

UCH-FC  
DOC-12  
N369  
C.1

# **SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS DERIVADOS DE TIOFENO-VINILENO Y SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS OPTOELECTRONICOS**



**Universidad de Chile  
Facultad de Ciencias**



**Tesis entregada a la Universidad de Chile en  
cumplimiento parcial de los requisitos para optar al  
grado de Doctor en Química**

**Por**

**GLORIA DEL CARMEN NECULQUEO EPULEF**

**Director de Tesis Dr: Francisco Martínez D.**

**Octubre, 2010**



**FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE  
INFORME DE APROBACION  
TESIS DE DOCTORADO**

**Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata.**

**Gloria Neculqueo Epulef.**

**Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 23 de Septiembre del 2010.**

**Director de Tesis:**

**Dr. Francisco Martínez D.** .....

**Comisión de Evaluación de la Tesis**

**Dra. María Angélica del Valle.** .....

**Dr. Paúl Jara V.** .....

**Dr. Hernán Ríos P.** .....

**Dr. Eduardo Soto B. (Presidente)** .....



Entre a estudiar Química en la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM) por mi interés en esta área. Luego al finalizar mi carrera realice mi práctica y memoria en el Departamento de Química en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Acá realice una investigación en el área de polímeros conductores. Nace aquí mi interés por la investigación, por lo cual seguí trabajando en esta área. Asistí a varios cursos en esta y otras Facultades de la Universidad, interesándome cada vez más por la investigación. Por esta razón, realizo una estadía en el Departamento de Polímeros, Trinity College de Dublin, Irlanda. Posteriormente, realizo una pasantía en el Instituto de Polímeros (CSIC), Madrid, España, obteniendo el Grado de Magister. En esta etapa sentí la necesidad de profundizar en mis conocimientos, por lo cual decido postular al Doctorado en Química de la Universidad de Chile. Durante todo este periodo, pude desarrollar una investigación de gran interés para mí por ser de carácter fundamental y con potencialidades tecnológicas. Gracias a la oportunidad de una estadía en el Laboratorio de Celdas Fotovoltaicas de la Universidad de Nantes, Francia, pude combinar la síntesis química con el ensamble de dispositivos optoelectrónicos, otorgándome una visión amplia y enriquecedora de la investigación científica.

Por último, creo haber finalizado una importante meta de mi vida, con gran satisfacción y orgullo de haber cumplido con los objetivos que me propuse.



## **AGRADECIMIENTOS**

Esta tesis ha sido realizada en el departamento de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Chile, bajo la dirección del Dr. Francisco Martínez, a quien quiero expresar mis más sinceros agradecimientos por todo su apoyo y amistad que me ha entregado, ya que más que un director de tesis, es un gran amigo. Por haberme dado la oportunidad de realizar mi tesis con él, haber confiado y por haberme alentado durante mi trabajo.

Al profesor Jaime Retuert quien fue un gran amigo y que siempre me alentó a que estudiara y siguiera adelante.

Asimismo quiero expresar mi gratitud al profesor Jean-Christian Bernede y Profesora Linda Cattin por haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos y haberme entregado su colaboración y amistad.

A Irma Fuentes, Vania Rojas, Alejandra López y a todos los que aportaron con un granito de arena para que se concretara esta tesis.

A Sebastian Finger y América Marín por las medidas de voltametría cíclica.

Al profesor Andrés Olea por permitirme trabajar en su laboratorio y realizar las medidas de fluorescencia y UV-visible.

Al profesor Jorge Manzur y profesora Ana María García por su colaboración y ayuda cuando hacia falta algún reactivo o solvente.

A los profesores de la comisión Dr. Hernán Ríos, Dr. Paul Jara, Dra. María Angélica del Valle y Dr. Eduardo Soto por sus sugerencias y colaboración en la revisión de la tesis.

Agradezco a mi familia en especial a mi mamá porque siempre me ha apoyado en todo lo que he realizado.



## Publicaciones durante doctorado

- 1.- S. Torres, **G. Neculqueo**, F. Martínez, J. Chil. Chem. Soc., 52, N°3 (2007)
- 2.- Bernede J. C., Martínez F., **Neculqueo G.**, Cattin L., Physica Status Solid. Rapid Research Letters, Number 1, Vol 2, (2008), pages 10-12
- 3.- F. Martínez, **G. Neculqueo**, O. Vásquez, R. Letelier, M. T. Garland, A. Ibáñez, J. C. Bernéde, Journal of Molecular Structure, 973 (2010) 56-61.
- 4.- **G. Neculqueo**, F. Martínez, en preparación

## Participación en congresos

- 1.- G. Neculqueo, A. S. Torres, F. Martínez, Síntesis y polimerización electroquímica de alquiltiofeno en solvente iónico., III Coloquio de Macromoléculas. División de Macromoléculas-Sociedad Chilena de Química. Balneario El Morro, 8-10 de Noviembre, 2006 Tomé, Chile
- 2.- G. Neculqueo, F. Martínez, J. Sepúlveda, P. Contreras, Nuevos oligómeros de alquiltienilvinileno para su utilización en diodos orgánicos emisores de luz (OLED) XXVII Jornadas Chilenas de Química, Termas de Chillán ,2007
- 3.- Gloria Neculqueo, Francisco Martínez, Polimerización Química y Electroquímica de 3-alquiltienilvinileno para aplicaciones en diodos emisores de luz, ARCHIPOL, viña del mar, 2007
- 4.- G. Neculqueo, F. Martínez, J. C. Bernéde, L. Cattin, Propiedades fotovoltaicas de nuevos derivados poliméricos de tiofenovinileno, XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros, 15 al 18 de Julio del 2008, Lima-Perú.
- 5.- P. Contreras, J. Sepúlveda, G. Neculqueo, F. Martínez, J. C. Bernéde, L. Cattin, Síntesis de 3-(2-etilhexil)tiofeno y su polimerización química y electroquímica, XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros, 15 al 18 de Julio del 2008, Lima-Perú.
- 6.- G. Neculqueo, A. Lopez, F. Martínez, Estudio de la Polimerización Química y Electroquímica del (E)-1,2-Bis-(2,2'-bitiofeno)vinileno, IV Coloquio de Macromoléculas, División de Macromoléculas-Sociedad Chilena de Química, Termas de Catillo, 7-9 de Enero de 2009, Parral -Chile.,



**7.- G. Neculqueo, V. Rojas, F. Martínez, Polimerización química de derivados de 3-alquiltienilvinileno para su aplicación en celdas solares IV Coloquio de Macromoléculas, División de Macromoléculas-Sociedad Chilena de Química, Termas de Catillo, 7-9 de Enero de 2009, Parraí -Chile.**

**8.- G. Neculqueo, XXVIII Jornadas Chilenas de Química, Termas de Chillan, 2009**



## INDICE DE MATERIA

Lista de Tablas.....	xi
Lista de Figuras.....	xii
Lista de Símbolos, Abreviaturas o Nomenclaturas.....	xxii
Resumen.....	xxv
Abstract.....	xxvii

### CAPITULO 1

#### INTRODUCCIÓN

<b>1.1.</b> Polímeros conjugados.....	2
<b>1.2.</b> Diodos orgánicos emisores de luz .....	6
<b>1.3.</b> Dispositivos fotovoltaicos orgánicos: celdas solares orgánicas.....	8
<b>1.3.1.</b> Parámetros fotovoltaicos .....	11
<b>1.4.</b> Elección del sistema polimérico conjugado.....	13
<b>1.4.1.</b> Reacción de Kumada.....	15
<b>1.4.2.</b> Reacción de Bromación.....	16
<b>1.4.3.</b> Reacción de Vilsmeier-Haack.....	16
<b>1.4.4.</b> Síntesis de monómeros. Reacción de McMurry.....	17
<b>1.5.</b> Obtención de polímeros conjugados orgánicos.....	18
<b>1.5.1.</b> Oxidación química. Método de Sugimoto.....	18
<b>1.5.2.</b> Polimerización electroquímica .....	21



