



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES

**ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE ALQUIL Y ALQUIOXI DERIVADOS DE TIOFENO
VINILENO EN LÍQUIDOS IÓNICOS Y SU POTENCIAL USO EN CELDAS SOLARES**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

VANIA JOCELYN ROJAS FUENTES

PROFESOR GUIA:
FRANCISCO MARTÍNEZ DÍAZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MARÍA JESUS AGUIRRE QUINTANA
ALEJANDRO ÁLVAREZ LUEJE
HERNÁN RÍOS PEÑA Y LILLO
MEHRDAD YAZDANI-PEDRAM ZOBEIRI

SANTIAGO DE CHILE
2016

RESUMEN

En la búsqueda de semiconductores poliméricos de fácil procesamiento para su aplicación en celdas solares orgánicas (CSO), esta tesis abordó la electropolimerización de derivados de tienilvinileno en una serie de líquidos iónicos (LIs). Los LIs son sales fundidas a temperatura ambiente y están constituidos enteramente por iones. Entre sus propiedades se destaca la baja presión de vapor y su conductividad iónica inherente, funcionando simultáneamente como solvente y electrolito de soporte; siendo una alternativa limpia en reemplazo a los compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Se sintetizó las unidades monoméricas derivadas de tienilvinileno con sustituyentes electro-dador del tipo alquilo y alquiloxi, (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV) y (E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV), respectivamente. La incorporación del enlace vinílico entre anillos de tiofeno disminuye el carácter aromático del anillo, con el consecuente aumento en la deslocalización de los electrones π y el descenso en el desorden rotatorio entre anillos aromáticos. Mediante la incorporación de los grupos electron-dador del tipo alquilo o alquiloxi, en la posición β del anillo de tiofeno se incrementó el grado de solubilidad de los polímeros en solventes orgánicos. A su vez, se sintetizó ocho LIs basados en el catión imidazolio con variaciones en el largo de la cadena alquílica (C_4mim^+ , C_6mim^+ y C_8mim^+) y diferentes tamaños de anión (BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^- y TfO^-), los cuales se caracterizaron fisicoquímicamente a través de su viscosidad, conductividad y ventana electroquímica.

Los procesos de electropolimerización se desarrollaron mediante las técnicas galvanostática y potenciodinámica. Con la última técnica, se evaluó la electropolimerización en sistemas diluidos basados en LI/acetronitrilo/monómero con el objetivo de establecer el potencial de oxidación de las unidades monoméricas en los diferentes LIs. Además, se observó la naturaleza electrocromática del polímero, siendo de color azul en su estado oxidado y de color rojo en su forma reducida. Posteriormente, se realizó el estudio en sistemas concentrados de LI/monómero a modo de obtener un mayor rendimiento polimérico para realizar pruebas en CSO y descartar el uso de COVs, no obstante, un aumento de la concentración monomérica en el LI produce un descenso en su solubilidad, siendo necesaria la adición de diclorometano.

Se concluyó que la naturaleza del catión imidazol influyó favorablemente en el proceso de electropolimerización al poseer una similitud estructural aromático coplanar con los monómeros. Se determinó que el tipo de anión del LI genera variaciones en la morfología y electroactividad del polímero, puesto que durante el paso de la corriente anódica se incorporaron aniones al polímero, siendo el polímero POTV- PF_6 el más electroactivo.

Con ambas técnicas, galvanostática y potenciodinámica, se obtuvieron materiales poliméricos fácilmente solubles en solventes orgánicos. El polímero POTV- PF_6 , que se obtuvo por la técnica galvanostática, se empleó como dador de electrones en la fabricación de una CSO de heterounión en capas, donde el ánodo y cátodo fueron vidrio ITO y aluminio, respectivamente. En la fabricación de las celdas solares se empleó dos técnicas para el depósito polimérico: la evaporación al vacío y el spin-coating, posteriormente se evaluó la eficiencia de conversión energética de estos dispositivos con ayuda de un simulador solar AM 1.5. Se obtuvieron mejores resultados con el depósito polimérico que se realizó por spin-coating.

ABSTRACT

In pursuit of easy processing of polymeric semiconductors for use in organic solar cells (OSC), this thesis focused on electropolymerization thienylenevinylene derivatives in a series of ionic liquids (ILs). ILs are room temperature molten salts and are made entirely of ions. Its properties as low vapor pressure and inherent ionic conductivity are highlighted, operating simultaneously as a solvent and supporting electrolyte; it is a clean alternative to replace volatile organic compounds (VOCs).

Monomeric units derived from vinylenethienyl with electro-donor substituents of the type alkyl and alkyloxy, (E)-1,2-di-(3-octyl-2-thienyl) vinylene (3-OTV) and (E)-1,2-di-(3-octyloxy-2-thienyl) vinylene (3-OOTV) were respectively synthesized. The incorporation of the vinyl bond between thiophene rings decreases the aromatic character of the ring, with a consequent increase in the delocalization of π electrons and the decrease in the rotational disorder between aromatic rings. The incorporation of electron-donating groups of the alkyl type or alkyloxy, in the β position of the thiophene ring increased the degree of solubility of polymers in organic solvents. Eight ILs imidazolium cations based with variations in the length of the alkyl chain (C_4mim^+ , C_6mim^+ and C_8mim^+) and different sizes of anion (BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^- and TfO^-) were also synthesized. All ILs were characterized physicochemically through viscosity, conductivity and electrochemical window.

Electropolymerization processes were carried out by galvanostatic and potentiodynamic techniques. In order to establish the oxidation potential of the monomer units in the various LIs, the electropolymerization with potentiodynamic technique was performed and evaluated in diluted systems LI/acetonitrile/monomer. The electrochromic nature of the polymer, being blue in its oxidized and red in its reduced form state was observed. Subsequently, the study was conducted in concentrated systems LI/monomer so as to obtain a higher polymer yield for testing CSO and discard the use of VOCs, however, an increase in monomer concentration in the LI produces a decrease in solubility, the addition of dichloromethane was still necessary.

It is concluded that the nature of the imidazole cation favorably influence the electropolymerization process due to a structural coplanar similarity with aromatic monomers. It was determined that the type of IL anion generates variations in morphology and electroactivity of the polymer, since during the passage of the anodic current, anions are incorporated into the polymer, being the POTV- PF_6 polymer the more electroactive.

By employing both techniques, galvanostatic and potentiodynamic, polymeric materials readily soluble polymers in organic solvents were obtained. The POTV- PF_6 polymer obtained by the galvanostatic technique was employed as electron donor in the manufacture of a heterojunction layered OSC, where the anode and cathode were ITO glass and aluminum, respectively. In manufacturing solar cells, two techniques were employed for polymer deposit: vacuum evaporation and spin-coating, the energy conversion efficiency of these devices was then evaluated using a solar simulator AM 1.5. The best result with polymer deposit was obtained by spin-coating.

Con mucho cariño para Eduardo y mi niño Javier
A mis padres, América y Nelson
A mi hermana Marcia

Agradecimientos

A Eduardo, mi compañero del alma, por entregarme fortaleza en las situaciones complejas, por animarme en los momentos de tristeza y por el inmenso amor que me regalas.

A mi hijo Javier, eres mi orgullo y el motor de mi vida, cada día me alientas con tu ternura, tus abrazos y tus sonrisas. Mi niño hermoso, gracias por tu constante compañía en las extenuantes jornadas de estudio.

A mis padres, América y Nelson, por su inmenso amor, por inculcar en mí cualidades que han sido fundamentales en mi vida personal y profesional. Por su paciencia, constante preocupación e inmenso apoyo incondicional en todos estos años, velando día a día por el bienestar y felicidad de su nieto y sus hijas. Sobre todo, por cuidar y entregar amor a mi pequeño Javier en aquellos días de estudio.

A mi querida hermana Marcia, por su gran cariño y amor, por acompañarme en los momentos más importantes de mi vida, por su apoyo inmensurable.

A mis suegros y cuñadas, por brindarme constante cariño y apoyo en el cuidado de mi Javier.

A mi profesor guía Francisco Martínez, un especial agradecimiento, por brindarme la oportunidad de desarrollar mis conocimientos en su laboratorio, por confiar en mí, por su constante apoyo, por incentivar mi curiosidad científica enseñándome gran parte de lo aprendido; encaminando mi vida como investigadora.

A los profesores miembros de la comisión, por su trascendental aporte a través de sus críticas constructivas. En especial, a la Dra. María Jesús Aguirre por su amabilidad en acoger mis dudas en el ámbito de la electroquímica, y enseñarme a resolverlas.

Al Dr. Renato Contreras, por su disposición a resolver mis inquietudes y su valioso conocimiento transmitido en líquidos iónicos.

A la Dra. Gloria Neculqueo, por recibirme amablemente cuando comencé a ser parte del grupo de trabajo.

A CONICYT por otorgarme la beca “Nacional de Doctorado en Chile” y la beca de “Asistencia a Eventos y Cursos Cortos 2014”.

Al Instituto Francés de Chile (Embajada de Francia en Chile) por su beca de “Movilidad doctoral-2012”.

Al laboratorio de materiales fotovoltaicos (LAMP) de la Universidad de Nantes (Francia), dirigido por la Dra. Linda Cattin y el Dr. Jean-Christian Bernède, en virtud de su gran acogida durante mi estadía de investigación doctoral.

Y a todos quienes, de diversas formas, han contribuido a que esta investigación haya sido posible.

La vida, en gran parte, se constituye por las marcas que los otros dejan en uno, y vuestras marcas han dado forma y luz a mi camino; por ello estaré eternamente agradecida.

Tabla de contenido

RESUMEN.....	I
ABSTRACT	II
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	XVII
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1 POLÍMEROS CONDUCTORES.....	1
1.1 MECANISMO DE CONDUCTIVIDAD	1
1.2 EFECTOS DEL DOPADO EN UN POLÍMERO CONJUGADO.....	2
1.2.1 Surgimiento de nuevos estados electrónicos en el band gap.....	2
1.2.2 Modificación en la geometría polimérica	3
1.3 SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES.....	4
1.4 DESCUBRIMIENTO DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS	4
1.4.1 Ventajas de los líquidos iónicos.....	5
1.4.2 Líquidos iónicos en electropolimerización	6
1.5 PRINCIPALES APLICACIONES	7
1.5.1 Celdas solares orgánicas (CSO).....	7
1.5.2 Planteamiento del problema.....	8
1.6 HIPÓTESIS DE TRABAJO.....	12
1.6.1 Objetivo general.....	12
1.6.2 Objetivos específicos.....	12
CAPÍTULO II METODOLOGÍA.....	13
2 SÍNTESIS DE PRECURSORES Y MONÓMEROS.....	13
2.1 SÍNTESIS DE (E)-1,2-DI-(3-OCTIL-2-TIENIL)VINILENO (3-OTV) Y SUS PRECURSORES.....	13
2.1.1 3-octiltiofeno (3-OT).....	13
2.1.2 3-octiltiofeno-2-carbaldehído (3OT-2CHO).....	14
2.1.3 (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV).	14
2.2 SÍNTESIS DE (E)-1,2-DI-(3-OCTILOXI-2-TIENIL)VINILENO (3-OOTV) Y SUS PRECURSORES.	15
2.2.1 Síntesis de 3-MOT	15
2.2.2 Métodos de obtención de 3-octiloxitiofeno (3-OOT)	16
2.2.3 Métodos de obtención de 3-octiloxitiofeno-2-carbaldehído (3OOT-2CHO).	18
2.2.4 (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OOTV).....	18
2.3 SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS	19
2.3.1 Síntesis de 1-alkuil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ($C_n\text{mimPF}_6$) y 1-alkuil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ($C_n\text{mimBF}_4$).....	20
2.3.2 Síntesis de 1-alkuil-3-metilimidazolio bistrifluorometilsulfonilimida ($C_8\text{mimNTf}_2$) y 1-alkuil-3-metilimidazolio triflato ($C_8\text{mimTfO}-C_6\text{mimTfO}$).....	20
2.3.2.1 Síntesis $C_n\text{mimBr}$	20
2.3.2.2 Síntesis $C_8\text{mimNTf}_2$ y $C_8\text{mimTfO}$	21
2.4 METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS	22
2.5 ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE 3-OTV Y 3-OOTV.	23
2.5.1 Procedimiento experimental para el método galvanostático.....	23
2.5.2 Procedimiento experimental para el método potenciodinámico (VC-MPS).	23
2.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA FABRICACIÓN DE UNA CELDA SOLAR ORGÁNICA.	24

CAPÍTULO III	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
3	CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES, MONÓMEROS, LÍQUIDOS IÓNICOS, POLÍMEROS Y CELDAS SOLARES ORGÁNICAS.	25
3.1	CARACTERIZACIÓN DEL (E)-1,2-DI(3-OCTIL-2-TIENIL)VINILENO (3-OTV) Y SUS PRECURSORES.	25
3.1.1	Análisis espectroscópico del (E)-1,2-di(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV) y sus precursores.	27
3.2	CARACTERIZACIÓN DEL (E)-1,2-DI(3-OCTILOXI-2-TIENIL)VINILENO (3-OOTV) Y SUS PRECURSORES.	31
3.2.1	Análisis espectroscópico del (E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV) y sus precursores.	34
3.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS	38
3.3.1	Viscosidad.	38
3.3.2	Conductividad específica.....	42
3.3.3	Voltametría cíclica.....	47
3.4	CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS.....	49
3.4.1	Método galvanostático: electropolimerización de 3-OTV.	52
3.4.1.1	Análisis espectroscópico: Uv-vis, FTIR, Raman y XPS.....	55
3.4.1.2	Análisis morfológico SEM-EDX.....	60
3.4.1.3	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	64
3.4.1.4	Espectroscopía de masas.....	65
3.4.1.5	Voltametría diferencial de pulso (VDP).....	66
3.4.2	Método potenciodinámico: caracterización de polímeros POTV y POOTV.	67
3.4.2.1	Electropolimerización de 3-OTV y 3-OOTV por voltametría cíclica en sistema LI/CH ₃ CN	69
3.4.2.1.1	Respuesta voltamétrica del polímero.	71
3.4.2.1.2	Análisis espectroscópico por UV-visible.....	74
3.4.2.1.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) en polímeros.....	76
3.4.2.2	Electropolimerización de 3-OTV por VC y MPS en sistema OTV/LI/CH ₂ Cl ₂	77
3.4.2.2.1	Análisis espectroscópico por UV-visible.....	80
3.4.2.2.2	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹ H-RMN, ¹³ C-RMN, HSQC y HMBC).	81
3.4.2.2.3	Análisis morfológico de POTV/PF ₆ en solución OTV/LI/CH ₂ Cl ₂	90
3.5	CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA SOLAR ORGÁNICA.....	91
3.5.1	Deposición de la capa polimérica mediante spin-coating.	91
3.5.2	Deposición de la capa polimérica mediante evaporación.	92
3.6	CELDA INVERTIDA.....	94
CAPÍTULO IV	CONCLUSIONES	95
BIBLIOGRAFÍA	96
CAPÍTULO V	ANEXOS.....	108

Índice de Tablas

Tabla 3-1	Datos físicos y espectroscópicos de 3-octiltiofeno (3-OT), 3-octiltiofeno-2-carbaldehído (3OT-2CHO) y (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil) vinileno (3-OTV).	26
Tabla 3-2	Tabla con asignación de señales ^1H -RMN y ^{13}C -RMN para estructuras 3-OT, 3OT-2CHO Y 3-OTV.	29
Tabla 3-3	Tabla comparativa de precursores y monómero.....	30
Tabla 3-4	Condiciones de reacción para diferentes rutas de síntesis de 3-MOT.....	32
Tabla 3-5	Condiciones de reacción para diferentes rutas de síntesis de 3-OOT.	33
Tabla 3-6	Condiciones de reacción para diferentes rutas de síntesis de 3OOT-2CHO.....	33
Tabla 3-7	Señales espectro ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del 3-MOT, 3-OOT y 3OOT-2CHO.	36
Tabla 3-8	Tabla comparativa de precursores y monómero del 3-OOTV	37
Tabla 3-9	Viscosidades de los LIs: C_4mimBF_4 , C_6mimTfO , C_8mimBF_4 , C_8mimPF_6 y $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ a diferentes temperaturas.....	38
Tabla 3-10	Parámetros de la ecuación de Arrhenius de la viscosidad en función de la temperatura.....	41
Tabla 3-11	Conductividad específica a diferentes temperaturas de los siguientes LIs: C_4mimBF_4 , C_6mimTfO , C_6mimBF_4 , C_6mimPF_6 , $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$, C_8mimPF_6 , C_8mimBF_4 , $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ y C_8mimTfO	42
Tabla 3-12	Parámetros de la ecuación de Arrhenius de la conductividad en función de la temperatura para los LIs: C_4mimBF_4 , C_6mimBF_4 , C_6mimTfO , C_8mimBF_4 , C_8mimPF_6 , $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ y $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$	46
Tabla 3-13	Tabla resumen de los potenciales redox de los LIs estudiados.	48
Tabla 3-14	Solubilidad de los monómeros 3-OTV y 3-OOTV en mezcla CH_2Cl_2 /LIs, proporción en base a 170 mg de monómero.....	50
Tabla 3-15	Condiciones de electropolimerización sobre ánodo de vidrio ITO e ITO-PET.	53
Tabla 3-16	Condiciones de electropolimerización sobre ánodo Pt.....	54

Tabla 3-17	Energía de enlace para cada elemento presente en la muestra POTV.....	58
Tabla 3-18	Concentraciones porcentuales atómicas del POTV obtenidos mediante EDX.....	61
Tabla 3-19	A partir del VC de crecimiento se obtiene el E_{onset} monómero del máximo en el 1er ciclo de barrido y la corriente de crecimiento del polímero del último ciclo del barrido. En tanto, los valores E_{onset} polímero, $V_{\text{ox}}/ I_{\text{ox}}$ y $V_{\text{red}}/ I_{\text{red}}$ se obtienen del último ciclo de la respuesta voltamétrica del polímero. $V_{\text{ox}}/ V_{\text{red}}$ se obtienen del máximo.	72
Tabla 3-20	Relación entre grado de extensión en conjugación ($\lambda_{\text{máx}}$ de absorción en solución CHCl_3) asociado al potencial de oxidación.	75
Tabla 3-21	Técnicas empleadas en obtención de polímero POTV.....	79
Tabla 3-22	Caracterización fotovoltaica de CSO, usando diferentes técnicas de deposición, bajo luz AM 1.5 (100 mWcm^{-2}) y en oscuridad.....	92

Índice de Figuras

Figura 1-1	Distribución de dobles enlaces en el HOMO y LUMO del oligómero 2,4-tiofeno.....	1
Figura 1-2	Representación esquemática de la estructura de bandas de una cadena de politiofeno.	3
Figura 1-3	Representación esquemática de una cadena de politiofeno con (a) un polarón y (b) bipolarón. R- representa el contraion formado en la reacción redox entre la cadena polimérica y el agente dopante tipo p.....	4
Figura 1-4	Estructuras químicas de los líquidos iónicos comúnmente más usados ($R = C_nH_{2n+1}$; con $n = 4, 6, 8$ o 10)......	5
Figura 1-5	Sección transversal de una CSO: (a) configuración directa y (b) configuración inversa.	8
Figura 1-6	Representación de los máximos índices de radiación. El desierto de Atacama es el que presenta mayor radiación/m ²	9
Figura 1-7	Estructuras monoméricas a polimerizar.	10
Figura 1-8	Cationes y aniones empleados en la síntesis de los LIs en estudio.	11
Figura 2-1	Estructuras monoméricas sintetizadas: (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV) y (E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV).	13
Figura 2-2	Esquema de síntesis del 3-octiltiofeno.....	13
Figura 2-3	Esquema de síntesis del 3OT-2CHO.....	14
Figura 2-4	Esquema de síntesis del (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV).	14
Figura 2-5	Esquema de síntesis del (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OOTV).	15
Figura 2-6	Rutas de síntesis 3-MOT.	16
Figura 2-7	Rutas de síntesis 3-OOT. (a) síntesis de Berson y (b) síntesis a partir de un catalizador ácido: 1 ^a ruta en presencia de p-TSA y 2 ^a ruta en presencia de NaHSO ₄	16
Figura 2-8	Esquema de síntesis del 3-octiloxitiofeno-2-carbaldehído.....	18

Figura 2-9	Esquema de síntesis del (E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV).	19
Figura 2-10	Esquema de cationes y aniones utilizados en la síntesis de los LIs.	19
Figura 2-11	Síntesis de $C_n\text{mimPF}_6$ y $C_n\text{mimBF}_4$, con $C_n = C_6$ y C_8	20
Figura 2-12	Síntesis de $C_n\text{mimBr}$, con $C_n = C_6$ y C_8	21
Figura 2-13	Síntesis de $C_8\text{mimNTf}_2$ y $C_8\text{mimTfO}$	21
Figura 2-14	Síntesis de $C_6\text{mimTfO}$	21
Figura 2-15	Voltamograma de la huella digital del electrodo de Pt en H_2SO_4 0.1 M. Las curvas 1-2 corresponden a procesos de adsorción/desorción de H, 3-4 corresponden a procesos débiles de adsorción/desorción H y 5-6 pertenecen a la formación/reducción de óxidos de Pt.	22
Figura 2-16	(a) Estructura del dispositivo fotovoltaico, constituido por la siguiente serie de capas: vidrio ITO/ MoO_3 / POTV/ C_{60} / BCP/ Al/ Se. (b) Imagen de la celda fotovoltaica.	24
Figura 3-2	Espectros UV-visible de 3-OT (verde), 3OT-2-CHO (rojo) y 3-OTV (naranja). La línea de color azul corresponde al espectro de emisión del 3-OTV.	27
Figura 3-3	Espectros FT-IR de 3-OT (verde), 3OT-2-CHO (rojo) y 3-OTV (azul).	28
Figura 3-4	Esquema de obtención de la unidad monomérica 3-OOTV.	31
Figura 3-5	Espectro UV-visible de las estructuras 3-MOT, 3-OOT, 3OOT-2CHO y 3-OOTV. En línea discontinua se observa el espectro de emisión del 3-OOTV.	34
Figura 3-6	Espectro FT-IR de 3-MOT, 3-OOT y 3OOT-2CHO.	35
Figura 3-8	Variación de la viscosidad con la temperatura para los LIs: $C_4\text{mimBF}_4$, $C_6\text{mimTfO}$, $C_8\text{mimBF}_4$, $C_8\text{mimPF}_6$ y $C_8\text{mimNTf}_2$	39
Figura 3-9	Variación de la viscosidad con la temperatura para diferentes cationes: (a) $C_8\text{mimBF}_4$ vs $C_4\text{mimBF}_4$ y (b) $C_8\text{mimPF}_6$, $C_8\text{mimNTf}_2$ y $C_8\text{mimBF}_4$	40
Figura 3-10	Comparación de las viscosidades entre LIs considerando la ecuación de Arrhenius. $C_4\text{mimBF}_4$, $C_6\text{mimTfO}$, $C_8\text{mimPF}_6$, $C_8\text{mimNTf}_2$ y $C_8\text{mimBF}_4$	41

Figura 3-11 Variación de la conductividad específica con la temperatura en los LIs: C ₄ mimBF ₄ , C ₆ mimBF ₄ , C ₆ mimTfO, C ₈ mimBF ₄ , C ₈ mimPF ₆ , C ₈ mimNTf ₂ y C ₆ mimNTf ₂	43
Figura 3-12 Variación de la conductividad con la temperatura. (a) Grupo de LIs con idéntico anión: C ₄ mimBF ₄ , C ₆ mimBF ₄ y C ₈ mimBF ₄ . (b) LIs con idéntico catión: C ₈ mimBF ₄ , C ₈ mimPF ₆ y C ₈ mimNTf ₂	44
Figura 3-13 Dependencia de la conductividad con la temperatura mediante ajuste con ecuación de Arrhenius. C ₄ mimBF ₄ , C ₆ mimBF ₄ , C ₆ mimNTf ₂ , C ₆ mimTfO, C ₈ mimBF ₄ , C ₈ mimPF ₆ y C ₈ mimNTf ₂	45
Figura 3-14 Correlación entre la viscosidad y la conductividad para los LIs: C ₄ mimBF ₄ , C ₈ mimPF ₆ , C ₈ mimNTf ₂ , C ₈ mimBF ₄ , y C ₆ mimTfO.....	46
Figura 3-15 Reducción electroquímica del catión imidazol.	47
Figura 3-16 Voltamograma cíclico comparativo de LIs (a) C ₆ mimPF ₆ vs C ₈ mimPF ₆ , (b) C ₆ mimTfO vs C ₈ mimTfO, (c) C ₆ mimNTf ₂ vs C ₈ mimNTf ₂ y (d) C ₈ mimBF ₄ vs C ₈ mimPF ₆ . Se emplea como ET: Pt, ER: Ag/AgCl (KCl 0.3 M) y velocidad de barrido a 200 mV/s.....	48
Tabla 3-13 Tabla resumen de los potenciales redox de los LIs estudiados.....	48
Figura 3-17 Al costado izquierdo se ubican las estructuras químicas de los cationes imidazolios con diferentes largos de cadenas alquílicas: C ₄ mim ⁺ , C ₈ mim ⁺ y C ₆ mim ⁺ en tanto, al lado derecho se encuentran las estructuras moleculares de los monómeros en estudio: 3-OTV y 3-OOTV.....	50
Figura 3-18 Sistema de polimerización electroquímica y evolución del proceso de electropolimerización sobre el ánodo de platino; la superficie del electrodo se ennegrece con el transcurso del tiempo para los procesos (a) galvanostático y (b) potenciodinámico. El caso particular del proceso potenciodinámico (b), durante el barrido cíclico, el electrodo cambia su coloración durante los primeros barridos redox donde el color azul representa al material oxidado y el color rojo al material reducido. El producto polimérico final presenta una apariencia de color metálico.....	51
Figura 3-19 Imágenes de la superficie anódica ITO-PET recubierta con una capa de material polimérico POTV post-electropolimerización galvanostática. El fuerte descenso de la corriente que circula por el sistema, una vez iniciado el proceso, exige un cambio constante del electrodo hasta visualizar escasa formación de polímero.	52
Figura 3-20 Imágenes de la superficie del platino post-electropolimerización con polímero adherido en la superficie.....	54

Figura 3-21	Espectro de absorción del POTV en electrodo de Pt y vidrio ITO dopado con PF_6 medido en CHCl_3 a temperatura ambiente.	55
Figura 3-22	Espectroscopía FT-IR. El espectro en color azul corresponde al POTV obtenido sobre ITO-PET; en tanto, el espectro de color verde corresponde al POTV obtenido sobre Pt.	56
Figura 3-23	Espectroscopía raman de POTV sobre ITO-PET.....	57
Figura 3-24	Espectro XPS de POTV sobre Pt.	58
Figura 3-25	Espectro XPS con alta resolución. (a) S 2p, (b) C 1s y (c) F 1s.....	59
Figura 3-26	Imágenes SEM y EDX de POTV sobre ITO-PET en LIs: (a) C_6mimPF_6 y (b) C_8mimPF_6	61
Tabla 3-18	Concentraciones porcentuales atómicas del POTV obtenidos mediante EDX.....	61
Figura 3-27	(a) Imágenes SEM con diferentes magnificaciones para el POTV sobre vidrio ITO en LI C_8mimPF_6 (5 μm , 10 μm , 20 μm y 30 μm). (b) Espectro EDX para el polímero POTV sobre vidrio ITO.	62
Figura 3-28	Imágenes SEM para el POTV obtenido sobre platino en LI C_8mimPF_6 (a) 10 μm y (b) 5 μm	63
Figura 3-29	Imágenes topográficas en 3D y 2D para el POTV obtenido en C_8mimPF_6 , depositado en solución sobre vidrio ITO: (a) 5 x 5 μm y (b) 2.5 x 2.5 μm	64
Figura 3-30	Espectroscopía de masas 3-OTV soluble en metanol, mediante técnica TOF MS ES+	65
Figura 3-31	Voltametría diferencial de pulso (VDP) para el POTV: Se realiza en benzonitrilo, usando TBAPF_6 0.1M como electrolito soporte. ET: Pt, pseudo ER: Ag/AgCl y CE: alambre de Pt; referencia interna: Ferroceno.	66
Figura 3-32	Representación de posibles acoplamientos durante la electropolimerización.....	68
Figura 3-33	(a) Cambio de coloración en el polímero durante estado oxidado (azul) y estado reducido (rojo). (b) Asociación de un voltamograma polimérico y el cambio de volumen en una celda cúbica durante el proceso redox.....	69
Figura 3-34	Crecimiento polimérico mediante VC. (a-d) 0.05 M OTV en solución 0.1 M LI/ACN en electrodo de Pt y (e) 0.05M OOTV en solución 0.1 M LI/ACN. Velocidad barrido 50 mVs^{-1}	70

Figura 3-35	Procesos redox consecutivos en VC de los polímeros (a) oxidación y (b) reducción, donde: Pol: polímero; A-: anión; C+: catión y Pol*: polímero con carga positiva almacenada post-polimerización.....	71
Figura 3-36	Voltamograma de polímeros en solución LI 0.1M, velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹	73
Figura 3-37	Espectros de absorbancia en solución CHCl ₃ (a) polímeros POTV y POOTV obtenidos mediante voltametría cíclica en LI 0.1 M en ACN y (b) espectro UV-visible de alícuota obtenida de la solución electroquímica durante voltametría cíclica del POOTV/PF ₆	74
Figura 3-38	Imágenes SEM muestran el efecto del anión en la morfología del POTV y POOTV. Los polímeros se obtienen en condiciones potenciodinámicas en soluciones que contienen monómero 0.05 M en una solución de LI 0.1 M en ACN.	76
Figura 3-39	Voltametría cíclica de (a) C ₈ mimPF ₆ puro; (b) Solución de C ₈ mimPF ₆ 0.3 M en CH ₂ Cl ₂ , velocidad barrido 200 mV/s; (c) Crecimiento potenciodinámico de OTV 0.05 M en lamina de Pt como ET en solución de C ₈ mimPF ₆ 0.3 M en CH ₂ Cl ₂ . El barrido de potencial es 50 mVs ⁻¹ . $E_{mono}^{onset} = 0.74V$ y $E_{pol}^{onset} = 0.50V$. El polímero se obtiene fuertemente adherido al Pt, en estado oxidado contiene iones PF ₆ ⁻ y (d) fotografía del polímero en estado oxidado (azul) y reducido (rojo).....	77
Figura 3-40	Espectroscopía UV-visible de polímeros y oligómeros obtenidos mediante técnicas de VC y MPS.....	80
Figura 3-41	Estructura molecular del polímero con acoplamientos idealizados α - α' a lo largo de la cadena, las letras corresponden a las diferentes clases de átomos.	81
Figura 3-42	Expansión espectro ¹ H-RMN. (a) región aromática y (b) región alifática de los polímeros POTV-1 a POTV-8 y oligómeros O1 y O2.....	82
Figura 3-43	Espectros de ¹³ C-RMN de los polímeros POTV, se mide en solución con CHCl ₃	83
Figura 3-44	Espectro HSQC confirma la presencia del catión 1-octil-3-metilimidazolio en la estructura polimérica mediante la correlación a un enlace del -CH ₃ y -CH ₂ -.	84
Figura 3-45	Superposición de espectros ¹ H-RMN (a) comparación de señales del polímero con LI C ₈ mimPF ₆ y (b) comparación de señales del monómero (verde-azulado) y polímero (rojo).....	85

Figura 3-46	En los espectros (a) HSQC y (b) HMBC para O1 se muestra los diferentes acoplamiento H→C.	86
Figura 3-47	Expansión A de los espectros HSQC y HMBC del O1.	87
Figura 3-48	Expansión B del espectro HMBC muestra correlación de región aromática de carbonos con protones-CH ₂ - de cadena alquílica.	88
Figura 3-49	Expansión B del espectro HSQC región aromática.	88
Figura 3-50	Expansión C del espectro HMBC de región aromática.	89
Figura 3-51	Imágenes SEM con diferentes magnificaciones (imagen central: 5 μm) del polímero POTV dopado con el anión PF ₆ ⁻	90
Figura 3-52	(a) Estructura dispositivo fotovoltaico: ITO-glass/ MoO ₃ / POTV/ C ₆₀ / BCP/ Al/ Se y (b) esquema de bandas de la celda y estructura química de componentes capa activa. ITO como ánodo, MoO ₃ como ABL, POTV como donador, C ₆₀ como aceptor, BCP como CBL y Al como cátodo.	91
Figura 3-53	Curvas I-V para CSO con depósito polimérico por (a) spin-coating y (b) evaporación.	93
Figura 3-54	Perfil energético de una celda solar orgánica invertida empleando el POTV como electrón dador y PCBM como electrón aceptor.	94
Espectro 1	¹ H-RMN y ¹³ C-RMN de 3-octitiofeno.	109
Espectro 2	¹ H-RMN y ¹³ C-RMN de 3-octiltiofeno-2-carbaldehído (3OT-2CHO).	110
Espectro 3	¹ H-RMN y ¹³ C-RMN de (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV).	111
Espectro 4	¹ H-RMN y ¹³ C-RMN de 3-metoxitiofeno (3-MOT).	112
Espectro 5	¹ H-RMN y ¹³ C-RMN de 3-octiloxitiofeno (3-OOT).	113
Espectro 6	¹ H-RMN y ¹³ C-RMN 3-octiloxitiofeno-2-carbaldehído (3OOT-2CHO).	114
Espectro 7	¹ H-RMN y ¹³ C-RMN (E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV).	115
Espectro 8	¹ H-RMN polímero POTV-1A y POTV-1B.	116
Espectro 9	¹³ C-RMN y HSQC del polímero POTV-1B.	117

Espectro 10	^{19}F -RMN del polímero POTV-1B.....	118
Espectro 11	(a) ^1H -RMN del polímero POTV-2A y POTV-2B. (b) ^{13}C -RMN del polímero POTV-2B.	119
Espectro 12	^{19}F -RMN del polímero POTV-2B.....	120
Espectro 13	^1H -RMN y ^{19}F -RMN del polímero POTV-3.....	121
Espectro 14	HSQC y HMBC del polímero POTV-3.	122
Espectro 15	^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polímero POTV-4.	123
Espectro 16	HMBC y HSQC del polímero POTV-4.	124
Espectro 17	^{19}F -RMN del polímero POTV-4.	125
Espectro 18	^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polímero POTV-5.	126
Espectro 19	HMBC y HSQC del polímero POTV-5.	127
Espectro 20	^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polímero POTV-7.	128
Espectro 21	HMBC y HSQC del polímero POTV-7.	129
Espectro 22	^{19}F -RMN del polímero POTV-7.	130
Espectro 23	^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polímero POTV-8.	131
Espectro 24	HMBC y HSQC del polímero POTV-8.	132
Espectro 25	^{19}F -RMN del polímero POTV-8.	133
Espectro 26	^1H -RMN y ^{13}C -RMN del oligómero O1.	134
Espectro 27	HMBC y HSQC del oligómero O1.	135
Espectro 28	^{19}F -RMN del oligómero O1.	136
Espectro 29	^1H -RMN y ^{13}C -RMN del oligómero O3.	137
Espectro 30	^{19}F -RMN del oligómero O3.	138

Espectro 31	^1H -RMN de los líquidos iónicos.	139
Gráfica 1	Curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por spin-coating. Secuencia de capas: ITO/ MoO_3 / POTV spin-coating/ C_{60} (400Å)/ BCP (50Å)/ Al/ Se.	140
Gráfica 2	Curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por spin-coating. Secuencia de capas: ITO/ MoO_3 / POTV spin-coating/ C_{60} / BCP/ Al/ Se.	141
Gráfica 3	Curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por evaporación. Secuencia de capas: ITO/ MoO_3 / POTV evaporación 100Å/ C_{60} / BCP/ Al/ Se.	142
Gráfica 4	Continuación de curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por evaporación. Secuencia de capas: ITO/ MoO_3 / POTV evaporación 100Å/ C_{60} / BCP/ Al/ Se.	143
Gráfica 5	Curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por evaporación. Secuencia de capas: ITO/ MoO_3 / POTV evaporación 200Å/ C_{60} / BCP/ Al/ Se.	144
Gráfica 6	Curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por evaporación. Secuencia de capas: ITO/ MoO_3 / POTV evaporación 200Å/ C_{60} / BCP/ Al/ Se. (a) antes del tratamiento térmico y (b) después del tratamiento térmico (100 °C por 5 minutos).	145

Abreviaturas y acrónimos

LIs	Líquidos iónicos
COV _s	Compuestos orgánicos volátiles
CSO	Celda solar orgánica
C ₈ mimPF ₆	1-octil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato
C ₈ mimBF ₄	1-octil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato
C ₈ mimTfO	1-octil-3-metilimidazolio triflato
C ₈ mimNTf ₂	1-octil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
C ₆ mimPF ₆	1-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato
C ₆ mimBF ₄	1-hexil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato
C ₆ mimTfO	1-hexil-3-metilimidazolio triflato
C ₆ mimNTf ₂	1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
C _n mimBr	Bromuro de 1-alkil-3-metilimidazolio
3-BrT	3-bromotiofeno
3-OT	3-octiltiofeno
3OT-2CHO	3-octiltiofeno-2-carbaldehído
3-MOT	3-metoxitiofeno
3-OOT	3-octiloxitiofeno
3OOT-2CHO	3-octiloxitiofeno-2-carbaldehído
3-OTV	(E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno
POTV	Poli[(E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno]
3-OOTV	(E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno
POOTV	Poli[(E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno]
LiNTf ₂	Litio bis(trifluorometanosulfonil)imida
KI	Yoduro de potasio
KTfO	Potasio trifluorometanosulfonato
CF ₃ SO ₂ OCH ₃	Metilo trifluorometanosulfonato
p-TSA	Ácido p-toluenosulfónico
NaHSO ₄	Bisulfato de sodio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sodio
MgSO ₄	Sulfato de magnesio
CuBr	Oxido de cobre (I)
C ₈ H ₁₇ MgBr	Bromuro de octil magnesio
POCl ₃	Oxicloruro de fósforo
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
C ₂ H ₄ Cl ₂	1,2-dicloroetano
CH ₃ OH	Metanol
DMF	Dimetilformamida
THF	Tetrahidrofurano
NiCl ₂ (dpp)	Cloruro de bis(trifenilfosfina)níquel (II)
ITO	Indio-óxido de estaño
NaOMe	Metóxido de sodio
ITO-PET	Sustrato de polietilentereftalato recubierto con indio-óxido de estaño
Vidrio ITO	Sustrato de vidrio recubierto con indio-óxido de estaño

Continuación abreviaturas y acrónimos

C ₆₀	Fulereo-C ₆₀
λ _{máx}	Máximo de absorción en banda espectral
HOMO	Orbital molecular de más baja energía
LUMO	Orbital molecular de más alta energía
ZnO	Oxido de zinc
ABL	Capa buffer anódica
CBL	Capa buffer catódica
BCP	Batocuproína
VC	Voltimetría cíclica
MPS	Multi-potencial step
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protones
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
HSQC	Correlación heteronuclear de un único cuanto
HMBC	Correlación heteronuclear múltiples enlaces
MALDI-TOF	MALDI (desorción/ionización mediante láser asistida por matriz) acoplado a un analizador TOF (tiempo de vuelo)
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
CE	Contraelectrodo
AFM	Microscopía de fuerza atómica
VDP	Voltimetría diferencial de pulso
<i>E_g</i>	Banda prohibida
V _{oc}	Ventana de potencial abierto
J _{sc}	Corriente corto circuito
FF	Factor de llenado
PCE	Conversión de eficiencia energética

Capítulo I: Introducción

1 Polímeros conductores

Los polímeros conductores son polímeros sintéticos cuya característica fundamental es transportar la corriente eléctrica. Según la estructura polimérica que presente el material se los puede clasificar en polímeros conductores extrínsecos e intrínsecos. Los primeros, presentan como estructura base un material polimérico y un aditivo conductor, sin este último el material no podría conducir la corriente; en tanto el segundo, consiste en una cadena carbonada de gran longitud que posee una alternancia de enlaces dobles y simples (policonjugación). La policonjugación se genera por la estructura electrónica que presenta el carbono, cuyos enlaces π permiten una alta deslocalización de los electrones π en la cadena como una nube de electrones, fácilmente polarizable¹, concediendo a los sistemas policonjugados características que juegan un rol importante en las propiedades ópticas y electrónicas. Por ejemplo, polipirrol (PPy)², politiofeno (PT)³⁻⁴, polianilina (PA)⁵ entre otros.

1.1 Mecanismo de conductividad

La conductividad en estructuras policonjugadas tiene su origen en el traslape de los orbitales 2pz, Figura 1.1, debido a que los electrones π se encuentran altamente deslocalizados en la cadena como una nube de electrones (siendo fácilmente polarizables), sin embargo, no es suficiente para que el material sea conductor. El polímero neutro con estas características puede convertirse en conductor si se hace reaccionar con un agente oxidante o con un agente reductor. El proceso que tiene lugar es una reacción redox entre las cadenas poliméricas y los aceptores o los dadores; oxidantes y reductores, respectivamente. En el lenguaje de la física del estado sólido, el proceso se denomina dopado⁶⁻⁷.

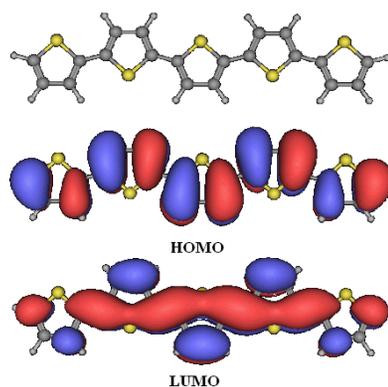


Figura 1-1 Distribución de dobles enlaces en el HOMO y LUMO del oligómero 2,4-tiofeno.

Aunque el dopado químico es un proceso eficiente y sencillo, su control es dificultoso. A pesar de que se obtienen polímeros con altas concentraciones de dopado, lo cual contribuye en la elevada calidad del material en ocasiones se generan niveles de dopado heterogéneo lo que perjudica la capacidad conductora. Otro inconveniente presente en la polimerización química es su escasa solubilidad en los solventes orgánicos. Este problema fue resuelto por Nigrey et. al.⁷ en 1979, quien propuso el método de polimerización electroquímica para resolver el inconveniente que generaba el dopado químico.

Un criterio a tener en cuenta en la selección de un polímero con posibilidades conductoras es su facilidad para oxidarse o reducirse. La utilización de polímeros heterocíclicos, como los politiofenos, permite trabajar con materiales de bajo potencial de ionización (fácil de oxidar) y/o alta afinidad electrónica (fácil de reducir)⁸.

1.2 Efectos del dopado en un polímero conjugado

El mecanismo de conductividad en los polímeros semiconductores es explicable a través de la teoría de bandas donde la banda de valencia (denominada HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) es de menor energía y la banda de conducción (denominada LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) es de mayor energía. El dopado en un polímero conjugado conlleva a la aparición de estados electrónicos entre las bandas de valencia y de conducción (banda prohibida o band gap) y, además produce importantes cambios en la geometría de la estructura.

1.2.1 Surgimiento de nuevos estados electrónicos en el band gap

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, la oxidación o la reducción de las moléculas poliméricas causan la aparición de estados electrónicos que están situados en el band gap, que facilitan el proceso de conducción⁹. En el caso particular de esta tesis, el dopado tipo p (oxidación del monómero) genera dos estados situados en el band gap: un polarón positivo o catión (eliminación de un electrón de la cadena polimérica) y un bipolarón positivo o dicatión (creando dos estados electrónicos vacíos en el band gap). La Figura 1.2 representa esquemáticamente la estructura de bandas al formarse un polarón y un bipolarón. Al producirse la eliminación de un electrón de la cadena polimérica se generan cambios en la posición de los enlaces lo que conlleva un aumento de energía en el último orbital de la banda de valencia, a la vez que se estabiliza el orbital de conducción. Si el nivel de dopado aumenta, se forman más estados bipolarónicos que se solapan dando lugar a bandas bipolarónicas en el band gap.

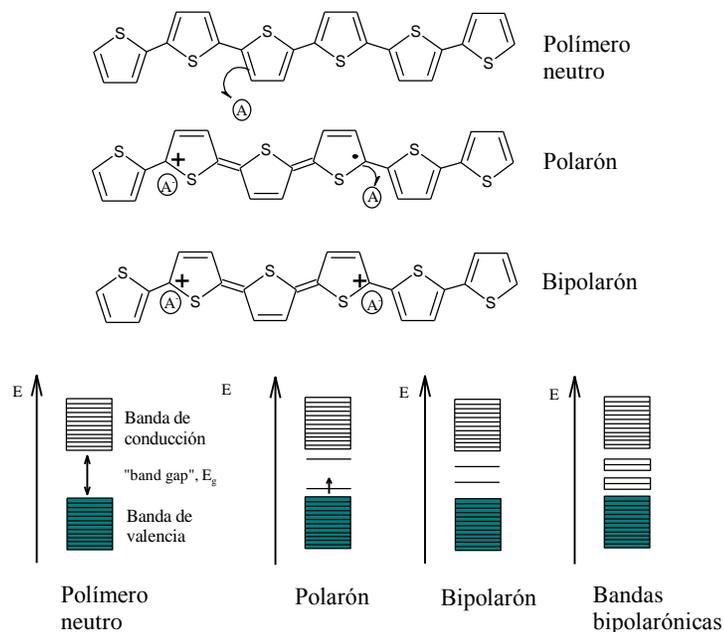


Figura 1-2 Representación esquemática de la estructura de bandas de una cadena de politiofeno.

1.2.2 Modificación en la geometría polimérica

El dopado de un polímero conlleva a la alteración de su estructura electrónica y a cambios relevantes a nivel conformacional. El politiofeno presenta una estructura aromática en estado neutro a lo largo de toda la cadena polimérica. No obstante, la adición de agentes oxidantes o reductores en la cadena genera polarones y bipolarones los cuales ocasionan distorsiones a nivel local en la estructura, alrededor de la carga. Para el caso del proceso de oxidación la remoción de un electrón desde la cadena (formación de un polarón) disminuye la energía de ionización y, si se remueve un segundo electrón existe la posibilidad de que se genere otro polarón o bien se forme un bipolarón. De ambas posibilidades la formación de un bipolarón es más favorable pues disminuye aún más la energía de ionización, por lo que termodinámicamente es más estable que dos polarones⁹. La repulsión culómbica entre las dos cargas iguales se ve controlada por la presencia de los contraiones. La nueva estructura que se genera producto del dopado se denomina estructura quinoidea^{6, 9} cuya característica fundamental es que posee un menor potencial de ionización y una alta afinidad electrónica que una estructura aromática, Figura 1.3.

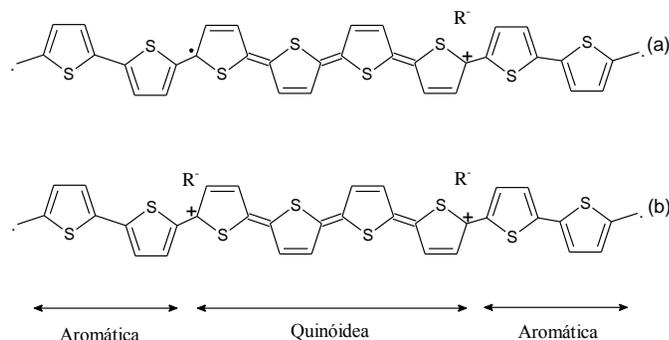


Figura 1-3 Representación esquemática de una cadena de politiofeno con (a) un polarón y (b) bipolarón. R^- representa el contraion formado en la reacción redox entre la cadena polimérica y el agente dopante tipo p.

1.3 Síntesis electroquímica de polímeros semiconductores

Dependiendo del proceso de polimerización que se emplee, químico o electroquímico, las propiedades del material varían considerablemente; siendo más favorables en los polímeros electrosintetizados. Al respecto Ramanavicius et al.¹⁰ advierten que los polímeros obtenidos por electropolimerización presentan características relevantes como la formación de films (cuyo espesor está controlado por la aplicación de potencial y densidad de corriente que circula por el sistema), excelente solubilidad y conductividad eléctrica, resultados obtenidos utilizando la técnica galvanostática en acetonitrilo con $TBAPF_6$ como electrolito de soporte¹¹. Durante el proceso electroquímico los polímeros son obtenidos en su estado oxidado. La inserción de aniones (proceso de dopado) es necesaria para mantener la electroneutralidad del polímero, esto se produce con la sucesiva adsorción/desorción de los aniones¹².

1.4 Descubrimiento de los líquidos iónicos

Numerosos estudios se han centrado en el descubrimiento de nuevos materiales poliméricos π -conjugados; no obstante, menor atención se ha prestado al medio en el cual se lleva a cabo la síntesis y, cómo este influye en sus propiedades. En la actualidad, se utilizan mayoritariamente compuestos orgánicos volátiles (COVs) para la producción de material polimérico, cuya principal desventaja radica en su elevada contribución a la contaminación atmosférica. Diversos COVs en presencia de óxidos de nitrógeno NO_x , calor y luz solar generan el ozono troposférico (O_3). Emisiones de este tipo de sustancias son consideradas peligrosamente tóxicas para el medio ambiente y, van en desmedro de la calidad de vida humana¹³⁻¹⁴. Sumado a esto, en sistemas electroquímicos, es fundamental la incorporación de un electrolito soporte que permita la conducción eléctrica en el sistema.

A mediados de 1970, en la búsqueda de nuevos medios de síntesis para desarrollar procesos químicos amigables con el medio ambiente, se descubre una alternativa en reemplazo a los COVs, los líquidos iónicos (LIs). Estos son sales orgánicas que se componen de diferentes especies catiónicas y aniónicas y, a diferencia de las sales comunes tienen una baja tendencia a cristalizar debido a la estructura voluminosa y asimétrica del catión¹⁵. La Figura 1.4 muestra las estructuras químicas de los diferentes cationes y aniones que configuran a los LIs más

comúnmente usados.

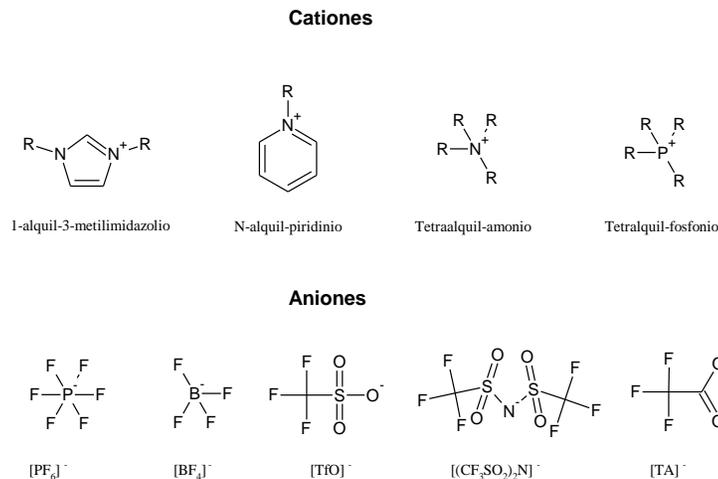


Figura 1-4 Estructuras químicas de los líquidos iónicos comúnmente más usados ($R = C_nH_{2n+1}$; con $n = 4, 6, 8$ o 10).

Los investigadores Plechkova y Seddon¹⁶, han estimado en 10^6 las posibles combinaciones de LIs, si se hiciera uso de los cationes y aniones conocidos hasta ahora. El hecho planteado anteriormente abre la posibilidad de generar un número ilimitado de combinaciones de LIs; a su vez, esta idea ha proyectado el hecho de considerarlos como compuestos que pueden ser “diseñados” o “ajustados” para la aplicación deseada con las propiedades más idóneas¹⁷⁻¹⁸.

1.4.1 Ventajas de los líquidos iónicos

Dentro de las innumerables ventajas de los LIs destacan sus propiedades intrínsecas como baja toxicidad, no inflamabilidad, alta conductividad iónica, elevada estabilidad térmica y química y, la habilidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos en un amplio rango de temperatura cercano a la temperatura ambiente¹⁹⁻²¹. Estas propiedades únicas en los LIs, han despertado gran interés en diversas áreas de investigación. Lo anterior, se ha visto reflejado en el aumento considerable de publicaciones que se han realizado para analizar las propiedades de los LIs, durante el decenio 2000-2010. Hasta ahora, son miles los estudios que se han hecho en este ámbito. Algunos de los campos de investigación que han incursionado en esta área son en biocatálisis²², como aditivos en procesos de polimerización²²⁻²⁴, solventes de polímeros²⁵⁻²⁶, recuperar materiales²⁷ y como solvente en procesos de polimerización²⁸⁻³⁰. Finalmente, aportes a nivel ecológico por la posibilidad de ser reciclados y reutilizados, han permitido clasificarlos como novedosos “solventes verdes”, al ser benignos ambientalmente³¹⁻³⁵. Arbizzani et al.³⁶ han usado la estrategia de adicionar el ácido correspondiente al anión del LI con el propósito de evitar el consumo del anión perteneciente al LI durante el proceso de dopado polimérico, de esta manera se podría estar reutilizando el LI.

1.4.2 Líquidos iónicos en electropolimerización

Importantes procesos electroquímicos se realizan en medios no acuosos, por ende las emisiones contaminantes causadas por la elevada volatilidad de los COVs requieren ser minimizadas. Otro inconveniente asociado al sistema de electrosíntesis en COVs es la necesidad de incorporar un agente transportador de carga, conocido como electrolito, cuya principal desventaja radica en problemas de envejecimiento y degradación³⁷. En tal caso, se propone el uso de los LIs, un sistema que cumple simultáneamente la función de solvente y electrolito. Su uso en la obtención de polímeros conductores ha sido estudiado en sistemas aromáticos como el polipirrol³⁸⁻³⁹, polianilina⁴⁰, politiofeno²⁹, benzotriazol⁴¹ y también en sistemas vinílicos como el metilmetacrilato⁴². Antecedentes que avalan las ventajas del uso de este tipo de solventes en reemplazo de los COVs.

Los LIs cumplen con los requisitos necesarios para ser empleados como solvente y a su vez como electrolito en procesos electroquímicos: elevada conductividad iónica ($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$), amplias ventanas electroquímicas ($> 1 \text{ V}$), rápida movilidad del ion durante el proceso redox ($> 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), volatilidad reducida y estabilidad ambiental⁴³. Adicionalmente, la obtención de los films es más fácil y eficiente comparado con los COVs¹².

Profundizando en las propiedades fisicoquímicas de los LIs; se sabe que dependen de la naturaleza y tamaño de ambos iones. En el caso de la conductividad, la movilidad de estos tiene una directa relación con las dimensiones de los iones, el grado de asociación y la viscosidad.

La conductividad de los LIs más estudiados, generalmente decrece en el siguiente orden, atribuido a la planaridad del núcleo catiónico³⁵:



Se ha hecho mención en que la viscosidad es un parámetro fundamental en las propiedades conductoras del LI. La viscosidad puede ser variada fácilmente por modificación de su anión o catión. El largo de la cadena alquílica del catión imidazol incrementa la viscosidad del líquido iónico debido al correspondiente incremento en las fuerzas de van der Waals. Por otro lado, los aniones pequeños, ligeros y con elevada simetría producen un aumento en la viscosidad; en el caso de los aniones $[\text{PF}_6]^-$ y $[\text{BF}_4]^-$ son ocasionadas por las fuertes interacciones $\text{H}\cdots\text{F}$ ⁴⁴⁻⁴⁵. Elevadas viscosidades limitan la velocidad de reacción al afectar el proceso de difusión repercutiendo en el descenso de la conductividad. Para LIs basados en alquilimidazoles, la conductividad decrece en el siguiente orden: dicianamida $[\text{DCA}]^- >$ trifluoroacetato $[\text{TA}]^- >$ trifluorometanosulfonato $[\text{TfO}]^- >$ hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$ ⁴⁶.

Tanto la viscosidad y la conductividad dependen de la temperatura de este modo, si se incrementa la temperatura, la viscosidad desciende y la conductividad se incrementa exponencialmente. Un análisis de la dependencia entre la conductividad y la temperatura mediante la ecuación de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) ha sido reportado en el trabajo de Andriyko et al. y Bonhôte et al.⁴⁷⁻⁴⁸.

Los LIs poseen estabilidades térmicas elevadas, en un rango comprendido entre los 300 a 450 °C, dependiendo de la naturaleza de los iones. La estabilidad térmica relativa de los aniones propuesta por Huddleston et al.⁴⁴ es $[\text{PF}_6]^- > [\text{NTf}_2]^- \approx [\text{BF}_4]^- > \text{halógenos}$. En el caso de los cationes es Fosfonio > Imidazolio > tetraalquil-amonio. Otro factor preponderante, es la solubilidad de diferentes sustancias en los LIs. La influencia del anión $[\text{PF}_6]^-$ a temperatura ambiente, produce LIs insolubles en agua. Sin embargo, los LIs basados en $[\text{BF}_4]^-$ son solubles⁴⁹. Dependiendo del largo de la cadena alquílica del catión (C_n) pueden ser completamente miscibles en agua ($2 > n > 4$) o formar sistemas bifásicos ($n > 4$). Así, los aniones tienen un primer efecto en la miscibilidad en agua y los cationes un efecto secundario⁵⁰.

La capacidad que tienen los LIs de absorber agua de la atmosfera puede afectar considerablemente sus propiedades físicas y químicas; durante el proceso de electrosíntesis puede causar descenso en la viscosidad, aumento de la conductividad y disminuir significativamente la ventana electroquímica³⁷.

1.5 Principales aplicaciones

En el transcurso del presente capítulo hemos dado a conocer los polímeros conjugados que presentan una notable deslocalización de los electrones π a lo largo de la cadena polimérica. Esta característica les imparte propiedades electrónicas y ópticas inusuales que pueden aprovecharse en la construcción de dispositivos optoelectrónicos⁵¹ y, además el grado reversible de oxidación-reducción permite una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas¹ como por ejemplo en biomedicina para crear músculos artificiales⁵², en dispositivos de visualización para ventanas inteligentes⁵³ y en baterías recargables⁵⁴.

1.5.1 Celdas solares orgánicas (CSO)

Las Celdas Solares Orgánicas (CSO)⁵⁵⁻⁵⁶ efectúan el proceso de conversión de luz en electricidad. Básicamente, la celda presenta una configuración secuenciada de capas (tipo sándwich) entre un ánodo y un cátodo. Entre ambos electrodos se ubica la capa activa, que es un semiconductor orgánico constituido por un donador de electrones (D) y un aceptor de electrones (A), este último cumple el rol de captar el fotón de luz desde la radiación solar produciendo un excitón. El excitón corresponde a un par electrón-hueco fuertemente unido por atracción electrostática; que se difunde a la interfase D/A donde se produce la transferencia de carga. La disociación del par electrón-hueco está limitada por la separación de energía HOMOdonor/LUMOaceptor⁵⁷⁻⁵⁹, al disociarse se producen los portadores de carga, es así como los huecos y los electrones difunden hacia los respectivos electrodos. La separación de las cargas es eficiente cuando se emplea electrodos con función trabajo dispares.

La distribución y orden con que está compuesta la CSO puede variar, permitiendo clasificarlas en celda directa o invertida como se muestra en la Figura 1.5. La celda directa (Fig. 1.5 a) está construida sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO que hace el papel de ánodo, sobre éste se deposita la capa activa y luego se deposita el cátodo, siendo ampliamente utilizado el aluminio. En el caso de la celda invertida (Fig. 1.5 b) se utiliza como cátodo el vidrio ITO modificado con óxido de zinc (ZnO)⁶⁰ y un ánodo metálico con una elevada función trabajo como el oro o plata, combinación de electrodos que genera un potencial de circuito abierto mucho menor que la celda directa⁶¹. Además permite mejorar el procesamiento, en el sentido que no requiere de vacío, y muestra una mejor estabilidad ambiental al no utilizar un electrodo de baja función trabajo⁶².

Otra sustancial diferencia en las CSO es la conformación de la capa activa, si el material D y el material A se disponen una capa sobre la otra, se le denomina “heterounión en capa”. Y si ambos materiales se mezclan y se depositan sobre el sustrato, se le denomina “heterounión en masa”; el hecho de aumentar el contacto entre ambos materiales⁶² favorece la formación de excitones y la fotogeneración de cargas.

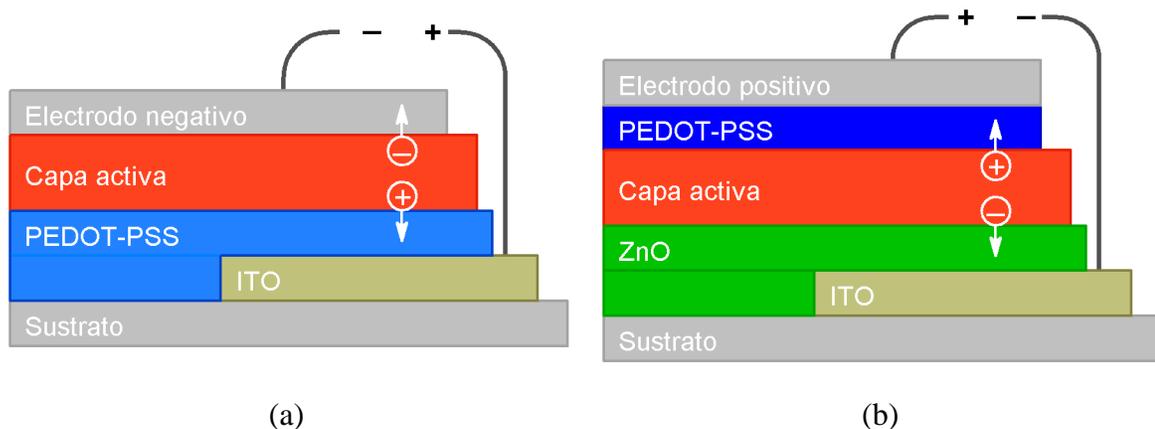


Figura 1-5 Sección transversal de una CSO: (a) configuración directa y (b) configuración inversa.

Los parámetros fundamentales que determinan la eficiencia de conversión de energía (PCE) de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos son la tensión en circuito abierto (V_{oc}), la corriente de cortocircuito (J_{sc}), y el factor de llenado (FF)⁶³. El primer término V_{oc} corresponde a la tensión máxima generada por la celda; el segundo término J_{sc} depende de la superficie y la radiación de la luz; mientras que el tercer término FF es una medida de la calidad de la célula. En los dispositivos basados en semiconductores orgánicos se producen problemas con una eficiente fotoemisión, el transporte de portadores de carga y recolección en cada electrodo^{59, 64}. La resistencia de contacto se mejora significativamente mediante la inserción de capas delgadas entre las interfaces capa activa/ánodo y cátodo/capa activa (capas comúnmente llamadas como capa tampón o buffer layer (BL)). El BL produce buen ajuste de la función trabajo; la capa tampón del ánodo (ABL) también puede alisar la superficie del electrodo ITO, mientras que la capa tampón del cátodo (CBL)⁶⁵, a menudo llamada capa de bloqueo de excitones protege el aceptor de electrones de la difusión de metal durante la evaporación térmica del cátodo^{63, 66-67}.

1.5.2 Planteamiento del problema

Actualmente, las principales fuentes de generación en energía eléctrica están basadas en combustibles fósiles, centrales termoeléctricas e hidroeléctricas; éstas han ocasionado severos daños al ecosistema a nivel mundial. El aumento de la población y la industrialización han incrementado la demanda energética. Ante esta situación, surge la necesidad imperiosa de fomentar la investigación y el uso de energías renovables, que conlleven un mínimo impacto ambiental. En este sentido, nuestro país cuenta con una ubicación geográfica privilegiada para implementar el uso de la energía solar, debido a los elevados índices de radiación en el desierto

de Atacama⁶⁸ con 275 W/m^2 , al norte de Chile, generando óptimas condiciones para captar la energía solar. En la Figura 1.6 se muestran los seis lugares del mundo que registran los máximos índices de radiación⁶⁹.

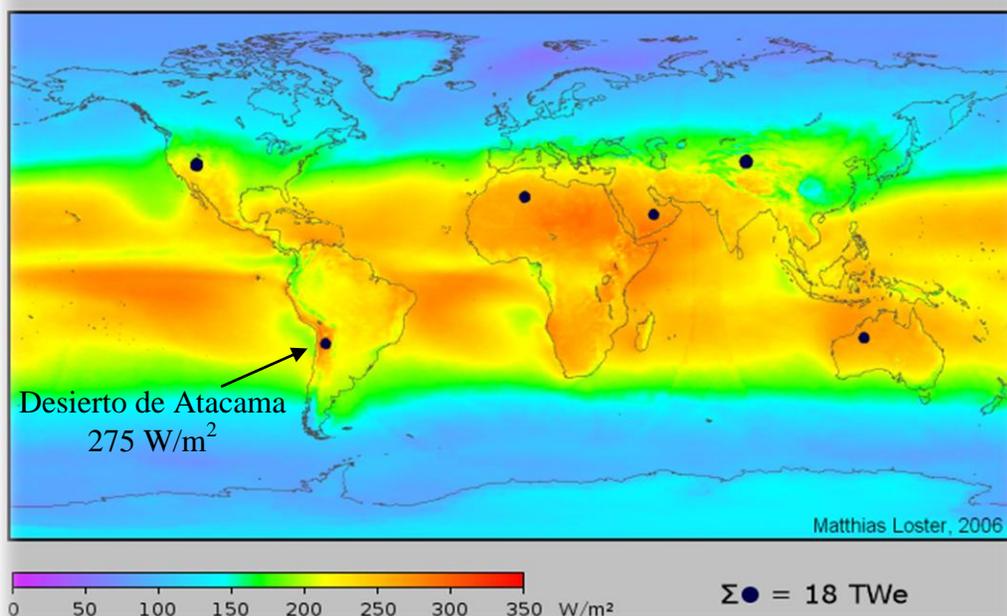


Figura 1-6 Representación de los máximos índices de radiación. El desierto de Atacama es el que presenta mayor radiación/ m^2 .

