

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Diseño, síntesis y estudio de sistemas
moleculares electroactivos basados en tiofeno**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Alberto Riaño Carnerero

DIRECTORES

José Luis Segura Castedo
María José Mancheño Real

Madrid, 2017



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DISEÑO, SÍNTESIS Y ESTUDIO DE SISTEMAS
MOLECULARES ELECTROACTIVOS BASADOS
EN TIOFENO

Directores:

Prof. Dr. José Luis Segura Castedo

Prof. Dra. María José Mancheño Real

Memoria para optar al grado de

DOCTOR EN QUÍMICAS

presenta

Alberto Riaño Carnerero

Madrid, 2016



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

DISEÑO, SÍNTESIS Y ESTUDIO DE SISTEMAS
MOLECULARES ELECTROACTIVOS BASADOS
EN TIOFENO

Directores:

Prof. Dr. José Luis Segura Castedo

Prof. Dra. María José Mancheño Real

Memoria para optar al grado de

DOCTOR EN QUÍMICAS

presenta

Alberto Riaño Carnerero

Madrid, 2016

D. José Luis Segura Castedo, profesor titular del Departamento de Química Orgánica de la Universidad Complutense de Madrid y Dña. María José Mancheño Real, profesora titular del Departamento de Química Orgánica de la Universidad Complutense de Madrid.

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada “*Diseño, síntesis y estudio de sistemas moleculares electroactivos basados en tiofeno*” se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Complutense de Madrid por el Licenciado en Ciencias Químicas D. Alberto Riaño Carnerero y, autorizan su presentación para optar al grado de Doctor en Química.

Y para que conste, firman este certificado en Madrid, a 9 de febrero de 2016.

Fdo. Prof. José Luis Segura Castedo

Fdo. Prof. María José Mancheño Real

Esta tesis doctoral ha sido llevada a cabo en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Complutense de Madrid y dirigida por los Profesores José Luis Segura y María José Mancheño.

En primer lugar, me gustaría agradecer a José Luis que me diera la oportunidad de realizar la tesis en su grupo de investigación y por haberme aconsejado sobre mi futuro, muchas gracias. También estoy agradecido a María José por haber estado al pie del cañón con mi investigación y haberme aconsejado químicamente durante estos años, he aprendido mucho contigo.

Igualmente me gustaría agradecer a los grupos con los que he colaborado activamente:

Al grupo del Profesor J. Teodomiro López, en especial al Profesor Juan Casado y a la Dra. Rocío Ponce y como no a Paula Mayorga (muchas gracias por tus consejos antes de irme a Northwestern), a Iratxe y Guzmán, gracias a ambos por contestarme a las preguntas que me iban surgiendo sobre vuestros cálculos etc.

Por otra parte, me gustaría agradecer especialmente al Profesor Tobin J. Marks, de la Universidad de Northwestern, por haberme acogido en su grupo durante 3 meses, así como al Prof. Antonio Facchetti por asesorarme todo el tiempo que estuve allí.

Así mismo me gustaría agradecer al personal de los CAIs de la Universidad Complutense de Madrid, en especial a Elena, Ángel y Lola del Servicio de Resonancia Magnética Nuclear, por vuestra amabilidad y la infinita paciencia que habéis tenido conmigo y con mis moléculas durante todos estos años.

También agradecer al técnico del departamento Javier García Pereira por estar siempre dispuesto a echar una mano cuando se estropea un equipo o dándote material y por supuesto por organizar las quedadas/cenas de navidad.

Gracias al Profesor Carlos Seoane por su amabilidad y preguntar qué tal me van las cosas cada vez que entra al laboratorio.

Le estoy especialmente agradecido al Profesor Roberto Martínez ya que fue mi primer mentor en la química y ha sido responsable que la investigación haya sido mi vida durante varios años. Muchas gracias de verdad.

A la Profesora Margarita Suárez de la Universidad de La Habana por sus consejos y buenos momentos en el laboratorio.

Gracias también al Profesor Luis Sánchez por tu amabilidad y tus consejos y como no por ser de los pocos del departamento que sabe de fútbol.

Muchísimas gracias al Profesor/Amigo Rafa Gómez, has sido un apoyo importantísimo en estos años. Gracias por ofrecerme tu ayuda y por atenderme siempre que lo he necesitado, tanto en el aspecto profesional como con el personal, que es con el que más me quedo. Parte de esta tesis también es tuya y lo sabes.

Muchas gracias a mis compañeros de laboratorio Marta y Álex por su apoyo y sus consejos cuando entré en el grupo, así como a Rafa Juárez. También a mi compañera Helena Herrera que fue la que me enseñó a dar mis primeros pasos cuando empecé la tesis y por su puesto por su amistad.

Dentro del grupo del laboratorio mención especial a Paula. Podría escribir otra tesis con los sentimientos y experiencias vividas durante estos 4 años así que intentaré ser preciso y conciso. Muchas gracias por una amistad tan especial como intensa que me ha hecho ser mejor persona; he disfrutado mucho de lo vivido.

Fuera de mi grupo, muchas gracias a los componentes del grupo Q05. A las Fátimas por su amabilidad y buen rollo. A Julia por su alegría/sonrisa/chistes permanentes (eres una crack) y como no por tus “quejidos” que se suponen que se iban a acabar después del Máster. Por último le estoy muy agradecido a Jorge (Bumaye), aunque no sé por qué, porque gracias a tus tonterías infinitas (con mi parte de culpa) creo que la escritura de mi tesis se ha retrasado un pelín, pero ha merecido la pena. Contigo ya ninguna canción volverá a ser seria.

También me gustaría agradecer al grupo de los Nazarios tanto los que estáis ahora como los que se han ido, sois muchos así que espero no dejarme a nadie: Valentina (mi italiana favorita), Rosa, Silvia, Laura, Carmen, Andreita (mi italiano favorito), Raúl, Agus, Marta, Andrés, Sara, Marina, Muchachito, Luismo, Salvo (mi calabrés favorito porque en realidad no eres italiano), Juan Marco (desde que te fuiste ya no se vacila tanto, jo), Enrique, Tony (el tío MÁS pelele que he conocido que se cree que es buen químico) y Mikiko (la última que ha entrado en este grupo y ya la que más jaleo ha montado). Agradecer especialmente a Sonia, gracias por haber sido taaaaaan buena compi de piso, disfrute mucho conviviendo contigo, muchas gracias. Y por último a Javi o JAVS, sinceramente eres tan buen químico como persona (sigue así), me siento afortunado de haber compartido contigo tantos buenos momentos tanto dentro como fuera del laboratorio.

Al grupo de Miguel Ángel Sierra (Mamen, Gong, Sandra, Alba y Elena) por prestarme reactivos cada vez que he necesitado y como no por su amabilidad y cariño.

En el sector CSIC muchas gracias a Anto y Constanza. A Anto por ser tan entrañable y amable conmigo; te tengo un cariño especial. Y a Constanza por haber estado conmigo codo con codo 1 mes en Chicago compartiendo el frío, las cervezas y los paseos.

Muchas gracias a mis amigos de la universidad, Ramón, Itzi, Mara, Patri, Carol, Carlitos, Mario, Irma, Javi, Cris y especialmente a Laura.

Fuera de la facultad muchas gracias a mis amigos de fútbol/juegas. Gracias a Nachís, Manolo, Chenco, Ani, Luismi, Pot, Mario, Manu y More por preguntarme por mis progresos durante mi escritura y por supuesto por el apoyo infinito que me habéis demostrado siempre, lo valoro mucho aunque no lo demuestre.

A mi familia, en especial mi prima Lucía, por haberme apoyado y haberse alegrado de mis logros científicos como si fueran suyos propios, me siento orgulloso de decir que tengo la mejor familia del mundo. Igualmente a mi hermano, me alegro que me sigas preguntado por cosas científicas.

Por último, a mis padres por haberme apoyado y animado en cualquier decisión de mi vida y por sus sabios consejos. Gracias a vosotros soy la persona que soy y os estaré eternamente agradecido.

ÍNDICE

Lista de acrónimos y abreviaturas

1. Introducción	1
2. Capítulo 1	13
2.1. Antecedentes	15
2.1.1. Derivados de HAT en procesos de transferencia de carga	25
2.1.2. Derivados de HAT con propiedades de óptica no lineal	26
2.1.3. Derivados de HAT como fotoiniciadores en reacciones de polimerización	29
2.1.4. Derivados de HAT para reconocimiento molecular y sensores	30
2.1.5. Derivados de HAT como “molde” en redes microporosas	33
2.2. Plan de trabajo	37
2.3. Discusión de resultados	41
2.3.1. Síntesis de los derivados de HAT y tiofeno	43
2.3.2. Espectroscopía UV-Vis	52
2.3.3. Caracterización electroquímica	55
2.3.4. Estudio de ionización en estado sólido mediante espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS)	59
2.4. Conclusiones	63
2.5. Parte experimental	67
3. Capítulo 2	83
3.1. Antecedentes	85
3.1.1. Naftalimidias con núcleo π -conjugado extendido	88
3.1.2. Bis(naftaleno diimidias)	98
3.2. Plan de trabajo	103

3.3. Discusión de resultados	107
3.3.1. Síntesis de los derivados basados en bis(naftaleno diimida) y tiofeno	109
3.3.2. Caracterización óptica y electroquímica	116
3.3.3. Optimización de la geometría molecular	123
3.3.4. Fabricación y caracterización de los transistores de efecto campo	126
3.3.5. Análisis de la morfología de las películas mediante difracción de rayos-X y microscopía de fuerza atómica (AFM)	129
3.4. Conclusiones	133
3.5. Parte experimental	137
4. Capítulo 3	157
4.1. Antecedentes	159
4.1.1. Derivados de DPP -tiofeno u oligotiofeno	163
4.1.1.1. Funcionalización con cadenas en derivados de DPP-2T	163
4.1.1.2. Sistemas aceptor-dador (A-D) basados en DPP-2T	167
4.1.1.3. Derivados de DPP-2T funcionalizado con grupos electroaceptores terminales	175
4.2. Plan de trabajo	179
4.3. Discusión de resultados	183
4.3.1. Derivados de DPP-2T con geometría trigonal	185
4.3.1.1. Síntesis del derivado BTT-3DPP-6T	186
4.3.1.2. Espectroscopía UV-Vis	191
4.3.1.3. Caracterización electroquímica	192
4.3.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	195

4.3.1.5. Características de los dispositivos (opto)electrónicos	195
4.3.2. Derivados lineales basados en el núcleo de DPP-2T	197
4.3.2.1. Síntesis de los derivados 2DPP-4T y 4DPP-8T	198
4.3.2.2. Espectroscopía UV-Vis	201
4.3.2.3. Caracterización electroquímica	202
4.3.2.4. Fabricación y caracterización de los transistores de efecto campo	204
4.3.3. Derivados de DPP-2T funcionalizado con grupos dicianovinilenos en los extremos	206
4.3.3.1. Síntesis de los derivados DPP-4T-2DCV y 2DPP-6T-2DCV	207
4.3.3.2. Espectroscopía UV-Vis	211
4.3.3.3. Caracterización electroquímica	212
4.3.3.4. Optimización de la geometría molecular	214
4.3.3.5. Fabricación y caracterización de los transistores de efecto campo	216
4.3.3.6. Análisis de la morfología de las películas mediante difracción de rayos-X y microscopía de fuerza atómica (AFM)	218
4.3.3.7. Actividad fotovoltaica	220
4.4. Conclusiones	223
4.5. Parte experimental	227
5. Summary/Resumen	249
6. Bibliografía	269

Abreviaturas y acrónimos

En la presente Tesis Doctoral se han utilizado las abreviaturas y acrónimos recomendados en “*Guidelines for Authors*” (*J. Org. Chem.* **2014**, que pueden consultarse en la siguiente página: http://pubs.acs.org/paragonplus/submission/joceah/joceah_authguide.pdf).

También se han utilizado las indicadas a continuación:

A: aceptor

AFM: atomic force microscopy (microscopía de fuerza atómica)

BDT: benzoditiofeno

BLA: bond length alternation (alternancia de longitudes de enlace)

BP: biphenyl (bifenilo)

BTT: benzotritiofeno

CP: cationic polymerization (polimerización catiónica)

D: dador

DAB: (diphenylaminobiphenyl)biphenyl (difenilaminobifenil)bifenilo

o-DCB: orto-diclorobenceno

DCE: 1,2-dicloroetano

DFT: functional density theory (teoría de la densidad del funcional)

DMF: *N,N'*-dimetilformamida

DPP: dicetopirrolpirrol

DSC: differential scanning calorimetry (calorimetría diferencial de barrido)

EM: espectrometría de masas

FAB: fast atom bombardment (bombardeo con átomos rápidos)

Fc: ferroceno

FF: fill factor

FMO: frontier molecular orbital (orbital molecular frontera)

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy (espectroscopía infrarroja con transformada de fourier)

HAB: hexaaminobenceno

HAT: hexaazatrifenileno

HATNA: hexaazatrinaftaleno

HOMO: highest occupied molecular orbital (orbital molecular ocupado de mayor energía)

HRMS: high resolution mass spectroscopy (espectroscopía de masas de alta resolución)

IE: energía de ionización

IE: impacto electrónico

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital (orbital molecular desocupado de menor energía)

MALDI: matrix-assisted laser desorption/ionization (desorción/ionización láser asistida por matriz)

MS: mass spectrometry (espectrometría de masas)

NBS: *N*-bromosuccinimida

NDT: naftoditiofeno

NMP: *N*-metil-2-pirrolidona

NDI: naftalenodiimida

OFET: organic field effect transistor (transistor orgánico de efecto campo)

OLED: organic light emitting diode (diodo orgánico emisor de luz)

ONL: óptica no lineal

OSC: organic solar cell (Célula solar orgánica)

OTS: tricloro(octadecil)silano

PCE: power conversion efficiency (eficiencia solar)

P.f.: punto de fusión

PBI: perilenbisimida

POB: phenoxybiphenyl (fenoxibifenil)

RMN: resonancia magnética nuclear

SEM: scanning electron microscopy (microscopía electrónica de barrido)

TBAHFP: hexafluorofosfato de tetrabutilamonio

t-Boc : *tert*-butilcarbamato

TFA: ácido trifluoroacético

THF: tetrahidrofurano

TMS: tetrametilsilano

TP: triphenylene (trifenileno)

TPA: two photon absorption (absorción a dos fotones)

TTF: tetratiafulvaleno

UPS: ultraviolet photoelectron spectroscopy (espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta)

UV: ultravioleta

Vis: visible

En esta memoria también se emplean algunos anglicismos como *gap*, *onset*, *annealing*, *drop-casting*, *spin-coating* o *as cast*, usados ampliamente en Química Orgánica y de Materiales.

1. Introducción

En las últimas décadas, los oligotiofenos han sido ampliamente estudiados como componentes activos en dispositivos electrónicos orgánicos y electrónica molecular.^{1,2} Se han utilizado en la fabricación de diodos emisores de luz (OLEDs) o láseres,³ transistores de efecto campo (OFETs),⁴ circuitos integrados y células solares orgánicas (OSCs).⁵ De hecho, actualmente son unos de los materiales orgánicos π -conjugados más usados. Así, desde el primer politiofeno descrito en 1980,⁶ se han sintetizado gran cantidad de oligotiofenos como los descritos por Roncali,^{7,8} Zotti,⁹ Pomerantz,¹⁰ Bryce,¹¹ Swager^{12,13} y Bäuerle.^{2,14}

Desde hace unos años, los sistemas lineales tradicionales han dado paso a sistemas de mayores dimensionalidades y nuevas topologías, describiéndose una gran cantidad de estructuras moleculares distintas. Son dos las razones principales de este desarrollo. La primera, es el buen conocimiento de la química del tiofeno, ya que existen innumerables métodos para modificar dicho núcleo,^{15,16} y por tanto sus propiedades electrónicas y ópticas. De hecho el

-
1. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, ed D. Fichou, Wiley-VCH, **1999**.
 2. A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 1141-1276.
 3. F. Mariano, M. Mazzeo, Y. Duan, G. Barbarella, L. Favaretto, S. Carallo, R. Cingolani, G. Gigli, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 063510.
 4. H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature*, **2009**, *457*, 679-686.
 5. H. Zhou, Y. Zhang, C.-K. Mai, J. Seifert, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *ACS Nano*, **2015**, *9*, 371-377.
 6. T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **1980**, *18*, 9-12.
 7. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173-206.
 8. J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1875-1893.
 9. G. Zotti, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer*, ed H. S. Nalwa, Wiley, **1997**.
 10. M. Pomerantz, in *Handbook of Conducting Polymers*, ed T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer and J. R. Reynolds, Marcel Dekker, **1998**.
 11. L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1957-1974.
 12. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2537-2574.
 13. B. J. Holliday, T. M. Swager, *Chem. Commun.*, **2005**, 23-36.
 14. A. Mishra, C.-Q. Ma, J. L. Segura, P. Bäuerle, in *Functional Oligothiophene-based Materials: Nanoarchitectures and Applications in Thiophene-based materials for Electronics and Photonics*, ed D. Perpichka and V. Perepichka, Wiley, **2009**.
 15. S. Gronowitz, in *Thiophene and its Derivatives: Chemistry of Heterocyclic Compounds*, ed A. Weissberger and E. C. Taylor, John Wiley & Sons, **1985-1992**.
 16. S. Gronowitz, A.-B. Hörnfeldt, *Thiophenes*, ed Katritzky, Meth-Cohn and Rees, Elsevier Academic Press, **2004**.

Introducción

tiofeno constituye un bloque molecular ideal para llevar a cabo reacciones de acoplamiento catalizadas por metales, las cuales hoy en día son la base para la síntesis de sistemas π -conjugados. Además, existe una segunda razón por la que los oligotiofenos son usados en la química de materiales y son las propiedades químicas y físicas que presentan. Normalmente, son estables en varios estados de oxidación y pueden ser caracterizados fácilmente por distintas técnicas. Pueden ser fácilmente procesados en forma de láminas delgadas altamente ordenadas a partir de técnicas de deposición, obteniéndose una adecuada organización supramolecular que, combinada con la alta deslocalización π -electrónica del esqueleto conjugado, les confieren propiedades de transporte excelentes. Por último, la alta polarizabilidad del átomo de azufre hace que el anillo de tiofeno sea estable cuando forma parte de cadenas conjugadas confiriéndole unas propiedades de transporte excelentes, que es uno de los requisitos para su utilización en la electrónica molecular.

En 1989, a la par que surgía un desarrollo importante de los polímeros π -conjugados como conductores y semiconductores, se produjo un renacimiento de los oligotiofenos cuando Garnier Fichou comprobó que oligómeros de cadena corta como el α -sexitiofeno (**1**) podían ser usados como semiconductores en transistores orgánicos de efecto campo (OFETs).^{17,18} Más tarde, el uso de la familia de oligotiofenos (**2**) fue probada en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)¹⁹ y el α -quinetiofeno (**3**) y el α -octitiofeno (**4**) en células solares orgánicas (OSCs).²⁰

17. G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.*, **1989**, 72, 381-384.

18. F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 592-594.

19. F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 922-925.

20. N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 647-648.

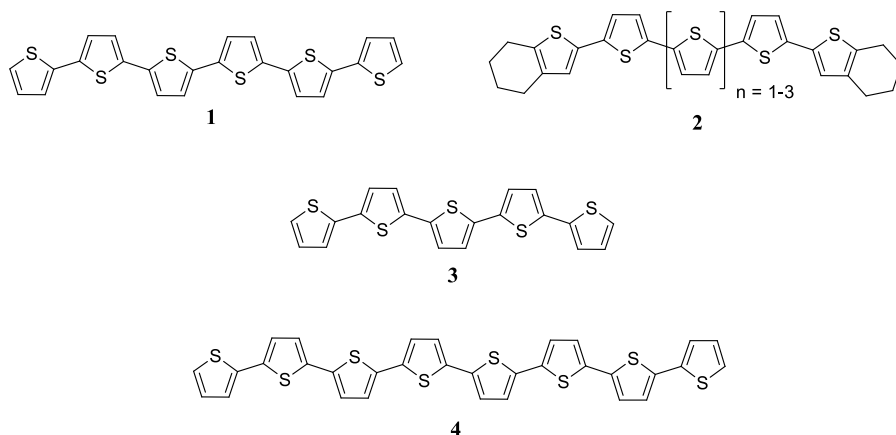


Figura 1.

En general, para casi todos los polímeros π -conjugados, se han sintetizado varias series del correspondiente oligómero,⁷ provocando en la electrónica orgánica una división de opiniones. Por un lado, los polímeros conjugados son más baratos y fáciles de producir mediante polimerización de sus correspondientes monómeros, pero tienen la desventaja de formar estructuras moleculares menos definidas,²¹ con defectos que puedan dificultar el funcionamiento adecuado de los dispositivos optoelectrónicos. Por su parte, los oligómeros π -conjugados tienen la desventaja de que su síntesis y purificación puede ser más complicada y tediosa. Sin embargo, forman estructuras moleculares bien definidas y carecen de defectos estructurales, presentan un elevado grado de cristalinidad acompañado de altas movilidades de transportadores de carga, requisito necesario para la fabricación de OFETs y OSCs de alta calidad. Además, la arquitectura molecular de los oligómeros (tamaño de la cadena molecular conjugada o inserción de grupos aceptores o dadores electrónicos, entre otros) permite modular sus propiedades ópticas, factor crítico para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos orgánicos eficientes. El hecho de que sean compuestos que pueden obtenerse con una estructura molecular perfectamente definida permite establecer correlaciones estructura-propiedad. También por ello, puede abordarse su modelización molecular mediante cálculos teóricos. Esta doble aproximación teórico/experimental facilita el estudio de los oligómeros y los sitúa como potenciales sistemas modelo para entender las propiedades que presentan

21. J. L. Segura, N. Martín, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2403-2435.

Introducción

sistemas policonjugados poliméricos. La frontera entre polímero y oligómero se define en función de sus propiedades físicas, no en función de sus pesos moleculares, y se encuentra en el límite hacia el cual convergen dichas propiedades de polímero y oligómero. Además, debido a que en la mayoría de las aplicaciones de estos sistemas, el orden de las moléculas permite una mejora de las propiedades, es importante conocer y entender la relación entre estructura y auto-organización, la cual está determinada por los grupos funcionales presentes y sus fuerzas intermoleculares. Generalmente, un aumento del tamaño de los sistemas π -conjugados puede permitir la formación de diferentes “superestructuras” en estado sólido y un transporte de carga multidireccional.

Dentro de los derivados de oligotiofeno, los oligotiofenos Dador (D) – Aceptor (A) han recibido gran atención debido a sus propiedades electroquímicas y físicas, que hacen de ellos buenos candidatos para obtener un transporte de carga ambipolar. La versatilidad que ofrecen los oligotiofenos en la preparación de sistemas conjugados nos ofrece la oportunidad de realizar una correlación sistemática entre las modificaciones de la estructura electrónica y los cambios inducidos en las propiedades ópticas y electrónicas o en su comportamiento redox. Por ello, en la presente tesis se ha enfocado el esfuerzo en el diseño y síntesis de moléculas mediante la unión de fragmentos dadores (basados en tiofeno) y fragmentos aceptores (basados en HAT, DPP, NDI), con objeto de modular las propiedades optoelectrónicas y por tanto su rendimiento en OFETs y OSCs. Dichas propiedades han sido estudiadas desde el punto de vista fotofísico y electroquímico, con objeto de racionalizar las prestaciones de los nuevos materiales.

Los OFETs y OSCs son dispositivos (opto)electrónicos en los que los compuestos orgánicos actúan como semiconductores aunque de maneras distintas. En el caso del OFET al aplicar un campo eléctrico en el electrodo base o puerta (V_G) se provoca la formación de un canal de conducción en la interfase dieléctrico-semiconductor entre los electrodos emisor y colector. Dependiendo del voltaje aplicado, negativo o positivo, se generará el transporte de huecos o de electrones, respectivamente. Los semiconductores de tipo p son aquellos que son capaces de conducir huecos mientras que los de tipo n electrones. Sin embargo, hay semiconductores capaces de transportar tanto electrones como huecos, llamados ambipolares.

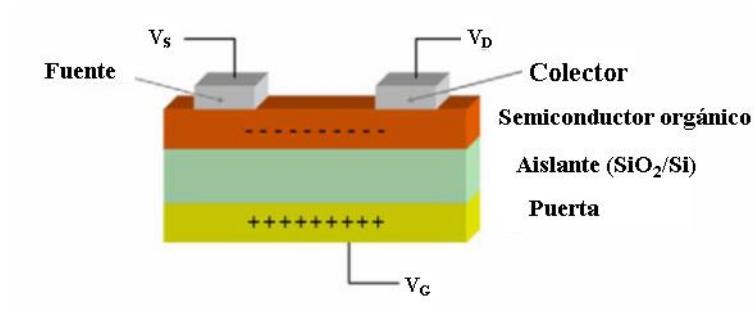


Figura 2. Representación de un OFET con estructura "puerta-abajo/contacto-arriba".

Respecto a las OSCs, es un dispositivo cuyo funcionamiento se basa en la conversión de la luz solar en electricidad. Cuando el semiconductor orgánico absorbe luz se produce lo que se denomina excitón, par electrón-hueco en el que ambos portadores de carga están fuertemente enlazados. El electrón, el cual se ha excitado al orbital LUMO, saltará/migrará al LUMO del aceptor, generalmente C₆₀ o C₇₀. Mientras, el hueco formado permanecerá en el HOMO del semiconductor orgánico. Una vez que el excitón se ha disociado, al aplicar un campo eléctrico el electrón y el hueco migrarán a los electrodos correspondientes generando electricidad.

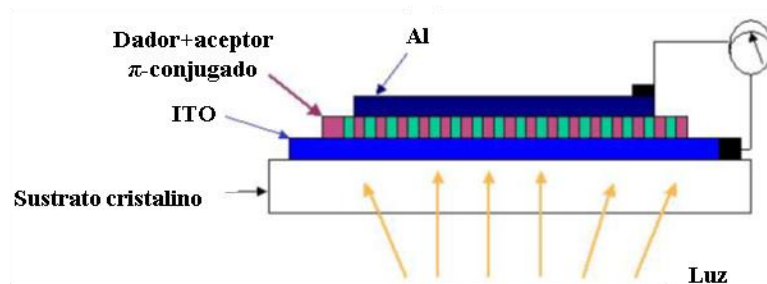


Figura 3. Representación de una OSC.

Tanto los OFETs como las OSCs tienen una serie de requerimientos para producir un rendimiento apropiado. Estos requisitos vienen dados por las propiedades de la propia molécula. Así para que un OFET tenga un buen funcionamiento debe poseer:

Introducción

- Orbitales Moleculares Frontera apropiados

Para facilitar la inyección de cargas, el semiconductor debe tener unos orbitales moleculares frontera (FMOs) adecuados para producir contacto óhmico con los electrodos. En los transistores tipo p, el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) del semiconductor debe estar alineado con el nivel de Fermi del electrodo, para que se produzca una inyección de huecos eficiente. En los transistores de tipo n, el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) debe coincidir con el nivel de Fermi del electrodo para que haya una buena inyección de electrones. Además para estos últimos los FMOs tienen mayor importancia, ya que son más inestables frente al aire. Por lo tanto, para semiconductores tipo p el rango de energías óptimo para el HOMO está entre -4.8 y -5.5 eV^{22,23} y el rango ideal de energías para el LUMO en semiconductores tipo n se encuentra entre -3.6 y -4.5 eV.^{24,25}

- Alto grado de planaridad y un buen solapamiento intermolecular de orbitales π

En los semiconductores orgánicos el transporte ocurre entre orbitales π , por lo tanto el solapamiento entre los orbitales π es importante. Así, aquellas moléculas que posean una alta planaridad y un bajo impedimento estérico son aptas.²⁶ Existen distintos tipos de empaquetamiento entre los cuales el empaquetamiento lamelar tridimensional se ha mostrado como el óptimo para maximizar el salto de cargas intermolecularmente. Para lograr dicho empaquetamiento, las (macro)moléculas deben tener un alto grado de planaridad, que ayudará a su auto-acoplamiento para la formación de estructuras ordenadas.

22. I. McCulloch, M. Heeney, M. L. Chabinyc, D. DeLongchamp, R. J. Kline, M. Cölle, W. Duffy, D. Fischer, D. Gundlach, B. Hamadani, R. Hamilton, L. Richter, A. Salleo, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, W. Zhang, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1091-1109.

23. I. Osaka, R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1202-1214.

24. J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1296-1323.

25. B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15259-15278.

26. M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 4833-4856.

- Buena morfología y microestructura de las películas

Estudios morfológicos llevados a cabo sobre semiconductores en OFETs han revelado que las películas con un alto grado de cristalinidad permiten un transporte de carga eficiente.^{22, 26,27} En el caso de películas depositadas en fase vapor, es necesario que exista buena conectividad entre granos. También es importante que la película policristalina esté muy orientada, de tal manera que la dirección del transporte en los granos sea paralela a la superficie del dieléctrico. En el caso de películas procesadas en disolución, no se alcanza una cristalinidad comparable, se forman dominios amorfos que dan lugar a menores valores de cargas.²⁸ La calidad de las películas procesadas en disolución tiene una gran dependencia de la solubilidad del semiconductor en el disolvente empleado.

El incremento del tamaño de grano junto con la buena homogeneidad de las películas es una buena aproximación para mejorar el transporte de carga y movilidad.

- Solubilidad y procesabilidad del material

Para que sean rentables desde el punto de vista económico, los semiconductores deben ser capaces de depositarse en serie como película mediante técnicas de procesado en disolución. Para lograr dicha procesabilidad, la estrategia empleada comúnmente es funcionalizar los sistemas π con cadenas hidrocarbonadas que sirven para solubilizar. Sin embargo, la introducción de estas cadenas provoca impedimentos estéricos en el sistema impidiendo el apilamiento intermolecular, lo que conlleva una disminución en el orden. Para conseguir una correcta solubilidad sin impedir el apilamiento las cadenas deben colocarse y manipularse estratégicamente. Así por ejemplo, se puede jugar con la longitud de la cadena, la posición en la que se introduce o si es lineal o

27. J. E. Anthony, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5028-5048.

28. R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1519-1522.

Introducción

ramificada.^{29,30,31} Además, en el caso de las cadenas ramificadas se ha demostrado que cadenas en las que existen carbonos quirales es mejor que estas cadenas sean enantioméricamente puras, ya que las moléculas se organizan más ordenadamente y por lo tanto se consiguen mejores movibilidades.³²

Por otro lado, para que una célula solar orgánica tenga un buen rendimiento se debe cumplir que tenga:

- Banda de energía prohibida (“band gap”) apropiada para maximizar la absorción de la radiación solar

La generación del excitón en las OSC depende del gap óptico de la capa fotoactiva. Dado que el pico del flujo solar está localizado en torno a 700 nm, los semiconductores con pequeño gap con una absorción amplia y con coeficientes de extinción molar alto pueden facilitar la generación del excitón. Por ello, se han desarrollado muchas estrategias para modular el gap,⁷ donde una de las más efectivas es la síntesis de (macro)moléculas que contienen grupos π -conjugados dador-aceptor. Mediante la unión de unidades moleculares, con propiedades optoelectrónicas bien definidas, se han creado una gran cantidad de semiconductores con diferentes gaps. Esta estrategia ha permitido la obtención de OSCs de alta eficiencia.³³

- Orbitales Moleculares Frontera apropiados

El rendimiento de estos dispositivos no sólo depende del gap de los semiconductores sino también de la energía de los orbitales frontera. La disociación del excitón depende de la diferencia de energía LUMO-

29. R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4910-4911.

30. I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 328-333.

31. B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3378-3379.

32. J. Liu, Y. Zhang, H. Phan, A. Sharenko, P. Moonsin, B. Walker, V. Promarak, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 3645-3650.

33. J. E. Coughlin, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 257-270.

LUMO entre el aceptor y el dador.³⁴ Sin embargo, una diferencia muy grande provocaría una pérdida de energía solar. Por lo tanto, el LUMO del semiconductor debe estar bien definido. Por otra parte, un bajo nivel del HOMO del dador normalmente implica altos valores de V_{OC} .³⁴

- Buena solubilidad y morfología de las películas

Para producir OSCs de bajo coste y a gran escala, los semiconductores deben ser lo suficientemente solubles como para poder ser depositados a partir de disoluciones. La agregación en disolución debe evitarse para obtener películas uniformes con una separación de fases a escala nanométrica. La película de la mezcla resultante debe tener la suficiente calidad para estar libre de agujeros y defectos. Las características del transporte de carga de la película son críticas para evitar la recombinación de cargas. En las OSCs el transporte de carga debe ser perpendicular al sustrato, por lo tanto, moléculas que apilen formando un empaquetamiento perpendicular al sustrato/electrodo conseguirán una mayor migración de cargas al electrodo.

- Alta pureza y estabilidad

La presencia de impurezas afecta negativamente a la morfología de las películas y en el orden microestructural, disminuyendo la movilidad de los portadores.³⁵ Las impurezas actúan como trampas para las cargas haciendo que se produzca la recombinación de las mismas. Por lo tanto, los compuestos deben tener un alto grado de pureza para usarlos en las células. Además es importante que los productos sean estables al aire (O_2 y H_2O), lo que puede conseguirse, por ejemplo uniendo a las moléculas grupos electroattractores que disminuyen la energía de los orbitales frontera, aumentando la resistencia a la degradación del aire.

A continuación, basándonos en estos principios de diseño, en la presente memoria se ha abordado la síntesis de sistemas tipo D-A basados en tiofeno en los que se utilizan distintos aceptores tales como, hexaazatrifenileno (**HAT**), dicetopirrolopirrol (**DPP**) y naftalimidaz (NDI). Los nuevos materiales

34. M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 789-794.

35. W. L. Leong, G. C. Welch, L. G. Kaake, C. J. Takacs, Y. Sun, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 2103-2109.

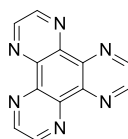
Introducción

obtenidos se han investigado desde el punto de vista electroquímico, fotofísico y teórico y algunos de ellos se han utilizado en la fabricación de OSCs y OFETs.

2. Capítulo 1. Diseño, síntesis y estudio de sistemas orgánicos basados en hexaazatrifenileno y tiofeno.

2.1. Antecedentes

La pirazino[2,3-*f*:2',3'-*h*]quinoxalina, también conocida como 1,4,5,8,9,12-hexaazatrifenilo (**HAT**),³⁶ es un sistema electrodeficiente, rígido, plano y aromático que forma estructuras discóticas debido a sus interacciones π - π (Figura 1). Debido a que es uno de los sistemas aromáticos heterocíclicos más pequeños que contiene átomos de nitrógeno, ha sido ampliamente usado como “molde” para formar estructuras poliheterocíclicas bidimensionales más grandes. Además, también se ha usado como bloque de construcción para una gran variedad de sistemas moleculares, macromoleculares y supramoleculares con aplicaciones en el campo de los materiales orgánicos, como son semiconductores de tipo n, sensores, cromóforos para óptica no lineal o cristales líquidos.



HAT

Figura 1. Estructura del 1,4,5,8,9,12-hexaazatrifenilo (**HAT**)

La primera síntesis del **HAT** fue descrita en 1981 por Nasielski-Hinkens y colaboradores en una secuencia de reacción de tres pasos (Esquema 1), que tenía como finalidad la búsqueda de nuevos ligandos para metales.³⁷ Sin embargo, la investigación de compuestos aromáticos policíclicos que contenían el anillo de **HAT** empezó en 1888 cuando Nietzki y Schmidt describieron la reacción entre la sal de sodio del ácido rodizónico (**4**) y la *o*-fenilendiamina (**5**), obteniendo el hexaazatrinaftaleno (**HATNA**) (Esquema 2).³⁸ Posteriormente, en 1962 Eistert y colaboradores volvieron a repetir la misma reacción aislando el mismo compuesto.³⁹

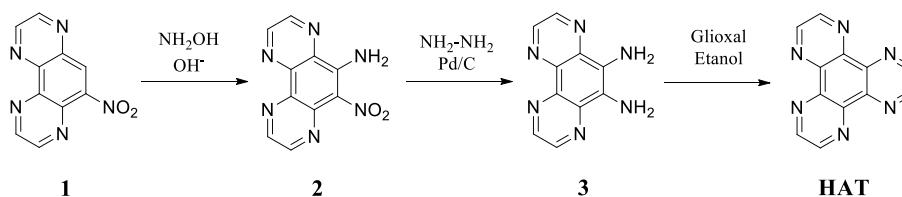
36. J. L. Segura, R. Juárez, M. Ramos, C. Seoane, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6850-6885.

37. R. Nasielski-Hinkens, M. Benedek-Vamos, D. Maetens, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *217*, 179-182.

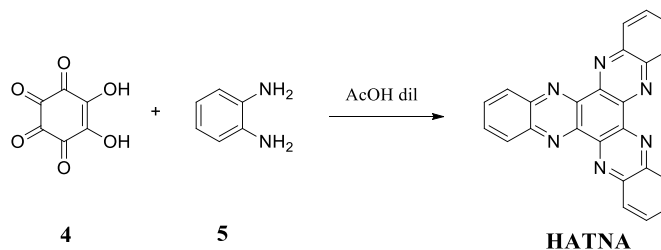
38. R. Nietzki, A. W. Schmidt, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1888**, *21*, 1227-1230.

39. B. Eistert, H. Fink, H.-K. Werner, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1962**, *657*, 131-141.

Capítulo 1. Antecedentes



Esquema 1. Primera síntesis de HAT.

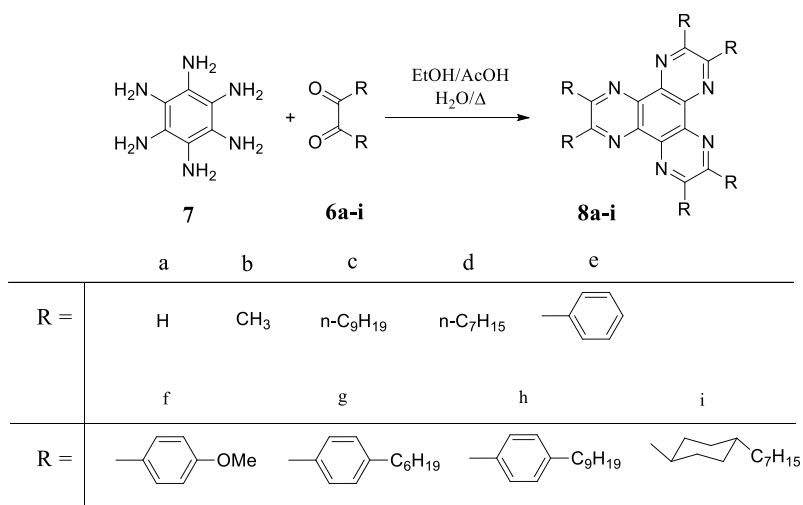


Esquema 2. Primera síntesis de HATNA.

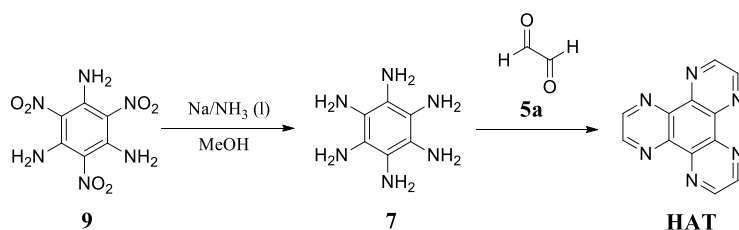
La primera síntesis sistemática de derivados de HAT funcionalizados fue descrita en 1985⁴⁰ y consistía en la condensación entre diferentes α -dicetonas (**6a-i**) con hexaaminobenceno (**7**) (Esquema 3). Esta síntesis es una de las estrategias usadas para la obtención de derivados de HAT. La síntesis del hexaaminobenceno (**7**) requería la reducción de nitrocompuestos aromáticos explosivos con diferentes hidrazinas que impedía la obtención de **7** a gran escala. Este problema fue resuelto por Rogers que describió la síntesis del hexaaminobenceno a gran escala y con buenos rendimientos, usando sodio y amoníaco líquido para reducir el 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenceno (**9**) (Esquema 4).⁴¹

40. B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.*, **1985**, 1985, 522-528.

41. D. Z. Rogers, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 3904-3905.



Esquema 3. Primera síntesis sistemática de una serie de derivados de **HAT**.



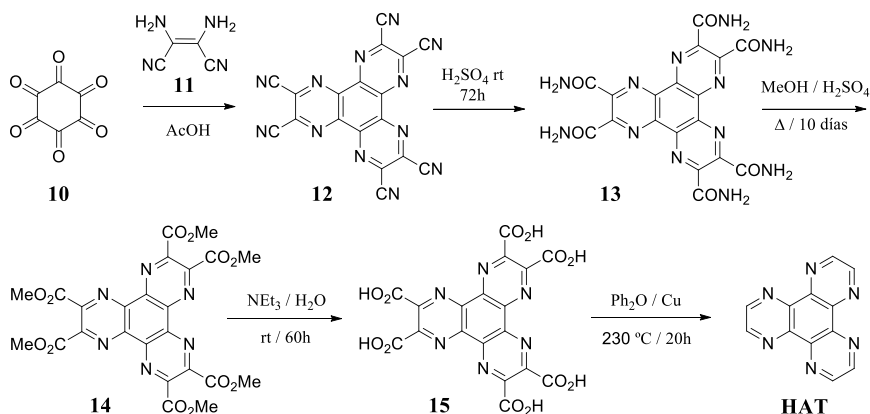
Esquema 4. Síntesis del HAT descrita por Rogers

Otra ruta de síntesis para el núcleo de **HAT** es a partir de hexacetociclohexano (**10**) y 2,3-diaminomaleonitrilo (**11**) para obtener el 2,3,6,7,10,11-hexacianoHAT (**HAT-CN**, **12**), que es usado para la obtención del ácido hexaazatrifenileno-2,3,6,7,10,11-hexacarboxílico (**15**). La descarboxilación de éste permite la síntesis del núcleo de **HAT** (Esquema 5).^{42,43} Sin embargo, esta ruta requiere 15 días, mientras que la descrita por Rogers menos de una semana, además de poderse realizar a escala multigramo.

42. M. S. P. Sarma, A. W. Czarnik, *Synthesis*, **1988**, 1988, 72-73.

43. K. Kanakarajan, A. W. Czarnik, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 5241-5243.

Capítulo 1. Antecedentes



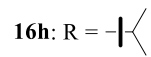
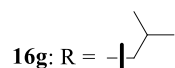
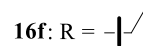
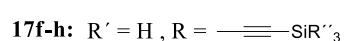
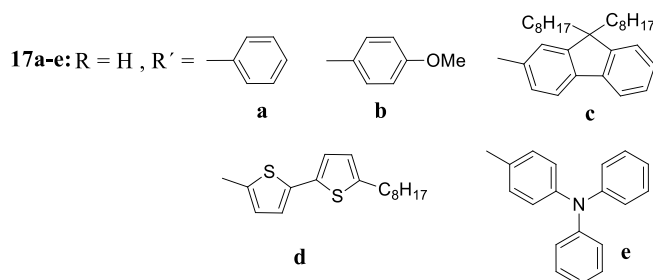
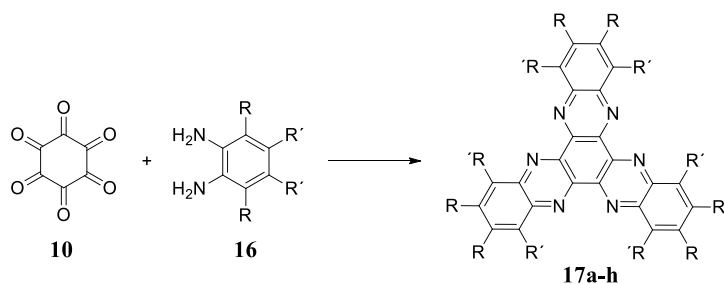
Esquema 5. Síntesis de HAT a partir del hexaciclohexano.

En 1969 ya se mostró como el hexacetociclohexano (**10**) podía usarse como precursor en la síntesis del HAT, no sólo haciéndolo reaccionar con el diaminomaleonitrilo (**11**), sino también con varias *o*-fenilendiaminas.⁴⁴ De este modo, la condensación del hexacetociclohexano (**10**) con diaminas insaturadas se ha convertido en una buena alternativa para la síntesis de derivados de HATNA (**17a-h**) con distintos sustituyentes (Esquema 6).^{45,46} Se ha visto que algunos sustituyentes, por el ejemplo el acetileno con grupos sililo, provocan una pérdida de la planaridad en derivados de HATNA (**17f-h**), haciendo que estén girados (Esquema 6).⁴⁶ Variando el ángulo de torsión se pueden modificar sus propiedades de emisión y electroquímicas.

44. S. Skujins, G. A. Webb, *Tetrahedron*, **1969**, 25, 3935-3945.

45. B. Gao, Y. Liu, Y. Geng, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 1649-1652.

46. S. Choudhary, C. Gozálvez, A. Higelin, I. Krossing, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem.-Eur. J.*, **2014**, 20, 1525-1528.



Esquema 6. Síntesis de una serie de derivados de HATNA.

Usando hexacetociclohexano (10) como precursor, Hsu y colaboradores han sintetizado una serie de derivados de HATNA (18a-e) como cristales líquidos electrodeicientes (Figura 2).⁴⁷ Por otra parte, Marder y colaboradores han sintetizado derivados de HATNA (19a-c) en los que los potenciales de ionización y la afinidad electrónica pueden ser modificados en función de los diferentes sustituyentes unidos al anillo (Figura 2).⁴⁸ Wang y colaboradores también partieron de hexacetociclohexano (10) para sintetizar una serie de cromóforos de bajo gap (20a,b), basados en un esqueleto de HATNA y

47. C. W. Ong, S.-C. Liao, T. H. Chang, H.-F. Hsu, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 3181-3185.

48. S. Barlow, Q. Zhang, B. R. Kaafarani, C. Risko, F. Amy, C. K. Chan, B. Domercq, Z. A. Starikova, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, B. Kippelen, J.-L. Brédas, A. Kahn, S. R. Marder, *Chem. - Eur. J.*, **2007**, *13*, 3537-3547.

Capítulo 1. Antecedentes

diferentes grupos electro-dadores unidos al núcleo los cuales pueden formar películas (Figura 2).⁴⁹

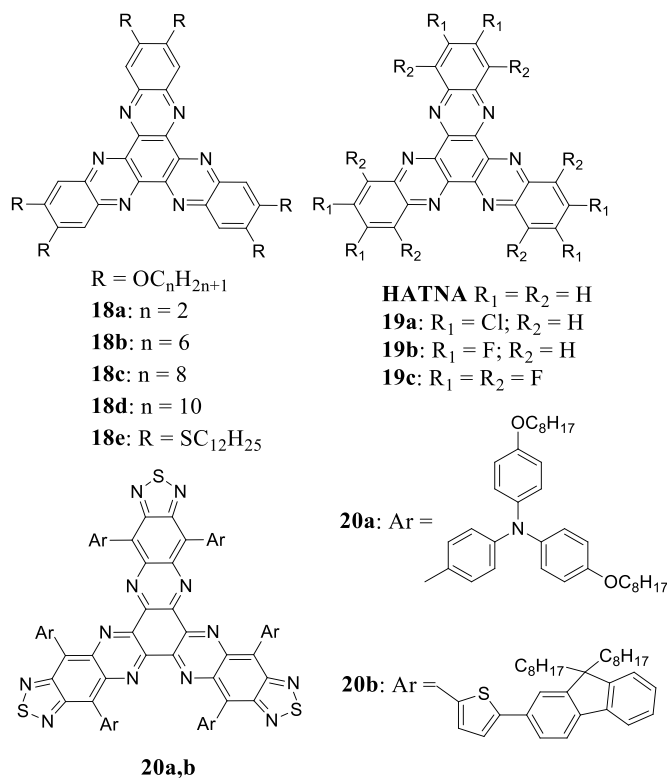
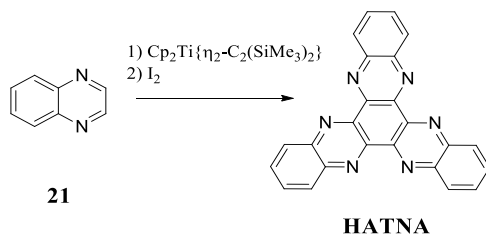


Figura 2. Algunos ejemplos representativos de derivados de **HATNA**.

En 2005, Piglosiewicz y colaboradores describieron una nueva ruta de síntesis de **HATNA** (Esquema 7) que consiste en la reacción de dehidroaromatización de la quinoxalina (**21**) usando un complejo de Ti para la activación de los enlaces C-H, haciéndolo reaccionar posteriormente con yodo para obtener el **HATNA**. Sin embargo, este método no ha sido ni tan usado ni estudiado como los otros.⁵⁰

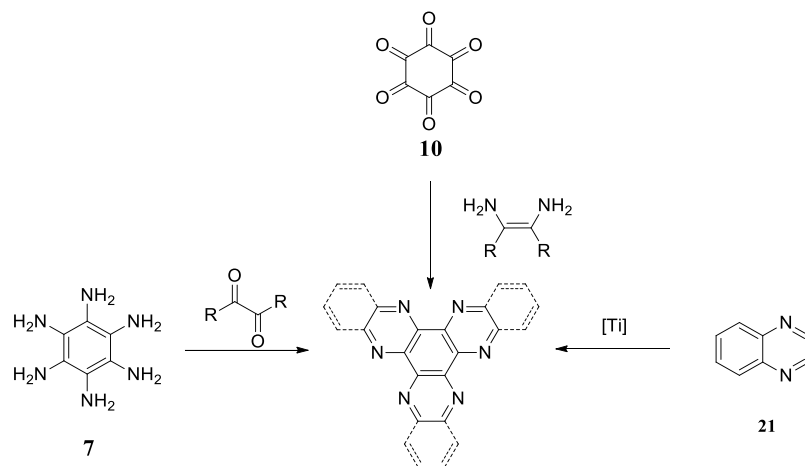
49. M. Luo, H. Shadnia, G. Qian, X. Du, D. Yu, D. Ma, J. S. Wright, Z. Y. Wang, *Chem.-Eur. J.*, **2009**, *15*, 8902-8908.

50. I. M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14190-14191.



Esquema 7. Síntesis del **HATNA** descrito por Piglosiewicz.

En el esquema 8 se muestran las distintas rutas de síntesis para la obtención del núcleo de HAT que son (i) la condensación de hexaaminobenceno (**7**) con α -dicetonas, (ii) la condensación del hexacetociclohexano (**10**) con diaminas-1,2 insaturadas y (iii) la ciclodehidrogenación de la quinoxalina (**21**) con complejos de titanio, que es la menos usada.



Esquema 8. Rutas sintéticas para derivados de **HAT**

Todas estas estrategias permiten la obtención de **HATs** simétricos, los cuales tienen simetría D_{3h} conteniendo un eje C_3 perpendicular al plano en el que se encuentra el núcleo de **HAT**. La molécula contiene seis átomos de nitrógeno con hibridación sp^2 , confiriendo a la misma un carácter electrodeficiente. La estructura electrónica del **HAT** (Figura 3) muestra que el orbital HOMO está doblemente degenerado con una energía de -6.89 eV mientras que el orbital

Capítulo 1. Antecedentes

LUMO no está degenerado y tiene una energía de -2.17 eV. El gap HOMO-LUMO calculado es de 4.73 eV.⁵¹

Desde el punto de vista estructural, mientras que cálculos teóricos muestran que **HAT** es completamente plano en fase gas, la estructura cristalina revela que la molécula se desvía ligeramente de la planaridad (0.07 Å).⁵² Las moléculas de **HAT** forman estructuras columnares en las que la distancia interplanar media es de 3.29 Å, menor que la distancia de van der Waals (3.54 Å).⁵³ Esta distancia tan corta indica que las moléculas de **HAT** tienen unas interacciones π - π efectivas.

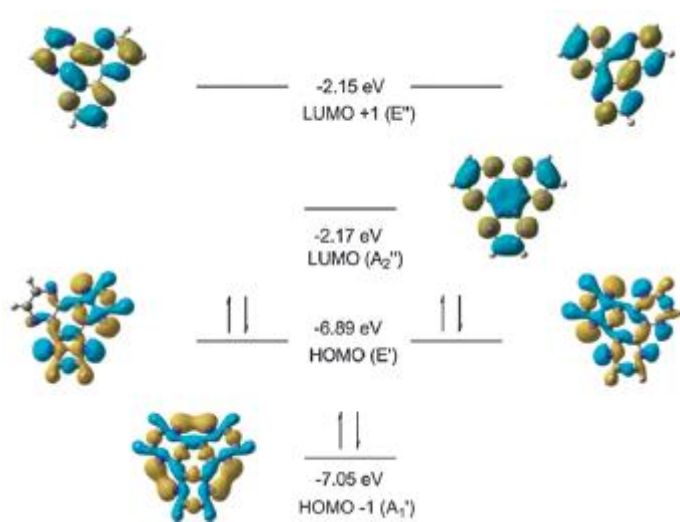


Figura 3. Estructura electrónica y topología de los orbitales frontera del **HAT**

Respecto a las propiedades ópticas, el núcleo de **HAT** muestra un máximo de absorción a 260 nm y una banda ancha a 300 nm. Por otra parte, tiene un bajo rendimiento cuántico de fluorescencia debido a que: (1) la transición $S_0 \rightarrow S_1$ está prohibida y (2) esta transición tiene un carácter n - π^* que viene dado por el par de electrones sin compartir del átomo de nitrógeno, que desactiva la fluorescencia.⁵¹

51. R. Juárez, M. M. Oliva, M. Ramos, J. L. Segura, C. Alemán, F. Rodríguez-Ropero, D. Curcó, F. Montilla, V. Coropceanu, J. L. Brédas, Y. Qi, A. Kahn, M. C. Ruiz Delgado, J. Casado, J. T. López Navarrete, *Chem. - Eur. J.*, **2011**, *17*, 10312-10322.

52. H. Grove, J. Sletten, *J. Chem. Crystallogr.*, **2000**, *30*, 123-130.

53. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441-451.

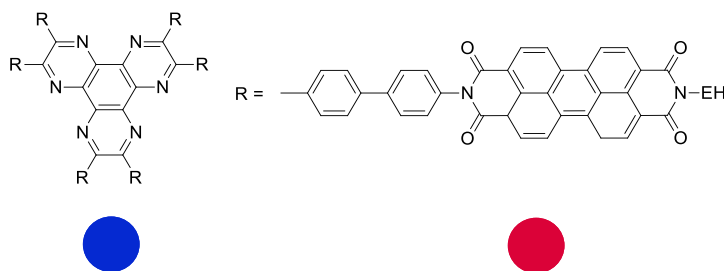
Las propiedades electroquímicas han sido investigadas mediante voltamperometría cíclica. La molécula de **HAT** muestra varios procesos de reducción ($E_{\text{red(I)}} = -1.44 \text{ V}$, $E_{\text{red(II)}} = -1.64 \text{ V}$ y $E_{\text{red(III)}} = -2.10 \text{ V}$) que se atribuyen a la reducción consecutiva de los tres anillos de pirazina.⁵⁴

El carácter electrodeficiente, la rigidez, la alta simetría y la planaridad del **HAT**, junto a la habilidad de formar estructuras mediante interacciones π - π , hacen de esta molécula un núcleo interesante en la síntesis de materiales orgánicos y otras aplicaciones que se describen a continuación.

2.1.1. Derivados de HAT en procesos de transferencia de carga

La transferencia de energía en sistemas dador-aceptor es un proceso importante en los sistemas naturales fotosintéticos,⁵⁵ así como en el desarrollo de sistemas que almacenen luz, los cuales son fundamentales para el diseño de dispositivos fotovoltaicos.⁵⁶

En este aspecto, y conociendo la fuerte tendencia del **HAT** a autoacoplarse, Ishi-I y colaboradores diseñaron y prepararon un sistema de transferencia de carga en donde se incorporaron perilenbisimidias (**PBI**) a un núcleo de **HAT** formando un agregado columnar (Figura 4).⁵⁷ El espectro de absorción del **PBI**, que actúa como aceptor, solapaba de manera adecuada con el espectro de emisión del **HAT**, usado como dador. Además existe una buena separación entre los espectros de fluorescencia del **HAT** y el **PBI**.



54. R. Wang, T. Okajima, F. Kitamura, N. Matsumoto, T. Thiemann, S. Mataka, T. Ohsaka, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 9452-9458.

55. W. S. Chow, *Journal of Biological Physics*, **2003**, *29*, 447-459.

56. W.-Y. Wong, C.-L. Ho, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 1246-1256.

57. T. Ishi-i, K.-i. Murakami, Y. Imai, S. Mataka, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 3175-3178.

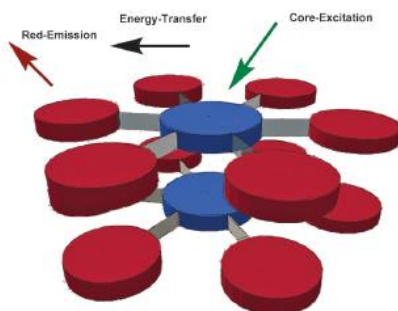


Figura 4. Formación del agregado mostrando el proceso de transferencia de energía

Se han descrito otros sistemas de transferencia de energía basados en **HAT** y derivados de trifenileno (**TP**) con (difenilaminobifenil)bifenilo (**DAB**), fenoxibifenil (**POB**) y bifenilo (**BP**). En estos sistemas, la emisión azul del **TP** era desactivada y sólo se detectaba la emisión verde del **HAT**. Dependiendo de la proporción en la mezcla **HAT/TP** se pueden crear distintos sistemas de transferencia de energía.⁵⁸

2.1.2. Derivados de HAT con propiedades de óptica no lineal

La óptica no lineal (ONL) es la rama de la óptica que describe el comportamiento de la luz en medios no lineales, es decir, los medios en el cual el componente dieléctrico de la polarización responde a la forma no lineal del campo eléctrico de la luz. Este fenómeno es importante ya que se da en componentes de láseres, así como en procesos de información óptica y en dispositivos de almacenamiento de información.⁵⁹

En este aspecto, el **HAT** se ha mostrado como un buen candidato para la construcción de sistemas octopolares. De hecho, las propiedades de ONL de algunos derivados de **HAT** (**22-24**, Figura 5) ya han sido investigadas.^{60,61} Nuestro grupo de investigación estudió las propiedades electroceptoras del **HAT** cuando se le unen fragmentos dadores, obteniendo nuevas moléculas

58. T. Ishi-i, H. Tashiro, R. Kuwahara, S. Mataka, T. Yoshihara, S. Tobita, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 158-159.

59. E. Garmire, *Opt. Express*, **2013**, 21, 30532-30544.

60. B. R. Cho, S. K. Lee, K. A. Kim, K. N. Son, T. I. Kang, S. J. Jeon, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 9205-9208.

61. M. M. Oliva, R. Juárez, M. Ramos, J. L. Segura, S. v. Cleuvenbergen, K. Clays, T. Goodson, J. T. L. Navarrete, J. Casado, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 626-632.

octopolares dadoras-aceptoras (**22a,b**, **23a,b** Figura 5). Además, se ha comparado las propiedades de óptica no lineal de estos derivados con la molécula **24**⁵¹ que consiste en tres anillos de **HAT** fusionados.

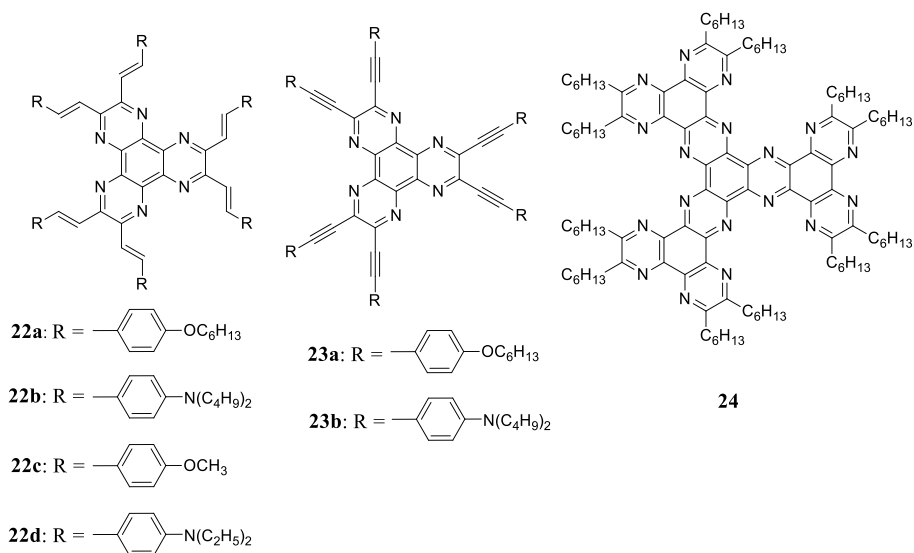


Figura 5. Derivados de **HAT** octopolares para **ONL**

Cho y colaboradores descubrieron como las propiedades **ONL** de los derivados de **HAT** **22c-d** pueden verse incrementadas por la complejación de estos derivados con **Cu(I)**. Este comportamiento está de acuerdo con el aumento del carácter aceptor del **HAT** tras la complejación.⁶⁰

Capítulo 1. Antecedentes

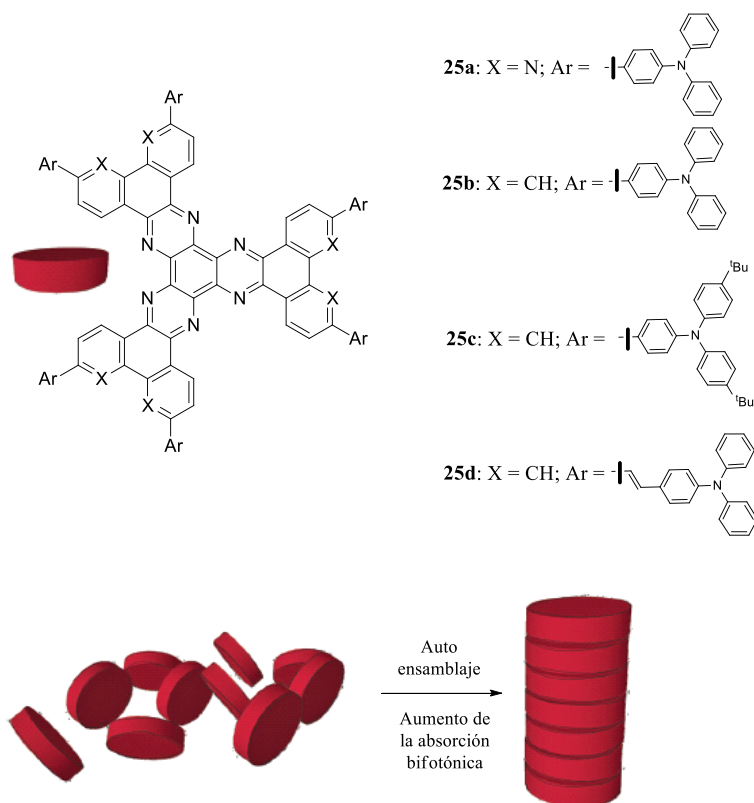


Figura 6. Derivados de HAT para TPA. Representación del aumento del proceso de TPA mediante autoensamblaje

El estudio de materiales que absorben más de un fotón es otro campo importante en el área de los materiales orgánicos con óptica no lineal. La absorción multifotónica, en especial la de dos fotones, es importante en diversas aplicaciones tecnológicas como la fluorescencia tridimensional, la terapia fotodinámica, la transmisión de óptica no lineal, “up-converted lasing”, almacenamiento de datos tridimensionales, micro-fabricación 3D y “uncaging of bioactive species”.⁶²

La absorción a dos fotones (TPA) es un proceso en el que las moléculas absorben simultáneamente dos fotones y es intrínsecamente débil a la intensidad normal de la luz. Desde el punto de vista del diseño molecular se ha observado que las sustituciones dadoras-aceptoras pueden aumentar la eficiencia de

62. L. Guo, M. S. Wong, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 5400-5428.

absorción de dos fotones a través de un aumento de la transición en el momento dipolar o en la diferencia de los momentos dipolares entre el estado fundamental y excitado. Además, la formación de agregados también provoca una mejora de este fenómeno. Ishi-I y colaboradores sintetizaron una familia de derivados de **HAT** dadores-aceptores (Figura 6).⁶³ En este trabajo se comprobó que el valor de la sección eficaz de TPA (δ) en el agregado de **25b** era 1.4 veces mayor que cuando la molécula **25c** estaba desagregada (debido a los grupos *terc*-butilos). También se observó cómo aumentaba δ de **25b** a **25d** debido a un aumento de la conjugación.

Nuestro grupo de investigación también ha estudiado las propiedades TPA de los derivados **22a-b** y **23a-b** (Figura 5).⁶¹ Se ha observado que el aumento de la primera hiperpolarizabilidad (β) conlleva un aumento de δ . La relación entre el valor de β y δ puede ser una guía útil para el desarrollo de nuevas estrategias en el desarrollo de materiales con unas buenas propiedades NLO y TPA.

2.1.3. Derivados de HAT como fotoiniciadores en reacciones de polimerización

Los fotoiniciadores juegan un papel importante en reacciones de polimerización radicalicas (FRP), polimerización de tioenoles (TEP), polimerizaciones catiónicas (CP) o polimerizaciones catiónicas promovidas por radicales (FRPCP) y síntesis de redes poliméricas interpenetradas (IPN). Se han hecho grandes esfuerzos en el desarrollo de fotoiniciadores sensibles a la radiación UV-Vis e infrarrojo cercano.⁶⁴

Los derivados de fenazina han sido usados en reacciones de fotopolimerización, por otro lado las benzo[2,3-*b*]fenazinas se han utilizado como fotosensibilizadores en procesos de polimerización catiónica y radical, pero sólo bajo una lámpara de Xenon.⁶⁵ Los derivados de **HAT** absorben mayor cantidad de luz comparados con los análogos de fenazina. Tanto el anillo de **HATNA** como derivados basados en él (**26**, **27**, Figura 7) se han usado como fotoiniciadores permitiendo la polimerización radical de acrilatos y la

63. T. Ishi-i, S. Amemori, C. Okamura, K. Yanaga, R. Kuwahara, S. Mataka, K. Kamada, *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 29-37.

64. J. V. Crivello, M. F. Aldersley, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2013**, *51*, 801-814.

65. A. M. Szymczak, R. Podsiadły, K. Podemska, J. Sokołowska, *Color. Technol.*, **2012**, *128*, 378-386.

Capítulo 1. Antecedentes

polimerización catiónica de epóxidos bajo luz de 385, 395 y 405 nm emitida por un LED o también por un diodo láser a 405 nm o una lámpara halógena.⁶⁶

Las excelentes propiedades de absorción en el rango entre 380 y 425 nm, resultado de la fuerte deslocalización de los orbitales moleculares, son interesantes para el desarrollo de otros derivados cuya absorción se desplace al rojo.