<b>1.6.</b>	Hipótesis.....	24
<b>1.7.</b>	Objetivos .....	25
<b>1.7.1.</b>	Objetivos Específicos.....	25

## **CAPITULO 2**

### **MATERIALES Y MÉTODO**

<b>2.1.</b>	Materiales.....	26
<b>2.1.1.</b>	Secado de disolventes.....	26
<b>2.1.2.</b>	Purificación de disolventes.....	26
<b>2.2.</b>	Técnicas generales de elucidación estructural.....	27
<b>2.2.1.</b>	Determinación del índice de refracción.....	27
<b>2.2.2.</b>	Técnicas cromatográficas.....	27
<b>2.2.3.</b>	Técnicas espectroscópicas.....	28
<b>2.2.4.</b>	Técnicas de análisis térmico.....	31
<b>2.2.5.</b>	Técnicas electroquímicas.....	32
<b>2.2.6.</b>	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	33
<b>2.2.7.</b>	Mediciones de conductividad.....	33
<b>2.2.8.</b>	Técnica de spin coating.....	35
<b>2.2.9.</b>	Equipo simulador solar.....	36
<b>2.3.</b>	Metodología.....	36
<b>2.3.1.</b>	Síntesis de precursores.....	38





<b>2.3.1.1.</b>	Síntesis de 3-octiltiofeno.....	38
<b>2.3.1.2.</b>	Síntesis de 3-(2-etilhexil)tiofeno.....	38
<b>2.3.1.3.</b>	Síntesis de 2-bromo-3-octiltiofeno.....	39
<b>2.3.1.4.</b>	Síntesis de 2-bromo-3-(2-etilhexil)tiofeno.....	39
<b>2.3.1.5.</b>	Síntesis de 2,5-dibromo-3-octiltiofeno.....	40
<b>2.3.1.6.</b>	Síntesis de 2,2'-bitiofeno.....	40
<b>2.3.1.7.</b>	Síntesis de de 2,2':5',2''-tertiofeno.....	41
<b>2.3.1.8.</b>	Síntesis de 2-formil-3-octiltiofeno.....	41
<b>2.3.1.9.</b>	Síntesis de 2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno.....	42
<b>2.3.1.10.</b>	Síntesis de 5-formil-2,2'-bitiofeno.....	42
<b>2.3.1.11.</b>	Síntesis de 5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno.....	42
<b>2.3.2.</b>	Síntesis de monómeros.....	43
<b>2.3.2.1.</b>	Síntesis de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.....	43
<b>2.3.2.2.</b>	Síntesis de (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno.....	44
<b>2.3.2.3.</b>	Síntesis de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno.....	44
<b>2.3.2.4.</b>	Síntesis de (E)-1,2-di-(2,2'-bitienil)vinileno.....	44
<b>2.3.2.5.</b>	Síntesis de (E)-1,2-di-(2,2'-tertienil)vinileno.....	45
<b>2.3.3.</b>	Polimerización.....	45
<b>2.3.3.1.</b>	Polimerización química.....	45
<b>2.3.3.2.</b>	Proceso de dedopado.....	47
<b>2.3.3.3.</b>	Polimerización electroquímica.....	47
<b>2.4.</b>	Aplicaciones.....	48



<b>2.4.1.</b>	Diodos orgánicos emisores de luz.....	48
<b>2.4.2.</b>	Celdas solares orgánicas.....	49

### **CAPITULO 3**

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>3.1.</b>	Caracterización de los precursores.....	54
<b>3.1.1.</b>	3-alquiltiofeno.....	54
<b>3.1.1.1.</b>	Caracterización por resonancia magnética nuclear.....	55
<b>3.1.1.2.</b>	Caracterización por infrarrojo.....	57
<b>3.1.2.</b>	Síntesis de compuestos monobromados y dibromados.....	59
<b>3.1.2.1.</b>	Caracterización por resonancia magnética nuclear.....	59
<b>3.1.2.2.</b>	Caracterización por infrarrojo.....	62
<b>3.1.3.</b>	Acoplamiento de anillos de tiofeno.....	63
<b>3.1.3.1.</b>	Caracterización por infrarrojo.....	63
<b>3.1.4.</b>	Formilación de alquiltiofenos.....	65
<b>3.1.4.1.</b>	Caracterización por resonancia magnética nuclear.....	65
<b>3.1.4.2.</b>	Caracterización por infrarrojo.....	68
<b>3.1.5.</b>	Formilación de 2,2-bitiofeno y 2,2':5',2''-tertiofeno.....	69
<b>3.1.5.1.</b>	Caracterización por resonancia magnética nuclear.....	69
<b>3.1.5.2.</b>	Caracterización por infrarrojo.....	71
<b>3.1.5.3.</b>	Análisis por UV-visible.....	73
<b>3.2.</b>	Monómeros.....	74



<b>3.2.1.</b>	Caracterización por resonancia magnética nuclear.....	76
<b>3.2.2.</b>	Caracterización por Infrarrojo.....	79
<b>3.2.3.</b>	Caracterización por espectrometría de masa.....	80
<b>3.2.4.</b>	Análisis por UV-visible.....	81
<b>3.2.5.</b>	Análisis por fluorescencia.....	85
<b>3.2.6.</b>	Voltametría cíclica.....	86
<b>3.3.</b>	Caracterización de polímeros.....	88
<b>3.3.1.</b>	Polimerización química.....	88
<b>3.3.1.1.</b>	Análisis por UV-visible.....	89
<b>3.3.1.2.</b>	Análisis por fluorescencia.....	92
<b>3.3.1.3.</b>	Caracterización por Infrarrojo.....	93
<b>3.3.1.4.</b>	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	96
<b>3.3.1.5.</b>	Caracterización por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	99
<b>3.3.1.6.</b>	Análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros.....	101
<b>3.3.2.</b>	Polimerización electroquímica.....	106
<b>3.3.2.1.</b>	Análisis por UV-visible.....	107
<b>3.3.2.2.</b>	Análisis de UV-visible en sólido.....	110
<b>3.3.2.3.</b>	Análisis de fluorescencia.....	113
<b>3.3.2.4.</b>	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	115
<b>3.3.2.5.</b>	Caracterización por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	117
<b>3.3.2.6.</b>	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	118
<b>3.3.2.7.</b>	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	124

<b>3.3.2.8. Conductividad eléctrica.....</b>	<b>128</b>
<b>3.3.2.9. Voltametría cíclica.....</b>	<b>130</b>

## **CAPITULO 4**

### **APLICACIONES**

<b>4.1. Ensayo de los materiales en diodos orgánicos emisores de luz (OLED)</b>	<b>131</b>
<b>4.2. Ensayo de los materiales en celdas solares orgánicas.....</b>	<b>134</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>144</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>146</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 2-1.</b> Reactivos utilizados en polimerización química.....	46
<b>Tabla 2-2.</b> Reactivos y condiciones utilizadas en polimerización electroquímica.....	48
<b>Tabla 3-1.</b> Resultados de precursores líquidos.....	72
<b>Tabla 3-2.</b> Resultados de precursores sólidos.....	72
<b>Tabla 3-3.</b> Resultados de los monómeros obtenidos en estado líquido.....	75
<b>Tabla 3-4.</b> Resultados de los monómeros obtenidos en estado sólido.....	75
<b>Tabla 3-5.</b> Resultados de la polimerización química de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno (PTV); poli-(E)-1,2-di-(2-(3-octiltiofeno))vinileno; (E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil))vinileno y poli-(E)-1,2-di-(2,2'-bitiofeno)vinileno.....	88
<b>Tabla 3-6.</b> Reactivos y condiciones utilizadas en polimerización electroquímica.....	107
<b>Tabla 3-7.</b> Determinación del <i>band gap</i> mediante medidas de UV-visible en sólido.....	113
<b>Tabla 3-8.</b> Medidas de conductividad del poli-E-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno y poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.....	129
<b>Tabla 3-9.</b> Resumen de datos obtenidos por voltametría cíclica.....	130