En Atacama y Antofagasta están en funcionamiento varias plantas solares fotovoltaicas, la más grande de América Latina⁷⁰ es “Amanecer solar cap” con una potencia instalada de 100 MW, también están en funcionamiento las plantas “San Andrés” con 50 MW, “María Elena” con 72 MW y “Javiera” con 69 MW⁷¹. Estas plantas fotovoltaicas emplean módulos de silicio monocristalino, estos paneles se encuentran disponibles en el mercado nacional, el principal inconveniente radica en su elevado costo y fragilidad. El descubrimiento de los polímeros semiconductores orgánicos, que combinan las propiedades conductoras de un metal con las múltiples ventajas de los plásticos como son procesabilidad, bajo costo y baja densidad; han permitido su incorporación en las celdas solares y a su vez ha disminuido los costos de fabricación, facilitando la procesabilidad. Heliatek ha alcanzado un nuevo record mundial en eficiencia de conversión energética de 12 % en películas orgánicas fotovoltaicas⁷².

Recientemente, Alemania registró un record en producción de energía eléctrica mediante las celdas solares, alcanzando 22.000 MW de potencia al medio día, equivalente al 50 % de su demanda energética⁷³.

Por otro lado, existe además la necesidad de disminuir el uso a gran escala de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la síntesis polimérica. En su reemplazo, el uso de los LIs, constituidos a base de iones, presentan propiedades únicas como permanecer líquidos en un amplio rango de temperaturas, bajas presiones de vapor y alta estabilidad térmica, química y electroquímica. Sumado a su conductividad inherente lo convierte en un excelente sustituto de los COVs, siendo utilizados como solvente y electrolito de soporte simultáneamente.

Ahora bien, dentro de la inmensa variedad de unidades monoméricas existentes para polimerizar, se decide trabajar con estructuras derivadas de tiofenovinileno, Figura 1.7. Su estructura está

constituida por un enlace vinílico entre anillos de tiofeno, que permite disminuir el carácter aromático del anillo, con el consecuente aumento en la deslocalización de los electrones π y el descenso en el desorden rotatorio entre anillos aromáticos⁷⁴; otorgando las siguientes características estructurales: planaridad, capacidad de deslocalización de la carga por la presencia de 5 dobles enlaces conjugados y estabilidad, fundamentales en la obtención del polímero. La incorporación de grupos electron-donor del tipo alquilo o alquiloxi, en la posición β del anillo de tiofeno tienen por objeto incrementar el grado de solubilidad de los polímeros en solventes orgánicos (THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3OH)⁷⁵.

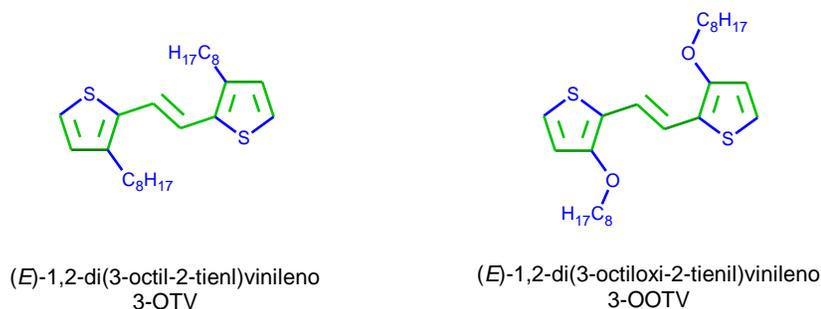


Figura 1-7 Estructuras monoméricas a polimerizar.

Estudios relacionados con procesos de polimerización de unidades monoméricas vinílicas en LIs, han demostrado que ocurren por vía radical catión, obteniéndose material polimérico electroactivo con elevada conductividad⁷⁶. Se sabe que el entorno químico durante el proceso redox afecta la conductividad, morfología, grado y velocidad de polimerización. Al respecto, Woecht et al.⁷⁷ reportaron que los LIs influyen fuertemente en el coeficiente de velocidad de propagación dependiendo del tipo de monómero y del LI utilizado; sugiriendo que el origen de este fenómeno probablemente radica en la polaridad del LI.

Se ha decidido trabajar con catión imidazolio como estructura base, con variaciones en el largo de la cadena alquílica de C_4 , C_6 y C_8 , por ser planar y aromático; para los cuales se reportan los mejores resultados en el crecimiento y propiedades físicas del polímero⁷⁸. Además de presentar buenas propiedades conductoras versus las estructuras catiónicas comúnmente estudiadas³⁵. Respecto a los aniones, tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), bis(trifluorometanosulfonil)imida (NTf_2^-) y Triflato (TfO^-), se escogen en base a los efectos que estos ejercen sobre el LI, en particular dos propiedades importantes en electropolimerización, la conductividad y viscosidad, en la Figura 1.8 se representan a los LIs en estudio. Se evalúa su potencial uso como electrolitos estudiando parámetros como viscosidad, conductividad y ventana electroquímica.

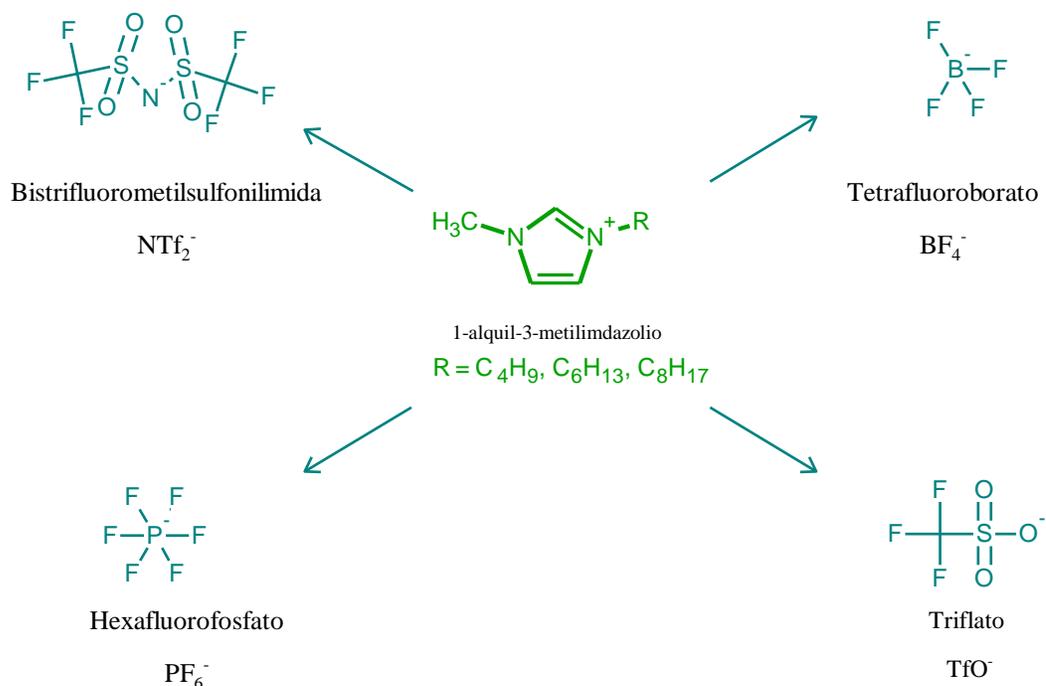


Figura 1-8 Cationes y aniones empleados en la síntesis de los LIs en estudio.

Se elaboran CSO de heterounión en capa, en colaboración con el laboratorio de materiales fotovoltaicos (LAMP) de la Universidad de Nantes (Francia), dirigido por la Dra. Linda Cattin y el Dr. Jean-Christian Bernède. El material polimérico se deposita mediante técnicas de evaporación al vacío y spin-coating, posteriormente se evalúa la eficiencia de conversión energética de estos dispositivos con ayuda de un simulador solar AM 1.5, dispositivos estándar para estos efectos.

1.6 Hipótesis de trabajo

- La naturaleza del catión 1-alkil-3-metilimidazol del líquido iónico influye favorablemente en el proceso de electropolimerización debido a la compatibilidad estructural de tipo aromático coplanar existente entre monómeros y líquidos iónicos.
- Variaciones en el tipo de anión que constituye al líquido iónico inducen diversas morfologías en el polímero puesto que se incorporan a éste durante el proceso de electropolimerización.
- Elevadas viscosidades en los LIs, durante el proceso de electropolimerización del monómero, favorecen un proceso de difusión lento, generando polímeros con mayor conjugación, lo cual se reflejaría en mejores propiedades optoelectrónicas.

1.6.1 Objetivo general

Estudiar la influencia de los LIs en la electropolimerización del poli[1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno] (POTV) y del poli[1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno] (POOTV).

1.6.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar líquidos iónicos basados en 1-alkil-3-metilimidazolio con la incorporación de diferentes aniones: C_8mimPF_6 , C_8mimBF_4 , $C_8mimTfO$, $C_8mimNTf_2$, C_6mimPF_6 , C_6mimBF_4 , $C_6mimTfO$, $C_6mimNTf_2$.
- ✓ Sintetizar los precursores: 3-octiltiofeno, 3-octiltiofeno-2-carbaldehído, octilóxido de sodio, 3-octiloxitiofeno, 3-octiloxitiofeno-2-carbaldehído
- ✓ Sintetizar las unidades monoméricas derivadas de tiofeno vinileno con incorporación de grupo alquilo o alquiloxi en la posición β del anillo de tiofeno: (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV) y (E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV)
- ✓ Caracterizar los LIs: Viscosidad, conductividad, ventana electroquímica, RMN- 1H , RMN- ^{13}C , FT-IR.
- ✓ Electropolimerizar los monómeros en los siguientes LIs: C_8mimPF_6 , C_8mimBF_4 , $C_8mimTfO$, $C_8mimNTf_2$, C_6mimPF_6 , C_6mimBF_4 , $C_6mimTfO$, $C_6mimNTf_2$
- ✓ Caracterizar los polímeros mediante métodos:
Espectroscópicos: RMN, IR, UV-visible y XPS
Morfológicos: SEM y AFM
Voltametría cíclica ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$)
- ✓ Construir CSO

Capítulo II Metodología

2 Síntesis de precursores y monómeros

Se sintetizan dos estructuras monoméricas 3-OTV y 3-OOTV, que se muestran en la Figura 2.1. A continuación se describe la síntesis de los precursores y de las unidades monoméricas.

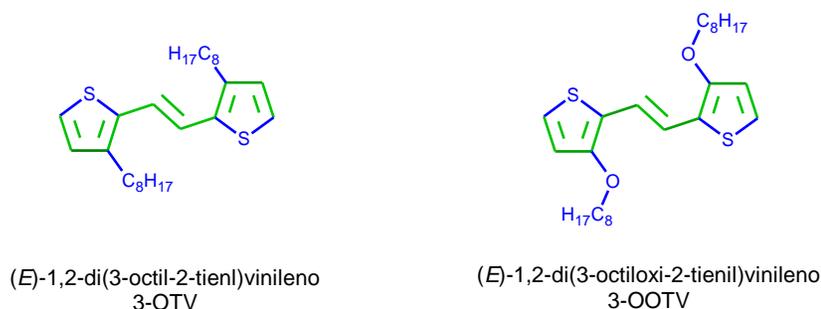


Figura 2-1 Estructuras monoméricas sintetizadas: (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV) y (E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV).

2.1 Síntesis de (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV) y sus precursores

2.1.1 3-octiltiofeno (3-OT)

En un balón de tres cuellos, previamente ambientado con argón, que contiene 0.19 mol de magnesio, un cristal de yodo y 60 mL de éter etílico anhidro, se adiciona lentamente 0.17 mol de 1-bromooctano de manera de mantener el reflujo, una vez terminada la adición y que se observa un cambio de color marrón a gris (inicio de la reacción) se calienta a reflujo por tres horas. En un segundo balón se mezcla 80 mL de éter etílico anhidro, 9.22×10^{-5} mol de NiCl₂ (dppp) y 0.16 mol de 3-bromotiofeno, al cual se adiciona gota a gota el reactivo de Grignard (C₈H₁₇MgBr), Figura 2.2. Finalizada la adición, se lleva a temperatura ambiente y posteriormente a reflujo por 24 horas. Se deja enfriar y se hidroliza con 50 mL de HCl 1 M. La fase etérea se lava con agua hasta pH neutro, luego se deja secando con sulfato de magnesio por 3 horas. Una vez filtrada y concentrada se realiza cromatografía en columna utilizando como eluyente hexano puro, el producto obtenido es un líquido incoloro.

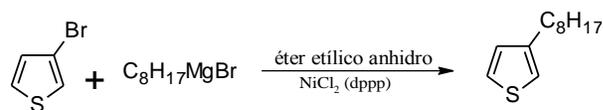


Figura 2-2 Esquema de síntesis del 3-octiltiofeno

2.1.2 3-octiltiofeno-2-carbaldehído (3OT-2CHO)

A un balón de dos cuellos que contiene una solución de 3-octiltiofeno (0.03 mol), DMF (0.03 mol) y 1,2-dicloroetano (0.12 mol) se le adiciona POCl_3 (0.03 mol) a $0\text{ }^\circ\text{C}$; se deja en agitación por media hora. La solución se lleva gradualmente a temperatura ambiente y se deja en reflujo durante 12 h, Figura 2.3. La solución se lleva a temperatura ambiente y luego se hidroliza con 100 mL de una solución acuosa de acetato de sodio 1 M. La solución se extrae con diclorometano; la fase orgánica se lava con agua hasta pH neutro y se seca con sulfato de magnesio por 3 h. Se filtra y concentra en el rotavapor. El líquido obtenido del rotavapor se purifica a través de cromatografía en columna primeramente con hexano para extraer parte del 3-octiltiofeno que no reaccionó, y posteriormente, se utiliza diclorometano para extraer el 3-octiltiofeno-2-carbaldehído que presenta un color amarillo claro.

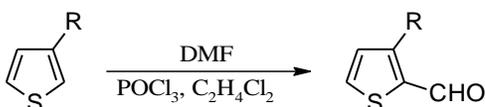


Figura 2-3 Esquema de síntesis del 3OT-2CHO.

2.1.3 (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV).

Se prepara una solución de 0.04 mol de 3-octiltiofeno-2-carbaldehído en 75 mL de THF anhidro y se agrega 0.06 mol de tetracloruro de titanio a $-18\text{ }^\circ\text{C}$, bajo argón; manteniéndose a dicha temperatura por media hora. Enseguida se adiciona 0.12 mol de zinc en polvo; en proporciones de 1/3 en un intervalo de tiempo de 15 minutos. La mezcla resultante se agita por media hora a $-18\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2.4). Luego se deja que llegue a temperatura ambiente, y se lleva a reflujo por 4 h. A la mezcla obtenida se le adiciona 50 mL de solución acuosa de carbonato de sodio al 10 %. Finalizada la hidrólisis, la fase orgánica se separa con mezcla de agua y diclorometano, luego se lava hasta alcanzar pH neutro. La fase orgánica se seca por 3 h con sulfato de magnesio. Se filtra con frita N° 3 y se concentra en el rotavapor. El líquido obtenido se pasa por columna utilizando como eluyente hexano, el producto presenta una coloración amarillo intenso que solidifica a temperatura ambiente.

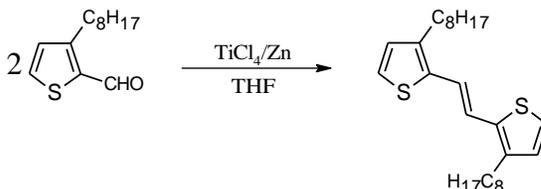


Figura 2-4 Esquema de síntesis del (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV).

2.2 Síntesis de (E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV) y sus precursores.

En la Figura 2.5 se muestra un esquema de la ruta de síntesis para el monómero 3-OOTV. Se realiza estudio bibliográfico de diferentes métodos de síntesis para obtener 3-OOT. Todo se inicia con el precursor 3-metoxitiofeno (3-MOT).

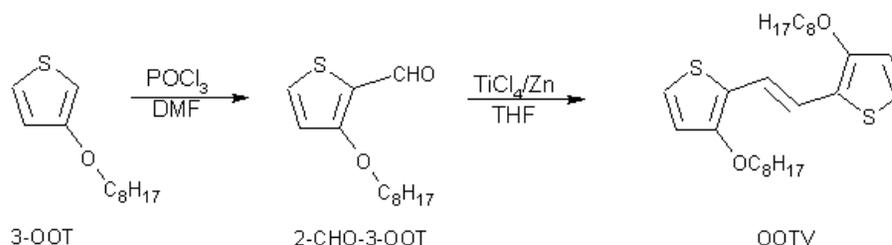


Figura 2-5 Esquema de síntesis del (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OOTV).

2.2.1 Síntesis de 3-MOT

1° Ruta de síntesis 3-MOT

Primeramente se procede a sintetizar metóxido de sodio. En un balón de 250 mL equipado con un condensador se deposita 200 mL de metanol. A través del condensador se adiciona sodio (0.3 mol) cortado en cubos de 5 mm³, 3 a 4 piezas al mismo tiempo, una vez que ha reaccionado el sodio se adiciona nuevamente. Después que ha reaccionado la totalidad del sodio, se extrae el solvente en el evaporador rotatorio. Posteriormente, en un balón de tres cuellos acoplado a un sistema de microdestilación, se adiciona 300 mmol de metóxido de sodio, 30 mL de metanol y 50 mL de DMF. La reacción se lleva a 110 °C, temperatura a la cual el metanol se extrae del sistema. Posteriormente, se suspende temporalmente el calentamiento y se adiciona 200 mmol de 3-bromotiofeno y 20 mmol de bromuro de cobre (I) (Fig. 2.6); transcurrido unos minutos se inicia el calentamiento prolongándose por 5 h. Luego, se lleva a temperatura ambiente y se adiciona 200 mL de solución saturada de cloruro de sodio. El producto se extrae con diclorometano; se seca con MgSO₄ y se extrae el solvente por evaporación rotativa. Se purifica por cromatografía en columna⁷⁹.

2° Ruta de síntesis 3-MOT.

Se sigue lo reportado por Gronowitz⁸⁰ (Fig. 2.6). Se obtiene in-situ el 3-MOT y se procede según se detalla a continuación: 300 mmol de sodio se adicionan en pequeñas porciones a 75 mL de metanol. Una vez que el sodio se ha disuelto por completo se agrega 60 mmol de 3-bromotiofeno (3-BrT), 60 mmol de óxido de cobre (I) y 0.5 mmol de yoduro de potasio (KI); la mezcla se lleva a reflujo por 12 h. Posteriormente, se adiciona nuevamente 0.5 mmol de KI y se lleva a reflujo por 24 h.

El sistema se enfría y se añade 67 mL de agua, la muestra se extrae de la fase acuosa con dietil éter. La fase orgánica se lava con una solución de bicarbonato de sodio y se seca con MgSO_4 . El solvente se remueve con un evaporador rotatorio y el producto se purifica por destilación al vacío y se obtiene un líquido incoloro.

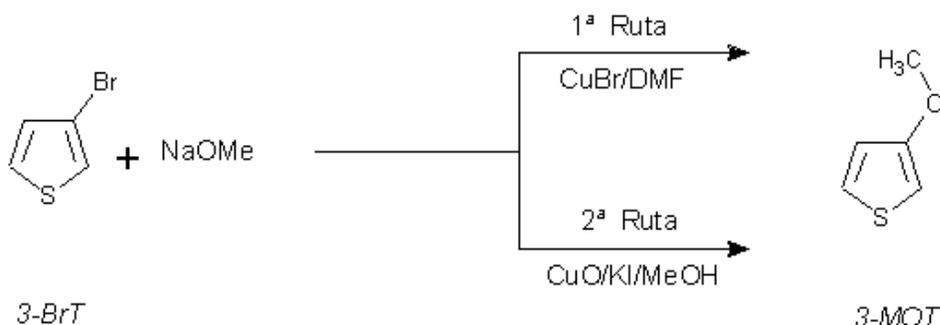


Figura 2-6 Rutas de síntesis 3-MOT.

2.2.2 Métodos de obtención de 3-octiloxitiofeno (3-OOT)

Los principales métodos de obtención de 3-alcoxitiofenos se presentan en la Figura 2.7. La Figura 2.7 a esquematiza una variación de la síntesis de Berson et al.⁸¹. Sin embargo, el rendimiento de esta síntesis alcanza un 1 %. Los métodos de obtención del 3-OOT son a partir del 3-metoxitiofeno (3-MOT)⁸², que se esquematizan en la Figura 2.7 b. Dado que en la 1ª ruta de obtención del 3-MOT se produce un importante número de subproductos, los cuales disminuyen el rendimiento del proceso, se realiza un reemplazo del catalizador ácido 4-metilbenzenosulfónico (p-TSA) por el catalizador NaHSO_4 (bisulfato de sodio).

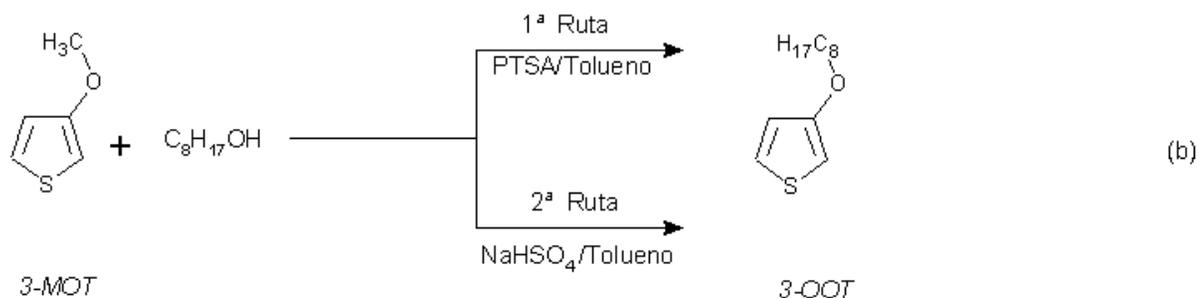
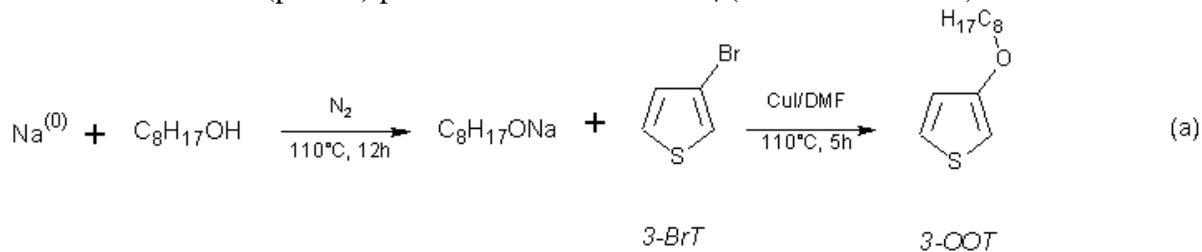


Figura 2-7 Rutas de síntesis 3-OOT. (a) síntesis de Berson y (b) síntesis a partir de un catalizador ácido: 1ª ruta en presencia de p-TSA y 2ª ruta en presencia de NaHSO_4 .

1° Ruta obtención 3-OOT.

Se utiliza una variación de la ruta de síntesis utilizada por Berson et al.⁸¹ para obtener 3-hexiloxitiofeno. Se mezcla en proporción 1:2 = sodio:octanol en atmósfera inerte luego se lleva a 110 °C durante 12 h. Posteriormente, se adiciona una mezcla de 0.105 mol de 3-bromotiofeno en 10 mL de DMF. La mezcla se agita a 110 °C por 5 h; durante el transcurso de este tiempo se adiciona en pequeñas porciones 3 g de CuBr⁸³, Figura 2.7 a.

La mezcla se extrae con 3 porciones de 50 mL de dietileter. La fase orgánica se lava con NH₄Cl, agua y salmuera. Se seca con MgSO₄. Se filtra y se evapora el solvente. EL producto se purifica por columna cromatográfica.

2° Ruta de obtención 3-OOT.

Se inicia con la síntesis del intermediario 3-metoxitiofeno (3-MOT), Figura 2.7 b. Mediante transesterificación entre el 3-MOT y octanol en presencia de un catalizador ácido en tolueno anhidro, se sintetiza el producto 3-octiloxitiofeno (3-OOT). Se procede en primera instancia con la ruta del catalizador p-TSA que registra alto rendimiento porcentual experimental > 90 % para el 3-hexiloxitiofeno, no obstante los rendimientos para el 3-OOT se ven mermados. Se recurre al uso del catalizador NaHSO₄, se observa significativo aumento en producción.

Síntesis de 3-OOT a partir del catalizador p-TSA.

Según lo reportado por Sheng et al.⁷⁹ (Fig. 2.7 b). En atmósfera inerte 14 mmol de 3-MOT se adiciona a 20 mL de tolueno anhidro, luego se agrega 17 mmol de octanol y 1.4 mmol de p-TSA, esta mezcla se agita por 48 h a 100 °C. El exceso de tolueno se extrae en evaporador rotatorio y el producto se purifica por cromatografía en columna.

Síntesis de 3-OOT a partir del catalizador NaHSO₄.

Se sintetiza a partir de lo reportado por Wegener et al.⁸⁴ (Fig. 2.7 b). En un balón de dos cuellos se disuelve 17.5 mmol de 3-MOT y 34.8 mmol de octanol en 3 mL de tolueno anhidro, luego se adiciona 0.9 mmol de NaHSO₄. La mezcla se calienta a 125 °C por 4 h. Luego se lava con solución saturada de NaHCO₃ hasta pH neutro. Se seca sobre MgSO₄ y se extrae solvente en evaporador rotativo. La muestra se purifica por cromatografía en columna.

2.2.3 Métodos de obtención de 3-octiloxitiofeno-2-carbaldehído (3OOT-2CHO).

1° Ruta de síntesis de 3OOT-2CHO.

A un balón de dos cuellos que contiene una solución de 3-octiloxitiofeno (5.7 mmol), DMF (0.5 mL) y 1,2-dicloroetano (2 mL) se le adiciona POCl_3 (0.6 mL) a 0 °C; se deja en agitación por 1 hr. La solución se lleva gradualmente a temperatura ambiente y se deja en reflujo 12 h, Figura 2.8. La solución se lleva a temperatura ambiente y luego se hidroliza con 100 mL de una solución acuosa de acetato de sodio 1 M. La solución se extrae con diclorometano; la fase orgánica se lava con agua hasta pH neutro y se seca con sulfato de magnesio por 3 horas. Se filtra y concentra en el evaporador rotatorio. El producto se purifica a través de cromatografía en columna se utiliza una mezcla de hexano:acetato de etilo (9:1) para extraer el 3-octiloxitiofeno-2-carbaldehído que presenta un color amarillo

2° Ruta de síntesis de 3OOT-2CHO

Se basa en lo reportado por Jenekhe et al.⁸⁵. En un balón de tres cuellos ambientado con N_2 a 0 °C se agregan 10 mL de dimetilformamida anhidra (DMF) luego se adiciona gota a gota 5.76 mmol de oxicluro de fósforo durante 5 min. Finalizada la adición, la mezcla se agita a temperatura ambiente por 1 h. Luego se agrega gota a gota 4.80 mmol de 3-OOT disuelto en 2 mL de DMF (Fig. 2.8). La solución se agita a 70 °C por 90 min. A continuación, se neutraliza con 20 mL de una solución de hidróxido de sodio al 10 %. La fase orgánica se extrae con cloroformo (3 x 50 mL), posteriormente se seca en MgSO_4 . Se remueve el solvente en evaporador rotativo y el producto se purifica por cromatografía en columna, se utiliza mezcla de hexano: acetato de etilo (7:3) resultando un líquido anaranjado.

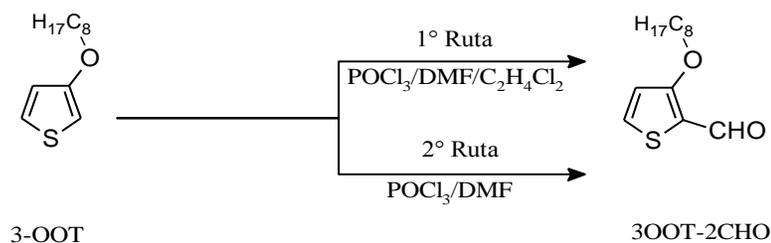


Figura 2-8 Esquema de síntesis del 3-octiloxitiofeno-2-carbaldehído.

2.2.4 (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OOTV).

Se prepara una solución de 4.2 mmol de 3OOT-2CHO en 13 mL de THF anhidro y se agrega 1 mL de tetracloruro de titanio a -18 °C, bajo argón; manteniéndose a dicha temperatura por media hora. Enseguida se adiciona 19.8 mmol de zinc en polvo; en proporciones de 1/3 en un intervalo de tiempo de 15 minutos (Fig. 2.9). La mezcla resultante se agita por media hora a -18 °C. Luego se deja que llegue a temperatura ambiente, y se lleva a reflujo por cuatro horas. A la mezcla obtenida se le adiciona 50 mL de solución acuosa de carbonato de sodio al 10 %. Finalizada la

hidrólisis la fase orgánica se separa con mezcla de agua y diclorometano, hasta alcanzar pH neutro. La fase orgánica se seca por 3 horas con sulfato de magnesio. Se debe filtrar con frita N° 3 y se concentra en evaporador rotatorio. El líquido obtenido se pasa por columna utilizando como eluyente hexano, el producto solidifica a temperatura ambiente y presenta una coloración amarillo intenso.

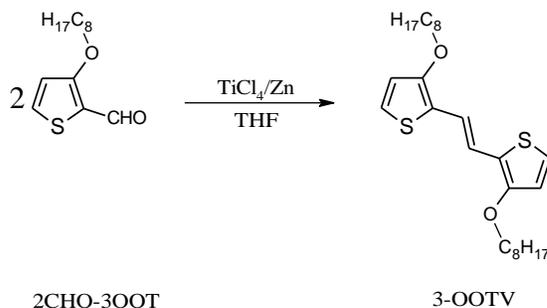


Figura 2-9 Esquema de síntesis del (E)-1,2-di-(3-octoxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV).

2.3 Síntesis de Líquidos Iónicos

En la Figura 2.10, se muestra la gama de líquidos iónicos sintetizados. A la izquierda el núcleo catiónico y a la derecha los distintos aniones que componen el respectivo LI.

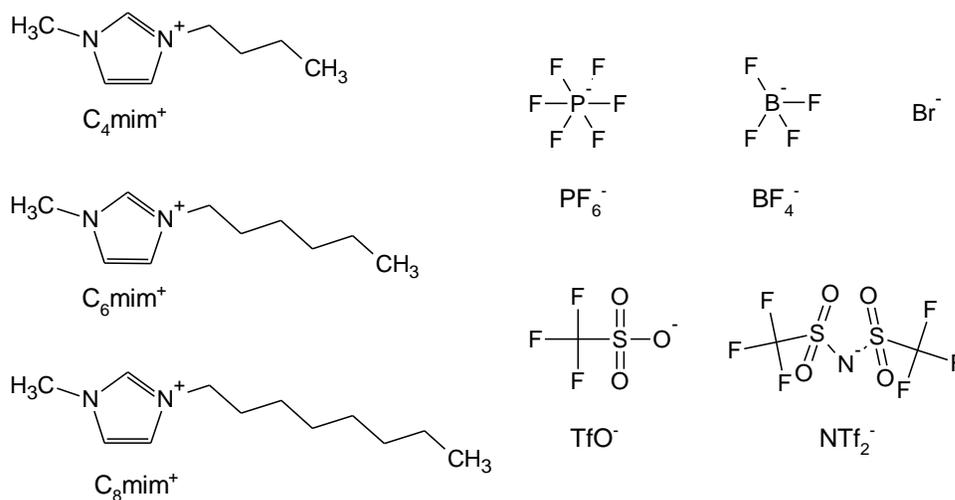


Figura 2-10 Esquema de cationes y aniones utilizados en la síntesis de los LIs.

2.3.1 Síntesis de 1-alkil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ($C_n\text{mimPF}_6$) y 1-alkil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ($C_n\text{mimBF}_4$)

Los LIs $C_n\text{mimBF}_4$ y $C_n\text{mimPF}_6$ (con $C_n = C_6$ y C_8), se sintetizan en una sola etapa sin hacer uso de solventes, de acuerdo al procedimiento descrito por Fang et al.⁸⁶. Se hace reaccionar cantidades equimolares de 1-metilimidazolio (0.05 mol), haluro de alquilo (0.05 mol) y sales de hexafluorofosfato o tetrafluoroborato de amonio (0.05 mol).

En un balón de tres cuellos que contiene 1-metilimidazolio, haluro de alquilo ($C_n = C_6$ y C_8) y sal de amonio se lleva a reflujo por 3.5 h a 80 °C, Figura 2.11. Luego se añaden al balón 10 mL de agua desionizada, formándose dos fases. Las fases se separan con embudo de decantación. El LI se lava con pequeñas porciones de agua hasta que ésta no reaccione con AgNO_3 . Luego, el LI se lava con éter en porciones de 3 x 15 mL. Finalmente se lleva a estufa de vacío a 100 °C por 6 h.

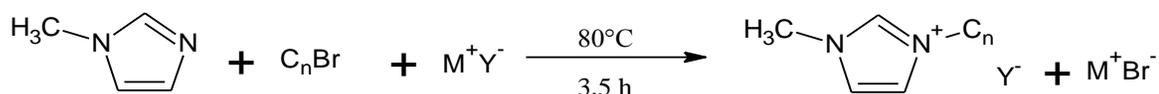


Figura 2-11 Síntesis de $C_n\text{mimPF}_6$ y $C_n\text{mimBF}_4$, con $C_n = C_6$ y C_8 .

2.3.2 Síntesis de 1-alkil-3-metilimidazolio bistrifluorometilsulfonilimida ($C_8\text{mimNTf}_2$) y 1-alkil-3-metilimidazolio triflato ($C_8\text{mimTfO}-C_6\text{mimTfO}$)

Los LIs $C_8\text{mimNTf}_2$ y $C_8\text{mimTfO}$ fueron sintetizados en dos etapas. 1° obtención de la sal halogenada $C_n\text{mimBr}$ a partir de lo reportado por Earle et al.⁸⁷ con algunas variaciones. 2° intercambio de anión Br^- por tratamiento con sales metálicas del grupo I en presencia de CH_2Cl_2 , de acuerdo a los procedimientos descritos por Cammarata et al.⁸⁸. Otro método de obtención de $C_8\text{mimTfO}$, en ausencia de solventes orgánicos, según lo reportado por Ignat'ev et al.⁸⁹, se reproduce esta metodología a modo de disminuir al máximo la cantidad de COVs en la síntesis de LIs.

2.3.2.1 Síntesis $C_n\text{mimBr}$

En un balón de tres cuellos, en ausencia de luz, se deposita 1-metilimidazolio (0.05 mol) y se lleva a baño de glicerina a 70 °C. Luego se adiciona gota a gota el haluro de alquilo (0.05 mol). La mezcla se llevó a reflujo por 24 h a 70 °C, Figura 2.12. La mezcla resultante se lava con acetato de etilo para extraer los reactivos iniciales que no han reaccionado. Mediante el test con CuCl_2 al acetato de etilo es posible corroborar la presencia de 1-metilimidazolio en el LI. En presencia de 1-metilimidazolio la solución es celeste; en ausencia, es amarillo. El acetato de etilo restante se remueve bajo presión reducida a 70 °C y finalmente se seca al vacío a 75 °C. El producto obtenido es un líquido amarillo.

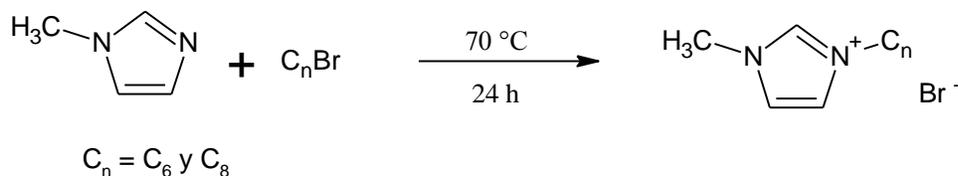


Figura 2-12 Síntesis de C_nmimBr, con C_n = C₆ y C₈.

2.3.2.2 Síntesis C₈mimNTf₂ y C₈mimTfO.

Síntesis C₆mimNTf₂.

La sal metálica LiNTf₂ (0.032 mol) se deposita en un balón de tres cuellos, luego se adiciona C₈mimBr (0.029 mol) previamente solubilizado en CH₂Cl₂ (12 mL), Figura 2.13. El sistema se agita a temperatura ambiente por 24 h. La suspensión se filtra con frita n° 3 para remover la sal bromada. La fase orgánica se lava con pequeñas porciones de agua hasta que ésta no reaccione con AgNO₃. Luego se seca con MgSO₄ por 3 h. El CH₂Cl₂ se remueve bajo presión reducida. Finalmente, el LI se seca en estufa de vacío a 100 °C por 24 h.

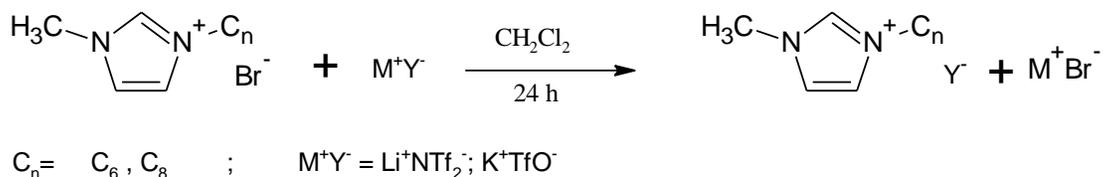


Figura 2-13 Síntesis de C₈mimNTf₂ y C₈mimTfO.

Síntesis C₆mimTfO

A un balón que contiene C₆mimBr (8.88 mmol) se adiciona gota a gota CF₃SO₂OCH₃ (9.26 mmol). Luego la mezcla se agita a temperatura ambiente por 2 h, Figura 2.14. El producto se seca en estufa de vacío a 110 °C por 24h.

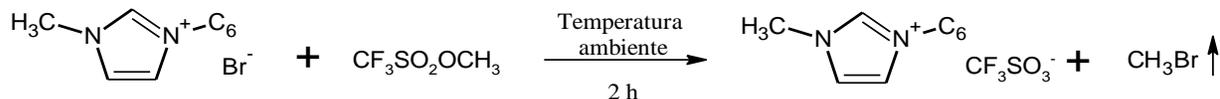


Figura 2-14 Síntesis de C₆mimTfO.

2.4 Metodología de caracterización de los líquidos iónicos

Previo a cada medición los LIs se secan cuidadosamente a 60 °C durante 7 h.

Viscosidad: Se emplea un viscosímetro de vibración sinusoidal modelo SV-10 Series (A&D Company Ltd.) acoplado a un PC con software RS-visco. Medición en muestras de 10 mL en rango de temperatura comprendido entre 29 - 40 °C.

Conductividad: Se utiliza un conductímetro marca YSI 3200 con electrodo de conductividad micro, modelo 3253. Se calibró con soluciones de conductividad 1500 μS (Marca Oakton) y 3900 μS (Marca Myron) a 10 temperaturas diferentes (entre 25 - 35 °C). La temperatura se controla mediante un termostato marca PolyScience. Antes de cada medición la celda se mantiene termostatada por 15 min.

Voltametría Cíclica: Los procesos de voltametría cíclica se miden en un potenciostato/galvanostato CH Instruments 660 acoplado a un PC con software ad hoc. Los experimentos se desarrollan en una celda de un compartimento con tres electrodos; el electrodo de trabajo (ET) es un disco de Pt de 2 mm de diámetro, el contraelectrodo (CE) es un alambre de Pt y el electrodo de referencia (ER) es Ag/AgCl (KCl 0.3 M).

Previo a cada medición el ET se pule con alúmina 0.05 μm y se usa agua desionizada como lubricante, si no se observa la superficie con un brillo espejo, se realiza un pulido secuencial con alúmina de 1.0, 0.3 y 0.005 μm ; entre cada pulido se realiza un enjuague prolijo de la superficie con abundante agua desionizada. El último lavado del electrodo se realiza en forma secuencial con agua desionizada, etanol y acetona en baño ultrasónico por 5 min.

Posteriormente, se procede a activar la superficie del ET mediante una solución de H_2SO_4 0.1 M hasta obtener su característica huella digital⁹⁰, Figura 2.15. Las mediciones se realizan bajo atmósfera de nitrógeno. Finalmente, los electrodos se enjuagan con abundante agua desionizada y se colocan en la celda de trabajo. Los LIs se secan en estufa de vacío por 12 h a 60 °C y se burbujan por 20 min antes de comenzar las mediciones.

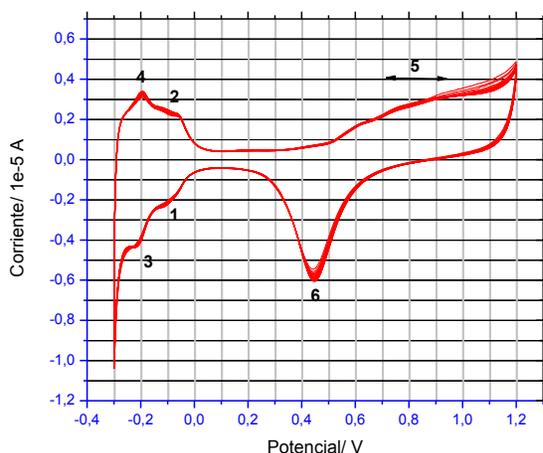


Figura 2-15 Voltamograma de la huella digital del electrodo de Pt en H_2SO_4 0.1 M. Las curvas 1-2 corresponden a procesos de adsorción/desorción de H, 3-4 corresponden a procesos débiles de adsorción/desorción H y 5-6 pertenecen a la formación/reducción de óxidos de Pt.

2.5 Electropolimerización de 3-OTV y 3-OOTV.

Se desarrolla la electropolimerización de derivados de tienilvinileno, con sustituyentes electrodonor del tipo alquilo ($-C_8H_{17}$) y alquiloxi ($-OC_8H_{17}$), en la serie de líquidos iónicos: C_8mimPF_6 , C_8mimBF_4 , $C_8mimNTf_2$, $C_8mimTfO$, C_6mimPF_6 , C_6mimBF_4 y $C_6mimNTf_2$.

Se emplean diferentes métodos electroquímicos: galvanostático y potenciodinámico (Voltametría Cíclica (CV)/ Multi-Potential Step (MPS)) en la búsqueda de optimizar los rendimientos máxicos poliméricos.

Preparación de los electrodos

a *Lámina de Pt:* Se calienta al rojo, seguido por ciclos potenciodinámicos en una solución de H_2SO_4 0.1 M hasta obtener la huella digital característica del Pt en este medio⁹⁰. Luego, el electrodo se lava con agua desionizada seguido de etanol, finalmente se coloca en la celda de trabajo.

b *Electrodo de grafito:* Se lava en CH_2Cl_2 por ½ hora empleando el baño de ultrasonido, enseguida se enjuaga con H_2O desionizada, para finalmente lavarlo con etanol. Se deja en la estufa a 60 °C por 2 h.

c *Vidrio ITO:* Se lava con etanol en un baño de ultrasonido por 10 minutos. Posteriormente se seca en estufa a 60 °C por 2 h.

2.5.1 Procedimiento experimental para el método galvanostático.

Se prepara una solución de 7 mL que contiene C_8mimPF_6 0.3 M en CH_2Cl_2 , luego se adiciona el monómero 0.05 M. Esta mezcla se transfiere a la celda electroquímica que posee dos compartimentos separados por una frita donde los electrodos se fijan en forma vertical y paralela a ésta. La solución se burbujea con nitrógeno durante 20 minutos. La polimerización se realiza a una densidad de corriente de 2 mA/cm² y a una temperatura de 30 °C, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. El polímero adherido al ánodo se lava cuidadosamente con metanol y acetonitrilo; luego se seca en estufa a vacío a 90 °C por 6 h. El proceso se realiza en tres tipos de ánodos: Pt, vidrio ITO e ITO-PET con una superficie de trabajo de 1.5 cm x 2 cm. Como contraelectrodo se utiliza una barra de grafito o una lámina de Pt.

2.5.2 Procedimiento experimental para el método potenciodinámico (VC-MPS).

El proceso se realiza en una celda electroquímica sin compartimento, se emplea tres electrodos una lámina de Pt como electrodo de trabajo (1.5 cm x 2 cm), una espira de platino como contraelectrodo y Ag/AgCl (solución interna KCl 1 M) con un adaptador de Pt como electrodo de referencia. Se emplea una solución de 5 mL que contiene monómero 0.05 M y LI 0.3 M en CH_2Cl_2 . La solución se burbujea con nitrógeno seco durante 20 minutos y durante el experimento se mantiene con una ligera sobrepresión de nitrógeno. La electropolimerización se realiza a temperatura ambiente (20 °C) con una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹. El barrido se inicia hacia el potencial anódico. El sistema se mantiene durante 3 h. El polímero se lava con metanol y acetonitrilo; luego se seca en estufa de vacío a 90 °C durante 6 h.

2.6 Procedimiento experimental para la fabricación de una celda solar orgánica.

En colaboración con el Laboratorio de Materiales Fotovoltaicos (LAMP) de la Universidad de Nantes (Francia), dirigido por la Dra. Linda Cattin y el Dr. Jean-Christian Bernède, se fabricó CSO de heterounión en capa. El polímero POTV-PF₆ que se utiliza en este proceso se obtiene en el LI C₃mimPF₆ mediante la técnica galvanostática.

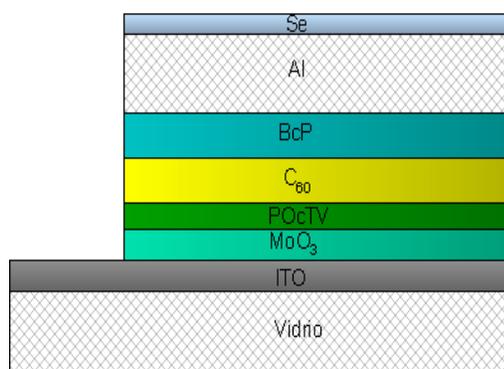
La deposición del material polimérico sobre el sustrato se realiza mediante dos técnicas: spin-coating y evaporación al vacío, ésta última técnica se utiliza principalmente en LAMP.

Los dispositivos elaborados se basan en la siguiente estructura de multicapas: Vidrio ITO/MoO₃/POTV/C₆₀/BCP/Al/Se, (BCP: batocuproína), Figura 2.16.

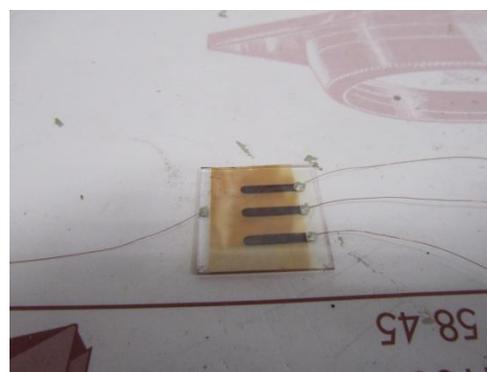
Antes de la deposición de capas sobre vidrio ITO, parte del ITO se remueve. Después se enmascara con una cinta adhesiva y el ITO se lava usando HCl + Zn. Se limpia con acetona y luego se lava con jabón y se enjuaga con abundante agua destilada. Por último se seca mediante un flujo de nitrógeno. Se realiza dos tipos de celdas, dependiendo de las técnicas de deposición del polímero: recubrimiento por spin-coating y evaporación al vacío. Para la técnica de spin-coating se utiliza una solución de polímero de 10 mg/mL. A continuación, 50 µL de solución se deposita sobre el sustrato de vidrio ITO/MoO₃ a una velocidad de 1.500 rpm durante 30 segundos; entonces se lleva a una cámara de vacío a 10⁻⁴ Pa, donde se procede a la deposición de cada capa. El espesor de la película delgada se estima in situ mediante un monitor de cuarzo. El espesor de cada capa es: MoO₃ (2 nm), C₆₀ (40 nm), BCP (5 nm), Al (3.4 nm) y Se (10 nm).

Mediante la técnica de evaporación al vacío, el sustrato de vidrio ITO se coloca en una cámara de vacío a 10⁻⁴ Pa y luego se depositan los siguientes componentes capa por capa: MoO₃ (2 nm), POTV (10/20 nm), C₆₀ (40 nm), BCP (5 nm), Al (3.4 nm) y Se (10 nm).

El comportamiento electrónico se evalúa con un tester automatizado I-V, en condiciones de oscuridad y de luz (AM 1.5 simulador solar de 100 mW/cm²) a través del vidrio ITO. El funcionamiento de las celdas fotovoltaicas (Fig. 2.16 b) se mide usando un simulador solar calibrado (Oriel 300 W) a 100 mW/cm² de intensidad luz ajustado con una celda de referencia (0.5 cm² de celdas solares CIGS, calibrado a NREL, EE.UU.). Se obtiene gráficas I-V a temperatura ambiente sin atmósfera inerte.



(a)



(b)

Figura 2-16 (a) Estructura del dispositivo fotovoltaico, constituido por la siguiente serie de capas: vidrio ITO/ MoO₃/ POTV/ C₆₀/ BCP/ Al/ Se. (b) Imagen de la celda fotovoltaica.

Capítulo III Resultados y discusión

3 Caracterización de precursores, monómeros, líquidos iónicos, polímeros y celdas solares orgánicas.

3.1 Caracterización del (E)-1,2-di(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV) y sus precursores.

En la Figura 3.1 se esquematizan los métodos de síntesis para obtener los precursores y monómero 3-OTV. El primer paso en la síntesis de este precursor es generar el reactivo de Grignard, $C_8H_{17}MgBr$, cuya preparación tiene su grado de complejidad debido a la elevada humedad ambiente presente durante el período en que se realizó la síntesis. La presencia de agua, en pequeñas proporciones, reacciona con el reactivo de Grignard generándose hidrocarburos. Del mismo modo se debe tener precaución con la presencia de O_2 y CO_2 , porque pueden generar reacciones secundarias indeseadas. El segundo paso es el acoplamiento de Kumada entre el reactivo de Grignard y el 3-bromotiofeno (3-BrT), en presencia del catalizador $NiCl_2(dppp)^{91}$, para generar un nuevo enlace C-C.

La formilación, también conocida como reacción de Vilsmeier-Haack, consiste en la sustitución electrofílica aromática en la posición β del anillo de tiofeno con la sal clorometilamina. Ésta sal, obtenida in situ a partir de N,N-dimetilformamida (DMF) y oxiclورو de fósforo ($POCl_3$) recibe el nombre de electrófilo de Vilsmeier. Posteriormente, mediante hidrólisis básica se genera el aldehído⁹². El producto es un líquido de color amarillo pálido.

A través del acoplamiento de McMurry utilizando el reactivo de Mukaiyama, se genera el 3-OTV. Se obtiene una mezcla de estereoisómeros E y Z en que la proporción del estereoisómero E es mucho mayor que el Z. El isómero E (3-OTV) es un compuesto que a temperatura ambiente es semi-sólido y presenta un color amarillo pálido; al ser observado bajo la lámpara de UV ($\lambda = 365$ nm) fluoresce azul. La proporción en masa de estereoisómeros E/Z fue de 25/7. La Tabla 3-1 resume los resultados obtenidos en la caracterización de las estructuras.

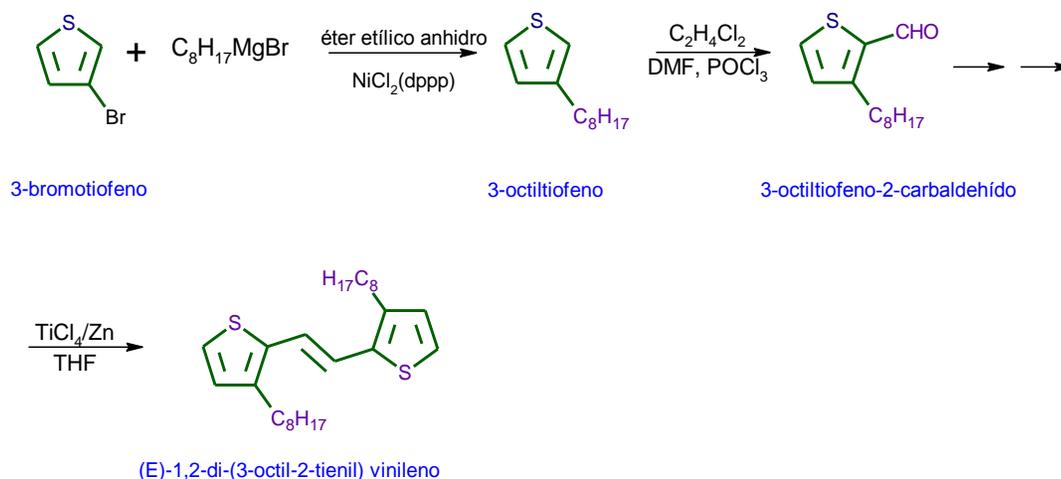
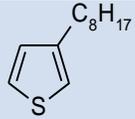
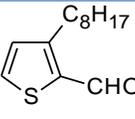
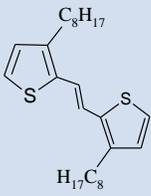


Figura 3-1 Esquema de síntesis de precursores y monómero. (a) 3-octiltiofeno (3-OT), (b) 3-octiltiofeno-2-carbaldehído (3OT-2CHO) y (c) (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil) vinileno (3-OTV).

Tabla 3-1 Datos físicos y espectroscópicos de 3-octiltiofeno (3-OT), 3-octiltiofeno-2-carbaldehído (3OT-2CHO) y (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil) vinileno (3-OTV).

Estructura molecular	UV/visible en CHCl ₃ (nm)	Índice Refracción $\eta_{20/D}$	Rendimiento Porcentual	FT-IR (cm ⁻¹) (NaCl)
	240	1.487	85.3	=C-H stretch. 2925 -C-H stretch. 2856 asym. C=C stretch. 1463 sym. C=C stretch. 1378
	275	1.523	96	=C-H stretch. 2926.7 -C-H stretch. 2855.0 -C=O carbonilo 1662.7 asym. C=C stretch. 1425.6 sym. C=C stretch. 1390.4
	351	sin determinar	59	=C-H stretch. 3017.0 -C-H stretch. 2924.5–2853.6 C=C stretch. 1747.5 asym. C=C stretch. 1463.6 sym. C=C stretch. 1376.9 C-S stretch. 1000-920

3.1.1 Análisis espectroscópico del (E)-1,2-di(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV) y sus precursores.

La Figura 3.2 muestra el espectro UV-visible de 3-OT, 3OT-2CHO y 3-OTV. Se observa un aumento progresivo de los máximos de absorción en la medida que se incrementa el número de enlaces dobles conjugados en la molécula 3-OT (240 nm), 3OT-2CHO (275 nm) y 3-OTV (351 nm). Las moléculas de tiofeno sin grupo alquílico en la posición β del anillo de tiofeno, se observan en el espectro UV-visible con bandas cercanas a 231 nm por su escasa conjugación. Esto sugiere que la incorporación del grupo octil en el heterociclo aromático se comporta como un grupo dador de electrones estabilizando la estructura aromática. De todos modos, su incorporación en la estructura contribuye con un leve desplazamiento del $\lambda_{\text{máx}}$ en el espectro (región visible), aún cuando no es cromóforo. En el caso del 3OT-2CHO, el grupo aldehído -CH=O unido al anillo de tiofeno actúa como auxócromo, es decir, aumenta la conjugación debido a la incorporación del enlace π produciendo una deslocalización de los electrones, que se refleja en un desplazamiento de la banda de absorción a mayores valores del λ . Esta absorción se encuentra en la región del UV-cercano como consecuencia no se observa color. Finalmente, el espectro de absorción del monómero 3-OTV (estereoisómero E), es consecuencia de la absorción de radiación de los anillos de tiofeno enlazados por el grupo trans-vinileno. Respecto al espectro de emisión (banda azul), para una longitud de onda de excitación de 350 nm se genera una banda de emisión en los 417 nm. Se produce un corrimiento de Stokes de 64 nm.

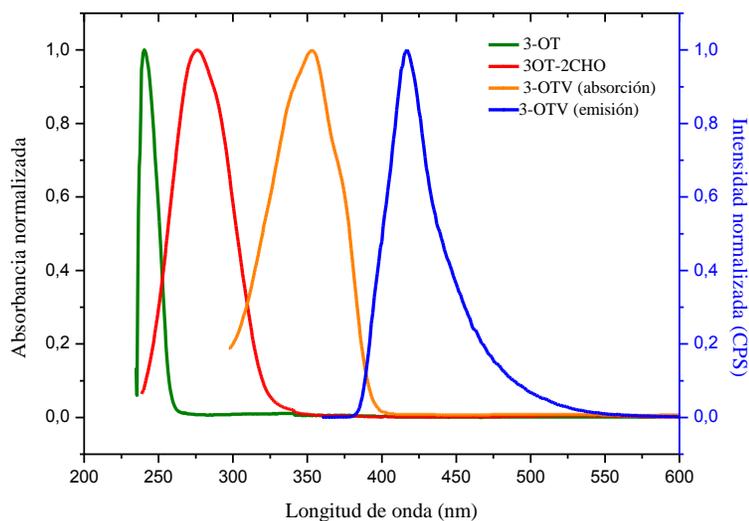


Figura 3-2 Espectros UV-visible de 3-OT (verde), 3OT-2-CHO (rojo) y 3-OTV (naranja). La línea de color azul corresponde al espectro de emisión del 3-OTV.

En lo que respecta al espectro FT-IR, Figura 3.3, se observan las señales características de los anillos de tiofeno: el stretching $=C-H$ a 2925 cm^{-1} , el stretching $C=C$ entre $1463-1378\text{ cm}^{-1}$ y las fuertes bandas correspondientes al bending $C-S$ entre $800-720\text{ cm}^{-1}$. En el caso particular del 3OT-2CHO, la información estructural de mayor interés es la banda de absorción intensa del $C=O$ correspondiente al aldehído en 1662 cm^{-1} . La absorción de la banda carbonílica se ve desplazada a valores menores de longitud de onda a causa de la conjugación en la molécula⁹³. Los aldehídos también muestran un doblete característico en la región de $2700-2900\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la tensión $C-H$, interacción conocida como resonancia de Fermi. Este acoplamiento vibracional se produce cuando un sobretono cae cerca de una banda fundamental de absorción, resultando un desdoblamiento de las bandas⁹⁴⁻⁹⁵. Dentro de las señales características de la estructura 3-OTV, se observa sobre los 3000 cm^{-1} las bandas stretching $=C-H$ que confirman la presencia de dobles enlaces, además, se detectan fácilmente otras señales de dobles enlaces en la región próxima a 1750 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} las bandas stretching $C=C$ y $=C-H$ (en el plano), respectivamente. La banda correspondiente al stretching $C-H$ de los hidrocarburos alifáticos en la cadena (grupo octil) se ubica en el rango de los $2900-2800\text{ cm}^{-1}$; para el stretching $C-H$ simétrico la señal aparece a los 2900 cm^{-1} , en tanto, para el $C-H$ asimétrico aparece a los 2800 cm^{-1} aproximadamente. Finalmente, en el sector de la huella dactilar se ubica la banda $=C-H$ del alqueno (fuera del plano) a 900 cm^{-1} y el bending $C-S$ cercano a los 720 cm^{-1} .

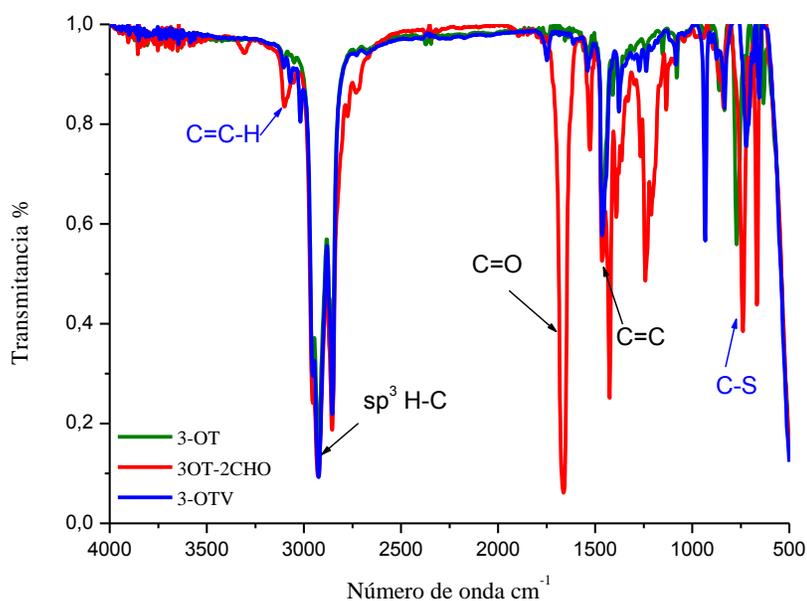


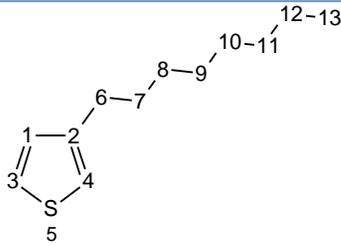
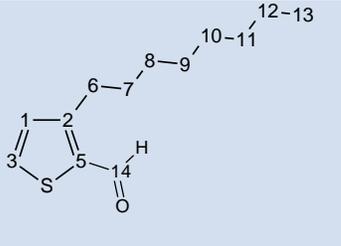
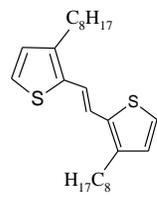
Figura 3-3 Espectros FT-IR de 3-OT (verde), 3OT-2-CHO (rojo) y 3-OTV (azul).

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN (ver Anexo) confirman las estructuras de las moléculas 3-OT ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}$), 3OT-2CHO ($\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{SO}$) y 3-OTV ($\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{S}_2$). La asignación de las señales en los espectros (Tabla 3-2) se realizó de acuerdo a los datos de las tablas para elucidación de estructuras⁹⁶. Los desplazamientos químicos en los espectros ^1H -RMN presentan en común dos grupos de señales: a campo bajo, por sobre los 6 ppm, aparecen las señales que corroboran la presencia del anillo aromático (tiofeno) y a campo alto, por debajo de 3 ppm, se aprecian las señales de los protones alifáticos del grupo octil. Los protones de los carbonos 3 y 1, que son vecinos, se ven acoplados; la multiplicidad que se observa para estos hidrógenos corresponde a un par de dobletes que están acoplados entre sí y aparecen distorsionados al estar cercanos. La situación particular del 3-OT, la señal del hidrógeno 4 se observa como un singulete a bajo campo por estar unido al carbono adyacente al S, el cual ejerce un efecto desapantallador sobre éste, apareciendo a 6.99 ppm.

En la estructura del 3OT-2CHO el átomo de hidrógeno del aldehído se encuentra fuertemente desapantallado por el grupo carbonilo y presenta una señal característica en $\delta = 10.06$ ppm. En tanto, como señal característica en el 3-OTV se observa el singulete del grupo vinilo.

Debido al desapantallamiento por efecto inductivo que ejerce el anillo de tiofeno sobre los protones del carbono 6, se observa un desplazamiento de la señal a campo más bajo que el resto de los protones de la cadena alquílica

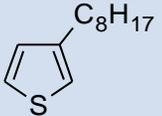
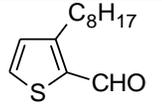
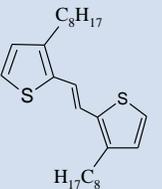
Tabla 3-2 Tabla con asignación de señales ^1H -RMN y ^{13}C -RMN para estructuras 3-OT, 3OT-2CHO Y 3-OTV.

Estructura molecular	^1H -RMN (270 MHz, CDCl_3 , ppm)		^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , ppm)	
	Aromáticos	Alifáticos	Aromáticos	Alifáticos
	7.31 (d, 1H) 7.02 (d, 1H) 7.0 (s, 1H)	2.72 (t, 2H) 1.72 (m, 2H) 1.25-1.50 (m, 10 H) 0.99 (t, 3H)	143.3 C(2) 128.3 C(1) 125.0 C(4) 119.8 C(3).	31.9 C(11) 30.6 C(6) 30.3 C(10) 29.5 C(9) 29.4 C(8) 29.3 C(7) 22.7 C(12) 14.1 C(13)
	10.06 (s, 1H) 7.65 (d, 1H) 7.04 (d, 1H)	2.98 (t, 2H) 1.69 (q, 2H) 1.25-1.46 (m, 12 H) 0.90 (t, 3 H).	182.2 C(14) 155.9 C(2) 137.7 C(5) 134.3 C(3) 130.7 C(1)	31.8 C(11) 29.7 C(10) 29.3 C(9) 29.2 C(8) 29.1 C(7) 28.5 C(6) 22.6 C(12) 14.1 C(13)
	7.06 (d, 2H) 7.02 (s, 2H) 6.86 (d, 2H)	2.67 (t, 4H) 1.61 (m, 4H) 1.30 (m, 20H) 0.89 (t, 6H)	140.8 136.3 129.9 122.6 119.5	31.9- 28.5 26.9 22.8 14.2

En lo que respecta a los espectros de ^{13}C -RMN, a campo bajo se observa un conjunto de señales típicas de compuesto aromáticos, pertenecientes al anillo de tiofeno y a campo alto se encuentran las señales de la cadena alifática. En el caso específico del 3OT-2CHO, la señal a campo más bajo con un δ 182.16 ppm se debe a la elevada electronegatividad del átomo de oxígeno, que ejerce un efecto de desapantallamiento en el átomo de carbono.

Finalmente en la tabla 3-3 se presentan comparativamente los rendimientos porcentuales y máximos en absorción de precursores y monómero, destacándose el desplazamiento de los máximos de absorción hacia longitudes de onda mayores (efecto batocrómico); asociados al aumento en la conjugación de dobles enlaces en el sistema.

