

# UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Orgánica I



## TESIS DOCTORAL

Diseño, síntesis y estudio de nuevos semiconductores orgánicos para la fabricación de transistores de efecto campo

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Elena Herrera Martín

Directores

José Luis Segura Castedo  
Carlos Seoane Prado

Madrid, 2013



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA I

**DISEÑO, SÍNTESIS Y ESTUDIO DE  
NUEVOS SEMICONDUCTORES  
ORGÁNICOS PARA LA FABRICACIÓN  
DE TRANSISTORES DE EFECTO  
CAMPO.**

Memoria que para optar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS  
presenta

**Elena Herrera Martín**

Madrid, 2012



*La presente Tesis Doctoral ha sido dirigida por los Profesores José Luis Segura Castedo y Carlos Seoane Prado. A ellos quiero agradecer el excelente trato recibido así como sus orientaciones científicas durante la realización de la Tesis. Gracias por abrirme las puertas del laboratorio y darme la oportunidad de desarrollarme como científica y como persona.*

*Igualmente, quiero expresar mi agradecimiento al Doctor Raúl Blanco, quien supervisó mi trabajo durante la realización del proyecto de fin de carrera y primeros años de Tesis. Él me contagió su ciencia y buen hacer en el laboratorio, y en parte gracias a él he podido terminar con éxito mi Tesis Doctoral.*

*A mis compañeros de laboratorio: Rafael Juárez, Alex, Eduardo, Marta, Alberto y Paula, les agradezco su apoyo y los buenos momentos vividos en el laboratorio. Así mismo, agradezco a los alumnos de 5º y 2º curso: Paula, Jessica, Fernando, Anush y Laura; a quienes tuve el placer de supervisar. Yo también aprendí de ellos. A todos ellos les deseo un futuro brillante.*

*Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Rocío Ponce Ortíz, al Dr. Antonio Facchetti y al Profesor Tobin J. Marks, por la excelente colaboración establecida durante los últimos 3 años. Agradezco su participación en el estudio y caracterización de transistores.*

*Gracias a la Profesora María José Mancheño. Aunque lleva poco tiempo en el laboratorio, ha sido una ayuda imprescindible en la realización de la última parte de la Tesis.*

*Gracias al Profesor René Janssen, de la Universidad Tecnológica de Eindhoven, por acogerme en su grupo de investigación durante 3 meses. Aunque en esta Tesis no se recogen los resultados allí obtenidos, le estoy profundamente agradecida por la formación y buen trato recibidos durante mi estancia allí. Fue una experiencia inolvidable que además me hizo crecer como persona.*

*Al profesor Rafael Gómez, le agradezco sus consejos, ayuda y amabilidad, así como a la Profesora Mar Ramos, de la Universidad Rey Juan Carlos, con quien tuve el placer de compartir algunos meses de trabajo y me abrió las puertas de su laboratorio siempre que lo necesité.*

*Agradezco el excelente trabajo realizado a todos los miembros del CAI de RMN de la facultad de Ciencias Químicas, especialmente a Lola, Elena y Marga, por estar siempre dispuestas a resolver cualquier duda o problema.*

*Igualmente deseo agradecer el trabajo realizado a los miembros del CAI de Espectrometría de Masas de la Facultad de Geología, en especial a Lina y Olga.*

*Agradezco también a mis compañeros del Q07, Helena, Marta, Agustín, Emilio, Salvatore, y un largo etc. Juntos hemos pasado grandes momentos que nunca olvidaré. En especial a Helena, una de mis mejores amigas y quien ha estado a mi lado en todo momento, dentro y fuera del laboratorio.*

*Finalmente, quiero dar las gracias a mis padres y hermanos, y a Andrés, por su ánimo y apoyo incondicional en todos los proyectos que emprendo, sin ellos nunca podría llevarlos a cabo.*

## ÍNDICE.

Lista de acrónimos y abreviaturas	I.
<b>1. Introducción.</b>	<b>1.</b>
1.1. Funcionamiento de un transistor de efecto campo.	3.
1.2. Estructuras de los dispositivos.	7.
1.3. Requerimientos del semiconductor orgánico para obtener un alto rendimiento en los dispositivos.	8.
1.4. Semiconductores moleculares orgánicos $\pi$ -conjugados.	13.
1.4.1. Semiconductores moleculares orgánicos de tipo <i>p</i> .	13.
1.4.2. Semiconductores moleculares orgánicos de tipo <i>n</i> .	20.
1.4.3. Semiconductores moleculares orgánicos ambipolares.	25.
<b>2. Antecedentes.</b>	<b>31.</b>
2.1. Introducción.	33.
2.2. Funcionalización de perilenimidias y naftalimidias.	35.
2.2.1. Funcionalización de naftalimidias y perilenimidias en el nitrógeno imídico.	38.
2.2.2. Perilenimidias funcionalizadas con unidades oligotiofeno en las posiciones bahía con espaciadores no conjugados.	50.
2.2.3. Perilenimidias y naftalimidias directamente unidas a fragmentos oligotiofeno en las posiciones bahía y en las posiciones del núcleo, respectivamente.	52.

2.2.4. Perilenodiimidias unidas directamente a fragmentos oligotiofeno en las posiciones peri.	58.
2.2.5. Oligotiofenos fusionados en las posiciones bahía de perilenodiimidias.	63.
<b>3. Plan de trabajo.</b>	<b>65.</b>
<b>4. Capítulo 1.</b>	<b>73.</b>
4.1. Discusión de resultados.	75.
4.1.1. Síntesis de derivados de naftaleno.	78.
4.1.2. Síntesis de derivados de perileno.	83.
4.1.3. Caracterización electroquímica.	88.
4.1.4. Espectroscopía Ultravioleta-Visible.	92.
4.1.5. Estructura cristalina de NDI-T-Ph-T.	93.
4.1.6. Difracción de Rayos X en polvo.	94.
4.1.7. Optimización de la geometría molecular.	100.
4.1.8. Análisis de la morfología de las películas mediante microscopía de fuerza atómica.	103.
4.1.9. Caracterización de los transistores de efecto campo.	105.
4.2. Parte experimental.	117.
<b>5. Capítulo 2.</b>	<b>139.</b>
5.1. Discusión de resultados.	141.
5.1.1. Síntesis de los semiconductores NIP-nT de segunda generación.	146.
5.1.2. Análisis de los semiconductores de segunda generación.	151.
5.1.2.1. Caracterización óptica y electroquímica.	151.

5.1.2.2.	Optimización de la geometría molecular.	155.
5.1.2.3.	Difracción de Rayos X en polvo.	157.
5.1.2.4.	Análisis de la morfología de las películas mediante microscopía de fuerza atómica.	158.
5.1.2.5.	Caracterización de los transistores de efecto campo.	159.
5.1.3.	Síntesis de los semiconductores NDI-nT de tercera generación.	162.
5.1.4.	Análisis de los semiconductores de tercera generación.	165.
5.1.4.1.	Optimización de la geometría molecular.	165.
5.1.4.2.	Caracterización óptica y electroquímica.	168.
5.1.4.3.	Difracción de Rayos X en polvo.	173.
5.1.4.4.	Análisis de la morfología de las películas mediante microscopía de fuerza atómica.	177.
5.1.4.5.	Caracterización de los transistores de efecto campo.	180.
5.1.5.	Conjugación $\pi$ frente a cristalinidad: El caso de NDI-5T.	185.
5.2.	Parte experimental.	189.
<b>6.</b>	<b>Conclusiones.</b>	<b>209.</b>
<b>7.</b>	<b>Bibliografía.</b>	<b>215.</b>



## Lista de acrónimos y abreviaturas.

**A:** Aceptor.

**AFM:** Microscopía de fuerza atómica. (Atomic Force Microscopy).

**BLA:** Alternancia de longitudes de enlace. (Bond Length Alternation)

**BSA:** Anhídrido bencenoselénico.

**D:** Dador.

**DFT:** Teoría de la densidad del funcional. (Functional Density Theory).

**DMF:** N,N'-Dimetilformamida.

**DMSO:** Dimetilsulfóxido.

**DSSC:** Célula solar sensibilizada con colorante. (Dye Sensitized Solar Cell)

**EDOT:** 3,4-Etilendioxitiofeno.

**EM:** Espectrometría de masas.

**FET:** Transistor de efecto campo. (Field Effect Transistor).

**Fc:** Ferroceno.

**FTIR:** Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier. (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

**HMDS:** Hexametildisilazano.

**HOMO:** Orbital molecular ocupado de mayor energía. (Highest Occupied Molecular Orbital)

**IE:** Impacto electrónico.

**IPCE:** Eficiencia cuántica. (Incident-Photon-to-electron Conversion Efficiency)

**ITO:** Oxido de indio y estaño. (Indium Tin Oxide)

**LUMO:** Orbital molecular desocupado de menor energía. (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

**MOs:** Orbitales moleculares.

**NBS:** N-Bromosuccinimida.

**NDI:** Naftalenodiimida.

**ODCB:** *orto*-Diclorobenceno.

**OFET:** Transistor orgánico de efecto campo. (Organic Field Effect Transistor).

**OLED:** Diodo orgánico emisor de luz. (Organic Light Emitting Diode)

**OSC:** Célula solar orgánica. (Organic Solar Cell).  
**OTS:** Tricloro(octadecil)silano.  
**Pc:** Ftalocianina.  
**PCBM:** Éster metílico del ácido fenil C<sub>61</sub> butírico.  
**PDI:** Perilendiimida.  
**PEDOT:PSS:** Poli(3,4-etilendioxitiofeno):Poliestirenosulfonato.  
**P.f.:** Punto de fusión.  
**RMN:** Resonancia magnética nuclear.  
**SCE:** Electrodo de calomelanos.  
**TBAHFP:** Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio.  
**TCNQ:** 7,7,8,8-Tetraciano-*p*-quinodimetano.  
**TFT:** Transistor de película fina. (Thin Film Transistor)  
**THF:** Tetrahidrofurano.  
**TMS:** Tetrametilsilano.  
**TTF:** Tetratiafulvaleno.  
**TVS:** Desplazamiento del potencial umbral. (Threshold Voltage Shift)  
**UV:** Ultravioleta.  
**Vis:** Visible.  
**XRD:** Difracción de Rayos X. (X Ray Diffraction)

En esta memoria se emplean también algunos anglicismos con *band gap*, o *drop casting*, entre otros, usados ampliamente en Química Orgánica y de Materiales.

# 1. Introducción

---



En el año 1947 John Bardeen, William Shockley y Walter Brattain fabricaron el primer transistor de la historia. Este descubrimiento les llevó a obtener el Premio Nobel de física en el año 1956. Desde entonces se han dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de los transistores, la gran mayoría de ellos basados en semiconductores inorgánicos, y en particular en silicio y germanio. El elevado precio del germanio, las limitaciones tecnológicas asociadas al uso del silicio y el desarrollo alcanzado en nuevos materiales orgánicos conductores y semiconductores llevaron a los investigadores a desarrollar la electrónica orgánica, describiéndose en el año 1986 el primer transistor basado en un semiconductor orgánico, concretamente en una película de politiofeno generada electroquímicamente.<sup>1</sup>

Es poco probable que los semiconductores orgánicos sustituyan completamente al silicio. Sin embargo, proporcionan algunas ventajas sobre la tecnología del silicio, como son procesabilidad, bajo coste de producción, gran área de cobertura y flexibilidad, lo que les ofrece un nicho propio en el campo de la electrónica.

### **1.1. Funcionamiento de un transistor de efecto campo:**

Un transistor de efecto campo (FET) puede describirse como un dispositivo de tres terminales en el cual la corriente que atraviesa el semiconductor conectado a dos terminales, llamados emisor y colector, se controla en el tercer terminal (base) mediante un voltaje que crea un campo eléctrico. En la bibliografía química se encuentra con frecuencia una terminología alternativa para denominar a los electrodos, resultado de una traducción literal del inglés, donde emisor (source) se indica como fuente, colector (drain) correspondería a sumidero y base (gate) puede ser también llamado puerta.

---

<sup>1</sup> A. Tsumura, K. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *49*, 1210.

## *Introducción*

Los FETs están formados por los siguientes componentes:

- Una película fina de semiconductor, orgánico o inorgánico, que está separada del electrodo base por un aislante dieléctrico base.
- Dos electrodos llamados emisor y colector, de anchura  $W$  (anchura del canal), separados por una distancia  $L$  (longitud del canal) que están en contacto con la capa de semiconductor.

La capa de semiconductor, en el caso de un FET orgánico (OFET), puede ser un polímero conjugado o una molécula conjugada pequeña, y normalmente se deposita por sublimación a vacío, “spin-coating” (en ésta técnica la disolución se deposita sobre una superficie que posteriormente gira a alta velocidad con el fin de extender el fluido homogéneamente por toda la superficie) o “drop-casting” (técnica basada en el depósito por goteo y posterior evaporación del disolvente), dependiendo del semiconductor. El electrodo base puede ser un metal o un polímero conductor, pero muy a menudo, el silicio altamente dopado funciona simultáneamente como sustrato y electrodo base. Como dieléctrico base se usan comúnmente aislantes inorgánicos, como por ejemplo  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o aislantes poliméricos, como polimetilmetacrilato (PMMA) o poli(4-vinilfenol) (PVP), dependiendo de la estructura del transistor. Los electrodos emisor y colector, que inyectan cargas al semiconductor, son normalmente metales con un alto valor de función de trabajo, como el oro, pero también pueden usarse polímeros conductores (por ejemplo PEDOT:PSS, PANI).

El principio de funcionamiento de un OFET se basa en la aplicación de un campo eléctrico que provoca la formación de un canal de conducción en la interfase dieléctrico-semiconductor.

De una manera simplificada, el funcionamiento de un OFET puede explicarse de la siguiente manera: el voltaje aplicado al electrodo base ( $V_G$ ) desplaza el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) del semiconductor con respecto al nivel de Fermi del metal de los electrodos emisor y colector, permitiendo así la formación de un canal de conducción. Así, la aplicación

de un  $V_G$  negativo hace que los orbitales aumenten su energía y el HOMO se alinee con el nivel de Fermi del metal, haciendo posible la conducción de huecos. Por el contrario, si se aplica un  $V_G$  positivo los orbitales HOMO y LUMO del semiconductor se estabilizan, y si el LUMO es resonante con el nivel de Fermi, los electrones fluirán desde el metal al LUMO (Figura 1).

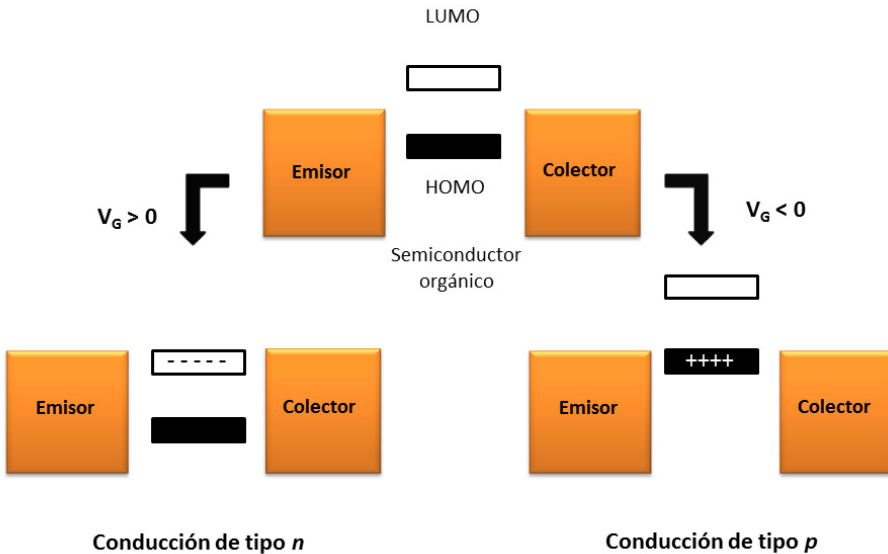


Figura 1.

Los FETs se caracterizan mediante las representaciones I-V (intensidad vs. potencial). Hay dos regímenes de funcionamiento del transistor bien diferenciados, el régimen denominado comúnmente lineal, donde la corriente está descrita por una parábola, y el régimen de saturación, donde la corriente que fluye del emisor al colector ( $I_{SD}$ ) es independiente del voltaje aplicado ( $V_{SD}$ ).

Los dos regímenes de transporte se pueden describir mediante las siguientes ecuaciones:

## Introducción

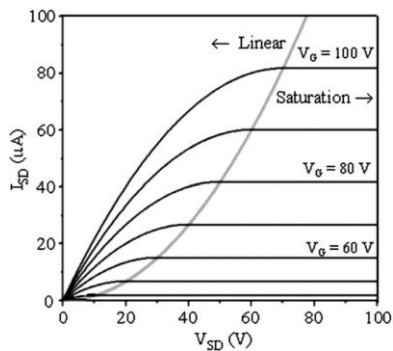
Régimen lineal:

$$I_{SD} = \frac{W}{L} \mu C V_{SD} \left( V_G - V_T - \frac{1}{2} V_{SD} \right)$$

Régimen de saturación:

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

Donde L es la longitud del transistor, W es la anchura y C es la capacitancia por unidad de área de la capa aislante.



**Figura 2.** Curvas I-V características de un transistor de efecto campo. La línea gris representa la frontera entre el régimen lineal y el de saturación.

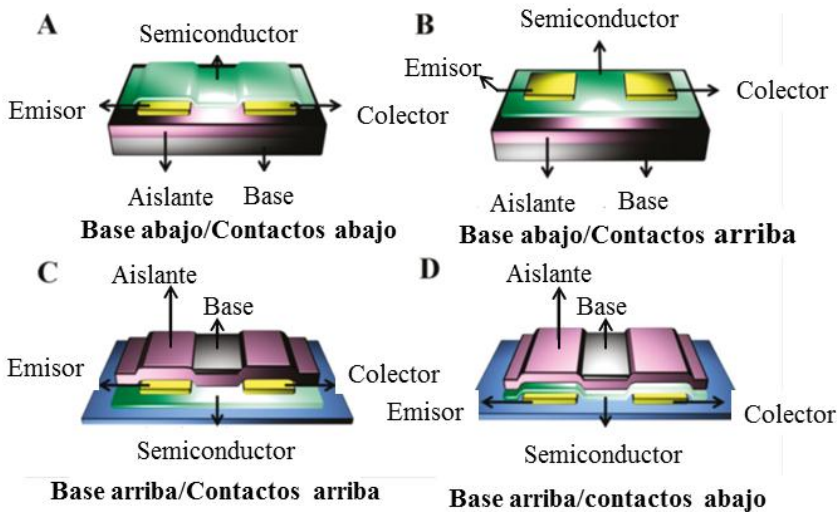
De estas representaciones I-V se pueden extraer los parámetros que caracterizan un transistor de efecto campo. Estos son:

- Movilidad de los transportadores de carga,  $\mu$ , que es una medida de la velocidad de los portadores de carga por unidad de campo eléctrico ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ).
- Relación de intensidades “on-off”,  $I_{ON}/I_{OFF}$ , que es la relación de intensidad de corriente en los estados conductor y aislante. Un alto valor de  $I_{ON}/I_{OFF}$  generalmente se traduce en mayores valores de movilidad.

- Potencial umbral,  $V_T$ , es el valor de potencial mínimo necesario para inducir cargas móviles en la interfase dieléctrico-semiconductor.

## 1.2. Estructuras de los dispositivos:

La naturaleza física del semiconductor así como el electrodo base empleado puede requerir diferentes estructuras del dispositivo. Los OFETs se pueden dividir en cuatro tipos diferentes atendiendo a su configuración (en relación al sustrato): “base abajo/contactos abajo” (figura 3A), “base abajo/contactos arriba” (figura 3B), “base arriba/contactos arriba” (figura 3C) y “base arriba/contactos abajo” (figura 3D).



**Figura 3.** Diferentes geometrías de OFETs. A) Base abajo/contactos abajo, B) base abajo/contactos arriba, C) base arriba/contactos arriba, y D) base arriba/contactos abajo.

Transistores con los mismos componentes pero geometrías diferentes pueden mostrar comportamientos muy dispares. Se ha encontrado

que los dispositivos con geometría B y D siempre dan mejores resultados que los dispositivos con geometría A y C. Este hecho se atribuye al mejor contacto entre el semiconductor orgánico y los electrodos.<sup>2</sup> Además de la geometría del dispositivo, existen otros factores que juegan un papel crucial en el rendimiento del dispositivo, como son: la capa de semiconductor (estructura química, interacción molecular del semiconductor orgánico, morfología de la película), los materiales usados como electrodos y dieléctrico base, la interfase y el buen solapamiento energético entre el semiconductor orgánico y el aislante base o entre el semiconductor y los electrodos.

### **1.3. Requerimientos del semiconductor orgánico para obtener un alto rendimiento de los dispositivos:**

#### - Sistemas $\pi$ -conjugados

Todos los semiconductores orgánicos están fabricados a partir de moléculas que están altamente conjugadas y son ricas en electrones  $\pi$ . La primera razón de este hecho es que los orbitales  $\pi$  son energéticamente accesibles para el transporte de cargas. La segunda razón es que, una vez que la carga entra en la molécula conjugada, ésta es rápidamente deslocalizada sobre el sistema  $\pi$ . Este hecho da lugar a una conducción extremadamente rápida en la molécula pero, aún más importante, la deslocalización también facilita el transporte de carga entre moléculas debido al mejor solapamiento espacial de la carga deslocalizada con los estados electrónicos de las moléculas adyacentes.

Para un material de tipo  $p$ , se necesitan valores de potencial de ionización (asociado con el nivel de energía del HOMO) de aproximadamente 5 eV para conseguir una eficiente inyección de cargas positivas (huecos) desde los electrodos metálicos (típicamente metales con alta función de trabajo) a la película de semiconductor.

---

<sup>2</sup> C. A. Di, Y. Q. Liu, G. Yu, D. B. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1573.

Para materiales de tipo  $n$ , es la afinidad electrónica, no el potencial de ionización, la que debe ser suficientemente alta para permitir la inyección eficiente de electrones en el LUMO del semiconductor. Además, el valor de afinidad electrónica no debe ser mayor que 4 eV, ya que si la molécula tiene una afinidad electrónica demasiado alta, su estabilidad puede verse comprometida en las condiciones ambientales.

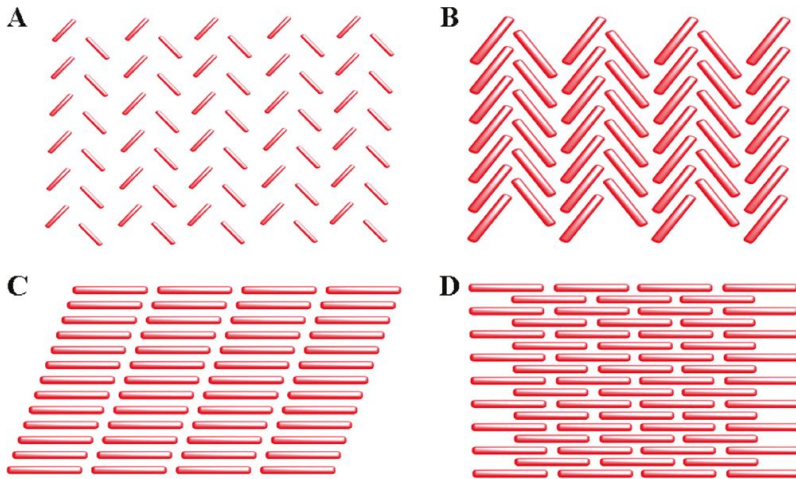
- Empaquetamiento molecular.

Para un transporte electrónico intramolecular rápido, el solapamiento entre las funciones de onda de moléculas adyacentes debe ser lo mayor posible. Esto es, naturalmente, una función del tipo de unión entre las moléculas de semiconductor, pero también depende del tamaño de las moléculas, la simetría molecular y la simetría del empaquetamiento cristalino.<sup>3</sup> Un empaquetamiento molecular con fuerte solapamiento intermolecular es favorable para el transporte de carga eficiente. Hay cuatro tipos empaquetamiento molecular (Figura 4): A) empaquetamiento en forma de espiga (cara-lado) sin solapamiento  $\pi$ - $\pi$  (cara-a-cara) entre moléculas adyacentes; B) empaquetamiento en forma de espiga con solapamiento  $\pi$ - $\pi$  entre moléculas adyacentes; C) empaquetamiento lamelar con apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en una dimensión, y D) empaquetamiento lamelar con apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en dos dimensiones. La mayoría de los semiconductores orgánicos muestran un motivo de empaquetamiento en forma de espiga dando lugar a un solapamiento  $\pi$ - $\pi$  cara-a-cara poco eficiente (Figura 4A), el cual no resulta beneficioso para un transporte de carga eficaz. Recientemente, se ha dedicado un gran esfuerzo investigador al diseño molecular e ingeniería cristalina con el objetivo de obtener un motivo de empaquetamiento lamelar del tipo D. Algunos ejemplos son la sustitución de acenos en las posiciones peri introduciendo polaridad, incrementando la relación C/H o añadiendo heteroátomos para formar enlaces de hidrógeno,

---

<sup>3</sup> J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. Da Silva Filho, J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, *99*, 5804.

interacciones halógeno-halógeno o interacciones calcógeno-calcógeno para aumentar de esta forma el solapamiento intramolecular.



**Figura 4.** Diferentes motivos de empaquetamiento molecular existentes en semiconductores orgánicos en estado sólido. A) empaquetamiento en forma de espiga (cara-lado) sin solapamiento  $\pi$ - $\pi$  (cara-a-cara) entre moléculas adyacentes, B) empaquetamiento en forma de espiga con solapamiento  $\pi$ - $\pi$  entre moléculas adyacentes, C) empaquetamiento lamelar con apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en una dimensión, D) empaquetamiento lamelar con apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en dos dimensiones.

- Propiedad de formar películas de buena calidad.

El transporte eficiente a través de una película de semiconductor requiere que la película sea continua y ordenada. En el caso de películas depositadas en fase vapor, es necesario que exista buena conectividad entre los granos. También es importante que la película policristalina esté altamente 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 movilidad de

cargas.<sup>4</sup> La calidad de las películas procesadas en disolución tiene una gran dependencia con la solubilidad del semiconductor en el disolvente empleado.

El incremento del tamaño de los granos junto con la buena continuidad de las películas es una buena aproximación para mejorar el transporte de carga y la movilidad. Recientemente se han estudiado numerosos métodos para controlar la morfología de las películas finas de semiconductor orgánico, en particular el tratamiento térmico de las películas (templado).<sup>5,6</sup>

- Pureza química.

Las impurezas en los semiconductores orgánicos para aplicaciones en OFETs son indeseables por varias razones. En primer lugar, las impurezas pueden actuar como trampas para las cargas en la película de semiconductor, resultando este hecho en una disminución de la movilidad media. En segundo lugar, las impurezas pueden actuar como agentes dopantes, aumentando así la conductividad de la película en el estado aislante, lo que resulta en grandes pérdidas de corriente, pérdidas de potencia y bajos valores de  $I_{ON}/I_{OFF}$ .

Actualmente, se usan dos aproximaciones principales para obtener semiconductores orgánicos de alta pureza: i) simplificación de las rutas sintéticas, optimización de las secuencias sintéticas, o comenzar con materiales de partida de muy alta pureza,<sup>7</sup> ii) purificación de los productos

---

<sup>4</sup> J. R. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Frechet, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1519.

<sup>5</sup> I. McCulloch, M. Heaney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. M. Zhang, M. L. Chabiny, R. J. Kline, M. D. McGehee and M. F. Toney, *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 328.

<sup>6</sup> K. C. Dickey, J. E. Anthony, Y.-L. Loo, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1721.

<sup>7</sup> H. E. Katz, Z. Bao and S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 359.

## Introducción

finales repetidas veces.<sup>8</sup> Estos métodos son eficaces para moléculas pequeñas; sin embargo, la obtención de materiales poliméricos de alta pureza es todavía un desafío.

### - Estabilidad.

Otro importante requerimiento es la estabilidad referida a la variación en el tiempo de los parámetros característicos de un OFET,  $\mu$ ,  $V_T$  y  $I_{ON}/I_{OFF}$ . La estabilidad está profundamente afectada por la pureza, la sensibilidad química, y la microestructura de la película del semiconductor orgánico. Un problema común encontrado en los OFETs es el desplazamiento del valor del potencial umbral (TVS),<sup>9,10</sup> donde un funcionamiento prolongado del dispositivo provoca un atrapamiento de cargas en la interfase dieléctrico/semiconductor. Con ello se modifica el potencial umbral base necesario para que el dispositivo empiece a funcionar. Una consecuencia de este desplazamiento del potencial umbral (TVS) es la histéresis en las curvas  $I_D-V_D$  y  $I_D-V_G$ .

El problema principal, particularmente para conductores de tipo  $n$ , es la estabilidad frente al aire. Muchos OTFTs de tipo  $n$  muestran una degradación importante en el rendimiento del dispositivo cuando éste opera en atmósfera de aire. Este hecho lleva a la necesidad de encapsular el dispositivo, lo que introduce un paso más en el procesado, y significa que el OTFT tendrá un tiempo de vida limitado, ya que la encapsulación nunca es perfecta y no garantiza un eterno aislamiento.

---

<sup>8</sup> R. Zeis, Tesis doctoral, Universität Konstanz, 2005.

<sup>9</sup> M. Matters, D. M. De Leeuw, P. T. Herwig, A. R. Brown, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 998.

<sup>10</sup> A. R. Volkel, R. A. Street, K. Knipp, *Phys. Rev. B*, **2002**, *66*, 195336/1.

#### 1.4. Semiconductores moleculares orgánicos $\pi$ -conjugados:

Los semiconductores moleculares orgánicos empleados para la fabricación de OFETs pueden dividirse, según el régimen en que operen, en:

- Semiconductores moleculares  $\pi$ -conjugados de tipo  $p$ .
- Semiconductores moleculares  $\pi$ -conjugados de tipo  $n$ .
- Semiconductores moleculares  $\pi$ -conjugados ambipolares.

Las moléculas pequeñas semiconductoras han sido ampliamente estudiadas para su uso en OFETs debido a su facilidad de purificación y la facilidad para formar películas cristalinas. De hecho, hasta ahora, los sistemas  $\pi$ -conjugados que han mostrado los mayores valores de movilidad son moléculas pequeñas, tales como pentaceno, rubreno, C8-BTBT (dioctilbenzotienobenzotiofeno) y titanil ftalocianina (TiOPc).

##### 1.4.1. Semiconductores moleculares orgánicos de tipo $p$ .

Los semiconductores de tipo  $p$  son materiales en los cuales los portadores de cargas son huecos. Los materiales de tipo  $p$  más estudiados para OFETs han sido derivados de acenos y tiofeno. Se han descrito movilidades de huecos de 1.1 y 3  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para películas finas de oligotiofeno alquilsustituido<sup>11</sup> y pentaceno,<sup>12</sup> respectivamente. También, semiconductores orgánicos basados en heteroarenos  $\pi$ -extendidos han mostrado valores muy altos de movilidad, entre 2.1 y 2.9  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>13</sup> En los últimos años, los derivados de tetratíafulvaleno (TTF) han mostrado también ser materiales muy interesantes para la fabricación de OFETs de

---

<sup>11</sup>M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 917.

<sup>12</sup>H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 92, 5259.

<sup>13</sup>T. Yamamoto, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2224.

tipo *p*.<sup>14,15</sup> Todos estos dispositivos fueron preparados mediante evaporación del material orgánico. El uso de estas técnicas en fase vapor permite obtener materiales muy puros que suelen conducir a valores de movilidad altos. Sin embargo, existe un gran interés en el desarrollo de moléculas y métodos de procesado que permitan obtener grandes movilidades con un bajo coste. El uso de materiales orgánicos solubles que permitan la deposición del material sobre el sustrato a partir de disolución es el método al que se están dirigiendo mayores esfuerzos para abaratar los costes de producción.

Una aproximación sencilla consiste en el uso de precursores solubles que dan lugar al semiconductor deseado mediante calefacción o irradiación.<sup>16</sup> Por ejemplo, Afzali *et. al.*<sup>17</sup> sintetizaron un precursor soluble de pentaceno (**2**, figura 5) mediante una reacción Diels Alder entre pentaceno y N-sulfinilamida como dienófilo. La calefacción a 150°C llevó a la obtención de películas de pentaceno, que mostraron movilidades en transistores de  $0.89 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y un valor de  $I_{\text{ON/OFF}}$  de  $10^7$ .

---

<sup>14</sup>M. Mas-Torrent, C. Rovira, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 433.

<sup>15</sup>(a) X. Gao, Y. Wang, X. Yang, Y. Liu, W. Qiu, W. Wu, H. Zhang, T. Qi, Y. Liu, K. Lu, C. Du, Z. Shuai, G. Yu, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 3037; (b) Naraso, J. Nishida, S. Ando, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, H. Tada, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10142; (c) M.-S. Nam, A. Ardavan, R. J. Cava, P. M. Chaikin, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 4782.

<sup>16</sup> a) P. T. Herwig, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 480. b) A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos and T. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8812. c) A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. O. Graham, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 2066. d) K. P. Weidkamp, A. Afzali, R. M. Tromp, R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12740.

<sup>17</sup> A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8812.

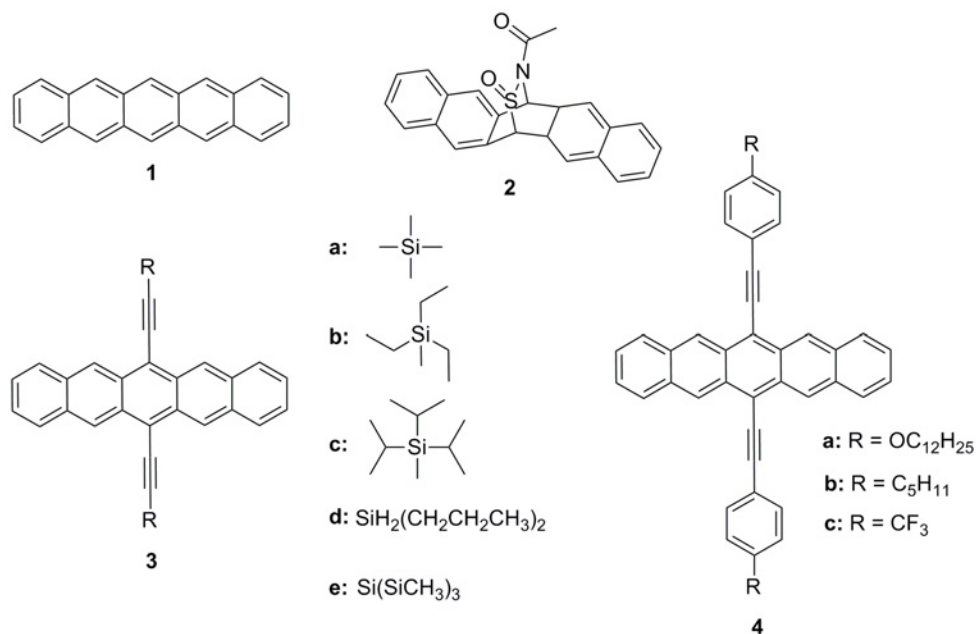


Figura 5.

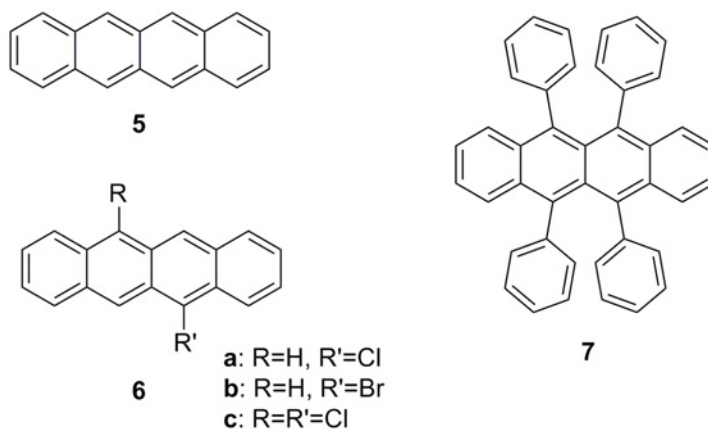
La introducción de solubilidad mediante funcionalización de las posiciones 6 y 13 con los sustituyentes adecuados constituye otra estrategia para la preparación de pentacenos procesables. Anthony y colaboradores<sup>18,19</sup> sintetizaron una serie de pentacenos solubles y estables a la oxidación introduciendo diferentes compuestos con grupos alquino en las posiciones peri (**3**, figura 5). Se encontró que el motivo de empaquetamiento molecular depende del tamaño y la forma de los sustituyentes. Para las moléculas **3a**, **3b**, **3d** y **3e** se observó un empaquetamiento lamelar con apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en una dimensión, mientras que el compuesto **3c** da un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en dos dimensiones. El compuesto **3c** mostró un valor de movilidad de  $0.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para películas

<sup>18</sup> J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton and S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9482.

<sup>19</sup> J. E. Anthony, D. L. Eaton and S. R. Parkin, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 15.

## Introducción

finas de semiconductor,<sup>20</sup> mientras que presenta un valor de  $1.42 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para monocristales.<sup>21</sup> Ong y colaboradores<sup>22</sup> sintetizaron derivados de pentaceno con grupos fenilo en las posiciones 6 y 13 en lugar de los grupos voluminosos trialquilsililo, obteniéndose para el compuesto **4b** una movilidad de  $0.52 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .



**Figura 6.**

El tetraceno (**5**, figura 6) también ha sido ampliamente investigado en OFETs debido a su mejor solubilidad y estabilidad comparado con el pentaceno. El tetraceno fue investigado por primera vez en el año 2002 por Gundlach y colaboradores,<sup>23</sup> quienes describieron un valor de movilidad

<sup>20</sup> C. D. Sheraw, T. N. Jackson, D. L. Eaton, J. E. Anthony, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 2009.

<sup>21</sup> D. H. Kim, D.Y. Lee, H. S. Lee, W. H. Lee, Y. H. Kim, J. I. Han, K. Cho, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 678.

<sup>22</sup> Y. Li, Y. Wu, P. Liu, Z. Prostran, S. Gardner, B. S. Ong, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 418.

<sup>23</sup> M. E. Hajlaoui, F. Garnier, L. Hassine, F. Kouki, H. Bouchriha, *Synth. Met.*, **2002**, *129*, 215.

para películas finas de tetraceno de  $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Moon *et. al.*<sup>24</sup> sintetizaron una serie de derivados de tetraceno halogenados solubles y encontraron que los derivados monohalogenados **6a** y **6b** muestran un motivo de empaquetamiento en forma de espiga con pares alternados cara-a-cara y cara-lado, mientras que los dihaloderivados muestran un fuerte apilamiento  $\pi$  cara-a-cara. Se encontraron movilidades de  $1.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  en monocristales del compuesto **6c**, mientras que se observó un valor de  $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para **6a** y **6b**, mostrando una clara correlación entre la estructura en estado sólido y la movilidad de los transportadores de carga.

El rubreno (**7**, figura 6) es un derivado de tetraceno. Al igual que el pentaceno o tetraceno, el rubreno presenta un empaquetamiento en forma de espiga, sin embargo monocristales del mismo han mostrado una movilidad entre  $15\text{-}40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Sundar *et al.*<sup>25</sup> investigaron las propiedades de transporte en monocristales de rubreno, encontrando una movilidad anisotrópica de  $15.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a lo largo del eje *b* y  $4.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a lo largo del eje *a*.

El TTF (**8**, figura 7) y sus derivados<sup>26,27</sup> muestran características únicas tales como: i) estructura casi coplanar con fuerte solapamiento  $\pi$ - $\pi$  e interacciones S $\cdots$ S que facilitan en transporte de carga, ii) buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes, iii) facilidad para ser modificados químicamente. Estas características hacen del TTF y sus derivados buenos candidatos como bloques de construcción para semiconductores orgánicos.

---

<sup>24</sup> H. Moon, R. Zeis, E. J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. N. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15322.

<sup>25</sup> V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science*, **2004**, *303*, 1644.

<sup>26</sup> J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, *95*, 948.

<sup>27</sup> M. Bendikov, F. Wudl and D. F. Perepichka, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4891.

## Introducción

En 1993, se usaron por primera vez derivados de TTF como capa semiconductor en transistores de efecto campo.<sup>28</sup> Los cristales de TTF presentan dos fases distintas. Se encontró un valor de movilidad de  $1.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para cristales de  $\alpha$ -TTF, mientras que los cristales de  $\beta$ -TTF mostraron una movilidad de  $0.23 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Esta diferencia en la movilidad se debe a una diferencia en el empaquetamiento molecular.

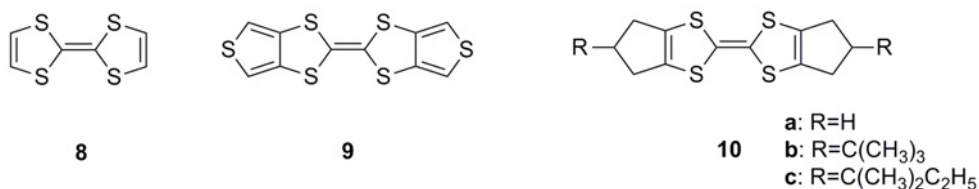


Figura 7.

C. Rovira y colaboradores<sup>29</sup> investigaron el compuesto **9**, que mostró una movilidad de  $1.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para monocristales de **9** en OFETs, y reduciendo la longitud del canal a  $30 \mu\text{m}$  se consiguió que la movilidad aumentara a  $3.65 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>30</sup> Takahashi y colaboradores<sup>31</sup> fabricaron transistores a partir de monocristales del compuesto **10a**. Encontraron movilidades de  $0.12 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $0.02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  en dispositivos con electrodos emisor y colector de Ag y Au respectivamente, mientras que observaron que la movilidad de monocristales del compuesto **10a** podía exceder el valor de  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  usando TTF-TCNQ como electrodos

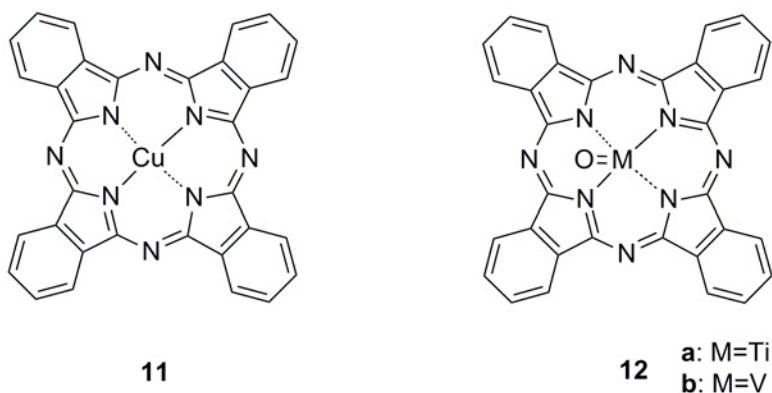
<sup>28</sup> J.-P. Bourgoin, M. Vandevyver, A. Barraud, G. Tremblay, P. Hesto, *Mol. Eng.* **1993**, *2*, 309.

<sup>29</sup> M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 984.

<sup>30</sup> M. Leufgen, O. Rost, C. Gould, G. Schmidt, J. Geurts, L. W. Molenkamp, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Org. Electron.*, **2008**, *9*, 1101.

<sup>31</sup> Y. Takahashi, T. Hasegawa, S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, G. Saito, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 6382.

emisor y colector para reducir las barreras de inyección. Kanno *et al.*<sup>32</sup> introdujeron sustituyentes voluminosos en las posiciones terminales de **10a**. Consiguieron valores de  $V_T$  muy bajos y altos valores de  $I_{ON}/I_{OFF}$ , así como dispositivos muy estables. La mayor movilidad se encontró en monocristales de **10b** con un valor de  $2.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $1.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para monocristales de **10c**.



**Figura 8.**

Las ftalocianinas y porfirinas también han sido investigadas como materiales de tipo *p* en OFETs. La ftalocianina de cobre **11** (CuPc) fue la primera ftalocianina usada como semiconductor en OFETs. Películas finas de CuPc<sup>33</sup> preparadas por evaporación mostraron una movilidad de  $0.02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , mientras que se alcanzaron valores de hasta  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para monocristales de CuPc.<sup>34,35</sup> Existen muchos ejemplos de ftalocianinas usadas como semiconductores en OFETs, siendo la ftalocianina TiOCp (**12a**) la que mayores valores de movilidad ha mostrado. La ftalocianina TiOCp

<sup>32</sup> M. Kanno, Y. Bando, T. Shirahata, J.-i. Inoue, H. Wada, T. Mori, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 6548.

<sup>33</sup> Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 3066.

<sup>34</sup> Q. X. Tang, X. H. Li, M. He, W. P. Hu, C. M. Liu, K. Q. Chen, C. Wang, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 65.

<sup>35</sup> Q. X. Tang, H. X. Li, Y. B. Song, W. Xu, W. P. Hu, L. Jiang, Y. Q. Liu, X. K. Wang, D. B. Zhu, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 3010.

en películas finas preparadas en fase vapor<sup>36</sup> tiene cuatro fases diferentes: una fase amorfa, fase I monoclinica ( $\beta$ ), fase II triclinica ( $\alpha$ ), y una fase triclinica Y. Los cristales de la fase  $\alpha$  adoptan una estructura lamelar con un fuerte solapamiento  $\pi$ - $\pi$ . Los transistores basados en películas finas de  $\alpha$ -TiOCp, depositadas mediante evaporación térmica, mostraron una movilidad de  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , con un valor máximo de  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>37</sup>

### 1.4.2. Semiconductores moleculares orgánicos de tipo $n$ .

En los semiconductores orgánicos de tipo  $n$  los transportadores de carga son electrones. El desarrollo de dispositivos usando materiales de tipo  $n$  está todavía muy lejos de los rendimientos alcanzados en OFETs para materiales de tipo  $p$  debido a que son pocos los semiconductores que muestran alta movilidad electrónica y muchos de los materiales de tipo  $n$  son inestables al aire. Una dificultad añadida en la fabricación de OFETs de tipo  $n$  es encontrar los metales adecuados para actuar como electrodos. Normalmente, para semiconductores de tipo  $p$ , se usan electrodos de oro, ya que este metal tiene una función de trabajo adecuada para dar una eficiente inyección de huecos en el HOMO del semiconductor (5.0 eV). Sin embargo, para inyectar electrones en el LUMO de los semiconductores de tipo  $n$  es más apropiado usar metales con baja función de trabajo, tales como Al, Ca o Mg. Un inconveniente de usar estos metales como electrodos es su tendencia a oxidarse fácilmente.

Los materiales de tipo  $n$  deben tener una afinidad electrónica suficientemente alta para permitir una eficiente inyección de electrones en el LUMO de las moléculas. Una estrategia consiste en introducir grupos electroaceptores (ciano, perfluoroalquil, entre otros) a oligotiofenos, acenos, TTFs o metaloflalcianinas para conseguir elevar su afinidad electrónica.<sup>38</sup>

---

<sup>36</sup> J. Mizuguchi, G. Rihs, H. R. Karfunkel, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16217.

<sup>37</sup> L. Q. Li, Q. X. Tang, H. X. Li, X. D. Yang, W. P. Hu, Y. B. Song, Z. G. Shuai, W. Xu, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2613.

<sup>38</sup> (a) M. H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. Marks, *J. Am. Chem.*

Algunos ejemplos representativos son las moléculas **13** y **14**, donde todos los átomos de hidrógeno se han reemplazado con átomos de flúor. Se encontró una movilidad de  $0.65 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para **13**.<sup>39</sup> Recientemente, Marks y colaboradores<sup>40,41,42,43</sup> sintetizaron semiconductores de tipo *n* funcionalizando oligómeros de tiofeno con sustituyentes perfluorados (**15**, **16** y **17**). El compuesto **15** mostró una movilidad de  $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y un valor  $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$  de  $10^8$ .<sup>44</sup> El compuesto **16** mostró gran estabilidad y solubilidad,<sup>45</sup> con un alto valor de movilidad tanto en películas depositadas a partir de disolución ( $0.25 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) así como en películas depositadas en fase vapor ( $0.51 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). De forma similar, el compuesto **17** mostró una movilidad de  $0.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>45</sup>

---

*Soc.*, **2005**, *127*, 1348; (b) Naraso, J. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9598; (c) Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 207; (d) Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8138.

<sup>39</sup> Q. Tang, Y. Tong, W. Hu, Q. Wan, T. Bjørnholm, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4234.

<sup>40</sup> A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4547.

<sup>41</sup> A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3900.

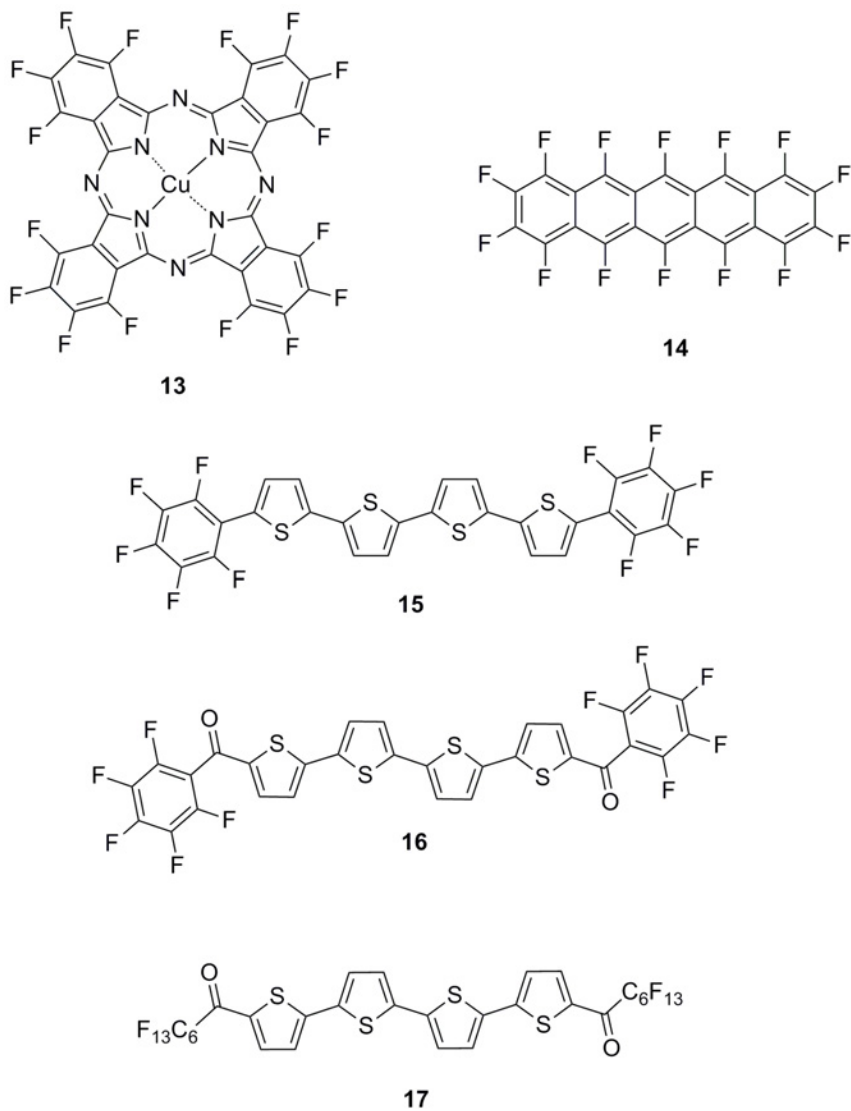
<sup>42</sup> A. Facchetti, M. H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13480.

<sup>43</sup> M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1348.

<sup>44</sup> M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5792.

<sup>45</sup> a) J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13476. b) M.-H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12851.