# LISTA DE FIGURAS

## Capítulo 1

### Introducción

<b>Figura 1-1.</b> Fórmulas estructurales de algunos polímeros conductores.....	3
<b>Figura 1-2.</b> Hibridación $sp^2$ en la molécula de etileno (a); estructura molecular de la molécula de etileno (b); estructura alternante de dobles y simples enlaces en el poliacetileno, prototipo de polímero conjugado (c).....	3
<b>Figura 1-3.</b> Modificaciones de la estructura electrónica y geométrica inducida por la oxidación de politiofeno (PT), dando lugar a los defectos estructurales tipo polarón y bipolarón.....	5
<b>Figura 1-4.</b> Diseño del primer dispositivo electroluminiscente (A). Diagrama de niveles y parámetros energéticos más característicos de un dispositivo electroluminiscente (B).....	7
<b>Figura 1-5.</b> Principio de operación de un OLED y su correspondiente diagrama de energía. Los números se refieren a los pasos de operación del dispositivo, explicados en el texto.....	8
<b>Figura 1-6</b> Principio de operación de una celda fotovoltaica, y su correspondiente diagrama de energía. Los números se refieren a los pasos de operación del dispositivo, explicados en el texto. Las líneas punteadas representan los niveles de energía del aceptor y la línea continua representa los niveles de energía del donador.....	9
<b>Figura 1-7.</b> Vista esquemática del dispositivo fotovoltaico por capa simple...	10
<b>Figura 1-8.</b> Vista esquemática del dispositivo fotovoltaico por heterounión bicapa.....	10
<b>Figura 1-9.</b> Vista esquemática del dispositivo fotovoltaico por heterounión en masa.....	10

<b>Figura 1-10.</b> Curva de un dispositivo fotovoltaico con indicación de $I_{SC}$ , $V_{OC}$ , $V_{max}$ y $I_{max}$ . La curva medida en oscuridad es la línea negra punteada y, bajo iluminación, corresponde a la línea negra continua. La relación entre el área de la caja azul y la roja es el factor FF.....	13
<b>Figura 1-11.</b> Esquema de reacción de acoplamiento cruzado de Kumada.....	15
<b>Figura 1-12.</b> Esquema del mecanismo de la reacción de Kumada.....	15
<b>Figura 1-13.</b> Esquema del mecanismo de reacción de bromación con NBS...	16
<b>Figura 1-14.</b> Esquema de reacción de formilación.....	17
<b>Figura 1-15.</b> Esquema de mecanismo de formilación de Vilsmeier-Haack.....	17
<b>Figura 1-16.</b> Esquema de formación del doble enlace.....	18
<b>Figura 1-17.</b> Esquema del mecanismo de la reacción de McMurry.....	18
<b>Figura 1-18.</b> El primer mecanismo de la polimerización oxidativa (radical) descrito por Niemi.....	19
<b>Figura 1-19.</b> Esquema del mecanismo de carbocatión propuesto por Andersson.....	19
<b>Figura 1-20.</b> Esquema del mecanismo de carbocatión radical propuesto por Barbarella.....	20
<b>Figura 1-21.</b> Primeras etapas del mecanismo de polimerización electroquímica de polímeros conjugados.....	22

## Capítulo 2

### Materiales y métodos

<b>Figura 2-1.</b> Contactos en la película polimérica para medición de conductividad.....	34
<b>Figura 2-2.</b> Técnica de <i>spin coating</i> .....	35

<b>Figura 2-3.</b> Metodología de síntesis de precursores y monómeros.....	37
<b>Figura 2-4.</b> Esquema de Síntesis del 3-alkiltiofenos.....	38
<b>Figura 2-5.</b> Esquema de síntesis de 2-bromo-3-(alquil)tiofeno y 2,5-dibromo-3-(alquil)tiofeno.....	39
<b>Figura 2-6.</b> Esquema de síntesis de 3-alkil-2,2'-bitiofenos.....	40
<b>Figura 2-7.</b> Esquema de síntesis del 2,2':5',2''-tertiofeno alkilado.....	40
<b>Figura 2-8.</b> Esquema de formilación de alkiltiofenos.....	41
<b>Figura 2-9.</b> Esquema de reacción de McMurry con formación de 3-alkiltiofenovinileno.....	43
<b>Figura 2-10.</b> Esquema del diodo orgánico emisor de luz.....	49
<b>Figura 2-11.</b> Equipo de evaporación al vacío.....	50
<b>Figura 2-12.</b> Esquema de celda solar preparada según lo descrito (A) heterounión bicapa (B)heterounión en masa.....	51
<b>Figura 2-13.</b> Equipo de simulación solar.....	51
<b>Figura 2-14.</b> Masa de aire.....	52
<b>Figura 2-15.</b> Muestra irradiada con luz del simulador solar.....	53

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSION

<b>Figura 3-1.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN de 3-octiltiofeno.....	55
<b>Figura 3-2.</b> Espectro <sup>13</sup> C-RMN de 3-octiltiofeno.....	55
<b>Figura 3-3.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN de 3-(2-etilhexil)tiofeno.....	56
<b>Figura 3-4.</b> Espectro <sup>13</sup> C-RMN de 3-(2-etilhexil)tiofeno.....	56



<b>Figura 3-5.</b> Espectro infrarrojo de 3-octiltiofeno.....	58
<b>Figura 3-6.</b> Espectro infrarrojo del 3-(2-etilhexil)tiofeno.....	58
<b>Figura 3-7.</b> Espectro $^1\text{H}$ -RMN de 2-bromo-3-octiltiofeno.....	59
<b>Figura 3-8.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN de 2-bromo-3-octiltiofeno.....	60
<b>Figura 3-9.</b> Espectro $^1\text{H}$ -RMN de 2,5-dibromo-3-octiltiofeno .....	60
<b>Figura 3-10.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN de 2,5-dibromo-3-octiltiofeno.....	61
<b>Figura 3-11.</b> Espectro infrarrojo de 2-bromo-3-octiltiofeno.....	62
<b>Figura 3-12.</b> Espectro infrarrojo de 2,5-dibromo-3-octiltiofeno.....	63
<b>Figura 3-13.</b> Espectro infrarrojo de 2,2'-bitiofeno.....	64
<b>Figura 3-14.</b> Espectro infrarrojo de 2,2':5',2''-tertiofeno.....	64
<b>Figura 3-15.</b> Espectro $^1\text{H}$ -RMN del 2-formil-3-octiltiofeno.....	65
<b>Figura 3-16.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN de 2-formil-3-octiltiofeno.....	66
<b>Figura 3-17.</b> Espectro $^1\text{H}$ -RMN de 2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno.....	66
<b>Figura 3-18.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN de 2-formil-3-(2-etilhexil)octiltiofeno.....	67
<b>Figura 3-19.</b> Espectro infrarrojo de 2-formil-3-octiltiofeno.....	68
<b>Figura 3-20.</b> Espectro infrarrojo de 2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno.....	68
<b>Figura 3-21.</b> Espectro $^1\text{H}$ -RMN de 5-formil-2,2'-bitiofeno.....	69
<b>Figura 3-22.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN de 5-formil-2,2'-bitiofeno.....	70
<b>Figura 3-23.</b> Espectro infrarrojo de 5-formil-2,2'-bitiofeno.....	71
<b>Figura 3-24.</b> Espectro infrarrojo de 5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno.....	71
<b>Figura 3-25.</b> Espectro UV-visible de 3-octiltiofeno y 2-formil-3-octiltiofeno.....	74
<b>Figura 3-26.</b> Espectro $^1\text{H}$ -RMN de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.....	76