Tabla 3-3 Tabla comparativa de precursores y monómero

Compuestos orgánicos	Rendimiento porcentual	$\lambda_{\text{máx}}$ absorción (nm)
	85	240
	96	275
	59	351

3.2 Caracterización del (E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV) y sus precursores.

En la obtención de la unidad monomérica 3-OOTV se prueban diversos procedimientos de síntesis reportados en literatura, muchos de los cuales se descartan por deficiente rendimiento y selectividad del procedimiento empleado. La figura 3.4 esquematiza las síntesis que se desarrollaron para obtener el monómero 3-OOTV.

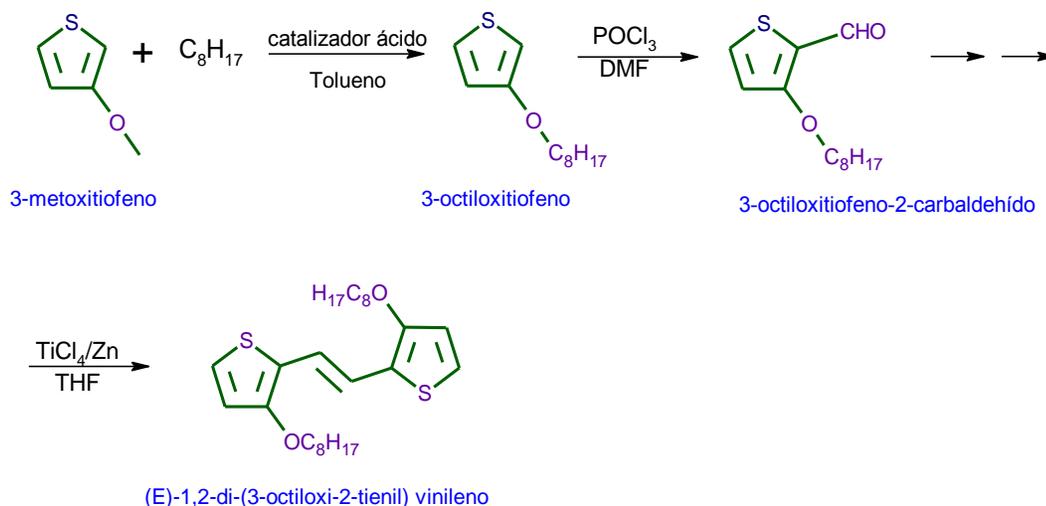


Figura 3-4 Esquema de obtención de la unidad monomérica 3-OOTV.

El primer intento por sintetizar 3-OOT consiste en una modificación de la ruta de Berson⁸¹, sintetizando $NaOC_8H_{17}$ el que se hace reaccionar con 3-bromotiofeno (3-BrT), sin embargo se obtiene un 1 % de rendimiento.

En las siguientes rutas de síntesis para la preparación del alquil aril éter 3-MOT se hace reaccionar el halogenuro de arilo 3-BrT con el metóxido de sodio en presencia de un haluro de cobre (I) como catalizador. Se emplea procedimientos reportados en literatura por Keegstra⁸³ y Gronowitz⁹⁷. Las principales diferencias en las condiciones de reacción de ambas rutas consisten en el catalizador, el solvente y tiempo de reacción. La primera ruta se basa en el uso de metóxido de sodio (NaOMe) y óxido de cobre (I) (CuBr) en una mezcla de DMF/ CH_3OH con tiempos de reacción de 5 h; mientras que en la segunda ruta se utiliza óxido de cobre (II) en presencia de KI y CH_3OH como disolvente proveniente de la síntesis de NaOMe con un período de reacción de 48 h. La desventaja del prolongado tiempo de reacción en la síntesis de Gronowitz queda compensada con la eficiencia de su rendimiento másico de un 86 % que se atribuye a la elevada selectividad, producto de la nula obtención de subproductos. En la Tabla 3-4 se registran las condiciones de reacción y rendimiento porcentual de cada ruta de síntesis.

Tabla 3-4 Condiciones de reacción para diferentes rutas de síntesis de 3-MOT.

Condiciones de reacción	Berson	Keegstra	Gronowitz
Catalizador	CuBr	CuBr	CuO/KI
Solvente	DMF	DMF/CH ₃ OH	CH ₃ OH
Temperatura (°C)	110	110	70
Tiempo de reacción (h)	12	1/4	48
Rendimiento%	1	49	86

El contraste en los rendimientos se podría asociar a la naturaleza del catalizador de cobre el que procederá vía sustitución nucleofílica aromática siempre que se encuentre como cobre (I). El CuBr se oxida fácilmente en el aire y se descompone en Cu(II) y Cu(0), con éste último se produce una deshalogenación reductiva del 3-BrT^{83, 98}, mermando los rendimientos. Cuestión no observable en el método de Gronowitz, pues el Cu(I) y el NaOMe se forman in situ en el balón que está herméticamente cerrado y ambientado con N₂. En la síntesis de Keegstra se genera mayor cantidad de subproductos, que por cromatografía en columna no logran ser separados de forma eficiente.

La síntesis de 3-OOT procede por una reacción de trans-eterificación entre el 3-MOT y el n-octanol en presencia de un catalizador ácido en tolueno. Se desarrollan las vías de síntesis reportados por Sheng et al.⁷⁹ y Wegener et al.⁸⁴, cuya diferencia radica en el tipo de catalizador. El primer proceso que se lleva a cabo es el de Sheng et al., que utiliza el catalizador ácido p-TSA; los resultados no son satisfactorios al evidenciarse por cromatografía en capa fina una serie de subproductos. En el segundo proceso en base a lo reportado por Wegener, se utiliza el catalizador NaHSO₄, que mejora sustancialmente el rendimiento de la reacción pues no se observan subproductos. Condiciones de reacción en tabla 3-5.

Tabla 3-5 Condiciones de reacción para diferentes rutas de síntesis de 3-OOT.

Condiciones de reacción	Sheng	Wegener
Catalizador	PTSA	NaHSO ₄
Solvente	Tolueno	Tolueno
Tiempo Reacción (h)	48 h	3 h
Rendimiento%	45	90

Los diferentes procesos de obtención del 3OOT-2CHO varían en tiempo de reacción y adición de solvente 1,2-dicloroetano (DCE) al sistema. Éste último es trascendental en la formación del complejo de Vilsmeier-Haack porque al ser un solvente reducido en su capacidad de donar electrones, colabora en la estabilidad del complejo⁹⁹. Por otro lado, el hecho de formar en primer lugar el complejo, a través de DMF/POCl₃ sin el DCE disminuye los tiempos de formación del complejo pero no favorece el rendimiento. Más bien, perjudica la producción al generarse una gama de subproductos de difícil separación. La tabla 3-6 resume las condiciones de síntesis.

Tabla 3-6 Condiciones de reacción para diferentes rutas de síntesis de 3OOT-2CHO.

Condiciones de reacción	Jenekhe	Neculqueo
Temperatura (°C)	90	70
Solvente	-	DCE
Tiempo Reacción (h)	2,5	22
Rendimiento%	60	72

3.2.1 Análisis espectroscópico del (E)-1,2-di-(3-octiloxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV) y sus precursores.

El espectro de absorción de ambas estructuras es semejante, pues sólo varía la longitud de la cadena alquílica del alcóxico, Figura 3.5. Se observan dos bandas de absorción las de mayor longitud de onda ubicada en 253 (3-MOT) y 255 (3-OOT) nm se pueden atribuir la transición $n-\sigma^*$ correspondiente al enlace sencillo Ar-O-R con pares de electrones no compartidos del oxígeno. Mientras que las bandas a 224 (3-MOT) y 220 (3-OOT) nm se relacionarían a transiciones $\pi-\pi^*$ características de sistemas heterocíclicos aromáticos de 5 miembros. Respecto a la banda de absorción del 3OOT-2CHO, el aumento sustancial del $\lambda_{\text{máx}}$ en más de 60 nm, refleja el carácter auxócromo del grupo aldehído que amplía la conjugación del sistema de doble a triple, provocándose un desplazamiento batocrómico.

El espectro de absorción del estereoisómero E presenta una $\lambda_{\text{máx}}$ de 366 nm, confirmando la presencia del sistema conjugado producto de la unión entre dos anillos de tiofeno y el grupo trans-vinileno. Respecto del $\lambda_{\text{máx}}$ del espectro de emisión, se registra en 433 nm.

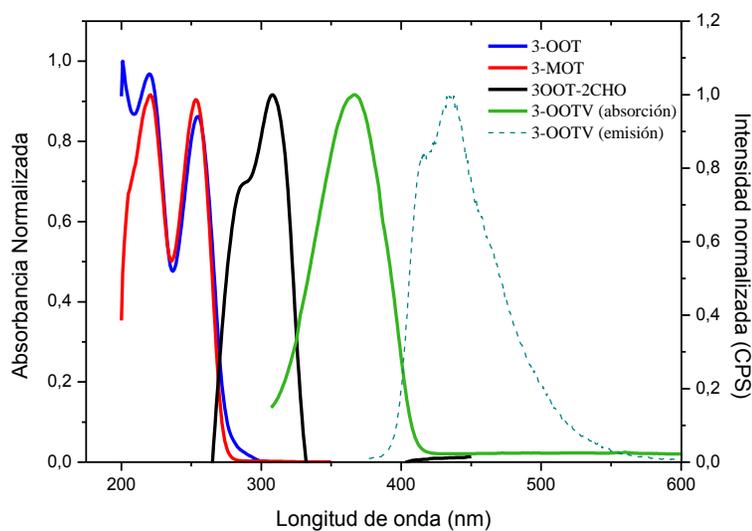


Figura 3-5 Espectro UV-visible de las estructuras 3-MOT, 3-OOT, 3OOT-2CHO y 3-OOTV. En línea discontinua se observa el espectro de emisión del 3-OOTV.

Los espectros de FT-IR de los precursores del 3-OOTV se muestran en la Figura 3.6, como señales en común características de las estructuras aromáticas se observan los stretching =C-H a 3123 cm^{-1} , el stretching C=C ~ 1545 y 1444 cm^{-1} y entre $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ se observan fuertes bandas correspondientes al bending C-S características de los anillos de tiofeno. Respecto a la tensión C-O del alquil aril éter se observan las tensiones \sim a 1230 y 1070 . Particularmente, la estructura del 3OOT-2CHO presenta tres bandas características; el sobretono de la tensión C=O a 3280 , la tensión C-H del carbonilo a 2854 cm^{-1} y una intensa banda de absorción del C=O correspondiente al aldehído en 1651 cm^{-1} . La absorción de la banda carbonílica se ve desplazada a valores menores de longitud de onda a causa de la conjugación en la molécula⁹³.

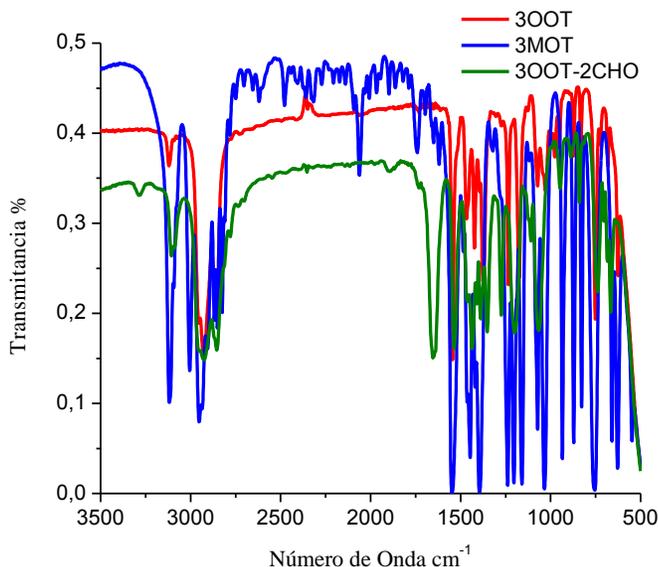


Figura 3-6 Espectro FT-IR de 3-MOT, 3-OOT y 3OOT-2CHO.

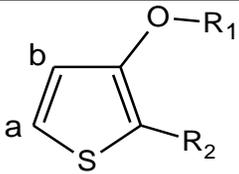
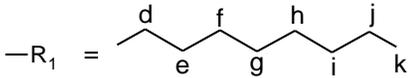
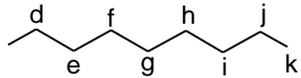
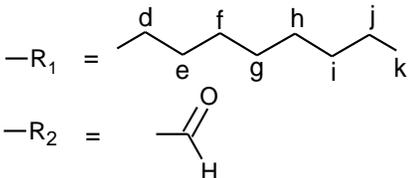
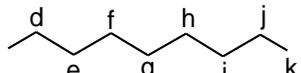
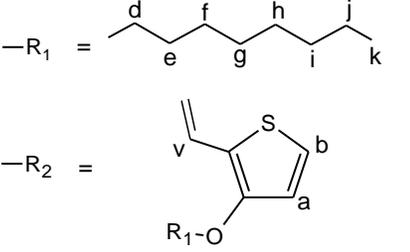
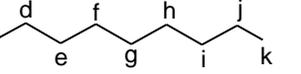
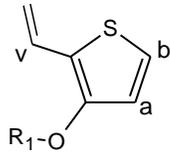
Los espectros de $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$ (ver Anexo) confirman la pureza de las estructuras correspondiente al 3-MOT, 3-OOT, 3OOT-2CHO y 3-OOTV. En la Tabla 3-7 se muestran las señales asignadas, coincidentes con lo reportado en literatura^{79, 100}.

En general, los espectros de $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$ de las estructuras 3-MOT, 3-OOT y 3-OOTV presentan desplazamientos químicos similares que se agrupan en aromáticos y alifáticos. El oxígeno del grupo metoxilo, unido directamente al sistema aromático, actúa como fuerte donador de su par de electrones libres por resonancia, provocando un fuerte descenso en el desplazamiento químico de los protones aromáticos comparado con el 3-OT. Los hidrógenos del grupo metileno, $-\text{CH}_2-$, se ven desapantallados por el efecto inductivo electroatrayente del oxígeno observándose a un mayor número δ respecto al 3-OT.

La señal que aparece en 9.9 ppm para el 3OOT-2CHO confirma la presencia de un protón perteneciente al grupo aldehído, que a su vez ejerce un efecto desapantallante sobre los hidrógenos aromáticos y la cadena alquímica.

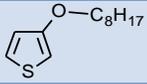
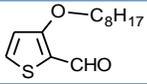
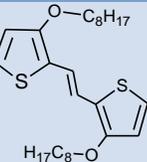
En los desplazamientos químicos correspondientes al $^1\text{H-RMN}$ del 3-OOTV se ubican las señales de los aromáticos a campo más bajo, el singulete del grupo vinilo en la estructura más los dobletes del anillo de tiofeno; también se observan las señales de los alifáticos a alto campo, donde se aprecia los tripletes, quintupletes y multipletes de los protones alifáticos.

Tabla 3-7 Señales espectro ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del 3-MOT, 3-OOT y 3OOT-2CHO.

	^1H -RMN (330 MHz, CDCl_3 , ppm)		^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , ppm)	
	δ (ppm) Aromáticos	δ (ppm) Alifáticos	δ (ppm) Aromáticos	δ (ppm) Alifáticos
$-\text{R}_1 = -\text{CH}_3$ $-\text{R}_2 = -\text{Hc}$	7.2 (dd, 1H_b) 6.7 (dd, 1H_a) 6.3 (dd, 1H_c)	3.8-3.7 (m, 3H)	158.79 124.85 119.31 96.61	57.42
 $-\text{R}_1 =$  $-\text{R}_2 = -\text{Hc}$	7.2 (dd, 1H_b) 6.8 (dd, 1H_a) 6.2 (dd, 1H_c)	3.9 (t, 2H_d) 1.8 (qui, 2H_e) 1.5 (m, 2H_f) 1.3 (m, 8H_{g-j}) 0.9 (t, H_k)	158.4 124.9 119.9 97.3	70.7 32.3 29.8 29.7 29.6 26.5 23.1 14.6
 $-\text{R}_1 =$  $-\text{R}_2 =$ 	9.9 (s, 1H) 7.6 (d, 1H_b) 6.8 (d, 1H_a)	4.1 (t, 2H_d) 1.8-1.7(m, 2H_e) 1.5 (m, 2H_f) 1.3 (m, 8H_{g-j}) 0.9 (t, H_k)	181.7 165.1 135.4 121.7 116.8	72.4 32.2 29.6 29.6 26.3 23.0 14.5
 $-\text{R}_1 =$  $-\text{R}_2 =$ 	7.3 (dd, 1H_b) 6.9 (dd, 1H_a) 6.8 (dd, 1H_v)	4.0 (t, 4H_d) 1.7 (m, 4H_e) 1.5 (m, 4H_f) 1.4 (m, 12H_{g-i}) 1.3 (m, 4H_j) 0.8 (m, 6H_k)	154 121.8 121.7 118 116	72.0 32.0 30.0 29.7 29.6 26.4 23.1 14.5

Finalmente en la Tabla 3-8 se presenta comparativamente los rendimientos porcentuales y máximos en absorción de precursores y monómero 3-OOTV, se destaca el desplazamiento de los máximos de absorción hacia longitudes de onda mayores (efecto batocrómico); asociados al aumento en la conjugación de dobles enlaces en el sistema.

Tabla 3-8 Tabla comparativa de precursores y monómero del 3-OOTV

Compuestos orgánicos	Rendimiento porcentual	$\lambda_{\text{máx}}$ absorción (nm)
	90	220-255
	72	310
	50	366

3.3 Caracterización de los Líquidos Iónicos

3.3.1 Viscosidad.

El aumento considerable de la viscosidad en función del anión se asocia a tres tipos de interacciones: las fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno e interacciones electrostáticas¹⁰¹⁻¹⁰⁴. El concepto de enlace de hidrógeno no es como el tradicional, más bien se explica a partir de interacciones ácido/base. Es así como la formación de los LIs se da cuando existe una transferencia de protón del catión desde su centro electrofílico en el C(2)-H (ácido de Bronsted) al centro nucleofílico del anión (base de Bronsted)¹⁰⁵. Entonces, cuando existe la presencia de átomos de hidrógeno en el catión y la presencia de pares de electrones libres en el anión se formará el enlace de hidrógeno. Del mismo modo, si se aborda desde el concepto de transferencia de carga, las interacciones se estudian a partir de los conceptos ácido/base de Lewis. Donde el catión (ácido de Lewis) ligeramente ácido en el C(2)-H, es capaz de transferir carga al anión, que actúa como base de Lewis¹⁰⁶. La elevada viscosidad del LI C₈mimPF₆ se atribuye a la fuerte interacción del carbono aromático del catión imidazol y el anión PF₆⁻ (C(2)-H-F)¹⁰⁷, como se ilustra en la Figura 3.7. En la Tabla 3-9 se muestran las viscosidades de los LIs: C₄mimBF₄, C₆mimTfO, C₈mimBF₄, C₈mimPF₆ y C₈mimNTf₂ a diferentes temperaturas.

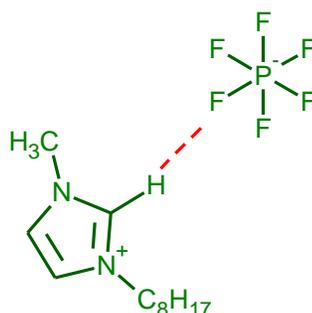


Figura 3-7 Representación interacción enlace de hidrógeno entre catión-anión en C₈mimPF₆.

Tabla 3-9 Viscosidades de los LIs: C₄mimBF₄, C₆mimTfO, C₈mimBF₄, C₈mimPF₆ y C₈mimNTf₂ a diferentes temperaturas.

T (°C)	η (cP)								
	20	25	30	35	40	45	50	55	60
C₄mimBF₄	186.75	153.96	115.89	80.05	74.54	59.25	50.07	41.7	37.56
C₆mimTfO	-	289.12	123.7	151.31	117.83	90.42	73.97	60.2	52.71
C₈mimBF₄	-	383.88	274.88	196.55	156.15	113.32	89.56	73.08	62.73
C₈mimPF₆	1759.94	1347.25	895.89	507.35	428.54	287.83	229.97	170.05	138.76
C₈mimNTf₂	167.19	134.96	104.25	82.24	68.79	54.59	47.18	39.89	35.47

La dependencia de la viscosidad con la temperatura se ilustra en la Figura 3.8. Generalmente, los LIs presentan viscosidades que van desde los 10 cP hasta los 500 cP y pueden variar aproximadamente un 20 % en un rango de 5 K¹⁰⁸.

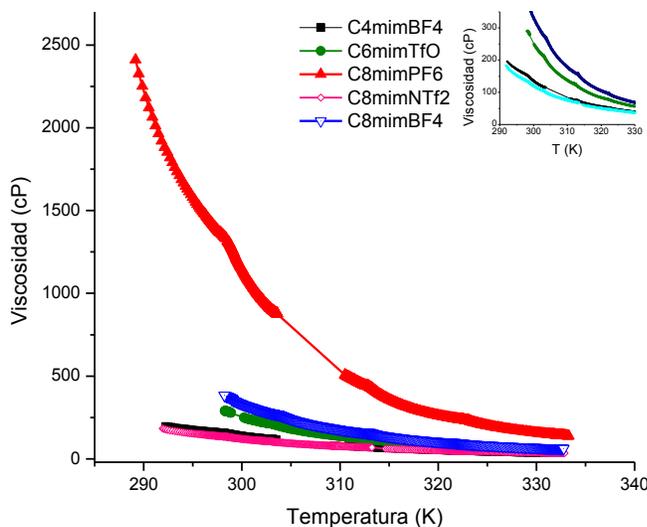


Figura 3-8 Variación de la viscosidad con la temperatura para los LIs: C₄mimBF₄, C₆mimTfO, C₈mimBF₄, C₈mimPF₆ y C₈mimNTf₂.

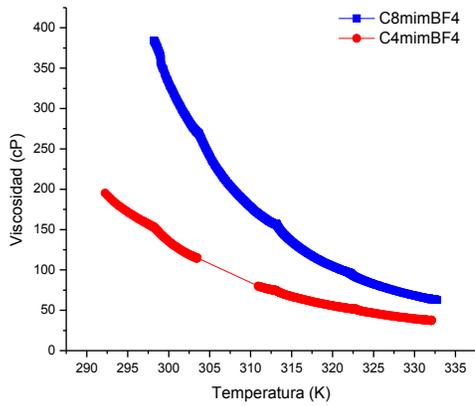
Respecto del efecto del anión sobre la viscosidad, se comparan los LIs que presentan el mismo catión: C₈mimPF₆, C₈mimNTf₂ y C₈mimBF₄. Para esta familia de cationes, la tendencia de viscosidad es:



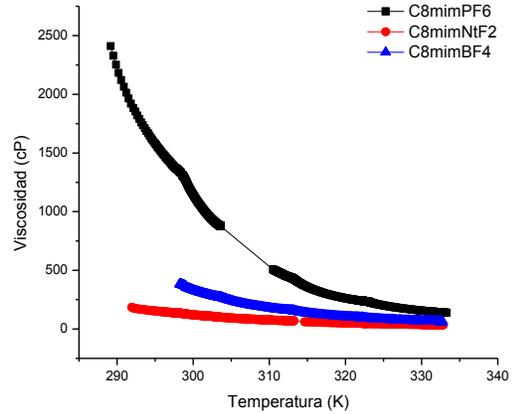
La baja viscosidad del LI C₈mimNTf₂ indica una menor atracción del catión C₈mim⁺ con el anión NTf₂⁻¹⁰⁷, cuestión que se asocia a la alta estabilidad por resonancia del anión triflato; cuya deslocalización de la densidad electrónica se encuentra repartida entre los cuatro oxígenos y los átomos de azufre viéndose aún más estabilizada por la presencia del grupo trifluorometilo.

Ahora bien, si comparamos los LIs constituidos por el mismo anión, Figura 3.9 a da cuenta que la viscosidad también se ve influenciada por el largo de la cadena alquílica. En la situación del C₈mimBF₄ y C₄mimBF₄, el catión con mayor largo de cadena alquílica (C₈) presenta una viscosidad mayor que el de cadena más corta (C₄) ocasionado por la fuerte interacción de Van der Waals entre cationes de mayor longitud de cadena alquílica^{101, 109-110}. Respecto a los LIs basado en el mismo catión C₈mim⁺ con distinto anión (Fig. 3.9 b), se observa un fenómeno dependiente entre tipo de anión y viscosidad. Mientras mejor distribuido se encuentre la densidad electrónica en el anión, más debilitada se verá la interacción por puente de hidrógeno entre catión y anión, produciendo líquidos con menor viscosidad¹⁰¹, situación del C₈mimNTf₂.

Otro factor clave en la interpretación de los datos, se relaciona con el peso molecular de los LIs puesto que en la medida que su valor se incrementa, la capacidad del LI para fluir se ve dificultada¹⁰⁴.



(a)



(b)

Figura 3-9 Variación de la viscosidad con la temperatura para diferentes cationes: (a) C_8mimBF_4 vs C_4mimBF_4 y (b) C_8mimPF_6 , $C_8mimNTf_2$ y C_8mimBF_4 .

Todos los LIs presentan un descenso significativo de la viscosidad de tipo exponencial con el incremento de la temperatura¹⁰⁴ como evidencia la Figura 3.8. Conforme aumenta la temperatura del LI se incrementa la energía cinética de los iones y, por tanto, las fuerzas de cohesión disminuyen dando lugar a una menor viscosidad. Para obtener información sobre la estructura de los LIs se analizó la viscosidad en función de la temperatura, se correlacionó empleando la ecuación de Arrhenius¹⁰⁴, para electrolitos no asociados:

$$\eta = \eta_{\infty} e^{E_{\eta}/RT} \quad (3.1)$$

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \frac{E_{\eta}}{RT} \quad (3.2)$$

En la ecuación 3.2, E_{η} corresponde a la energía de activación para fluidos viscosos y proporciona una estimación de la energía necesaria para que los iones se puedan mover libremente en el LI, η_{∞} es la viscosidad a una temperatura infinita y es una indicación del efecto que tiene sobre la viscosidad la estructura de los iones que conforman el LI, finalmente R corresponde a la constante cinética de los gases cuyo valor en unidades SI es 8.314 J/(K mol). A partir de la regresión lineal se obtienen los valores de E_{η} (pendiente) y η_{∞} (intercepto). En la Figura 3.10 se puede observar que todos los LIs tratados siguen la ecuación de Arrhenius.

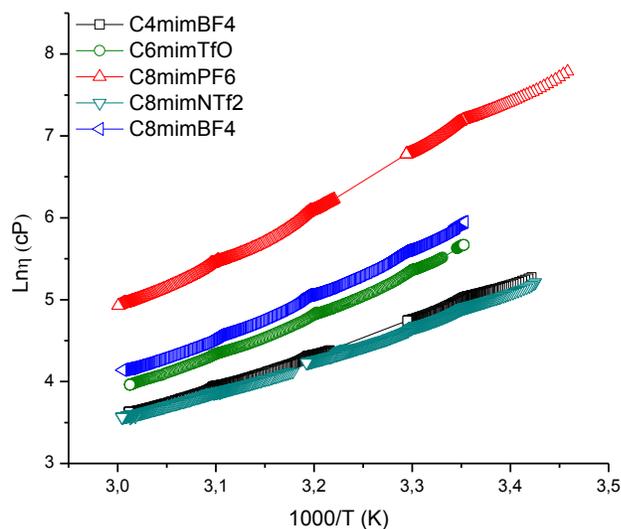


Figura 3-10 Comparación de las viscosidades entre LIs considerando la ecuación de Arrhenius. C_4mimBF_4 , $C_6mimTfO$, C_8mimPF_6 , $C_8mimNTf_2$ y C_8mimBF_4 .

La energía de activación (E_η) para los LIs, se presenta en la Tabla 3-10. Cuanto más elevado es el valor de E_η , tanto más difícil es que los iones se muevan uno sobre otro, lo cual se podría asociar al tamaño físico, las fuertes interacciones en el LI y un mayor ordenamiento de éste. Ésta dinámica se observa de forma evidente en el LI C_8mimPF_6 que presenta un anión con geometría molecular octaédrica además de una distribución de carga simétrica, favoreciendo una mayor interacción con los iones circundantes. El menor valor de E_η se registra para el $C_8mimNTf_2$, asociado a la alta estabilidad del anión en el cual se distribuye la densidad de carga negativa entre los 2 átomos de azufre y el átomo de nitrógeno, adicionalmente compensado por el grupo CF_3 , un buen aceptor de electrones. Esta situación disminuye la interacción entre anión y catión, viéndose reflejada en una menor barrera de energía para sobreponerse a las fuerzas intermoleculares que causan la resistencia al flujo. El coeficiente correlación (r^2) que se obtuvo para el cálculo de E_η fue mayor a 0.99 en todos los casos, estimándose una buena calidad de la ecuación de regresión obtenida.

Tabla 3-10 Parámetros de la ecuación de Arrhenius de la viscosidad en función de la temperatura.

LIs	E_η (KJ/mol)	$Ln\eta_\infty$ (cP)	η_∞ (cP)	E_η/R	r^2
C_4mimBF_4	34.0	-8.7	1.6E-4	4.1	0.997
C_8mimBF_4	43.4	-11.6	9.2E-6	5.2	0.996
C_8mimPF_6	53.8	-14.6	4.6E-7	6.5	0.996
$C_8mimNTf_2$	31.8	-8.0	3.4E-4	3.8	0.996
$C_6mimTfO$	41.5	-11.1	1.5E-5	4.9	0.995

3.3.2 Conductividad específica

Una característica importante de los LIs es que se encuentran constituidos enteramente por iones^{109, 111-112}, esto permite considerarlos como fluidos iónicos de electrolitos fuertes con capacidad de conducir iones¹¹². En la tabla 3-11 se reportan los valores de conductividad de los LIs obtenidos a diferentes temperaturas.

Algunos de los factores que influyen en la capacidad conductora del LI son: viscosidad, tamaño del ion, deslocalización de la carga aniónica y densidad del LI. Respecto a la viscosidad, que se analizó en el apartado anterior, es un factor de incidencia importante en la conductividad de los LIs, estas variables son inversamente proporcionales¹⁰⁹.

Tabla 3-11 Conductividad específica a diferentes temperaturas de los siguientes LIs: C₄mimBF₄, C₆mimTfO, C₆mimBF₄, C₆mimPF₆, C₆mimNTf₂, C₈mimPF₆, C₈mimBF₄, C₈mimNTf₂ y C₈mimTfO.

T (°C)	σ (μScm^{-1})											
	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
C₄mimBF₄	4990	5608	5841	6092	6315	6826	6878	7095	7427	7755	8052	8311
C₆mimTfO	1485	1539	1595	1646	1709	1771	1830	1882	1946	2013	2071	2138
C₆mimBF₄	2980	3131	3248	3248	3539	3665	3827	3988	4164	4322	4493	-
C₆mimPF₆	672	704	738	772	846	881	902	940	993	1019	1075	1117
C₆mimNTf₂	2653	2785	2886	2930	3010	3090	3180	3280	3365	3452	3544	3610
C₈mimPF₆	1017	1057	1098	1143	1186	1232	1280	1340	1376	1429	1477	1534
C₈mimBF₄	-	2321	2382	2483	2577	2680	2895	3000	3076	3199	3352	4677
C₈mimNTf₂	2219	2309	2414	2522	2610	2731	2838	2973	3064	3213	3338	3451
C₈mimTfO	1931	1988	2043	2110	2155	2226	2291	2331	2399	2453	2511	2586

En la Figura 3.11 se grafica la variación de la conductividad específica con la temperatura. Se destaca la elevada conductividad del LI C_4mimBF_4 seguido de C_6mimBF_4 y $C_8mimNTf_2$.

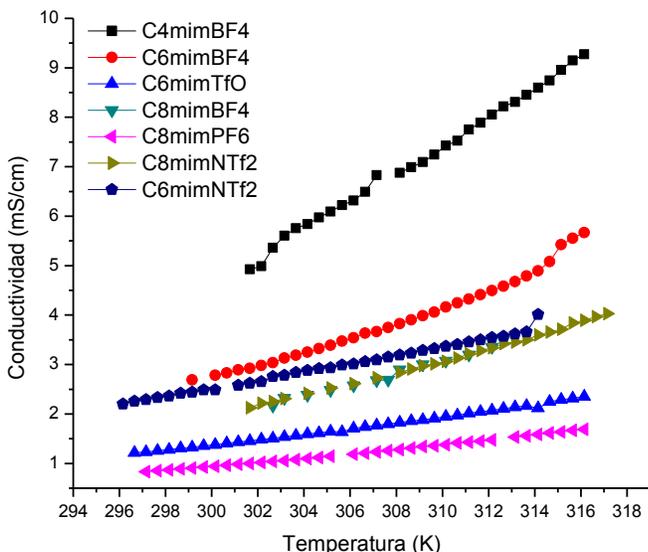


Figura 3-11 Variación de la conductividad específica con la temperatura en los LIs: C_4mimBF_4 , C_6mimBF_4 , $C_6mimTfO$, C_8mimBF_4 , C_8mimPF_6 , $C_8mimNTf_2$ y $C_6mimNTf_2$.

Si se compara un grupo de LIs con idéntico anión (BF_4^-) y diferente catión con variación en la longitud de cadena alquílica (Fig. 3.12 a), se observa que cuanto más larga sea la cadena alquílica, menor será la conductividad del LI; esta fuerte dependencia de la conductividad con la longitud de la cadena carbonada se explica por la limitada movilidad de los cationes voluminosos y la fuerte interacción atractiva entre catión y anión producto de las interacciones coulombicas, y principalmente interacciones de tipo ácido/base entre el catión C_8mim^+ y el anión BF_4^- . La gráfica de la Figura 3.12 a representa la enorme diferencia de conductividad entre los cationes C_4mim^+ y C_8mim^+ , cuya diferencia de 4 carbonos evidencia notables contrastes en la capacidad para conducir electricidad de los LIs. A esto se suma que el aumento del tamaño del catión complejiza su movilidad, permaneciendo localizado en la proximidad de los iones negativos.

Ahora bien, si se considera un mismo catión C_8mim^+ variándose el tipo de anión, Figura 3.12b, la conductividad es mayor para los LIs que presentan una menor interacción entre catión y anión, siendo el caso del C_8mimBF_4 y $C_8mimNTf_2$.

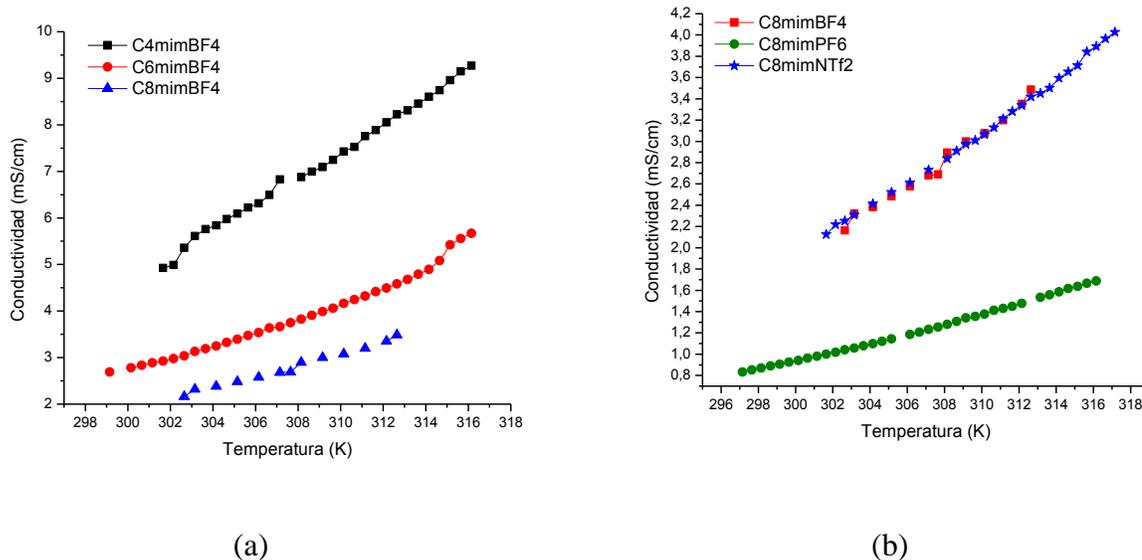


Figura 3-12 Variación de la conductividad con la temperatura. (a) Grupo de LIs con idéntico anión: C₄mimBF₄, C₆mimBF₄ y C₈mimBF₄. (b) LIs con idéntico catión: C₈mimBF₄, C₈mimPF₆ y C₈mimNTf₂.

Del mismo modo que se correlaciona la dependencia de la viscosidad con la temperatura mediante la forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius, se correlaciona la conductividad con la temperatura¹¹³.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_{\infty} - \frac{E_{\sigma}}{RT} \quad (3.3)$$

En la ecuación 3.3, E_{σ} corresponde a la energía de activación del transporte iónico, σ_{∞} es el factor preexponencial que corresponde a la extrapolación de la conductividad a temperatura infinita, finalmente R corresponde a la constante cinética de los gases cuyo valor en unidades SI es 8.314 J/(K mol). A partir de la regresión lineal se obtienen los valores de E_{σ} (pendiente) y σ_{∞} (intercepto). En la Figura 3.13 se muestra un comportamiento tipo Arrhenius, que indica un mecanismo de transporte iónico.

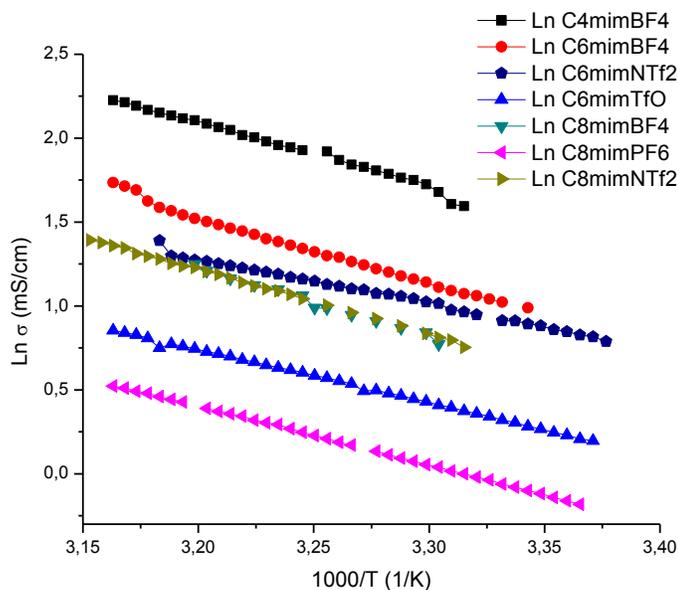


Figura 3-13 Dependencia de la conductividad con la temperatura mediante ajuste con ecuación de Arrhenius. C₄mimBF₄, C₆mimBF₄, C₆mimNTf₂, C₆mimTfO, C₈mimBF₄, C₈mimPF₆ y C₈mimNTf₂.

En la tabla 3-12 se encuentran los parámetros obtenidos de la correlación entre conductividad y temperatura según ecuación de Arrhenius. El parámetro de la energía de activación es la energía mínima a proporcionar a los iones para que migren en el LI (siendo en realidad una conductividad en cadena), por tanto, se puede asociar a la movilidad de los iones, dependientes de la temperatura. Se observa que cuanto mayor sea el valor de la energía de activación ($E\sigma$) más pronunciado es el efecto de la temperatura sobre la conductividad.

Si nos centramos en el grupo C₄mimBF₄, C₆mimBF₄ y C₈mimBF₄, se observa que el C₄mimBF₄ presenta una mayor conductividad y requiere de menor energía de activación para que sus iones migren. Ahora bien, si consideramos el tamaño del catión cuya cadena lateral de 4 carbonos permite que el catión C₄mim⁺ se encuentre menos apantallado por los aniones que aquellos que poseen cadenas de 6 u 8 carbonos, así se facilita la migración de ambos iones, y por tanto se ve mejorada su conductividad. En el C₈mimBF₄ el mayor apantallamiento del catión imidazol debilitaría su atracción por el campo eléctrico. De este modo, se disminuiría las fuerzas de coulomb entre catión imidazol y anión, y se favorecería las fuerzas de Van der Waals por la longitud de la cadena alquílica¹¹⁴⁻¹¹⁵. Esta situación se ve reflejada con una menor conductividad para el C₈mimBF₄, requiriéndose de una mayor energía de activación para que migren los iones, por tanto mayor temperatura.

Tabla 3-12 Parámetros de la ecuación de Arrhenius de la conductividad en función de la temperatura para los LIs: C₄mimBF₄, C₆mimBF₄, C₆mimTfO, C₈mimBF₄, C₈mimPF₆, C₈mimNTf₂ y C₆mimNTf₂.

LIs	E σ (KJ/mol)	Ln σ_{∞} (mS/cm)	E σ /R	r ²
C ₄ mimBF ₄	32.52	14.61	3.912	0.989
C ₆ mimBF ₄	33.42	14.40	4.020	0.992
C ₆ mimTfO	26.29	10.86	3.163	0.998
C ₆ mimNTf ₂	22.81	10.07	2.744	0.993
C ₈ mimBF ₄	34.86	14.64	4.193	0.988
C ₈ mimPF ₆	29.20	11.64	3.513	0.999
C ₈ mimNTf ₂	32.07	13.56	3.857	0.999

En los datos compilados por Ohno en “Electrodeposition from Ionic Liquids”¹¹⁵ se reporta la conductividad del catión C₂mim⁺ para idéntica serie de aniones en estudio de esta tesis; donde la conductividad iónica decrece en el siguiente orden:

$$C_2mimBF_4 > C_2mimNtF_2 > C_2mimTfO > C_2mimPF_6$$

Se ajusta de idéntica manera con los datos de LIs de esta tesis:

$$C_8mimBF_4 > C_8mimNTf_2 > C_6mimTfO > C_8mimPF_6$$

La gráfica de η v σ (Figura 3.14) demuestra una importante correlación de estas propiedades para algunos LIs. Más evidente para los LIs C₆mimTfO, C₈mimNTf₂ y C₈mimBF₄, visualizándose de mejor forma en la gráfica de la esquina superior derecha de la Figura 3.13.

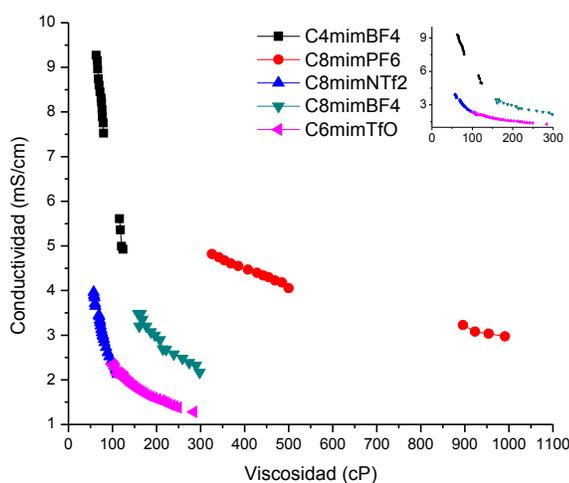


Figura 3-14 Correlación entre la viscosidad y la conductividad para los LIs: C₄mimBF₄, C₈mimPF₆, C₈mimNTf₂, C₈mimBF₄, y C₆mimTfO.

3.3.3 Voltametría cíclica

La ventana electroquímica está definida como el intervalo de potencial observado entre el potencial de oxidación de la parte aniónica del LI y el potencial de reducción del catión orgánico del LI¹¹⁶⁻¹¹⁷. En literatura se reportan amplias ventanas de potencial comprendidas entre los 4.5-5 V^{101, 118-119} para diferentes combinaciones de LIs, propiedad deseable para aplicarlos como solventes en electroquímica. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la oxidación del anión y la reducción del catión limitan este parámetro. Suárez et al.¹²⁰ proponen la electroreducción del catión imidazol en el carbono (C2), tal como muestra la Figura 3.15. En su trabajo también mencionan que las ventanas se ven disminuidas considerablemente al utilizar electrodos de Pt por la actividad catalítica del metal.

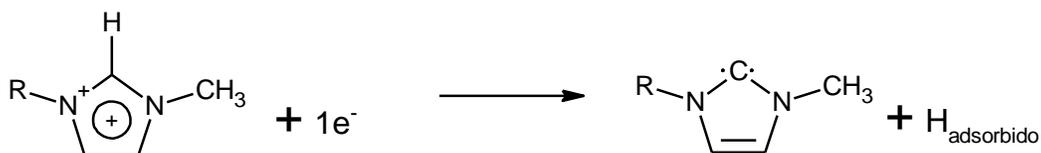


Figura 3-15 Reducción electroquímica del catión imidazol.

Un enfoque hacia los potenciales redox en los LIs con idéntico anión se observa en la Figura 3.16 a para aniones PF_6^- , Fig. 3.16 b para aniones TfO^- y Fig. 3.16 c para aniones NTf_2^- . Se desprende que los cationes C_6mim^+ y C_8mim^+ presentan una semejanza en la barrera catódica cuando están unidos al PF_6^- . Por el contrario, al estar en presencia del anión TfO^- su límite catódico varía considerablemente a favor del C_8mim^+ . Respecto a los límites anódicos, se encuentran en el rango de los 1.3-1.7 V, es mayor para los aniones TfO^- por su alta estabilidad por resonancia.

Si comparamos la ventana de potencial para un mismo catión C_8mim^+ , con diferente estructura aniónica, PF_6^- y BF_4^- , ambos son aniones altamente fluorados presentan similares ventanas de potencial, Figura 3.16 d. Sin embargo, son susceptibles de hidrolizarse, ante esta situación su potencial anódico se ve desfavorecido.

Por sobre los 1.2 V y por debajo de -0.6 V de se observa la aparición de picos en el intervalo estudiado, atribuibles a los procesos redox de los LIs. En promedio la ventana de potencial no supera los 1.87 V, resultados muy por debajo de lo reportado en literatura para similares iones. Situación que podría estar asociado a la presencia de impurezas como agua, halógenos provenientes de la ruta de síntesis, gases disueltos como O_2 y CO_2 presentes en la atmósfera¹²¹. Los aniones PF_6^- y BF_4^- presentan amplias ventanas electroquímicas pero al estar en contacto con el agua se hidrolizan fácilmente generándose HF ¹²².

Las ventanas electroquímicas para los LIs se detallan en la Tabla 3-13.

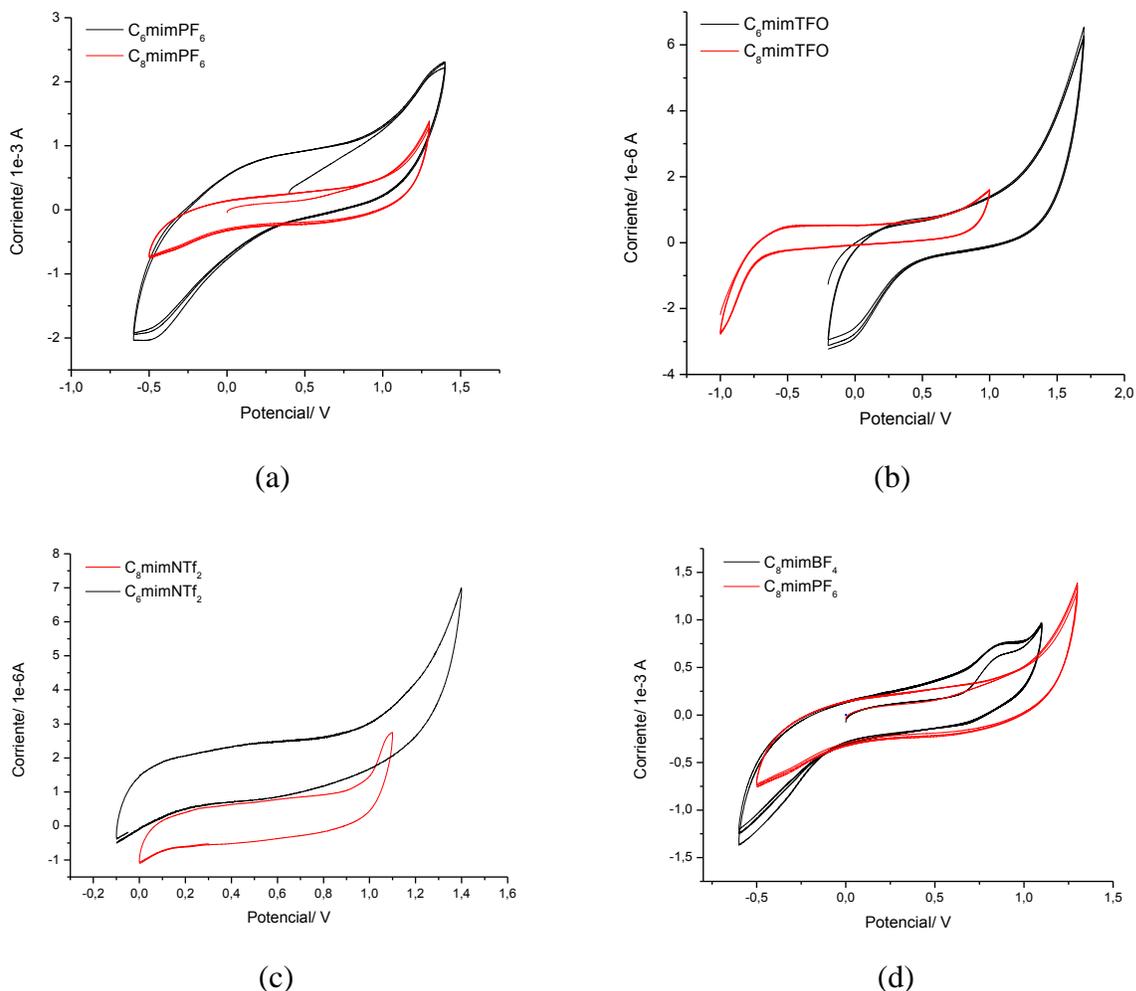


Figura 3-16 Voltamograma cíclico comparativo de LIs (a) C_6mimPF_6 vs C_8mimPF_6 , (b) $C_6mimTfO$ vs $C_8mimTfO$, (c) $C_6mimNTf_2$ vs $C_8mimNTf_2$ y (d) C_8mimBF_4 vs C_8mimPF_6 . Se emplea como ET: Pt, ER: Ag/AgCl (KCl 0.3 M) y velocidad de barrido a 200 mV/s.

Tabla 3-13 Tabla resumen de los potenciales redox de los LIs estudiados.

LI	Potencial de oxidación	Potencial de reducción	Ventana electroquímica ΔE (V)
	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	
C_8mimPF_6	1.29	-0.49	1.78
C_8mimBF_4	1.11	-0.61	1.72
$C_8mimTfO$	0.99	-0.98	1.97
$C_8mimNTf_2$	1.1	0	1.1
$C_6mimTfO$	1.69	-0.21	1.9
C_6mimPF_6	1.39	-0.58	1.97
$C_6mimNTf_2$	1.39	-0.1	1.49

3.4 Caracterización de polímeros.

Prueba de solubilidad del monómero en los LIs

Se ha registrado diferentes grados de solubilidad para el monómero 3-OTV en una selección de los diferentes líquidos iónicos estudiados, Tabla 3-14. Se postula que dada la similitud en la naturaleza aromática del catión imidazol (incorporándole cadenas alifáticas) con el monómero, los LIs basados en los cationes C_4mim^+ y C_8mim^+ solubilizan al monómero. Sin embargo, solamente lo solubilizan parcialmente, tanto a temperatura ambiente y en rango de temperatura desde los 20 - 30 °C. Circunstancia que obliga a adicionar un solvente orgánico que solubilice tanto al monómero como al LI; y se opta por CH_2Cl_2 , el cual compatibiliza perfectamente con el monómero y el LI.

El caso particular de C_4mimPF_6 y C_4mimBF_4 , aun cuando se adiciona en la misma proporción LI y CH_2Cl_2 , no se consigue la solubilidad del monómero. Hecho que se podría asociar a la deficiente capacidad de solvatación por parte del LI para lograr vencer las fuerzas intermoleculares existentes en el monómero. Esta situación dista bastante en el caso de los LIs cuyo núcleo catiónico está basado en C_8mim^+ ; logrando solubilizar el monómero con mayor facilidad. En particular, estos LIs presentan características estructurales similares a las del compuesto a disolver, es decir, igual longitud de cadena alquílica ($-C_8H_{17}$) y un anillo aromático, como se muestra en la Figura 3.17. La capacidad de solvatación del LI se facilita cuando se considera aniones que hacen el LI menos viscoso, esto sólo se cumple para los LIs basados en el catión C_8mim^+ .

La exclusión de los LIs constituidos de C_4mim^+ nos lleva a plantear un nuevo núcleo catiónico en éste estudio. Es así, como se escogió como base catiónica al C_6mim^+ . Si comparamos la solubilidad del monómero en los LIs C_6mimPF_6 , $C_6mimTfO$ y $C_6mimNTf_2$, se desprende que el anión juega un rol protagónico en la solubilidad de la unidad monomérica siendo soluble de forma más eficiente por el LI C_6mimPF_6 . En el $C_6mimTfO$ se requiere de una parte adicional de CH_2Cl_2 para solubilizar la misma cantidad de monómero. Este hecho deja en evidencia la existencia de un equilibrio competitivo en las interacciones catión-anión, catión-soluto y anión-soluto.

Respecto al monómero 3-OOTV, el escaso rendimiento de la síntesis precisa la selección de un único LI a emplear en el estudio. Se opta por el C_8mimPF_6 por ser el LI en el que se registra mayor número de polimerizaciones con rendimientos adecuados para su posterior caracterización.

Tabla 3-14 Solubilidad de los monómeros 3-OTV y 3-OOTV en mezcla CH₂Cl₂/LIs, proporción en base a 170 mg de monómero.

Líquidos iónicos	Monómeros		Proporción en volumen/volumen de mezcla LI/CH ₂ Cl ₂
	3-OTV	3-OOTV	
C₄mimPF₆	x	x	-
C₄mimBF₄	x	x	-
C₈mimPF₆	+	+	2/1
C₈mimBF₄	+	x	6/1
C₈mimNTf₂	+	x	5/3
C₆mimPF₆	+	x	3/1
C₆mimNTf₂	+	x	1/1
C₆mimTfO	+	x	3/2

Leyenda de tabla: (+) parcialmente soluble, (-) insoluble, (x) sin test de medición.

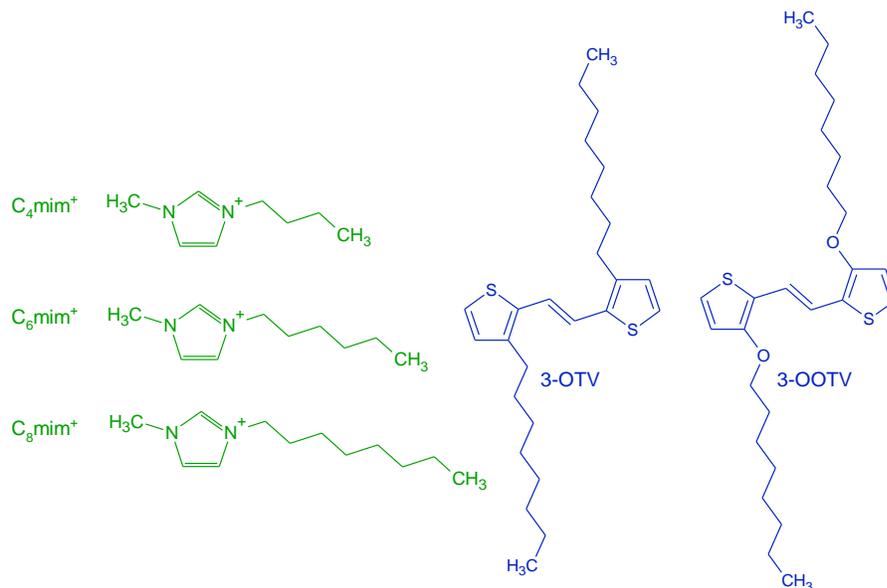
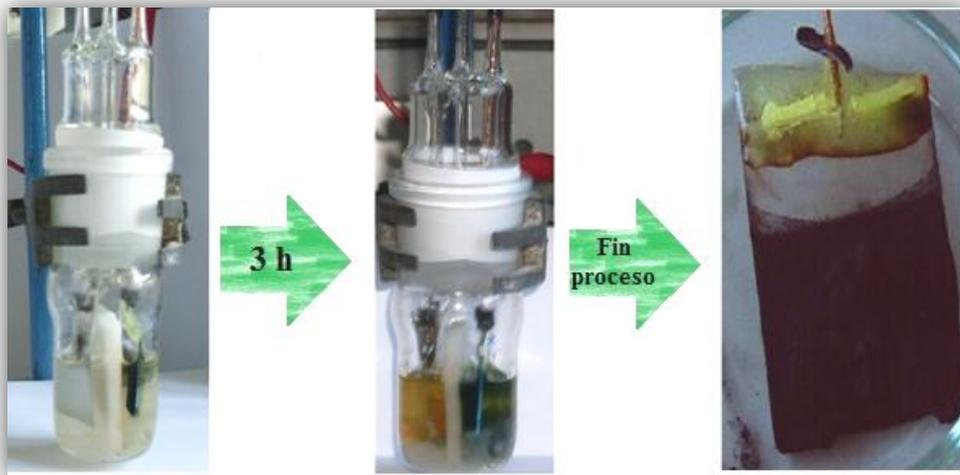
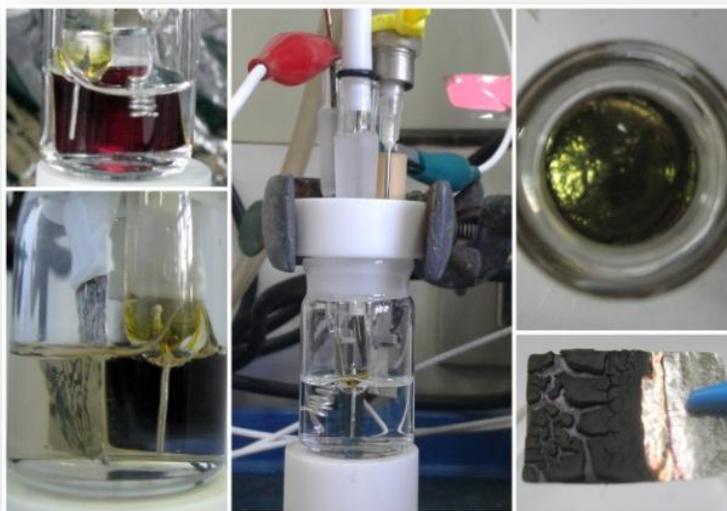


Figura 3-17 Al costado izquierdo se ubican las estructuras químicas de los cationes imidazolio con diferentes largos de cadenas alquílicas: C₄mim⁺, C₈mim⁺ y C₆mim⁺, en tanto, al lado derecho se encuentran las estructuras moleculares de los monómeros en estudio: 3-OTV y 3-OOTV.

En la Figura 3.18 a y 3.18 b se muestran los sistemas de polimerización electroquímicos que se emplean en los procesos galvanostático y potenciodinámico, respectivamente. De igual modo, se muestra la respectiva evolución del proceso de polimerización sobre el ánodo y la superficie de éste post-polimerización. Además, en el proceso galvanostático se observa que una vez iniciado el paso de corriente por el sistema, comienza a depositarse una capa negra de material polimérico. Transcurrido 2 h, la solución de la celda se torna oscura en el compartimiento que contiene al ánodo. En el caso del proceso potenciodinámico (Fig. 3.18 b), la imagen muestra el cambio de color del polímero producido por una reacción electroquímica de oxidación (color azul) y reducción (color rojo) provocada por la aplicación de un potencial eléctrico.



(a)



(b)

Figura 3-18 Sistema de polimerización electroquímica y evolución del proceso de electropolimerización sobre el ánodo de platino; la superficie del electrodo se ennegrece con el transcurso del tiempo para los procesos (a) galvanostático y (b) potenciodinámico. El caso particular del proceso potenciodinámico (b), durante el barrido cíclico, el electrodo cambia su coloración durante los primeros barridos redox donde el color azul representa al material oxidado y el color rojo al material reducido. El producto polimérico final presenta una apariencia de color metálico.

3.4.1 Método galvanostático: electropolimerización de 3-OTV.

El monómero (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (OTV) se polimeriza electroquímicamente en los LIs C_8mimPF_6 , C_8mimBF_4 y C_6mimPF_6 . Mediante la técnica galvanostática se obtiene el depósito de polímero sobre la superficie anódica. Se utiliza ánodos de: Pt, vidrio ITO e ITO-PET. La ventaja de utilizar una celda con dos compartimentos radica en impedir que las soluciones anódica y catódica estén en contacto. Medida que reduce la contaminación del polímero con el LI reducido.

Electropolimerización de 3-OTV sobre ánodo de vidrio ITO e ITO-PET

Cuando se utilizan sustratos anódicos recubiertos con ITO, los rendimientos poliméricos se ven mermados. A los pocos segundos que se inicia el paso de la corriente por el sistema, ésta descende paulatinamente llegando a cero. Por tal motivo, se procede a realizar cambios del electrodo en determinados rangos de tiempo, se especifica en la Tabla 3-15. En la Figura 3.19 se visualiza la superficie de los electrodos.

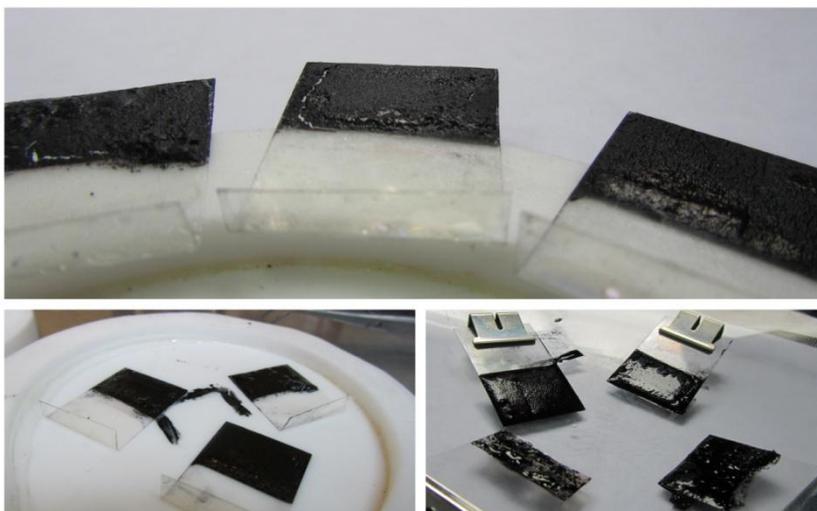


Figura 3-19 Imágenes de la superficie anódica ITO-PET recubierta con una capa de material polimérico POTV post-electropolimerización galvanostática. El fuerte descenso de la corriente que circula por el sistema, una vez iniciado el proceso, exige un cambio constante del electrodo hasta visualizar escasa formación de polímero.

Tabla 3-15 Condiciones de electropolimerización sobre ánodo de vidrio ITO e ITO-PET.

Par ánodo/cátodo	Líquido Iónico	Monómero (mg)	Electrodos sumergidos	Tiempo reacción	Rendimiento Porcentual
ITO-PET/grafito	C ₆ mimPF ₆	100	2	1h c/uno	<5%
Vidrio ITO/grafito	C ₈ mimPF ₆	100	2	1h c/uno	<5%
ITO-PET/grafito	C ₈ mimPF ₆	106	4	1h 40 min	19%
				1h 30 min	
				1h	
				30 min	
	100	4	30 min	19%	
			30 min		
			1 h		
	100	2	1h	<5%	
			1h		

Electropolimerización de 3-OTV sobre ánodo de platino

La electropolimerización del 3-OTV sobre el ánodo de Pt resulta ser más ventajosa respecto a los sustratos anódicos basados en ITO, la Tabla 3-16 resume las condiciones del proceso. En primer lugar, se observa un descenso paulatino de la corriente en el transcurso de 1 h, cuestión que permite mantener relativamente constante las condiciones de electropolimerización. Posterior a ese período, la corriente llega a valores promedio de 0.8 mA. En segundo lugar, se obtiene un mayor rendimiento de polímero adherido al ánodo.

Durante el proceso de lavado se produce desprendimiento del polímero, esta situación disminuye considerablemente el espesor del polímero adherido al ánodo. Vea imágenes Figura 3.20.

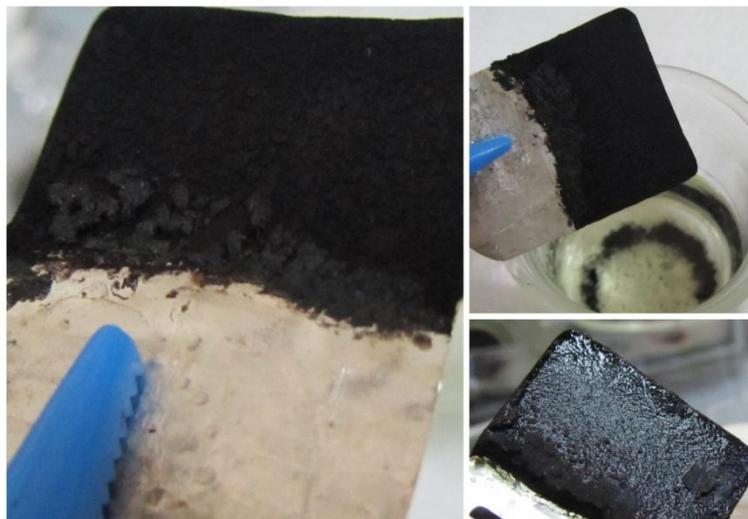


Figura 3-20 Imágenes de la superficie del platino post-electropolimerización con polímero adherido en la superficie.

Tabla 3-16 Condiciones de electropolimerización sobre ánodo Pt.

Par ánodo/cátodo	LI	Monómero (mg)	Tiempo reacción	Rendimiento %
Pt/Grafito		250	3 h	11.6
Pt/Grafito	C ₈ mimPF ₆	250	3 h	5.6
Pt/Pt		100	4 h	22
Pt/Grafito	C ₈ mimBF ₄	170	5 h	13
Pt/Grafito	C ₆ mimPF ₆	170	5 h	14

Caracterización del polímero POTV-PF₆ obtenido por método galvanostático:

Es factible obtener polímeros cuando se emplea el LI como solvente, sin la necesidad de adicionar electrolito soporte al proceso. Si bien, existe una similitud estructural entre la unidad monomérica y el catión del LI, es decir, ambos presentan una estructura planar y aromática, no fue posible solubilizar el monómero en el LI puro. Por tal motivo, se utilizó CH₂Cl₂ sólo en la cantidad necesaria para solubilizar la unidad monomérica en el volumen necesario de LI. A su vez, este proceso disminuyó la viscosidad del LI.