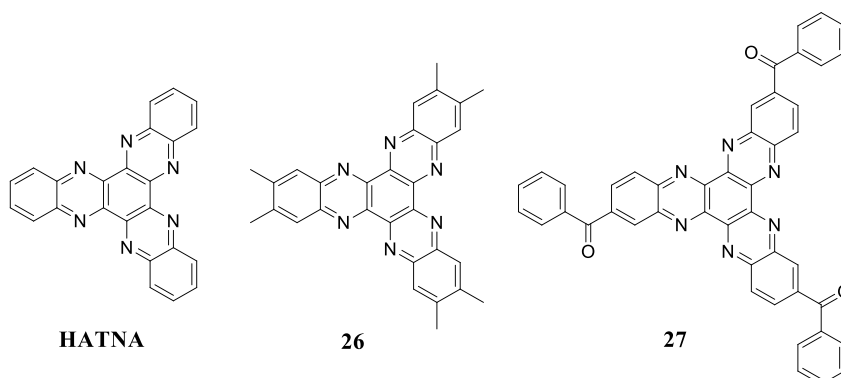


Figura 7. Derivados de **HATNA** usados como fotoiniciadores en reacciones de fotopolimerización.

2.1.4. Derivados de HAT para reconocimiento molecular y sensores

Se han diseñado y sintetizado diferentes derivados de **HAT** para usarlos en el reconocimiento molecular y en sensores.

Badjić y colaboradores sintetizaron los derivados **28a-c** (Figura 8) que poseen unas cavidades funcionalizadas que actúan como “ganchos” atrapando pequeños analitos como el CBr_4 .⁶⁷

Los organogeles basados en el derivado de **HAT 29** (Figura 8) se han usado en el reconocimiento de Ag(I) .⁶⁸ Las fuertes interacciones π - π entre los núcleos de **HAT** y las fuerzas de van der Waals de las cadenas alifáticas facilita la formación de organogeles en varios disolventes. Cuando se complejaba esta

66. M.-A. Tehfe, F. Dumur, P. Xiao, J. Zhang, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gimes, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Polymer*, **2014**, 55, 2285-2293.

67. K. Hermann, M. Nakhla, J. Gallucci, E. Dalkilic, A. Dastan, J. D. Badjić, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 11313-11316.

68. Z.-G. Tao, X. Zhao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 1840-1842.

molécula con la plata se observaba como se destruía el gel, efecto que no pasaba con otros metales (alcalinos, alcalinotérreos o de transición).

También se han sintetizado otros derivados de **HAT** (**30**, Figura 8) que son selectivos en la detección de aniones fluoruro.⁶⁹ El anión fluoruro desprotonaba el hidrógeno del alcohol haciendo el que el anión resultante fuera fluorescente y pudiera ser detectado usando espectroscopía UV-Vis. Debido a la fuerza de los enlaces de hidrógeno formados entre el hidrógeno del OH y el nitrógeno del **HAT**, la desprotonación sólo se daba con aniones fluoruro. Este mismo derivado también ha sido usado en el reconocimiento de cationes Cd^{2+} a través de la formación de un polímero de coordinación que posteriormente agrega como nanoesferas organometálicas.⁷⁰

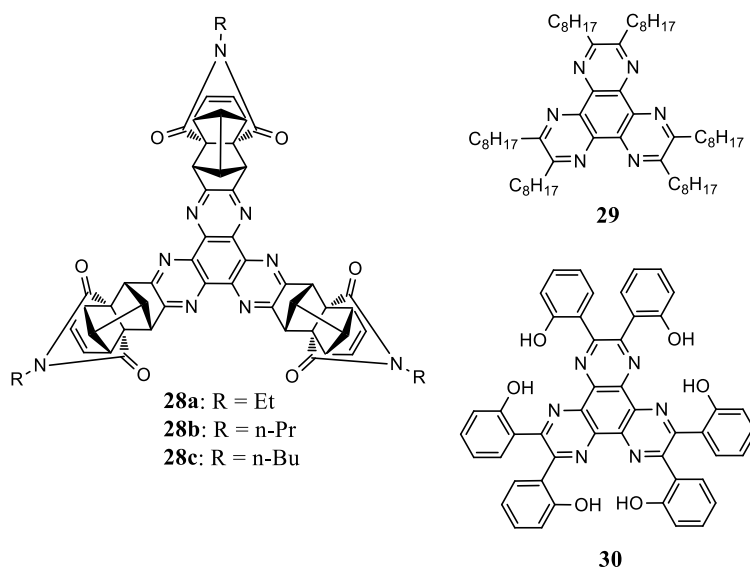


Figura 9. Derivados de **HAT** usados para reconocimiento molecular y sensores.

Otros compuestos que contienen el núcleo de **HAT** también son capaces de tener una alta selectividad hacia el Cd^{2+} . Así por ejemplo, la molécula **31**^{71,72}

69. X. Zhang, J. Fu, T.-G. Zhan, L. Dai, Y. Chen, X. Zhao, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 5039-5042.

70. X. Zhang, J. Fu, T.-G. Zhan, X.-Z. Wang, L. Dai, Y. Chen, X. Zhao, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 6486-6489.

71. Z.-Y. Xiao, X. Zhao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Langmuir*, **2010**, *26*, 13048-13051.

72. Z.-Y. Xiao, X. Zhao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 1505-1511.

Capítulo 1. Antecedentes

(Figura 10) tiene una afinidad muy alta por dicho catión por encima de otros metales. Mientras que el derivado **31** es azul oscuro cuando se compleja al Cd^{2+} cambia a azul claro. Además esta reacción es reversible con la adición de EDTA. El compuesto **32** (Figura 11), que un dímero de **31** también ha sido usado para la detección de Cd^{2+} y tiene un límite de detección más bajo ($0.02 \mu\text{M}$) que **31** debido a que el grupo pireno aumenta la fluorescencia.⁷³

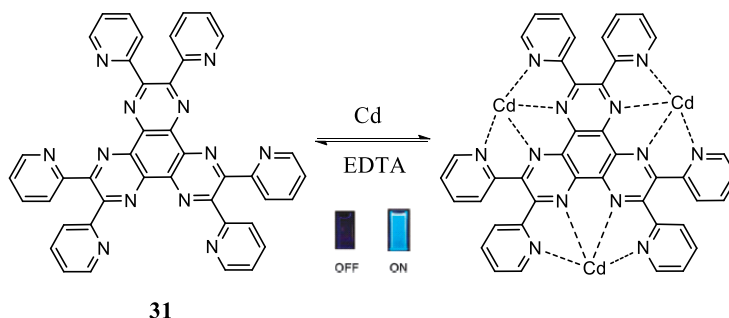


Figura 10. Proceso de reconocimiento molecular reversible de Cd^{2+} por el derivado **31**.

Otros sistemas análogos a **32** han sido usados como quimiosensores que son fluorescentes cuando se complejan con el Hg^{2+} , como los derivados **33** y **34** (Figura 11), en la que se han sustituido las piridinas por fenilos. Las moléculas **33** y **34** tienen límites de detección de 2.8 y 3.1 nM respectivamente.⁷⁴ Por lo tanto, estos compuestos son adecuados para la detección de Hg^{2+} en sistemas biológicos y en medioambiente.

73. L.-L. Yang, X.-M. Liu, K. Liu, H. Liu, F.-Y. Zhao, W.-J. Ruan, Y. Li, Z. Chang, X.-H. Bu, *Talanta*, **2014**, *128*, 278-283.

74. S. Yoon, A. E. Albers, A. P. Wong, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16030-16031.

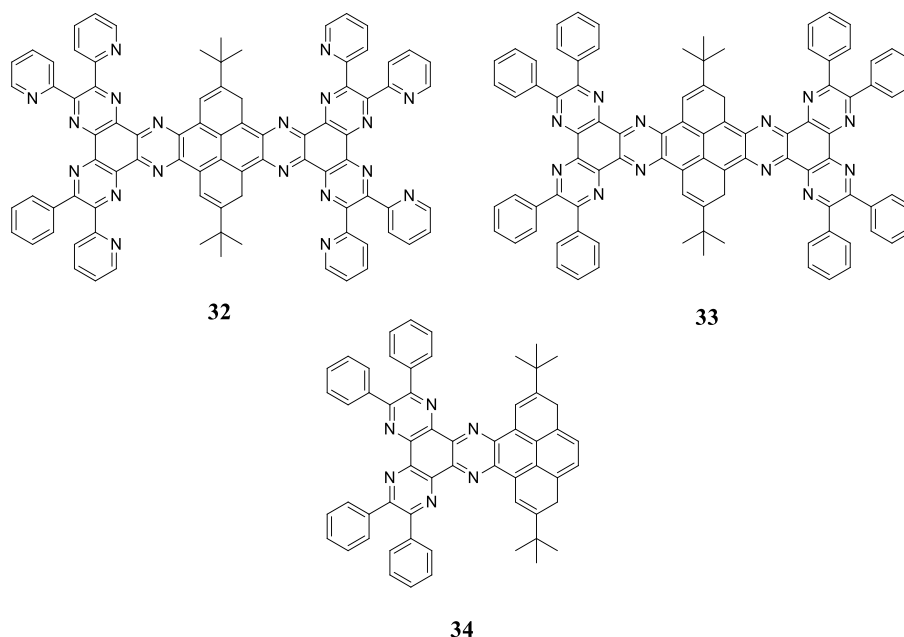


Figura 11. Derivados de **HAT** usados en reconocimiento molecular y sensores.

Este estudio demuestra como el diseño de derivados de **HAT**, es eficiente en la síntesis de quimiosensores que muestran fluorescencia selectiva dependiendo del analito a determinar.

2.1.5. Derivados de HAT como “molde” para redes microporosas

Hasta hace poco, los polímeros orgánicos no se consideraban materiales para almacenar gases ya que no forman áreas de gran superficie. Sin embargo, se han diseñado los polímeros de microporosidad intrínseca (PMIs) formados completamente por anillos fusionados que proporcionan una alta rigidez al sistema.⁷⁵ En la búsqueda de este tipo de polímeros, McKeown, Budd y colaboradores desarrollaron un PMI basado en **HAT** (**35**, Figura 12) para el almacenamiento de hidrógeno.⁷⁶ Otra característica interesante de estos sistemas es

75. P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 456-459.

76. N. B. McKeown, B. Gahnem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi, A. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1804-1807.

Capítulo 1. Antecedentes

que generalmente son solubles en diversos disolventes orgánicos a diferencia de otros materiales microporosos como son las zeolitas o los MOFs.

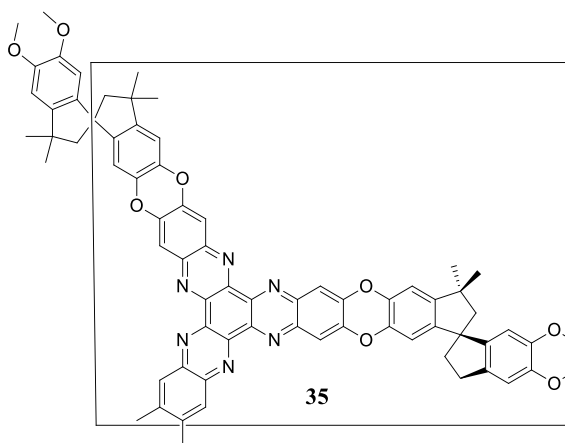


Figura 12. Red polimérica basada en un núcleo de **HAT**.

Los polímeros microporosos π -conjugados (PMCs) son otra clase de redes porosas que consisten en un sistema π -conjugado extendido que contienen nanoporos.^{77,78} Thus, Jiang y colaboradores describieron la síntesis de una red porosa (**36**, Figura 13) basada en un núcleo de **HAT** utilizada como suministro de energía eléctrica y como supercondensador de energía.⁷⁹

Diferentes aza-PMCs que contienen la estructura **36** (Figura 13a) fueron sintetizados por reacción de condensación entre 1,2,4,5-tetraaminobenceno (**37**) y hexacetociclohexano (**10**) a 300, 350, 400, 450, 500 °C. Se obtuvieron unas áreas de superficie de BET superiores a 1200 m²g⁻¹ para el polímero obtenido a altas temperaturas. Los aza-PMCs son amorfos y pueden usarse para preparar films de electrodos de capa fina flexible de diferentes formas (Figura 13c). La capacitancia más alta obtenida fue de 946 Fg⁻¹, la cual es superior a otros sistemas porosos de carbono que contienen nitrógeno y a otras nanoestructuras de carbono como el grafeno o nanotubos de carbono.⁸⁰

77. A. I. Cooper, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1291-1295.

78. Z. Xie, C. Wang, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2056-2059.

79. Y. Kou, Y. Xu, Z. Guo, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8753-8757.

80. J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 2699-2703.

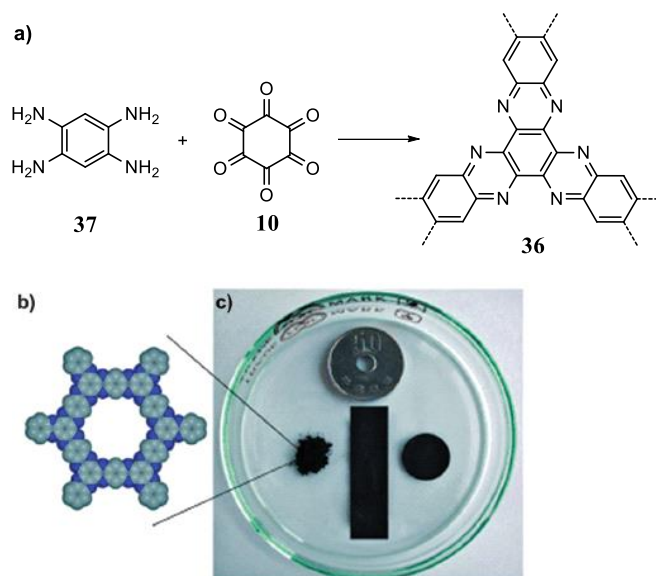


Figura 13. (a) Síntesis de aza-PMC basado en **36**. (b) Estructura teórica del aza-PMC basado en **36**. (c) Imagen de un polvo y un film flexible formado por **36**.

Más recientemente, Jiang y colaboradores han sintetizado otro PMC (**38**, Figura 14) basado en **HAT** para baterías de litio.⁸¹ Dicho PMC fue sintetizado mediante un acoplamiento de Sonogashira entre 1,4-dietinilbenceno y el hexayodo **HATNA**.

81. F. Xu, X. Chen, Z. Tang, D. Wu, R. Fu, D. Jiang, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 4788-4790.

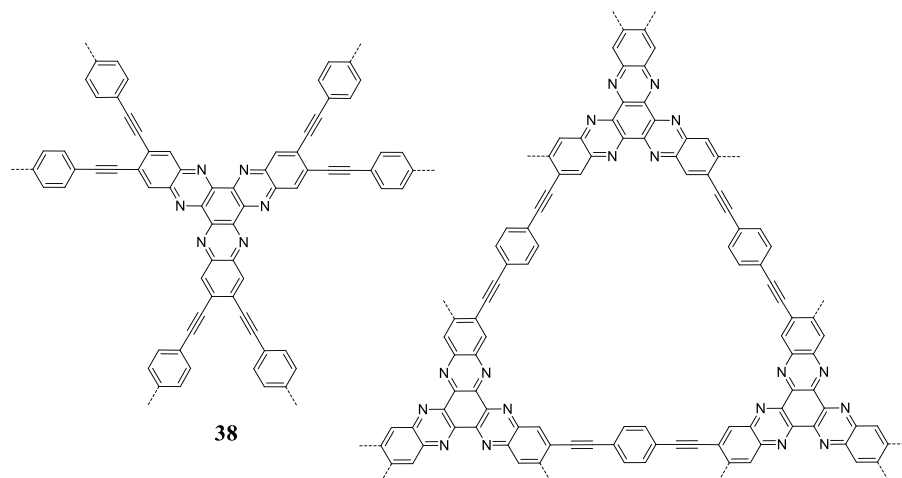


Figura 14. Representación del PMC basado en **38** (izda) y estructura del poro (dcha).

La estrategia de síntesis de PMC ofrece la posibilidad de crear electrodos porosos altamente estables a partir de unidades con propiedades redox, estos materiales orgánicos han sido siempre deseados para la investigación de baterías verdes.^{82,83} Las baterías fabricadas con **38** muestran una eficiencia coulombica cerca de uno, una alta capacitancia y densidad energética y permite el almacenamiento y suministro de energía con alta estabilidad de ciclo.

82. M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature*, **2008**, 451, 652-657.

83. Z. Song, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 2280-2301.

2.2. Plan de trabajo

Capítulo 1. Plan de trabajo

En el presente capítulo de la Tesis se centra en la obtención y estudio combinado espectroscópico-teórico de nuevos derivados de hexaazatrifenileno (HAT). El objetivo del estudio es analizar el efecto de la séxtuple sustitución de un aceptor de electrones como el HAT por dadores y aceptores en la periferia para conocer el efecto de la acumulación de unidades electroactivas sobre el sistema π -conjugado.

Para ello se han diseñado y sintetizado dos nuevos derivados de HAT con una estructura de tipo díada seis-dador-un-aceptor (6-1) y un derivado de HAT con una estructura tipo triada 6-6-1 aceptor-dador-aceptor. La estructura molecular de estos compuestos se encuentra representada en la figura 15.

Los nuevos sistemas han sido estudiados combinando distintas técnicas experimentales como espectroscopía UV-vis, voltamperometría cíclica, espectroscopía Raman, espectroelectroquímica y espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta y los resultados observados se han racionalizado mediante la utilización de cálculos teóricos.

Capítulo 1. Plan de trabajo

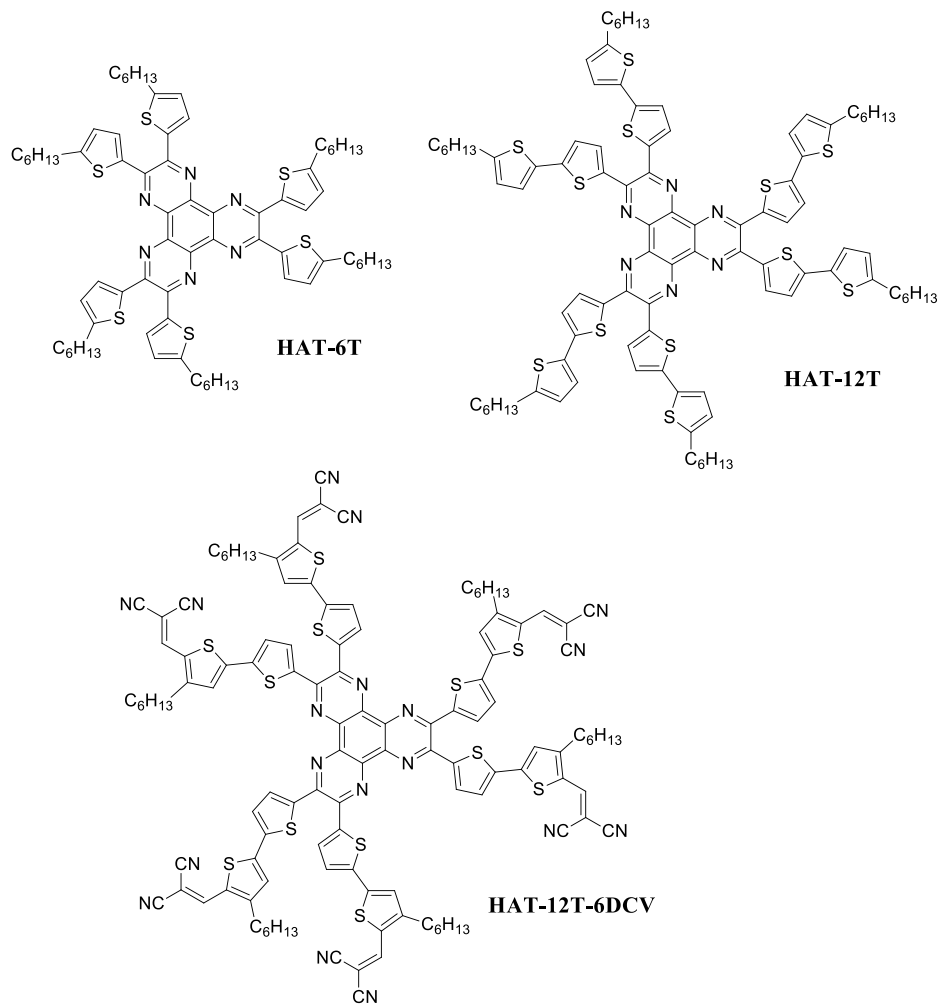


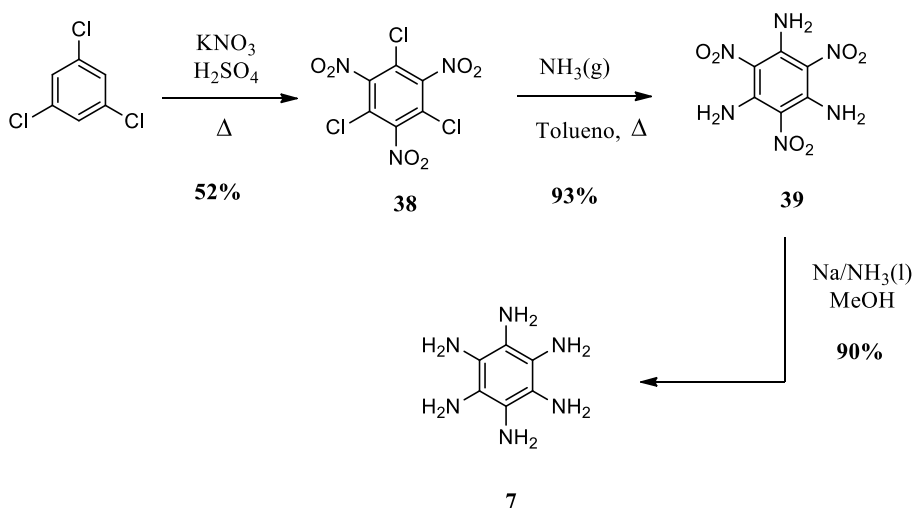
Figura 15. Estructura molecular de las moléculas objetivo.

2.3. Discusión de resultados

2.3.1. Síntesis de los derivados de HAT y tiofeno

Tal y como se ha comentado en los antecedentes existen tres métodos para la síntesis de derivados de **HAT**. El menos utilizado en la actualidad es la ciclotrimerización de pirazinas en presencia de complejos de titanio seguido de oxidación y los más usados consisten en i: la reacción de 1,2-diaminas con hexacetociclohexano y ii: la condensación de α -dicetonas con hexaaminobenceno (**HAB**). Este último método de síntesis es el que se ha utilizado exclusivamente a lo largo de este capítulo, ya que en nuestro grupo de investigación ha sido usado previamente con buenos resultados.

Para la síntesis del **HAB** se siguió la ruta reflejada en el esquema 9. A partir de 1,3,5-triclorobenceno, por reacción con KNO_3 , usando como disolvente ácido sulfúrico fumante, se obtuvo 1,3,5-tricloro-2,4,6-trinitrobenceno (**38**).⁸⁴ El tratamiento de **38** con amoníaco gaseoso en tolueno condujo amarillo con excelente rendimiento (93%) al 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenceno (**39**) como un sólido.⁴⁰



Esquema 9. Ruta de síntesis del hexaaminobenceno (7).

84. M. Hill, J. F. Taylor, *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 1037-1038.

Capítulo 1. Discusión de resultados

Por último, la reducción de los grupos nitro mediante la adición de sodio a una suspensión del derivado **39** en amoniacó líquido y metanol condujo a hexaaminobenceno (**7**) con un 90% de rendimiento.⁴¹

Las moléculas objetivo se obtuvieron mediante la condensación entre el **HAB** y las α -dicetonas que se muestran en la figura 16.

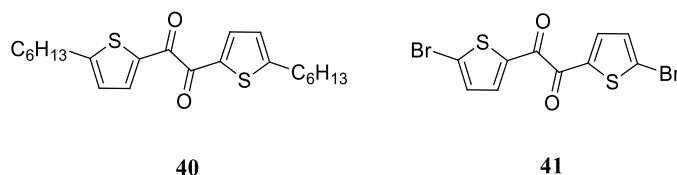
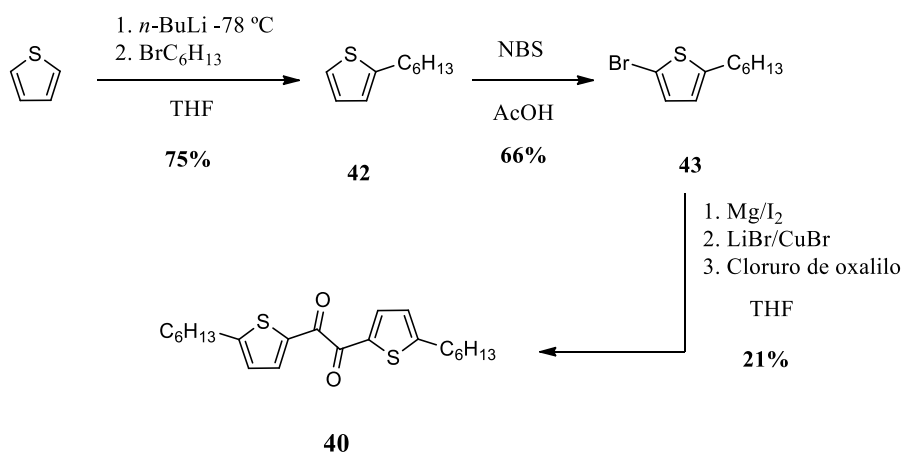


Figura 16.

La síntesis de la dicetona **40** se llevó a cabo según el siguiente esquema de reacción.



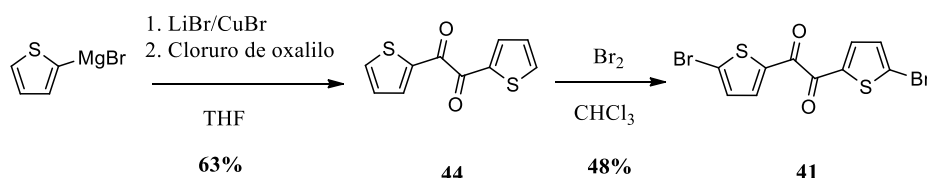
Esquema 10. Ruta de síntesis de la dicetona **40**.

Para ello se partió de tiofeno cuya litiación con *n*-butillitio y posterior adición de bromuro de hexilo dio como resultado el 2-hexiltiofeno.⁸⁵ Posteriormente, la bromación con NBS en ácido acético condujo al derivado bromado **43**.⁸⁵ Por último, la adición de magnesio, bromuro de litio, bromuro de

85. C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2067-2070.

cobre y cloruro de oxalilo permitió la obtención de la α -dicetona deseada con un 21% de rendimiento.⁸⁶

Paralelamente, se sintetizó la dicetona **41** siguiendo el siguiente esquema de reacción.



Esquema 11. Ruta de síntesis de la dicetona **41**.

Así, la adición de bromuro de litio y bromuro de cobre sobre bromuro de tienilmagnesio y posterior adición de cloruro de oxalilo llevó a la formación del derivado **44**.⁸⁷ El tratamiento con bromo en cloroformo condujo a la dicetona dibromada **41** con un 48% de rendimiento.⁸⁸

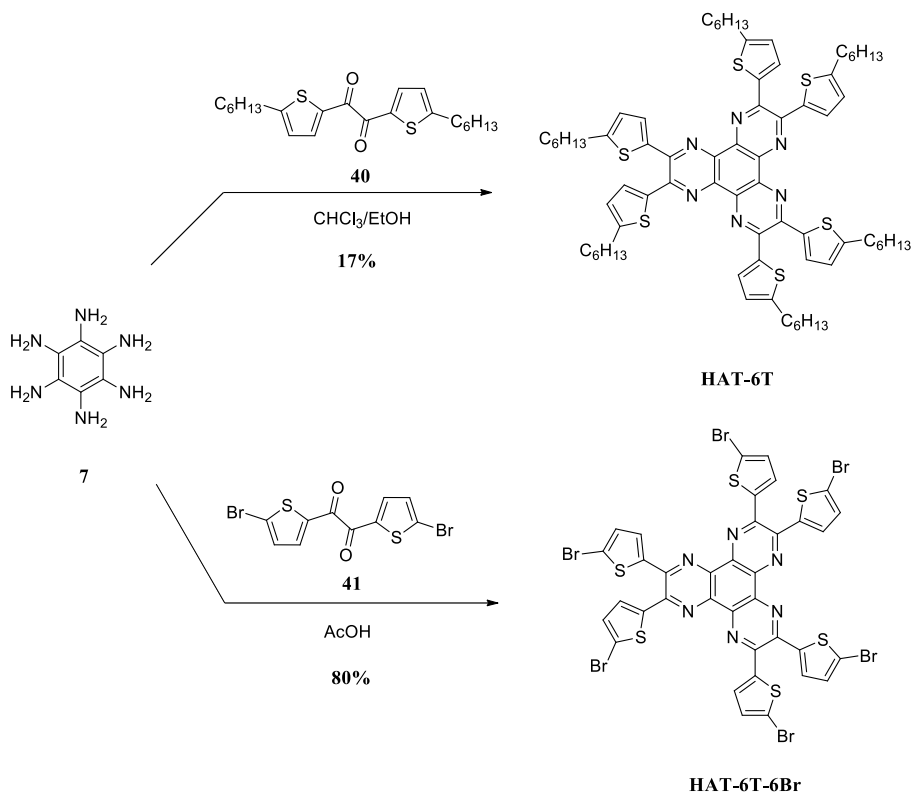
El siguiente paso consistió en la condensación del hexaaminobenceno **3** con las α -dicetonas previamente sintetizadas (Esquema 12). Para la formación de la primera molécula objetivo, **HAT-6T**, se hicieron reaccionar hexaaminobenceno (**7**) y la dicetona **41** en una mezcla de cloroformo/etanol a reflujo, obteniéndose el correspondiente derivado con tan solo un 17% de rendimiento. Debido al bajo rendimiento de la reacción se decidió cambiar las condiciones de reacción para la síntesis de **HAT-6T-6Br**. Para ello se hizo reaccionar el hexaaminobenceno (**7**) con la dicetona **41** en ácido acético a reflujo obteniéndose el producto deseado con un rendimiento del 80%.⁸⁸

86. S. Li, Z. He, J. Yu, S. a. Chen, A. Zhong, H. Wu, C. Zhong, J. Qin, Z. Li, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2012**, *50*, 2819-2828.

87. F. Babudri, V. Fiandanese, G. Marchese, A. Punzi, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 7305-7308.

88. M. Mastalerz, V. Fischer, C. Q. Ma, R. A. Janssen, P. Bauerle, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 4500-4503.

Capítulo 1. Discusión de resultados



Esquema 12. Ruta de síntesis de **HAT-6T** y **HAT-6T-6Br**.

Ambas moléculas fueron caracterizadas por las técnicas espectroscópicas habituales. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de ambas moléculas son muy similares, sin embargo, en el caso de **HAT-6T-6Br** hizo falta la adición de dos o tres gotas de ácido trifluoroacético para registrar un buen espectro debido a la baja solubilidad de éste. En ambos espectros aparecen dos dobletes en la zona aromática que corresponden a los protones del anillo de tiofeno siendo el más desapantallado el que se encuentra más cercano al núcleo de **HAT**. En el caso del **HAT-6T** el triplete que aparece a 2.92 ppm se puede asignar a los protones del carbono de la cadena hexilo unido al anillo de tiofeno. El quintuplete que aparece a 1.78 ppm corresponde a los protones del carbono unido en β respecto al tiofeno. En los espectros de carbono se observan las mismas semejanzas para ambos compuestos apareciendo los carbonos aromáticos en la zona entre 120-150 ppm. Respecto a la cadena alquílica de **HAT-6T** los carbonos aparecen a altos campos (31-14 ppm).

Por último, la espectrometría de masas de alta resolución confirmó la estructura y pureza de ambos compuestos.

Por otra parte, la síntesis de **HAT-12T** y **HAT-12T-6DCV** se llevó a cabo mediante el acoplamiento de **HAT-6T-6Br** y los estannanos **45** y **46** (Figura 17).

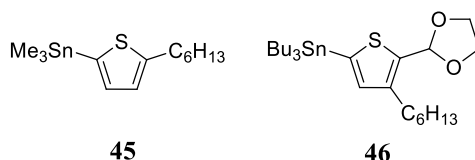
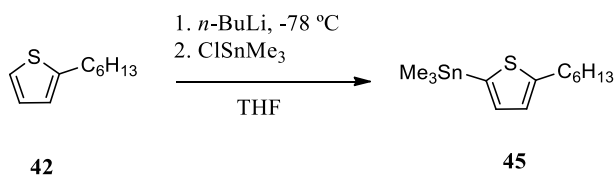


Figura 17.

Para la síntesis del estannano **45** se partió del derivado **42** el cual mediante reacción con *n*-butillitio y posterior adición de cloruro de trimetilestaño condujo al compuesto **45**.⁸⁹



Esquema 13. Síntesis del derivado **45**.

Para la síntesis del estannano **46**, en el primer paso se bromó el 3-hexiltiofeno con NBS en ácido acético para obtener su derivado bromado **47**,⁹⁰ el cual mediante la adición de *n*-butillitio y DMF en THF permitió la formación del derivado **48** con un 64% de rendimiento.⁹¹ La protección del grupo aldehído mediante reacción con etilenglicol y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico en tolueno a reflujo condujo a la obtención de la molécula **49**.

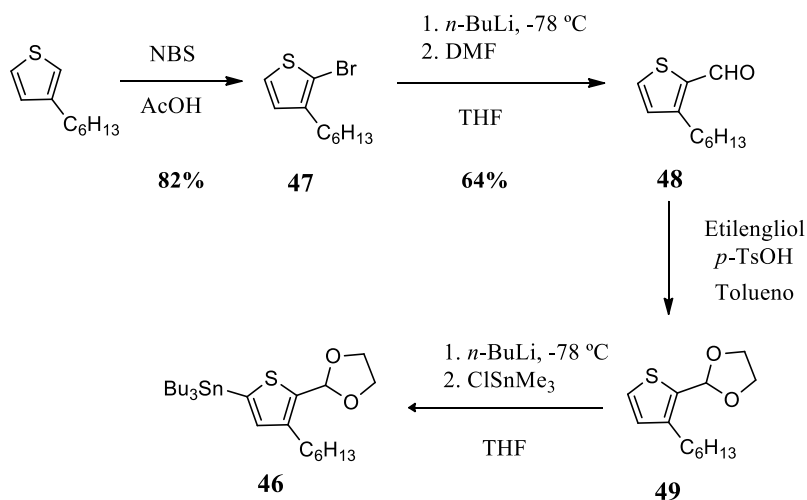
89. C.-Y. Yu, B.-T. Ko, C. Ting, C.-P. Chen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, 93, 613-620.

90. C. H. Woo, B. C. Thompson, B. J. Kim, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16324-16329.

91. S. Van Mierloo, S. Chambon, A. E. Boyukbayram, P. Adriaensens, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, *Magn. Reson. Chem.*, **2010**, 48, 362-369.

Capítulo 1. Discusión de resultados

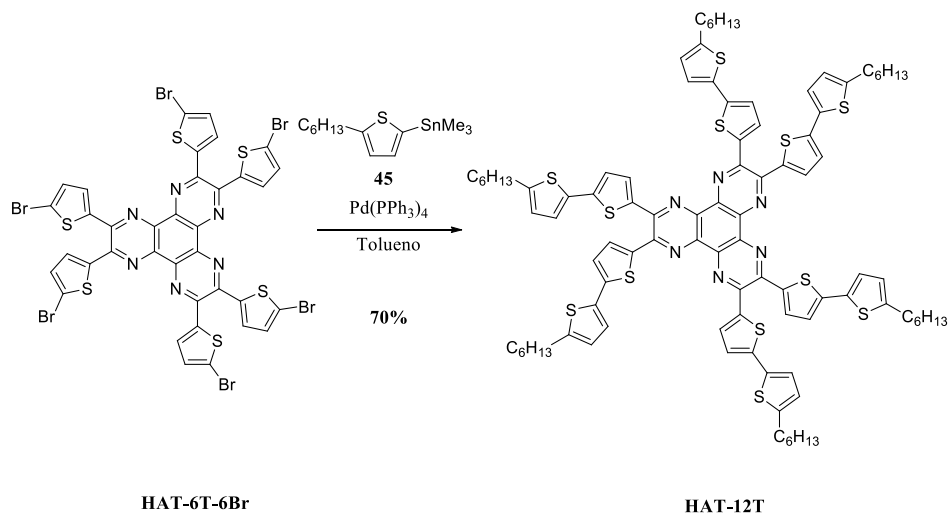
Finalmente, la adición de *n*-butillitio y cloruro de tributilestaño nos permitió obtener el estannano deseado (**46**).⁹²



Esquema 14. Ruta de síntesis del derivado **46**.

Finalmente, el acoplamiento de Stille entre el estannano del 2-hexiltiofeno (**45**) y el **HAT-6T-6Br** catalizado, por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ en tolueno a reflujo, condujo a la formación de **HAT-12T** con un rendimiento del 70% (Esquema 15).

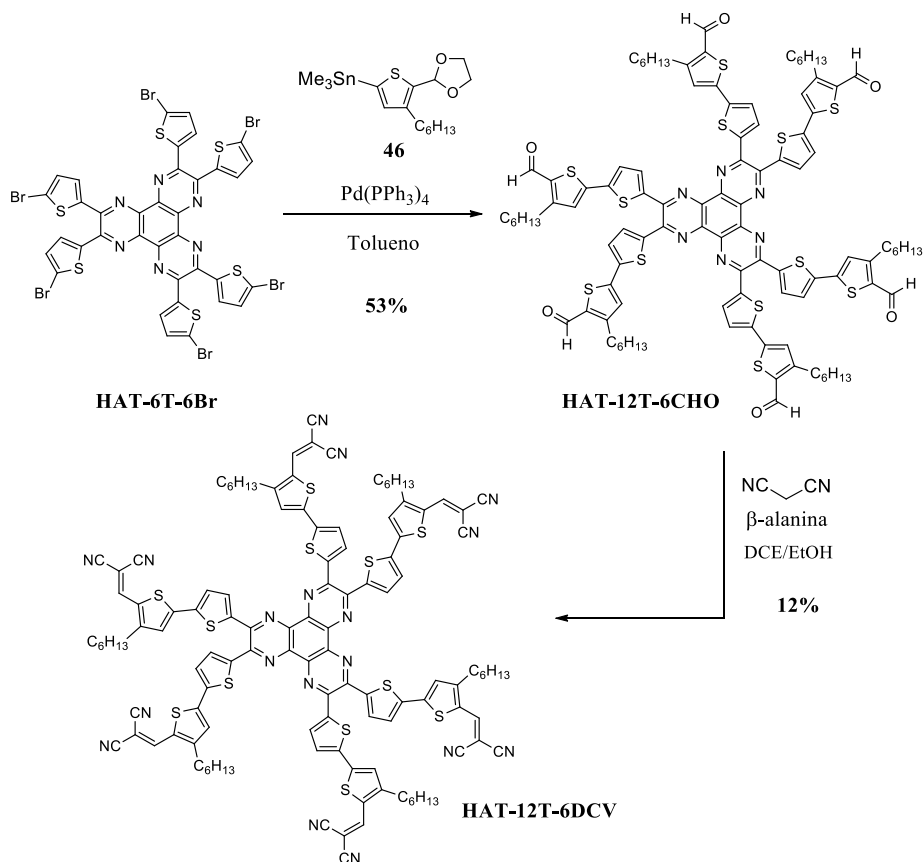
92. H. Chen, H. Huang, X. Huang, J. N. Clifford, A. Forneli, E. Palomares, X. Zheng, L. Zheng, X. Wang, P. Shen, B. Zhao, S. Tan, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 3280-3286.



Esquema 15. Síntesis del HAT-12T.

De forma análoga, el acoplamiento de Stille entre el **HAT-6T-6Br** y **46** permitió la síntesis de **HAT-12T-6CHO**. Por último, la reacción de Knoevenagel con malononitrilo condujo a la obtención de **HAT-12T-6DCV** con un 12% de rendimiento (Esquema 16).

Capítulo 1. Discusión de resultados



Esquema 16. Ruta de síntesis del **HAT-12T-6DCV**.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón confirmaron las estructuras de **HAT-12T**, **HAT-12T-6CHO** y **HAT-12T-6DCV**. En el espectro de **HAT-12T** son representativos los 4 dobletes en la región aromática (7.72-6.75 ppm) que corresponden a los hidrógenos de los anillos de tiofeno. El doblete que aparece a 7.72 ppm se puede asignar al protón más cercano al núcleo de **HAT** y por otra parte, el que aparece a 6.75 ppm al protón más cercano a la cadena hexilo.

Hay que mencionar que mientras que **HAT-12T-6CHO** y **HAT-12T** son relativamente solubles en la mayoría de los disolventes comunes la molécula final, **HAT-12T-6DCV**, es muy poco soluble. Esto es debido a que, a parte de las interacciones π - π , los grupos dicianovinileno tienden a la planarización de la

molécula ya que se producen interacciones intermoleculares entre los hidrógenos olefínicos y los nitrógenos del grupo ciano.⁹³

Así, en el **HAT-12T-6CHO** se puede ver claramente la señal del protón del grupo aldehído como un singlete a 10.04 ppm (Figura 18). También se pueden asignar las señales del esqueleto de tiofeno, donde los dos dobletes que aparecen a 7.72 y 7.32 ppm corresponden a los protones del tiofeno unido al anillo de HAT, siendo la señal de 7.72 ppm la que corresponde al protón más cercano al núcleo de **HAT**. Por otro lado, el singlete que aparece a 7.23 ppm se asigna al hidrógeno del anillo de tiofeno trisustituido de la periferia.

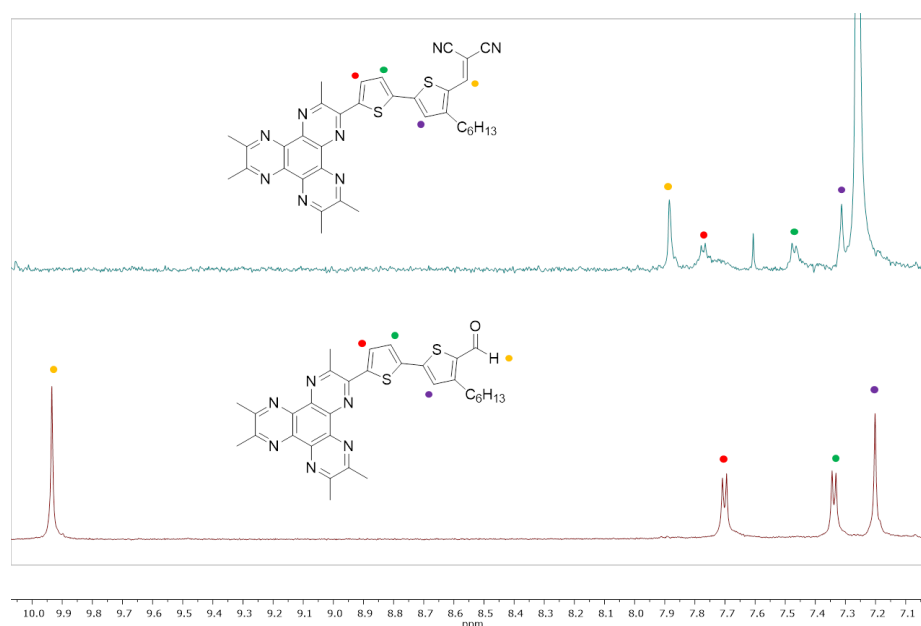


Figura 18. Región aromática del ^1H -RMN de **HAT-12T-6CHO** (abajo) y **HAT-12T-6DCV** (arriba).

La zona aromática del espectro de ^1H -RMN de **HAT-12T-6DCV** es similar pero debido a su baja solubilidad y su alta agregación las señales del espectro no están tan resueltas (Figura 18). La señal más desapantallada que aparece a 7.88 ppm como un singlete corresponde al protón olefínico. Por otra

⁹³ 93. R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, A. Mishra, G. Schulz, E. Reinold, M. Weil, C. Körner, H. Ziehlke, C. Elschner, K. Leo, M. Riede, M. Pfeiffer, C. Urich, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11064-11067.

Capítulo 1. Discusión de resultados

parte, se pueden asignar las señales que aparecen a 7.78 y 7.47 ppm a los protones del tiofeno unido al **HAT** y el singlete a 7.31 ppm al protón del tiofeno restante. En los dos compuestos se puede asignar los protones del carbono de la cadena alifática unidos directamente al tiofeno, que aparecen a 2.98 ppm y 2.80 ppm en **HAT-12T-6CHO** y **HAT-12T-6DCV**, respectivamente.

Respecto a ^{13}C -RMN el espectro de **HAT-12T-6DCV** debido a su baja solubilidad sólo mostraba las señales alifáticas. En cambio el espectro de **HAT-12T-6CHO** se observa claramente la señal del carbono carbonílico a 182.2 ppm. Tanto los carbonos aromáticos como los alifáticos aparecen en el rango habitual.

Los espectros de infrarrojo confirmaron la presencia del grupo aldehído y ciano apareciendo a 1652 y 2221 cm^{-1} , respectivamente, en los correspondientes derivados **HAT-12T-6CHO** y **HAT-12T-6DCV**.

Por último, la espectrometría de masas de alta resolución confirmó la estructura de los compuestos.

2.3.2. Espectroscopía UV-Vis y emisión

Los espectros de absorción UV-vis y emisión de los derivados de **HAT** se registraron en diclorometano (Figura 19).

Los tres espectros muestran bandas de absorción anchas de intensidad media-alta en el rango de 300-600 nm. A medida que crece el esqueleto π -conjugado de las moléculas se produce un desplazamiento batocrómico y un ensanchamiento de las bandas de absorción; este último aspecto probablemente debido a un mayor número de enlaces C-C en los fragmentos de oligotiofeno aumentando la flexibilidad molecular.

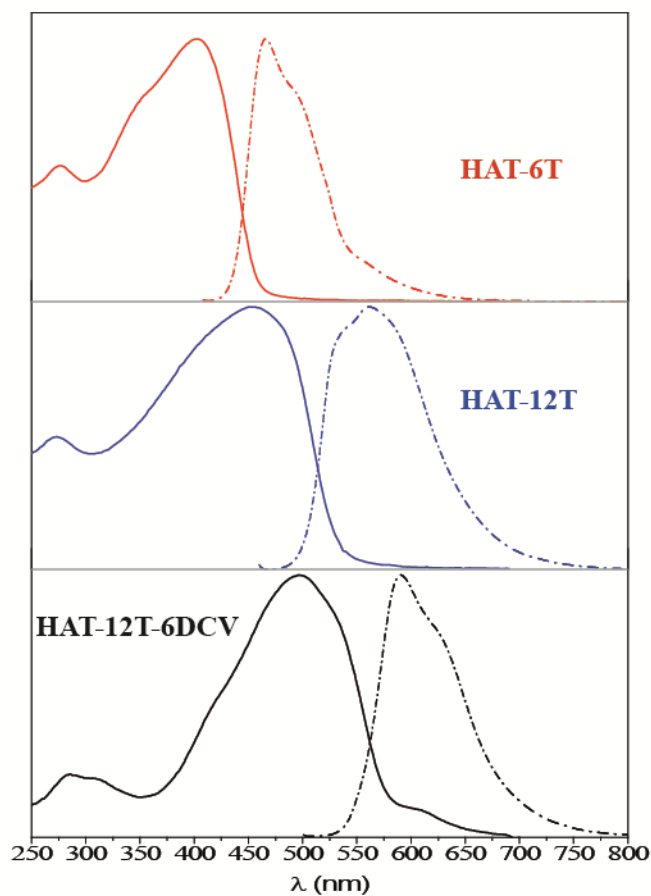


Figura 19. Espectros de absorción (continuo) y emisión (discontinuo) de las moléculas finales.

	$\lambda_{\text{ons}}^{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}(\text{nm})$	Φ_{F}	$E_{\text{GAP}}^{\text{OPT}}(\text{eV})$
HAT-6T	490	439	480	0.05	2.53
HAT-12T	560	485	567	0.06	2.04
HAT-12-6DCV	647	497	583	0.21	1.85

Tabla 1. Los espectros UV-Vis y fluorescencia fueron registrados en diclorometano a temperatura ambiente.

A partir de los “onsets” de absorción se calculó el gap óptico siendo 2.53 eV, 2.21 eV y 1.81 eV para **HAT-6T**, **HAT-12T** y **HAT-12T-6DCV**,

Capítulo 1. Discusión de resultados

respectivamente (Tabla 1). Esta disminución del gap está de acuerdo con la extensión de la conjugación.

El diagrama de orbitales moleculares y las topologías de los mismos obtenidos mediante cálculos DFT están representados en la figura 20.

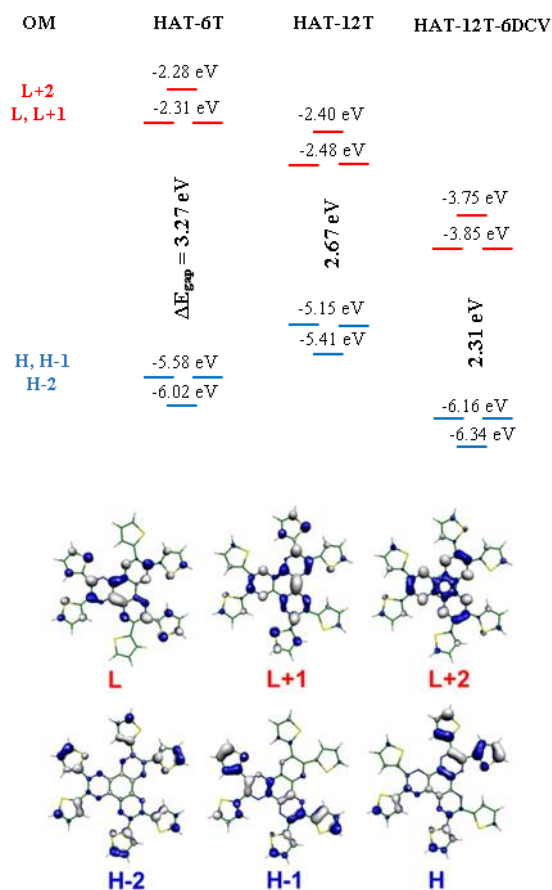


Figura 20. (Arriba) DFT//B3LYP/6-31G** energías calculadas de los orbitales moleculares de los compuestos indicados. (Abajo) Mapa de densidad electrónica del HAT-6T de los orbitales indicados.

Debido a la geometría C_{3h} de estas moléculas los orbitales HOMO/HOMO-1 y LUMO/LUMO+1 están degenerados. Estos orbitales tienen participación tanto del núcleo de HAT como de los anillos de tiofeno. Sólo los orbitales LUMO+2 y HOMO-2 están localizados exclusivamente en HAT y los tiofenos, respectivamente.

Por otro lado, se observa que al aumentar el número de anillos de tiofeno, al pasar de **HAT-6T** a **HAT-12T**, se produce una estabilización de los orbitales LUMO/LUMO+1 y una desestabilización de los HOMO/HOMO-1 como consecuencia de la mayor extensión del sistema π -conjugado. Este hecho conduce a una disminución del gap de 0.6 eV, que está de acuerdo con la reducción del gap óptico observado.

La inclusión adicional de los grupos dicianovinilenos (**HAT-12T-6DCV**) produce una considerable desestabilización de los orbitales moleculares frontera que es asimétrica, resultando en una disminución global del gap teórico, lo que está de acuerdo con los resultados teóricos.

Se llevó a cabo asimismo un estudio de las propiedades de fluorescencia de los derivados de HAT (Figura 19, Tabla 1). La emisión de fluorescencia sigue la misma tendencia que la observada en los espectros de absorción, esto es, un efecto batocrómico a medida que crece el esqueleto conjugado (**HAT-6T** \rightarrow **HAT-12T** \rightarrow **HAT-12T-6DCV**). El rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F) es muy similar en **HAT-6T** y **HAT-12T**, sin embargo **HAT-12T-6DCV** presenta el mayor valor.

Una explicación a este hecho está relacionado con el conocido descenso de este parámetro asociado con el carácter A-D de **HAT-6T** y **HAT-12T**, mientras que esta forma de desactivación está parcialmente cancelada en el caso de estructuras tipo A-D-A como **HAT-12T-6DCV**.

2.3.3. Caracterización electroquímica

La capacidad aceptora y dadora de los compuestos sintetizados se estudió mediante voltamperometría cíclica en diclorometano, usando TBAHFP (0.1 M) como electrolito soporte y platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl y los potenciales fueron referenciados al par ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc⁺).

Capítulo 1. Discusión de resultados

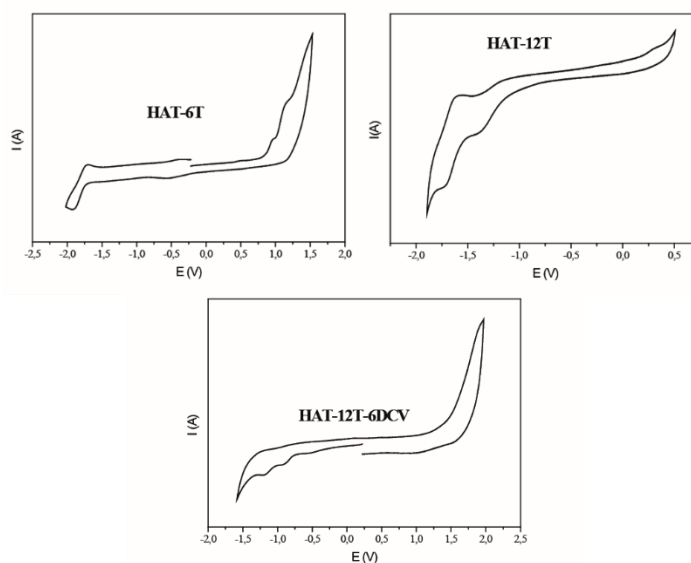


Figura 21. Voltamperometría cíclica de los compuestos finales.

Todas las moléculas muestran procesos de reducción. La molécula de **HAT** presenta tres ondas de reducción cuasi-reversibles que corresponden a la reducción de los tres anillos de pirazina. En nuestro caso, **HAT-6T** y **HAT-12T** muestran una y dos ondas de reducción, respectivamente. Si se comparan los primeros potenciales de reducción de ambos compuestos se observa que el **HAT-12T** se reduce con mayor facilidad que **HAT-6T** (-1.28 V vs -1.80 V), lo que significa una menor energía del orbital LUMO de **HAT-12T**, estando de acuerdo con los datos observados en los cálculos DFT.

	$E_{\text{ox(I)}}\text{ (V)}$	$E_{\text{ox(II)}}\text{ (V)}$	$E_{\text{red(I)}}\text{ (V)}$	$E_{\text{red(II)}}\text{ (V)}$
HAT-6T	0.97	1.16	-1.80	
HAT-12T	0.29		-1.28	-1.67
HAT-12T-6DCV			-0.86	-1.14

Tabla 2. Potenciales electroquímicos medidos en diclorometano a temperatura ambiente frente a Fc/Fc^+ .

La influencia de los anillos de tiofeno sobre el orbital LUMO es doble. Por un lado, al incrementar el número de tiofenos aumentaría el carácter dador

de electrones de la molécula. Por otro lado, aumenta la extensión del sistema conjugado. La combinación de estos dos factores conduce. En cuanto **HAT-12T-6DCV** también se observan dos ondas de reducción Sin embargo, en este caso una de ellas corresponde a los grupos dicianovinileno, la que aparece a -0.86 V debido al fuerte carácter electro-aceptor de estos grupos.

Respecto a la zona de oxidación, el único que no muestra ondas en el rango de potenciales que permite la ventana del disolvente, es **HAT-12T-6DCV** debido al carácter aceptor tanto del núcleo de HAT como de los dicianovinilenos. Sin embargo, **HAT-6T** muestra dos ondas de oxidación (0.97 y 1.16 V) y el **HAT-12T** una (0.29 V). La incorporación de seis anillos de tiofeno al derivado de HAT confiere al sistema un mayor carácter dador.

Debido a que **HAT-6T** mostraba dos ondas de oxidación, correspondientes al catión y al dicatión, y que **HAT-12T** sólo una, se decidió estudiar los espectros de absorción de las especies oxidadas registradas en diclorometano con el fin de entender con más detalle este hecho.

La figura 22 muestra la espectroelectroquímica de **HAT-6T** y **HAT-12T** mostrando la desaparición de bandas de absorción de las especies neutras y la aparición de nuevas bandas de las especies oxidadas al aplicar los correspondientes potenciales. Comparando los espectros teóricos con los experimentales de las especies oxidadas se observa tanto en el caso de **HAT-6T** como en el de **HAT-12T** que se forman los dicatiónes.

La espectroelectroquímica de **HAT-6T** muestra la aparición de bandas correspondientes a una especie intermedia entre la forma neutra y la forma dicatiónica. Sin embargo, estas bandas desaparecen rápidamente antes de la formación del dicatión, por lo que podrían asociarse al catión radical, el cual es más inestable. Estudios teóricos sobre la distribución de la carga mostraron que ésta es más simétrica en las especies dioxidadas que en el resto de las especies oxidadas. Por tanto, el hecho de que **HAT-12T** sólo muestre una onda de oxidación es debido a que la formación y desaparición del catión es tan rápida que no se consigue registrar.

Capítulo 1. Discusión de resultados

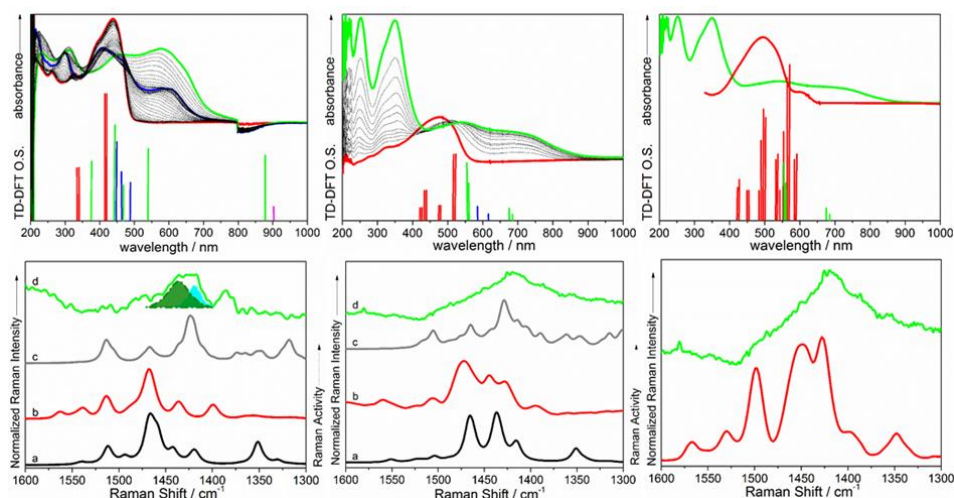


Figura 22. Arriba: Espectros de absorción del **HAT-6T** (izda) y **HAT-12T** (medio) como neutro (rojo), catión (azul) y dicatión (verde). En el caso del **HAT-12T-6DCV** (dcha) como neutro (rojo) en comparación con el dicatión del **HAT-12T** (verde). Abajo: Espectro Raman teórico y experimental del **HAT-6T** (izda), **HAT-12T** (medio): a) teórico neutro; b) experimental neutro; c) teórico dicatión; d) experimental dicatión.

Para confirmar la naturaleza de los dicatiónica de estas especies se decidió estudiar los espectros Raman teóricos y experimentales y así compararlos con la especie neutra (Figura 22). Los espectros de compuestos con anillos de tiofeno conjugados presentan en todos los casos fuertes bandas en el intervalo de 1400-1480 cm⁻¹ correspondientes a los modos de tensión vibracional C=C/C-C de los tiofenos.

El espectro de [**HAT-6T**]²⁺ muestra dos bandas principales a 1436 y 1416 cm⁻¹ correspondientes a los enlaces C=C de los anillos de tiofeno las cuales aparecen a una menor frecuencia que en la especie neutra (1468 cm⁻¹). Esta disminución en la frecuencia de **HAT-6T** respecto a [**HAT-6T**]²⁺ se debe a la formación de estructuras quinoides de los tiofenos terminales en la forma oxidada. En el caso de **HAT-12T** respecto a [**HAT-12T**]²⁺ se produce una disminución en la banda C=C de 1473 cm⁻¹, en la especie neutra, a 1419 cm⁻¹ en la especie dicatiónica debida nuevamente a la “quinoidización” del fragmento de bitiofeno. Si se comparan las bandas C=C (1447/1426 cm⁻¹) del **HAT-12T-6DCV** con las de [**HAT-12T**]²⁺ (1419 cm⁻¹) se observa como la incorporación de los dicianovinilenos a la molécula provoca que se consiga un mayor carácter

quinoide del bitiofeno en estado fundamental, comparable a **HAT-12T** en su forma oxidada.

2.3.4. Estudio de ionización en estado sólido mediante espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS)

Por último, también hemos investigado el comportamiento observado en términos de ionización para las moléculas en estado sólido.

En este sentido, hemos llevado a cabo un análisis de los potenciales de ionización de nuestros sistemas en película fina mediante espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS) y las hemos comparado con las energías de ionización teóricas, calculadas por diferencia entre las energías de formación absolutas de las especies neutra y catión radical, consideradas como entidades individuales en el vacío sin tener en cuenta el efecto del entorno (ni disolvente ni las interacciones en estado sólido):

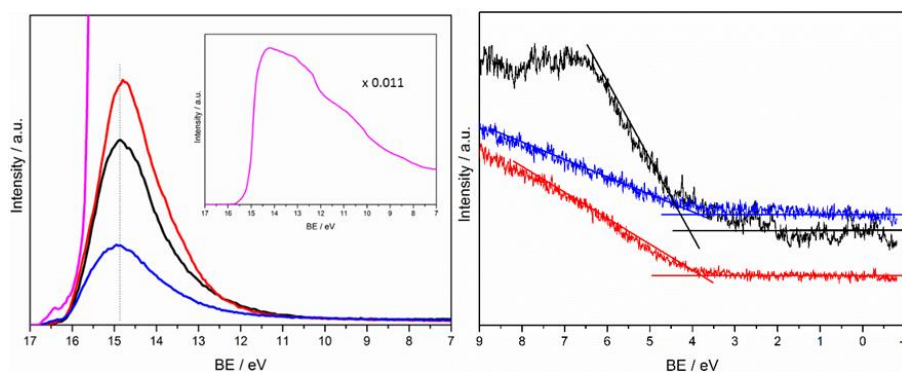


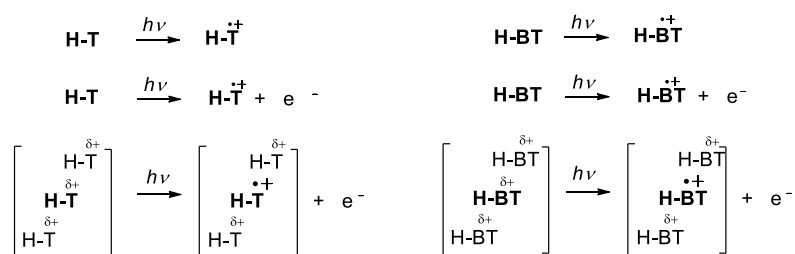
Figura 23. Espectro UPS de las moléculas **HAT-6T** (negro), **HAT-12T** (rojo), **HAT-12T-6DCV** (azul) y Au (rosa) como referencia.

	EI_{exp} (eV)	EI_{teor} (eV)
HAT-6T	7.95	6.06
HAT-12T	7.86	5.60
HAT-12T-6DCV	7.23	6.62

Tabla 3. Valores experimentales y teóricos de la energía de ionización de las moléculas indicadas.

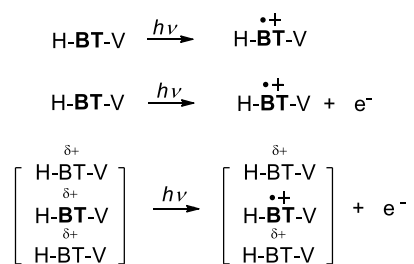
Capítulo 1. Discusión de resultados

Al comparar las energías experimentales de **HAT-6T** y **HAT-12T** se observa una disminución de 0.09 eV. Al comparar los valores teóricos esta disminución es de 0.46 eV. Esta diferencia se debe a las fuertes interacciones en estado sólido, las cuales no se tienen en cuenta en los cálculos teóricos. Esto no es inesperado ya que es conocida la alta tendencia que tiene la molécula de **HAT** a agregar mediante interacciones π - π .³⁶ Este hecho se encuentra aún más favorecido por la presencia de interacciones intermoleculares dador-aceptor entre el núcleo de **HAT** y el fragmento de tiofeno o bitiofeno vecino (Figura 17). Se acoplan de esta forma los momentos dipolares locales originados por el efecto de la polarización de carga tiofeno/bitiofeno-HAT (las moléculas en su conjunto forman un agregado en donde el momento dipolar sería próximo a cero por cuestión de simetría)



Esquema 17. Proceso de fotoionización. (Arriba) Teóricamente, calculado para una molécula en el vacío. (Medio) En fase gas. (Abajo) En fase sólida. H = HAT, T = tiofeno, BT = bitiofeno. (Izda) **HAT-6T**. (Dcha) **HAT-12T**.

Sin embargo, en el caso de **HAT-12T-6DCV** la situación es distinta. Debido a la estructura molecular tipo aceptor-dador-aceptor los dipolos locales intrínsecos son mínimos facilitando la formación de una estructura columnar donde se producen interacciones intermoleculares entre los fragmentos dadores de las moléculas por un lado y entre los fragmentos aceptores por otro (Esquema 18). En este tipo de agregados al desprenderse un electrón la carga positiva se puede deslocalizar de manera más efectiva justificando el menor valor de EI en el **HAT-12T-6DCV** en comparación con el **HAT-6T** y el **HAT-12T**.



Esquema 17. Proceso de fotoionización del **HAT-12T-6DCV**. (Arriba) Teóricamente, calculado para una molécula en el vacío. (Medio) En fase gas. (Abajo) En fase sólida. H = HAT, BT = bitiofeno, V = DCV.

Se muestra así que la utilización de sistemas moleculares 6-6-1 (aceptor-dador-aceptor) o 6-1 (dador-aceptor) puede ser una estrategia eficaz para la modulación de los potenciales de ionización en estado sólido en este tipo de materiales.

2.4. Conclusiones

Capítulo 2. Conclusiones

Se han sintetizado tres nuevas moléculas basadas en un anillo central de HAT funcionalizado con anillos de tiofeno (**HAT-6T**), bitiofeno (**HAT-12T**) y bitiofeno con grupos dicianovinileno en los extremos (**HAT-12T-6DCV**), formando estructuras aceptor-dador y aceptor-dador-aceptor.

Sus estructuras electrónicas y moleculares han sido estudiadas mediante espectroscopía UV-Vis, voltamperometría cíclica, espectroscopía Raman y espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta.