## Introducción



**Figura 9.**

El uso de sistemas  $\pi$ -deficientes con sustituyentes adecuados constituye otra aproximación eficaz para la obtención de materiales semiconductores de tipo *n*. Las imidas (PDIs y NDIs) son una de las clases más importantes de semiconductores de tipo *n*. Aunque el precursor

dianhídrido muestre bajos valores de movilidad bajo vacío, cuando el dianhídrido se transforma químicamente a diimida mediante alquilación de los átomos de nitrógeno, pueden obtenerse altos valores de movilidad. Si además se funcionaliza adecuadamente el núcleo con sustituyentes muy electroattractores, tales como átomos de flúor, o grupos nitrilo, muchos de los compuestos muestran un buen rendimiento en OFETs en condiciones ambientales. Así, por ejemplo, Malefant y colaboradores<sup>46</sup> describieron movilidades de  $0.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para películas finas de **18**, y Chesterfield y colaboradores consiguieron incrementar este valor de movilidad a  $1.7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  mediante el control de las condiciones de deposición.

Bao y colaboradores<sup>47,48</sup> sintetizaron una serie de derivados de PDI con diferentes halógenos como sustituyentes en el núcleo de perileno y diferentes sustituyentes fluorados en las posiciones imídicas (**19**, **20**). Observaron que el número de sustituyentes halógeno en el núcleo de PDI afecta en gran medida al empaquetamiento en estado sólido de estos compuestos. Estos derivados mostraron ser unos excelentes materiales para OTFTs de tipo *n*, mostrando movilidades electrónicas de  $1.42 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para **19a**,  $0.64 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para **19b**, y  $0.91 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para **20**.

---

<sup>46</sup> a) P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni, W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 2517. b) R. J. Chesterfield, J. C. Mckeen, C. R. Newman, P. C. Ewbank, D. A. da Silva Filho, J. L. Brédas, L. L. Miller, K. R. Mann, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 19281.

<sup>47</sup> R. Schmidt, J. Hak Oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Konemann, P. Erk, Z. Bao, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, *131*, 6215.

<sup>48</sup> M. Gsänger, J. Hak Oh, M. Könemann, H. Wolfgang Höffken, A.-M. Krause, Z. Bao, F. Würthner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, *49*, 740.

## Introducción

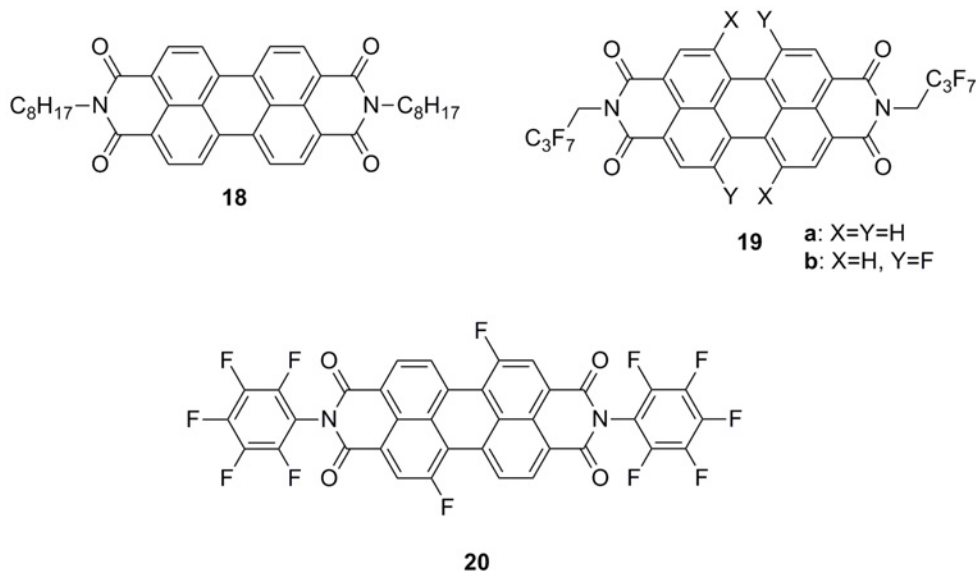


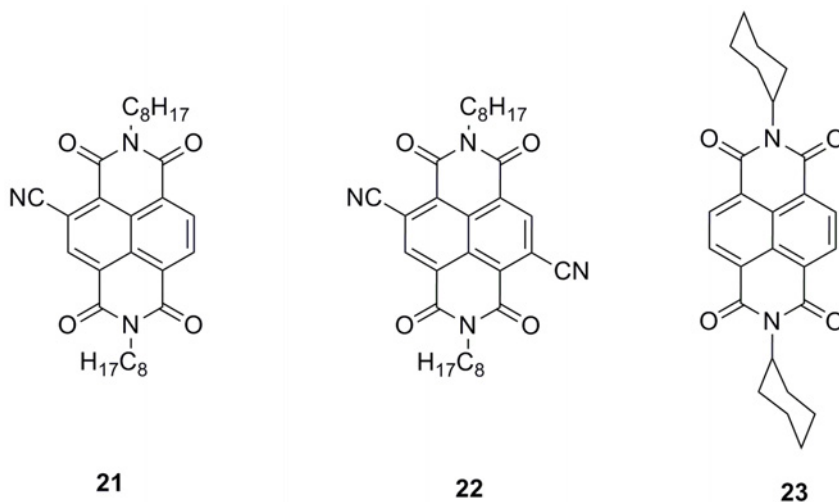
Figura 10.

Se han llevado a cabo sustituciones similares para el caso de las naftalenodiimidias. Marks, Facchetti y colaboradores sintetizaron derivados de NDI con grupos nitrilo en el núcleo de naftaleno (**21** y **22**). La movilidad media observada en películas finas para **21** fue de  $4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , mientras que la movilidad para el derivado con dos grupos nitrilo, **22**, fue de  $0.15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Además, este derivado mostró una gran estabilidad, manteniendo un valor de  $0.11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  en medidas recogidas bajo atmósfera de aire.<sup>49</sup> Uno de los valores más altos encontrados para semiconductores de tipo *n* fue descrito por Shukla y colaboradores<sup>50</sup> en el año 2008. Sintetizaron una naftalenodiimida N-sustituída con sustituyentes ciclohexilo (**23**). Los transistores basados películas finas de este sistema, fabricadas mediante deposición a vacío, mostraron movilidades tan altas como  $6.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Además se observó un incremento en el valor de la

<sup>49</sup> B. A. Jones, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 2703.

<sup>50</sup> D. Shukla, S. F. Nelson, D. C. Freeman, M. Rajeswaran, W. G. Ahearn, D. M. Meyer, J. T. Carey, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 7486

movilidad, hasta  $7.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , en medidas bajo atmósfera de argón y en condiciones de baja humedad.



**Figura 11.**

El fullereno  $\text{C}_{60}$  es un importante semiconductor orgánico de tipo  $n$ . En el año 1995 se describió por primera la movilidad del  $\text{C}_{60}$  en transistores de efecto campo.<sup>51</sup> Desde entonces se han conseguido grandes avances en OFETs basados en  $\text{C}_{60}$ , llegándose a alcanzar valores de movilidad electrónica desde  $0.08 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  hasta  $6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para películas finas de semiconductor fabricadas mediante técnicas de deposición epitaxial.<sup>52</sup>

### 1.4.3. Semiconductores moleculares orgánicos ambipolares.

Un transistor ambipolar es aquel que muestra acumulación de huecos cuando se aplica un  $V_G$  negativo y acumulación de electrones cuando se aplica un  $V_G$  positivo.

<sup>51</sup> R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 121.

<sup>52</sup> T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sarciftci, A. Montaigne, H. Sitter, M. Cölle and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 213504.

## Introducción

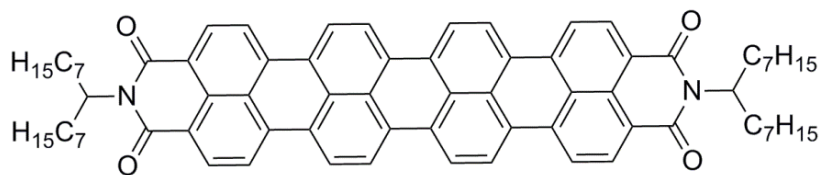
Los semiconductores orgánicos convencionales tienden a mostrar transporte ambipolar, con movilidades de huecos y electrones no equilibradas debido a su amplio valor de band gap ( normalmente entre 2 y 3 eV). Los transistores ambipolares se fabricaban usando como capa activa una mezcla de semiconductores de tipo *n* y tipo *p*.<sup>53</sup> Siguiendo este método, se han preparado dispositivos basados en una bicapa depositada a vacío de C<sub>60</sub> y pentaceno, consiguiéndose movilidades electrones y huecos de 0.23 y 0.14 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> respectivamente. Recientemente, sin embargo, se han descrito OFETs ambipolares basados en la utilización de un solo componente capaz de acumular tanto electrones como huecos. El interés de fabricar transistores ambipolares consistentes en un único material ambipolar reside en el hecho de que estos dispositivos permiten la fabricación sencilla de circuitos complementarios sin la necesidad de usar las costosas técnicas utilizadas para depositar materiales de tipo *p* y tipo *n* separados. Además estos materiales admiten el uso de electrodos emisor y colector del mismo material, lo que también reduce de forma notable los costes de producción de los transistores ambipolares.

Meijer *et al.*<sup>54</sup> puntualizaron que los OFETs ambipolares con movilidades equilibradas de electrones y huecos requiere el uso de semiconductores con un valor bajo de band gap ( por debajo de 1.8 eV). De esta manera, la barrera para inyectar tanto electrones como huecos es menor y puede tener lugar un transporte ambipolar eficiente.

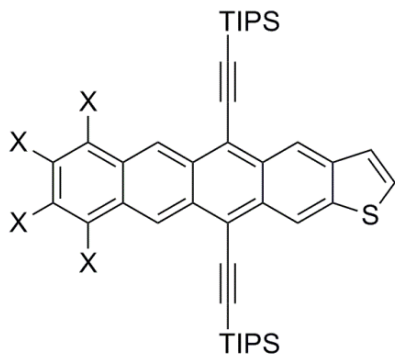
---

<sup>53</sup> A. Dodabalapur, H. E. Katz, L. Torsi, R. C. Haddon, *Science*, **1995**, 269, 1560.

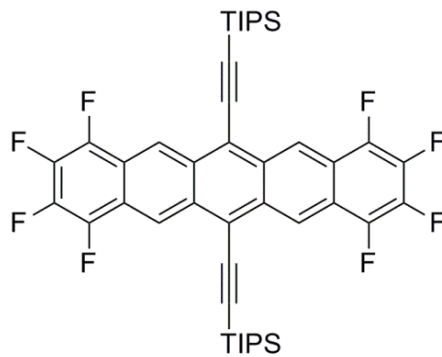
<sup>54</sup> E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B. H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, T. M. Klapwijk, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 678.



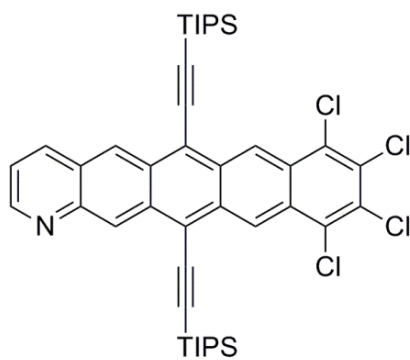
**24**



**25a** : X = F  
**25b** : X = Cl



**26**



**27**

**Figura 12.**

## Introducción

Müllen y colaboradores utilizaron el derivado de quaterileno **24** (SWQDI) como capa activa en transistores ambipolares.<sup>55</sup> Películas del compuesto **24** depositadas en disolución exhibieron un comportamiento ambipolar, con movilidades de electrones y huecos de  $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivamente.

Por su parte, Bao y colaboradores funcionalizaron el derivado asimétrico de tetraceno con átomos de fluor (**25a**), con el objetivo de mejorar su estabilidad e inducir transporte electrónico disminuyendo la energía de los orbitales moleculares. Así, mostraron que el compuesto **25a** funciona muy bien como material orgánico ambipolar en OFETs. Este compuesto es soluble y estable, con movilidad de electrones y huecos de  $0.133$  y  $0.097 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  respectivamente.<sup>56a</sup> Siguiendo una estrategia de diseño similar, el mismo grupo de investigación describió en el año 2009 los derivados tetraclorados y octafluorados **25b** y **26**, que presentaron también un excelente comportamiento ambipolar, con movilidades de electrones y huecos de  $0.561$  y  $0.225 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para el compuesto **25a** y  $0.409$  y  $0.330 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para **26**, respectivamente.<sup>56b</sup>

Por último, resultados recientes de Zhang y colaboradores describían la síntesis de un derivado tetraclorado de azapentaceno (**27**). Este derivado presenta comportamiento ambipolar con movilidades de electrones y huecos altas y equilibradas ( $0.14$  y  $0.12 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  respectivamente), mostrando que la cloración de N-heteropentaceno es un método eficiente para producir semiconductores orgánicos ambipolares.<sup>57</sup>

---

<sup>55</sup> H. N. Tsao, W. Pisula, Z. H. Liu, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2715.

<sup>56</sup> a) M. L. Tang, A. D. Reichardt, N. Miyaki, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6064. b) M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3733.

<sup>57</sup> C-L. Song, C-B. Ma, F. Yang, W-J. Zeng, H-L, Zhang, X. Gong, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2880.

A efectos de referencia dentro de tres categorías de transistores a las que se refiere esta investigación, resulta de interés la confección de las siguientes tablas comparativas en las que se sistematizan los valores de movilidad encontrados para los materiales más representativos.

Compuesto	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Referencia
2	0.89 <sup>a</sup>	16
3c	0.4 <sup>a</sup> , 1.42 <sup>b</sup>	19, 20
4b	0.52 <sup>a</sup>	21
5	0.1 <sup>a</sup>	22
6a, 6b	$\sim 10^{-3b}$	23
6c	1.6 <sup>b</sup>	23
7	15.4 (eje <i>b</i> ), 4.4 (eje <i>a</i> ) <sup>b</sup>	24
8	1.2 ( $\alpha$ -TTF), 0.23 ( $\beta$ -TTF) <sup>b</sup>	27
9	1.4 <sup>b</sup> , 3.65 <sup>b</sup>	28, 29
10a	10 <sup>b</sup>	30
10b	2.3 <sup>b</sup>	31
10c	1.4 <sup>b</sup>	31
11	0.02 <sup>a</sup> , 1 <sup>b</sup>	32
12a	1-10 <sup>a</sup> ( $\alpha$ -TiOCp)	36

**Tabla I.** Semiconductores moleculares orgánicos de tipo *p*. <sup>a</sup> Películas finas <sup>b</sup> monocristal.

Compuesto	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Referencia
13	0.65 <sup>b</sup>	38
15	0.5 <sup>a</sup>	43
16	0.25 <sup>a</sup> , 0.51 <sup>b</sup>	44
17	0.6 <sup>a</sup> ,	44
18	0.6 <sup>a</sup> , 1.7 <sup>a</sup>	45
19a	1.42 <sup>a</sup>	46
19b	0.64 <sup>a</sup>	46
20	0.91 <sup>a</sup>	46
21	$4.7 \times 10^{-3a}$	48
22	0.15 <sup>a</sup>	48
23	6.2 <sup>a</sup>	49
C <sub>60</sub>	0.08-6 <sup>a*</sup>	51

**Tabla II.** Semiconductores moleculares orgánicos de tipo *p*. <sup>a</sup> Películas finas <sup>b</sup> monocristal, \*técnicas de deposición epitaxial.

Compuesto	$\mu_e/\mu_h$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Referencia
24	1.5x10 <sup>-3</sup> /1x10 <sup>-3a</sup>	54
25	0.133/0.097 <sup>a</sup>	55a
26	0.561/0.225 <sup>a</sup>	55b
27	0.409/0.330 <sup>a</sup>	55b
28	0.14/0.12 <sup>a</sup>	56

**Tabla II.** Semiconductores moleculares orgánicos ambipolares. <sup>a</sup> Películas finas <sup>b</sup> monocristal.

En 1986 se usó por primera vez un polímero semiconductor en OFETs,<sup>1</sup> su valor de movilidad era del orden de 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Hasta la fecha, muchos semiconductores orgánicos han mostrado un valor de movilidad  $\geq 1.0$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, comparable o incluso mejor que la movilidad del silicio amorfo. La mayor movilidad encontrada en transistores de película fina basados en sistemas orgánicos  $\pi$  conjugados es de 10 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, y 15-40 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> para transistores basados en monocristales. Estos resultados hacen evidente el gran avance que se ha logrado en este campo.

La observación de estos valores resultará útil para el lector en la lectura de los dos capítulos de la presente memoria a efectos de contextualización de los resultados que en la misma se presentan.

Como consecuencia de todo lo anterior, el trabajo de la presente tesis se centra en la obtención de materiales orgánicos semiconductores en busca de un avance en cuanto a estructura y propiedades respecto al estado del arte que acaba de describirse. Los aspectos más importantes a tener en cuenta, como hemos visto, son: alta conjugación  $\pi$ , energía de orbitales frontera HOMO y LUMO adecuadas, empaquetamiento molecular con fuerte solapamiento y la solubilidad de las moléculas en disolventes orgánicos para que puedan ser depositadas sobre el sustrato a partir de disolución. Sobre estos aspectos fundamentales se ha desarrollado la investigación en este importante campo.

## **2. Antecedentes**

---



## 2.1. Introducción:

Los oligotiofenos han sido ampliamente investigados como componentes activos en dispositivos electrónicos orgánicos y electrónica molecular.<sup>58,59</sup> Se han utilizado en la fabricación de diodos emisores de luz (OLEDs) o láseres,<sup>60</sup> transistores de efecto campo (OFETs),<sup>61</sup> circuitos integrados y células solares orgánicas (OSCs).<sup>62</sup>

Adicionalmente, los oligómeros han recibido gran atención en los últimos años debido a que sirven como excelentes modelos para estudiar los correspondientes polímeros. Mientras que los polímeros presentan distribuciones de pesos moleculares, estructuras poco definidas y defectos estructurales,<sup>63</sup> los oligómeros tienen estructuras bien definidas y carecen de defectos estructurales. Así, los oligómeros han sido de gran importancia para establecer relaciones estructura-propiedad estableciéndose extrapolaciones a los correspondientes polímeros mediante la monitorización de diferentes propiedades dependientes de la longitud de la cadena oligomérica. A este tipo de estudios se le denomina “Aproximación Oligomérica”.<sup>64, 65</sup> Así, desde el primer politiofeno descrito en 1980,<sup>66</sup> se

---

<sup>58</sup>*Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, D. Fichou, ed. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

<sup>59</sup>A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141.

<sup>60</sup>F. Mariano, M. Mazzeo, Y. Duan, G. Barbarella, L. Favaretto, S. Carallo, R. Cingolani, G. Gigli, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 063510.

<sup>61</sup>H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J.R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* 2009, **457**, 679.

<sup>62</sup>R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiß, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **21**, **2011**, 897.

<sup>63</sup>J.L. Segura, N. Martín, *J.Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2403.

<sup>64</sup>*Electronic Materials: The Oligomer Approach*, ed. K. Müllen, G. Wegner, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

<sup>65</sup>P. Bäuerle, *Adv.Mater.*, **1992**, *4*, 102.

<sup>66</sup>T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, *18*, 9.

han sintetizado gran cantidad de oligotiofenos como los descritos por Roncali,<sup>67,68</sup> Zotti,<sup>69</sup> Pomerantz,<sup>70</sup> Bryce,<sup>71</sup> Swager,<sup>72,73</sup> y Bäuerle.<sup>59,74</sup>

Los derivados de oligotiofeno Dador (D) - Aceptor (A) han recibido gran atención debido a sus interesantes propiedades electroquímicas, que hacen de ellos buenos candidatos para obtener un transporte de carga ambipolar,<sup>75, 76, 77</sup> además de sus excelentes propiedades físicas. En esta sección se revisarán los diferentes oligotiofenos unidos covalentemente a naftalimidias<sup>78, 79</sup> y perilenimidias,<sup>80, 81</sup> los miembros más pequeños de la

---

<sup>67</sup>J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173.

<sup>68</sup>J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1875.

<sup>69</sup>G. Zotti, in *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*; ed. H.S. Nalwa, Wiley, 1997; Vol. 2, 137.

<sup>70</sup>M. Pomerantz, in *Handbook of Conducting Polymers*; eds. T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, J. R., Marcel Dekker, 1998, 277.

<sup>71</sup>L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, M.C. Petty, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1957.

<sup>72</sup>D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.

<sup>73</sup>B.J. Holliday, T.M. Swager, *Chem. Commun.* **2005**, 23.

<sup>74</sup>A. Mishra, C.-Q. Ma, J. Segura, P. Bäuerle, *Functional Oligothiophene-based Materials: Nanoarchitectures and Applications in Thiophene-based materials for Electronics and Photonics*, D. Perepichka, V. Perepichka (Eds.), Wiley, **2009**

<sup>75</sup>M.-H. Yoon, S.A. DiBenedetto, A. Fchetti, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348.

<sup>76</sup>S. Ando, J.-I. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5336.

<sup>77</sup>J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296.

<sup>78</sup>N. Sakai, J. Mareda, E. Vauthey, S. Matile, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4225.

<sup>79</sup>R. M. Duke, E. B. Veale, F. M. Pfeffer, P. E. Kruger, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3936.

<sup>80</sup>F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564.

<sup>81</sup>C.Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386–2407

familia de colorantes de los rilenos,<sup>82</sup> debido a su importancia como materiales orgánicos y en química supramolecular. Se revisarán las modificaciones estructurales llevadas a cabo en estos ensamblajes moleculares, y la influencia de dichas modificaciones en las propiedades fotofísicas y electroquímicas, con el objetivo de encontrar aplicaciones en la fabricación de transistores de efecto campo (OFETs), células solares orgánicas (OSCs) y células solares sensibilizadas (DSSCs).

## 2.2. Funcionalización de perilenimidias y naftalimidias.

Desde el descubrimiento de los colorantes de perileno por Kardos en 1913,<sup>83</sup> 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.<sup>84</sup> 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 perileno y naftaleno están entre los mejores semiconductores de tipo *n* disponibles hasta la fecha.<sup>85</sup>

Además de interesantes aplicaciones, estos derivados muestran gran versatilidad química, ya que se pueden funcionalizar en diferentes posiciones (Figura 13) produciendo diferentes efectos en las propiedades electrónicas moleculares. Así, la funcionalización imídica con diferentes sustituyentes permite obtener derivados con indistinguibles propiedades de absorción y emisión debido a la presencia de nodos en el HOMO y LUMO en el nitrógeno imídico, lo que reduce al mínimo el acoplamiento entre las

---

<sup>82</sup>a) T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068; b) F. Würthner, M. Stolte, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 5109.

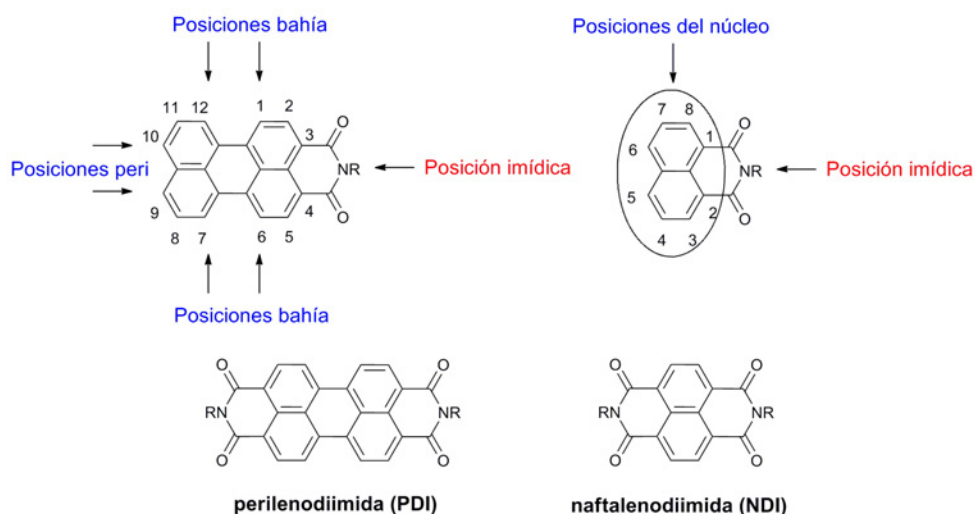
<sup>83</sup>M. Kardos, D. R. P. 276357, June 14, 1913; Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr. **1917**, *12*, 492; (Chem. Abstr. 1914, 8, 3243).

<sup>84</sup>H. Langhals, *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3<sup>rd</sup> revised edition, ed. H. Zollinger, Vol. 43, 2004.

<sup>85</sup>X.Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M.A. Ratner, M.R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268.

## Antecedentes

unidades de perilenodiimida y los sustituyentes de la posición imídica.<sup>80</sup> Por lo tanto, la funcionalización en las posiciones imida es adecuada para adaptar la solubilidad o agregación de los derivados de perileno sin tener un fuerte impacto sobre las propiedades electrónicas moleculares. Alternativamente, los derivados de perileno se pueden funcionalizar en el esqueleto carbocíclico, en las posiciones “bahía” o en las posiciones peri. Estos patrones de sustitución pueden producir grandes cambios en la absorción y emisión de los derivados de perileno.



**Figura 13.** Numeración y nomenclatura de las posiciones de sustitución de perilenimidas (izquierda) y naftalimidias (derecha) junto con la estructura de los derivados más investigados de perilenodiimidas (PDI) y naftalendiimidas (NDI).

Para el sistema de naftalimida también se han llevado a cabo modificaciones sintéticas en el núcleo de naftaleno o en la posición imídica, permitiendo la incorporación de una gran variedad de grupos funcionales y motivos estructurales.<sup>78,79</sup> En contraste con los derivados de perileno, el primer potencial de reducción de las naftalimidias (correspondiente al nivel

LUMO) muestra una clara dependencia de la naturaleza del sustituyente que soporta el nitrógeno.<sup>86</sup>

En la figura 14 se muestran los diferentes tipos de ensamblajes oligotiofeno-perilenimida (estructuras I-V) y oligotiofeno-naftalimida (estructuras VI-VII) descritos en la literatura, incluyendo estructuras con los oligotiofenos como sustituyentes en a) nitrógeno imídico (I, VII), b) posiciones bahía de la unidad de perilenimida directamente conjugado (III), fusionado (V), o conectado a través de un espaciador (II), c) posiciones peri de la unidad de perilenimida (IV), y d) núcleo de la unidad de naftalimida (VI). En las siguientes secciones se revisarán las propiedades electroquímicas y fotofísicas de los ensamblajes junto con sus diferentes aplicaciones.

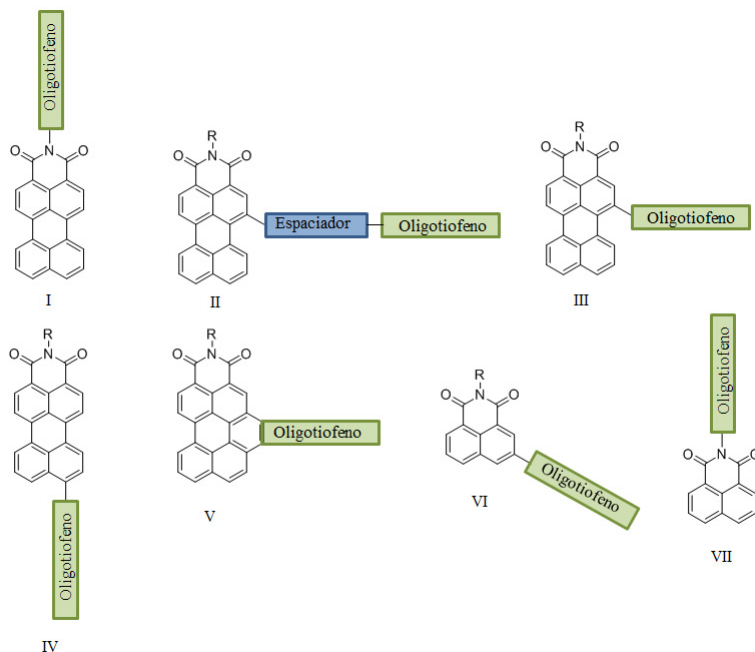
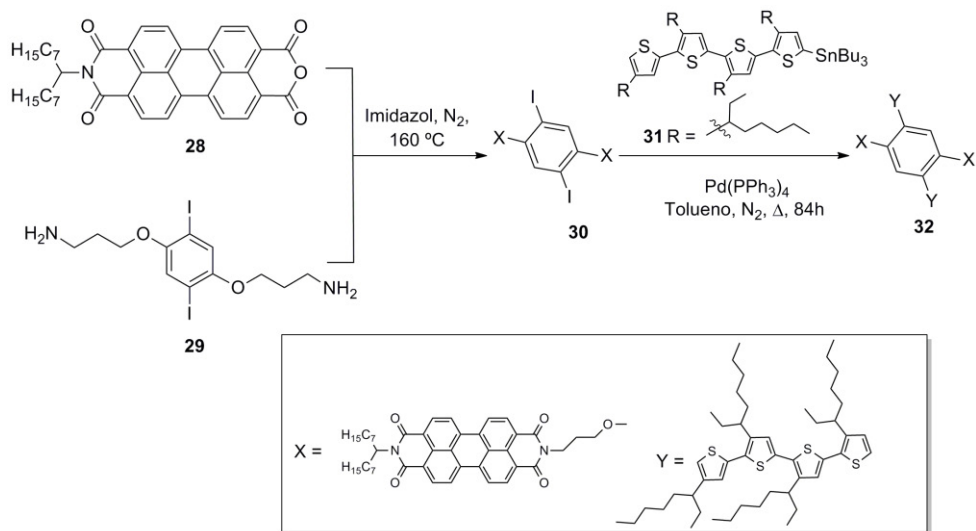


Figura 14.

<sup>86</sup>P. Gawrys, D. Boudinet, M. Zagorska, D. Djurado, J.-M. Verilhac, G. Horowitz, J. Pécaud, S. Pouget, A. Pron, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1478.

### 2.2.1. Funcionalización de naftalimidias y perilenimidias en el nitrógeno imídico (I, VII).

El primer ejemplo de una perilenimida sustituida con unidades oligotiofeno en las posiciones imida (**32**, esquema 1) fue descrito por Chen, Yu y colaboradores en 2006.<sup>87</sup>



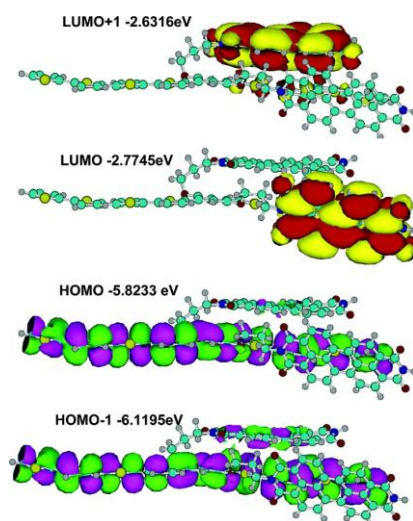
Esquema 1.

El paso clave para la funcionalización implica la aminación del anhídrido de perileno **28** con el derivado **29** conteniendo dos aminas primarias. El subsecuente acoplamiento de Stille entre **30** y el oligotiofeno **31** proporciona el compuesto **32** con un rendimiento del 45%.

La caracterización electroquímica de **32** muestra que la molécula tiene procesos de oxidación y reducción, con potenciales de oxidación a 0.29, 0.40 y 0.61 V, presumiblemente del bloque de bisoligotiofeno, y potenciales de reducción a -1.18 y -1.37 V, correspondiente a los característicos procesos de reducción de los bloques perilenodiimida. Por otro lado, el espectro de absorción de la molécula **32** se puede ver como la

<sup>87</sup> L. X. Chen, S. Xiao, L. Yu, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 11730.

superposición de los espectros correspondientes a las unidades de oligotiofeno y perilenodiimida. Los potenciales electroquímicos junto con el espectro de absorción UV-vis son indicativos de débiles interacciones entre la unidad perilenodiimida y la unidad oligotiofeno en el estado fundamental, lo que está de acuerdo con el anteriormente mencionado mínimo acoplamiento entre las unidades de PDI y los sustituyentes en las posiciones imídicas. Las energías y la distribución de la función de onda electrónica para los orbitales frontera (MOs) calculadas para **32** revelan claramente contribuciones predominantes del bloque oligotiofeno en el HOMO y del PDI en el LUMO. (Figura 15)



**Figura 15.** Orbitales moleculares frontera de la molécula **32** calculados con ZINDO, mostrando la localización de la densidad electrónica del HOMO en el bloque oligotiofeno y la del LUMO en los bloques PDI.

Se ha observado la misma falta de interacción entre las unidades de perilenimida y oligotiofeno en el estado fundamental para otros ensamblajes (**33**,<sup>88</sup> **34**,<sup>89, 90</sup> **35**,<sup>91</sup> **36**<sup>92</sup>, Figura 16), así como en los dendrímeros **37**<sup>93</sup> y

<sup>88</sup>J. Guo, Y. Liang, S. Xiao, J. M. Szarko, M. Sprung, M. K. Mukhopadhyay, J. Wang, L. Yu, L. X. Chen, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1497.

**38**<sup>93</sup> (Figura 17), en los cuales las unidades oligotiofeno también están unidas al bloque perilenimida en las posiciones imídicas a través de diferentes espaciadores.

En relación con las propiedades de fluorescencia de estos compuestos, la mayor parte de la fluorescencia de los bloques PDI y oligotiofeno está desactivada en los sistemas dador-aceptor **32-35**. Para los derivados **36a-c**, se observa que la desactivación es más eficiente cuando el número de unidades de PDI aumenta. De forma similar, para los derivados dendríticos **37** y **38**, se observa que la desactivación de fluorescencia de la unidad de perileno es más eficiente en la segunda generación que en los análogos de primera generación.<sup>93</sup> Debido a este interesante comportamiento se ha investigado la fotofísica de los sistemas **32-38** en profundidad.

---

<sup>89</sup>Y. Ie, T. Uto, N. Yamamoto, Y. Aso, *Chem. Commun.*, **2009**, 1213.

<sup>90</sup>Y. Ie, T. Uto, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, Y. Aso, *Synth. Met.*, **2009**, *159*, 797.

<sup>91</sup>M. Fujitsuka, K. Harada, A. Sugimoto, T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10193.

<sup>92</sup>M. E. El-Khouly, D.H. Choi, S. Fukuzumi, *J. Photoch. Photobio. A*, **2011**, *218*, 17.

<sup>93</sup>R. Ponnappati, M.J. Felipe, R. Advincula, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 7530.

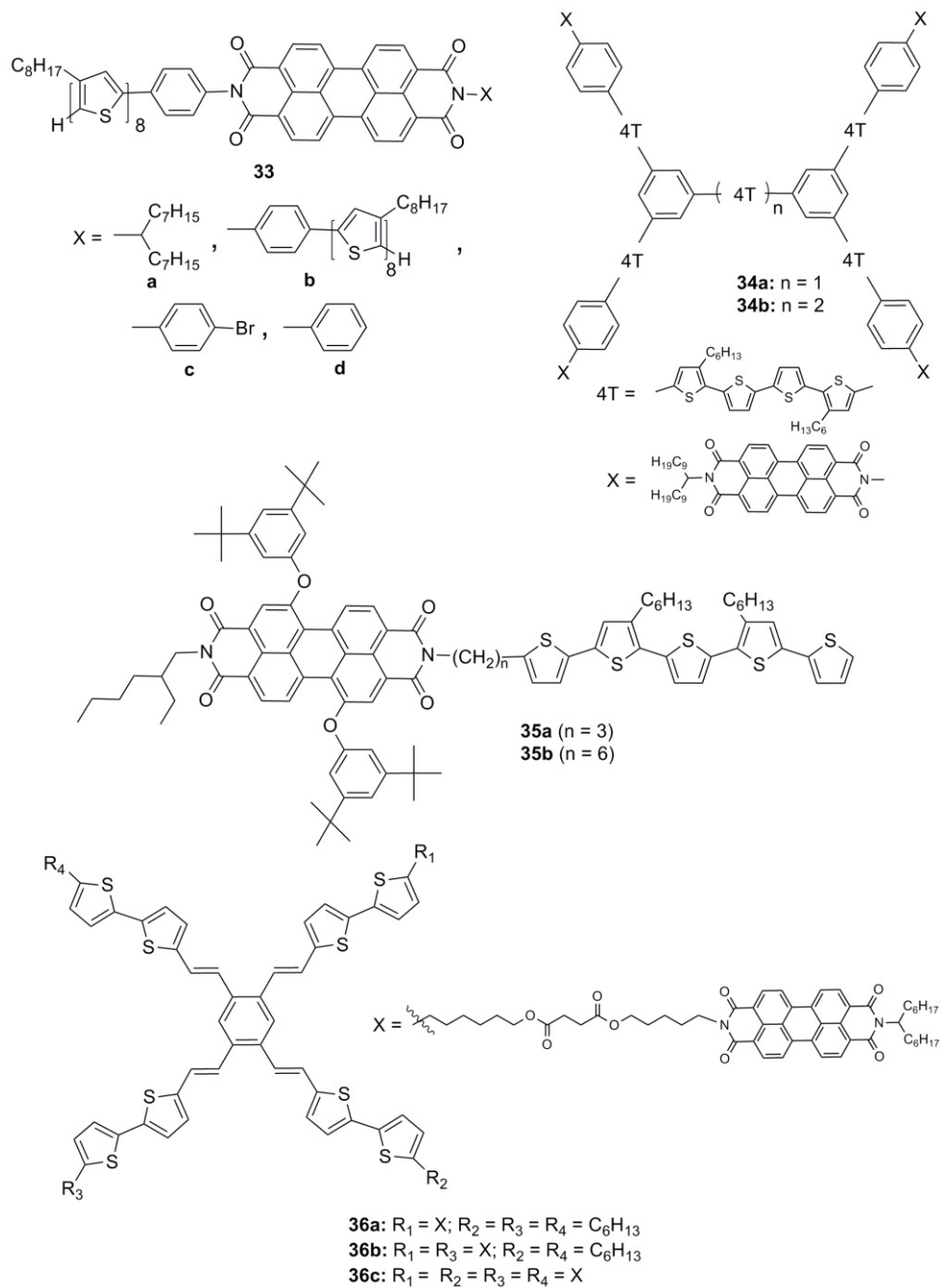


Figura 16.

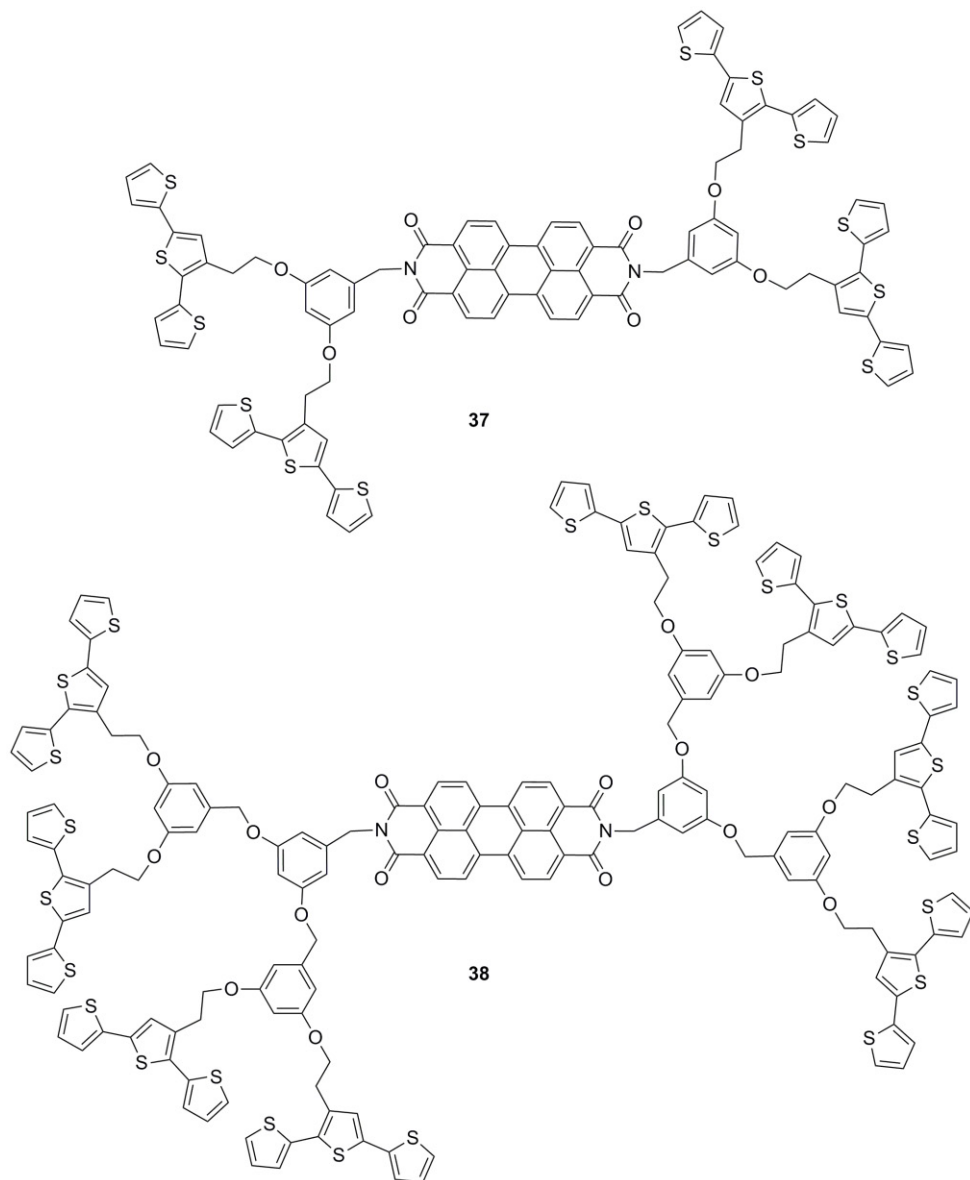


Figura 17.

De acuerdo con el espectro electrónico de la molécula **32** y sus potenciales redox, se puede calcular un “gap” de energía entre el estado S1 oligómero\*-PDI o oligómero-PDI\* y el estado con separación de cargas,

oligómero<sup>+</sup>-PDI<sup>-</sup> de 1.41 y 0.89 respectivamente, el cual es suficientemente alto y se espera que sea energéticamente favorable para el proceso de separación de cargas originado a partir del estado S1 de oligómero\* o PDI\* de la molécula **32**. Así, los estudios espectroscópicos realizados para la molécula **32** muestran dos dinámicas diferentes de separación de cargas y recombinación asociadas con dos tipos de conformaciones del par dador/aceptor en disolución. Los espaciadores flexibles cortos entre dadores y aceptores proporcionan suficiente flexibilidad para la reorganización de las moléculas permitiendo así procesos de transferencia electrónica a través del enlace y a través del espacio.<sup>87</sup>

Los derivados **35a,b** (Figura 16) conteniendo pentatiofeno (5T) y una unidad PDI unidas a través de un espaciador propilo (**35a**), o hexilo (**35b**), han sido también investigados mediante espectroscopía flash con láser de femtosegundos.<sup>91</sup> Para este ensamblaje, la absorción del 5T cubre la región de longitudes de onda de la zona de menor absorción de PDI, y la fluorescencia de 5T solapa con la absorción de PDI. Bajo irradiación de la molécula PDI, la separación de cargas ocurre casi cuantitativamente incluso en disolventes apolares, mientras que la irradiación de la unidad de 5T produce una eficiente transferencia de energía a la unidad de PDI desde la cual ocurre la separación de cargas, indicando la canalización de la energía de los fotones. Así, en este sistema el 5T actúa como una antena del sistema con separación de cargas, como ocurre en el proceso de fotosíntesis de una planta. Estudios espectroscópicos junto con cálculos teóricos realizados para **35a,b** muestran que estas díadas tienden a tomar una conformación plegada debido a la flexibilidad de los espaciadores (cadenas alquílicas). El espaciador hexilo permite una mayor libertad conformacional que el espaciador propilo debido a su mayor longitud, y por lo tanto, la interacción entre cromóforos es menor para **35b**. De este modo, a partir del estudio de flash fotólisis se reveló que la velocidad de ambos procesos, separación de cargas y transferencia de energía, es menor para la molécula con espaciador hexilo, **35b**, que para la díada con el espaciador propilo, **35a**.<sup>91</sup>

## *Antecedentes*

En 2011, Advincula y colaboradores describieron la síntesis de dendrímeros tertiofeno-poliarileter con núcleos de PDI (**37**, **38**, Figura 17).<sup>93</sup> Estos dendrímeros fueron diseñados para actuar como precursores de polímeros electroquímicamente activos, los cuales llevan el grupo electroactivo tertiofeno, que puede ser entrecruzado electroquímicamente para formar películas reticuladas de polímero conjugado. La caracterización de las propiedades redox y ópticas de las películas de polímero muestran que es posible incorporar unidades dadoras yceptoras en la misma molécula con retención de las propiedades de dopado. Además, las películas fabricadas muestran un claro electrocromismo dual, mostrando actividad electrocromática en los barridos de potencial tanto anódico como catódico.

En contraste con los sistemas anteriormente mencionados, en los cuales las unidades dadoras yceptoras se unen a través de espaciadores flexibles, Yu, Chen y colaboradores investigaron la fotofísica de díadas lineales rígidas basadas en oligotiofeno y PDI (**33a-d**, Figura 16).<sup>88</sup> Para estas díadas rígidas se ha observado que el proceso de separación de cargas es mucho más eficiente que los procesos de recombinación de cargas en disolución y en películas, lo cual es interesante para aplicaciones fotovoltaicas. La comparación entre las velocidades de recombinación de cargas en díadas unidas covalentemente y díadas unidas no covalentemente de PDI y oligotiofeno demuestra que la unión covalente rígida reduce la probabilidad de recombinación de cargas debido al empaquetamiento directo cara a cara entre las unidades dador y aceptor. Adicionalmente, la menor velocidad de recombinación se observó en la díada conectada al grupo voluminoso, **33a**, que impide el empaquetamiento.

En 2009, Aso y colaboradores estudiaron el rendimiento fotovoltaico del ensamblaje **34a** (figura 16).<sup>89</sup> Los estudios electroquímicos y de espectroscopía UV-vis de **34a** indican de nuevo una interacción despreciable entre los bloques dador y aceptor en el estado fundamental. La emisión de fluorescencia está casi totalmente desactivada en el sistema dendrítico indicando una eficiente transferencia electrónica fotoinducida

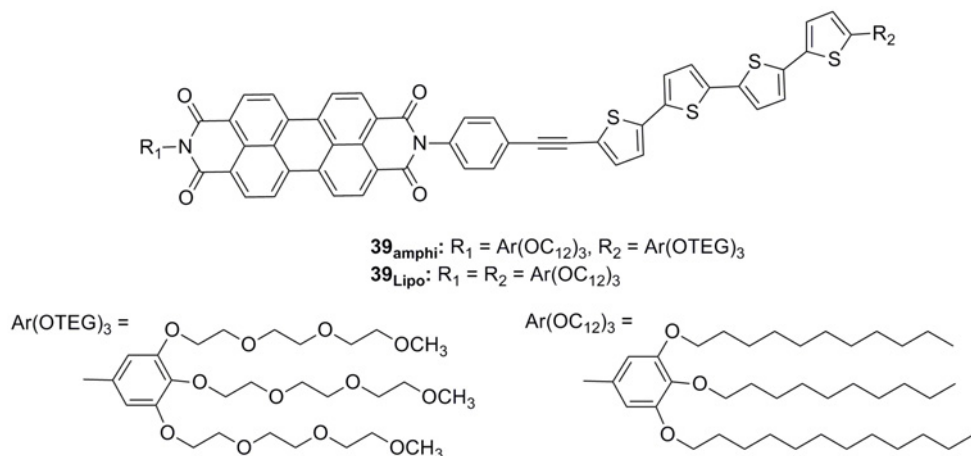
desde el oligotiofeno al PDI. Así pues, se preparó un dispositivo fotovoltaico basado en el compuesto **34a** con la estructura ITO/**34a**/Al mostrando una IPCE de 5.5% y una baja eficiencia de poder de conversión ( $\eta$ ) de 0.25%, bajo iluminación de  $10 \mu\text{Wcm}^{-2}$  a 410nm. Los autores afirman que la mejora en el rendimiento fotovoltaico se puede explicar mediante el comportamiento de agregación de la estructura dendrítica, que puede llevar a formar canales de transportadores de carga. La eficiencia observada es alta en comparación con la eficiencia medida para un sistema lineal análogo. El mismo grupo de investigación extendió esta investigación a un nuevo derivado con una unidad de octatíofoeno unida al núcleo central del dendrímero (**34b**, Figura 16). Se observó un ligero aumento en el rendimiento fotovoltaico del dispositivo fabricado con **34b** (IPCE de 6.7% y  $\eta$  de 0.40) en comparación con el mencionado anteriormente **34a**.<sup>90</sup> Sin embargo, como los autores explican, la baja eficiencia de poder de conversión observada para este tipo de compuestos es probablemente debida al limitado transporte de carga como consecuencia del insuficiente alineamiento molecular, el cual no permite la construcción de canales de transporte de carga, y a la rápida transferencia electrónica inversa.

Este problema fue abordado por Li, Fukushima, Aida y colaboradores, que describieron en 2010 la formación de nanofibras fotoconductoras formadas por autoensamblaje de una díada dador-aceptor anfifílica (**39<sub>amphi</sub>**, Figura 18) consistente en oligotiofeno y PDI.<sup>94</sup>

---

<sup>94</sup>W.-S. Li, A. Saeki, Y. Yamamoto, T. Fukushima, S. Seki, N. Ishii, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *Chem. Asian J.*, **2010**, *5*, 1566.

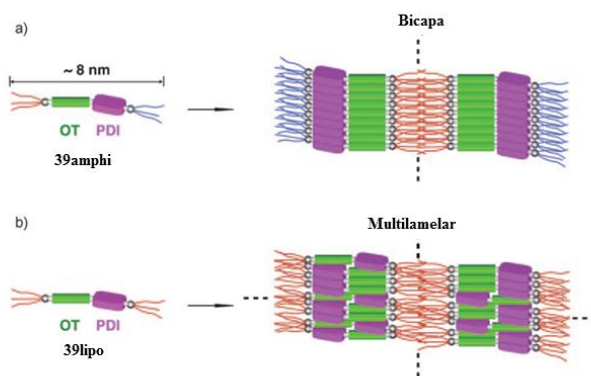
## Antecedentes



**Figura 18.**

La díada oligotiofeno-PDI conteniendo cadenas de trietilenglicol en un extremo y cadenas dodecilo en el otro (**39<sub>amphi</sub>**, Figura 18) se autoensambla formando nanofibras con un largo rango de heterounión D/A. En contraste, cuando la díada se modifica con cadenas dodecilo en ambos términos (**39<sub>Lipo</sub>**, Figura 18), se forman microfibras poco definidas. Las dos moléculas se diferencian únicamente en las cadenas terminales. Ambas díadas presentan absorción casi idéntica en el espectro UV-vis, y cuando se excitan a 430 nm (longitud de onda a la que absorbe el fragmento oligotiofeno) la emisión del fragmento de oligotiofeno se desactiva casi completamente (98%). Igualmente, se observó la desactivación de la fluorescencia del PDI bajo excitación de las díadas a 490 nm (longitud de onda de absorción del PDI). Como en otras díadas discutidas anteriormente, los resultados indican la existencia de una eficiente transferencia electrónica fotoinducida entre las unidades de oligotiofeno y PDI. Sin embargo, una importante diferencia entre ambas díadas es su tendencia a formar nanofibras bien definidas. Además, se ha encontrado que las propiedades de fotoconducción de las nanofibras formadas por **39<sub>amphi</sub>** son mucho mejores que las encontradas para las microfibras de **39<sub>Lipo</sub>** medidas bajo las mismas condiciones. Considerando que la desactivación de fluorescencia en ambas díadas es igualmente alta, las diferencias en las propiedades electrónicas

deberían surgir del diferente empaquetamiento de las fibras. Los patrones de difracción de Rayos X observados se pueden explicar mediante cálculos teóricos asumiendo que  $39_{\text{amphi}}$  en las nanofibras se ensambla en una configuración de bicapa consistente en pares de moléculas conectadas lateralmente cola a cola (Figura 19a). Por el contrario, la difracción de Rayos X de  $39_{\text{lipo}}$  puede racionalizarse en términos de una estructura lamelar con una periodicidad correspondiente a la estructura molecular de  $39_{\text{lipo}}$  (Figura 19b). El mejor apilamiento encontrado en las nanofibras de  $39_{\text{amphi}}$  puede ser el responsable de la fotoconductividad aumentada. Esta estrategia de diseño con “incompatibilidad de las cadenas laterales” se puede ver como la estrategia para la realización de heterouniones p/n a partir de diádas D-A conectadas covalentemente.