Si bien la electropolimerización es un proceso rápido que al cabo de los primeros segundos de iniciado el proceso, se observa el recubrimiento en el ánodo¹⁰, los polímeros obtenidos sobre ánodo de vidrio ITO e ITO-PET presentan escasa adhesión del material polimérico. Más bien, el polímero difunde a la solución. Este fenómeno impide la formación de películas poliméricas en la superficie anódica. La incorporación de grupos laterales facilita el grado de solubilidad del polímero. A esto se suma la posible disminución en la coplanaridad de la cadena principal por impedimento estérico. La cantidad de polímero obtenida resulta insuficiente para realizar mediciones de conductividad.

3.4.1.1 Análisis espectroscópico: Uv-vis, FTIR, Raman y XPS.

Los picos de absorción del espectro UV-vis (Fig. 3.21) fueron asignados a las transiciones π - π^* asociados a los anillos aromáticos. Se observa que no existen variaciones significativas en el desplazamiento de las bandas al utilizar indistintamente electrodos de platino, vidrio ITO o ITO-PET; tan solo difieren en 7 nm los máximos de las bandas. Esta leve diferencia se puede atribuir a la morfología superficial del electrodo, dado que la estructura cristalina que presenta el platino favorece la homogeneidad superficial del ánodo con lo cual se consigue un depósito polimérico con un leve aumento en la conjugación, a diferencia del vidrio ITO cuya superficie es bastante rugosa¹²³.

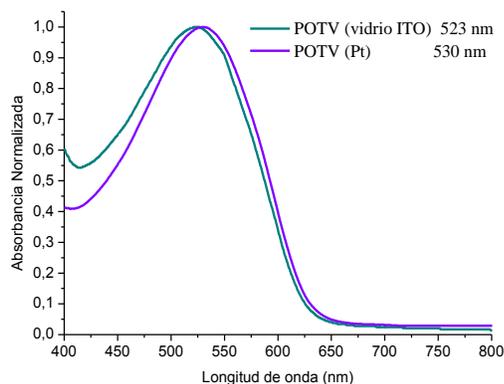


Figura 3-21 Espectro de absorción del POTV en electrodo de Pt y vidrio ITO dopado con PF₆ medido en CHCl₃ a temperatura ambiente.

La Figura 3.22 muestra el espectro FT-IR para el POTV. El espectro en color azul fue medido directamente sobre el electrodo de ITO-PET. Mientras que el espectro verde corresponde al POTV obtenido sobre Pt. Las bandas de absorción en el rango de los $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ se asignan a estiramiento C-H de la cadena alquílica (grupo octil). A 1561 cm^{-1} están las vibraciones de estiramiento asignadas al C=C. Las vibraciones del anillo correspondientes a C-C y C-H aparecen a 1268 y 1129 cm^{-1} . La vibración P-F del contraíón aparece en 836 cm^{-1} . Finalmente, a 716 cm^{-1} la deformación de C-H (fuera del plano) corresponde al anillo de tiofeno 2,5-disustituido por el acoplamiento $\alpha\text{-}\alpha$ ²⁹.

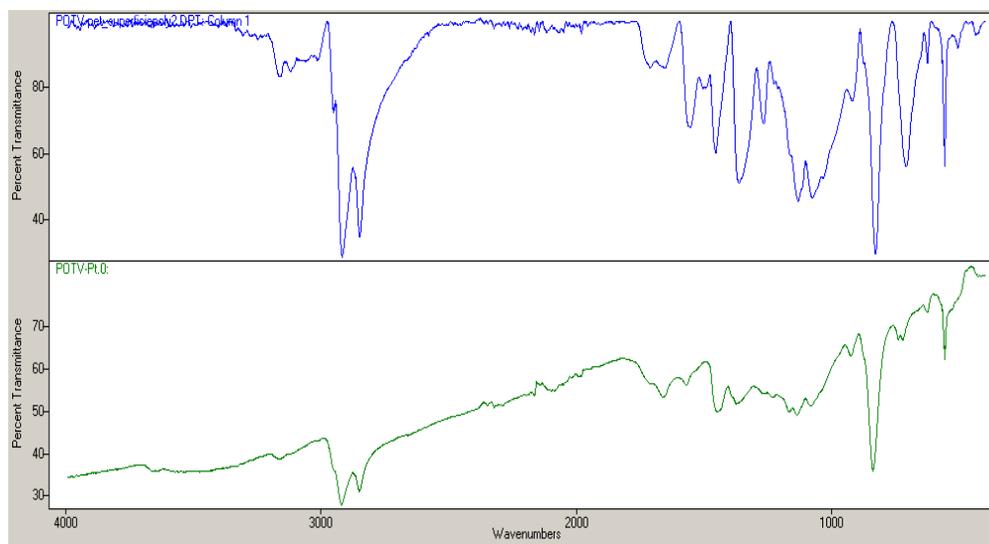
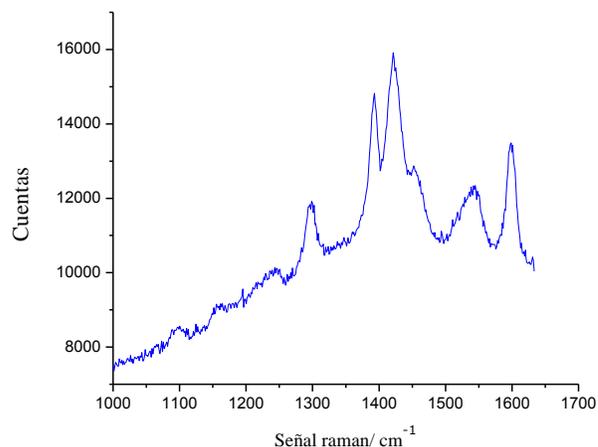


Figura 3-22 Espectroscopía FT-IR. El espectro en color azul corresponde al POTV obtenido sobre ITO-PET; en tanto, el espectro de color verde corresponde al POTV obtenido sobre Pt.

En el espectro de resonancia raman (Fig. 3.23) la señal ubicada a 1601 cm^{-1} se asigna al estiramiento del enlace vinílico entre C=C. A 1542 y 1421 cm^{-1} los estiramientos asimétrico y simétrico del enlace C=C del anillo de tiofeno, respectivamente. Finalmente, del enlace vinílico se observan la deformación de C-H a 1298 cm^{-1} y estiramiento C-C a 1196 cm^{-1} .



Asignación	Frecuencias raman (cm^{-1})
$\nu(\text{C}=\text{C})$ vinileno	1601
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ tiofenos	1542
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$ tiofenos	1421
$\delta(\text{CH})$ vinileno	1298
$\nu(\text{C}-\text{C})$ vinileno	1196
ν = estiramiento, δ = deformación en el plano	

Figura 3-23 Espectroscopía raman de POTV sobre ITO-PET.

En el escaneo general del espectro XPS, Figura 3.24, se observan los elementos presentes en la muestra: C1s, S2p, F1s, O1s y P2p¹²⁴. El principal elemento presente en el material, C1s Figura 3.25, presenta una contribución de 3 señales. El más intenso situado a 285.20 eV fue atribuido al enlace C-C. Con una energía de enlace un tanto mayor, en 286.4 eV se atribuye a C-S. La deconvolución del flúor revela dos picos a 686.3 eV y 689.2 eV atribuidos al anión PF_6^- como agente dopante y al LI residual¹²⁵, respectivamente. Ésta señal confirma claramente la incorporación del anión como agente dopante en la matriz polimérica¹²⁶⁻¹²⁷. En la deconvolución del S2p del nivel central del espectro se observa un doblete spin-orbital $\text{S}_{2p_{3/2}}$ y $\text{S}_{2p_{1/2}}$, confirmándose por la relación de intensidades en la proporción 2:1 y por poseer una separación energética de $1,2\text{ eV}$ ¹²⁷. Estos picos corresponden al azufre covalente en el anillo de tiofeno.

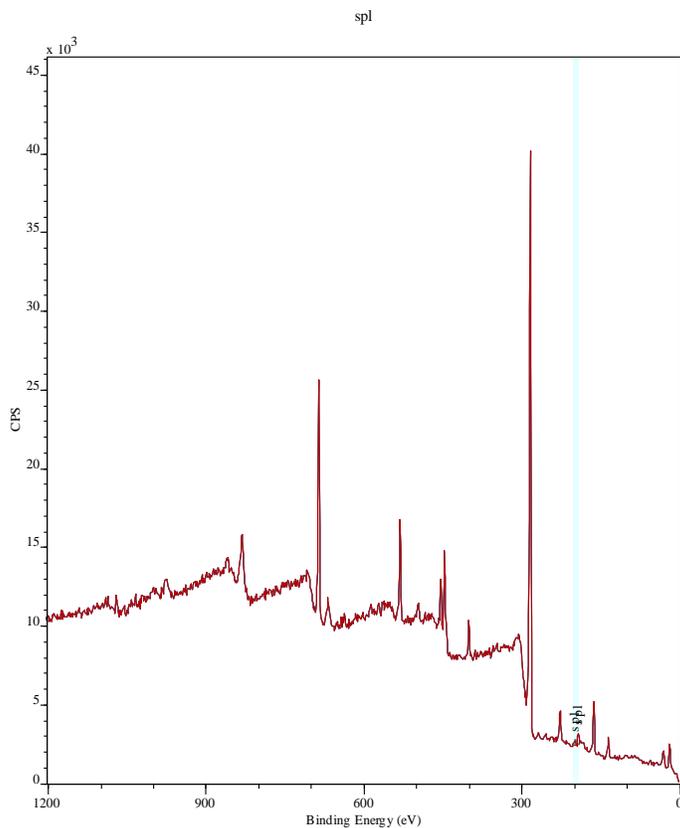


Figura 3-24 Espectro XPS de POTV sobre Pt.

En la tabla 3-17 se registran las energías de enlace para los elementos: C1s, S2p, F1s, O1s y P2p; obtenidos a partir de los espectros XPS de alta resolución.

Tabla 3-17 Energía de enlace para cada elemento presente en la muestra POTV.

Átomo	Enlace	Energía de Enlace (eV)
S2p	C-S _{2p3/2}	163.6
	C-S _{2p1/2}	164.8
C1s	C-C	284.5
	C-S	285.2
O1s	Oxidación polímero	531.8
	en contacto con aire	533.3
		535.3
F1s	P-F de PF ₆ ⁻	686.3
	LI remanente	689.2

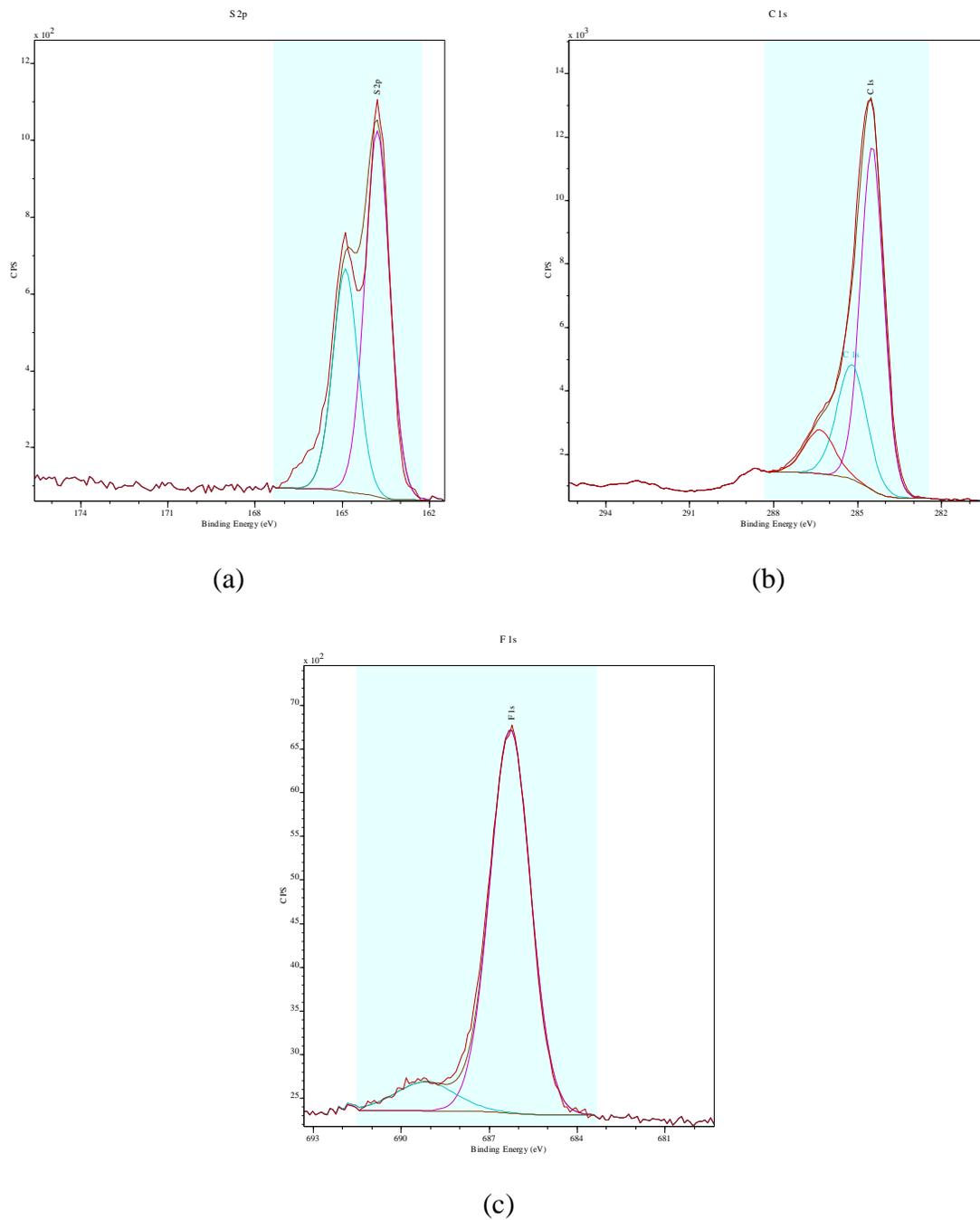


Figura 3-25 Espectro XPS con alta resolución. (a) S 2p, (b) C 1s y (c) F 1s.

3.4.1.2 Análisis morfológico SEM-EDX

La morfología de los diferentes polímeros fue determinada mediante SEM-EDX para el POTV obtenido sobre ITO-PET en los LIs: C_6mimPF_6 (Fig.3.26 a) y C_8mimPF_6 (Fig.3.26 b). Idéntico análisis se realiza al POTV obtenido sobre vidrio ITO en C_8mimPF_6 (Fig.3.27).

El POTV obtenido sobre ánodo de platino sólo es analizado por SEM (Fig. 3.28). Las imágenes obtenidas sobre sustratos basados en ITO muestran una morfología nodular, cuyos núcleos tienen la apariencia de una coliflor, coincidentes con lo reportado en literatura¹²⁸⁻¹³¹. Este tipo de morfologías se produce por la formación de enormes agregados otorgándole a la superficie una apariencia rugosa, proceso conocido como nucleación 3D¹³². Una situación distinta se observa para el POTV sobre Pt, en cuya morfología es posible apreciar crecimientos granular y en forma de coral. Estas diferencias pueden estar asociadas al tipo nucleación y crecimiento que sufre el polímero en el proceso de electropolimerización. También, se puede atribuir a la influencia de los posibles acoplamientos en las posiciones α , β en el POTV.

Es importante señalar que durante el proceso de electropolimerización, al oxidarse y extraerse electrones de la cadena, las cargas positivas en las cadenas vecinas provocan fuertes repulsiones electrostáticas. Estas cargas positivas se van compensando por la incorporación de los aniones (PF_6^-) que constituyen el LI, suceso que mantiene la electroneutralidad en el polímero.

A partir de la espectroscopía con energía dispersiva de rayos X (EDX), fue determinada la composición estequiométrica de las muestras. Se ha verificado que el POTV está compuesto por C, S, P y F. Los valores del porcentaje atómico, obtenidos en diferentes polímeros, fueron muy cercanos a la composición ideal; estimándose que la relación OTV/ PF_6^- en el POTV es 3/1. Resultados que tienen estrecha relación con datos teóricos¹²⁴.

La Tabla 3-18 muestra la composición estequiométrica en porcentaje atómico del C, S, P y F para los polímeros analizados, y se comparan con los porcentajes teóricos.

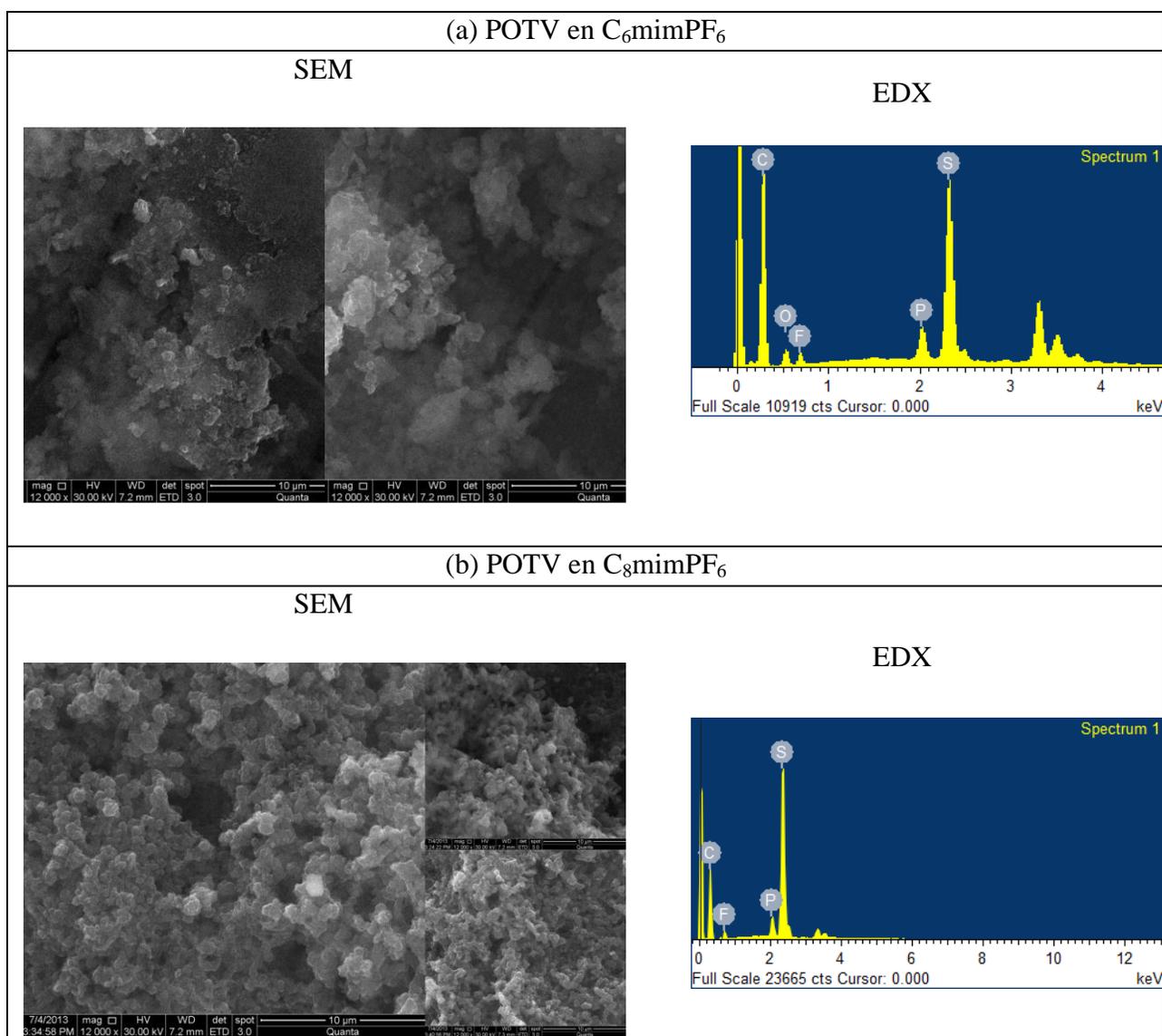
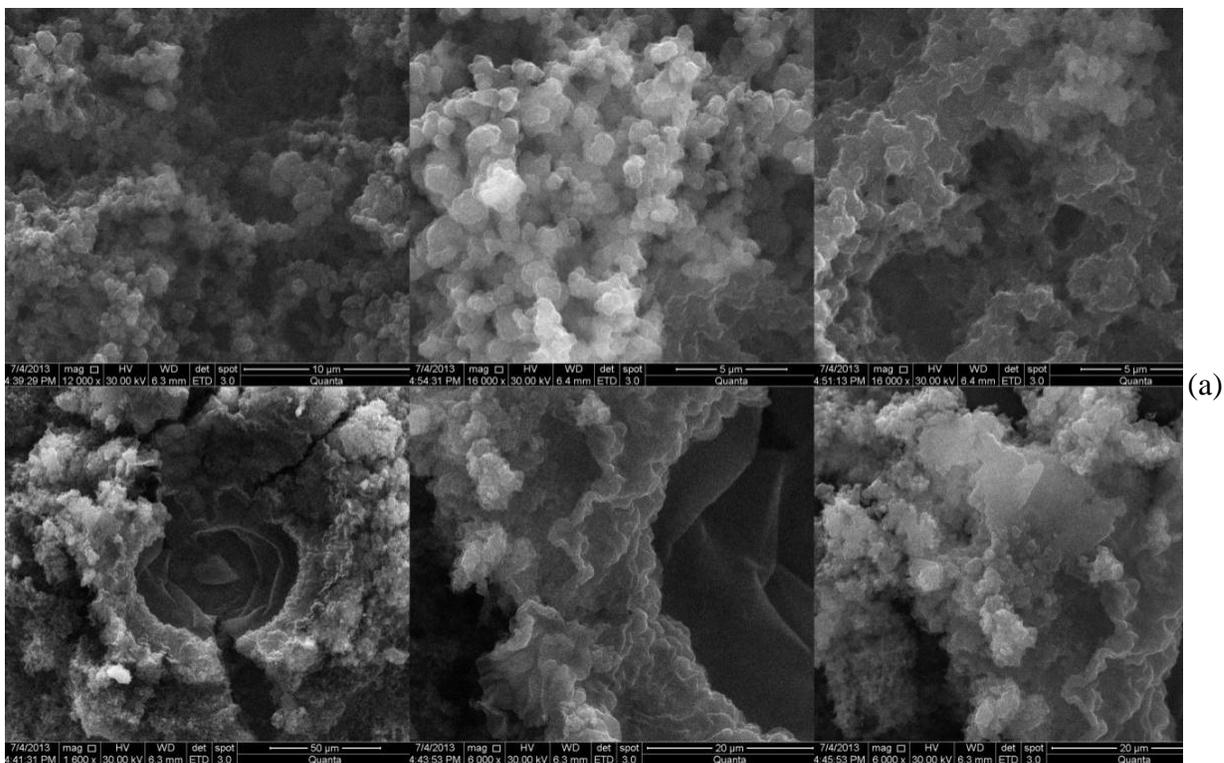


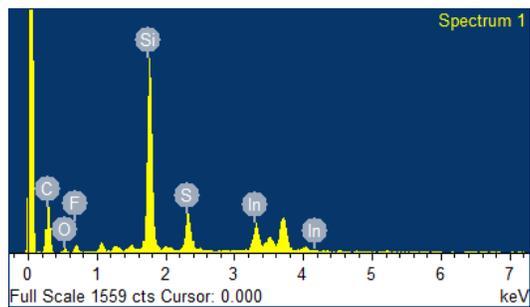
Figura 3-26 Imágenes SEM y EDX de POTV sobre ITO-PET en LIs: (a) C₆mimPF₆ y (b) C₈mimPF₆.

Tabla 3-18 Concentraciones porcentuales atómicas del POTV obtenidos mediante EDX.

Elemento	Composición % atómico EDX			composición % teórico
	ITO-PET		Vidrio ITO	
	C ₈ mimPF ₆	C ₆ mimPF ₆	C ₈ mimPF ₆	
C	89.90	83.18	80.54	84
S	4.56	2.38	2.16	7.2
P	0.54	0.46	0.6	1.2
F	5.01	4.6	10.67	7.2
O	-	9.38	6.03	-

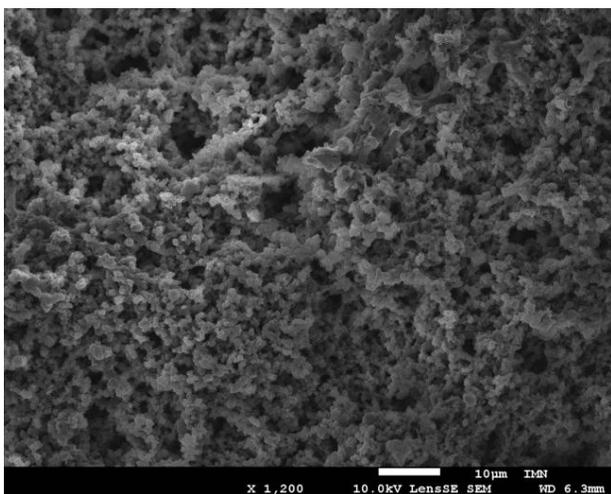


(a)

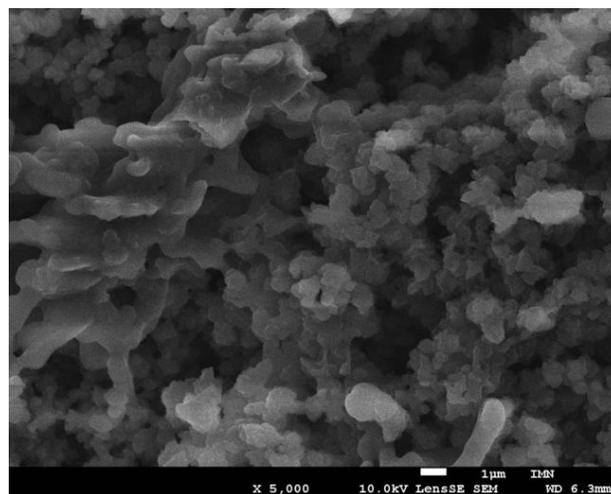


(b)

Figura 3-27 (a) Imágenes SEM con diferentes magnificaciones para el POTV sobre vidrio ITO en $\text{Li C}_8\text{mimPF}_6$ ($5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ y $30 \mu\text{m}$). (b) Espectro EDX para el polímero POTV sobre vidrio ITO.



(a)



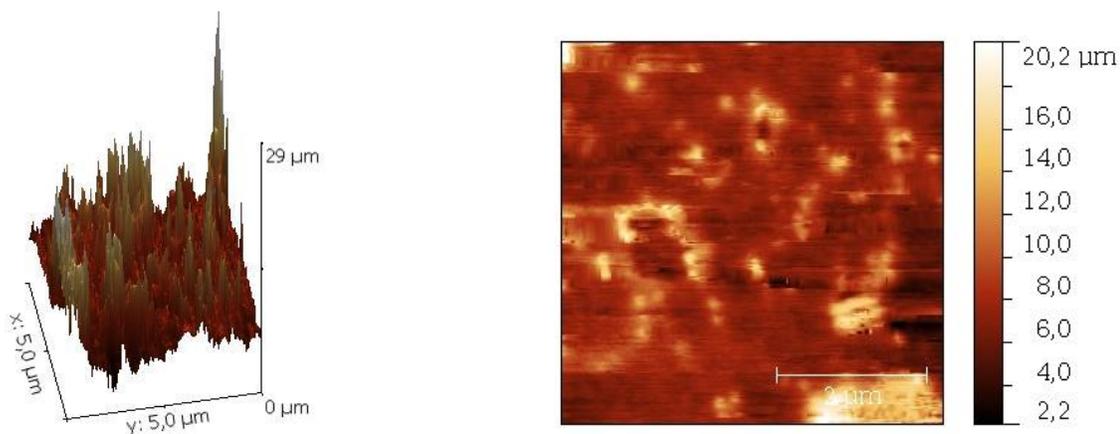
(b)

Figura 3-28 Imágenes SEM para el POTV obtenido sobre platino en LI C_8mimPF_6 (a) 10 μm y (b) 5 μm .

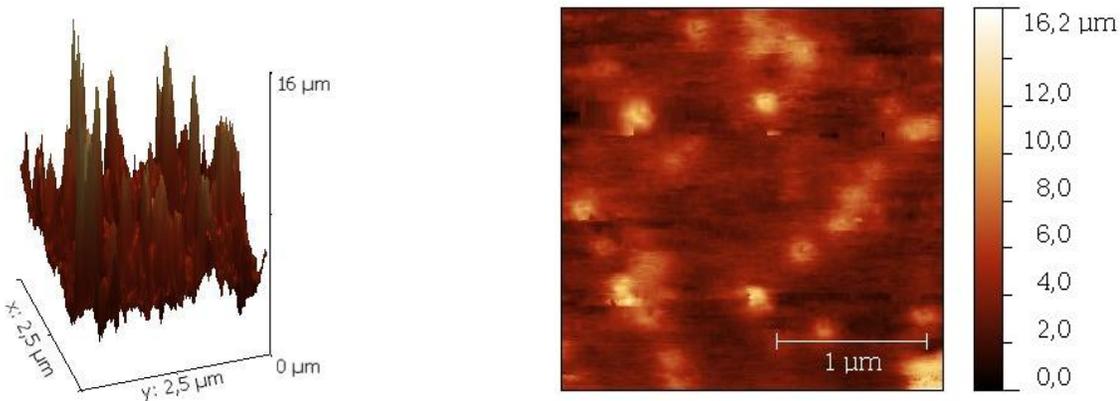
3.4.1.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Las mediciones de AFM se realizaron en modo contacto sobre el sustrato de vidrio ITO recubierto con solución polimérica en CHCl_3 (POTV obtenido en C_8mimPF_6) mediante spin-coating, bajo idénticas condiciones al ensamble de la CSO.

En la Figura 3.29 muestran las imágenes de la topografía tridimensional y bidimensional en diferentes magnitudes: $5 \times 5 \mu\text{m}$ y $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$. Se ve claramente que la superficie del polímero depositado mediante spin-coating es bastante rugosa. Situación que dificulta realizar mediciones en menor escala.



(a) Topografía $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$



(b) Topografía $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$

Figura 3-29 Imágenes topográficas en 3D y 2D para el POTV obtenido en C_8mimPF_6 , depositado en solución sobre vidrio ITO: (a) $5 \times 5 \mu\text{m}$ y (b) $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$

3.4.1.4 Espectroscopía de masas

Se utiliza como método de ionización de la muestra el electrospray (ES) y como analizador de masas el tiempo de vuelo (TOF). En La técnica TOF MS ES, el polímero se disuelve en metanol, donde el polímero presenta deficiente solubilidad. El método mide con exactitud la relación masa/carga (m/z) de los iones en fase gaseosa, por lo que permite determinar el peso molecular del polímero. El espectro de masas generado está formado por una serie de señales que corresponden a los iones libres detectados por el TOF, Figura 3.30, que evidencia las diferencias entre la estructura real y la esperada para el polímero. Se observa el ión molecular a 1244.7 se corresponde con tres unidades monoméricas, muy por debajo de lo esperado. Se destaca también el ión más abundante del espectro, es decir, el pico base a 437 se corresponde con el peso de una unidad monomérica.

Todos los picos están rodeados de otros más pequeños porque los elementos que forman al polímero contienen pequeñas cantidades de isótopos más pesados.

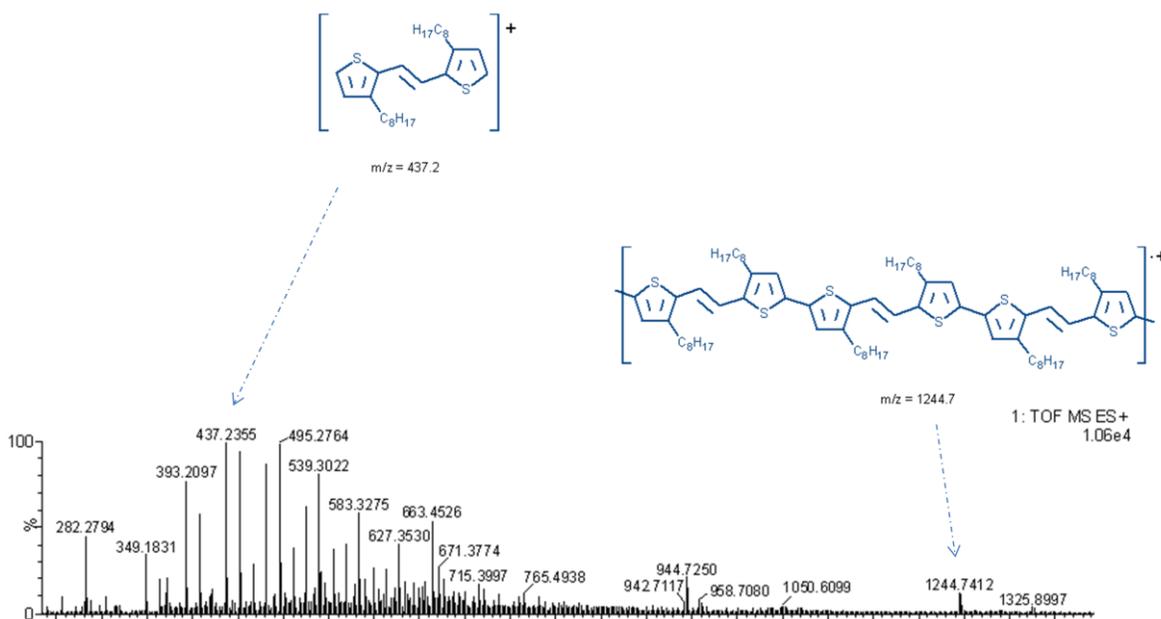


Figura 3-30 Espectroscopía de masas 3-OTV soluble en metanol, mediante técnica TOF MS ES+

3.4.1.5 Voltametría diferencial de pulso (VDP)

De la gráfica, Figura 3.31, se obtienen los potenciales de oxidación y reducción del polímero. A partir de estos parámetros se determinan los niveles de energía HOMO (5.33eV) y LUMO (3.43 eV), calculándose el band gap del polímero en 1.9 eV mediante la siguiente ecuación:

$$E_g^{EC} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$$

Este valor es relevante para determinar la eficiencia de una celda solar, pues a partir de este parámetro se determina la ventana de potencial abierto (Voc) y la eficiencia en la disociación de excitones¹³³.

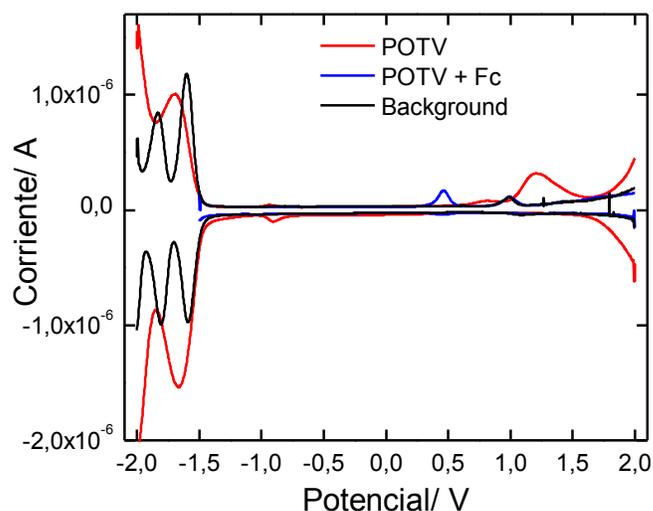


Figura 3-31 Voltametría diferencial de pulso (VDP) para el POTV: Se realiza en benzonitrilo, usando TBAPF₆ 0.1M como electrolito soporte. ET: Pt, pseudo ER: Ag/AgCl y CE: alambre de Pt; referencia interna: Ferroceno.

3.4.2 Método potenciodinámico: caracterización de polímeros POTV y POOTV.

En literatura se menciona que la importancia en el control del potencial en el sistema electroquímico es un prerrequisito para obtener polímeros de buena calidad y en forma de film¹³⁴. Por tanto, se emplea la técnica de voltametría cíclica (VC) con el objetivo de determinar los potenciales de oxidación de la unidad monomérica en un sistema que se basa en monómero/LI/CH₃CN donde se emplean cuatro LIs (C₈mim⁺ con los aniones BF₄⁻, PF₆⁻, TfO⁻ y NTf₂⁻). Una vez que se conoce el potencial de oxidación de la unidad monomérica, se procede a polimerizar en sistemas que se basan en monómero/LI/CH₂Cl₂; Se reemplaza el solvente CH₃CN por CH₂Cl₂ puesto que al aumentar la concentración de la unidad monomérica para que se obtenga mayor material polimérico, éste resulta insoluble en CH₃CN, mientras que con CH₂Cl₂ se favorece considerablemente la solubilidad de los monómeros.

Los procesos de electropolimerización anódica de la unidad monomérica 3-OTV, mediante el uso de la técnica potenciodinámica (voltametría cíclica), evidencian cambios considerables en la morfología del polímero dependiendo del anión que se emplea. El crecimiento de los polímeros se desarrolla más rápido empleando las técnicas potencioestática y galvanostática, no obstante, a través de la técnica potenciodinámica se puede controlar el crecimiento del polímero y se puede monitorear parámetros como los potenciales y corrientes redox.

Mecanismo de electropolimerización

La formación de polímeros mediante electropolimerización se desarrolla a partir de la oxidación de la unidad monomérica sobre el sustrato anódico. Esto se produce cuando la nucleofilicidad de la solución es baja y el potencial del electrodo es suficientemente positivo para que se oxide el monómero¹³⁵. Ahora bien, la vía a través de la cual se sucede este proceso se ha estudiado ampliamente en la estructura heterocíclica del pirrol¹³⁶; la primera investigación se desarrolla en 1983 por Genies et al.¹³⁵, mecanismo que ocho años más tarde se demuestra por Andrieux et al.¹³⁷. Generalmente se admite que los procesos de electropolimerización de estas estructuras se inician mediante una vía de mecanismo única. No obstante, múltiples reacciones se pueden producir complejizando la elucidación del mecanismo del sistema.

El mecanismo de electropolimerización que se asocia a estas estructuras aromáticas es por vía radical catión. El primer proceso es electroquímico (E) y consiste en la oxidación del monómero para generar un catión radical que puede acoplarse con otro de su misma especie. El segundo proceso es químico (C) y consiste en una desprotonación del catión dímérico dihidro que genera el dímero; posteriormente, se produce la re-aromatización de la estructura, proceso que constituye la fuerza impulsora del paso químico. El dímero se oxida más fácilmente que el monómero y su catión radical se puede acoplar a monómeros radicales. La electropolimerización continúa con estos sucesivos procesos y se abrevia de forma general con el esquema E(EC)_n^{135, 137-138}.

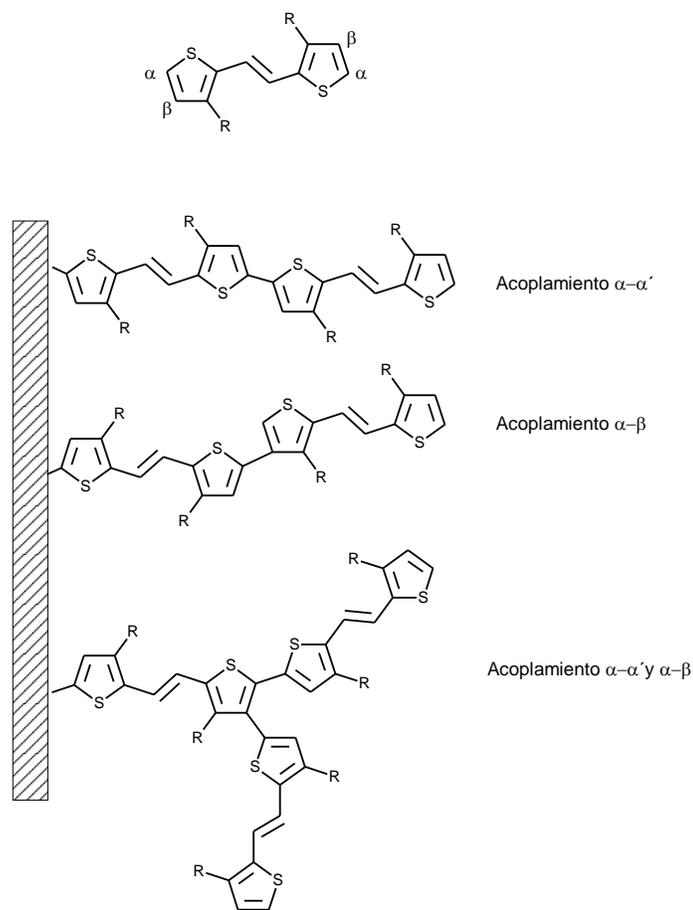


Figura 3-32 Representación de posibles acoplamientos durante la electropolimerización

La formación del catión-radical es la reacción limitante en el proceso de electropolimerización debido a la competitividad en el acoplamiento catión-radical para la formación de los diferentes oligómeros posibles¹³⁹. En la Figura 3.32 se ilustra los diferentes tipos de acoplamiento que se puede producir en el tiofeno vinileno.

La extensión en la conjugación del sistema π es un parámetro esencial que se asocia al band gap del polímero, la conductividad y la electroactividad¹³⁸. Sin embargo, el acoplamiento en la posición β del tiofeno genera defectos estructurales en el polímero que interrumpen la conjugación a lo largo de la cadena, esto modifica la distribución electrónica de las cadenas y genera uniones indeseadas que con el transcurso de la electropolimerización se transforma en un entrecruzamiento con pérdida de la estereoregularidad y deficiente apilamiento de las cadenas con el consecuente efecto negativo en la magnitud de las propiedades optoelectrónicas.

Con cada ciclo el polímero se carga positivamente y negativamente durante la oxidación y la reducción, respectivamente. Por tanto, para mantener la electroneutralidad en la cadena polimérica se produce la difusión del respectivo ión en solución hacia el polímero¹⁴⁰. En este sentido, la voltametría cíclica es bastante sensible a la naturaleza del anión y catión presente en la disolución¹³⁵.

3.4.2.1 Electropolimerización de 3-OTV y 3-OOTV por voltametría cíclica en sistema LI/CH₃CN

Con los sucesivos procesos redox se generan cambios en la coloración del material, si el polímero se oxida, presenta una coloración azul, mientras que si se reduce, se visualiza de color rojo. Este fenómeno se conoce como electrocromismo¹⁴¹ (Figura 3.33 a) y se produce por las modificaciones en la estructura electrónica del material. Se asocia a la generación de nuevos niveles energéticos electrónicos en el band gap, que absorben determinadas energías de longitud de onda y provocan las correspondientes transiciones electrónicas, modificando el color del material. A su vez, la oxidación (dopado) y reducción (dedopado) se asocian con un cambio en la distribución de los enlaces sencillos y dobles a lo largo de la cadena polimérica lo que ocasiona distorsiones en la estructura alrededor de la carga a nivel local. En la situación particular del estado oxidado, la formación de polarones o cationes (eliminación de un electrón de la cadena polimérica) y de bipolarones o dicaciones provocan una repulsión electrostática entre las cargas que se ve compensada por la incorporación de aniones⁹, lo que conlleva a un aumento del volumen (hinchamiento del material). Mientras que en la reducción, el polímero se encoge¹⁴², Figura 3.33 b.

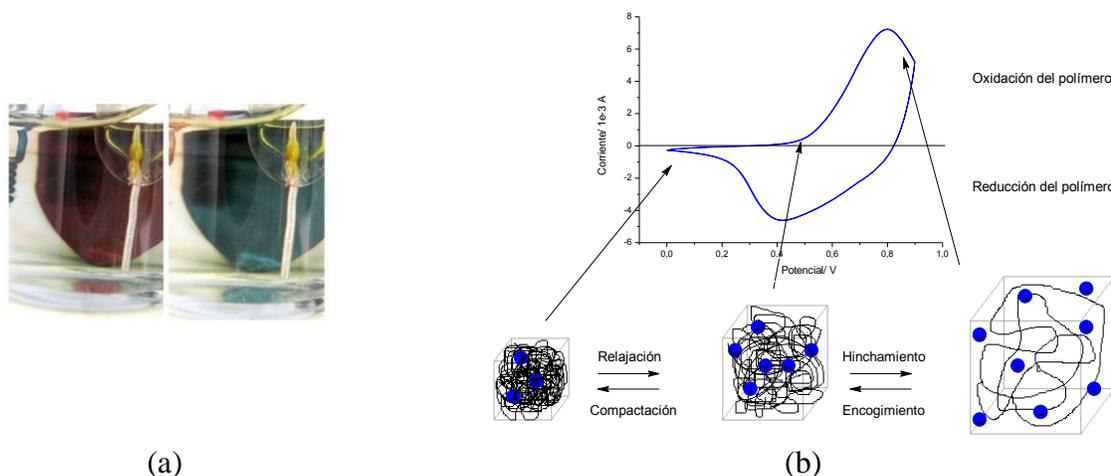
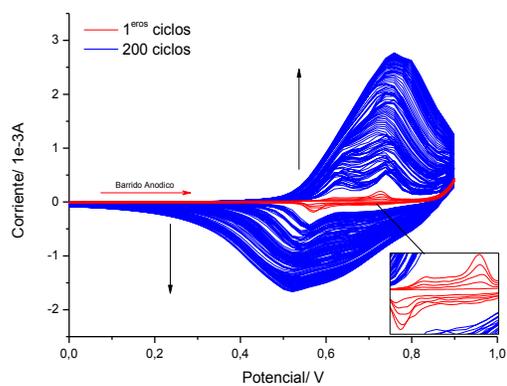
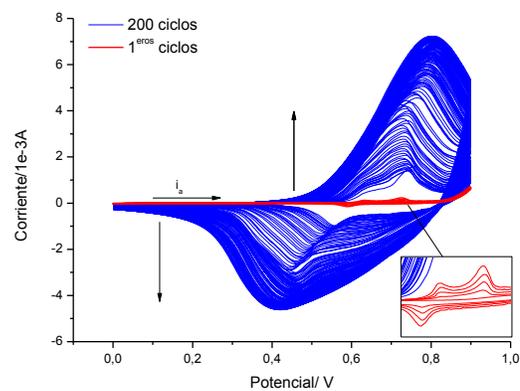


Figura 3-33 (a) Cambio de coloración en el polímero durante estado oxidado (azul) y estado reducido (rojo). (b) Asociación de un voltamograma polimérico y el cambio de volumen en una celda cúbica durante el proceso redox.

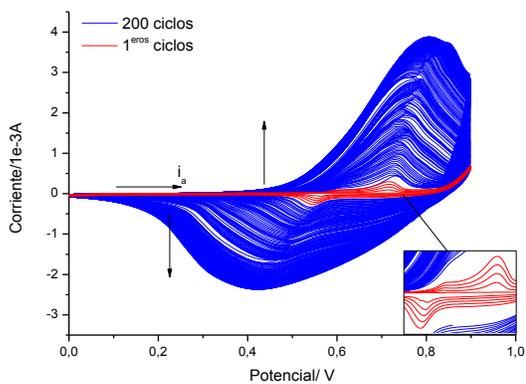
Como se observa en la Figura 3.34, el incremento paulatino de la corriente con los sucesivos ciclos se debe al crecimiento del polímero electroactivo sobre el sustrato anódico¹⁴⁰. El descenso progresivo en el inicio del potencial de oxidación (E_{onset}) se relaciona con la formación de estructuras que son más fácilmente oxidables que el monómero, por ejemplo, dímero, trímero, tetrámero, etc.; hasta un punto en que los oligómeros se vuelven insolubles y precipitan en el electrodo formando el polímero¹³⁸. La curva voltamétrica que se asocia con la oxidación del polímero se vuelve en cada ciclo más anódica; mientras que en la reducción, esta curva se desplaza levemente a mayores potenciales catódicos. La quasi-reversibilidad del sistema entre las transiciones de estado neutro ha oxidado o reducido, demuestra que los polímeros son altamente electroactivos.



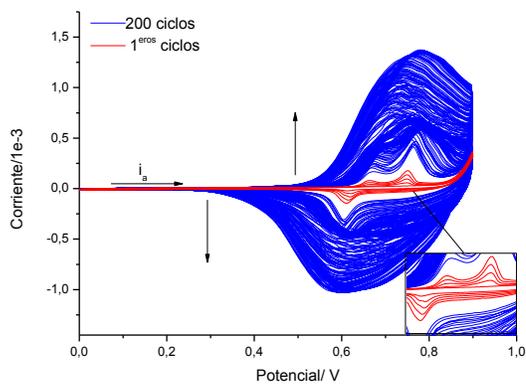
(a) OTV/C₈mimTfO/ACN



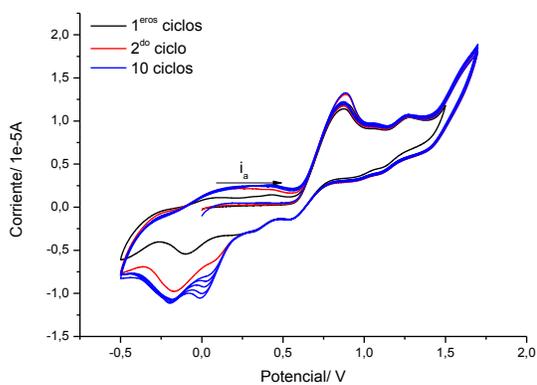
(b) OTV/C₈mimPF₆/ACN



(c) OTV/C₈mimNTf₂/ACN



(d) OTV/C₈mimBF₄/ACN



(e) OOTV/C₈mimPF₆/ACN

Figura 3-34 Crecimiento polimérico mediante VC. (a-d) 0.05 M OTV en solución 0.1 M LI/ACN en electrodo de Pt y (e) 0.05M OOTV en solución 0.1 M LI/ACN. Velocidad barrido 50 mVs⁻¹.

Todas las curvas potenciodinámicas presentan máximos anódicos y catódicos asimétricos, situación que evidencia una lenta cinética heterogénea producto de la elevada viscosidad que presentan los LIs. En efecto, las reacciones de transferencia electrónica entre sitios oxidados y reducidos se ven favorecidas para los procesos que se desarrollan en el LI más viscoso, C₈mimPF₆. El tamaño pequeño del anión versus el TfO⁻ y NTf₂⁻ favorece el flujo de los iones durante el proceso redox. Si bien, el anión BF₄⁻ presenta un tamaño más pequeño que el PF₆⁻, no beneficia el proceso de electropolimerización. Se observa similitud en los E_{onset} del monómero OTV, obtenido a partir del máximo en el 1er ciclo del barrido (Tabla 3-19).

Caracterización de polímeros: POTV y POOTV

3.4.2.1.1 Respuesta voltamétrica del polímero.

El polímero al final del proceso de VC presenta un estado oxidado, pues la electropolimerización finaliza a potenciales positivos. Cada film obtenido sobre Pt, representado como [Pt]Polímero/anión, se cicla en un medio de LI 0.1M en ACN con el objetivo de estudiar su comportamiento redox (Figura 3.35). El film se cicla repetidamente dentro de un rango de potencial.

Se observa un ensanchamiento en la curva redox de los polímeros debido a las interacciones repulsivas que se producen durante el transporte del ión dentro y fuera de los polímeros¹⁴³, además del movimiento molecular que esto involucra¹⁴⁴. En el caso particular de los polímeros POTV/PF₆, POTV/NTf₂, y POOTV/PF₆ los primeros barridos presentan un aumento progresiva en la respuesta de los potenciales redox. Este fenómeno se interpreta considerando que el anión se encuentra estabilizado en el interior del polímero y cuando el polímero es sometido a reducción solo una parte de los aniones difunde a la disolución, Figura 3.35 a. Entonces, para compensar la carga, los cationes presentes en la disolución difunden hacia el polímero¹⁴⁵ Figura 3.35 b.

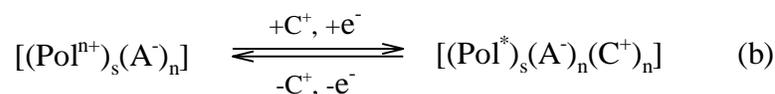
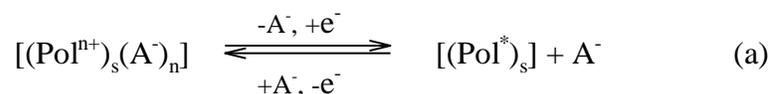


Figura 3-35 Procesos redox consecutivos en VC de los polímeros (a) oxidación y (b) reducción, donde: Pol: polímero; A⁻: anión; C⁺: catión y Pol*: polímero con carga positiva almacenada post-polimerización.

Con el transcurso de los ciclos, la respuesta redox del polímero alcanza un comportamiento estable y no se evidencia descomposición, lo que muestra la significativa capacidad de almacenamiento de carga de los polímeros¹⁴¹.

También se ve que todos los polímeros presentan una amplia separación de los máximos V_{ox}/V_{red}, esto se debe a la reorganización molecular producto del dopado y dedopado del polímero^{134, 146}.

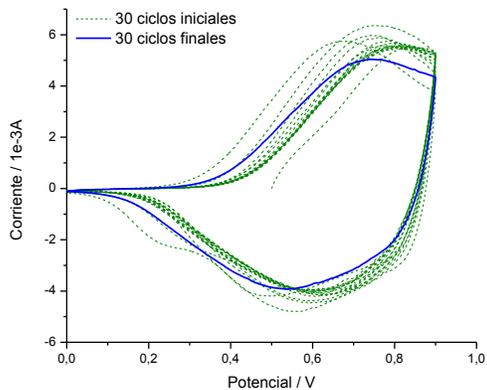
El potencial de oxidación se asocia al grado de extensión de la policonjugación¹⁴⁷, en este sentido, a mayor V_{ox} menor es el grado de conjugación en la cadena. De la Tabla 3-19 se establece el siguiente orden ascendente en crecimiento: POTV/BF₄ < POTV/PF₆ < POOTV/PF₆ < POTV/NTf₂. La reducción del POTV/BF₄ ocurre a potenciales más elevados que en los otros polímeros, situación que se asocia a un descenso en la conjugación del polímero. A su vez, presenta una anchura del peak a media altura levemente más ancha que en los otros polímeros, que se atribuye a una mayor distribución en los largos de cadena del polímero.¹⁴⁷

A partir del perfil voltamétrico, se observa que la naturaleza del anión es un factor clave en la respuesta redox del polímero en la corriente de crecimiento. Al comparar los máximos de la corriente de crecimiento polimérico para el monómero 3-OTV (obtenida a partir del último ciclo, vea Tabla 3-19) se evidencia un mayor crecimiento cuando se usa el LI C₈mimPF₆ versus el pequeño crecimiento que se obtiene en el LI C₈mimBF₄.

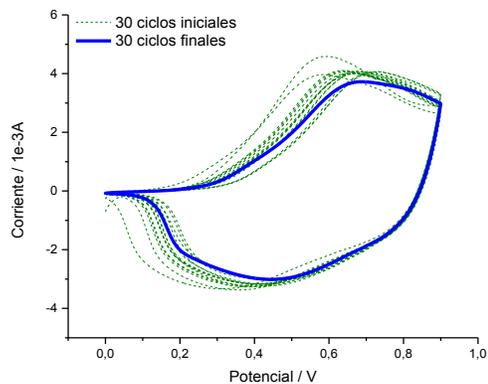
La comparación de las curvas corriente/potencial para los polímeros POTV y POOTV muestra que las propiedades electroquímicas del polímero dependen fuertemente en la naturaleza del monómero. Es así como el CV del POOTV/PF₆ presenta múltiples máximos que se pueden atribuir a distintos factores, como por ejemplo, a las transiciones entre estados neutro, polaron, bipolaron y estado metálico en la cadena¹⁴⁸ que están ligados a la transferencia de un electrón en cada transición durante la oxidación, a su vez, puede estar relacionado a la presencia de oligómeros con amplias diferencias en su largo de cadena¹⁴⁹. La incorporación del grupo alcoxi no favorece el incremento constante en las corrientes de oxidación (Figura 3.36 e), más bien, durante los ciclos sucesivos se mantiene constante. Este resultado se puede interpretar considerando que durante en la formación del catión-radical la carga que se genera se deslocalizada en toda la estructura aromática y en el grupo alcoxi dándole mayor estabilidad al catión-radical, lo que repercute en una menor reactividad. A su vez, la reactividad en los sitios α y β se vuelve equivalente, disminuyendo las posibilidades de acoplamiento α - α' , con esto bajan las probabilidades de una extensa policonjugación¹⁴⁷.

Tabla 3-19 A partir del VC de crecimiento se obtiene el E_{onset} monómero del máximo en el 1er ciclo de barrido y la corriente de crecimiento del polímero del último ciclo del barrido. En tanto, los valores E_{onset} polímero, V_{ox}/I_{ox} y V_{red}/I_{red} se obtienen del último ciclo de la respuesta voltamétrica del polímero. V_{ox}/V_{red} se obtienen del máximo.

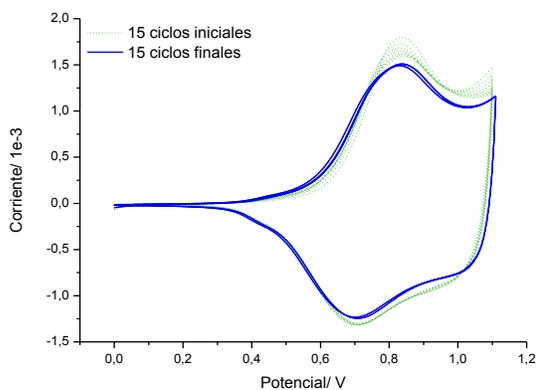
	3-OTV			3-OOTV	
	C ₈ mimTfO	C ₈ mimPF ₆	C ₈ mimNTf ₂	C ₈ mimBF ₄	C ₈ mimPF ₆
E_{onset} Monómero V_{ox}/V	0.83	0.84	0.81	0.83	0.53
Polímero V_{ox}/V	-	0.71	0.69	0.82	0.70
Polímero $I_{ox}/1e-3 A$	-	5.04	3.73	1.49	6.18
Polímero V_{red}/V	0.23	0.53	0.44	0.70	0.12
Polímero $I_{red}/1e-3 A$	-1.6	-3.93	-3.01	-1.25	-6.0
Corriente de crecimiento $I_{ox}/1e-3 A$	2.73	6.65	4.21	1.49	-



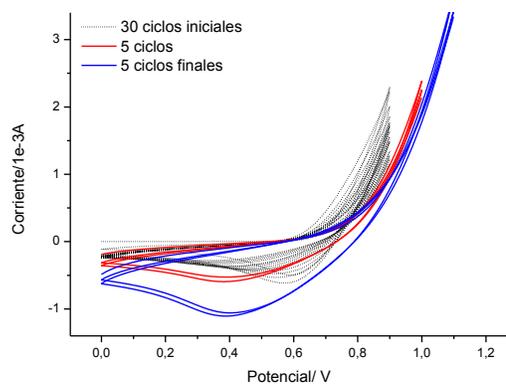
(a) [Pt]POTV/PF₆ en 0,1 M C₈mimPF₆/ACN



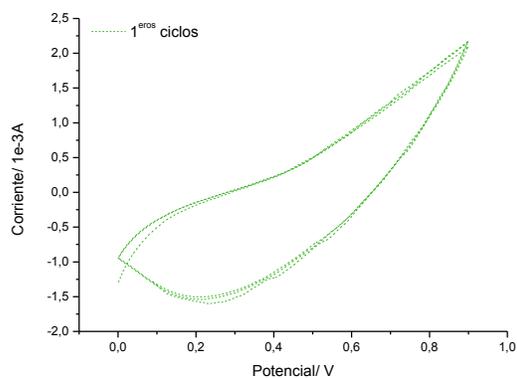
(b) Pt]POTV/NTf₂ en 0,1 M C₈mim NTf₂/ACN



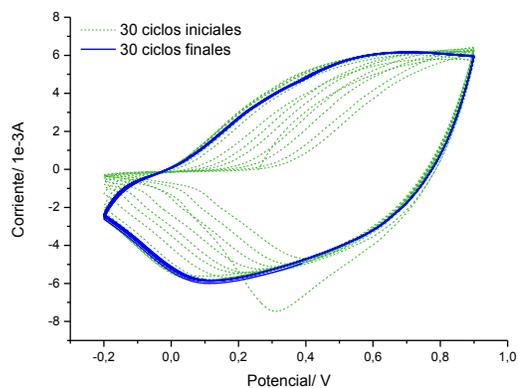
(c) [Pt]POTV/BF₄ (CV) en 0,1 M C₈mimBF₄/ACN



(d) [Pt]POTV/BF₄ (E=cte.) en 0,1 M C₈mimBF₄/ACN



(e) [Pt]POTV/TfO en 0,1 M C₈mimTfO/CH₂Cl₂



(f) [Pt]POOTV/PF₆ en 0,1 M C₈mimPF₆/CH₂Cl₂

Figura 3-36 Voltamograma de polímeros en solución LI 0.1M, velocidad de barrido 50 mVs⁻¹.

3.4.2.1.2 Análisis espectroscópico por UV-visible

Los espectros UV-visibles de los polímeros que se obtienen del monómero 3-OTV (Figura 3.37 a) se muestran con anchas bandas y mínimas variaciones en los $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) asociadas a las transiciones $\pi-\pi^*$. El desplazamiento a mayores valores en el $\lambda_{\text{máx}}$ del polímero con respecto a la unidad monomérica (351 nm) confirma que los electrones π en el sistema conjugado están altamente deslocalizados. Siendo levemente más elevada para el POTV/NTf₂, en cuyo caso puede estar relacionada a una mayor longitud en la conjugación.

Ahora bien, el POOTV/PF₆ (Figura 3.37 a) presenta la apariencia de un hombro con una absorción en 598 nm y un $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción en 660 nm que se corresponden con las cadenas menos conjugadas a las más conjugadas, respectivamente. La presencia del grupo alcoxi ejerce un desplazamiento batocrómico del $\lambda_{\text{máx}}$, que por resonancia es capaz de ceder densidad electrónica a la cadena polimérica¹⁵⁰, a su vez, el mayor nivel de conjugación en el POOTV/PF₆ se confirma por su menor potencial de oxidación en comparación al POTV/BF₄ y POTV/TfO. A partir de a una alícuota de la solución electroquímica extraída durante la VC se obtiene el espectro UV-visible del POOTV/PF₆ (Figura 3.37 b), el cual presenta tres máximos de absorción en 370, 485 y 757 nm. Las bandas de absorción en 370 y 485 nm se corresponden a la presencia de monómero y oligómeros, respectivamente. Mientras que las bandas a 757 nm y por sobre los 800 nm se atribuyen a la presencia de cadenas poliméricas altamente dopadas por el anión PF₆⁻, hecho que se puede correlacionar con el progresivo nivel de dopado durante la electropolimerización⁹. Es así que, en el polímero oxidado, se evidencia el surgimiento de nuevos niveles electrónicos vacíos, entre la banda de valencia y la banda de conducción, que se asocian a las bandas polarónicas y bipolarónicas.

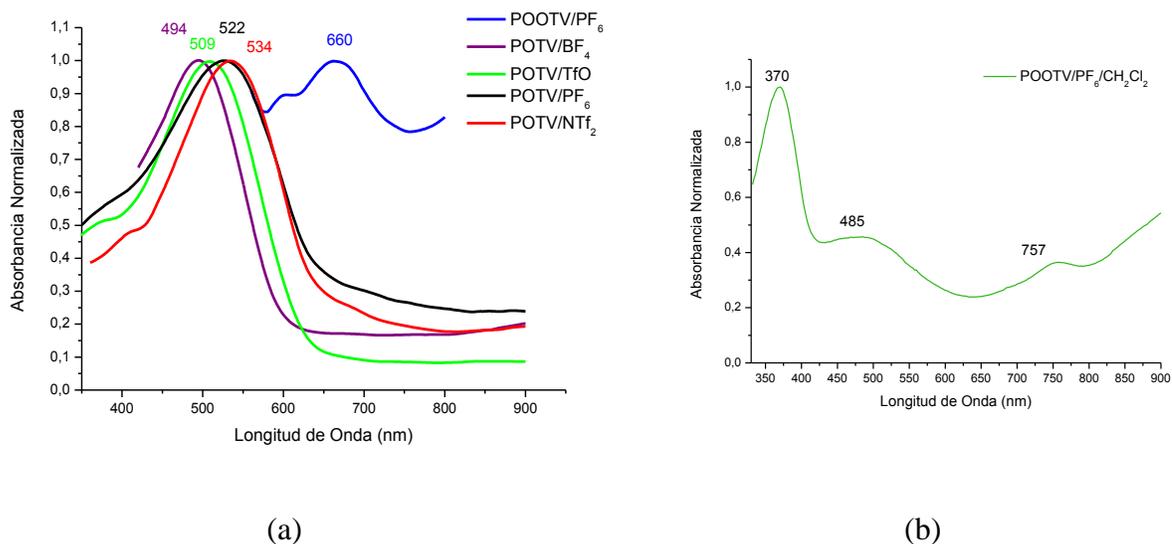


Figura 3-37 Espectros de absorbancia en solución CHCl₃ (a) polímeros POTV y POOTV obtenidos mediante voltametría cíclica en LI 0.1 M en ACN y (b) espectro UV-visible de alícuota obtenida de la solución electroquímica durante voltametría cíclica del POOTV/PF₆.

