451-464.
- (175) Lüth, H.; Büchel, M.; Dorn, R.; Liehr, M.; Matz, R. *Phys. Rev. B.* **1977**, *15*, 865-874.
- (176) Leibovitch, M.; Kronik, L.; Mishori, B.; Shapira, Y.; Hanson, C. M.; Clawson, A. R.; Ram, P. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2587-2589.
- (177) Leibovitch, M.; Kronik, L.; Fefer, E.; Burstein, L.; Korobov, V.; Shapira, Y. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 8549-8556.
- (178) Bachrach-Ashkenasy, N.; Kronik, L.; Shapira, Y.; Rosenwaks, Y.; Hanna, M. C.; Leibovitch, M.; Ram, P. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 879-881.
- (179) Aigouy, L.; Pollak, F. H.; Petruzzello, J.; Shahzad, K. *Solid State Commun.* **1997**, *102*, 877-882.
- (180) Kronik, L.; Mishori, B.; Fefer, E.; Shapira, Y.; Riedl, W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **1998**, *51*, 21-34.
- (181) Mishori, B.; Leibovitch, M.; Shapira, Y.; Pollak, F. H.; Streit, D. C.; Wojtowicz, M. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 650-652.
- (182) Huang, Y. S.; Malikova, L.; Pollak, F. H.; Shen, H.; Pamulapati, J.; Newman, P. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 37-39.
- (183) Marshak, A. *IEEE Trans. Electron. Dev.* **1989**, *36*, 1764-1772.
- (184) Fefer, E.; Kronik, L.; Leibovitch, M.; Shapira, Y.; Riedl, W. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *104-105*, 61-67.
- (185) Zabel, P.; Dittrich, T.; Liao, Y.-L.; Lin, C.-Y.; Wong, K.-T.; Fungo, F.; Fernandez, L.; Otero, L. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1307-1313.
- (186) Many, A.; Goldstein, Y.; Grover, N. *Semiconductor Surfaces*; North-Holland: Amsterdam, 1971.
- (187) Lüth, H. *Surfaces and interfaces of solids*; Springer-Verlag: Virginia, 1993.
- (188) Munakata, C.; Yagi, K.; Warabisako, T.; Nanba, M.; Matsubara, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1982**, *21*, 624 - 632.
- (189) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367-2371.
- (190) Birks, J. B. *Photophysics of aromatic molecules* Wiley-Interscience: London, 1970.
- (191) Gao, Y.; Bai, H.; Shi, G. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2993-2998.

- (192) Nakamura, M.; Murakami, Y.; Sasa, K.; Hayashi, H.; Yamana, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6904-6905.
- (193) Choi, J. K.; Kim, S. H.; Yoon, J.; Lee, K.-H.; Bartsch, R. A.; Kim, J. S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8011-8015.
- (194) Kim, J.-M.; Min, S. J.; Lee, S. W.; Bok, J. H.; Kim, J. S. *Chem. Commun.* **2005**, 3427-3429.
- (195) Okamoto, A.; Kanatani, K.; Saito, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4820-4827.
- (196) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.
- (197) Anthony, J. E. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, *47*, 452-483.
- (198) Kung, Y.-C.; Hsiao, S.-H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5481-5492.
- (199) Tang, C.; Liu, F.; Xia, Y.-J.; Lin, J.; Xie, L.-H.; Zhong, G.-Y.; Fan, Q.-L.; Huang, W. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 155-162.
- (200) Otsubo, T.; Aso, Y.; Takimiya, K. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2565-2575.
- (201) Tang, C.; Liu, F.; Xia, Y.-J.; Xie, L.-H.; Wei, A.; Li, S.-B.; Fan, Q.-L.; Huang, W. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4074-4080.
- (202) Zhao, Z.; Zhang, P.; Wang, F.; Wang, Z.; Lu, P.; Tian, W. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 293-296.
- (203) Zhao, Z.; Xu, X.; Wang, F.; Yu, G.; Lu, P.; Liu, Y.; Zhu, D. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 209-214.
- (204) Jiang, J. X.; Xu, Y. H.; Yang, W.; Guan, R.; Liu, Z. Q.; Zhen, H. Y.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1769-1773.
- (205) Liu, J.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2974-2978.
- (206) Gong, X.; Wang, S.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2053-2058.
- (207) Qiu, Y.; Wei, P.; Zhang, D. Q.; Qiao, J.; Duan, L.; Li, Y. K.; Gao, Y. D.; Wang, L. D. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1607-1611.
- (208) Shao, Y.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 073510-073510-3.
- (209) Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572-582.
- (210) Bevilacqua, P.; Kierzek, R.; Johnson, K.; Turner, D. *Science* **1992**, *258*, 1355-1358.
- (211) Vollmann, H.; Becker, H.; Corell, M.; Streeck, H. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1937**, *531*, 1-159.
- (212) Altschuler, L.; Berliner, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5837-5845.