Se ha demostrado un gran control sobre la energía de los orbitales HOMO y LUMO de los derivados mediante la incorporación de unidades dadoras (tiofeno) y aceptoras (dicianovinileno, HAT) de electrones. Este control sobre los orbitales moleculares frontera permite modular propiedades como el band gap óptico y el rendimiento cuántico de fluorescencia.

El esquema de sustitución 6-1 se ha mostrado especialmente favorable a la hora de estabilizar los dicatiónes en comparación con el comportamiento habitual de sistemas análogos lineales en los que la oxidación se produce paso a paso desde la especie neutra hasta el dicatión. La conversión de un sistema conjugado lineal a un sistema con la conjugación extendida en 2 dimensiones produce este interesante efecto.

Se ha abordado el estudio de la estructura de las especies oxidadas (**HAT-6T**, **HAT-12T**) mediante espectroscopía Raman y se ha concluido que se produce una quinoidización de las unidades de tiofeno que muestran un patrón estructural análogo al que se encuentra presente en las triadas aceptor-dador-aceptor como resultado del acoplamiento dador-aceptor.

Las propiedades de ionización en estado sólido se han investigado mediante UPS. Estos resultados han mostrado que las estructuras tipo 6-6-1 aceptor-dador-aceptor facilitan la formación de estructuras columnares en contraste con los sistemas 6-1 dador-aceptor que adoptan un empaquetamiento escalonado. Este diferente empaquetamiento en estado sólido permite explicar el menor potencial de oxidación en el **HAT-12T-6DCV**.

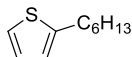
2.5. Parte experimental

Caracterización: Los espectros de resonancia magnética fueron realizados en equipos Bruker AC-200, Avance 300 y AMX 500. Los desplazamientos químicos están medidos en ppm y han sido referenciados frente a distintos disolventes (CDCl_3 : 7.26 ppm para ^1H y 77.0 ppm para ^{13}C ; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$: 5.90 ppm para ^1H y 73.8 ppm para ^{13}C). Los espectros de masa fueron registrados mediante técnicas MALDI-TOF y FAB/IE en equipos Bruker Reflex 2 y FAB/IE MAT95 XP Thermofisher respectivamente. Los espectros de infrarrojo se registraron en un equipo Shimadzu FTIR 8300. Los puntos de fusión se midieron en capilar en un aparato Gallenkamp y no fueron corregidos. Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 50. Las voltamperometrías cíclicas se realizaron empleando un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT-302 en una celda medida con tres electrodos: un electrodo de trabajo de platino, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Como electrolito soporte se ha empleado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) en medio orgánico. Los espectros de emisión se registraron en un espectrofluorímetro Edinburgh Analytical Instrument (FLS920P) equipado con una lámpara de xenón a temperatura ambiente. La espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta se llevó a cabo en un espectrómetro Thermo Scientific Multilab usando una fuente de He(I) y He(II). Las espectroelectroquímicas se realizaron en un espectrofotómetro Cary 5000 en una celda fina ópticamente transparente. La celda estaba compuesta por un contraelectrodo de platino, un electrodo de pseudo-referencia de plata y una rejilla de platino (32 alambres por cm) como electrodo de trabajo. Como electrolito soporte se ha empleado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) en medio orgánico. Los espectros de FT-Raman se registraron en un aparato Bruker FRA106/S usando un láser Nd:Yag ($\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$).

Materiales: Los reactivos iniciales se obtuvieron de distintas casas comerciales. Los disolventes fueron purificados mediante procedimientos estándar.

Capítulo 1. Parte experimental

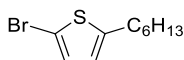
Síntesis de 2-hexil-tiofeno (42)⁸⁵



Bajo atmósfera de argón y a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ se adicionó gota a gota *n*-butillitio (0.13 mol, 65 mL), sobre una disolución de tiofeno (0.12 mol, 10 g) en 150 mL de THF anhidro y se dejó agitando 50 min. A continuación, se adicionó bromuro de hexilo (19.64 g, 0.12 mol) y se calentó a temperatura ambiente durante 11 h. El bruto se vertió en 150 mL de agua y se extrajo con éter. La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 , se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El crudo se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, hexano) obteniéndose 15.09 g (75%) de un aceite.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.10 (dd, 1H, $J = 3.4\text{ Hz}$, $J = 1.2\text{ Hz}$), 6.91 (dd, 1H, $J = 3.4\text{ Hz}$, $J = 1.1\text{ Hz}$), 6.78 (m, 1H), 2.82 (t, 2H, $J = 6\text{ Hz}$), 1.68 (m, 2H), 1.34 (m, 12H), 0.89 (t, 3H, $J = 6.8\text{ Hz}$).

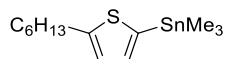
Síntesis de 2-bromo-5-hexiltiofeno (43)⁸⁵



En ausencia de luz se añadió poco a poco NBS (12.43 g, 0.07 mol) sobre una disolución de 2-hexiltiofeno (15.09 g, 0.07 mol) en 30 mL de ácido acético. La reacción se deja agitando 1 h. Se extrajo con éter, se lavó con una disolución de NaOH 2M y agua. La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 , se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El crudo de reacción se destiló a vacío ($82\text{ }^{\circ}\text{C}$, $6.8 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$) obteniéndose 11.32 g (66%) de un aceite.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 6.84 (d, 1H, $J = 3.6\text{ Hz}$), 6.53 (d, 1H, $J = 3.6\text{ Hz}$), 2.74 (t, 2H, $J = 6\text{ Hz}$), 1.68 (m, 2H), 1.34 (m, 12H), 0.89 (t, 3H, $J = 6.8\text{ Hz}$).

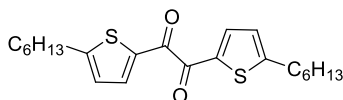
Síntesis de trimetil(5-hexiltiofen-2-il)estannano (45)⁸⁹



Bajo atmósfera de argón a una disolución de 2-hexil-tiofeno (1 g, 6 mmol) en THF anhidro (20 mL) se le adicionó *n*-butillitio (4.5 mL, 7.2 mmol) a -78 °C y se dejó agitando 1 h. Pasado ese tiempo se añadió cloruro de trimetil estaño (1.43 g, 6.5 mmol) a -78 °C y se dejó agitando a temperatura ambiente 4 h. Se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl y agua. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. Se obtuvieron.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.01 (d, 1H, *J* = 3.5 Hz), 6.90 (d, 1H, *J* = 3.5 Hz), 2.76 (t, 2H, *J* = 6 Hz), 1.68 (m, 4H), 1.34 (m, 12H), 0.89 (m, 6H), 0.38 (s, 9H).

Síntesis de 1,2-bis(5-hexiltiofen-2-il)etano-1,2-diona (40)⁸⁶

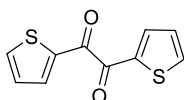


Bajo atmósfera de argón se adicionó magnesio (534 mg, 22 mmol) y se calentó con la pistola para activarlo. A continuación, se añadieron 50 mL de THF anhidro y una punta de espátula de yodo. La reacción se calentó a reflujo y se adicionó 2-bromo-5-hexiltiofeno (5 g, 0.02 mol). En un segundo matraz se preparó una disolución de LiBr (3.33 g, 38 mmol) y CuBr (2.75 g, 19 mmol) en 50 mL de THF anhidro bajo atmósfera de argón y a -78 °C. Una vez que se disolvió todo el magnesio la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se canuló al segundo matraz y se dejó agitando 15 min a -78 °C. Posteriormente, se añadió el cloruro de oxalilo (0.7 mL, 8 mmol). La reacción se mantuvo a -78 °C durante 30 min y pasado ese tiempo se calentó a temperatura ambiente durante 2.5 h. El bruto se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl y se extrajo con éter. Los extractos orgánicos se lavaron con agua, se secaron sobre MgSO₄ y el disolvente se eliminó a presión reducida. El bruto se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, hexano/diclorometano 6:4) obteniéndose 853 mg (21%) de un sólido de color pardo.

Capítulo 1. Parte experimental

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.85 (d, 2H, J = Hz), 7.87 (d, 2H, J = Hz), 2.88 (t, 4H, J = Hz), 1.71 (m, 4H), 1.25 (m, 24H), 0.89 (m, 6H).

Síntesis de 1,2-di(tiofen-2-il)etano-1,2-diona (44)⁸⁷

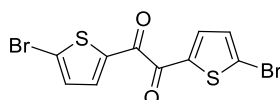


Bajo atmósfera de argón se disolvió LiBr (1.91 g, 22 mmol), CuBr (1.58 g, 11 mmol) en 40 mL de THF anhidro. Una vez que la disolución se homogeneizó se enfrió a 0 °C y se adicionó el bromuro de tienilmagnesio (11 mL, 11 mmol). Pasados 10 min se añadió cloruro de oxalilo (0.38 mL, 4,4 mmol), se calentó a temperatura ambiente y se dejó agitando toda la noche. El bruto se lavó con una disolución saturada de NH_4Cl y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre MgSO_4 , se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El crudo se purificó en cromatografía cromatográfica (sílica gel flash hexano/diclorometano 7:3) obteniéndose 762 mg (63%) de un sólido de color amarillo.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.07 (dd, J = 3.9, 1.2 Hz, 2H), 7.85 (dd, J = 4.9, 1.2 Hz, 2H), 7.21 (dd, J = 4.9, 3.9 Hz, 2H).

^{13}C -RMN (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 182.4, 138.6, 137.5, 137.3, 128.6.

Síntesis de 1,2-bis(5-bromotiofen-2-il)etano-1,2-diona (41)⁸⁸



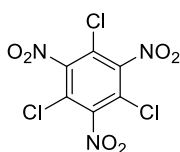
En un matraz a 0 °C se disolvieron 600 mg (2.70 mmol) de 1,2-di(tiofen-2-il)etano-1,2-diona y 924 mg (11 mmol) de NaHCO_3 . Se adicionó gota a gota bromo (1.76 g, 11 mmol) y se calentó a 80 °C durante 4.5 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, hexano/diclorometano 1:1). Por último, el sólido se recrystalizó en diclorometano/metanol obteniéndose 492 mg (48%) de unas agujas amarillas.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.90 ppm (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 179.3, 137.8, 131.7, 128.1.

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 3095, 1661, 1509, 1401, 1325, 1210, 1175, 1054, 973, 907, 829, 819, 806, 736.

Síntesis de 1,3,5-tricloro-2,4,6-trinitrobenceno (38)⁸⁴



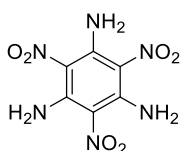
En un matraz a 0 °C se añadió poco a poco KNO_3 (89 g, 0.88 mol) sobre una 600 mL de H_2SO_4 fumante. Se calentó a 120 °C y se adicionó 1,3,5-triclorobenceno (20 g, 0.11 mol). La reacción se dejó 19 h a 140 °C. El precipitado formado se filtró y se lavó con abundante agua. El sólido se recristalizó en cloroformo para dar 18.15 g (52%) de un sólido blanco.

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 130.7, 122.3.

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 1551, 1341, 951, 771, 727.

MS (FAB, NBA) $m/z = 317.3$ [$\text{M}+\text{H}^+$]

Síntesis de 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenceno (39)⁴⁰

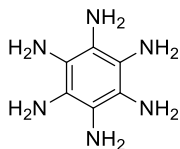


Se disolvieron 8.8 g (27.8 mmol) de 1,3,5-tricloro-2,4,6-trinitrobenceno en 200 mL de tolueno y se calentó a reflujo mientras se le burbujeó amoníaco. Después de 4 h el sólido formado se filtró y se suspendió en agua. Finalmente, el precipitado se filtró con agua, metanol y éter para obtener 6.64 g (93%) de un sólido amarillo.

Capítulo 1. Parte experimental

FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3317, 3216, 1612, 1568, 1446, 1221, 1175, 699.

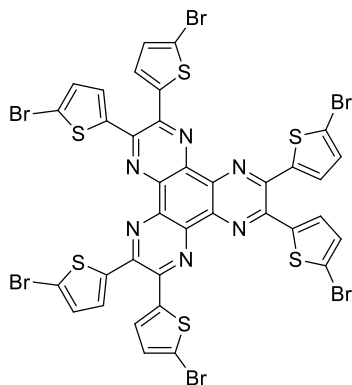
Síntesis de hexaaminobenceno (7)⁴¹



En un matraz que se encuentra a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ se condensaron 135 mL de amoníaco. A continuación se adicionaron 39 mL de metanol y el 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenceno (2 g, 7.75 mmol). Se añadieron 4.45 g (0.194 mol) de sodio cambiando el color de la reacción a morado. Una vez que el color desapareció el bruto se filtró a vacío. El precipitado se lavó con etanol y éter obteniéndose 1.17 g (90%) de un sólido de color crema.

^{13}C -RMN (75MHz, D_2O) δ (ppm) = 119.4ppm.

Síntesis de HAT-6T-Br



Bajo atmósfera de argón una disolución de hexaaminobenceno (65 mg, 0.386 mmol) y 1,2-bis(5-bromotiofen-2-il)etano-1,2-diona (376 mg, 0.989 mmol) en 70 mL de ácido acético se calentó a $118\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 días. El bruto se enfrió a temperatura ambiente, se vertió en 300 mL de agua y se agitó durante 40 min. El precipitado formado se filtró a vacío y se lavó con agua, metanol y éter para obtener 330 mg (80%) de un sólido amarillo.

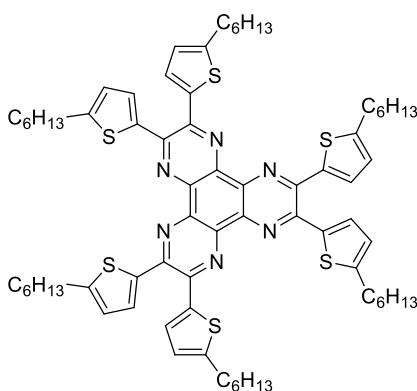
^1H -RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$) δ (ppm) = 7.37 (d, 6H, $J = 4.0\text{Hz}$), 7.11 (d, 6H, $J = 4.0\text{Hz}$).

^{13}C -RMN (75 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$) δ (ppm) = 147.40, 140.21, 138.45, 131.80, 131.33, 119.63.

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2921, 2854, 1522, 1418, 1354, 798.

MS MALDI (m/z) = calculado 1193.4548; encontrado ($\text{M}+\text{H}^+$) 1194.4564.

Síntesis del HAT-6T



Bajo atmósfera de argón y a 0 °C se disolvieron 69 mg (0.411 mmol) de hexaaminobenceno y 403 mg (1.03 mmol) de la dicetona x en 40 mL de una mezcla cloroformo/etanol 1:1. Se añadieron 2 mL de ácido acético, se calentó a temperatura ambiente y se dejó agitando toda la noche. El bruto se lavó con una disolución de NaHCO_3 y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre MgSO_4 , se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (sílica gel flash, hexano/diclorometano 7:3) obteniendo 88 mg (17%) de un sólido amarillo.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.54 (d, 6H, $J = 3.7\text{Hz}$), 6.75 (d, 6H, $J = 3.7\text{ Hz}$), 2.92 (t, 12H, $J = 7.5\text{Hz}$), 1.78 (p, 12H, $J = 7.5\text{Hz}$), 1.5-1.3 (m, 36H), 0.91 (t, 18H, $J = 7.5\text{Hz}$).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 151.58, 146.99, 139.42, 138.07, 129.90, 125.12, 31.76, 31.64, 30.63, 28.96, 22.76, 14.25.

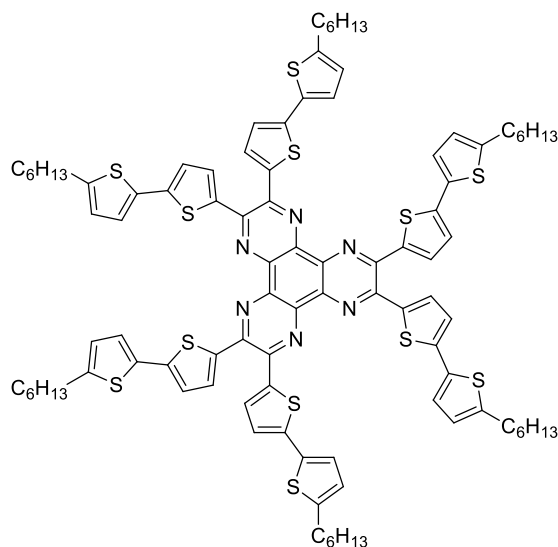
FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2956, 2923, 2854, 1461, 1434, 1357, 1236, 1105, 802.

Capítulo 1. Parte experimental

MS MALDI (m/z) = calculado 1230.5551; encontrado (M+H⁺) 1231.5573.

p.f.: 161.8-164.7 °C.

Síntesis de HAT-12T



Bajo atmósfera de argón 111 mg (0.1 mmol) del **HAT-6T-Br**, 409 mg (0.9 mmol) de 2-hexil-5-trimetilteestanniltiofeno y 49 mg (0.042 mmol) de Pd(PPh₃)₄ se disolvieron en 20 mL de tolueno anhidro. La reacción se agitó a reflujo durante 24 h. El disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, hexano/diclorometano 1:1) obteniendo 103 mg (70%) de un sólido rojo.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.72 (d, 6H, *J* = 3.9Hz), 7.22 (d, 6H, *J* = 3.6Hz), 7.06 (d, 6H, *J* = 3.9Hz), 6.75 (d, 6H, *J* = 3.6Hz), 2.84 (t, 12H, *J* = 7.5 Hz), 1.73 (q, 12H, *J* = 7.5Hz), 1.5-1.3 (m, 36H), 0.91 (t, 18H, *J* = 7.5Hz).

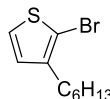
¹³C-RMN (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 146.78, 146.29, 143.07, 140.11, 138.15, 134.75, 130.56, 125.22, 124.70, 123.64, 31.76, 30.49, 29.85, 29.02, 22.78, 14.26.

FTIR (CH₂Cl₂) ν (cm⁻¹) = 2954, 2923, 2854, 1489, 1436, 1361, 1334, 1245, 1105, 788.

MS MALDI (m/z) = calculado 1722.4814; encontrado (M+H⁺) 1723.4913.

p.f.: 230.8-233.6 °C.

Síntesis de 2-bromo-3-hexiltiofeno (47)⁹⁰

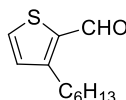


Sobre 20 mL de ácido acético glacial, se disolvieron 2.00 g (11.9 mmol) de 3-hexiltiofeno. Posteriormente se añadió a la disolución 2.14 g (12.2 mmol) de NBS recristalizado. La disolución de color amarilla se agitó a temperatura ambiente durante 5 min. Pasado este tiempo la reacción se vertió sobre 15 mL de hielo y 15 mL de dietil éter y se extrajo. La fase orgánica se lavó cinco veces con una disolución 2M de NaOH, se secó sobre MgSO₄ y se eliminó el disolvente en el rotavapor obteniéndose un aceite que se purificó por columna cromatográfica (sílica gel flash, hexano), obteniéndose 2.40 g (82%) de 2-bromo-3-hexiltiofeno como un líquido transparente.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.17 (d, 1H, *J* = 6Hz), 6.78 (d, 1H, *J* = 6Hz), 2.55 (t, 2H, *J* = 6Hz), 1.55 (m, 2H), 1.30 (m, 6H), 0.88 (m, 3H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 144.1, 128.4, 125.6, 108.9, 31.8, 29.9, 29.5, 29.0, 22.7, 14.2.

Síntesis de 2-formil-3hexiltiofeno (48)⁹¹



Bajo atmosfera de argón a -78°C se adicionó gota a gota *n*-butillitio (7.77 mL, 12 mmol) sobre una mezcla de 2-bromo-3-hexiltiofeno (2.56 g 12 mmol) y 80 mL THF anhidro. La reacción de color pardo se dejó durante quince minutos. Pasado ese tiempo se añadió gota a gota DMF anhidra (1.23 mL, 16 mmol), la reacción se dejó reaccionando durante dos horas a temperatura ambiente. El crudo de reacción se lavó con una disolución de HCl 0,5 M y se extrajo con dietil éter. A continuación, se adicionó una disolución saturada de NaHCO₃ y NaCl. La fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre MgSO₄ y se eliminó el disolvente en el rotavapor obteniéndose un aceite marrón que se purificó por

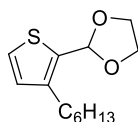
Capítulo 1. Parte experimental

columna cromatográfica (sílica gel flash, hexano/acetato de etilo 95:5) dando lugar a 1.25 g (64%) de un aceite de color amarillo.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 9.95 (s, 1H), 7.55 (d, 1H, $J = 6$ Hz), 6.93 (d, 1H, $J = 6$ Hz), 2.88 (t, 2H, $J = 6$ Hz), 1.58 (m, 2H), 1.21 (m, 6H), 0.80 (m, 3H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 182.3, 152.7, 137.7, 134.8, 130.8, 31.6, 31.5, 29.0, 28.5, 22.6, 14.1.

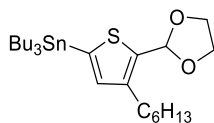
Síntesis de 2-(3-hexiltiofen-2-il)-1,3-dioxolano (49)⁹²



Una mezcla de 2-formil-3-hexiltiofeno (902 mg, 4.6 mmol), etilenglicol (1.28 g, 20.7 mmol), ácido *p*-toluenosulfónico (4.37 mg, 0.023 mmol) y tolueno (40 mL) se calentó a reflujo durante 16 h en un matraz equipado con un Dean-Stark. A continuación, el crudo de reacción se vertió sobre una solución NaOH al 10% y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre MgSO_4 anhidro y finalmente se eliminó el disolvente en el rotavapor obteniéndose 883 mg de un aceite marrón.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.17 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz), 6.86 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz), 6.12 (s, 1H), 4.15 (m, 2H), 3.99 (m, 2H), 2.64 (t, 2H, $J = 6$ Hz), 1.59 (m, 2H), 1.32 (m, 6H), 0.88 (m, 3H).

Síntesis de 5-(1,3-dioxolan-2-il)-4-hexiltiofen-2-il-tributilestaño (46)⁹²

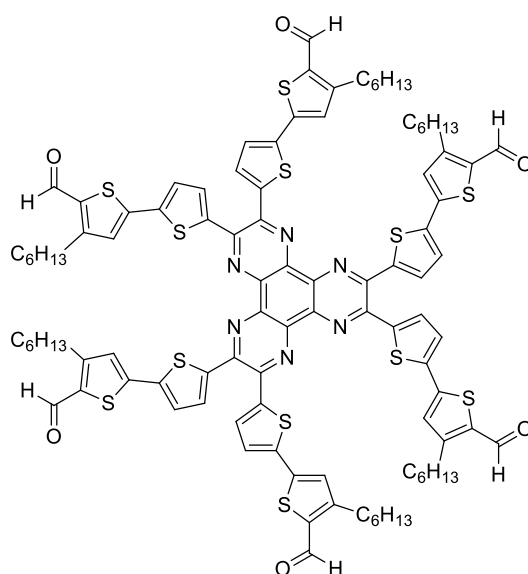


Bajo atmósfera de argon y a -78°C se adicionó gota a gota *n*-butillitio (2.1 mL, 5.19 mmol) sobre una disolución de 2-(3-hexiltiofen-2-il)-1,3-dioxolano (832 mg, 3.46 mmol) en THF anhidro (34 mL) y se dejó agitando durante 5 horas. Transcurrido este tiempo se adicionó cloruro de tributilestaño (1.2 g, 3.63 mmol) y se dejó reaccionando 40 h a temperatura ambiente. Al crudo

de reacción se le adicionó una disolución de NH_4Cl y se extrajo con hexano. La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 y se eliminó el disolvente en el rotavapor, obteniéndose 1.6 g de 5-(1,3-dioxolan-2-il)-4-hexiltiofen-2-il-tributilestaño como un aceite de color pardo.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 6.87 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 4.15 (m, 2H), 4.01 (m, 2H), 2.64 (t, 2H), 1.54 (m, 8H), 1.30 (m, 12H), 1.05 (m, 6H), 0.87 (m, 12H).

Síntesis de HAT-12T-6CHO



Una disolución que contenía 250 mg (0.21 mmol) de **HAT-6T-Br**, 1 g (1.89 mmol) de **46** y 12 mg (0.01 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ se agitó en 150 mL de tolueno anhidro a 120 °C durante 24 h bajo atmósfera de argón. Después de enfriar a temperatura ambiente se adicionó 50 mL de una disolución de HCl 4M y se dejó agitando 50 min. El crudo de reacción se lavó con agua y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 , se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (sílica gel flash diclorometano; diclorometano/acetato de etilo 8:2). El disolvente se eliminó a presión reducida y el precipitado se filtró y se lavó con metanol caliente obteniéndose 210 mg (53%) de un sólido rojo.

Capítulo 1. Parte experimental

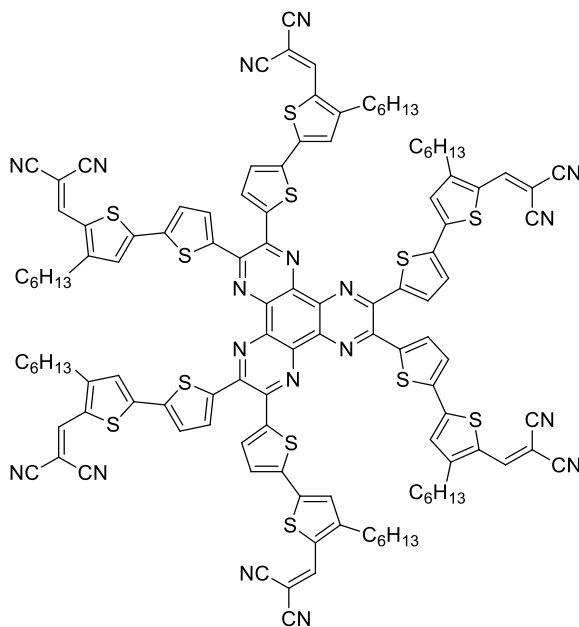
^1H -RMN (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ (ppm) = 9.98 (s, 6H), 7.75 (d, 6H, $J = 4.1$ Hz), 7.39 (d, 6H, $J = 4.1$ Hz), 7.25 (s, 6H), 2.93 (t, 12H, $J = 7.5$ Hz), 1.16 (m, 12H), 1.27 (m, 36H), 0.84 (m, 18H).

^{13}C -RMN (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ (ppm) = 182.17, 154.60, 146.39, 145.09, 142.43, 141.43, 138.88, 137.20, 128.08, 127.15, 31.95, 31.79, 29.37, 29.00, 22.98, 14.59.

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2926, 2858, 1652, 1430, 1362, 1227, 802, 672.

MS MALDI (m/z) = calculado 1890.4509; encontrado ($\text{M}+\text{H}^+$) 1891.4603.

Síntesis de HAT-12T-6DCV



Una disolución de **HAT-12T-6CHO** (47 mg, 0.025 mmol), malononitrilo (49 mg, 0.745 mmol) y β -alanina (1mg, 0.0125 mmol) en una mezcla de dicloroetano (8 mL) y etanol (3 mL) se agitó a reflujo durante 8 días. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el crudo de reacción se disolvió en diclorometano y se lavó con agua. La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 , se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. La mezcla se purificó por cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano/acetato de etilo 200:1) obteniéndose 8 mg (12%) de un sólido rojo.

Capítulo 1. Parte experimental

^1H -RMN (700 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.88 (s, 6H), 7.78 (d, 6H, $J = 4.1\text{Hz}$), 7.47 (d, 6H, $J = 4.1\text{ Hz}$), 7.31 (s, 6H), 2.80 (t, 12H, $J = 7.9\text{ Hz}$), 1.65 (m, 6H), 1.33 (m, 36H), 0.90 (m, 18H).

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2956, 2925, 2856, 2221, 1565, 1525, 1421, 1340, 1241, 802, 605.

MS MALDI (m/z) = calculado 2178.5183; encontrado ($\text{M}+\text{H}^+$) 2179.5299.

3. Capítulo 2. Diseño, síntesis y estudio de sistemas orgánicos basados en bis(naftaleno diimidazoles) y tiofeno.

3.1. Antecedentes

Los rilenos han recibido gran atención en la investigación de colorantes y pigmentos, tanto a nivel académico como industrial, debido a su estabilidad química, térmica y fotoquímica.⁹⁴ El interés en estos pigmentos ha aumentado en los últimos años debido a su uso en el campo de los materiales electrónicos, en el cual las imidas de naftaleno, el miembro más pequeño de la familia de los rilenos, están entre los mejores semiconductores de tipo *n* disponibles hasta la fecha.⁹⁵

Además de aplicaciones interesantes, estos derivados muestran gran versatilidad química, ya que se pueden funcionalizar en diferentes posiciones produciendo efectos distintos en las propiedades electrónicas moleculares (Figura 1). Así, la funcionalización imídica con diferentes sustituyentes permite obtener derivados con propiedades de absorción y emisión indistinguibles, debido a la presencia de nodos en el HOMO y LUMO en el nitrógeno imídico, lo que reduce al mínimo el acoplamiento entre las unidades de naftalendiimida y los sustituyentes de la posición imídica.⁹⁶ Por lo tanto, la funcionalización en las posiciones imida es adecuada para adaptar la solubilidad o agregación de los derivados de naftaleno, sin tener un fuerte impacto sobre las propiedades electrónicas moleculares.

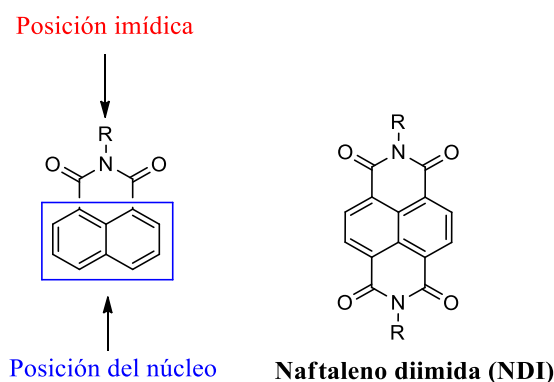


Figura 1.

94. H. Langhals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5291-5292.

95. Z. Liu, G. Zhang, Z. Cai, X. Chen, H. Luo, Y. Li, J. Wang, D. Zhang, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 6965-6977.

96. F. Wurthner, *Chem. Commun.*, **2004**, 1564-1579.

Capítulo 2. Antecedentes

Alternativamente, los derivados de naftaleno se pueden funcionalizar en el esqueleto carbocíclico, permitiendo la incorporación de una gran variedad de grupos funcionales y motivos estructurales.⁹⁷

Actualmente, las naftaleno diimididas, son unos de los compuestos orgánicos más investigados, ya que los estudios sintéticos sobre la funcionalización de su núcleo han permitido modificar su estructura, creando compuestos con propiedades electrónicas y ópticas interesantes. El carácter electro-deficiente de estos derivados los hace muy valiosos, en particular, en el campo de la electrónica orgánica, ya que son semiconductores de tipo n estables al aire. Además, la introducción de sustituyentes en el núcleo permite que la absorción se produzca en todo el rango del visible, haciendo de ellos buenos candidatos para aplicaciones diversas.

En esta sección se revisará la síntesis de diferentes sistemas dador-aceptor de la familia de la naftaleno diimida con esqueleto π extendido y bisnaftalimididas así como sus propiedades electroquímicas y fotofísicas junto con sus diferentes aplicaciones.

3.1.1 Naftalimididas con un núcleo π -conjugado extendido

Una estrategia para generar derivados de naftalimididas estables al aire es mediante la extensión del núcleo de naftaleno diimida. De esta manera, no sólo se consigue un mayor apilamiento, promoviendo las interacciones π - π , sino que también se pueden modular las energías del HOMO y del LUMO.

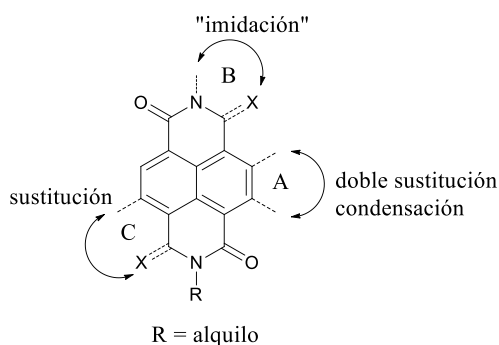


Figura 2. Estrategias para hacer el núcleo de **NDI**.

97. S.-L. Suraru, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 7428-7448.

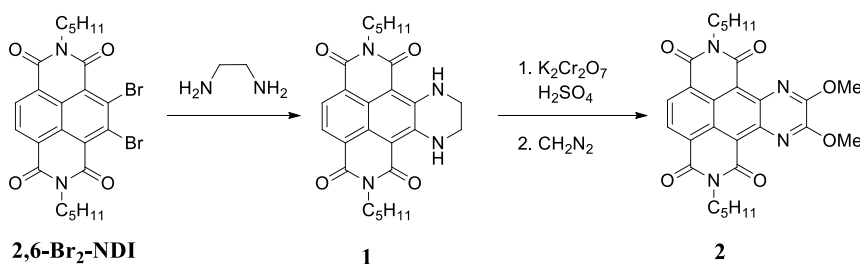
En principio, existen tres caminos posibles para la expansión del núcleo de la **NDI** (Figura 2).

- A) Perpendicular al eje N-N (lateral)
- B) A lo largo del eje N-N (longitudinal)
- C) Oblicuo al eje N-N (diagonal)

La funcionalización se puede llevar a cabo tanto a través del nitrógeno imídico como a través del grupo carbonílico, así como a través del núcleo de naftaleno. Hay que destacar que esta forma de hacer crecer la conjugación π ha sido desarrollada en los últimos años.

A) Expansión lateral del anillo

Como se ha mencionado anteriormente este tipo de expansión se produce a través del anillo de naftaleno, principalmente mediante la sustitución de átomos de bromo del **NDI** por heteroátomos o por reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por metales. El primer ejemplo descrito en el que se utilizó esta estrategia fue en el compuesto **2** (Esquema 1), donde la extensión tiene lugar a través de un anillo de pirazina.⁹⁸



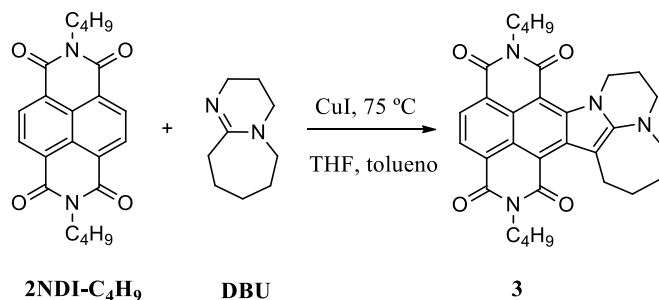
Esquema 1.

Por otra parte, Li y colaboradores describieron la síntesis del compuesto **3** a partir de una reacción catalizada por cobre entre el **NDI-C₄H₉** con **DBU** consiguiendo la expansión del núcleo (Esquema 2).⁹⁹

98. F. Doria, M. di Antonio, M. Benotti, D. Verga, M. Freccero, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 8616-8625.

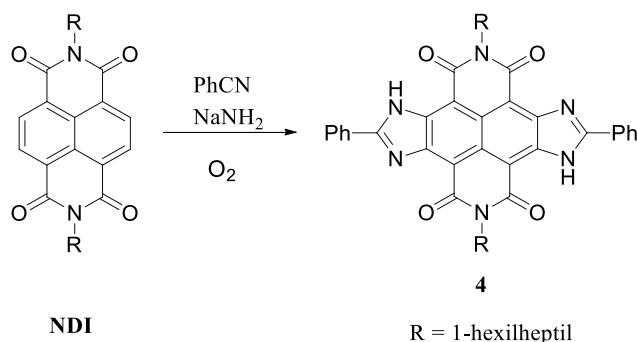
99. C. Zhou, Y. Li, Y. Zhao, J. Zhang, W. Yang, Y. Li, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 292-295.

Capítulo 2. Antecedentes



Esquema 2.

El primer ejemplo en el que el núcleo de naftaleno se hacía crecer de manera simétrica fue descrito en 2010 por Langhals y Kinzel¹⁰⁰, mediante la reacción de **NDI** con benzonitrilo y amiduro sódico en presencia de oxígeno, obteniendo el compuesto **4** a través de una ciclación oxidativa (Esquema 3).



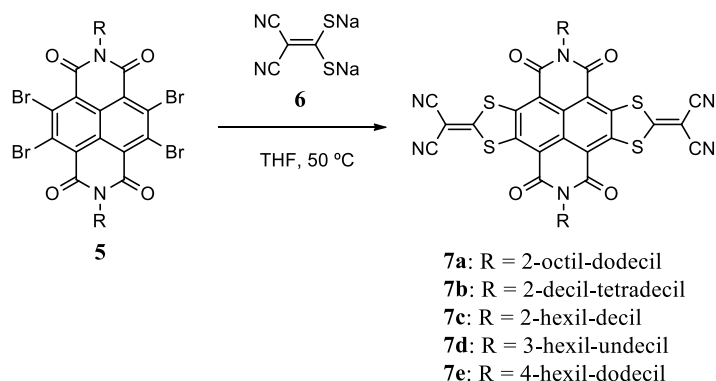
Esquema 3.

Zhu y colaboradores describieron la síntesis del **NDI** tetrabromado **5** con 1,1-dicianoetano-2,2-bis(tiolato) (**6**) dando lugar a los compuestos **7a-e**.^{101,102}

100. H. Langhals, S. Kinzel, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 7781-7784.

101. X. Gao, C.-a. Di, Y. Hu, X. Yang, H. Fan, F. Zhang, Y. Liu, H. Li, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3697-3699.

102. F. Zhang, Y. Hu, T. Schuettfort, C.-a. Di, X. Gao, C. R. McNeill, L. Thomsen, S. C. B. Mannsfeld, W. Yuan, H. Sirringhaus, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 2338-2349.



Esquema 4.

Los derivados **7a-b**, los cuales tienen una energía del LUMO baja, debido a los grupos electroattractores nitrilo, fueron probados en transistores de efecto campo obteniendo unas movilidades máximas de tipo n de $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ cuando eran medidas al aire.¹⁰¹ Posteriormente, estos mismos autores estudiaron la influencia de la cadena alquílica en el nitrógeno imídico en los derivados **7a,c,d,e** y su influencia en las interacciones π - π , consiguiendo movilidades de tipo n de $3.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, una de las mayores movilidades para OFETs depositados en disolución y medidos al aire.¹⁰²

Se han descrito otros sistemas con el núcleo de naftaleno expandido, los cuales han sido también probados en OFETs. El grupo de Zhang fusionó anillos de tiazol al esqueleto de **NDI** con anillos de tiofeno o benceno terminales (**8a-b**) (Figura 3).¹⁰³ Aunque ambos compuestos tenían una energía de LUMO casi idéntica -3.99 y -3.98 eV, respectivamente, mostraban movilidades dispares. Mientras el derivado con el anillo de benceno mostraba una movilidad tipo n de $0.15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, el análogo de tiofeno presentaba una movilidad más baja ($7.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

103. X. Chen, Y. Guo, L. Tan, G. Yang, Y. Li, G. Zhang, Z. Liu, W. Xu, D. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 1087-1092.

Capítulo 2. Antecedentes

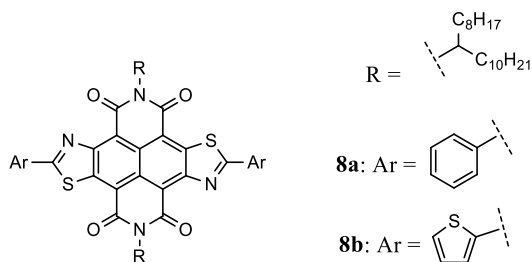


Figura 3.

Además de grupos aceptores, como los cianovinilenos, se han fusionado grupos dadores al NDI como arenos o tetratiafulvalenos (Figura 4).

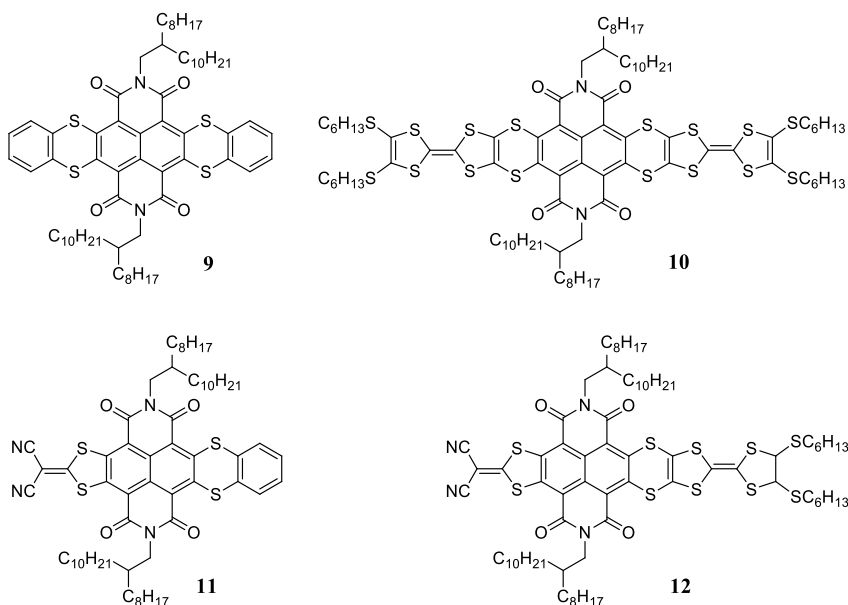


Figura 4.

Los derivados **9** y **11** (Figura 4) fueron sintetizados por el grupo de Zhang.¹⁰⁴ El compuesto funcionalizado con el grupo dicianovinileno **11** presentaba moviidades tipo n de $0.22 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, mientras que el análogo **9** presentaba comportamiento ambipolar con moviidades de tipo p y tipo n de 0.047 y $0.016 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente. Por otra parte, en otro trabajo, el

104. H. Luo, Z. Cai, L. Tan, Y. Guo, G. Yang, Z. Liu, G. Zhang, D. Zhang, W. Xu, Y. Liu, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 2688-2695.

mismo grupo de investigación describió la síntesis y estudio de **10** y **12** (Figura 4), moléculas de **NDI** a las que se le fusionaban dos grupos **TTF** o un grupo **TTF** a un extremo y un 2-(1,3-ditioil-2-ilideno)malononitrilo a otro.¹⁰⁵ Este uso de grupos dadores y aceptores permitió modular los niveles HOMO y LUMO de forma que se pudieron obtener semiconductores con comportamiento ambipolar o de tipo p. Así, mientras el derivado **10** presentaba unas movilidades de huecos de $0.31 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, el análogo **12** tiene comportamiento ambipolar con movilidades de huecos y electrones de 0.03 y $0.003 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Otro grupo dador que se ha fusionado al **NDI** es el tiofeno. Takimiya y colaboradores describieron la síntesis de diferentes nafta[2,3-*b*:6,7-*b'*]-ditiolfendiimidias (**NDTIs**) (Figura 5).^{106,107} Los estudios electroquímicos y ópticos revelaron que el compuesto **13a** tiene una energía de LUMO baja (-4.0 eV) y un gap pequeño (2.1 eV). Los OFETs fabricados con este derivado mostraron movilidades tipo n de $0.05 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a vacío y de $0.02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ al aire. Sin embargo, cuando se sustituían los átomos de hidrógeno en alfa de los tiofenos por átomos de cloro aumentaba la movilidad de electrones a $0.73 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Este hecho se puede explicar en función del distinto empaquetamiento en el estado sólido, provocado por las interacciones intermoleculares entre el cloro y el oxígeno del grupo imida (Figura 6).

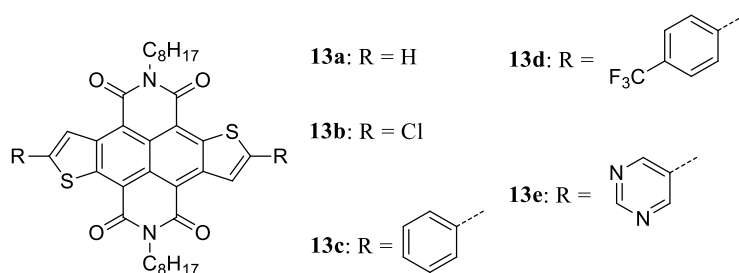


Figura 5.

105. L. Tan, Y. Guo, Y. Yang, G. Zhang, D. Zhang, G. Yu, W. Xu, Y. Liu, *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 2530-2541.

106. Y. Fukutomi, M. Nakano, J.-Y. Hu, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 11445-11448.

107. M. Nakano, I. Osaka, D. Hashizume, K. Takimiya, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 6418-6425.

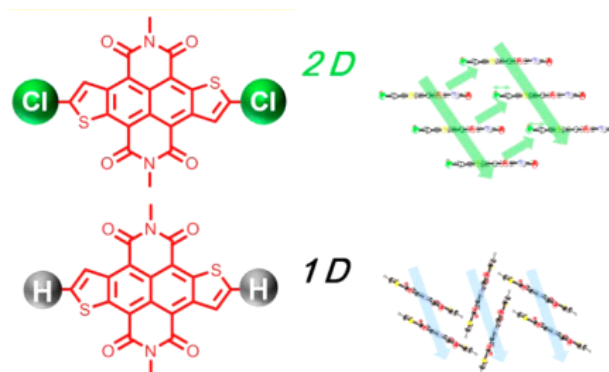
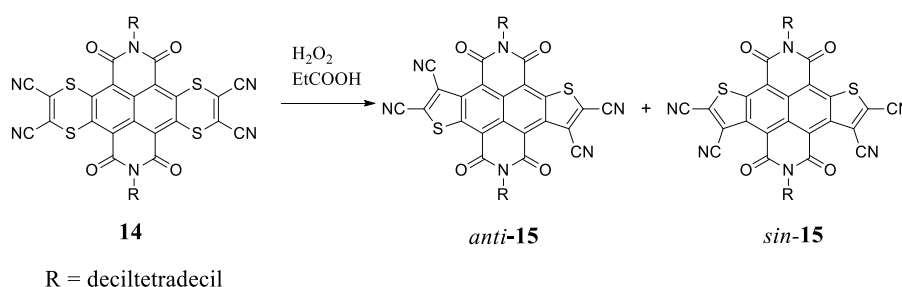


Figura 6. Rayos-X de monocristal de los derivados **13a** y **13b**.

Zhu y colaboradores también describieron una serie de semiconductores con conjugación extendida a través de anillos de tiofeno.¹⁰⁸



Esquema 5.

Los isómeros *anti-15* y *sin-15* fueron obtenidos mediante oxidación de **14** (Esquema 5). Aunque se identificaron los isómeros por ^{13}C RMN fue imposible su separación. Tanto el precursor como la mezcla de isómeros fueron probados en transistores de efecto campo, obteniendo movilidades de electrones de 0.016 y $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente.

B) Expansión longitudinal del anillo

Otra estrategia de síntesis para modular los niveles HOMO y LUMO es en lugar de hacer crecer la conjugación π por el anillo de naftaleno, hacerlo a través del grupo imídico. En la primera mitad del siglo XX se sintetizaron los

108. Y. Hu, X. Gao, C.-a. Di, X. Yang, F. Zhang, Y. Liu, H. Li, D. Zhu, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 1204-1215.

primeros derivados de **NDI** en los que se usaba este tipo de estrategia (Figura 7). Estos compuestos, sintetizados por I. G. Farbenindustrie A. G. a partir de dianhídrido naftalentetracarboxílico, se usaron como colorantes.¹⁰⁹

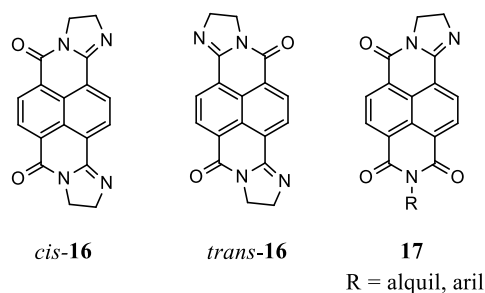


Figura 7.

Existen otros ejemplos en la bibliografía en los que se hace crecer el anillo de **NDI** mediante esta estrategia.

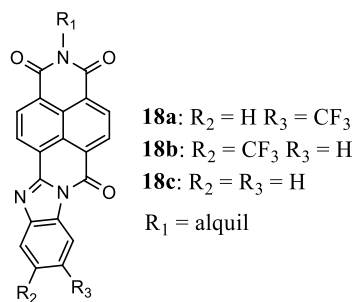


Figura 8.

Tanto **18a** como **18b** (Figura 8) fueron probados en OFETs obteniendo unas movilidades máximas de electrones de 0.017 y 0.03 cm²V⁻¹s⁻¹, respectivamente.¹¹⁰ Sin embargo, para el compuesto **18c** (Figura 8) se consiguieron movilidades de tipo n mayores (0.072 cm²V⁻¹s⁻¹) cuando fue depositado mediante evaporación y de 0.22 cm²V⁻¹s⁻¹ cuando se midió en monocristal.¹¹¹

109. H. E. Fierz-David, C. Rossi, *Helv. Chim. Acta*, **1938**, *21*, 1466-1489.

110. P. Deng, Y. Yan, S.-D. Wang, Q. Zhang, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2591-2593.

111. Z. Wang, J. Zhao, H. Dong, G. Qiu, Q. Zhang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 26519-26524.

Capítulo 2. Antecedentes

Utilizando esta estrategia, nuestro grupo de investigación describió la síntesis de una nueva familia de compuestos en los que un fragmento de oligotiofeno se fusionaba al anillo de **NDI** a través de un grupo imidazol (Figura 9).^{112,113}

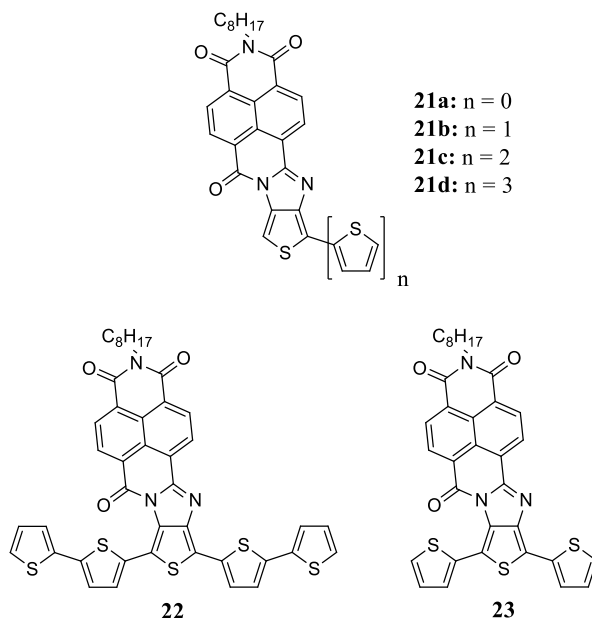


Figura 9.

Estas moléculas, las cuales poseen un esqueleto plano, tienen un alto nivel de cristalinidad y por lo tanto buenas propiedades en el transporte de carga. Aumentando la longitud de la cadena de oligotiofeno se consiguió cambiar el comportamiento de las moléculas de tipo n a tipo ambipolar. Los niveles de energía del LUMO permanecen prácticamente inalterados mientras que los niveles del HOMO van aumentando gradualmente, a medida que aumenta la longitud de la cadena de oligotiofeno. Así por ejemplo, en el compuesto **21a** se consiguió una movilidad de electrones de $0.35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a vacío mientras que

112. R. P. Ortiz, H. Herrera, R. Blanco, H. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, Y. Zheng, J. L. Segura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8440-8452.

113. R. P. Ortiz, H. Herrera, C. Seoane, J. L. Segura, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem.-Eur. J.*, **2012**, *18*, 532-543.

para **21c** una movilidad de electrones y huecos de 0.02 y 0.007 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Por último, se han sintetizado derivados trigonales en donde tres moléculas de **NDI** se unen a un núcleo de trifenileno a través de anillos de imidazol (**20**).¹¹⁴ Ésta molécula, la cual formaba estructuras discóticas debido a las fuertes interacciones π - π , fue igualmente utilizada en OFETs obteniendo unas movilidades máximas de tipo n laterales y verticales de $1.3 \cdot 10^{-4}$ y $1.6 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

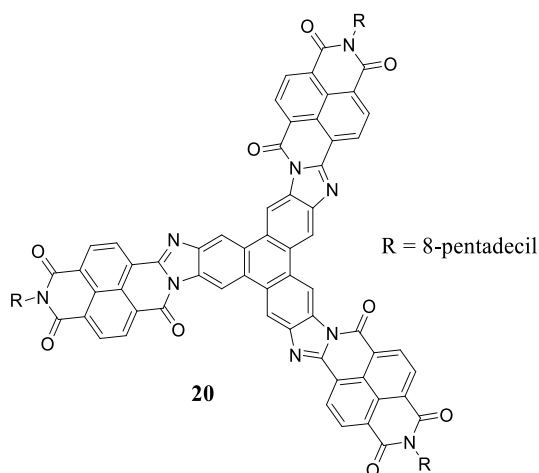


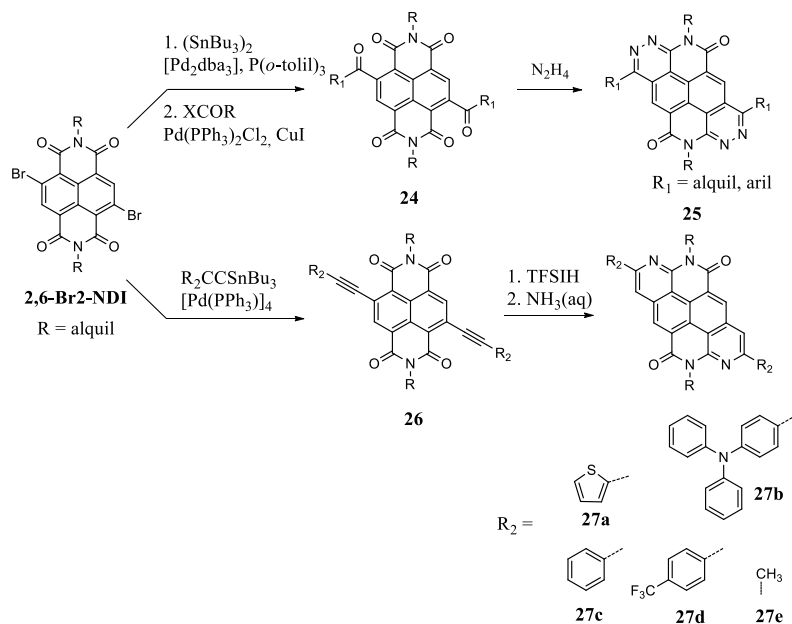
Figura 10.

C) Expansión diagonal del anillo

De los tres métodos para hacer crecer el anillo de NDI, ésta es la menos investigada y por lo tanto, de la que menos ejemplos hay en la bibliografía. En total hay tres derivados, dos moleculares y uno polimérico. En las tres rutas sintéticas el primer paso de reacción consiste en un acoplamiento de Stille a partir de **2,6-Br₂-NDI** y posterior condensación con el grupo carbonilo.

114. Y. Zhang, D. Hanifi, S. Alvarez, F. Antonio, A. Pun, L. M. Klivansky, A. Hexemer, B. Ma, Y. Liu, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 6528-6531.

Capítulo 2. Antecedentes



Esquema 6.

Marder y colaboradores describieron la transformación del **NDI** al derivado **25** mediante diacilación y posterior reacción con hidrazina.¹¹⁵ Entre las propiedades de estos sistemas cabe destacar que las moléculas **27a-27e** presentan fluorescencia tanto en disolución como en estado sólido. Además, el compuesto **27b** presentaba comportamiento de tipo p con una movilidad de huecos de 0.0063 cm²V⁻¹s⁻¹.¹¹⁶

3.1.2 Bis(naftaleno diimidias)

Se han estudiado sistemas en los que aparecen dos naftaleno diimidias unidas por la posición bahía a través de fragmentos dadores o aceptores, formando sistemas A-D-A.

El grupo de Zhao describió la síntesis y estudio del derivado **28** basado en dos bisnaftalimidias fusionadas a través de un anillo de tetraaminobenceno.¹¹⁷

115. L. E. Polander, L. Pandey, A. Romanov, A. Fonari, S. Barlow, B. M. Seifried, T. V. Timofeeva, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 5544-5551.

116. Y. Li, G. Zhang, G. Yang, Y. Guo, C. a. Di, X. Chen, Z. Liu, H. Liu, Z. Xu, W. Xu, H. Fu, D. Zhang, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 2926-2934.

117. K. Cai, J. Xie, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 28-31.

Estos compuestos mostraban un espectro de absorción cercano al infrarrojo con una anchura de bandas muy fina y un desplazamiento de Stokes muy pequeño en disolventes alifáticos, lo que evidencia la formación de agregados de tipo J (Figura 12).

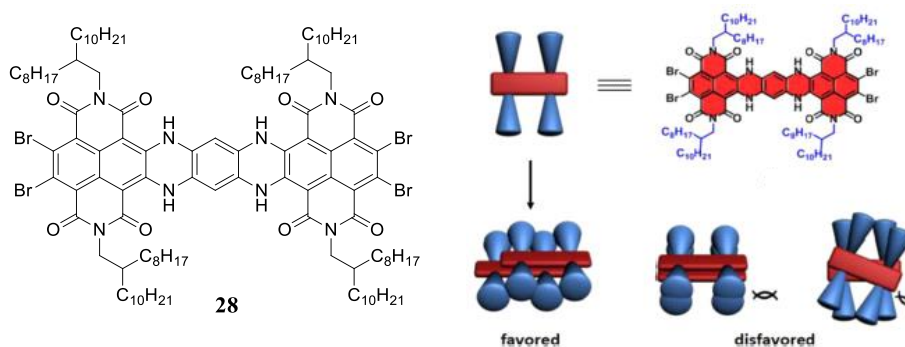


Figura 12.

Marder y colaboradores también han sintetizado e investigado una gran variedad de sistemas con diferentes moléculas actuando como puente de unión entre las dos **NDI** (Figura 13). En todos los casos, la obtención de estos semiconductores se lleva a cabo mediante un doble acoplamiento de Stille entre la **NDI** y el fragmento puente correspondiente.^{118,119,120,121}

En esta familia de compuestos el LUMO está localizado en los anillos de **NDI** y el HOMO en el fragmento que actúa como puente. Se estudiaron las propiedades de transporte de cargas de estos derivados mostrando que **32** tiene un comportamiento de tipo n con unas movilidades de hasta $0.15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en atmósfera de N_2 . Este mismo compuesto mostró unas movilidades de 0.17 cm^2

118. L. E. Polander, S. P. Tiwari, L. Pandey, B. M. Seifried, Q. Zhang, S. Barlow, C. Risko, J.-L. Brédas, B. Kippelen, S. R. Marder, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 3408-3410.

119. D. K. Hwang, R. R. Dasari, M. Fenoll, V. Alain-Rizzo, A. Dindar, J. W. Shim, N. Deb, C. Fuentes-Hernandez, S. Barlow, D. G. Bucknall, P. Audebert, S. R. Marder, B. Kippelen, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 4445-4450.

120. Y. A. Getmanenko, S. Singh, B. Sandhu, C.-Y. Wang, T. Timofeeva, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 124-131.

121. Y. A. Getmanenko, L. E. Polander, D. K. Hwang, S. P. Tiwari, E. Galán, B. M. Seifried, B. Sandhu, S. Barlow, T. Timofeeva, B. Kippelen, S. R. Marder, *Journal of Organic Semiconductors*, **2013**, *1*, 7-15.

Capítulo 2. Antecedentes

$V^{-1}s^{-1}$ en OFETs impresos sobre un sustrato plástico. Por otra parte, **30** muestra un carácter ambipolar con unas movilidades de electrones y huecos de 1.5 y 0.01 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ respectivamente.

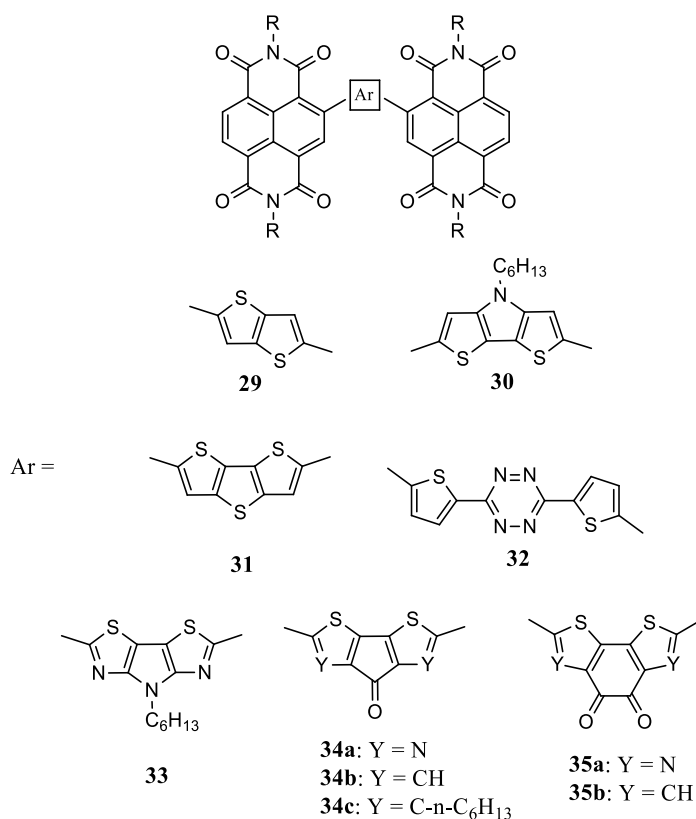
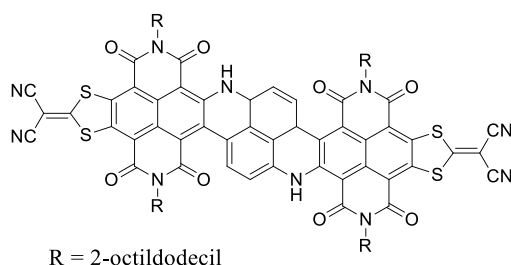


Figura 13.

Recientemente, el grupo de Zhao ha sintetizado una nueva bis(naftaleno diimida) **36**, la cual presenta un espectro de absorción que comienza en el infrarrojo cercano (1100 nm) y tiene una energía de LUMO muy baja (-4.7 eV), lo que hace que sea muy estable al aire.¹²² Las propiedades de transporte de carga

122. J. Xie, K. Shi, K. Cai, D. Zhang, J.-Y. Wang, J. Pei, D. Zhao, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 499-504.

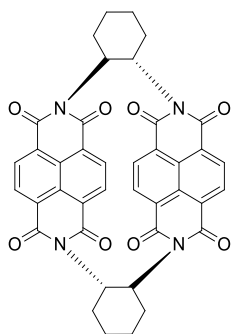
de esta molécula fueron medidas al aire obteniendo una movilidad de tipo n de $0.96 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.



36

Figura 14.

Por último, recientemente Stoddart y colaboradores han descrito un sistema de bis (naftaleno diimida) (**37**), en donde las **NDIs** están unidas a través de los nitrógenos imídicos mediante dos ciclohexanos, en vez de a través del núcleo de naftaleno.¹²³ En este trabajo se estudiaba la comunicación electrónica a través del espacio entre las dos naftaleno diimidias. El acoplamiento entre los sistemas π era efectivo produciendo un estado excitado de largo tiempo de vida indicando que la deslocalización entre los dos anillos de NDI es efectiva. Dicho fenómeno es interesante ya que tiene lugar en los transistores de efecto campo o en las células solares orgánicas.



37

Figura 15.

123. Y. Wu, M. Frasconi, D. M. Gardner, P. R. McGonigal, S. T. Schneebeli, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9476-9481.

3.2. Plan de trabajo

En los últimos años, tal y como se ha mencionado en los antecedentes, nuestro grupo de trabajo ha descrito la síntesis de una familia de semiconductores basados en naftalenoimidazoles y tiofeno, los cuales mostraban buenas propiedades en el transporte de cargas.^{112,113,124}

En la primera generación (figura 16) de este tipo de derivados se demostró como el impedimento estérico entre el grupo carbonilo y el anillo de tiofeno provocaba una distorsión en el esqueleto de oligotiofeno, interrumpiendo la conjugación π . Como consecuencia, se producía una pérdida de la planaridad afectando a la movilidad de huecos. Para evitar esta distorsión, en los derivados de la segunda generación se sustituyó el espaciador imidazol por un anillo de pirazina, eliminando el grupo carbonilo del núcleo de naftalimida. Sin embargo, no se consiguieron mejores movilidads. Por ello, en los semiconductores de tercera generación se hizo crecer la cadena de oligotiofeno hacia el lado opuesto al grupo carbonilo, eliminando el anillo de tiofeno causante de la pérdida de planaridad de estos sistemas. Esto provocaba que no se interrumpiera la conjugación π , aumentando la movilidad de cargas.

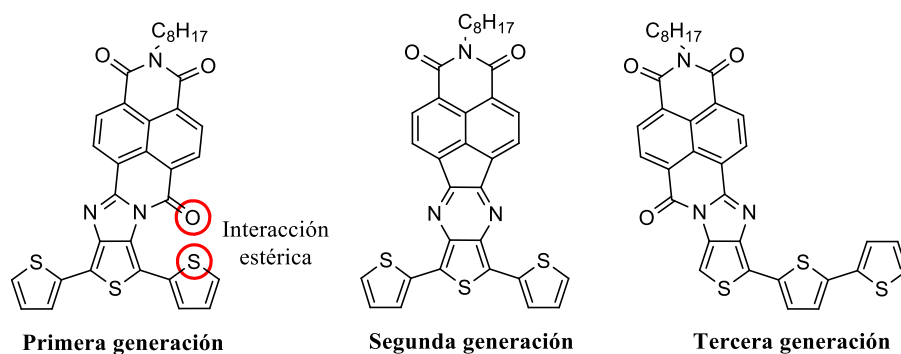


Figura 16. Evolución de los semiconductores basados en naftalimida y tiofeno.

Tomando como referencia la familia de semiconductores anteriores, en este capítulo se describe la síntesis y estudio de una serie de moléculas a las cuales se ha incorporado otra unidad de naftalimida unida al anillo de tiofeno terminal. Esta estrategia, como se ha visto en los antecedentes, permite sintetizar sistemas aceptor-dador-aceptor los cuales presentan un bajo gap, lo que conlleva

124. R. Ponce Ortiz, H. Herrera, M. J. Mancheño, C. Seoane, J. L. Segura, P. Mayorga Burrezo, J. Casado, J. T. López Navarrete, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem.- Eur. J.*, **2013**, *19*, 12458-12467.

Capítulo 2. Plan de trabajo

una absorción en el espectro UV-Vis cercana al infrarrojo. Además con la incorporación de otro anillo de naftalimida se espera conseguir un mayor apilamiento entre moléculas y una mayor planaridad de éstas, mejorando por tanto las propiedades como semiconductores de las mismas.

En la figura 17 se muestran las estructuras de los compuestos de esta nueva familia de semiconductores.