Los polímeros con aniones BF_4^- y TfO^- presentan un menor $\lambda_{\text{máx}}$ en comparación a los polímeros derivados de PF_6^- y NTf_2^- . Estos resultados concuerdan con que el potencial de oxidación se asocia al grado de extensión de la policonjugación¹⁴⁷, es decir, a mayor V_{ox} menor es el grado de conjugación en la cadena (Tabla 3-20). Se obtiene material polimérico insoluble en CHCl_3 , THF y CH_2Cl_2 , principalmente en los polímeros POTV/ BF_4 y POTV/ TfO . La baja selectividad en los acoplamientos α - α' conduce a un aumento en la probabilidad de acoplamientos α - β , es decir, ramificaciones, que resultan en un descenso de la policonjugación.

Tabla 3-20 Relación entre grado de extensión en conjugación ($\lambda_{\text{máx}}$ de absorción en solución CHCl_3) asociado al potencial de oxidación.

Polímero	$\lambda_{\text{máx}}$ en solución CHCl_3 (nm)	V_{ox} (V)
POTV/BF_4	494	0.82
POTV/TfO	508	-
POTV/PF_6	530	0.71
POOTV/PF_6	660	0.70
POTV/NTf_2	534	0.69

3.4.2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) en polímeros.

Se detectan diferencias importantes en la morfología del polímero dependiendo del tipo de anión que se emplea. La formación de defectos estructurales durante el proceso electroquímico se puede correlacionar con un incremento en el desorden morfológico. Es así como, los polímeros con mayor $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción, POOTV/PF₆ y POTV/NTF₂ (Figura 3.38 b y e), presentan una superficie más homogénea que los otros polímeros. Si bien, los polímeros POTV/BF₄ y POTV/TfO (Figura 3.38 d y f) también presentan una homogeneidad importante ésta se atribuye a la formación de una estructura más compacta favorecida por los aniones. Sin embargo, éste no se correlaciona con el $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción, que puede tener relación con el escaso apilamiento de las cadenas poliméricas.

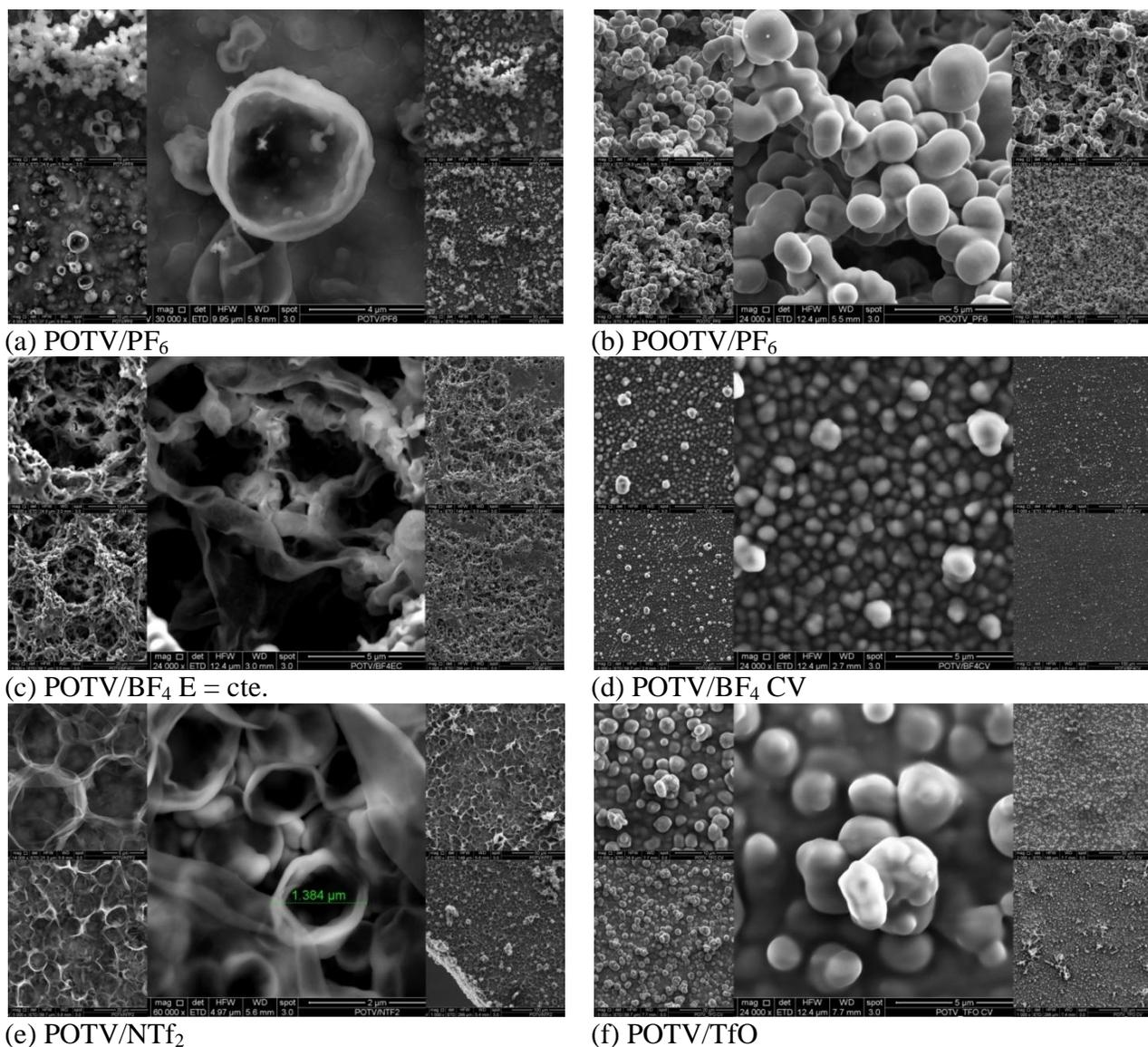
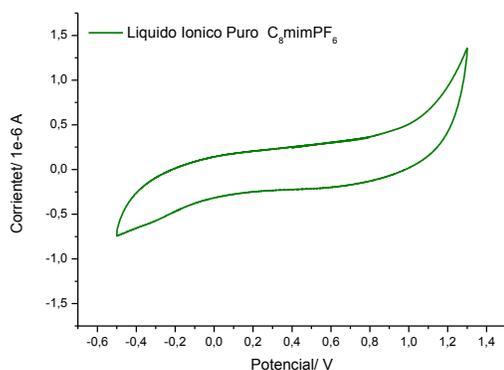


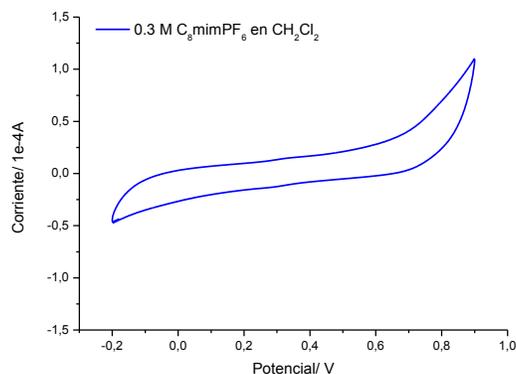
Figura 3-38 Imágenes SEM muestran el efecto del anión en la morfología del POTV y POOTV. Los polímeros se obtienen en condiciones potenciodinámicas en soluciones que contienen monómero 0.05 M en una solución de LI 0.1 M en ACN.

3.4.2.2 Electropolimerización de 3-OTV por VC y MPS en sistema OTV/LI/CH₂Cl₂

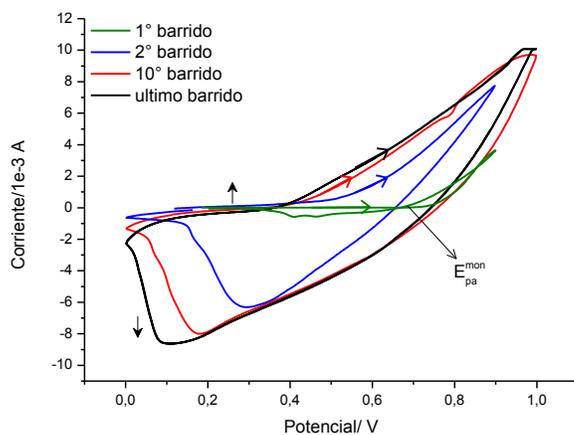
Puesto que la unidad monomérica es parcialmente soluble en el LI, una solución a este problema implica el utilizar una pequeña cantidad de CH₂Cl₂. Por lo tanto, es necesario estudiar el comportamiento del LI en el CH₂Cl₂. El background evidencia que durante el ciclado la solución LI/CH₂Cl₂ se mantiene estable en el rango de potencial a polimerizar, no se presenta formación o descomposición de los elementos (Fig 3.39 b); demostrando la viabilidad del uso de este medio para el proceso electroquímico.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3-39 Voltametría cíclica de (a) C₈mimPF₆ puro; (b) Solución de C₈mimPF₆ 0.3 M en CH₂Cl₂, velocidad barrido 200 mV/s; (c) Crecimiento potenciodinámico de OTV 0.05 M en lamina de Pt como ET en solución de C₈mimPF₆ 0.3 M en CH₂Cl₂. El barrido de potencial es 50 mVs⁻¹. $E_{onset}^{mono} = 0.74V$ y $E_{onset}^{pol} = 0.50V$. El polímero se obtiene fuertemente adherido al Pt, en estado oxidado contiene iones PF₆⁻ y (d) fotografía del polímero en estado oxidado (azul) y reducido (rojo).

En la Figura 3.39 c, se muestra que el barrido se inicia hacia potenciales anódicos y en cuanto se cambia el sentido hacia potenciales catódicos, se produce un cruce entre ambas curvas, situación que Pletcher et al¹⁵¹ asocia al inicio del proceso de nucleación. Visualmente los procesos de oxidación y reducción se observan con un cambio paulatino en la coloración de la superficie del platino modificado por las cadenas oligoméricas en crecimiento, siendo de un color rojo brillante en su estado completamente reducido y de un color azul en su estado oxidado (Fig. 3.39 d). Se observa con los sucesivos barridos que la oxidación del material electrogenerado es un poco más anódico, fenómeno asociado a la mayor estabilidad de las estructuras presentes en el medio (dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. presentan potenciales de oxidación menores que el monómero); mientras que su reducción, es más catódica. El aumento de la corriente en cada ciclo es una medida directa del crecimiento del polímero electroactivo. Los picos extremadamente amplios se deben a la reorganización de los iones dentro y fuera de la cadena polimérica, además, la alta viscosidad de la solución reduce la movilidad de las especies altamente reactivas. A continuación se detalla los polímeros obtenidos por las técnicas VC y MPS:

1. POTV/PF₆ (obtenido con líquido iónico C₈mimPF₆ mediante técnica voltametría cíclica (VC): 2 muestras correspondientes al depósito obtenido en electrodo de trabajo (ET) y contraelectrodo (CE).
2. POTV/NTf₂ (obtenido con líquido iónico C₈mimNTf₂): 2 muestras correspondientes al depósito obtenido en Electrodo de trabajo (ET) y contraelectrodo (CE).
3. POTV/PF₆ (obtenido con TBAPF₆ en mezcla ACN/CH₂Cl₂ mediante técnica VC)
4. POTV/PF₆ (obtenido con líquido iónico C₆mimPF₆)
5. POTV/NTf₂ (obtenido con líquido iónico C₆mimNTf₂)
6. POTV/PF₆ (obtenido con líquido iónico C₈mimPF₆ mediante técnica Multi Potential Step (MPS): 1 muestra correspondiente al depósito obtenido en WE .
7. POTV/PF₆ (obtenido con líquido iónico C₈mimPF₆ mediante técnica Multi Potential Step (MPS): 1 muestra correspondiente al depósito obtenido en WE .
8. POTV/PF₆ muestra correspondiente a polímero del CE de 6 y 7.
9. Oligómero obtenido de solución electroquímica n° 7.
10. Oligómero obtenido de solución electroquímica n° 6.
11. Oligómero obtenido de solución electroquímica n° 2.

La tabla 3-21 resume la técnica y el LI empleado, además incluye el rendimiento en masa de polímeros obtenidos.

Tabla 3-21 Técnicas empleadas en obtención de polímero POTV.

Polímero	Técnica empleada	Líquidos Iónico	Rendimiento en masa (mg)
POTV-1	VC	C ₈ mimPF ₆	A) 80 (ET)
			B) 10 (CE)
POTV-2	VC	C ₈ mimNTf ₂	A) 4.8 (ET)
			B) 17 (CE)
POTV-3	VC	Sin líquido iónico	14.3
POTV-4	VC	C ₆ mimPF ₆	27.7
POTV-5	VC	C ₆ mimNTf ₂	No cuantificado
POTV-6	MPS	C ₈ mimPF ₆	68.7
POTV-7* ¹	MPS	C ₈ mimPF ₆	86.4
POTV-8	MPS	C ₈ mimPF ₆	13.3
O1* ²	MPS	C ₈ mimPF ₆	48.8
O2* ²	MPS	C ₈ mimPF ₆	5.7
O3* ²	MPS	C ₈ mimPF ₆	55.4

Todas las muestras son solubles en CHCl₃. Posteriormente, se filtran y secan en estufa de vacío a 60°C por 6 h.

*¹ Muestra con tonalidad metálica.

*² Oligómeros obtenidos en el proceso MPS.

Caracterización de los polímeros.

3.4.2.2.1 Análisis espectroscópico por UV-visible.

La Figura 3.40 muestra los $\lambda_{\text{máx}}$ para los polímeros obtenidos a partir de VC y MPS en solución LI 0.3 M en CH_2Cl_2 . Se observa mínimas variaciones en los máximos de absorción de las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ de los polímeros derivados del OTV. Siendo más elevada para el POTV/NTf₂ obtenido sobre el electrodo de trabajo (ET), que registra un $\lambda_{\text{máx}}$ de 800 nm; muy superior al obtenido mediante el sistema LI 0.1 M en ACN este comportamiento evidencia que el incremento en la concentración del LI de 0.1 M a 0.3 M, con el consecuente aumento en la viscosidad de la solución, favorece la obtención de un sistema con mayor nivel de policonjugación y probablemente un mayor nivel de dopado en el polímero. En tanto, el POTV/NTf₂ obtenido sobre el contraelectrodo (CE) muestra un $\lambda_{\text{máx}}$ en 536 nm, que evidencia una menor policonjugación.

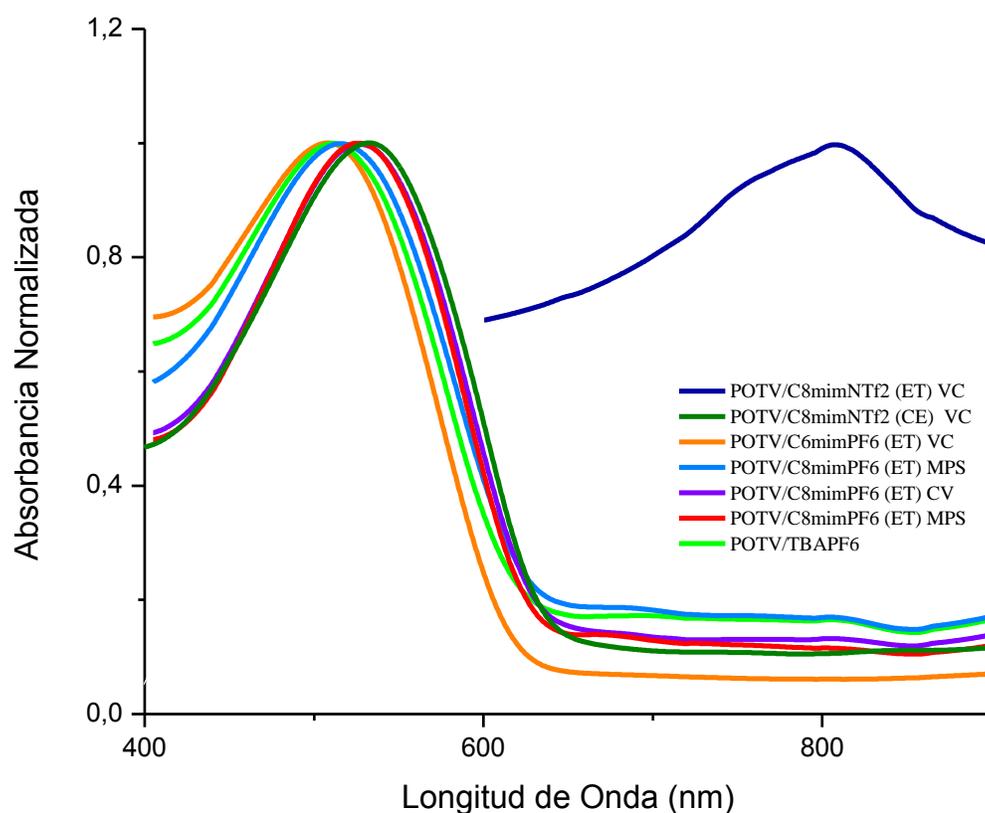


Figura 3-40 Espectroscopía UV-visible de polímeros y oligómeros obtenidos mediante técnicas de VC y MPS.

3.4.2.2.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, HSQC y HMBC).

Los polímeros son analizados a partir de los espectros de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, HSQC y HMBC, últimas técnicas aportan una correlación extremadamente útil para establecer las conectividades entre los anillos de tiofeno.

A partir de los espectros HSQC (Heteronuclear Single Bond Correlation) es posible obtener información de los protones directamente conectados a un heteronúcleo (^{13}C), es decir, un acoplamiento (^1H , ^{13}C). En tanto, los espectros HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) muestran los carbonos que se encuentran a 2 o 3 enlaces de distancia de los protones. Normalmente, los acoplamientos a 3 enlaces de distancia son más grandes que aquellos a dos enlaces. La Figura 3.41, que se emplea en las asignaciones, muestra el esquema de la estructura molecular del polímero considerando la obtención idealizada de acoplamientos α - α' a lo largo de la cadena, en la cual se indican las diferentes clases de átomos de hidrógeno (letras del alfabeto) y algunos de los posibles acoplamientos heteronucleares (^1H , ^{13}C) a dos y tres enlaces, con flecha naranja y con flecha azul, respectivamente.

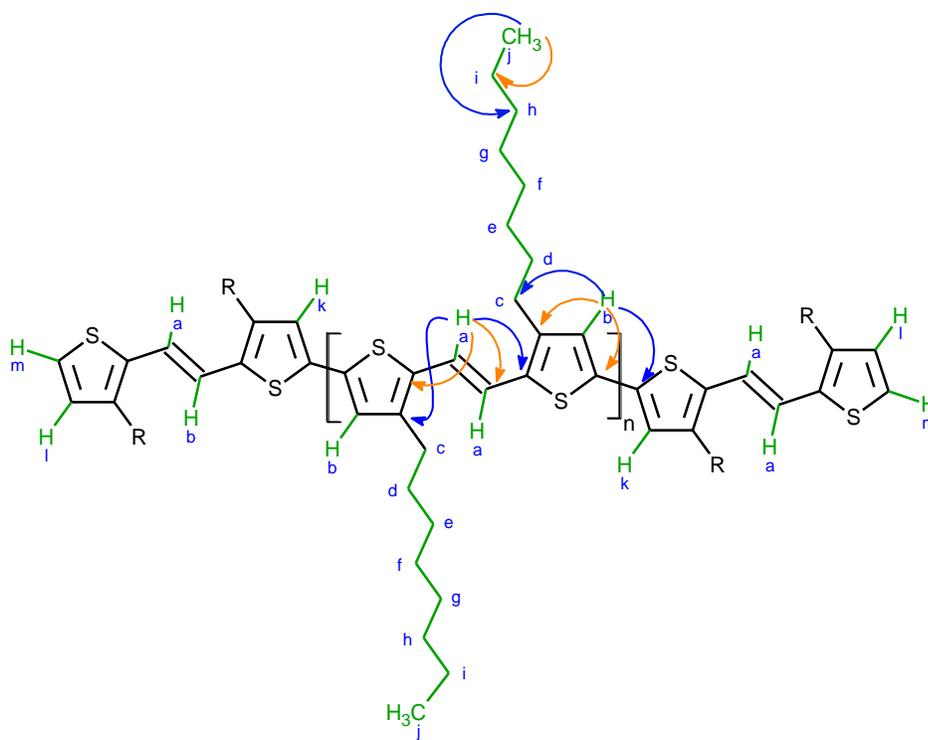
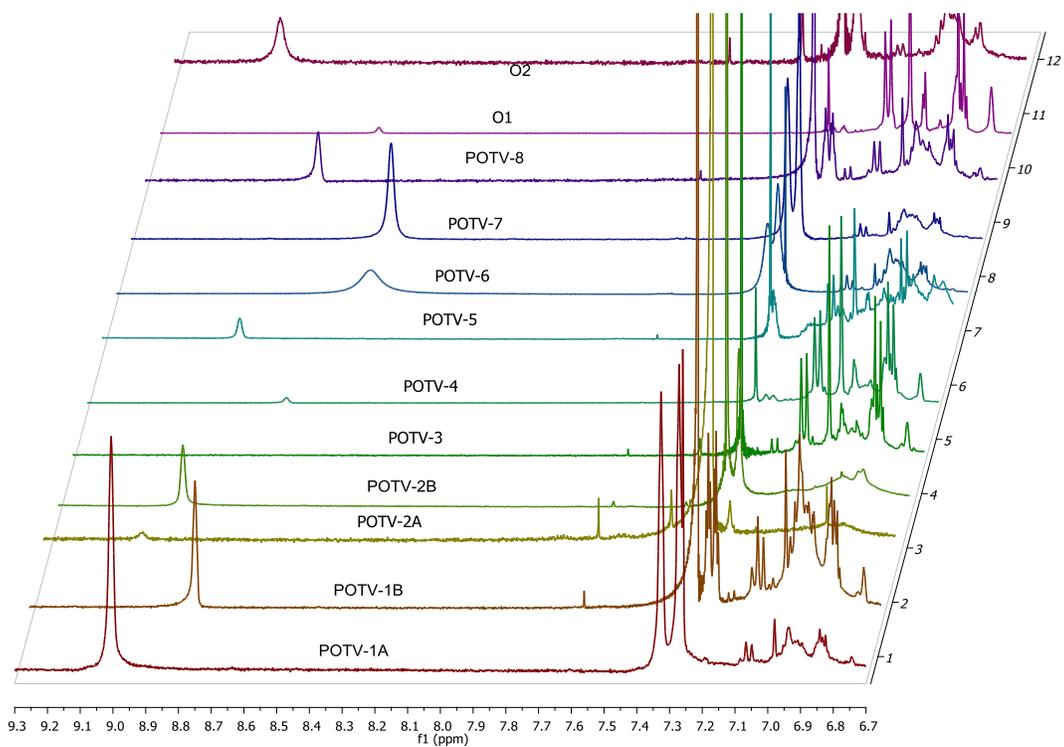
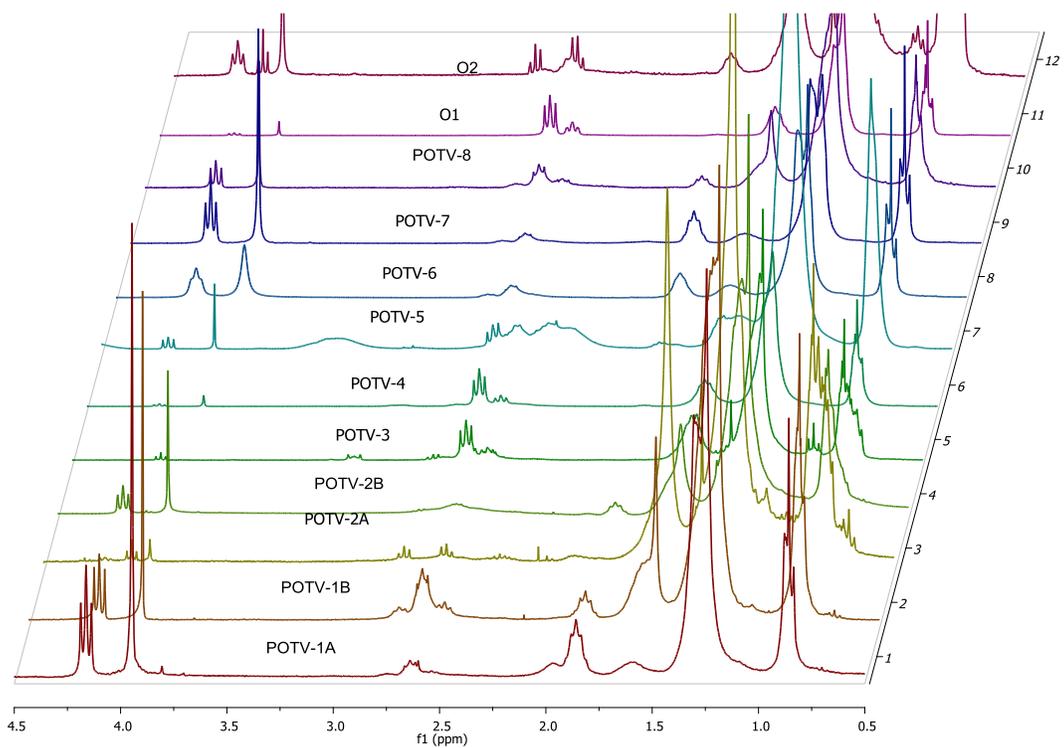


Figura 3-41 Estructura molecular del polímero con acoplamientos idealizados α - α' a lo largo de la cadena, las letras corresponden a las diferentes clases de átomos.

La Figura 3.42 a, muestra los espectros ^1H -RMN apilados de la región aromática y la Figura 3.42 b muestra la región alifática de los polímeros (POTV-1 a POTV-8) y oligómeros (O1 y O2). La Figura 3.43 contiene los espectros ^{13}C -RMN.



(a)



(b)

Figura 3-42 Expansión espectro $^1\text{H-RMN}$. (a) región aromática y (b) región alifática de los polímeros POTV-1 a POTV-8 y oligómeros O1 y O2.

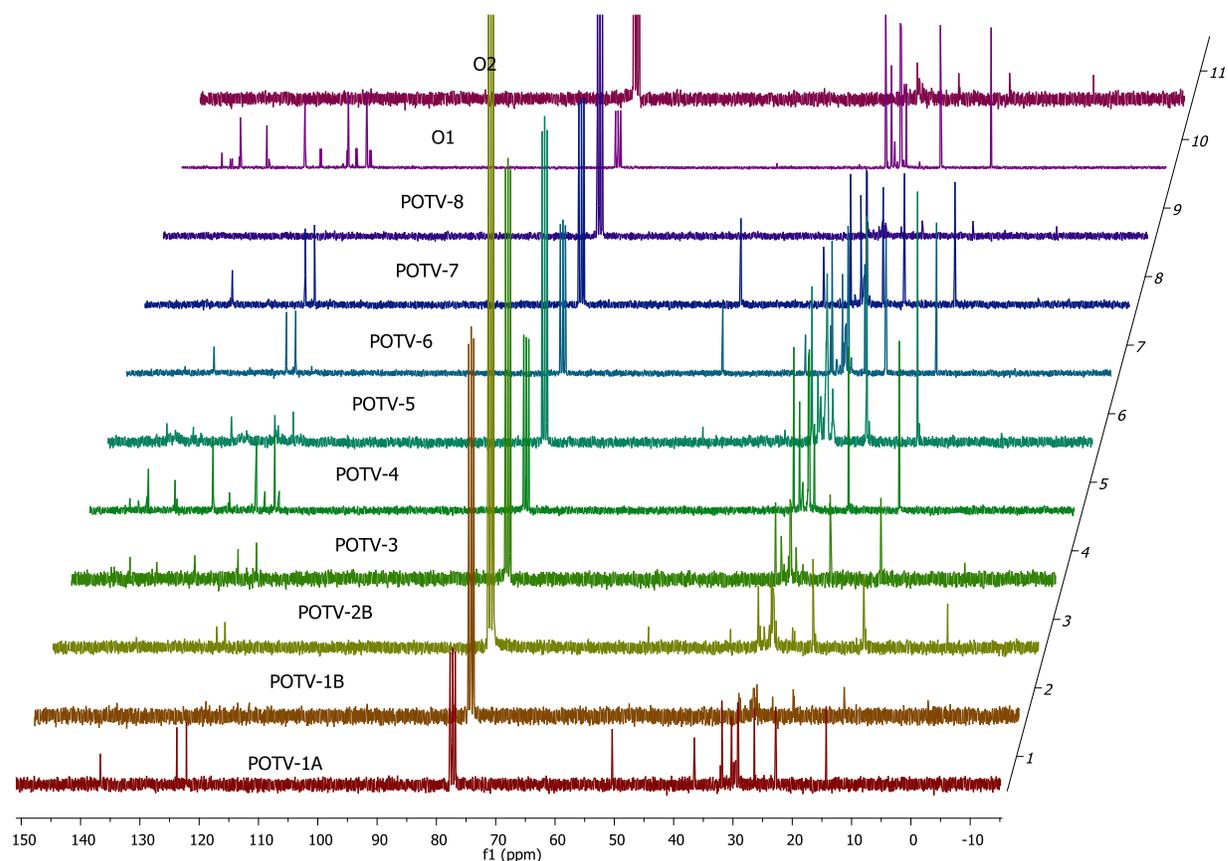


Figura 3-43 Espectros de ^{13}C -RMN de los polímeros POTV, se mide en solución con CHCl_3 .

Las asignaciones de protones y carbonos se realizan en combinación con los espectros HSQC y HMBC (ver anexo). Los espectros que presentan una buena intensidad de la señal para dilucidar la estructura son las muestras POTV-4, POTV-7 y O1, se analiza el O1 y el resto de los espectros se adjuntan en el Anexo.

La muestra POTV-3, correspondiente a la electropolimerización de OTV sin líquido iónico, en presencia del electrolito soporte TBAPF_6 en ACN, muestra un complicado patrón de señales que evidencia una significativa cantidad de diferentes uniones a lo largo de la cadena. Sin embargo, a bajo campo y alto campo aparecen las principales señales aromáticas de los anillos de tiofenos acoplados por el vinileno y las señales alquílicas asociadas a la sustitución β del anillo ($-\text{C}_8\text{H}_{17}$), respectivamente.

Respecto a los polímeros dopados con el anión NTF_2^- , presentan un espectro ^1H -RMN más complicado que el resto, debido a su voluminosa y elevada densidad electrónica que genera anchas señales, no homogéneas, en las cadenas laterales.

Las señales del espectro ^1H -RMN ubicadas a 3.94 (s, 1H), 4.15 (t, 3H) y sobre 8.2 (s, 1H) ppm corresponden a los protones del catión imidazolio, esto confirma la incorporación del catión imidazol en la estructura polimérica durante la reducción en el proceso de electropolimerización, situación que se confirma por HSQC. La Figura 3.44 muestra el espectro con las correlaciones entre el protón ubicado a 3.94 (s, 1H) con el carbono en 36 ppm y los protones de 4.15 (t, 3H) con el carbono en 50 ppm. En el espectro HMBC, dos señales débiles confirman la correlación del

protón del carbono $-\text{CH}_3$ con dos carbonos del anillo aromático C_8mim^+ (122.95 y 136.14 ppm), cuyas intensidades son bastante bajas.

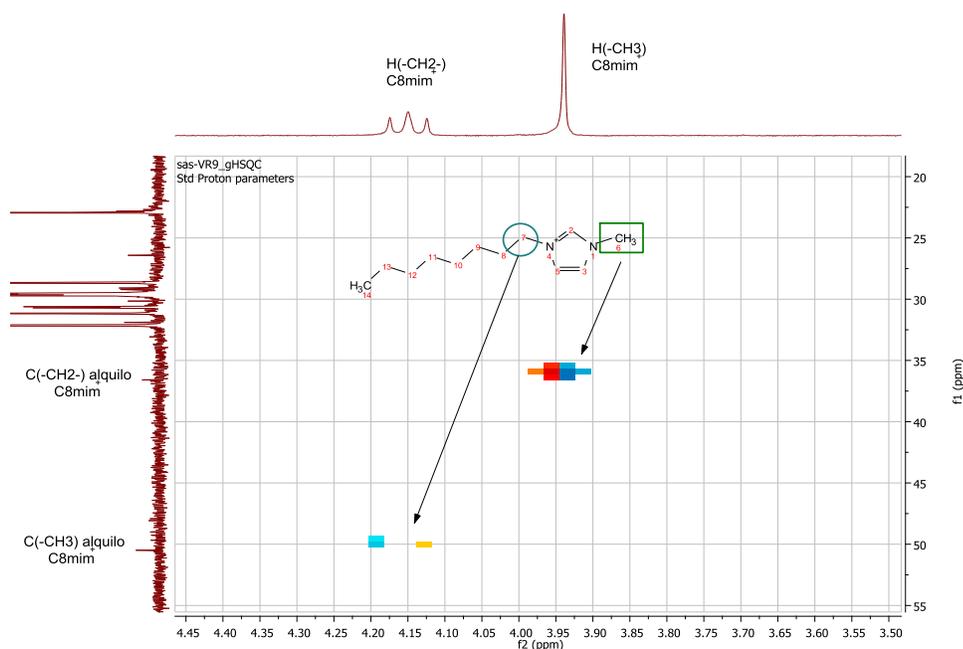


Figura 3-44 Espectro HSQC confirma la presencia del catión 1-octil-3-metilimidazolio en la estructura polimérica mediante la correlación a un enlace del $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$.

Al comparar los espectros ^1H -RMN del polímero con el LI y el monómero, Figura 3.45, se observa la correspondencia de dos señales mencionadas anteriormente entre el LI y el polímero (Fig. 3.45 a). Mientras que al comparar las señales entre monómero y polímero, las últimas son más débiles y, en algunos casos son más anchas debido al movimiento restringido de los protones (Fig. 3.45 b). En tanto, en el espectro de ^{13}C -RMN, este fenómeno se refleja en la ausencia de señales correspondientes a la cadena polimérica $^{152-153}$ (Fig. 3.43).

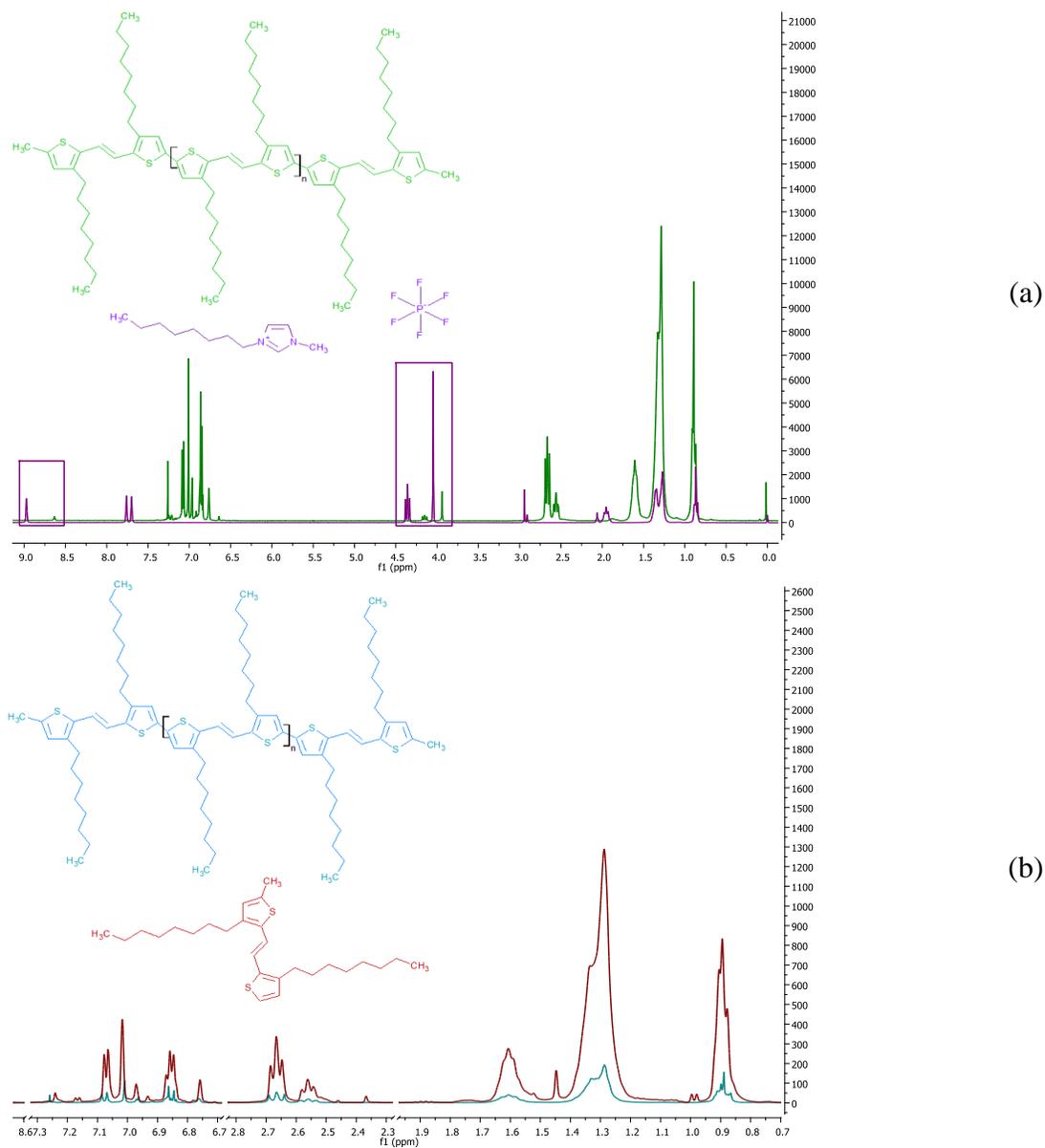


Figura 3-45 Superposición de espectros ^1H -RMN (a) comparación de señales del polímero con $\text{LI C}_8\text{mimPF}_6$ y (b) comparación de señales del monómero (verde-azulado) y polímero (rojo).

Se analiza la muestra O1 que presenta bien definidas las señales en los espectros HSQC y HMBC, a modo de asignar de manera más precisa cada una de las correlaciones existentes entre ^{13}C , ^1H , Figura 3.46.

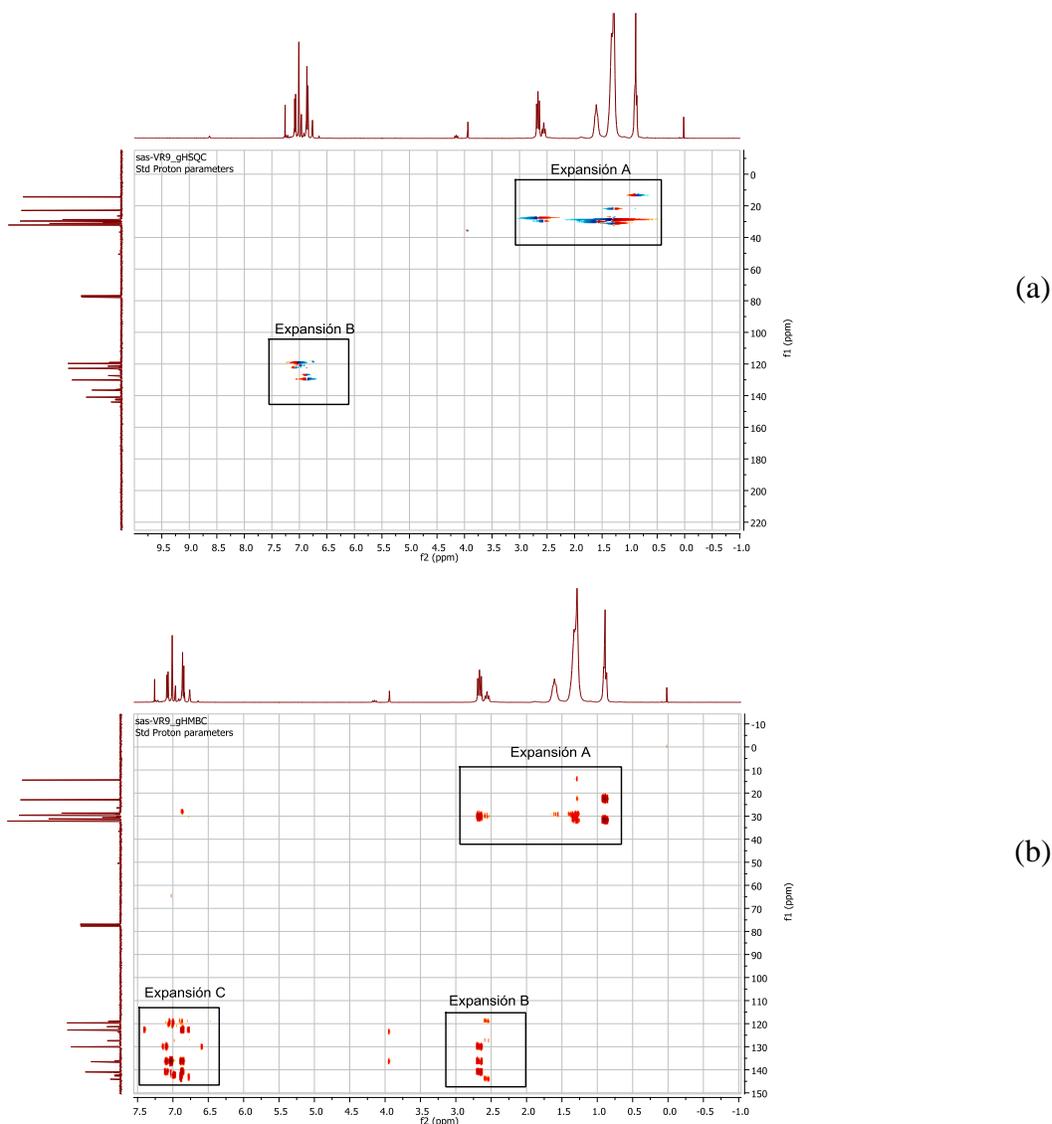


Figura 3-46 En los espectros (a) HSQC y (b) HMBC para O1 se muestra los diferentes acoplamientos H→C.

El grupo metilo, H_j y C_j, es fácilmente identificado en ^1H y ^{13}C -RMN sobre la base de su desplazamiento químico (0.89 y 14.4 ppm, respectivamente). La correlación entre estas dos señales en el espectro HSQC confirma esta asignación, Figura 3.47 a.

En la expansión A del espectro HMBC (Figura 3.47 b), el H_j del grupo metilo se correlaciona con dos señales a 22.93 y 32.14 ppm. En el espectro HSQC, la resonancia a 32.94 ppm se correlaciona con una señal a 1.3 ppm. Esta correlación identifica la señal como perteneciente al Ch y el H_h, respectivamente.

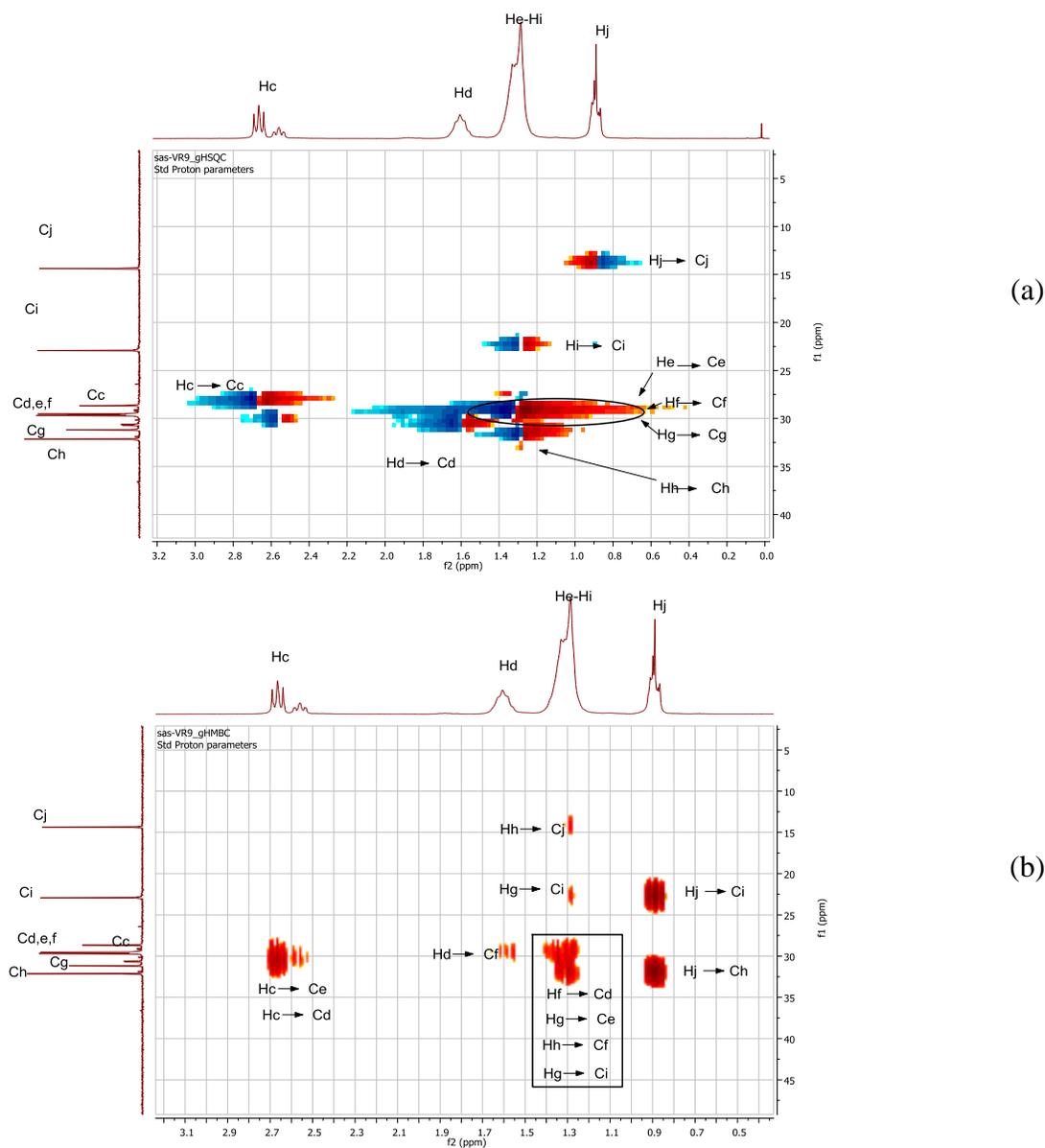


Figura 3-47 Expansión A de los espectros HSQC y HMBC del O1.

Además de que se confirma la asignación del Hh, en la expansión A del espectro HMBC, Figura 3.47 b, se aprecia la correlación de los otros ^1H que forman parte de la señal intensa sobre la base de la separación de tres enlaces, es decir, Hi \rightarrow Cg, Hh \rightarrow Cf, Hg \rightarrow Ce, Hf \rightarrow Cd, He \rightarrow Cc, He \rightarrow Cg, Hf \rightarrow Ch, Hg \rightarrow Ci y Hh \rightarrow Cj, estos dos últimos bien definidos en el espectro HMBC. Mientras que en el espectro HSQC (Fig. 3.47 a) la señal intensamente fuerte de los ^1H mencionados anteriormente se correlaciona con los ^{13}C unidos directamente a éste.

En la expansión A del espectro HMBC, el Hd se correlaciona débilmente a tres enlaces con el Cf. Mediante HSQC, la resonancia a 29.06 ppm del Cd aparece a un enlace de correlación con el Hd ubicado en 1.58 ppm. Del mismo modo, el Hc en 2.67 ppm se correlaciona con el Cc. Mientras que en HMBC, el Hc muestra una interacción entre la cadena alquílica y el anillo aromático con cuatro señales de ^{13}C a: 140.95 ppm, 136.48 ppm, 130.6 ppm y una de dos señales a 29.52 ppm y

29.62 ppm. Las tres primeras señales en la región aromática (Figura 3.48) se correlaciona con los carbonos $C\alpha'$, $C\beta$ y $C\beta'$, las dos últimas en la región alifática se correlacionan con los carbonos $C\epsilon$ y $C\delta$ (Fig. 3.46 b).

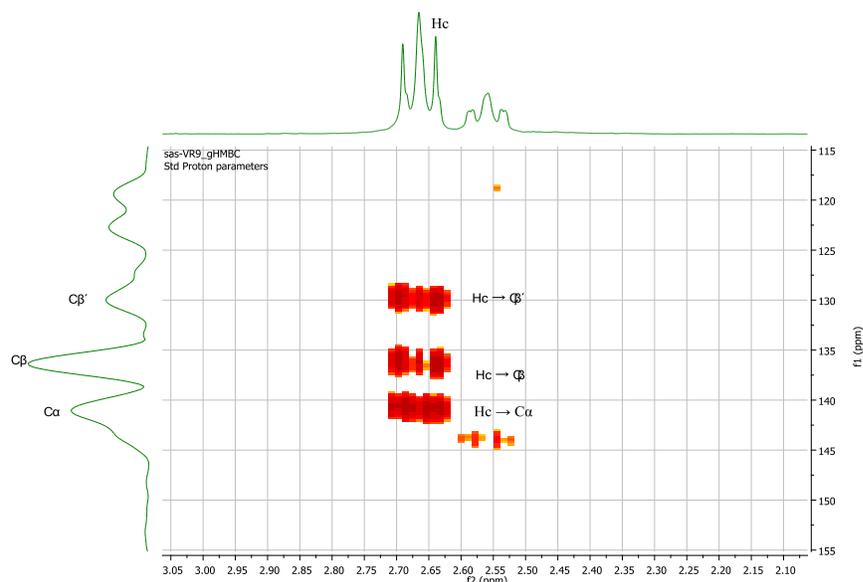


Figura 3-48 Expansión B del espectro HMBC muestra correlación de región aromática de carbonos con protones-CH₂- de cadena alquítica.

A través de la expansión B del espectro HSQC (Fig. 3.49), es posible asignar los protones aromáticos unidos directamente al respectivo carbono aromático:

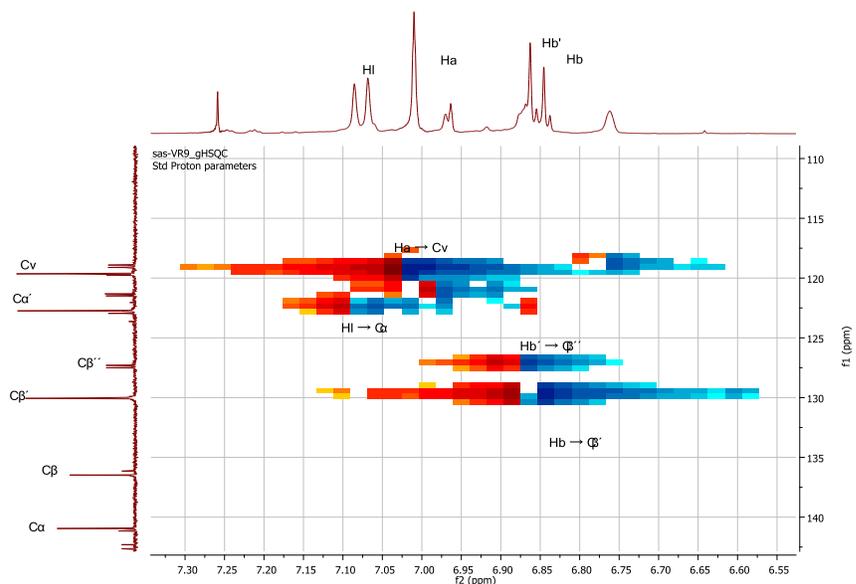


Figura 3-49 Expansión B del espectro HSQC región aromática.

Finalmente, la expansión C del espectro HMBC correlaciona los protones aromáticos con los carbonos aromáticos que se encuentran a una distancia de dos a tres enlaces, Figura 3.50. No obstante, es posible observar una señal a un enlace que aparece en forma de doblete en f_2 (encerrado en un círculo).

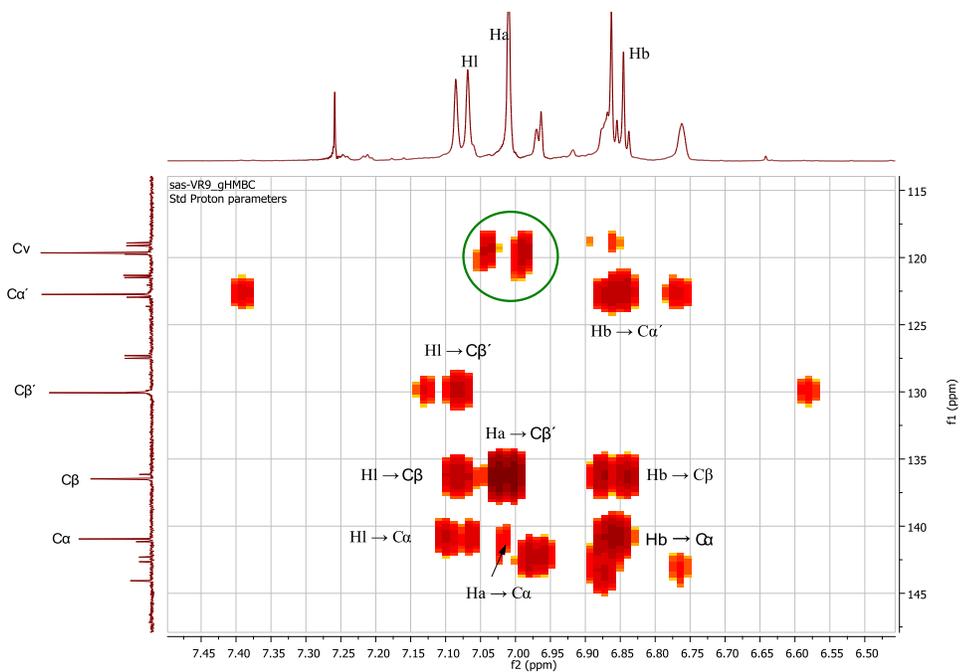


Figura 3-50 Expansión C del espectro HMBC de región aromática.

3.4.2.2.3 Análisis morfológico de POTV/PF₆ en solución OTV/LI/CH₂Cl₂

El polímero obtenido a partir de una solución LI 0.3 M en CH₂Cl₂ muestra una morfología fibrilar con áreas completamente lisas, Figura 3.51.

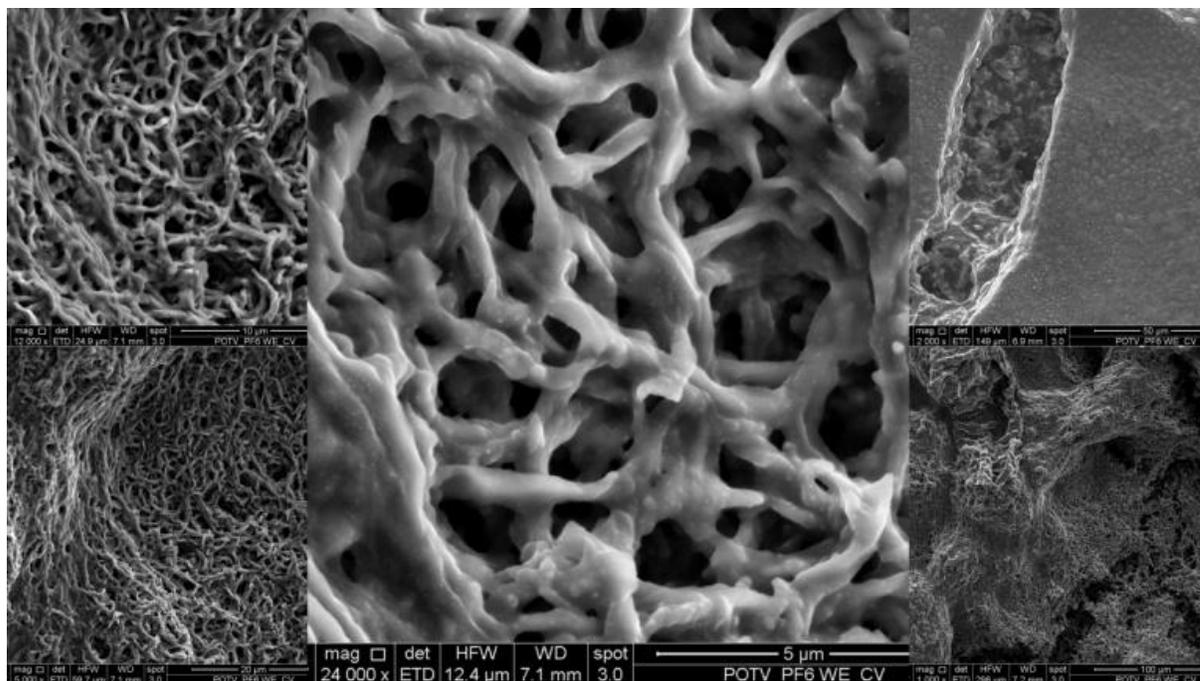


Figura 3-51 Imágenes SEM con diferentes magnificaciones (imagen central: 5 μm) del polímero POTV dopado con el anión PF₆⁻.

3.5 Caracterización de la celda solar orgánica

Uno de los principales problemas que presentan estos dispositivos es el transporte de carga entre las interfases electrodo/material orgánico. Esta situación se resuelve incorporando materiales que mejoran la homogeneidad y el contacto mecánico entre las capas y a su vez reducen los procesos interdifusivos desde o hacia las capas, estas son las denominadas capas *buffer*. En LAMP han realizado numerosos estudios de materiales idóneos para actuar como capas *buffer*. Para esta celda se opta por las siguientes capas *buffer*: entre el electrón-donor y el ITO se usa trióxido de molibdeno (MoO_3); en tanto, entre el electrón-aceptor y el aluminio se usa la batocuproína (BCP). Vea Figura 3.52 a. El polímero que se utiliza en este dispositivo es el POTV y se obtiene en el LI C_8mimPF_6 .

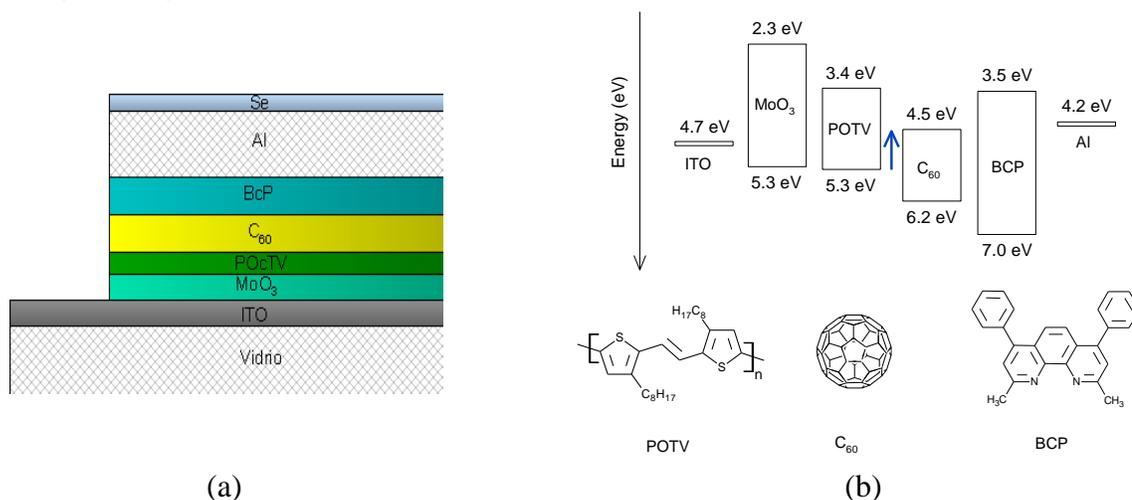


Figura 3-52 (a) Estructura dispositivo fotovoltaico: ITO-glass/ MoO_3 / POTV/ C_{60} / BCP/ Al/ Se y (b) esquema de bandas de la celda y estructura química de componentes capa activa. ITO como ánodo, MoO_3 como ABL, POTV como donador, C_{60} como aceptador, BCP como CBL y Al como cátodo

3.5.1 Deposición de la capa polimérica mediante spin-coating.

Dos deposiciones poliméricas se realizan por la técnica de spin coating, de las cuales una se lleva a cabo con la capa *buffer* MoO_3 entre el material electrodonador y el ITO, obteniéndose un set de gráficas I/V por cada contacto de la celda (ver anexo). En tanto, aquella que no cuente con la capa *buffer* MoO_3 no registra la curva característica de I/V. A partir de las gráficas I/V, se realiza un promedio de cada uno de los parámetros que se obtienen de estas curvas y que nos permiten dilucidar la capacidad de la CSO. Respecto a la eficiencia de conversión energética (PCE) se registra un valor de un $2.1 \times 10^{-3} \%$, Tabla 3-22. La Figura 3.53 a, es la curva característica del sistema con capa *buffer*.

3.5.2 Deposición de la capa polimérica mediante evaporación.

Las dos CSO restantes se realizan depositando el polímero mediante evaporación al vacío. Todas cuentan con las capas *buffer*, sin embargo, aquella que presenta un mayor espesor de polímero (20 nm) no presenta la curva I/V característica de los dispositivos fotovoltaicos (ver set de curvas en anexo). Por ende, la grafica I/V sólo se presenta para el POTV con espesor de 10 nm. A partir de la gráfica I/V, Figura 3.53 b, se obtiene un PCE de $2.9 \times 10^{-4} \%$.

Tabla 3-22 Caracterización fotovoltaica de CSO, usando diferentes técnicas de deposición, bajo luz AM 1.5 (100 mWcm^{-2}) y en oscuridad.

Técnica Deposición	Dispositivos	PCE (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)
Spin-coating	ITO/MoO ₃ /POTV/C ₆₀ (400A)/BCP(50A)/Al/Se	2.1×10^{-3}	19.2	0.44	23.9	3.7	57.32
	ITO/MoO ₃ /POTV/C ₆₀ (400A)/BCP(50)/Al/Se	2.3×10^{-4}	11.7	0.19	17.1	2.7	66.83
Evaporación	ITO/MoO ₃ /POTV(100A)/C ₆₀ (400A)/BCP(50A)/Al/Se	2.9×10^{-4}	63.7	0.03	45.9	913.7	40363
	ITO/MoO ₃ /POTV(200A)/C ₆₀ (400A)/BCP(50A)/Al/Se	2.5×10^{-4}	-42.2	0.03	-72.9	592.6	7493.0
	ITO/MoO ₃ /POTV(200A)*C ₆₀ (400A)/BCP(50A)/Al/Se Después del tratamiento térmico	2.2×10^{-5}	254	4.3×10^{-4}	20.4	47326	124445
	ITO/MoO ₃ /POTV(200A)*C ₆₀ (400A)/BCP(50A)/Al/Se Antes del tratamiento térmico	8.6×10^{-5}	340	2.6×10^{-3}	0.001	24488	67410

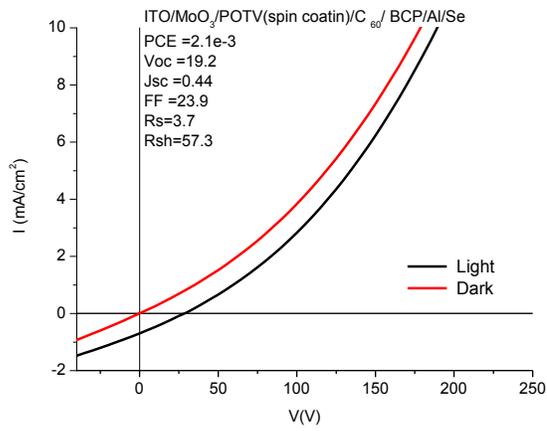
En función del depósito polimérico, de la Tabla 3-22 se puede observar que los mejores valores de PCE se alcanzan mediante el depósito por spin-coating, registrando un valor de $2.1 \times 10^{-3} \%$. Se observa una fuerte disminución de la R_{sh} y R_s en comparación con los depósitos por evaporación; del mismo modo, son mejores los valores de V_{OC}, J_{SC} y FF. Por el contrario, la evaporación conduce a la ruptura de las cadenas de polímero, por lo que se genera estructuras con menor conjugación, situación que se refleja en un valor ligeramente más bajo del PCE entre $2.9 \times 10^{-4} \%$ y $2.5 \times 10^{-4} \%$. Este contribuye a un aumento del valor R_s en el dispositivo que conduce a una disminución del rendimiento del dispositivo, y finalmente a un bajo valor del FF.

Respecto al espesor del polímero en la deposición por evaporación; se observa que el FF disminuye a medida que el espesor aumenta.

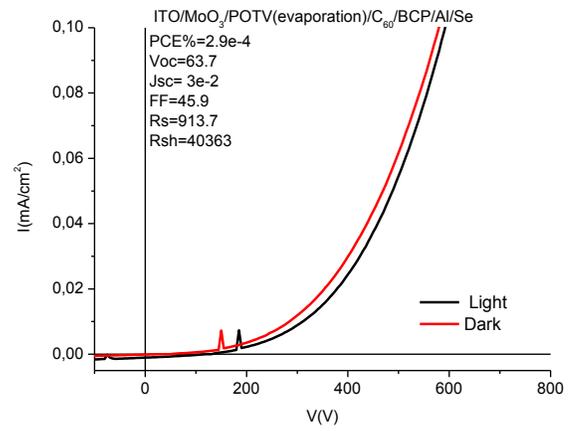
En relación a la aplicación del tratamiento térmico al polímero, que según reportes en literatura permite mejorar la cristalinidad del polímero con el incremento de la movilidad de los portadores de carga¹⁵⁴⁻¹⁵⁵, en este caso no se observan mejoras en el PCE. Sucede que, el PCE del dispositivo antes del tratamiento se encontraba en $8.6 \times 10^{-5} \%$ y después del tratamiento descendió levemente a $2.2 \times 10^{-5} \%$, resultados insatisfactorios si se compara con lo reportado en literatura. Es importante mencionar que en literatura consideran como aceptor de electrones al fullereno y sus derivados.

Los deficientes valores de PCE en los dispositivos se pueden asociar a problemas de difusión de los excitones y a la disociación de estos en la interfaz de D/A en la estructura de capas. Los parámetros V_{oc}, J_{SC} y FF dependen en gran medida del método de deposición de POTV.

En base a los resultados obtenidos, se demuestra que el depósito mediante la técnica de spin-coating genera la superficie más homogénea, situación que se demuestra por AFM, lo que facilitaría el transporte de carga y por tanto la mayor PCE obtenida, lo cual indicaría que para este tipo de compuestos, sería la técnica más apropiada para la fabricación de las CSOs.