<b>Figura 3-27.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.....	76
<b>Figura 3-28.</b> Espectro $^1\text{H}$ -RMN de (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno.....	77
<b>Figura 3-29.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN de (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno.....	77
<b>Figura 3-30.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN de (E)-1,2-di-(3-(tienil)vinileno).....	78
<b>Figura 3-31.</b> Espectro infrarrojo de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.....	79
<b>Figura 3-32.</b> Espectro infrarrojo de (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno....	80
<b>Figura 3-33.</b> Espectro infrarrojo de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno.....	80
<b>Figura 3-34.</b> Espectro de masas de (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno.....	81
<b>Figura 3-35.</b> Espectros UV-visible de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno; (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno y (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno.....	82
<b>Figura 3-36.</b> Comparación de espectros UV-visible de los precursores y monómero de (E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno.....	83
<b>Figura 3-37.</b> Espectros UV-visible de 2,2'-bitiofeno, 5-formil-2,2'-bitiofeno y (E)-1,2-bis-(2,2'-bitiofeno)vinileno.....	84
<b>Figura 3-38.</b> Espectros UV-visible de 2,2':5',2''-tertiofeno, 5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno y (E)-1,2-bis-[2,2':5',2''-tertiofeno]vinileno.....	84
<b>Figura 3-39.</b> Espectros de fluorescencia de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (OTV), (E)-1,2-di-(2-etilhexiltiofeno)vinileno (EHTV), (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno (TV) .....	85
<b>Figura 3-40.</b> Voltamograma cíclico de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno ( $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ) en TBAPF <sub>6</sub> /CH <sub>3</sub> CN 0,1 M, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.....	86
<b>Figura 3-41.</b> Voltamograma cíclico de reducción de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno ( $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ) en TBAPF <sub>6</sub> /CH <sub>3</sub> CN 0,1 M, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.....	87
<b>Figura 3-42.</b> Espectro UV-visible de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por oxidación química.....	90

<b>Figura 3-43.</b> Espectro UV-visible de poli-(E)-1,2-di-(2-(3-octiltiofeno))vinileno obtenido por oxidación química.....	91
<b>Figura 3-44.</b> Espectro UV-visible de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por oxidación química.....	91
<b>Figura 3-45.</b> Espectro de fluorescencia de (E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno y de su polímero obtenido por polimerización química.....	92
<b>Figura 3-46.</b> Espectro de fluorescencia del polímero de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por polimerización química.....	93
<b>Figura 3-47.</b> Espectro infrarrojo de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por polimerización química, sintetizado a temperatura ambiente. Relación 1:1.....	94
<b>Figura 3-48.</b> Espectro infrarrojo de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por polimerización química, sintetizado a 50°C. Relación 1:1.....	94
<b>Figura 3-49.</b> Espectro infrarrojo de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno y poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por polimerización química, sintetizado a 50°C. Relación 1:2.....	95
<b>Figura 3-50.</b> Espectro infrarrojo de poli-(E)-1,2-di-(2,2'-bitienil)vinileno obtenido por polimerización química.....	96
<b>Figura 3-51.</b> Espectro XPS de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno.....	97
<b>Figura 3-52.</b> Espectro XPS con alta resolución de los principales picos de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno.....	98
<b>Figura 3-53.</b> Microfotografía electrónica de barrido (10µm) de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno.....	100
<b>Figura 3-54.</b> Microfotografía electrónica de barrido (1µm) de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno.....	100
<b>Figura 3-55.</b> Microfotografía electrónica de barrido (10µm) de poli-(E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno.....	100

<b>Figura 3-56.</b> Microfotografía electrónica de barrido (1 $\mu$ m) de poli-(E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno.....	101
<b>Figura 3-57.</b> Termograma de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por oxidación química utilizando diferentes relaciones de monómero y agente dopante.....	102
<b>Figura 3-58.</b> Termograma de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por oxidación química, preparado a diferentes temperaturas.....	103
<b>Figura 3-59.</b> Termograma de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por oxidación química.....	103
<b>Figura 3-60.</b> Termograma de poli-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno obtenido por polimerización química.....	104
<b>Figura 3-61.</b> Termograma de poli-(3-(octil)tiofeno)vinileno obtenido por polimerización química.....	105
<b>Figura 3-62.</b> Termograma de poli-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno, poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno y poli-(3-(octil)tiofeno)vinileno.....	106
<b>Figura 3-63.</b> Espectro UV-visible de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno.....	108
<b>Figura 3-64.</b> Espectro UV-visible de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno (OTV) y poli-(E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno (EHTV), obtenidos utilizando ITO como electrodo de trabajo y una mezcla de acetonitrilo/diclorometano como solvente.....	109
<b>Figura 3-65.</b> Espectro UV-visible de solución de polimerización anódica de tiofeno-vinileno alquilados.....	110
<b>Figura 3-66.</b> Espectro UV-visible en sólido de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno (POTV) .....	111
<b>Figura 3-67.</b> Espectro UV-visible en sólido de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno (PEHTV) .....	111
<b>Figura 3-68.</b> Espectro UV-visible en sólido de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno.....	112

<b>Figura 3-69.</b> Espectros de fluorescencia de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno preparado bajo distintas condiciones de trabajo.....	113
<b>Figura 3-70.</b> Espectro de fluorescencia de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) y poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno (PEHTV).....	114
<b>Figura 3-71.</b> Espectro XPS con alta resolución de los picos principales de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno obtenido sobre platino.....	116
<b>Figura 3-72.</b> Espectro XPS con alta resolución de los picos principales de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno obtenido sobre ITO glass.....	117
<b>Figura 3-73.</b> Microfotografías electrónicas de barrido de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) .....	118
<b>Figura 3-74.</b> Microfotografías electrónicas de barrido de poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno.....	118
<b>Figura 3-75.</b> Termograma TGA de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno obtenido por polimerización electroquímica, utilizando <i>ITO glass</i> (TVITOCAN) y platino (TVPTCAN) como electrodo de trabajo.....	119
<b>Figura 3-76.</b> Termograma TGA de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno obtenido por polimerización electroquímica utilizando <i>ITO glass</i> como electrodo de trabajo y acetonitrilo (TVITOPTAN) y mezcla de acetonitrilo con diclorometano (TVITOPTAND) como disolvente.....	120
<b>Figura 3-77.</b> Termograma TGA de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno (TVITOPTAND) obtenido por polimerización electroquímica utilizando <i>ITO glass</i> como electrodo de trabajo.....	121
<b>Figura 3-78.</b> Termograma TGA de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno obtenido por polimerización electroquímica utilizando <i>ITO glass</i> como electrodo de trabajo.....	122