- (213) Dewar, M. J. S.; Dennington, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3804-3808.
- (214) Hites, R. A.; Simonsick, W. J. J. *Calculated molecular properties of polycyclic aromatic hydrocarbons*, 1987.
- (215) Dyker, G.; Kadzimirsz, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 3167-3172.
- (216) Groenendaal, L.; Zotti, G.; Aubert, P. H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 855-879.
- (217) Milanesio, M. E.; Gervaldo, M.; Otero, L. A.; Sereno, L.; Silber, J. J.; Durantini, E. N. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 844-851.
- (218) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure.*; WILEY-INTERSCIENCE: Hoboken, New Jersey, 2007.
- (219) Larock, R. C. *Comprehensive Organic Transformations*; Wiley-VCH: New York.
- (220) Smith, M.; Moffatt, J. G.; Khorana, H. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6204-6212.
- (221) Dietrich, M.; Heinze, J.; Heywang, G.; Jonas, F. *J. Electroanal. Chem* **1994**, *369*, 87-92.
- (222) Randriamahazaka, H.; Noël, V.; Chevrot, C. *J. Electroanal. Chem* **1999**, *472*, 103-111.
- (223) Segura, J. L.; Gómez, R.; Blanco, R.; Reinold, E.; Bäuerle, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2834-2847.
- (224) Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R. *Handbook of conducting polymers: Theory, synthesis, properties, and characterization*; CRC Press, 2007.
- (225) DeLongchamp, D.; Hammond, P. T. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1455-1459.
- (226) Winnik, F. M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587-614.
- (227) Birks, J. B. *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903.
- (228) Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379-3383.
- (229) Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157-161.
- (230) Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes: Chemistry and Reactions*; Wiley-VCH: Erlangen, Germany, 2005.
- (231) Prato, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1097-1109.
- (232) Matsuzawa, N.; Dixon, D. A.; Fukunaga, T. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7594-7604.

- (233) Calafat, S. V.; Durantini, E. N.; Chiacchiera, S. M.; Silber, J. J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4659-4666.
- (234) Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, *44*, 5188-5240.
- (235) Scriven, E. F. V.; Turnbull, K. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297-368.
- (236) L'Abbe, G. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 345-363.
- (237) Landini, D.; Maia, A.; Montanari, F.; Rolla, F. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3774-3777.
- (238) Yurovskaya, M. A.; Trushkov, I. V. *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 367-443.
- (239) Cases, M.; Duran, M.; Mestres, J.; Martín, N.; Solà, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *66*, 433-442.
- (240) González, S.; Martín, N.; Swartz, A.; Guldi, D. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 557-560.
- (241) Yashiro, A.; Nishida, Y.; Ohno, M.; Eguchi, S.; Kobayashi, K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9031-9034.
- (242) Prato, M.; Li, Q. C.; Wudl, F.; Lucchini, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1148-1150.
- (243) Averdung, J.; Mattay, J.; Jacobi, D.; Abraham, W. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2543-2552.
- (244) Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-601.
- (245) Reed, C. A.; Bolskar, R. D. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1075-1120.
- (246) Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 723-733.
- (247) Bozano, L.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Malliaras, G. G.; Brock, P. *J. Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1132-1134.
- (248) Greenham, N. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B.* **1996**, *54*, 17628-17637.
- (249) Ginger, D. S.; Greenham, N. C. *Phys. Rev. B.* **1999**, *59*, 10622-10629.
- (250) Rogach, A. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*; Springer-Wien: New York, 2008.
- (251) Bang, J. H.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1467-1476.
- (252) Guijarro, N. s.; Lana-Villarreal, T.; Mora-Seró, I. n.; Bisquert, J.; Gómez, R. *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 4208-4214.
- (253) Mora-Seró, I. n.; Giménez, S.; Fabregat-Santiago, F.; Gómez, R.; Shen, Q.; Toyoda, T.; Bisquert, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1848-1857.

(254) Lee, H. J.; Chen, P.; Moon, S.-J.; Sauvage, F. d. r.; Sivula, K.; Bessho, T.; Gamelin, D. R.; Comte, P.; Zakeeruddin, S. M.; Seok, S. I.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Langmuir* **2009**, *25*, 7602-7608.

(255) Dayal, S.; Kopidakis, N.; Olson, D. C.; Ginley, D. S.; Rumbles, G. *Nano Lett.* **2009**, *10*, 239-242.

(256) Chandrasekaran, J.; Nithyaprakash, D.; Ajjan, K. B.; Maruthamuthu, S.; Manoharan, D.; Kumar, S. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, *15*, 1228-1238.