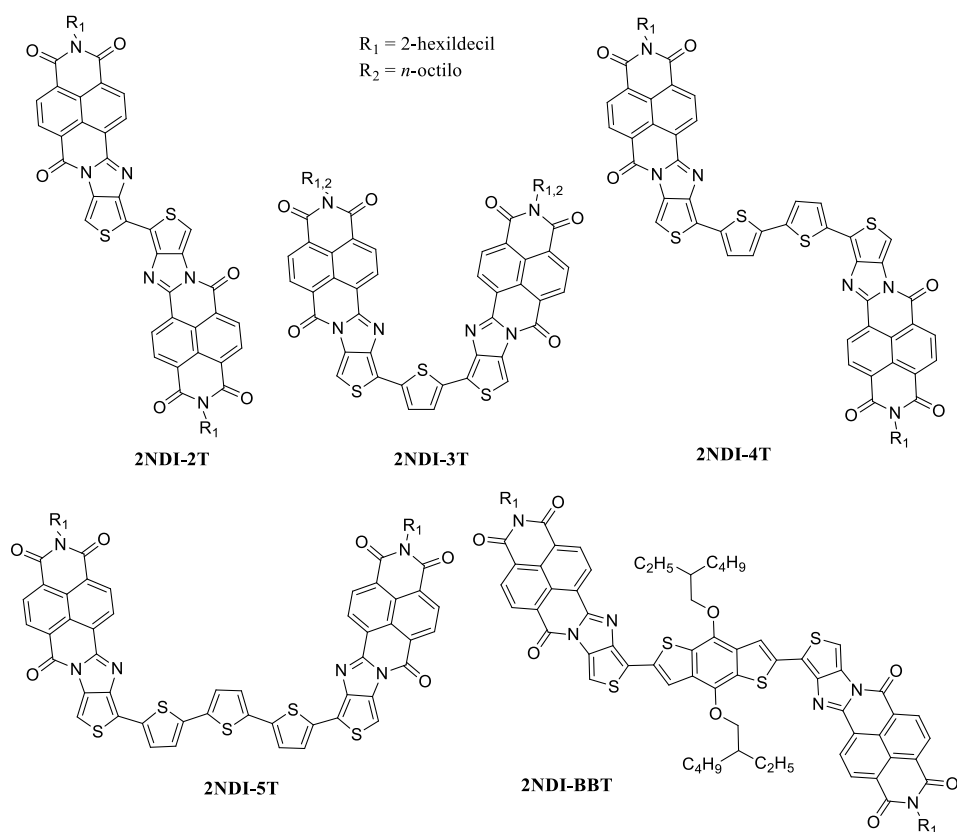
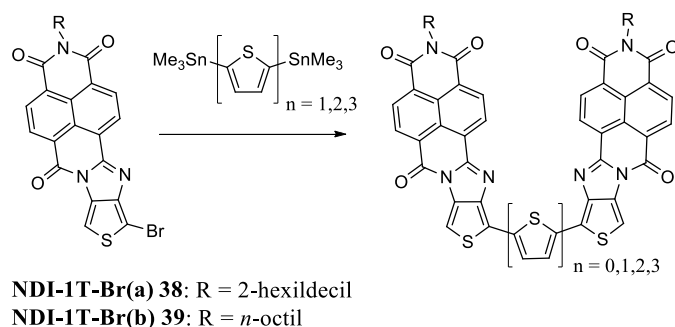


Figura 17. Cuarta generación de semiconductores basados en bis(naftaleno diimidias).

3.3. Discusión de resultados

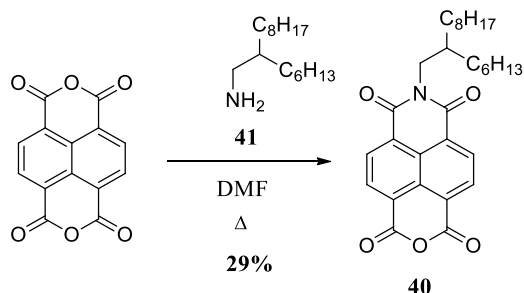
3.3.1. Síntesis de los derivados basados en bis(naftaleno diimidaz) y tiofeno

La síntesis de las moléculas se ha realizado por acoplamiento de Stille entre los intermedios **38** y **39** y diferentes bisestannanos de oligotiofeno (Esquema 7).



Esquema 7.

La síntesis del intermedio **NDI-1T-Br(a)** se llevó a cabo a partir del derivado **40**, el cual se sintetizó tal y como se indica en el esquema 8.



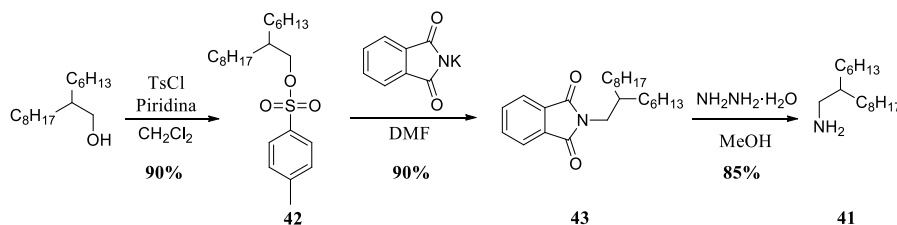
Esquema 8. Síntesis del derivado **40**.

La reacción de la 2-hexildecilamina (**41**) con el dianhídrido naftalentetracarboxílico en DMF anhidra a refluxo condujo a la *N*-(2-hexildecil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboxiimida (**40**).¹²⁵ Previamente, la 2-hexildecilamina se sintetizó tal y como aparece recogido en el esquema 9. A partir del reactivo comercial 2-hexil-1-decanol por tratamiento con cloruro de

125. M. Zhu, J. Zhang, G. Yu, H. Chen, J. Huang, Y. Liu, *Chemistry – An Asian Journal*, **2012**, 7, 2208-2212.

Capítulo 2. Discusión de resultados

tosilo y piridina en diclorometano se obtuvo el tosil derivado **42**,¹²⁶ el cual por reacción con ftalimida potásica en DMF dio lugar al derivado **43**.¹²⁷ Por último, la reducción con hidrazina hidratada en metanol condujo a la obtención de la amina **42**.¹²⁷



Esquema 9. Ruta de síntesis de la 2-hexildecilamina (**41**).

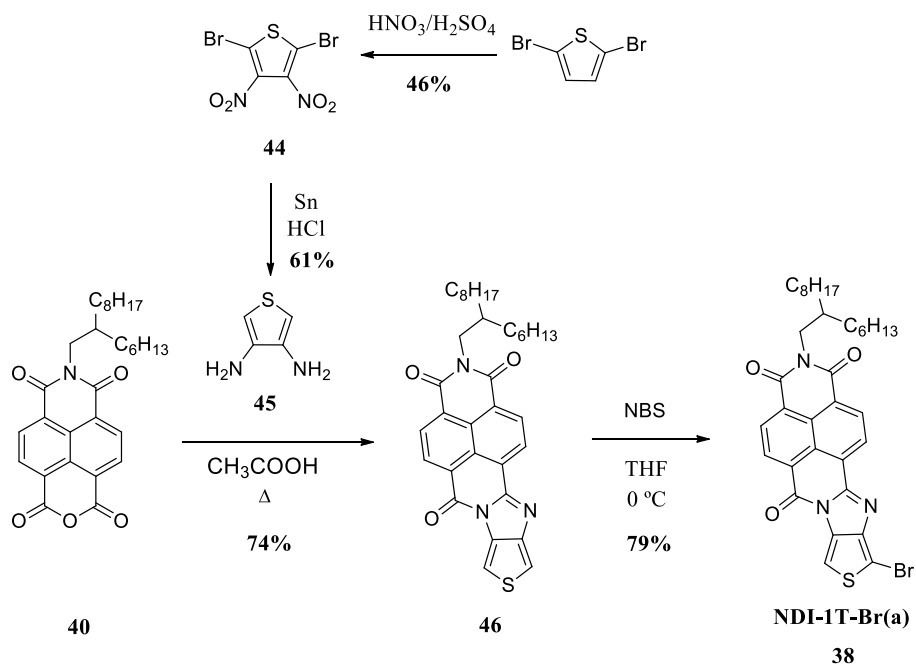
El acoplamiento de 3,4-diaminotiofeno¹²⁸ (**45**) con el derivado **40** en ácido acético glacial dio como producto la imida **46**.¹²⁹ Su posterior bromación con NBS a 0 °C en THF permitió la obtención de **NDI-1T-Br(a)** (**38**) con un 79% de rendimiento (Esquema 10). Esta reacción de bromación ya había sido previamente descrita,¹¹³ sin embargo, ésta se llevaba a cabo a temperatura ambiente. La razón de hacerlo a baja temperatura es impedir que la posición alfa del tiofeno cercano al oxígeno carbonílico, la cual está impedida estéricamente, se brome, produciéndose una mejora en el rendimiento del 40% al 79%.

126. Z. R. Owczarczyk, W. A. Braunecker, A. Garcia, R. Larsen, A. M. Nardes, N. Kopidakis, D. S. Ginley, D. C. Olson, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 1350-1360.

127. X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13685-13697.

128. D. D. Kenning, K. A. Mitchell, T. R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 9073-9076.

129. J. Shao, J. Chang, C. Chi, *Chemistry – An Asian Journal*, **2014**, *9*, 253-260.

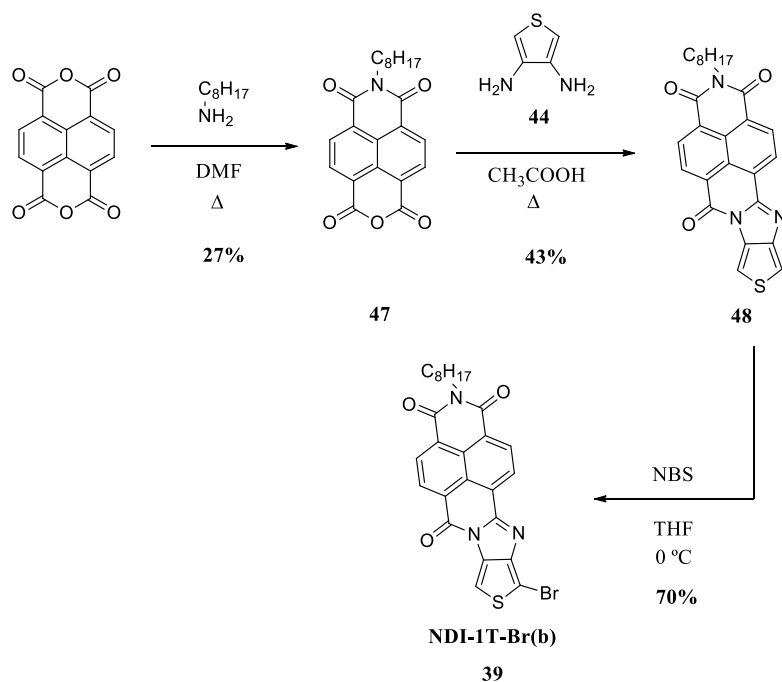


Esquema 10. Ruta sintética del derivado **38**.

Para la síntesis de **NDI-1T-Br(b)** (**39**) se siguió la misma secuencia sintética que para el derivado **38**, tal y como indica el esquema 11.¹³⁰

130. S. R. Greenfield, W. A. Svec, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6767-6777.

Capítulo 2. Discusión de resultados



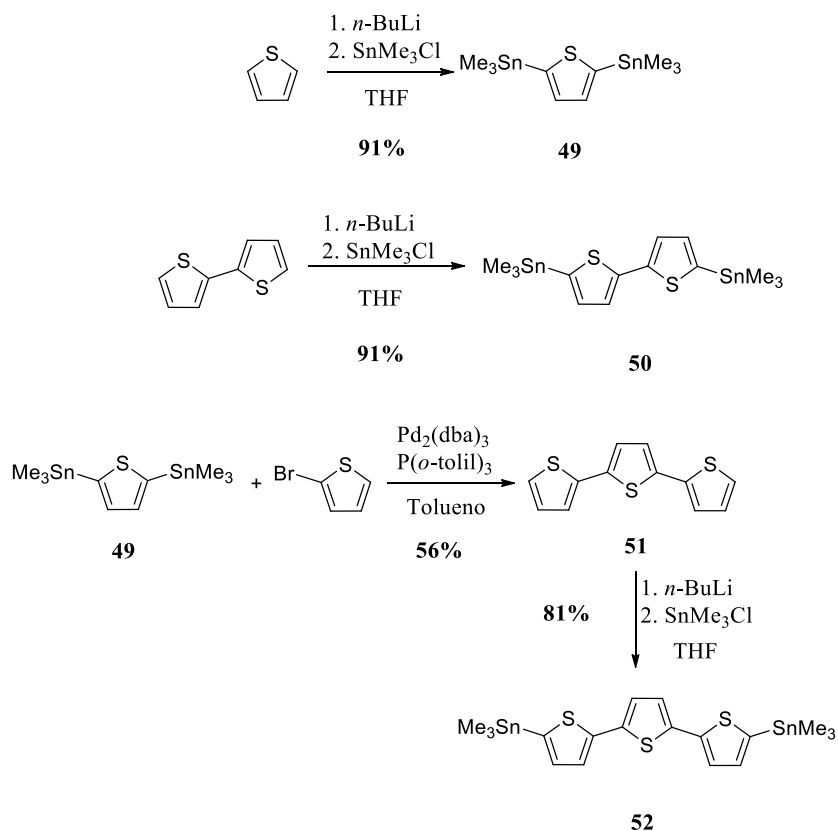
Esquema 11. Ruta de síntesis del derivado **39**.

Por otra parte, la síntesis de los biestannanos del tiofeno, bitiofeno y tertiofeno, se llevó a cabo según distintos métodos descritos en la bibliografía que se encuentran recogidos en el esquema 12.^{131,132,133}

131. A. C. J. Heinrich, B. Thiedemann, P. J. Gates, A. Staubit, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 4666-4669.

132. D. S. Chung, J. W. Park, S.-O. Kim, K. Heo, C. E. Park, M. Ree, Y.-H. Kim, S.-K. Kwon, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 5499-5507.

133. C.-H. Cho, H. Kang, T. E. Kang, H.-H. Cho, S. C. Yoon, M.-K. Jeon, B. J. Kim, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3577-3579.



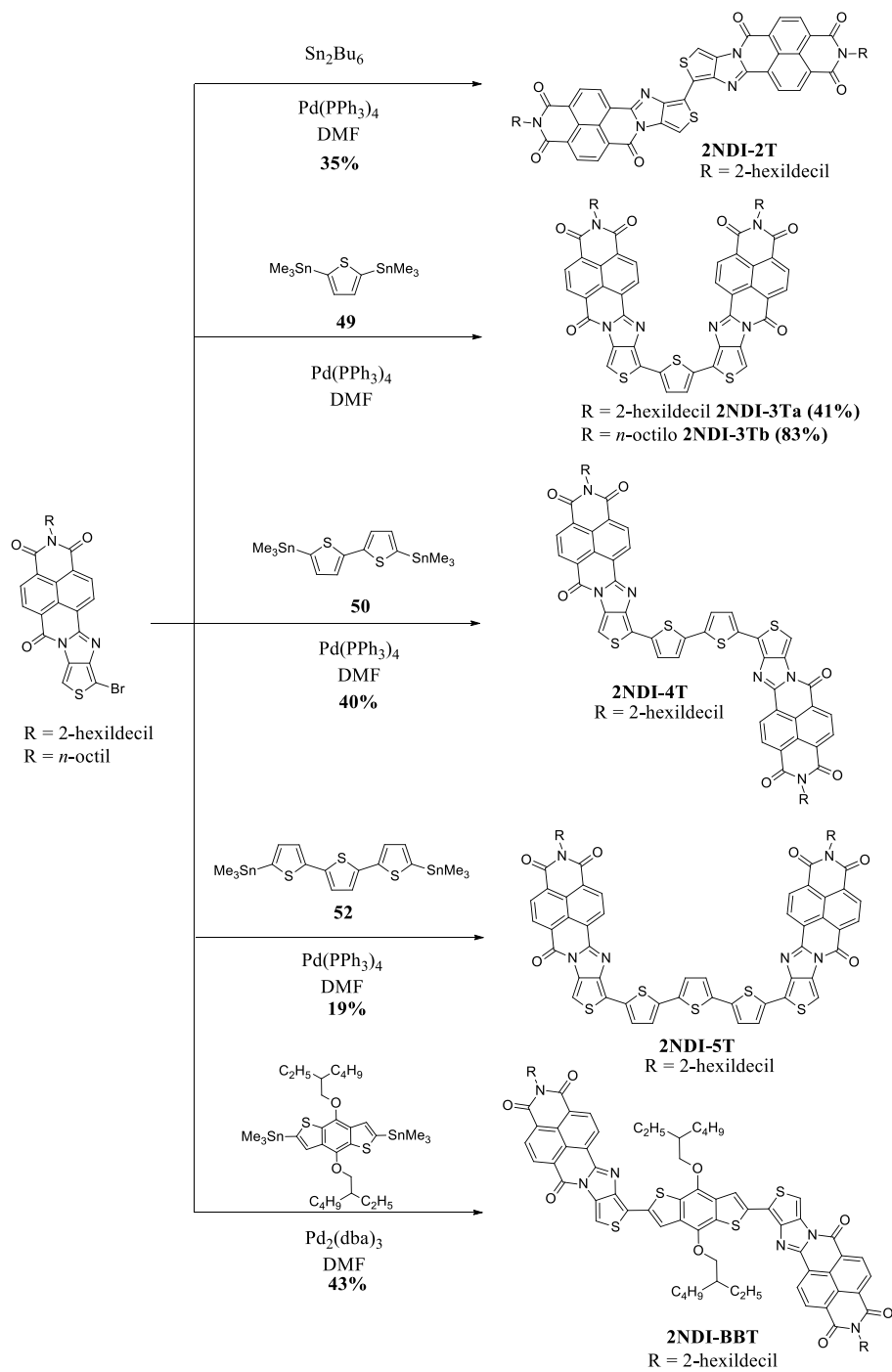
Esquema 12. Síntesis de los biestannanos de tiofeno, bitiofeno y tertiofeno.

Para la obtención de los biestannanos se hizo reaccionar el correspondiente derivado de tiofeno con *n*-butillitio y posteriormente se adicionó cloruro de trimetilestaño. Previamente, se sintetizó el tertiofeno **51** mediante un doble acoplamiento de Stille entre 2,5-trimetilestanniltiofeno **49** y 2-bromotiofeno en tolueno catalizado por Pd₂(dba)₃.¹³⁴

Finalmente, el acoplamiento de Stille entre **NDI-1T-Br** con los distintos biestannanos condujo a la obtención de los compuestos **2NDI-2T**, **2NDI-3T**, **2NDI-4T**, **2NDI-5T** y **2NDI-BBT**, tal y como muestra el esquema 13.

134. K.-H. Kim, H. Yu, H. Kang, D. J. Kang, C.-H. Cho, H.-H. Cho, J. H. Oh, B. J. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 14538-14547.

Capítulo 2. Discusión de resultados



Esquema 13. Ruta sintética de los compuestos indicados.

En un principio, el derivado **2NDI-3T** se sintetizó funcionalizado con la cadena alquílica lineal de ocho átomos de carbono ya que las cadenas lineales, en general, ofrecen un mejor ordenamiento en estado sólido de las moléculas. Sin embargo, para el resto de compuestos el uso de esta cadena no permitía la purificación de los mismos, ya que ofrecían una baja/nula solubilidad en los disolventes comunes, por lo que se escogió la cadena ramificada de tipo hexildecilo.

Todos los derivados fueron caracterizados por ^1H -RMN, a excepción de **2NDI-5T**, debido a la baja solubilidad y la alta agregación que posee este compuesto. El espectro ^1H -RMN muestra un patrón semejante en todas las moléculas. Los protones del anillo de la naftalimida aparecen en torno a 7.90-9.50 ppm. Respecto a los protones del anillo de tiofeno, estos aparecen en torno a 6.00-7.50 ppm. La agregación de estos compuestos queda reflejada en los espectros de protón, ya que dependiendo de la concentración de la muestra las señales tanto de la naftalimida como del fragmento de oligotiofeno se desplazan. Por otra parte, añadiendo una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (TFA) las señales aromáticas se resuelven mejor, como queda reflejado en la figura 18. Esto es debido a que el protón ácido del TFA se coordina a uno de los nitrógenos del imidazol impidiendo el apilamiento. Los protones alquílicos del carbono unido al nitrógeno imídico aparecen aproximadamente a 4 ppm. Esta señal aparece como un doblete solamente al añadir TFA. Finalmente, a altos campos aparecen las señales de la cadena alquílica ramificada.

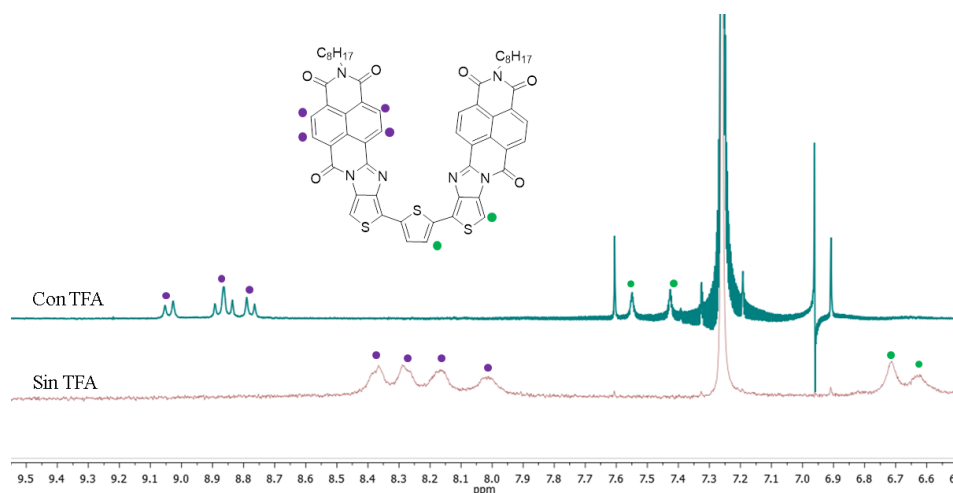


Figura 18. Zona aromática del espectro de ^1H -RMN de **2NDI-3Tb**.

Capítulo 2. Discusión de resultados

Respecto a la caracterización por ^{13}C -RMN el único producto que se pudo analizar por esta técnica fue **2NDI-BBT**, ya que al tener cadenas alquílicas en el fragmento de benzobitiofeno es más soluble. En él se observan dos señales a 162.9 y 162.1 ppm que corresponden a los carbonos carbonílicos. En la zona entre 157 y 100 ppm aparecen las señales del núcleo de la naftalimida junto con las del fragmento de benzobitiofeno. Finalmente, a alto campo se observan las señales de la zona alifática donde son características las señales de 51.1 y 44.5 ppm que corresponden al carbono unido al oxígeno y al nitrógeno imídico, respectivamente.

El estudio estructural mediante espectroscopía infrarroja refleja dos bandas características en todos los compuestos en torno a 1700 y 1650 cm^{-1} correspondientes al grupo imida. También destaca en todos ellos la banda $\text{C}=\text{N}$ que aparece aproximadamente a 1590 cm^{-1} .

Por último, la espectrometría de masas de alta resolución, realizadas por MALDI, confirmó la estructura de todos los compuestos.

3.3.2. Caracterización óptica y electroquímica

Los espectros de UV-Vis de esta familia de semiconductores se registraron en diclorometano. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 19 y se resumen en la tabla 1.

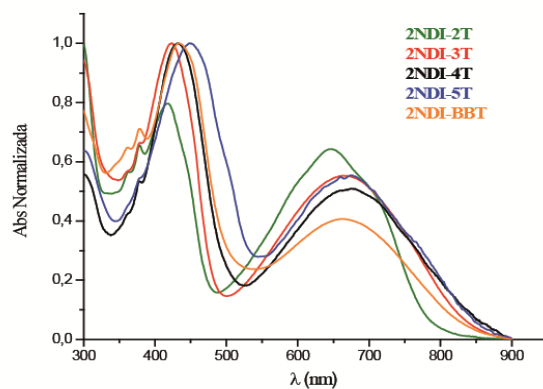


Figura 19. Espectro UV-Vis de los compuestos indicados.

Los espectros de absorción muestran un patrón similar, apareciendo una banda intensa con máximo entre 418 y 449 nm que se desplaza al rojo al aumentar la longitud del fragmento de oligotiofeno.

A menor energía aparece otra banda con un elevado componente de transferencia de carga intramolecular. Esto se confirma teóricamente y puede describirse como una excitación HOMO-LUMO, consistente en el desplazamiento de la densidad electrónica desde el HOMO, principalmente localizado en el fragmento de oligotiofeno, al LUMO, localizado en la unidad de naftalimida (Figura 21).

Si se compara esta familia de bis(naftaleno diimidaz) con los derivados de la tercera generación (Figura 20) descritos previamente, se observa que se produce un desplazamiento batocrómico de la banda de menor energía debido a la unión de la nueva naftalimida, pasando de tener un sistema aceptor-dador (3^{ra} generación) a un sistema aceptor-dador-aceptor. Así por ejemplo, en los derivados que contienen bitiofeno, se pasa de un $\lambda_{\text{onset}} = 720$ nm en el **NDI-2T** a $\lambda_{\text{onset}} = 797$ nm en **2NDI-2T**; en los derivados con la cadena de tertiofeno se pasa de un $\lambda_{\text{onset}} = 830$ nm en **NDI-3Tp** a $\lambda_{\text{onset}} = 851$ nm en **2NDI-3Ta** y por último cuando se pasa de **NDI-4T** a **2NDI-4T** aumenta de $\lambda_{\text{onset}} = 856$ nm a ~ 900 nm.

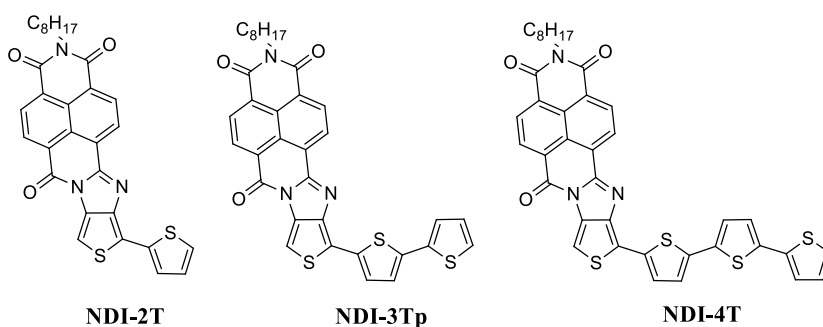


Figura 20. Semiconductores de 3^{ra} generación.

Debido a la baja solubilidad de esta familia de moléculas la voltamperometría cíclica se llevó a cabo en *o*-diclorobenceno a 83 °C, usando TBAHFP (0.05 M) como electrolito soporte y platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo (Figura 22). Los potenciales se referenciaron al sistema Fc/Fc⁺.

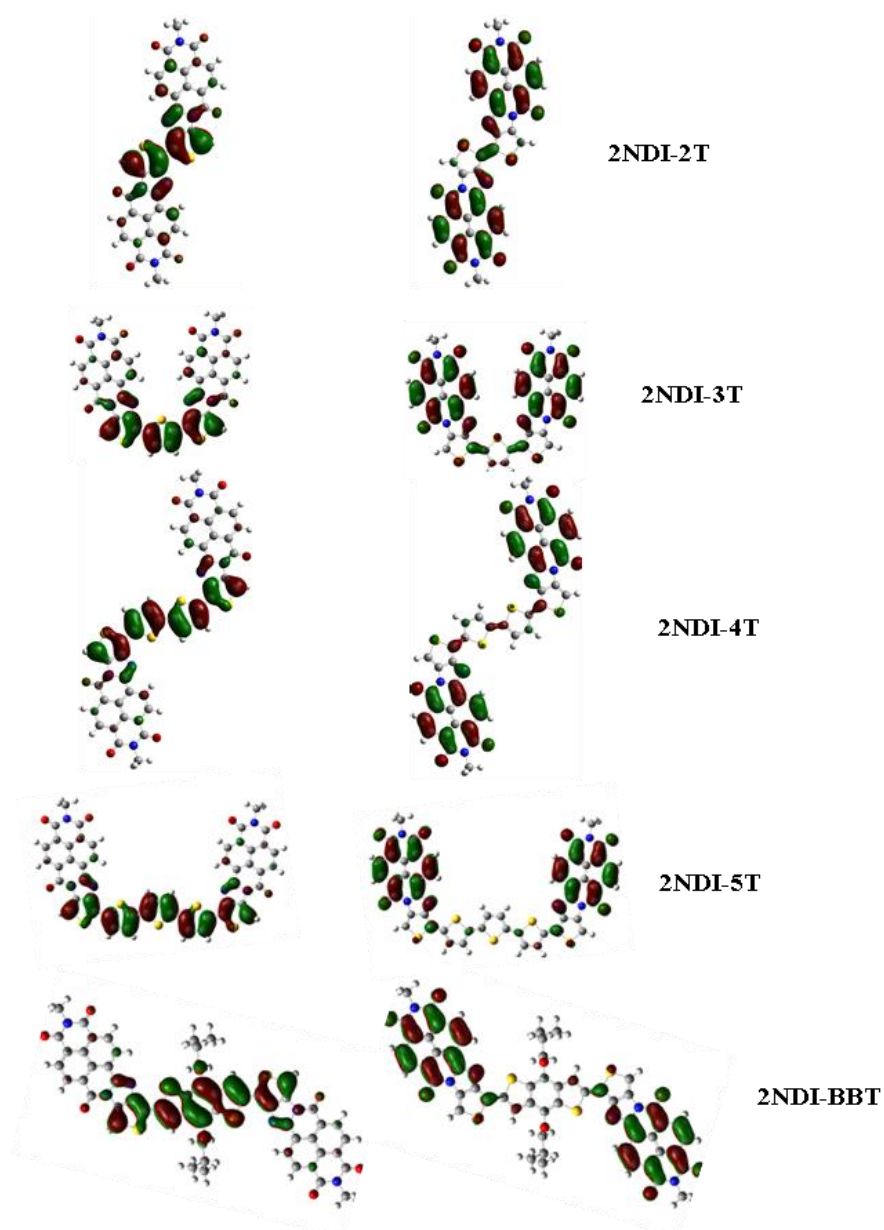


Figura 21. Topología de los orbitales frontera HOMO (izda) y LUMO (dcha) de los compuestos sintetizados estimada mediante cálculos computacionales (B3LYP/6-31G**).

Capítulo 2. Discusión de resultados

Los valores de energía del HOMO y del LUMO fueron calculados a partir de los potenciales de oxidación y reducción respectivamente, considerando que el nivel de energía del par ferroceno/ferrocinio es 4.8 eV en el vacío y mediante la siguiente aproximación:¹³⁵

$$E_{\text{HOMO}}: -(E_{\text{ox}}+4.80) \text{ (eV)}$$

$$E_{\text{LUMO}}: -(E_{\text{red}}+4.80) \text{ (eV)}$$

	$E_{\text{redI}}^{1/2}$ (V)	$E_{\text{redII}}^{1/2}$ (V)	$E_{\text{oxI}}^{1/2}$ (V)	$E_{\text{oxII}}^{1/2}$ (V)	λ_{ONS} (nm)	λ_{MAX} (nm)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
2NDI-2T	-1.26	-1.69	0.65*	-	797	418	-3.54	-5.45
2NDI-3T	-1.42 (-1.07)	-1.87 (-1.40)	0.45** (0.54)	-	851	424	-3.38 (-3.73)	-5.25 (-5.34)
2NDI-4T	-1.36	-1.76	0.23	-	~900	432	-3.44	-5.03
2NDI-5T	-1.28	-1.66	0.20	0.50	~900	449	-3.52	-5.00
2NDI-BBT	-1.27	-1.69	0.28	0.54	844	434	-3.53	-5.08

Tabla 1. Potenciales electroquímicos medidos en *o*-DCB (83 °C) frente a Fc/Fc^+ . Los datos entre paréntesis indican los potenciales obtenidos en CH_2Cl_2 para el derivado **2NDI-3Ta**. *Proceso irreversible. **Proceso cuasirreversible. Los espectros UV-Vis fueron medidos en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, en el caso del **2NDI-3T** los datos indicados son para el derivado con la cadena 2-hexildecil.

135. R. Holze, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 655-657.

Capítulo 2. Discusión de resultados

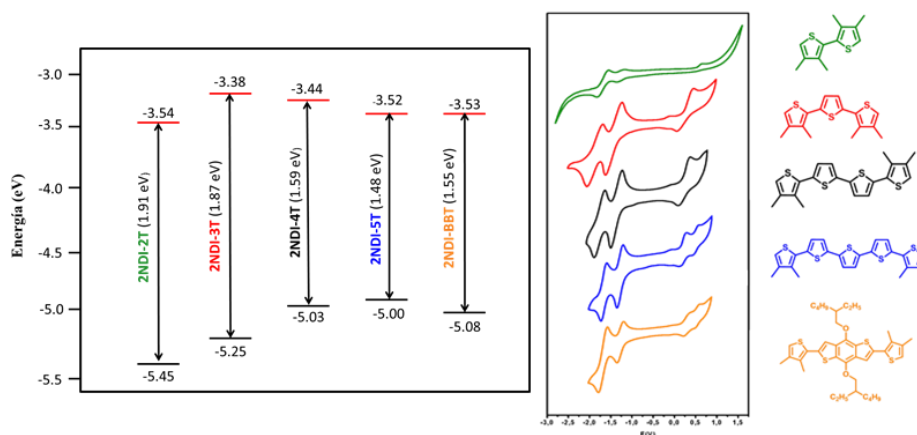


Figura 22. (izda) Representación de las energías HOMO y LUMO. (dcha) Voltamperogramas de los semiconductores sintetizados.

Como se observa en la tabla 1 todas las moléculas muestra dos ondas de reducción reversibles. En cada proceso de reducción se ganan dos electrones, debido a la existencia de dos anillos de **NDI** en cada molécula, generándose un tetraanión.¹¹⁸ Respecto a la zona de la oxidación, a medida que crece la cadena de oligotiofeno va creciendo el carácter dador de la molécula. Así, en **2NDI-2T** sólo existe una onda de oxidación irreversible, pasando a una onda oxidación cuasirreversible en **2NDI-3T** y a una onda de oxidación reversible en **2NDI-4T**. Sin embargo, tanto **2NDI-5T** como **2NDI-BBT** muestran dos procesos de oxidación reversibles, produciéndose a menores potenciales en **2NDI-5T** lo cual indica un mayor carácter dador.

La tabla 2 muestra los valores de energía experimentales y teóricos de las energías HOMO y LUMO calculadas mediante DFT (B3LYP/6-31G**) de esta nueva familia de semiconductores sintetizada.

Capítulo 2. Discusión de resultados

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)
2NDI-2T	-5.44 (-5.45)	-3.59 (-3.54)	1.85
2NDI-3T	-5.20 (-5.25)	-3.53 (-3.38)	1.67
2NDI-4T	-5.06 (-5.03)	-3.51 (-3.44)	1.55
2NDI-5T	-4.98 (-5.00)	-3.48 (-3.52)	1.50
2NDI-BBT	-5.09 (-5.08)	-3.50 (-3.53)	1.59

Tabla 2. Valores de energía teóricos de los orbitales HOMO y LUMO. Entre paréntesis se muestran los valores experimentales.

Se observa que a medida que el fragmento de oligotiofeno crece, el orbital HOMO se va desestabilizando, sin embargo la energía del LUMO permanece prácticamente inalterada. Este hecho está de acuerdo con los resultados de los derivados de la tercera generación¹¹³ y es razonable teniendo en cuenta las topologías de los orbitales, obtenidas mediante cálculos DFT (B3LYP/6-31G**), tal y como se muestra en la figura 21. En ella se observa como el orbital HOMO permanece localizado en la cadena de oligotiofeno, mientras que el orbital LUMO se encuentra localizado principalmente en los anillos de naftalimida. Sólo en el caso de **2NDI-2T** se observa como el bitiofeno tiene una pequeña participación.

A efectos comparativos en la siguiente tabla se recogen la energía de los orbitales HOMO y LUMO de los derivados obtenidos junto con los derivados de tercera generación (Tabla 3).

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)
NDI-2T	-5.46	-3.35	2.11
2NDI-2T	-5.44	-3.58	1.85
NDI-3Tp	-5.19	-3.33	1.86
2NDI-3T	-5.19	-3.53	1.68
NDI-4T	-5.04	-3.39	1.65
2NDI-4T	-5.06	-3.51	1.55

Tabla 3. Energías HOMO, LUMO y gap calculadas teóricamente de algunos derivados de la tercera y cuarta generación.

Capítulo 2. Discusión de resultados

Debido a que las condiciones en las que se han llevado a cabo las medidas de voltamperometría cíclica de esta nueva serie son distintas a la de la serie anterior (3^{ra} generación) se compararán los valores HOMO y LUMO teóricos, en lugar de los valores experimentales obtenidos. El primer dato reseñable es la disminución del “gap” en la nueva serie, siendo menor la diferencia a medida que aumenta el número de unidades de tiofeno. Esta disminución del gap viene dada principalmente por una disminución del LUMO, ya que el HOMO apenas varía. Este hecho es interesante ya que la introducción de una unidad de naftalimida nos permite modificar el valor de energía del LUMO manteniendo inalterada la del HOMO. Por otro lado, si lo que nos interesa es modificar los valores del HOMO, sin alterar los niveles del LUMO, jugaremos con la longitud de la cadena de oligotiofeno.

Por último, se calcularon las energías de reorganización de huecos (λ_h) y de electrones (λ_e), tal y como se muestra en la tabla 4. Este parámetro teórico relaciona la reorganización estructural necesaria para acomodar una carga adicional, así para un transporte de carga eficiente son deseables valores pequeños de este parámetro. En general, todos los derivados presentan unas energías de reorganización bajas tanto de huecos como de electrones siendo las más bajas para **2NDI-5T** debido a que es el que posee el esqueleto conjugado mayor. Estos resultados indican *a priori* que esta nueva generación de semiconductores son buenos candidatos para la fabricación de transistores de efecto campo.

	λ_h (eV)	λ_e (eV)
2NDI-2T	0.29	0.18
2NDI-3T	0.27	0.16
2NDI-4T	0.25	0.14
2NDI-5T	0.25	0.13
2NDI-BBT	0.26	0.14

Tabla 4. Valores de la energía de reorganización de los compuestos indicados.

3.3.3. Optimización de la geometría molecular

La geometría molecular de los nuevos compuestos sintetizados se optimizó mediante cálculos DFT (B3LYP/6-31G**). Es interesante comprobar cómo las propiedades de las moléculas finales van a depender de si el número de tiofenos del espaciador oligotiofénico es par o impar. Este hecho está relacionado con la simetría de las moléculas ya que mientras que **2NDI-2T**, **2NDI-4T** y **2NDI-BBT** pertenecen al grupo de simetría C_{2h} , **2NDI-3T** y **2NDI-5T** pertenecen al C_{2v} .

Así, en los derivados **2NDI-2T** y **2NDI-4T** el esqueleto de oligotiofeno es completamente plano, mientras que, en **2NDI-3T** y **2NDI-5T** existen pequeñas torsiones (Figura 23). En la cadena de tertiofeno se produce una torsión de 4.2° entre el tiofeno central y los contiguos. En el esqueleto de quinetiofeno el ángulo entre el tiofeno central y sus contiguos pasa a ser 7.3° y además, entre los anillos de tiofeno unidos al imidazol y el tiofeno contiguo el ángulo es de 1.2° . Por último, para el derivado de **BBT** el ángulo entre los tiofenos es de sólo 0.5° .

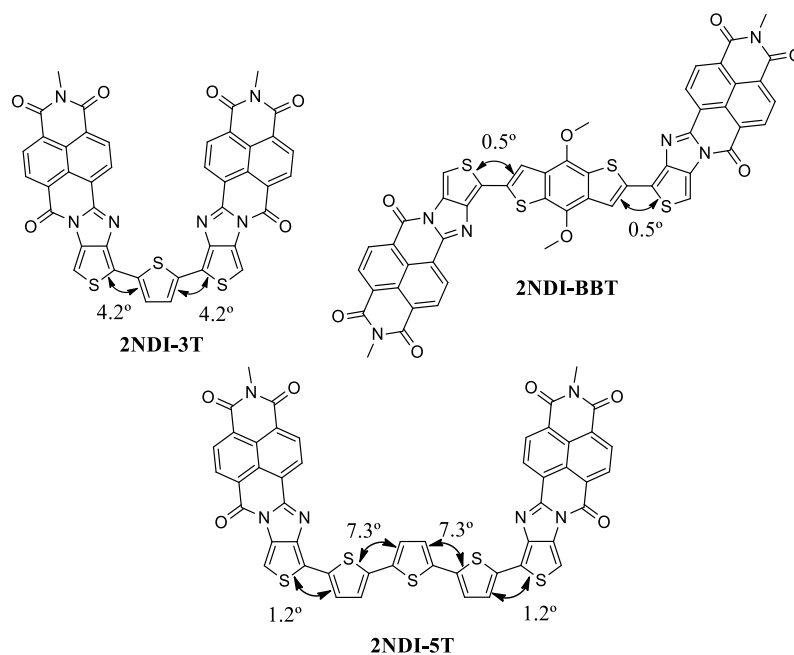


Figura 23. Ángulos de torsión del esqueleto de oligotiofeno de los derivados **2NDI-3T**, **2NDI-5T** y **2NDI-BBT**.

Capítulo 2. Discusión de resultados

Si se comparan las estructuras de los derivados con la cadena de tertiofeno de la primera, tercera y cuarta generación se comprueba que la planaridad ha aumentado. Así, **NDI-3T** tiene un ángulo diedro de 54° , **NDI-3Tp** de 12° y **2NDI-3T** de 4.2° , lo que se traduce en una mejora de la planaridad (Figura 24).

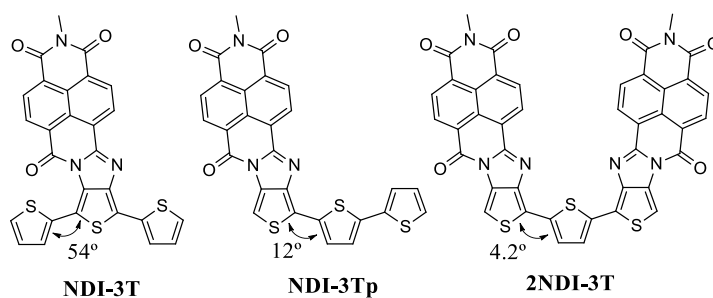


Figura 24.

Otro aspecto importante es la variación del momento dipolar de las moléculas. En función del número de tiofenos, o la molécula tiene momento dipolar (oligotiofeno impar) o es casi nulo (oligotiofeno par) (Figura 25).

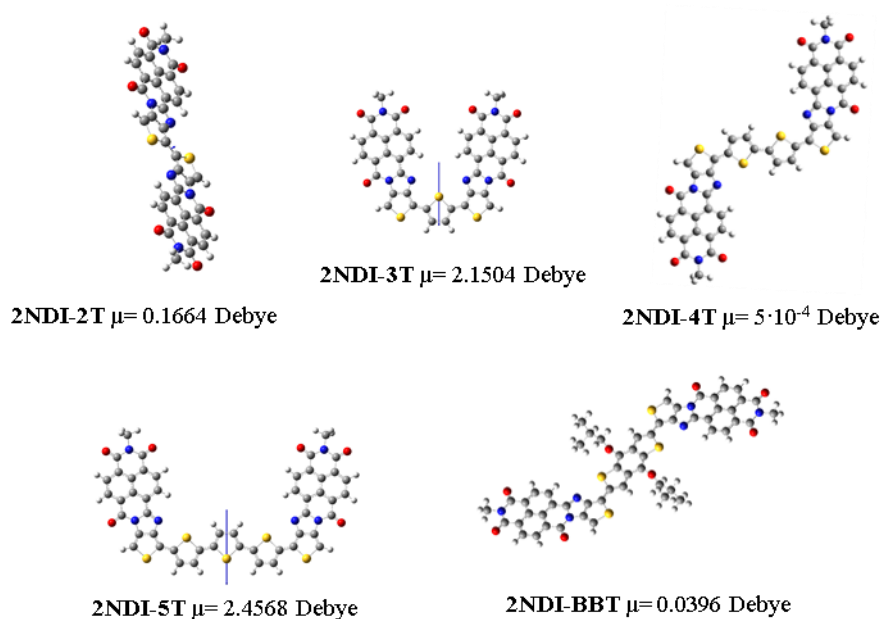


Figura 25. Cálculo del momento dipolar de los compuestos sintetizados.

Esta variación en el momento dipolar influye en las propiedades físicas de estos nuevos semiconductores (tabla 5). Como por ejemplo los puntos de fusión así como en la temperatura de cristalización fueron registrados por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Respecto a los puntos de fusión obtenidos, se observa que los derivados que contienen una cadena de oligotiofeno par tienen unos valores más altos que aquellos impares. En cuanto a la temperatura de cristalización sólo se observó en los derivados con la cadena de oligotiofeno impar. Para el caso del **2NDI-BBT** no se observó ninguna transición.

	2NDI-2T	2NDI-3T	2NDI-4T	2NDI-5T
Punto fusión (°C)	335	276	346	334
Temp cristalización (°C)		254		319

Tabla 5. Puntos de fusión y cristalización de los compuestos indicados.

Por último, se estudió el grado de conjugación π de esta nueva familia de semiconductores mediante cálculos del parámetro de alternancia de longitud de enlace (BLA), el cual es la diferencia entre la media de longitudes de un enlace simple y doble conjugados en la cadena de oligotiofeno, y se relaciona con la extensión de la aromatización/“quinoidización” molecular. Así, un bajo valor de BLA indica un mayor carácter quinoide y por tanto, una estructura más conjugada. Para estimar la extensión de la conjugación π se usaron de nuevo cálculos DFT y se estimaron los parámetros BLA mediante las longitudes de enlace optimizadas. Los valores obtenidos están reflejados en la siguiente tabla. (Tabla 6).

	2NDI-2T	2NDI-3T	2NDI-4T	2NDI-5T	2NDI-BBT
BLA (Å)	0.0516	0.0478	0.0458	0.0455	0.0404

Tabla 6. Valores de BLA de los compuestos indicados.

Se observa, como era de esperar, como al crecer la cadena de oligotiofeno disminuye el valor de BLA ya que hay un aumento en la conjugación, siendo el valor más bajo el obtenido para el derivado con el fragmento de **BBT**, seguramente debido a la planaridad de éste. Por otra parte, si se compara con la generación anterior, para el caso del derivado de tertiofeno, se produce una disminución del valor de BLA, de tal forma que pasa de 0.052 para **NDI-3Tp** a 0.045 para **2NDI-3T**, es decir se ha conseguido un aumento

Capítulo 2. Discusión de resultados

de la conjugación debido a la introducción de un nuevo anillo de naftalimida que además provoca una mayor planaridad en el esqueleto.

3.3.4. Fabricación y caracterización de los transistores de efecto campo

Se fabricaron dispositivos con arquitectura tipo “contacto-arriba/base-abajo” de los semiconductores sintetizados para evaluar las características de transporte de carga. Debido a la baja solubilidad de las moléculas, las muestras fueron depositadas mediante “drop-casting” sobre sustratos de Si/SiO₂ tratados previamente con OTS a partir de disoluciones de los distintos derivados en clorobenceno a 80 °C y con una concentración de 0.5 mg/mL.

De las curvas I-V_G en el régimen de saturación se extrajeron los parámetros característicos de un transistor que son: movilidad de los transportadores de carga (μ), relación de corriente entre los estados conductor y aislante del transistor (I_{on}/I_{off}), y el potencial de umbral (V_T) a partir de la siguiente ecuación.

$$(I_{SD})_{sat} = (W/2L) \mu C (V_G - V_T)^2$$

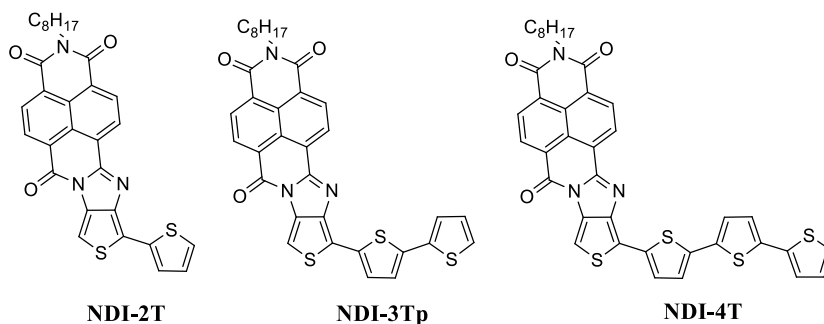
	Ann Temp (°C)	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ_e (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	V_T (V)	$I_{ON/OFF}$
2NDI-2T	As cast	-	2.05·10 ⁻⁵ (2.47·10 ⁻⁵)	2.6	8·10 ³
	180	-	2.46·10 ⁻⁴ (3.17·10 ⁻⁴)	5.3	16·10 ³
	250	-	1.95·10 ⁻⁴ (4.95·10 ⁻⁴)	1.6	26·10 ³
2NDI-3T	As cast	-	2.38·10 ⁻⁶ (2.8·10 ⁻⁶)	18.1	150
	180	-	2.29·10 ⁻⁶ (2.3·10 ⁻⁶)	22.3	69
	250	-	7.64·10 ⁻⁶ (7.47·10 ⁻⁶)	23	164
2NDI-3T(octil)	As cast	-	3.30·10 ⁻⁴ (3.47·10 ⁻⁴)	20	72·10 ³
	180	-	3.62·10 ⁻⁴ (3.66·10 ⁻⁴)	13	70·10 ³
	250	-	3.00·10 ⁻⁴ (3.51·10 ⁻⁴)	20.2	354·10 ³
2NDI-4T	As cast	2.59·10 ⁻⁴ (3.41·10 ⁻⁴)	2.00·10 ⁻² (2.74·10 ⁻²)	-43 / 13.4	8 / 497
	180	2.74·10 ⁻⁴ (3.96·10 ⁻⁴)	5.77·10 ⁻³ (7.59·10 ⁻³)	-27.5 / 8.25	41 / 12·10 ³
	250	1.13·10 ⁻⁵ (4.76·10 ⁻⁵)	2.55·10 ⁻⁴ (2.97·10 ⁻⁴)	-17 / 5.35	575 / 21·10 ³
2NDI-5T	As cast	6.70·10 ⁻⁶ (9.33·10 ⁻⁶)	1.49·10 ⁻⁴ (1.5·10 ⁻²)	-36 / 15	7 / 854
	180	4.31·10 ⁻⁴ (7.46·10 ⁻⁴)	1.32·10 ⁻³ (4.32·10 ⁻³)	-28.9 / 16.6	8 / 339
	250	8.42·10 ⁻³ (9.01·10 ⁻³)	1.76·10 ⁻³ (2.44·10 ⁻³)	-27.1 / 17.3	14 / 70
2NDI-BTT	As cast	9.25·10 ⁻⁶ (1.02·10 ⁻⁵)	1.47·10 ⁻⁴ (2.15·10 ⁻⁴)	-12 / 13.3	1.6·10 ³ / 96·10 ³
	180	3.16·10 ⁻⁵ (5.35·10 ⁻⁵)	3.91·10 ⁻⁴ (4.32·10 ⁻⁴)	-22.3 / 24.2	662 / 4.8·10 ³
	250	5.88·10 ⁻⁶ (6.17·10 ⁻⁶)	1.28·10 ⁻⁵ (2.56·10 ⁻⁵)	-33.3 / 30.6	774 / 1.3·10 ³

Tabla 7. Valores de movilidades, potencial umbral y relación de intensidades “on-off” de los compuestos indicados medidos a vacío. Entre paréntesis se muestran los valores máximos.

Capítulo 2. Discusión de resultados

Se observa que al aumentar el número de tiofenos se pasa de un comportamiento tipo *n* a ambipolar, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos previamente. Al aumentar la cadena de oligotiofeno la energía del nivel HOMO va aumentando aproximándose más al nivel de Fermi del Au, facilitando la inyección de cargas. Se debería esperar que al pasar de **2NDI-4T** a **2NDI-5T** aumentase la movilidad de tipo *p*; pero no ocurre así, probablemente debido a que las películas de los productos obtenidas no eran suficientemente homogéneas por la baja solubilidad de los mismos. Sin embargo, sí se produce un aumento de movilidad en **2NDI-5T** tras un tratamiento de “annealing” a 250 °C, lo que debe mejorar la estructura de la película obtenida (véanse los difractogramas obtenidos de dichas películas en el siguiente apartado).

Un aspecto interesante es el aumento de la movilidad cuando se cambia de la cadena 2-hexildecil a la cadena *n*-octil en el derivado **2NDI-3T**. Este gran aumento se debe a dos factores. El primero es que las cadenas lineales permiten un mejor apilamiento que las ramificadas, haciendo que los orbitales moleculares solapen mejor y por lo tanto haya una mejor movilidad. La segunda es que la cadena hexildecil no es enantioméricamente pura por lo que nuestro producto final es una mezcla de distintos isómeros. Se ha comprobado que cuando se tiene una mezcla de isómeros de un producto, éstos presentan peores movilidades que sus análogos enantioméricamente puros.³²



Capítulo 2. Discusión de resultados

	μ_e (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	V_T (V)	$I_{ON/OFF}$
NDI-2T	$2.60 \cdot 10^{-2}$		50	10^5
NDI-3Tp	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-4}$	42/-62	$3 \cdot 10^2/4 \cdot 10^2$
NDI-4T	$9.19 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	41/-51	$10^2/10$

Tabla 8. Valores de movilidad, potencial umbral y la relación de intensidades “on-off” de los semiconductores de tercera generación.

En la tabla 8 se muestran los valores de movilidad, potencial umbral y la relación de intensidades “on-off” de los semiconductores de tercera generación. En comparación con la generación anterior los nuevos semiconductores muestran en general peores movilidades que los de tercera generación, a pesar de presentar *a priori* propiedades moleculares optimizadas. Esto podría deberse, en principio, a la baja solubilidad de los nuevos derivados, ya que como se ha comentado anteriormente forman principalmente películas amorfas. Sin embargo, si se compara **NDI-4T** y el **2NDI-4T**, el segundo muestra mayores movilidades de tipo n, probablemente debido a la mayor planaridad de este derivado, tal y como era esperable. Por otra parte, la introducción de otra unidad de naftalimida provoca que las movilidades de tipo p sean menores, debido a un mayor carácter aceptor de las moléculas. Estos estudios están sin optimizar y en estos momentos se está trabajando en la mejora de la deposición de las moléculas.

3.3.5. Análisis de la morfología de las películas mediante difracción de Rayos-X y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Se analizó la microestructura de las películas formadas a partir de los semiconductores depositados sobre el sustrato de Si/SiO₂ (tratado con OTS) mediante difracción de Rayos X fuera del plano (GI-XRD) y AFM. Las condiciones de deposición fueron las mismas que para la fabricación de los transistores.

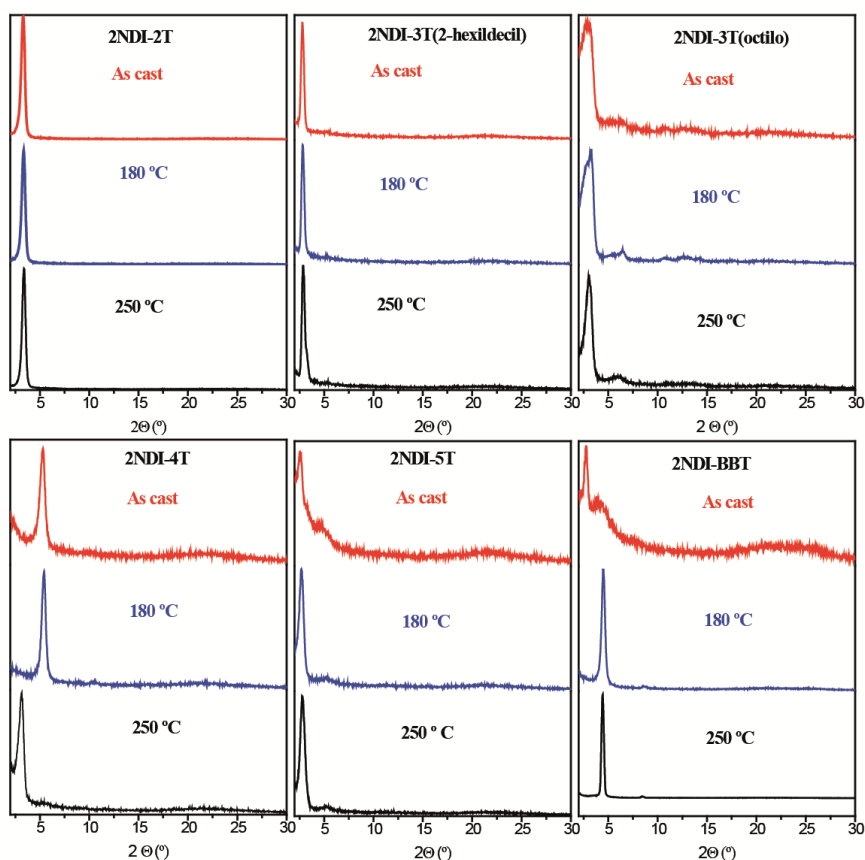


Figura 26. Difractograma de Rayos X de las películas depositadas de los compuestos indicados sobre sustratos de Si/SiO₂ tratado con OTS.

En la figura 26 se muestran los difractogramas de Rayos X de cada uno de los compuestos finales depositados sobre los sustratos de Si/SiO₂ previamente

Capítulo 2. Discusión de resultados

tratados con OTS. En general se puede ver como todos los productos no forman películas muy cristalinas, es decir, forman películas amorfas ya que sólo se observa un pico de reflexión o dos. Para el caso de **2NDI-3T** con cadena octilo y para **2NDI-5T** se observa un segundo pico de reflexión pequeño. La razón por la que aparece este segundo pico en estos derivados y no en los otros puede ser debido al tipo de geometría de las moléculas, ya que como se ha comentado anteriormente esta nueva familia de semiconductores presentan distintas propiedades en función del número de tiofenos que contenga la cadena de oligotiofeno, lo que provocaría un tipo distinto de empaquetamiento. Para **2NDI-4T** se observa como cuando se calienta a 250 °C el pico de reflexión aparece a un ángulo menor que a las otras temperaturas. Esto indicaría una mayor distancia entre los planos de la molécula, lo que estaría de acuerdo con la disminución de las movilidades. Sin embargo, para el caso de **2NDI-5T** ocurre lo contrario; cuando se somete a un tratamiento de “annealing” a 250 °C los picos del difractograma se resuelven mejor, es decir, la cristalinidad aumenta lo que se traduce en una mejora de las movilidades (tabla 6).

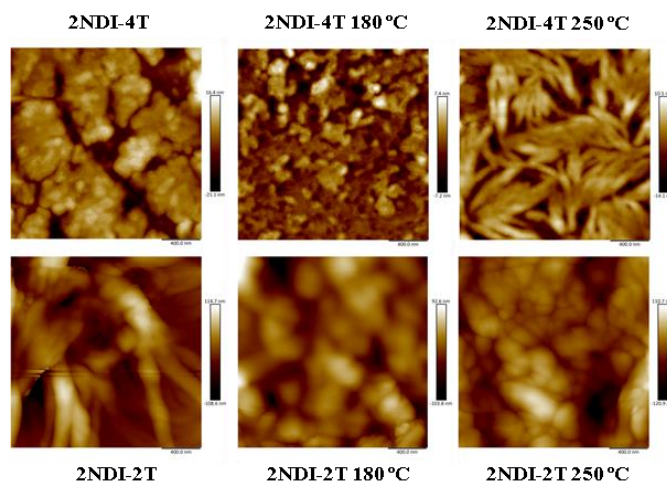


Figura 27. Imágenes de AFM de los compuestos indicados. Tamaño de las imágenes: 600 nm x 600 nm

Por otra parte, la morfología de las películas fue estudiada por AFM. Aunque esta técnica no caracteriza directamente la interfase entre el dieléctrico y el semiconductor, las imágenes de AFM son ampliamente usadas para inferir en las propiedades microestructurales de transporte de carga en la región activa del transistor. En la figura 27 se observa tanto para **2NDI-2T** como para **2NDI-**

Capítulo 2. Discusión de resultados

4T que las películas que forman son amorfas, sin una buena conectividad entre granos. Esto explicaría que las movilidades observadas no sean muy altas. En el caso de **2NDI-4T**, las imágenes demuestran un cambio sustancial de la morfología con la temperatura, donde se ve como a 250 °C se forman fibras de unos 400 nm de longitud.

3.4. Conclusiones

Capítulo 2. Conclusiones

Se ha sintetizado una nueva serie de derivados basados en tiofeno y naftalimida formando sistemas aceptor-dador-aceptor, en donde el fragmento de tiofeno actúa como puente entre los dos núcleos de naftalimida.

Se ha comprobado como la introducción de un nuevo núcleo de naftalimida disminuye las distorsiones en el esqueleto de estos sistemas, aumentando la conjugación π , lo que se traduce en una disminución de la energía de reorganización y por tanto, hace de los mismos candidatos potenciales para el desarrollo de transistores de efecto campo con buenas movilidades.

Al aumentar el número de anillos de tiofeno se produce un desplazamiento batocrómico en el espectro UV-Vis y un mayor carácter electrodador como se muestra en la electroquímica debido a un aumento de la energía del nivel HOMO.

En función del número de anillos de tiofeno la molécula va a tener diferente simetría, C_{2h} (número de tiofenos par) o C_{2v} (número de tiofenos impar). Esta simetría influye en sus propiedades, tal y como se refleja en el momento dipolar, la planaridad o el punto de fusión.

Se han fabricado transistores orgánicos de efecto campo con los compuestos sintetizados. Todos ellos muestran carácter tipo n, mientras que los derivados con una mayor longitud en el esqueleto de oligotiofeno (**4T**, **5T** y **BBT**) muestran carácter ambipolar. Sin embargo, la alta planaridad de las moléculas provoca que sean poco solubles y que las películas de los transistores, conseguidas hasta el momento, no sean de buena calidad tal y como se ha comprobado mediante AFM y Rayos X.

Se ha observado como la utilización de cadenas lineales en vez de ramificadas mejoran las movilidades en el derivado **2NDI-3T**, debido probablemente a un mejor apilamiento intermolecular.

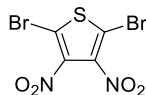
3.4. Parte experimental

Caracterización: Los espectros de resonancia magnética fueron realizados en equipos Bruker DPX 300MHz, AV 500MHz y AVIII 700 MHz. Los desplazamientos químicos están medidos en ppm y han sido referenciados frente a distintos disolventes (CDCl₃: 7.26 ppm para ¹H y 77.0 ppm para ¹³C; C₂D₂Cl₄: 5.90 ppm para ¹H y 73.8 ppm para ¹³C). Los espectros de masa fueron registrados mediante técnicas MALDI-TOF y FAB/IE en equipos Bruker Reflex 2 y FAB/IE MAT95 XP Thermofisher respectivamente. Los espectros de infrarrojo se registraron en un equipo Shimadzu FTIR 8300. Los puntos de fusión se midieron en capilar en un aparato Gallenkamp y no fueron corregidos. Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 50. Las voltamperometrías cíclicas se realizaron empleando un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT-302 en una celda medida con tres electrodos: un electrodo de trabajo de platino, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Como electrolito soporte se ha empleado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) en medio orgánico. Las medidas de los OFETs fueron realizadas en un Agilent B1500 a vacío. Las imágenes de AFM fueron tomadas en un sistema Veeco ICO PT. Los difractogramas de rayos X fueron registrados en un difractorímetro Rigaku ATX-G con una fuente monocromática de CuK α .

Materiales: Los reactivos iniciales se obtuvieron de distintas casas comerciales. Los disolventes fueron purificados mediante procedimientos estándar.

Capítulo 2. Parte experimental

Síntesis de 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**44**)¹²⁸



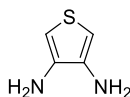
Se adicionó gota a gota 2,5-dibromotiofeno (4.78 g, 20 mmol) sobre mezcla sulfonítrica (6.4 mL de HNO₃ fumante, 12.8 mL de H₂SO₄ fumante y 8.4 mL de H₂SO₄ concentrado) a 0 °C y se dejó reaccionar a esa temperatura durante 3.5 horas. A continuación el crudo se vertió sobre hielo y el precipitado formado se aisló por filtración, lavando con abundante agua fría. Finalmente, el sólido obtenido se purificó mediante recristalización de metanol, obteniéndose 3.04 g (46%) de producto como un sólido amarillo.

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) = 159.7, 113.7.

FTIR (KBr) ν (cm⁻¹) = 1546, 1501, 1454, 1405, 1390, 1345, 1317, 1082, 937, 900, 802, 749, 736.

P.f. (metanol) = 135 – 136 °C. (Literatura: 135 – 137 °C)

Síntesis de 3,4-diaminotiofeno (**45**)¹²⁸



Se suspendieron 4 g (10 mmol) de 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**44**) en ácido clorhídrico concentrado (72 mL) a 0 °C y a continuación se adicionó lentamente estaño (8.47 g, 71 mmol), manteniendo la temperatura a 0 °C. La mezcla de reacción se dejó con agitación hasta la completa desaparición del estaño. El crudo de reacción se mantuvo durante 24 horas a 4 °C. La sal formada, **45H**⁺ (3.4 g), se aisló por filtración y se lavó abundantemente con éter y acetonitrilo.

¹H-RMN (DMSO, 300 MHz) δ (ppm) = 8.44 (bs, 6H), 7.31 (s, 2H).

FTIR (KBr) ν (cm^{-1}): 3450, 3112, 2881, 2624, 2559, 1954, 1595, 1524, 1457, 1223, 1116, 1082, 867, 846, 578, 477, 409.

*NOTA: **45H**⁺ es una sal muy estable, mientras que el producto final **5** se oxida fácilmente. Por esta razón, este precursor se almacena en forma de sal y la liberación final de la misma se lleva a cabo justo antes de su utilización.*

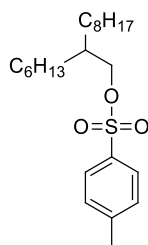
Se disolvió 1g de la sal **45H**⁺ en 100 ml de agua fría y se añadió K_2CO_3 hasta conseguir una disolución de concentración 4N. El producto se extrajo con éter etílico y la fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro. Tras eliminar el desecante por filtración, el disolvente se eliminó a vacío sin calefacción. Se obtuvieron 200 mg (51%) de un producto cristalino de color blanco.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) = 3.36 (bs, 4H), 6.16 (s, 2H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) = 101.7, 137.2.

FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3358, 3284, 3092, 1608, 1569, 1479, 1446, 1332, 1261, 1205, 1135, 882, 858, 784, 708, 649, 599, 545, 471.