<b>Figura 3-79.</b> Termograma TGA de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno) —, poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno ---- y poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno — · — obtenido por polimerización electroquímica utilizando <i>ITO glass</i> como electrodo de trabajo.....	123
<b>Figura 3-80.</b> Termograma DSC de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno).....	125
<b>Figura 3-81.</b> Termograma DSC de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno).....	125
<b>Figura 3-82.</b> Termograma DSC de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno).....	126
<b>Figura 3-83.</b> Termograma DSC de poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno.....	127
<b>Figura 3-84.</b> Termograma DSC de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.....	128
<b>Figura 3-85.</b> Contactos para medición de conductividad a las muestras en forma de pastillas (a) y en forma de <i>films</i> (b).....	129

## CAPITULO 4

### APLICACIONES

<b>Figura 4-1.</b> Curvas de corriente voltaje del OLED con monómero (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno (TV) .....	132
<b>Figura 4-2.</b> Luminiscencia del OLED con monómero (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno (TV) .....	133
<b>Figura 4-3.</b> Comparación de (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno (TV) con PVK.....	134
<b>Figura 4-4.</b> Vista esquemática de los diferentes tipos de celdas solares.....	135
<b>Figura 4-5.</b> Celda solar.....	136
<b>Figura 4-6.</b> Muestra irradiada con luz del simulador solar.....	137
<b>Figura 4-7.</b> Gráfica de corriente-voltaje de una celda solar utilizando poli-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) dedopado como capa activa.....	138

<b>Figura 4-8.</b> Gráfica de corriente-voltaje de una celda solar utilizando poli-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) dedopado como capa activa.....	139
<b>Figura 4-9.</b> Gráfica de corriente-voltaje de una celda solar utilizando poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) dopado como capa activa.....	140
<b>Figura 4-10.</b> Gráfica de corriente-voltaje de una celda solar utilizando poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) dopado como capa activa.....	141

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS O NOMENCLATURAS

$\eta$	= eficiencia de una celda solar
$\sigma$	= conductividad eléctrica (S/cm)
$\Phi_{ITO}$	= función de trabajo de ITO
$\Phi_{Al}$	= función de trabajo de Al
$^{13}C$ -RMN	= resonancia magnética nuclear de carbono-13
$^1H$ -RMN	= resonancia magnética nuclear de protones
Ag	= plata
AgCl	= cloruro de plata
Al	= aluminio
B.V.	= banda de valencia
B.C.	= banda de conducción
$C_{60}$	= fullereno
$CHCl_3$	= cloroformo
$CH_2Cl_2$	= diclorometano
DMF	= dimetilformamida
DSC	= calorimetría diferencial de barrido
EA	= afinidad electrónica
EHTV	= (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno
EQE	= eficiencia cuántica externa
Eg	= banda prohibida o <i>band gap</i> de energía



eV	= electrón voltio
FeCl <sub>3</sub>	= cloruro férrico
FF	= factor de forma o llenado
FT-IR	= espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier
g	= gramo
h	= hora
HOMO	= orbital molecular más alto ocupado
I	= corriente
I <sub>max</sub>	= corriente máxima
I <sub>sc</sub>	= corriente de cortocircuito
IP	= potencial de ionización
IPCE	= eficiencia de la corriente del fotón incidente
ITO	= óxido de indio y estaño
LUMO	= orbital molecular más bajo desocupado
CH <sub>3</sub> CN	= acetonitrilo
NaCl	= cloruro de sodio
NBS	= N-bromosuccinimida
NiCl <sub>2</sub> (dppp)	= cloruro de 1,3-bis(difenilfosfino)propano)-níquel (II)
OLED	= diodo orgánico emisor de luz
OM	= orbital molecular
OTV	= (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno
P	= potencia
P <sub>max</sub>	= potencia máxima

$P_{in}$	= potencia de entrada
$P_{out}$	= potencia de salida
PCBM	= [6,6]-feni- $C_{61}$ -butirato de metilo
PEDOT	= polietilendioxitiofeno
PFO	= polifluoreno
$POCl_3$	= tricloruro de fosforilo
PPP	= poli-p-fenileno
PPV	= poli-p-fenilenvinileno
PPy	= polipirrol
PT	= politiofeno
SEM	= microscopia electrónica de barrido
TBAPF <sub>6</sub>	= tetrabutlamonio de hexafluorofosfato
TGA	= análisis termogravimétrico
THF	= tetrahidrofurano
$TiCl_4$	= tetracloruro de titanio
TMS	= tetrametilsilano
TV	= (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno
UV-Vis	= UV-visible
V	= voltaje
$V_{max}$	= voltaje máximo
$V_{oc}$	= voltaje de circuito abierto
XPS	= espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

## RESUMEN

Hoy en día existe una gran demanda de energía, por lo cual se está en la búsqueda de nuevas fuentes y también en el ahorro de la misma. Debido a esto ha surgido un gran interés en el estudio y fabricación de dispositivos opto-electrónicos en base a materiales orgánicos, como por ejemplo, los oligómeros y polímeros conjugados, debido a la ventaja de que pueden ser utilizados en pequeñas cantidades, sobre grandes áreas superficiales y además pueden ser modificados químicamente para darle las propiedades deseadas.

La presente tesis tiene como objetivo el diseño, síntesis y caracterización de una serie de monómeros y copolímeros de tiofeno-vinileno con la finalidad de ser utilizados en dispositivos opto-electrónicos como celdas solares o diodos emisores de luz.

La elección del tiofeno como estructura base se explica por sus excelentes propiedades opto-electrónicas y la accesibilidad sintética que presenta el anillo de tiofeno. Se agregan grupos vinileno para generar un decrecimiento del carácter aromático del anillo de tiofeno y así conseguir una mayor deslocalización de los electrones  $\pi$  y una disminución del desorden rotatorio.

Por otra parte, se incorporan cadenas alquílicas lineales y ramificadas a la cadena polimérica, para darle solubilidad y también para analizar el tipo de respuesta frente al dispositivo opto-electrónico.

Primero se realiza la síntesis de los precursores y monómeros, utilizando la reacción de acoplamiento cruzado de Kumada, reacción de bromación con NBS, reacción de Vilsmeier-Haack y reacción de McMurry.

Estos precursores y monómeros se caracterizaron por su índice de refracción,  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, FT-IR, espectrometría de masas, UV-visible, fluorescencia y por voltametría cíclica.

Los monómeros obtenidos de estas síntesis se probaron en los dispositivos opto-electrónicos, encontrándose que el (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno presentó las mejores propiedades en un diodo orgánico emisor de luz.

Posteriormente, estos monómeros fueron polimerizados por las dos vías más conocidas, que son la oxidación química con un agente oxidante agregado al monómero en estudio y la segunda vía implica una oxidación electroquímica del monómero sobre un electrodo, que es seguida por la precipitación del oligomero o del polímero en la superficie del electrodo.

Estos polímeros fueron caracterizados por espectroscopia UV-visible y fluorescencia, por voltametría cíclica, conductividad, DSC, TGA y SEM.

Por último, con estos polímeros se fabricaron las celdas solares y OLED, obteniéndose el mejor rendimiento en una celda solar preparada con poli-(E)-1,2-di-(2-(3-octiltiofeno))vinileno

## ABSTRACT

Today energy demand is high, which has encouraged the search for new energy sources and conservation. In particular there has been a great interest in the design and synthesis of optoelectronic devices based on organic materials such as conjugated oligomers and polymers. The advantage of polymeric structures is that these materials can be used in small quantities over large surface areas and can be chemically adjusted to produce the desired properties.

The aim of this thesis is the design, synthesis and characterization of a series of monomers and copolymers of thiophene-vinylene which will be used in optoelectronic devices such as solar cells or light emitting diodes.