**Figura 19:** Representación esquemática del posible empaquetamiento molecular de a) las nanofibras de  $39_{\text{amphi}}$  y b) las macrofibras de  $39_{\text{lipo}}$ .

También se han funcionalizado naftalimidias con unidades de oligotiofeno en el nitrógeno imídico (Figura 20). Como se mencionó previamente, la principal diferencia con los análogos de perileno es que las naftalimidias muestran una clara dependencia en su primer potencial de reducción con la naturaleza del N-sustituyente.<sup>86</sup> Así, Zagorska, Pron y colaboradores describieron una serie de derivados de NDI con diferentes sustituyentes en la posición imídica incluyendo unidades de bitiofeno (**40**,

Figura 20).<sup>95</sup> Se observa que la introducción de grupos tienilo como partes inherentes del sustituyente N en NDI disminuye su nivel LUMO un valor de 180-200 meV con respecto a naftalimidias N-alquil sustituidas. La baja posición del nivel de LUMO en estos derivados de NDI junto con la característica tendencia de los derivados NDI al apilamiento  $\pi$ , hacen de ellos buenos candidatos para la fabricación de transistores orgánicos de efecto campo de tipo *n*. De hecho, **40** se ha usado con éxito en la fabricación de OFETs con una movilidad electrónica ( $\mu$ ) de  $9.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , una relación de intensidad  $I_{\text{on/off}}$  de  $5.0 \times 10^5$  y un valor de potencial umbral ( $V_T$ ) de 18V.<sup>96</sup>

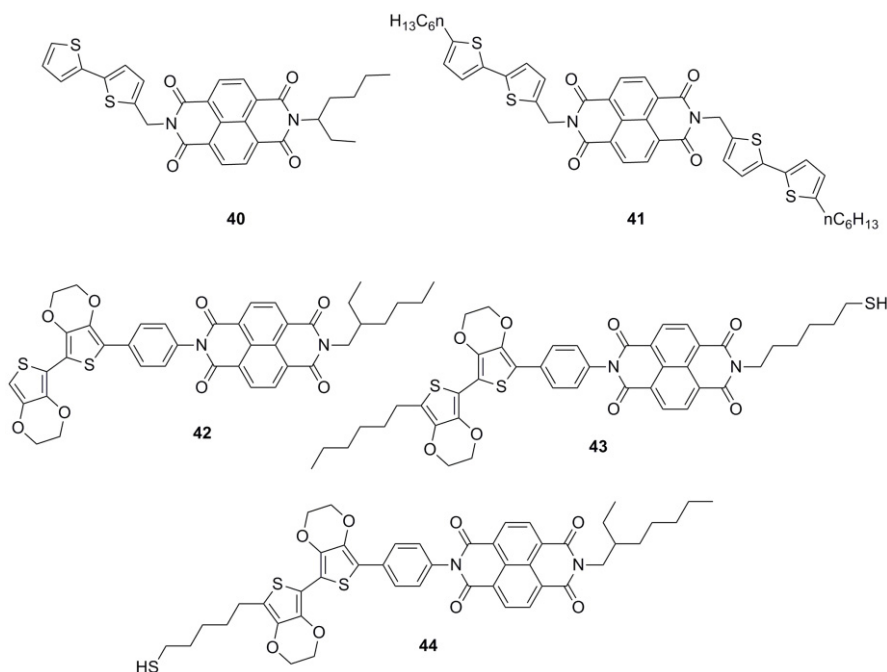


Figura 20.

<sup>95</sup>P. Gawrys, D. Boudinet, A. Kornet, D. Djurado, St.Pouget, J.-M. Verilhac, M. Zagorska, A. Pron, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1913.

<sup>96</sup>P. Gawrys, Da. Djurado, J.Rimarcik, A. Kornet, D. Boudinet, J.-M. Verilhac, V.Lukes, I. Wielgus, M. Zagorska, A. Pron, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 1803.

En 2011, Perepichka y colaboradores describieron la síntesis de una serie de díadas D-A basadas en bisEDOTs (bis(3,4-etilendioxitiofeno)) y NDI (**42-44**, Figura 20), en el cual el diseño molecular proporciona una completa separación de los orbitales HOMO y LUMO.<sup>97</sup> La funcionalidad tiol fue incorporada en los fragmentos tanto dador (**44**) como aceptor (**43**) para anclar selectivamente las díadas a los electrodos metálicos. Así, las propiedades optoelectrónicas de las díadas pueden ser investigadas no solo en disolución, también en monocapas autoensambladas en oro. Las monocapas de Au-S-NDI-bisEDOT y Au-S-bisEDOT-NDI se pueden preparar mediante el autoensamblaje de los compuestos **43** y **44** protegidos con grupos acetilo, respectivamente, sobre sustratos de oro desde disolución de THF, en presencia de una cantidad catalítica de NH<sub>4</sub>OH. Se obtuvo una cobertura de la superficie de 40 Å<sup>2</sup> y 110 Å<sup>2</sup> respectivamente para **43** y **44**. Considerando la geometría calculada de las moléculas, los autores concluyen que la díada **43** forma monocapas bien empaquetadas de moléculas verticales, que hacen esta monocapa de unión muy interesante para estudiar sus propiedades de transporte como rectificadores.<sup>97</sup>

Debido al interés de este tipo de moléculas bipolares para ser usadas en heterouniones p-n, Crommie y colaboradores realizaron la caracterización directa de la estructura electrónica interna de la heterounión bipolar monomolecular, incluyendo características subnanométricas de la superficie intramolecular dador-aceptor.<sup>98</sup> Así, se investigó el nivel de energía y la extensión espacial de los orbitales moleculares a través de la superficie de una molécula individual bipolar (**40**, Figura 20) mediante espectroscopía de efecto túnel con resolución a nivel de angstrom (Figura 21). Se encontró que las moléculas individuales de **40** muestran una

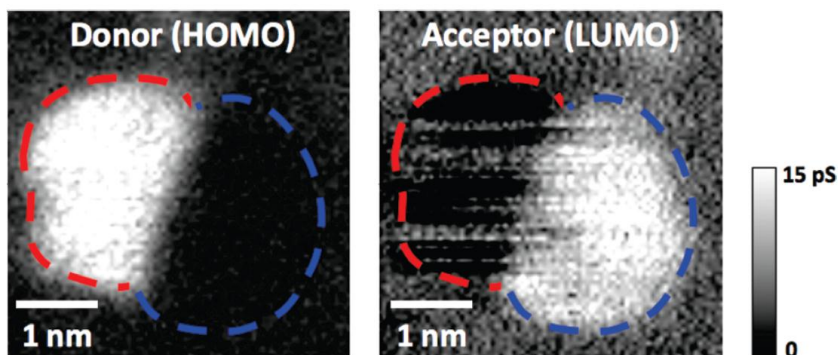
---

<sup>97</sup>M Kondratenko, A.G. Moiseev, D.F. Perepichka, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 1470.

<sup>98</sup>C. Tao, J. Sun, X. Zhang, R. Yamachika, D. Wegner, Y. Bahri, G. Samsonidze, M. L. Cohen, S. G. Louie, T. D. Tilley, R. A. Segalman, M. I. F. Crommie, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 3963.

## Antecedentes

heterounión de tipo II<sup>99</sup> en la que los desplazamientos energéticos ocurren a través de la interfaz en distancias subnanométricas. Esta nueva capacidad para medir directamente parámetros orbitales con resolución espacial de angstrom permite la mejora de las eficiencias de poder de conversión en dispositivos fotovoltaicos moleculares basados en el diseño molecular racional.



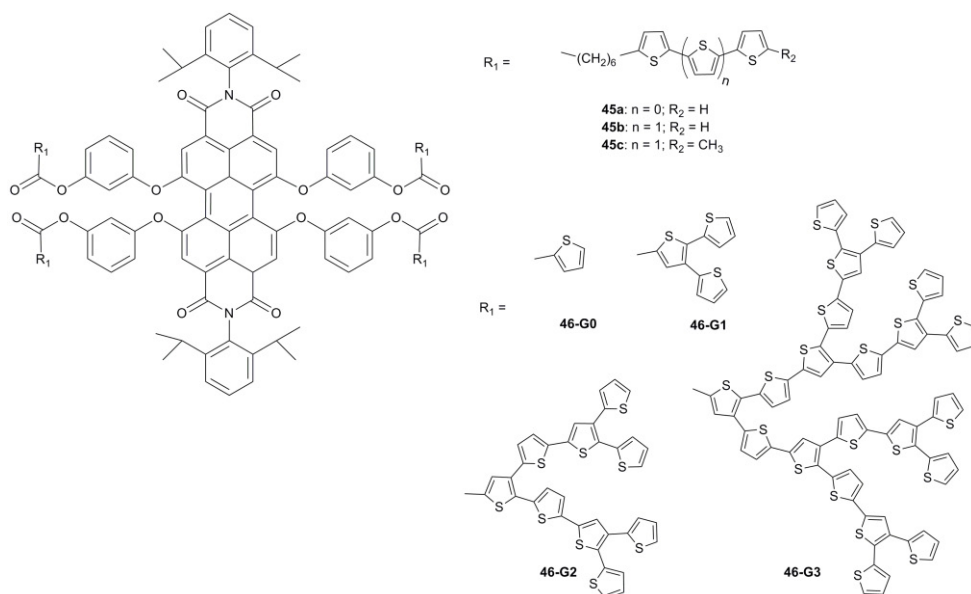
**Figura 21.** Mapas  $dI/dV$  de densidad local de estados de una molécula bipolar BND. La imagen de la izquierda muestra el mapa  $dI/dV$  de la molécula **40** a  $V = -0.6$  V, mostrando que el HOMO está localizado en el lado izquierdo de la molécula (la línea discontinua roja señala la región del bitiofeno). La imagen de la derecha muestra el mapa  $dI/dV$  a  $V = 1.1$  V, mostrando la localización del LUMO en el lado derecho de la molécula (la línea discontinua azul señala la región de la naftalimida).

### 2.2.2. Perilenimidias funcionalizadas con unidades oligotiofeno en las posiciones bahía con espaciadores no conjugados (II).

En 2004, Würthner y colaboradores describieron el primer ensamblaje oligotiofeno-perilenimida unido covalentemente (**45a-c**, Figura 22) mediante esterificación de la bisimida del ácido *N,N'*-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,7,12-tetra(4-hidroxifenoxi)perileno-3.4:9,10 con  $\pi$ -carboxihexil- $\alpha$ -bitiofenos y tertiofenos en presencia de DCC y DMAP

<sup>99</sup>C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed.; Wiley: New York, 2004.

como agentes de acoplamiento.<sup>100</sup> Para los tres ensamblajes (**45a-c**) se observó que los potenciales de reducción de la unidad de PDI no se ven afectados por la presencia de unidades oligotiofeno.<sup>101</sup> Este comportamiento puede explicarse por la presencia de espaciadores no conjugados que previenen eficientemente la comunicación electrónica entre ambos bloques.



**Figura 22.**

Por otro lado, la oxidación de las unidades de oligotiofeno permite el acoplamiento oxidativo para **45a** y **45b**, proporcionando redes electroactivas de tetratiofeno-perilenodiimida y hexatiofeno-perilenodiimida, respectivamente. Por el contrario, se obtienen películas inestables a partir de **45c** debido a la presencia de grupos metilo en las

<sup>100</sup> C.-C. You, C.R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2004**, 2030.

<sup>101</sup> C.-C. You, P. Espindola, C. Hippus, J. Heinze, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3764.

unidades de tertiofeno, que impiden la formación de redes poliméricas estructuralmente bien definidas. Para las películas generadas a partir de **45b**, se observan dos regímenes separados de conductancia eléctrica, los cuales son accesibles aplicando potenciales apropiados en los materiales poliméricos.

En 2009, Bäuerle y Würthner extendieron esta estrategia a la síntesis de híbridos de oligotiofenos dendríticos y PDI (**46G0-G3**, Figura 22).<sup>102</sup> El estudio de las propiedades optoelectrónicas muestra de nuevo que el núcleo de perileno y los dendrímeros de oligotiofeno están electrónicamente desacoplados. Investigaciones fotofísicas de estos ensamblajes confirman la presencia de procesos de transferencia electrónica fotoinducida la cual se ve facilitada con el aumento de la generación de oligotiofeno dendrítico y la capacidad dadora. De forma similar a los análogos con oligotiofenos lineales (**45a,b**), la electropolimerización con híbridos de generaciones superiores **46G2** y **46G3** proporcionan redes dador-aceptor con conductividad de tipo *p*.

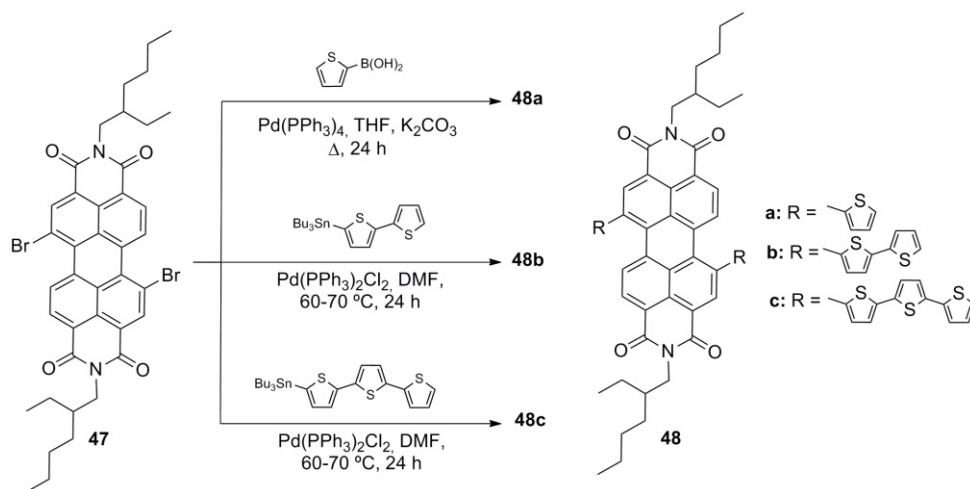
### **2.2.3. Perilenimidias y naftalimidias directamente unidas a fragmentos oligotiofeno en las posiciones bahía (III) y en las posiciones del núcleo (VII) respectivamente.**

La primera síntesis de una perilenodiimida directamente conjugada a unidades oligotiofeno fue descrita por Liu y Zhu en 2005.<sup>103</sup> Obtuvieron tres ensamblajes (**48a-c**) oligotiofeno-perileno-oligotiofeno mediante acoplamiento de Suzuki o Stille entre derivados dibromados de PDI en las posiciones bahía (**47**) y los derivados de tiofeno y oligotiofeno con funcionalidades tributilstannilo o ácido borónico. (Esquema 2)

---

<sup>102</sup> M.K.R. Fischer, T.E. Kaiser, F. Würthner, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 1129.

<sup>103</sup> S. Chen, Y. Liu, W. Qiu, X. Sun, Y. Ma, D. Zhu, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 2208.



Esquema 2.

En contraste con el resto de ensamblajes vistos anteriormente, la absorción UV-vis de **48a-c** muestra que el núcleo de perileno y las unidades oligotiofeno no están electrónicamente desacopladas como consecuencia de la conjugación directa entre ambos sistemas. Así, la absorción UV-vis de **48a-c** experimenta un desplazamiento batocrómico con un considerable ensanchamiento de las bandas y una estructura vibracional menos pronunciada en comparación con un PDI sin sustituir. De forma similar a los ensamblajes D-A previamente descritos, se observó la desactivación de la fluorescencia del núcleo de PDI. En estudios fotofísicos en profundidad de **48a-c**<sup>104</sup> mediante espectroscopía de fluorescencia resuelta en el tiempo y espectroscopía de absorción transitoria de femtosegundos en la región del visible, se encontró que el número de unidades de tiofeno aumenta las constantes de los procesos de separación de cargas y recombinación debido a los efectos combinados de acoplamiento electrónico y energético. De este modo, el cambio en el tamaño del dador puede alterar y modular la dinámica de la transferencia electrónica.

<sup>104</sup> J. Huang, H. Fu, Y. Wu, S. Chen, F. Shen, X. Zhao, Y. Liu, J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 2689.

## *Antecedentes*

Respecto al comportamiento electroquímico de **48a-c**, todos muestran procesos de reducción reversibles debido a la presencia de unidades PDI y su potencial de oxidación se puede modular variando las unidades de tiofeno. Además, la presencia de unidades de bitiofeno y tertiofeno en **48b** y **48c** ofrece la posibilidad de electropolimerizar estos sistemas para dar lugar a materiales conductores de bajo gap con procesos reversibles de *p* y *n*-dopado.<sup>103</sup>

Bäuerle, Li, Müllen y colaboradores describieron en 2010 la síntesis de PDIs funcionalizadas en las posiciones bahía con tertiofenos de arquitecturas diferentes (**49a-c**, Figura 23) con el objetivo de modular el color de los materiales.<sup>105</sup>

---

<sup>105</sup> H. Wonneberger, C.-Q. Ma, M. A. Gatys, C. Li, P. Bäuerle, K. Müllen, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 14343.

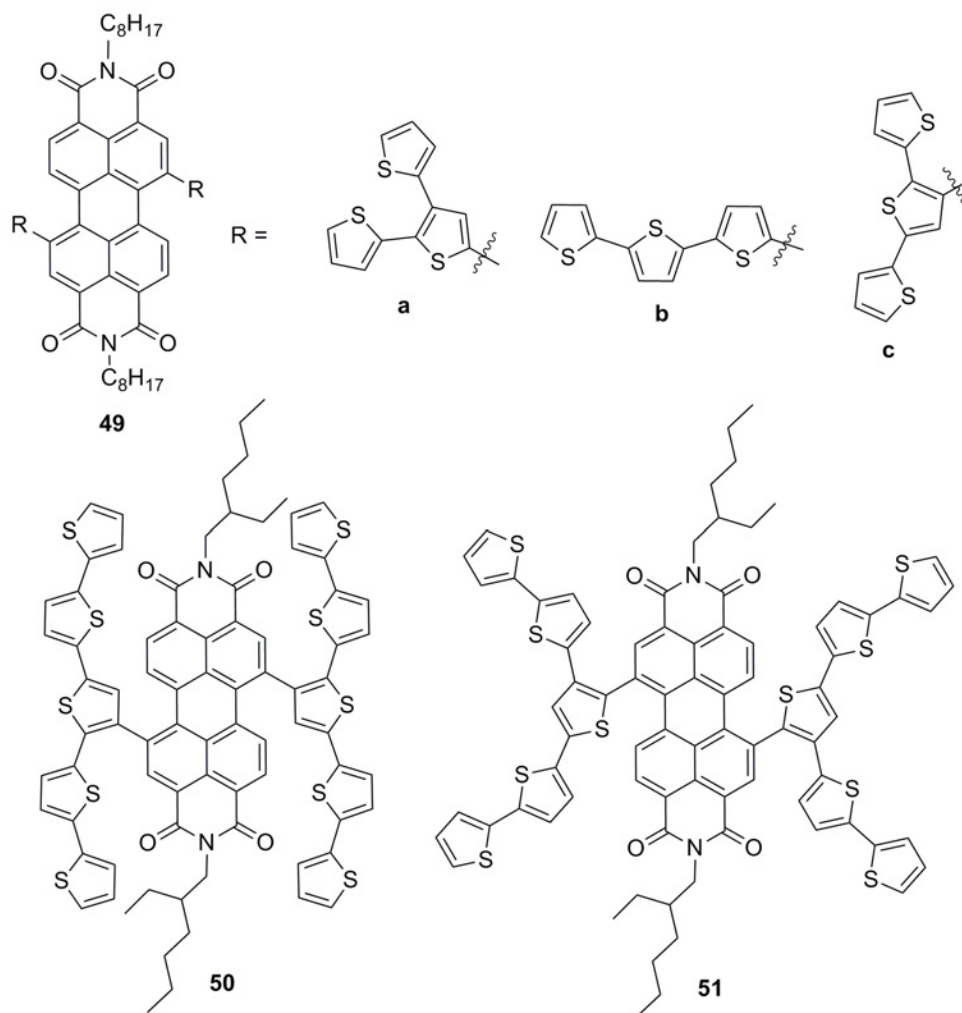


Figura 23.

De **49c** a **49a** y finalmente a **49b**, se observa una disminución progresiva del coeficiente de absorción y un desplazamiento del inicio de la absorción. Este efecto corresponde a la distinta conjugación efectiva para las distintas arquitecturas. Mientras que **49b** posee tres tiofenos conectados a través de las posiciones alfa, lo que produce una mayor conjugación, **49a** tiene solo dos tiofenos alfa-conjugados alrededor del núcleo de PDI y el desplazamiento hacia el rojo es notablemente menor. En el caso de **49c** con

el tertiofeno conectado a través de la posición beta, se observa un desplazamiento hipsocrómico debido a la falta de conjugación (conexión beta con el núcleo de PDI) entre el núcleo de PDI y la unidad de tertiofeno. Con respecto a la emisión de fluorescencia, **49a** y **49b** muestran bandas de emisión de baja energía las cuales resultan de la transferencia de carga mientras que **49c** no muestra ninguna banda de fluorescencia significativa. El diferente comportamiento de **49c** se puede racionalizar en términos de la conexión beta del tertiofeno y el gran ángulo diedro que forma la parte dadora (tertiofeno) con respecto al plano del bloque aceptor de perileno, el cual está además desacoplado. Así, mientras **49a** y **49b** muestran transferencia de carga, **49c** muestra una fuerte transferencia electrónica fotoinducida previamente observada para todos los ensamblajes, en los cuales los oligotiofenos no están directamente conjugados con el sistema de perileno.

La estabilidad fotoquímica de estos sistemas también fue investigada, mostrando importantes diferencias después de la exposición de disoluciones de las muestras en tolueno a la luz solar durante varios días. Mientras que **49b** es estable, **49c** descompone completamente. El compuesto **49a** experimenta un cambio de color y muestra una disminución de masa de 4 unidades que puede deberse a la fusión fotoinducida de la unidad ramificada de tertiofeno.

Un patrón similar de funcionalización fue usado por Thayumanavan, Valiyaveettil y colaboradores para sintetizar sistemas de bajo gap basados en PDI-pentatiofeno con propiedades de transporte de carga modulables (**50** y **51**, Figura 23).<sup>106</sup> En la molécula **50**, las unidades de pentatiofeno lineal se unen a través de las posiciones bahía de la unidad de PDI a través la unidad central de tiofeno mediante una unión beta dando lugar a un sistema conjugado D-A-D, mientras que en la molécula **51** la unidad dadora está

---

<sup>106</sup> G. Balaji, T.S. Kale, A. Keerthi, A.M. Della Pelle, S. Thayumanavan, S. Valiyaveettil, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 18.

conjugada y unida al PDI a través de una posición alfa del tiofeno central. Ambos compuestos muestran un comportamiento redox ambipolar. Los niveles de energía HOMO y LUMO de **51** están estabilizados en comparación con los de **50**, aunque se observan band gaps de energía similares. El aspecto más interesante de estos compuestos son sus diferentes propiedades de transporte de carga. Mientras que el compuesto **51** muestra solo transporte electrónico con una movilidad de  $6.21 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , el compuesto relacionado **50** muestra, después del templado, una movilidad de huecos de  $1.04 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y una movilidad electrónica de  $9.13 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Esta característica de transporte de huecos observada en **50** es inusual para sistemas basados en PDI. El hecho de que la unidad de PDI esté flanqueada por dos cadenas de pentatieno, las cuales no están en el plano con la unidad de PDI, dificulta la interacción de esta con unidades adyacentes y además la movilidad está dominada por las unidades de tiofeno. Así, esta estrategia proporciona la capacidad de modular el transporte de carga, mientras mantiene las características de bajo gap de estos materiales.

Estos estudios son interesantes ya que abren nuevas posibilidades para confeccionar cromóforos con aplicaciones en electrónica orgánica fotovoltaica o transistores orgánicos de efecto campo.

Krüger y colaboradores describieron en 2007 ensamblajes procesables a partir de disolución basados en NDI y oligotiofeno (**52a-c**, Figura 24).<sup>107</sup> La caracterización electroquímica de estos ensamblajes muestra que los potenciales de onda media de los dos procesos de reducción característicos de NDI se desplazan hacia valores más positivos cuando el número de anillos de tiofeno aumenta, confirmando así el acoplamiento electrónico entre ambas unidades. Los niveles de energía del HOMO estimados a partir de voltamperometría cíclica son -6.60 eV (**52a**), -6.11 eV (**52b**) y -6.09 eV (**52c**) mientras que los valores del LUMO son -4.48 eV

---

<sup>107</sup> H. Krüger, S. Janietz, D. Sainova, D. Dobрева, N. Koch, A. Vollmer, *Adv. Funct. Mater.* 2007, **17**, 3715.

## Antecedentes

(**52a**), -4.5 eV (**52b**) y -4.52 eV (**52c**) y además se espera una barrera relativamente baja para la inyección de electrones en transistores de efecto campo en conjunción con unos electrodos emisor y colector de Au (la función de trabajo de Au después de la exposición al aire está entre -4.7 y -5.0 eV). Se fabricaron OFETs basados en estos sistemas obteniéndose movilidades electrónicas de  $8.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (**52a**),  $4,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (**52b**) y  $3.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (**52c**). La disminución en la movilidad con el aumento del número de tiofenos unidos se explicó en términos de efectos de recombinación como resultado de la presencia de cargas positivas o pérdida de la planaridad del sistema. No se pudo caracterizar el transporte de huecos en estos materiales debido a la alta barrera de inyección de huecos.

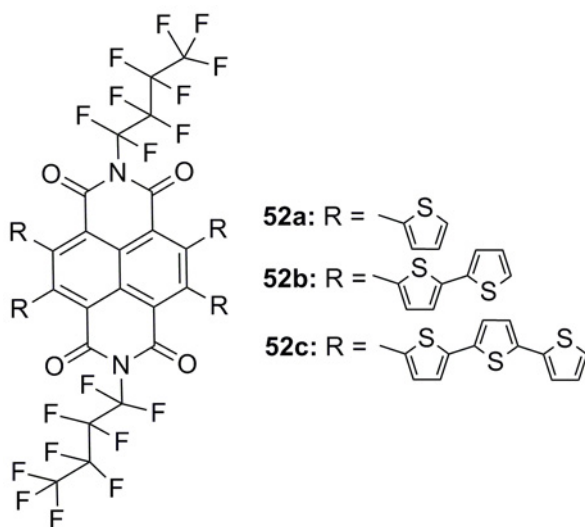


Figura 24.

### 2.2.4. Perilendiimidias unidas directamente a fragmentos de oligotiofeno en las posiciones peri (IV).

Bäuerle y colaboradores describieron la síntesis de una serie de sistemas basados en unidades de PDI y oligotiofeno unidas a través de las posiciones peri de la unidad de PDI (**54-56**, Figura

25)<sup>108,109,110,111,112,113,114,115</sup>. El sintón clave para este tipo de funcionalización es el 9-bromo-N-(2,6-diisopropilfenil)perileno-3,4-dicarboxiimida **53** (Figura 25), el cual puede reaccionar con unidades de oligotiofeno adecuadamente funcionalizadas usando diferentes reacciones de acoplamiento carbono-carbono catalizadas por metales.

La investigación de las propiedades electrónicas de las díadas **54a-f** muestra que el acoplamiento de unidades de tiofeno al sistema perileno a través de las posiciones peri induce un cambio en la estructura vibracional de la banda  $\pi$ - $\pi^*$ , la cual se desplaza hacia el rojo a medida que crece la longitud de la cadena de oligotiofeno.

Adicionalmente, se observa una nueva absorción débil en la zona de 534-538 nm, independiente de la longitud de la cadena de oligotiofeno, que se atribuye a una transición de transferencia de carga.<sup>108</sup> Por otro lado, la intensa fluorescencia característica de la unidad de perilenimida (90%) decrece progresivamente a 67% para el derivado **54a**, 37% para el derivado de bitiofeno **54b**, 21% para el derivado de tertiofeno **54c** y a valores alrededor de 1% para los homólogos más largos.<sup>108</sup> Investigaciones fotofísicas de la díada basada en bitiofeno, **54b**, mediante espectroscopía

---

<sup>108</sup> J. Cremer, E. Mena-Osteritz, N.G. Pschierer, K. Müllen, P. Bäuerle, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 985.

<sup>109</sup> E. Fron, M. Lor, R. Pilot, G. Schweitzer, H. Dincalp, S. De Feyter, J. Cremer, P. Bäuerle, K. Müllen, M. Van der Auweraer, F. C. DeSchryver, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, *4*, 61.

<sup>110</sup> J. Cremer, P. Bäuerle, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 3715.

<sup>111</sup> A. Petrella, J. Cremer, L. De Cola, P. Bäuerle, R.M. Williams, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 11687.

<sup>112</sup> Q. Wang, S.M. Zakeeruddin, J. Cremer, P. Bäuerle, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5706.

<sup>113</sup> J. Cremer, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 874.

<sup>114</sup> A. Nattestad, A.J. Mozer, M.K.R. Fischer, Y.-B. Cheng, A. Mishra, P. Bäuerle, U. Bach, *Nature Mat.*, **2010**, *9*, 31.

<sup>115</sup> X.L. Zhang, F. Huang, A. Nattestad, K. Wang, D. Fu, A. Mishra, P. Bäuerle, U. Bach, Y.-B. Cheng, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4808.

## *Antecedentes*

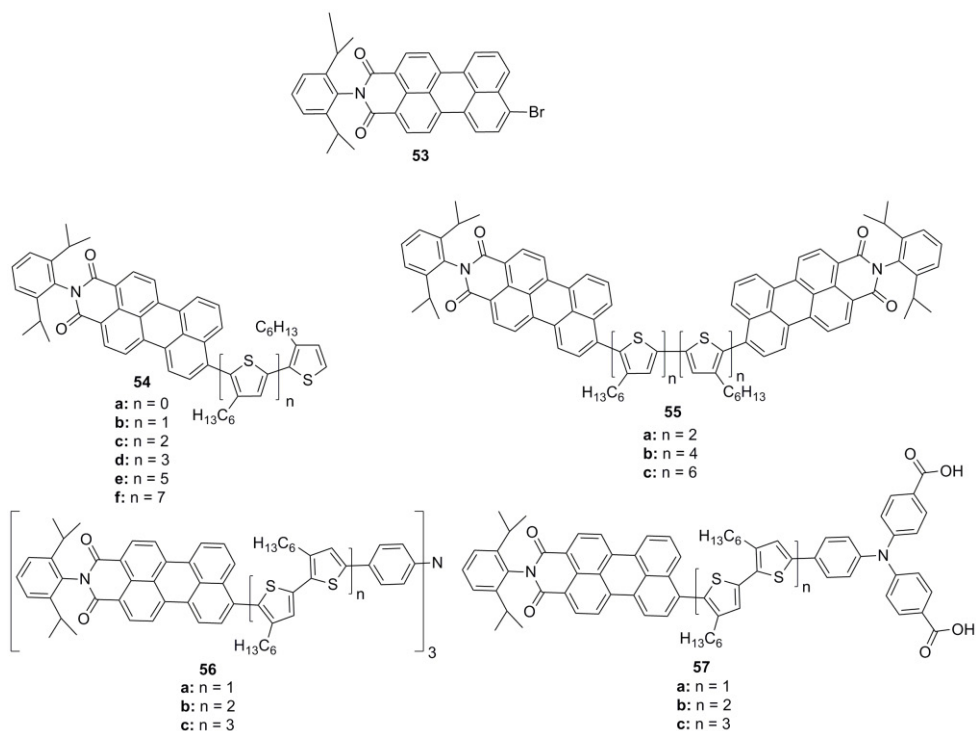
resuelta en el tiempo de femtosegundos y experimentos “single photon timing”, muestran que la transferencia electrónica desde el bitiofeno al perileno se observa en disolventes polares. Así, la desactivación de fluorescencia observada en los homólogos largos puede ser también adscrita a una transferencia electrónica fotoinducida desde el oligotiofeno hasta el perileno.

En la caracterización electroquímica de las díadas se observó, como tendencia general, que las dos ondas de reducción características del perileno son desplazadas ligeramente hacia potenciales más positivos, pero son independientes de la longitud de la cadena de oligotiofeno.

El pequeño desplazamiento observado en los potenciales redox junto con el pequeño desplazamiento hacia el rojo observado en el espectro de absorción en estas díadas sugiere que, aunque los bloques están directamente conectados, las dos unidades están bastante desacopladas electrónicamente debido a las interacciones estéricas del sistema de perileno con la unidad 3-hexiltiofeno adyacente. Se observó un comportamiento fotofísico y electroquímico similar para las tríadas relacionadas **55a-c**, en las cuales las unidades dador y aceptor están también bastante desacopladas electrónicamente.<sup>110</sup>

Se calcularon los niveles de energía HOMO y LUMO para estas díadas y tríadas basándose en los datos redox. Estos datos muestran que algunos de ellos son adecuados para la fácil inyección de huecos desde los electrodos de ITO recubiertos de PEDOT. Por otro lado, el LUMO de estos sistemas híbridos es más alto en energía con respecto al LUMO del derivado de fullereno PCBM y la función de trabajo del aluminio, y además, son adecuados para ser usados en dispositivos fotovoltaicos de heterounión masiva. Así, algunas de estas díadas y tríadas han sido investigadas en dispositivos fotovoltaicos con un “setup” estandarizado consistente en un cátodo de ITO recubierto con PEDOT:PSS, una mezcla 1:4 de díadas o tríadas y PCBM como capa fotoactiva, y un ánodo de Al recubierto de LiF. Se obtuvieron eficiencias de poder de conversión de

0.2%, 0.33% y 0.48% respectivamente para **54a**, **54d** y **54f**, bajo iluminación con un simulador solar de tipo de AM 1.5G ( $1000\text{Wm}^{-2}$ ).



**Figura 25.**

Una modificación estructural de las díadas y tríadas mencionadas anteriormente supone la síntesis de sistemas híbridos de perileno-oligotiofeno-trifenilamina con forma de estrella, en los cuales los oligotiofenos están unidos a la unidad de perileno también a través de las posiciones peri (**56a-c**, Figura 25).<sup>113</sup> El espectro de absorción de estos tres sistemas es prácticamente idéntico e independiente de la longitud de la cadena de oligotiofeno ramificado, resultando en un band gap óptico constante de 2.11eV. Los potenciales de reducción observados para **56a-c** están de acuerdo con los observados para los respectivos perilenos lineales **54** y para las PDI puras. Este comportamiento electroquímico, de acuerdo con las medidas de absorción, confirman de nuevo que las unidades dador

## *Antecedentes*

y aceptor conectadas a través de las posiciones *peri* están bastante desacopladas electrónicamente debido a las interacciones estéricas.

Todos estos sistemas híbridos con forma de estrella muestran una rápida transferencia electrónica fotoinducida y una fuerte desactivación de la emisión. Estudios de espectroscopía de absorción transitoria de femtosegundos muestran que la triarilamina no está funcionando como un segundo donador de electrones, pero mejora la capacidad dadora de la unidad de oligotiofeno.<sup>111</sup>

La estimación de los niveles de energía de los orbitales moleculares para estos compuestos a partir de los datos electroquímicos muestra una disminución gradual de la energía del HOMO a medida que aumenta la longitud de la cadena de oligotiofeno (-5.09 eV para **29a**, -5.04 eV para **56b** y -5.02 eV para **56c**) mientras que los niveles LUMO permanecen inalterados (-3.37eV) y son además adecuados para ser investigados en dispositivos fotovoltaicos. Así, el dispositivo fotovoltaico de **56b** muestra una eficiencia de poder de conversión de 0.25% bajo iluminación de AM 1.5G (1000Wm<sup>-2</sup>).

Para aplicaciones de estos sistemas híbridos en combinación con óxidos mesoscópicos, los sistemas tuvieron que ser modificados introduciendo grupos carboxilo en el final de la cadena de oligotiofeno. Esto se ha logrado mediante la unión de trifenilaminas conteniendo esta funcionalidad al extremo de la cadena de oligotiofeno (**57a-c**, Figura 25).<sup>112</sup> Esta aproximación combina la extensión del sistema dador con la posibilidad de adsorber el correspondiente *perilenil-oligotiofeno-trifenilamina* en capas de óxido mesoscópico. Esta característica se utilizó para preparar monocapas de **57a** en películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que muestran transporte ambipolar de cargas a través de la superficie.<sup>112</sup>

En 2010, Bäuerle y Bach describieron el uso de **57a-c** como sensibilizadores para elucidar el factor principal que determina la dinámica de recombinación de carga y el rendimiento fotovoltaico de células solares sensibilizadas de NiO.<sup>113</sup> En contraste a las díadas de tipo dador-aceptor

usadas en fotoánodos convencionales de TiO<sub>2</sub>, en los derivados **57a-c** los grupos ácido carboxílico se unen al componente dador. Se observaron eficiencias de conversión por encima de 96% para fotocátodos sensibilizadores (p-DSCs) basados en **57a-c**. Adicionalmente, la corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$ ), factor de llenado (FF), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y la eficiencia de conversión total aumenta drásticamente con el aumento de la longitud de la cadena de oligotiofeno. El mejor resultado se obtuvo para una célula ensamblada a electrodos de NiO sensibilizada con **57c** bajo iluminación con un simulador solar de tipo AM1.5 (1000Wm<sup>-2</sup>), que muestra un valor de  $J_{SC}$  de 5.35 mAcm<sup>-2</sup>,  $V_{OC}$  de 218mV, FF de 35 y  $\eta$  de 0.41%.<sup>113</sup> Más recientemente, Bach y colaboradores han incorporado el sensibilizador **57c** en nanopartículas octaédricas de NiO, y se usó como material fotocátodo en células solares sensibilizadas de tipo *p*, obteniéndose valores de  $V_{OC}$  por encima de 300mV.<sup>114</sup>

### 2.2.5. Oligotiofenos fusionados en las posiciones bahía de perilenimidadas (V)

Ko y colaboradores han descrito en 2011 la síntesis de derivados de PDI con unidades de tiofeno en las posiciones bahía para dar lugar a díadas de PDI con el núcleo expandido, directamente conjugadas con oligotiofenos (**58a, b**, Figura 26).<sup>116</sup>

---

<sup>116</sup> H. Choi, S. Paek, J. Song, C. Kim, N. Cho, J. Ko, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 5509-5511.

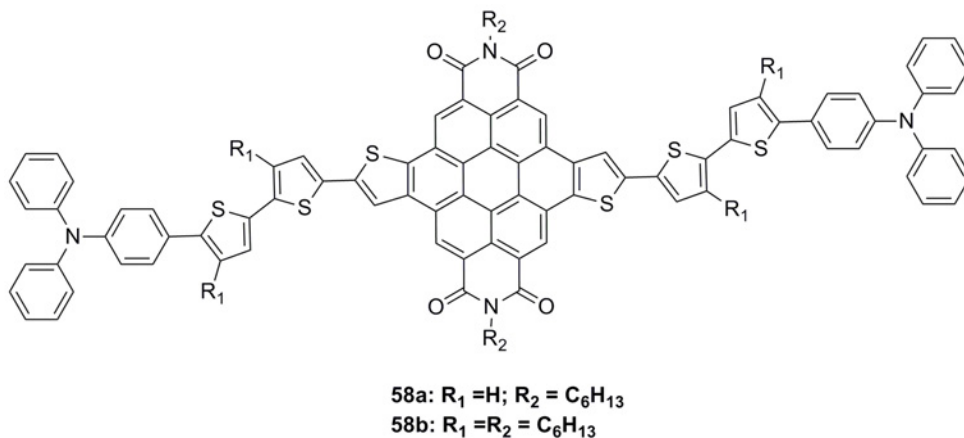


Figura 26.

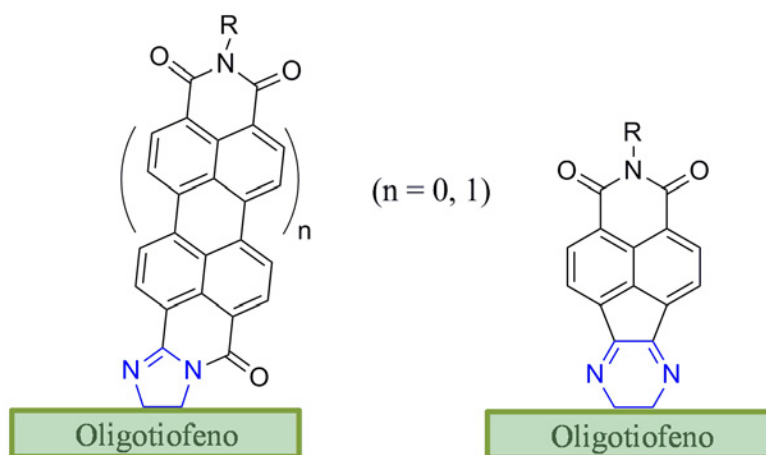
Se observó que, como resultado de la configuración más plana, el máximo de absorción en el espectro electrónico de estos nuevos derivados se desplaza batocrómicamente en comparación con análogos en los cuales unidades similares de oligotiofeno se unen a las posiciones bahía sin ser fusionadas. También los potenciales de oxidación de estos sistemas experimentan un gran desplazamiento hacia valores más positivos en comparación con los análogos no fusionados debido a la deslocalización electrónica más eficiente en las configuraciones relativamente planas. El desplazamiento hacia el rojo de la absorción de estos compuestos junto con sus niveles HOMO y LUMO permiten su incorporación en células solares de heterounión masiva como materiales dadores mezclados con el aceptor derivado de fullereno PCBM. La eficiencia cuántica máxima descrita para un dispositivo ITO/PEDOT:PSS/**58a**:PCBM (1:2 wt% ratio)/Al fue de 1.42%. El relativo buen rendimiento obtenido para este nuevo dador puede ser atribuido a los efectos sinérgicos de su absorción aumentada y buena calidad de las películas uniformes debidas a su configuración plana.

## **3. Plan de trabajo**

---



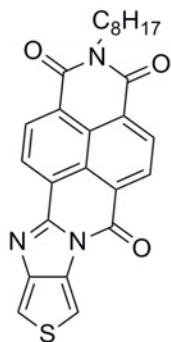
Como se ha visto en los antecedentes, en la literatura existe un gran número de ejemplos de oligotiofenos unidos a naftalimidias y perilenimidias a través de diferentes posiciones. Se ha visto también, que las propiedades de estos materiales dependen en gran medida de la posición a través de la cual se unen los distintos fragmentos. En la presente tesis, en contraste a los ejemplos presentados anteriormente, se plantea la síntesis de sistemas análogos basados en naftalimidias y perilenimidias unidas a tiofeno y oligotiofeno a través de espaciadores imidazol y pirazina, lo que permite la conjugación directa de ambas estructuras.



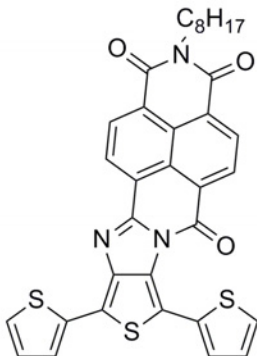
**Figura I.** Esquema ilustrativo de las estructuras planteadas unidas mediante un espaciador imidazol (izquierda) y un espaciador pirazina (derecha)

I. El primer capítulo, tiene por objetivo principal la síntesis de moléculas en las cuales los fragmentos oligotiofeno y naftalimida o perilenimida se unen a través de un espaciador imidazol.

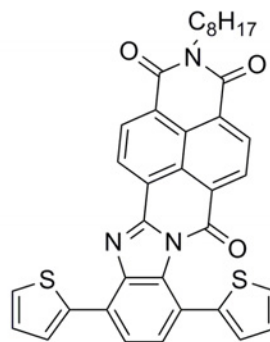
## Plan de trabajo



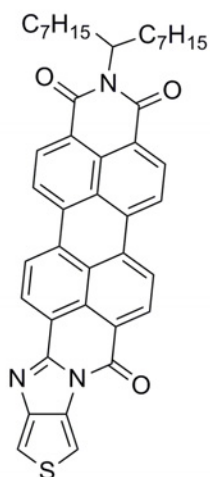
**NDI-1T**



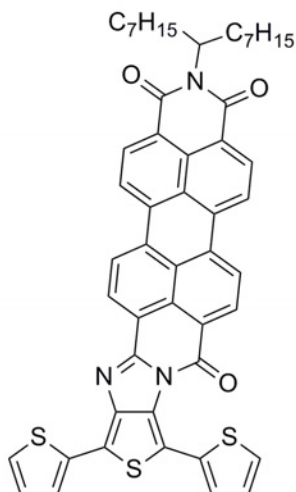
**NDI-3T**



**NDI-T-Ph-T**



**PDI-1T**



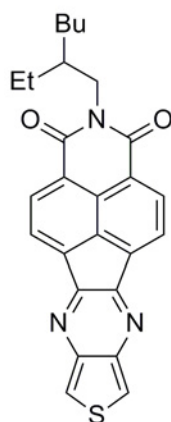
**PDI-3T**

El segundo objetivo es el estudio las propiedades ópticas y electrónicas de los compuestos sintetizados mediante las técnicas de espectroscopía UV-Vis y voltamperometría cíclica tratando de correlacionar las propiedades de dichos sistemas con su estructura molecular.

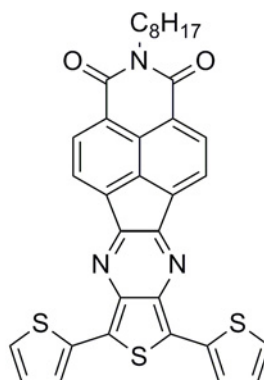
Además, se estudia la topología de las películas delgadas formadas por dichos sistemas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Como objetivo final se investiga la potencialidad de estos materiales para ser incorporados como capa semiconductoras en transistores de efecto campo.

**II.** Debido a la importancia de la planaridad de los sistemas en los transistores de efecto campo para conseguir un empaquetamiento cercano de las moléculas en estado sólido y por tanto un transporte de carga eficiente, se plantea como objetivo en el segundo capítulo la síntesis de sistemas análogos planos.

Dado que la falta de planaridad de los compuestos sintetizados en el primer capítulo subyace en el impedimento estérico que ejerce el grupo carbonilo sobre el anillo de tiofeno, en este segundo capítulo se plantea, en primer lugar, la posibilidad de formar sistemas en los que no esté presente este grupo carbonilo mediante la unión de ambos sistemas a través de un anillo de pirazina.



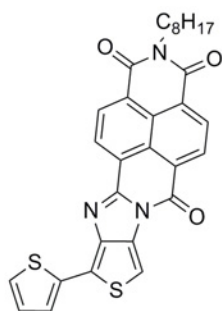
**NIP-1T**



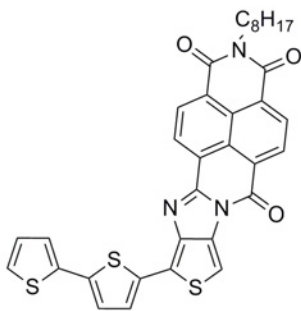
**NIP-3T**

## Plan de trabajo

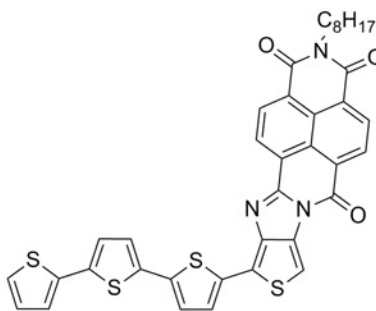
En segundo lugar, se sintetizan sistemas planos análogos unidos mediante un anillo de imidazol haciendo crecer la cadena de oligotiofeno hacia el lado opuesto del grupo carbonilo.



**NDI-2T**



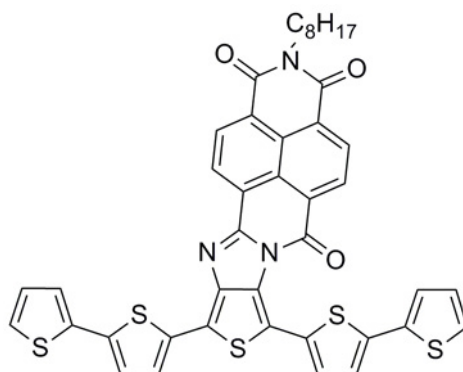
**NDI-3Tp**



**NDI-4T**

Al igual que en el primer capítulo, estos nuevos compuestos sintetizados se estudian mediante espectroscopía UV-Vis, voltamperometría cíclica, espectroscopia de fuerza atómica (AFM), y finalmente se estudia su potencialidad como materiales para la fabricación de transistores de efecto campo.

Por último, se presenta la síntesis de la molécula **NDI-5T** con el objetivo de entender cuál es la razón de la falta de ambipolaridad en el compuesto **NDI-3T**, o el origen de la ambipolaridad en **NDI-3Tp**. Dado que esta molécula combina la misma distorsión de esqueleto encontrada en **NDI-3T**, lo que dificulta un empaquetamiento cristalino cercano, pero muestra una conjugación  $\pi$  incrementada, como se encuentra en **NDI-3Tp**



**NDI-5T**



## 4. Capítulo 1

---

**Diseño, síntesis y estudio de semiconductores orgánicos de tipo n basados en derivados de rilenodiimida-tiofeno.**

---



## **4.1. Discusión de resultados**

---



En el presente capítulo se estudiarán sistemas dador-aceptor conteniendo unidades de PDI o NDI directamente conjugadas con tiofeno u oligotiofeno a través de un espaciador imidazol. Se llevarán a cabo diferentes modificaciones estructurales con el fin de investigar los efectos que tienen dichas modificaciones en la estructura electrónica, empaquetamiento molecular y en su comportamiento en transistores de efecto campo. Las moléculas bajo estudio se presentan en la figura 27.