Síntesis de 2-hexil-1-tosil-decano (**42**)¹²⁶

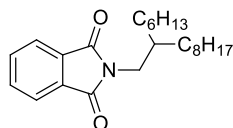


En 60 mL de diclorometano se disolvieron 3 g (12,37 mmol) de 2-hexil-1-decanol, 3.58 g (18.81 mmol) de cloruro de tosilo y 1.5 mL de piridina. La reacción se dejó agitando toda la noche. El crudo de reacción se lavó con una disolución 2M de ácido clorhídrico, la fase acuosa se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se lavaron con agua, se secaron sobre MgSO_4 y el disolvente se eliminó a presión reducida. Tras cromatografía (sílica gel flash, diclorometano) se obtuvieron 4.42 g (90%) de un aceite transparente.

Capítulo 2. Parte experimental

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.79 (d, J = 8.3 Hz 2H), 7.34 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 3.91 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.57 (m, 1H), 1.35-1.05 (bs, 24H), 0.87 (m, 6H).

Síntesis de *N*-(2-hexildecil)ftalimida (**43**)¹²⁷

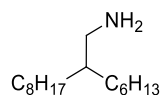


Se añadieron 5.55 g (30 mmol) de ftalamida potásica a una disolución de 5.49 g (14 mmol) de 2-hexil-1-tosil-decano en 55 mL DMF. La reacción se agitó a 90 °C durante 18h. Después se enfrió a temperatura ambiente, se lavó con agua y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se lavó sucesivamente con una disolución de KOH 0.2 N, agua y una disolución saturada de NH_4Cl , se secó sobre MgSO_4 y se filtró. El disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, diclorometano) obteniéndose 4.68 g (90%) de un aceite incoloro.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.77 (sistema AA'BB', 4H), 3.57 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 1.87 (m, 1H), 1.46-1.12 (bs, 24H), 0.85 (m, 6H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 168.9, 134.0, 132.3, 123.4, 42.5, 37.2, 32.1, 32.0, 31.7, 31.7, 30.2, 29.8, 29.7, 29.5, 26.5, 26.4, 22.9, 22.8, 14.3.

Síntesis de 2-hexildecilamina (**41**)¹²⁷



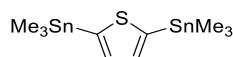
Una mezcla de **43** (3.35 g, 9.02 mmol) e hidrazina hidratada (hidrazina 52%) (1.39 g, 27.90 mmol) se disolvió en 43 mL de metanol y se agitó a 95 °C. La reacción se monitorizó por TLC. Después de la desaparición de *N*-(2-hexildecil)ftalimida, el metanol se eliminó a presión reducida y el residuo se diluyó en diclorometano y se lavó con una disolución de KOH al 10%. La fase acuosa se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se lavó con una disolución

saturada de NaCl, se secó sobre MgSO₄ y se filtró. El disolvente se eliminó a presión reducida obteniéndose 1.85 g (85%) de un aceite amarillento.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 2.60 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 1.39 (m, 1H), 1.26 (br, 24H), 0.88 (m, 6H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 45.4, 41.0, 32.10, 31.72, 30.31, 29.97, 29.84, 29.55, 26.97, 26.94, 22.88, 14.31

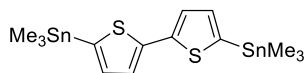
Síntesis de 2,5-trimetilestanniltiofeno (49)¹³¹



Bajo atmósfera de argón y a 0 °C se adicionó gota a gota 1.71 mL (2.74 mmol) de *n*-butillitio sobre una disolución de tiofeno (100 mg, 1.19 mmol) y TMEDA (0.41 ml, 2.74 mmol) en 25 mL de hexano anhidro. Se dejó agitando 45 minutos a reflujo. A continuación la mezcla se enfrió a 0 °C y se añadió gota a gota SnMe₃Cl (546 mg, 2.74 mmol) disuelto en 1.5 mL de THF anhidro. La reacción se dejó agitando a temperatura ambiente 15 h. El crudo de reacción se lavó con una disolución saturada de NaHCO₃ y la fase acuosa se extrajo con éter. Los extractos orgánicos se lavaron con una disolución saturada de NaCl, se secó sobre MgSO₄, se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida obteniéndose 444 mg (91%) de un sólido cristalino de color pardo.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.14 (s, 2H), 0.25 (s, 18H).

Síntesis de 5,5'-bis(trimetilestannil)-2,2'-bitiofeno (50)¹³²



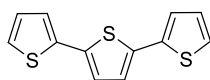
Bajo atmósfera de argón y a -78 °C se adicionó gota a gota 1.13 mL (1.803 mmol) de *n*-butillitio sobre una disolución de bitiofeno (100 mg, 0.601 mmol) y TMEDA (0.27 ml, 1.803 mmol) en 10 mL de hexano anhidro. Se dejó agitando a temperatura ambiente durante 1.30 h. A continuación se añadió a -78 °C gota a gota SnMe₃Cl (598 mg, 2.74 mmol) disuelto en 3 mL de hexano

Capítulo 2. Parte experimental

anhidro. La reacción se dejó agitando 17 h a temperatura ambiente. Se formó un precipitado el cual se disolvió en CH₂Cl₂. La fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre MgSO₄, se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida obteniéndose 269 mg (91%) de un sólido color pardo.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.29 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 0.39 (s, 18H).

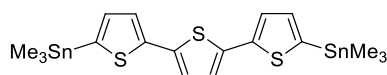
Síntesis de 2,2':5',2''-tertiofeno (51)¹³⁴



Bajo atmósfera de argón una disolución de 2,5-trimetilestanniltiofeno (1.1 g, 2.442 mmol), 2-bromotiofeno (875 mg, 4.884 mmol), Pd₂(dba)₃ (72 mg, 0.072 mmol) y tri(*o*-tolil)fosfina (97 mg, 0.29 mmol) en 40 mL de tolueno anhidro se calentó a reflujo durante toda la noche. El crudo de reacción se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl y la fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, hexano) obteniéndose 375 mg (56 %) de un sólido verde.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.22 (dd, *J* = 5.1, 1.1 Hz, 2H), 7.18 (dd, *J* = 5.1, 1.1 Hz, 2H), 7.08 (s, 2H), 7.02 (m, 2H).

Síntesis de 5,5'-bis(trimetilestannil)-2,2':5',2''-tertiofeno (52)¹³³

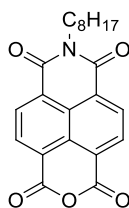


Bajo atmósfera de argón y a -78 °C se adicionó, gota a gota, 1.6 mL (2.635 mmol) de *n*-BuLi sobre una disolución de tertiofeno (187 mg, 0.753 mmol) en 18 mL de THF anhidro y se dejó agitando 6 h. A continuación, se añadió gota a gota cloruro de trimetilestano (750 mg, 3.765 mmol) disuelto en 7 mL de THF anhidro. La reacción se dejó agitando a temperatura ambiente toda la noche. El crudo de reacción se disolvió en acetato de etilo, se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl y agua. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se

filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El sólido se recrystalizó en etanol obteniéndose 351 mg (81 %) de un sólido amarillo.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.27 (d, $J = 3.4$ Hz, 2 H), 7.09 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 7.06 (s, 2H), 0.39 (s, 18H).

Síntesis de *N*-(*n*-octil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (47)¹³⁰

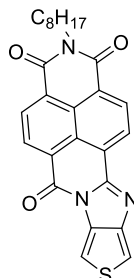


Bajo atmósfera de argón, se disolvieron 5 g (18.6 mmol) de dianhídrido 1,4,5,8-naftalentretracarboxílico en 50 mL de DMF anhidra. La disolución se calentó a reflujo y sobre ésta se adicionó gota a gota octilamina (2.42 g, 18.6 mmol). La reacción se mantuvo a reflujo 18 horas. Pasado este tiempo, el crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente y posteriormente se mantuvo a 4 °C durante 2 horas. A continuación, el precipitado formado se eliminó por filtración y el disolvente del filtrado se eliminó en el rotavapor. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel, diclorometano) para dar 1.9 g (27%) de producto como un sólido ligeramente amarillo.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.82 (s, 4H), 4.20 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.82 - 1.66 (m, 2H), 1.44 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H).

Capítulo 2. Parte experimental

Síntesis de NDI-1T (**48**)¹¹³



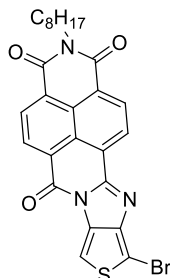
Se calentó a reflujo una mezcla de 695 mg (1.78 mmol) de **47** y 223 mg (1.956 mmol) de 3,4-diaminotiofeno (**45**) en 40 mL de ácido acético durante 18 horas bajo atmósfera de argón. Se observó la aparición de un precipitado el cual se disolvió en diclorometano. La mezcla se lavó con una disolución saturada de NaHCO₃. La fase acuosa se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se lavaron con agua y se secaron sobre MgSO₄. La fase orgánica se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (sílica gel, diclorometano/acetato de etilo 9:1) obteniéndose 350 mg (43%) de producto como un sólido naranja.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.84 (sistema AB, $J_{AB} = 7.7$ Hz, 2H), 8.83 (sistema AB, $J_{AB} = 7.6$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 4.21 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.80 - 1.70 (m, 2H), 1.30 - 1.25 (m, 10H), 0.87 (m, 3H).

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 2920, 2854, 1700, 1658, 1586, 1472, 1345, 1293, 1235, 767.

MS (IE) (m/z) = 457 (M+1).

Síntesis de NDI-1T-Br(b) (**39**)¹¹³



Sobre una disolución a 0 °C del compuesto **48** (540 mg, 1.18 mmol) en THF (190 mL) se añadió gota a gota NBS (210 mg, 1.18 mmol) disuelta en 15 mL de THF en ausencia de luz. La mezcla se agitó durante 18 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se añadió diclorometano (100 mL) y la mezcla se lavó con agua (3 x 40 mL) y una con una disolución saturada de cloruro sódico (2 x 40 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y finalmente se eliminó el disolvente a presión reducida. El crudo contenía una mezcla de los compuestos mono- y dibromado que se separaron mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano/acetato de etilo 100:1) obteniéndose 444 mg (70%) del compuesto monobromado.

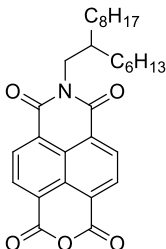
¹H-RMN (700 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.84 (sistema AB, $J_{AB} = 7.6$ Hz, 2H), 8.82 (sistema AB, $J_{AB} = 7.6$ Hz, 2H), 7.51 (s, 1H), 4.20 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.80 - 1.70 (m, 2H), 1.30 - 1.25 (m, 10H), 0.87 (m, 3H).

¹³C-RMN (175 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 162.8, 162.6, 157.3, 155.0, 148.1, 132.9, 131.4, 131.0, 130.9, 127.6, 127.5, 127.4, 126.8, 126.42, 125.4, 104.8, 97.1, 77.2, 41.0, 31.8, 29.3, 29.2, 28.1, 27.1, 22.6, 14.1.

EM (FAB) (m/z) = 536 (M+1).

Capítulo 2. Parte experimental

Síntesis de *N*-(2-hexildecil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (**40**)¹²⁵

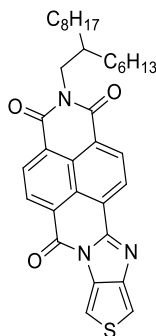


Bajo atmósfera de argón, se disolvieron 3 g (11.16 mmol) de dianhídrido 1,4,5,8-naftalentretetracarboxílico en 30 mL de DMF anhidra. La disolución se calentó a reflujo y sobre ésta se adicionó gota a gota la 2-hexildecilamina (**41**) (2.69 g, 11.16 mmol). La reacción se mantuvo a reflujo 18 horas. Pasado este tiempo el disolvente se eliminó en a presión reducida. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano) para dar 1.9 g (27%) de producto como un sólido ligeramente amarillo.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.82 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.46 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 4.12 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.98 (m, 1H), 1.24-1.34 (m, 24H), 0.86 (m, 6H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 161.9, 148.6, 131.7, 129.9, 126.6, 126.5, 115.7, 45.3, 36.6, 31.9, 31.8, 31.6, 30.0, 29.3, 26.4, 26.3, 22.6, 14.1.

Síntesis de NDI-1T(a) (**46**)¹²⁵



Capítulo 2. Parte experimental

Bajo atmósfera de argón una mezcla de **40** (550 mg, 1.119 mmol) y 2,3-diaminotiofeno (**45**) (153 mg, 1.34 mmol) en 25 mL de ácido acético glacial se agitó a reflujo 20 h. Se observó la aparición de un precipitado el cual se disolvió en diclorometano. La mezcla se lavó con una disolución saturada de NaHCO₃. La fase acuosa se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se lavaron con agua y se secaron sobre MgSO₄, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El sólido se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, diclorometano) obteniéndose 422 mg (74%) de un sólido naranja.

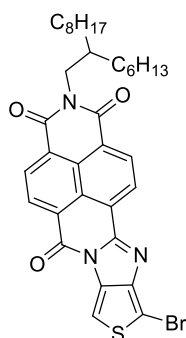
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.83 (m, 4H), 7.57 (d, 1H, *J* = 2.5 Hz), 7.39 (d, 1H, *J* = 2.5 Hz), 4.13 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 2.00 (bs, 1H), 1.50-1.15 (bs, 24H), 0.85 (m, 6H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 163.3, 163.2, 157.5, 154.8, 149.5, 133.5, 131.6, 131.3, 130.8, 127.7, 127.6, 127.2, 126.9, 126.1, 125.2, 109.6, 103.8, 45.1, 36.8, 32.0, 31.9, 30.2, 29.9, 29.7, 29.4, 26.6, 22.8, 14.3, 14.2.

FTIR (CH₂Cl₂) ν (cm⁻¹) = 2956, 2623, 2853, 1697, 1655, 1613, 1586, 1560, 1509, 1464, 1400, 1378, 1337, 1296, 1236, 763.

EM (FAB) (*m/z*) = 539.7 (M⁺).

Síntesis NDI-1T-Br(a) (**38**)



En ausencia de luz y a 0 °C se adicionó gota a gota NBS (131 mg, 0.741 mmol) disuelta en 10 mL de THF sobre una disolución de **46** (422 mg, 0.741 mmol) en 150 mL de THF. La reacción se dejó agitando toda la noche. El

Capítulo 2. Parte experimental

disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo de reacción se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, diclorometano) obteniéndose 380 mg (79%) de un sólido rojo.

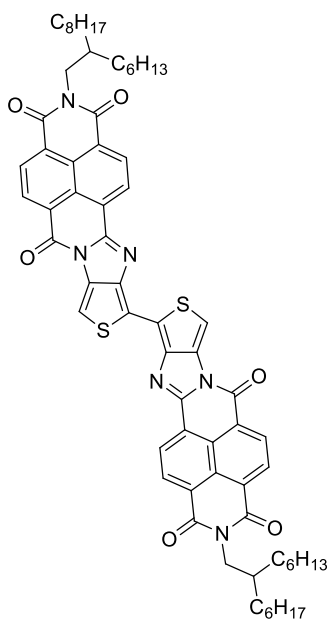
$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.82 (m, 4H), 7.50 (s, 1H), 4.13 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 2.00 (bs, 1H), 1.50-1.15 (bs, 24H), 0.85 (m, 6H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 162.8, 162.7, 157.3, 155.1, 148.1, 132.7, 131.2, 131.0, 130.9, 127.6, 127.5, 127.4, 126.8, 126.4, 125.4, 104.8, 97.1, 77.2, 45.1, 36.8, 32.0, 31.9, 30.2, 29.9, 29.7, 29.4, 26.6, 22.8, 14.3, 14.2.

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2925, 2854, 1702, 1664, 1387, 1334, 1236, 762.

EM (FAB) (m/z) = 647 (M^+)

Síntesis de 2NDI-2T



Bajo atmósfera de argón una mezcla de **38** (119 mg, 0.18 mmol), bis-tributylestano (75 mg, 0.13 mmol) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (21 mg, 0.02 mmol) en 30 mL de DMF anhidra y desgasificada se agitó a 90 °C durante 24 h. Una vez enfriada a

Capítulo 2. Parte experimental

temperatura ambiente se eliminó el disolvente a vacío. El precipitado se filtró y lavó con metanol caliente obteniéndose 35 mg (35 %) de un sólido verde oscuro.

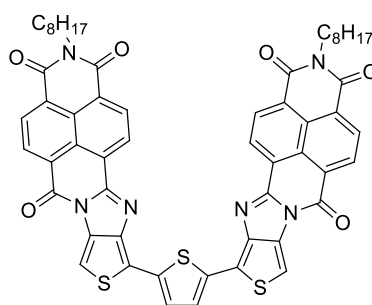
$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.75 (m, 6H), 8.60 (d, 2H, 7.6 Hz), 7.52 (s, 2H), 3.98 (d, 4H, $J = 7.3$ Hz), 1.89 (bs, 2H), 1.45-1.00 (bs, 48H), 0.85 (m, 12 H).

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 1136.5268; encontrado ($\text{M}+\text{H}^+$) 1137.5317.

FT-IR (CHCl_3) ν (cm^{-1}) = 2924, 2853, 1697, 1661, 1583, 1394, 1335, 759.

P. f. : 335 °C

Síntesis de 2NDI-3T(b)



Bajo atmósfera de argón una mezcla de **39** (83 mg, 0.15 mmol), 2,5-trimetilestanniltiofeno (30 mg, 0.07 mmol) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4 mg, $3 \cdot 10^{-4}$ mmol) en 25 mL DMF desgasificado se agitó a 90 °C durante 17 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida quedando un sólido, el cual se filtró y se lavó con metanol y THF caliente obteniéndose 50 mg (83%) de un sólido verde oscuro.

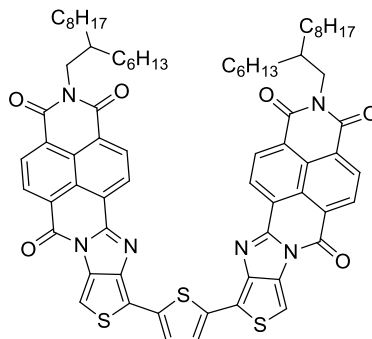
$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 9.37-9.02 (m, 8H), 8.06 (s, 2H), 7.53 (s, 2H), 4.26 (m, 4H), 1.78 (bs, 4H), 1.52-1.20 (bs, 20H), 0.88 (m, 6H).

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 994.2641; encontrado (M^+) 994.2595.

FT-IR (CHCl_3) ν (cm^{-1}) = 2921, 2853, 1695, 1659, 1339, 1288, 759.

Capítulo 2. Parte experimental

Síntesis de 2NDI-3T(a)



Bajo atmósfera de argón una mezcla de **38** (62 mg, 0.09 mmol), 2,5-trimetilestanniltiofeno (30 mg, 0.07 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (11 mg, 9.6·10⁻³ mmol) en 25 mL DMF desgasificado se agitó a 90 °C durante 17 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida quedando un sólido el cual se filtró y se lavó con metanol y THF caliente obteniéndose 24 mg (41%) de un sólido verde oscuro.

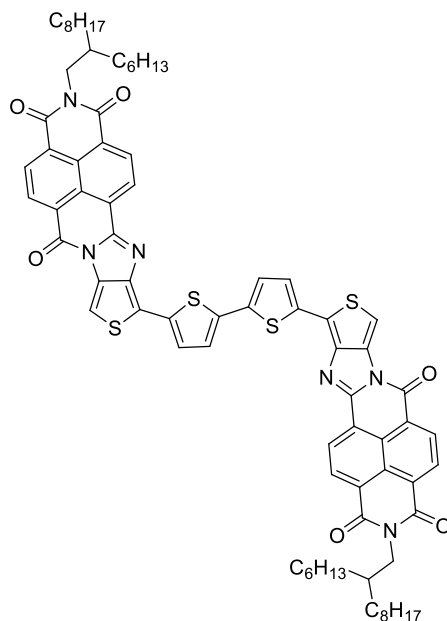
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.37 (bs, 2H), 8.29 (bs, 2H), 8.16 (bs, 2H), 8.01 (bs, 2H), 6.71 (bs, 2H), 6.62 (bs, 2H), 3.61 (bs, 4H), 1.75-0.55 (62H).

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 1218.5145; encontrado (M⁺) 1218.5155.

FT-IR (CHCl₃) ν (cm⁻¹) = 2923, 2859, 1695, 1657, 1339, 1285, 764.

P. f. : 276 °C.

Síntesis de 2NDI-4T



Bajo atmósfera de argón una mezcla de **38** (100 mg, 0.15 mmol), 2,2'-bitiopheno-5,5'-bis(trimetilestannil) (38 mg, 0.08 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (17 mg, 0.02 mmol) en 25 mL DMF desgasificada, se agitó a 90 °C durante 18 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida quedando un sólido el cual se filtró y se lavó con metanol, acetona y éter caliente obteniéndose 40 mg (40%) de un sólido verde oscuro.

¹H-RMN (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 50 °C) δ (ppm) = 8.86 (bs, 2H), 8.68 (m, 6H), 7.43 (bs, 2H), 7.29 (bs, 2H), 7.14 (bs, 2H), 4.02 (m, 4H), 1.94 (bs, 2H), 1.80-1.00 (bs, 48H), 0.80 (bs, 12H).

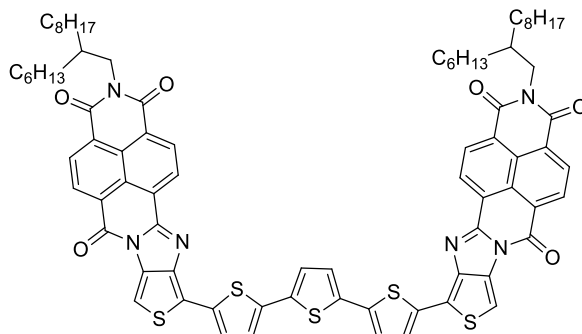
MALDI-HRMS (m/z) = calculado 1300.5022; encontrado (M+H⁺) 1301.5105.

FT-IR (CHCl₃) ν (cm⁻¹) = 2921, 2851, 1700, 1660, 1587, 1291, 758.

P. f. : 346 °C.

Capítulo 2. Parte experimental

Síntesis de 2NDI-5T



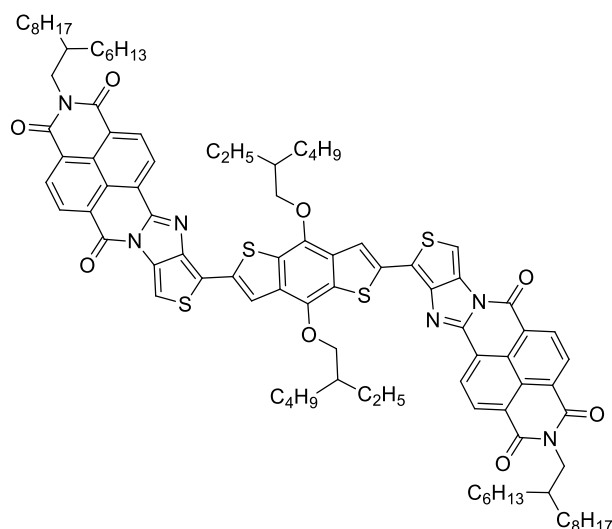
Bajo atmósfera de argón una mezcla de **38** (150 mg, 0.23 mmol), 5,5'-bis(trimilestannil)-2,2':5',2''-tertiofeno (75 mg, 0.14 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (27 mg, 0.02 mmol) en 35 mL DMF desgasificada se agitó a 90 °C durante 18 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida, quedando un sólido el cual se filtró y se lavó con metanol, acetona y hexano caliente. Finalmente se lavó repetidas veces con cloroformo obteniéndose 30 mg (19%) de un sólido negro.

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 1382.4899; encontrado (M⁺) 1382.4936.

FT-IR (CHCl₃) ν (cm⁻¹) = 2924, 2854, 1738, 1703, 1591, 1292, 760.

P. f. : 334 °C

Síntesis de 2NDI-BBT



Bajo atmósfera de argón una mezcla de **38** (100 mg, 0.15 mmol), 2,6-bis(trimetilestannil)-4,8-bis(2-etilhexiloxi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno (60 mg, 0.08 mmol), tri(*o*-tolil)fosfina (19 mg, 0.06 mmol) y Pd₂(dba)₃ (17 mg, 0.015 mmol) en 25 mL DMF desgasificado se agitó a 90 °C durante 20 horas. Se eliminó a presión reducida el disolvente y el crudo se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, diclorometano/éter dietílico 9:1) obteniéndose un sólido el cual se lavó con metanol y hexano caliente para dar 52 mg (43%) de un sólido negro.

¹H-RMN (700 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.79-8.24 (bs, 8H), 7.36 (s, 2H), 6.99 (bs, 2H), 4.09 (bs, 4H), 3.68 (bs, 4H), 2.04-0.5 (bs, 92H).

¹³C-RMN (175 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 162.9, 162.7, 157.2, 153.9, 145.8, 143.7, 133.8, 133.5, 132.1, 131.1, 130.5, 130.1, 129.1, 127.5, 127.1, 126.4, 126.0, 125.5, 124.4, 121.2, 101.9, 96.3, 51.1, 44.5, 40.9, 36.7, 32.0, 31.1, 29.8, 29.7, 29.4, 22.8, 14.7, 14.3, 14.2.

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 1580.7424; encontrado (M⁺) 1580.7421.

FT-IR (CHCl₃) ν (cm⁻¹) = 2925, 2855, 1703, 1666, 1589, 1397, 1337, 761.

4. Capítulo 3. Diseño, síntesis y estudio de derivados de sistemas orgánicos basados en dicetopirrolopirrol y tiofeno.

4.1. Antecedentes

Las amidas, en concreto las bis-amidas unidas a moléculas conjugadas o que forman parte de polímeros, han recibido una gran atención en los últimos años debido al desarrollo de los semiconductores orgánicos. Estas amidas, que contienen fragmentos conjugados, generalmente poseen una planaridad elevada, lo que facilita las interacciones π - π y las interacciones electrónicas dador-aceptor (D-A). Con frecuencia, se introducen cadenas alquílicas en el nitrógeno amídico con objeto de mejorar la solubilidad de los derivados correspondientes. Además, la incorporación de grupos dadores y aceptores permite modular las energías del HOMO y del LUMO.

Dentro de las moléculas conjugadas que contienen grupos amida, el anillo de dicetopirrolpirrol (**DPP**) ha sido una de las moléculas más estudiadas (Figura 1). La primera síntesis de un compuesto que contenía un anillo de DPP se realizó en 1974 por Farnum y colaboradores de manera accidental.¹³⁶ Años más tarde, el anillo de **DPP** se empezó a utilizar como pigmento debido a las similitudes estructurales con otros cromóforos comerciales. A principios de 1980,¹³⁷ Iqbal, Cassar y Rochat mejoraron la ruta sintética para la obtención de **DPP**, convirtiendo los derivados de este anillo en una importante clase de pigmentos usados en tintes, pinturas y plásticos¹³⁸ debido a sus colores intensos y elevada estabilidad térmica.

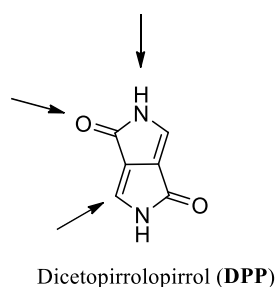


Figura 1. Reactividad del núcleo de DPP

136. D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 15, 2549-2552.

137. a) A. Iqbal, L. Cassar, (C.-G. AG).EP61426.1982; b) A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, (C.-G. AG).EP94911.1983

138. a) A. Iqbal, L. Cassar, A. C. Rochat, J. Pfenniger, O. Wallquist, *J. Coat. Technol.*, **1988**, 60, 37-45; b) Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 203-213; c) O. Wallquist, R. Lenz, *Macromol. Symp.*, **2002**, 187, 617-630; d) O. Wallquist, in *High Performance Pigments*, ed Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**.

Capítulo 3. Antecedentes

El núcleo de **DPP** es muy insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes debido a los enlaces de hidrógeno y las interacciones π - π . Sin embargo, esta solubilidad puede aumentar si se sustituyen los hidrógenos de los nitrógenos por cadenas alquílicas (lineal o ramificada), evitando por lo tanto la formación de dichos enlaces de hidrógeno. Así, estos derivados solubles, ya sean moleculares o poliméricos, son usualmente fuertes fluoróforos,¹³⁹ por lo que han sido utilizados en el desarrollo de quimiosensores, diodos orgánicos emisores de luz (OLED), células solares orgánicas o transistores orgánicos de efecto campo (OFETs)¹⁴⁰. Las propiedades ópticas y electroquímicas de los derivados de **DPP**, así como su capacidad de agregar, dependen en gran manera de la naturaleza electrónica de los grupos arilo y heteroarilo (fenilos, tiofenos, furanos o tiazoles) que están unidos al anillo de **DPP**, lo que hace de él una molécula muy versátil.¹⁴¹

En los últimos años, el núcleo de **DPP** ha sido muy utilizado tanto en la construcción de sistemas dadores-aceptores, como en la de semiconductores orgánicos para la fabricación OFETs y OSCs. Estos sistemas D-A interactúan fuertemente en estado sólido a través de interacciones intermoleculares D-A y π - π , permitiendo la formación de estructuras muy ordenadas a nivel molecular y microscópico. Estas estructuras formadas por moléculas, las cuáles están empaquetadas unas muy cercas de otras, forman dominios cristalinos que son beneficiosos para el transporte de carga. Además, mediante el uso de distintos sustituyentes, la energía de los niveles moleculares se puede ajustar permitiendo la síntesis de semiconductores de tipo p, n o ambipolares con una eficiencia alta en el transporte de carga. En los últimos años, un gran número de moléculas y polímeros basados en **DPP** han sido descritos con movilidades mayores o

139. a) H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 478-480; b) D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, S. Liu, *Macromolecules*, **2006**, 39, 8347-8355; c) E. Q. Guo, P. H. Ren, Y. L. Zhang, H. C. Zhang, W. J. Yang, *Chem. Commun.*, **2009**, 5859-5861.

140. a) Y. Qu, J. Hua, H. Tian, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 3320-3323; b) B. Tieke, A. R. Rabindranath, K. Zhang, Y. Zhu, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, 6, 830-845; c) C. B. Nielsen, M. Turbiez, I. McCulloch, *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 1859-1880; d) D. Chandran, K.-S. Lee, *Macromol. Res.*, **2013**, 21, 272-283; e) Y. Li, P. Sonar, L. Murphy, W. Hong, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 1684-1710; f) S. Qu, H. Tian, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3039-3051; g) M. Kaur, D. H. Choi, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 58-77.

141. A. B. Tamayo, M. Tantiwivat, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 15543-15552.

cercanas a $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y algunas han alcanzado eficiencias solares próximas al 10%.^{142,143,144,145}

4.1.1. Derivados de DPP-tiofeno u oligotiofeno

Dentro de los derivados de **DPP**, los compuestos que presentan tiofenos u oligotiofenos unidos al núcleo central, han demostrado ser muy eficaces en el desarrollo de OFETs y OSCs. A continuación se muestran las distintas estrategias para modificar este tipo de derivados y su uso en distintos campos de la química de materiales, basándonos en el derivado **DPP-2T** como unidad común a todos ellos.

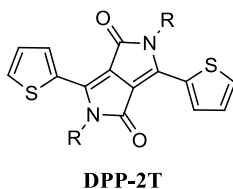


Figura 2. Núcleo de DPP-2T.

4.1.1.1. Funcionalización con cadenas en derivados de DPP-tiofeno

Distintos grupos de investigación han estudiado la influencia que tienen las cadenas alquílicas, tanto el tipo como la posición, en las propiedades de

142. K. Gao, L. Li, T. Lai, L. Xiao, Y. Huang, F. Huang, J. Peng, Y. Cao, F. Liu, T. P. Russell, R. A. J. Janssen, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 7282-7285.

143. S. Cho, J. Lee, M. Tong, J. H. Seo, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 1910-1916.

144. Q. Ye, J. Chang, K.-W. Huang, C. Chi, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 5960-5963.

145. a) A. R. Mohebbi, J. Yuen, J. Fan, C. Munoz, M. f. Wang, R. S. Shirazi, J. Seifter, F. Wudl, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 4644-4648; b) Z. Chen, M. J. Lee, R. Shahid Ashraf, Y. Gu, S. Albert-Seifried, M. Meedom Nielsen, B. Schroeder, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 647-652; c) A. J. Kronemeijer, E. Gili, M. Shahid, J. Rivnay, A. Salleo, M. Heeney, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 1558-1565; d) P. Sonar, S. P. Singh, Y. Li, M. S. Soh, A. Dodabalapur, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 5409-5413; e) R. S. Ashraf, Z. Chen, D. S. Leem, H. Bronstein, W. Zhang, B. Schroeder, Y. Geerts, J. Smith, S. Watkins, T. D. Anthopoulos, H. Sirringhaus, J. C. de Mello, M. Heeney, I. McCulloch, *Chem. Mater.*, **2010**, *23*, 768-770; f) J. Lee, A. R. Han, J. Kim, Y. Kim, J. H. Oh, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20713-20721.

Capítulo 3. Antecedentes

distintos derivados de **DPP-tiofeno** y por lo tanto en sus prestaciones cuando se utilizan en la fabricación de OFETs y OSCs.

El primer ejemplo de utilización de una molécula que contiene el núcleo de **DPP** en una célula solar orgánica como dador fue descrito en 2008 por Nguyen y colaboradores.¹⁴⁶ Dicha molécula estaba constituida por un **DPP** con un tertiofeno unido a cada lado del núcleo (**1**), y condujo a una eficiencia solar máxima del 2.3%, un V_{OC} de 0.67 V y una J_{SC} de 8.42 mA cm^{-2} (Figura 2). Sin embargo, el compuesto **1** no era térmicamente estable ya que los grupos protectores *tert*-butilcarbamatos (*t*-Boc) se eliminaban a altas temperaturas. Por ello, se sintetizó otro compuesto análogo **2**, en el que se sustituyó los grupos *t*-Boc por cadenas 2-etilhexil, aumentando la estabilidad térmica y la solubilidad en comparación con **1**.¹⁴⁷ Además, cuando se utilizó en células solares orgánicas se obtuvo una eficiencia del 3.0% con un J_{SC} de 9.2 mA cm^{-2} , un V_{OC} de 0.75 V y un FF del 44%.

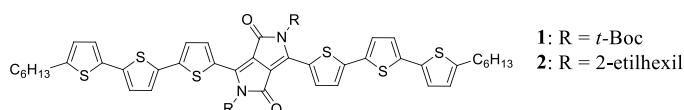


Figura 3.

Con objeto de controlar el auto-ensamblaje entre moléculas y formar estructuras más ordenadas, Reynolds y colaboradores introdujeron cadenas anfífilas en el nitrógeno del anillo de **DPP**, sintetizando el compuesto **3** (Figura 4).¹⁴⁸ Sin embargo, cuando fue utilizado como dador en células solares se obtuvo una eficiencia tan sólo del 0.43%, una J_{SC} de 1.56 mA cm^{-2} , una V_{OC} de 0.5 V y un FF de 0.54. Respecto a sus propiedades de transporte de cargas se obtuvo una movilidad media de huecos de $3.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, un $I_{ON/OFF}$ de $1 \cdot 10^4$ y un V_{Th} de 6.4 V.

146. A. B. Tamayo, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11545-11551.

147. A. B. Tamayo, X.-D. Dang, B. Walker, J. Seo, T. Kent, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 103301.

148. J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, S. P. Tiwari, H. Cheun, J. Shim, M. Yoshio, C. Nuckolls, B. Kippelen, R. K. Castellano, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 2285-2288.

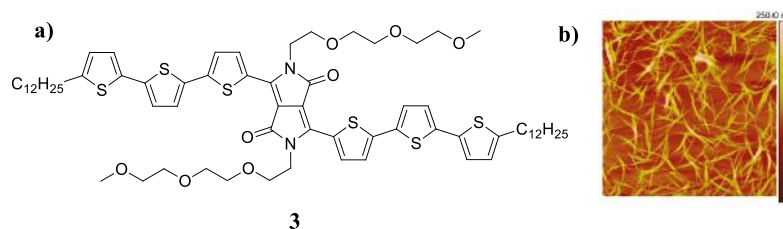


Figura 4. (a) Derivado de DPP con cadenas anfífilas. (b) Imagen de AFM de los agregados formados por **3**.

Además del tipo de cadena que se utiliza es también importante la posición en la que dicha cadena se sitúa. En este sentido, el grupo de Janssen estudió como afectaba la posición de las cadenas alquílicas a las propiedades optoelectrónicas, a la morfología y cristalinidad en diferentes derivados de **DPP** (**4a-c**) (Figura 5).¹⁴⁹

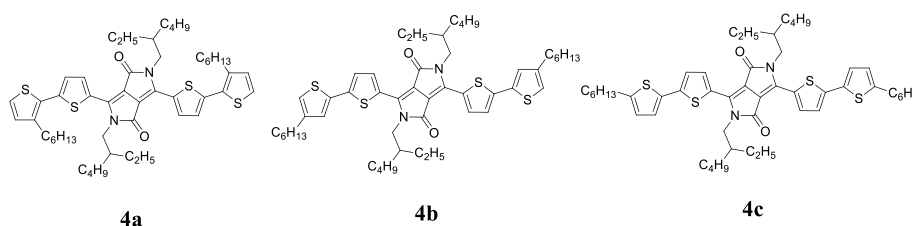


Figura 5.

Aunque la posición de la cadena alquílica tiene poca influencia en los espectros de absorción en disolución, sí que tiene una mayor influencia en los espectros de absorción en sólido y en las propiedades de cristalización. Se comprobó que cada compuesto sintetizado forma diferentes tipos de agregados. Así, mientras el derivado **4b**, con la cadena hexilo en posición 4 forma agregados tipo H, el derivado **4a**, con la cadena en posición 3 da lugar a agregados tipo J. Por último, el derivado **4c**, con la cadena en posición 5 presentaba una orientación intermedia. Estas moléculas fueron utilizadas como dadores en células solares orgánicas con eficiencias máximas de 2.48% para **4a**, de 3.30% para **4b** y de 1.90% para **4c**. La diferencia en las eficiencias entre los tres

149. V. S. Gevaerts, E. M. Herzig, M. Kirkus, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, J. Perlich, P. Müller-Buschbaum, R. A. J. Janssen, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 916-926.

Capítulo 3. Antecedentes

isómeros viene dada por la diferente morfología de las películas, causada por el tipo de agregación.

El grupo de Thuc-Quyen Nguyen también ha investigado los efectos de la estereoisomería en el compuesto **5** (Figura 6).³² Para ello se sintetizaron tres estereoisómeros y se estudiaron sus estructuras cristalinas y propiedades optoelectrónicas. Se observó que las estructuras cristalinas y las movilidades en OFETs son sensibles a la estereoisomería mientras que las propiedades ópticas no.

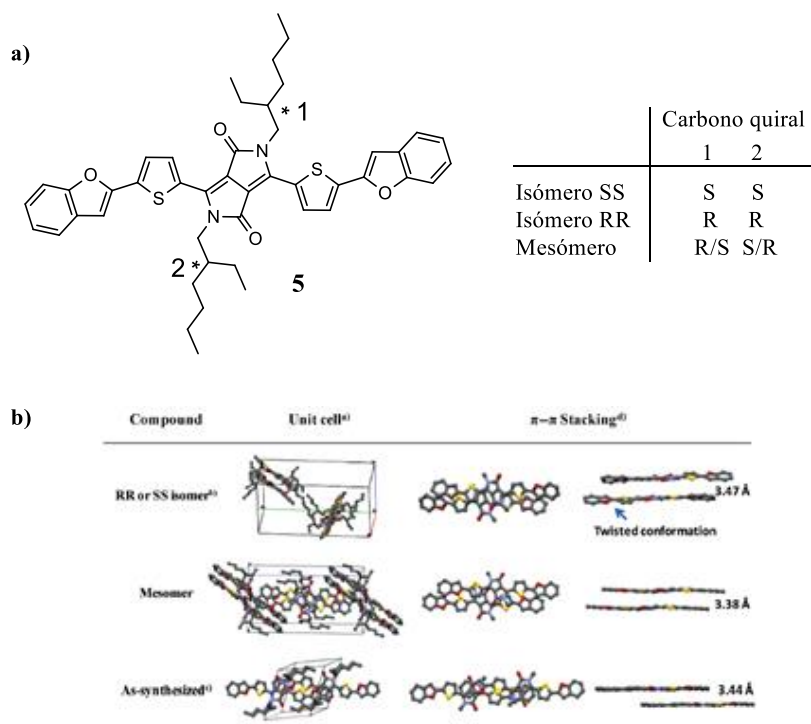


Figura 6. (a) Estructura del compuesto **5**. (b) Estructura cristalina de los isómeros del derivado **5** obtenido mediante difracción de Rayos X.

En la estructura cristalina de los isómeros se observó el diferente empaquetamiento que tenía el mesómero en comparación con los isómeros RR y SS, siendo las interacciones π - π más cercanas en el mismo que en los otros dos derivados (Figura 6). También se observó diferencia en las movilidades de huecos, mientras que en los isómeros RR y SS las movilidades máximas son de $\sim 9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en el mesómero era de un orden de magnitud mayor.

4.1.1.2. Sistemas aceptor-dador (A-D) basados en DPP-2T

Debido al gran número de ejemplos que existen, esta familia se puede dividir en dos grupos:

A) Sistemas A-D-A

B) Sistemas D-A-D

A) Sistemas A-D-A

Se han estudiado diversos sistemas con estructura aceptor-dador-aceptor (A-D-A) en células solares orgánicas y en transistores de efecto campo, donde el núcleo de **DPP-2T** es la unidad aceptor y diferentes núcleos de ariltiofeno actúan como grupos dadores (Figura 7).

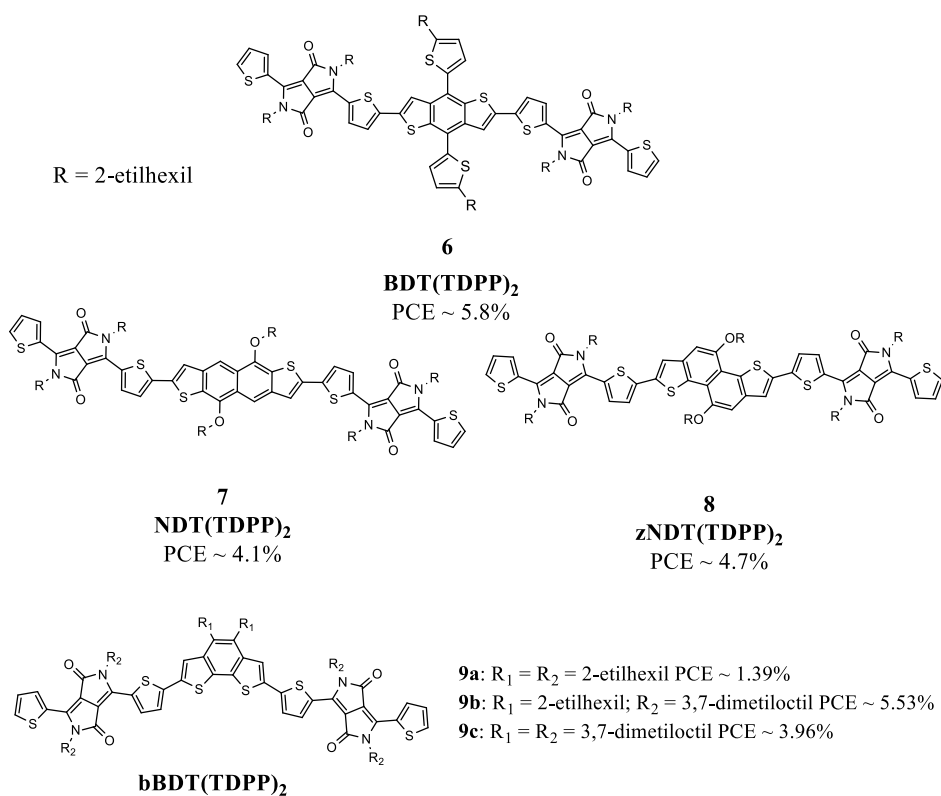


Figura 7.

Capítulo 3. Antecedentes

El grupo de Xiaowei Zhan sintetizó en 2013 el derivado **6**, en el que el núcleo central es el benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]ditiófono **BDT** (Figura 7).¹⁵⁰ La eficiencia obtenida (5.79%) por este compuesto es la más alta en este tipo de derivados. Por otra parte, el grupo de Tobin J. Marks ha preparado varios sistemas lineales de tipo (A-D-A) donde el núcleo central (D) es un nafto[2,3-*b*:6,7-*b'*]ditiófono (**NDT**),¹⁵¹ un nafto[1,2-*b*:5,6-*b'*]ditiófono (**zNDT**)¹⁵² o un benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]ditiófono (**bBDT**) (Figura 7).¹⁵³ Estos tres derivados, se probaron en OFETs con estructura “puerta-abajo/contacto-arriba” obteniendo movilidades de tipo p de 10^{-3} - 10^{-2} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $7.3 \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y de 0.057 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Nguyen y colaboradores también han sintetizado y estudiado sistemas dador-aceptor en los que el núcleo de **DPP-2T** se encuentra en los extremos (Figura 8). Se sintetizaron los trímeros de **DPP** (**10a-b**) con la intención de extender la conjugación π y así conseguir unas mejores propiedades, tanto ópticas como electrónicas,¹⁵⁴

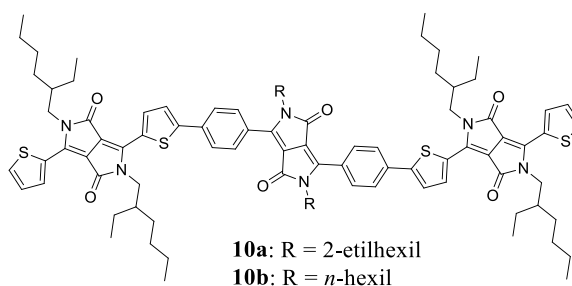


Figura 8.

150. Y. Lin, L. Ma, Y. Li, Y. Liu, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, *3*, 1166-1170.

151. S. Loser, C. J. Bruns, H. Miyauchi, R. P. Ortiz, A. Facchetti, S. I. Stupp, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8142-8145.

152. S. Loser, H. Miyauchi, J. W. Hennek, J. Smith, C. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 8511-8513.

153. T. Harschneck, N. Zhou, E. F. Manley, S. J. Lou, X. Yu, M. R. Butler, A. Timalisina, R. Turrisi, M. A. Ratner, L. X. Chen, R. P. H. Chang, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 4099-4101.

154. J. Liu, Y. Sun, P. Moonsin, M. Kuik, C. M. Proctor, J. Lin, B. B. Hsu, V. Promarak, A. J. Heeger, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 5898-5903.

Estos compuestos se utilizaron en células solares orgánicas como dadores alcanzando eficiencias de 4.8% para **10a** y de 5.5% para **10b**. Además, ambos compuestos mostraron un comportamiento ambipolar en transistores de efecto campo con estructura “puerta-abajo/contacto-arriba”, con unas movilidades máximas de huecos y electrones de $6.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para **10a** respectivamente y de $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para **10b**.

Esta diferencia en las eficiencias solares y movilidades se debe a la distintas cadenas alquílica empleadas. El derivado con la cadena ramificada 2-etilhexil muestra una menor tendencia a la cristalización que su análogo con la cadena *n*-hexil. Esta diferencia en la cristalinidad, causada por la distintas interacciones intermoleculares en estado sólido, se traducen en unas peores prestaciones como semiconductor en materiales (opto)electrónicos. Este es otro ejemplo que demuestra la importancia que tiene la elección de las cadenas alquílicas en el diseño de los materiales orgánicos.

El grupo de Xiaobin Peng¹⁵⁵ y el grupo de Janssen y colaboradores¹⁴² sintetizaron diferentes sistemas A-D-A en el que el núcleo dador es un anillo de porfirina y los extremos son dos anillos de **DPP-2T** (Figura 9). En ambos trabajos el **DPP** y la porfirina se unen a través de un puente de acetileno, el cual tiene diversas funciones: disminuye la energía del orbital HOMO debido a la hibridación sp del carbono, aumenta las interacciones π - π y facilita el transporte de carga intramolecular. Estos compuestos muestran un espectro de absorción bastante amplio absorbiendo a $\lambda > 800 \text{ nm}$, lo que se traduce en un gap pequeño. Ambas moléculas fueron utilizadas en células solares orgánicas como dadores con una eficiencia de 7.23% para **11** y 8.08% para **12**.

155. H. Qin, L. Li, F. Guo, S. Su, J. Peng, Y. Cao, X. Peng, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 1397-1401.

Capítulo 3. Antecedentes

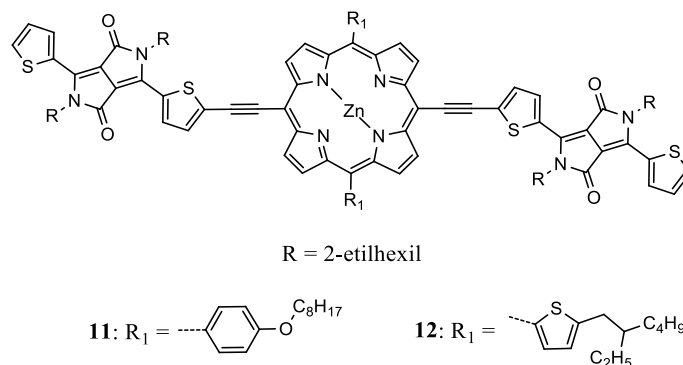


Figura 9.

Existen ejemplos en la bibliografía donde estos sistemas A-D-A, además de usarse en células solares orgánicas como dadores, también han sido utilizados como aceptores. Así, Zhan y colaboradores describieron la síntesis y estudio del compuesto **13** donde el fragmento dador es indaceno[2,1-*b*:6,5-*b'*]ditiofeno (Figura 10).¹⁵⁶ Debido a la estructura rígida y plana de esta unidad, los compuestos que tienen este núcleo muestran unas altas interacciones π - π . Tanto si se usaba como aceptor o como dador en células solares, este derivado mostraba una eficiencia de 0.83 y de 2.82%, respectivamente.

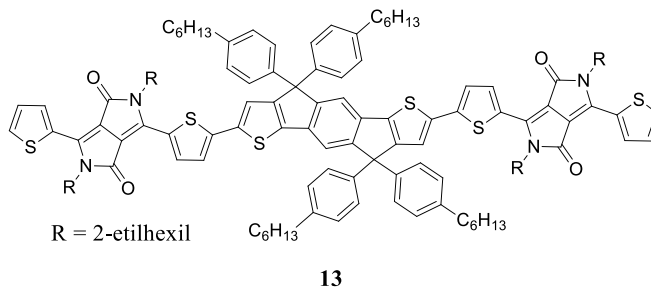


Figura 10.

Por su parte, Jiannian Yao y colaboradores han descrito compuestos trigonales que contienen tres fragmentos de **DPP** unidos a un núcleo de trifenilamina, por un anillo de tiofeno o bitiofeno (**14a-b**) (Figura 11).¹⁵⁷ Ambos

156. H. Bai, P. Cheng, Y. Wang, L. Ma, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 778-784.

157. A. Tang, L. Li, Z. Lu, J. Huang, H. Jia, C. Zhan, Z. a. Tan, Y. Li, J. Yao, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 5747-5757.

compuestos, cuando se probaron como dadores en células solares utilizando como aceptor el PC₇₁BM, condujeron a unas eficiencias máximas del 1.38 y 2.95%, respectivamente. Este aumento de la eficiencia se debe al incremento de la conjugación cuando se añade un nuevo anillo de tiofeno. Tanto **14a** como **14b** se utilizaron también como aceptores en células solares, usando como dador el P3HT, obteniendo unas eficiencias del 0.53 y 0.63%, respectivamente.

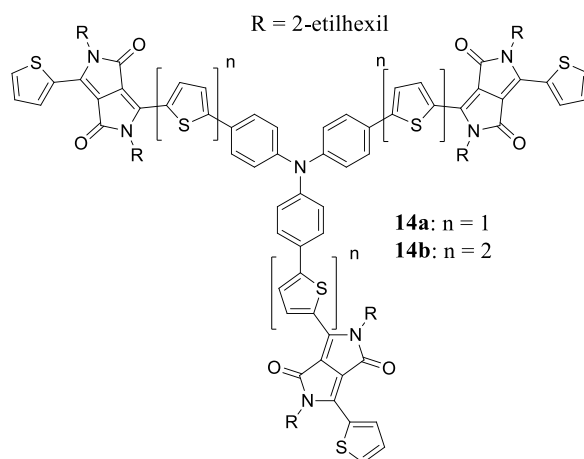


Figura 11.

B) Sistemas D-A-D

Se han descrito sistemas estructurales similares a los anteriormente descritos, con la diferencia de que los anillos de **DPP-2T** no están en los extremos sino flanqueados por otros grupos dadores, generalmente tiofenos o benzoderivados.

Así, el grupo de Thuc-Quyen Nguyen estudió la influencia que tiene la sustitución de los heteroátomos en grupos aromáticos terminales en tres moléculas derivadas de **DPP-2T** (**15a-c**) (Figura 12).¹⁵⁸ Mientras que esta sustitución no afectaba a los niveles de energía, sí que afectaba a la solubilidad, al empaquetamiento, a la morfología de las películas y por lo tanto, a las movilidades de carga y a las propiedades fotovoltaicas. Estas diferencias se deben a las distintas interacciones intermoleculares en estado sólido

158. J. Liu, B. Walker, A. Tamayo, Y. Zhang, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 47-56.

Capítulo 3. Antecedentes

comprobadas en rayos X de monocristal (Figura 13). En ellos se muestra como el derivado **15b**, el cual muestra la mejor movilidad y eficiencia, es el que tiene las interacciones π - π más cercanas. Este estudio es interesante ya que demuestra la importancia de la relación estructura-propiedad en moléculas pequeñas.

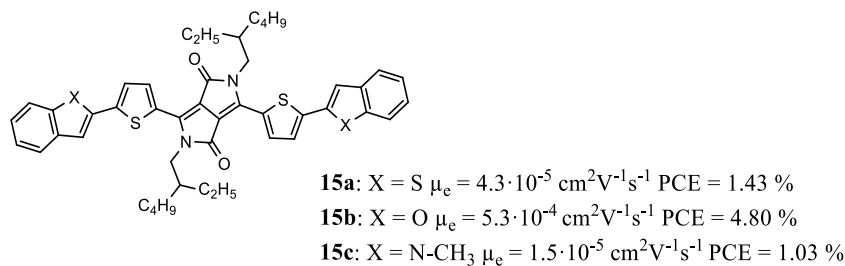


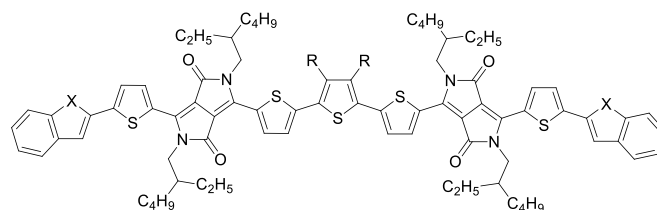
Figura 12.

Compound	Side view ^{a)}	Layer structure ^{b)}	Intermolecular overlapping and distance ^{c)}
DPP(BTFu) ₂			 (3.32 Å)
DPP(TBTh) ₂			 (3.50 Å)
DPP(TInd) ₂			 (N/A) ^{d)}

Figura 13. Estructura cristalina de los distintos compuestos del derivado **15** obtenido mediante difracción de Rayos X.

El grupo de Janssen también investigó el comportamiento de cuatro derivados de bis-DPP estructuralmente análogos a los citados anteriormente (**15a-15c**). En este trabajo, los anillos de DPP están unidos mediante un tertiofeno y funcionalizados en los extremos con un anillo de benzotiofeno o de benzofurano, respectivamente (Figura 14).¹⁵⁹

159. W. Li, M. Kelchtermans, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 15150-15157.

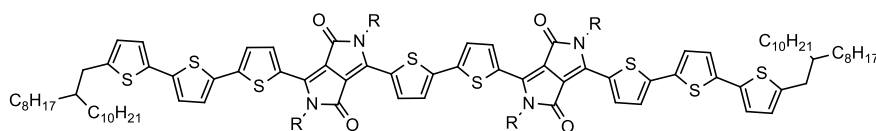


16a: R = H, X = S PCE = 4.6 %
16b: R = Me, X = S PCE = 3.5 %
16c: R = H, X = O PCE = 4.0 %
16d: R = Me, X = O PCE = 3.8%

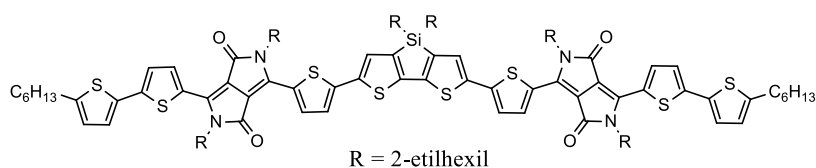
Figura 14.

Aunque los cuatro derivados presentan unos niveles de energía casi idénticos sus solubilidades son diferentes. Esto provoca que el compuesto con la solubilidad más baja (**16a**), posea una eficiencia más alta en células solares (4.6%), debido a la morfología de sus películas. Estos resultados muestran que pequeños cambios estructurales en las moléculas, provocan cambios importantes en la actividad fotovoltaica de las mismas.

En estos sistemas basados en bis-**DPP**s se han sintetizado materiales en las que una cadena de oligotiofeno o un ditienosilol actúa como puente de unión entre las dos unidades de **DPP**. (Figura 15).



17a: R = *t*-Boc
17b: R = H



R = 2-etilhexil

18

Figura 15.

En 2012, el derivado **17a**, basado en un bis(**DPP-2T**) y grupos amida funcionalizados con *t*-Boc fue sintetizado por Yamashita y colaboradores

Capítulo 3. Antecedentes

(Figura 15).¹⁶⁰ La síntesis de **17b** se realizó a través de la eliminación de los grupos *t*-Boc a 200 °C, formando las correspondientes amidas. Dichas amidas formaban enlaces de hidrógeno entre los grupos NH y los carbonilos adyacentes, provocando un alto orden molecular en estado sólido. La molécula **17b**, fue utilizada en OFETs mostrando un carácter ambipolar con una movilidad de huecos y electrones de $6.7 \cdot 10^{-3}$ y $5.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente.

Cho y colaboradores describieron la síntesis y las propiedades de un bis-DPP similar (**18**), con bitiofenos en los extremos y en el centro un núcleo de tienosilol (Figura 15).¹⁶¹ Este compuesto muestra un amplio rango de absorción entre 500-780 nm con un máximo a 648 nm. Cuando el espectro de UV-Vis se registra en sólido el onset de absorción se desplaza a 840 nm, sugiriendo una fuerte interacción en estado sólido. Este compuesto mostraba movilidad de huecos y electrones de $3.7 \cdot 10^{-3}$ y de $5.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente tras un tratamiento de “annealing” a 110 °C.

Por último, la molécula **19** (Figura 16) fue también utilizada en la fabricación de transistores de efecto campo mostrando carácter ambipolar con unas movilidades de huecos y electrones de $1.6 \cdot 10^{-2}$ y $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ respectivamente, cuando se sometía a un “annealing” de 150 °C. A esta temperatura se conseguía que la distancia entre moléculas y la morfología de las películas fuera la óptima.¹⁶²

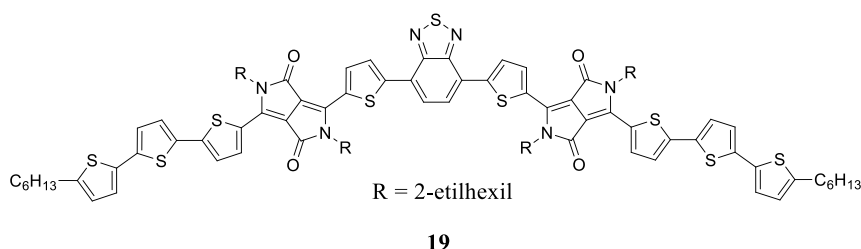


Figura 16.

160. Y. Suna, J.-i. Nishida, Y. Fujisaki, Y. Yamashita, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 3356-3359.

161. W. Kang, M. Jung, W. Cha, S. Jang, Y. Yoon, H. Kim, H. J. Son, D.-K. Lee, B. Kim, J. H. Cho, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2014**, *6*, 6589-6597.

162. Y. Zhang, C. Kim, J. Lin, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 97-105.

4.1.1.3 Derivados de DPP-2T con grupos electroceptores terminales

Una manera de disminuir el gap y desplazar el “onset” hacia el infrarrojo cercano en sistemas dador-aceptor-dador, basados en núcleos de **DPP-2T**, es unir grupos electroceptores en los extremos. Esta funcionalización además permite la disminución del nivel del LUMO, haciendo que las moléculas sean más estables al aire. Existen varios ejemplos en la bibliografía en los que se usa esta estrategia, la cual ha servido para la obtención de semiconductores, tanto para células solares como para transistores de efecto campo.

Respecto a la utilización de derivados de **DPP-2T** como aceptores en células solares, Prashant Sonat y colaboradores describieron en 2010, una serie de derivados con grupos trifluorometilos y trifluorofenilos (**20-23**) con eficiencias que oscilan entre 0.14-1.00 % (Figura 16).¹⁶³

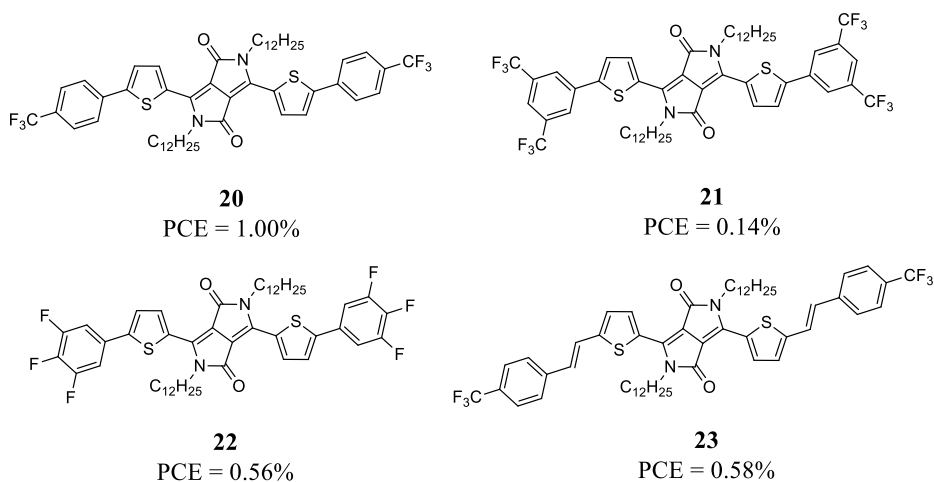


Figura 16.

Análogamente se han sintetizado y estudiado otros derivados (**24-26**) donde se usan grupos benzonitrilo con el mismo objetivo (Figura 17).¹⁶⁴

163. P. Sonar, G.-M. Ng, T. T. Lin, A. Dodabalapur, Z.-K. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 3626-3636.

164. Y. Kim, C. E. Song, E. J. Ko, D. Kim, S. J. Moon, E. Lim, *RSC Advances*, **2015**, *5*, 4811-4821.

Capítulo 3. Antecedentes

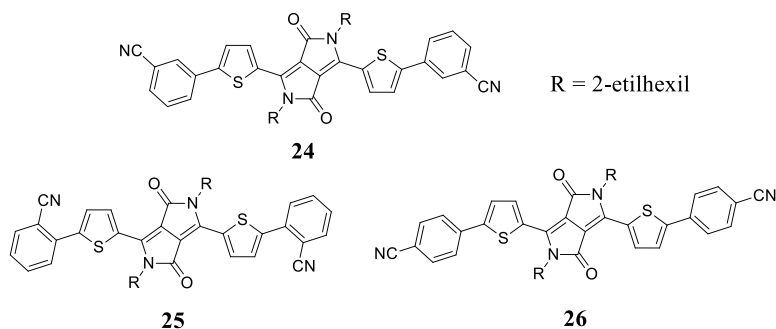


Figura 17.

En estos derivados en función de la posición del grupo ciano se obtuvieron PCEs en un rango entre 0.08-1%. Cuando se fabricaron células solares usando como dador el P3HT y como aceptor estos materiales, se obtuvieron unas eficiencias del 0.46% para **25**, 0.08% para **24** y de 0.47% para **26**. La posición del grupo ciano influye no sólo en las propiedades ópticas, teniendo **26** un mayor desplazamiento batocrómico que sus análogos, sino que también en la habilidad para agregar formando mejores películas. Por último, se fabricó también una célula solar terciaria usando como aceptor una mezcla del derivado **25** y **26**, con una eficiencia del 1%.

Gregory C. Welch y colaboradores describieron la síntesis de dos derivados de **DPP-2T** funcionalizados en los extremos con aril imidas (**27-28**) (Figura 18).¹⁶⁵ Las aril imidas son conocidas por su tendencia a agregar mediante interacciones π - π , además de aumentar la afinidad electrónica. Ambos compuestos fueron probados en OFETs con estructura “puerta-abajo/contacto-arriba” con contactos de Al, obteniendo unas movilidades de $1.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ en el derivado de naftalimida (**27**) y de $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ en el derivado de ftalimida (**28**).

165. A. D. Hendsbee, J.-P. Sun, L. R. Rutledge, I. G. Hill, G. C. Welch, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 4198-4207.

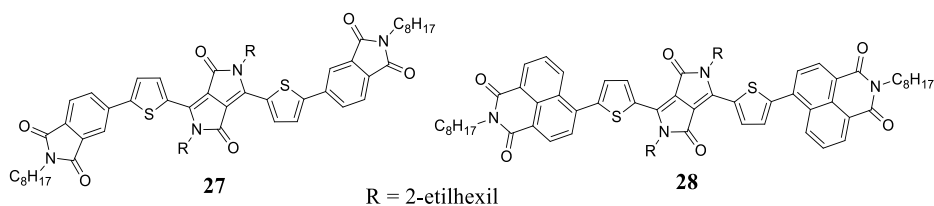


Figura 18.

Russell y colaboradores desarrollaron un derivado de **DPP-2T** D-A-D funcionalizado con grupos cianoacetato de etilo (**31**) consiguiendo un gap óptico de 1.41 eV, determinado a partir del “onset” del espectro de absorción en sólido (880 nm).¹⁶⁶ Cuando se probó en una célula solar mostró sólo una eficiencia de 1.18%, con una J_{SC} de 2.8 mAcm^{-2} , un V_{OC} de 0.74 V y un FF del 58%. Sin embargo, cuando se añadía un 3% de DIO la eficiencia subía a un 3%, el V_{OC} era de 0.72 V, el J_{SC} aumentaba a 13.6 mAcm^{-2} y el FF era del 48%.