Thiophene was chosen as the base structure due to the excellent optoelectronic properties and the synthetic accessibility of the aromatic ring. The vinylene group was added to decrease the aromatic character of the thiophene ring. This produces a better delocalization of the  $\pi$  electrons and at the same time a decrease in the rotational disorder. In this way compounds with smaller band gaps are obtained which improved the optical and electronic properties.

Linear and branched alkyl chains were incorporated onto the thiophene ring in order to improve its solubility and also to observe the response of the optoelectronic device.

Precursors and monomers were synthesized using the cross-coupling Kumada reaction, NBS bromination, Vilsmeier-Haack formylation reaction and McMurry reductive coupling reaction. These precursors and monomers were characterized by their refractive index,  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, FT-IR, mass spectrometry, UV-visible, fluorescence, and cyclic voltammetry. The monomers obtained from these syntheses were tested in optoelectronic

devices showing that the (E) -1,2-di-(3 - (thienyl) vinylene has better properties when used in an organic light emitting diode.

Subsequently, these monomers were polymerized by chemical or electrochemical methods. The polymers were characterized by UV-VIS and fluorescence spectroscopy, cyclic voltammetry, conductivity, DSC, TGA, and SEM.

Finally, the polymer solar cells and OLEDs were prepared and the best performance in a solar cell was obtained with the poly-(E) -1,2-di-(2 - (3-octiltiofeno)) vinylene.

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

Existe una creciente demanda de energía, para lo cual los combustibles fósiles no son la solución. Aunque el carbón y el petróleo son de gran importancia en la producción de energía, estas fuentes de energía llegarán a su fin, debido a que no son renovables. Además, existe la problemática de que son muy contaminantes para el medio, debido a la formación de CO<sub>2</sub>. El calentamiento global es un resultado directo de la gran concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, lo cual está provocando un cambio en el clima y un aumento en el nivel del mar.

Existen dos vías de solución que parecen especialmente prometedoras para hacer frente a esta importante problemática. Por una parte, aprovechar más eficientemente la energía, fabricando dispositivos que consuman menos energía y, por otra, acudir a fuentes de energía renovables como la solar, eólica, hidráulica, etc.

De estas, la energía solar es quizás la más limpia y más abundante de las fuentes de energía disponibles. Hasta la fecha, las celdas solares basadas en silicio monopolizan el mercado fotovoltaico. Sin embargo, su principal inconveniente es que los costos de producción son muy elevados, al compararlos con la energía de combustibles fósiles.

Otra alternativa son las celdas solares orgánicas, que pueden ser fabricadas con pequeñas cantidades de material orgánico<sup>1,2</sup> y que abarcan una gran área superficial, lo cual los convierte en una alternativa más barata a la fotovoltaica inorgánica. Sin embargo, presentan la desventaja de una eficiencia muy baja, alcanzando aproximadamente un 5%.

Por este motivo, actualmente se está buscando materiales orgánicos que presenten mejores propiedades opto-electrónicas, para una mayor eficiencia en estos dispositivos. Los oligómeros y polímeros conjugados son una buena

alternativa para este objetivo, ya que por medio de la síntesis química se pueden modular sus propiedades ópticas y electrónicas.

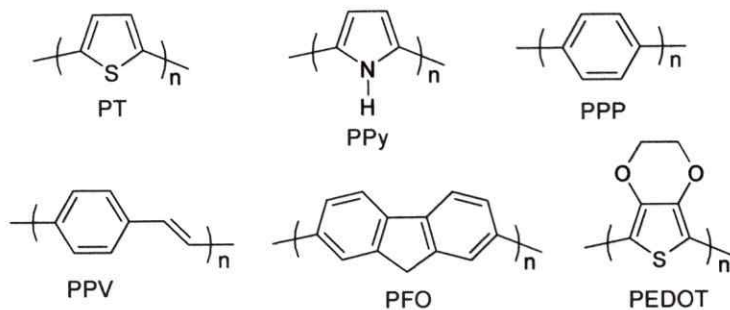
### **1.1. Polímeros conjugados**

El estudio de los polímeros conjugados comenzó al final de la década de los setenta, con los experimentos de polimerización de poliacetileno de H. Shirakawa junto a Alan J. Heeger y Alan G. MacDiarmid, que doparon con agentes oxidantes o reductores fuertes<sup>3-4</sup>, generando los polímeros conductores.<sup>5-6</sup> Debido al enorme interés científico suscitado a nivel mundial a raíz de este hecho, se les otorgó el Premio Nóbel de Química en el año 2000, "*por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores*".

La difícil procesabilidad de poliacetileno, consecuencia directa de la rigidez estructural del sistema  $\pi$  y su inestabilidad ambiental, limitaban sus aplicaciones, lo que impulsó el desarrollo de nuevas familias de polímeros aromáticos y hetero-aromáticos. Estos compuestos presentan una alta estabilidad ambiental, debido a la introducción de heterociclos en la cadena principal de la estructura polimérica.<sup>7-11</sup> Por otro lado, se han conseguido mejoras en su procesabilidad, incluyendo cadenas hidrocarbonadas laterales, que mejoran su solubilidad.<sup>12-15</sup> Actualmente, están en pleno desarrollo los sistemas poliméricos basados en la funcionalización específica de los anillos aromáticos o en la introducción de otras unidades como dobles y triples enlaces entre las unidades cíclicas, obteniéndose una mayor modulación de la movilidad electrónica.<sup>16, 17</sup>

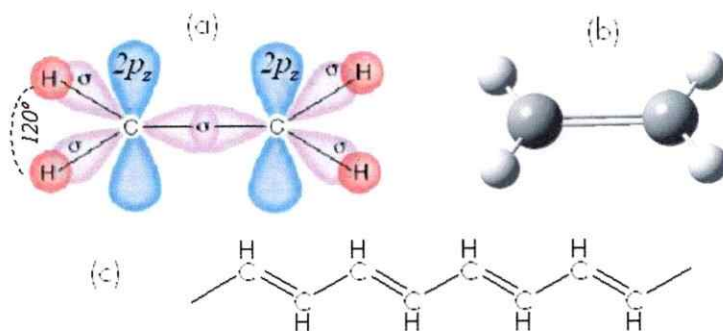
Es evidente que se puede hacer uso de la versatilidad de la química orgánica para diseñar nuevos sistemas  $\pi$ -conjugados. A continuación, se muestra la estructura química de algunos de los polímeros conductores más profusamente estudiados (figura 1-1). Cada uno de estos sistemas presenta relevantes propiedades ópticas y electrónicas, que los hacen potencialmente útiles para su uso en aplicaciones tecnológicas específicas.<sup>18</sup>





**Figura 1-1.** Fórmulas estructurales de algunos polímeros conductores: politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poliparafenileno (PPP), poliparafenilenoivinileno (PPV), polifluoreno(PFO) y polietilendioxitiofeno (PEDOT).

Las propiedades eléctricas de cualquier material están directamente relacionadas con su estructura electrónica. La conducción electrónica en polímeros conjugados es posible gracias a la presencia de un esqueleto  $\pi$ -conjugado en el que cada átomo de carbono (con configuración  $sp^2$ ) presenta un electrón desapareado (electrón  $\pi$ ). Los orbitales híbridos  $sp^2$  se encuentran en el mismo plano, formando un ángulo de  $\approx 120^\circ$  entre ellos, mientras que el orbital  $2p_z$  se dispone ortogonal al plano formado por los orbitales tipo  $\sigma$ , quedando disponible para formar orbitales tipo  $\pi$  con otros electrones  $2p_z$  de los átomos vecinos (figura 1-2). De esta forma, la estructura conjugada se puede representar como una secuencia alternante de enlaces simples y dobles.