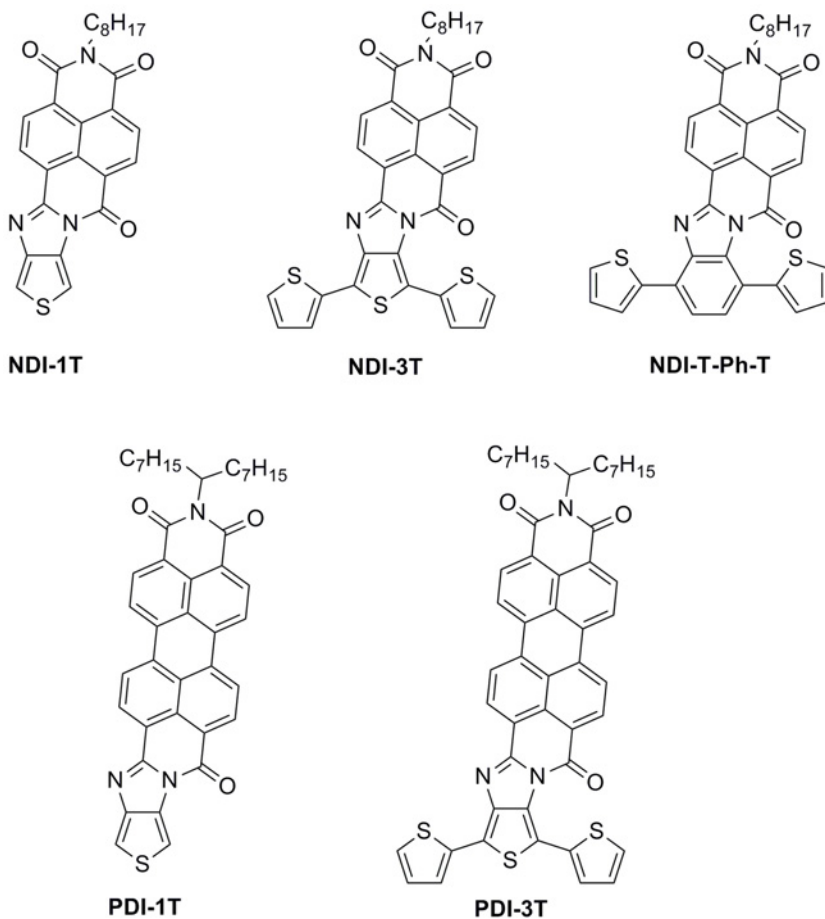
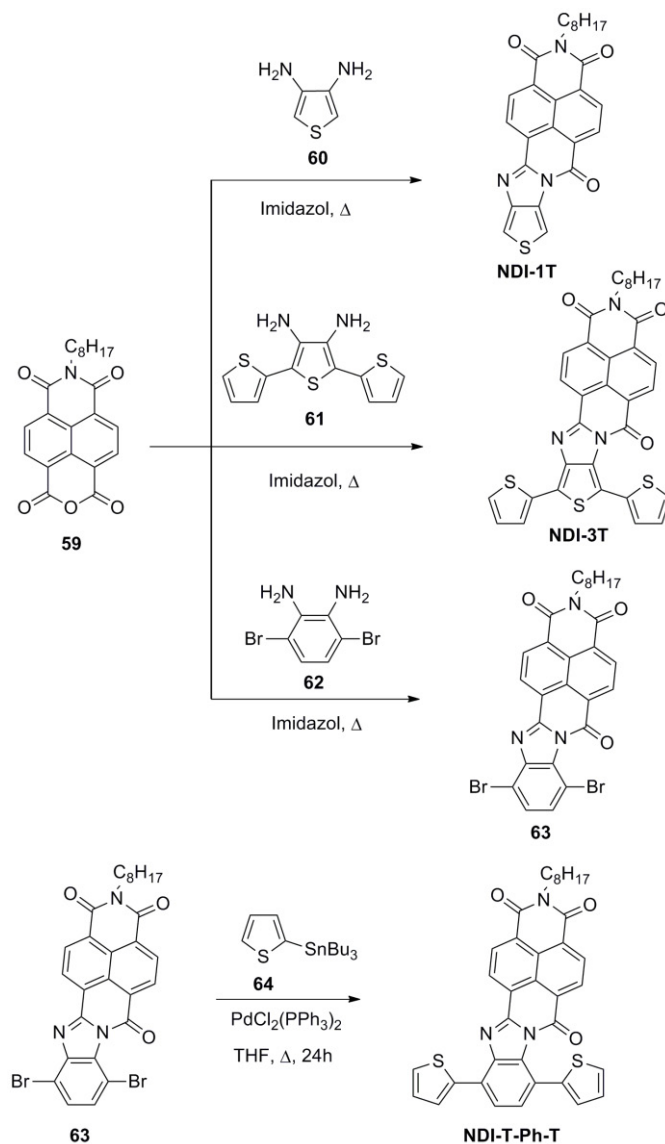


Figura 27.

### 4.1.1. Síntesis de derivados de Naftaleno:

La estrategia sintética llevada a cabo para la obtención de las moléculas objetivo se resume en el siguiente esquema de síntesis.



Esquema 3. Síntesis de los derivados de naftaleno NDI-1T, NDI-3T y NDI-T-Ph-T.

La síntesis de derivados de naftaleno o perileno con conjugación extendida se puede llevar a cabo mediante la reacción de *o*-arilendiaminas con anhídridos derivados de los ácidos tetracarboxílicos de naftaleno o perileno.<sup>117</sup> De modo que, en primer lugar, fue necesario sintetizar los derivados de benceno y tiofeno con dos grupos amino en posición *orto*.

Para obtener los derivados de tiofeno debidamente funcionalizados se partió del reactivo comercial 2,5-dibromotiofeno (**65**), cuya nitración con una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> condujo a la formación del sintón 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**66**).<sup>118</sup>

La reacción del 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno con estaño en ácido clorhídrico concentrado permitió reducir en un solo paso los grupos nitro- amino- y eliminar los grupos bromo de las posiciones alfa del tiofeno, dando lugar al sintón 3,4-diaminotiofeno (**60**).<sup>118</sup>

Por otro lado el acoplamiento de Stille entre el 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**66**) con tributilestanniltiofeno empleando como catalizador PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, condujo a la formación del dinitrotertiofeno **67** con un rendimiento del 59%.<sup>119,120</sup> Posteriormente se llevó a cabo la reducción de éste con estaño en una mezcla de EtOH/HCl obteniéndose el diaminotertiofeno **61**, producto dotado con la funcionalidad adecuada para su posterior reacción con el derivado de naftaleno correspondiente.

---

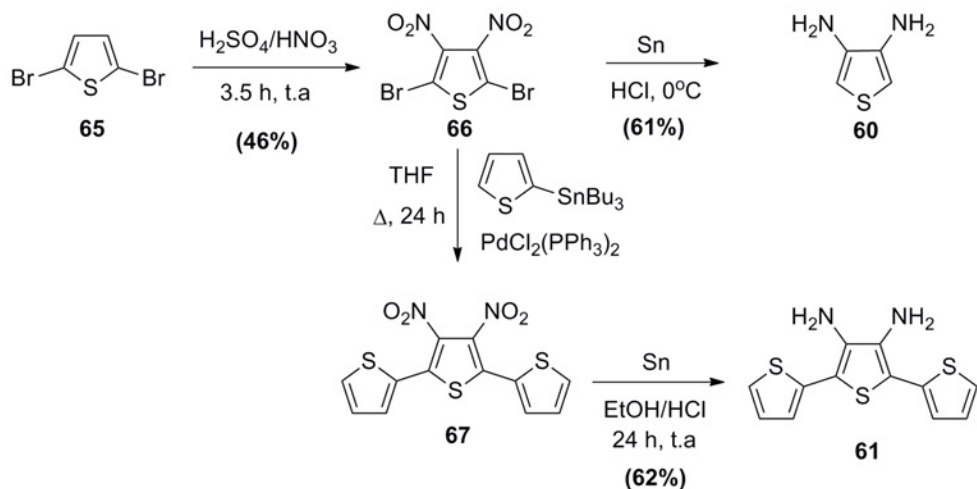
<sup>117</sup> a) S.R. González, J. Casado, J. T. López Navarrete, R. Blanco, J. L. Segura, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 6732. b) R. Blanco, R. Gómez, C. Seoane, J.L. Segura, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 2171.

<sup>118</sup> D. D. Kenning, K.A. Mitchell, T.R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmunssen, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 9073.

<sup>119</sup> C. S. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 570.

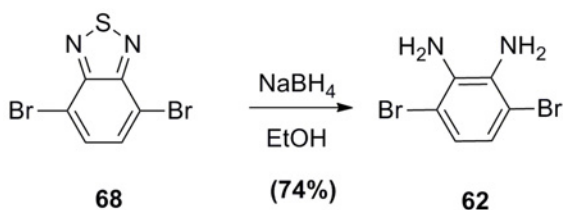
<sup>120</sup> J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1236.

Capítulo 1. Discusión de Resultados



**Esquema 4.** Síntesis de 3,4-diaminotieno y 3',4'-diamino-2,2':5',2''-tertiofeno

El 1,2-diamino-4,6-dibromobenceno (**62**) se obtuvo mediante la reducción con  $\text{NaBH}_4$  de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**68**) como queda reflejado en el esquema 5.<sup>121</sup>



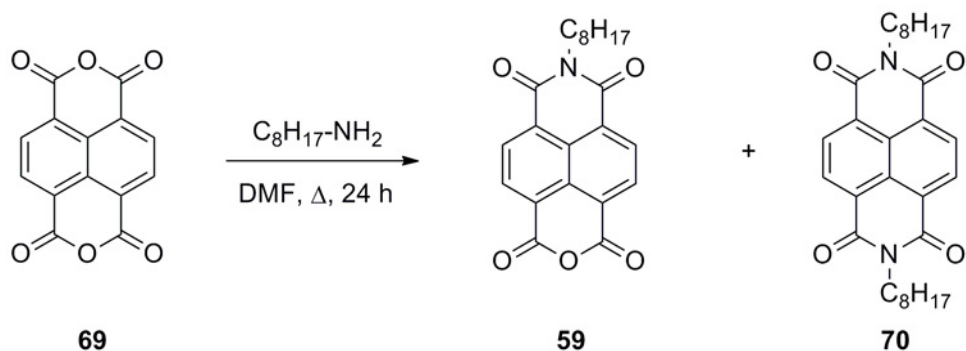
**Esquema 5.** Síntesis de 1,2-diamino-4,6-dibromobenceno.

Para la síntesis del compuesto N-(n-octil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboxiimida (**59**) se partió del dianhídrido naftalenotetracarboxílico (**69**).<sup>122</sup> La reacción de éste con dos equivalentes de 1-octilamina en DMF dio lugar a una mezcla de los productos de mono y

<sup>121</sup> J. Huang, Y. Niu, W. Yang, Y. Mo, M. Yuan, Y. Cao, *Macromolecules*, **2002**, 35, 6080.

<sup>122</sup> S. R. Greenfield, W. A. Svec, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6767.

disustitución que se pudieron separar fácilmente mediante filtración y posterior cromatografía en columna, lo que permitió obtener la N-(n-octil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboxiimida (**59**) pura con un 27 % de rendimiento.

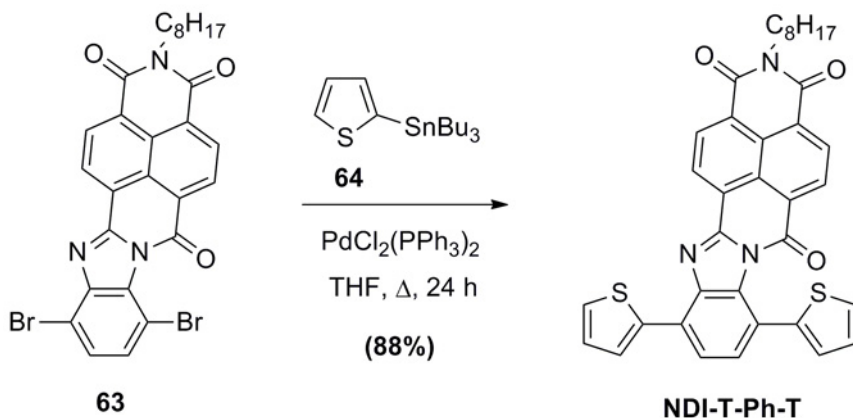


Esquema 6. Síntesis del derivado de naftaleno **56**.

Finalmente el acoplamiento de **59** con los distintos *o*-diaminoderivados (**60**, **61** y **62**) condujo a la obtención de los compuestos **NDI-1T**<sup>117</sup>, **NDI-3T**<sup>117</sup> y **63** con rendimientos de 70 %, 42 % y 71 % respectivamente. Las reacciones de acoplamiento se llevaron a cabo usando imidazol como disolvente, que además de permitir alcanzar altas temperaturas de reacción proporciona un medio ligeramente básico que cataliza la reacción. (Esquema 3)

El mecanismo de la reacción transcurre a través de la formación, en primer lugar, de la imida correspondiente, que no se aísla. Posteriormente tiene lugar la condensación del grupo amino libre y el grupo carboxilo con pérdida de una molécula de agua.

Finalmente la síntesis del producto **NDI-T-Ph-T** se realizó a partir del producto **63** por acoplamiento de Stille del mismo con 2-tributilstanniltofeno (**64**) y el catalizador  $PdCl_2(PPh_3)_2$ , proporcionando el producto **NDI-T-Ph-T** con un rendimiento del 88 %.



Esquema 7. Síntesis de NDI-T-Ph-T.

Las estructuras de los compuestos NDI-1T, NDI-3T, y NDI-T-Ph-T quedaron confirmadas mediante las técnicas habituales de caracterización en síntesis orgánica.

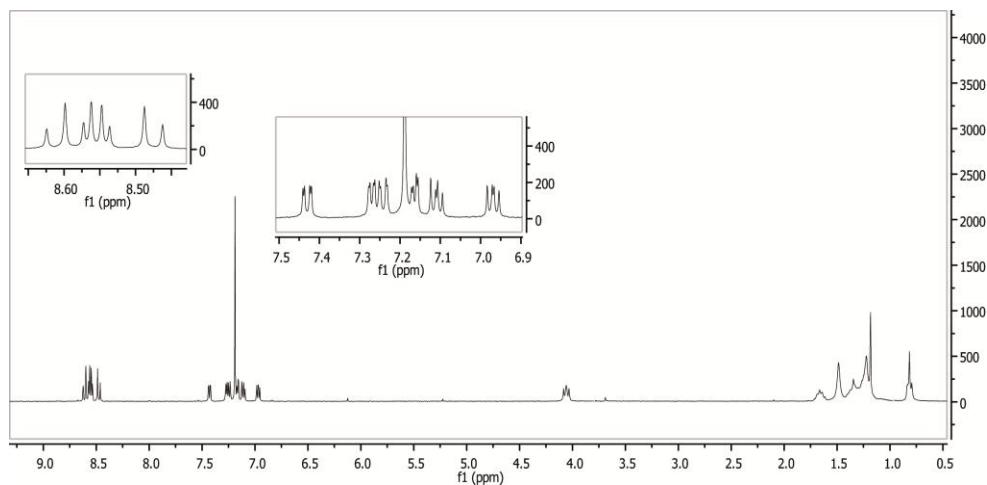


Figura 28. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del compuesto NDI-3T.

Los espectros de RMN de protón de los compuestos muestran características similares, en la zona entre 8.5 ppm y 8.9 ppm aparecen dos sistemas de espines AB interpenetrados que integran para dos protones cada uno, con un valor de  $J_{AB} \sim 7.7$  y  $7.6$  Hz. Estas señales se corresponden con

los protones aromáticos del núcleo de naftaleno. A menor desplazamiento químico, en la zona entre 7.6 y 7.0 ppm se observan las señales características de los anillos de tiofeno. En esta misma zona se observan también los dos dobletes del anillo de benceno en el caso del producto **NDI-T-Ph-T**. A modo de ejemplo en la figura 28 se muestra el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de **NDI-3T**.

Finalmente, en la zona de bajo desplazamiento químico, entre 0.8 y 4.2 ppm, se ven las señales de la cadena octilo, siendo la señal más característica el triplete en torno a 4.2 ppm y que integra dos protones. Esta señal corresponde al  $-\text{CH}_2-$  unido al átomo de nitrógeno.

El espectro de carbono 13 de los compuestos **NDI-3T** y **NDI-T-Ph-T** muestran cuatro señales de baja intensidad entre 162.6 y 156.4 ppm, correspondientes a los tres grupos carbonilo y al grupo imina. Entre 154 y 112 ppm se observan los carbonos del esqueleto de naftaleno y tiofeno y, por último, a desplazamientos bajos, de 41 ppm a 14 ppm, se observan las señales de la cadena alquílica.

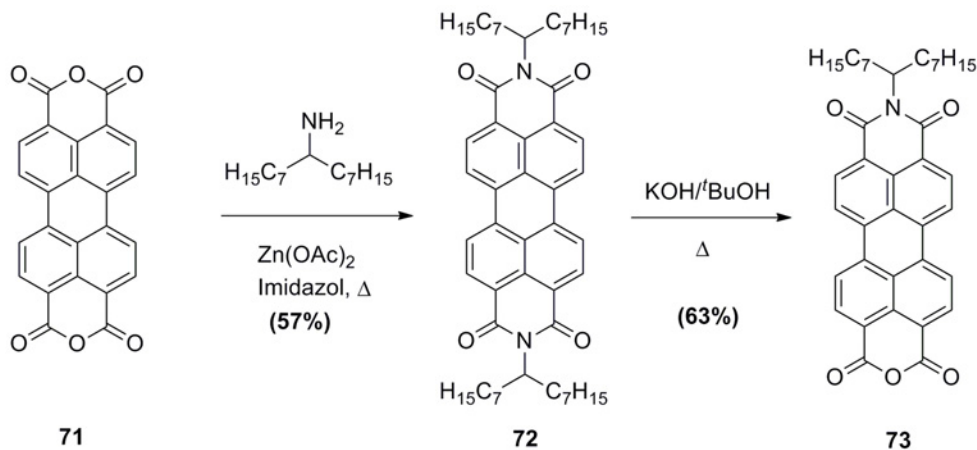
Los espectros FTIR muestran las bandas características del grupo imida a  $1700\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **NDI-1T**, a  $1705\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **NDI-3T** y a  $1716\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **NDI-T-Ph-T**. Además son visibles también las bandas del grupo imina en torno a  $1670\text{ cm}^{-1}$  para los tres compuestos.

Finalmente, la estructura de los compuestos quedó confirmada mediante espectrometría de masas y su pureza se determinó mediante microanálisis.

#### 4.1.2. Síntesis de derivados de perileno:

A diferencia del caso de los derivados de naftaleno, el anhídrido de perileno **73** se prepara a partir de la diimida de perileno **72** (PDI) mediante la hidrólisis parcial de la misma, obteniéndose en este caso un mayor

rendimiento global. La metodología llevada a cabo para la síntesis del compuesto **73** se refleja en el esquema 8.<sup>123</sup>



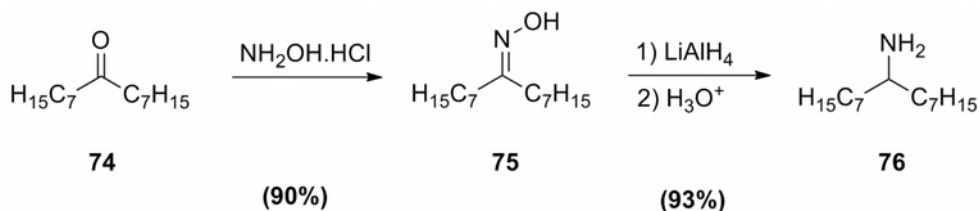
Esquema 8. Síntesis del derivado de perileno **73**.

Como queda reflejado en el esquema, para la síntesis de estos derivados se ha recurrido al uso de cadenas alquílicas largas con forma de “cola de golondrina”. Esto es debido a la baja solubilidad de los derivados de PDI en disolventes orgánicos comunes. El uso de este tipo de cadenas alivia esta limitación permitiendo la obtención de productos solubles y procesables.

En primer lugar, se hizo reaccionar la 8-pentadecanona con hidrocloreuro de hidroxilamina, formándose la correspondiente oxima. La reducción de la oxima **75** con hidruro de litio y aluminio dio lugar a la amina **76**.<sup>124</sup>

<sup>123</sup> H. Langhals, S. Sprenger, M. T. Brandherm, *Liebigs Ann*, **1995**, 481.

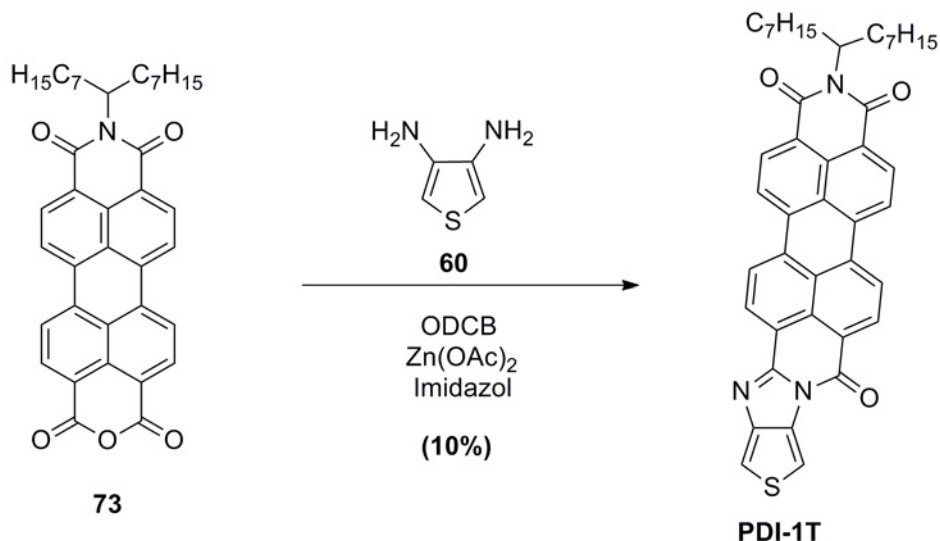
<sup>124</sup> H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prak. Chem.-Chem. Ztg*, **1991**, 333, 7333.



**Esquema 9.** Síntesis de 8-Pentadecilamina.

La reacción de la amina **76** con el dianhídrido perilenotetracarboxílico en acetato de zinc e imidazol permitió obtener la correspondiente perilendiimida. Finalmente la hidrólisis de PDI con KOH en *tert*-butanol condujo a la formación del derivado de perileno **73**, síntón provisto de un grupo anhídrido libre para reaccionar con las correspondientes *o*-arilendiaminas y, al tiempo, con una larga cadena que hace a este derivado soluble y procesable.

Finalmente, se llevó a cabo la síntesis de los derivados **PDI-1T** y **PDI-3T** mediante reacción del derivado de perileno **73** con 3,4-diaminotiofeno (**60**) y el diaminotertiofeno **61**.

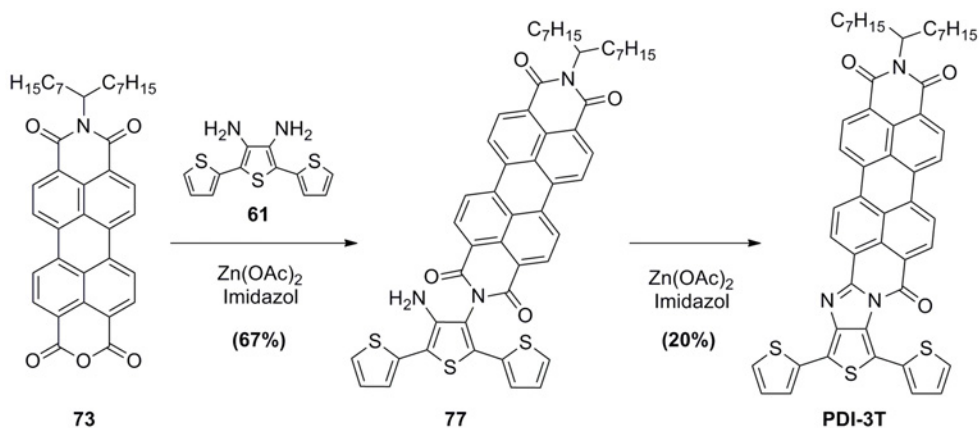


**Esquema 10.** Síntesis de **PDI-1T**

## Capítulo 1. Discusión de Resultados

En el caso del **PDI-1T**, la condensación se realizó utilizando ODCB como disolvente, acetato de zinc, y solo unos miligramos de imidazol, lo suficiente para que el medio sea ligeramente básico. Se evitó el uso de mayor cantidad de imidazol, puesto que grandes cantidades del mismo dificultan el proceso de aislamiento y purificación, haciendo aún menor el ya bajo rendimiento de la reacción (10 %).

En la reacción de condensación de **73** con diaminotertiofeno se utilizó imidazol como disolvente. En este caso, la reacción se llevó a cabo en dos etapas. En una primera etapa, la calefacción de anhídrido **73** con diaminotertiofeno en imidazol y acetato de zinc dio lugar a la formación de la bisimida intermedia **77**, que se pudo aislar y caracterizar. En una segunda etapa la calefacción de la bisimida **77** en las mismas condiciones proporcionó el producto **PDI-3T** con un rendimiento global del 13 %. El bajo rendimiento se atribuye al tedioso proceso de aislamiento y purificación de **PDI-3T**, proceso que se facilita cuando se realiza la reacción en dos etapas.<sup>117</sup>



Esquema 11. Síntesis de **PDI-3T**.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón de **PDI-1T** muestra las señales del perileno como un multiplete entre 8.60 y 8.32 ppm. Las señales del tiofeno se ven como dos dobletes a 7.11 ppm y 6.97 ppm con una  $J = 1.32$  Hz. Es característica la señal del CH- unido al nitrógeno

imídico, que aparece a 5.34 ppm. Finalmente, a campos altos aparecen las señales de las largas cadenas alquílicas.

De forma similar para el compuesto **PDI-3T**, los protones del perileno aparecen entre 8.12 y 7.56 ppm. Entre 7.38 ppm 6.31 se aprecian los característicos dobletes de dobletes del tertiofeno con  ${}^3J \approx 3.5$  Hz y  ${}^4J \approx 1$  Hz.

La estructura de estas moléculas quedó también confirmada mediante resonancia magnética nuclear de carbono 13. Para ambos compuestos se observan dos señales a desplazamientos químicos entre 149 y 156 ppm correspondientes a los grupos C=O, de la unidad de perileno, siendo el más despantallado el carbono carbonílico más cercano al sistema de tertiofeno. La señales que aparecen a 142,5 y 144,7 ppm en **PDI-1T** y **PDI-3T** respectivamente, pueden asignarse al grupo C=N. En la zona de desplazamiento químico entre 100 y 135 ppm se ven las señales de los carbonos del núcleo aromático del perileno junto con las señales de los anillos de tiofeno. Finalmente, a campo alto, se aprecian las señales de la cadena alifática, donde no se observan diferencias significativas entre ambos compuestos. Entre estas señales, es característica la señal que se observa en torno a 54 ppm, la cual puede asignarse al grupo CH de la cadena, la señal a  $\sim 32$  ppm, que corresponde a los carbonos metilénicos unidos en  $\alpha$  al metino, y la señal de los dos metilos a 14 ppm.

El estudio estructural mediante espectroscopía infrarroja refleja las bandas características del grupo imida a 1691 y 1657  $\text{cm}^{-1}$  para **PDI-1T**, y a 1695 y 1654  $\text{cm}^{-1}$  para **PDI-3T**. En el espectro destaca también la banda C=N del grupo funcional amidina a 1595 y 1593  $\text{cm}^{-1}$  para **PDI-1T** y **PDI-3T** respectivamente.

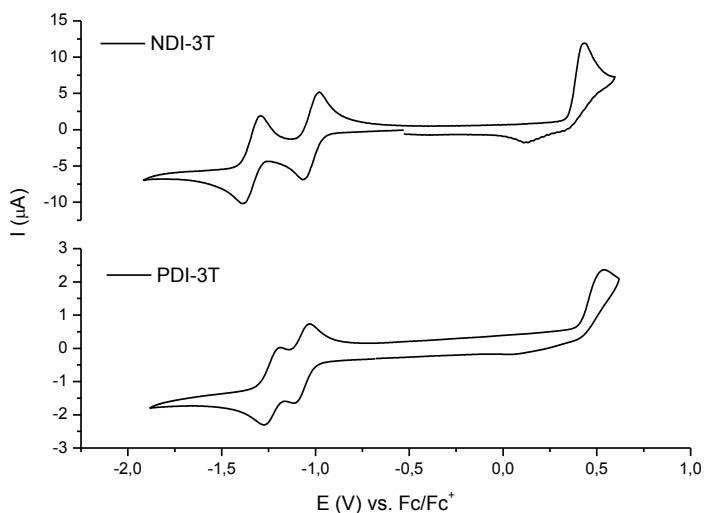
Por último, la espectrometría de masas, realizada mediante la técnica FAB, confirmó la estructura de los compuestos. Observándose el ión  $[\text{M}+\text{H}]^+$  a  $(m/z) = 680$  en **PDI-1T** y  $(m/z) = 841$  en **PDI-3T**.

La pureza de ambos compuestos se confirmó mediante microanálisis elemental.

#### 4.1.3. Caracterización electroquímica.

Las propiedades electrónicas de los compuestos sintetizados se estudiaron mediante voltamperometría cíclica 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 ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

En la zona de potenciales negativos se observan los procesos de reducción de la unidad de naftalimida o perilenimida, mientras que a potenciales positivos tienen lugar los procesos de oxidación del fragmento de oligotiofeno. A modo de ejemplo, en la figura 29 se muestran los voltamperogramas obtenidos para los compuestos NDI-3T y PDI-3T.



**Figura 29:** Voltamperograma cíclico de los compuestos indicados.

Todas las moléculas muestran dos procesos de reducción reversibles y un proceso de oxidación irreversible (dos para el caso de **NDI-T-Ph-T**).

A partir de estos datos se pueden estimar los valores de energía del HOMO y LUMO mediante la siguiente aproximación:<sup>125</sup>

$$E_{\text{LUMO}} = -4.44 \text{ eV} - e E_{\text{red1}}$$

$$E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{g}}$$

Donde  $eE_{\text{red1}}$  es el valor del potencial de onda media para el primer proceso de reducción. La energía del LUMO es estimada frente al nivel en el vacío.  $E_{\text{g}}$  es el gap electroquímico.

Los valores de energía de los orbitales frontera son instructivos para correlacionar la estructura electrónica y el funcionamiento de los materiales en TFTs. En particular, para materiales orgánicos de tipo  $n$ , donde el transporte de carga ocurre predominantemente mediante un mecanismo de saltos a través de los LUMOs, se requieren energías de LUMO por debajo de  $-3\text{eV}$  para que tenga lugar una eficiente inyección de electrones desde los electrodos de contacto al semiconductor.<sup>126</sup>

En la tabla 1 se resumen los datos electroquímicos de todos los semiconductores bajo estudio.

---

<sup>125</sup> a) R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, J. A. Letizia, M. A. Ratner, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 5023. b) M. H. Yoon, S. A. DiBenedetto, M. T. Tussel, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4864. c) M. Dal Colle, C. Cova, G. Distefano, D. Jones, A. Modelli, N. Cormisso, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 2828.

<sup>126</sup> a) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. Da Silva Filho, J. L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436. b) G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2339.

## Capítulo 1. Discusión de Resultados

Semicond.	$E_{red1}^{1/2}$ (V)	$E_{red2}^{1/2}$ (V)	$E_{ox1}$ (V)	$E_{ox2}$ (V)	$E_g$ (V)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
NDI-1T	-0.65	-1.04	1.39	—	2.04	-3.79	-5.83
NDI-3T	-0.57	-0.93	1.11	—	1.68	-3.87	-5.55
PDI-1T	-0.56	-0.74	1.32	—	1.88	-3.88	-5.76
PDI-3T	-0.55	-0.71	1.06	—	1.61	-3.89	-5.50
NDI-T-Ph-T	-0.57	-0.95	1.42	1.62	1.95	-3.87	-5.82

**Tabla 1.** Potenciales electroquímicos (V) frente a SCE de los compuestos indicados en diclorometano y energías de los orbitales moleculares frontera estimadas a partir de los datos de voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica de **NDI-1T** muestra dos ondas de reducción reversibles a -0.65 y -1.04 V. Estos procesos de reducción ocurren a potenciales menos negativos que los correspondientes procesos de NDI (-0.80 V y -1.27 V) debido a la mayor estabilidad del LUMO del **NDI-1T** frente a NDI, como consecuencia de la conjugación directa entre la unidad de NDI y el anillo de tiofeno.<sup>117</sup> De acuerdo con estos resultados, se estimó que la energía del LUMO de NDI es -3.05 eV frente a -3.40 eV para el **NDI-1T**.

Para el producto **NDI-3T** se observan dos ondas de reducción a valores menos negativos, -0.57 V y -0.93 V, debido al hecho de haber introducido un fragmento extendido de oligotiofeno. Se produce también un desplazamiento significativo del potencial de oxidación (1.11 V para **NDI-3T** vs. 1.32 V para **NDI-1T**), originando este hecho una reducción del gap electroquímico desde 2.04 a 1.68 eV.

La sustitución de la unidad de naftalenodiimida por un grupo perilenodiimida, casos de **PDI-1T** y **PDI-3T**, también provoca una disminución del gap electroquímico. En ambos semiconductores los dos procesos aparecen desplazados a valores menos negativos que en **NDI-3T**, pero este desplazamiento es más acusado en la segunda onda (0.74 V para **PDI-1T** y -0.71 V para **PDI-3T** frente a 0.93V para **NDI-3T**).

Los potenciales de oxidación en **PDI-1T** y **PDI-3T** también se desplazan a potenciales menores en comparación con sus homólogos de naftalenodiimida. Es para el producto **PDI-3T** para el que se obtiene un menor potencial de oxidación dando un valor de gap electroquímico de 1.61 V, el valor más bajo de la serie.

Finalmente, la sustitución del anillo central de tiofeno en **NDI-3T** por un anillo de benceno en **NDI-T-Ph-T**, no altera significativamente los potenciales de reducción, mientras que los procesos de oxidación ocurren a mayores valores de potencial. En este caso, se observa un segundo proceso de oxidación a 1.62 V.

Si se considera que, en general, el aumento el desplazamiento hacia valores más positivos de los potenciales de reducción correlaciona con la facilidad de inyectar cargas negativas en el sistema  $\pi$  en disolución, y por tanto con la estabilidad relativa de los transportadores de carga (electrones) en el estado condensado, se debería a priori esperar una respuesta similar en transistores para todos los compuestos, ya que el primer potencial de reducción es similar para todos ellos. Sin embargo, existen otros importantes factores que influyen en las propiedades de transporte, como son la energía de reorganización interna molecular, carga molecular<sup>127</sup> y empaquetamiento modulado por el solapamiento  $\pi$ - $\pi$  en el estado sólido<sup>128</sup>.

En contraste con las consideraciones para el transporte de electrones, los potenciales de oxidación experimentales sugieren que la inyección de transportadores de carga (huecos) en el HOMO del semiconductor podría darse en los derivados de tertiofeno **NDI-3T** y **PDI-3T**, ya que sus niveles HOMO están desestabilizados con respecto al resto de semiconductores bajo estudio.

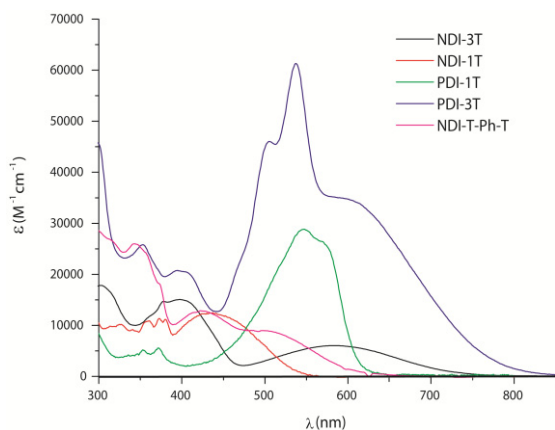
---

<sup>127</sup>M. Malagoli, J. L. Bredas, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 13.

<sup>128</sup>T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, R. K. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4184.

#### 4.1.4. Espectroscopía UV-Vis.

Se registraron los espectros de absorción UV-Vis de los semiconductores en diclorometano. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 30.



**Figura 30.** Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos indicados en diclorometano.

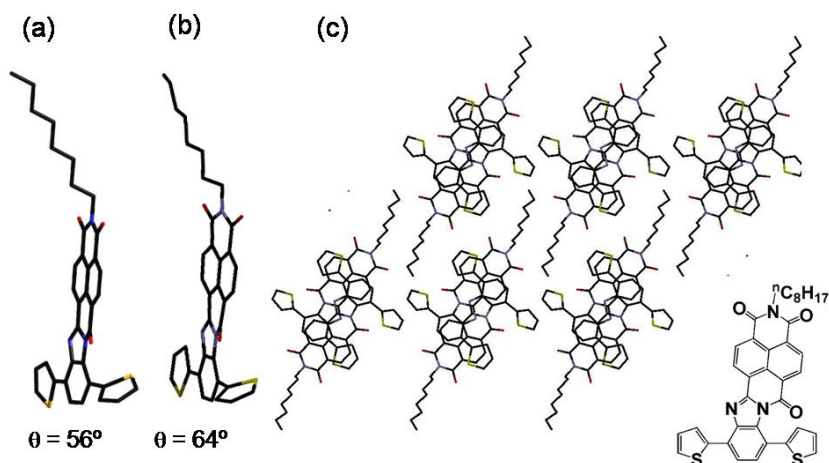
El espectro de **NDI-3T** muestra tres bandas importantes a 583 nm, 397 nm y 302 nm. La banda de menor energía (583 nm) tiene un marcado carácter de transferencia de carga intramolecular,<sup>117</sup> hecho que queda teóricamente confirmado y se puede describir como una excitación monoeléctronica consistente en el desplazamiento de densidad electrónica desde el HOMO, localizado principalmente en la unidad de tertiofeno, hasta el LUMO, descrito por la unidad de naftaleno.

La absorción del compuesto **PDI-3T** cubre completamente la región UV-Vis. Al igual que ocurre en **NDI-3T**, la banda de mayor longitud de onda, 610 nm, tiene un gran carácter de transferencia de carga intramolecular.<sup>117</sup> Se observa también la huella dactilar del PDI y tertiofeno a 500 nm y 350 nm respectivamente.

#### 4.1.5. Estructura cristalina de NDI-T-Ph-T.

Se determinó la estructura cristalina del semiconductor **NDI-T-Ph-T** mediante difracción de rayos X de monocristal. Los monocristales se obtuvieron mediante difusión lenta de hexano en una disolución del producto en diclorobenceno.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 31.



**Figura 31.** a) Geometría optimizada de **NDI-T-Ph-T** (B3LYP/6-31G\*\*). b) Geometría molecular de **NDI-T-Ph-T** obtenida mediante difracción de Rayos X. c) Estructura molecular y motivo de empaquetamiento de un monocristal de **NDI-T-Ph-T**, visto a lo largo del eje b.

Como se puede ver en la figura, el núcleo de NDI de la molécula adopta una configuración casi plana. El plano de un anillo de tiofeno está torsionado  $6^\circ$  respecto al plano del anillo aromático vecino. En contraste, el plano del segundo anillo de tiofeno forma un ángulo diedro de  $64^\circ$  respecto al plano del anillo de benceno debido a las interacciones repulsivas con el grupo carbonilo más cercano del núcleo de naftalenodiimida.

Se observa también, que el anillo que contiene el grupo carbonilo se encuentra girado aproximadamente  $17.6^\circ$  respecto al núcleo aromático

central. Estas distorsiones derivadas de las repulsiones intramoleculares son comunes para otros derivados de NDI.<sup>129</sup>

Las moléculas conjugadas se apilan a lo largo del eje b con moléculas vecinas empaquetadas en un modelo cabeza-cola, con un solapamiento parcial  $\pi$ - $\pi$  con una separación interplanar de 3.28 Angstrom. El autoensamblaje de las cadenas alquílicas proporciona una estructura lamelar a lo largo del eje c.

#### 4.1.6. Difracción de Rayos X en polvo.

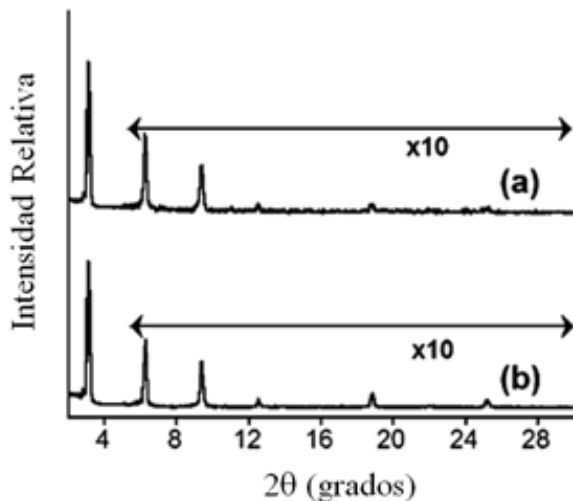
Se fabricaron películas de los semiconductores estudiados mediante sublimación a vacío sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> y la microestructura de las correspondientes películas se estudió por difracción de rayos X. Estos datos cuantifican la regularidad microestructural y los espaciados  $d$  fuera del plano, lo cual es esencial para estimar la orientación molecular con respecto al electrodo base en el caso de los dispositivos “contactos arriba” (ver figura 3). Se sabe que la orientación óptima para un transporte de carga eficiente entre los electrodos emisor y colector es aquella en la que planos  $\pi$ -conjugados se alinean perpendicularmente respecto a la superficie del sustrato dieléctrico.<sup>130</sup>

La figura 32 muestra los datos de difracción para el compuesto **NDI-1T** en sustratos Si/SiO<sub>2</sub> tratados previamente con hexametildisilazano u octadeciltriclorosilano a 110 °C.

---

<sup>129</sup> a) B. A. Jones, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 2703. b) P. Pengo, G. Dan Pantos, S. Otto, J. K. M. Sanders, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 7063. c) Y. Ofir, A. Zelichenok, S. Yitzchaik, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2142. d) M. Tomasulo, D. M. Naistat, A. J. P. Shite, D. J. Williams, F. M. Raymo, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 5695. e) T. J. Dingemans, S. J. Picken, N. S. Murthy, P. Mark, T. L. StClair, E. T. Samulski, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 966.

<sup>130</sup> a) Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 53. b) G. Horowitz, *J. Mater. Res.*, **2004**, *19*, 1946.



**Figura 32.** Difractograma de Rayos X en polvo de **NDI-1T**. Films depositados a 110 °C en a) sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS y b) sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratados con OTS.

Es evidente un alto grado de cristalinidad puesto que se observan reflexiones de Bragg intensas y agudas. Además la aparición de reflexiones (00*l*) es una medida adicional del orden de largo alcance.<sup>131132</sup> De hecho, se observan reflexiones de Bragg por encima de orden ocho para todas las películas preparadas de **NDI-1T**, de las cuales se puede calcular una constante de red  $d \approx 28 \text{ \AA}$ . Como no están disponibles los datos de difracción de monocristal para **NDI-1T**, se asume que la reflexión más intensa es la de primer orden (001) y los picos consecutivos son los

<sup>131</sup> a) C. R. Wie, *Mater. Sci. Eng.*, R **1994**, R13, 1. b) E. Hadicke, F. Graser, *Acta Crystallogr., Sect.C*, **1986**, 42, 189.

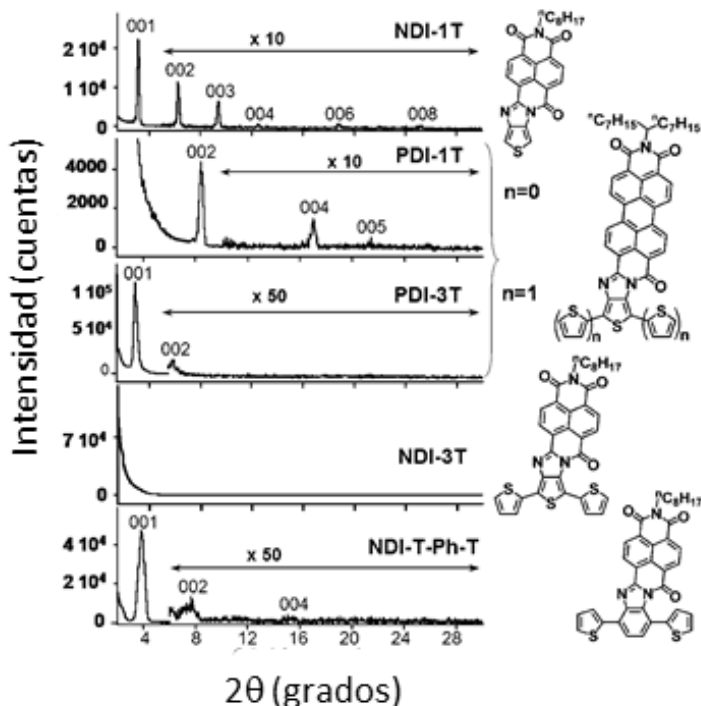
<sup>132</sup> A. C. Dür, F. Schreiber, M. Münch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa, H. Dösch, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 2276.

sucesivos ordenes de reflexión, como se encuentra en compuestos similares.<sup>129a, 133</sup>

Considerando el espaciado  $d$  calculado a partir de los datos de difracción de Rayos X y el eje largo de la molécula (21.3 Å), obtenido mediante cálculos teóricos usando un funcional B3LYP y una base 6-31G\*\*, se puede calcular el ángulo de inclinación con respecto a la superficie normal. Debido al momento dipolar calculado de la molécula (0.618 D, similar al empaquetamiento de monocristal de **NDI-T-Ph-T**) es probable que las moléculas estén empaquetadas con interacciones moleculares emparejadas, orientando los núcleos naftalenodiimida en direcciones opuestas, con los ejes largos de los pares siendo aproximadamente 32.4 Å. Considerando este motivo de empaquetamiento, el ángulo de inclinación calculado debería ser  $\approx 61.2^\circ$ . A la vista de las estructuras asimétricas de los otros compuestos en la presente serie, se espera un motivo de empaquetamiento similar, y por lo tanto, se asume la misma aproximación en el siguiente análisis.

---

<sup>133</sup> a) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 1329. b) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15259. c) T. Jung, B. Yoo, L. Wang, A. Dodabalapur, B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 183102. d) B.A. Jones, M. J. Ahrens, M. H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 6363.



**Figura 33.** Difractogramas de Rayos X de películas sublimadas sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS de NDI-1T ( $T_d = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ), PDI-1T ( $T_d = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ), PDI-3T ( $T_d = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ), NDI-3T ( $T_d = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ), y NDI-T-Ph-T ( $T_d = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) sobre Si/SiO<sub>2</sub> tratado con OTS.

En la figura 33 se muestran los difractogramas de Rayos X en polvo de cada uno de los semiconductores. Se puede ver que el producto **NDI-3T** forma películas amorfas, ya que no se observa ningún pico de reflexión de Bragg en su difractograma. En contraste, los compuestos **PDI-1T**, **PDI-3T** y **NDI-T-Ph-T** muestran reflexiones (00*l*) indicativas de la presencia de una única fase cristalina. Sin embargo, la cristalinidad es significativamente menor que en **NDI-1T**, ya que solo se observan dos reflexiones para **PDI-3T** y tres para **NDI-T-Ph-T** y **PDI-1T**.

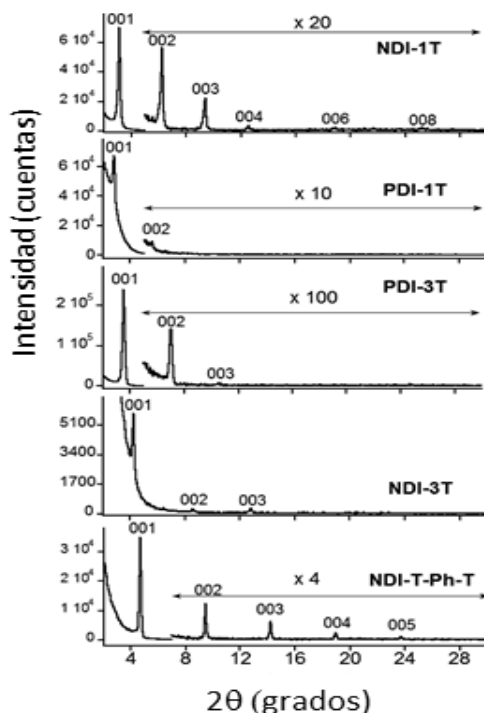
## Capítulo 1. Discusión de Resultados

Los datos de difracción de Rayos X para películas depositadas por sublimación a vacío se resumen en la siguiente tabla.

Semicond.	$d$ (Å)	Longitud molecular (Å)	Longitud unidad de empaquetamiento(Å)	Angulo de inclinación (grados)
NDI-1T	28.4	21.3	32.4	61.2
NDI-3T	-	21.3	32.4	-
PDI-1T	20.9	23.7	32.7	39.7
PDI-3T	30.2	24.5	34.4	61.3
NDI-T-Ph-T <sup>a</sup>	22.9	22.2	33.3	43.4

**Tabla 2.** Datos de difracción de Rayos X de los semiconductores depositados a 110 °C sobre sustratos tratados con HMDS. <sup>a</sup>NDI-T-Ph-T se depositó a 25°C sobre sustratos tratados con OTS.

Finalmente, centrándonos en las películas fabricadas a temperatura ambiente sobre sustratos tratados con OTS para **NDI-T-Ph-T**, el patrón de difracción observado corresponde a un espaciado  $d = 23$  Å. Este valor es significativamente menor que el estimado para **NDI-1T**, aunque las longitudes moleculares teóricas son esencialmente idénticas, lo que sugiere un menor ángulo de inclinación con respecto a la superficie (ver tabla 2). Ángulos de inclinación menores normalmente correlacionan con movilidades más bajas para semiconductores moleculares.



**Figura 34.** Difractogramas de Rayos X de los compuestos indicados. Películas fabricadas a partir de disolución sobre sustratos tratados con HMDS.

Los datos de difracción de Rayos X obtenidos en películas depositadas a partir de disoluciones de los presentes semiconductores muestran un comparable, o incluso mayor, grado de orden de largo alcance que los obtenidos en películas fabricadas mediante deposición a vapor pero, en algunos casos, los espaciados  $d$  son significativamente diferentes. Esto indica o bien una fase diferente de cristalización o una orientación diferente de crecimiento de la misma fase.

Estos resultados sugieren que la técnica usada para la fabricación de las películas afecta significativamente al alineamiento molecular y a la cristalinidad. Mientras que los valores de espaciado  $d$  son comparables

## Capítulo 1. Discusión de Resultados

usando sublimación y “drop-casting” para **NDI-1T**, estos difieren sustancialmente para **PDI-3T** y **NDI-T-Ph-T**, donde se encuentran menores espaciados para disolución frente a películas sublimadas, como se muestra en la figura 34.

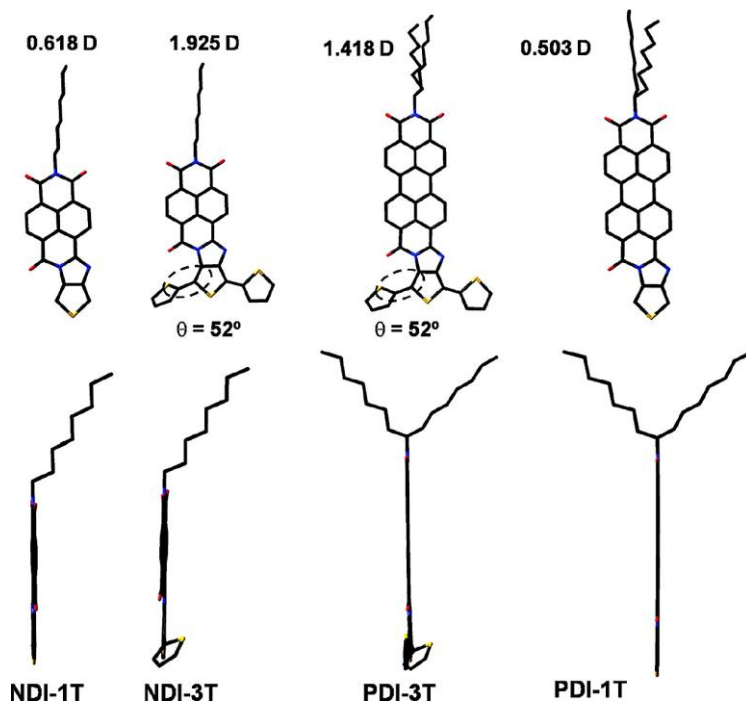
Sin embargo, para **NDI-T-Ph-T**, el espaciado  $d$  determinado en las películas formadas a partir de disolución es comparable al obtenido para películas fabricadas a altas temperaturas de sublimación. Además, se encuentra un mayor espaciado  $d$  para las películas **PDI-1T**.