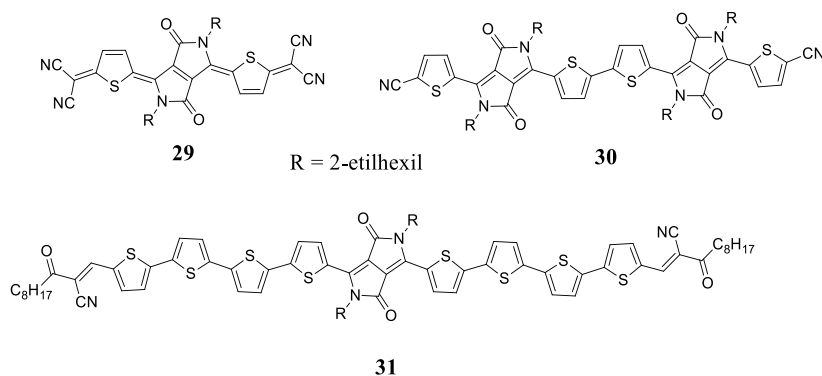


Figura 19.

Otros grupos electroaceptores que se han usado en este tipo de sistemas son los grupos ciano. A la molécula **30** (Figura 19), el cual es un bis-**DPP-2T**, se le incorporaron grupos ciano a cada lado de los tiofenos.¹⁶⁷ Con unos niveles de energía de HOMO y LUMO de -5.45 y -3.74 eV, éste derivado se probó en OFETs mostrando un comportamiento ambipolar con unas movilidades de

166. H. Wang, F. Liu, L. Bu, J. Gao, C. Wang, W. Wei, T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 6519-6525.

167. L. Wang, X. Zhang, H. Tian, Y. Lu, Y. Geng, F. Wang, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 11272-11274.

Capítulo 3. Antecedentes

huecos y electrones de 0.066 y 0.033 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente, un $I_{\text{ON/OFF}}$ de $1.2 \cdot 10^5$ para huecos y un $I_{\text{ON/OFF}}$ de $4.7 \cdot 10^3$ para electrones.

Un caso excepcional es el comportamiento del compuesto **29** (Figura 19). Este derivado de **DPP-2T** con estructura quinoide con dos grupos dimalonitrilo en los extremos, descrito por Zhu y colaboradores, presenta una movilidad de electrones de 0.35 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en OFETs cuando se deposita a partir de disolución, de 0.55 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ cuando era depositado mediante sublimación y de 0.96 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ cuando era medido en monocristal.^{168, 169} Esta última es la mayor movilidad conseguida de tipo n hasta el momento en derivados de DPP moleculares.

168. Y. Qiao, Y. Guo, C. Yu, F. Zhang, W. Xu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 4084-4087.

169. W. S. Yoon, S. K. Park, I. Cho, J.-A. Oh, J. H. Kim, S. Y. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 3519-3524.

4.2. Plan de trabajo

Como se ha visto en los antecedentes de esta memoria, en la bibliografía existen una gran cantidad de ejemplos de moléculas de **DPP** unidas a fragmentos de oligotiofenos formando diferentes estructuras dadoras-aceptoras con propiedades distintas. Esta estrategia de síntesis ha permitido crear moléculas interesantes desde el punto de vista de la fabricación de OFETs y OSCs.

Por ello, en el presente capítulo se presenta la síntesis y el estudio realizado sobre nuevos sistemas dador-aceptor basados en la utilización del núcleo de **DPP-2T**, unidad de gran versatilidad en el diseño “*ad-hoc*” de materiales con propiedades electrónicas. Dicho bloque molecular se ha unido a distintos fragmentos moleculares como son el dicianovinileno, el benzotritiofeno o la misma unidad de **DPP-2T** con el objetivo de investigar las propiedades electrónicas, ópticas y su comportamiento en células solares y transistores de efecto campo. Las moléculas que hemos estudiado aparecen reflejadas a continuación:

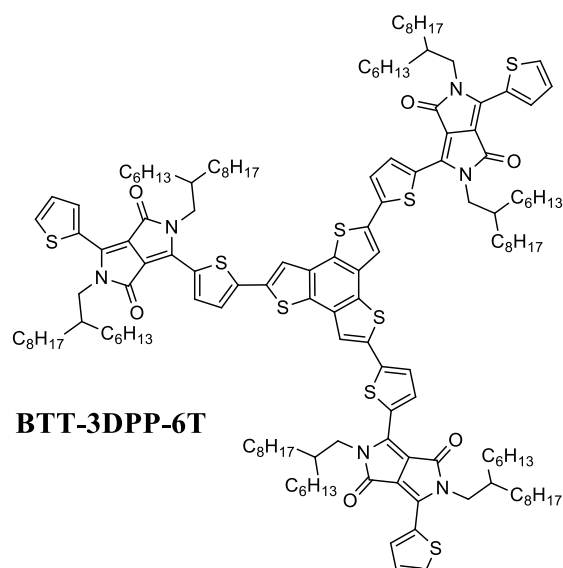
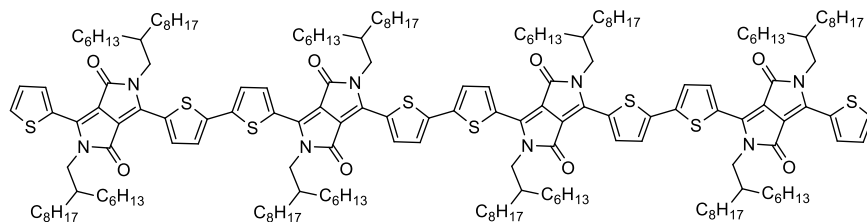
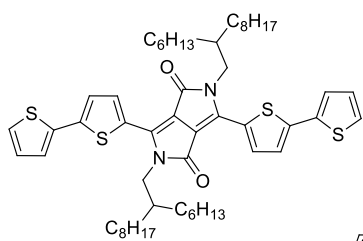


Figura 19. Derivados de **DPP-2T** con geometría trigonal.

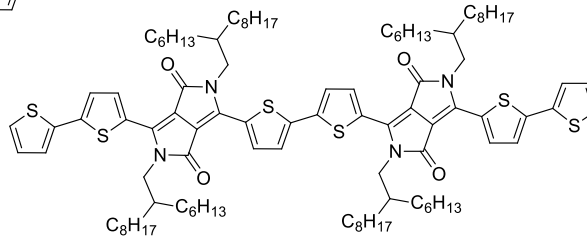
Capítulo 3. Plan de trabajo



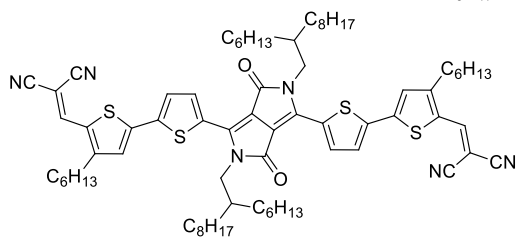
4DPP-8T



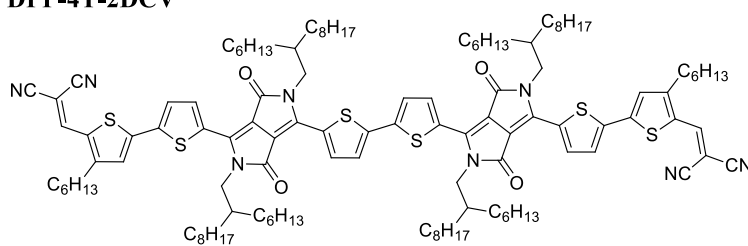
DPP-4T



2DPP-6T



DPP-4T-2DCV



2DPP-6T-2DCV

Figura 20. Derivados lineales de DPP-2T.

4.3. Discusión de resultados

4.3.1. Derivados de DPP-2T con geometría trigonal

Los sistemas π -conjugados trigonales tienen actualmente gran interés por su uso en dispositivos (opto)electrónicos.¹⁷⁰ De entre todos ellos, varios grupos de investigación han descrito la síntesis y estudio de oligotiofenos trigonales con tres o más anillos de tiofenos unidos a un anillo central de benceno. Recientemente, se ha descrito la síntesis de otro anillo, el benzotritiofeno (**BTT**) (Figura 21), en el que tres anillos de tiofeno están fusionados al benceno. Debido a su rica densidad electrónica, el **BTT** puede servir como unidad dadora en el diseño de dispositivos (opto)electrónicos. Además, la conjugación π extendida y planaridad del esqueleto de **BTT** induce las interacciones π - π , provocando una fuerte agregación y aumentando el empaquetamiento en estado sólido.^{171,172,173} Este comportamiento junto con el tipo de simetría que posee el **BTT** (C_{3h}) permite la formación de estructuras dendríticas tridimensionales.¹⁷⁴ Un aumento de la conjugación en dos dimensiones es interesante ya que normalmente provoca una disminución en la energía del gap.

En este apartado se describe la síntesis y caracterización óptica y electroquímica de un nuevo oligotiofeno en donde tres fragmentos de **DPP-2T** se unen al núcleo de **BTT** formando una estructura trigonal. También se comparará con derivados análogos lineales, sintetizados por el grupo del profesor Tobin J. Marks,^{151,152,175} basados en el núcleo de benzoditiofeno (**BDT**) y naftoditiofeno (**NDT**), con objeto de entender el efecto que tiene el cambio de sistemas lineales a sistemas trigonales sobre las propiedades ópticas y

170. a) A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2695-2728; b) Y. Lin, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9655-9657; c) Y. Lin, H. Wang, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 14627-14632; d) Y. Lin, Y. Wang, J. Wang, J. Hou, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 5137-5142.

171. B. Nieto-Ortega, J. Casado, J. T. López Navarrete, G. Hennrich, F. J. Ramírez, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, 7, 3314-3322.

172. B. Nieto, F. J. Ramírez, G. Hennrich, B. Gómez-Lor, J. Casado, J. T. L. Navarrete, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2010**, 114, 5710-5717.

173. C. Ruiz, E. M. García-Frutos, D. A. da Silva Filho, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, B. Gómez-Lor, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 5470-5477.

174. T. Kashiki, M. Kohara, I. Osaka, E. Miyazaki, K. Takimiya, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 4061-4070.

175. A. Guerrero, S. Loser, G. Garcia-Belmonte, C. J. Bruns, J. Smith, H. Miyauchi, S. I. Stupp, J. Bisquert, T. J. Marks, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 16456-16462.

Capítulo 3. Discusión de resultados

electroquímicas y la aplicabilidad de los compuestos para la fabricación de los dispositivos (opto)electrónicos.

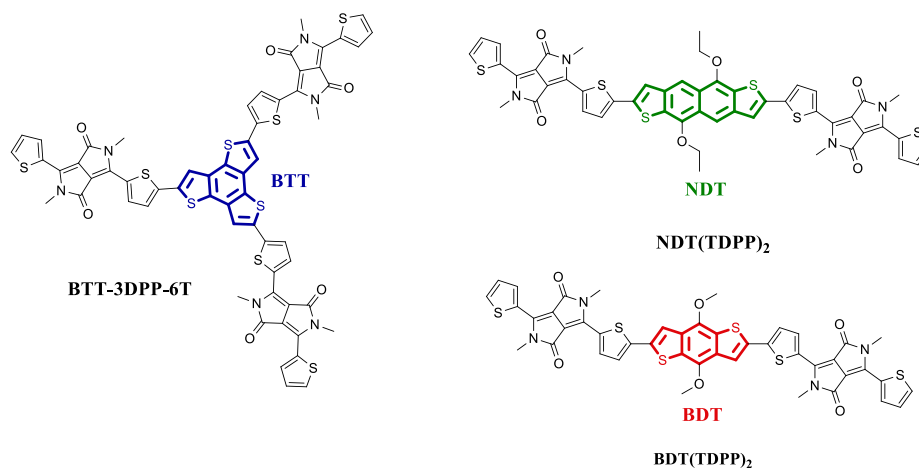
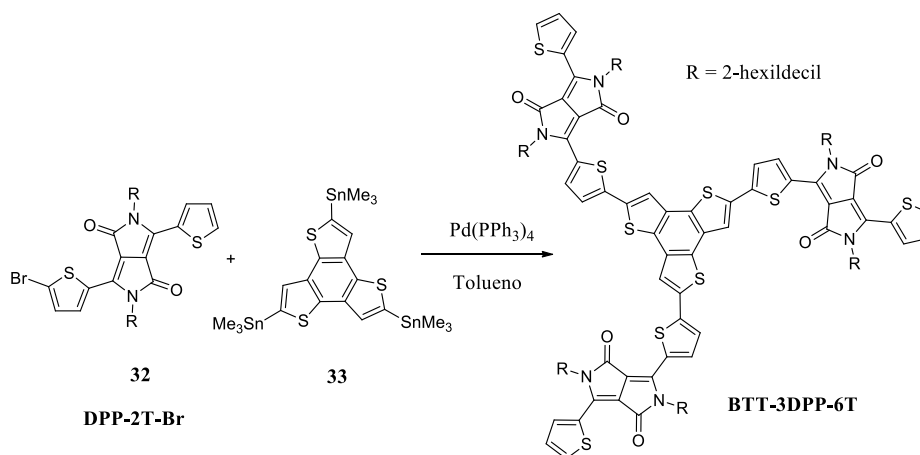


Figura 21.

4.3.1.1. Síntesis del derivado **BTT-3DPP-6T**

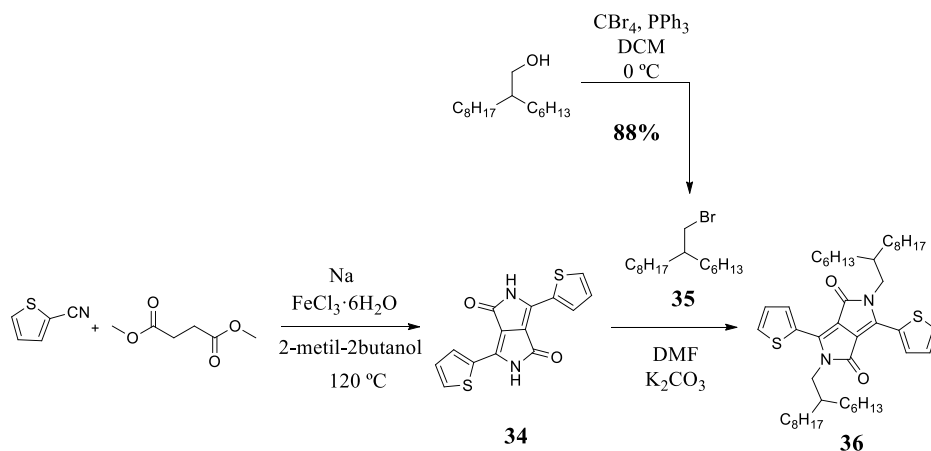
La molécula objetivo se obtuvo por acoplamiento de Stille entre los intermedios **DPP-2T-Br** (**32**) y **33** (Esquema 1).



Esquema 1. Ruta de síntesis de **BTT-3DPP-6T**.

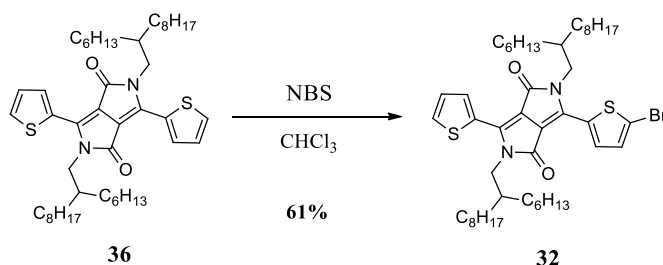
La síntesis de la molécula **32** se llevó a cabo siguiendo los esquemas de reacción 2 y 3.

Capítulo 3. Discusión de resultados



Esquema 2. Ruta sintética para la obtención del derivado **36**.

Para la obtención del derivado **34** se partió de los reactivos comerciales 2-tiofencarbonitrilo y dimetilsuccinato, los cuáles se hicieron reaccionar con sodio y tricloruro de hierro hexahidratado en 2-metil-butanol.¹⁷⁶ La reacción del derivado **34** con 1-bromo-2-hexildecano (**32**) en DMF permitió la obtención del producto **36**, tras cromatografiar la mezcla resultante. Previamente, la síntesis de la cadena alquílica **35** se llevó a cabo mediante la reacción de 2-hexil-1-decanol con tetrabromuro de carbono y trifenilfosfina en diclorometano con un rendimiento del 88%. Finalmente, la bromación del derivado **36** con un equivalente de NBS nos condujo al producto **32** (Esquema 3).

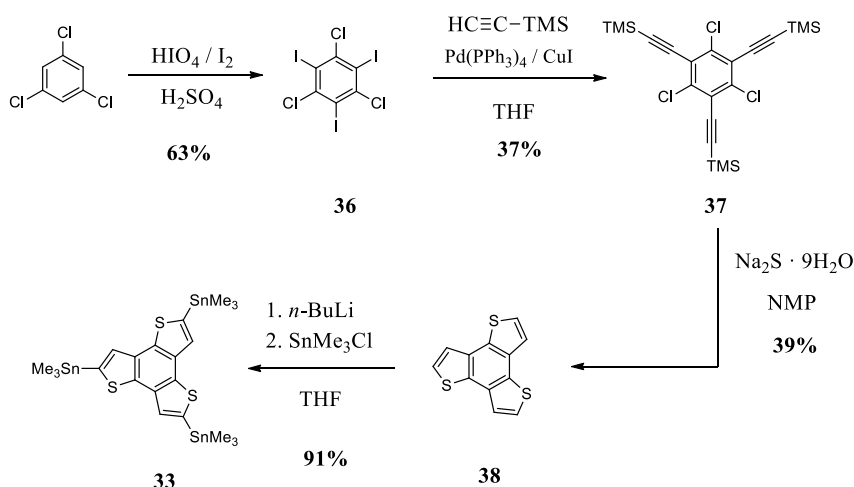


Esquema 3. Síntesis del compuesto **32**.

Por otra parte, la síntesis del trisestannano del benzotritiofeno (**33**) se realizó siguiendo el siguiente esquema de reacción.

176. M. Castelaín, H. Salavagione, J. L. Segura, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 2798-2801.

Capítulo 3. Discusión de resultados

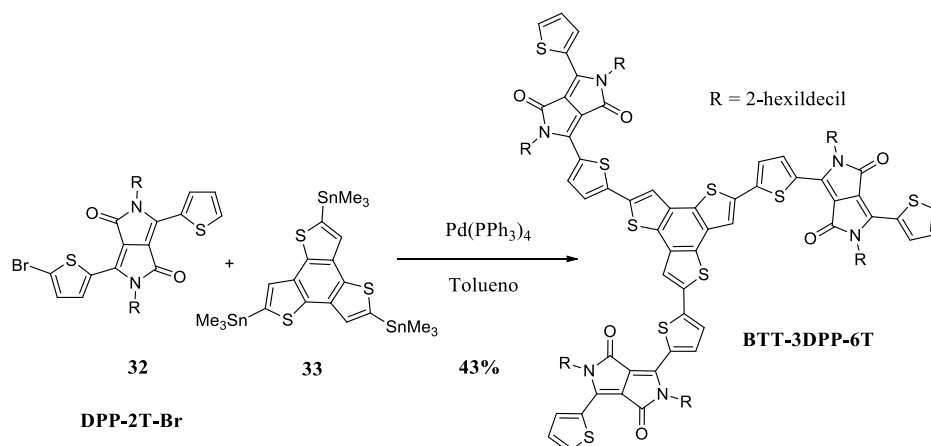


Esquema 4. Ruta de síntesis del derivado **33**.

En primer lugar, el tratamiento del reactivo comercial 1,3,5-triclorobenceno con ácido peryódico y yodo en ácido sulfúrico condujo a 1,3,5-tricloro-2,4,6-triyodobenceno con un 63% de rendimiento. Posteriormente, se llevó a cabo un triple acoplamiento de Sonogashira con trimetilsililacetileno catalizado por Pd(PPh₃)₄ y usando CuI como cocatalizador para obtener el derivado **37** con un rendimiento del 37%. La reacción del 1,3,5-tricloro-2,4,6-tris(2-trimetilsililetinil)benceno con Na₂S·9H₂O en *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) condujo al anillo de **BTT** con un rendimiento del 39%. La NMP, juega un papel importante ya que en sustratos no activados sin grupos fuertemente electroattractores, las S_NAr donde el nucleófilo es el azufre se pueden acelerar mediante el uso de disolventes polares apróticos y/o alta temperatura.¹⁷⁷ Por último, la adición de *n*-BuLi y cloruro de trimetilestaño dio como resultado el derivado **33** con un rendimiento de 91%.¹⁷⁴

El compuesto final **BTT-3DPP-6T** se obtuvo mediante un triple acoplamiento de Stille entre el derivado **33** y **DPP-2T-Br (32)** con un 43 % de rendimiento.

177. T. Kashiki, S. Shinamura, M. Kohara, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 2473-2475.



Esquema 5. Síntesis de **BTT-3DPP-6T**.

Exceptuando el núcleo de **DPP-2T** sin cadenas alquílicas (**34**, Esquema 2), todos los productos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas, así como por espectrometría de masas.

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ de **BTT-3DPP-6T** muestra a 3.96 ppm la señal que corresponde a los protones del carbono unido al nitrógeno del **DPP**. Se puede asignar una señal ancha al protón del CH puente de la cadena alquílica en torno a 3.97 ppm. El resto de protones de la cadena alquílica aparecen en el rango de 1.35-0.70 ppm. Los protones aromáticos fueron asignados mediante H-H COSY y comparándolos con los datos de la bibliografía.¹⁷⁸ La asignación de las señales de la zona aromática aparece descrita en la figura 22. El ensanchamiento de las señales se debe al apilamiento de la molécula causado por las interacciones π - π .

178. Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, M. Allain, N. Mercier, J. Roncali, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 273-276.

Capítulo 3. Discusión de resultados

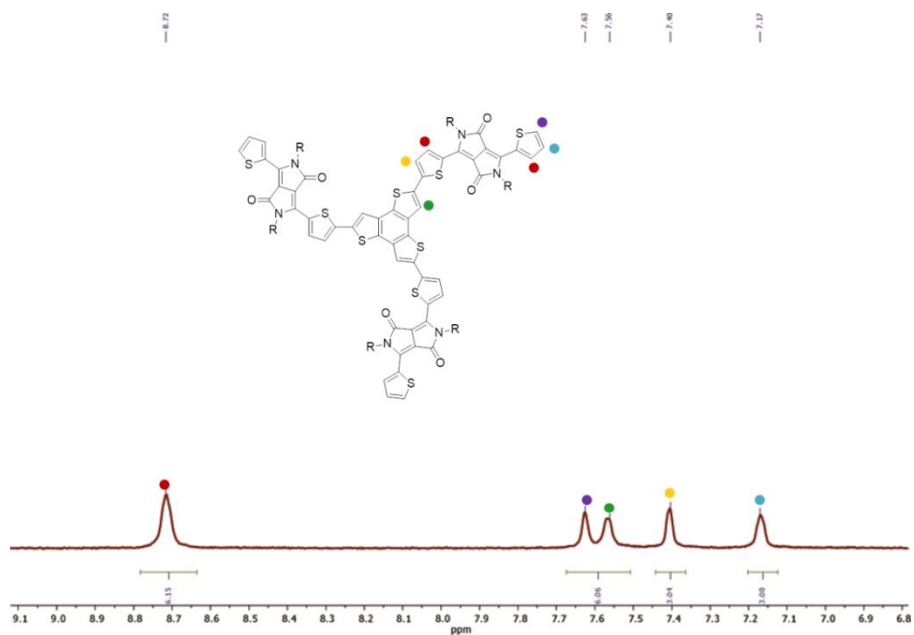


Figura 22. Asignación de los protones aromáticos de **BTT-3DPP-6T**.

Por otro lado, el espectro de ¹³C-RMN muestra la señal del carbono amídico del anillo de **DPP** a 161.8 ppm, el resto de señales, tanto olefínicas como alifáticas aparecen en la zona habitual. En cuanto a la espectroscopía IR se muestra la presencia de la banda C=O de la amida a 1668 cm⁻¹.

4.3.1.2. Espectroscopía UV-Vis

Las propiedades electrónicas del compuesto **BTT-3DPP-6T** se estudiaron mediante espectroscopía UV-Vis y se compararon con los derivados lineales **NDT(TDPP)₂** y **BDT(TDPP)₂** (Figura 21). La figura 23 muestra los espectros de absorción normalizada de **BTT-3DPP-6T**, **NDT(TDPP)₂** y **BDT(TDPP)₂** obtenidos en cloroformo.

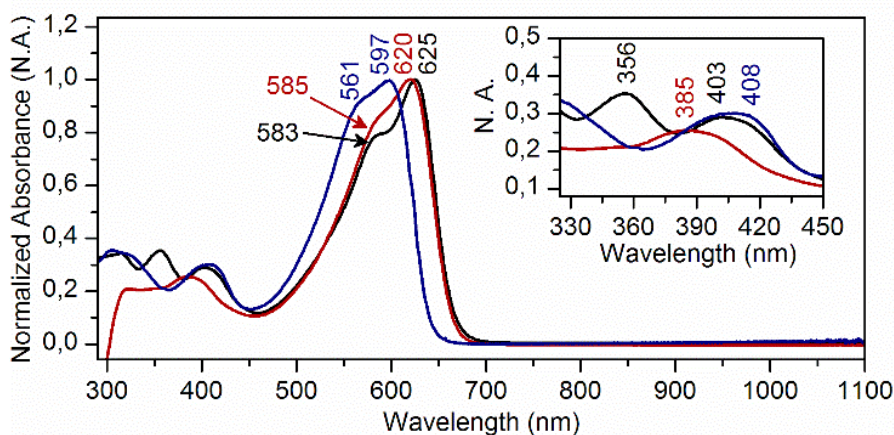


Figura 23. Espectro UV-Vis-NIR de **NDT(TDPP)₂** (negro), **BDT(TDPP)₂** (rojo) y **BTT-3DPP-6T** (azul) obtenidos en CHCl₃.

Para **BTT-3DPP-6T** el espectro muestra dos zonas características de absorción, la primera entre 311 y 410 nm debido a los fragmentos aromáticos de la molécula y la segunda zona, con una banda más intensa a 597 nm, que corresponde a los anillos de **DPP** unidos a los tiofenos. En el caso de **BDT(TDPP)₂** y **NDT(TDPP)₂** (Figura 23), los máximos de absorción aparecen a 620 y 625 nm respectivamente. Si se comparan **BDT(TDPP)₂** y **NDT(TDPP)₂** con el análogo trigonal, existe un desplazamiento batocrómico de 23 y 28 nm respectivamente. Este desplazamiento es debido al diferente tipo de conjugación π , entre las dos geometrías, provocado por el distinto tipo de sustitución del anillo central de benceno con los anillos de tiofeno. Mientras en los análogos lineales, el benceno y el naftaleno están disustituídos en posición *para*, lo que maximiza la eficiencia en la conjugación (conjugación lineal), en **BTT-3DPP-6T** el anillo de benceno está sustituido en posiciones contiguas, existiendo distintos caminos en la conjugación e interrumpiéndose entre ellos (conjugación cruzada). Esto se puede observar en el espectro de UV-Vis, en la zona entre 300

Capítulo 3. Discusión de resultados

y 450 nm, como se ha indicado anteriormente para **BTT-3DPP-6T** aparecen dos bandas, una para el fragmento de tiofeno y otra para el fragmento aromático (debido a la conjugación cruzada), pero en cambio tanto para **BDT(TDPP)₂** como para **NDT(TDPP)₂** esas dos bandas aparecen como una, ya que debido a la conjugación lineal, el anillo central y los anillos de tiofeno actúan como un solo sistema π -conjugado.

Por otra parte, se hicieron estudios de UV-Vis a distintas concentraciones y en sólido de **BTT-3DPP-6T** (Figura 24). En ambos estudios queda patente la fuerte agregación de este compuesto. En el caso del estudio a diferentes concentraciones se observa como la banda a 561 nm es una banda dependiente de la agregación. En el espectro en estado sólido el máximo de absorción está ligeramente desplazado al rojo debido a efectos de empaquetamiento. Además, aparece un hombro a 642 nm (con un onset a 715 nm) que sugiere agregación molecular. Esta fuerte agregación es debida a que el momento dipolar en moléculas trigonales es cercano a cero, haciendo que el empaquetamiento sea más efectivo.

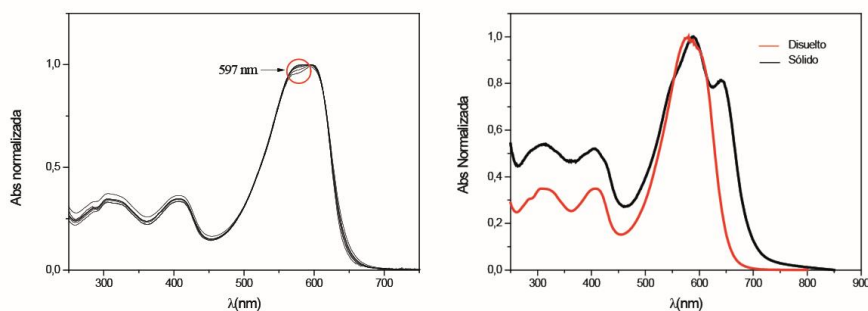


Figura 24. Espectros UV-Vis de **BTT-3DPP-6T** a diferentes concentraciones ($7 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ M) (izda) y en película fina (dcha)

4.3.1.3. Caracterización electroquímica

El voltamperograma cíclico de **BTT-3DPP-6T** (figura 25) muestra claramente dos ondas de oxidación reversibles ($E^1_{ox} = 0.26$ V, $E^2_{ox} = 0.53$ V) que corresponden al núcleo de **DPP** y una tercera onda cuasirreversible que corresponde al núcleo de **BTT**. En la zona de la reducción se observa una onda

reversible asociada al núcleo de **DPP**, debido al carácter electroceptor de los grupos carbonilo.^{151,179}

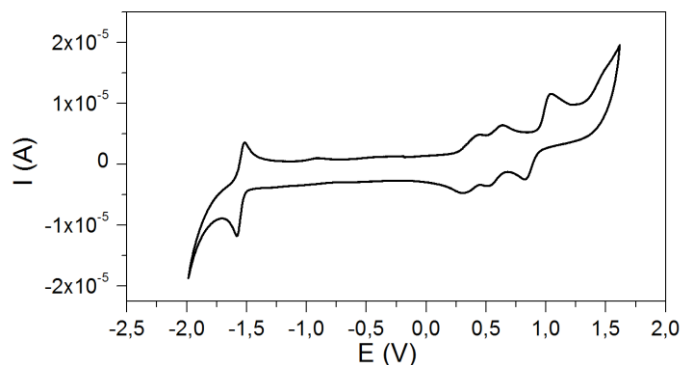


Figura 25. Voltamperometría del producto **BTT-3DPP-6T**.

Para los derivados lineales **NDT(TDPP)₂** y **BDT(TDPP)₂**, aparecen sólo dos ondas de oxidación reversibles y una de reducción reversible. Es importante destacar que mientras el primer potencial de oxidación para **BTT-3DPP-6T** es menor que el de los análogos lineales, el segundo aparece a potenciales mayores. Esto se puede explicar si se observa la topología de los orbitales moleculares (Figura 26) implicados en los procesos de oxidación, en este caso el HOMO. Mientras en los derivados lineales el orbital HOMO está deslocalizado en toda la molécula, para **BTT-3DPP-6T** está principalmente localizado en uno de los extremos. Por esta razón, mientras el primer potencial de oxidación es prácticamente el mismo para **BTT-3DPP-6T** y **NDT(TDPP)₂**, extraer un segundo electrón de uno de los extremos del **BTT-3DPP-6T** requiere mayor energía. Sin embargo, la extracción de un tercer electrón es posible, ya que el HOMO-1 está localizado a lo largo de los otros dos extremos.

179. Y. Li, S. P. Singh, P. Sonar, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 4862-4866.

Capítulo 3. Discusión de resultados

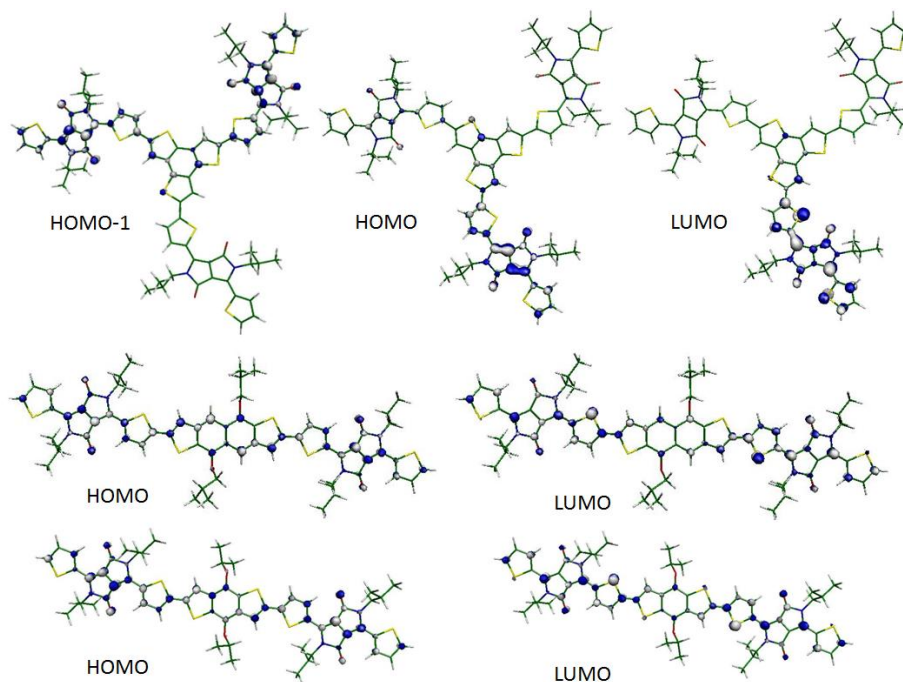


Figura 26. Mapa de densidad electrónica para los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas **BTT-3DPP**- **6T NDT(TDPP)₂** y **BDT(TDPP)₂**.

La energía del HOMO y el LUMO se calcularon a partir de las ondas de oxidación y reducción, respectivamente y considerando que el nivel de energía del par ferroceno/ferrocinio es 4.8 eV en el vacío y mediante la siguiente aproximación:¹³⁵

$$E_{\text{HOMO}}: -(E_{\text{ox}}+4.80) \text{ (eV)}$$

$$E_{\text{LUMO}}: -(E_{\text{red}}+4.80) \text{ (eV)}$$

	$E_{\text{red}}^{\text{onset}}$	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$	$E_{\text{GAP}}^{\text{elec}}$	λ_{onset}	$E_{\text{GAP}}^{\text{opt}}$	LUMO (eV)	HOMO (eV)
BTT-3DPP	-1.51	0.26	0.53	0.93	1.77	666	1.86	-3.29(-2.63)	-5.06(-4.94)
NDT-(TDPP)₂	-1.50	0.25	0.43		1.75	670	1.82	-3.30(-2.84)	-5.05(-4.80)
BDT-(TDPP)₂	-1.48	0.31	0.49		1.79			-3.32(-2.82)	-5.11(-4.79)

Tabla 1. Potenciales electroquímicos (V) registrados en diclorometano a temperatura ambiente frente Fc/Fc^+ . Los espectros UV-Vis fueron registrados en diclorometano a temperatura ambiente.

4.3.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las diferentes geometrías de las moléculas influyen en la manera en la que agregan y por lo tanto en el tipo de estructuras que forman. Dichas estructuras se estudiaron por SEM (Figura 27). Mientras los derivados lineales crecen en forma de finas nanofibras, con una longitud menor de 10 μm , **BTT-3DPP-6T** forma unos prismas bien definidos con longitudes mayores a 50 μm y formando unas esferulitas puntiagudas.^{180,181}

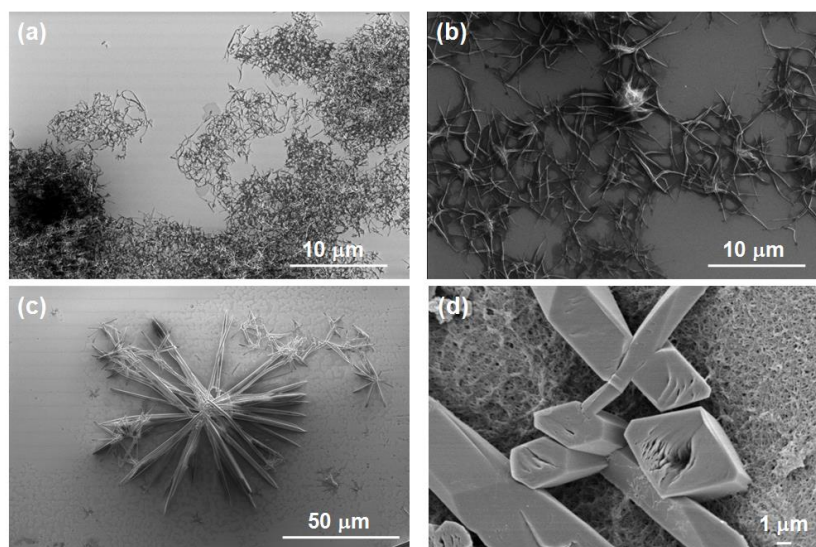


Figura 27. Imágenes de SEM de los derivados de **DPP**: (a) **NDT(TDPP)₂**, (b) **BDT(TDPP)₂** y (c) y (d) **BTT-3DPP-6T**.

4.3.1.5 Características de los dispositivos (opto)electrónicos

Se fabricaron células solares orgánicas con **BTT-3DPP-6T** y se compararon con los resultados ya publicados de **NDT(TDPP)₂** y **BDT(TDPP)₂**. Mientras que los derivados lineales presentan un buen comportamiento como dadores cuando se usan en células solares de heterounión usando como como

180. E. J. W. Crossland, K. Tremel, F. Fischer, K. Rahimi, G. Reiter, U. Steiner, S. Ludwigs, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 839-844.

181. L. Gránásy, T. Pusztai, G. Tegze, J. A. Warren, J. F. Douglas, *Physical Review E*, **2005**, *72*, 011605.

Capítulo 3. Discusión de resultados

aceptor el PCBM, con unas eficiencias del 4.1% y del 3.0% respectivamente, **BTT-3DPP-6T** sólo presenta un 0.3% en las mismas condiciones.

Una de las principales diferencias entre estos sistemas lineales y el trigonal es la existencia de un estado excitado de largo tiempo de vida, posiblemente triplete,^{182,183} detectado en el derivado **BTT-3DPP-6T** en estudios de espectroscopía de absorción transitoria. Aunque este hecho no se puede relacionar directamente con la actividad fotovoltaica, podría ser una de las razones detrás de las diferencias observadas entre el derivado trigonal de **DPP** y sus análogos lineales. Otro hecho destacable es la diferencia en las movilidades, que seguramente tengan un alto impacto en el comportamiento de las células solares. Mientras **NDT(TDPP)₂** y **BDT(TDPP)₂** presentan movilidades de tipo p del orden de $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, las movilidades de **BTT-3DPP-6T** son del orden de $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Además, una comparación entre la morfología de la capa activa en células solares basadas en **BDT(DPP)₂:PC₇₁BM** y **BTT(DPP)₃:PC₇₁BM** muestra para el derivado trigonal una mayor separación de fases y una morfología más irregular, lo cual indica un menor grado de unión entre **BTT(DPP)₃** y **PC₇₁BM** (Figura 28).

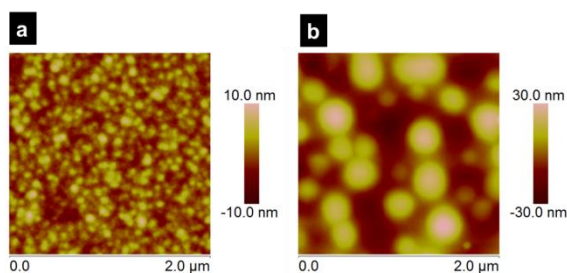


Figura 28. Imágenes de AFM de la capa activa de los dispositivos basados en **BDT(DPP)₂:PC₇₁BM** (a) y **BTT(DPP)₃:PC₇₁BM** (b).

182. A. Rao, P. C. Y. Chow, S. Gelinas, C. W. Schlenker, C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, D. S. Ginger, R. H. Friend, *Nature*, **2013**, *500*, 435-439.

183. E. R. Bittner, V. Lankevich, S. Gelinas, A. Rao, D. A. Ginger, R. H. Friend, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 20321-20328.

4.3.2. Derivados lineales basados en el núcleo de DPP-2T

Como se ha visto en la sección anterior el estudio de derivados trigonales, tales como **BTT-3DPP-6T**, no conduce a buenas propiedades en OSCs y OFETs, debido a la formación de películas con morfología irregular y la aparición de estados excitados de largo tiempo de vida, por lo que se decidió continuar el estudio con nuevos sistemas lineales basados en **DPP-2T**. En general, en el diseño de moléculas semiconductoras moleculares se sigue la estrategia de utilizar sistemas dador-aceptor con objeto de poder controlar específicamente la energía de los orbitales frontera, en este sentido la utilización del núcleo de **DPP-2T** ofrece muchas ventajas debido a su alta afinidad electrónica y a su fácil funcionalización, factor muy importante también en términos de procesabilidad. Aunque en el desarrollo de semiconductores poliméricos basados en **DPP** y tiofenos se han alcanzado movilidades de hasta $13.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ y eficiencias de 6.05-9.4% en OSCs,¹⁸⁴ los valores alcanzados por semiconductores utilizando **DPP** molecular son mucho más modestos, por lo que mejorar estas prestaciones es todavía un reto y más aún cuando se trata de conseguir sustancias que muestren carácter ambipolar.

Con este objetivo se decidió realizar en primer lugar un estudio sistemático de derivados de **DPP-2T** lineales en los que se fue aumentando progresivamente el número de unidades de **DPP-2T** con objeto de estudiar comparativamente tanto sus propiedades ópticas y electroquímicas, así como sus propiedades en OFETs. Las moléculas estudiadas aparecen reflejadas en la figura 29, el núcleo **DPP-2T**, el dímero **2DPP-4T** y el tetrámero **4DPP-8T**, en los cuales se alternan unidades de **DPP** con anillos de bitiofeno.

184. J. Yao, C. Yu, Z. Liu, H. Luo, Y. Yang, G. Zhang, D. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 173-185.

Capítulo 3. Discusión de resultados

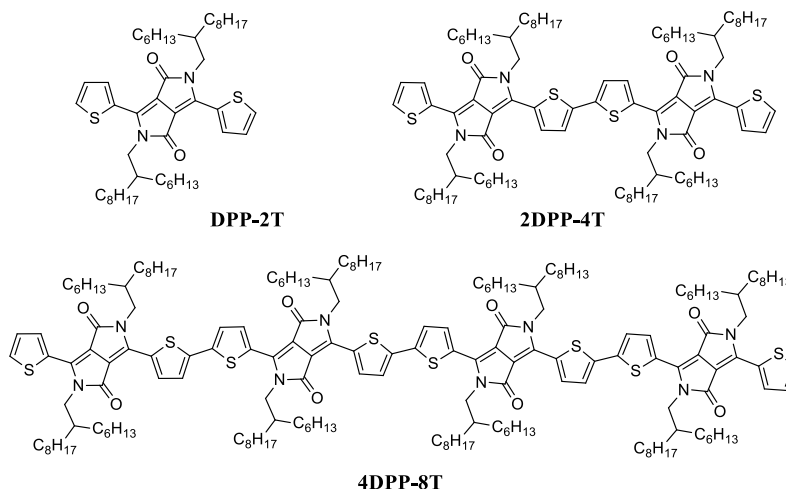
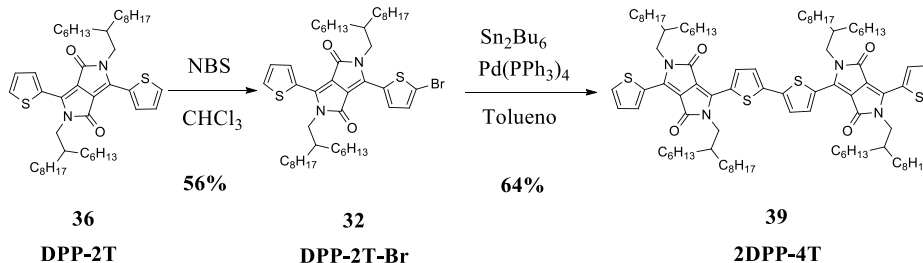


Figura 29. Derivados **2DPP-4T** y **4DPP-8T**.

4.3.2.1. Síntesis de los derivados **2DPP-4T** y **4DPP-8T**

La síntesis de estas dos moléculas se realizó mediante homocoplamiento de Stille a partir del derivado monobromado **DPP-2T-Br** (**32**).



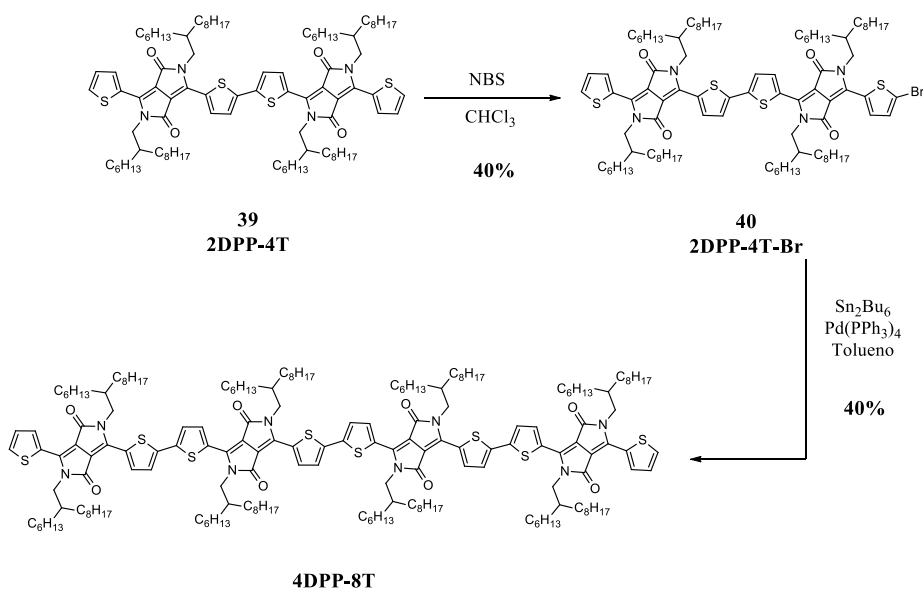
Esquema 6. Ruta de síntesis de **2DPP-4T**.

Así, la síntesis de **2DPP-4T** se llevó a cabo mediante el homocoplamiento catalizado por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ de **DPP-2T-Br** con bistributilestaño en tolueno anhidro a reflujo con un rendimiento del 64%. Este producto también puede sintetizarse mediante la reacción de acoplamiento con boronatos de pinacolilo catalizada por $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$ pero con menor rendimiento (43%). Otras reacciones de acoplamiento catalizadas con productos

organometálicos como, el homoacoplamiento oxidativo con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$, acoplamiento oxidativo, acoplamientos de Suzuki y Yamamoto con Ni han sido descritos en sistemas análogos recientemente, pero a excepción del acoplamiento de Yamamoto los rendimientos obtenidos para estos dímeros son bajos o muy bajos.^{185,160}

Para la síntesis **4DPP-8T** se siguió la misma estrategia sintética que para el dímero, tal y como muestra el esquema 7.

La bromación de **2DPP-4T** con un equivalente de NBS en cloroformo dio como resultado el derivado **40** monobromado. Finalmente, el homoacoplamiento con Sn_2Bu_6 , catalizado por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, condujo a la obtención de **4DPP-8T** con un rendimiento del 40%.



Esquema 7. Ruta de síntesis de **4DPP-8T**.

Ambos derivados fueron caracterizados por RMN, espectroscopía infrarroja y por espectrometría de masas de alta resolución. Los dos espectros de

185. S. Stas, J.-Y. Balandier, V. Lemaure, O. Fenwick, G. Tregnago, F. Quist, F. Cacialli, J. Cornil, Y. H. Geerts, *Dyes Pigm.*, **2013**, 97, 198-208.

Capítulo 3. Discusión de resultados

^1H -RMN muestran un patrón semejante apareciendo una señal característica en torno a 4 ppm correspondiente a los protones del carbono unido al nitrógeno imídico. El resto de señales alifáticas aparecen en el rango normal en estos derivados. En cuanto a las señales aromáticas, las correspondientes a los protones de los anillos de tiofeno de **4DPP-8T** aparecen asignadas en la figura 30.

En los espectros IR se observa para los dos compuestos la banda característica del grupo carbonilo a 1660 cm^{-1} . Por último, la estructura de los productos fue determinada de manera inequívoca por espectrometría de masas de alta resolución.

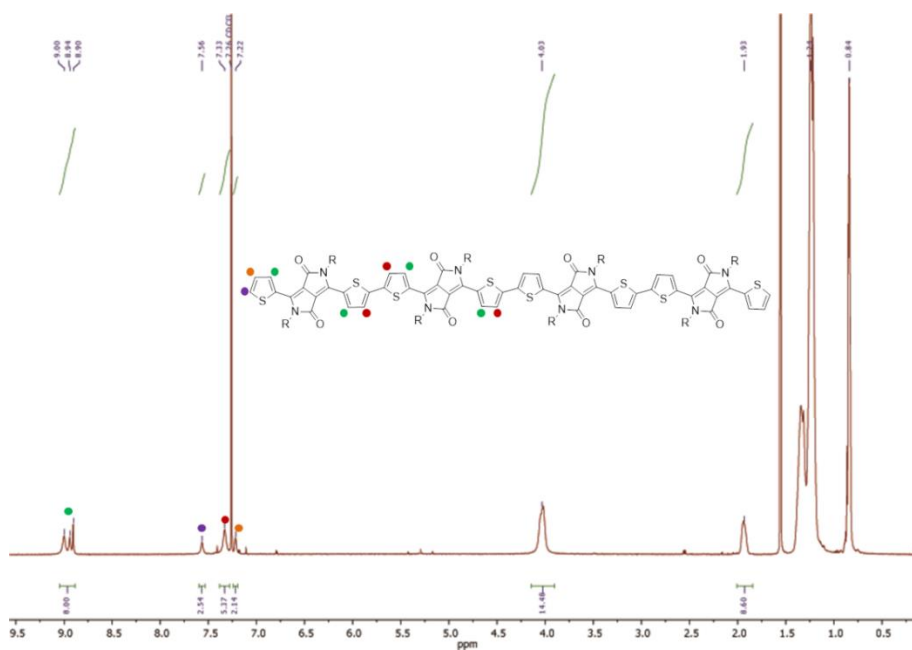


Figura 30. Espectro de ^1H -RMN del **4DPP-8T**.

4.3.2.2 Espectroscopía UV-Vis

Los espectros de UV-Vis fueron registrados en diclorometano a temperatura ambiente (Figura 31).

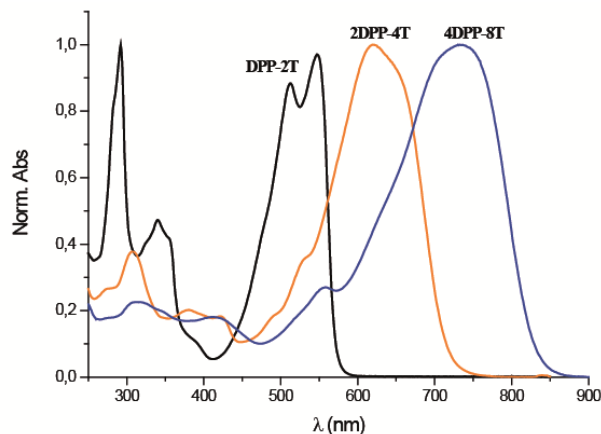


Figura 31. Espectro UV-Vis de los compuestos indicados registrados en diclorometano a temperatura ambiente.

En las tres moléculas el espectro muestra un mismo patrón, sin embargo a medida que la longitud de la cadena aumenta se produce una pérdida de la estructura vibracional de los espectros como consecuencia de la agregación. El aumento de la conjugación del esqueleto π queda reflejado en el desplazamiento batocrómico tanto de los máximos de absorción como de los “onsets”. Se produce un desplazamiento batocrómico en los máximos de absorción de 112 nm entre **DPP-2T** y **2DPP-4T** y de 113 nm entre el **2DPP-4T** y el **4DPP-8T**; un total de 225 nm entre el monómero y el tetrámero. Las energías del gap óptico, calculadas a partir de la longitud de onda del “onset”, son 2.15, 1.71 y 1.47 eV para **DPP-2T**, **2DPP-4T** y **4DPP-8T**, respectivamente. Esta disminución en las energías se debe a una mayor longitud de conjugación de las moléculas a medida que va creciendo la longitud de las mismas.

	λ_{ons} (nm)	λ_{max} (nm)	$E_{\text{GAP}}^{\text{OPT}}$ (eV)
DPP-2T	577	548	2.15
2DPP-4T	726	620	1.71
4DPP-8T	842	733	1.47

Capítulo 3. Discusión de resultados

Tabla 2. Valores de longitudes de onda y del gap óptico de los compuestos indicados.

4.3.2.3. Caracterización electroquímica

Las medidas de voltamperometría cíclica de estos compuestos se llevaron a cabo en diclorometano, usando TBAHFP (0.1M) como electrolito soporte y platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl y los potenciales fueron referenciados al par ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc⁺).

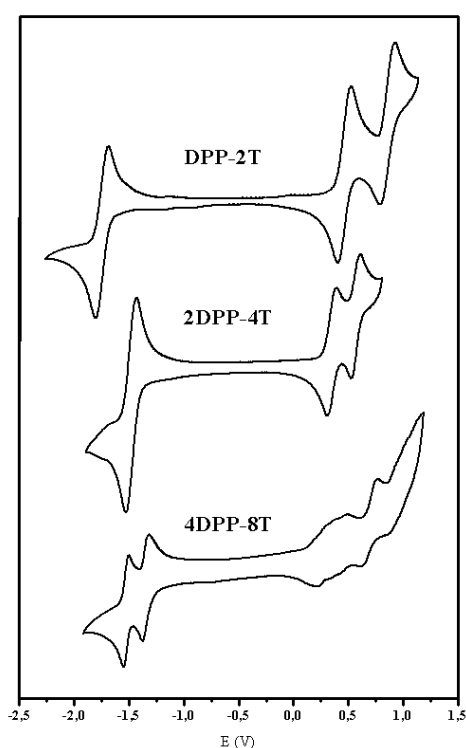


Figura 32. Voltamperogramas de los productos indicados.

Todas las moléculas presentan ondas de reducción reversibles. Mientras en **DPP-2T** y en **2DPP-4T** sólo aparece una onda, en el tetrámero se observan claramente dos; esto es razonable ya que **4DPP-8T** al tener una mayor conjugación es capaz de aceptar otro electrón puesto que puede deslocalizar mejor la carga. A medida que aumenta la longitud de conjugación de los

derivados el potencial de reducción va disminuyendo; así en **DPP-2T** el primer potencial de reducción es -1.74 V, mientras en **2DPP-4T** es de -1.47 V y en **4DPP-8T** es -1.35 V. Respecto al proceso de oxidación, al igual que ocurre con el de reducción, el tetrámero presenta el doble de ondas que **2DPP-4T** y **DPP-2T**. A medida que crece el número de unidades de **DPP-2T**, tanto el primer como el segundo potencial de oxidación disminuyen (tabla 3), nuevamente debido al aumento de la conjugación. Además el tetrámero presenta una tercera onda de oxidación reversible (0.46 V) y una cuarta cuasirreversible (0.69 V).

A partir de los primeros potenciales de oxidación y reducción se calcularon las energías de HOMO y LUMO, respectivamente y considerando que el nivel de energía del par ferroceno/ferrocinio es 4.8 eV en el vacío y mediante la siguiente aproximación:¹³⁵

$$E_{\text{HOMO}}: -(E_{\text{ox}}+4.80) \text{ (eV)}$$

$$E_{\text{LUMO}}: -(E_{\text{red}}+4.80) \text{ (eV)}$$

	$E_{\text{red}(I)}^{1/2}$ V	$E_{\text{red}(II)}^{1/2}$ V	$E_{\text{ox}(I)}^{1/2}$ V	$E_{\text{ox}(II)}^{1/2}$ V	$E_{\text{ox}(III)}^{1/2}$ V	$E_{\text{ox}(IV)}^{1/2}$ V	HOMO eV	LUMO eV	$E_{\text{GAP}}^{\text{ELEC}}$ eV
DPP-2T	-1.74		0.46	0.85			-5.26	-3.06	2.20
2DPP-4T	-1.47		0.35	0.56			-5.15	-3.33	1.82
4DPP-8T	-1.35	-1.53	0.26	0.36	0.46	0.69	-5.06	-3.45	1.61

Tabla 3. Potenciales electroquímicos medidos en diclorometano a temperatura ambiente frente a Fc/Fc^+ .

Para analizar la contribución de los núcleos de **DPP** en los orbitales moleculares, se calculó la energía de los mismos y las topologías para los nuevos derivados mediante cálculos DFT (B3LYP/6-31G**). También se calcularon los valores teóricos de las energías de los orbitales frontera que correlacionan bien con los valores experimentales previamente obtenidos. (Figura 33). Tal y como puede observarse, al aumentar el esqueleto π -conjugado se produce una reducción del gap como consecuencia de una estabilización del LUMO y una desestabilización del HOMO, es decir, el tetrámero tiene un mayor carácter aceptor y dador que el dímero. Tanto el orbital HOMO como el LUMO se extienden a lo largo de las moléculas, aunque en el caso de **4DPP-8T** los anillos de **DPP** centrales tienen soportan una mayor densidad electrónica que los de los extremos. Sin embargo, en **2DPP-4T** ambos núcleos de **DPP** soportan la misma

Capítulo 3. Discusión de resultados

densidad electrónica tanto en los procesos de oxidación como de reducción. En el caso de **4DPP-8T** esta densidad se distribuye a lo largo del esqueleto permitiendo que tanto los procesos de oxidación como los de reducción se produzcan a menores potenciales.

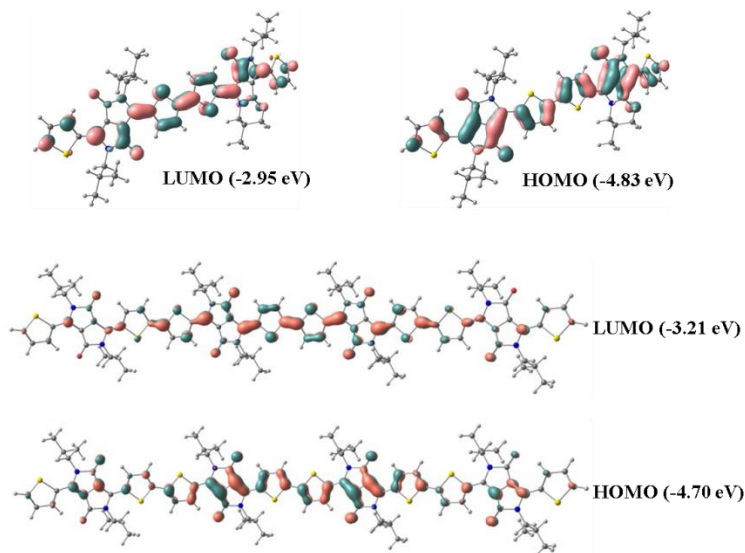


Figura 33. B3LYP/6-31G** mapa de densidad electrónica para los orbitales HOMO y LUMO (las energías calculadas se muestran entre paréntesis) de **2DPP-4T** y **4DPP-8T**.

4.3.2.4. Fabricación y caracterización de los transistores de efecto campo

Para comprobar las propiedades de transporte electrónico de **2DPP-4T** y **4DPP-8T**, se fabricaron transistores de efecto campo usando dichos derivados como semiconductores depositados mediante sublimación sobre sustratos de Si/SiO₂ tratados con OTS. Fue posible obtener un comportamiento ambipolar para el derivado **2DPP-4T**. Los datos de las movilidades obtenidas aparecen reflejados en la siguiente tabla. (Tabla 4).

	Ann (°C)	μ_e (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	V _T (V)	I _{ON/OFF}
2DPP-4T	As cast	5.56 · 10 ⁻³	9.97 · 10 ⁻⁴	46.5/-10.3	1.39 · 10 ² /9.21 · 10 ²
	80	6.22 · 10 ⁻³	2.06 · 10 ⁻³	26.2/-7.4	2.53 · 10 ² /7.13 · 10 ¹

Tabla 4. Valores de movilidades, potencial umbral y relación de intensidades “on-off” de los compuestos indicados medidos a vacío depositados sobre sustratos tratados con OTS.

Tal y como puede observarse **2DPP-4T** muestra carácter ambipolar tanto en el sustrato obtenido directamente tras depositar (“as cast”) como tras un proceso de “annealing” a 80 °C, con una movilidad máxima de huecos y electrones de $2.06 \cdot 10^{-3}$ y $6.22 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. La mejora en las movilidades cuando se somete al “annealing” se puede explicar si se observan las imágenes obtenidas de la capa conductora mediante AFM (Figura 34). En ellas se aprecia como a 80 °C existen agregados de mayor tamaño conectados entre sí.

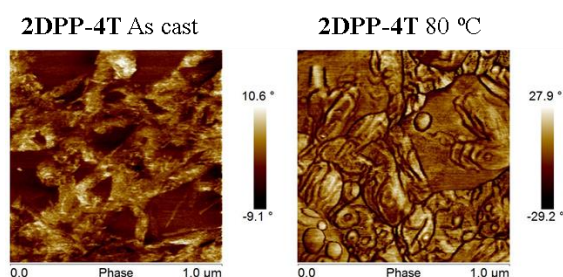


Figura 34. Imágenes de AFM del **2DPP-4T**.

Simultáneamente a nuestro trabajo, Geng y colaboradores han descrito una movilidad de tipo p de $0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para **2DPP-4T** cuando era depositado mediante “spin-coating” y medido en condiciones atmosféricas.¹⁶⁷ Tanto las condiciones de deposición como las condiciones de medidas son distintas a las usadas en nuestro producto por lo tanto la comparación de las movilidades es complicada, sin embargo hay que destacar que hemos demostrado el carácter ambipolar de **2DPP-4T**, factor muy importante en el diseño de semiconductores para la fabricación de OFETs.

Por último, aunque hasta el momento no se han podido obtener películas de buena calidad que nos permitan estudiar el comportamiento de **4DPP-8T**, las propiedades mostradas por este derivado, tanto experimentales como teóricas, deberían conllevar también una mejora en las movilidades en los transistores fabricados, así como igualmente un carácter ambipolar. Pensamos que en un futuro, o bien mediante la fabricación de nuevos transistores sobre otros sustratos o bien mediante la funcionalización adecuada, este tipo de derivados pueden ser moléculas muy prometedoras en la búsqueda de mejores propiedades.

4.3.3. Derivados de DPP-2T funcionalizados con grupos dicianovinilenos en los extremos

Como ya se ha mencionado en los antecedentes de este capítulo, la incorporación de grupos ciano (dicianovinileno o tetracianoquinometano) a fragmentos de oligotiofenos ha sido utilizada de manera satisfactoria en el diseño de OFETs y OSCs. Así, recientemente, la introducción de grupos ciano en derivados de DPP-oligotieno ha permitido la fabricación de semiconductores de carácter ambipolar con movilidades de $\sim 0.07 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para huecos y $\sim 0.03 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para electrones.^{167,168,169,186,187} Tomando como referencia estos sistemas en la búsqueda de nuevas moléculas que presenten buenas movilidades, se decidió sintetizar una serie de DPP-oligotiofenos funcionalizados con grupos dicianovinileno (Figura 35) y estudiar su comportamiento en dispositivos (opto)electrónicos.

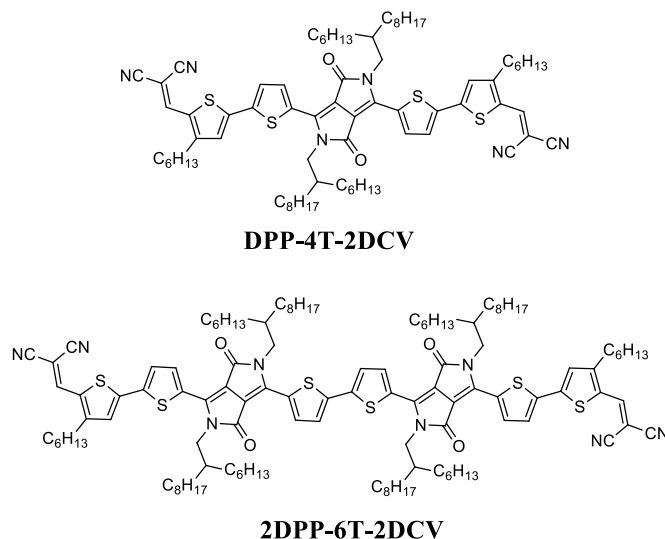


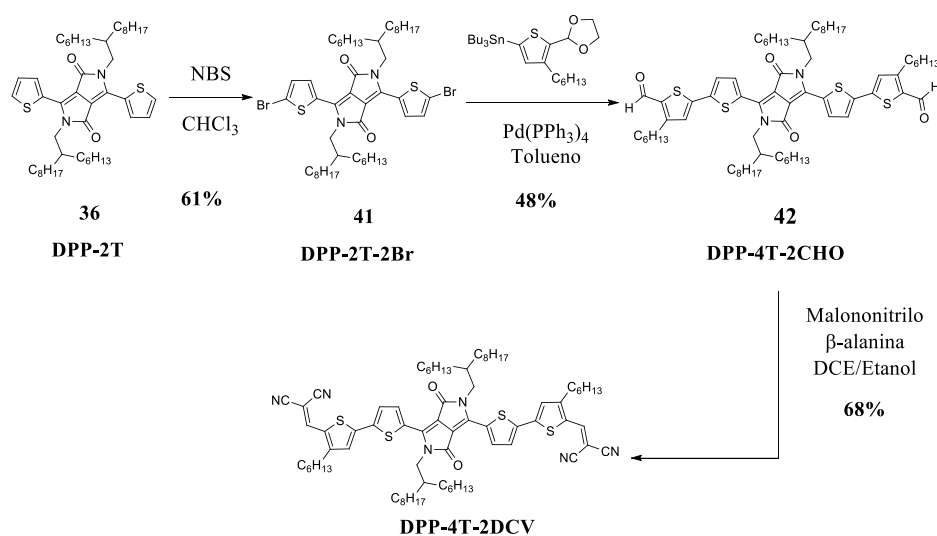
Figura 35.

186. S.-L. Suraru, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Wurthner, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1767-1769.