(257) Zillner, E.; Dittrich, T. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **2011**, *5*, 256-258.

(258) Shallcross, R. C.; D'Ambruso, G. D.; Korth, B. D.; Hall, H. K.; Zheng, Z.; Pyun, J.; Armstrong, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11310-11311.

(259) Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477-487.

(260) Herguth, P.; Jiang, X.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6094-6100.

(261) Campbell, A. J.; Bradley, D. D. C.; Antoniadis, H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2133-2135.

(262) Snaith, H. J.; Greenham, N. C.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1640-1645.

(263) Arias, A. C.; Corcoran, N.; Banach, M.; Friend, R. H.; Mackenzie, J. D.; Huck, W. T. S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1695-1697.

(264) Kim, H.; Shin, M.; Kim, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1620-1623.

(265) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 501-510.

(266) Wurthner, F.; Stolte, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5109-5115.

(267) Bhosale, S. V.; Jani, C. H.; Langford, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331-342.

(268) Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. *Nature* **2009**, *457*, 679-686.

(269) Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y. Y.; Dodabalapur, A. *Nature* **2000**, *404*, 478-481.

(270) Chopin, S.; Chaignon, F.; Blart, E.; Odobel, F. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4139-4146.

(271) Kishore, R. S. K.; Kel, O.; Banerji, N.; Emery, D.; Bollot, G.; Mareda, J.; Gomez-Casado, A.; Jonkheijm, P.; Huskens, J.; Maroni, P.;

- Borkovec, M.; Vauthey, E.; Sakai, N.; Matile, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11106-11116.
- (272) Würthner, F.; Ahmed, S.; Thalacker, C.; Debaerdemaeker, T. *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 4742-4750.
- (273) Duke, R. M.; Veale, E. B.; Pfeffer, F. M.; Kruger, P. E.; Gunnlaugsson, T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3936-3953.
- (274) Alvey, P. M.; Iverson, B. L. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2706-2709.
- (275) Thalacker, C.; Röger, C.; Würthner, F. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8098-8105.
- (276) Kishore, R. S. K.; Ravikumar, V.; Bernardinelli, G.; Sakai, N.; Matile, S. *J. Org. Chem.* **2007**, *73*, 738-740.
- (277) Dawson, R. E.; Hennig, A.; Weimann, D. P.; Emery, D.; Ravikumar, V.; Montenegro, J.; Takeuchi, T.; Gabutti, S.; Mayor, M.; Mareda, J.; Schalley, C. A.; Matile, S. *Nat Chem* **2010**, *2*, 533-538.
- (278) Sakai, N.; Mareda, J.; Vauthey, E.; Matile, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4225-4237.
- (279) Ahmed, E.; Ren, G.; Kim, F. S.; Hollenbeck, E. C.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4563-4577.
- (280) Hwang, Y.-J.; Ren, G.; Murari, N. M.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9056-9062.
- (281) Duan, R.; Ye, L.; Guo, X.; Huang, Y.; Wang, P.; Zhang, S.; Zhang, J.; Huo, L.; Hou, J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3032-3038.
- (282) Chang, D. W.; Lee, H. J.; Kim, J. H.; Park, S. Y.; Park, S.-M.; Dai, L.; Baek, J.-B. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3880-3883.
- (283) Lee, S. K.; Lee, W.-H.; Cho, J. M.; Park, S. J.; Park, J.-U.; Shin, W. S.; Lee, J.-C.; Kang, I.-N.; Moon, S.-J. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5994-6001.
- (284) Nietfeld, J. P.; Schwiderski, R. L.; Gonnella, T. P.; Rasmussen, S. C. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6383-6388.
- (285) Velusamy, M.; Huang, J.-H.; Hsu, Y.-C.; Chou, H.-H.; Ho, K.-C.; Wu, P.-L.; Chang, W.-H.; Lin, J. T.; Chu, C.-W. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4898-4901.
- (286) Kanth Siram, R. B.; Smith, J.; Anthopoulos, T. D.; Patil, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4450-4458.
- (287) Wang, E.; Hou, L.; Wang, Z.; Ma, Z.; Hellström, S.; Zhuang, W.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2067-2073.