Semiconductor	$d$ (Å)	Longitud molecular (Å)	Longitud unidad de empaquetamiento(Å)	Angulo de inclinación (grados)
<b>NDI-1T</b>	28.4	21.3	32.4	61.2
<b>NDI-3T</b>	20.8	21.3	32.4	39.9
<b>PDI-1T</b>	31.5	23.7	33.7	69.2
<b>PDI-3T</b>	25.0	24.5	34.4	46.6
<b>NDI-T-Ph-T</b>	18.8	22.2	33.3	34.4

**Tabla 3.** Datos de Difracción de Rayos X obtenidos para películas fabricadas a partir de disolución.

### 4.1.7. Optimización de la geometría molecular mediante DFT.

Se optimizó la geometría molecular de todos los semiconductores bajo estudio mediante métodos DFT, usando el funcional híbrido B3LYP y la base 6-31G\*\*. Los resultados se muestran en la figura 35.



**Figura 35.** Geometría optimizada mediante cálculos DFT//B3LYP/6-31G\*\* de los compuestos indicados.

Como se puede ver en la figura 35, el compuesto **NDI-1T** es completamente plano, mientras que cuando se introduce un fragmento de oligotiofeno, caso de **NDI-3T** y **PDI-3T**, existe un ángulo diedro entre los planos de los anillos de tiofeno. La existencia de este ángulo diedro, y por tanto la falta de planaridad, se debe a la repulsión entre el grupo carbonilo del núcleo de naftalenodiimida o perilenodiimida y el átomo de azufre del anillo de tiofeno más cercano. El valor de este ángulo es  $52^\circ$  para **NDI-3T** y **PDI-3T**, y  $57^\circ$  para **NDI-T-Ph-T**. Aunque el ángulo diedro es similar en los tres casos, se observan diferencias significativas en el empaquetamiento cristalino (datos de difracción de rayos X), por ejemplo se encuentra que **NDI-3T** es amorfo para películas sublimadas, mientras que se observan reflexiones de quinto orden en **NDI-T-Ph-T**.

Semiconductor	Angulo diedro (grados)	Momento dipolar (D)	Energía de reorganización (eV)
<b>NDI-1T</b>	-	0.618	0.29
<b>NDI-3T</b>	52	1.925	0.30
<b>PDI-1T</b>	-	0.503	0.23
<b>PDI-3T</b>	52	1.418	0.22
<b>PDI-T-Ph-T</b>	57	0.7408	0.30

**Tabla 4.** Ángulo diedro, momento dipolar y energía de reorganización calculados mediante DFT//B3LYP/6-31G\*\* de los compuestos indicados.

Un parámetro que puede ayudar a entender las diferencias en el empaquetamiento cristalino es el momento dipolar de las moléculas. En la tabla 4 se recogen los valores calculados para cada uno de los semiconductores. Como puede verse, el valor del momento dipolar difiere mucho del resto de semiconductores para el caso de **NDI-3T** (1.925 D), por lo que se podría esperar un apilamiento diferente que para el resto de semiconductores.

Finalmente, se calcularon las energías de reorganización, los resultados se recogen en la tabla 4. La energía de reorganización intramolecular es un parámetro que tiene en cuenta la reorganización estructural necesaria para acomodar carga adicional. Un prerequisite para el transporte eficiente de carga es un bajo valor de energía de reorganización ( $\lambda$ ).<sup>127</sup> Los menores valores de  $\lambda$  se obtienen para los derivados de perileno, **PDI-1T** y **PDI-3T**,  $\lambda \sim 0.23$  eV.

En el caso de los derivados de naftaleno, se encuentran valores muy similares,  $\lambda \sim 0.30$  eV. Teniendo en cuenta este hecho, es presumible que las diferencias obtenidas en la operación de los dispositivos se deban a

diferencias en el empaquetamiento cristalino, orden y morfología de las películas.

#### 4.1.8. Análisis de la morfología de las películas mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

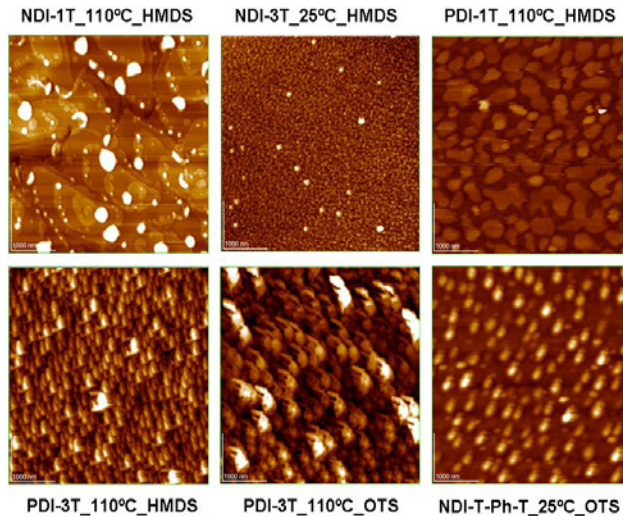
A continuación se presenta el análisis de la morfología de las películas de cada uno de los semiconductores. Aunque esta técnica es incapaz de caracterizar directamente la interfase entre el dieléctrico y el semiconductor, las imágenes de AFM son ampliamente usadas para inferir en las propiedades microestructurales de transporte de carga en la región activa del transistor.<sup>134</sup>

En la figura 36 se muestran las imágenes de AFM de los presentes semiconductores depositados bajo las condiciones experimentales que llevan al funcionamiento óptimo del dispositivo.

Las imágenes de AFM para el **NDI-1T** muestran superficies policristalinas con grandes terrazas planas de tamaño entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ . Estas terrazas son más pronunciadas cuando los sustratos se funcionalizan con HMDS.

---

<sup>134</sup> a) P. Kim, X. H. Zhang, B. Domercq, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, S. R. Marder, B. Kippelen, W. J. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 013302. b) T. S. Huang, Y. K. Su, P. C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 092116. c) S. Pyo, H. Son, K. Y. Choi, M. H. Yi, S. K. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 133508. d) J. Lee, J. H. Kim, S. Im, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *95*, 3733. e) S. Y. Park, M. Park, H. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 2283.



**Figura 36.** Imágenes AFM de los semiconductores sublimados bajo las condiciones que proporcionan el funcionamiento óptimo del TFT.

Cuando se alarga la longitud del fragmento de tiofeno pasando de **NDI-1T** a **NDI-3T** se reduce significativamente el tamaño de los granos. El mismo efecto, pero menos pronunciado, se observa cuando se reemplaza la unidad de naftalenodiimida por un grupo perilenodiimida en **PDI-1T** y **PDI-3T**. En el caso de estos semiconductores se observan granos mayores que los formados en **NDI-3T**, pero menores que los observados en **NDI-1T**. Además, en el caso de **PDI-3T**, se forman granos mayores cuando éste se deposita sobre sustratos tratados con OTS.

Finalmente, cuando se reemplaza el anillo central de tiofeno en **NDI-3T** por un anillo de benceno en **NDI-T-Ph-T** se produce un aumento sustancial del tamaño de grano.

Aunque la relación exacta entre la movilidad medida y el tamaño de grano está todavía bajo discusión, un gran número de trabajos han

correlacionado convincentemente la presencia de grandes granos cristalinos con un aumento en la movilidad.<sup>135,136</sup>

#### 4.1.9. Caracterización de los transistores de efecto campo.

Se fabricaron transistores con una configuración “contactos arriba/base abajo” con películas de los presentes semiconductores depositadas mediante sublimación a vacío con el objetivo de evaluar las características del transporte de carga mediante el análisis de las curvas I-V de los transistores.

De las curvas I-V se pueden extraer los parámetros característicos de un dispositivo asumiendo los formalismos convencionales para transistores. Estos parámetros son: movilidad de los transportadores de carga ( $\mu$ ), relación de corriente en los estados conductor y aislante ( $I_{on}/I_{off}$ ), y el potencial umbral ( $V_T$ ).<sup>137</sup> Se piensa que, para ser tecnológicamente viables, los semiconductores orgánicos deben idealmente mostrar movilidades de  $\sim 0.1-1.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $V_T \approx 0.0 \text{ V}$  y  $I_{on}/I_{off} \approx 10^6$ , además deben ser ambientalmente estables.<sup>138,139</sup>

---

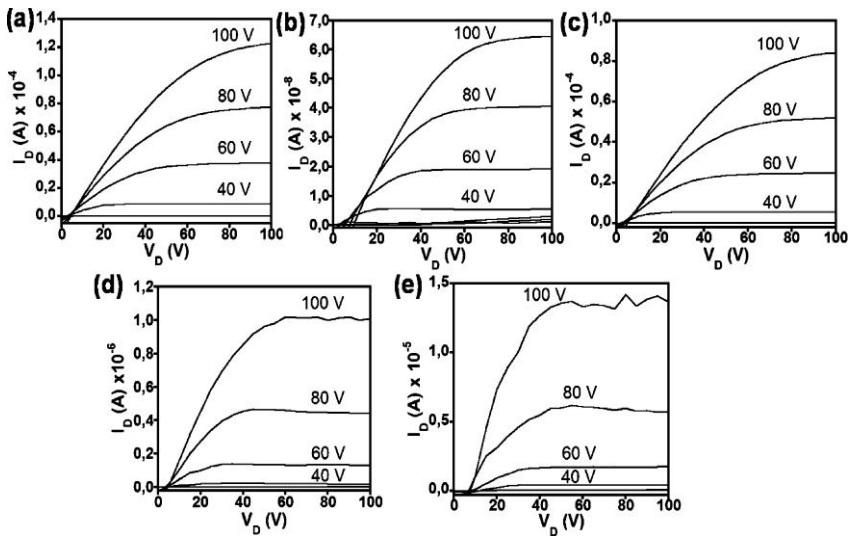
<sup>135</sup> (a) J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4543. (b) J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, S. M. Khaffaf, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 199.

<sup>136</sup> (a) T. Yokoyama, C. B. Park, K. Nagashio, K. Kita, A. Toriumi, *Appl. Phys. Exp.*, **2008**, *1*, 041801. (b) Y. D. Park, J. A. Lim, H. S. Lee, K. Cho, *Mater. Today*, **2007**, *10*, 46. (c) C. Kim, A. Facchetti, T. J. Marks, *Science* **2007**, *318*, 76. (d) I. Yagi, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 103502. (e) D. Knipp, R. A. Street, A. Volkel, A. Ho, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *93*, 347.

<sup>137</sup> S. M. Sze, *Semiconductor Devices*; John Wiley & Sons: New York, 1985; p 523.

<sup>138</sup> A. Facchetti, *Mater. Today*, **2007**, *10*, 28.

<sup>139</sup> a) A. Dodabalapur, *Nature*, **2005**, *434*, 151. b) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 99. c) Z. Bao, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 227. d) *Printer Organic and Molecular Electronics*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2004; p 695.



**Figura 37.** Representaciones I-V de películas depositadas en fase vapor de (a) **NDI-1T**, (b) **NDI-3T**, (c) **PDI-1T**, (d) **PDI-3T**, películas crecidas a 110 °C en sustratos de SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS y (e) películas de **NDI-T-Ph-T** depositadas a 25 °C en sustratos de SiO<sub>2</sub> tratados con OTS.

De las representaciones  $I_D$  frente a  $V_G$  se puede calcular la movilidad en el régimen de saturación, el potencial umbral, y la relación de corriente  $I_{on}/I_{off}$ . Para poder comparar las propiedades eléctricas de los semiconductores, los parámetros se calcularon para  $V_D = 100$  V. Este valor asegura que el dispositivo está operando en el régimen de saturación.

La tabla 5 resume los datos obtenidos para el comportamiento de los TFTs fabricados a partir de películas depositadas en fase vapor.

Semicond.	Sustrato	$T_d$	$\mu$	$V_T$	$I_{on}/I_{off}$
<b>NDI-1T</b>	HMDS	110	0.35	28	$10^6$
	OTS	110	0.10	28	$10^5$
	Si/SiO <sub>2</sub>	110	$1.2 \times 10^{-2}$	55	$10^2$
<b>NDI-3T</b>	HMDS	110	$2 \times 10^{-4}$	10	$10^2$
	HMDS	25	$3.5 \times 10^{-4}$	45	$10^3$
<b>PDI-1T</b>	HMDS	110	0.15	27	$10^7$
<b>PDI-3T</b>	HMDS	110	$1.3 \times 10^{-3}$	45	$10^4$
	OTS	110	$3.5 \times 10^{-3}$	45	$10^5$
<b>NDI-T-Ph-T</b>	HMDS	25	$7.4 \times 10^{-2}$	45	$10^6$
	OTS	25	0.1	58	$10^5$

**Tabla 5.** Propiedades eléctricas de los transistores fabricados a partir de películas depositadas en fase vapor para los presentes semiconductores medidos a vacío.  $T_d$  = temperatura de deposición, dada en ° C, movilidad electrónica ( $\mu$ ) en  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y potencial umbral ( $V_T$ ) en V.

Casi todos los semiconductores muestran un óptimo funcionamiento cuando se depositan a altas temperaturas (110 °C) y en sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> previamente tratados con OTS o HMDS. En las representaciones de  $I_D$  frente a  $V_D$  para diferentes valores de  $V_G$  (figura 37) se observan los regímenes de saturación y lineal bien definidos para todos los semiconductores.

Los datos de la tabla 5 muestran que el mayor valor de movilidad de la serie se obtiene para **NDI-1T** ( $0.35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) en películas de semiconductor depositadas en fase vapor a 110 °C sobre sustratos tratados con HMDS. Cuando el semiconductor se deposita sobre sustratos tratados con OTS se obtienen valores de movilidad ligeramente menores ( $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), y en sustratos Si/SiO<sub>2</sub> no tratados el rendimiento eléctrico es mucho menor ( $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) probablemente debido al fenómeno de atrapamiento de cargas.

La inserción de un fragmento de oligotiofeno, **NDI-3T**, reduce significativamente la movilidad electrónica. Se obtienen valores de movilidad de  $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a  $110^\circ \text{C}$  y  $25^\circ \text{C}$  respectivamente en sustratos tratados con HMDS. Probablemente se debe al hecho de que un anillo de tiofeno está girado con respecto al plano de la molécula, lo cual impide un buen empaquetamiento comprometiendo así el solapamiento  $\pi$ - $\pi$  intermolecular.

La sustitución del anillo central de tiofeno por un anillo de benceno aumenta el rendimiento del dispositivo, obteniéndose movilidades de 0.1 y  $7.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para películas de **NDI-T-Ph-T** depositadas a temperatura ambiente en sustratos tratados con OTS y HMDS respectivamente.

La movilidad de **PDI-3T** es mayor que la de **NDI-3T**, obteniéndose movilidades de  $1.3 \times 10^{-3}$  y  $3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para sustratos tratados con HMDS Y OTS respectivamente.

Finalmente, la sustitución del núcleo de naftalenodiimida en **NDI-1T** por un núcleo perilenodiimida, que lleva a la obtención del producto **PDI-1T**, se traduce en una disminución de la movilidad por un factor de 2.

El potencial umbral  $V_T$ , referido al  $V_G$  aplicado, al cual los transportadores de cargas se vuelven móviles está relacionado con el voltaje requerido para llenar las trampas de electrones. La magnitud de este parámetro está influenciada por varios factores, como son la pureza del material, la atmósfera durante la evaluación del dispositivo, la superficie del sustrato, la morfología de la película de semiconductor, la delgadez de la película, y la exposición a la luz.<sup>140</sup> El potencial umbral de todos los

---

<sup>140</sup> (a) K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid, G. Schitter, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *96*, 6431. (b) K. P. Pernstich, C. Goldmann, C. Krellner, D. Oberhoff, D. J. Gundlach, B. Batlogg, *Synth. Met.*, **2004**, *146*, 325. (c) G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 923.

semiconductores bajo estudio varía entre 27 y 45 V. Para películas de **NDI-3T** depositadas a 110 °C sobre sustratos tratados con HMDS se encuentra un menor valor de  $V_T$  (~10V).

La relación de corrientes en los estados conductor y aislante,  $I_{ON}/I_{OFF}$ , está relacionada con la eficiencia del electrodo base para modular la corriente en los estados conductor y aislante. Se necesitan valores altos de corriente  $I_{ON}$  para que el dispositivo tenga aplicaciones prácticas.

El mayor valor de  $I_{ON}/I_{OFF}$  se obtiene para el compuesto **NDI-1T** ( $10^6$ ) en sustratos tratados con OTS Y HMDS, pero este valor decae a  $10^2$  cuando el sustrato es Si/SiO<sub>2</sub> sin tratar.

Para **NDI-T-Ph-T** se observan valores de  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $\sim 10^5$ - $10^6$ . En el caso de **PDI-3T**,  $I_{ON}/I_{OFF}$  es todavía un valor significativo,  $10^4$ - $10^5$ , pero este valor decae a  $10^2$ - $10^3$  para **NDI-3T**. Estos bajos valores de  $I_{ON}/I_{OFF}$  se encuentran normalmente en semiconductores orgánicos con alta afinidad electrónica.<sup>126a,141</sup> La principal razón para el bajo valor de  $I_{ON}/I_{OFF}$  en **NDI-3T** es la presencia de un sustancial flujo de corriente (aproximadamente  $10^9$  A) a  $V_G = 0.0$  V. El valor de  $I_{OFF}$  es uno o dos órdenes de magnitud menor para los restantes semiconductores. Así, el valor de  $I_{OFF}$  es  $\sim 10^{-10}$  A para **NDI-1T** y **PDI-3T** y  $\sim 10^{-11}$  A para **NDI-T-Ph-T** y **PDI-3T**.

---

<sup>141</sup> a) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 1329. b) R. Ponce Ortiz, A. Facchetti, T. J. Marks, J. Casado, M. Z. Zgierski, M. Kozaki, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 386. c) Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 207. d) J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11331.

Capítulo 1. Discusión de Resultados

Semicond.	Sustrato	$T_d$	$\mu$	$V_T$	$I_{on}/I_{off}$
NDI-1T	HMDS	110	0.10	50	$10^7$
	OTS	110	$5 \times 10^{-3}$	50	$10^5$
	Si/SiO <sub>2</sub>	110	-	-	-
NDI-3T	HMDS	110	$5.5 \times 10^{-5}$	15	$10^2$
	HMDS	25	-	-	-
PDI-1T	HMDS	110	0.08	42	$6 \times 10^7$
PDI-3T	HMDS	110	$1 \times 10^{-4}$	40	$10^5$
	OTS	110	$5 \times 10^{-5}$	40	$10^4$
NDI-T-Ph-T	HMDS	25	$8 \times 10^{-3}$	40	$10^7$
	OTS	25	$5 \times 10^{-3}$	57	$10^6$

**Tabla 6.** Propiedades eléctricas de los transistores fabricados a partir de películas depositadas en fase vapor para los presentes semiconductores medidos en aire. Temperatura de deposición dada en ° C, movilidad electrónica ( $\mu$ ) en  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y potencial umbral ( $V_T$ ) en V.

Todas las medidas de caracterización de los transistores llevadas a cabo en vacío se midieron también en aire. Como se muestra en la tabla 6, para todos los semiconductores, la movilidad disminuye aproximadamente 10 veces. Además, el potencial umbral aumenta mucho en el caso de **NDI-1T** y **PDI-1T**. Para el resto de los compuestos  $V_T$  permanece básicamente constante, lo que indica que la exposición al aire no aumenta inmediatamente la densidad de trampas. Para **NDI-1T**, **NDI-T-Ph-T** y **PDI-3T** en HMDS, la relación  $I_{ON}/I_{OFF}$  aumenta un orden de magnitud bajo exposición al aire, probablemente indicando el atrapamiento de cargas inducidas dopantes las cuales de otro modo incrementarían el valor de corriente  $I_{OFF}$ .

El bajo valor de  $I_{ON}/I_{OFF}$  para **NDI-3T** y su insensibilidad a la exposición al aire refleja el alto nivel de densidad de trampas en vacío, que permanece inalterado bajo la exposición al aire.

Las diferencias de movilidad entre los semiconductores se pueden entender en base al empaquetamiento molecular y microestructura de las películas. Los mejores resultados se han medido para películas de **NDI-1T**, donde los cálculos predicen una estructura molecular esencialmente plana. La ausencia de una significativa distorsión en el núcleo conjugado lleva a un buen empaquetamiento, alta cristalinidad de las películas y un ángulo de inclinación de  $\sim 60^\circ$ , favorable para un transporte de carga eficiente desde el emisor al colector. Además, la morfología de las películas analizadas mediante AFM revela la presencia de cristales grandes y bien conectados, hecho que normalmente correlaciona con un transporte de carga eficiente.

134b,142

La sustitución del fragmento de naftalimida por uno de perilenimida en **PDI-1T**, se traduce en una disminución de la cristalinidad y menor tamaño de los granos, decreciendo la movilidad a  $0.15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Además el ángulo de inclinación es significativamente menor en **PDI-1T** ( $39.7^\circ$ ) frente a **NDI-1T** ( $61.2^\circ$ ), lo que puede dificultar el transporte de carga.

En las películas de **NDI-T-Ph-T**, los datos de difracción de rayos x muestran un elaborado patrón de difracción con la aparición de reflexiones de Bragg de cuarto orden, mientras que las imágenes de AFM indican la presencia de pequeños granos. La baja movilidad obtenida en comparación con **NDI-1T** se puede entender en función de, entre otros factores, la menor cristalinidad (reflexiones de cuarto orden frente a orden ocho en **NDI-1T**), un menor ángulo de inclinación, y la presencia de granos más pequeños. Un

---

<sup>142</sup> a) Y. T. Jeong, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 193509. b) W. G. kang, M. K. Park, J. H. Song, C. H. Lee, D. H. Hwang, *Curr. Appl. Phys.*, **2005**, *5*, 297. c) Y. M. Kim, S. W. Pyo, J. S. Kim, J. H. Shim, C. H. Suh, Y. K. Kim, *Opt. Mater.*, **2002**, *21*,425.

menor tamaño de grano aumenta la densidad de límites de grano, aumentando así el valor del potencial umbral.<sup>143</sup>

Las movilidades encontradas en **NDI-3T** son significativamente menores. Probablemente, este hecho esté relacionado con la baja cristalinidad de las películas formadas. En realidad no se observan picos de reflexión en su difractograma para películas fabricadas a 110 °C. Esta disminución de la cristalinidad es debida a la pérdida de planaridad molecular, causada por el impedimento estérico del grupo carbonilo sobre uno de los anillos de tiofeno combinado con el mayor momento dipolar, el cual podría interrumpir el empaquetamiento. Además, las imágenes de AFM de **NDI-3T** muestran granos muy pequeños, incrementándose la densidad de límites de grano, lo que puede dificultar el transporte de carga.<sup>144</sup>

La movilidad de las películas de **PDI-3T** es aproximadamente diez veces mayor que en las de **NDI-3T**. En este caso, los datos computacionales predicen una distorsión de la planaridad y un momento dipolar similar al de **NDI-3T**, sin embargo, se encuentra un mayor grado de cristalinidad en difracción de rayos X. La mayor movilidad puede ser debida al incremento del tamaño de los granos con respecto a **NDI-3T**, como puede verse en las imágenes de AFM. Además, se observa que los granos son mayores cuando las películas de semiconductor se depositan sobre sustratos tratados con OTS, traducándose en un ligero aumento de la movilidad frente al encontrado para películas depositadas sobre HMDS.

---

<sup>143</sup> a) T. I. Kamins, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 4375. b) J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, **1975**, *46*, 5247. c) G. Baccarani, B. Ricco, G. Spadini, *J. Appl. Phys.*, **1978**, *49*, 5565. d) J. Levinson, F. R. Shepherd, P. J. Scanlon, D. W. Westwood, G. Este, M. Rider, *J. Appl. Phys.*, **1981**, *52*, 1193.

<sup>144</sup> J. Rivnay, L. H. Jimison, J. E. Northrup, M. F. Toney, R. Noriega, S. F. Lu, T. J. Marks, A. Facchetti, A. Salleo, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 952.

Finalmente, para demostrar la factibilidad de fabricar TFTs con un bajo coste de producción, se fabricaron dispositivos con las películas de semiconductor depositadas a partir de disolución.

En la tabla 7 se resumen las propiedades eléctricas de los transistores fabricados con películas depositadas a partir de disolución.

Semiconductor	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$V_T$ (V)	$I_{on}/I_{off}$
NDI-1T	$3 \times 10^{-3}$	33	$10^5$
NDI-3T	$4 \times 10^{-5}$	27	$2 \times 10^3$
PDI-1T	$0.042^b$	35	$5 \times 10^5$
PDI-3T	$4.5 \times 10^{-3}$	45	$10^3$
	$0.011^b$	50	$10^3$
NDI-T-Ph-T	$8 \times 10^{-4}$	25	$3 \times 10^3$

**Tabla 7.** Datos eléctricos de los transistores fabricados con películas depositadas a partir de disolución. Medidas realizadas a vacío sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS.  
<sup>b</sup>Transistores con configuración “base arriba/contactos abajo”

Los dispositivos de **PDI-3T** medidos en vacío muestran un valor de movilidad de  $4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , un potencial umbral de 45 V y una relación de intensidades  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^3$ ; estos parámetros son comparables a los obtenidos para películas depositadas en fase vapor. En contraste, para **NDI-1T** y **NDI-T-Ph-T** depositados a partir de disolución, las movilidades electrónicas encontradas son aproximadamente dos órdenes de magnitud menores, mientras que el  $V_T$  y  $I_{ON}/I_{OFF}$  permanecen casi inalterados para **NDI-1T**. En el caso de **NDI-T-Ph-T**, el potencial umbral decae a 25V, y  $I_{ON}/I_{OFF}$  también disminuye ( $I_{ON}/I_{OFF} = 3 \times 10^3$ ). Los dispositivos de **NDI-3T** también muestran un menor rendimiento comparado con los dispositivos fabricados mediante sublimación. En contraste, cuando los dispositivos tienen una configuración “base arriba/contactos abajo”, los

valores de movilidad electrónica aumentan significativamente para **PDI-1T** ( $\mu = 0.042 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) y **PDI-3T** ( $\mu = 0.011 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).

Las diferencias encontradas en el funcionamiento de los dispositivos fabricados a partir de películas depositadas en disolución y películas depositadas mediante sublimación puede explicarse en términos de la cristalinidad y la morfología de las películas.

Por ejemplo, en **PDI-3T**, se obtiene una respuesta similar del dispositivo usando ambas técnicas de deposición. Este resultado se puede explicar considerando que se obtienen películas con una morfología similar en ambos casos (tamaño y forma de los granos similares). Además ambas películas son cristalinas, aunque el espaciado  $d$  cambia de 30.2 a 25.0 Å, dependiendo de la técnica de deposición usada.

Los experimentos de difracción de Rayos X en películas de **NDI-1T** depositadas por ambas técnicas, disolución y sublimación, proporcionan datos idénticos, con un espaciado  $d$  de aproximadamente 28.4 Å. Estos datos indican que las bajas movilidades obtenidas en disolución no son atribuibles a la pérdida de cristalinidad. Sin embargo, si comparamos las imágenes de AFM obtenidas para ambos casos, las películas de **NDI-1T** muestran características muy diferentes. De hecho, las grandes terrazas formadas cuando se sublima a vacío no se observan cuando las películas se depositan en disolución, sino que se obtienen grandes granos poco interconectados, lo cual se traduce en una reducción de la movilidad electrónica.

En el caso de **NDI-T-Ph-T**, se obtiene una respuesta del dispositivo peor para películas depositadas en disolución ( $\mu = 8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) comparado con las películas depositadas en fase vapor ( $\mu = 7.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), aunque se observa un mayor grado de cristalinidad en las películas depositadas en disolución. Este hecho se puede entender considerando que, para películas sublimadas, se observa un mayor espaciado  $d$ , resultando un mayor ángulo de inclinación molecular, lo que aumenta la movilidad. El

análisis de las imágenes de AFM para películas depositadas en disolución muestra la formación de grandes granos, disminuyendo la densidad de límites de grano. Este hecho se ve reflejado en el valor del potencial umbral, que decae de 45 V, para películas depositadas por sublimación, a 25 V para películas depositadas en disolución.

Para **NDI-3T**, las películas depositadas en disolución muestran mayor cristalinidad, sin embargo se obtiene menor valor de movilidad. Las imágenes de AFM muestran películas menos homogéneas, lo que correlaciona con la disminución de la movilidad.

Esta familia de semiconductores se diseñó con el objetivo de obtener transporte electrónico tanto en el régimen  $n$  como en el régimen  $p$ , sin embargo todos ellos han mostrado un comportamiento semiconductor de tipo  $n$ .

La ausencia de ambipolaridad en los semiconductores **NDI-1T**, **PDI-1T** y **NDI-T-Ph-T** es claramente debida al bajo valor de energía del orbital HOMO, que está muy lejos del nivel de Fermi del electrodo de oro e impide una eficiente inyección de cargas positivas desde el electrodo hasta el HOMO del semiconductor.

Los semiconductores **NDI-3T** y **PDI-3T** tienen un valor de energía de HOMO que se encuentra en valor límite para obtener un transporte de tipo  $p$ , pero tampoco se observa ambipolaridad. En este caso la falta de ambipolaridad probablemente se deba a la interrupción de la conjugación provocada por las interacciones oxígeno-azufre, que hacen que el esqueleto de tertiofeno no sea plano.

Este problema se intentará solventar en el siguiente capítulo mediante estrategias de diseño que permitan obtener sistemas en los que no se de esta interacción oxígeno-azufre, llevando a la obtención de sistemas planos con conjugación  $\pi$  incrementada.



## **4.2. Parte experimental**

---

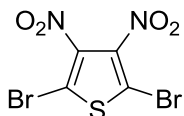


**Caracterización:** Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron medidos en equipos Bruker AC-200, Avance 300, y AMX 500. Los desplazamientos químicos han sido referenciados con la señal a 0.0 ppm del tetrametilsilano (TMS) para  $^1\text{H}$ -RMN y a 77.00 ppm del  $\text{CDCl}_3$  para  $^{13}\text{C}$ -RMN. Se han empleado las siguientes notaciones: s (singlete), d (doblete), t (triplete) y m (multiplete). Para la asignación de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se ha empleado: *Naft* (naftaleno), *Pery* (perileno), *Th* (tiofeno) y *Ph* (fenilo). Los espectros de masas fueron registrados mediante técnicas MALDI-TOF y FAB/IE en equipos Bruker Reflex 2 y FAB/IE MAT95 XP Thermofisher respectivamente. Los espectros FTIR 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 análisis elementales se realizaron en un equipo Perkin-Elmer EA 2400. Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 50.

**Electroquímica:** Los experimentos se realizaron empleando un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT-302 en una celda de 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.

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

**Síntesis de 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (66).**<sup>118</sup>



Se adicionó gota a gota 2,5-dibromotiofeno (**65**) (4.78 g, 20 mmol) sobre mezcla sulfonítrica (6.4 ml de HNO<sub>3</sub> fumante, 12.8 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fumante y 8.4 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.

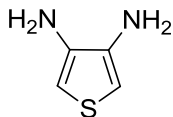
<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 159.7, 113.7.

EM (IE): ( $m/z$ ) = 332 (M<sup>+</sup>)

FTIR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1546, 1501, 1454, 1405, 1390, 1345, 1317, 1082, 937, 900, 802, 749, 736.

P.f. (metanol) = 135 – 136 °C. (Literatura: 135 – 137 °C).<sup>118</sup>

**Síntesis de 3,4-diaminotiofeno (60).**<sup>118</sup>



Se suspendieron 4 g (10 mmol) de 2,5-Dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**66**) 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 en agitación hasta la completa desaparición del estaño. El crudo de reacción se mantuvo durante 24 horas

a 4°C. La sal formada,  $60\text{H}^+$  (3.4 g), se aisló por filtración y se lavó abundantemente con éter y acetonitrilo.

$^1\text{H}$ -RMN ( DMSO, 300 MHz ):  $\delta = 7.31$  (s, 2H),  $\delta = 8.44$  (br s, 6H).

IR (KBr):  $\nu = 3450, 3112, 2881, 2624, 2559, 1954, 1595, 1524, 1457, 1223, 1116, 1082, 867, 846, 578, 477, 409 \text{ cm}^{-1}$ .

*NOTA:  $60\text{H}^+$  es una sal muy estable, mientras que el producto final **60** 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.*

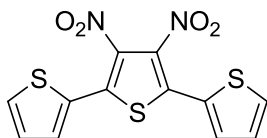
Se disolvió 1g de la sal  $60\text{H}^+$  en 100 ml de agua fría y se añadió  $\text{K}_2\text{CO}_3$  hasta conseguir una disolución de concentración 4N. El producto se extrajo con éter etílico y la fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro. Tras eliminar el desecante por filtración, el disolvente se eliminó a vacío sin calefacción. Se obtuvieron 200 mg (51%) de un producto cristalino de color blanco.

$^1\text{H}$ -RMN (  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz ):  $\delta = 3.36$  (br s, 4H), 6.16 (s, 2H).

$^{13}\text{C}$ -RMN (  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz ):  $\delta = 101.7, 137.2$ .

IR (KBr):  $\nu (\text{cm}^{-1}) = 3358, 3284, 3092, 1608, 1569, 1479, 1446, 1332, 1261, 1205, 1135, 882, 858, 784, 708, 649, 599, 545, 471$ .

Síntesis de 3',4'-dinitro-2,2':5',2''-tertiofeno (**67**).<sup>119, 120</sup>

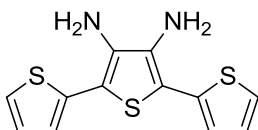


Bajo atmósfera de argón, se disolvieron 5.01 g (15,1mmol) de 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**66**) en 90 ml de tetrahidrofurano anhidro y sobre la disolución se adicionaron 13.47 g (36.1 mmol) de tributilstanniltiofeno (**64**) y 108 mg (0.154 mmol) de catalizador  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ . La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 24 horas. Finalizado este tiempo, se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente y su volumen se redujo a la mitad, eliminando el disolvente a presión reducida. Se adicionó hexano hasta la aparición de un precipitado, que se aisló por filtración y se lavó abundantemente con hexano. Se obtuvieron 3.01 g (59 %) de producto como un sólido marrón.

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.61 (dd,  $^3J = 5.1$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 2H), 7.55 (dd,  $^3J = 3.8$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 2H), 7.18 (dd,  $^3J = 5.1$  Hz,  $^3J = 3.8$  Hz, 2H).

EM (IE): ( $m/z$ ) = 338 ( $\text{M}^+$ )

Síntesis de 3',4'-diamino-2,2':5',2''-tertiofeno (**61**).<sup>118, 119</sup>



Sobre una suspensión de 3',4'-Dinitro-2,2':5',2''-tertiofeno (**67**) (1 g, 2.96 mmol) en una mezcla de 45 ml de HCl concentrado y 45 ml de etanol absoluto se adicionaron 16.5 g de estaño en pequeñas porciones. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. El

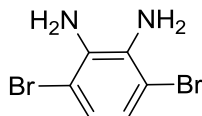
sólido resultante se recogió por filtración y se suspendió en 300 ml de éter dietílico, se trató con una disolución acuosa de hidróxido sódico 4M y, cuando se observó la disolución completa, se separaron las fases. La fase etérea se secó sobre sulfato magnésico y se eliminó el disolvente a presión reducida para dar 514 mg (62%) de producto como un sólido marrón.

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.25$  (dd,  $^3J = 4.9$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H), 7.09 – 7.05 (m, 4H), 3.75 (bs, 4H,  $\text{NH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 135.9, 133.6, 127.7, 124.0, 123.9, 110.0$ .

EM (IE): ( $m/z$ ) = 278 ( $\text{M}^+$ ).

### Síntesis de 1,2-diamino-3,6-dibromobenceno (62).<sup>121</sup>



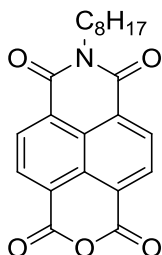
Bajo atmósfera de argón, se disolvió 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**68**) (432 mg, 1.5 mmol) en etanol absoluto (15 ml). La disolución se enfrió a 0 °C y sobre ella se adicionó poco a poco  $\text{NaBH}_4$  (1.026 g, 27 mmol). Finalizada la adición, la reacción se calentó a temperatura ambiente y se dejó con agitación a esta temperatura durante 18 horas. El disolvente se eliminó en el rotavapor y sobre el residuo sólido se adicionó agua. El producto se extrajo con éter, la fase orgánica se secó con sulfato magnésico anhidro y se eliminó el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se purificó mediante recristalización de etanol obteniéndose 296 mg (74%) de producto como un sólido cristalino de color blanco.

$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 6.86$  (s, 2H), 3.90 (bs, 4H).

$^{13}\text{C}$ -RMN (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 133.7, 123.2, 109.7$ .

EM (IE): ( $m/z$ ) = 264.2 ( $M^+$ )

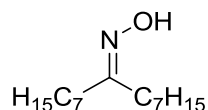
**Síntesis de N-(n-octil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (59).**<sup>122</sup>



Bajo atmósfera de argón, se disolvieron 5 g (18.6mmol) de dianhídrido 1,4,5,8-naftalentretetracarboxílico (69) en 50 ml de N,N-dimetilformamida anhidra. La disolución se calentó a reflujo y sobre ésta se adicionó gota a gota octilamina (2.42g, 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 flash, diclorometano) para dar 1.9 g (27%) de producto como un sólido ligeramente amarillo.

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.82 (s, 4H, *Naft*), 4.20 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, -N-CH<sub>2</sub>), 1.82 - 1.66 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.44 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>)

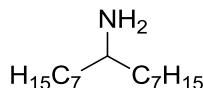
**Síntesis de 8-pentadecilhidroxilamina (75).**<sup>124</sup>



Sobre una disolución de 8-pentadecanona (**74**) (5.88 g, 26mmol) en 80 ml de etanol absoluto y 40 ml de piridina se adicionaron 4.42 g de clorhidrato de hidroxilamina. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 horas. Después se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente y entonces se añadieron 100 ml de HCl al 35%. La mezcla se extrajo con diclorometano (3 x 20 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro y se eliminó el disolvente en el rotavapor para dar lugar a 5.64 g (90%) de producto como un aceite amarillo que se utilizó sin posterior purificación en la siguiente etapa.

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.21 (t, 2H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (m, 22H, -CH<sub>2</sub>-), 0.83 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**Síntesis de 8- pentadecilamina (76).**<sup>124</sup>



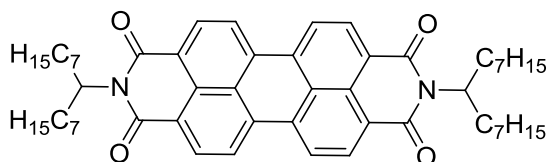
Bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de 8-pentadecilhidroxilamina (**75**) (5.78 g, 24 mmol) en 60 ml de tolueno anhidro. Sobre la misma se adicionó poco a poco hidruro de litio y aluminio (3.56 g, 94 mmol). La reacción se calentó a reflujo durante 24 horas y, tras enfriar a temperatura ambiente, se añadió metanol cuidadosamente hasta eliminar el exceso de hidruro de litio y aluminio. A continuación se añadieron 50 ml de una disolución acuosa de HCl 1N y la mezcla se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó con sulfato magnésico anhidro y se eliminó el disolvente en el rotavapor. Se obtuvieron 5.08 g (93%) de

## Capítulo 1. Parte experimental

producto como un aceite blanquecino que fue empleado sin posterior purificación.

$^1\text{H-RMN}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 2.95$  (m, 1H, -CH-N), 1.50 (m, 24H, - $\text{CH}_2$ -), 0.83 (t, 6H, - $\text{CH}_3$ ).

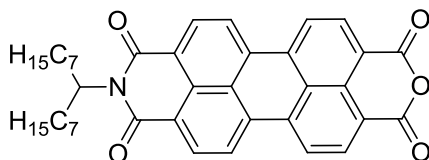
### Síntesis de N,N-di(8'-pentadecil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximida) (72).<sup>123</sup>



Una mezcla de 8-pentadecilamina (**76**) (5.9 g, 26 mmol), dianhídrido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (**71**) (5.1 g, 13 mmol), acetato de zinc (1.83 g, 10 mmol) y 25 g de imidazol se calentó a 180 °C durante 2 horas bajo atmósfera de argón. Tras este tiempo la reacción se enfrió a temperatura ambiente y entonces se añadió una disolución acuosa de HCl al 18%. El sólido formado se recogió por filtración y se lavó con abundante agua. El producto se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, hexano/diclorometano, 3:7) para dar 6 g (57%) de producto como un sólido rojo.

$^1\text{H-RMN}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.59$  (m, 4H, *Pery*), 8.52 (m, 4H, *Pery*), 5.16 (m, 2H, -N-CH), 2.23 (m, 4H, - $\text{CH}_2$ -), 1.84 (m, 4H, - $\text{CH}_2$ -), 1.21 (m, 40H, - $\text{CH}_2$ -), 0.79 (m, 12H, - $\text{CH}_3$ ).

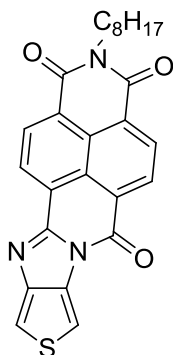
**Síntesis de 3,4-anhídrido N-(8-pentadecil)-9-10-diimida-3,4,9,10-perilentetracarboxílico (73).**<sup>123</sup>



Sobre una disolución de N,N-di(8'-pentadecil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximida) (**72**) (5.8 g, 7.1 mmol) en *terc*-butanol se adicionó hidróxido potásico (1,4 g, 24,6 mmol) y la mezcla se calentó a reflujo. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina hasta que se observó la completa desaparición del reactivo derivado de PDI. Posteriormente la reacción se enfrió a temperatura ambiente y una vez fría se añadieron 200 ml de ácido acético y 200 ml de disolución acuosa de HCl 2N. El sólido formado se filtró y se lavó con agua y finalmente se secó en la estufa a 40 °C. La purificación se llevó a cabo mediante columna cromatográfica (sílica gel flash, diclorometano/ácido acético, 9:1) obteniéndose 2.73 g (63%) de producto como un sólido rojo.

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.63 (bs, 2H, *Pery*), 8.54 (m, 6H, *Pery*), 5.15 (m, 1H, -N-CH-), 2.21 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.85 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 1.20 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 0.80 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

Síntesis de NDI-1T. <sup>117</sup>



Se calentó a 150 °C una mezcla de 400 mg (1.05 mmol) de N-(n-octil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboxiimida (**59**), 983 mg (0.43 mmol) de 3,4-diaminotiofeno (**60**) y 6,5 g de imidazol durante 2 horas bajo atmósfera de argón. El crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 18%. La mezcla se extrajo con diclorometano y los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro. Tras eliminar el desecante por filtración, el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, diclorometano/acetato de etilo 9:1). Obteniéndose 140 mg (70%) de producto como un sólido naranja.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz). = 8.84 (sistema AB,  $J_{AB} = 7.7$  Hz, 2H, *naft*), 8.83 (sistema AB,  $J_{AB} = 7.6$  Hz, 2H, *naft*), 7.58 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H, *Th*), 7.40 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H, *Th*), 4.21 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H, -N-CH<sub>2</sub>), 1.80 - 1.70 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.30 - 1.25 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

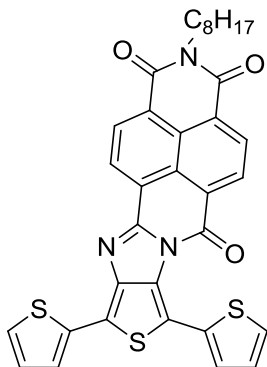
FT-IR (KBr).  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2920, 2854, 1700, 1658, 1586, 1472, 1345, 1293, 1235, 767.

MS (EI): ( $m/z$ ) = 457 (M<sup>+</sup>).

Anal.: calculado para C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S: C, 68.25 %; H, 5.07 %; N, 9.18 %; S, 7.01 %. Encontrado C, 68.85 %; H, 5.39%; N, 9.01 %; S, 6.90 %.

P.f. (diclorometano/ acetato de etilo): 279-280 °C

### Síntesis de NDI-3T<sup>116</sup>



Una mezcla de 115.8 mg (0.305 mmol) de N-(n-octil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboxiimida (**59**), 170 mg (0.611 mmol) de 3',4'-Diamino-2,2'-5',2''-tertiofeno (**61**) y 3 g de imidazol se calentó durante 5 horas a 150 °C. Tras enfriar a temperatura ambiente, se adicionó al crudo de reacción una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 18 %. La mezcla se extrajo con diclorometano y la fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro. El disolvente se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano/hexano 8:2). Se obtuvieron 79 mg (42 %) de producto como un sólido azul-verdoso.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).  $\delta$  = 8.65 (sistema AB,  $J_{AB}$  = 7.7 Hz, 2H, *naft*), 8.59 (sistema AB,  $J_{AB}$  = 7.6 Hz, 2H, *naft*), 7.50 (dd,  $^4J$  = 1.2 Hz,  $^3J$  = 5.1 Hz, 1H, *Th*), 7.35-7.30 (m, 2H, *Th*), 7.24-7.23 (m, 1H, *Th*), 7.20-7.17 (m, 1H, *Th*) 7.04 (dd,  $^3J$  = 3.6 Hz,  $^3J$  = 5.1 Hz, 1H, *Th*), 4.12 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H-N-CH<sub>2</sub>), 1.79 - 1.68 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.50 - 1.29 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>).

## Capítulo 1. Parte experimental

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).  $\delta = 162.6, 162.3, 156.4, 154.0, 145.1, 133.1, 132.6, 130.7, 130.4, 127.8, 127.4, 127.0, 126.5, 126.1, 125.0, 124.8, 124.5, 111.8, 40.9, 31.8, 29.3, 29.2, 28.1, 27.2, 22.6, 14.1$ .

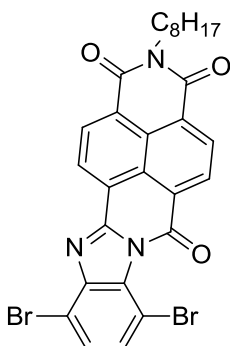
IR (KBr): 3442, 2923, 2853, 1705, 1667, 1597, 1463, 1403, 1377, 1338, 1297, 1265, 1243, 1080, 811, 763, 690, 608, 588, 548, 529, 509, 489, 470, 451, 432, 412.

MS (EI): ( $m/z$ ) = 621 ( $\text{M}^+$ ).

Anal.: calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$ : C, 65.68 %; H, 4.38 %; N, 6.76 %; S, 15.47 %. Encontrado C, 65.48 % ; H, 4.85 %; N, 6.66 %; S, 15.41%.

P.f. (hexano/ diclorometano) = 264-265 °C.

### Síntesis de NDI-Ph-Br<sub>2</sub> (63).



Una mezcla de 3,6-dibromo-1,2-fenilendiamina (**62**) (675 mg, 2.54 mmol), N-(n-octil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboxiimida (**59**) (1.06 g, 2.79 mmol) y 5 g de imidazol se calentó a 180 °C durante 2 h bajo atmósfera de argón. El crudo se enfrió a temperatura ambiente y sobre éste se adicionó una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 18%. La mezcla se extrajo con diclorometano y la fase orgánica se secó con sulfato magnésico anhidro. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (silica gel

flash, diclorometano) para dar 1.10 g (71%) de producto como un sólido naranja.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz).  $\delta = 9.03$  (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, *Naft*), 8.87 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, *Naft*), 8.80 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, *Naft*), 8.77 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, *Naft*), 7.60 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, *Ph*), 7.53 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, *Ph*), 4.21 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, N- $\text{CH}_2$ ), 1.83-1.68 (m, 2H, - $\text{CH}_2$ -), 1.39-1.29 (m, 10H, - $\text{CH}_2$ -), 0.88 (m, 3H, - $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 175 MHz).  $\delta = 162.84$  (C=O), 162.8 (C=O), 162.6 (C=O), 157.9, 149.8, 145.2, 133.5, 132.9, 131.8, 131.6, 131.0, 130.5, 127.9, 127.79, 127.1, 125.7, 125.2, 125.1, 114.3, 106.6, 41.0 (N- $\text{CH}_2$ ), 31.8, 29.29, 29.2, 28.1, 27.1, 22.6, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ).

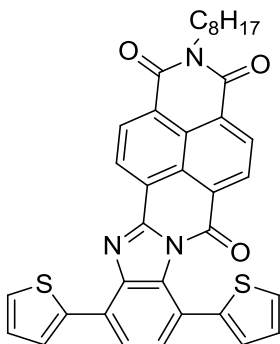
FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu = 2955, 2924, 2851, 1731, 1706, 1666, 1291, 764$ .

EM (IE): ( $m/z$ ) = 609 ( $\text{M}^+$ )

Anal.: calculado. para  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 55.19 %; H, 3.80 %; N, 6.90 %.  
Encontrado C, 55.61 %; H, 3.89 %; N, 6.69 %.

P.f. (diclorometano): 247-248 °C.

### Síntesis de NDI-T-Ph-T.



Bajo atmósfera de argón, una disolución de NDI-Ph-Br<sub>2</sub> (**63**) (125 mg, 0.21 mmol), 2-(tributylestannil)tiofeno (**64**) (184 mg, 0.49 mmol) y PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5 mg) en tolueno anhidro (25 ml) se calentó a reflujo durante 24 horas. Pasado este tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó en el rotavapor obeniéndose un residuo sólido que se purificó por columna cromatográfica (silica gel flash, diclorometano). Se obtuvieron 115 mg (88%) de **NDI-T-Ph-T** como un sólido marrón.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz).  $\delta$  = 8.77 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H, *Naft*), 8.62 - 8.56 (m, 3H, *Naft*), 8.01 (dd,  $J$  = 1.2 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 1H, *Th*), 7.63 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, *Ph*), 7.48 - 7.43 (m, 3H, *Ph* y *Th*), 7.21 a 7.16 (m, 2H, *Th*), 7.07 (dd,  $J$  = 1.2 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 1H, *Th*), 4.18 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1.82 - 1.67 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.37 - 1.24 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz).  $\delta$  = 162.8, 162.7, 162.5, 157.4, 148.2, 142.0, 140.6, 138.5, 130.9, 130.6, 130.4, 127.7, 127.5, 127.1, 127.1, 126.8, 126.7, 126.6, 125.9, 125.7, 125.1, 124.7, 124.1, 122.4, 121.9, 40.9 (N-CH<sub>2</sub>), 31.8, 29.3, 29.3, 28.1, 27.2, 22.7, 14.1.

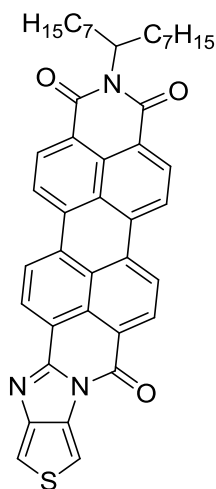
FTIR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$  = 3109, 2926, 2857, 1939, 1774, 1668, 1582, 1449, 1340, 1265, 1175, 1084, 987, 814, 758, 705.

EM (IE): (m/z) = 616 (M<sup>+</sup>)

Anal.: calculado para C<sub>36</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: C, 70.22 %; H, 4.75 %; N, 6.82 %; S, 10.41 %. Encontrado C, 69.98 %; H, 4.99 %; N, 6.56 %; S, 10.08 %.

P.f. (diclorometano): 242-243 °C.

### Síntesis de PDI-1T.



Una mezcla de 3,4-diaminotiofeno (**60**) (61.3 mg, 0.54 mmol), 3,4-anhídrido N-(8-pentadecil)-9-10-diimida-3,4,9,10-perilentetracarboxílico (100mg, 0.16mmol), acetato de zinc (29.3 mg, 0.16 mmol) y 250 mg de imidazol se disolvieron en 1,2-diclorobenceno (15 ml). La mezcla se calentó a 180 °C durante 24 h bajo atmósfera de argón. El crudo se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó en el rotavapor. El sólido se disolvió en diclorometano y se lavó con una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 18%. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se eliminó en el rotavapor. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano/acetato de etilo, 9/1) para dar 10 mg (9%) de producto como un sólido violáceo.