**Figura 1-2.** Hibridación  $sp^2$  en la molécula de etileno (a); estructura molecular de la molécula de etileno (b); estructura alternante de dobles y simples enlaces en el poliacetileno, prototipo de polímero conjugado (c).

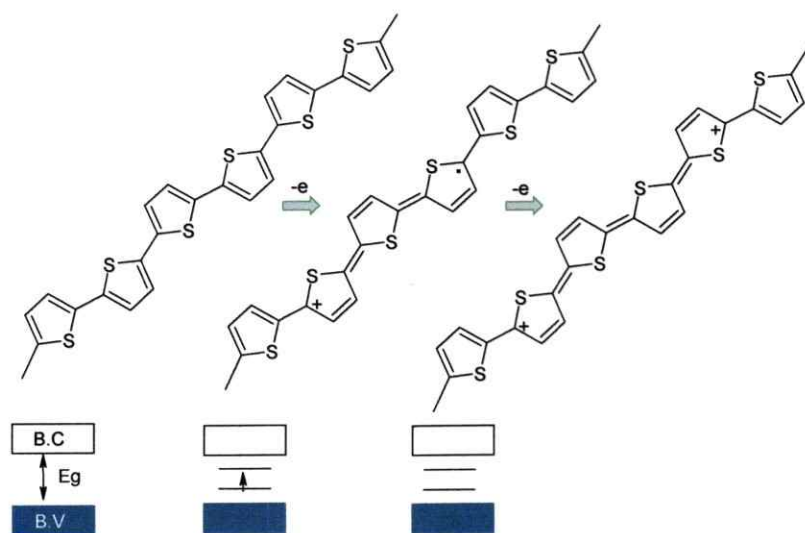
La estructura electrónica de los polímeros conjugados se puede describir aproximadamente mediante la teoría de bandas. Así, un polímero conjugado consta de dos bandas: una llena o de valencia (formada por los orbitales moleculares (OM)  $\pi$  enlazantes), y otra vacía o de conducción (formada por los OM  $\pi$  antienlazantes). El orbital molecular lleno de mayor energía de la banda de valencia se denomina HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y el orbital molecular vacío de menor energía de la banda de conducción se denomina LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO se define como energía de la banda prohibida o "band-gap" ( $E_g$ ), y representa la barrera energética que tiene que vencer un electrón para saltar de la banda de valencia a la de conducción. Así, la energía de la banda prohibida de un polímero conjugado neutro oscila entre 1,5 y 4,0 eV, siendo por tanto semiconductores eléctricos.

Los polímeros conjugados tienen la ventaja sobre los semiconductores inorgánicos que el valor de  $E_g$  depende de la estructura molecular del polímero, por lo tanto la síntesis química tiene la capacidad de ajustar el  $E_g$  de los nuevos polímeros a un nivel deseado y así determinar en qué región de la luz solar la absorción toma lugar o, en el caso de un diodo orgánico emisor de luz, qué color de luz se desea emitir.

La conductividad de estos polímeros conjugados puede aumentar varios órdenes de magnitud, cuando se encuentran oxidados o reducidos (dopado). Cuando los sistemas conjugados se dopan, el fuerte acoplamiento electrón-fonón conduce a la formación de especies cargadas asociadas a deformaciones estructurales. Por ejemplo, entre estos portadores se encuentran los polarones, que corresponden a un catión-radical parcialmente deslocalizado a través de varias unidades monoméricas, o bipolarones que corresponden a un dicatión radical, que juegan un papel muy importante en el mecanismo de transporte de carga (figura 1-3).<sup>19</sup>

Hay dos tipos de dopado: el dopado p, que se realiza extrayendo electrones de la banda de valencia, quedando la molécula cargada positivamente; y el

dopado n, que se realiza cediendo electrones a la banda de conducción, quedando la molécula cargada negativamente. Una contraíón neutraliza la carga eléctrica total de la molécula<sup>20-23</sup>



**Figura 1-3.** Modificaciones de la estructura electrónica y geométrica inducida por la oxidación de politiofeno (PT), dando lugar a los defectos estructurales tipo polarón y bipolarón. Eg, B.V. y B.C. hacen referencia al *band gap*, a la banda de valencia y a la banda de conducción, respectivamente.

En los últimos años se han producido importantes avances en el desarrollo de los semiconductores orgánicos, como alternativa al silicio cristalino y amorfo, en su aplicación en forma de láminas delgadas de bajo costo para dispositivos electrónicos, opto-electrónicos y electro-ópticos.<sup>24,25</sup> Las magníficas propiedades que muestran estos semiconductores, como por ejemplo, procesabilidad a relativamente bajas temperaturas,<sup>26</sup> elevada electroluminiscencia, relativamente buenas movilidades de carga y flexibilidad mecánica, han dado lugar a la aparición de nuevos materiales plásticos, con aplicaciones muy diversas, que van desde las pantallas flexibles y tarjetas inteligentes, en electrónica, a las celdas solares.

La era de los *plásticos electrónicos* comenzó en 1990, con la demostración de que los transistores de efecto de campo construidos con  $\alpha$ -sexitiofeno podrían ser fabricados sobre un substrato polimérico flexible, mostrando

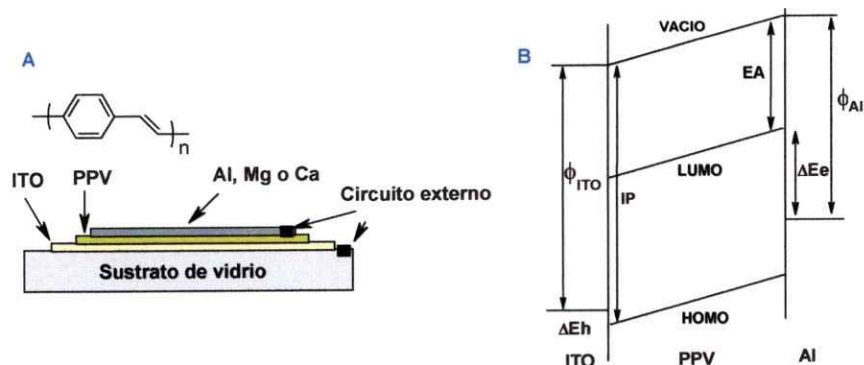
movilidades de carga razonablemente altas.<sup>27</sup> También en 1990 aconteció otro hito importante en el campo de los polímeros conjugados, cuando el grupo de Richard Friend observó electroluminiscencia, al aplicar un voltaje a una fina lámina de PPV (poli-*p*-fenileno vinileno).<sup>28</sup> Este descubrimiento abrió un nuevo camino para la aplicación de polímeros conjugados en electrónica, como materiales emisores de luz.

Las posibles aplicaciones de los materiales orgánicos están estrechamente ligadas a sus propiedades químico-físicas. A su vez, estas propiedades se pueden modular a través de la síntesis química, permitiendo el diseño de sistemas moleculares orgánicos "a la carta", con una amplia gama de color de luz emitida, o con diferentes propiedades de transporte de carga en el régimen de los semiconductores o metales. En la sociedad de consumo actual, donde predomina el bajo costo de fabricación, el desarrollo de componentes eléctricos y circuitos integrados basados en materiales moleculares augura un futuro prometedor, debido a la posibilidad de controlar fácilmente la propiedad molecular de interés tecnológico, mediante un adecuado diseño de la estructura química. Dentro de las aplicaciones tecnológicas más relevantes, están los diodos orgánicos emisores de luz (OLED) y las celdas solares.