(a)



(b)

Figura 3-53 Curvas I-V para CSO con depósito polimérico por (a) spin-coating y (b) evaporación.

3.6 Celda invertida

El esquema de la Figura 3.54 muestra una proyección teórica del polímero POTV en una celda solar invertida. Se elaboró en base a los niveles de energía HOMO/LUMO calculados a partir de VDP, estos demuestran que el polímero POTV resulta prometedor para su uso como electrón dador en este tipo de celda, puesto que su nivel de energía LUMO se encuentra alineado al LUMO del PCBM. Sin embargo, la escasa solubilidad del polímero en 1,2-diclorobenceno dificulta su aplicación por spin coating en el sustrato catódico (ITO modificado con ZnO).

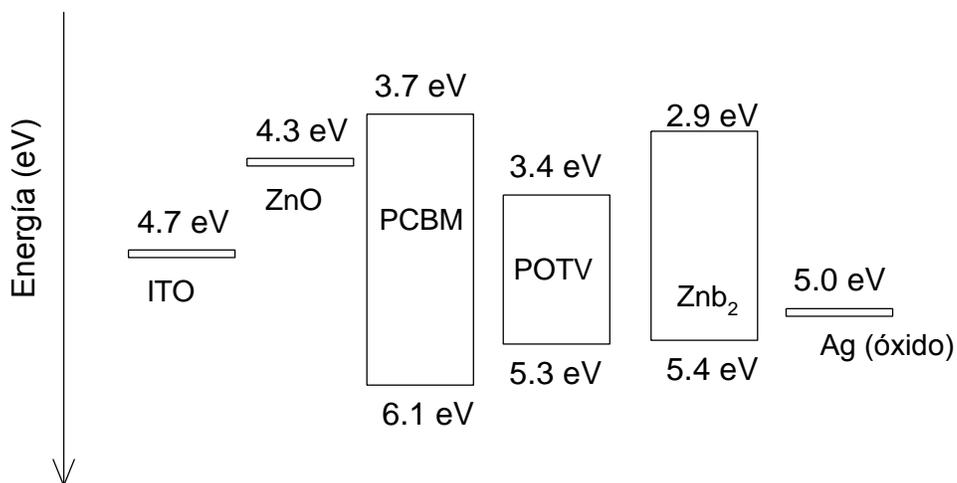


Figura 3-54 Perfil energético de una celda solar orgánica invertida empleando el POTV como electrón dador y PCBM como electrón aceptor.

Capítulo IV Conclusiones

1. La naturaleza de los cationes 1-hexil-3-metilimidazol y 1-octil-3-metilimidazol en los líquidos iónicos influyeron favorablemente en el proceso de electropolimerización debido a la compatibilidad estructural de tipo aromático coplanar existente entre monómeros y líquidos iónicos. No obstante, fue imposible solubilizar la unidad monomérica 3-OTV en los líquidos iónicos $C_4\text{mimBF}_4$ y $C_4\text{mimPF}_6$, demostrando que la cadena alquílica del catión imidazolio ejerce un efecto preponderante en la solubilidad de los monómeros. El crecimiento polimérico mediante VC del 3-OTV en el líquido iónico $C_8\text{mimPF}_6$ muestra la formación de un polímero altamente electroactivo y quasi-reversible; en tanto, la electropolimerización del 3-OOTV en el mismo líquido iónico muestra un polímero con escasa capacidad electroactiva. La respuesta voltamétrica para los polímeros alcanza un comportamiento estable y sin descomposición, lo que demuestra su significativa capacidad de almacenamiento de carga.
2. Las imágenes SEM evidenciaron que las variaciones en el tipo de anión que constituye al líquido iónico provocan diversas morfologías en el polímero puesto que se incorporan a éste durante el proceso de electropolimerización, el último antecedente se evidencia a través del análisis EDX.
3. Las elevadas viscosidades en los LIs, durante el proceso de electropolimerización del monómero, principalmente el LI $C_8\text{mimPF}_6$, favorecieron un proceso de difusión lento, generando polímeros con alta conjugación, evidenciado en el máximo de absorción y en la respuesta voltamétrica del polímero.
4. Si bien no se logró determinar la conductividad de los polímeros, por la escasa cantidad de muestra para realizar las mediciones, la determinación del band gap del polímero POTV/ PF_6 en 1.9 eV demostró el buen nivel HOMO/LUMO de estas estructuras, es decir, su carácter semiconductor.

Bibliografía

1. Kiebooms, R., Menon, R. y Lee, K. 2001. Synthesis, electrical and optical properties of conjugated polymers. En: Nalwa, H. S. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices. Academic Press. pp. 1-102.
2. Yan, L., Zhao, B., Liu, X., Li, X., Zeng, C., Shi, H., Xu, X., Lin, T., Dai, L. y Liu, Y. 2016. Aligned Nanofibers from Polypyrrole/Graphene as electrodes for regeneration of optic nerve via electrical stimulation. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8(11): 6834–6840.
3. Blasco, E., Yameen, B., Quick, A. S., Krolla-Sidenstein, P., Welle, A., Wegener, M. y Barner-Kowollik, C. 2015. Designing π -conjugated polymeric nano- and microstructures via light induced chemistry. *Macromolecules* 48(24): 8718-8728.
4. Nishimra, K. Fujii, M.; Jono, R. y Yamashita, K. 2015. Energy alignment of frontier orbitals and suppression of charge recombinations in P3HT/SWNT. *The Journal of Physical Chemistry C* 119(47): 26258-26265.
5. Bhowmik, K. L., Deb, K., Bera, A., Nath, R. K. y Saha, B. 2016. Charge transport through polyaniline incorporated electrically conducting functional paper. *The Journal of Physical Chemistry C* 120(11): 5855–5860.
6. Heeger, A. J. 2001. Semiconducting and Metallic Polymers: The fourth generation of polymeric materials. *The Journal of Physical Chemistry B* 105(36): 8475-8491.
7. Nigrey, P. J., MacDiarmid, A. G. y Heeger, A. J. 1979. Electrochemistry of polyacetylene, (CH): electrochemical doping of (CH) films to the metallic state. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (14): 594-595.
8. Jeffries-EI, M. y McCullough, R. 2006. Regioregular Polythiophenes. En: Skotheim, T. y Reynolds, J. *Conjugated polymers: Theory, synthesis, properties and characterization*. 3a ed. CRC Press. pp 9-1.
9. Bredas, J. L. y Street, G. B. 1985. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research* 18(10): 309-315.
10. Ramanavicius, A., Ramanavicienè, A. y Malinauskas, A. 2006. Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole. *Electrochimica Acta* 51: 6025-6037.
11. Abou-Elenien, G. M., El-Maghraby, A. A. y El-Abdallah, G. M. 2004. Electrochemical relaxation study of polythiophene as conducting polymer (I). *Synthetic Metals* 146(2): 109-119.
12. Lu, J., Yan, F. y Texter, J. 2009. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Progress in Polymer Science* 34: 431-448.

13. SNIA Libro de normas de calidad ambiental, normas de emisión y planes de prevención y de descontaminación [en línea] <<http://www.sinia.cl/1292/w3-propertyvalue-15911.html>> [consulta: 2011]
14. Sánchez, J. M. y Alcántara, A. R. 2007. Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. [en línea]. Madrid, España. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia. <<http://www.analesranf.com/index.php/mono/article/view/605/622>> [consulta: 2011]
15. Mallakpour, S. y Dinari, M. 2012. Ionic Liquids as green solvents: progress and prospects. En: Mohammad, A. y Inamuddin. Green Solvents II. Springer Netherlands. pp: 1-32.
16. Plechkova, N. V. y Seddon, K. R. 2008. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews* 37(1): 123-150.
17. Hallet, J. P. y Welton, T. 2011. ChemInform Abstract: Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. Part 2. *ChemInform* 42(36): 3508-3576.
18. Ohno, H. 2005. Electrochemical aspects of ionic liquids. 2a ed. New Jersey. John Wiley & Sons, Inc. 420 p.
19. Welton, T. 1999. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews* 99(8): 2071-2084.
20. Vygodskii, Y., Lozinskaya, E. y Shaplov, A. 2001. Ionic liquids as novel promising reaction media for organic and polymer synthesis. *Polymer Sciences Series C* 43(2): 236-251.
21. Zhao, H. y Malhotra, S. 2002. Application of ionic liquids in organic synthesis. *Aldrichimica Acta* 35(3): 75-83.
22. Van Rantwijk, F. y Sheldon, R. 2007. Biocatalysis in ionic liquids. *Chemical Reviews* 107(6): 2757-2785.
23. Guerrero-Sanchez, C., Erdmenger, T., Šereda, P., Wouters, D. y Schubert, U. S. 2006. Water-Soluble ionic liquids as novel stabilizers in suspension polymerization reactions: engineering polymer beads. *Chemistry – A European Journal* 12(35): 9036-9045.
24. Marcilla, R., Ochoteco, E., Pozo-Gonzalo, C., Grande, H., Pomposo, J. A. y Mecerreyes, D. 2005. New Organic Dispersions of Conducting Polymers Using Polymeric Ionic Liquids as Stabilizers. *Macromolecular Rapid Communications* 26(14): 1122-1126.
25. Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D. y Rogers, R. D. 2002. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society* 124: 4974-4975.
26. Xie, H., Zhang, S. y Li, S. 2006. Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO₂. *Green Chemistry* 8: 630-633.

27. Lateef, H. 2008. Extraction of components of composite materials: ionic liquids in the extraction of flame retardants from plastics. *Journal of the Chemical Technology and Biotechnology* 83: 541-545.
28. Hong, K., Zhang, H., Mays, J., Visser, A., Brazel, C., Holbrey, J., Reich, W. y Rogers, R. 2002. Conventional free-radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages. *Chemical Communications* (13): 1368-1369.
29. Torres, S., Neculqueo, G. y Martínez, F. 2007. Morphological and structural characterization of poly(3-decylthiophene) prepared by electropolymerization using 1-butyl-3-methyl-imidazoliumtetrafluorborate as solvent. *Journal of the Chilean Chemical Society* 52(3): 1235-1236.
30. Noda, A. y Watanabe, M. 2000. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts. *Electrochimica Acta* 45: 1265-1270.
31. Atalaya, P. 2008. Estudio comparativo entre la recuperación de un líquido iónico mediante nanofiltración y el tratamiento convencional a través de la adsorción sobre carbón activo. Master thesis. Universitat Politècnica de Catalunya, Universität Bremen. 81p.
32. Beckman, E. J. 2004. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. *The Journal of Supercritical Fluids* 28(2-3): 121-191.
33. Blanchard, L. 1999. Green processing using ionic liquids and CO₂. *Nature* 399(6731): 28-29.
34. Keskin, S. 2007. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids* 43(1): 150-180.
35. O'Mahony, A. 2008. Effect of water on the electrochemical window and potential limits of room-temperature ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53(12): 2884-2891.
36. Arbizzani, C., Soavi, F. y Mastragostino, M. 2006. A novel galvanostatic polymerization for high specific capacitance poly(3-methylthiophene) in ionic liquid. *Journal of Power Sources* 162: 735-737.
37. Hapiot, P. y Lagrost, C. 2008. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. *Chemical Reviews* 108(7): 2238-2264.
38. Ding, J. 2003. Use of ionic liquids as electrolytes in electrochemical actuator systems based inherently conducting polymers. *Chemistry of Materials* 15(12): 2392-2398.
39. Fernández, R. A., Benedetti, T. M. y Torresi, R. M. 2015. Comparative electrochemical performance of electrodeposited polypyrrole in protic and aprotic ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 737: 23-29.

40. Pandey, K., Yadav, P. y Mukhopadhyay, I. 2014. Elucidating different mass flow direction induced polyaniline–ionic liquid interface properties: insight gained from DC voltammetry and impedance spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 118(11): 3235-3242.
41. Zhou, Z. 2008. Electropolymerization of benzotriazole in room temperature ionic liquid [bmim]PF₆. *Journal of Applied. Electrochemistry* 38: 1757-1761.
42. Jeličić, A., Beuermann, S. y García, N. 2009. Influence of Ionic Liquid Structure on the Propagation Kinetics of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* 42(14): 5062-5072.
43. Wasserscheid, P. y Welton, T. 2008. *Ionic Liquids in Synthesis*. 2a ed. Wiley-VCH. 776 p
44. Huddleston, J. 2001. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* 3: 156-164.
45. Tomida, D. 2006. Viscosity of [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄] at high pressure. *International Journal of Thermophysics* 27(1): 39-47.
46. Zech, O. 2010. The conductivity of imidazolium-based ionic liquids from (248 to 468) K. B. Variation of the anion. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55(5): 1774-1778.
47. Andriyko, Y. O., Reischl, W. y Nauer, G. 2009. Trialkyl-substituted imidazolium-based ionic liquids for electrochemical applications: Basic physicochemical properties. *Journal of Chemical & Engineering Data* 54: 855-860.
48. Bonhôte, P. 1996. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry* 35(5): 1168-1178.
49. Sheldon, R. A. 2002. Biocatalysis in ionic liquids. *Green Chemistry* 4(2): 147-151.
50. Seddon, R., Stark, A. y Torres, M.-J. 2000. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Applied Chemistry* 72(12): 2275-2287.
51. Mozer, A. J. y Sariciftci, N. S. 2006. Conjugated polymer photovoltaic devices and materials. *Comptes Rendus Chimie* 9(5–6): 568-577.
52. Otero, T. 2006. Artificial Muscles. En: Skotheim, T. A. y Reynolds, J. *Conjugated Polymers: Processing and Applications*. 3a ed. CRC Press. pp. 656.
53. Abu-Thabit, N. Y. y Makhlof, A. S. H. 2014. Recent advances in polyaniline (PANI)-based organic coatings for corrosion protection. En: *Handbook of smart coatings for materials protection*, Woodhead Publishing. pp. 459-486.
54. Steenberg Harrell, K. J. y Nguyen, S. T. 2001. Polyacetylene and its analogs: Synthesis and physical properties. En: Nalwa, H. S. *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*. Academic Press. pp. 131-161.

55. Dennler, G. y Sariciftci, N. S. 2005. Flexible conjugated polymer-based plastic solar cells: from basics to applications. *Proceedings of the IEEE* 93(8): 1429-1439.
56. Fromherz, T., Padinger, F., Gebeyehu, D., Brabec, C., Hummelen, J. C. y Sariciftci, N. S. 2000. Comparison of photovoltaic devices containing various blends of polymer and fullerene derivatives. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 63(1): 61-68.
57. Bernède, J. C. 2008. Organic photovoltaic cells: history, principle and techniques. *Journal of the Chilean Chemical Society* 53: 1549-1564.
58. Kinoshita, Y., Takenaka, R. y Murata, H. 2008. Independent control of open-circuit voltage of organic solar cells by changing film thickness of MoO₃ buffer layer. *Applied Physics Letters* 92(24): 243309.
59. Djara, V. y Bernède, J. C. 2005. Effect of the interface morphology on the fill factor of plastic solar cells. *Thin Solid Films* 493(1-2): 273-277.
60. Krebs, F. C. 2008. Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92(7): 715-726.
61. Dey, S., Vivo, P., Efimov, A. y Lemmetyinen, H. 2011. Enhanced performance and stability of inverted organic solar cells by using novel zinc-benzothiazole complexes as anode buffer layers. *Journal of Materials Chemistry* 21(39): 15587-15592.
62. Scharber, M. C. y Sariciftci, N. S. 2013. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in Polymer Science* 38(12): 1929-1940.
63. Chen, Y., Jiang, Z., Gao, M., Watkins, S. E., Lu, P., Wang, H. y Chen, X. 2012. Efficiency enhancement for bulk heterojunction photovoltaic cells via incorporation of alcohol soluble conjugated polymer interlayer. *Applied Physics Letters* 100(20): 203304.
64. Lee, J. U., Jung, J. W., Jo, J. W. y Jo, W. H. 2012. Degradation and stability of polymer-based solar cells. *Journal of Materials Chemistry* 22(46): 24265-24283.
65. Morsli, M., Bernède, J. C., Cattin, L., Dahou, F. y Khelil, A. 2012. On the exciton blocking layer at the interface organic/cathode in multiheterojunction organic solar cells. *Energy Procedia* 31: 74-80.
66. Dahou, F., Cattin, L., Garnier, J., Ouerfelli, J., Morsli, M., Louarn, G., Bouteville, A., Khellil, A. y Bernede, J. 2010. Influence of anode roughness and buffer layer nature on organic solar cells performance. *Thin Solid Films* 518(21): 6117-6122.
67. Cattin, L., Morsli, M. y Bernède, J. 2014. Improvement in the lifetime of planar organic photovoltaic cells through the introduction of MoO₃ into their cathode buffer layers. *Electronics* 3(1): 122-131.
68. Bishop, J., Rossow, W., Spatial and temporal variability of global surface solar irradiance. *J. Geophys. Res.* 1991, 96, (C9), 16839-16858.

69. Loster, M. 2010. Total primary energy supply from sunlight. [en línea] <http://www.ez2c.de/ml/solar_land_area/> [consulta: 2012].
70. Webmaster. 2014. "Amanecer Solar CAP", la planta fotovoltaica más grande de Latinoamérica ya es una realidad. [en línea] <<http://www.cap.cl/amanecer-solar-cap-la-planta-fotovoltaica-mas-grande-de-latinoamerica-ya-es-una-realidad/>> [consulta: diciembre 2014].
71. SunEdison está presente en Chile desde 2012, desarrollando y construyendo proyectos de energía solar a gran escala que contribuyen a mejorar el suministro de energía limpia en el país. [en línea] <<http://www.sunedisonlatam.com/latinoamerica/chile.html>> [consulta: diciembre 2014].
72. Reich, A. 2013. Heliatek consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12%. [en línea] <<http://www.heliatek.com/en/press/press-releases/details/heliatek-consolidates-its-technology-leadership-by-establishing-a-new-world-record-for-organic-solar-technology-with-a-cell-effi>> [consulta: marzo 2013].
73. Allnoch, D. N. World Record: German solar systems produce electricity with a capacity of more than 20,000 MW for the first time [en línea] <<http://www.iwr-institut.de>> [consulta: 26 de mayo 2012]
74. Neculqueo, G., Rojas, V. J., López, A., Matute, R., Vásquez, S. O. y Martínez, F. 2012. Electronic properties of thienylene vinylene oligomers: synthesis and theoretical study. *Structural Chemistry* 23(6): 1751-1760.
75. Xu, J., Chan, H. y Chung, T. 2002. Polymers synthesized from (3-alkylthio)thiophenes by the FeCl₃ oxidation method. *Synthetic Metals* 132: 63-69.
76. Noda, A. y Watanabe, M. 2000. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts. *Electrochimica Acta* 45: 1265-1270.
77. Woecht, I. 2008. Propagation kinetics of free-radical polymerizations in ionic liquids. *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 46(4): 1460-1469.
78. Pringle, J. M. y Armel, V. 2005. The influence of the monomer and the ionic liquid on the electrochemical preparation of polythiophene. *Polymer* 46(7): 2047–2058.
79. Sheng, C., Wenting, B., Shijian, T. y Yuechuan, W. 2008. Synthesis, characterization, and redox and electrochromic behaviors of poly(3-n-octyloxythiophene). *Journal of Applied Polymer Science* 109 (1): 120-125.
80. Gronowitz, S. 1958. *Arkiv Kemi* 12(115): 239.
81. Berson, S., Cecioni, S., Billon, M., Kervella, Y., de Bettignies, R., Bailly, S. y Guillerez, S. 2010. Effect of carbonitrile and hexyloxy substituents on alternated copolymer of polythiophene—Performances in photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94(5): 699-708.

82. Dapperheld, D., Feldhues, M., Litterer, H., Sistig, F. y Wegener, P. 1992. Process for the preparation of thiophene derivatives. [en línea]. United States Patents. <<http://www.google.com/patents/US5100520>> [consulta: 2012].
83. Keegstra, M. A., Peters, T. H. y Brandsma, L. 1992. Copper(I) halide catalysed synthesis of alkyl aryl and alkyl heteroaryl ethers. *Tetrahedron* 48(17): 3633-3652.
84. Wegener, P., Feldhues, M. y Litterer, H. 1990. Process for the preparation of thiophene ethers. [en línea]. United States Patents. <<https://www.google.ch/patents/US4931568>> [consulta: 2012].
85. Jenekhe, S. A., Subramaniyan, S., Ahmed, E., Xin, H. y Kim, F. S. 2011. Copolymer semiconductors comprising thiazolothiazole or benzobisthiazole, or benzobisoxazole electron acceptor subunits, and electron donor subunits, and their uses in transistors and solar cells. [en línea]. United States Patents. <<http://www.google.com/patents/WO2011051292A1?cl=en>> [consulta: 2012].
86. Fang, D. 2008. A green and novel procedure for the preparation of ionic liquid. *Journal of Fluorine Chemistry* 129: 108-111.
87. Earle, M. J., Gordon, C. M., Plechkova, N. V., Seddon, K. R. y Welton, T. 2006. Decolorization of ionic liquids for spectroscopy. *Analytical Chemistry* 79(2): 758-764.
88. Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A. y Welton, T. 2001. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3(23): 5192-5200.
89. Ignat'ev, N. V., Barthen, P., Kucheryna, A., Willner, H. y Sartori, P. 2012. A convenient synthesis of triflate anion ionic liquids and their properties. *Molecules* 17: 5319-5338.
90. Denuault, G., Sosna, M. y Williams, K.-J. 2007. Classical experiments. En: Zoski, C. G. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier. pp. 431-469.
91. Kumada coupling [en línea] <<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/kumada-coupling.shtml>> [consulta: 2011].
92. Rajput, A. y Girase, P 2012. Review article on Vilsmeier-Haack reaction *International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences* 3(1): 25-43.
93. Linstromberg, W. W. 1979. *Curso breve de Química orgánica*. Reverté. 532p.
94. Pasto, D. J. y Johnson, C. R. 1981. *Determinación de estructuras orgánicas*. Reverté. 570p.
95. Olsen, E. D. 1990. *Métodos ópticos de análisis*. Reverté. 540p.
96. Breitmaier, E. 2002. *Structure elucidation by NMR in organic chemistry: a practical guide*. 3a ed. Wiley. 272p.

97. Gronowitz, S. 1994. The versatile chemistry of thiophene. Some contributions by the Gronowitz' group. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 30(11-12): 1252-1283.
98. Aalten, H. L., van Koten, G., Grove, D. M., Kuilman, T., Piekstra, O. G., Hulshof, L. A. y Sheldon, R. A. 1989. The copper catalysed reaction of sodium methoxide with aryl bromides. A mechanistic study leading to a facile synthesis of anisole derivatives. *Tetrahedron* 45(17): 5565-5578.
99. Martin, G. J. y Poignant, S. 1972. Nuclear magnetic resonance investigations of carbonium ion intermediates. Part I. Kinetics and mechanism of formation of the Vilsmeier-Haack reagent. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2(13): 1964-1966.
100. Koeckelberghs, G., Vangheluwe, M., Doorselaere, K. V., Robijns, E., Persoons, A. y Verbiest, T. 2006. Regioregularity in Poly(3-alkoxythiophene)s: Effects on the Faraday Rotation and Polymerization Mechanism. *Macromolecular Rapid Communications* 27(22): 1920-1925.
101. Bonhôte, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K. y Grätzel, M. 1996. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry* 35(5): 1168-1178.
102. Binetti, E., Panniello, A., Triggiani, L., Tommasi, R., Agostiano, A., Curri, M. L. y Striccoli, M. 2012. Spectroscopic Study on Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of Alkyl Chain Length and Anion. *The Journal of Physical Chemistry B* 116(11): 3512-3518.
103. Tomida, D., Kumagai, A., Qiao, K., Yokoyama, C. 2006. Viscosity of [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄] at High Pressure. *International Journal of Thermophysics* 27(1): 39-47.
104. Okoturo, O. O. y VanderNoot, T. J. 2004. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 568: 167-181.
105. Hunt, P. A., Ashworth, C. R. y Matthews, R. P. 2015. Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chemical Society Reviews* 44(5): 1257-1288.
106. Contreras, R., Aizman, A., Tapia, R. A. y Cerda-Monje, A. 2013. Lewis molecular acidity of ionic liquids from empirical energy–density models. *The Journal of Physical Chemistry B* 117(6): 1911-1920.
107. Kim, D., Im, J., Kim, D., Cheong, M., Kim, H. y Mukherjee, D. 2011. Palladium catalysed asymmetric alkylation of benzophenone Schiff base glycine esters in ionic liquids. *Journal of Chemical Science* 123(4): 467-476.
108. Alan B. McEwen, Ngo, H. L., LeCompte, K. y Goldman, J. L. 1999. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications. *Journal of Electrochemical Society* 146 (5): 1687-1695.
109. Hapiot, P. y Lagrost, C. 2008. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. *Chemical Reviews* 108(7): 2238-2264.

110. Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A. y Rogers, R. D., 2001. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* 3(4): 156-164.
111. Xu, W., Cooper, E. I. y Angell, C. A. 2003. Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities. *The Journal of Physical Chemistry B* 107(25): 6170-6178.
112. Lee, A. A., Vella, D., Perkin, S. y Goriely, A. 2014. Are Room-Temperature Ionic Liquids Dilute Electrolytes? *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6(1): 159-163.
113. Andriyko, Y. O., Reischl, W. y Nauer, G. E. 2009. Trialkyl-substituted imidazolium-based ionic liquids for electrochemical applications: basic physicochemical properties. *Journal of Chemical & Engineering Data* 54(3): 855-860.
114. Strehmel, V., Lungwitz, R., Rexhausen, H. y Spange, S. 2010. Relationship between hyperfine coupling constants of spin probes and empirical polarity parameters of some ionic liquids. *New Journal of Chemistry* 34(10): 2125-2131.
115. Schubert, T., Zein El Abedin, S., Abbott, A. P., Mckenzie, K. J., Ryder, K. S. y Endres, F. 2008. Electrodeposition of Metals. En: Endres, F., MacFarlane, D. y Abbott, A. *Electrodeposition from Ionic Liquids*. Weinheim, Germany. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. pp. 387.
116. Zhang, S., Lu, X., Zhang, Y., Zhou, Q., Sun, J., Han, L., Yue, G., Liu, X., Cheng, W. y Li, S. 2009. Ionic liquids and relative process design. En: Lu, X. y Hu, Y. *Molecular thermodynamics of complex systems*. Springer Berlin Heidelberg. pp 143-191.
117. Shamsipur, M., Beigi, A. A. M., Teymouri, M., Pourmortazavi, S. M. y Irandoust, M. 2010. Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Journal of Molecular Liquids* 157(1): 43-50.
118. MacFarlane, D. R., Meakin, P., Sun, J., Amini, N. y Forsyth, M. 1999. Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases. *The Journal of Physical Chemistry B* 103(20): 4164-4170.
119. Sun, J., Forsyth, M. y MacFarlane, D. R. 1998. Room-Temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion. *The Journal of Physical Chemistry B* 102(44): 8858-8864.
120. Suarez, P. A. Z., Consorti, C. S., Souza, R. F. d., Dupont, J. y Gonçalves, R. S. 2002. Electrochemical Behavior of Vitreous Glass Carbon and Platinum Electrodes in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoroacetate. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 13: 106-109.

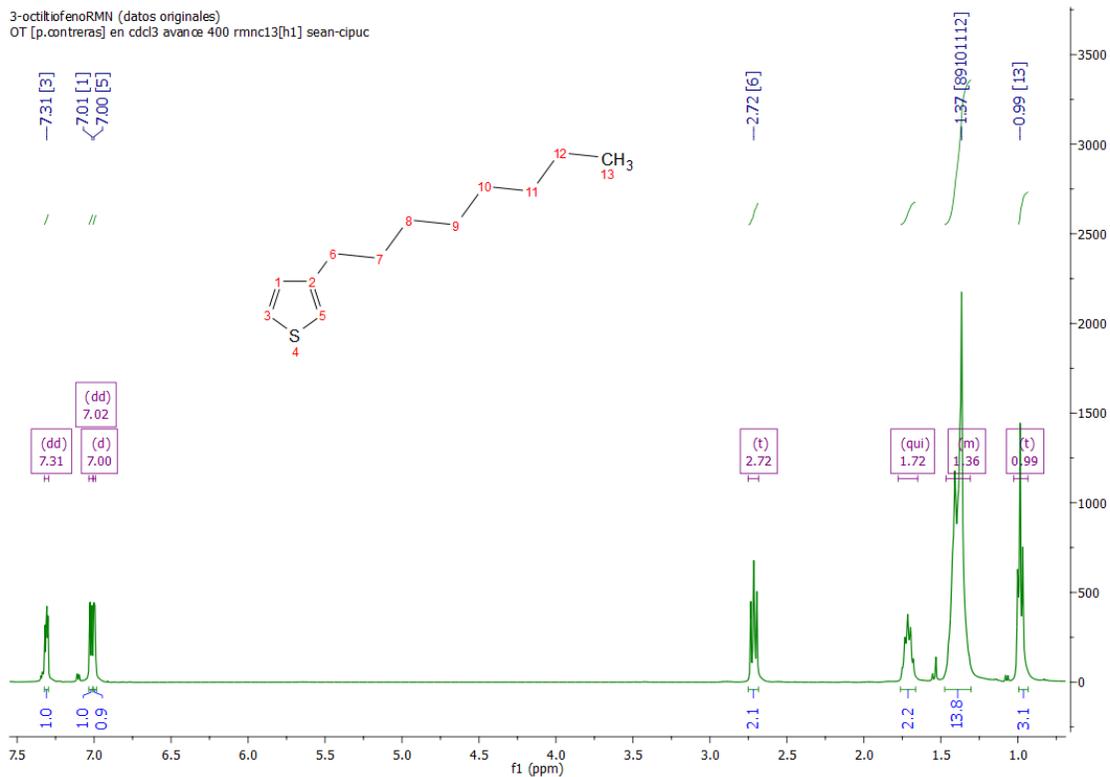
121. Barrosse-Antle, L. E., Bond, A. M., Compton, R. G., O'Mahony, A. M., Rogers, E. I. y Silvester, D. S. 2010. Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents. *Chemistry – An Asian Journal* 5(2): 202-230.
122. O'Mahony, A. M., Silvester, D. S., Aldous, L., Hardacre, C. y Compton, R. G. 2008,. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53(12): 2884-2891.
123. Cattin, L., Dahou, F., Lare, Y., Morsli, M., Tricot, R., Houari, S., Mokrani, A., Jondo, K., Khelil, A., Napo, K. y Bernède, J. C. 2009. MoO₃ surface passivation of the transparent anode in organic solar cells using ultrathin films. *Journal of Applied Physics* 105: 034507.
124. Nelson, A. J., Glenis, S. y Frank, A. J. 1987. XPS and UPS investigation of PF6 doped and undoped poly 3-methyl thiophene. *Journal of Chemical Physics* 87(8): 5002.
125. Naudin, E., Ho, H. A., Branchaud, S., Breau, L. y Bélanger, D. 2002. Electrochemical polymerization and characterization of poly(3-(4-fluorophenyl)thiophene) in pure ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* 106(41): 10585-10593.
126. Ahmad, S., Deepa, M. y Singh, S. 2007. Electrochemical synthesis and surface characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films grown in an ionic liquid. *Langmuir* 23(23): 11430-11433.
127. Men, S., Lovelock, K. R. J. y Licence, P., 2011. X-ray photoelectron spectroscopy of pyrrolidinium-based ionic liquids: cation-anion interactions and a comparison to imidazolium-based analogues. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(33): 15244-15255.
128. del Valle, M. A., Cury, P. y Schrebler, R. 2002. Solvent effect on the nucleation and growth mechanisms of poly(thiophene). *Electrochimica Acta* 48(4): 397-405.
129. Sekiguchi, K., Atobe, M. y Fuchigami, T. 2003. Electrooxidative polymerization of aromatic compounds in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room-temperature ionic liquid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 557: 1-7.
130. Soto, J. P., Díaz, F. R., del Valle, M. A., Vélez, J. H. y East, G. A. 2008. Nucleation and growth mechanisms during electropolymerization of substituted 3-alkylthiophenes. *Applied Surface Science* 254(11): 3489-3496.
131. Schrebler, R., Grez, P., Cury, P., Veas, C., Merino, M., Gómez, H., Córdova, R. y del Valle, M. A. 1997. Nucleation and growth mechanisms of poly(thiophene) Part 1. Effect of electrolyte and monomer concentration in dichloromethane. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 430(1-2): 77-90.
132. Martínez, F., Neculqueo, G., Vásquez, S. O., Letelier, R., Garland, M. T. y Ibañez, A., Bernède, J. C. 2010. Synthesis, characterization and theoretical studies of thiophene/phenylene derivatives as electroluminescent materials. *Journal of Molecular Structure* 973(1-3): 56-61.

133. Zhang, Z. G., Zhang, S., Min, J., Cui, C., Geng, H., Shuai, Z. y Li, Y. 2012. Side Chain engineering of polythiophene derivatives with a thienylene–vinylene conjugated side chain for application in polymer solar cells. *Macromolecules* 45(5): 2312-2320.
134. Inzelt, G. 2012. Chemical and electrochemical syntheses of conducting polymers. En: *Conducting polymers*, Springer Berlin Heidelberg. pp. 149-171.
135. Genies, E. M., Bidan, G. y Diaz, A. F. 1983. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 149(1–2): 101-113.
136. Rau, J.-R., Chen, S.-C. y Liu, P.-H. 1991. Mechanistic studies of the electrosynthesis of polypyrroles. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 307(1): 269-274.
137. Andrieux, C. P., Audebert, P., Hapiot, P. y Saveant, J. M., 1991. Identification of the first steps of the electrochemical polymerization of pyrroles by means of fast potential step techniques. *The Journal of Physical Chemistry* 95(24): 10158-10164.
138. Roncali, J. 1992. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews* 92(4): 711-738.
139. Roncali, J., Garnier, F., Garreau, R., Delabouglise, D. y Lemaire, M. 1989. Recent developments in the synthesis and functionalization of conducting poly(thiophenes). *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* 24(1): 77-90.
140. Heinze, J. y Dietrich, M., 1989. Cyclic voltammetry as a tool for characterizing conducting polymers. *Materials Science Forum* 42: 63-68.
141. Otero, T. F. y Martinez, J. G., 2013. Biomimetic intracellular matrix (ICM) materials, properties and functions. Full integration of actuators and sensors. *Journal of Materials Chemistry B* 1(1): 26-38.
142. Otero, T. F. 2013. Reactions drive conformations. Biomimetic properties and devices, theoretical description. *Journal of Materials Chemistry B* 1(31): 3754-3767.
143. Inzelt, G. 2012. *Conducting polymers: A new era in electrochemistry*. Springer Berlin Heidelberg. 282p.
144. Diaz, A. F., Castillo, J. I., Logan, J. A. y Lee, W.-Y. 1981. Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 129(1): 115-132.
145. Lu, W., Fadeev, A. G., Qi, B., Smela, E., Mattes, B. R., Ding, J., Spinks, G. M., Mazurkiewicz, J., Zhou, D., Wallace, G. G., MacFarlane, D. R., Forsyth, S. A. y Forsyth, M., 2002. Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices *Science* 297: 983-987.

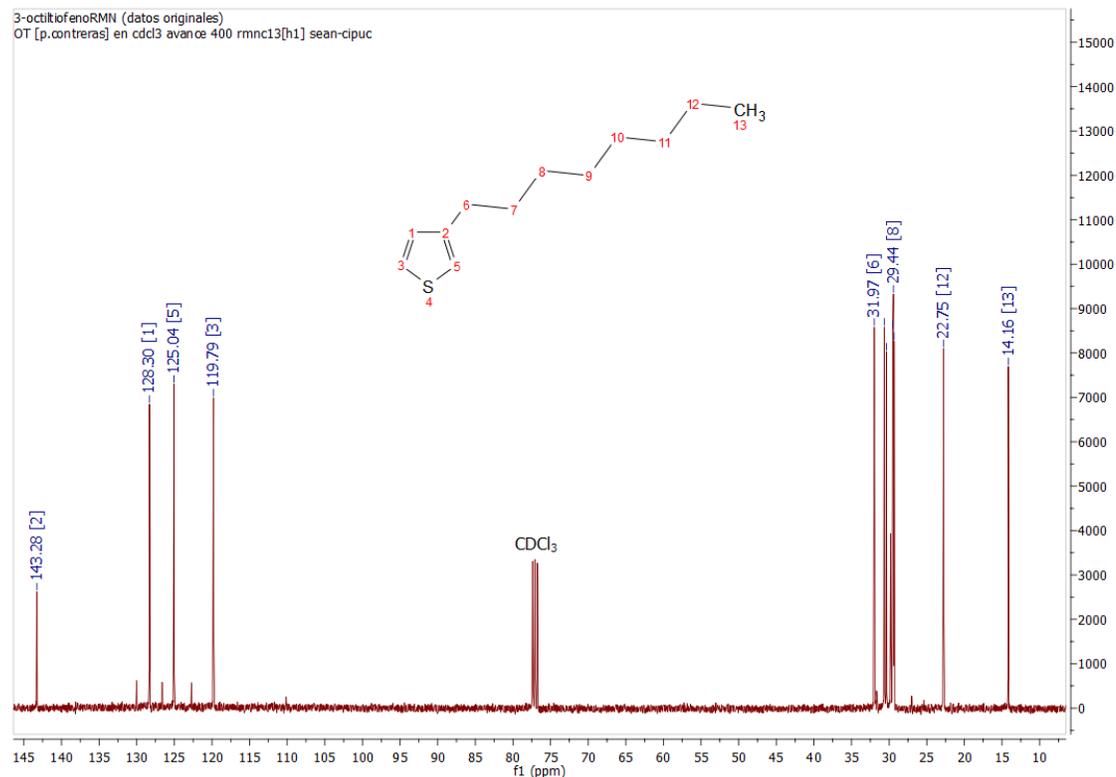
146. Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M. y Kane-Maguire, L. A. P. 2002. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*. 2a ed. CRC Press: 248p.
147. Roncali, J., Garnier, F., Lemaire, M., Garreau, R., Poly mono-, bi- and trithiophene: Effect of oligomer chain length on the polymer properties. *Synthetic Metals* 1986, 15, (4), 323-331.
148. Chen, X. y Inganäs, O., 1996. Three-Step Redox in Polythiophenes: Evidence from Electrochemistry at an Ultramicroelectrode. *The Journal of Physical Chemistry* 100(37): 15202-15206.
149. Pringle, J. M., Forsyth, M., MacFarlane, D. R., Wagner, K., Hall, S. B. y Officer, D. L., 2005. The influence of the monomer and the ionic liquid on the electrochemical preparation of polythiophene. *Polymer* 46(7): 2047-2058.
150. Ewbank, P. C., Stefan, M. C., Sauv e, G. y McCullough, R. D. 2009. Synthesis, characterization and properties of regioregular polythiophene-based materials. *En: Perepichka, I. y Perepichka, D. Handbook of Thiophene-Based Materials*, John Wiley & Sons, Ltd. pp 157-217.
151. Asavapiriyant, S., Chandler, G. K., Gunawardena, G. A. y Pletcher, D. 1984. The electrodeposition of poly-N-methylpyrrole films from aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 177(1-2): 245-251.
152. Liu, A., Zhao, Z., Wang, R., Zhang, J. y Wan, X., 2013. Long range chirality transfer in free radical polymerization of vinylterphenyl monomers bearing chiral alkoxy groups. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 51(17): 3674-3687.
153. Stein, P. C., Botta, C., Bolognesi, A. y Catellani, M., 1995. NMR study of the structural defects in poly(3-alkylthiophene)s: influence of the polymerization method. *Synthetic Metals* 69(1-3): 305-306.
154. Vanlaeke, P., Swinnen, A., Haeldermans, I., Vanhoyland, G., Aernouts, T., Cheyns, D., Deibel, C., D'Haen, J., Heremans, P., Poortmans, J. y Manca, J. V., 2006. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90(14): 2150-2158.
155. Zhao, Y., Xie, Z., Qu, Y., Geng, Y. y Wang, L. 2007. Solvent-vapor treatment induced performance enhancement of poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* 90(4): 043504.

**Espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de
precursores, monómeros, polímeros y LIs.
Gráficas I-V de las celdas fotovoltaicas.**

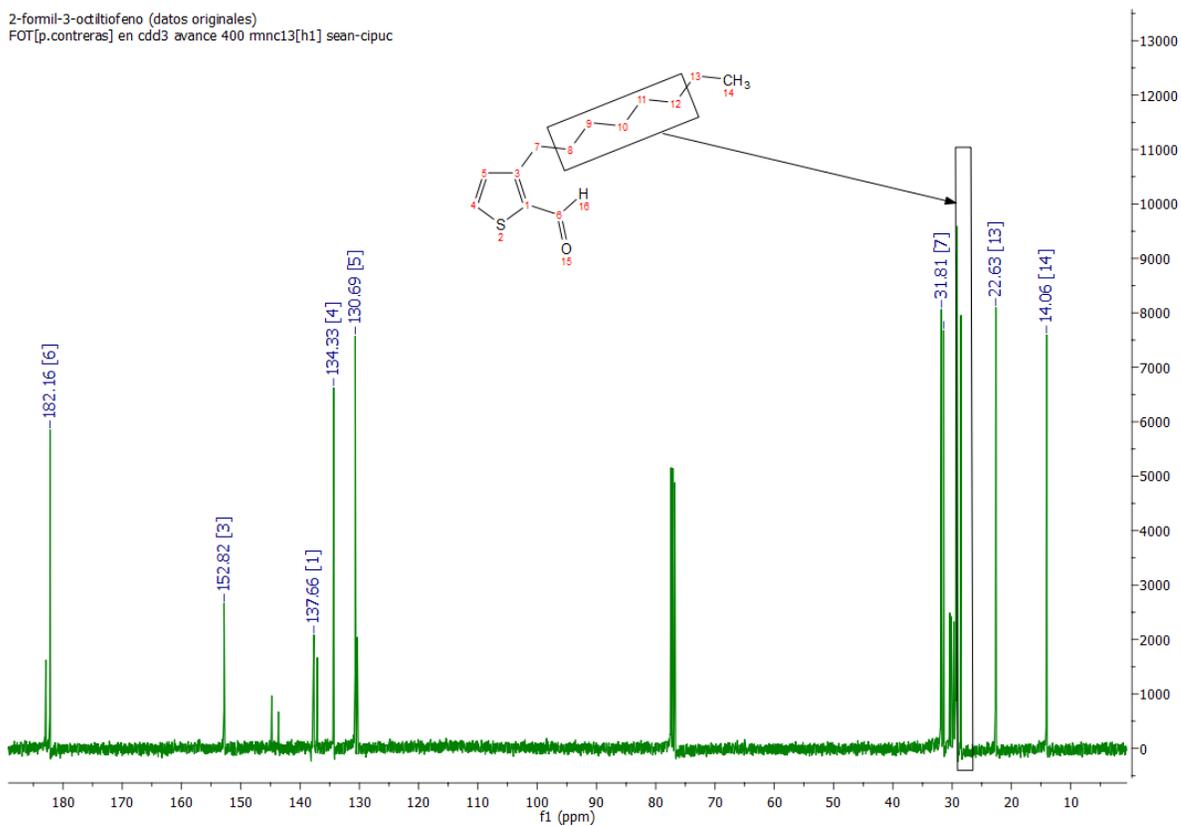
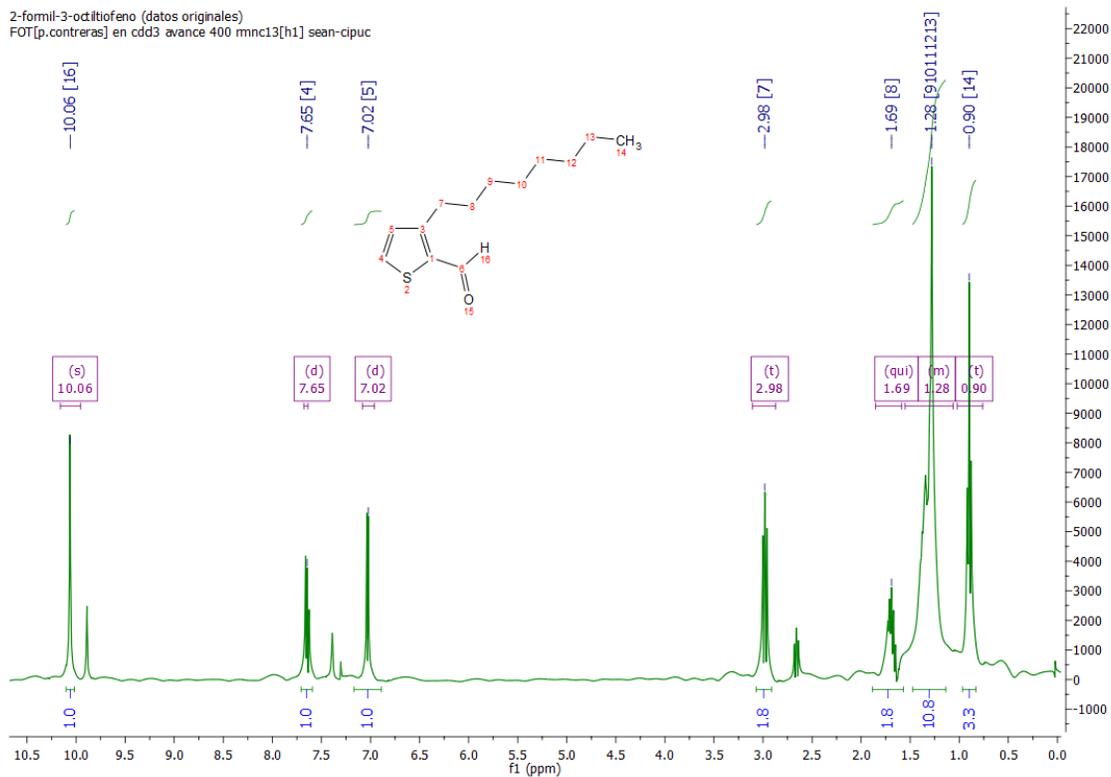
3-octitiofenoRMN (datos originales)
 OT [p.contreras] en cdc13 avance 400 rmc13[h1] sean-cipuc



3-octitiofenoRMN (datos originales)
 OT [p.contreras] en cdc13 avance 400 rmc13[h1] sean-cipuc

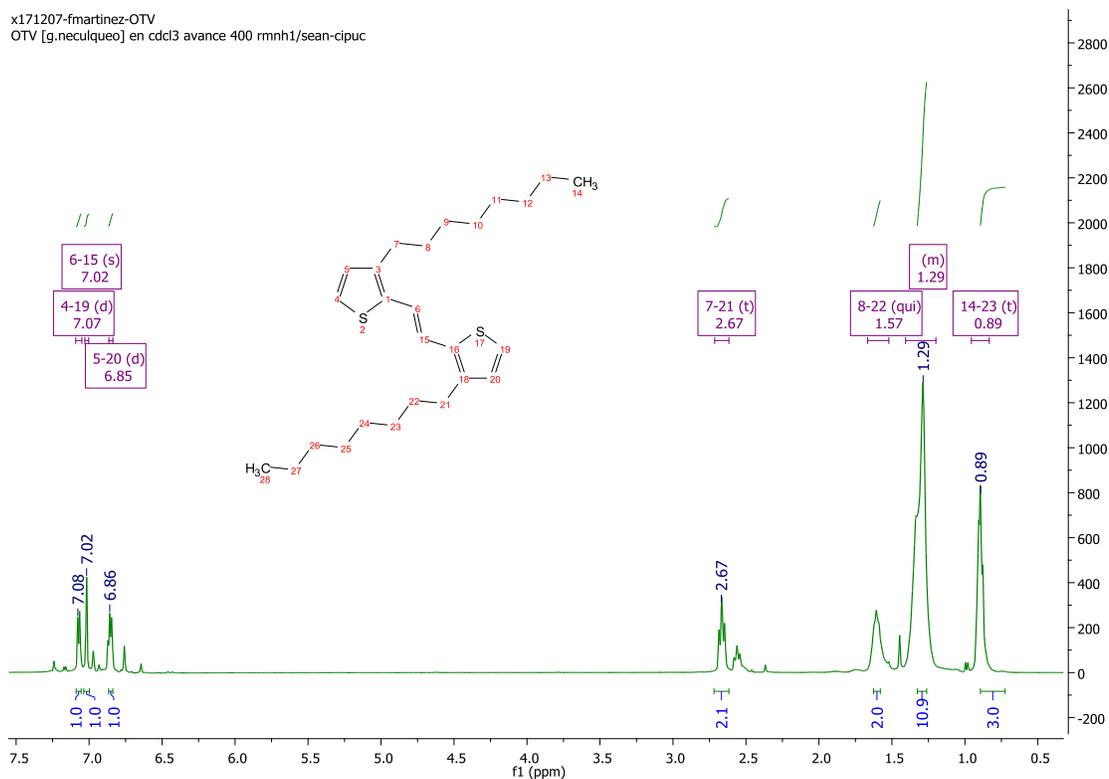


Espectro 1 ¹H-RMN y ¹³C-RMN de 3-octitiofeno.

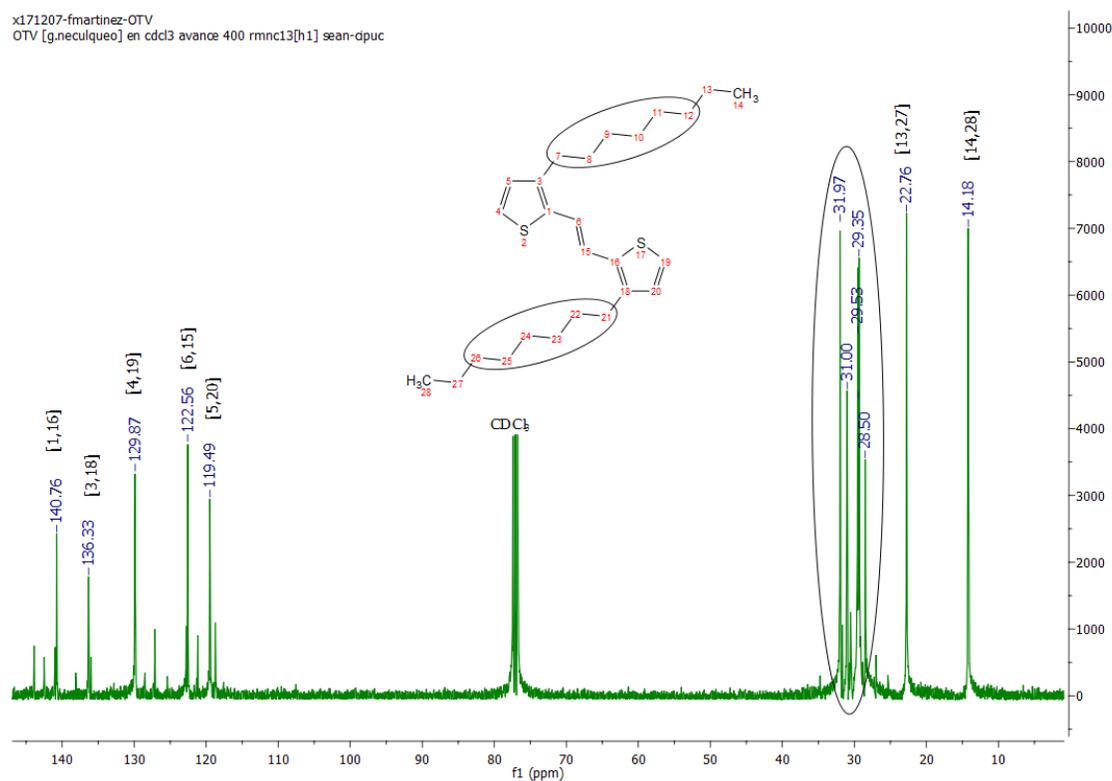


Espectro 2 ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de 3-octiltiofeno-2-carbaldehído (3OT-2CHO).

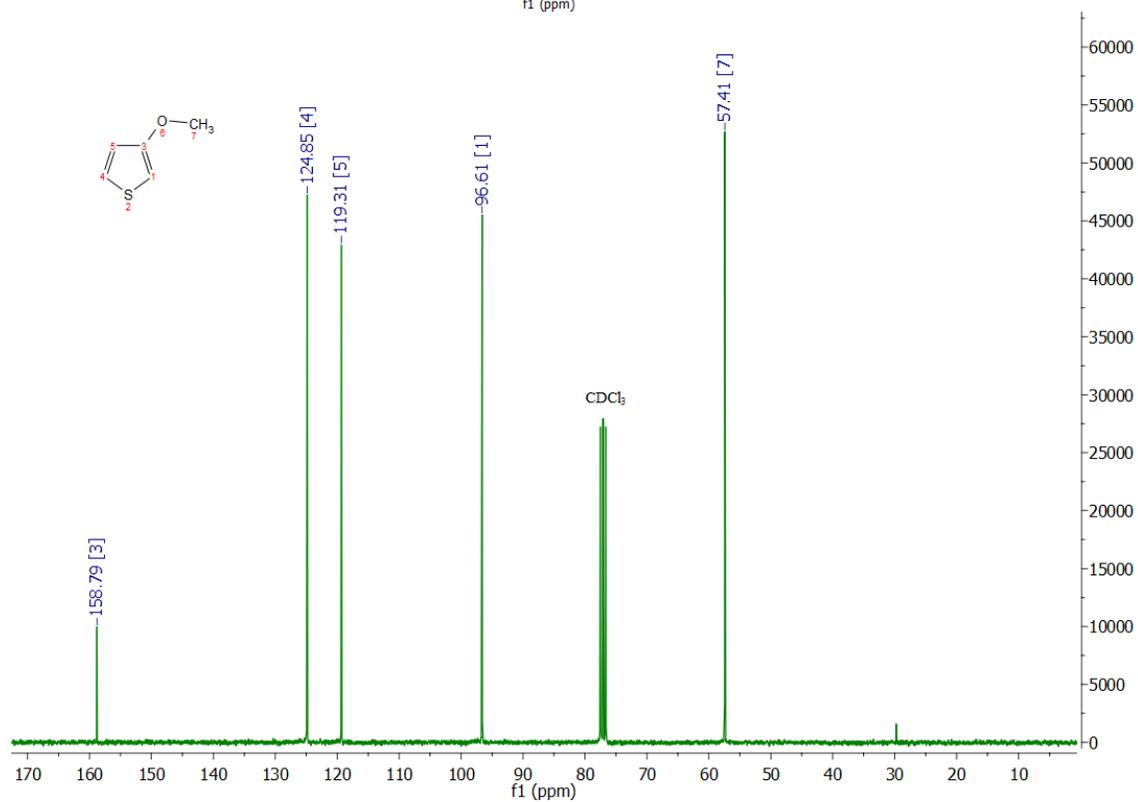
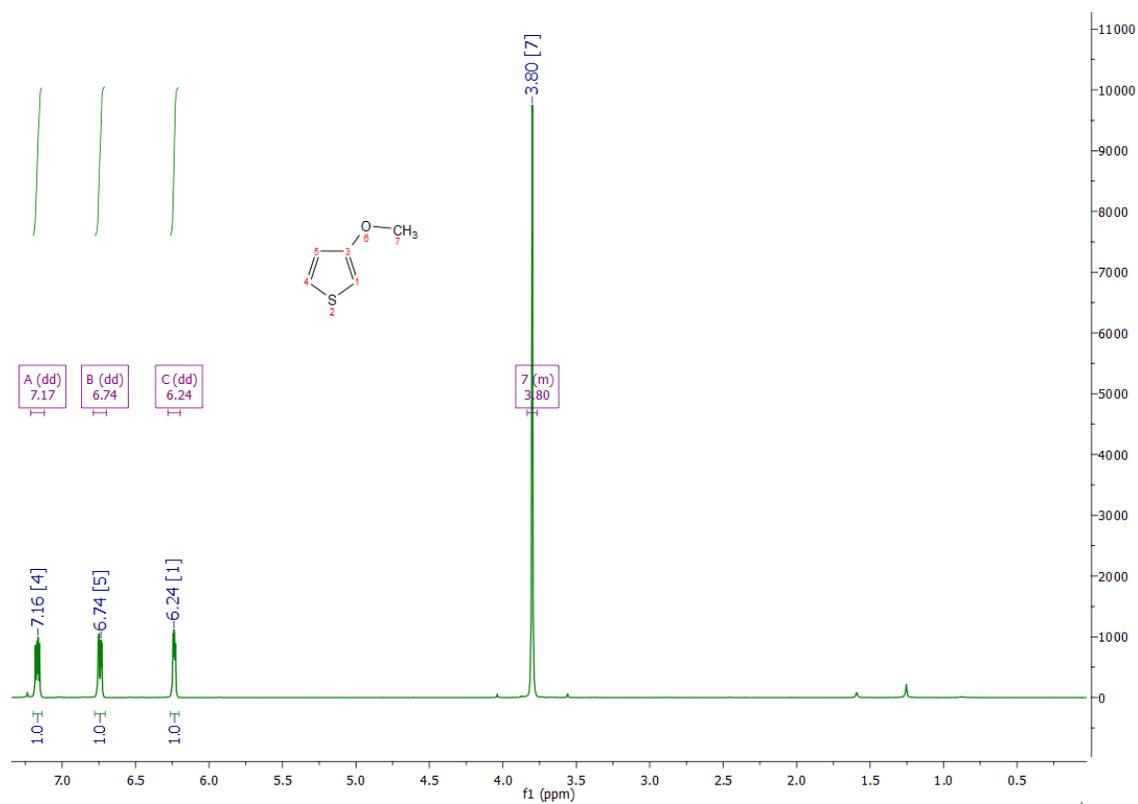
x171207-fmartinez-OTV
 OTV [g.neculqueo] en cdcl3 avance 400 rmnh1/sean-cipuc



x171207-fmartinez-OTV
 OTV [g.neculqueo] en cdcl3 avance 400 rmnc13[h1] sean-dpuc

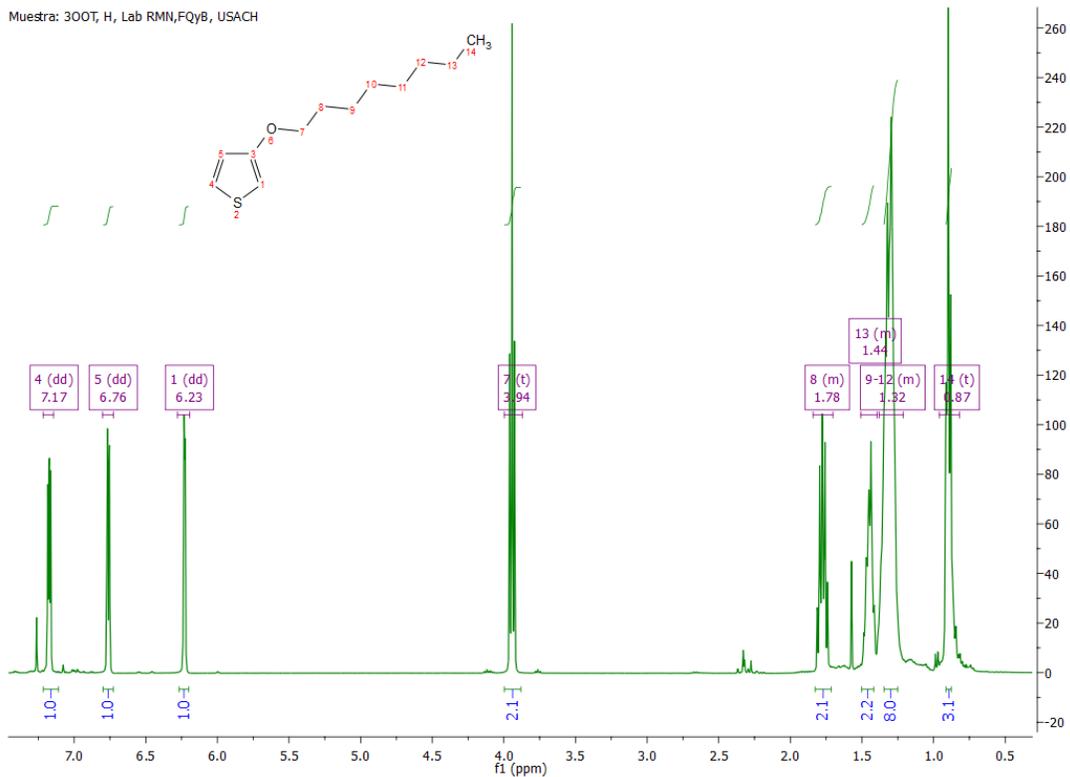


Espectro 3 ¹H-RMN y ¹³C-RMN de (E)-1,2-di-(3-octil-2-tienil)vinileno (3-OTV).

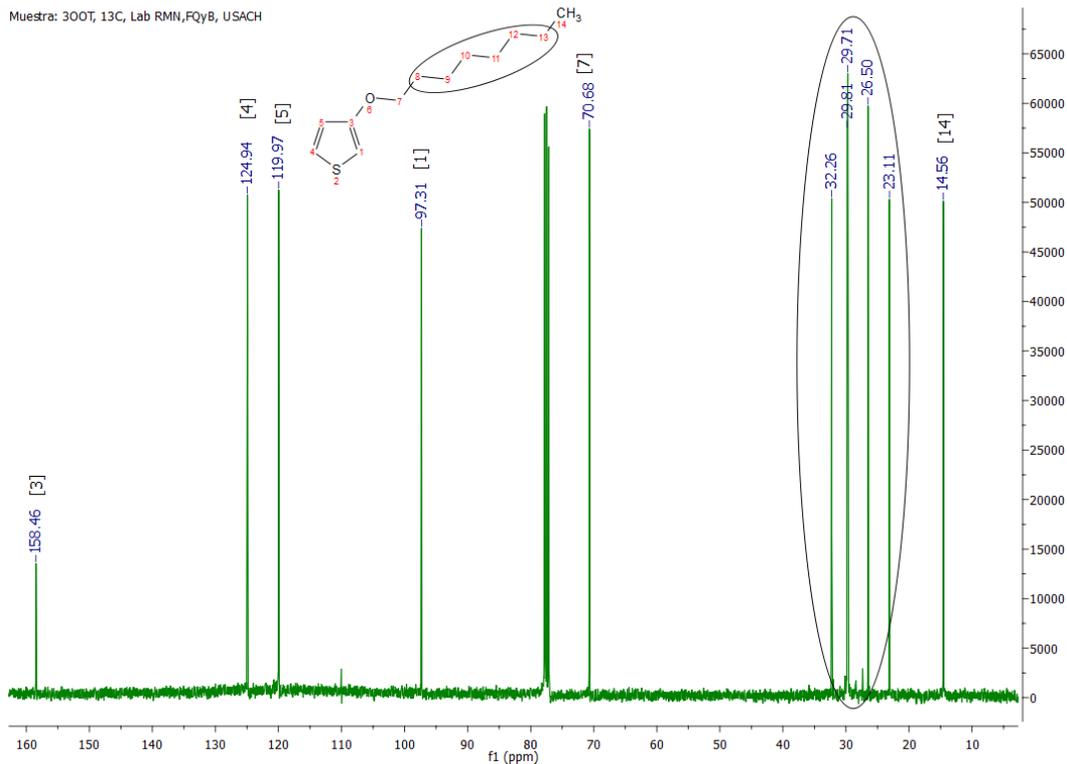


Espectro 4 ¹H-RMN y ¹³C-RMN de 3-metoxitiofeno (3-MOT).