187. H. Zhong, J. Smith, S. Rossbauer, A. J. P. White, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 3205-3211.

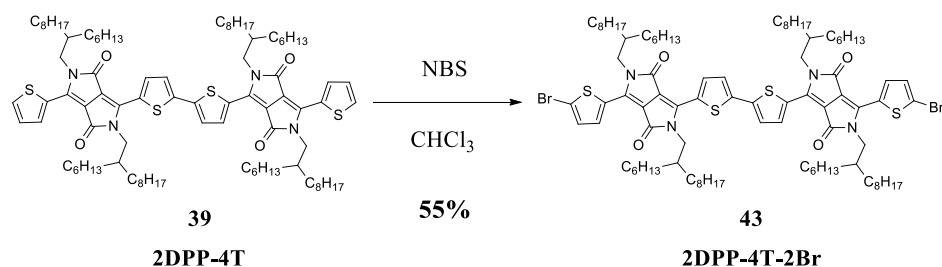
4.3.3.1. Síntesis de los derivados DPP-4T-2DCV y 2DPP-6T-2DCV

La síntesis de **DPP-4T-2DCV** se realizó a partir de **DPP-2T (36)**, cuya bromación con dos equivalentes de NBS en cloroformo permitió la obtención del derivado dibromado **41** con un 61% de rendimiento. La reacción posterior de acoplamiento de Stille de **DPP-2T-2Br (41)** catalizada por Pd(PPh₃)₄, en tolueno anhidro a reflujo, condujo a la obtención del dialdehído **42** con un 48% de rendimiento. Finalmente, la reacción de Knoevenagel de **42** con malononitrilo en una mezcla de dicloroetano/etanol llevó a la formación del **DPP-4T-2DCV** con un rendimiento del 68%.



Esquema 8. Ruta sintética para la obtención del **DPP-4T-2DCV**.

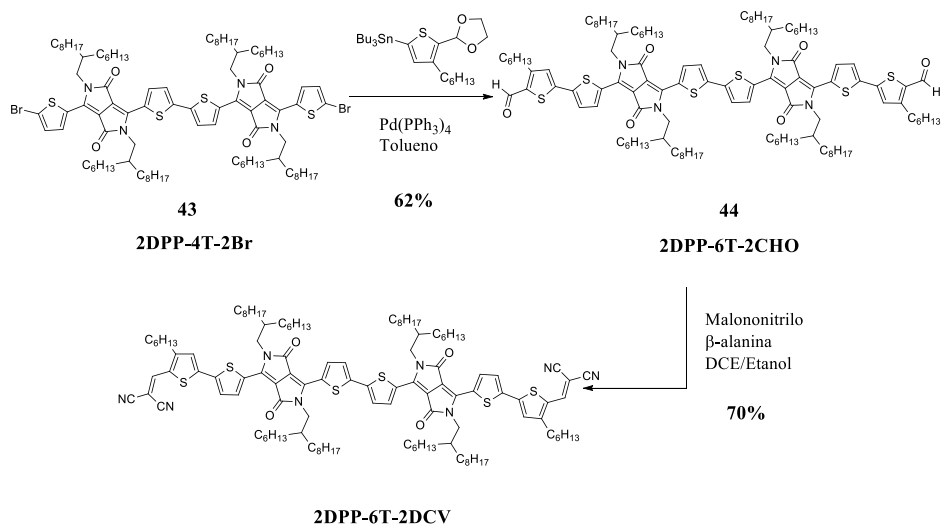
Por otra parte, haciendo reaccionar el producto **39** con 2 equivalentes de NBS se obtuvo el análogo dibromado (**43**) con un 55% de rendimiento (Esquema 9).



Esquema 9. Ruta de síntesis para la obtención del derivado **38**.

Capítulo 3. Discusión de resultados

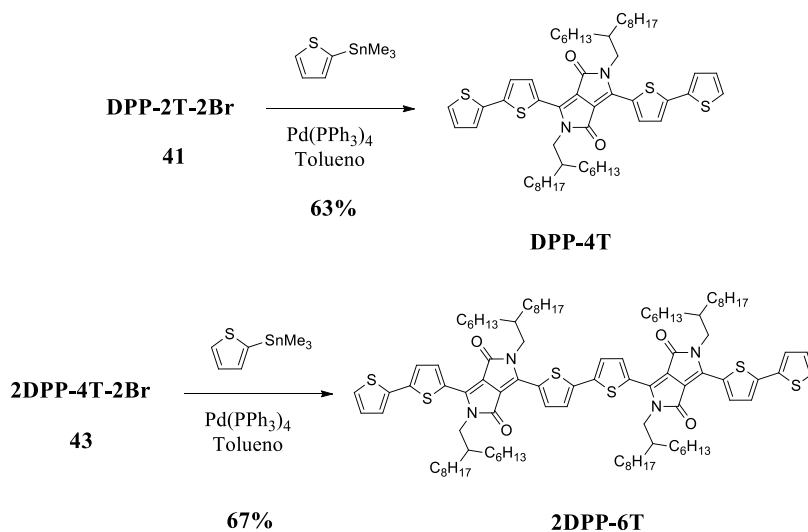
Para la obtención de **2DPP-6T-2DCV** se usó la misma metodología que para la formación de **DPP-4T-2DCV**. El acoplamiento de Stille y posterior condensación de Knoevenagel condujo a la formación de **2DPP-6T-2DCV** con buen rendimiento (70%) (Esquema 10).



Esquema 10. Ruta de síntesis del **2DPP-6T-2DCV**.

Para comprobar la influencia que tienen los grupos dicianovinileno en las propiedades de las moléculas se prepararon también los derivados **DPP-4T** y **2DPP-6T**. Para llevar a cabo la síntesis de los mismos se empleó una estrategia similar a la empleada para los compuestos anteriores (Esquema 11).

El acoplamiento de Stille de los derivados **41** y **43** con el estannano del tiofeno, dio como resultado los compuestos finales **DPP-4T** y **2DPP-6T** con un rendimiento del 63% y 67%, respectivamente.



Esquema 11. Ruta de síntesis de las moléculas **DPP-4T** y **2DPP-6T**

Exceptuando el núcleo de **DPP** sin cadenas alquílicas **34** (Esquema 2), todos los productos poseen excelentes solubilidades y fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas, así como por espectrometría de masas de alta resolución.

Como era de esperar, los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de los protones alifáticos para todos estos derivados son bastante similares. Los protones del carbono unido al nitrógeno del núcleo de **DPP** aparecen alrededor de 4.04 ppm para todos los compuestos. La señal ancha a 1.90 ppm puede ser asignada al protón del carbono puente de la cadena, y el resto de protones de la cadena están localizados en la zona de 1.35-0.82 ppm. Cabe señalar, que tanto para **DPP-4T-2CHO** como para **2DPP-6T-2CHO**, las señales de los protones metilénicos de la cadena hexilo del carbono unido al anillo de tiofeno aparecen a 2.94 ppm. Estos protones se apantallan en los compuestos funcionalizados con dicianovinilenos, tanto en el monómero como en el dímero, apareciendo a 2.76 ppm y 2.77 respectivamente. La región aromática en los espectros de $^1\text{H-RMN}$ también es semejante para todos estos derivados.

La comparación entre el dímero **2DPP-4T** y su derivado dibromado **2DPP-4T-2Br**, permite la asignación de las señales de los protones de los anillos de tiofeno como se muestra en la figura 36.

Capítulo 3. Discusión de resultados

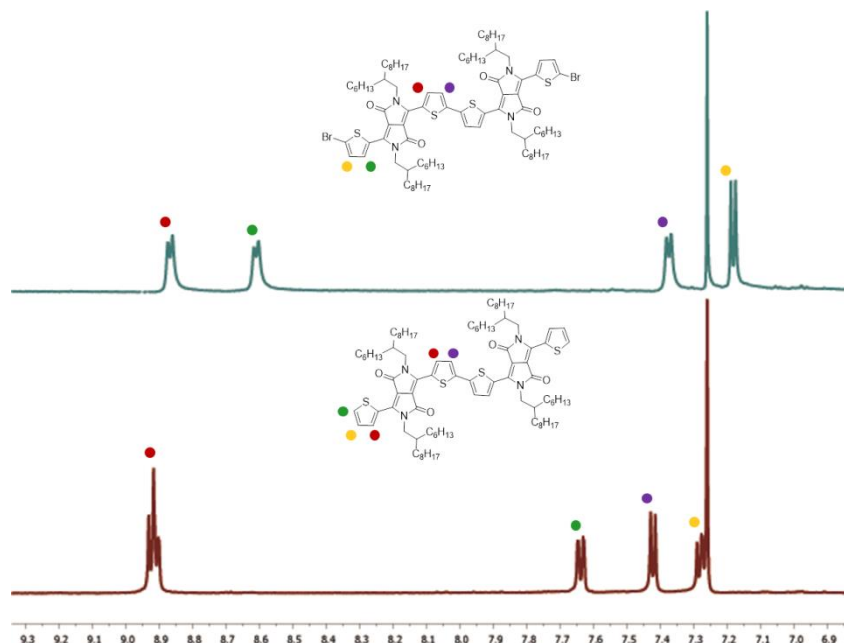


Figura 36. Zona aromática del espectro ^1H -RMN del **2DPP-4T-2Br** y **2DPP-4T**.

Significativamente, los compuestos **DPP-4T-2CHO** y **2DPP-6T-2CHO** muestran la señal característica de aldehído en los espectros de ^1H -RMN, apareciendo a 10.00 ppm y 10.02 ppm, respectivamente. Finalmente, en los compuestos finales **DPP-4T-2DCV** y **2DPP-6T-2DCV** puede asignarse la señal de los protones vinílicos a 7.68 ppm y 7.82 ppm respectivamente.

En los espectros de ^{13}C -RMN de todos los derivados se observan señales similares para los carbonos olefínicos y aromáticos. Así los carbonos de la amida del núcleo de **DPP** aparecen alrededor de 161 ppm y todos los carbonos de los tiofenos aparecen en el rango habitual (120-140 ppm). Los carbonos cuaternarios bromados en los derivados **DPP-2T-2Br** y **2DPP-4T-2Br** aparecen a campos más altos, a 119.4 ppm y 119.0 ppm, respectivamente. Respecto a la cadena alquílica ramificada el carbono unido al átomo de nitrógeno aparece alrededor de 46 ppm y el carbono puente a 37 ppm en todos los compuestos. El carbono carbonílico en los compuestos **DPP-4T-2CHO** y **2DPP-6T-2CHO** aparece a 181.6 ppm y a 181.4 ppm, respectivamente. En cuanto a los carbonos del nitrilo, estos aparecen en torno a 114 ppm en ambos compuestos. Por último, se pueden asignar las señales que aparecen a 75.3 ppm para **DPP-4T-2DCV** y a 75.0 ppm para **2DPP-6T-2DCV** al carbono vinílico que se encuentra unido a los dos

grupos ciano. Respecto a los espectros de IR, ambos compuestos muestran la presencia de grupos ciano a 2222 cm^{-1} y a 2221 cm^{-1} , respectivamente.

4.3.3.2 Espectroscopía UV-Vis

Las medidas de espectroscopía óptica del dímero, **2DPP-6T-2DCV**, y su correspondiente monómero, **DPP-4T-2DCV**, se realizaron en diclorometano. Ambos compuestos muestran un espectro parecido, típico de los derivados de **DPP**^{188,189} con dos bandas intensas en la zona de 400-850 nm como se muestra en la figura 37.^{169,190}

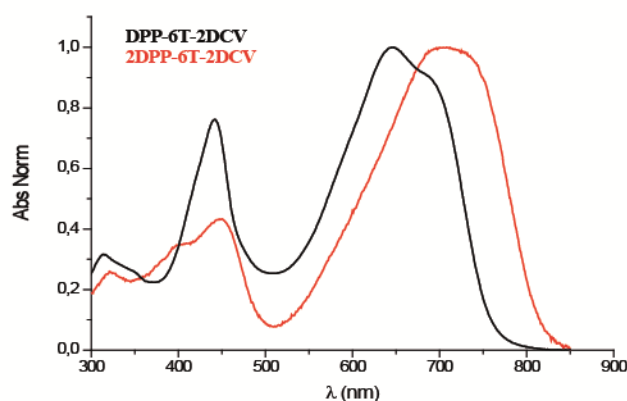


Figura 37. Espectro UV-Vis de los productos **2DPP-6T-2DCV** y **DPP-4T-2DCV**.

Ambos sistemas muestran un máximo de absorción intenso a una λ de 730 y 642 nm respectivamente. Se observa un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción de 88 nm entre los dos compuestos. Dicho desplazamiento se debe a la extensión de la conjugación del esqueleto π -conjugado por la dimerización del núcleo de **DPP**. El gap óptico calculado a partir de la longitud de onda del “onset”, es 1.60 y 1.49 eV, para **DPP-4T-2DCV** y **2DPP-6T-2DCV**, respectivamente, obteniéndose un “gap” menor para el sistema más conjugado. Cabe destacar la presencia de una estructura vibrónica

¹⁸⁸ 188. Y. Zou, D. Gendron, R. Badrou-Aïch, A. Najari, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 2891-2894.

¹⁸⁹ 189. C. B. Nielsen, R. S. Ashraf, B. C. Schroeder, P. D'Angelo, S. E. Watkins, K. Song, T. D. Anthopoulos, I. McCulloch, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5832-5834.

¹⁹⁰ 190. H. Liu, H. Jia, L. Wang, Y. Wu, C. Zhan, H. Fu, J. Yao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 14262-14269.

Capítulo 3. Discusión de resultados

en las bandas menos energéticas debido a la ausencia de una transferencia de carga intramolecular entre las partes dadoras yceptoras de la molécula.

4.3.3.3. Caracterización electroquímica

La voltamperometría cíclica se llevó a cabo en diclorometano, usando TBAHFP (0.1M) como electrolito soporte y platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl y los potenciales fueron referenciados al par ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc⁺).

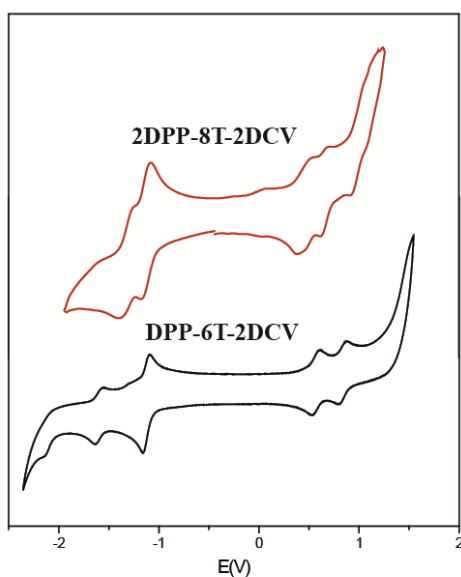


Figura 37. Voltamperometría cíclica de los productos **2DPP-6T-2DCV**, **DPP-4T-2DCV**.

Ambos compuestos muestran dos ondas reversibles de oxidación. Esta oxidación aporta una visión complementaria de la estructura electrónica de estas dos moléculas, ya que tiene lugar exclusivamente a lo largo del esqueleto electrónico conjugado, excluyendo a los grupos de dicianovinileno. Este hecho está apoyado por cálculos teóricos que indican que la mayoría de la carga positiva inyectada se localiza en los anillos de tiofeno, con una gran contribución de los átomos de azufre. De hecho, en **DPP-4T-2DCV**, cada anillo de tiofeno soporta aproximadamente un 20% de la carga positiva (~80% del total), mientras que en **2DPP-6T-2DCV** cada anillo soporta un 15% (~90% del total). Es interesante señalar que aunque la unidad de **DPP** se considera comúnmente

como un grupo electroaceptor^{191,192} soporta un 20 y un 10% de la carga positiva en los derivados **DPP-4T-2DCV** y **2DPP-6T-2DCV**, respectivamente. Estos resultados concuerdan con la topología del orbital HOMO (figura 38), donde la unidad de **DPP** tiene una contribución significativa. Además esta interpretación corrobora que estos cationes radicales tienen la carga altamente deslocalizada y por lo tanto son sensibles a la longitud de la conjugación. Así, los potenciales de oxidación son más bajos en el dímero que en su análogo monomérico ($E^1_{ox} = 0.47$ V, $E^2_{ox} = 0.65$ V frente $E^1_{ox} = 0.57$, $E^2_{ox} = 0.84$ V).

	E_{red1}	E_{red2}	E_{ox1}	E_{ox2}	E_g^{CV}	$E_g^{opt a}$	LUMO ^c (eV)	HOMO ^d (eV)
DPP-4T-2DCV	-1.12	-1.60	0.57	0.84	1.69	1.60	-3.68 (-3.59)	-5.45 (-5.43)
2DPP-6T-2DCV	-1.12	-1.32	0.47	0.65	1.59	1.43	-3.68 (-3.49)	-5.27 (-5.15)

Tabla 4. Potenciales electroquímicos registrados en diclorometano a temperatura ambiente frente a Fc/Fc^+ . Los espectros UV-Vis fueron registrados en diclorometano a temperatura ambiente.

Al contrario que en la oxidación, en los procesos de reducción se ve reflejado el mayor carácter electroaceptor de las moléculas. Se observan dos ondas reversible de reducción para ambos compuestos: un primer potencial de reducción a -1.12 V para **2DPP-6T-2DCV** y **DPP-4T-2DCV**, que parece un proceso bielectrónico,^{193,194} donde la carga se acumula en los grupos dicianovinileno, y un segundo proceso de reducción, a -1.60 V para **DPP-4T-2DCV** y -1.32 V para **2DPP-6T-2DCV**, asociado con el esqueleto de **DPP**, el cual es dependiente de la longitud de la conjugación. El resultado global es una disminución del gap electroquímico. Los valores de energía del HOMO y del LUMO fueron calculados a partir de los potenciales de oxidación y reducción respectivamente, considerando que el nivel de energía del par ferroceno/ferrocinio es 4.8 eV en el vacío y mediante la siguiente aproximación:¹³⁵

$$E_{HOMO}: -(E_{ox}+4.80) \text{ (eV)}$$

191. Y. Li, P. Sonar, S. P. Singh, M. S. Soh, M. van Meurs, J. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2198-2204.

192. J. S. Ha, K. H. Kim, D. H. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10364-10367.

193. H. Usta, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8580-8581.

194. T. M. Pappenfus, M. W. Burand, D. E. Janzen, K. R. Mann, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1535-1538.

$$E_{\text{LUMO}}: -(E_{\text{red}}+4.80) \text{ (eV)}$$

4.3.3.4. Optimización de la geometría molecular mediante DFT

Para analizar la contribución de los núcleos de **DPP** en los orbitales moleculares, se calculó la energía de los mismos y las topologías para los nuevos derivados mediante cálculos DFT (B3LYP/6-31G**). Observando la topología de los orbitales moleculares (Figura 38), se puede asegurar que para estas moléculas la unidad de **DPP** tiene una alta contribución en el HOMO, sin embargo, su contribución en el LUMO es mucho menor.¹⁹⁵ Esto es interesante ya que el núcleo de **DPP** es electroaceptor cuando se une a anillos de tiofeno. Pero en este caso, los grupos dicianovinileno, los cuales son altamente electroattractores, provocan que el carácter aceptor del **DPP** disminuya. Para analizar con más profundidad la contribución del núcleo de **DPP** en el HOMO, se calculó la energía de los orbitales moleculares y las topologías para la molécula **DPP-4T-2DCV** y sus unidades constituyentes (**DCV-2T** y **DPP**).

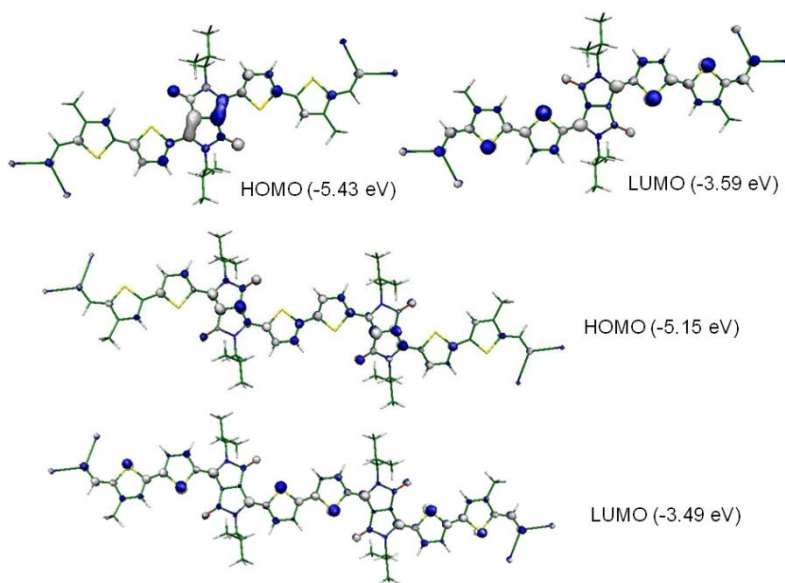


Figura 38. B3LYP/6-31G** mapa de densidad electrónica para los orbitales HOMO y LUMO (las energías calculadas se muestran entre paréntesis) para **DPP-4T-2DCV** y **2DPP-6T-2DCV**.

195. G. García, J. M. Granadino-Roldán, A. Hernández-Laguna, A. Garzón, M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9, 2591-2601.

Los resultados indican que la unión de un fragmento de **DCV-2T** al **DPP** deja la energía del HOMO prácticamente inalterada, -5.45 eV (**DPP**) frente -5.47 eV (**DPP-2T-DCV**), indicando que en **DPP-2T-DCV** la energía del HOMO está dictaminada por la unidad de **DPP** y no por el fragmento de bitiofeno.

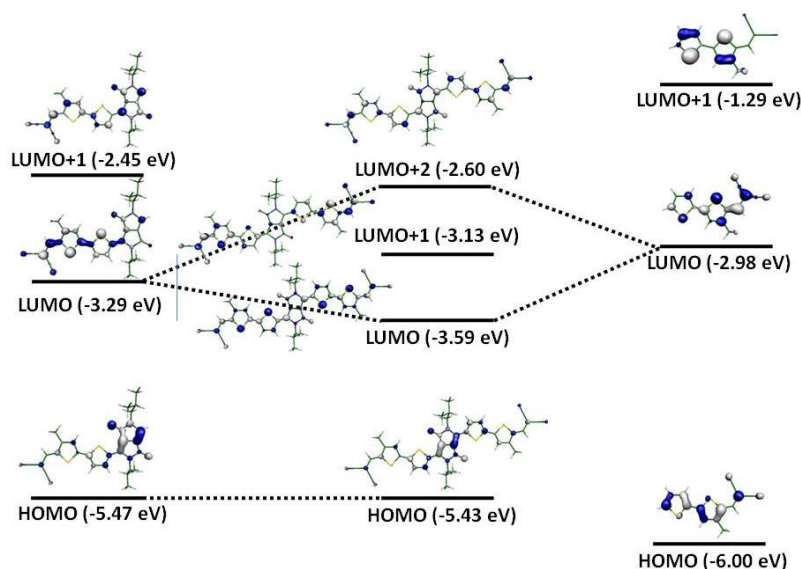


Figura 39. B3LYP/6-31G** diagrama de orbitales moleculares del acoplamiento entre las unidades de **DPP-2T-DCV** y **2T-DCV**.

La figura 39 representa el diagrama de orbitales moleculares en el que se muestra la interacción entre los fragmentos de **DPP-2T-DCV** y de **2T-DCV** para la formación de **DPP-4T-2DCV**. Se puede observar nuevamente como la energía del HOMO viene dada básicamente por el HOMO del **DPP**. Es importante destacar también que en el HOMO de **DPP-2T-DCV** hay una fuerte participación de los nitrógenos del **DPP** y de los carbonos carbonílicos, mientras que en el producto final, **DPP-4T-2DCV**, la participación de los nitrógenos amídicos se ve disminuida en favor de los dobles enlaces carbono-carbono en la unidad de **DPP**. Parece ser que en **DPP-4T-2DCV** aumenta la conjugación entre los dos núcleos de tiofeno, mientras que los grupos amida permanecen aislados del principal camino de conjugación. Por el contrario, el orbital LUMO de **DPP-4T-2DCV** es una combinación de los orbitales LUMO de las unidades constituyentes, con una pequeña contribución del núcleo de **DPP**. De hecho la función de onda está básicamente localizada en los extremos de la molécula.

4.3.3.5. Caracterización de los transistores de efecto campo

Se fabricaron transistores con una configuración “puerta-abajo/contacto-arriba” con películas depositadas mediante sublimación con una estructura Si/SiO_x/semiconductor/Au con el objetivo de evaluar las características de transporte de carga mediante el análisis de las curvas I-V de los transistores.

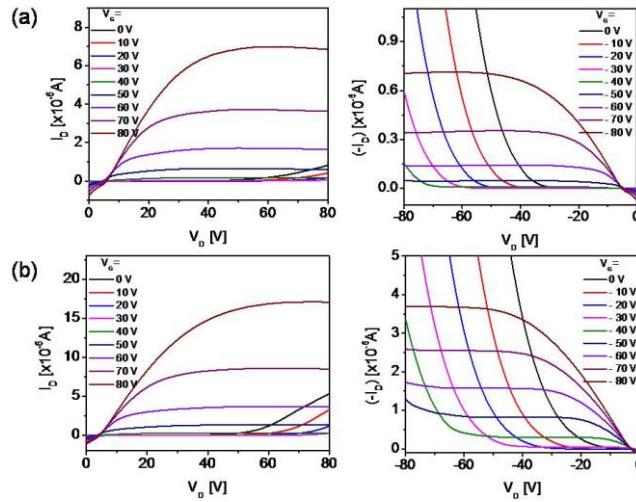


Figura 40. Representación I-V de las películas depositadas “as cast”. (a) Izda: transporte de electrones y dcha: transporte de huecos para **DPP-4T-2DCV** y (b) Izda: transporte de electrones y dcha: transporte de huecos para **2DPP-6T-2DCV**.

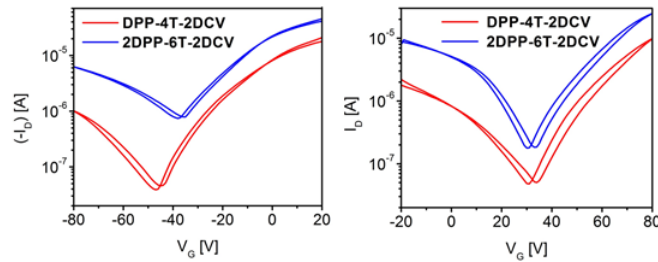


Figura 41. (izda): Representación I_D frente a V_G ($V_D = -80V$) en el régimen de saturación de tipo-p. (dcha) Representación I_D frente a V_G ($V_D = -80V$) en el régimen de saturación de tipo-n.

De las curvas $I-V_G$ (Figura 41) se extrajeron los parámetros característicos de un transistor que son: movilidad de los transportadores de carga (μ), relación de corriente entre los estados conductor y aislante (I_{on}/I_{off}), y el potencial de umbral (V_T). Ambos semiconductores muestran carácter

ambipolar en condiciones de vacío. Las movilidades de huecos y electrones se extrajeron del régimen saturado de al menos tres dispositivos para cada sustrato. La media y los máximos de las movilidades y del potencial umbral se resumen en la tabla 5.

Semiconductor	Anneal. (°C)	tipo-n		tipo-p	
		μ_e (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	V _T (V)	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	V _T (V)
DPP-4T-2DCV	As-cast	0.055±0.006 (0.067)	42±1	0.006±0.001 (0.008)	-43±1
DPP-4T-2DCV	80	0.088±0.017 (0.142)	42±1	0.009±0.001 (0.010)	-44±2
2DPP-6T-2DCV	As-cast	0.125±0.009 (0.159)	41±1	0.014±0.002 (0.020)	-21±3
2DPP-6T-2DCV	80	0.071±0.001 (0.073)	22±1	0.012±0.001 (0.013)	-123±1

Tabla 5. Datos de caracterización de los transistores para películas depositadas mediante sublimación de los semiconductores indicados. Los valores de movilidad máxima se muestran entre paréntesis.

Para **2DPP-6T-2DCV** el valor máximo de movilidad de huecos y electrones obtenido fue 0.159 y 0.020 cm²V⁻¹s⁻¹, respectivamente, sin necesidad de tratamiento de “annealing”. Cabe destacar que el “annealing” a 80 °C hace que estos valores empeoren. De hecho, para dichas condiciones las movilidades bajan a 0.073 y 0.013 cm²V⁻¹s⁻¹. Esto estaría en desacuerdo con los resultados mostrados en los difractogramas de XRD (Figura 42), ya que cuando a las películas se les somete a un tratamiento de “annealing” a 80 °C debería mejorar el rendimiento del OFET, debido a un mayor grado de cristalinidad. Sin embargo, estaría de acuerdo con los resultados mostrados en las imágenes de AFM (Figura 43) donde la formación de películas a 80 °C provoca la pérdida de contacto entre granos. Para el caso de **DPP-4T-2DCV**, los valores máximos de movilidad de electrones y huecos fueron 0.067 y 0.008 cm²V⁻¹s⁻¹. Sin embargo, en este caso estos valores se registraron cuando las películas se depositaron a una temperatura de 80 °C. Estos datos están de acuerdo con la caracterización previa de las películas donde el tratamiento a dicha temperatura se traduce en un aumento de la cristalinidad sin pérdida en la conectividad entre granos.

Capítulo 3. Discusión de resultados

La mayor longitud del esqueleto π -conjugado de **2DPP-6T-2DCV** en comparación con **DPP-4T-2DCV** explica que la movilidad de huecos sea el doble (0.01 frente a 0.02), ya que la incorporación de nuevos anillos de tiofeno otorga a la molécula un mayor carácter electrodonador. Sin embargo, las movilidades máximas de electrones de ambos son muy similares, $0.142 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para **DPP-4T-2DCV** frente a $0.159 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, esto puede ser debido a que el carácter aceptor de las moléculas viene dado principalmente por los grupos dicianovinileno, independientemente del resto del esqueleto conjugado. De hecho, esto está también de acuerdo con la energía de los orbitales LUMO de ambas moléculas, que es la misma (-3.68 eV).

Por último, se calcularon las energías de reorganización interna (λ) de las moléculas con objeto de entender mejor los procesos de transporte de cargas. Este parámetro teórico relaciona la reorganización estructural necesaria para acomodar una carga adicional, así, son necesarios valores pequeños de este parámetro para un transporte de carga eficiente. Las energías de reorganización intramolecular obtenidas para el transporte electrón/hueco fueron 0.21/0.22 eV y 0.16/0.18 eV para **DPP-4T-2DCV** y **2DPP-6T-2DCV**, respectivamente. Los valores mayores de movilidad, tanto de electrones como de huecos, y los menores valores de λ del dímero frente al monómero están de acuerdo con el aumento del sistema π .

4.3.3.6. Análisis de la morfología de las películas mediante difracción de Rayos-X y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Las películas de los productos basados en **DPP** fueron preparadas por “spin-coating” sobre sustratos de Si/SiO₂ tratados con OTS a partir de unas disoluciones en cloroformo de 10 mg mL^{-1} de los productos, y caracterizadas por Rayos X y AFM. La cristalinidad y el empaquetamiento a larga distancia en las películas de **DPP-4T-2DCV** y **2DPP-6T-2DCV** fueron estudiadas por difracción de rayos X fuera del plano (GI-XRD) (Figura 42).

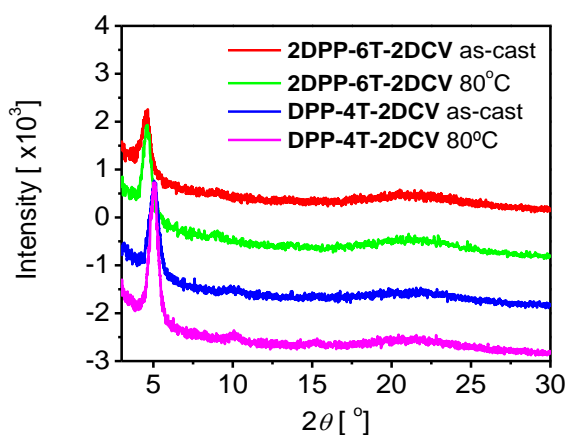


Figura 42. Difractograma de Rayos-X fuera del plano de películas depositadas “as cast” y con “annealing” (80 °C) de **DPP-4T-2DCV** y **2DPP-6T-2DCV** en sustratos de Si/SiO₂ tratado con OTS.

En el difractograma se puede observar como ambos semiconductores muestran cristalinidad moderada. Los picos a 5.0° y 4.5° corresponden a estructuras de empaquetamiento lamelar con una distancia de 17.6 Å y 19.6 Å para **DPP-4T-2DCV** y **2DPP-6T-2DCV**, respectivamente.

Por otra parte, se estudió la morfología de las películas depositadas mediante AFM. En la figura 43 se muestran las imágenes de AFM obtenidas. En ellas se puede ver como **DPP-4T-2DCV** forma granos de menor tamaño que **2DPP-4T-2DCV**. Generalmente, un mayor tamaño de grano se traduce en un mejor rendimiento del dispositivo. El tratamiento a 80 °C no muestra ningún cambio destacable en la morfología de la película del monómero, en cambio para el dímero la conectividad entre granos disminuye.

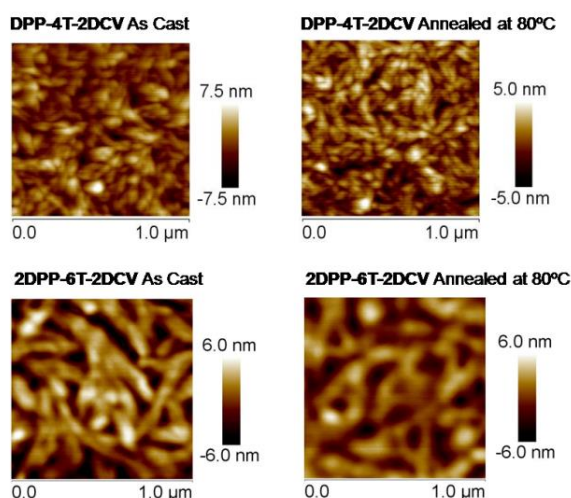


Figura 43. Imágenes de AFM de los semiconductores indicados.

4.3.3.7. Actividad fotovoltaica

Con el objeto de medir las propiedades fotovoltaicas de los compuestos de **DPP** obtenidos, se fabricaron células solares orgánicas con una estructura tipo **ITO/PEDOT:PSS/semiconductor:PC₇₁BM/LiF/Al**. Los rendimientos de las células solares se optimizaron cambiando las composiciones de las mezclas de la capa activa y las temperaturas de “annealing”. Las células solares fueron fabricadas usando **DPP-4T-2DCV** y **2DPP-6T-2DCV** como dador y **PC₇₁BM** como aceptor.

Para el caso del **DPP-4T-2DCV:PC₇₁BM** no se observó ninguna respuesta fotovoltaica, mientras que para **2DPP-6T-2DCV:PC₇₁BM** hubo una eficiencia extremadamente baja, del 0.04%. Estas bajas/nulas respuestas pueden ser debidas a la existencia de un estado excitado triplete, observado en estas moléculas mediante espectroscopía de absorción transitoria.¹⁸² Debido a la baja/nula eficiencia tanto de **DPP-4T-2DCV** como de **2DPP-6T-2DCV**, se estudió el comportamiento de estos derivados sin los grupos dicianovinileno (Figura 44), con objeto de entender qué función cumple la presencia de estos grupos funcionales en esta propiedad.

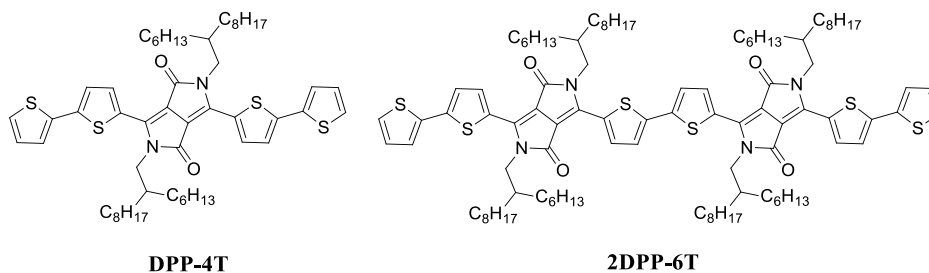


Figura 44.

Dador	Aceptor	Anneal (°C)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
2DPP-6T	PC ₆₁ BM	-	0.743	1.26	55.5	0.52
2DPP-6T	PC ₆₁ BM	70	0.808	1.17	55.2	0.52
2DPP-6T	PC ₆₁ BM	135	0.853	1.13	48.5	0.47
2DPP-6T	PC ₇₁ BM	-	0.751	1.06	51.6	0.41
2DPP-6T	PC ₇₁ BM	70	0.747	1.16	51.8	0.45
2DPP-6T	PC ₇₁ BM	135	0.761	0.90	40.2	0.28
DPP-4T	PC ₆₁ BM	-	0.930	5.82	43.6	2.36
DPP-4T	PC ₆₁ BM	70	0.932	4.56	39.2	1.67
DPP-4T	PC ₇₁ BM	-	0.903	4.16	42.6	1.60
DPP-4T	PC ₇₁ BM	70	0.910	2.95	32.7	0.88

Tabla 6. Valores de los parámetros característicos de una célula solar orgánica del **2DPP-6T** y el **DPP-4T**.

En la tabla 6 se muestran los resultados de distintas células solares usando como dador **DPP-4T** y **2DPP-6T**. A diferencia de sus análogos con dicianovinilenos, estos compuestos no presentan estados triplete de largo tiempo de vida en la espectroscopía de absorción transitoria, por lo que al utilizarlos en células solares usando como aceptor **PC₆₁BM** se lograron unas eficiencias de conversión de 2.36% y de 0.52% para **DPP-4T** y **2DPP-6T**, respectivamente.

4.4. Conclusiones

Se han sintetizado nuevas moléculas y oligómeros basados en tiofeno y dicetopirrolopirrol **DPP**, para la fabricación de dispositivos (opto)electrónicos.

Para el caso del **BTT-3DPP-6T** se ha demostrado como la geometría trigonal en las moléculas derivadas de **DPP-2T** no solo afecta a las propiedades ópticas y electroquímicas sino también en como agregan en estado sólido y en la morfología de las películas. Este distinto comportamiento hace que presente peores propiedades que sus análogos lineales cuando son probados en transistores de efecto campo ($\mu_h \sim 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) y en células solares orgánicas (PCE = 0.3 %).

Debido a los resultados obtenidos en OFETs y OSCs de **BTT-3DPP-6T** se decidió sintetizar los derivados lineales **2DPP-4T** y **4DPP-8T**. El tetrámero presentó mejores propiedades ópticas y electroquímicas que el dímero debido a un aumento de la conjugación. Sin embargo, al ser probados en transistores de efecto campo **2DPP-4T** mostró comportamiento ambipolar ($\mu_h = 2.06 \cdot 10^{-3}$ y $\mu_e = 6.22 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) mientras el tetrámero no mostraba ningún tipo de respuesta, probablemente debido a la mala calidad de las películas de **4DPP-8T** cuando era depositado por sublimación.

Por último, se decidió incorporar grupos dicianovinilenos en derivados de **DPP-2T**. Las moléculas de **DPP-4T-2DCV** y de **2DPP-6T-2DCV** muestran una absorción ancha en el espectro de UV-Vis, 400-850 nm. Se fabricaron transistores de efecto campo con **DPP-4T-2DCV** y **2DPP-6T-2DCV** mostrando comportamiento ambipolar ambos con unas movilidades máximas de electrones de 0.142 y 0.159 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y de huecos de 0.02 y 0.01 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente. También se fabricaron células solares con **DPP-4T-2DCV**, **2DPP-6T-2DCV**, **DPP-4T** y **2DPP-6T** obteniéndose una eficiencia máxima de 2.36% para el **DPP-4T**. Se comprobó cómo los grupos dicianovinileno provocan que estos derivados no presenten PCE en células solares debido a la existencia de un estado excitado de triplete de alto tiempo de vida.

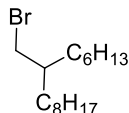
4.5. Parte experimental

Caracterización: Los espectros de resonancia magnética fueron realizados en equipos Bruker AC-200, Avance 300 y AMX 500. Los desplazamientos químicos están medidos en ppm y han sido referenciados frente a distintos disolventes (CDCl_3 : 7.26 ppm para ^1H y 77.0 ppm para ^{13}C ; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$: 5.90 ppm para ^1H y 73.8 ppm para ^{13}C). Los espectros de masa fueron registrados mediante técnicas MALDI-TOF y FAB/IE en equipos Bruker Reflex 2 y FAB/IE MAT95 XP Thermofisher respectivamente. Los espectros de infrarrojo se registraron en un equipo Shimadzu FTIR 8300. Los puntos de fusión se midieron en capilar en un aparato Gallenkamp y no fueron corregidos. Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 50. Las voltamperometrías cíclicas se realizaron empleando un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT-302 en una celda medida con tres electrodos: un electrodo de trabajo de platino, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Como electrolito soporte se ha empleado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) en medio orgánico. Las medidas de los OFETs fueron realizadas en un Agilent B1500 a vacío. Las imágenes de AFM fueron tomadas en un sistema Veeco ICO PT. Los difractogramas de rayos X fueron registrados en un difractómetro Rigaku ATX-G con una fuente monocromática de $\text{CuK}\alpha$.

Materiales: Los reactivos iniciales se obtuvieron de distintas casas comerciales. Los disolventes fueron purificados mediante procedimientos estándar.

Capítulo 3. Parte experimental

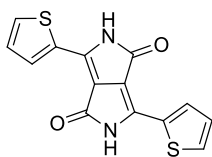
Síntesis de 1-bromo-2-hexildecano (35)¹⁹⁶



Se disolvieron 17.29 g de tetrabromuro de carbono (52.14 mmol) en 80 mL de diclorometano a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 9.71 g de 2-hexil-1-decanol (40.12 mmol) y la mezcla se enfrió a 0°C. Mientras la mezcla incolora se enfriaba, se disolvieron 14.68 g de trifenilfosfina (55.97 mmol) en 20 mL de diclorometano y se añadieron gota a gota a la disolución anterior, obteniéndose una disolución color crema. Posteriormente se mantuvo la reacción a 0 °C durante 45 minutos, produciéndose un cambio de color de la disolución a blanca. Transcurrido ese tiempo, se dejó la reacción a temperatura ambiente durante 1 hora y media. A continuación, se lavó con 160 mL de una mezcla éter/hexano (1:4) para eliminar el exceso de trifenilfosfina, formándose un precipitado anaranjado que se filtró a través de gel de sílice y se lavó con hexano. Después, se eliminó el disolvente del filtrado a presión reducida, obteniéndose un aceite amarillento que se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, hexano) obteniéndose 10.78 g (88%) de 1-bromo-2-hexildecano como un aceite incoloro.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) = 3.44 (d, J = 4.7 Hz, 2H), 1.60 – 1.56 (m, 1H), 1.33 – 1.26 (m, 24H), 0.88 (t, J = 6.5 Hz, 6H).

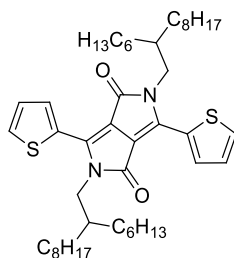
Síntesis de 3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (34)¹⁷⁶



Bajo atmósfera de argón, se disolvieron lentamente 2.94 g de sodio (127.83 mmol) en 60 mL de alcohol terc-amílico mientras se aumentaba la temperatura gradualmente hasta 130 °C. Una vez alcanzada la temperatura se añadió una punta de espátula de tricloruro de hierro hexahidratado (FeCl₃·6 H₂O). Una vez disuelto el sodio, se deja enfriar la mezcla hasta 50 °C y se

añadieron 5.9 mL de tiofenocarbonitrilo (65.85 mmol). Después se calentó de nuevo la temperatura hasta 130 °C y se añadieron gota a gota 3.4 mL de dimetilsuccinato (25.68 mmol) disueltos en 30 mL de alcohol terc-amílico. A continuación el crudo de la reacción se deja 20 h a 130 °C, adquiriendo color morado oscuro. Transcurrido ese tiempo, se disminuyó la temperatura hasta 50 °C y se añadieron 24 mL de ácido acético glacial y 50 mL de metanol manteniendo la temperatura a 120 °C durante 10 minutos más. Finalmente, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente y el crudo de reacción se centrifugó y se filtró. Posteriormente, el sólido se lavó con agua, metanol caliente y se secó a vacío obteniéndose 4.14 g de un sólido granate oscuro que se utilizó posteriormente sin purificar.

Síntesis de DPP-2T (36)¹⁷⁶



Bajo atmósfera de argón se suspendieron 4.14 g de **25** (13.79 mmol), 4.38 g de carbonato de potasio anhidro (31.71 mmol) y 285 mg de 18-corona-6 (1.08 mmol) en 120 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidra. La mezcla se calentó a 140 °C y se añadieron 9.67 g de **26** (31.71 mmol) disueltos en 8 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidra. El crudo de la reacción se dejó a 140°C durante 72 h. Transcurrido ese tiempo la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se añadió tolueno y se eliminó el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo y se filtró sobre celita. Posteriormente, se eliminó el disolvente del filtrado a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, hexano/éter dietílico 9.5:0.5) obteniéndose 1.91 g de un sólido rojo oscuro.

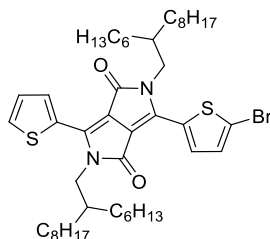
¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz) δ(ppm) = 8.87 (dd, *J* = 1.1, 3.8 Hz, 2H), 7.62 (dd, *J* = 1.1, 4.9 Hz, 2H), 7.26 (dd, *J* = 3.8, 4.9 Hz, 2H), 4.01 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.96-1.84 (m, 2H), 1.37-1.11 (m, 48H), 0.89-0.78 (m, 12H).

Capítulo 3. Parte experimental

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 161.9, 140.6, 135.3, 130.6, 130.0, 128.5, 108.1, 46.3, 37.9, 32.0, 31.9, 31.7, 31.3, 30.1, 29.8, 29.6, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3.

MS (MALDI-TOF) (m/z) = 749.4 (M^+).

Síntesis de DPP-2T-Br (32)



Bajo atmósfera de argón y protegido de la luz, se disolvieron 322 mg de **DPP** (0.43 mmol) en 23 mL de cloroformo anhidro y se añadieron 68 mg de NBS (0.39 mmol). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 18h. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se vertió sobre agua y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El crudo se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, hexano/éter dietílico 9.5:0.5) obteniéndose 181 mg (56%) de **DPP-2T-Br** como un sólido morado y 60 mg (17%) de **DPP-2T-2Br**.

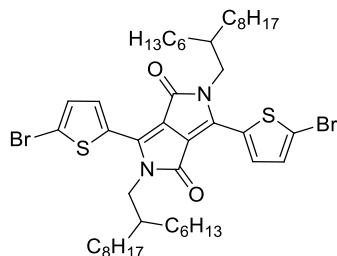
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.88 (m, 1H), 7.63 (dd, $J = 5$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.26 (m, 2H), 7.21 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 4.01 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.93 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.89 (bs, 2H), 1.33-1.11 (m, 48H), 0.92-0.82 (m, 24H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 161.8, 161.6, 141.0, 139.1, 135.6, 135.2, 131.5, 131.4, 130.9, 129.9, 128.6, 108.3, 107.9, 46.4, 37.9, 32.0, 31.9, 31.3, 29.8, 29.6, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3, 14.2.

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2925, 2854, 1666, 1560, 1457, 1400, 1102.

MS MALDI (m/z) = calculado 826.414; encontrado (M^+) 826.169.

Síntesis de DPP-2T-2Br (41)



A una disolución de **DPP-2T (36)** (136 mg, 0.18mmol) en 10 mL de cloroformo se añadió NBS (136 mg, 0.38 mmol) en ausencia de luz. La reacción se dejó durante 48 h. El crudo se lavó con agua y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El crudo se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, hexano/éter dietílico 9:1) obteniendo 100 mg (61%) de un sólido rojo.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.62 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 3.92 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.87 (bs, 2H), 1.30 -1.16 (m, 48H), 0.90-0.82 (m, 24H).

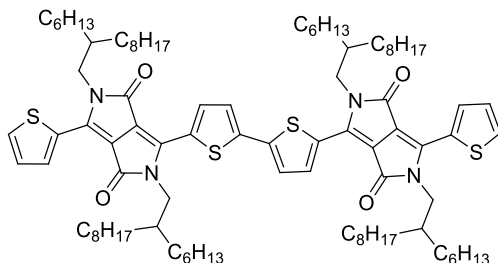
$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 161.5, 139.5, 135.5, 131.6, 131.3, 119.1, 108.1, 46.5, 37.9, 32.0, 31.9, 31.3, 30.1, 29.8, 29.6, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3.

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 3086, 2925, 2854, 1658, 1554, 1407, 1356.

MS MALDI (m/z) = calculado 904.325; encontrado (M^+) 904.353.

Capítulo 3. Parte experimental

Síntesis de 2DPP-4T (39)



Bajo atmósfera de argón una mezcla de **DPP-2T-Br (32)** (180 mg, 0.22 mmol), bistributilestaño (183 mg, 0.31 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (10%) se disolvieron en 25 mL de tolueno desgasificado anhidro y se agitó a reflujo durante 24 h. Una vez enfriado a temperatura ambiente el disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash, hexano/éter dietílico 9:1) obteniéndose 105 mg (64%) de un sólido azul oscuro.

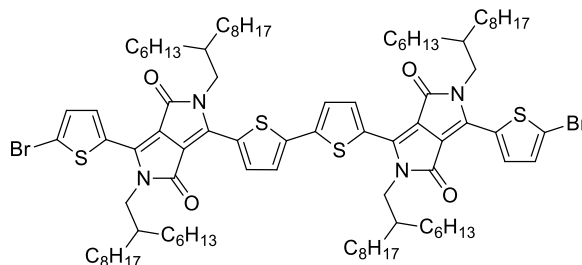
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.92 (m, 4H), 7.63 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 1.1 Hz, 2H), 7.41 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H), 7.28 (t, *J* = 4.1 Hz, 2H), 4.04 (d, *J* = 7.6 Hz, 8H), 1.93 (m, 4H), 1.35-1.22 (m, 96H), 0.89-0.82 (m, 24H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 161.6, 140.8, 140.6, 139.1, 136.5, 135.5, 130.7, 129.8, 129.7, 128.5, 126.0, 125.3, 108.9, 108.2, 46.3, 38.0, 37.7, 31.8, 31.7, 31.2, 31.1, 30.0, 29.7, 29.5, 29.3, 26.2, 26.1, 22.6, 14.1.

FTIR (CH₂Cl₂) ν (cm⁻¹) = 2924, 2854, 1712, 1668, 1556, 1461.

MS FAB (m/z) = calculado 1495.0; encontrado (M+H⁺) 1496.2.

Síntesis de **2DPP-4T-2Br** (**43**)



A una disolución de **2DPP-4T** (**39**) (134 mg, 0.089 mmol) en 20 mL de cloroformo se añadió lentamente en ausencia de luz NBS (35 mg, 0.19 mmol) a -15°C . La reacción se dejó que llegase a temperatura ambiente y se dejó agitando toda la noche. Posteriormente el disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo se purificó por cromatografía en columna (sílica gel flash, hexano/éter dietílico) obteniendo 81 mg (55 %) de un sólido azul oscuro.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.87 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 8.61 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 4.01 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 3.94 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.90 (bs, 4H), 1.43-1.11 (m, 96H), 0.88-0.81 (m, 24H).

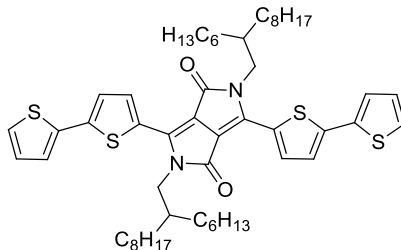
$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 161.3, 161.2, 141.1, 139.4, 139.0, 136.6, 135.3, 131.3, 131.2, 129.7, 126.0, 119.0, 108.6, 108.2, 46.3, 37.9, 37.7, 31.9, 31.8, 31.2, 31.1, 30.0, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 26.2, 26.1, 22.7, 22.6, 14.1.

MS FAB (m/z) = calculado 1650.8; encontrado (M^+) 1650.9.

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2920, 2852, 1722, 1668, 1554, 1460, 1375.

Capítulo 3. Parte experimental

Síntesis de DPP-4T



Bajo atmósfera de argón una disolución de **DPP-2T-2Br** (70 mg, 0.077 mmol), 2-(tributylestannil)tiofeno (63 mg, 0.17 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (4 mg, 3.85·10⁻³ mmol) en 15 mL de tolueno se calentó a reflujo durante 18 h. El disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo se purificó en columna cromatográfica (silica gel flash, hexano/éter dietílico 6:4) obteniendo 44 mg (63%) de un sólido azul oscuro.

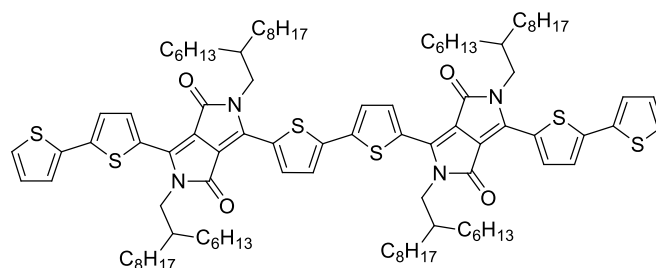
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.90 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 7.32 (m, 6H), 7.07, (t, *J* = 4.4 Hz, 2H), 4.03 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.97 (bs, 2H), 1.45-1.10 (m, 48H), 0.95-0.70 (m, 18H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 161.8, 142.8, 139.7, 136.7, 136.4, 128.4, 128.3, 126.4, 125.3, 124.9, 108.6, 46.5, 38.1, 32.1, 32.0, 31.5, 30.2, 29.9, 29.7, 29.4, 26.5, 22.8, 22.8, 14.2.

FTIR (CH₂Cl₂) ν (cm⁻¹) = 2925, 2853, 1650, 1550, 1534, 1439, 1413, 1347.

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 912.4790; encontrado (M⁺) 912.4751.

Síntesis de 2DPP-6T



Bajo atmósfera de argón una disolución de **2DPP-4T-2Br** (70 mg, 0.042 mmol), 2-(tributylestannil)tiofeno (57 mg, 0.17 mmol) y Pd(PPh₃)₄ en 20 mL de tolueno anhidro se calentó a reflujo durante 18 h. El disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo se purificó en columna cromatográfica (silica gel flash, hexano/éter dietílico 8:2, cloroformo) obteniendo 47 mg (67%) de un sólido azul oscuro.

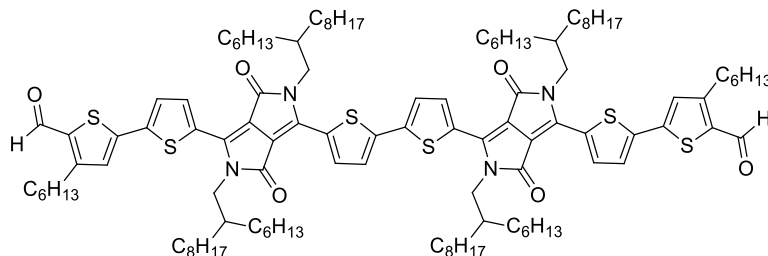
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.92 (m, 4H), 7.39 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H), 7.31 (m, 6H), 7.07 (m, 2H), 4.04 (d, *J* = 7.5 Hz), 1.95 (bs, 4H), 1.45-1.10 (m, 96H), 0.95-0.85 (m, 24H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 161.8, 161.7, 143.2, 141.0, 140.3, 138.8, 136.6, 136.3, 130.0, 129.3, 128.4, 128.2, 126.5, 125.4, 125.0, 109.3, 108.6, 46.5, 38.1, 32.0, 31.9, 31.5, 30.2, 29.9, 29.7, 29.5, 26.5, 22.8, 14.2.

FTIR (CH₂Cl₂) ν (cm⁻¹) = 2955, 2924, 2853, 1656, 1547, 1490, 1437, 1404, 1352.

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 1658.9668; encontrado (M+H⁺) 1659.9753.

Síntesis de **2DPP-6T-2CHO (44)**



Bajo atmósfera de argón, una disolución de **2DPP-4T-2Br (43)** (67 mg, 0.04 mmol), 5-(1,3-dioxolan-2-il)-4-hexiltiofen-2-il-tributilestaño (86 mg, 0.16 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (4 · 10⁻³ mmol) en 30 mL de tolueno anhidro se agitó a reflujo durante 48 h. Se añadieron 2 mL de HCl concentrado y se dejó agitando 20 min. Se lavó con una disolución saturada de NaHCO₃ y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre MgSO₄, se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El crudo se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash hexano/diclorometano 8:2) obteniendo 48 mg (62%) de un sólido verde oscuro.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 10.00 (s, 2H), 8.91 (bs, 2H), 8.81 (bs, 2H), 7.37 (bs, 4H), 7.15 (s, 2H), 4.03 (d, *J* = 7.6 Hz, 8H), 2.94 (t, *J* = 7.7, 4H), 1.91 (bs, 4H), 1.73-1.21 (m, 112H), 0.91-0.82 (m, 30H).

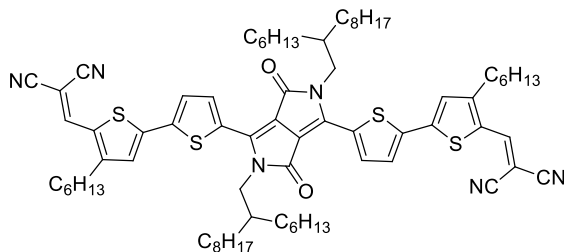
¹³C-RMN (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 181.4, 161.4, 161.3, 153.7, 144.1, 141.3, 140.9, 139.4, 139.0, 137.2, 137.2, 136.9, 136.3, 130.4, 129.7, 127.6, 126.7, 126.1, 109.2, 109.0, 46.4, 37.9, 31.9, 31.8, 31.4, 31.3, 30.1, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.0, 28.6, 26.4, 26.3, 26.2, 22.7, 22.6, 22.5, 14.1, 14.0.

FTIR (CH₂Cl₂) ν (cm⁻¹) = 2924, 2854, 1738, 1660, 1549, 1438, 1380, 1219.

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 1883.1445; encontrado (M+H⁺) 1884.1486.

Capítulo 3. Parte experimental

Síntesis DPP-4T-2DCV



Una disolución de **DPP-4T-2CHO (42)** (50 mg, 0.04 mmol), malononitrilo (8.7 mg, 0.13 mmol) y β -alanina (5.8 mg, 0.07 mmol) en una mezcla de dicloroetano (15 mL) y etanol (6 mL) se agitó a reflujo durante 48 h. Después de eliminar el disolvente a presión reducida el crudo se filtró y se lavó con agua y con metanol caliente obteniendo 37 mg (68%) de un sólido verde oscuro.

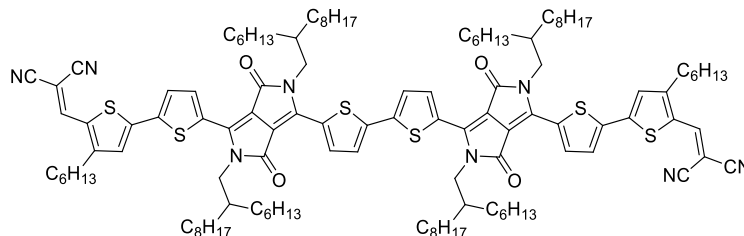
$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CD_2Cl_4) δ (ppm) = 8.82 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.54 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H), 7.26 (s, 2H), 4.03 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 2.76 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 1.90 (bs, 2H), 1.64 (m, 4H), 1.45-1.15 (m, 60H), 0.95-0.80 (m, 18H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ (ppm) = 161.2, 157.3, 147.4, 145.4, 139.8, 139.2, 136.3, 131.3, 129.9, 127.9, 127.2, 120.2, 114.9, 113.6, 109.7, 75.0, 46.2, 37.8, 31.8, 31.7, 31.4, 31.2, 29.4, 29.2, 29.0, 22.6, 22.6, 22.5, 14.1, 14.1, 14.0.

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2926, 2855, 2222, 1670, 1549, 1487.

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 1232.6791; encontrado ($\text{M}+\text{H}^+$) 1233.6810.

Síntesis de **2DPP-6T-2DCV**



Una disolución de **2DPP-6T-2CHO (44)** (38 mg, 0.02 mmol), malononitrilo (5 mg, 0.08 mmol) y β -alanina (5 mg, 0.06 mmol) en una mezcla de dicloroetano (8 mL) y etanol (3mL) se agitó a reflujo durante 48 h. Después de eliminar el disolvente a presión reducida el crudo se filtró y se lavó con agua y con metanol caliente obteniendo 28 mg (70%) de un sólido verde oscuro.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.93 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 8.78 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.37 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H), 7.21 (s, 2H), 4.02 (bs, 8H), 2.77 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 1.90 (bs, 4H), 1.67 (bs, 4H), 1.4-1.1 (m, 112H), 0.96-0.76 (m, 30H).

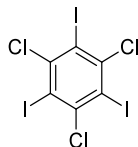
$^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 161.4, 161.2, 157.1, 147.2, 145.6, 141.6, 139.8, 139.5, 138.3, 137.3, 136.2, 131.7, 130.0, 129.8, 127.8, 127.0, 126.2, 114.7, 113.6, 109.8, 109.0, 108.6, 75.3, 46.4, 38.0, 37.9, 31.9, 31.8, 31.5, 31.4, 31.3, 30.0, 29.7, 29.6, 29.4, 29.2, 26.4, 26.3, 26.2, 22.7, 22.6, 22.5, 14.1, 14.0.

FTIR (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2923, 2853, 2221, 1668, 1545, 1487.

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 1979.1669; encontrado (M^+) 1979.1758.

Capítulo 3. Parte experimental

Síntesis de 1,3,5-tricloro-2,4,6-triidobenceno (36)¹⁹⁷



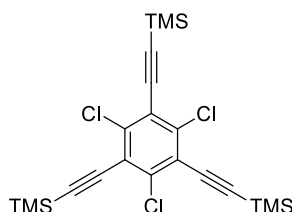
Se disolvió HIO_4 (5.7 g, 25 mmol) en 180 mL de H_2SO_4 . Una vez disuelto, se adicionó I_2 (19.1 g, 75 mmol) y se dejó agitando durante 30 minutos. Pasado ese tiempo, se añadió 1,3,5-triclorobenceno (2.72 g, 15 mmol) dejándolo 24 horas a temperatura ambiente. El crudo de reacción se vertió sobre hielo y se filtró. El precipitado de color negro se lavó con agua y posteriormente con $\text{Na}(\text{HSO}_3)$, quedando así un sólido blanco que se lavó con agua, metanol y éter. La purificación se realizó por recristalización en dioxano obteniéndose 5.3 g (63%) de un sólido cristalino de color blanco.

^{13}C -RMN (75 MHz, DMSO) δ (ppm) = 144.5, 101.4.

FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 1647, 1292, 559, 416.

P.f. (Dioxano): 278-280 °C (Bibliográfico: 280.5-281.5 °C)

Síntesis de 1,3,5-tricloro-2,4,6-tris(2-trimetilsililetinil)benceno (37)¹⁷⁷



En un matraz bajo atmosfera de argón se adicionaron 1,3,5-tricloro-2,4,6-triidobenceno (1.1 g, 1.97 mol), diisopropilamina (1 mL) y THF anhidro (20 mL). Esta mezcla se desoxigenó durante 10 minutos y sobre ella se añadió yoduro de cobre (343 mg, 1.8 mmol), $\text{CH}\equiv\text{C-TMS}$ (1.3 mL, 9 mmol) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (201 mg, 0.18 mmol). La suspensión obtenida se calentó a reflujo durante 48 horas. A continuación, el bruto de reacción se vertió sobre 30 mL de

agua y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se lavó con una disolución saturada de NaCl y finalmente con agua. Se secó sobre MgSO₄, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida obteniendo un aceite que se purificó por columna cromatografía (sílica gel flash, hexano) obteniéndose 340 mg (37%) de 1,3,5-tricloro-2,4,6-tris(2-trimetilsililetinil)benceno como sólido de color amarillo.

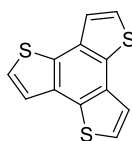
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 0.29 (s, 18H)

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 139.1, 122.7, 108.1, 97.4, -0.2.

MS (EI): m/z = 468 (M⁺).

P.f.(hexano): 159–161 °C (Bibliográfico): 160-161 °C.

Síntesis de benzotritiofeno (38)¹⁷⁷



Sobre una suspensión formada por Na₂S·9H₂O (612 mg, 2.55 mmol) y 12 mL de NMP se adicionó de 1,3,5-tricloro-2,4,6-tris(2-trimetilsililetinil)benceno (200 mg, 0.425 mmol) y se calentó a reflujo durante 12 horas. El crudo de reacción obtenido se vertió sobre una disolución saturada de NH₄Cl. El sólido negro obtenido se filtró y se diluyó en cloroformo (500 mL), se lavó con una disolución saturada de NaCl y finalmente con agua. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se filtró y se eliminó el disolvente en el rotavapor. El aceite obtenido se purificó por columna cromatografía (sílica gel flash, hexano) obteniéndose 41 mg (39%) de benzotertiofeno como un sólido de color blanco.

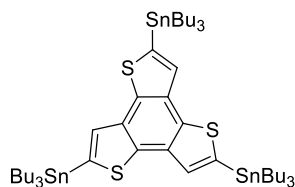
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.65 (d, *J* = 5.6Hz, 3H), 7.54 (d, *J* = 5.6Hz, 3H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 131.9, 131.6, 125.1, 122.4.

Capítulo 3. Parte experimental

P.f. : 158-159 °C (Bibliográfico): 157-158 °C.

Síntesis de 2,5,8-tris(tributylestannil)benzotertiofeno (33)¹⁷⁴

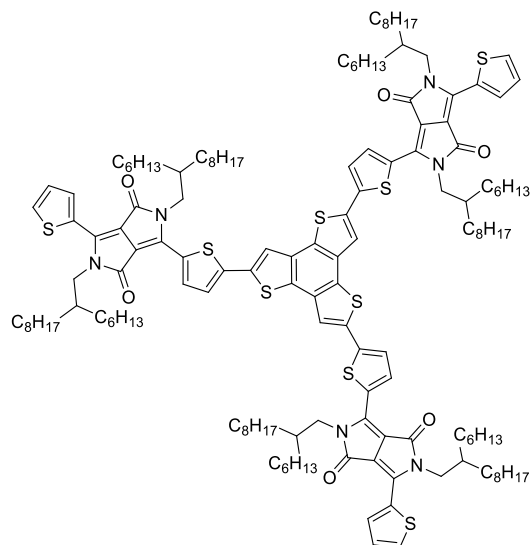


En un matraz bajo atmósfera de argón y a 0 °C se añade gota a gota *n*-BuLi (2.435 mmol, 2.03 mL) sobre una disolución de 100 mg (0.406 mmol) de benzotertiofeno en 15 mL de THF anhidro. La reacción se dejó agitando 6 horas a temperatura ambiente. A continuación se adicionaron 534 mg (2.68 mmol) de cloruro de trimetilestaño y se dejó agitando toda la noche a temperatura ambiente. El crudo de reacción se vertió sobre 70 mL de éter de petróleo, se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl y la fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se filtró y se secó a presión reducida obteniéndose 270 mg (91%) de un sólido de color pardo.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.70 (s, 3H), 0.47 (s, 27H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 138.0, 135.8, 132.7, 130.4, -8.15.