## Capítulo 1. Parte experimental

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  = 8.60-8.32 (m, 8H, pery), 7.11 (d,  $J$  = 2.32, 1H, *Th*), 6.97 (d,  $J$  = 2.32, 1H, *Th*), 5.34 (m, 1H), 2.22 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.95 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.64 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.42-1.25 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.88 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz): 154.9, 149.2, 142.5, 135.3, 133.9, 133.6, 133.0, 131.1, 130.9, 129.3, 127.0, 126.7, 125.7, 123.3, 123.0, 122.9, 122.8, 122.6, 121.2, 113.8, 107.4, 102.8, 54.78, 31.83, 29.7, 29.5, 29.2, 27.1, 22.6, 14.1.

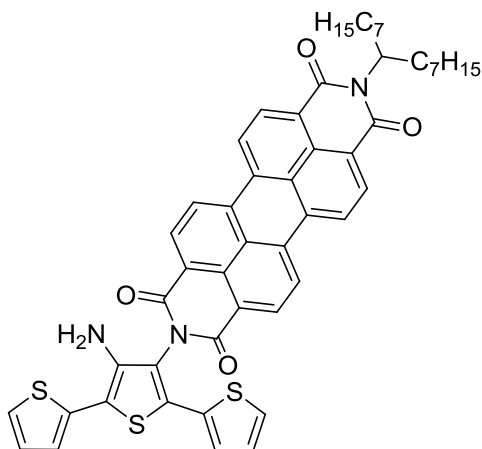
EM (FAB): ( $m/z$ ) = 680 (M+1).

IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 2924, 2857, 1691, 1657, 1595, 1458, 1382, 1342, 1289, 1247, 1181, 1103, 968, 840, 806, 753.

Anal.: calculado para  $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ : C 75.96%; H, 6.08%; N, 6.18%; S, 4.72%. Encontrado C, 75.64%; H, 6.13%; N, 6.24%; S, 4.55%.

P.f.: (Metanol): 218 - 219 °C

Síntesis de Perilenodiimida-tertiofeno (**77**).<sup>117</sup>



Una mezcla de 3',4'-diamino-2,2':5',2''-tertiofeno (**61**) (300 mg, 1.08 mmol), 3,4-anhídrido N-(8-pentadecil)-9-10-diimida-3,4,9,10-perilentetracarboxílico (**73**) (361 mg, 0.6 mmol), acetato de zinc (110 mg, 0.60 mmol) y 3 g de imidazol se calentó bajo atmósfera de argón a 180 °C durante 2 horas. Transcurrido este tiempo la reacción se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó sobre el crudo de reacción una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 18%. La mezcla se extrajo con diclorometano, se secó sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se eliminó en el rotavapor. El sólido obtenido se purificó por columna cromatográfica (sílica gel flash, hexano/acetato de etilo, 7:3) para dar 346 mg (67%) de producto como un sólido rojo.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).  $\delta$  = 8.76 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, *Pery*), 8.69 – 8.65 (m, 6H, *Pery*), 7.31 (dd,  $^3J$  = 5.3 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1H, *Th*), 7.20 (dd,  $^3J$  = 3.3 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1H, *Th*), 7.12 (dd,  $^3J$  = 3.3 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1H, *Th*), 7.09 - 7.02 (m, 2H, *Th*), 6.91 (dd,  $^3J$  = 4.5 Hz,  $^4J$  = 4.5 Hz, 1H, *Th*), 5.21 (m, 1H, -CH-N), 3.83 (bs, 2H, -NH<sub>2</sub>), 2.24 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.87 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.54 (s, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 1.29 - 1.35 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-), 0.83 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

## Capítulo 1. Parte experimental

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).  $\delta = 163.1, 138.1, 135.5, 135.4, 134.0, 133.3, 132.2, 131.0, 130.1, 129.33, 127.8, 127.4, 126.7, 126.2, 125.6, 125.5, 124.3, 124.3, 123.4, 123.0, 122.9, 120.3, 109.6, 54.9, 31.8, 29.7, 29.5, 29.2, 27.0, 22.6, 14.1$ .

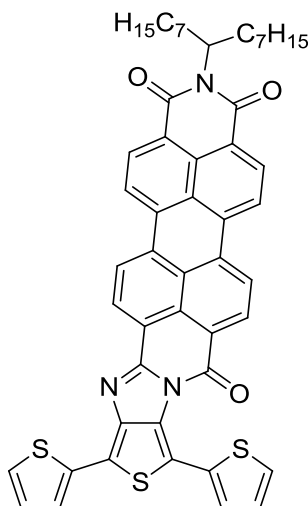
FTIR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3421, 2924, 2854, 1695, 1654, 1593, 1578, 1334, 1252.

EM (FAB) ( $m/z$ ): 862 ( $M+1$ ).

Anal.: calculado para  $\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3$ : C, 71.05 %; H, 5.49 %; N, 4.87.  
Encontrado C, 71.40%; H, 5.70 %; N, 5.08 %;

P.f. (hexano/acetato de etilo): 156-157 °C.

### Síntesis de PDI-3T .<sup>117</sup>



Una mezcla de perilenodiimida-tertiofeno (**77**) (140 mg, 0.16 mmol), acetato de zinc (30 mg, 0.16 mmol) y 1.5 g de imidazol se calentó a 140 °C durante 48 horas bajo atmósfera de argón. La reacción se enfrió a temperatura ambiente, se adicionó sobre el crudo una disolución acuosa de

ácido clorhídrico al 18 % y la mezcla se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó con sulfato magnésico anhidro y se eliminó el disolvente en el rotavapor. El residuo se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice flash, diclorometano/ácido acético, 10:1) y el sólido obtenido se lavó con una mezcla de hexano/acetato de etilo (7:3) para dar 27 mg (20%) de producto como un sólido morado.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz).  $\delta$ = 8.12 (bs, 2H, *Pery*), 7.93 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, *Pery*), 7.82 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, *Pery*), 7.74 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H, *Pery*), 7.71 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H, *Pery*), 7.63 – 7.56 (m, 2H, *Pery*), 7.38 (dd,  $^3J = 5.2$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 1H, *Th*), 7.08 (dd,  $^3J = 3.6$  Hz,  $^3J = 3.4$  Hz, 1H, *Th*), 6.80 (dd,  $^3J = 3.6$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 1H, *Th*), 6.74 (dd,  $^3J = 3.6$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 1H, *Th*), 6.46 (dd,  $^3J = 4.0$  Hz,  $^3J = 3.8$  Hz, 1H, *Th*), 6.33 – 6.31 (m, 1H, *Th*), 5.11 (m, 1H, -CH-N), 2.19 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.91 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.56 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.36 - 1.25 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).  $\delta$  = 155.9, 153.1, 144.7, 134.4, 132.9, 132.8, 132.6, 131.9, 129.9, 128.6, 127.0, 126.8, 125.5, 125.3, 124.8, 123.7, 122.4, 121.9, 121.61, 119.6, 110.8, 105.9, 54.3, 32.4, 31.9, 29.6, 29.3, 27.2, 22.7, 14.1.

FTIR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2924, 2852, 1695, 1654, 1593, 1578, 1335, 1265.

EM (FAB): ( $m/z$ ) = 845 (M+1).

Anal.: calculado para  $\text{C}_{51}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$ : C, 72.57 %; H, 5.37 %; N, 4.98 %.  
Encontrado C, 72.33 %; H, 5.68 %; N, 4.86 %.

P.f. (hexano/acetato de etilo) > 300 °C.



## **5. Capítulo 2**

---

**Diseño, síntesis y estudio de  
semiconductores orgánicos  
ambipolares basados en  
derivados de naftalimida-tiofeno.**

---



## **5.1. Discusión de resultados**



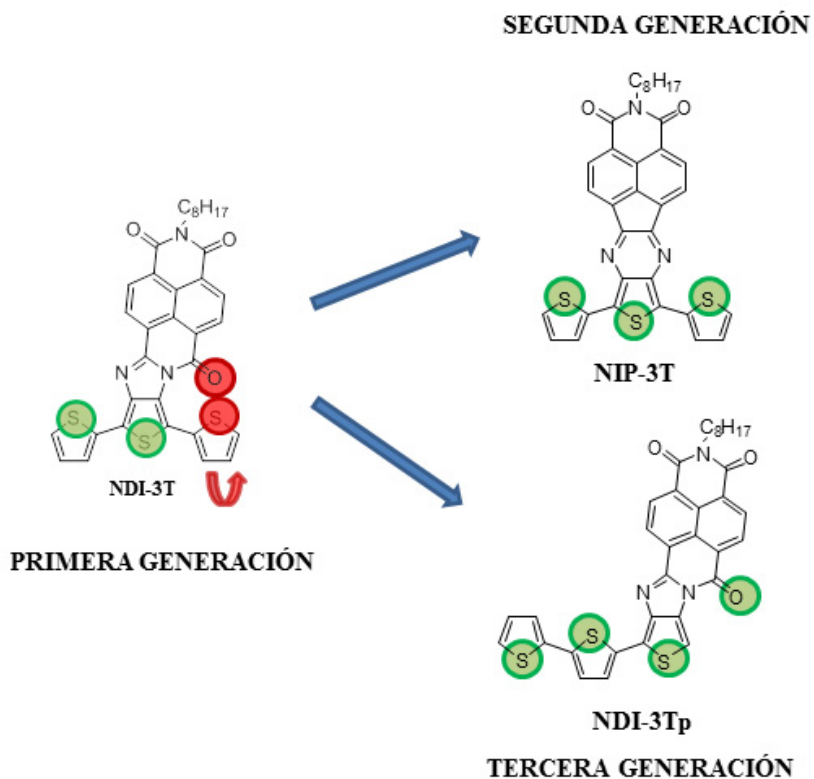
En la búsqueda de materiales de bajo gap con una eficiente inyección de electrones y huecos, se sintetizó una familia de semiconductores basados en NDI o PDI y tiofeno (capítulo 1).<sup>145</sup> Sin embargo, se mostró que solo es eficiente el transporte electrónico, no el de huecos, en este tipo de materiales, hecho que se atribuye a las distorsiones del esqueleto de tiofeno, derivadas del impedimento estérico entre el grupo carbonilo del núcleo de PDI o NDI y el anillo de tiofeno vecino. Estas distorsiones del esqueleto de oligotiofeno interrumpen la conjugación  $\pi$  y como consecuencia se produce una estabilización de la energía del HOMO dificultando el proceso de inyección de huecos.

En el presente capítulo se describe la síntesis y estudio de dos nuevas generaciones de semiconductores naftalimida-*n*T en las que se han evitado las distorsiones en el esqueleto de tiofeno con el objetivo de obtener sistemas planos en los que pueda darse un transporte eficiente tanto de electrones como de huecos.

Se han llevado a cabo dos estrategias sintéticas diferentes. En primer lugar, se eliminó el grupo carbonilo del núcleo de naftalimida, intercambiando el espaciador imidazol por un anillo de pirazina. En segundo lugar, se hizo crecer la cadena de oligotiofeno hacia el lado opuesto al grupo carbonilo, es decir, se eliminó el anillo de tiofeno causante de dicha distorsión. Ambas estrategias se esquematizan en la figura 38, donde se ha denominado primera generación a los semiconductores estudiados en el capítulo 1, 2ª generación a los compuestos que contienen un espaciador pirazina y 3ª generación a las moléculas en las que se ha eliminado el anillo de tiofeno más cercano al grupo carbonilo.

---

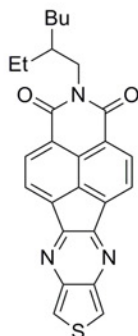
<sup>145</sup>R. Ponce Ortiz, H. Herrera, R. Blanco, H. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, Y. Zheng, J. L. Segura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8440.



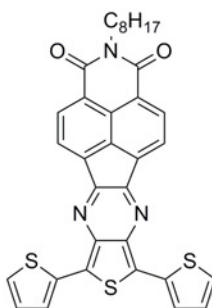
**Figura 38.** Esquema ilustrativo de las interacciones repulsivas oxígeno-azufre en los semiconductores de la primera, segunda y tercera generación.

En la figura 39 se muestran las estructuras de los compuestos que constituyen las dos nuevas generaciones de semiconductores.

SEGUNDA GENERACIÓN

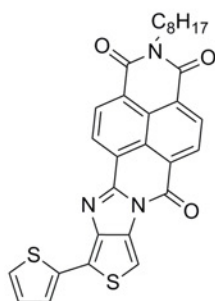


NIP-1T

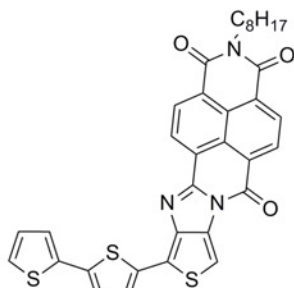


NIP-3T

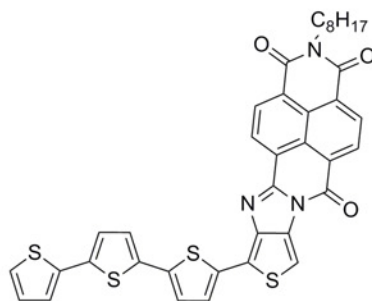
TERCERA GENERACIÓN



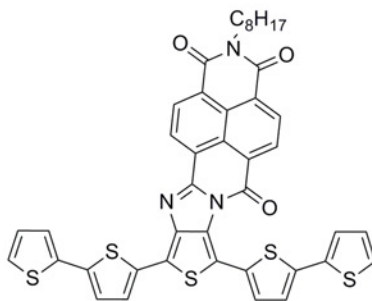
NDI-2T



NDI-3Tp



NDI-4T



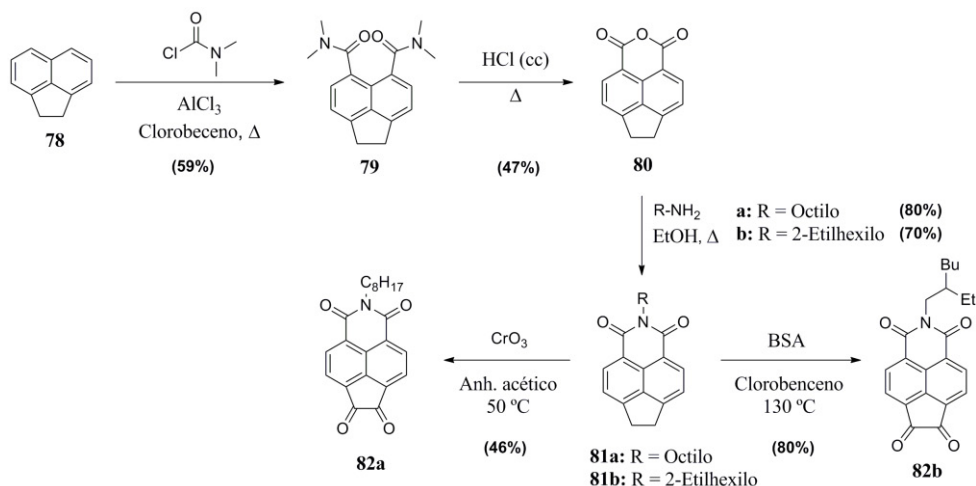
NDI-5T

Figura 39. Segunda y tercera generación de semiconductores

### 5.1.1. Síntesis de los semiconductores NIP-nT de segunda generación.

Para sintetizar las moléculas **NIP-1T** y **NIP-3T**, se hizo reaccionar la dicetona **79a** y **79b** con el diaminotertiofeno **61** y 3,4-diaminotiofeno (**60**) respectivamente.

La ruta sintética llevada a cabo para la obtención de ambas dicetonas se muestra en el esquema 12.



**Esquema 12.** Ruta sintética para la obtención de las dicetonas **82a** y **82b**.

En primer lugar, la acilación de Friedel Crafts del producto comercial acenafeno con cloruro de carbamoilo en presencia del ácido de Lewis  $\text{AlCl}_3$  dio lugar a la formación de la diamida **79**.<sup>146</sup> La diamida **79** se disolvió en ácido clorhídrico y se calentó a reflujo durante 3.5 horas, formándose el anhídrido de acenafeno **80**.

<sup>146</sup> R. Barattin, A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 1022.

La reacción del compuesto **80** con las aminas primarias **a** y **b** a reflujo de etanol permitió obtener las imidas **81a** y **81b** con rendimientos del 80 y 70 % respectivamente.

Finalmente la oxidación de las imidas **81a** y **81b** llevó a la obtención de las dicetonas **82a** y **82b**, dotadas con la funcionalidad adecuada para reaccionar con las correspondientes *o*-arilendiaminas.

La oxidación se llevó a cabo por métodos diferentes, dependiendo de la cadena alquílica de la imida. Para el caso de la imida con cadena lineal se usó como oxidante  $\text{CrO}_3$  obteniéndose la dicetona correspondiente con un rendimiento del 46%. En este caso, la reacción da lugar a los productos mono- y dioxidados, que se pueden separar fácilmente por columna cromatográfica. Además, el producto de monooxidación se puede recuperar para volver a oxidarlo a la dicetona **82a**. En el caso de la cadena ramificada (imida **81b**) se utilizó el oxidante BSA (anhídrido benceno selénico) y clorobenceno como disolvente. La utilización de  $\text{CrO}_3$  en la oxidación de la imida **81b** conduce a una mezcla difícil de separar de mono- y dicetona, y anhídrido, proporcionando un bajo rendimiento de la reacción. Sin embargo, cuando se utiliza un oxidante más suave, como es el BSA, aunque el tiempo de reacción se alargue hasta 48h, la reacción conduce únicamente a la dicetona **82b** con un rendimiento del 80%.

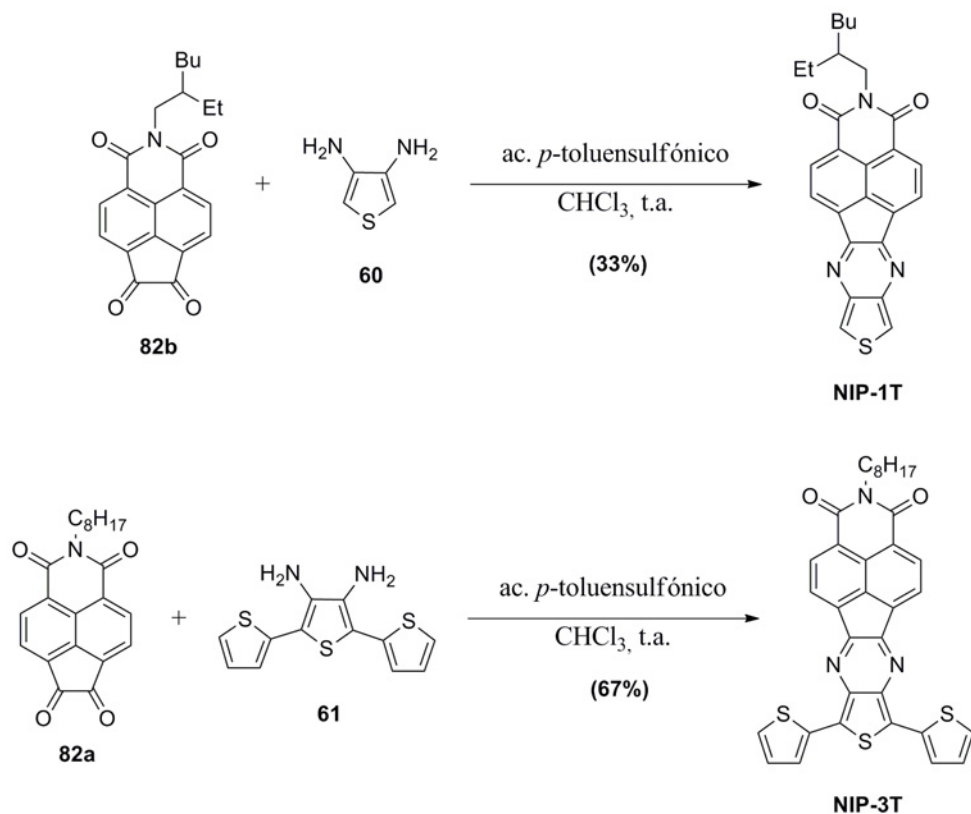
La estructura de las nuevas dicetonas sintetizadas se confirmó mediante las técnicas habituales en síntesis orgánica. El espectro de RMN de protón es muy parecido para ambos compuestos, las señales del núcleo de naftaleno aparecen como dos dobletes a 8.80 y 8.34 ppm, con  $J = 7.3$  Hz, integrando por dos protones cada uno. El desplazamiento químico de estos dobletes para ambas moléculas es el mismo. Se encuentran diferencias para las señales de las cadenas alquílicas. En el caso de la dicetona **82a** es característico el triplete en torno a 4.2 ppm, señal que se asigna al grupo metileno unido directamente al átomo de nitrógeno imídico. En la dicetona **82b** este grupo metileno aparece a un valor de desplazamiento químico

## Capítulo 2. Discusión de Resultados

similar, sin embargo no es un triplete, si no que aparece como un multiplete. En este caso es característico también el protón del grupo -CH-, que aparece como un multiplete de un protón en torno a 1.93 ppm. Finalmente se observan dos tripletes intrerpenetrados a  $\sim 0.9$  ppm que integran conjuntamente 6 protones y corresponden a los dos grupos -CH<sub>3</sub> terminales de la cadena. Para la dicetona **82a** se observa un multiplete a  $\sim 0.88$  ppm que integra para tres protones, correspondiente al único grupo metilo terminal de la cadena.

Por otro lado, en el espectro de <sup>13</sup>C-RMN se observan las 8 señales características de las cadenas alquílicas a valores bajos de desplazamiento químico. El plano de simetría que presenta la molécula hace que solo se observen 7 señales de carbono 13 correspondientes a carbonos Sp<sup>2</sup>. Siendo características las señales a  $\sim 186$  ppm y 163 ppm, que se pueden asignar a los carbonos carbonílicos del grupo cetona e imida respectivamente. La estructura de estas dos moléculas se confirmó también mediante espectrometría de masas e infrarroja y su pureza quedó confirmada mediante microanálisis.

Una vez sintetizadas las dicetonas, se llevó a cabo la reacción de condensación de las mismas con los correspondientes derivados de tiofeno debidamente funcionalizados, como queda reflejado en el esquema 13. Esta reacción dio lugar a los productos finales **NIP-1T** y **NIP-3T** con rendimientos del 33% y 67% respectivamente.

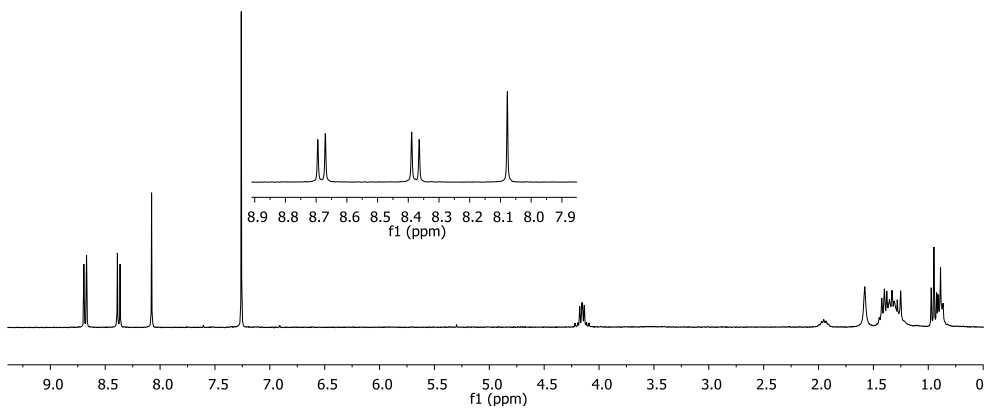


**Esquema 13.** Acoplamiento de las dicetonas **82a** y **82b** con las diaminas derivadas de tiofeno **60** y **61**.

Como queda reflejado, se utilizaron diferentes cadenas alquílicas solubilizantes para cada uno de los compuestos. Inicialmente se intentó introducir en ambos productos una cadena lineal de ocho átomos de carbono ya que, como se vio en el capítulo anterior, las cadenas lineales ofrecen un mejor ordenamiento de las moléculas, sin embargo esto no fue posible para el caso del compuesto **NIP-1T**, ya que la reacción de acoplamiento de la dicetona **82a** con 3,4-diaminotiofeno llevó a la formación de la imida de partida **81a**, junto con un sólido negro insoluble, de probable carácter polimérico, que no se logró caracterizar, y apenas unos miligramos del producto buscado. Esta reducción de la dicetona a la imida de partida no se da cuando se hace reaccionar la dicetona con

## Capítulo 2. Discusión de Resultados

diaminotertiofeno ni cuando la cadena solubilizante es una cadena 2-etilhexilo.



**Figura 40:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **NIP-1T** registrado en  $\text{CDCl}_3$ .

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón de los dos productos finales son también similares, a modo de ejemplo se muestra en la figura 40 el espectro  $^1\text{H}$ -RMN de **NIP-1T**, observándose dos dobletes entre 8.68 ppm y 8.24 ppm, con un valor de constante de acoplamiento de 7.4 Hz para **NIP-1T** y  $J = 6.9$  Hz para **NIP-3T**. Las señales del tiofeno en **NIP-1T** aparecen como un singlete que integra para 2 protones, debido al plano de simetría existente en la molécula. En **NIP-3T** las señales del tiofeno se observan como tres dobletes de dobletes, uno de ellos con dos constantes de acoplamiento  $^3J$ , y los otros dos con una constante de acoplamiento  $^3J$  y una  $^4J$ , que integran dos protones cada uno de ellos.

En cuanto a las señales de las cadenas alquílicas, no se aprecian diferencias significativas con respecto a las señales observadas para las dicetonas de partida correspondientes.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **NIP-1T** muestra solo 17 señales, debido al plano de simetría de la molécula. Si se compara el espectro con el

de la dicetona de partida se puede ver que la señal a 186 ppm ha desaparecido, como era de esperar, ya que en esta molécula el grupo cetona ya no está presente. Ahora se observa la señal del carbono imídico a 164 ppm y la señal C=N a 154 ppm. Por otro lado se observan dos nuevas señales en la zona de los carbonos aromáticos, a 122 ppm y 120 ppm, son las señales del anillo de tiofeno.

De forma similar, el espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **NIP-3T** muestra las señales del carbono imídico y del grupo imina a 164 y 154 ppm, respectivamente. En la zona de desplazamientos químicos entre 136 y 120 ppm se pueden apreciar los carbonos  $\text{Sp}^2$  del núcleo de naftaleno y de los anillos de tiofeno. Por último, a campos altos se observan las señales correspondientes a la cadena alifática.

Los espectros de infrarrojo para los dos compuestos muestran las bandas típicas del grupo imida entre  $1665$  y  $1740\text{ cm}^{-1}$ , además de observarse también las bandas imina en torno a  $1637\text{ cm}^{-1}$ .

Por último, la espectrometría de masas y microanálisis elemental confirman la estructura y pureza de los compuestos sintetizados.

## **5.1.2. Análisis de los semiconductores de segunda generación.**

### **5.1.2.1. Caracterización electroquímica y óptica:**

La estructura electrónica molecular de los nuevos compuestos sintetizados se estudió mediante caracterización electroquímica y espectroscopía de absorción UV-vis.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica en diclorometano, usando TBAHFP (0.1 M) como electrolito soporte y platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. Los potenciales se referenciaron al sistema  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

## Capítulo 2. Discusión de Resultados

En la tabla 8 se resumen los datos electroquímicos más relevantes, incluyendo las energías HOMO y LUMO calculadas teórica y experimentalmente a partir de los datos de voltamperometría cíclica, usando la misma aproximación que para los semiconductores de primera generación.<sup>125</sup>

Los dos semiconductores muestran dos ondas de reducción reversibles. Los potenciales de reducción para el compuesto **NIP-3T** aparecen desplazados a potenciales ligeramente menos negativos frente a los potenciales de reducción de **NIP-1T**, demostrando nuevamente que la introducción de un fragmento extendido de oligotiofeno se traduce en una leve estabilización del LUMO de la molécula.

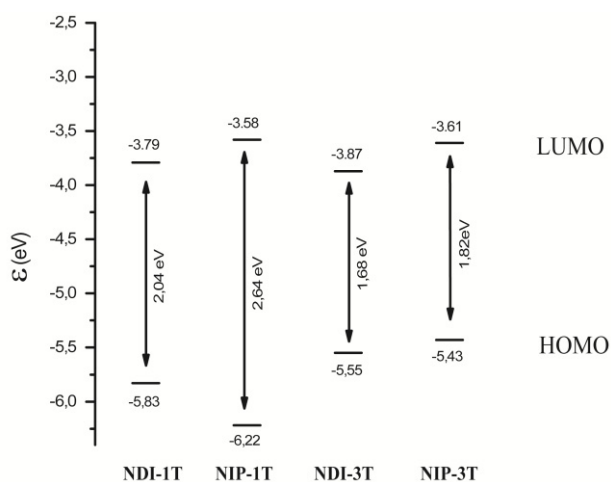
	$E_{red1}^{1/2}$	$E_{red2}^{1/2}$	$E_{ox1}$	$E_{ox2}$	$E_g^{CV}$	LUMO (eV)	HOMO (eV)
NIP-1T	-0.86	-1.30	1.78	-	2.64	-3.58 (-3.38)	-6.22 (-6.14)
NIP-3T	-0.83	-1.18	0.99	1.75	1.82	-3.61 (-3.01)	-5.43 (-5.18)

**Tabla 8:** Potenciales electroquímicos (V) frente a SCE (0.52 V vs.  $Fc/Fc^+$ ) de los compuestos indicados en diclorometano y energías de los orbitales frontera estimadas a partir de los datos de voltamperometría cíclica. Entre paréntesis se muestran los valores de energía de los orbitales frontera calculados teóricamente (DFT//B3LYP/6-31G\*\*).

El compuesto **NIP-1T** muestra una onda de oxidación irreversible, mientras que **NIP-3T** presenta dos ondas de oxidación irreversibles. Los productos de oxidación en **NIP-3T** se forman a potenciales significativamente menores en comparación producto de oxidación de **NIP-1T** debido al aumento de la cadena de oligotiofeno. Esta disminución de los potenciales de oxidación y reducción proporciona un valor de gap electroquímico de 1.82 eV para **NIP-3T**, frente a 2.62 eV para **NIP-1T**.

En principio, teniendo en cuenta únicamente los valores de HOMO y LUMO de ambos semiconductores, se debería esperar una respuesta

similar en transistores para el transporte electrónico, ya que el LUMO se mantiene casi inalterado con el aumento de la cadena de oligotiofeno. Al igual que en el caso de **NDI-1T**, el transporte de huecos en **NIP-1T** no es posible debido al bajo valor de energía del HOMO (-6.22 eV) comparado con el nivel de Fermi del electrodo de oro (-5 eV). Por el contrario, **NIP-3T** tiene un valor de HOMO de -5.43 eV, sensiblemente más desestabilizado que el correspondiente al análogo de primera generación **NDI-3T** (-5.55 eV), lo que en principio permitiría una eficiente inyección de cargas positivas desde el electrodo al HOMO del semiconductor.



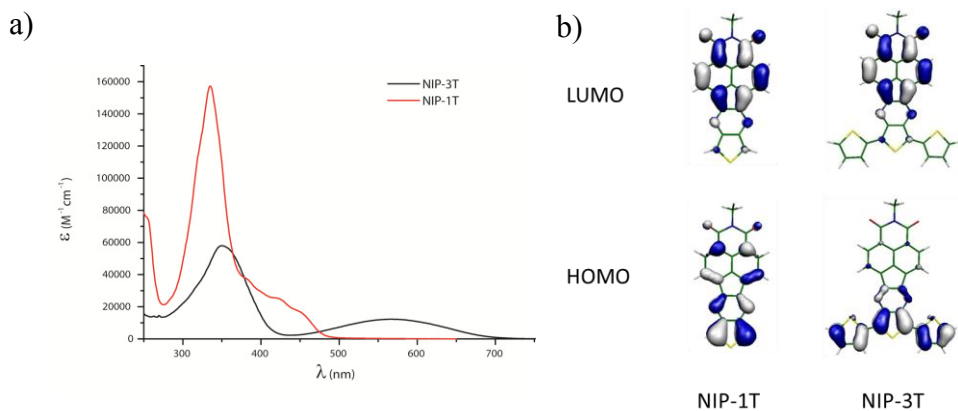
**Figura 41.** Niveles de energía HOMO y LUMO y gap de los semiconductores bajo estudio en comparación con sus homólogos de primera generación. Valores derivados de los datos de voltamperometría cíclica.

Como queda reflejado en la figura 41, el hecho de intercambiar el espaciador imidazol por un espaciador pirazina se traduce en una desestabilización del orbital LUMO, siendo esta desestabilización de 0.21 eV para NIP-1T y de 0.27 eV para NIP-3T.

## Capítulo 2. Discusión de Resultados

En la figura 42a se muestran los espectros de absorción UV-vis de los compuestos **NIP-1T** y **NIP-3T** registrados en diclorometano. Ambos espectros muestran la banda de absorción característica para el núcleo de naftalimida en torno a 350 nm. Adicionalmente, para el compuesto **NIP-3T**, se observa una banda ancha con máximo a 566nm con un marcado carácter de transferencia de carga. Esta banda, de acuerdo con los cálculos computacionales, puede describirse como el desplazamiento de densidad electrónica desde el HOMO, localizado en el sistema de tertiofeno, hasta el LUMO, localizado en el núcleo de naftaleno (Figura 42b).

Para el compuesto **NIP-1T**, la débil y ancha banda de absorción observada alrededor de 450 nm, puede adscribirse también a una banda de transferencia de carga, como se ha visto en otros derivados análogos de tieno[3,4-*b*]pirazinas descritos en la literatura.<sup>147</sup>



**Figura 42.** a) Espectro de absorción UV-vis de los compuestos indicados en diclorometano. b) Topología de los orbitales frontera de los compuestos **NIP-1T** y **NIP-3T** estimada mediante cálculos computacionales (DFT//B3LYP/6-31G\*\*).

A partir del inicio de la absorción de la banda de menor energía se puede determinar el valor del gap óptico (Tabla 9). Los valores de gap

<sup>147</sup> a) J. P. Nietfeld, R. L. Schwiderski, T. P. Gonnella, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 6383. b) S. C. Rasmussen, D. J. Sattler, K. A. Mitchell, J. Maxwell, *J. Lumin.*, **2004**, 190, 111.

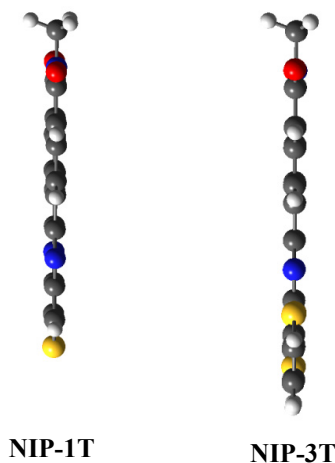
óptico obtenidos mediante espectroscopía UV-vis para ambos compuestos se corresponden con los obtenidos mediante cálculos computacionales y voltamperometría cíclica.

Compuesto	$\lambda$ onset (nm)	$E_g^{opt}$ (eV)
NIP-1T	495	2.51
NIP-3T	730	1.70

**Tabla 9.** Valores de gap óptico de los compuestos indicados obtenidos a partir de los espectros de absorción UV-vis.

### 5.1.2.2. Optimización de la geometría molecular.

La geometría molecular de los nuevos compuestos sintetizados se optimizó mediante cálculos DFT, con el fin de modelar los cambios estructurales resultantes de haber eliminado las interacciones O...S en esta nueva familia de semiconductores. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 43.



**Figura 43:** Optimización de la geometría molecular (DFT/B3LYP/6-31G\*\*)

Mientras que en los semiconductores de la primera generación existe un ángulo diedro de 54° entre dos planos de tiofeno contiguos debido

## Capítulo 2. Discusión de Resultados

a la repulsión azufre-carbonilo, los semiconductores de la segunda generación tienen una estructura casi totalmente plana, como consecuencia de haber eliminado el grupo carbonilo causante de dicha distorsión. Por lo tanto, en esta serie de semiconductores, se espera que haya un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  más próximo y por consiguiente un empaquetamiento cristalino más cercano, debido a la mayor planaridad de estos sistemas.

Adicionalmente, se calcularon los valores de energía de reorganización interna necesaria para el transporte de electrones y huecos. (Tabla 10)<sup>127</sup>

Como se comentó en el capítulo 1, la energía de reorganización es un parámetro que tiene en cuenta la reorganización estructural necesaria para acomodar cargas adicionales. Un valor bajo de  $\lambda$  constituye un prerrequisito para el transporte de carga eficiente.

Semiconductor	$\lambda_h$ (eV)	$\lambda_e$ (eV)
<b>NIP-1T</b>	0.14	0.30
<b>NIP-3T</b>	0.25	0.28

**Tabla 10:** Valores calculados de energía de reorganización interna para huecos y electrones.

Se han encontrado valores de energía de reorganización de electrones comparables a los valores calculados para los semiconductores de primera generación. En contraste, las energías de reorganización de huecos son sustancialmente menores en comparación con los semiconductores de primera generación ( $\lambda_h = 0.43$  eV para el semiconductor de la primera generación **NDI-3T**). Esta significativa disminución en el valor de energía de reorganización de huecos es lógica teniendo en cuenta que en el semiconductor de primera generación la distorsión se encuentra en el esqueleto de oligotiofeno.

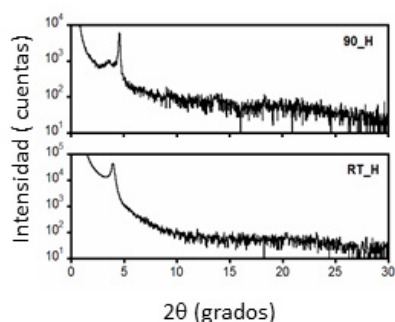
Atendiendo únicamente a los valores de energía de reorganización interna obtenidos, se debería esperar una respuesta similar en transistores a

los semiconductores de la primera generación para el transporte electrónico. Por otro lado, aunque la energía de reorganización interna para huecos en la molécula **NIP-1T** presenta un valor muy bajo (0.14 eV), al igual que en el semiconductor análogo de primera generación **NDI-1T**, no se puede esperar un comportamiento como semiconductor de tipo *p*, ya que el nivel HOMO es demasiado bajo como para que se pueda dar una inyección de electrones desde el HOMO hasta el electrodo de Au, como se comentó anteriormente. Por el contrario, para el semiconductor **NIP-3T**, si se podría esperar transporte de huecos, ya que tiene un valor bajo de energía de reorganización interna para huecos (0.25 eV), y además, como se vio en la sección anterior, presenta una energía del nivel HOMO adecuada, lo que le hace especialmente interesante como material ambipolar para OFETs.

### 5.1.2.3. Difracción de Rayos X en polvo:

Se fabricaron películas finas de ambos semiconductores mediante sublimación a distintas temperaturas sobre sustratos de SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS, y su microestructura se estudió mediante difracción de Rayos X.

En la figura 44 se muestran los difractogramas obtenidos para la molécula **NIP-3T** en las condiciones indicadas.



**Figura 41.** Difractogramas de Rayos X en polvo de películas del compuesto **NIP-3T** depositadas sobre sustratos Si/SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS mediante sublimación a vacío a las temperaturas indicadas.

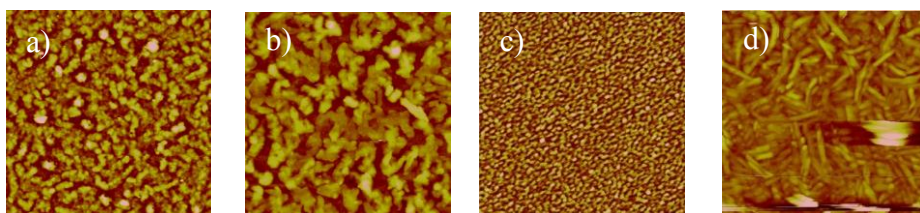
## Capítulo 2. Discusión de Resultados

El compuesto **NIP-1T** forma películas amorfas, ya que no muestra ningún pico de reflexión de Bragg en su difractograma, mientras que para **NIP-3T** se observa un pico de reflexión tanto en las películas sublimadas a 90° como en películas sublimadas a temperatura ambiente. La existencia de un único pico de reflexión hace evidente el bajo grado de cristalinidad del compuesto **NIP-3T**.

A partir de los difractogramas obtenidos se puede calcular un valor  $d$  de 18.9 Å para películas sublimadas a 90 °C y 21.75 Å para películas sublimadas a temperatura ambiente. La variación encontrada en los valores de espaciado  $d$  puede deberse a que las fases de cristalización son diferentes o bien a una diferente orientación de crecimiento de la fase.

### 5.1.2.4. Análisis de la morfología de las películas mediante microscopía de fuerza atómica.

La morfología de las películas fabricadas se estudió mediante AFM. En la Figura 45 se muestran las imágenes obtenidas para ambos semiconductores en las condiciones indicadas.



**Figura 45.** Imágenes AFM de a) **NIP-1T** en HMDS a temperatura ambiente, b) **NIP-1T** en HMDS a 50 °C, c) **NIP-3T** en HMDS a temperatura ambiente y d) **NIP-3T** en HMDS a 90 °C. Tamaño de las imágenes: 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$

Las películas sublimadas de **NIP-1T** a temperatura ambiente muestran granos pequeños, alargados y mal interconectados. Cuando se deposita a 50 °C se observa un ligero incremento en el tamaño de los granos, los cuales, siguen estando mal interconectados.

Las películas de **NIP-3T** depositadas mediante sublimación a vacío a temperatura ambiente muestran granos muy pequeños y redondeados. La morfología de los granos cambia sustancialmente con la temperatura, observándose a 90°C granos alargados y bien interconectados.

### 5.1.2.5. Caracterización de los transistores de efecto campo.

Para evaluar las propiedades de transporte de carga se fabricaron transistores de efecto campo de geometría “contactos arriba/base abajo” a partir de películas finas de los semiconductores sintetizados depositadas mediante sublimación a vacío.

A partir de las representaciones  $I_{SD}$  vs.  $V_{SD}$  en el régimen de saturación se calcularon los parámetros característicos de un OFET, movilidad electrónica, potencial umbral y relación de corrientes on-off. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

Semicond.	$T_d$	$\mu_e$	$V_T$	$I_{ON}/I_{OFF}$	$\mu_h$	$V_T$	$I_{ON}/I_{OFF}$
NIP-3T	t. a.	$1.02 \times 10^{-4}$	71	$3.6 \times 10^4$	$1.38 \times 10^{-5}$	-65	$4.76 \times 10^{-2}$
NIP-3T	90 °C	$4.25 \times 10^{-5}$	48	$6.86 \times 10^2$	$4.10 \times 10^{-5}$	-47	$2.6 \times 10^{-3}$
NIP-1T	t. a.	$1,25 \times 10^{-5}$	50	$2,62 \times 10^3$			
NIP-1T	50°C	$2,87 \times 10^{-4}$	47	$3,26 \times 10^4$			

**Tabla 11:** Propiedades eléctricas de los transistores fabricados a partir de películas de los semiconductores bajo estudio depositadas en fase vapor sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS medidos a vacío. Movilidad ( $\mu$ ) en  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y potencial umbral ( $V_T$ ) en V.

En contraste con el semiconductor de primera generación **NDI-3T**, el compuesto **NIP-3T** muestra un comportamiento ambipolar en transistores. Para películas sublimadas a temperatura ambiente se obtiene un valor máximo de movilidad de  $1.12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para electrones y huecos respectivamente. Cuando las películas se subliman a 90° C la movilidad electrónica disminuye, obteniéndose un valor máximo de movilidad electrónica de  $5.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , mientras que la movilidad de huecos aumenta ligeramente, obteniéndose un valor máximo

## Capítulo 2. Discusión de Resultados

de  $7.11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . La ambipolaridad encontrada se puede atribuir a varias razones: i) una mayor planaridad de las estructuras debido a la ausencia de las interacciones  $\text{S}\cdots\text{O}$ , que provoca una conjugación más efectiva en el tertiofeno, y por tanto una desestabilización del nivel HOMO con respecto al HOMO del **NDI-3T**, y ii) una significativa disminución de la energía de reorganización de huecos, con respecto a su homólogo **NDI-3T**.

Por el contrario, el compuesto **NIP-1T** solo muestra actividad en el régimen  $n$ . Este hecho no es sorprendente considerando que la energía del HOMO es aún más baja que la de su homólogo de primera generación **NDI-1T**. En contraste, el LUMO presenta una energía de  $-3.58 \text{ eV}$ , permitiendo el transporte electrónico. La máxima movilidad electrónica se obtuvo para películas sublimadas a  $50^\circ \text{C}$ , mostrando un valor de  $3.04 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . El valor de movilidad electrónica disminuye en un factor de  $\sim 10$  cuando las películas se subliman a temperatura ambiente, dando lugar a una movilidad máxima de  $1.33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Este hecho se puede racionalizar en términos de la morfología de las películas de semiconductor, ya que para películas depositadas a  $50^\circ \text{C}$  se observa un ligero aumento del tamaño de los granos respecto a películas depositadas a temperatura ambiente.

El valor de potencial umbral, relacionado con el potencial necesario para llenar las trampas de transportadores de cargas, se mantiene básicamente constante en los dos semiconductores. Sin embargo, se observa un elevado valor de  $V_T$  para las películas de **NIP-3T** sublimadas a temperatura ambiente, mostrando un valor de  $71 \text{ V}$ . Este hecho se puede relacionar con el incremento de la densidad de trampas respecto a las películas sublimadas a  $90^\circ \text{C}$ . Las imágenes de AFM de las películas de **NIP-3T** sublimadas a temperatura ambiente revelan la presencia de granos muy pequeños, lo que conlleva un incremento de la densidad de límites de granos, los cuales actúan como trampas, y por tanto un aumento del potencial umbral.

Para comprobar la estabilidad de los semiconductores se realizaron medidas de los transistores en aire, los resultados obtenidos se resumen en la tabla 12.

Semicond.	$T_d$ (°C)	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$V_T$ (V)	$I_{ON}/I_{OFF}$
<b>NIP-3T</b>	RT	$1,38 \times 10^{-5}$ (h)	-111	$2,50 \times 10^3$
<b>NIP-3T</b>	90	$3,71 \times 10^{-5}$ (h)	-50	$1,63 \times 10^4$
<b>NIP-1T</b>	50	$2,66 \times 10^{-6}$ (e)	55	$1,10 \times 10^3$

**Tabla 12.** Propiedades eléctricas de los transistores medidas bajo atmósfera de aire.

La movilidad en **NIP-1T** disminuye aproximadamente en un factor de 10 bajo exposición al aire, además el valor de potencial umbral aumenta, mostrando un mayor atrapamiento de cargas.

Para el compuesto **NIP-3T** solo se observa conducción de tipo  $p$ , sin embargo, el valor de movilidad se mantiene inalterado. Por el contrario, se observa un aumento drástico del  $V_T$ , lo que sugiere un aumento de la densidad de trampas bajo exposición al aire.

Para las películas de **NIP-3T** estudiadas, el valor de  $I_{ON}/I_{OFF}$  aumenta aproximadamente en un factor de 10 bajo exposición al aire; probablemente reflejando el atrapamiento de cargas inducidas dopantes, las cuales de otra manera incrementarían el valor de  $I_{OFF}$ .

Mediante esta estrategia de diseño se ha logrado obtener transporte ambipolar por primera vez en este tipo de sistemas. Los valores de movilidad obtenidos son bajos, si bien, aún está pendiente la optimización de los dispositivos para encontrar las condiciones experimentales que mejoren estos resultados.

### 5.1.3. Síntesis de los semiconductores NDI-nT de tercera generación.

Como se comentó anteriormente, otra estrategia eficaz para conseguir sistemas de tipo **NDI-nT** planos es a partir del producto **NDI-1T**, estudiado en el capítulo 1, conseguir crecer la cadena de oligotiofeno solo hacia un lado, en concreto hacia el lado opuesto al grupo carbonilo más cercano. La ruta sintética llevada a cabo se refleja en el esquema 14.

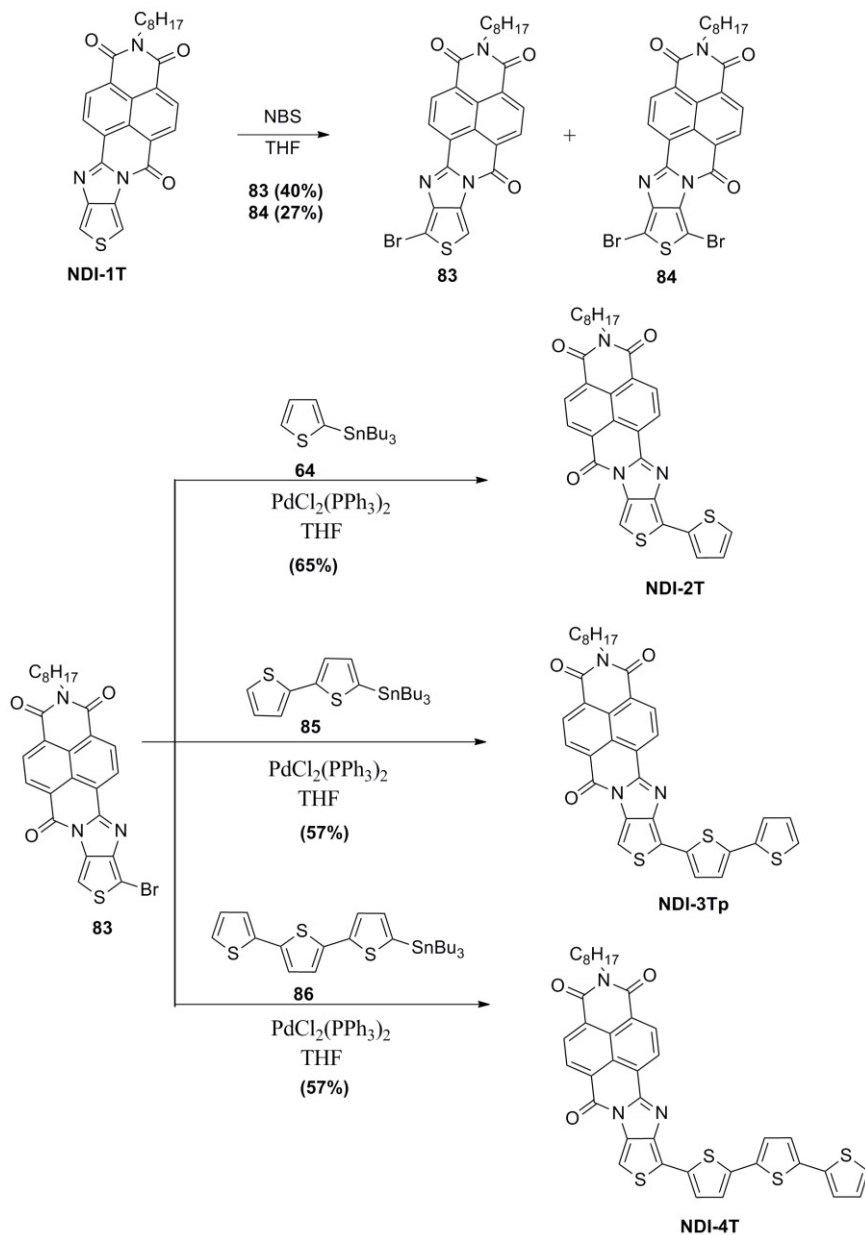
La síntesis comienza con la bromación con NBS del producto **NDI-1T**, cuya síntesis se detalla en el capítulo 1. Esta reacción conduce a la mezcla de los productos mono- y dibromado **83** y **84**, que es posible separar mediante cromatografía en columna.