- (288) Wang, E.; Hou, L.; Wang, Z.; Hellström, S.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5240-5244.
- (289) Gómez, R.; Veldman, D.; Blanco, R.; Seoane, C.; Segura, J. L.; Janssen, R. A. J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2760-2772.
- (290) Knaapila, M.; Stepanyan, R.; Lyons, B. P.; Torkkeli, M.; Monkman, A. P. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 599-609.
- (291) Pogantsch, A.; Wenzl, F. P.; List, E. J. W.; Leising, G.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1061-1064.
- (292) Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268-284.
- (293) Herrera, H.; de Echegaray, P.; Urdanpilleta, M.; Mancheno, M. J.; Mena-Osteritz, E.; Bauerle, P.; Segura, J. L. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 713-715.
- (294) Gómez, R.; Seoane, C.; Segura, J. L. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5099-5108.
- (295) Jespersen, K. G.; Beenken, W. J. D.; Zaushitsyn, Y.; Yartsev, A.; Andersson, M.; Pullerits, T.; Sundström, V. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12613-12617.
- (296) Gadisa, A.; Mammo, W.; Andersson, L. M.; Admassie, S.; Zhang, F.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3836-3842.
- (297) Zou, Y.; Guan, Z.; Zhang, Z.; Huang, Y.; Wang, N.; Lu, Z.; Jiang, Q.; Yu, J.; Liu, Y.; Pu, X. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 5535-5545.
- (298) Kreyenschmidt, M.; Klaerner, G.; Fuhrer, T.; Ashenhurst, J.; Karg, S.; Chen, W. D.; Lee, V. Y.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099-1103.
- (299) Bliznyuk, V. N.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Klärner, G.; Miller, R. D.; Miller, D. C. *Macromolecules* **1998**, *32*, 361-369.
- (300) Sainova, D.; Miteva, T.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Glowacki, I.; Ulanski, J.; Fujikawa, H.; Neher, D. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1810-1812.
- (301) Jenekhe, S. A.; Osaheni, J. A. *Science* **1994**, *265*, 765-768.
- (302) Lee, J.-I.; Klaerner, G.; Miller, R. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1083-1088.
- (303) Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Weil, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K.; Meghdadi, F.; List, E. J. W.; Leising, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 946-953.
- (304) Chiang, C.-L.; Shu, C.-F.; Chen, C.-T. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3717-3720.

- (305) Wong, K.-T.; Ku, S.-Y.; Cheng, Y.-M.; Lin, X.-Y.; Hung, Y.-Y.; Pu, S.-C.; Chou, P.-T.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *J. Org. Chem.* **2005**, *71*, 456-465.
- (306) Chien, Y.-Y.; Wong, K.-T.; Chou, P.-T.; Cheng, Y.-M. *Chem. Commun.* **2002**, 2874-2875.
- (307) Fungo, F.; Wong, K.-T.; Ku, S.-Y.; Hung, Y.-Y.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3984-3989.
- (308) Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351-1355.
- (309) Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 178-190.
- (310) Yurchenko, O.; Freytag, D.; zur Borg, L.; Zentel, R.; Heinze, J.; Ludwigs, S. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *116*, 30-39.
- (311) Brown, A. P.; Anson, F. C. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1589-1595.
- (312) Jelle, B. P.; Hagen, G.; Ødegård, R. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1377-1380.
- (313) Michalak, F.; Aldebert, P. *Solid State Ion.* **1996**, *85*, 265-272.
- (314) Panero, S.; Scrosati, B.; Baret, M.; Cecchini, B.; Masetti, E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **1995**, *39*, 239-246.
- (315) Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Zanelli, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **1995**, *39*, 213-222.
- (316) Sapp, S. A.; Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2101-2108.
- (317) De Paoli, M.-A.; Zanelli, A.; Mastragostino, M.; Rocco, A. M. *J. Electroanal. Chem* **1997**, *435*, 217-224.
- (318) Marcel, C.; Tarascon, J. M. *Solid State Ion.* **2001**, *143*, 89-101.
- (319) De Paoli, M. A.; Casalbore-Miceli, G.; Girotto, E. M.; Gazotti, W. A. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2983-2991.
- (320) Liu, H.; Avrutin, V.; Izyumskaya, N.; Özgür, Ü.; Morkoç, H. *Superlattices Microstruct.* **2010**, *48*, 458-484.
- (321) Gulbinas, V.; Karpicz, R.; Muzikante, I.; Valkunas, L. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3299-3304.
- (322) List, E. J. W.; Leising, G. *Synth. Met.* **2004**, *141*, 211-218.
- (323) Åsberg, P.; Nilsson, P.; Inganäs, O. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 3140-3147.
- (324) Li, Y. *J. Electroanal. Chem* **1997**, *433*, 181-186.
- (325) Johansson, T.; Mammo, W.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganas, O. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1316-1323.
- (326) Bredas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555-6559.

- (327) Huang, Q.; Li, J.; Evmenenko, G. A.; Dutta, P.; Marks, T. J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2431-2442.
- (328) Liu, Z.; Helander, M. G.; Wang, Z.; Lu, Z. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *114*, 11931-11935.
- (329) Jabbour, G. E.; Kippelen, B.; Armstrong, N. R.; Peyghambarian, N. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1185-1187.
- (330) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B.* **1999**, *60*, 14422-14428.
- (331) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5051.

1953

68