Síntesis de **BTT-3DPP-6T**



Bajo atmósfera de argón se añadieron 39 mg de 2,5,8-tris(trimetilestannil)benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']tritifeno (0.053 mmol), 160 mg de **29** (0.193mmol) y 3 mg Pd(PPh₃)₄ en 20 mL de tolueno anhidro. La reacción se agitó a reflujo durante 68 h. El bruto de reacción se lavó con una disolución saturada de cloruro amónico, se extrajo con diclorometano y se lavó con agua. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El crudo se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano/hexano 7:3) obteniéndose 57 mg (43%) del **BTT-3DPP-6T** como un sólido negro.

¹H-RMN (500 MHz, C₂D₂Cl₄) δ (ppm) = 8.72 (s, 6H), 7.63 (s, 3H), 7.56 (s, 3H), 7.37 (d, *J* = 4.1 Hz, 3H), 7.10 (t, *J* = 4.4 Hz, 3H), 3.96 (dd, *J* = 10, 5 Hz, 12H), 1.87 (m, 6H), 1.35-1.10 (bs, 144H), 0.85-0.70 (bs, 36H).

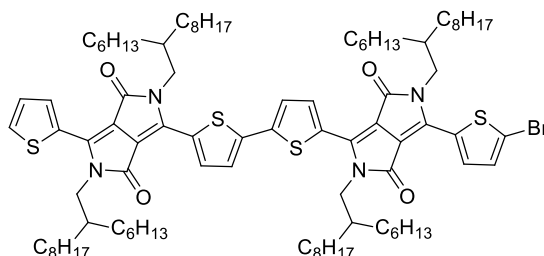
¹³C-RMN (125 MHz, C₂D₂Cl₄) δ (ppm) = 161.8, 141.7, 140.8, 139.5, 136.5, 136.2, 135.5, 132.4, 132.1, 131.1, 130.1, 128.7, 126.4, 120.7, 119.3, 109.3, 108.6, 46.7, 38.3, 38.1, 32.2, 32.1, 31.8, 30.0, 29.8, 29.6, 26.9, 26.7, 26.6, 22.9, 14.5, 14.4.

FTIR (CH₂Cl₂) ν (cm⁻¹) = 2953, 2923, 2854, 1668, 1553, 731.

Capítulo 3. Parte experimental

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 2485.4268; encontrado (M+H⁺) 2486.4254.

Síntesis de 2DPP-4T-Br (40)



A una disolución de **2DPP-4T (39)** (188 mg, 0.126 mmol) en 15 mL de cloroformo se añadió lentamente NBS (20 mg, 0.113 mmol) disuelta en 2 mL de cloroformo. La reacción se dejó agitando toda la noche. El disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo se purificó en columna cromatográfica (sílica gel flash hexano/dietil éter 8:2) obteniéndose 80 mg (40 %) de un sólido azul oscuro.

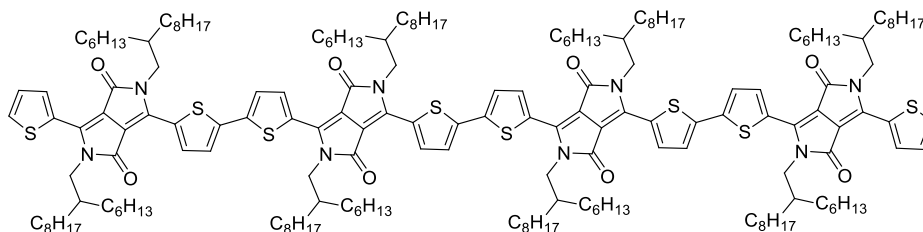
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.92 (m, 3H), 8.64 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.28 (m, 1H), 7.21 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 4.00 (m, 8H), 1.92 (bs, 4H), 1.5-1.05 (bs, 96H), 0.95-0.75 (m, 24H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 161.8, 161.7, 161.5, 141.4, 140.9, 139.8, 139.2, 136.9, 136.6, 135.7, 135.4, 131.6, 131.4, 130.9, 130.0, 129.9, 129.8, 128.6, 126.2, 119.07, 109.1, 108.9, 108.6, 108.4, 100.1, 46.5, 38.1, 37.9, 32.0, 31.9, 31.3, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 22.8, 22.2.

FTIR (CH₂Cl₂) ν (cm⁻¹) = 2955, 2925, 2854, 1669, 1553.

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 1572.9019; encontrado (M⁺) 1572.9004.

Síntesis de 4DPP-8T



Bajo atmósfera de argón una mezcla de **2DPP-4T-Br (40)** (100 mg, 0.063 mmol), bis-tributilestaño (52 mg, 0.09 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (6·10⁻³ mmol, 7 mg) en 20 mL de tolueno anhidro y desgasificado se agitó a reflujo durante 24 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo se purificó por cromatografía en columna (sílica gel flash hexano/acetato de etilo 8:2) obteniéndose 38 mg (40 %) de un sólido negro.

¹H-RMN (700 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 9.00 (bs, 8H), 7.57 (bs, 2H), 7.33 (bs, 6H), 7.22 (bs, 2H), 4.03 (bs, 16H), 1.94 (bs, 8H), 1.35-1.22 (m, 192H), 0.84 (bs, 16H).

¹³C-RMN (175 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 161.6, 161.5, 141.4, 141.3, 140.9, 139.2, 139.1, 137.2, 135.7, 130.8, 129.9, 129.8, 129.7, 128.6, 125.9, 109.2, 109.1, 108.9, 108.2, 46.5, 46.4, 38.2, 37.9, 32.0, 31.9, 31.4, 31.3, 30.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.4, 26.3, 26.3, 22.8, 14.2.

FTIR (CH₂Cl₂) ν (cm⁻¹) = 2955, 2924, 2854, 1664, 1546, 1456.

MALDI-HRMS (m/z) = calculado 2987.9671; encontrado (M+H⁺) 2988.9748.

5. Summary/Resumen

Diseño, síntesis y estudio de sistemas moleculares electroactivos basados en tiofeno

Organic molecular semiconductors are attractive for fabrication of cost-effective, large-area, and mechanically flexible electronic devices. To date the applications of organic semiconductors include, but are not limited to, organic light-emitting diodes (OLEDs), organic thin-film transistors (OTFTs), organic solar cells (OSCs) and organic electrochromic devices (OECDs). During the past two decades, organic optoelectronic device performance has advanced dramatically. Such progress is the result of interdisciplinary research efforts from organic synthetic chemists to device engineers. In fact, the device performance is not only determined by the semiconductors but also closely related to materials combinations and integration, multilayer film morphologies and microstructures, as well as device structures.

The main objective of this thesis, is the synthesis and modulation of the properties of different structures based on thiophene through their chemical modification to understand and explain their performance in (opto)electronic devices such as organic field effect transistors and organic solar cells. This thesis is divided into three chapters:

- Chapter 1: Organic systems based on hexaazatriphenylene (HAT) and thiophene.
- Chapter 2: Organic systems based on bis(naphthalene diimide) (NDI) and thiophene.
- Chapter 3: Organic systems based on diketopyrrolopyrrole (DPP) and thiophene.

5.1. Chapter 1

The aim of this chapter is the synthesis and study of three molecules comprising a central HAT core substituted by six thiophene or bithiophene moieties arms, as well as bithiophene-dicyanovinylene arms (Figure 1). Their electronic and molecular structures have been fully characterized by optical spectroscopies, UPS, electrochemistry, spectroelectrochemistry, Raman and theoretical calculations.

Summary/Resumen

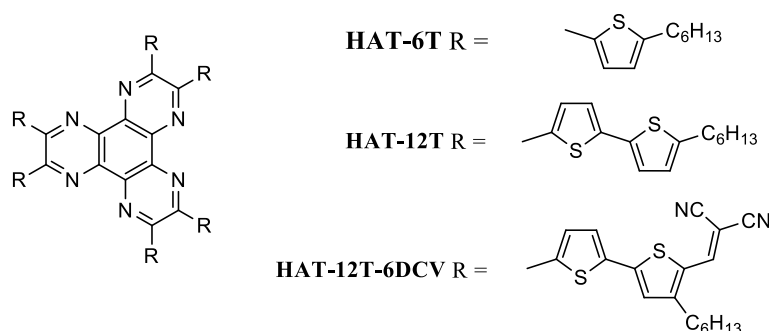


Figure 1.

The extension on the number of thiophene rings in the arms and also inclusion of the bithiophene-dicyanovinylene groups produces a bathochromic shift in the absorption spectra, consistent with the reduction in orbital gaps (Figure 2).

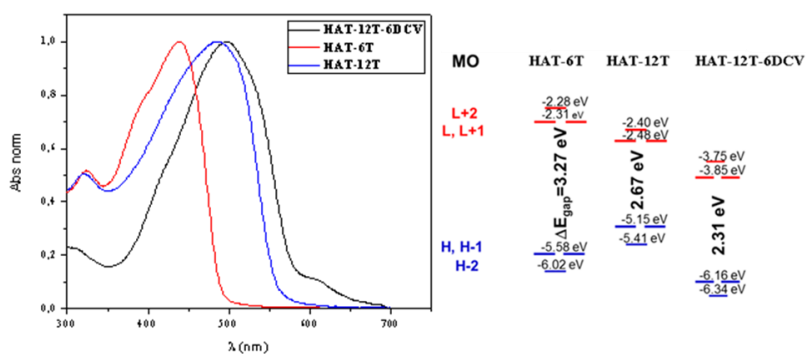
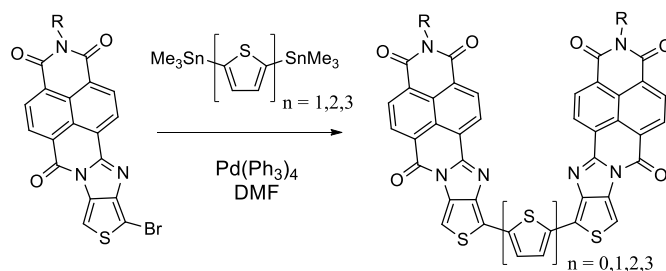


Figure 2.

The particular 6-1 substitution in the donor-acceptor cases allows the preferential stabilization of dications, which is in contrast to linearly conjugated oligothiophenes where oxidation goes progressively step by step from cation to dication. The conversion from linear conjugation to 2D extended conjugation produces this interesting effect.

5.2. Chapter 2

In this chapter, based in our experience, we have synthesized a new family of semiconductors based on bis-naphthalimides and thiophene forming structures acceptor-donor-acceptor type. The synthesis was carried out following the next scheme.



Scheme 1.

These triads have been characterized by cyclic voltammetry, UV-Vis spectroscopy, and DFT calculations, and their electrical properties as OFETs have been examined using solution-processed films.

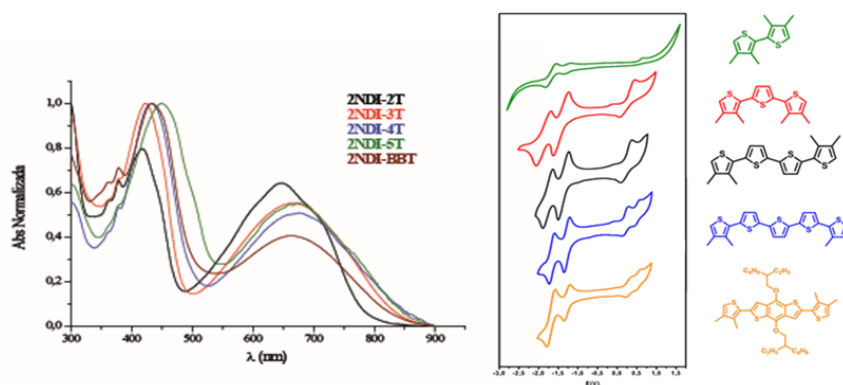


Figure 3.

The UV-Vis spectra showed a bathochromic shift due to conjugation extent through the thiophene backbone, the longest λ_{max} of **2NDI-5T** at 449 nm is indicative of effective extension of the π -conjugation system. The cyclic voltammogram of these oligomers allow us to calculate MO experimental energetics. Comparison of the MO energetics of **2NDI-2T** and **2NDI-5T** reveals

Summary/Resumen

that the LUMO energies remain nearly unaltered on oligothiophene chain catenation, while the HOMOs are destabilized as the oligothiophene fragment is extended.

The study of some properties, such melting point, revealed that even-numbered **2NDI-*n*T** melt at significantly higher temperatures compared to their odd-numbered homologues. This trend may originate from a variance in molecular dipoles caused by differences in molecular symmetry between odd- and even-numbered oligomers.

To evaluate the charge-transport characteristics of the new semiconductors, transistors were fabricated. Compounds **2NDI-2T** and **2NDI-3T** only showed n-type mobilities while **2NDI-4T**, **2NDI-5T** and **2NDI-BBT** showed p and n-type mobilities.

5.3. Chapter 3

In this last chapter, we have focused our effort in the synthesis and study of a new group of semiconductors based on diketopyrrolepyrrol (**DPP**) and thiophene moieties.

5.3.1. Synthesis and study of BTT-3DPP-6T

Herein it is reported the synthesis, characterization and optical properties of a novel star-shaped oligothiophene **BTT-3DPP-6T**. Comparison with homologous linear systems, based on the benzodithiophene (BDT) unit and the naphthodithiophene (NDT) unit, have been carried out in order to elucidate the effect of star-shaped configuration versus linear conformation on the optical and electrical properties.

Summary/Resumen

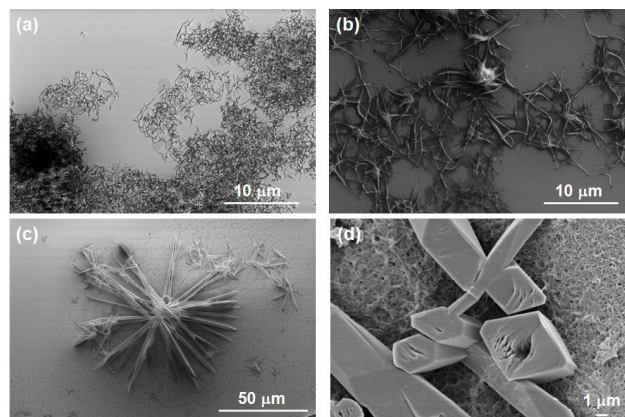


Figure 6.

While the linear derivatives show growth of thin nanofibers, the star-shaped derivative presents well-defined and broad fibers.

Finally, solar cells were fabricated with **BTT-3DPP-6T** and compared with the results already reported for **NDT(TDPP)₂** and **BDT(TDPP)₂**. While the linear derivatives afford good performance parameters acting as donor materials in **PCBM** bulk heterojunction solar cells, with PCE of 4.1% and 3.0%, respectively, the star-shaped molecule shows only a modest PCE of 0.3 % under this conditions.

5.3.1. Synthesis and study of 2DPP-4T and 4DPP-8T

The poor mobilities obtained in the design of OFETs with the “star-shaped” derivative **BTT-3DPP-6T** prompted us to synthesize linear derivatives instead, based again on thiophene and **DPP-2T** moieties. Generally, the concatenation of donor-acceptor fragments improve the optoelectronics properties in molecular systems. Thus, the objective in this section is the synthesis of derivatives **2DPP-4T** and **4DPP-8T** in order to compare their electronics and optics properties, as well as their performance when they are tested in OFETs.

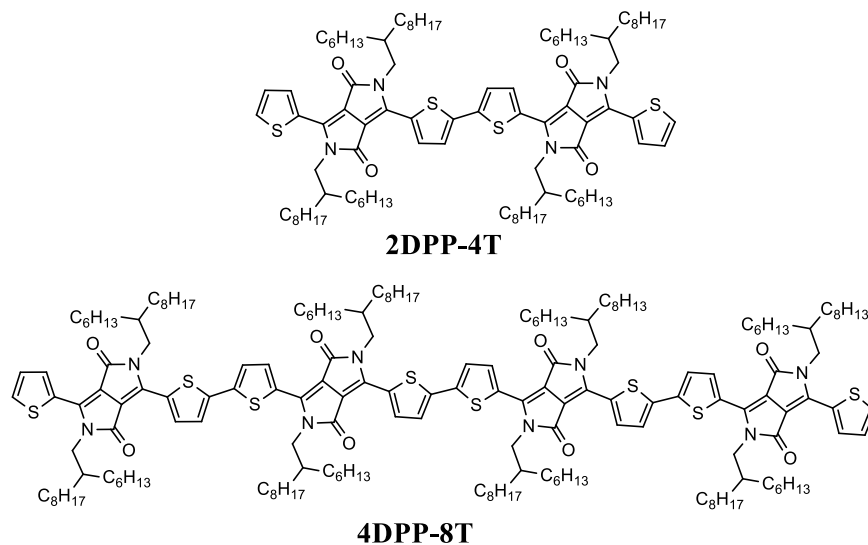


Figure 7.

The extension of the π -conjugation by inclusion of new **DPP-2T** to the skeleton produce a bathochromic shift in the absorption spectra, narrowing the optical gap.

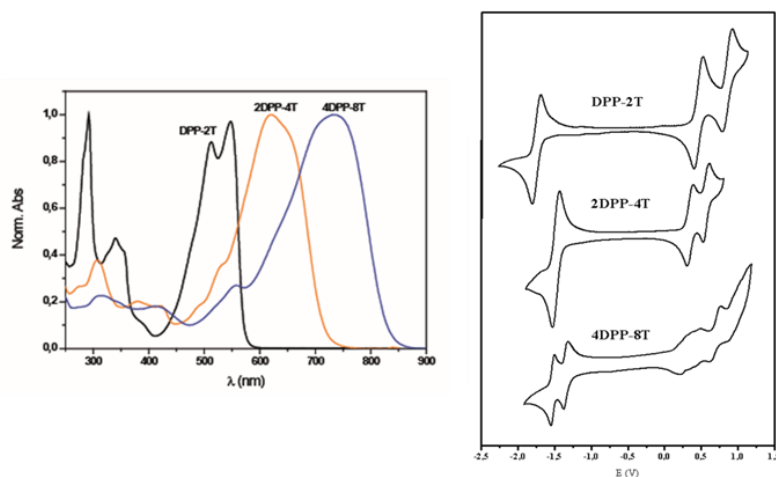


Figure 8.

The electrochemistry and the DFT calculations showed us that **2DPP-4T** and **4DPP-8T** could be promising semiconductors in OFETS, so we decided

Summary/Resumen

to measure their mobilities. For **2DPP-4T** mobilities of $2.06 \cdot 10^{-3}$ and $6.22 \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ were recorded for holes and electrons, respectively, affording an ambipolar behavior. Nevertheless, we couldn't obtain mobilities for **4DPP-8T**, probably due to bad quality of the films when the sample was deposited by sublimation.

5.3.3. Synthesis and study of DPP-4T-2DCV and 2DPP-6T-2DCV

In the last part of this chapter we report the synthesis and properties of two new dicyanovinylene-substituted DPP-oligothiophene derivatives, **DPP-4T-2DCV** and **2DPP-6T-2DCV**.

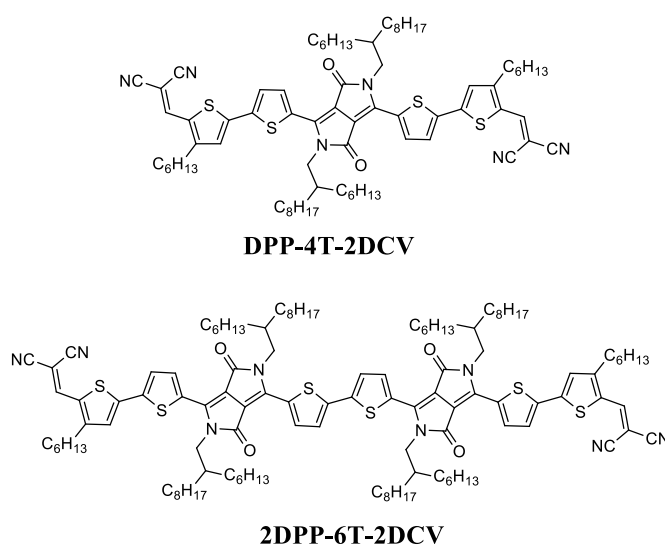


Figure 9.

We present the synthesis and characterization of two novel derivatives, **DPP-4T-2DCV** and **2DPP-6T-2DCV**. The electronic and molecular structures of these two molecular semiconductors have been analyzed by UV-Vis spectroscopy, electrochemistry and quantum-chemical DFT calculations showing the existence of a unique electronic structure in these semiconductors, where the external cyano groups are isolated from the π -conjugated core.

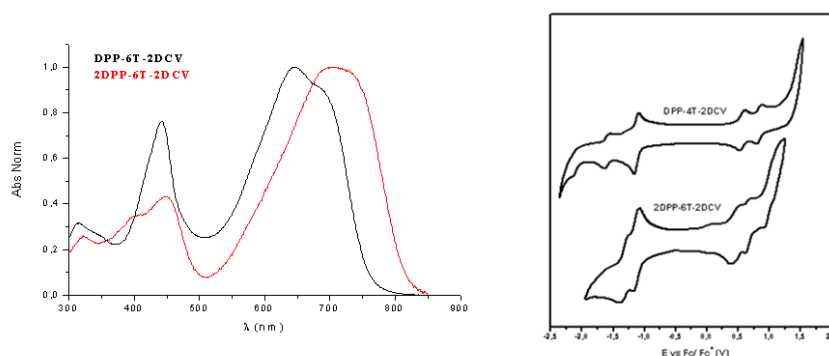


Figure 10.

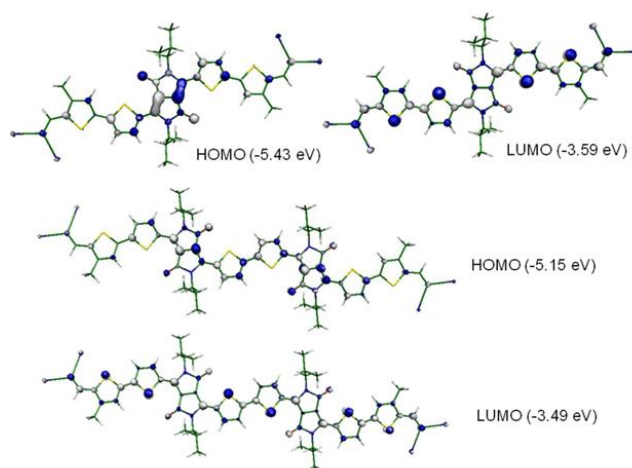


Figure 11.

Their electrical performances have been tested in OFET devices, showing ambipolar reasonable balanced field effect mobilities of up to $0.16\text{--}0.02\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for electron and hole transport, respectively.

Finally, we synthesized **DPP-4T** and **2DPP-6T** and they were tested in OPV structures with PC_{61}BM as the acceptor yield solar cells with power conversion efficiencies of 2.36% and 0.52%, respectively.

Diseño, síntesis y estudio de sistemas moleculares electroactivos basados en tiofeno

Los semiconductores orgánicos son interesantes desde el punto de vista de la fabricación de dispositivos (opto)electrónicos. Hasta la fecha, las aplicaciones de los semiconductores orgánicos incluyen, entre otras, diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), transistores orgánicos de película fina (TFTs), células solares orgánicas (OSCs) y dispositivos orgánicos electrocrómicos (OECDs). Durante las últimas dos décadas, el rendimiento de estos dispositivos ha avanzado de forma espectacular. Tal progreso es el resultado de una investigación interdisciplinaria que va desde la síntesis orgánica hasta la fabricación de los dispositivos.

El objetivo principal de esta tesis, es la síntesis y la modulación de las propiedades de diferentes estructuras basadas en tiofeno a través de su modificación química para entender y explicar su rendimiento en dispositivos tales como OFETs y OSCs. Esta tesis se divide en tres capítulos:

- Capítulo 1: sistemas orgánicos basados en hexaazatrifenileno (HAT) y tiofeno.
- Capítulo 2: sistemas orgánicos basados en bis(naftaleno diimida) (NDI) y tiofeno.
- Capítulo 3: sistemas orgánicos basados en dicetopirrolopirrol (DPP) y tiofeno.

5.1. Capítulo 1

El objetivo de este capítulo es la síntesis y estudio de tres moléculas basadas en un núcleo central de HAT tal y como se muestra en la figura 1. Sus estructuras electrónicas y moleculares han sido caracterizadas por espectroscopía UV-Vis, UPS, voltamperometría cíclica, espectroelectroquímica, espectroscopía Raman y cálculos teóricos.

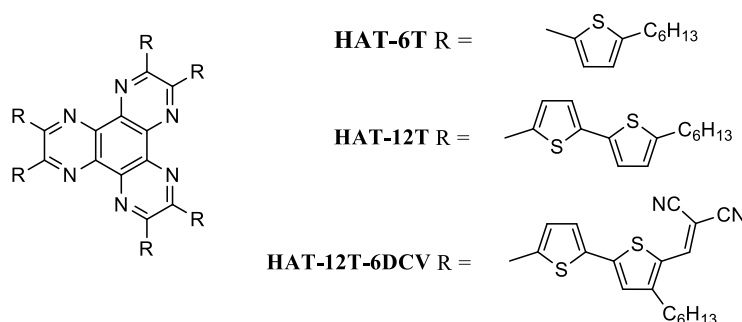


Figura 1.

La unión de fragmentos de oligotiofeno y de oligotiofeno-dicianovinileno produce un desplazamiento batocrómico en los espectros de UV-Vis causado por una disminución del gap.

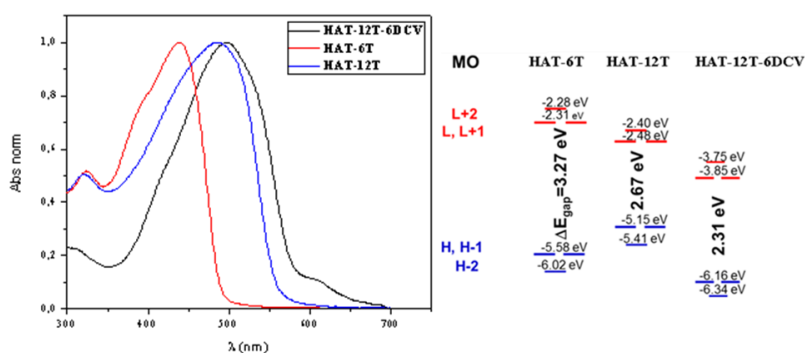


Figura 2.

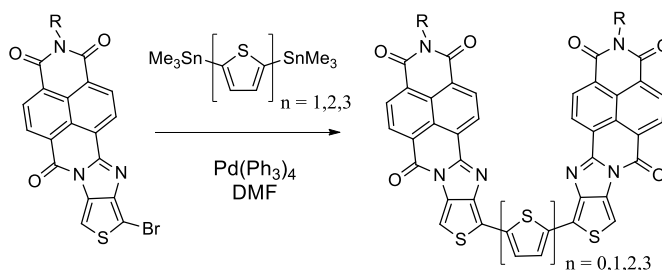
El esquema de sustitución 6-1 se ha mostrado especialmente favorable a la hora de estabilizar los dicatiónes en comparación con el comportamiento habitual de sistemas análogos lineales en los que la oxidación se produce paso a paso desde la especie neutra hasta el dicatión. La conversión de un sistema conjugado lineal a un sistema con la conjugación extendida en 2 dimensiones produce este interesante efecto.

5.2. Capítulo 2

En este capítulo hemos sintetizado una nueva familia de semiconductores basados en bis-naftalimidaz y tiofeno formando estructuras de

Summary/Resumen

tipo aceptor-dador-aceptor. La síntesis se llevó a cabo siguiendo el siguiente esquema.



Esquema 1.

Estas tríadas se han caracterizado por voltamperometría cíclica, espectroscopía UV-Vis, y cálculos DFT. Por último, estos compuestos fueron probados como semiconductores en OFETs.

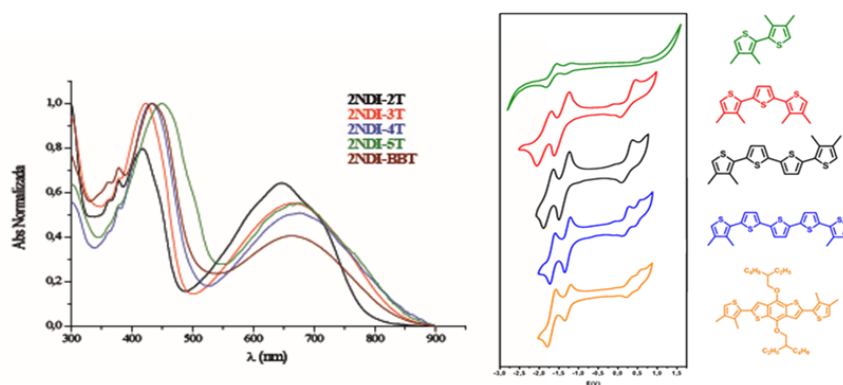


Figura 2.

Los espectros de UV-Vis y la voltamperometría cíclica mostraron que a medida que la cadena de oligotiofeno crece tanto el gap óptico como el gap electroquímico disminuyen debido principalmente a una desestabilización del orbital HOMO.

Por otra parte, las propiedades de las moléculas finales, tales como el punto de fusión, van a depender de si el número de tiofenos del espaciador oligotiofénico es par o impar debido a la simetría de las moléculas.

Por último, para evaluar las propiedades de transporte electrónicas se fabricaron OFETs mostrando como **2NDI-2T** y **2NDI-3T** presentaban movilidades de tipo n, mientras que **2NDI-4T**, **2NDI-5T** y **2NDI-BBT** presentaban carácter ambipolar.

5.3. Capítulo 3

En el último capítulo, hemos centrado nuestros esfuerzos en la síntesis y el estudio de un nuevo grupo de semiconductores basados en dicetopirrolpirrol (DPP) y tiofeno.

5.3.1. Síntesis y estudio de **BTT-3DPP-6T**

En la primera parte de este capítulo se llevó a cabo la síntesis, caracterización y estudio de propiedades ópticas y electroquímicas de la molécula **BTT-3DPP-6T** (Figura 4) y se comparó con sus análogos lineales basados en el núcleo de benzoditiofeno (**BDT**) y naftoditiofeno (**NDT**), con objeto de entender el efecto que tiene el cambio de sistemas lineales a sistemas trigonales sobre dichas propiedades y la aplicabilidad de los compuestos para la fabricación de los dispositivos (opto)electrónicos.

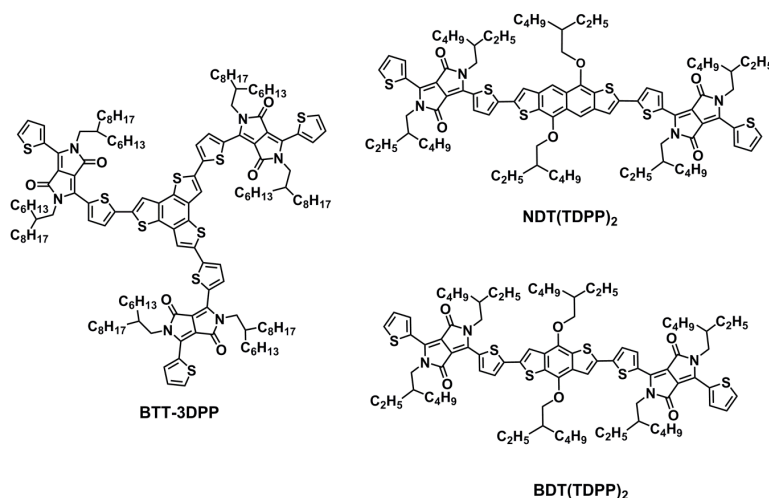


Figura 4.

Los espectros de UV-Vis y la voltamperometría mostraron que la conjugación efectiva es menor en el derivado trigonal que en el análogo lineal siendo el gap 0.16 eV mayor en **BTT-3DPP-6T** que **NDT-(TDPP)₂**.

Summary/Resumen

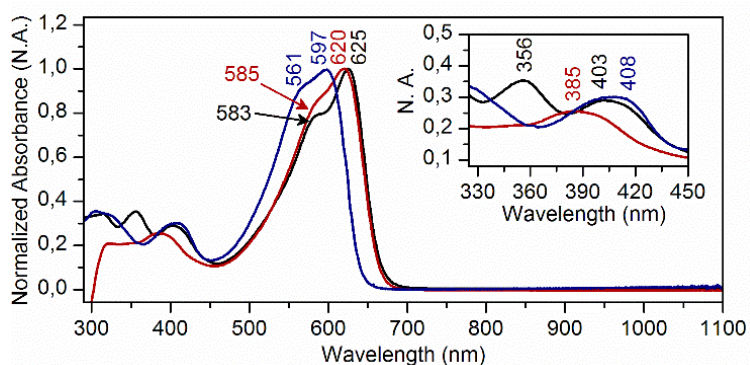


Figura 5.

Las imágenes de SEM (Figura 6) mostraron la fuerte agregación molecular que presenta en estado sólido **BTT-3DPP-6T** en comparación con los derivados lineales. Mientras que **NDT-(TDPP)₂** y **BDT(TDPP)₂** crecen formando nanofibras delgadas el derivado trigonal forma fibras más anchas.

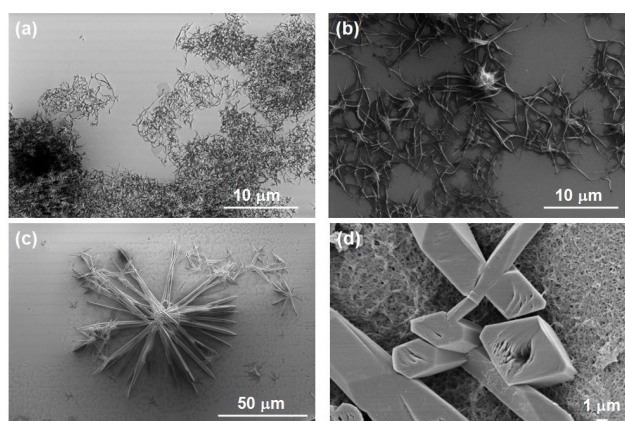


Figura 6.

Finalmente, se fabricaron OSC usando **BTT-3DPP-6T** como dador y PCBM como aceptor obteniendo una eficiencia solar de 0.3 %, siendo inferior a los análogos lineales los cuales presentan un 4.1% (**NDT(TDPP)₂**) y un 3.0 % (**BDT(TDPP)₂**).

5.2. Síntesis y estudio de 2DPP-4T y 4DPP-8T

En esta segunda parte del tercer capítulo se llevó a cabo la síntesis de derivados lineales en los que se fue aumentando progresivamente el número de unidades de **DPP-2T** formando el dímero **2DPP-4T** y el tetrámero **4DPP-8T** (Figura 7). Se llevó a cabo un estudio comparativo tanto de sus propiedades ópticas y electroquímicas, así como de sus propiedades en OFETs.

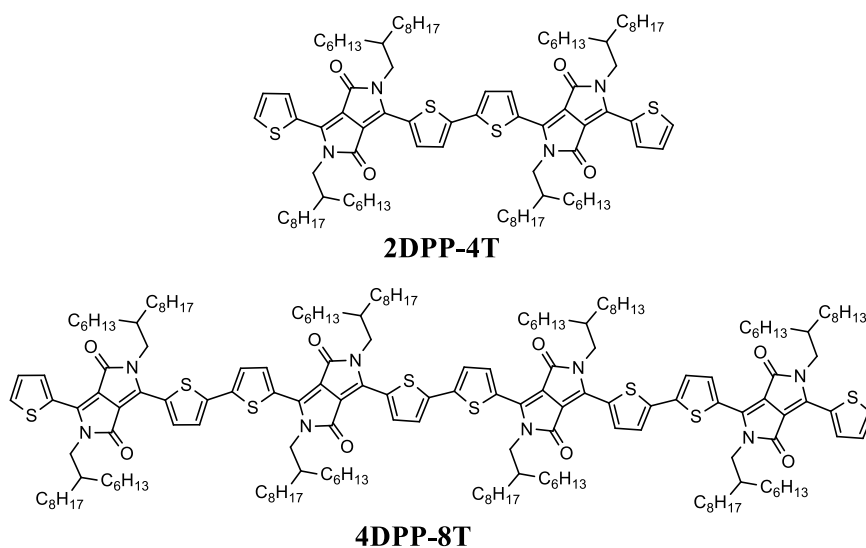


Figura 7.

La introducción de nuevas unidades de **DPP-2T** producía una disminución del gap como consecuencia de un aumento en la conjugación provocando un desplazamiento batocrómico en las absorbancias en los espectros de UV-Vis.

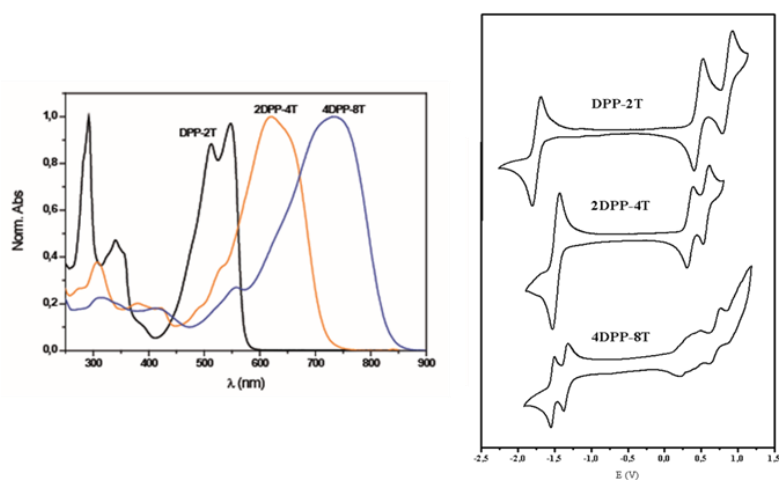


Figura 8.

Tanto los cálculos DFT como la electroquímica nos mostraron que estos derivados podrían prestar buenas prestaciones como semiconductores en la fabricación de OFETs. En el caso de **2DPP-4T** mostró un comportamiento ambipolar presentando unas movilidades huecos y electrones de $2.06 \cdot 10^{-3}$ y $6.22 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, en el caso de **4DPP-8T** no se consiguió obtener ningún tipo de respuesta probablemente debido a la mala calidad de las películas.

5.3.3. Síntesis y estudio de DPP-4T-2DCV y 2DPP-6T-2DCV

En la última parte de este capítulo se describe la síntesis y estudio de unos derivados de **DPP-2T** a los cuales se les incorpora grupos dicianovinileno en los extremos (Figura 9).

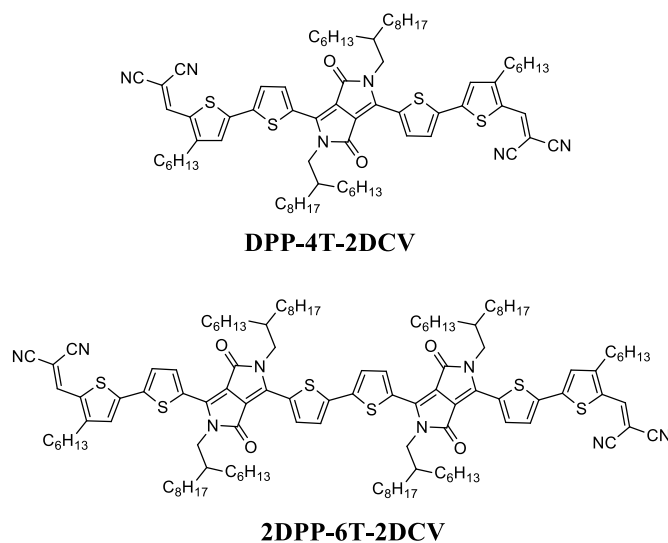


Figura 9.

Sus propiedades electrónicas y moleculares han sido estudiadas mediante espectroscopía UV-Vis, voltamperometría cíclica y cálculos DFT mostrándonos como el grupo dicianovinileno juega un papel importante en la conjugación de estos sistemas.

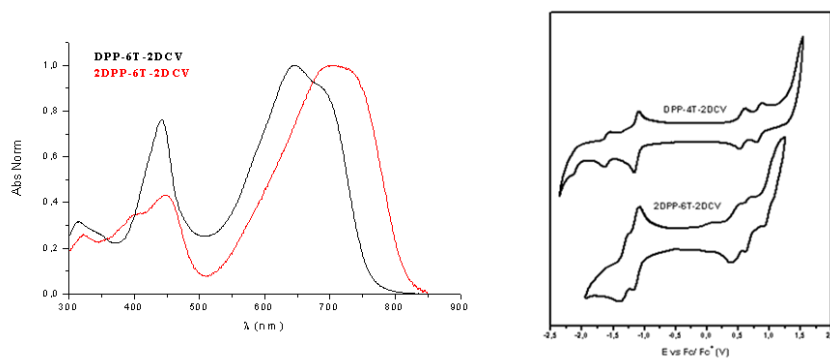


Figura 10.

Summary/Resumen

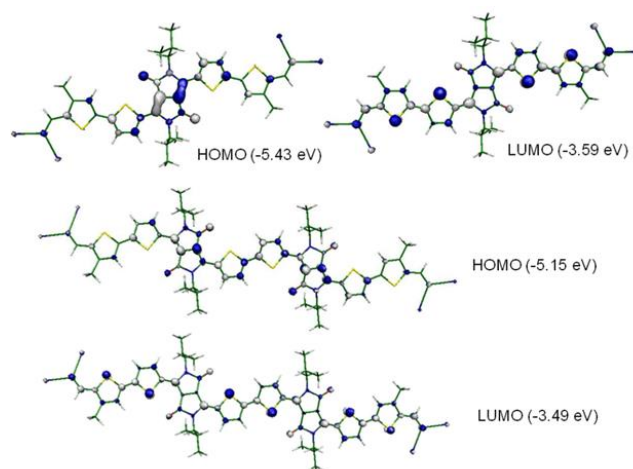


Figura 11.

Ambos derivados mostraron carácter ambipolar cuando fueron probados en OFETs mostrando unas movilidades máximas de electrones y huecos de $0.16\text{--}0.02\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Finalmente, se realizó la síntesis de **DPP-4T** y **2DPP-6T**, los cuales fueron probados en OSCs como dadores consiguiendo unas eficiencias solares de 2.36 y 0.52 %, respectivamente.

6. Bibliografía

1. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, ed D. Fichou, Wiley-VCH, **1999**.
2. A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 1141-1276.
3. F. Mariano, M. Mazzeo, Y. Duan, G. Barbarella, L. Favaretto, S. Carallo, R. Cingolani, G. Gigli, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 063510.
4. H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature*, **2009**, *457*, 679-686.
5. H. Zhou, Y. Zhang, C.-K. Mai, J. Seifert, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *ACS Nano*, **2015**, *9*, 371-377.
6. T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **1980**, *18*, 9-12.
7. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173-206.
8. J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1875-1893.
9. G. Zotti, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer*, ed H. S. Nalwa, Wiley, **1997**.
10. M. Pomerantz, in *Handbook of Conducting Polymers*, ed T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer and J. R. Reynolds, Marcel Dekker, **1998**.
11. L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1957-1974.
12. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2537-2574.
13. B. J. Holliday, T. M. Swager, *Chem. Commun.*, **2005**, 23-36.
14. A. Mishra, C.-Q. Ma, J. L. Segura, P. Bäuerle, in *Functional Oligothiophene-based Materials: Nanoarchitectures and Applications in Thiophene-based materials for Electronics and Photonics*, ed D. Perpichka and V. Perepichka, Wiley, **2009**.
15. S. Gronowitz, in *Thiophene and its Derivatives: Chemistry of Heterocyclic Compounds*, ed A. Weissberger and E. C. Taylor, John Wiley & Sons, **1985-1992**.
16. S. Gronowitz, A.-B. Hörnfeldt, *Thiophenes*, ed Katritzky, Meth-Cohn and Rees, Elsevier Academic Press, **2004**.
17. G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.*, **1989**, *72*, 381-384.
18. F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.*, **1990**, *2*, 592-594.
19. F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 922-925.
20. N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 647-648.
21. J. L. Segura, N. Martin, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2403-2435.

Bibliografia

22. I. McCulloch, M. Heeney, M. L. Chabinyc, D. DeLongchamp, R. J. Kline, M. Cölle, W. Duffy, D. Fischer, D. Gundlach, B. Hamadani, R. Hamilton, L. Richter, A. Salleo, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, W. Zhang, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1091-1109.
23. I. Osaka, R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1202-1214.
24. J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1296-1323.
25. B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15259-15278.
26. M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 4833-4856.
27. J. E. Anthony, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5028-5048.
28. R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1519-1522.
29. R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4910-4911.
30. I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 328-333.
31. B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3378-3379.
32. J. Liu, Y. Zhang, H. Phan, A. Sharenko, P. Moonsin, B. Walker, V. Promarak, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 3645-3650.
33. J. E. Coughlin, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 257-270.
34. M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 789-794.
35. W. L. Leong, G. C. Welch, L. G. Kaake, C. J. Takacs, Y. Sun, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 2103-2109.
36. J. L. Segura, R. Juarez, M. Ramos, C. Seoane, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6850-6885.
37. R. Nasielski-Hinkens, M. Benedek-Vamos, D. Maetens, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *217*, 179-182.
38. R. Nietzki, A. W. Schmidt, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1888**, *21*, 1227-1230.
39. B. Eistert, H. Fink, H.-K. Werner, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1962**, *657*, 131-141.
40. B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.*, **1985**, *1985*, 522-528.
41. D. Z. Rogers, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 3904-3905.
42. M. S. P. Sarma, A. W. Czarnik, *Synthesis*, **1988**, *1988*, 72-73.

43. K. Kanakarajan, A. W. Czarnik, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 5241-5243.
44. S. Skujins, G. A. Webb, *Tetrahedron*, **1969**, *25*, 3935-3945.
45. B. Gao, Y. Liu, Y. Geng, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 1649-1652.
46. S. Choudhary, C. Gozalvez, A. Higelin, I. Krossing, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem.- Eur. J.*, **2014**, *20*, 1525-1528.
47. C. W. Ong, S.-C. Liao, T. H. Chang, H.-F. Hsu, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 3181-3185.
48. S. Barlow, Q. Zhang, B. R. Kaafarani, C. Risko, F. Amy, C. K. Chan, B. Domercq, Z. A. Starikova, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, B. Kippelen, J.-L. Brédas, A. Kahn, S. R. Marder, *Chem.- Eur. J.*, **2007**, *13*, 3537-3547.
49. M. Luo, H. Shadnia, G. Qian, X. Du, D. Yu, D. Ma, J. S. Wright, Z. Y. Wang, *Chem.- Eur. J.*, **2009**, *15*, 8902-8908.
50. I. M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14190-14191.
51. R. Juárez, M. M. Oliva, M. Ramos, J. L. Segura, C. Alemán, F. Rodríguez-Ropero, D. Curcó, F. Montilla, V. Coropceanu, J. L. Brédas, Y. Qi, A. Kahn, M. C. Ruiz Delgado, J. Casado, J. T. López Navarrete, *Chem.- Eur. J.*, **2011**, *17*, 10312-10322.
52. H. Grove, J. Sletten, *J. Chem. Crystallogr.*, **2000**, *30*, 123-130.
53. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441-451.
54. R. Wang, T. Okajima, F. Kitamura, N. Matsumoto, T. Thiemann, S. Mataka, T. Ohsaka, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 9452-9458.
55. W. S. Chow, *Journal of Biological Physics*, **2003**, *29*, 447-459.
56. W.-Y. Wong, C.-L. Ho, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 1246-1256.
57. T. Ishi-i, K.-i. Murakami, Y. Imai, S. Mataka, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 3175-3178.
58. T. Ishi-i, H. Tashiro, R. Kuwahara, S. Mataka, T. Yoshihara, S. Tobita, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 158-159.
59. E. Garmire, *Opt. Express*, **2013**, *21*, 30532-30544.
60. B. R. Cho, S. K. Lee, K. A. Kim, K. N. Son, T. I. Kang, S. J. Jeon, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 9205-9208.
61. M. M. Oliva, R. Juárez, M. Ramos, J. L. Segura, S. v. Cleuvenbergen, K. Clays, T. Goodson, J. T. L. Navarrete, J. Casado, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 626-632.
62. L. Guo, M. S. Wong, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 5400-5428.

Bibliografía

63. T. Ishi-i, S. Amemori, C. Okamura, K. Yanaga, R. Kuwahara, S. Mataka, K. Kamada, *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 29-37.
64. J. V. Crivello, M. F. Aldersley, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2013**, *51*, 801-814.
65. A. M. Szymczak, R. Podsiadły, K. Podemska, J. Sokołowska, *Color. Technol.*, **2012**, *128*, 378-386.
66. M.-A. Tehfe, F. Dumur, P. Xiao, J. Zhang, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Polymer*, **2014**, *55*, 2285-2293.
67. K. Hermann, M. Nakhla, J. Gallucci, E. Dalkilic, A. Dastan, J. D. Badjić, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 11313-11316.
68. Z.-G. Tao, X. Zhao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 1840-1842.
69. X. Zhang, J. Fu, T.-G. Zhan, L. Dai, Y. Chen, X. Zhao, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 5039-5042.
70. X. Zhang, J. Fu, T.-G. Zhan, X.-Z. Wang, L. Dai, Y. Chen, X. Zhao, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 6486-6489.
71. Z.-Y. Xiao, X. Zhao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Langmuir*, **2010**, *26*, 13048-13051.
72. Z.-Y. Xiao, X. Zhao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 1505-1511.
73. L.-L. Yang, X.-M. Liu, K. Liu, H. Liu, F.-Y. Zhao, W.-J. Ruan, Y. Li, Z. Chang, X.-H. Bu, *Talanta*, **2014**, *128*, 278-283.
74. S. Yoon, A. E. Albers, A. P. Wong, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16030-16031.
75. P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 456-459.
76. N. B. McKeown, B. Gahnem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi, A. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1804-1807.
77. A. I. Cooper, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1291-1295.
78. Z. Xie, C. Wang, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2056-2059.
79. Y. Kou, Y. Xu, Z. Guo, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8753-8757.
80. J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 2699-2703.
81. F. Xu, X. Chen, Z. Tang, D. Wu, R. Fu, D. Jiang, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 4788-4790.

82. M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature*, **2008**, *451*, 652-657.
83. Z. Song, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 2280-2301.
84. M. Hill, J. F. Taylor, *J. Org. Chem.*, **1960**, *25*, 1037-1038.
85. C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2067-2070.
86. S. Li, Z. He, J. Yu, S. a. Chen, A. Zhong, H. Wu, C. Zhong, J. Qin, Z. Li, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2012**, *50*, 2819-2828.
87. F. Babudri, V. Fiandanese, G. Marchese, A. Punzi, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 7305-7308.
88. M. Mastalerz, V. Fischer, C. Q. Ma, R. A. Janssen, P. Bauerle, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 4500-4503.
89. C.-Y. Yu, B.-T. Ko, C. Ting, C.-P. Chen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, *93*, 613-620.
90. C. H. Woo, B. C. Thompson, B. J. Kim, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16324-16329.
91. S. Van Mierloo, S. Chambon, A. E. Boyukbayram, P. Adriaensens, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, *Magn. Reson. Chem.*, **2010**, *48*, 362-369.
92. H. Chen, H. Huang, X. Huang, J. N. Clifford, A. Forneli, E. Palomares, X. Zheng, L. Zheng, X. Wang, P. Shen, B. Zhao, S. Tan, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 3280-3286.
93. R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, A. Mishra, G. Schulz, E. Reinold, M. Weil, C. Körner, H. Ziehlke, C. Elschner, K. Leo, M. Riede, M. Pfeiffer, C. Uhrich, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11064-11067.
94. H. Langhals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5291-5292.
95. Z. Liu, G. Zhang, Z. Cai, X. Chen, H. Luo, Y. Li, J. Wang, D. Zhang, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 6965-6977.
96. F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2004**, 1564-1579.
97. S.-L. Suraru, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 7428-7448.
98. F. Doria, M. di Antonio, M. Benotti, D. Verga, M. Freccero, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 8616-8625.
99. C. Zhou, Y. Li, Y. Zhao, J. Zhang, W. Yang, Y. Li, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 292-295.
100. H. Langhals, S. Kinzel, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 7781-7784.
101. X. Gao, C.-a. Di, Y. Hu, X. Yang, H. Fan, F. Zhang, Y. Liu, H. Li, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3697-3699.

Bibliografía

102. F. Zhang, Y. Hu, T. Schuettfort, C.-a. Di, X. Gao, C. R. McNeill, L. Thomsen, S. C. B. Mannsfeld, W. Yuan, H. Sirringhaus, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 2338-2349.
103. X. Chen, Y. Guo, L. Tan, G. Yang, Y. Li, G. Zhang, Z. Liu, W. Xu, D. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 1087-1092.
104. H. Luo, Z. Cai, L. Tan, Y. Guo, G. Yang, Z. Liu, G. Zhang, D. Zhang, W. Xu, Y. Liu, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 2688-2695.
105. L. Tan, Y. Guo, Y. Yang, G. Zhang, D. Zhang, G. Yu, W. Xu, Y. Liu, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 2530-2541.
106. Y. Fukutomi, M. Nakano, J.-Y. Hu, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 11445-11448.
107. M. Nakano, I. Osaka, D. Hashizume, K. Takimiya, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 6418-6425.
108. Y. Hu, X. Gao, C.-a. Di, X. Yang, F. Zhang, Y. Liu, H. Li, D. Zhu, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 1204-1215.
109. H. E. Fierz-David, C. Rossi, *Helv. Chim. Acta*, **1938**, *21*, 1466-1489.
110. P. Deng, Y. Yan, S.-D. Wang, Q. Zhang, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2591-2593.
111. Z. Wang, J. Zhao, H. Dong, G. Qiu, Q. Zhang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 26519-26524.
112. R. P. Ortiz, H. Herrera, R. Blanco, H. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, Y. Zheng, J. L. Segura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8440-8452.
113. R. P. Ortiz, H. Herrera, C. Seoane, J. L. Segura, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem.-Eur. J.*, **2012**, *18*, 532-543.
114. Y. Zhang, D. Hanifi, S. Alvarez, F. Antonio, A. Pun, L. M. Klivansky, A. Hexemer, B. Ma, Y. Liu, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 6528-6531.
115. L. E. Polander, L. Pandey, A. Romanov, A. Fonari, S. Barlow, B. M. Seifried, T. V. Timofeeva, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 5544-5551.
116. Y. Li, G. Zhang, G. Yang, Y. Guo, C. a. Di, X. Chen, Z. Liu, H. Liu, Z. Xu, W. Xu, H. Fu, D. Zhang, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 2926-2934.
117. K. Cai, J. Xie, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 28-31.
118. L. E. Polander, S. P. Tiwari, L. Pandey, B. M. Seifried, Q. Zhang, S. Barlow, C. Risko, J.-L. Brédas, B. Kippelen, S. R. Marder, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 3408-3410.
119. D. K. Hwang, R. R. Dasari, M. Fenoll, V. Alain-Rizzo, A. Dindar, J. W. Shim, N. Deb, C. Fuentes-Hernandez, S. Barlow, D. G. Bucknall, P. Audebert, S. R. Marder, B. Kippelen, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 4445-4450.

120. Y. A. Getmanenko, S. Singh, B. Sandhu, C.-Y. Wang, T. Timofeeva, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 124-131.
121. Y. A. Getmanenko, L. E. Polander, D. K. Hwang, S. P. Tiwari, E. Galán, B. M. Seifried, B. Sandhu, S. Barlow, T. Timofeeva, B. Kippelen, S. R. Marder, *Journal of Organic Semiconductors*, **2013**, 1, 7-15.
122. J. Xie, K. Shi, K. Cai, D. Zhang, J.-Y. Wang, J. Pei, D. Zhao, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 499-504.
123. Y. Wu, M. Frasconi, D. M. Gardner, P. R. McGonigal, S. T. Schneebeli, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 9476-9481.
124. R. Ponce Ortiz, H. Herrera, M. J. Mancheño, C. Seoane, J. L. Segura, P. Mayorga Burrezo, J. Casado, J. T. López Navarrete, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem.-Eur. J.*, **2013**, 19, 12458-12467.
125. M. Zhu, J. Zhang, G. Yu, H. Chen, J. Huang, Y. Liu, *Chemistry – An Asian Journal*, **2012**, 7, 2208-2212.
126. Z. R. Owczarczyk, W. A. Braunecker, A. Garcia, R. Larsen, A. M. Nardes, N. Kopidakis, D. S. Ginley, D. C. Olson, *Macromolecules*, **2013**, 46, 1350-1360.
127. X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 13685-13697.
128. D. D. Kenning, K. A. Mitchell, T. R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 9073-9076.
129. J. Shao, J. Chang, C. Chi, *Chemistry – An Asian Journal*, **2014**, 9, 253-260.
130. S. R. Greenfield, W. A. Svec, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6767-6777.
131. A. C. J. Heinrich, B. Thiedemann, P. J. Gates, A. Staubitz, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 4666-4669.
132. D. S. Chung, J. W. Park, S.-O. Kim, K. Heo, C. E. Park, M. Ree, Y.-H. Kim, S.-K. Kwon, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 5499-5507.
133. C.-H. Cho, H. Kang, T. E. Kang, H.-H. Cho, S. C. Yoon, M.-K. Jeon, B. J. Kim, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3577-3579.
134. K.-H. Kim, H. Yu, H. Kang, D. J. Kang, C.-H. Cho, H.-H. Cho, J. H. Oh, B. J. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 14538-14547.
135. R. Holze, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 655-657.
136. D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 15, 2549-2552.
137. a) A. Iqbal, L. Cassar, **1982**, EP61426, ; b) A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, **1983**, EP94911,

Bibliografía

138. a) A. Iqbal, L. Cassar, A. C. Rochat, J. Pfenniger, O. Wallquist, *J. Coat. Technol.*, **1988**, *60*, 37–45; b) Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 203-213; c) O. Wallquist, R. Lenz, *Macromol. Symp.*, **2002**, *187*, 617-630; d) O. Wallquist, in *High Performance Pigments*, ed Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**.
139. a) H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 478-480; b) D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, S. Liu, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8347-8355; c) E. Q. Guo, P. H. Ren, Y. L. Zhang, H. C. Zhang, W. J. Yang, *Chem. Commun.*, **2009**, 5859-5861.
140. a) Y. Qu, J. Hua, H. Tian, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3320-3323; b) B. Tieke, A. R. Rabindranath, K. Zhang, Y. Zhu, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, *6*, 830-845; c) C. B. Nielsen, M. Turbiez, I. McCulloch, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1859-1880; d) D. Chandran, K.-S. Lee, *Macromol. Res.*, **2013**, *21*, 272-283; e) Y. Li, P. Sonar, L. Murphy, W. Hong, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 1684-1710; f) S. Qu, H. Tian, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3039-3051; g) M. Kaur, D. H. Choi, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 58-77.
141. A. B. Tamayo, M. Tantiwiwat, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15543-15552.
142. K. Gao, L. Li, T. Lai, L. Xiao, Y. Huang, F. Huang, J. Peng, Y. Cao, F. Liu, T. P. Russell, R. A. J. Janssen, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 7282-7285.
143. S. Cho, J. Lee, M. Tong, J. H. Seo, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 1910-1916.
144. Q. Ye, J. Chang, K.-W. Huang, C. Chi, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 5960-5963.
145. a) A. R. Mohebbi, J. Yuen, J. Fan, C. Munoz, M. f. Wang, R. S. Shirazi, J. Seifert, F. Wudl, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 4644-4648; b) Z. Chen, M. J. Lee, R. Shahid Ashraf, Y. Gu, S. Albert-Seifried, M. Meedom Nielsen, B. Schroeder, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 647-652; c) A. J. Kronemeijer, E. Gili, M. Shahid, J. Rivnay, A. Salleo, M. Heeney, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 1558-1565; d) P. Sonar, S. P. Singh, Y. Li, M. S. Soh, A. Dodabalapur, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 5409-5413; e) R. S. Ashraf, Z. Chen, D. S. Leem, H. Bronstein, W. Zhang, B. Schroeder, Y. Geerts, J. Smith, S. Watkins, T. D. Anthopoulos, H. Sirringhaus, J. C. de Mello, M. Heeney, I. McCulloch, *Chem. Mater.*, **2010**, *23*, 768-770; f) J. Lee, A. R. Han, J. Kim, Y. Kim, J. H. Oh, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20713-20721.

146. A. B. Tamayo, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11545-11551.
147. A. B. Tamayo, X.-D. Dang, B. Walker, J. Seo, T. Kent, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 103301.
148. J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, S. P. Tiwari, H. Cheun, J. Shim, M. Yoshio, C. Nuckolls, B. Kippelen, R. K. Castellano, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 2285-2288.
149. V. S. Gevaerts, E. M. Herzig, M. Kirkus, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, J. Perlich, P. Müller-Buschbaum, R. A. J. Janssen, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 916-926.
150. Y. Lin, L. Ma, Y. Li, Y. Liu, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, *3*, 1166-1170.
151. S. Loser, C. J. Bruns, H. Miyauchi, R. P. Ortiz, A. Facchetti, S. I. Stupp, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8142-8145.
152. S. Loser, H. Miyauchi, J. W. Hennek, J. Smith, C. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 8511-8513.
153. T. Harschneck, N. Zhou, E. F. Manley, S. J. Lou, X. Yu, M. R. Butler, A. Timalina, R. Turrisi, M. A. Ratner, L. X. Chen, R. P. H. Chang, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 4099-4101.
154. J. Liu, Y. Sun, P. Moonson, M. Kuik, C. M. Proctor, J. Lin, B. B. Hsu, V. Promarak, A. J. Heeger, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 5898-5903.
155. H. Qin, L. Li, F. Guo, S. Su, J. Peng, Y. Cao, X. Peng, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 1397-1401.
156. H. Bai, P. Cheng, Y. Wang, L. Ma, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 778-784.
157. A. Tang, L. Li, Z. Lu, J. Huang, H. Jia, C. Zhan, Z. a. Tan, Y. Li, J. Yao, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 5747-5757.
158. J. Liu, B. Walker, A. Tamayo, Y. Zhang, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 47-56.
159. W. Li, M. Kelchtermans, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 15150-15157.
160. Y. Suna, J.-i. Nishida, Y. Fujisaki, Y. Yamashita, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 3356-3359.
161. W. Kang, M. Jung, W. Cha, S. Jang, Y. Yoon, H. Kim, H. J. Son, D.-K. Lee, B. Kim, J. H. Cho, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2014**, *6*, 6589-6597.
162. Y. Zhang, C. Kim, J. Lin, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 97-105.

Bibliografía

163. P. Sonar, G.-M. Ng, T. T. Lin, A. Dodabalapur, Z.-K. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 3626-3636.
164. Y. Kim, C. E. Song, E. J. Ko, D. Kim, S. J. Moon, E. Lim, *RSC Advances*, **2015**, *5*, 4811-4821.
165. A. D. Hendsbee, J.-P. Sun, L. R. Rutledge, I. G. Hill, G. C. Welch, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 4198-4207.
166. H. Wang, F. Liu, L. Bu, J. Gao, C. Wang, W. Wei, T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 6519-6525.
167. L. Wang, X. Zhang, H. Tian, Y. Lu, Y. Geng, F. Wang, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 11272-11274.
168. Y. Qiao, Y. Guo, C. Yu, F. Zhang, W. Xu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 4084-4087.
169. W. S. Yoon, S. K. Park, I. Cho, J.-A. Oh, J. H. Kim, S. Y. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 3519-3524.
170. a) A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 2695-2728; b) Y. Lin, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 9655-9657; c) Y. Lin, H. Wang, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 14627-14632; d) Y. Lin, Y. Wang, J. Wang, J. Hou, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 5137-5142.
171. B. Nieto-Ortega, J. Casado, J. T. López Navarrete, G. Henrich, F. J. Ramírez, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 3314-3322.
172. B. Nieto, F. J. Ramírez, G. Henrich, B. Gómez-Lor, J. Casado, J. T. L. Navarrete, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2010**, *114*, 5710-5717.
173. C. Ruiz, E. M. García-Frutos, D. A. da Silva Filho, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, B. Gómez-Lor, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 5470-5477.
174. T. Kashiki, M. Kohara, I. Osaka, E. Miyazaki, K. Takimiya, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 4061-4070.
175. A. Guerrero, S. Loser, G. Garcia-Belmonte, C. J. Bruns, J. Smith, H. Miyauchi, S. I. Stupp, J. Bisquert, T. J. Marks, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 16456-16462.
176. M. Castelaín, H. Salavagione, J. L. Segura, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 2798-2801.
177. T. Kashiki, S. Shinamura, M. Kohara, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 2473-2475.
178. Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, M. Allain, N. Mercier, J. Roncali, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 273-276.

179. Y. Li, S. P. Singh, P. Sonar, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 4862-4866.
180. E. J. W. Crossland, K. Tremel, F. Fischer, K. Rahimi, G. Reiter, U. Steiner, S. Ludwigs, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 839-844.
181. L. Gránásy, T. Pusztai, G. Tegze, J. A. Warren, J. F. Douglas, *Physical Review E*, **2005**, *72*, 011605.
182. A. Rao, P. C. Y. Chow, S. Gelinas, C. W. Schlenker, C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, D. S. Ginger, R. H. Friend, *Nature*, **2013**, *500*, 435-439.
183. E. R. Bittner, V. Lankevich, S. Gelinas, A. Rao, D. A. Ginger, R. H. Friend, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 20321-20328.
184. J. Yao, C. Yu, Z. Liu, H. Luo, Y. Yang, G. Zhang, D. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 173-185.
185. S. Stas, J.-Y. Balandier, V. Lemaur, O. Fenwick, G. Tregnago, F. Quist, F. Cacialli, J. Cornil, Y. H. Geerts, *Dyes Pigm.*, **2013**, *97*, 198-208.
186. S.-L. Suraru, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Wurthner, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1767-1769.
187. H. Zhong, J. Smith, S. Rossbauer, A. J. P. White, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 3205-3211.
188. Y. Zou, D. Gendron, R. Badrou-Aïch, A. Najari, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 2891-2894.
189. C. B. Nielsen, R. S. Ashraf, B. C. Schroeder, P. D'Angelo, S. E. Watkins, K. Song, T. D. Anthopoulos, I. McCulloch, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5832-5834.
190. H. Liu, H. Jia, L. Wang, Y. Wu, C. Zhan, H. Fu, J. Yao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 14262-14269.
191. Y. Li, P. Sonar, S. P. Singh, M. S. Soh, M. van Meurs, J. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2198-2204.
192. J. S. Ha, K. H. Kim, D. H. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10364-10367.
193. H. Usta, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8580-8581.
194. T. M. Pappenfus, M. W. Burand, D. E. Janzen, K. R. Mann, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1535-1538.
195. G. García, J. M. Granadino-Roldán, A. Hernández-Laguna, A. Garzón, M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, *9*, 2591-2601.
196. S. Stas, S. Sergeev, Y. Geerts, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 1837-1845.
197. M. Sonoda, A. Inaba, K. Itahashi, Y. Tobe, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 2419-2421.

Bibliografía