El posterior acoplamiento de Stille de **83** con los estannanos de tiofeno **64**, **85** y **86** da lugar a la formación de los compuestos objetivo **NDI-2T**, **NDI-3Tp** y **NDI-4T**, con rendimientos que oscilan entre el 57 y 65%.

El estannano **64** es un producto comercial, mientras que los estannanos **85** y **86** se sintetizaron a partir de bitiofeno y tertiofeno respectivamente, por reacción de estos con n-butillitio y cloruro de tributilestaño.<sup>148</sup>

---

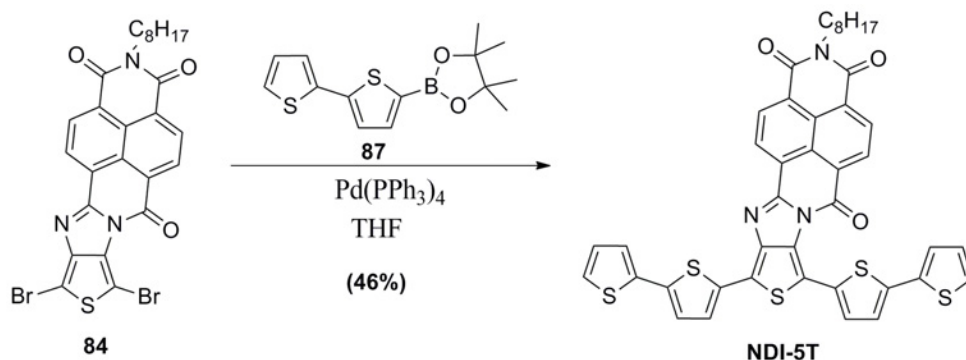
<sup>148</sup> A. Bilge, A. Zen, M. Foster, H. Li, F. Galbrecht, B. S. Nehls, T. Farrel, D. Neher, U. Scherf, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 3177.



**Esquema 14.** Ruta sintética llevada a cabo para los semiconductores **NDI-nT** planos de tercera generación.

## Capítulo 2. Discusión de Resultados

Finalmente, el acoplamiento mediante reacción de Suzuki del compuesto dibromado **84** con dos equivalentes del éster borónico de bitiofeno **87**, en presencia del catalizador Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, condujo a la obtención de **NDI-5T** con un rendimiento del 46%. (Esquema 15)

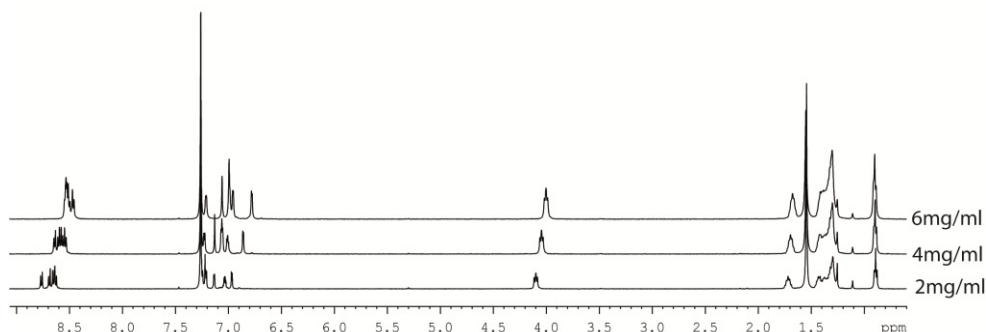


Esquema 15. Síntesis de **NDI-5T**

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN de los cuatro compuestos muestra el característico sistema AB<sup>149</sup> de la unidad de naftalimida alrededor de 8.5 ppm, junto con las señales esperadas de las cadenas alquílicas a valores de desplazamiento químico bajos. Las señales del esqueleto de oligotiofeno aparecen en la región entre 6.5 y 7.5 ppm.

Además, como se puede ver en la figura 46, el desplazamiento químico de los protones aromáticos muestra una remarcable dependencia con la concentración. Este hecho indica la formación de agregados inducida por las interacciones π-π de estos sistemas aromáticos en disolución.

<sup>149</sup>a) P. Fellmann, C. Cordier, A. Gevertz, *J. Chem. Educ.* **2006**, 83, 432; b) L. C. Hoskins, *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 83.



**Figura 46.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **NDI-3Tp** a distintas concentraciones.

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observan tres señales diferentes de los grupos carbonilo y una señal para el carbono del grupo amidina en el intervalo entre 154 y 163ppm. En la zona de desplazamientos químicos entre 145 y 100 ppm aparecen las señales del núcleo de NDI junto con las señales del esqueleto de oligotiofeno.

El espectro FTIR muestra las señales características del esqueleto de naftaleno en la región entre  $1583\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ , y las señales de los grupos imida y amidina entre  $1650\text{ y }1740\text{ cm}^{-1}$ .

Finalmente, las estructuras se confirmaron por espectrometría de masas y su pureza se confirmó mediante microanálisis elemental.

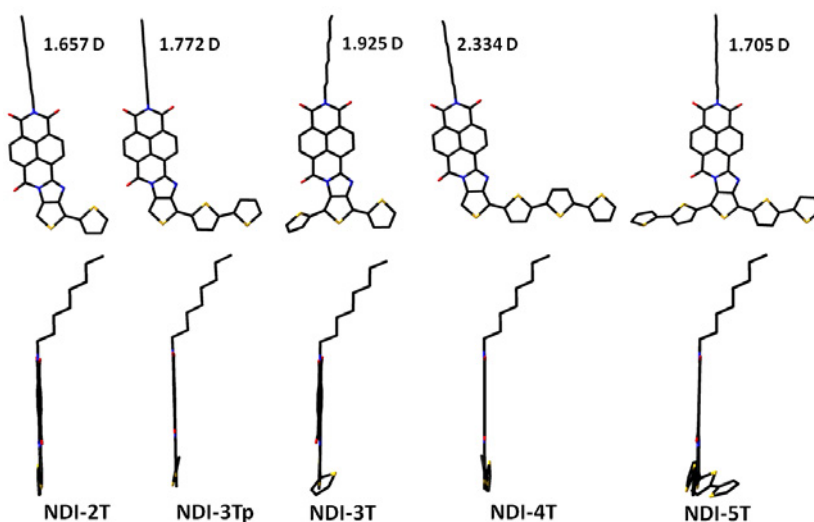
#### **5.1.4. Análisis de los semiconductores de tercera generación:**

##### **5.1.4.1. Optimización de la geometría molecular.**

Esta serie de semiconductores fue diseñada para investigar los efectos que produce el hecho de aliviar la distorsión del esqueleto de oligotiofeno, evitando las interacciones repulsivas azufre-carbonilo y

aumentar así la conjugación  $\pi$  al tiempo que se mejora el empaquetamiento en el estado sólido.

Para modelar estos cambios estructurales, se optimizó la geometría molecular de estos semiconductores mediante cálculos DFT. Los resultados se muestran en la figura 47. También se muestran en la figura 47 los resultados obtenidos para el compuesto de la primera generación **NDI-3T** para facilitar la comparación.



**Figura 47.** Optimización de la geometría molecular (DFT//B3LYP/6-31G\*\*) y momentos dipolares calculados para los semiconductores indicados.

Como queda reflejado en la figura, mientras que la molécula **NDI-3T** tiene un ángulo diedro de  $54^\circ$  entre los planos de los anillos de tiofeno, los ángulos diedros observados para la tercera generación son de aproximadamente  $12^\circ$ , como consecuencia de haber eliminado las interacciones repulsivas causantes de la distorsión en el esqueleto de oligotiofeno.

Debido a la estructura asimétrica de las moléculas, y la consecuente existencia de un alto valor de momento dipolar, se espera que estas moléculas se empaqueten siguiendo un modelo cara-a-cara antiparalelo y con las moléculas parcialmente desplazadas una con respecto a la molécula vecina. Esta suposición se apoya en la estructura obtenida a partir de los datos de Rayos X de monocristal para la molécula de la primera generación **NDI-T-Ph-T**.<sup>145</sup> En esta molécula se encontró una configuración cara a cara antiparalela y parcialmente deslizada, aunque el momento dipolar es menor que el encontrado en los semiconductores de tercera generación. En estos sistemas el HOMO está localizado en el fragmento de oligotiofeno (figura 49b) por lo que una disposición antiparalela disminuiría el solapamiento entre los orbitales HOMO de moléculas vecinas. Por otro lado, se espera un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  más próximo entre las moléculas, como consecuencia de la estructura molecular plana, lo que beneficiaría el solapamiento.

Se calcularon también para esta serie de semiconductores las energías de reorganización interna para el transporte de electrones y huecos.<sup>127</sup> Los resultados se muestran en la tabla 13.

Semiconductor	$\lambda_e$ (eV)	$\lambda_h$ (eV)
NDI-2T	0.26	0.32
NDI-3T	0.30	0.43
NDI-3Tp	0.25	0.31
NDI-4T	0.26	0.31
NDI-5T	0.30	0.41

**Tabla 13.** Energías de reorganización calculadas (DFT//B3LYP/6-31G\*\*) para los semiconductores de la tercera generación.

Los valores de energía de reorganización de electrones son más bajos para los semiconductores con estructura plana, 0.25 – 0.26 eV, que para los semiconductores con distorsión en el esqueleto de oligotiofeno, encontrándose valores de 0.30 eV para **NDI-3T** y **NDI-5T**. Esta tendencia es más pronunciada en los valores de energía de reorganización de huecos, encontrándose valores entre 0.31 – 0.32 eV para **NDI-2T**, **NDI-3Tp** y **NDI-4T** y 0.41 – 0.43 eV para **NDI-3T** y **NDI-5T**. Estos resultados son esperables, dado que el HOMO está localizado en la cadena de oligotiofeno, donde tiene lugar la distorsión del esqueleto conjugado.

#### **5.1.4.2. Caracterización óptica y electroquímica.**

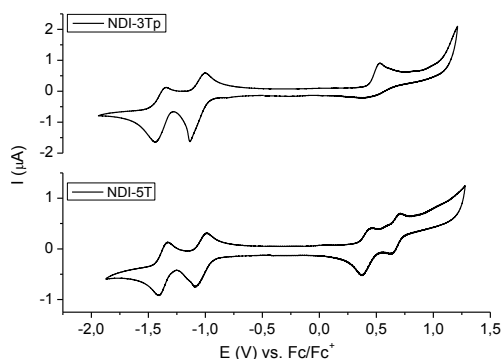
Para entender los efectos de la estructura molecular plana en las propiedades electrónicas de los semiconductores se llevaron a cabo medidas de caracterización electroquímica y absorción óptica.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica en diclorometano, usando TBAHFP (0.1 M) como electrolito soporte y platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. Los potenciales se referenciaron al sistema Fc/Fc<sup>+</sup>.

En la tabla 14 se resumen los datos electroquímicos más relevantes, incluyendo las energías HOMO y LUMO calculadas teórica y experimentalmente, y en la figura 48 se muestran los voltamperogramas obtenidos para las moléculas **NDI-3Tp** y **NDI-5T** a modo de ejemplo.

Semicond.	$E_{red1}^{1/2}$	$E_{red2}^{1/2}$	$E_{ox1}$	$E_{ox2}$	$E_g^{CV}$	LUMO (eV)	HOMO (eV)
NDI-1T	-0.65	-1.04	1.39	-	2.04	-3.79 (-3.38)	-5.83 (-6.14)
NDI-2T	-0.56	-0.90	1.33	-	1.89	-3.88 (-3.35)	-5.77 (-5.46)
NDI-3T	-0.57	-0.93	1.11	-	1.68	-3.87 (-3.33)	-5.55 (-5.30)
NDI-3Tp	-0.55	-0.88	1.06	-	1.61	-3.89 (-3.33)	-5.50 (-5.19)
NDI-4T	-0.53	-0.88	0.94	-	1.47	-3.91 (-3.39)	-5.38 (-5.04)
NDI-5T	-0.52	-0.85	0.93*	1.19*	1.45	-3.92 (-3.35)	-5.37 (-5.02)

**Tabla 14.** Potenciales electroquímicos (V) frente a SCE (0.52 V vs.  $Fc/Fc^+$ ) de los compuestos indicados en diclorometano y energías de los orbitales frontera estimadas a partir de los datos de voltamperometría cíclica. Entre paréntesis se muestran los valores de energía de los orbitales frontera calculados teóricamente (DFT//B3LYP/6-31G\*\*). \* Potenciales de onda media.



**Figura 48.** Voltamperogramas cíclicos de los compuestos indicados.

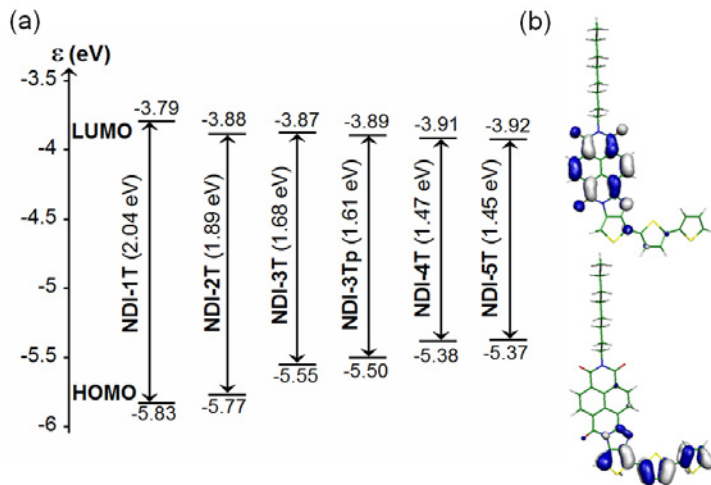
Como puede verse en la tabla, todas las moléculas muestran dos procesos de reducción reversibles y un proceso de oxidación irreversible, excepto la molécula **NDI-5T**, para la cual tienen lugar dos procesos de oxidación reversibles. De estos valores, se pueden extraer los valores de

## Capítulo 2. Discusión de Resultados

energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO usando las mismas aproximaciones que se usaron para el resto de semiconductores estudiados previamente.

Se observa que las energías de los orbitales LUMO permanecen casi inalteradas, sin embargo, a medida que se va extendiendo la cadena de oligotiofeno los orbitales HOMO se desestabilizan.

Este resultado es consistente con la topología de los orbitales frontera (figura 49b), de la cual se puede ver claramente que el LUMO está confinado en el núcleo de naftaleno, mientras que el HOMO está localizado fundamentalmente en el esqueleto de oligotiofeno. Este hecho ofrece interesantes posibilidades, ya que la separación espacial de los dos orbitales frontera se puede optimizar variando la longitud de la cadena de oligotiofeno en estas moléculas sin sacrificar el transporte electrónico.



**Figura 49.** a) Niveles de energía HOMO y LUMO calculados a partir de los datos electroquímicos para los semiconductores indicados. Los valores del gap electroquímico se muestran entre paréntesis. b) Topología de los orbitales frontera LUMO (arriba) y HOMO (abajo) calculados para **NDI-3Tp**.

Como queda reflejado en la figura 49a, la energía del gap electroquímico de los compuestos **NDI-nT** decrece progresivamente a medida que aumenta la cadena de oligotifeno debido a la correspondiente modulación de la energía del HOMO.

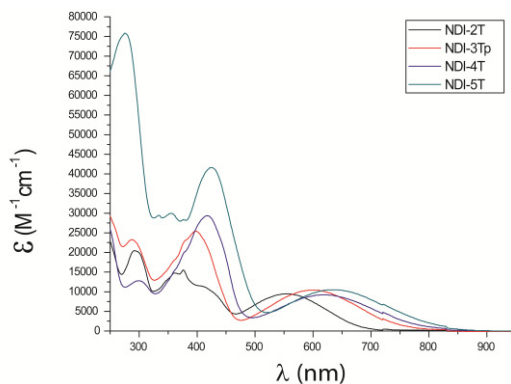
Para los compuestos **NDI-4T** y **NDI-5T**, las energías de los orbitales HOMO se aproximan mucho al nivel de Fermi del oro (-5.0 eV), facilitándose así la inyección de huecos y permitiendo el transporte de tipo *p*. Dado que las energías del LUMO permanecen prácticamente inalteradas con respecto a la primera generación de semiconductores, los cuales son activos en el régimen de tipo *n*, se podría esperar una respuesta ambipolar en estos compuestos.

El orbital HOMO en **NDI-3Tp** resulta desestabilizado con respecto a su homólogo de la primera generación **NDI-3T**. Este hecho revela claramente la interrupción de la conjugación en **NDI-3T** debido a la repulsión oxígeno-azufre. Estos efectos estéricos se evitaron deliberadamente en **NDI-3Tp**, **NDI-2T** y **NDI-4T**. Así, usando esta estrategia de diseño, el gap energético en **NDI-3Tp** se ha comprimido en aproximadamente 0.1 eV y la energía del HOMO se ha incrementado de -5.55 a -5.50 eV. Este reajuste en los niveles energéticos, junto con otros factores, es probablemente el origen de la semiconducción ambipolar, como se argumenta en las siguientes secciones.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos teóricamente mediante cálculos DFT (Tabla 14), en los cuales se encuentran las mismas tendencias energéticas.

Los espectros de absorción óptica de los presentes semiconductores se registraron en diclorometano. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 50 y se resumen en la tabla 15.

## Capítulo 2. Discusión de Resultados



**Figura 50.** Espectro de absorción UV-Vis para **NDI-2T** (línea negra), **NDI-3Tp** (línea roja), **NDI-4T** (línea azul) y **NDI-5T** (línea verde) en diclorometano.

Semicond.	$\lambda_{\max}^{\text{CT}}$ (nm)	$\epsilon^{\text{CT}}$ ( $\text{M}^{-1}\text{CM}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_g^{\text{opt}}$ (eV)
NDI-2T	557	9496	720	1.72
NDI-3Tp	610	10395	830	1.50
NDI-4T	626	9201	856	1.45
NDI-5T	645	10471	880	1.41

**Tabla 15.** Datos de espectroscopía UV-Vis medidos en diclorometano para los semiconductores indicados.

El espectro de absorción UV-Vis muestra para los cuatro compuestos las bandas esperadas de NDI y la cadena de oligotiofeno alrededor de 450 y 300 nm respectivamente.

La banda de menor energía, que también está presente en los cuatro compuestos, al igual que en el compuesto de primera generación **NDI-3T**, es una banda con gran carácter 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. Se observa un desplazamiento batocrómico de la banda, a medida que aumenta la longitud de la cadena de oligotiofeno. Como ya se vio en la caracterización electroquímica, esto se debe a una desestabilización del orbital HOMO provocada por el aumento de la conjugación. Esta banda de transferencia de carga aparece a longitud de onda mayor en **NDI-3Tp** (610 nm) que en **NDI-3T** (583 nm), hecho que revela nuevamente la interrupción de la conjugación en **NDI-3T** debido a la distorsión en el esqueleto de oligotiofeno.

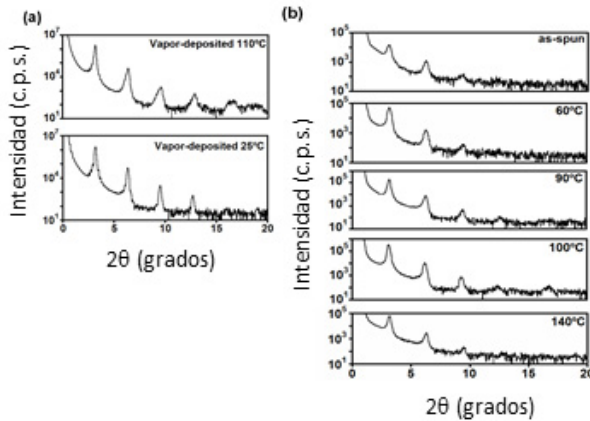
#### **5.1.4.3. Difracción de Rayos X en polvo.**

Se analizó la microestructura de películas finas fabricadas a partir de los semiconductores en estudio mediante difracción de Rayos X en polvo. Esta técnica, como ya se vio en el capítulo 1, permite obtener los espaciados  $d$  fuera del plano, permitiendo estimar la orientación molecular con respecto al electrodo base.

Las películas se prepararon mediante sublimación a vacío y a partir de disolución, y se depositaron en sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> sin tratar y funcionalizado con OTS y HMDS.

En la figura 51 se muestran los difractogramas de Rayos X obtenidos para el semiconductor **NDI-3Tp** a partir de películas depositadas a vacío o a partir de disolución sobre sustratos Si/SiO<sub>2</sub> funcionalizados con HMDS.

## Capítulo 2. Discusión de Resultados



**Figura 51.** Difractogramas de Rayos X de a) películas depositadas en fase vapor y b) películas depositadas en disolución de **NDI-3Tp** a las temperaturas de templado indicadas. Sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS.

Se observa claramente que la cristalinidad es más pronunciada en el caso de las películas sublimadas, observándose reflexiones de Bragg de hasta quinto orden, mientras que para las películas depositadas en disolución se observan reflexiones hasta el cuarto orden.

En la tabla 16 se resumen los valores de espaciado  $d$ , derivados de las diferentes películas de **NDI-3Tp**.

Compuesto	Condiciones de deposición (Método/Sustrato/T <sup>a</sup> )	$d$ (Å)	Angulo de inclinación (grados)
NDI-3Tp	Subl/H/110	27.87	30.8
	Subl/H/25	27.96	30.4
	Sol/H/60	28.41	28.8
	Sol/H/90	28.32	29.2
	Sol/H/100	28.69	27.8
	Sol/H/140	28.23	29.5
	Sol/H/sin templado	28.23	29.5
NDI-4T	Subl/H/110	28.32	29.2
	Subl/S/110	28.23	29.5
	Subl/H/25	28.23	29.5
	Subl/S/25	28.32	29.2

**Tabla 16.** Datos de difracción de Rayos X en polvo obtenidos para películas de los semiconductores **NDI-3Tp** y **NDI-4T** depositados en diferentes condiciones. Subl = Películas sublimadas, Sol = películas depositadas mediante “drop-casting”. H = HMDS, S: SiO<sub>2</sub> sin tratar. Temperatura dada en °C.

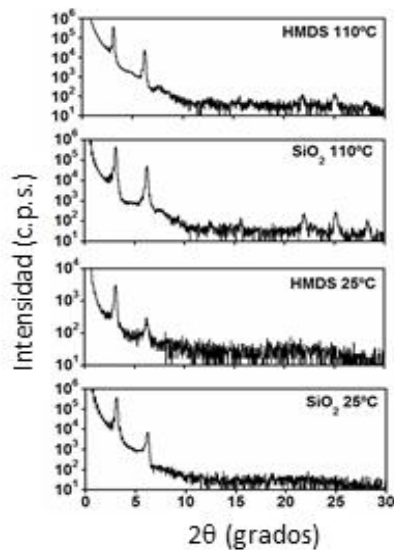
Los ángulos de inclinación se calcularon asumiendo para este compuesto un empaquetamiento similar al del compuesto **NDI-T-Ph-T**, es decir, un empaquetamiento cara a cara con los núcleos de naftaleno orientados en direcciones opuestas. Para simplificar el análisis de datos se ha considerado un empaquetamiento completamente antiparalelo, con un valor del eje largo de los pares de aproximadamente 32.43 Å.<sup>145</sup>

Los ángulos de inclinación del plano molecular respecto a la superficie del dieléctrico estimados para las diferentes películas de **NDI-3Tp** son bastante similares, con diferencias menores de 2°. Sin embargo, las películas depositadas a partir de disolución tienen ángulos ligeramente menores que los obtenidos en películas sublimadas.

## Capítulo 2. Discusión de Resultados

La figura 52 muestra los patrones de difracción de Rayos X de películas de **NDI-4T** preparadas en fase vapor en varias condiciones.

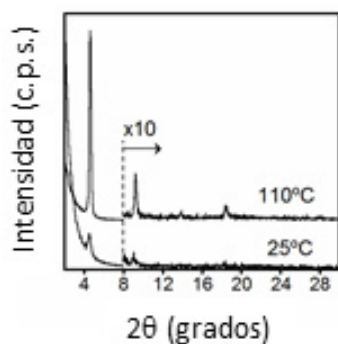
En las películas preparadas a 25° se observan únicamente dos picos de reflexión, mientras que a 110° la cristalinidad aumenta dramáticamente, observándose reflexiones de hasta noveno orden. Los valores de los ángulos de inclinación se calcularon utilizando la misma aproximación que para el caso de **NDI-3Tp**. Los datos se resumen en la tabla 16.



**Figura 52.** Difractogramas de Rayos X de películas sublimadas de **NDI-4T** en las condiciones indicadas.

Las películas estudiadas de **NDI-5T** no muestran picos de reflexión. Al igual que en **NDI-3T**, las películas formadas son amorfas. Este hecho se puede relacionar con la falta de orden en el empaquetamiento debido a las distorsiones en el esqueleto de oligotiofeno, presentes en ambos compuestos.

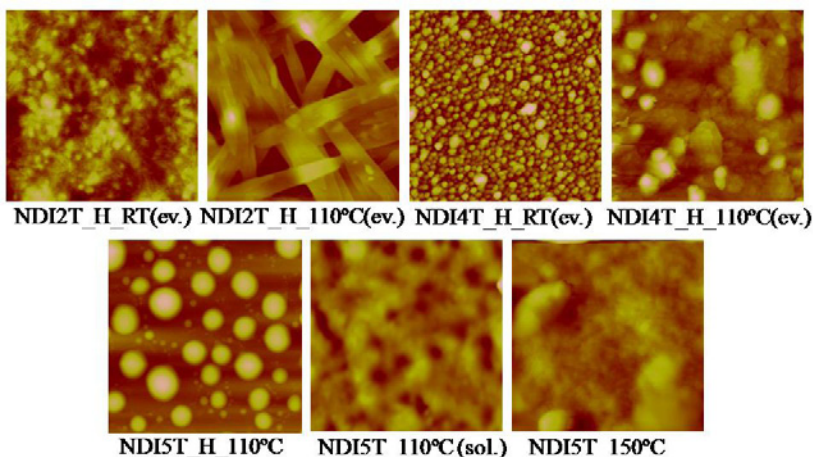
Finalmente, las películas de **NDI-2T** muestran reflexiones de hasta cuarto orden para películas sublimadas a 110°C, perdiéndose cristalinidad cuando éstas se depositan a temperatura ambiente. (Figura 53).



**Figura 53.** Difractogramas de Rayos X de **NDI-2T** en las condiciones indicadas para películas sublimadas.

#### **5.1.4.4. Análisis de la morfología de las películas de semiconductor mediante microscopía de fuerza atómica.**

La morfología de las películas fabricadas para los cuatro semiconductores bajo estudio se analizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). En la figura 54 se muestran las imágenes de AFM obtenidas para películas fabricadas en distintas condiciones.



**Figura 54.** Imágenes AFM de películas de **NDI-2T**, **NDI-4T** y **NDI-5T** en las condiciones indicadas. Tamaño de las imágenes: 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ ; ev. = películas depositadas en fase vapor, sol.= películas depositadas en disolución

Las imágenes obtenidas para el compuesto **NDI-2T** muestran un cambio sustancial de la morfología de las películas con la temperatura de deposición. En las películas fabricadas a temperatura ambiente se observa la formación de granos muy pequeños y redondeados, mientras que a 110  $^{\circ}\text{C}$  se observan cristales alargados de entre 4 y 5  $\mu\text{m}$  de longitud.

En el caso del compuesto **NDI-3Tp** (Figura 55a) se observan granos pequeños y bien interconectados para películas sublimadas a 25  $^{\circ}\text{C}$  sobre sustratos tratados con OTS y HMDS. En OTS se observan granos alargados, mientras que en HMDS los granos son redondos. A mayores temperaturas de deposición, se observa el secado de las películas y la formación de islas, reduciéndose la conectividad entre granos. Este efecto es más pronunciado en películas depositadas sobre HMDS, observándose islas de mayores dimensiones.

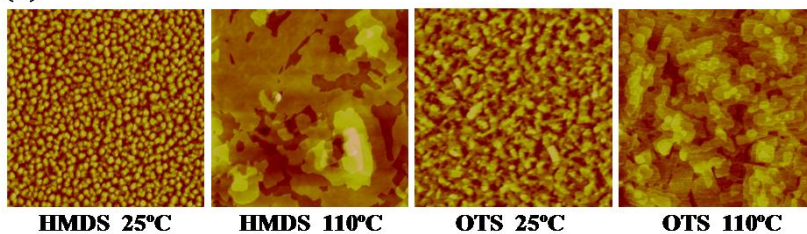
Las películas de **NDI-4T** (Figura 54) muestran pequeños granos alargados en películas depositadas a temperatura ambiente. El tamaño de

los granos aumenta cuando la temperatura de deposición es mayor (110 °C) y además en este caso no se observa el secado de la película.

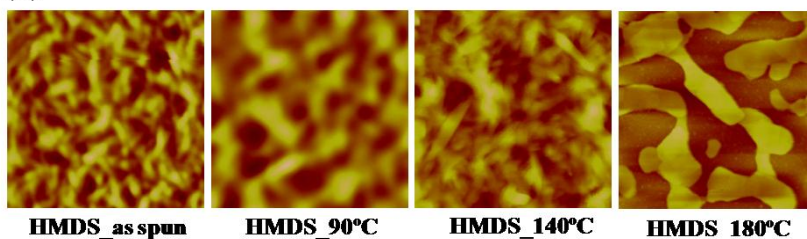
Las imágenes de **NDI-5T** revelan la formación de películas amorfas, como se observó por difracción de Rayos X.

Finalmente, se investigó el efecto de la temperatura de templado en la morfología de las películas preparadas a partir de disolución del compuesto **NDI-3Tp**. Las imágenes se muestran en la figura 55b.

(a)



(b)



**Figura 50.** Imágenes de AFM del compuesto **NDI-3Tp**. a) Películas depositadas mediante sublimación a las temperaturas indicadas, y b) Películas depositadas a partir de disolución y templadas a las temperaturas indicadas. Tamaño de las imágenes 5 $\mu$ m x 5 $\mu$ m.

Como queda reflejado en las imágenes, en las películas de **NDI-3Tp** sin templado se forman granos pequeños y alargados, cuyas dimensiones aumentan sustancialmente a medida que se aumenta la temperatura de templado. Sin embargo, a temperaturas muy altas los granos están mal interconectados.

5.1.4.5. Caracterización de los transistores de efecto campo.

Se fabricaron dispositivos “contactos arriba/base abajo” de los semiconductores sintetizados para evaluar las características de transporte de carga como función de la arquitectura molecular y la microestructura de la película. En la tabla 17 se resumen los datos obtenidos para los transistores fabricados a partir de películas depositadas por sublimación a vacío.

Semicond.	S/T	$\mu_c$	$V_T$	$I_{ON}/I_{OFF}$	$\mu_h$	$V_T$	$I_{ON}/I_{OFF}$
<b>NDI-2T</b>	<b>H/110</b>	$1.41 \times 10^{-2}$ ( $2.60 \times 10^{-2}$ )	31	$10^5$			
<b>NDI-2T</b>	<b>H/25</b>	$2.11 \times 10^{-3}$ ( $3.15 \times 10^{-3}$ )	50	$10^5$			
<b>NDI-3Tp</b>	<b>H/25</b>	$1.27 \times 10^{-3}$ ( $1.58 \times 10^{-3}$ )	34	$2 \times 10^2$			
<b>NDI-3Tp</b>	<b>O/25</b>	$1.83 \times 10^{-3}$ ( $1.95 \times 10^{-3}$ )	42	$3 \times 10^2$	$1.67 \times 10^{-4}$ [ $1.67 \times 10^{-4}$ ]	-62	$4 \times 10^2$
<b>NDI-4T</b>	<b>H/110</b>	$7.53 \times 10^{-3}$ ( $9.19 \times 10^{-3}$ )	41	$10^2$	$1.13 \times 10^{-3}$ [ $1.67 \times 10^{-3}$ ]	-51	10
<b>NDI-4T</b>	<b>H/25</b>	$6.37 \times 10^{-5}$ ( $6.70 \times 10^{-5}$ )	28	$3 \times 10^2$	$4.79 \times 10^{-5}$ [ $1.00 \times 10^{-4}$ ]	-59	$10^2$
<b>NDI-5T</b>	<b>H/110</b>	$3.21 \times 10^{-6}$ ( $6.16 \times 10^{-6}$ )	54	$10^2$			

**Tabla 17.** Datos de caracterización de los transistores para películas depositadas mediante sublimación de los semiconductores indicados. Los valores de movilidad máxima se muestran entre paréntesis. Movilidad dada en  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $V_T$  en V, Temperatura en °C. O = Sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratado con OTS. H = sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS.

En esta serie de semiconductores, el compuesto **NDI-2T** es el que mayor movilidad electrónica presenta, con un valor máximo de  $2.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para películas depositadas a 110°C, sin embargo este valor decae casi en un orden de magnitud cuando las películas se fabrican a 25°C. Este decaimiento de la movilidad es debido a la menor cristalinidad de las

películas depositadas a 25°C, como se observa en difracción de Rayos X y AFM. Para altas temperaturas de deposición, los datos de XRD muestran reflexiones de Bragg agudas hasta de cuarto orden, y las imágenes de AFM muestran la existencia de granos alargados, lo que debería beneficiar el transporte de carga. El hecho de que este semiconductor solo presente actividad en el régimen de tipo *n* es de esperar, puesto que aunque la energía del LUMO permanece inalterada, la energía del HOMO es de -5.77 eV, energía comparable a la del compuesto de primera generación **NDI-1T**. Además el HOMO está localizado en el fragmento de bitiofeno, el cual es demasiado pequeño para estabilizar las cargas positivas. De hecho, la actividad en transistores no ha sido descrita para ningún derivado de bitiofeno hasta la fecha. Sin embargo, el orbital LUMO está localizado en el núcleo de naftaleno, con una energía de -3.77 eV, permitiendo el transporte de electrones.

El compuesto **NDI-3Tp** es activo en transistores solamente cuando se deposita a temperatura ambiente. Si las películas se depositan sobre sustratos tratados con OTS este semiconductor muestra un comportamiento ambipolar, mientras que en HMDS solo es activo en el régimen de tipo *n*. Por último, si el sustrato es Si/SiO<sub>2</sub> el valor de la movilidad decae mucho, probablemente debido al fenómeno de atrapamiento de electrones de los grupos SiOH de la superficie del dieléctrico.<sup>150</sup>

En el compuesto **NDI-4T**, todas las películas son activas en transistores y muestran comportamiento ambipolar en las condiciones evaluadas. Sin embargo, las movilidades son mucho más altas para películas fabricadas a 110°C.

---

<sup>150</sup> L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature*, **2005**, 434, 194.

## Capítulo 2. *Discusión de Resultados*

El compuesto **NDI-5T** muestra con diferencia el peor resultado de los semiconductores de la serie, probablemente reflejando la distorsión del esqueleto de oligotiofeno.

También se fabricaron transistores con las películas depositadas en disolución para **NDI-3Tp** y **NDI-5T**. No se fabricaron para **NDI-4T** debido a su baja solubilidad. Los datos obtenidos se resumen en la tabla 18.

Todos los dispositivos así preparados muestran comportamiento ambipolar bajo las condiciones medidas. Se puede ver que en **NDI-3Tp**, los valores de movilidad cambian con la temperatura de templado. Así, para películas de **NDI-3Tp** sin templar se obtienen movilidades máximas de  $3.19 \times 10^{-3}$  y  $1.13 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para electrones y huecos respectivamente, mientras que estos valores aumentan sustancialmente para temperaturas cercanas a  $90^\circ\text{C}$ , encontrándose valores de movilidad máxima de  $2.01 \times 10^{-2}$  y  $6.79 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para electrones y huecos respectivamente. A temperaturas de templado por encima de  $90^\circ\text{C}$  se produce una ligera disminución de las movilidades, aunque la ambipolaridad es todavía evidente.

Comp.	T <sup>a</sup>	$\mu_e$	V <sub>T</sub>	I <sub>ON</sub> /I <sub>OFF</sub>	$\mu_h$	V <sub>T</sub>	I <sub>ON</sub> /I <sub>OFF</sub>
NDI-3T	<b>Sin temp lar</b>	2.44x10 <sup>-3</sup> [3.19x10 <sup>-3</sup> ]	37	10 <sup>2</sup>	6.35x10 <sup>-4</sup> [1.13x10 <sup>-3</sup> ]	-57	20
NDI-3T	<b>60</b>	9.00x10 <sup>-3</sup> [1.07x10 <sup>-2</sup> ]	33	4x10 <sup>2</sup>	2.95x10 <sup>-3</sup> [5.69x10 <sup>-3</sup> ]	-64	40
NDI-3T	<b>90</b>	1.10x10 <sup>-2</sup> [2.01x10 <sup>-2</sup> ]	43	10 <sup>2</sup>	2.48x10 <sup>-3</sup> [6.79x10 <sup>-3</sup> ]	-68	30
NDI-3T	<b>100</b>	4.67x10 <sup>-3</sup> [5.21x10 <sup>-3</sup> ]	39	4x10 <sup>2</sup>	8.46x10 <sup>-4</sup> [1.55x10 <sup>-3</sup> ]	-64	10
NDI-3T	<b>120</b>	3.07x10 <sup>-3</sup> [4.59x10 <sup>-3</sup> ]	25	10 <sup>2</sup>	1.09x10 <sup>-3</sup> [2.30x10 <sup>-3</sup> ]	-57	20
NDI-3T	<b>140</b>	2.20x10 <sup>-3</sup> [2.94x10 <sup>-3</sup> ]	20	5x10 <sup>2</sup>	6.10x10 <sup>-4</sup> [1.32x10 <sup>-3</sup> ]	-61	50
NDI-3T	<b>180</b>	2.63x10 <sup>-3</sup> [3.25x10 <sup>-3</sup> ]	22	80	8.52x10 <sup>-4</sup> [1.29x10 <sup>-3</sup> ]	-45	20
NDI-5T	<b>90</b>	7.27x10 <sup>-6</sup> [8.52x10 <sup>-6</sup> ]	5	10	1.40x10 <sup>-5</sup> [1.77x10 <sup>-5</sup> ]	11	10
NDI-5T	<b>150</b>	5.63x10 <sup>-5</sup> [1.02x10 <sup>-4</sup> ]	27	5x10 <sup>3</sup>			

**Tabla 18.** Datos de caracterización de los transistores para películas depositadas mediante “drop-casting” de los semiconductores indicados. Los valores de movilidad máxima se muestran entre paréntesis. Movilidad expresada en cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, V<sub>T</sub> en V, Temperatura en °C. Sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS.

La ambipolaridad de las moléculas planas **NDI-3Tp** y **NDI-4T** puede entenderse en términos de su arquitectura y estructura electrónica. Hay tres importantes razones de la cuales deriva el transporte ambipolar comparado con la primera generación de semiconductores: 1) estructuras más planas que permiten un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  más cercano y aumentan la conjugación  $\pi$  intramolecular; 2) desplazamiento de las energías del HOMO debido al núcleo de oligotiofeno extendido, que se aproxima al nivel de Fermi de los electrodos de oro; y 3) disminución de la energía de reorganización de electrones y huecos con respecto a sus homólogos no planos, lo cual facilita los procesos de transporte de carga. Sin embargo, estas condiciones son necesarias, pero no suficientes, dado que los

## Capítulo 2. Discusión de Resultados

resultados muestran que el procesado de las películas afecta de forma dramática al transporte. Estas tendencias pueden explicarse en términos de la morfología de las películas de semiconductor, cristalinidad y empaquetamiento molecular.

Para **NDI-3Tp**, solo se encuentra movilidad electrónica para películas depositadas en sustratos de HMDS, mientras que se observa un comportamiento ambipolar para películas depositadas en OTS a temperatura ambiente. Este diferente comportamiento se puede relacionar con las diferencias encontradas en la morfología de las películas, como se muestra en la figura 55, en la cual se observa que para HMDS se forman granos redondos y pequeños, mientras en OTS predomina la formación de granos alargados. Aunque los valores de movilidad obtenidos en ambos casos, OTS y HDMS, son bastante bajos, con valores del orden de  $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para electrones y huecos respectivamente, estos parámetros son sustancialmente mayores que los descritos previamente para el semiconductor no plano **NDI-3T**. Este resultado es consistente con la mayor cristalinidad y mayor solapamiento orbital en los semiconductores planos. La inactividad observada en las películas depositadas a mayores temperaturas probablemente se deba a la formación de islas pobremente interconectadas.

En contraste, cuando las películas de **NDI-3T** se depositan a partir de disolución en HMDS y se templean a distintas temperaturas, todas muestran un rendimiento en transistores mejorado y características ambipolares. El mejor resultado se encuentra en películas templadas a  $90^\circ\text{C}$ , mientras que mayores temperaturas de templeado resultan en una disminución de la movilidad. Este resultado está de acuerdo con los datos de difracción de rayos X, en los que se observa una mayor cristalinidad para temperaturas de templeado entre  $60$  y  $100^\circ\text{C}$ . Se obtienen menores movilidades para muestras sin templear o tratadas a mayores temperaturas. Las películas de **NDI-3Tp** templadas a  $90$  y  $100^\circ\text{C}$  muestran picos de difracción por encima del cuarto orden, además, las imágenes de AFM

indican que cuando se incrementa la temperatura de templado, las dimensiones de los granos aumentan, pero pierden la conectividad a muy altas temperaturas, lo que compromete probablemente el rendimiento eléctrico. Las imágenes de AFM de las películas depositadas en disolución muestran estructuras alargadas, como se observó previamente en películas sublimadas sobre OTS. Sin embargo, el tamaño de los granos de las películas depositadas en disolución es más grande, lo que se traduce en un mayor valor de movilidad.

Respecto a las películas y dispositivos de **NDI-4T**, solo se analizaron muestras depositadas en fase vapor debido a limitaciones de solubilidad. Este compuesto muestra un comportamiento ambipolar para todas las películas analizadas. Se observa un peor rendimiento para películas depositadas a temperatura ambiente, hecho que se puede atribuir a la cristalinidad y morfología observadas. Las películas crecidas a 25°C presentan menor grado de cristalinidad, con solo picos de difracción de segundo orden, frente a los nueve picos de difracción observados para películas depositadas a 110°C. Además, la figura 54 muestra que las películas depositadas a temperatura ambiente presentan granos redondos similares a los vistos para **NDI-3Tp** depositado bajo condiciones similares, y ambas películas proporcionan peores propiedades del transistor. En contraste, cuando las películas se depositan en HMDS a 110°C, se obtienen granos más grandes y menos redondeados, aumentando el rendimiento eléctrico en dos órdenes de magnitud.

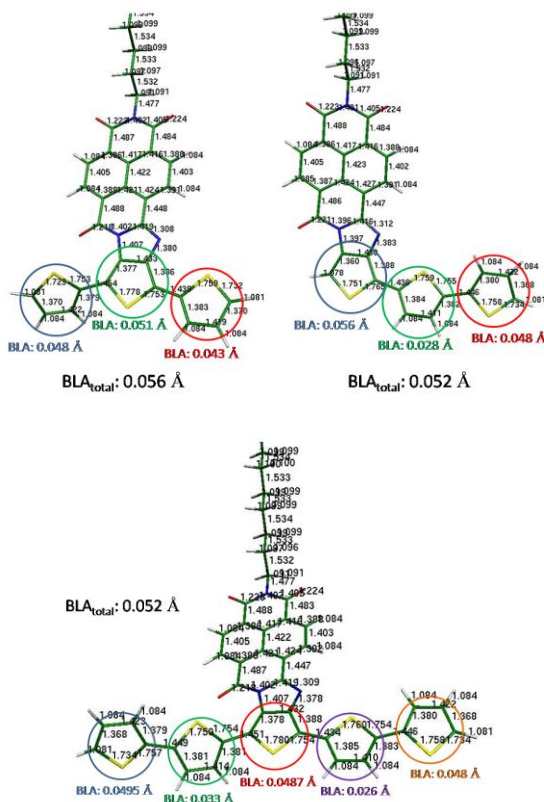
### **5.1.5. Conjugación $\pi$ frente a cristalinidad. El caso de NDI-5T.**

Para determinar si el origen de la ambipolaridad en esta segunda generación de semiconductores es debido al aumento de la conjugación intramolecular y/o el aumento del solapamiento intermolecular HOMO-HOMO debido a la densidad del empaquetamiento cristalino, se sintetizó el semiconductor **NDI-5T**. Esta molécula combina la misma distorsión de esqueleto encontrada en **NDI-3T**, lo que dificulta un empaquetamiento

crystalino cercano, pero muestra una conjugación  $\pi$  incrementada, como se encuentra en **NDI-3Tp**. El grado de conjugación  $\pi$  se estima mediante cálculos de parámetro de alternancia de longitud de enlace (BLA), el cual es la diferencia entre la media de las longitudes de un enlace simple y doble conjugados en la cadena de oligotiofeno, y se relaciona con la extensión de la aromatización/quinoización molecular.<sup>151</sup> Así, un valor bajo del parámetro BLA indica mayor quinoización y por tanto, una estructura más conjugada. Para estimar la extensión de la conjugación  $\pi$ , se llevó a cabo la optimización molecular de **NDI-3T**, **NDI-3Tp** y **NDI-5T** usando técnicas DFT y se estimaron los parámetros BLA usando las longitudes de enlace optimizadas. Considerando que estas tres moléculas están conectadas de manera similar a un fragmento arileno, es razonable asumir que la BLA del fragmento de oligotiofeno es suficiente para estimar la conjugación  $\pi$ . El parámetro BLA de esqueleto de tertiofeno en **NDI-3T** es 0.056 Å, y decrece a 0.052 para **NDI-3Tp**, que está de acuerdo con el aumento esperado de la conjugación debido a la planaridad molecular. Además, el valor BLA para el fragmento de oligotiofeno en **NDI-3Tp** es igual que el de **NDI-5T** (figura 56), indicando un grado similar de conjugación  $\pi$ .

---

<sup>151</sup> a) C. Moreno Castro, M. C. R. Delgado, V. Hernandez, S. Hotta, J. Casado, J. T. L. Navarrete, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 10419; b) R. Ponce Ortiz, J. Casado, S. Rodriguez Gonzalez, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, P. M. Viruela, E. Orti, K. Takimiya, T. Otsubo, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 470; c) J. Casado, R. P. Ortiz, M. C. R. Delgado, R. Azumi, R. T. Oakley, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 10115.



**Figura 56.** Optimización de la geometría molecular para NDI-3T, NDI-3Tp y NDI-5T. Los parámetros de alternancia de longitud de enlace (BLA) se han calculado para cada anillo de tiofeno y para esqueleto de oligotiofeno ( $BLA_{total}$ ).

Los transistores fabricados a partir de películas sublimadas de **NDI-5T** son activos en el régimen  $n$  y muestran muy bajas movilidades, del orden  $3.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Sin embargo, las películas de **NDI-5T** fabricadas a partir de disolución y templadas a  $90^\circ\text{C}$  muestran transporte ambipolar, en el que el transporte de huecos y electrones está equilibrado, con movilidades del orden de  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Este resultado sugiere que la distorsión de esqueleto no es la principal razón que impide el transporte de huecos, aunque ciertamente disminuye la movilidad debido al menor orden en las películas, como puede verse en difracción de Rayos X. Más bien, se

## *Capítulo 2. Discusión de Resultados*

piensa que la ausencia de ambipolaridad en **NDI-3T** es debida principalmente a la menor conjugación  $\pi$ , que estabiliza el orbital HOMO, aunque la cristalinidad y morfología de las películas juega un papel importante.

## **5.2. Parte experimental**

---



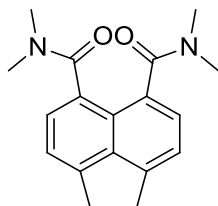
**Caracterización:** Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron medidos en equipos Bruker AC-200, Avance 300, y AMX 500. Los desplazamientos químicos han sido referenciados con la señal a 0.0 ppm del tetrametilsilano (TMS) para  $^1\text{H}$ -RMN y a 77.00 ppm del  $\text{CDCl}_3$  para  $^{13}\text{C}$ -RMN. Se han empleado las siguientes notaciones: s (singlete), d (doblete), t (triplete) y m (multiplete). Para la asignación de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se ha empleado: *Naft* (naftaleno), *Pery* (perileno), *Th* (tiofeno) y *Ph* (fenilo). Los espectros de masas fueron registrados mediante técnicas MALDI-TOF y FAB/IE en equipos Bruker Reflex 2 y FAB/IE MAT95 XP Thermofisher respectivamente. Los espectros FTIR 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 análisis elementales se realizaron en un equipo Perkin-Elmer EA 2400. Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 50.

**Electroquímica:** Los experimentos se realizaron empleando un potencióstato Metrohm Autolab PGSTAT-302 en una celda de 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.

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

**Síntesis de los semiconductores NIP-nT de segunda generación:**

**Síntesis de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-dihidroacenaftileno-5,6-dicarboxamida (79).<sup>146</sup>**



Sobre una disolución de acenafteno (5 g, 32.42 mmol) en 25 ml de clorobenceno anhidro se añadió bajo atmósfera de argón cloruro de dimetilcarbamilo (8 ml, 86.66 mmol). La mezcla se enfrió a 0 °C y se adicionó poco a poco tricloruro de aluminio (12g, 90mmol). La reacción se calentó a 80 °C durante 3 horas y después de este tiempo se enfrió a 0 °C. Se adicionó de nuevo cloruro de dimetilcarbamilo (3.5 ml, 38 mmol) y cloruro de aluminio (7.2 g, 54 mmol) y la disolución se calentó a reflujo durante 18 horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y cuidadosamente se vertió sobre 200 ml de una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 5% previamente enfriada a 0 °C. La mezcla se extrajo con cloroformo (3 x 100 ml) y la fase orgánica se lavó con agua (2 x 100 ml) y con una disolución saturada acuosa de NaHCO<sub>3</sub> (100 ml). El extracto orgánico se secó con sulfato magnésico y el disolvente se eliminó en el rotavapor. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano/acetato de etilo 1:1) y finalmente se recristalizó en etanol-agua obteniéndose el compuesto **79** (5.670 g, 59%) como un sólido marrón claro.

<sup>1</sup>H-RMN ( 300MHz, d6-DMSO)  $\delta$  = 7.39 (d, J = 7.2Hz, 2H, Ar), 7.34 (d, J = 7.2Hz, 2H, Ar), 3.40 (s, 4H), 2.94 (s, 6H), 2.76 (s, 6H).

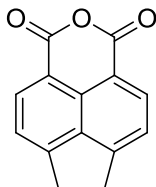
<sup>13</sup>C-RMN (75MHz, d6-DMSO)  $\delta$  = 170.1, 147.0, 138.9, 129.9, 127.0, 124.6, 119.2, 38.6, 34.3, 29.7.

FTIR (ATR, CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3023, 2925, 2855, 2364, 1723, 1636, 1506, 1457, 1394, 1360, 1272, 1221, 1179, 1105, 1063, 954, 847, 772.

EM (IE)  $m/z$  = 296.15 (M<sup>+</sup>)

P.f.: 137-138 °C

**Síntesis de 6,7-dihidroindeno[6,7,1-*def*]isocromeno-1,3-diona (80).**



Se suspendieron 517 mg (1.74 mmol) de diamida **79** en 7 ml de ácido clorhídrico concentrado. La suspensión se calentó a 60 °C y se mantuvo a esta temperatura y con agitación durante 3.5 h. Pasado este tiempo, el precipitado amarillo formado se filtró a vacío y se lavó con abundante agua. Posteriormente el sólido se disolvió con diclorometano se secó con sulfato magnésico y el disolvente se eliminó en el rotavapor. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano) obteniéndose 183 mg (47%) de anhídrido como un sólido blanco.