Muestra: 3OOT, H, Lab RMN,FQyB, USACH

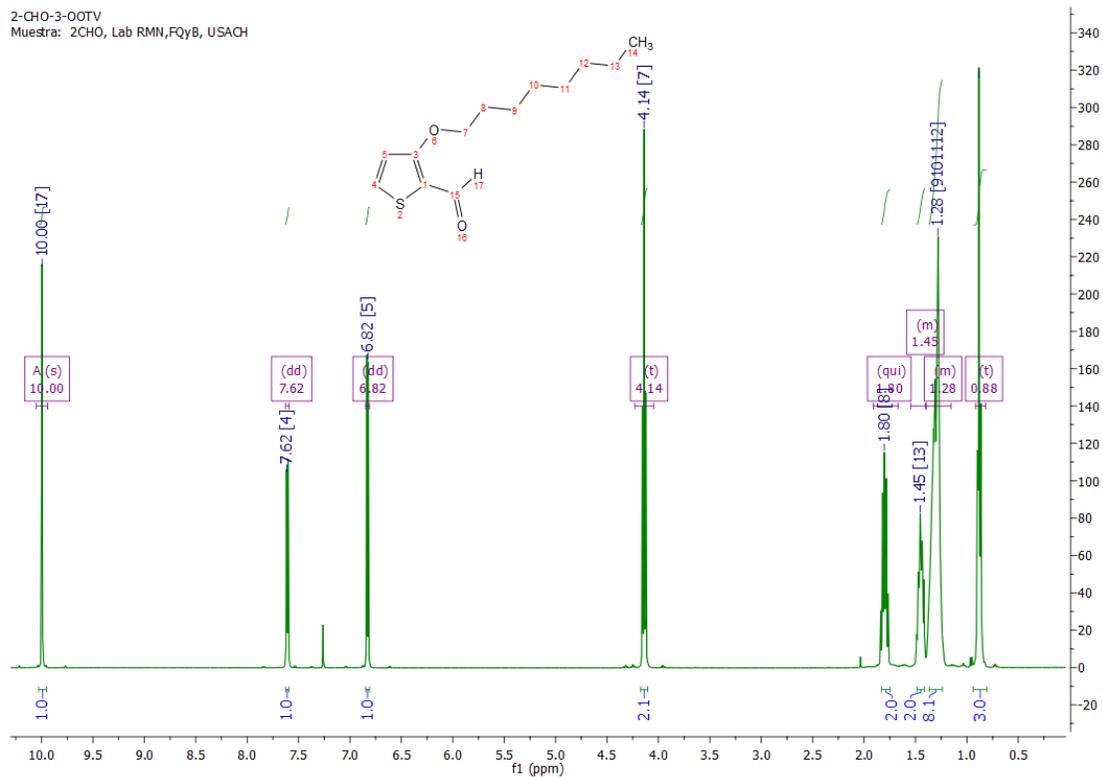


Muestra: 3OOT, 13C, Lab RMN,FQyB, USACH

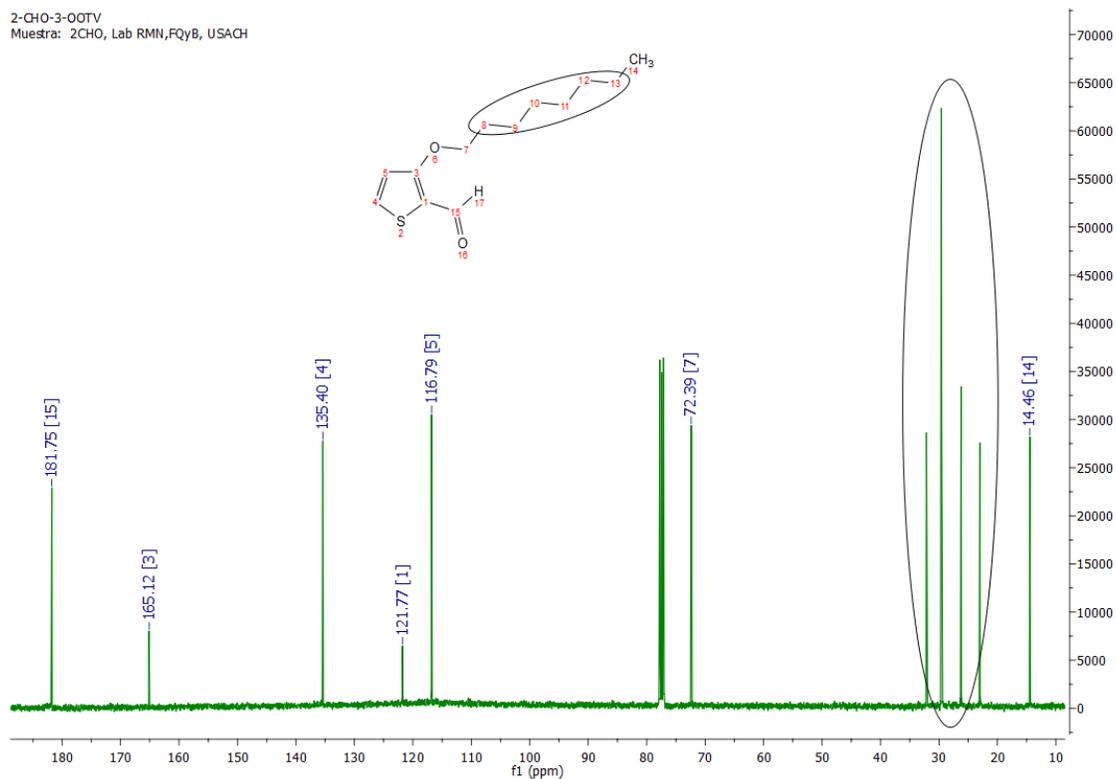


Espectro 5 ¹H-RMN y ¹³C-RMN de 3-octiloxitieno (3-OOT)

2-CHO-3-OOTV
 Muestra: 2CHO, Lab RMN,FQyB, USACH

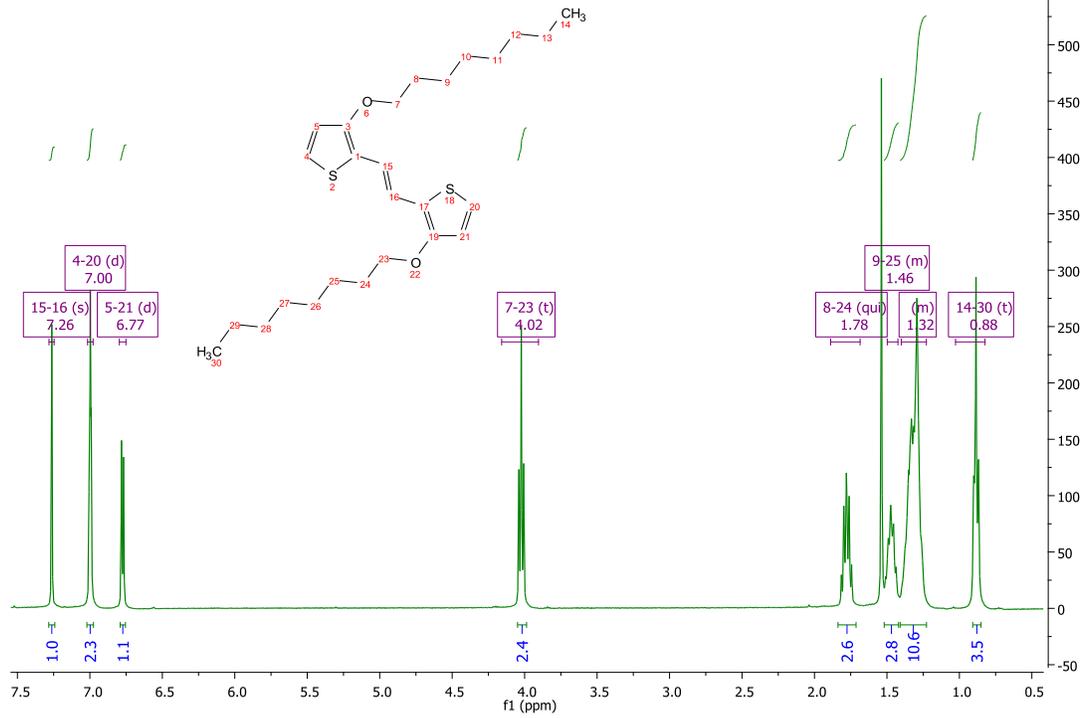


2-CHO-3-OOTV
 Muestra: 2CHO, Lab RMN,FQyB, USACH

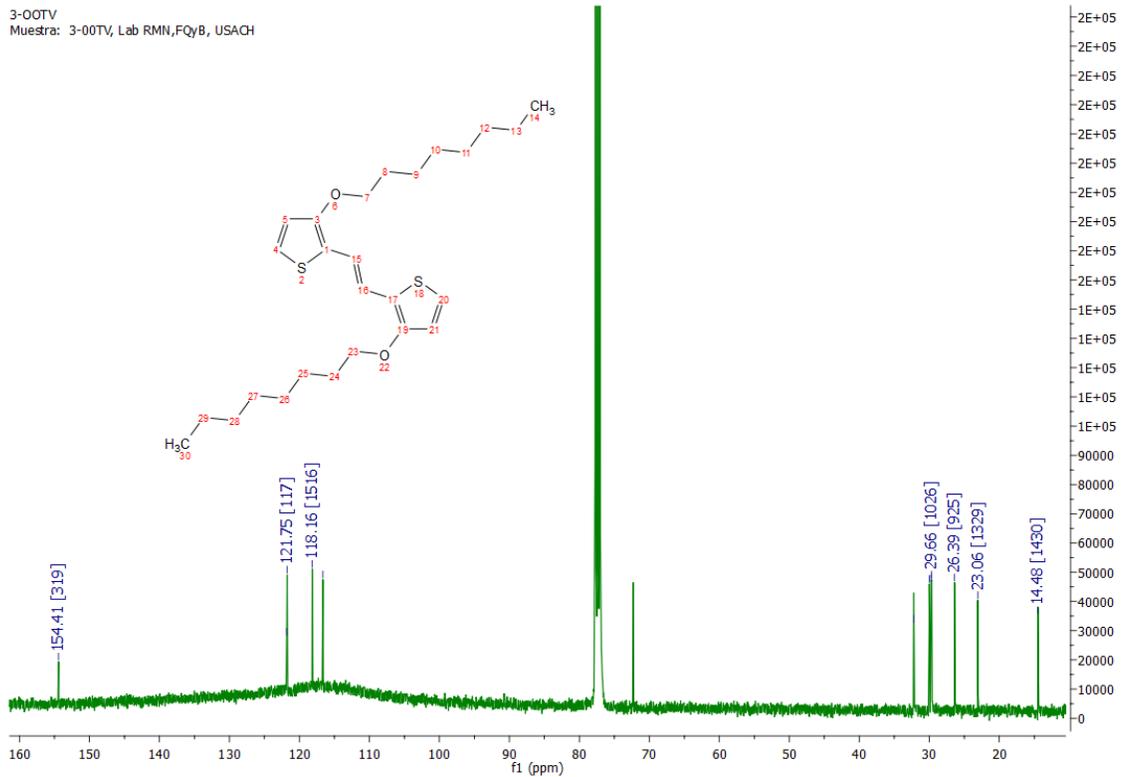


Espectro 6 $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$ 3-octiloxitofeno-2-carbaldehído (3OOT-2CHO).

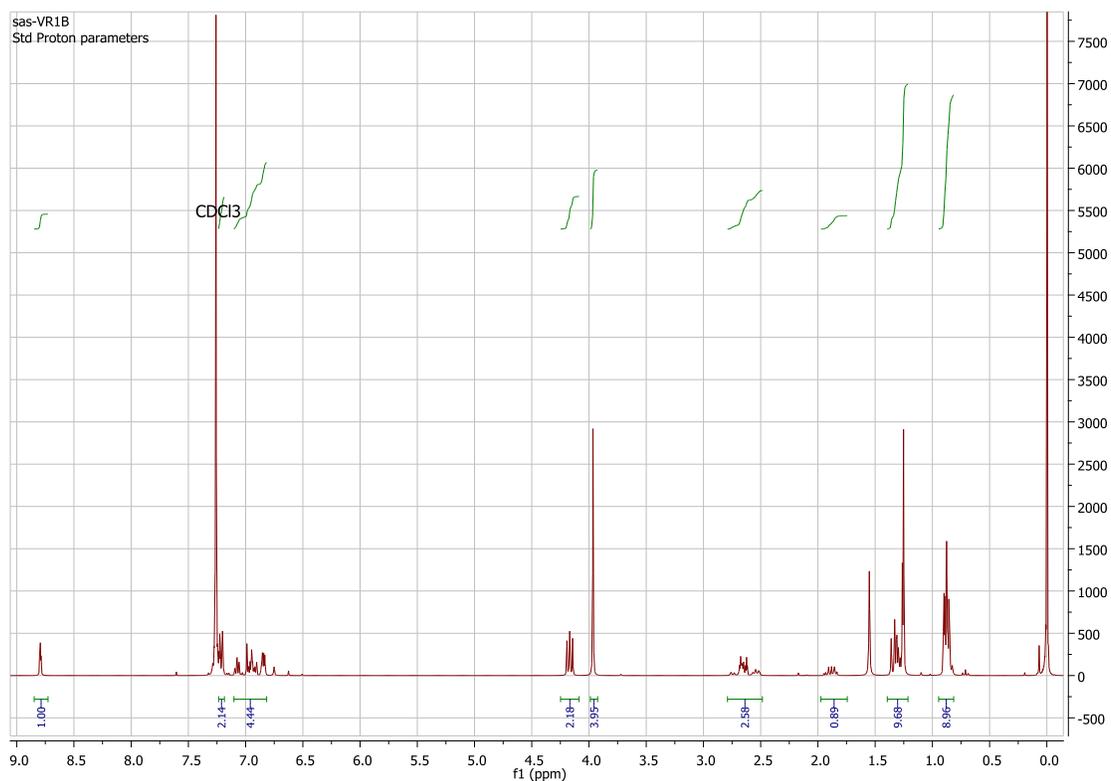
Muestra: 3-00TV, Lab RMN,FQyB, USACH



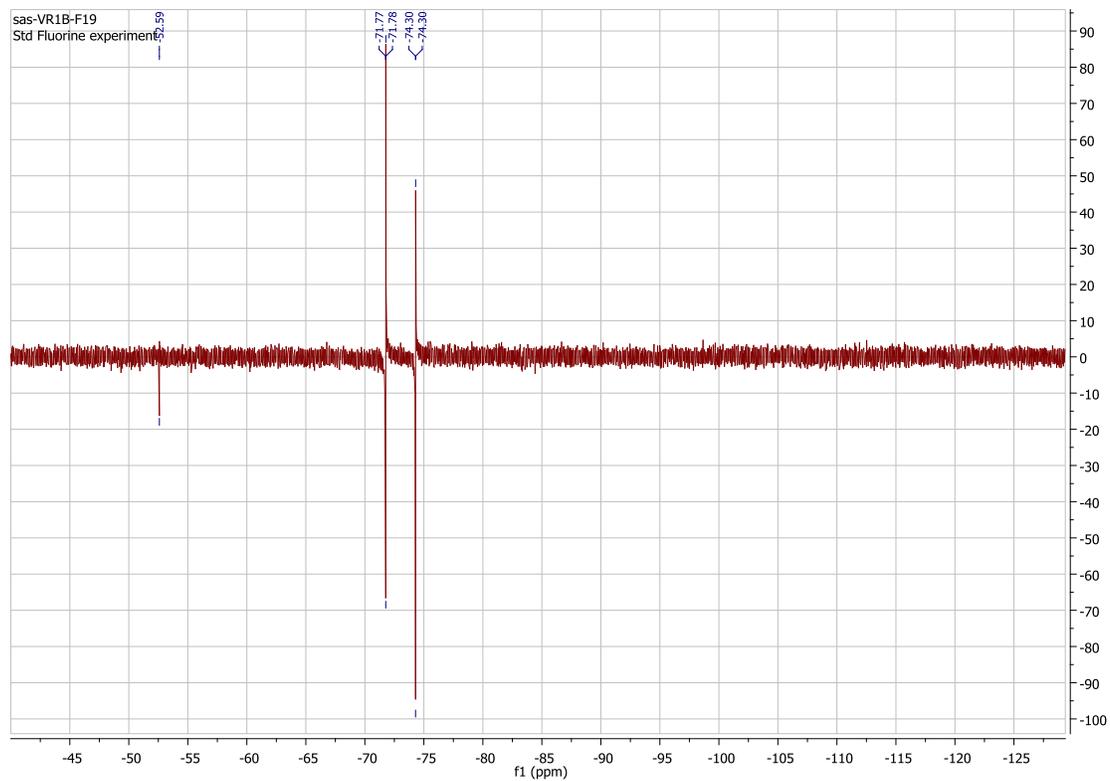
3-00TV
Muestra: 3-00TV, Lab RMN,FQyB, USACH



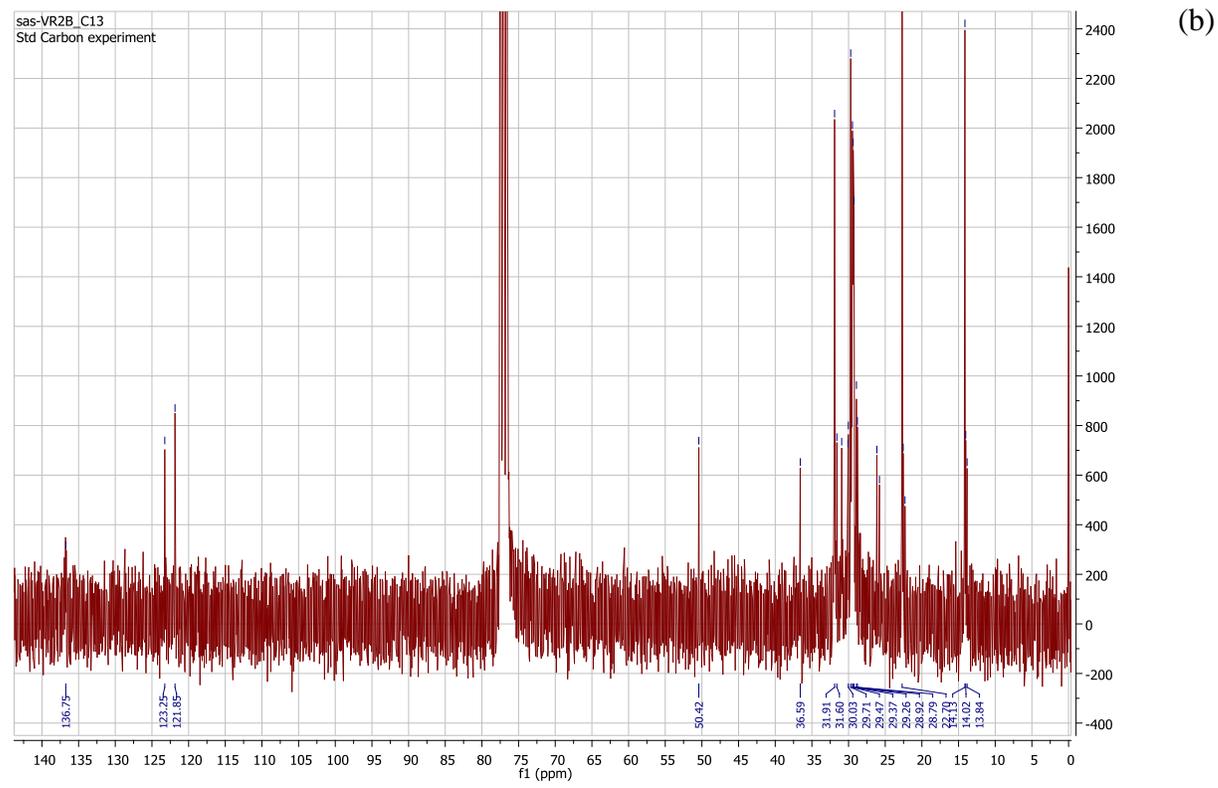
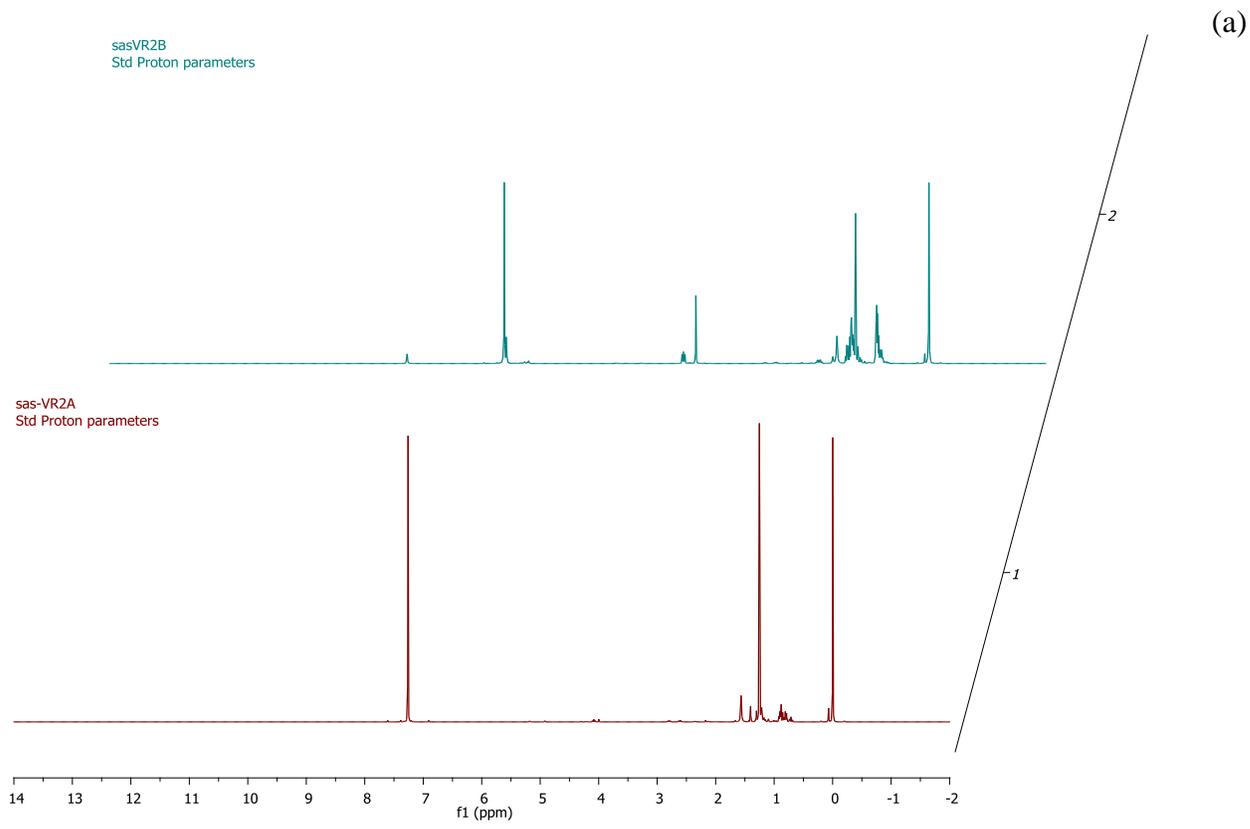
Espectro 7 ¹H-RMN y ¹³C-RMN (E)-1,2-di-(3-octoxi-2-tienil)vinileno (3-OOTV)



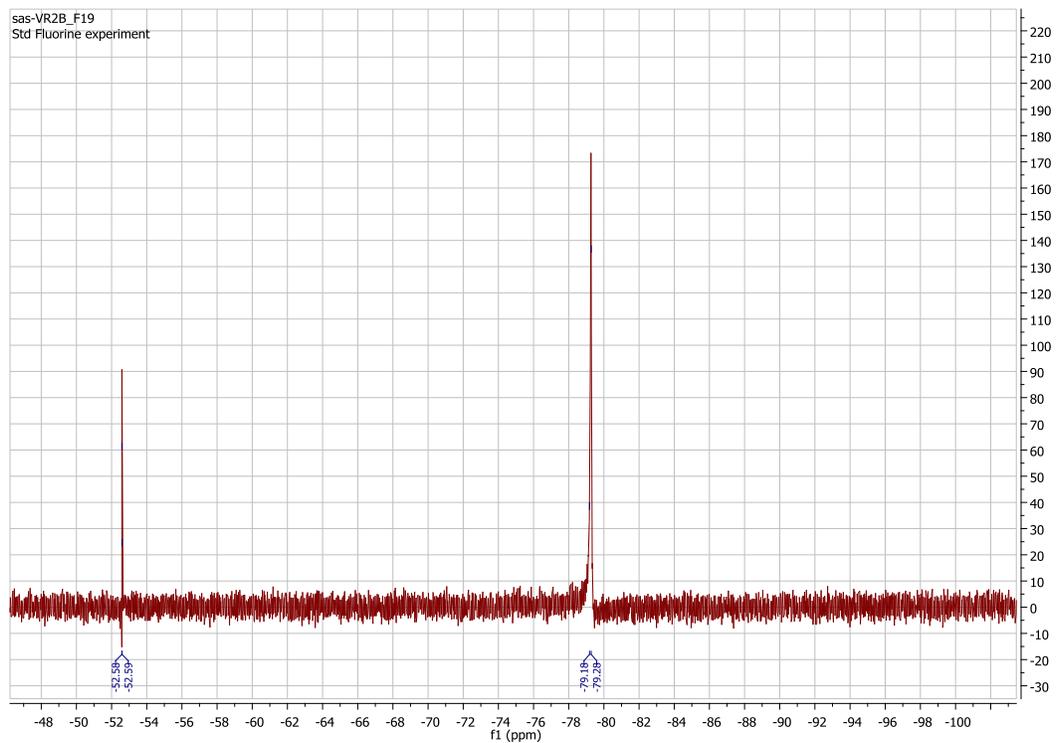
Espectro 8 ^1H -RMN polímero POTV-1A y POTV-1B.



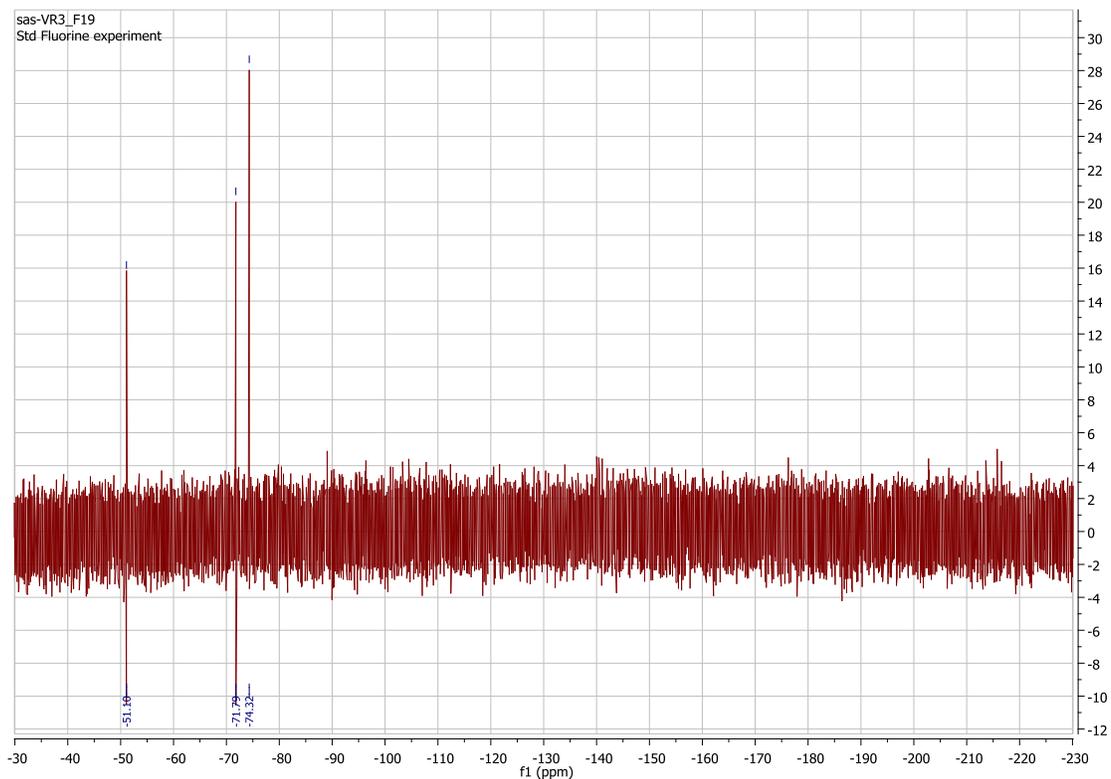
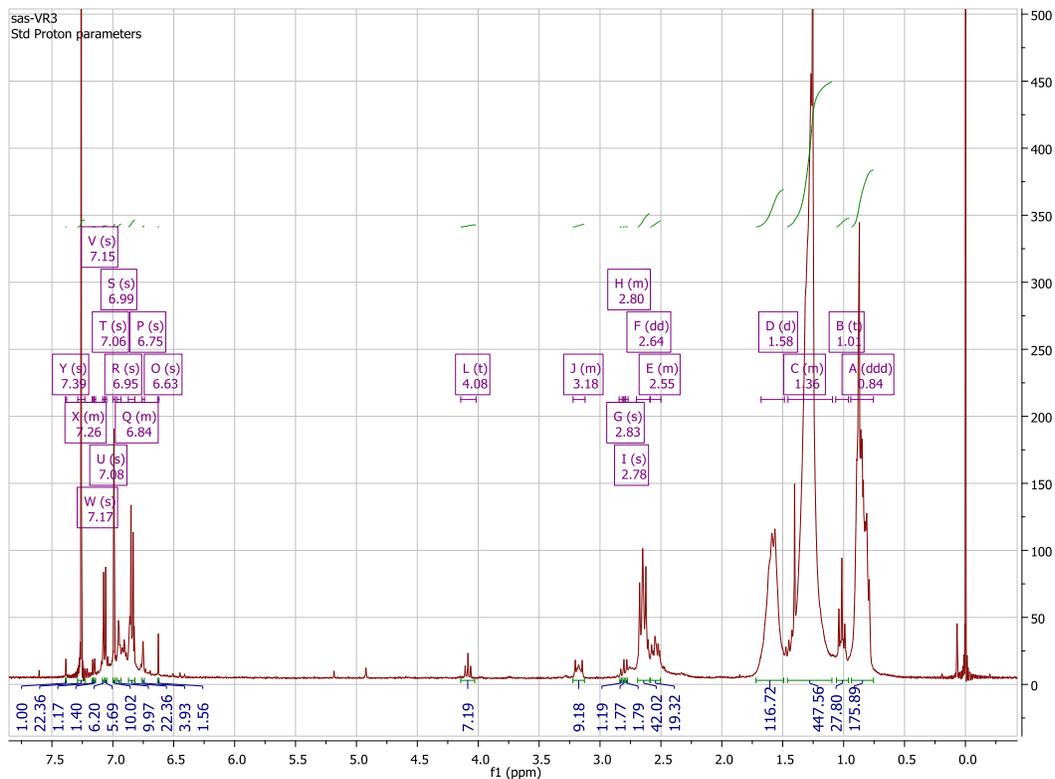
Espectro 10 ^{19}F -RMN del polímero POTV-1B.



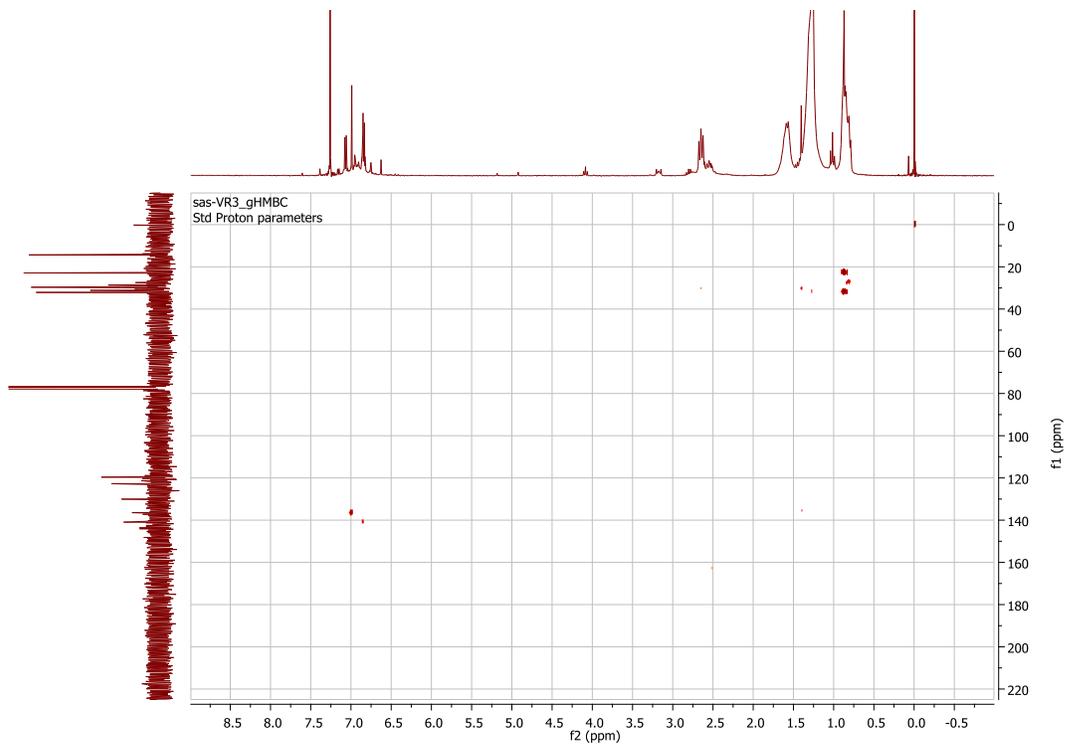
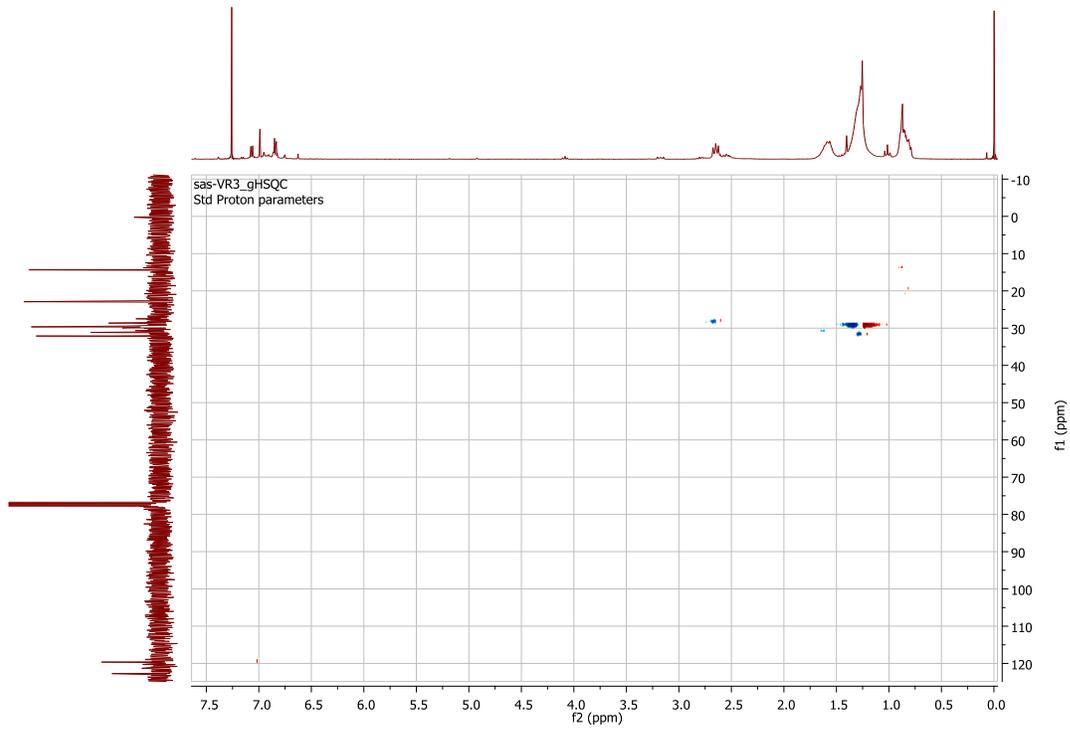
Espectro 11 (a) ^1H -RMN del polímero POTV-2A y POTV-2B. (b) ^{13}C -RMN del polímero POTV-2B.



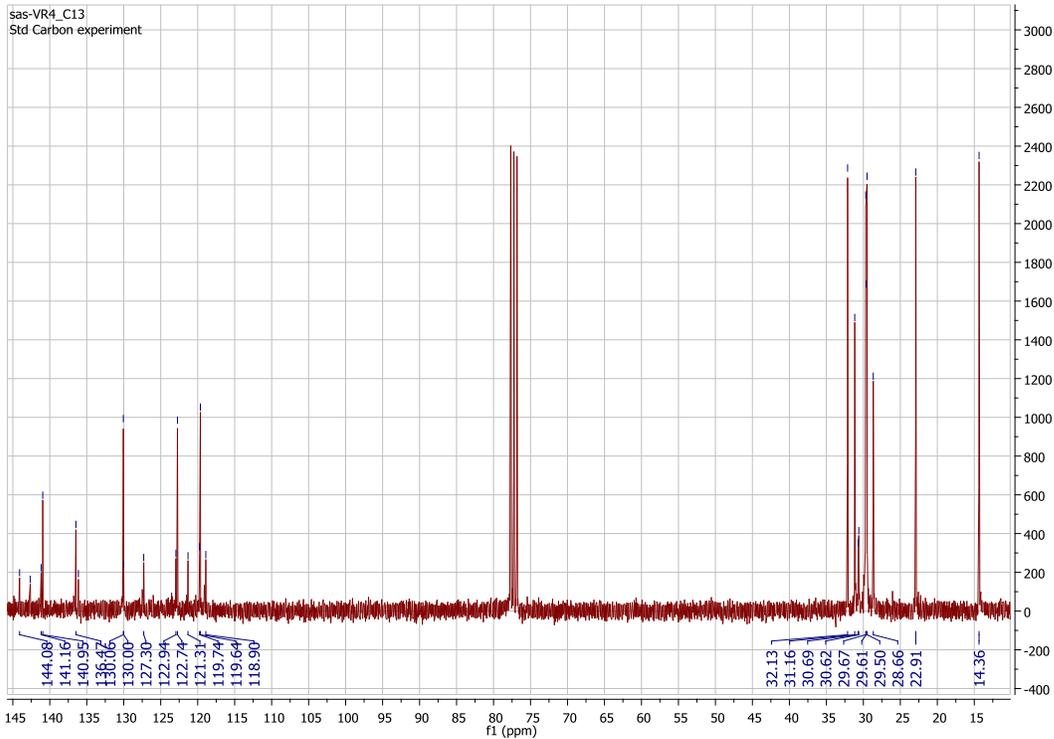
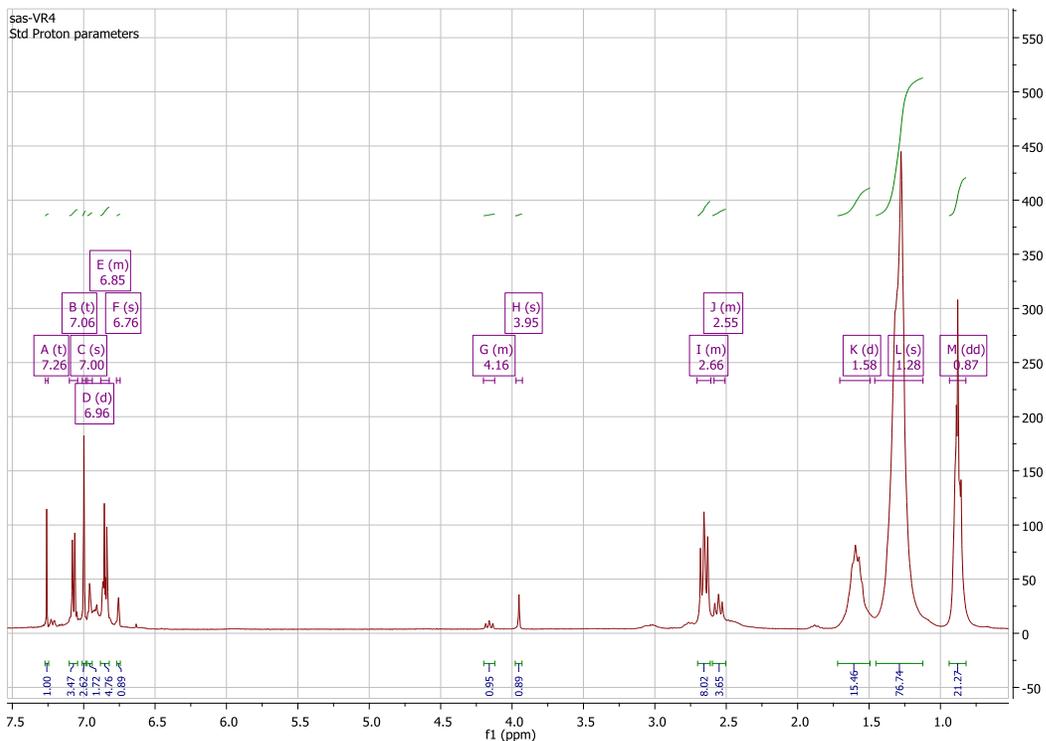
Espectro 12 ^{19}F -RMN del polímero POTV-2B.



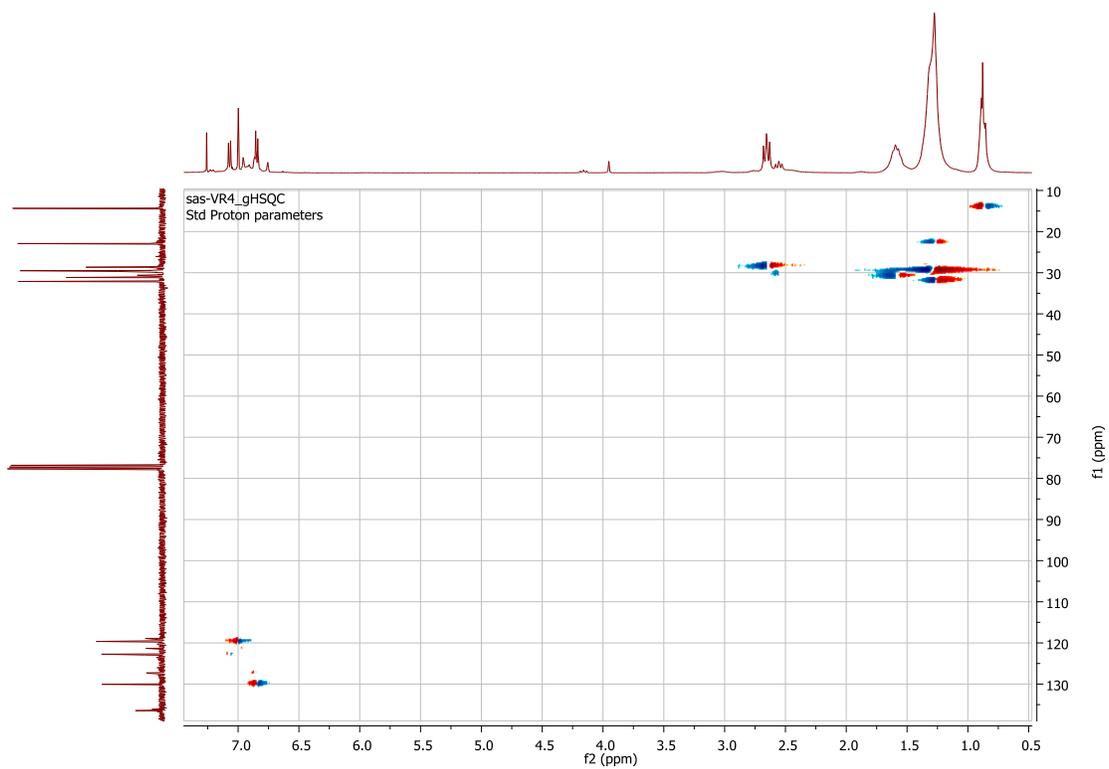
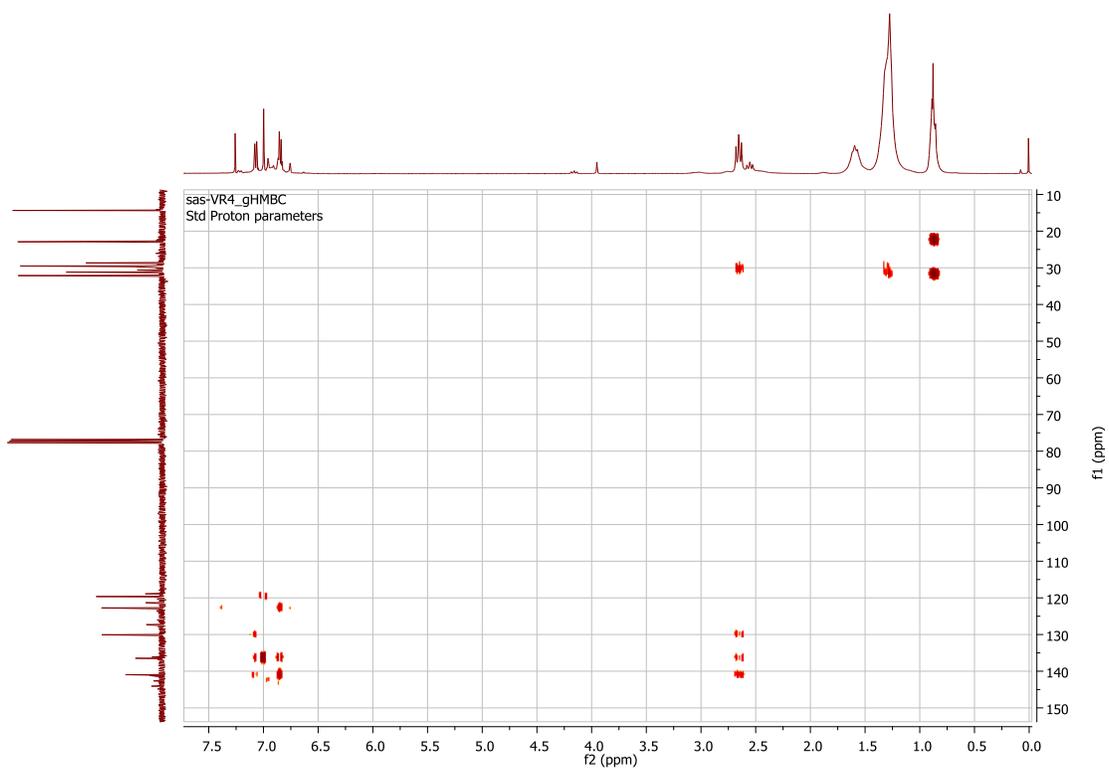
Espectro 13 ^1H -RMN y ^{19}F -RMN del polímero POTV-3.



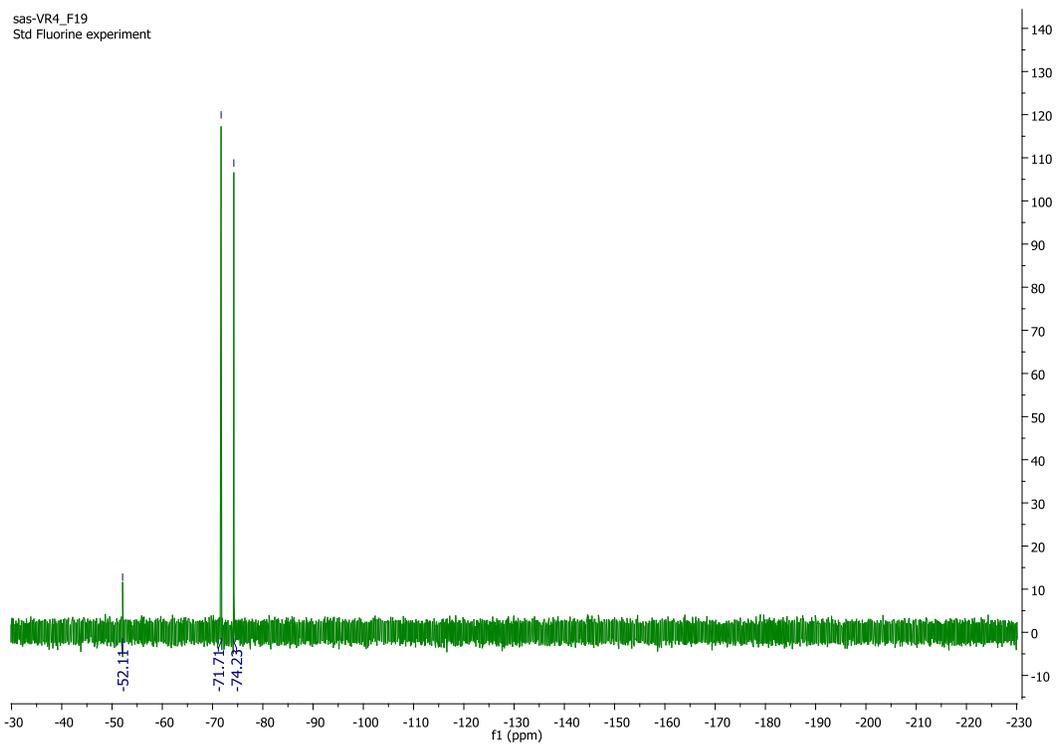
Espectro 14 HSQC y HMBC del polímero POTV-3.



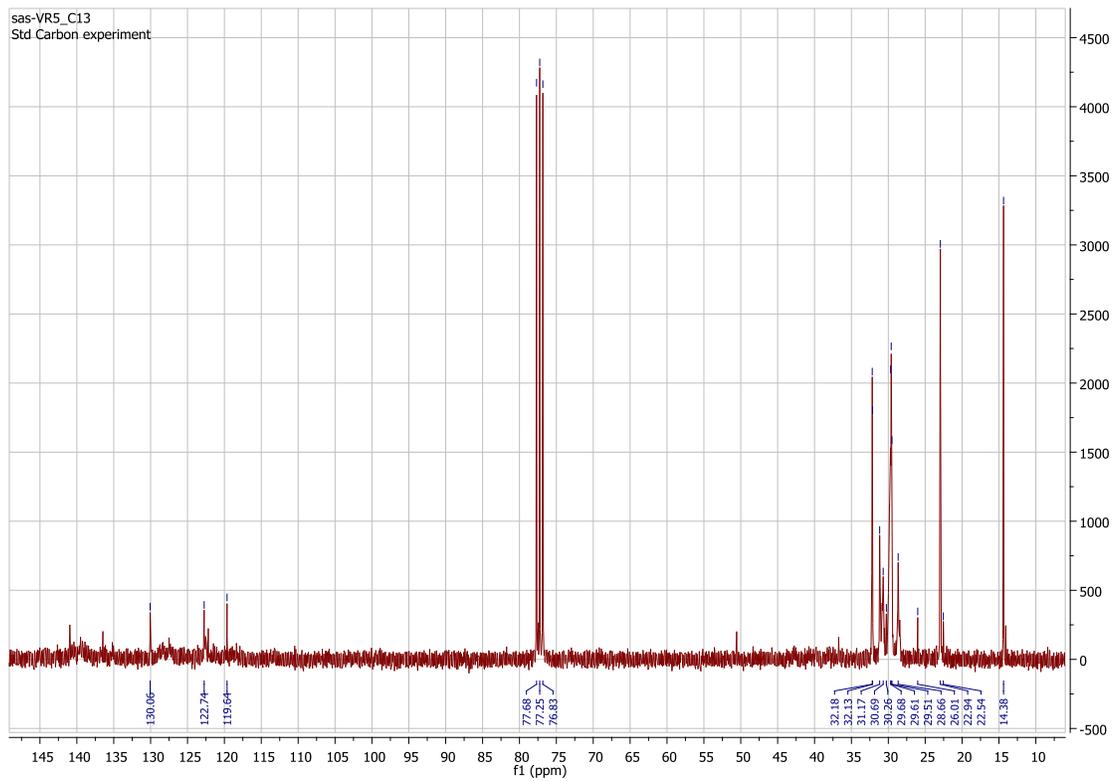
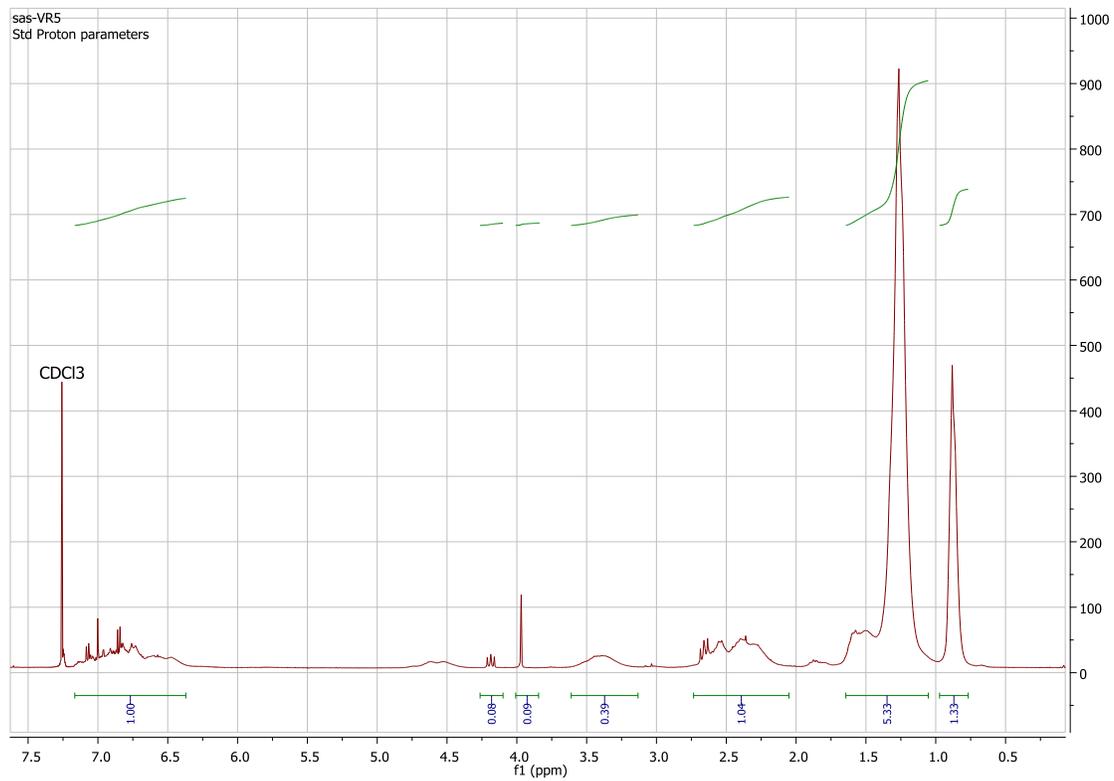
Espectro 15 ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polímero POTV-4.



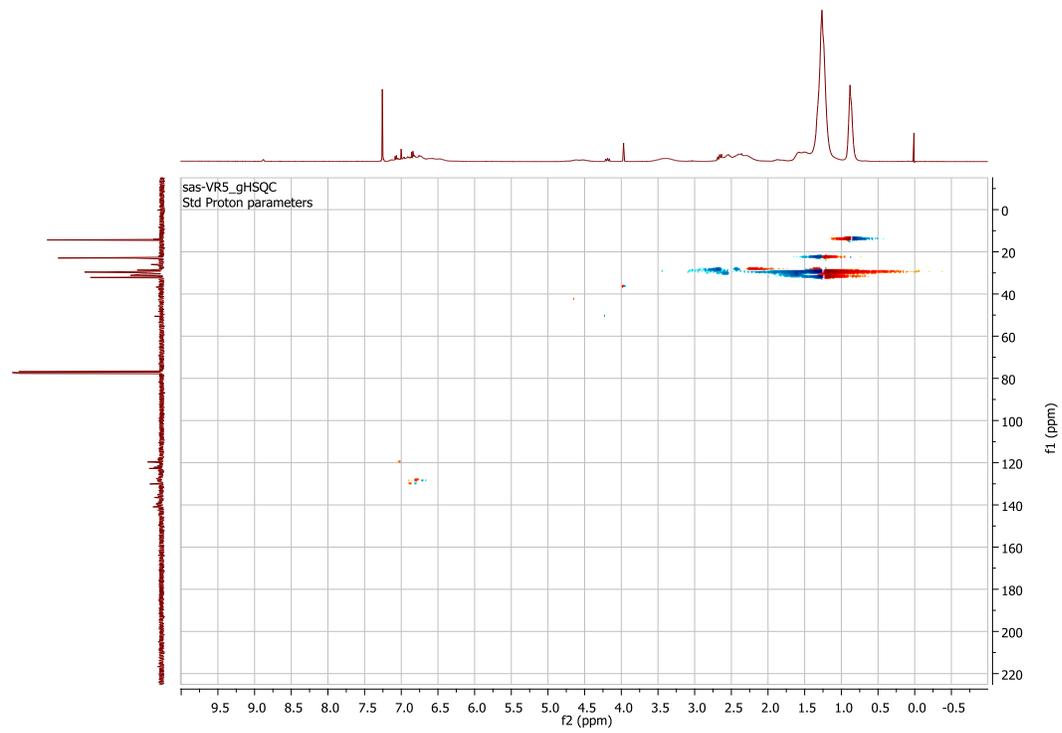
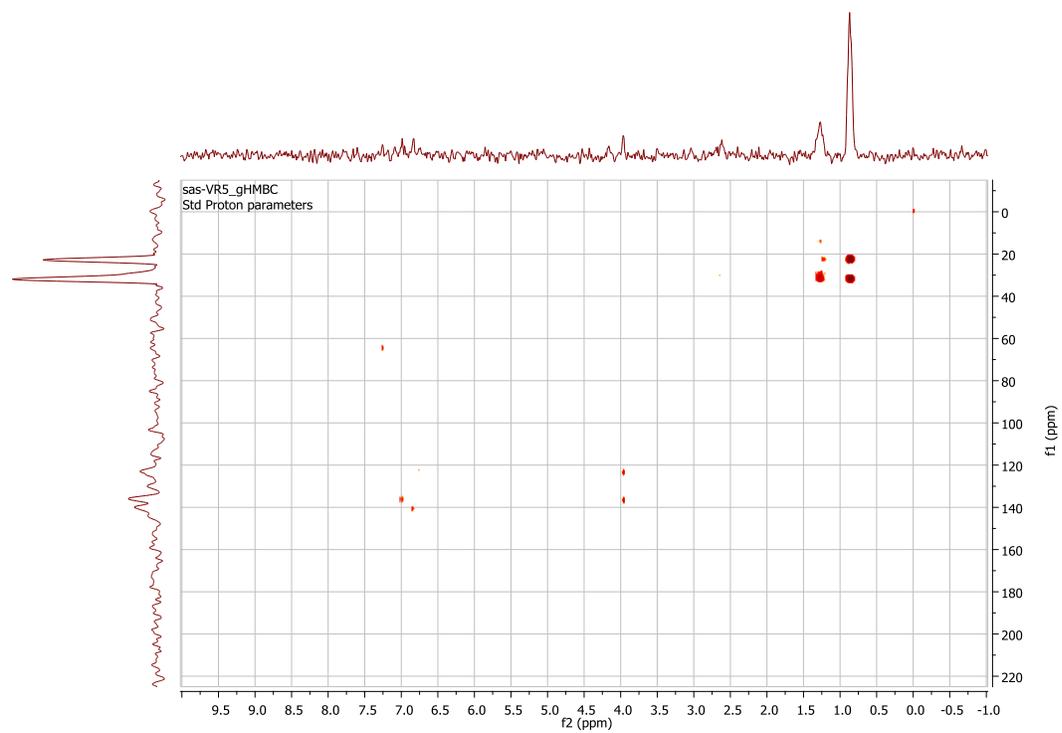
Espectro 16 HMBC y HSQC del polímero POTV-4.



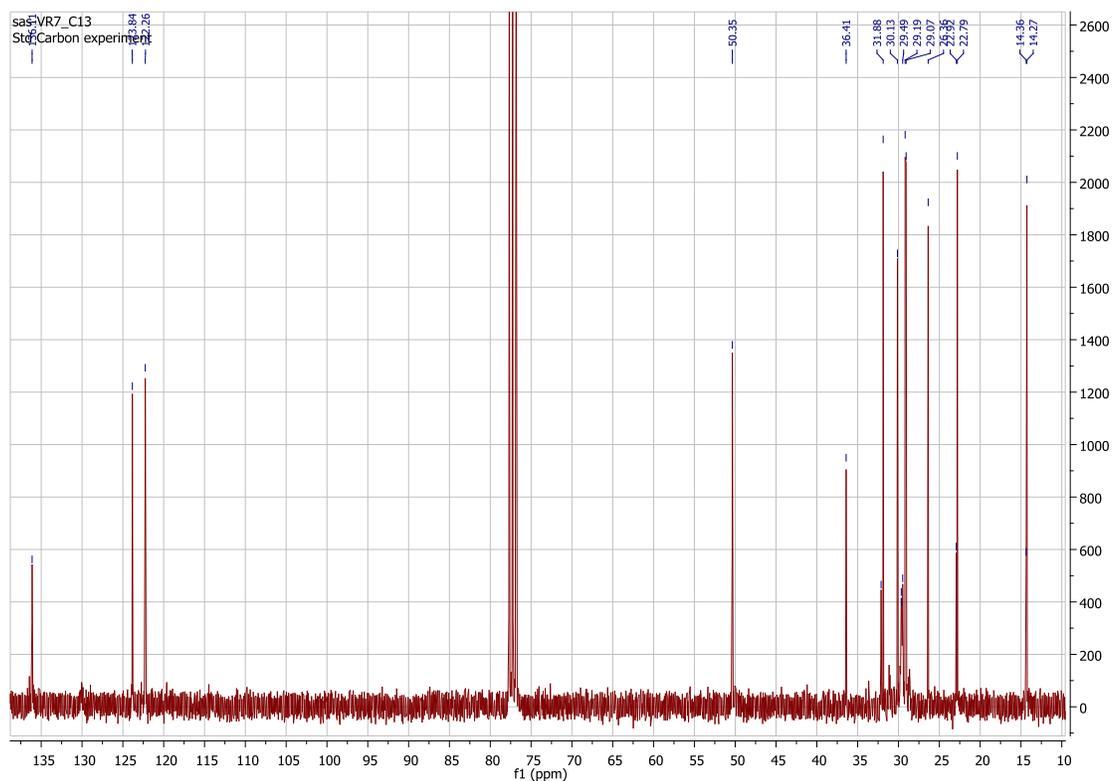
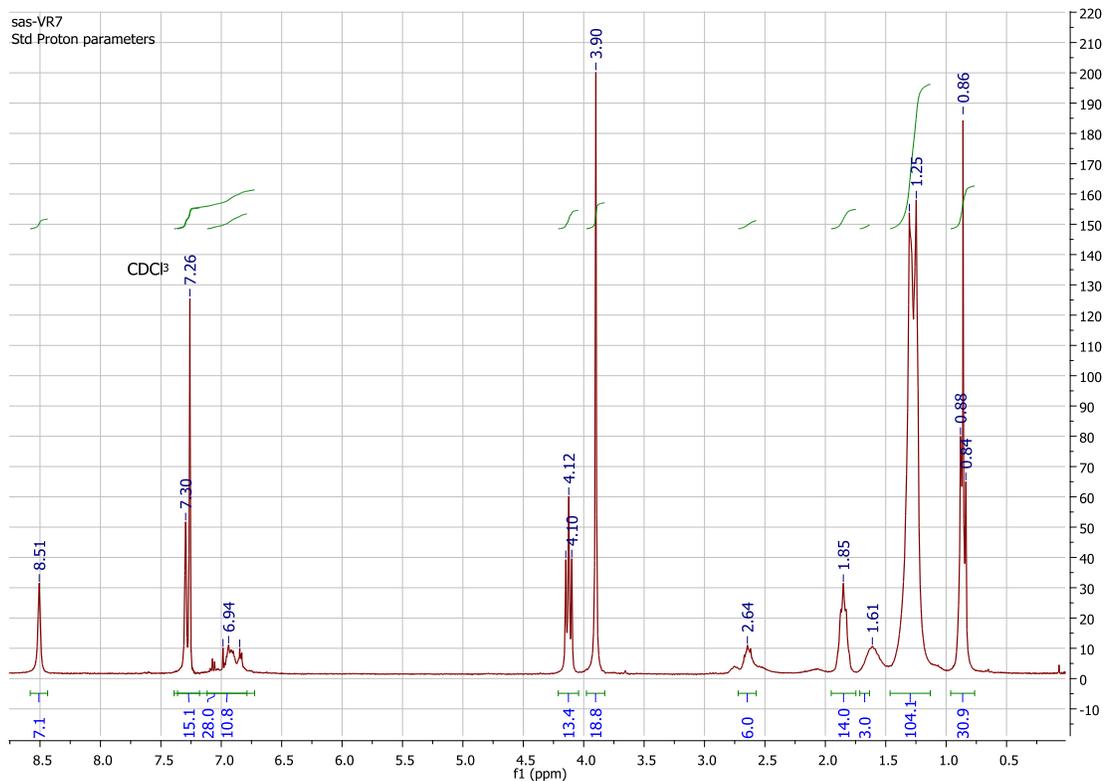
Espectro 17 ^{19}F -RMN del polímero POTV-4.



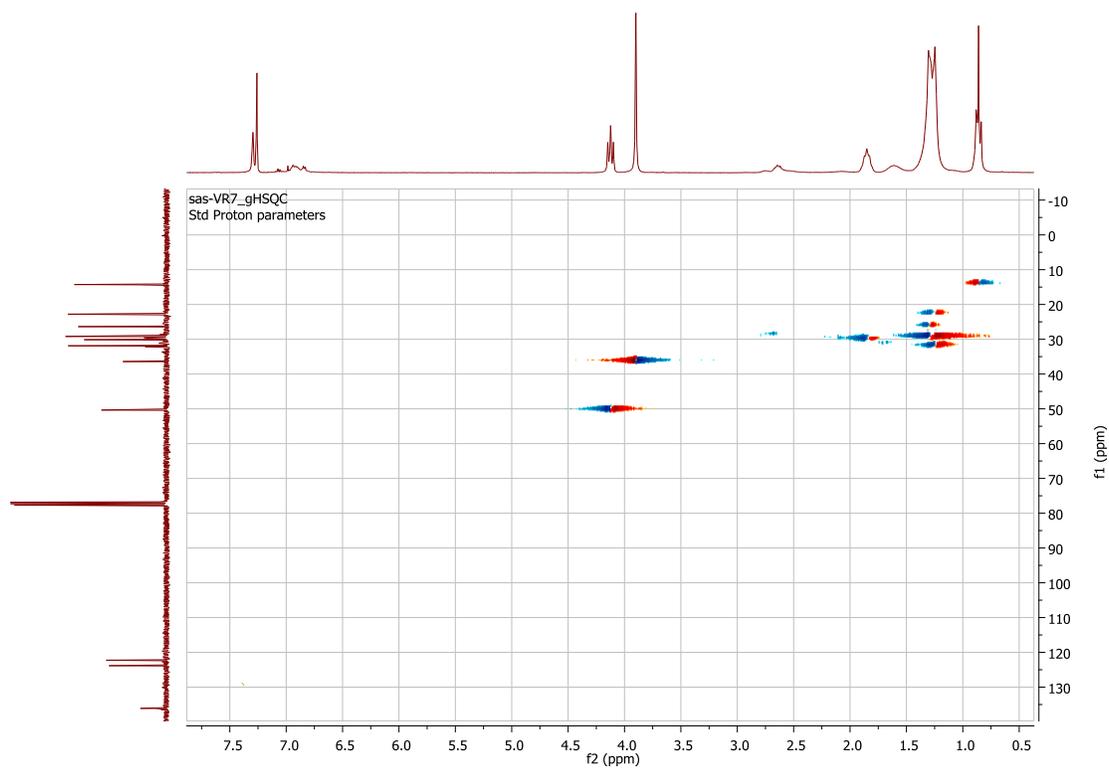
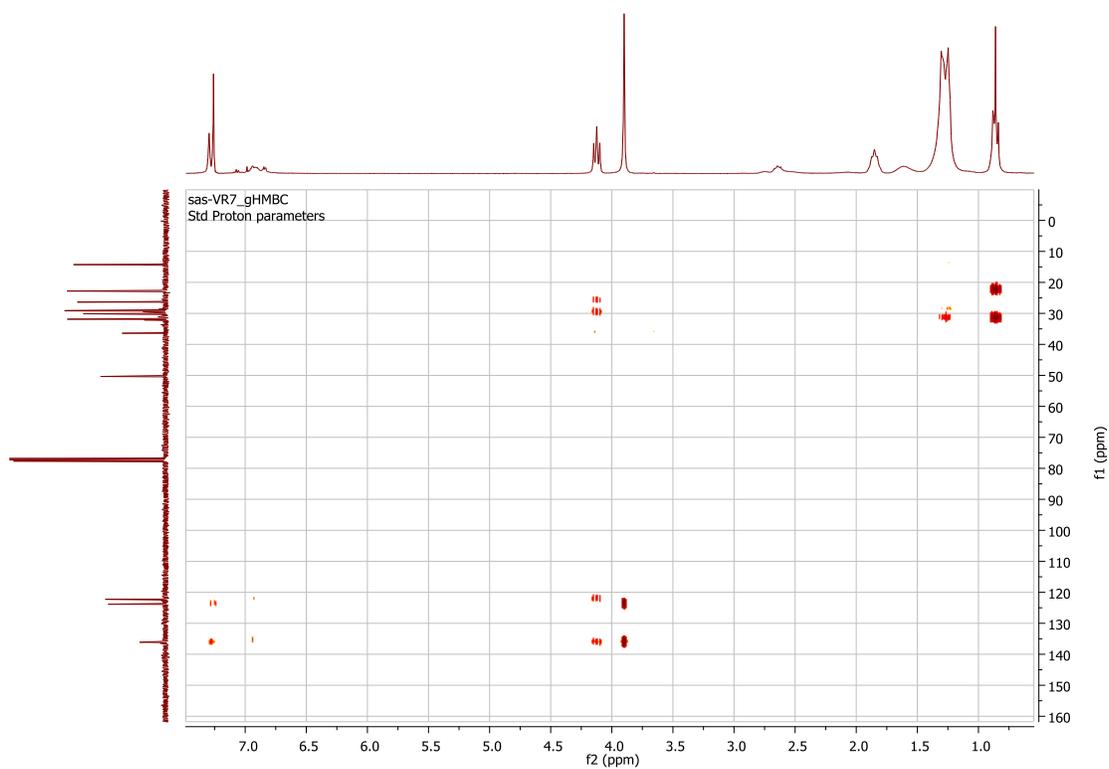
Espectro 18 ¹H-RMN y ¹³C-RMN del polímero POTV-5.