<sup>1</sup>H-RMN ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.50 (d, J = 7.4Hz, 2H, *Ar*), 7.61 (d, J = 7.4 Hz, 2H, *Ar*), 3.61 (s, 4H)

<sup>13</sup>C-RMN (75MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 164.1, 160.9, 155.7, 134.9, 121.6, 115.6, 32.0.

FTIR (ATR, CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3085, 2924, 2854, 2362, 1778, 1738, 1659, 1626, 1503, 1450, 1410, 1297, 1230, 1201, 1152, 1114, 1091, 1042, 982, 946, 859, 828, 793, 758, 714, 680, 638.

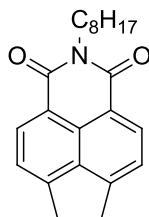
EM (IE): ( $m/z$ ) = 224 (M<sup>+</sup>)

## Capítulo 2. Parte experimental

Anal. Calc. Para  $C_{14}H_8O_3$ : C, 75.00 %; H, 3.60 %; Encontrado C, 74.67 %; H, 3.68 %.

P.f.: no funde, sublima a 270°C

### 2-octil-6,7-dihidro-1H-indeno[6,7,1-*def*]isoquinolina-1,3(2H)-diona (81a).



Bajo atmósfera de argón se suspendieron 177 mg (0.80 mmol) del anhídrido **80** en 5 ml de etanol absoluto. La suspensión se calentó a reflujo y tras una hora de calefacción se adicionó octilamina (0.132 ml, 0.80 mmol) gota a gota. La reacción se mantuvo a reflujo y con agitación durante 24 horas. Pasado este tiempo se eliminó el disolvente en el rotavapor y el sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano) obteniéndose 216 mg (80%) de producto como un sólido amarillo.

$^1H$  RMN (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 8.49 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, *Ar*), 7.55 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, *Ar*), 4.22 – 4.12 (m, 2H), 3.56 (s, 4H), 1.76 -1.66 (m, 2H), 1.33-1.20 (m, 10H), 0.89-0.84 (m, 3H)

$^{13}C$  RMN (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  164.1, 153.4, 137.5, 132.4, 126.1, 120.6, 119.0, 40.1, 31.6, 31.4, 29.1, 29.0, 28.0, 26.9, 22.4, 13.8.

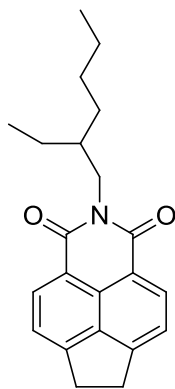
FTIR (ATR,  $CH_2Cl_2$ ),  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 2925, 2854, 1691, 1659, 1628, 1460, 1413, 1380, 1340, 1240, 1213, 1155, 1115, 1072, 1016, 962, 859, 825, 772, 727, 633.

EM (IE)  $m/z$  = 335.1 ( $M^+$ )

Anal.: calculado para  $C_{14}H_{25}NO_2$ : C, 78.77 %; H, 7.51 %; N, 4.18 %; Encontrado C, 78.55 %; H, 7.28%; N, 4.13 %.

P.f.: 96 - 97 °C

**2-(2-etilhexil)-6,7-dihidro-1H-indeno[6,7,1-def]isoquinolina-1,3(2H)-diona (81b):**



Bajo atmósfera de argón se suspendieron 183 mg (0.82 mmol) del anhídrido **80** en 7 ml de etanol absoluto. La suspensión se calentó a reflujo y tras una hora de calefacción se adicionó 2-etilhexilamina (0.16 ml, 0.984 mmol) gota a gota. La reacción se mantuvo a reflujo y con agitación durante 24 horas. Pasado este tiempo se eliminó el disolvente en el rotavapor y el sólido obtenido se redisolvió en diclorometano (10 ml) y se lavó con agua (2 x 10 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano) obteniéndose 192 mg (70%) de producto como un sólido amarillo.

$^1H$  RMN (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 8.48 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, *Ar*), 7.55 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, *Ar*), 4.19 - 4.05 (m, 2H), 3.56 (s, 4H), 1.99 - 1.87 (m, 1H), 1.43 - 1.23 (m, 8H), 0.95 - 0.84 (m, 6H).

$^{13}C$  RMN (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 164.9, 153.9, 137.9, 132.9, 126.6, 121.0, 119.4, 44.2, 38.2, 31.8, 31.0, 28.9, 24.3, 23.2, 14.2, 10.9.

## Capítulo 2. Parte experimental

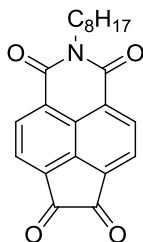
FTIR (ATR, CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2958, 2928, 2859, 1694, 1659, 1631, 1450, 1415, 1381, 1334, 1237, 1173, 1116, 1068, 975, 857, 831, 771, 727, 663, 641.

EM (MALDI TOF): ( $m/z$ ) = 335.8 (M<sup>+</sup>)

Anal.: calculado para C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>: C, 78.77 %; H, 7.51 %; N, 4.18 %; Encontrado C, 77.59 %; H, 7.40%; N, 4.16 %.

P.f.: 142-143°

### 2-octil-1H-indeno[6,7,1-def]isoquinolina-1,3,6,7(2H)-tetraona (82a).



Se disolvieron 40mg (0.119 mmol) de imida en 5 ml de anhídrido acético. Sobre esta disolución se adicionó poco a poco CrO<sub>3</sub> (100 mg, 1 mmol). La mezcla se mantuvo a 50 °C y con agitación durante 18 horas. Después el crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se vertió sobre 10ml de agua y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron con sulfato magnésico y el disolvente se eliminó a vacío. El sólido obtenido se purificó por cromatografía (sílica gel flash, diclorometano). Se obtuvieron 20 mg (46%) de un sólido amarillo.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.81 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 8.34 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 4.25 – 4.18 (m, 2H), 1.80-1.70 (m, 2H), 1.40-1.25 (m, 10H), 0.90-0.85 (m, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 186.4, 162.7, 143.9, 132.2, 127.0, 126.4, 123.0, 41.3, 31.9, 29.4, 29.3, 28.3, 27.3, 22.8, 14.2.

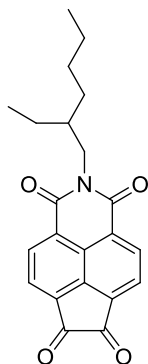
FTIR (ATR, CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3076, 2924, 2854, 1744, 1710, 1672, 1588, 1457, 1332, 1234, 1149, 1119, 1067, 980, 871, 824, 752, 725, 633.

EM (IE) ( $m/z$ ) = 363 (M<sup>+</sup>)

Anal.: calculado para C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>: C, 72.71 %; H, 5.82 %; N, 3.85 %; Encontrado C, 72.41 %; H, 5.67 %; N, 3.87 %.

P.f.: 196 - 197 °C

**2-(2-etilhexil)-1H-indeno[6,7,1-def]isoquinolina-1,3,6,7(2H)-tetraona (82b).**



Se disolvieron 670 mg de imida (1.99 mmol) en 35 ml de clorobenceno. Sobre esta disolución se adicionaron 2.300 g de oxidante BSA (4.37 mmol) y la reacción se mantuvo a 130 °C con agitación durante 48 horas. Pasado este tiempo el disolvente se eliminó en el rotavapor y el residuo sólido obtenido se redisolvió en diclorometano y se lavó con agua (2 x 15 ml). La fase orgánica se secó con sulfato magnésico y el disolvente se eliminó a presión reducida. El sólido se purificó por cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano) obteniéndose 570 mg (80%) de **90b** como un sólido amarillo.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.80 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, Ar), 8.34 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, Ar), 4.22-4.09 (m, 2H), 1.97-1.89 (d, 1H), 1.43-1.29 (m, 8H), 0.96-0.85 (m, 6H).

## Capítulo 2. Parte experimental

$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 186.4, 163.0, 143.9, 132.3, 126.9, 126.4, 123.0, 44.9, 38.1, 30.9, 28.8, 24.2, 23.2, 14.2, 10.8.

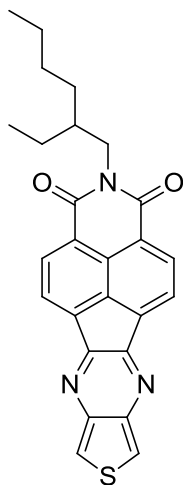
FTIR (ATR,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3072, 2960, 2927, 2860, 1743, 1706, 1670, 1624, 1588, 1455, 1373, 1327, 1234, 1171, 1146, 1119, 1059, 985, 876, 824, 754, 725.

EM (FAB): ( $m/z$ ) = 364.2 (M+1)

Anal.: calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ : C, 72.71 %; H, 5.82 %; N, 3.85 %;  
Encontrado C, 70.99 %; H, 5.76 %; N, 3.93 %.

P.f.: 180-182 °C

Síntesis de **NIP-1T**.



Se disolvieron 36mg (0.315) de 3,4-diaminotiofeno en 80ml de cloroformo anhidro bajo atmósfera de argón. Sobre esta disolución se adicionaron 109 mg (0.3 mmol) de dicetona **82b** y ácido *p*-toluensulfónico como catalizador (6 mg, 10 % mol). La reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla se lavó con  $\text{NaHCO}_3$  (aq) 10% y después con agua. La fase orgánica se secó con sulfato magnésico y se eliminó el disolvente. El residuo sólido obtenido se purificó

por cromatografía en columna (alúmina básica, diclorometano) obteniéndose 44 mg (33%) de un sólido amarillo.

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.68 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 8.38 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 8.08 (s, 2H), 4.22-4.09 (m, 2H), 2.01-1.91 (m, 1H), 1.42-1.25 (m, 8H), 0.97-0.86 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  163.9, 154.1, 141.8, 136.8, 132.8, 125.6, 124.3, 121.8, 119.7, 44.5, 38.3, 30.9, 28.9, 24.3, 23.3, 14.3, 10.8

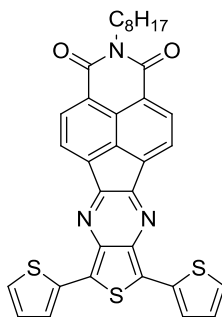
FTIR (ATR,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3097, 2958, 2928, 2863, 1703, 1666, 1636, 1592, 1454, 1377, 1328, 1234, 1165, 1115, 1077, 1043, 1004, 865, 820, 752, 654.

EM (FAB): ( $m/z$ ) = 442.4 (M+1)

Anal.: calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ : C, 70.72 %; H, 5.25 %; N, 9.59 %; S, 7.26 %; Encontrado C, 70.34 %; H, 5.29 %; N, 9.21 %; S, 6.90 %;

P.f.: 195-196 °C

### Síntesis de NIP-3T.



Se disolvieron 99.7 mg (0.36 mmol) de diaminotertiofeno (**61**) en 12 ml de cloroformo anhidro bajo atmósfera inerte. Sobre la disolución se adicionaron 80 mg (0.22 mmol) de dicetona **82a** y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico. La reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla de reacción se lavó con

## Capítulo 2. Parte experimental

una disolución de  $\text{NaHCO}_3$  (aq). La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico y se eliminó el disolvente en el rotavapor. Se obtuvo un sólido que se purificó por cromatografía en columna (sílica gel flash,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) obteniéndose 90 mg (67%) de **NIP-3T** como un sólido azulado.

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.55 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 2H), 8.24 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 2H), 7.64 (m, bs, 2H), 7.45 (m, bs, 2H), 7.14 (m, bs, 2H), 4.22-4.09 (m, 2H), 1.79-1.69 (m, 2H), 1.42-1.25 (m, 10H), 0.97-0.86 (m, 3H).

$^{13}\text{C}$ -RMN (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 164.6, 151.8, 135.9, 135.7, 133.3, 132.7, 128.7, 127.9, 127.6, 126.3, 124.7, 122.5, 121.9, 41.8, 32.0, 29.4, 28.2, 27.2, 22.8, 14.1.

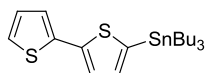
FTIR (ATR,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3095, 2926, 2856, 2374, 1738, 1704, 1667, 1637, 1495, 1455, 1424, 1334, 1260, 1233, 1162, 1051, 851, 819, 753, 697, 651

EM (MALDI-TOF): ( $m/z$ ) = 604.978 (M<sup>+</sup>)

Anal.: calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ : C, 67.41 %; H, 4.49 %; N, 6.94 %; S, 15.88 %; Encontrado C, 66.99 %; H, 4.90 %; N, 6.59 %; S, 15.28 %;

P.f.: > 270°C

### Síntesis de 5-Tri(n-butil)estannil-2-2'-ditiénil (**85**).<sup>148</sup>

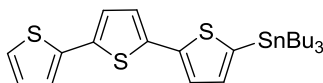


Se disolvió 2,2'-bitiofeno (1 g, 6 mmol) en 50 ml de THF anhidro bajo atmósfera de argón. La disolución se enfrió a  $-78^\circ\text{C}$  y sobre la misma se adicionó tetrametiletilendiamina (0.92 ml, 6.1 mmol) y n-butillitio gota a gota (2.44 ml de disolución 2.5M en hexano, 6.1 mmol). Finalizada la adición se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 1 hora. Tras este tiempo se volvió a enfriar a  $-78^\circ\text{C}$  y se añadió cloruro de tributilestaño (1.64 ml, 6.1 mmol) en una sola alícuota. La reacción se calentó de nuevo a temperatura ambiente y se dejó

reaccionar 18 horas. El crudo se vertió sobre hielo y se extrajo con éter. La fase orgánica se lavó con agua, se secó con sulfato magnésico y se eliminó el disolvente en el rotavapor. Se obtuvo un aceite marrón que se purificó por cromatografía en columna (alúmina básica, ciclohexano). Se obtuvieron 653 mg (23%) de **85** como un aceite transparente.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):  $\delta$  = 7.30 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H), 7.18 (m, 2H), 7.06 (d,  $J$  = 3.3Hz, 1H), 7.01 (dd,  $^3J$  = 5.0 Hz,  $^4J$  = 3.7Hz, 1H), 1.59 (m, 6H), 1.36 (m, 6H), 1.12 (m, 6H), 0.91 (t,  $J$  = 7,3 Hz, 9H)

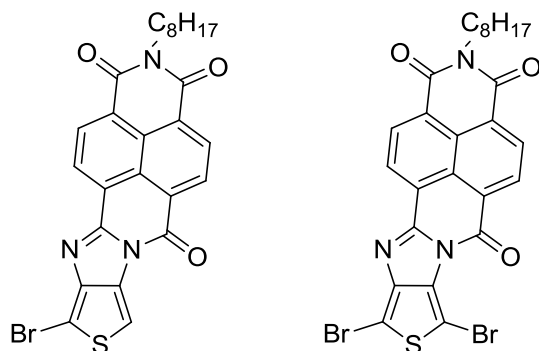
### Síntesis de 2-Tri(n-butil)estanniltertiofeno (**86**).<sup>148</sup>



Sobre una disolución de tertiofeno (400 mg, 1.61 mmol) en 20 ml THF anhidro se adicionó n-butillitio (0.43 ml de disolución 2.5M en hexano, 1.61 mmol) gota a gota a -78°C bajo atmósfera de argón. La mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Después se volvió a enfriar a -78°C, se adicionó cloruro de tributilestaño ( 0.43 ml, 1.61 mmol) y la mezcla se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 18 horas. El crudo de reacción se vertió sobre hielo y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se lavó con una disolución acuosa saturada de cloruro sódico y se secó con sulfato magnésico anhidro. El disolvente se eliminó en el rotavapor y el aceite amarillo obtenido se purificó mediante columna cromatográfica (alúmina neutra, hexano/acetato de etilo 97/3) para dar 203 mg (24%) de producto como un aceite transparente.

<sup>1</sup>H-RMN (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 400MHz):  $\delta$  = 7.23 (d, 1H,  $J$  = 3.3 Hz), 7.17 (d, 1H,  $J$  = 5.1 Hz), 7.11 (d, 1H,  $J$  = 3.5 Hz), 7.01 (m, 3H), 6.97 (dd, 1H,  $J$  = 3.7 Hz,  $J$  = 5Hz), 1.52 (m, 6H), 1.29 (m, 6H), 1.07 (m, 6H), 0.85 (t, 9H,  $J$  = 7,3 Hz).

Síntesis de NDI-1T-Br (**83**) y NDI-1T-Br<sub>2</sub> (**84**).



Sobre una disolución del compuesto **NDI-1T** (282 mg, 0.632 mmol) en THF (100 ml) se añadió NBS (112 mg, 0.632 mmol) en ausencia de luz. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. 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 flash, diclorometano/acetato de etilo 100:1) obteniéndose 132 mg (40%) del compuesto monobromado (**83**) y 107 mg (27%) del compuesto dibromado (**84**).

(**83**)<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 700 MHz):  $\delta$ = 8.84 (sistema AB,  $J_{AB}$  = 7.6Hz, 2H, *Naft*), 8.82 (sistema AB,  $J_{AB}$  = 7.6Hz, 2H, *Naft*), 7.51 (s, 1H, *Th*), 4.20 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, -N-CH<sub>2</sub>), 1.80 - 1.70 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.30 - 1.25 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 175MHz):  $\delta$ = 162.77, 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)

FTIR (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3113, 2925, 2857, 1729, 1699, 1663, 1591, 1459, 1348, 1340, 1287, 1242, 1160, 1126, 1081, 980, 872, 760.

Anal.: calculado para C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S: C 58.21%, H 4.13%, N 7.83%, S 5.98% Encontrado C 57.83%, H 4.55%, N 7.73%, S 5.50%

P.f. (diclorometano/acetato de etilo): 250-251 °C

**(84)**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).  $\delta$ = 8.88 (sistema AB, J<sub>AB</sub>= 7.6 Hz, 2H, *Naft*), 8.85 (sistema AB, J<sub>AB</sub>= 7.8 Hz, 2H, *Naft*), 4.21 (t, J= 7.4 Hz, 2H, -N-CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.30 - 1.25 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>).

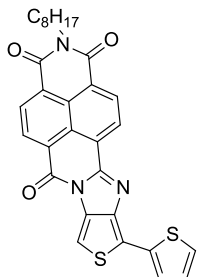
EM (IE): ( $m/z$ ) = 615 (M<sup>+</sup>)

FTIR (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2923, 2853, 2366, 2332, 1708, 1665, 1588, 1511, 1450, 1375, 1342, 1287, 1236, 1162, 1098, 966, 884, 767, 666.

Anal.: calculado para C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S: C 50.71%, H 3.44%, N 6.83%, S 5.21% Encontrado C 50.41%, H 3.40%, N 7.02%, S 5.01%

P.f. (diclorometano/acetato de etilo): 321-323°C dec.

### Síntesis de NDI-2T.



Bajo atmosfera de argón, una disolución de **83** (40 mg, 0.076 mmol), 2-(tributylestannil)tiofeno (**64**) (34 mg, 0.09 mmol) y el catalizador  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.5 mg) en THF anhidro (10ml) se calentó a reflujo durante 24 horas. El disolvente se eliminó en el rotavapor y el residuo sólido se purificó mediante cromatografía en columna (sílica flash, diclorometano) obteniéndose 27 mg (65%) de **NDI-2T** como un sólido azul oscuro.

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).  $\delta$ = 8.73 (sistema AB,  $J_{\text{AB}} = 7.7$  Hz, 2H, *naft*), 8.70 (sistema AB,  $J_{\text{AB}} = 7.6$  Hz, 2H, *naft*), 7.49 (dd,  $^3J = 3.5$  Hz,  $^4J = 1.17$  Hz, 1H, *Th*), 7.33 (dd,  $^3J = 5.26$  Hz,  $^4J = 1.17$  Hz, 1H, *Th*), 7.28 (s, 1H, *Th*), 7.08 (dd,  $^3J = 3.5$  Hz,  $^3J = 5.26$  Hz, 1H, *Th*), 4.17 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H,  $-\text{N}-\text{CH}_2$ ), 1.75 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.30 - 1.25 (m, 10H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.86 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 175MHz).  $\delta$ = 162.7, 162.5, 157.1, 153.9, 144.5, 133.9, 133.2, 131.0, 130.7, 130.6, 130.3, 127.8, 127.3, 127.1, 126.4, 126.3, 126.1, 125.9, 125.2, 125.1, 124.7, 100.3, 40.9, 31.8, 29.3, 29.2, 28.1, 27.1, 22.6, 14.1.

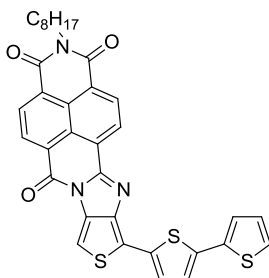
EM (FAB): ( $m/z$ ) = 540.7 (M+1)

FTIR( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3123, 2923, 2854, 1739, 1699, 1663, 1586, 1460, 1375, 1341, 1295, 1264, 1237, 1159, 1090, 1024, 871, 809, 757, 693.

Anal.: calculado para  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$ : C 66.67%, H 4.67%, N 7.79%, S 11.88% Encontrado C 66.77%, H 4.62%, N 7.14%, S 11.36%

P.f. (metanol): 280-281 °C

### Síntesis de NDI-3Tp.



Bajo atmósfera de argón, una disolución de **83** (74 mg, 0.14 mmol), (2,2'-bitiofen)-5-iltributilestannano (**85**) (64 mg, 0.14 mmol) y el catalizador PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2.9 mg) en THF anhidro (15 ml) se calentó a reflujo durante 24 horas. La mezcla se vertió sobre agua y se extrajo con diclorometano (3 x 20 ml). La fase orgánica se lavó con agua (2 x 20 ml) y se secó con sulfato magnésico. El disolvente se eliminó en el rotavapor y el residuo sólido se purificó por cromatografía en columna (sílica flash, hexano/diclorometano 2:8) obteniéndose 50mg (57%) de **NDI-3Tp** como un sólido verde.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 4mg/ml) : δ= 8.59 (sistema AB, J<sub>AB</sub> = 7.6 Hz, 2H, *naft*), 8.59 (sistema AB, J<sub>AB</sub> = 7.5 Hz, 2H, *naft*), 7.23 (d, J= 4.75 Hz, 1H, *Th*), 7.13 (s, 1H, *Th*), 7.06 (m, 2H, *Th*), 7.00 (m, 1H, *Th*), 6.86 (d, J= 3.55 Hz, 1H, *Th*), 4.04 (t, J= 7.6 Hz, 2H, -N-CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.45 - 1.25 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 175MHz): δ=162.8, 162.6, 157.3, 154.1, 144.8, 137.8, 136.8, 133.4, 132.8, 131.1, 130.8, 130.3, 128.0, 127.4, 127.2, 126.9, 126.7, 126.3, 125.6, 125.5, 124.9, 124.7, 124.1, 123.9, 121.6, 100.5, 40.9, 31.8, 29.3, 29.2, 28.1, 27.1, 22.7, 14.1.

EM (MALDI-TOF): (*m/z*) = 621.896 (M<sup>+</sup>)

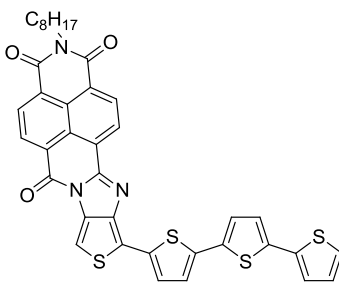
## Capítulo 2. Parte experimental

FTIR (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2925, 2857, 1730, 1696, 1663, 1590, 1460, 1376, 1342, 1286, 1126, 1073, 961, 870, 806, 763, 689.

Anal.: calculado para C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>: C 65.68%, H 4.38%, N 6.76%, S 15.47% Encontrado C 65.02%, H 4.08%, N 6.24%, S 14.89%

P.f. (diclorometano): 271-272 °C

### Síntesis de NDI-4T.



Bajo atmósfera de argón, una disolución de **83** (66 mg, 0.12 mmol), (2,2':5',2''-tertiofen)-5-iltributilestannano (**86**) (64 mg, 0.12 mmol) y el catalizador PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2.6 mg) en THF anhidro (15 ml) se calentó a reflujo durante 24 horas. La mezcla se vertió en agua y se extrajo con diclorometano (3 x 20 ml). La fase orgánica se lavó con agua (2 x 20 ml) y se secó con sulfato magnésico. El disolvente se eliminó en el rotavapor y el residuo sólido se purificó por cromatografía en columna (sílica flash, hexano/diclorometano 1:1) obteniéndose 50mg (57%) de **NDI-4T** como un sólido verde.

<sup>1</sup>H-RMN (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 MHz, 75°C):  $\delta$ = 8.93 (sistema AB, J<sub>AB</sub> = 7.8 Hz, 2H, *naft*), 8.86 (sistema AB, J<sub>AB</sub> = 7.8 Hz, 2H, *naft*), 7.61 (d, J= 3.66 Hz, 1H, *Th*), 7.46 (s, 1H, *Th*), 7.31 (d, J= 5.19Hz, 1H, *Th*), 7.24-7.28 (m, 3H, *Th*), 7.18 (d, J= 3.81 Hz, 1H, *Th*), 7.10 (m, 1H, *th*), 4.25 (m, 2H, -N-CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.44 - 1.34 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>), 0.95 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 175MHz) = 162.9, 162.7, 157.5, 154.3, 145.2, 137.4, 137.4, 136.8, 136.7, 135.5, 134.4, 133.2, 132.3, 132.0, 129.9, 128.3, 128.1,

128.0, 127.8, 127.5, 127.4, 126.9, 126.4, 125.1, 124.7, 124.1, 123.6, 120.4, 107.9, 100.1, 41.1, 31.9, 29.8, 29.4, 28.2, 27.3, 22.8, 14.4.

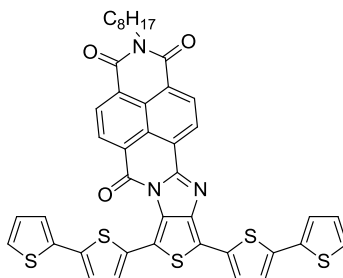
EM (MALDI-TOF): ( $m/z$ ) = 703.849 ( $M^+$ )

FTIR( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2921, 2852, 2340, 1731, 1690, 1656, 1583, 1502, 1437, 1399, 1338, 1291, 1263, 1155, 1121, 1080, 977, 866, 800, 759, 694.

Anal.: calculado para  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$ : C 64.84%, H 4.15%, N 5.97%, S 18.22% Encontrado C 64.73%, H 4.03%, N 5.49%, S 18.50%

P.f. (diclorometano): 290-292 °C

### Síntesis de NDI-5T.



Sobre una mezcla del compuesto **84** (80 mg, 0.13 mmol), 2-([2,2'-bitiofen]-5-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (**87**) (76 mg, 0.26 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (aq) 2.5 M (2 ml) en benceno (40 ml), se añadió el catalizador  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (9 mg, 3% mmol) bajo atmósfera de argón. La mezcla se agitó durante 60 h a 90 °C. El disolvente se eliminó en el rotavapor, el residuo sólido se disolvió en diclorometano (50 mL) y se lavó con agua (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó con sulfato magnésico anhidro y el disolvente se eliminó a presión reducida. Finalmente el sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (sílica gel flash, diclorometano) para dar 53 mg (46%) de **NDI-5T** como un sólido verde.

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 8.62 (sistema AB,  $J_{AB}$  = 7.7 Hz, *naft*), 8.53 (sistema AB,  $J_{AB}$  = 7.6 Hz, *naft*), 7.23 (dd,  $^3J$  = 5.1 Hz,  $^4J$  = 1.08 Hz,

## Capítulo 2. Parte experimental

1H, *Th* ), 7.10 ( dd,  $^3J= 3.48$  Hz,  $^4J= 1.08$  Hz, 1H, *Th* ), 7.08 (dd, 1H,  $^3J= 4.98$  Hz,  $^4J= 0.99$  Hz, *Th* ), 7.04 ( d,  $J= 3.75$  Hz, 1H, *Th* ), 6.99 ( dd,  $^3J= 3.5$  Hz,  $^3J= 5.1$  Hz, 1H, *Th* ), 6.90 ( d,  $J= 3.75$  Hz, 1H, *Th* ), 6.84 ( dd,  $^3J= 3.6$  Hz,  $^3J= 5.0$  Hz, 1H, *Th* ), 6.75 (dd, 1H,  $^3J= 3.5$  Hz,  $^4J= 0.99$  Hz, *Th* ), 6.68 ( d,  $J= 3.8$  Hz, 1H, *Th* ), 6.49 ( d,  $J= 3.8$  Hz, 1H, *Th* ), 3.90 (t,  $J= 7.55$  Hz, 2H, -N-CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.30 - 1.25 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>), 0.86 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 175MHz):  $\delta= 162.6, 162.3, 156.3, 153.9, 145.4, 138.9, 137.7, 136.9, 136.3, 136.3, 131.6, 131.5, 131.3, 130.7, 130.4, 130.1, 127.9, 126.5, 126.4, 126.2, 125.6, 125.3, 124.9, 124.7, 124.3, 124.0, 123.8, 123.7, 123.6, 120.9, 112.0, 40.7, 31.8, 29.7, 29.2, 28.0, 27.1, 22.7, 14.1$ .

EM (FAB) (*m/z*): 786 (M+1)

IR(CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2925.26, 2857.08, 1730.69, 1708.10, 1663.37, 1590.78, 1458.52, 1376.13, 1340.22, 1272.92, 1126.40, 1075.76, 797.55, 758.08, 694.76.

Anal.: calculado para C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>5</sub>: C 64.18%, H 3.98%, N 5.35%, S 20.40% Encontrado C 63.98%, H 4.21%, N 5.20%, S 20.36%

P.f. (diclorometano): 174-176 °C.

## **6. Conclusiones**

---



1. Se ha sintetizado una familia de semiconductores orgánicos basados en tiofeno y rilenodiimida para la fabricación transistores orgánicos de tipo *n*.
  - a. La movilidad más alta se ha encontrado para transistores fabricados a partir de películas de **NDI-1T** crecidas sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS, obteniéndose una movilidad de 0.35 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, y una relación de intensidad I<sub>ON</sub>/I<sub>OFF</sub> de 10<sup>6</sup>.
  - b. Se han encontrado movilidades menores, entre 0.15 y 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, para los restantes semiconductores de la serie. Estas variaciones en las propiedades se han analizado mediante voltamperometría cíclica, difracción de Rayos X, microscopía de fuerza atómica y cálculos computacionales, llevándonos a obtener las siguientes conclusiones:
    - i. El crecimiento del esqueleto de tiofeno, de 1T a 3T, disminuye el rendimiento del dispositivo debido a las distorsiones del esqueleto.
    - ii. La sustitución del fragmento de naftalenodiimida por perilenodiimida aumenta la movilidad electrónica cuando el esqueleto de tiofeno es grande, 3T, y las distorsiones siguen existiendo. Este resultado puede ser relacionado con la mayor cristalinidad de las películas y un menor valor de energía de reorganización de **PDI-3T** frente a **NDI-3T**. Se encuentra un efecto opuesto para estructuras moleculares planas, **NDI-1T** vs. **PDI-1T**.
    - iii. La introducción de un anillo de benceno en el esqueleto de oligotiofeno aumenta la movilidad electrónica ya que se encuentra un empaquetamiento molecular más denso.

## Conclusiones

2. En segundo lugar, se han sintetizado dos nuevas familias de semiconductores con estructuras planas basadas en tiofeno y naftalimida para la fabricación de OFETs de tipo  $n$  y ambipolares. Se han comparado las propiedades estructurales y electrónicas con las moléculas homólogas no planas.
  - a. Las dos estrategias de diseño llevadas a cabo para la obtención de estructuras planas permiten modular el nivel de energía del HOMO sin sacrificar el transporte electrónico mediante la variación de la longitud de la cadena de oligotiofeno, dando lugar a la obtención de semiconductores ambipolares.
  - b. El mayor valor de movilidad se ha encontrado en OFETs fabricados con películas de **NDI-3Tp** depositadas a partir de disolución, con movilidades máximas de  $2.01 \times 10^{-2}$  y  $6.79 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para electrones y huecos, respectivamente. Estos valores de movilidad son sustancialmente mayores que los descritos previamente para la molécula **NDI-3T**, que muestra únicamente movilidad electrónica ( $3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).
  - c. La presencia de transporte ambipolar en estas moléculas planas puede racionalizarse en términos de tres propiedades íntimamente relacionadas que forman las bases del diseño de materiales ambipolares:
    - i. La ausencia de distorsiones en el esqueleto permite un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  intermolecular más próximo y aumenta la conjugación  $\pi$  intramolecular.
    - ii. El incremento en la conjugación  $\pi$  eleva la energía del HOMO, que se aproxima al nivel de Fermi de los electrodos de oro.
    - iii. Estructuras más planas se traducen en una disminución de la energía de reorganización.

3. Comparando las propiedades estructurales y de FET de los compuestos **NDI-3T**, **NDI-3Tp** y **NDI-5T**, se ha demostrado que la ausencia de ambipolaridad en el semiconductor **NDI-3T** es principalmente debida a la interrupción de la conjugación  $\pi$ , aunque la menor cristalinidad inducida por las distorsiones de esqueleto disminuye la movilidad de los portadores de carga.
4. Por último, el diseño racional de moléculas  $\pi$  conjugadas basadas en naftalimida-oligotiofeno ha llevado a la obtención de semiconductores con un transporte de carga eficiente. El comportamiento de estos sistemas se puede modular entre tipo  $n$  y ambipolar mediante la modificación de la longitud de la cadena de oligotiofeno y su planaridad.



## **7. Bibliografía**

---



- [1] A. Tsumura, K. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *49*, 1210.
- [2] C. A. Di, Y. Q. Liu, G. Yu, D. B. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1573.
- [3] J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. Da Silva Filho, J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, *99*, 5804.
- [4] J. R. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Frechet, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1519.
- [5] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. M. Zhang, M. L. Chabynyc, R. J. Kline, M. D. McGehee and M. F. Toney, *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 328.
- [6] K. C. Dickey, J. E. Anthony, Y.-L. Loo, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1721.
- [7] H. E. Katz, Z. Bao and S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 359.
- [8] R. Zeis, Tesis doctoral, Universität Konstanz, 2005.
- [9] M. Matters, D. M. De Leeuw, P. T. Herwig, A. R. Brown, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 998.
- [10] A. R. Volkel, R. A. Street, K. Knipp, *Phys. Rev. B*, **2002**, *66*, 195336/1.
- [11] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 917.
- [12] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 5259.
- [13] T. Yamamoto, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2224.
- [14] M. Mas-Torrent, C. Rovira, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 433.
- [15] (a) X. Gao, Y. Wang, X. Yang, Y. Liu, W. Qiu, W. Wu, H. Zhang, T. Qi, Y. Liu, K. Lu, C. Du, Z. Shuai, G. Yu, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 3037; (b) Naraso, J. Nishida, S. Ando, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, H. Tada, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10142; (c) M.-S. Nam, A. Ardavan, R. J. Cava, P. M. Chaikin, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 4782.
- [16] a) P. T. Herwig, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 480. b) A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos and T. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8812. c) A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. O. Graham, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 2066. d) K. P. Weidkamp, A. Afzali, R. M. Tromp, R. J.

- Hamers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12740.
- [17] A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8812.
- [18] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton and S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9482.
- [19] J. E. Anthony, D. L. Eaton and S. R. Parkin, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 15.
- [20] C. D. Sheraw, T. N. Jackson, D. L. Eaton, J. E. Anthony, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 2009.
- [21] D. H. Kim, D.Y. Lee, H. S. Lee, W. H. Lee, Y. H. Kim, J. I. Han, K. Cho, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 678.
- [22] Y. Li, Y. Wu, P. Liu, Z. Prostran, S. Gardner, B. S. Ong, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 418.
- [23] M. E. Hajlaoui, F. Garnier, L. Hassine, F. Kouki, H. Bouchriha, *Synth. Met.*, **2002**, *129*, 215.
- [24] H. Moon, R. Zeis, E. J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. N. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15322.
- [25] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science*, **2004**, *303*, 1644.
- [26] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948.
- [27] M. Bendikov, F. Wudl and D. F. Perepichka, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4891.
- [28] J.-P. Bourgoïn, M. Vandevyver, A. Barraud, G. Tremblay, P. Hesto, *Mol. Eng.* **1993**, *2*, 309.
- [29] M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 984.
- [30] M. Leufgen, O. Rost, C. Gould, G. Schmidt, J. Geurts, L. W. Molenkamp, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Org. Electron.*, **2008**, *9*, 1101.
- [31] Y. Takahashi, T. Hasegawa, S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, G. Saito, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 6382.
- [32] M. Kanno, Y. Bando, T. Shirahata, J.-i. Inoue, H. Wada, T. Mori, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 6548.

- [33] Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 3066.
- [34] Q. X. Tang, X. H. Li, M. He, W. P. Hu, C. M. Liu, K. Q. Chen, C. Wang, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 65.
- [35] Q. X. Tang, H. X. Li, Y. B. Song, W. Xu, W. P. Hu, L. Jiang, Y. Q. Liu, X. K. Wang, D. B. Zhu, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 3010.
- [36] J. Mizuguchi, G. Rihs, H. R. Karfunkel, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16217.
- [37] L. Q. Li, Q. X. Tang, H. X. Li, X. D. Yang, W. P. Hu, Y. B. Song, Z. G. Shuai, W. Xu, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2613.
- [38] (a) M. H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1348; (b) Naraso, J. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9598; (c) Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 207; (d) Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8138.
- [39] Q. Tang, Y. Tong, W. Hu, Q. Wan, T. Bjørnholm, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4234.
- [40] A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4547.
- [41] A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3900.
- [42] A. Facchetti, M. H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13480.
- [43] M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1348.
- [44] M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5792.
- [45] a) J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13476. b) M.-H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12851.
- [46] a) P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni, W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.*,

- 2002**, 80, 2517. b) R. J. Chesterfield, J. C. Mckeen, C. R. Newman, P. C. Ewbank, D. A. da Silva Filho, J. L. Brédas, L. L. Miller, K. R. Mann, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 19281.
- [47] R. Schmidt, J. Hak Oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Konemann, P. Erk, Z. Bao, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6215.
- [48] M. Gsänger, J. Hak Oh, M. Könemann, H. Wölgang Höffken, A.-M. Krause, Z. Bao, F. Würthner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 740.
- [49] B. A. Jones, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 2703.
- [50] D. Shukla, S. F. Nelson, D. C. Freeman, M. Rajeswaran, W. G. Ahearn, D. M. Meyer, J. T. Carey, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 7486
- [51] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 121.
- [52] T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sarciftci, A. Moutaigne, H. Sitter, M. Cölle and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 213504.
- [53] A. Dodabalapur, H. E. Katz, L. Torsi, R. C. Haddon, *Science*, **1995**, 269, 1560.
- [54] E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B. H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, T. M. Klapwijk, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 678.
- [55] H. N. Tsao, W. Pisula, Z. H. Liu, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2715.
- [56] a) M. L. Tang, A. D. Reichardt, N. Miyaki, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6064. b) M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 3733.
- [57] C-L. Song, C-B. Ma, F. Yang, W-J. Zeng, H-L, Zhang, X. Gong, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 2880.
- [58] *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, D. Fichou, ed. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [59] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1141.

- [60] F. Mariano, M. Mazzeo, Y. Duan, G. Barbarella, L. Favaretto, S. Carallo, R. Cingolani, G. Gigli, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 063510.
- [61] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J.R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* 2009, **457**, 679.
- [62] R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiß, C. Urich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **21**, **2011**, 897.
- [63] J.L. Segura, N. Martín, *J.Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2403.
- [64] *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, ed. K. Müllen, G. Wegner, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [65] P. Bäuerle, *Adv.Mater.*, **1992**, *4*, 102.
- [66] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, *18*, 9.
- [67] J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173.
- [68] J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1875.
- [69] G. Zotti, in *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*; ed. H.S. Nalwa, Wiley, 1997; Vol. 2, 137.
- [70] M. Pomerantz, in *Handbook of Conducting Polymers*; eds. T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, J. R., Marcel Dekker, 1998, 277.
- [71] L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, M.C. Petty, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1957.
- [72] D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
- [73] B.J. Holliday, T.M. Swager, *Chem. Commun.* **2005**, 23.
- [74] A. Mishra, C.-Q. Ma, J. Segura, P. Bäuerle, *Functional Oligothiophene-based Materials: Nanoarchitectures and Applications in Thiophene-based materials for Electronics and Photonics*, D. Perepichka, V. Perepichka (Eds.), Wiley, **2009**
- [75] M.-H. Yoon, S.A. DiBenedetto, A. Facchetti, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348.
- [76] S. Ando, J.-I. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5336.

## Bibliografía

- [77] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296.
- [78] N. Sakai, J. Mareda, E. Vauthey, S. Matile, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4225.
- [79] R. M. Duke, E. B. Veale, F. M. Pfeffer, P. E. Kruger, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3936.
- [80] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564.
- [81] C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386–2407
- [82] a) T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068; b) F. Würthner, M. Stolte, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 5109.
- [83] M. Kardos, D. R. P. 276357, June 14, 1913; Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr. **1917**, *12*, 492; (Chem. Abstr. 1914, 8, 3243).
- [84] H. Langhals, *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3<sup>rd</sup> revised edition, ed. H. Zollinger, Vol. 43, 2004.
- [85] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268.
- [86] P. Gawrys, D. Boudinet, M. Zagorska, D. Djurado, J.-M. Verilhac, G. Horowitz, J. Pécaud, S. Pouget, A. Pron, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1478.
- [87] L. X. Chen, S. Xiao, L. Yu, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 11730.
- [88] J. Guo, Y. Liang, S. Xiao, J. M. Szarko, M. Sprung, M. K. Mukhopadhyay, J. Wang, L. Yu, L. X. Chen, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1497.
- [89] Y. Ie, T. Uto, N. Yamamoto, Y. Aso, *Chem. Commun.*, **2009**, 1213.
- [90] Y. Ie, T. Uto, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, Y. Aso, *Synth. Met.*, **2009**, *159*, 797.
- [91] M. Fujitsuka, K. Harada, A. Sugimoto, T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10193.
- [92] M. E. El-Khouly, D. H. Choi, S. Fukuzumi, *J. Photoch. Photobio. A*, **2011**, *218*, 17.
- [93] R. Ponnampati, M. J. Felipe, R. Advincula, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 7530.

- [94] W.-S. Li, A. Saeki, Y. Yamamoto, T. Fukushima, S. Seki, N. Ishii, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *Chem. Asian J.*, **2010**, *5*, 1566.
- [95] P. Gawrys, D. Boudinet, A. Kornet, D. Djurado, St.Pouget, J.-M. Verilhac, M. Zagorska, A. Pron, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1913.
- [96] P. Gawrys, Da. Djurado, J.Rimarcik, A. Kornet, D. Boudinet, J.-M. Verilhac, V.Lukes, I. Wielgus, M. Zagorska, A. Pron, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 1803.
- [97] M Kondratenko, A.G. Moiseev, D.F. Perepichka, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 1470.
- [98] C. Tao, J. Sun, X. Zhang, R. Yamachika, D. Wegner, Y. Bahri, G. Samsonidze, M. L. Cohen, S. G. Louie, T. D. Tilley, R. A. Segalman, M.I F. Crommie, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 3963.
- [99] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed.; Wiley: New York, 2004.
- [100] C.-C. You, C.R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2004**, 2030.
- [101] C.-C. You, P. Espindola, C. Hippius, J. Heinze, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3764.
- [102] M.K.R. Fischer, T.E. Kaiser, F. Würthner, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 1129.
- [103] S. Chen, Y. Liu, W. Qiu, X. Sun, Y. Ma, D. Zhu, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 2208.
- [104] J. Huang, H. Fu, Y. Wu, S. Chen, F. Shen, X. Zhao, Y. Liu, J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 2689.
- [105] H. Wonneberger, C.-Q. Ma, M. A. Gatys, C. Li, P. Bäuerle, K. Müllen, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 14343.
- [106] G. Balaji, T.S. Kale, A. Keerthi, A.M. Della Pelle, S. Thayumanavan, S. Valiyaveetil, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 18.
- [107] H. Krüger, S. Janietz, D. Sainova, D. Dobрева, N. Koch, A. Vollmer, *Adv. Funct. Mater.* 2007, **17**, 3715.
- [108] J. Cremer, E. Mena-Osteritz, N.G. Pschierer, K. Müllen, P. Bäuerle, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 985.

## Bibliografía

- [109] E. Fron, M. Lor, R. Pilot, G. Schweitzer, H. Dincalp, S. De Feyter, J. Cremer, P. Bäuerle, K. Müllen, M. Van der Auweraer, F. C. DeSchryver, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, *4*, 61.
- [110] J. Cremer, P. Bäuerle, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 3715.
- [111] A. Petrella, J. Cremer, L. De Cola, P. Bäuerle, R.M. Williams, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 11687.
- [112] Q. Wang, S.M. Zakeeruddin, J. Cremer, P. Bäuerle, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5706.
- [113] J. Cremer, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 874.
- [114] A. Nattestad, A.J. Mozer, M.K.R. Fischer, Y.-B. Cheng, A. Mishra, P. Bäuerle, U. Bach, *Nature Mat.*, **2010**, *9*, 31.
- [115] X.L. Zhang, F. Huang, A. Nattestad, K. Wang, D. Fu, A. Mishra, P. Bäuerle, U. Bach, Y.-B. Cheng, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4808.
- [116] H. Choi, S. Paek, J. Song, C. Kim, N. Cho, J. Ko, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 5509-5511.
- [117] a) S.R. González, J. Casado, J. T. López Navarrete, R. Blanco, J. L. Segura, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 6732. b) R. Blanco, R. Gómez, C. Seoane, J.L. Segura, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 2171.
- [118] D. D. Kenning, K.A. Mitchell, T.R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 9073.
- [119] C. S. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 570.
- [120] J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1236.
- [121] J. Huang, Y. Niu, W. Yang, Y. Mo, M. Yuan, Y. Cao, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 6080.
- [122] S. R. Greenfield, W. A. Svec, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6767.
- [123] H. Langhals, S. Sprenger, M. T. Brandherm, *Liebigs Ann*, **1995**, 481.
- [124] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.-Chem. Ztg*, **1991**, *333*, 7333.
- [125] a) R. Ponce Ortíz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, J. A. Letizia, M. A. Ratner, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Eur. J.*,

- 2009**, *15*, 5023. b) M. H. Yoon, S. A. DiBenedetto, M. T. Tussel, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4864. c) M. Dal Colle, C. Cova, G. Distefano, D. Jones, A. Modelli, N. Cormisso, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 2828.
- [126] a) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. Da Silva Filho, J. L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436. b) G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2339.
- [127] M. Malagoli, J. L. Bredas, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 13.
- [128] T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, R. K. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4184.
- [129] a) B. A. Jones, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 2703. b) P. Pengo, G. Dan Pantos, S. Otto, J. K. M. Sanders, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 7063. c) Y. Ofir, A. Zelichenok, S. Yitzchaik, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2142. d) M. Tomasulo, D. M. Naistat, A. J. P. Shite, D. J. Williams, F. M. Raymo, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 5695. e) T. J. Dingemans, S. J. Picken, N. S. Murthy, P. Mark, T. L. StClair, E. T. Samulski, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 966.
- [130] a) Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 53. b) G. Horowitz, *J. Mater. Res.*, **2004**, *19*, 1946.
- [131] a) C. R. Wie, *Mater. Sci. Eng.*, **R 1994**, *R13*, 1. b) E. Hadicke, F. Graser, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1986**, *42*, 189.
- [132] A. C. Dür, F. Schreiber, M. Münch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa, H. Dösch, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 2276.
- [133] a) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 1329. b) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15259. c) T. Jung, B. Yoo, L. Wang, A. Dodabalapur, B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 183102. d) B. A. Jones, M. J. Ahrens, M. H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6363.
- [134] a) P. Kim, X. H. Zhang, B. Domercq, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, S. R. Marder, B. Kippelen, W. J. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*,

013302. b) T. S. Huang, Y. K. Su, P. C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 092116. c) S. Pyo, H. Son, K. Y. Choi, M. H. Yi, S. K. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 133508. d) J. Lee, J. H. Kim, S. Im, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *95*, 3733. e) S. Y. Park, M. Park, H. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 2283.
- [135] (a) J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4543. (b) J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, S. M. Khaffaf, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 199.
- [136] (a) T. Yokoyama, C. B. Park, K. Nagashio, K. Kita, A. Toriumi, *Appl. Phys. Exp.*, **2008**, *1*, 041801. (b) Y. D. Park, J. A. Lim, H. S. Lee, K. Cho, *Mater. Today*, **2007**, *10*, 46. (c) C. Kim, A. Facchetti, T. J. Marks, *Science* **2007**, *318*, 76. (d) I. Yagi, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 103502. (e) D. Knipp, R. A. Street, A. Volkel, A. Ho, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *93*, 347.
- [137] S. M. Sze, *Semiconductor Devices*; John Wiley & Sons: New York, 1985; p 523.
- [138] A. Facchetti, *Mater. Today*, **2007**, *10*, 28.
- [139] a) A. Dodabalapur, *Nature*, **2005**, *434*, 151. b) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 99. c) Z. Bao, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 227. d) *Printer Organic and Molecular Electronics*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2004; p 695.
- [140] (a) K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid, G. Schitter, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *96*, 6431. (b) K. P. Pernstich, C. Goldmann, C. Krellner, D. Oberhoff, D. J. Gundlach, B. Batlogg, *Synth. Met.*, **2004**, *146*, 325. (c) G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 923.
- [141] a) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 1329. b) R. Ponce Ortiz, A. Facchetti, T. J. Marks, J. Casado, M. Z. Zgierski, M. Kozaki, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 386. c) Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 207. d) J. G.

- Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11331.
- [142] a) Y. T. Jeong, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 193509.  
b) W. G. kang, M. K. Park, J. H. Song, C. H. Lee, D. H. Hwang, *Curr. Appl. Phys.*, **2005**, *5*, 297. c) Y. M. Kim, S. W. Pyo, J. S. Kim, J. H. Shim, C. H. Suh, Y. K. Kim, *Opt. Mater.*, **2002**, *21*, 425.
- [143] a) T. I. Kamins, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 4375. b) J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, **1975**, *46*, 5247. c) G. Baccarani, B. Ricco, G. Spadini, *J. Appl. Phys.*, **1978**, *49*, 5565. d) J. Levinson, F. R. Shepherd, P. J. Scanlon, D. W. Westwood, G. Este, M. Rider, *J. Appl. Phys.*, **1981**, *52*, 1193.
- [144] J. Rivnay, L. H. Jimison, J. E. Northrup, M. F. Toney, R. Noriega, S. F. Lu, T. J. Marks, A. Facchetti, A. Salleo, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 952.
- [145] R. Ponce Ortiz, H. Herrera, R. Blanco, H. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, Y. Zheng, J. L. Segura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8440.
- [146] R. Barattin, A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 1022.
- [147] a) J. P. Nietfeld, R. L. Schwiderski, T. P. Gonnella, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 6383. b) S. C. Rasmussen, D. J. Sattler, K. A. Mitchell, J. Maxwell, *J. Lumin.*, **2004**, *190*, 111.
- [148] A. Bilge, A. Zen, M. Foster, H. Li, F. Galbrecht, B. S. Nehls, T. Farrel, D. Neher, U. Scherf, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 3177.
- [149] a) P. Fellmann, C. Cordier, A. Gevertz, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 432; b) L. C. Hoskins, *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 83.
- [150] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature*, **2005**, *434*, 194.
- [151] a) C. Moreno Castro, M. C. R. Delgado, V. Hernandez, S. Hotta, J. Casado, J. T. L. Navarrete, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 10419; b) R. Ponce Ortiz, J. Casado, S. Rodriguez Gonzalez, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, P. M. Viruela, E. Orti, K. Takimiya, T. Otsubo, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 470; c) J. Casado, R. P. Ortiz, M. C. R. Delgado, R. Azumi, R. T. Oakley, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 10115.