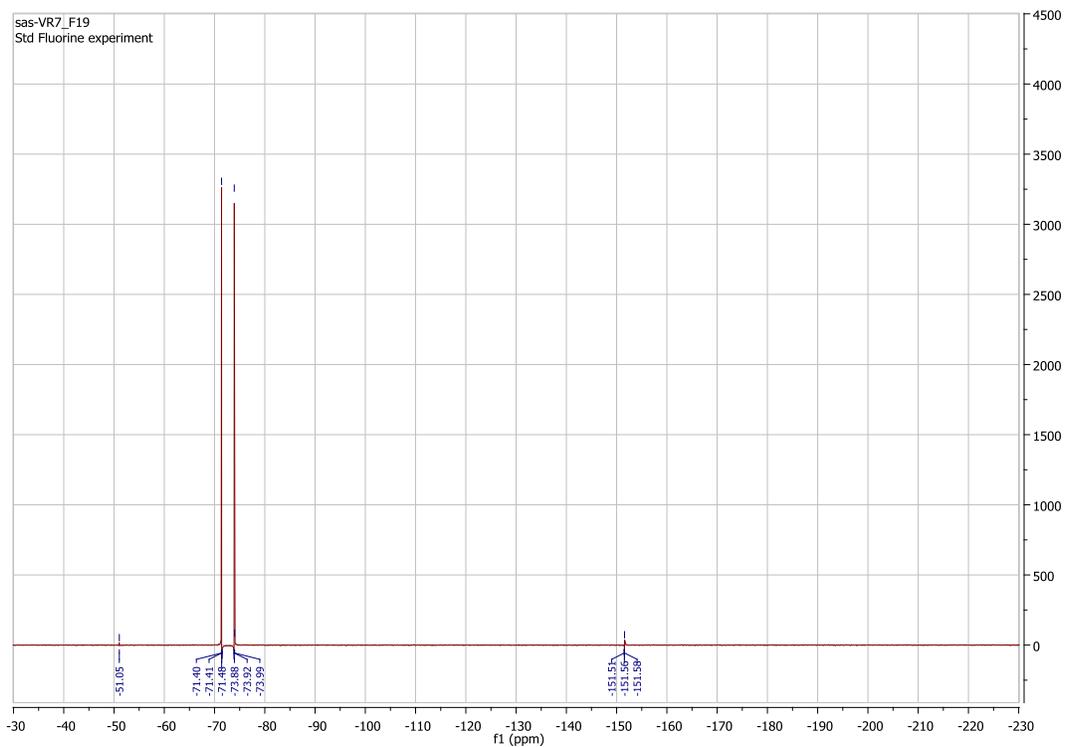
Espectro 19 HMBC y HSQC del polímero POTV-5.



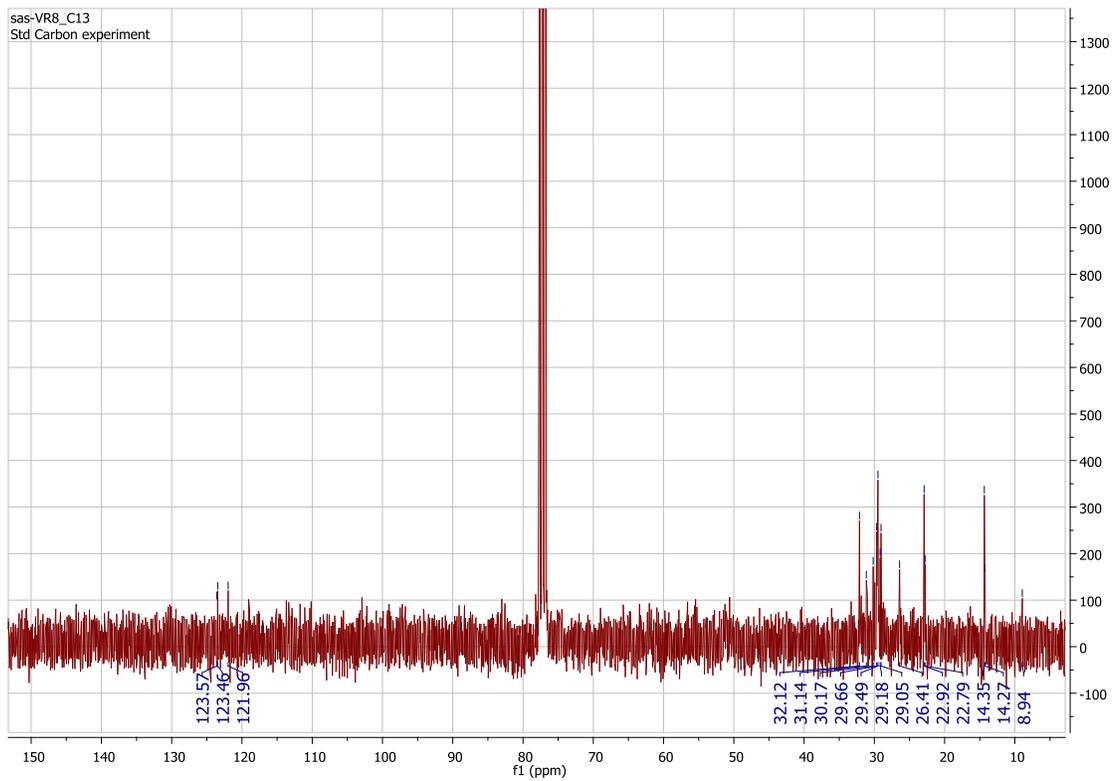
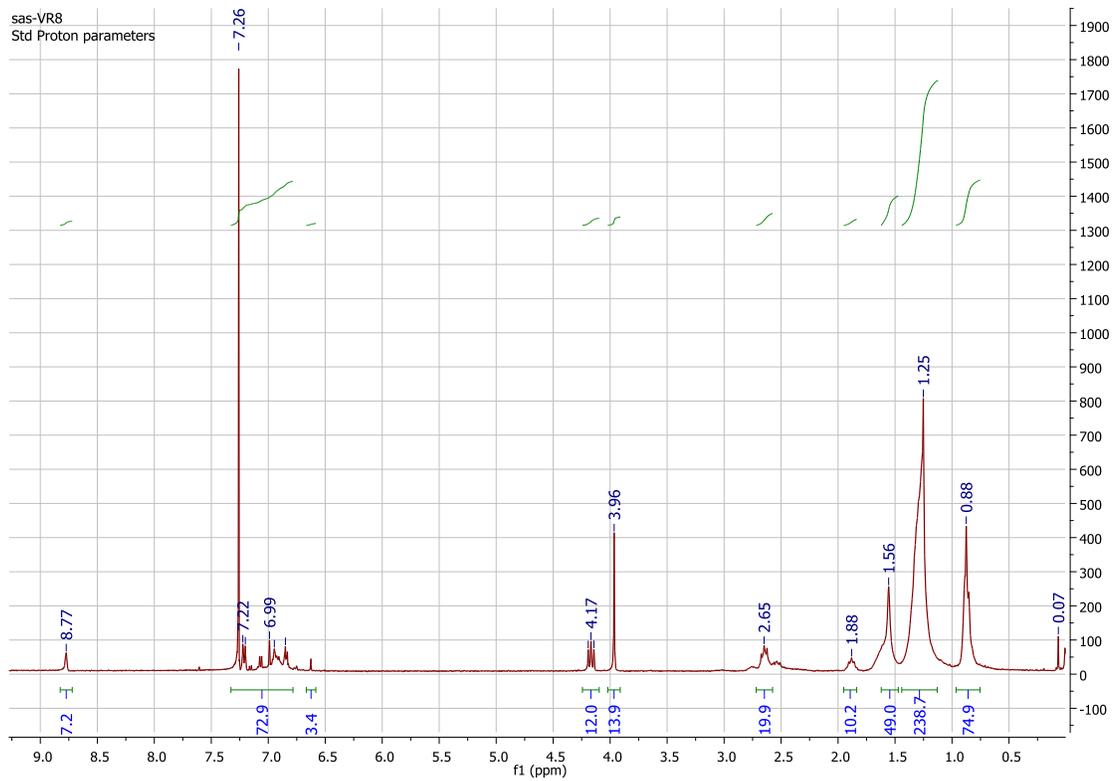
Espectro 20 ¹H-RMN y ¹³C-RMN del polímero POTV-7.



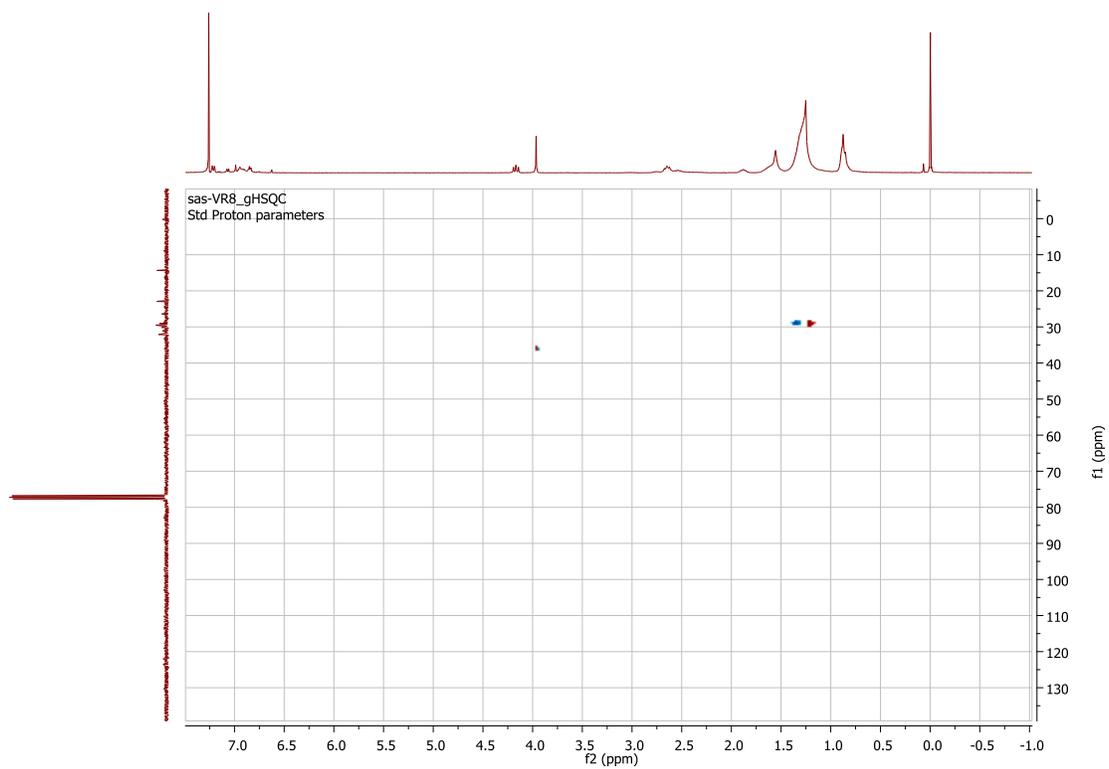
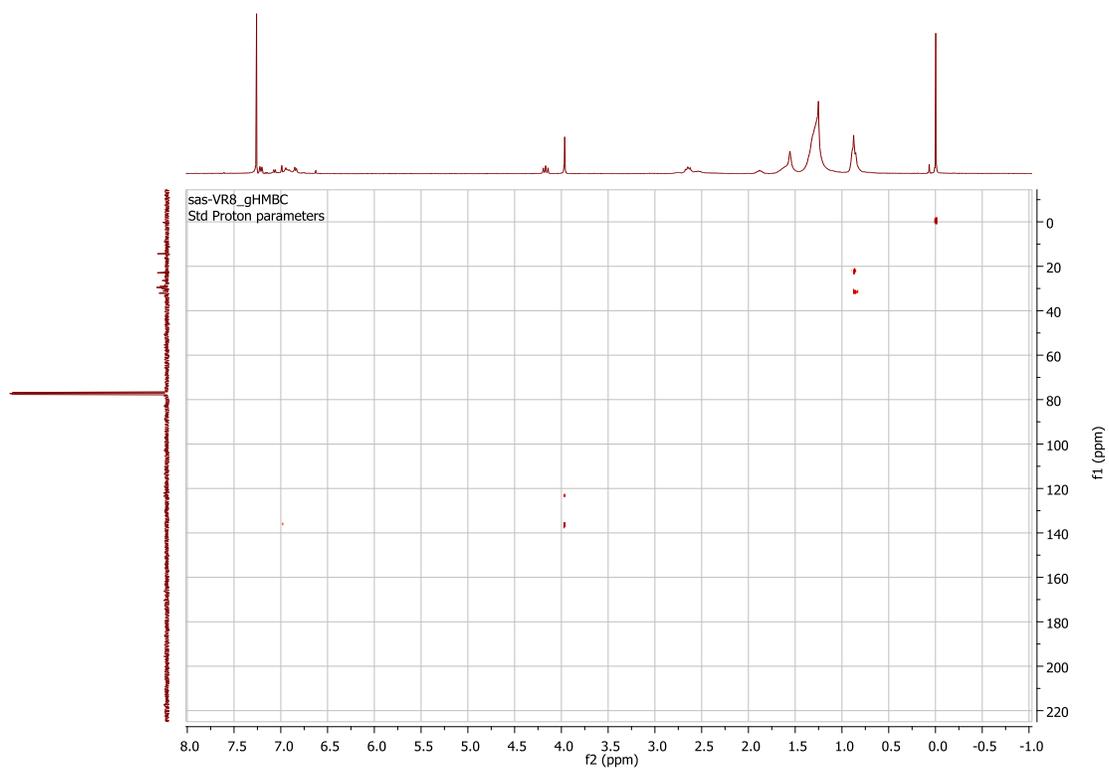
Espectro 21 HMBC y HSQC del polímero POTV-7.



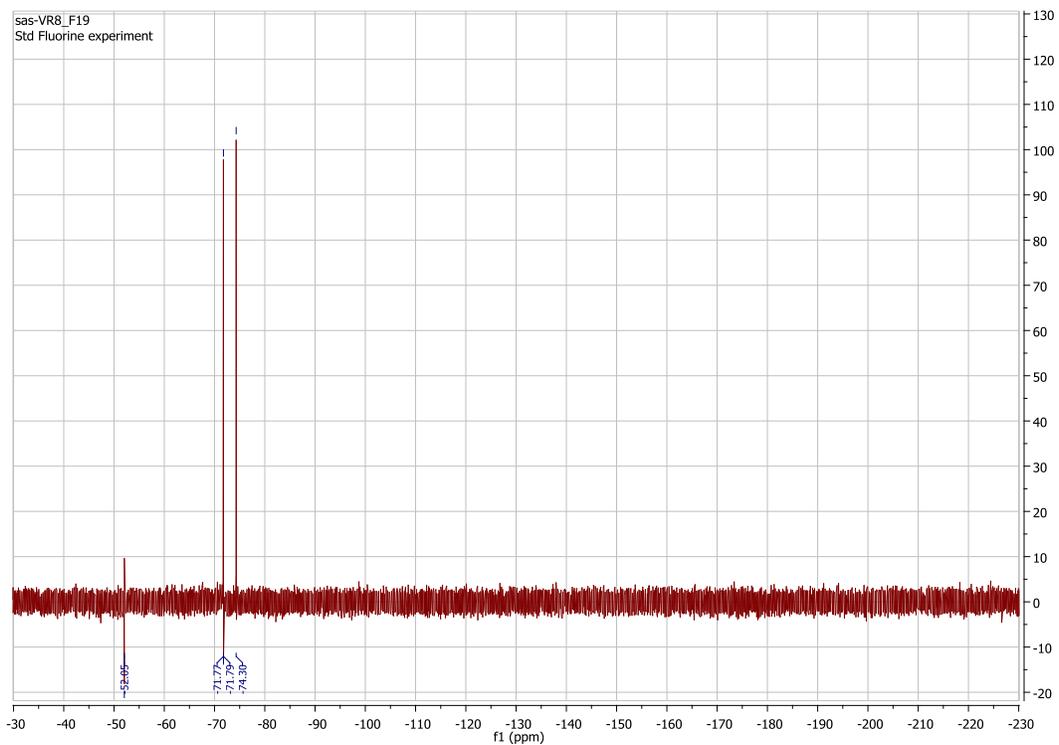
Espectro 22 ^{19}F -RMN del polímero POTV-7.



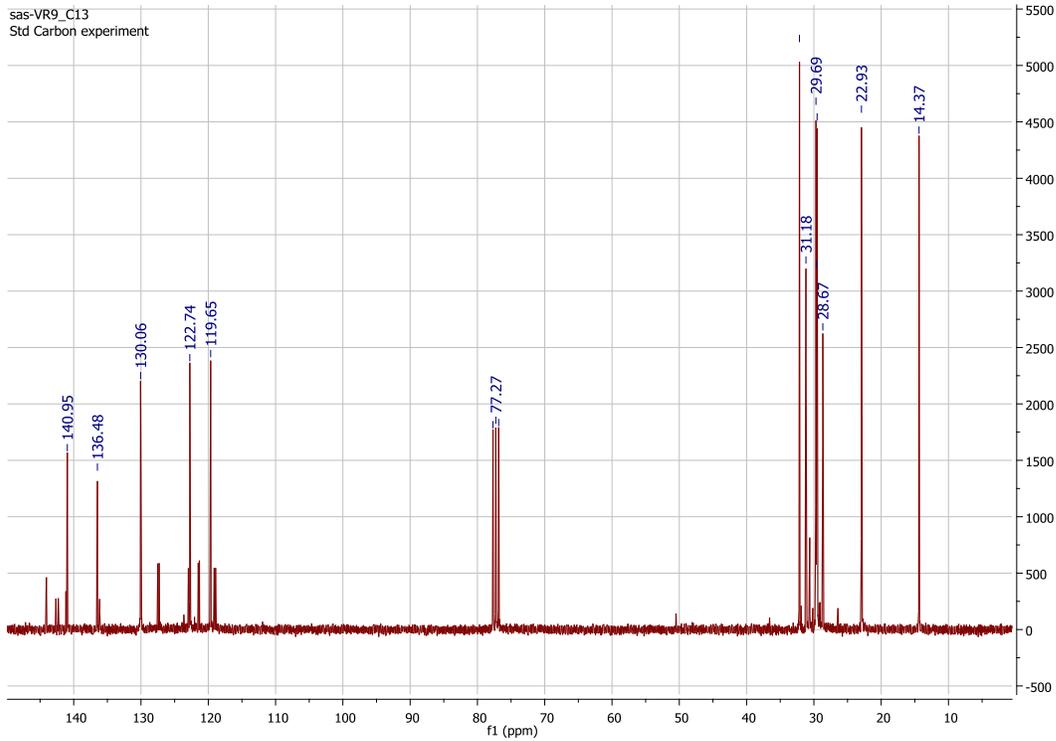
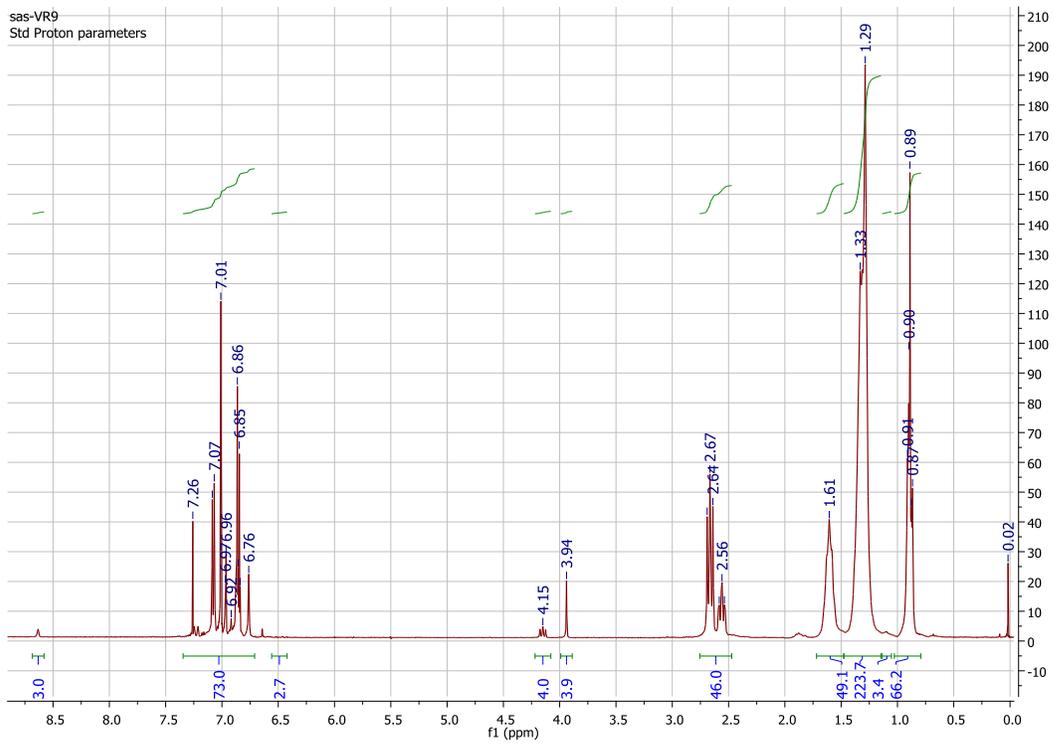
Espectro 23 ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polímero POTV-8.



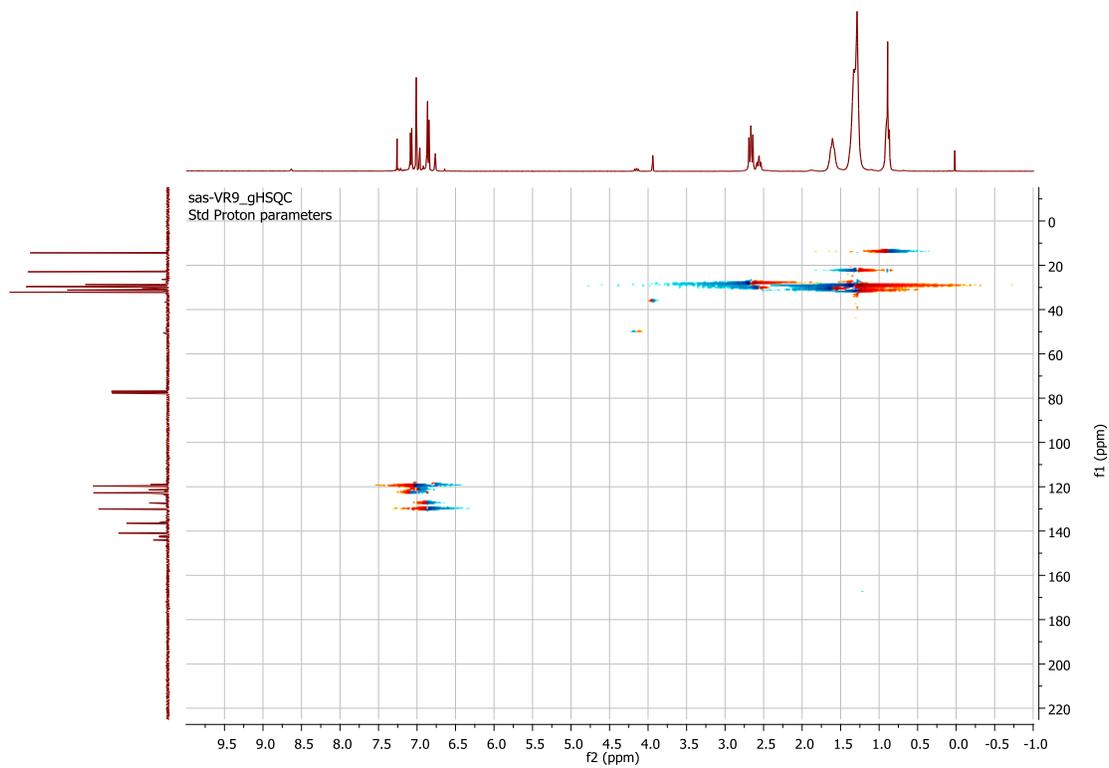
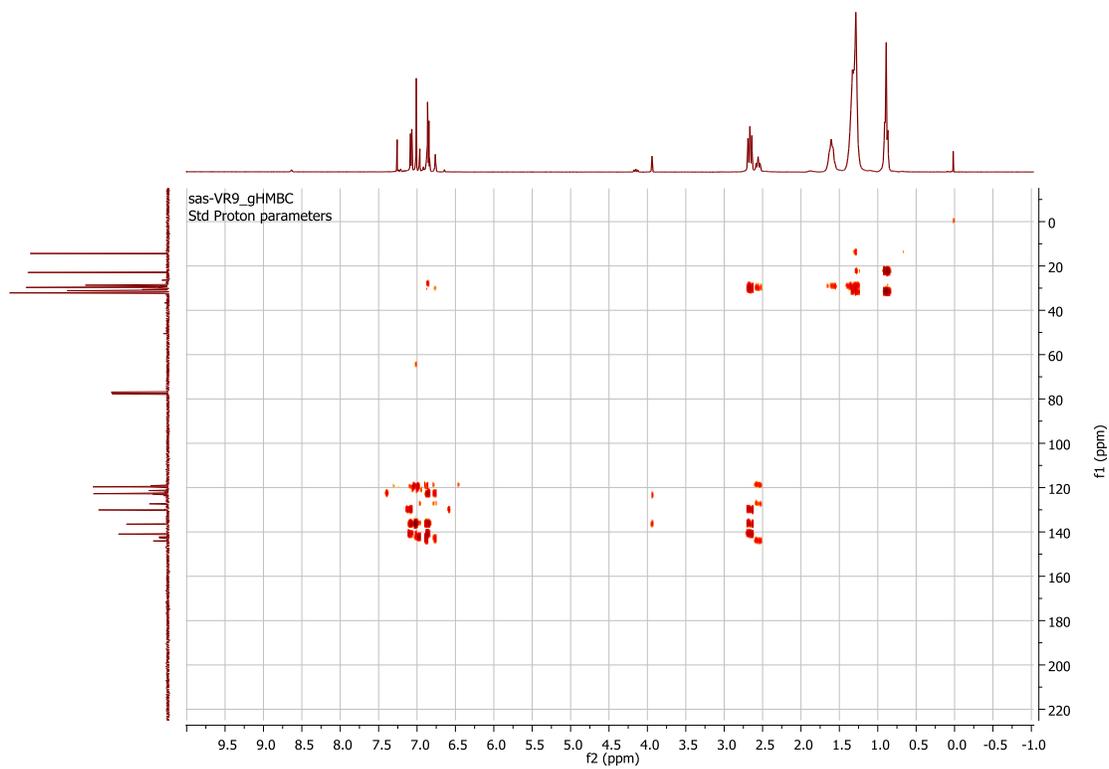
Espectro 24 HMBC y HSQC del polímero POTV-8.



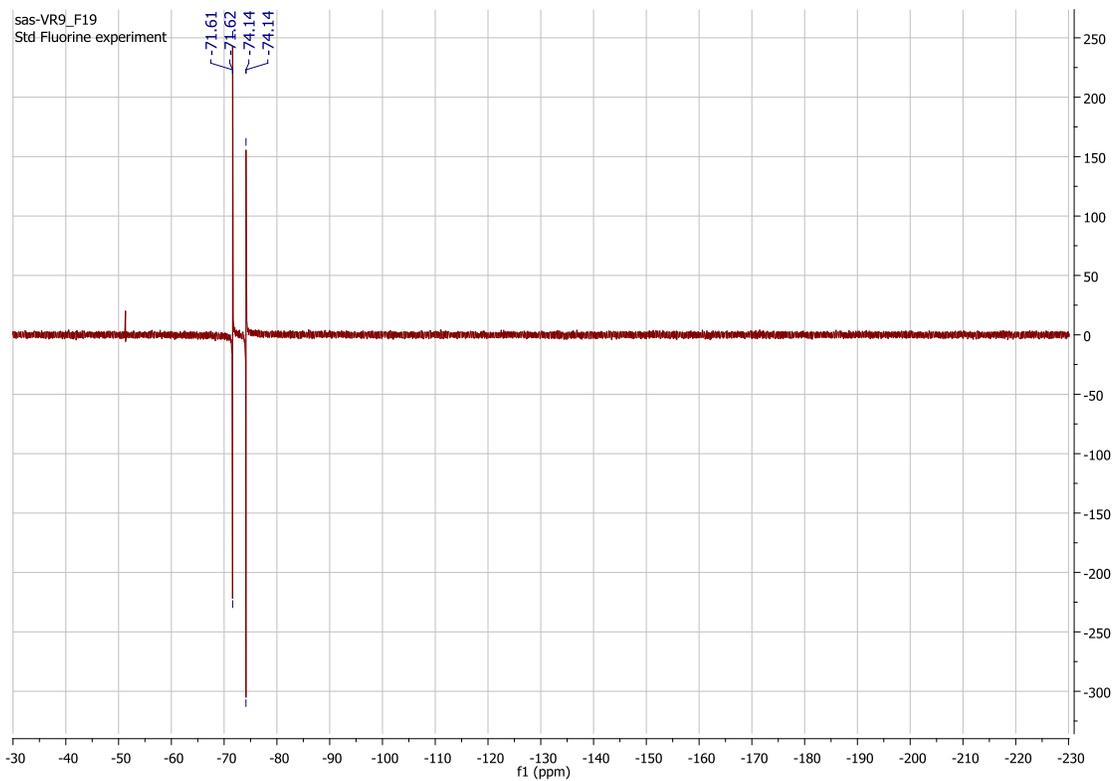
Espectro 25 ^{19}F -RMN del polímero POTV-8.



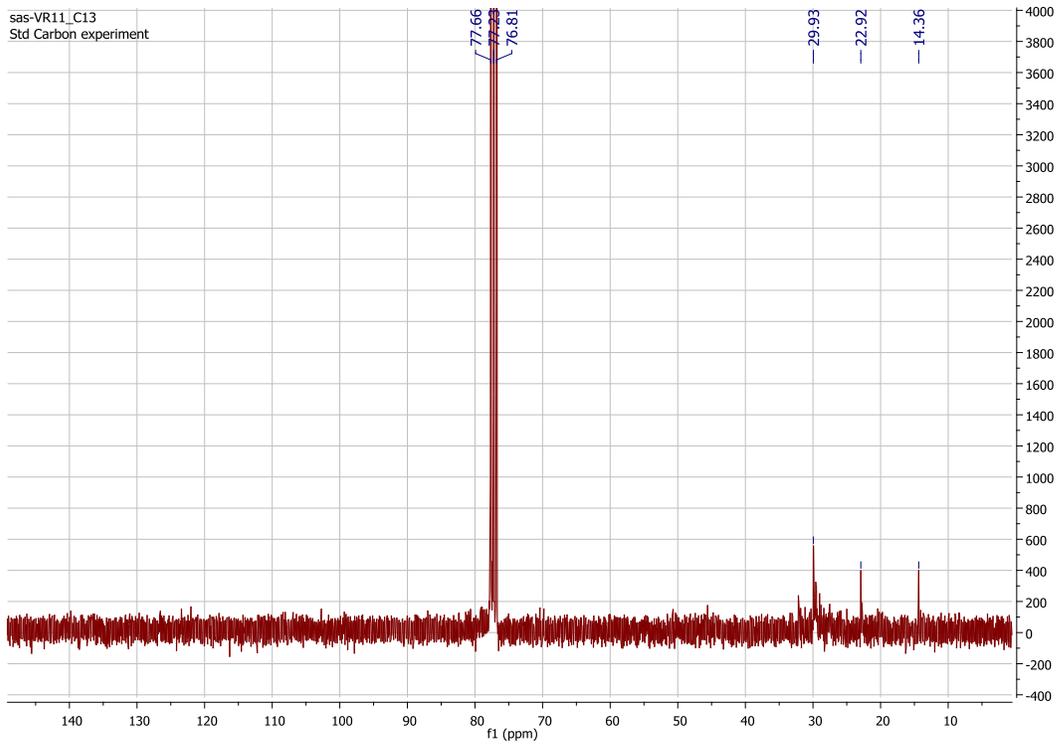
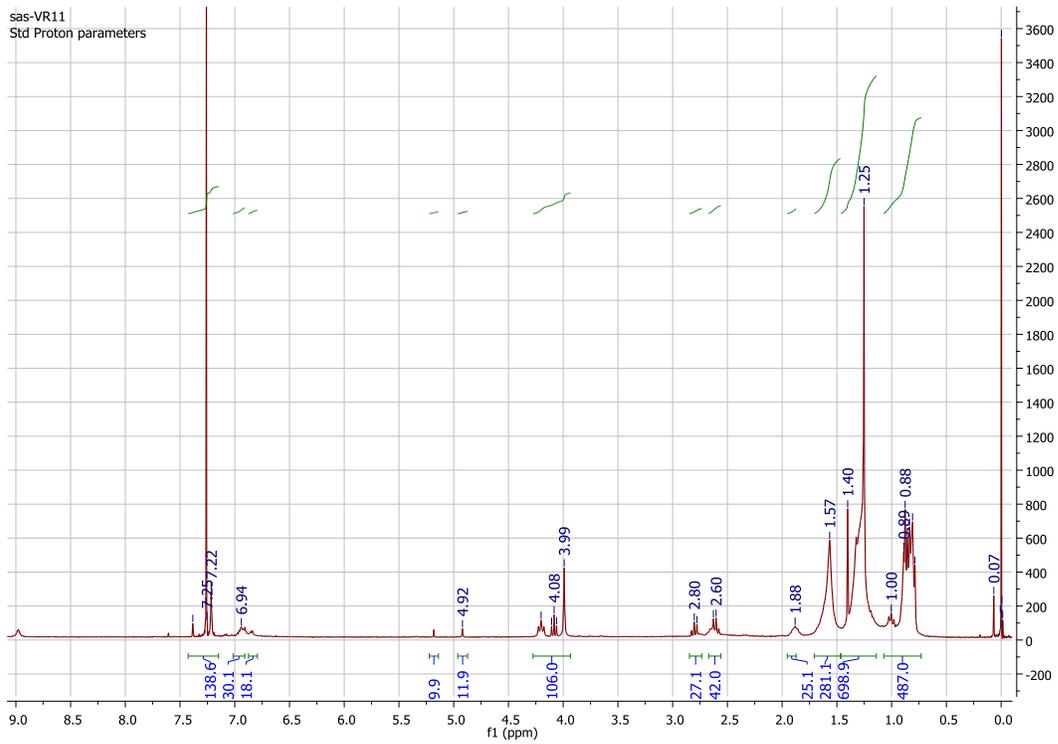
Espectro 26 ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del oligómero O1.



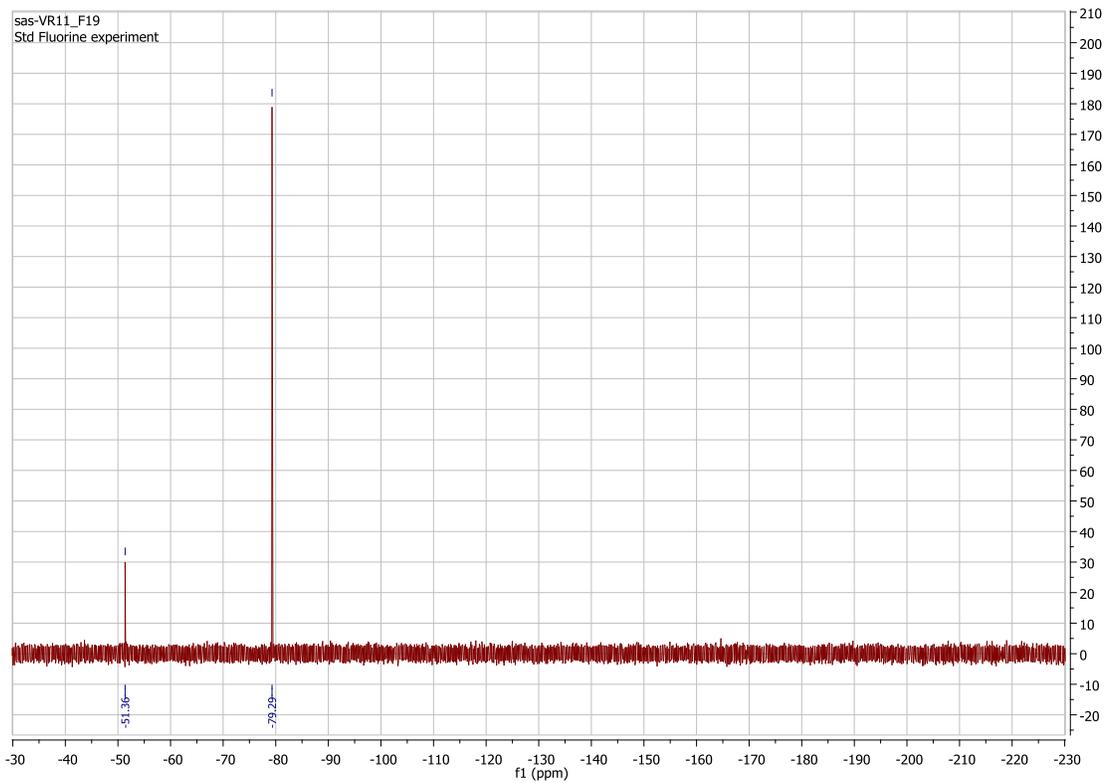
Espectro 27 HMBC y HSQC del oligómero O1.



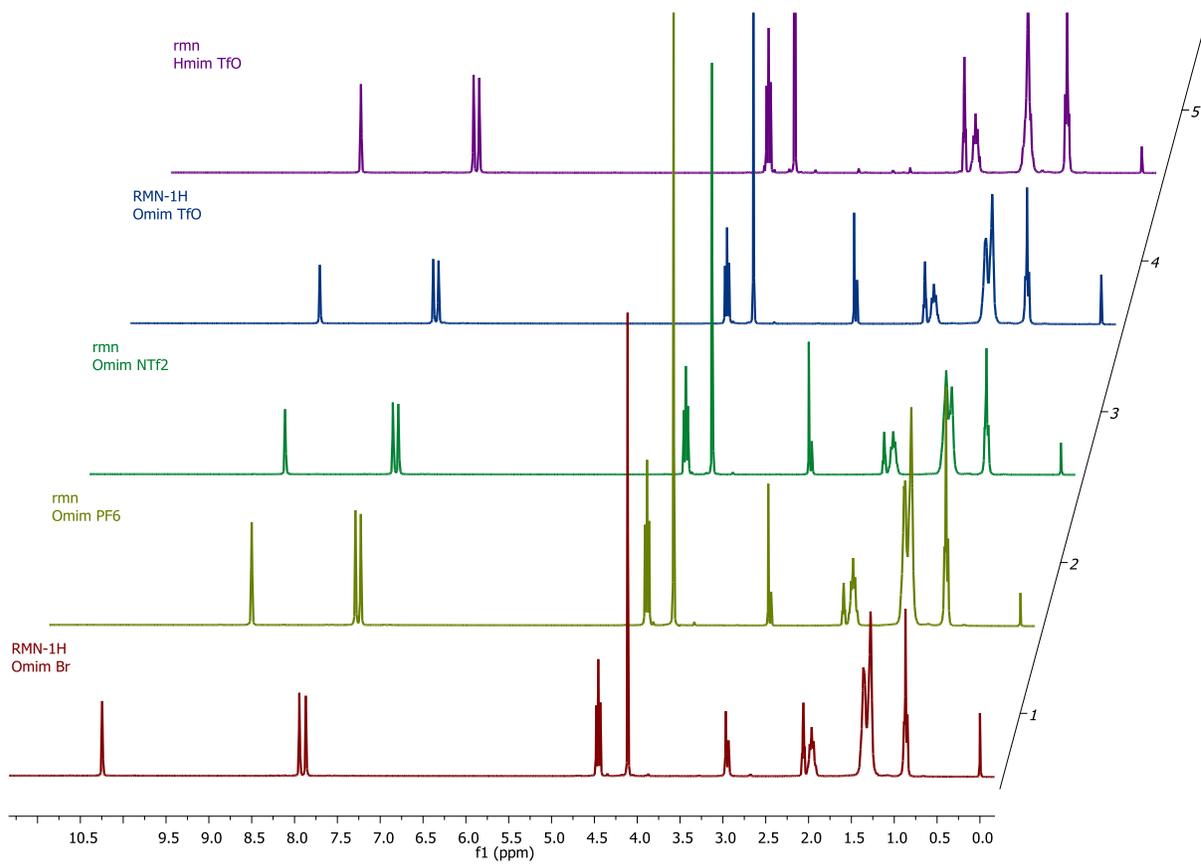
Espectro 28 ^{19}F -RMN del oligómero O1.



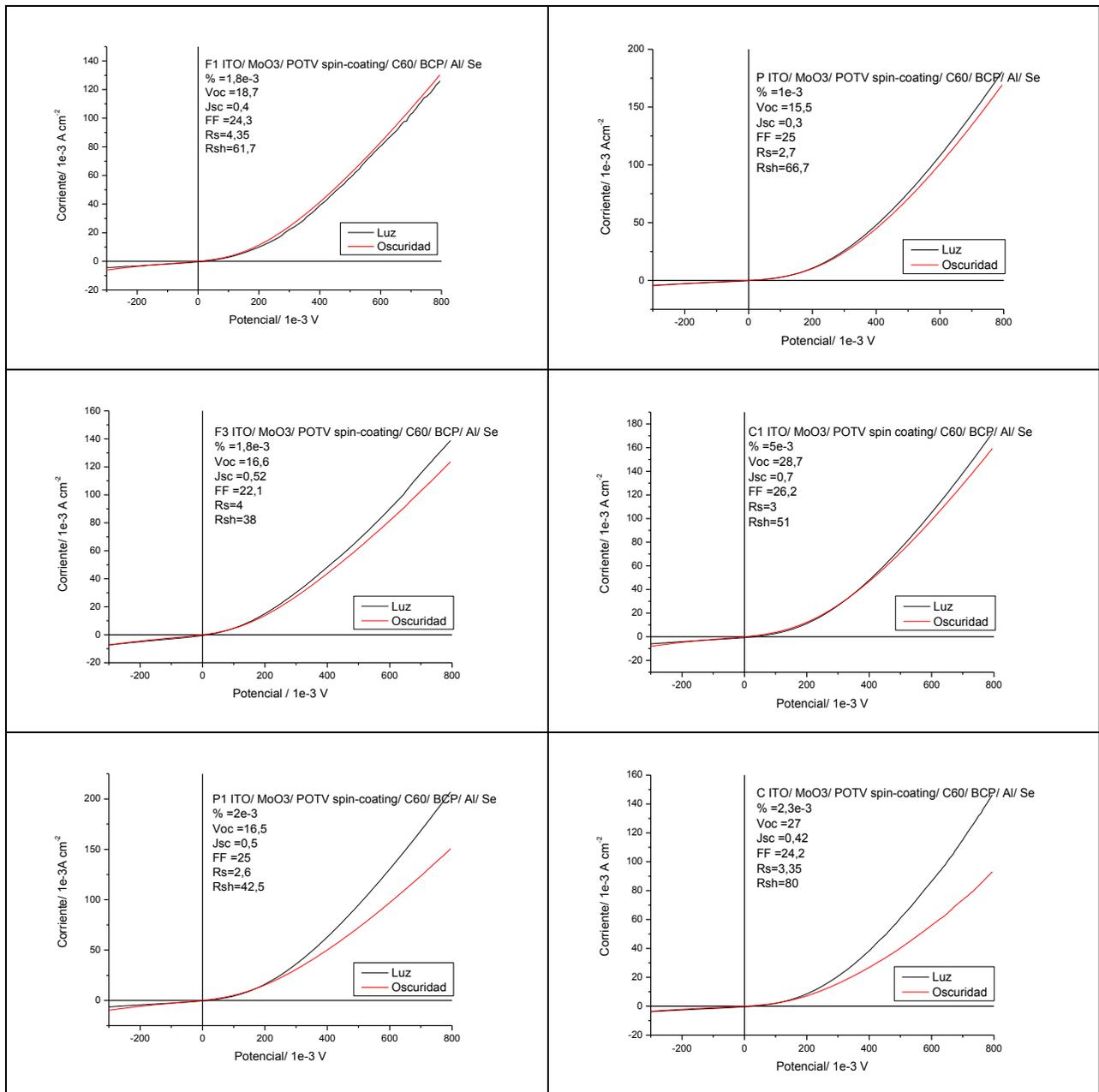
Espectro 29 ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del oligómero O3.



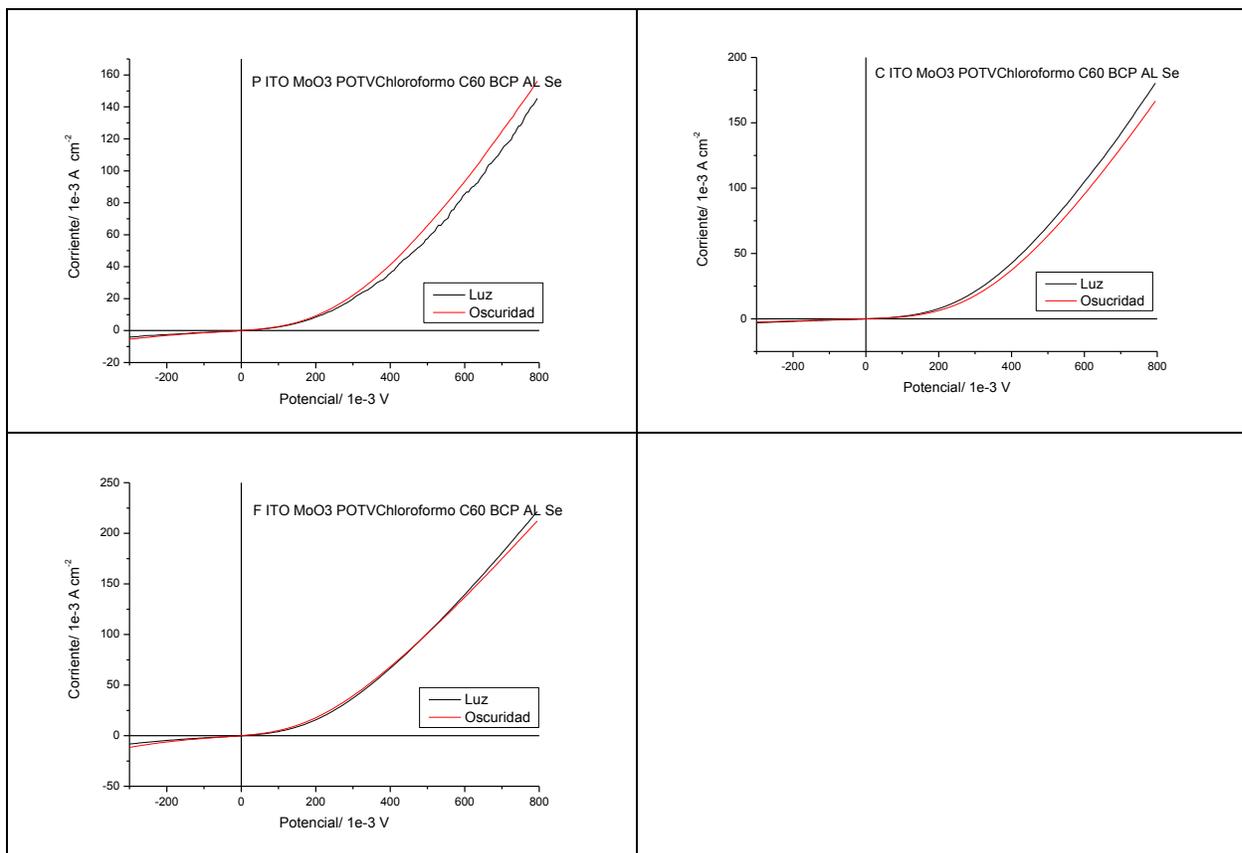
Espectro 30 ^{19}F -RMN del oligómero O3.



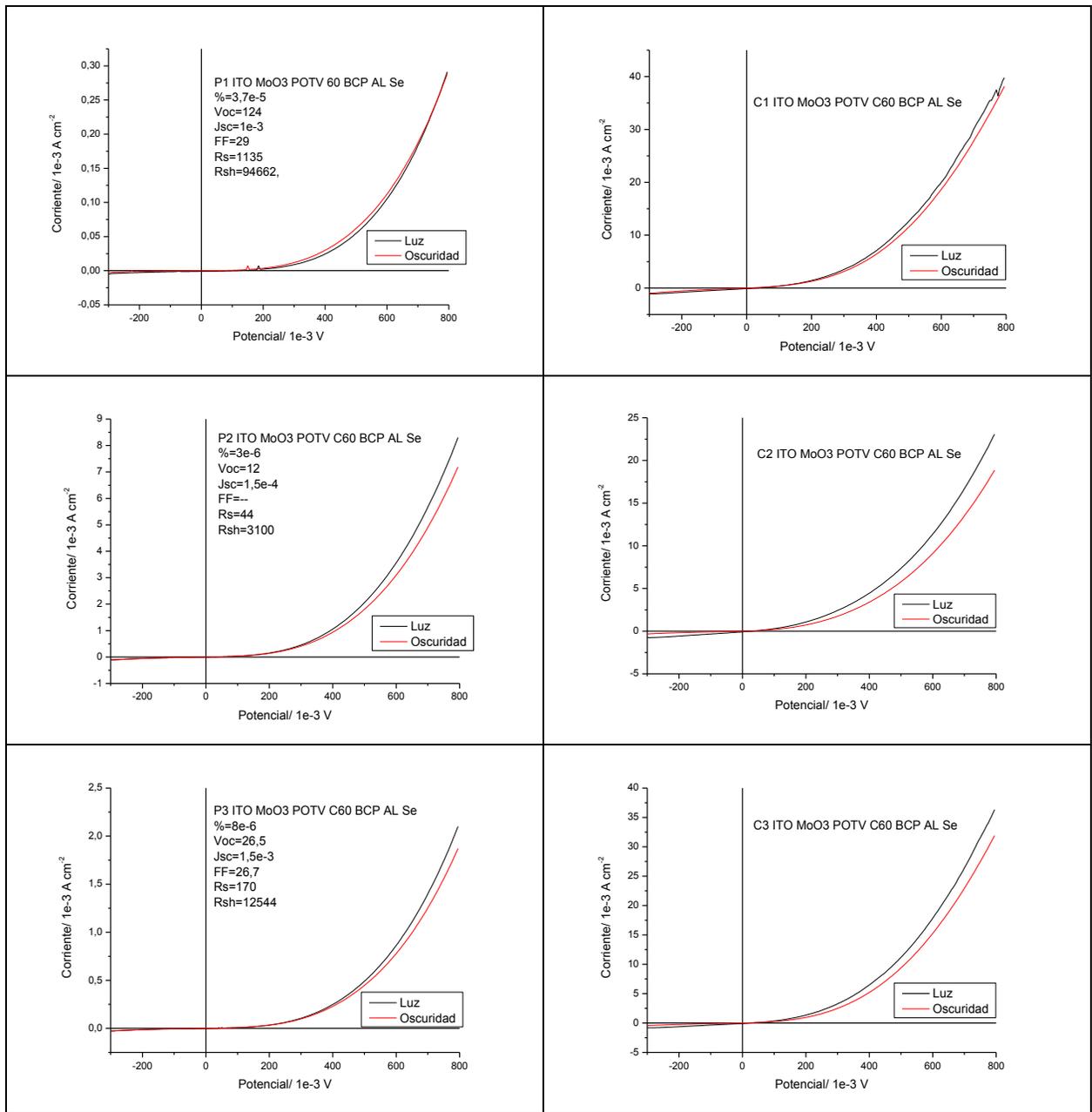
Espectro 31 ^1H -RMN de los líquidos iónicos.



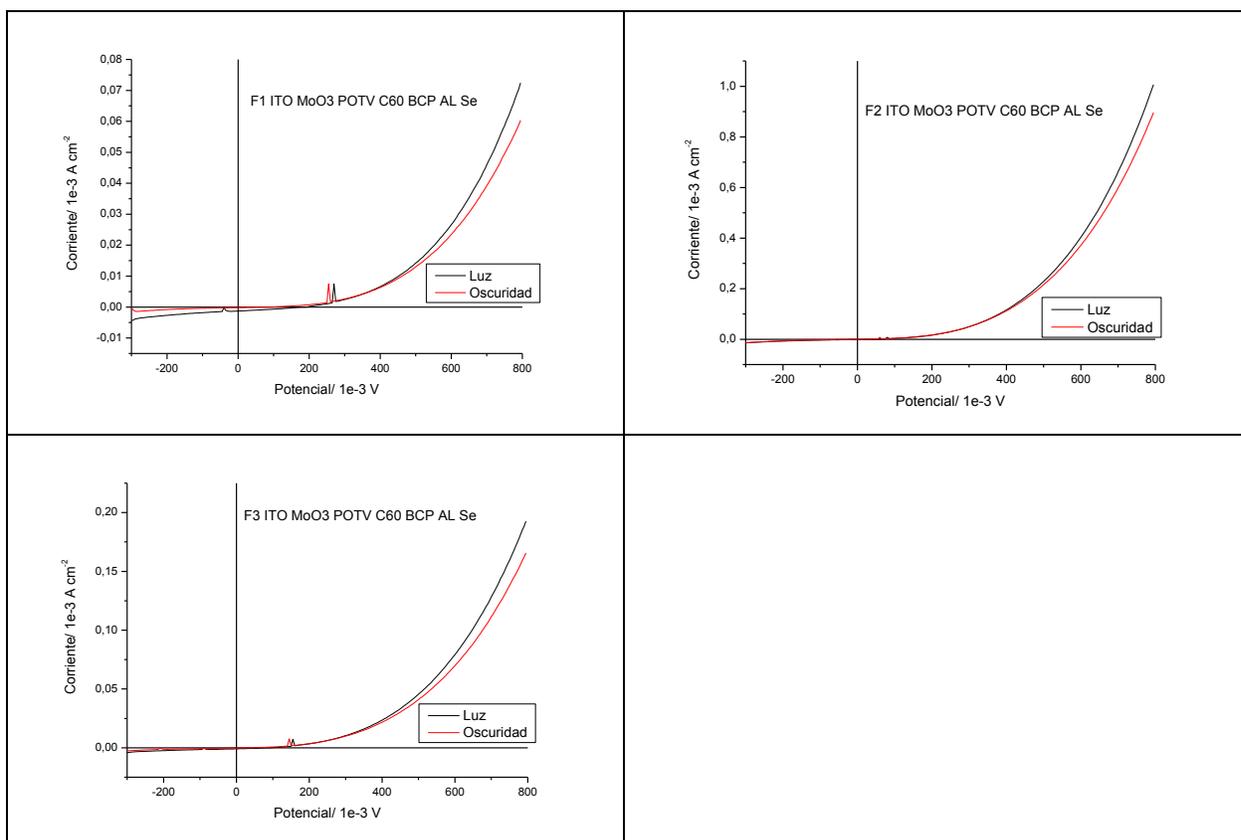
Gráfica 1 Curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por spin-coating. Secuencia de capas: ITO/ MoO₃/ POTV spin-coating/ C₆₀ (400Å)/ BCP (50Å)/ Al/ Se.



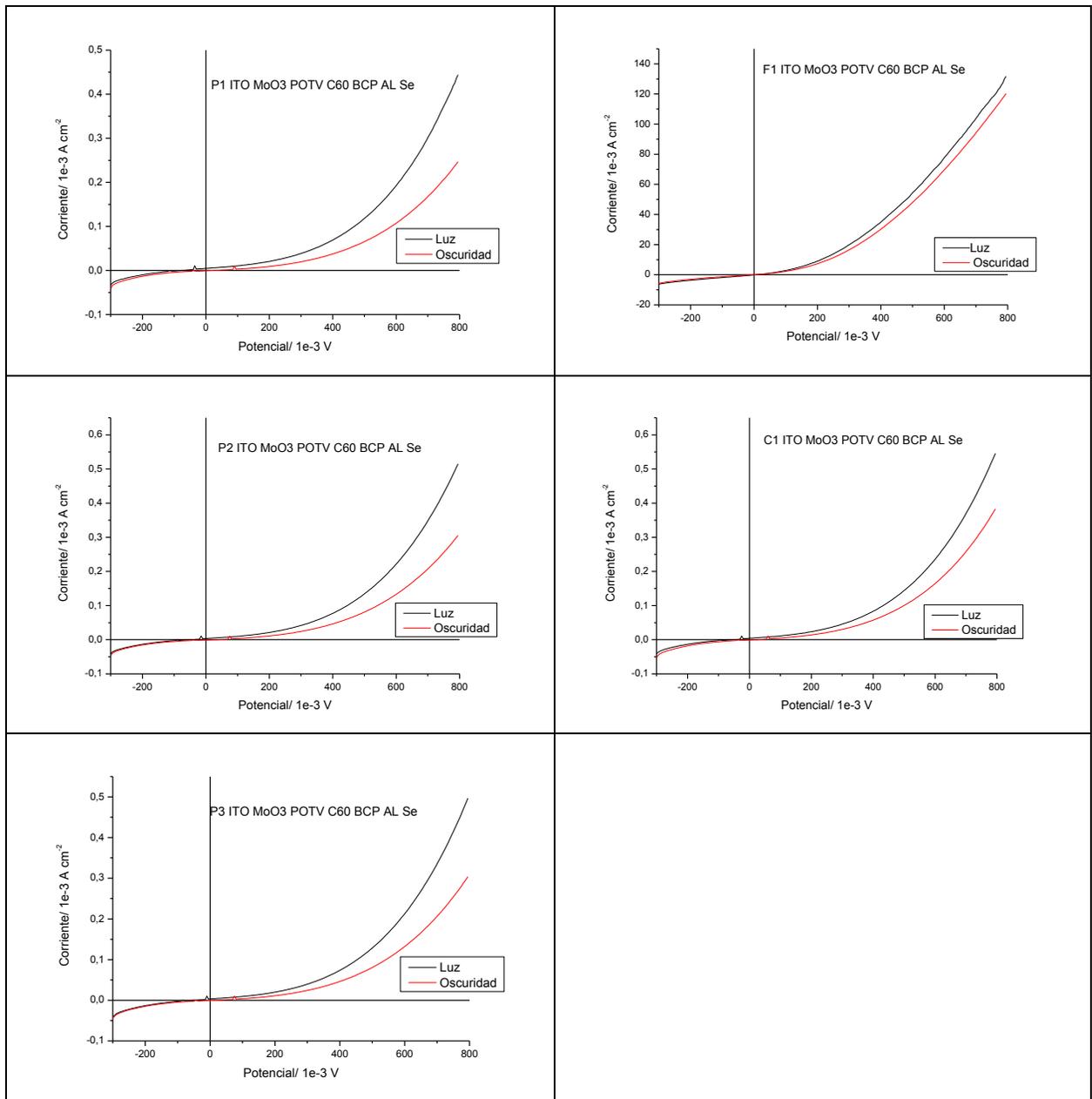
Gráfica 2 Curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por spin-coating. Secuencia de capas: ITO/ MoO₃/ POTV spin-coating/ C60/ BCP/ Al/ Se.



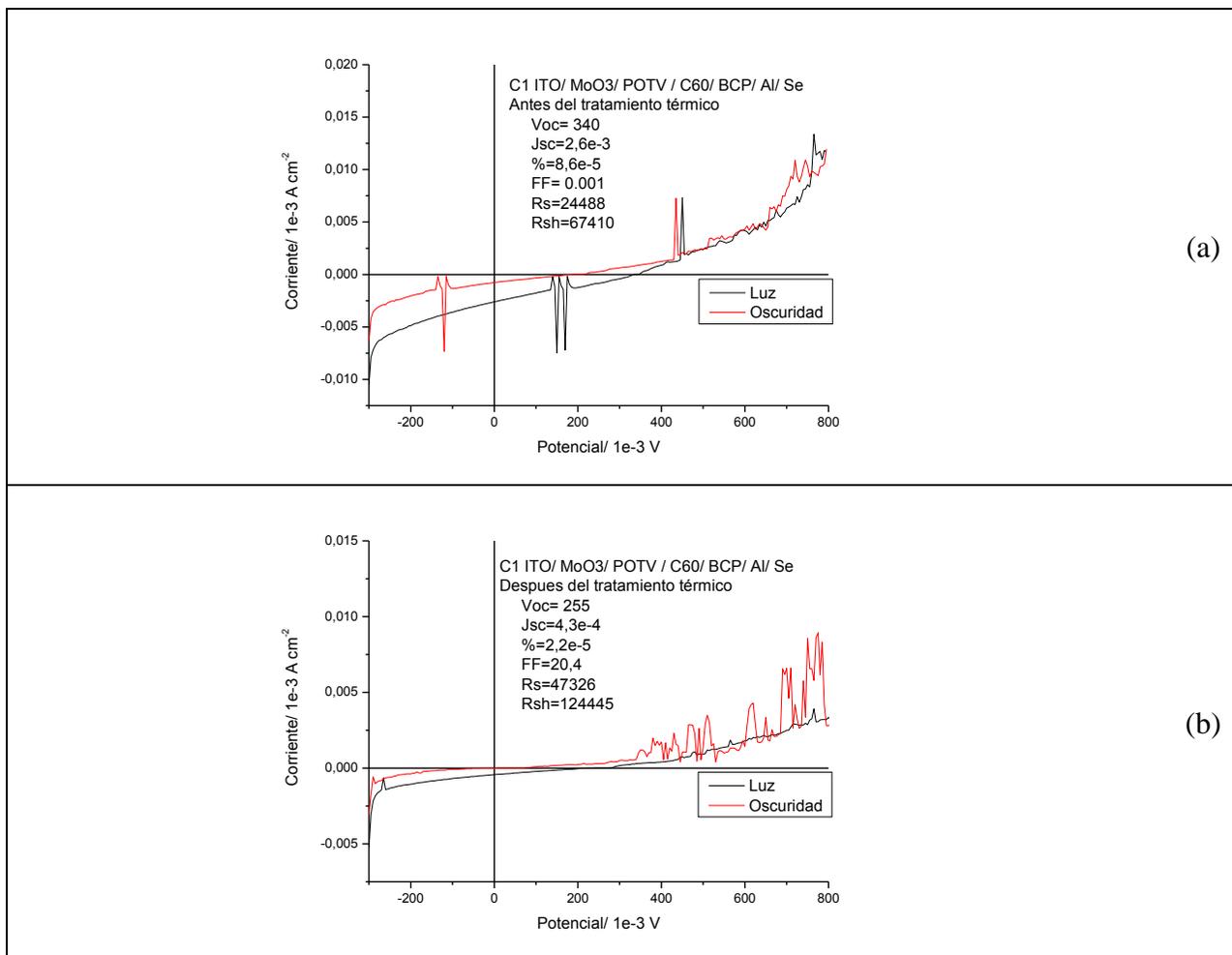
Gráfica 3 Curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por evaporación. Secuencia de capas: ITO/ MoO3/ POTV evaporación 100A/ C60/ BCP/ Al/ Se.



Gráfica 4 Continuación de curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por evaporación. Secuencia de capas: ITO/ MoO₃/ POTV evaporación 100Å/ C60/ BCP/ Al/ Se.



Gráfica 5 Curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por evaporación. Secuencia de capas: ITO/ MoO₃/ POTV evaporación 200Å/ C60/ BCP/ Al/ Se.



Gráfica 6 Curvas I-V bajo luz AM 1.5 y en oscuridad para CSO con depósito polimérico por evaporación. Secuencia de capas: ITO/ MoO3/ POTV evaporación 200Å/ C60/ BCP/ Al/ Se. (a) antes del tratamiento térmico y (b) después del tratamiento térmico (100 °C por 5 minutos).