## **1.2. Diodos orgánicos emisores de luz**

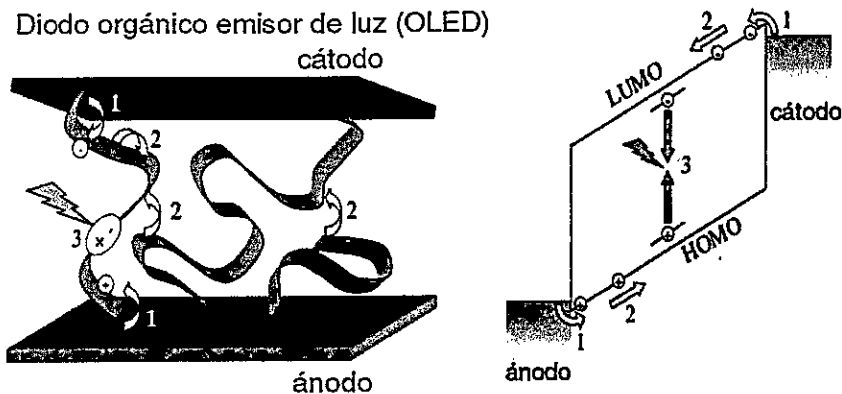
La aplicación de los polímeros conjugados en la fabricación de OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*) comenzó cuando, en 1989, investigadores de Cambridge aplicaron un voltaje a una fina lámina de plástico conductor (poli-*p*-fenileno vinileno) y lo vieron resplandecer con una luz verdosa.<sup>29</sup> A diferencia de los LEDs inorgánicos, estos diodos poliméricos emisores de luz pueden crearse de cualquier forma o tamaño. Todo lo que se necesita es intercalar una capa del material orgánico electroluminiscente, entre dos finos electrodos. En la figura 1-4 se muestra el diagrama de energía, para el dispositivo ITO/PPV/Al. En él se indican el potencial de ionización (IP) y la afinidad electrónica (EA) del polímero PPV, la función de trabajo de los

electrodos de ITO y aluminio ( $\Phi_{\text{ITO}}$  y  $\Phi_{\text{Al}}$ ), y las barreras de inyección de electrones y huecos ( $\Delta E_e$  y  $\Delta E_h$ ). En la figura se observa cómo el nivel energético de ITO se encuentra por encima del nivel de energía del orbital molecular HOMO del polímero, lo que facilita la inyección de huecos en la banda de valencia. Asimismo, se observa cómo el nivel energético de aluminio se encuentra por debajo del orbital molecular LUMO, lo cual facilita la inyección de electrones en la banda de conducción del polímero. La diferencia de energía entre los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  ("band-gap") en PPV es de unos 2,5 eV y produce luminiscencia amarilla-verde (550 nm).



**Figura 1-4.** Diseño del primer dispositivo electroluminiscente (A). Diagrama de niveles y parámetros energéticos más característicos de un dispositivo electroluminiscente (B).

En un OLED la capa de material orgánico está intercalada entre dos finos electrodos, un cátodo generalmente de calcio o de aluminio y un ánodo de óxido de indio y estaño (ITO). En la figura 1-5 se presenta la arquitectura básica de este tipo de dispositivo y su funcionamiento. Cuando se aplica un voltaje a través del dispositivo, los portadores de carga son inyectados en la capa orgánica desde los electrodos (los huecos desde el ánodo y electrones desde el cátodo) (1); transporte de los portadores de carga en el semiconductor orgánico (2); recombinación de los portadores de cargas positivas y negativas para formar estados excitados (singletes o tripletes) (3); relajación radiativa del estado excitado singlete al estado fundamental, emitiendo un fotón de luz (4).



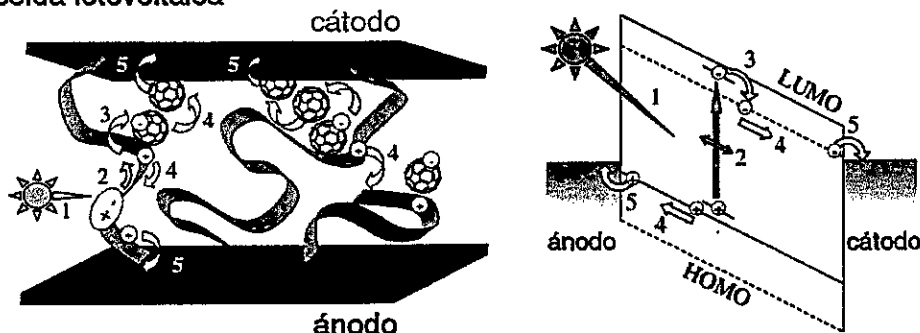
**Figura 1-5.** Principio de operación de un OLED y su correspondiente diagrama de energía. Los números se refieren a los pasos de operación del dispositivo, explicados en el texto.

En los últimos años, la tecnología de los OLEDs se ha desarrollado velozmente y su eficiencia alcanza ya a la de los LEDs más luminosos. Lo más importante es la versatilidad química que ofrecen, ya que permiten modular el color emitido mediante pequeños cambios químicos en el polímero, disponiéndose actualmente de polímeros emisores de luz en toda la gama del visible.<sup>30.31</sup> El futuro de los OLEDs es su utilización en la fabricación de pantallas en todo tipo de dispositivos electrónicos. Actualmente, ya existen en el mercado teléfonos móviles, cámaras de fotos, televisores portátiles, etc... , en donde la pantalla de cristales líquidos (LCD, "Liquid Cristal Display") ha sido sustituida por una pantalla de OLEDs. Frente a la tecnología LCD, la tecnología basada en los OLEDs ofrece, entre otras ventajas, un menor consumo, ángulos de visión mayores, colores más brillantes y mejor definidos y pantallas muy delgadas.

### **1.3. Dispositivos fotovoltaicos orgánicos: celdas solares orgánicas**

Mientras los OLED convierten la energía eléctrica en luz, las celdas solares (dispositivo fotovoltaico) convierten la energía de la luz en energía eléctrica.

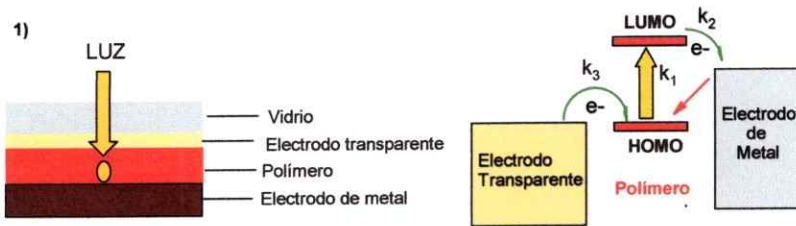
### celda fotovoltaica



**Figura 1-6** Principio de operación de una celda fotovoltaica, y su correspondiente diagrama de energía. Los números se refieren a los pasos de operación del dispositivo, explicados en el texto. Las líneas punteadas representan los niveles de energía del aceptor y la línea continua representa los niveles de energía del donador.

En el dispositivo orgánico (figura 1-6) la capa activa polimérica absorbe luz ( $h\nu$ ) generando un par electrón-hueco, llamado excitón (1). El excitón es transportado a un sitio de captura, donde los huecos y electrones son separados, generando portadores de carga libre (2), en dispositivos que contienen un compuesto dador y otro donador de electrones, en este caso el polímero (dador) cede un electrón al compuesto aceptor (fulereno), generándose la separación de los portadores de cargas (3). Esto es seguido por el transporte de los portadores de carga libre hacia los electrodos, es decir, los huecos hacia el electrodo con alta función de trabajo (ánodo) y los electrones hacia el electrodo con baja función de trabajo (cátodo) (4). Una vez que llegan los portadores de carga a los respectivos electrodos, se genera la corriente (5).

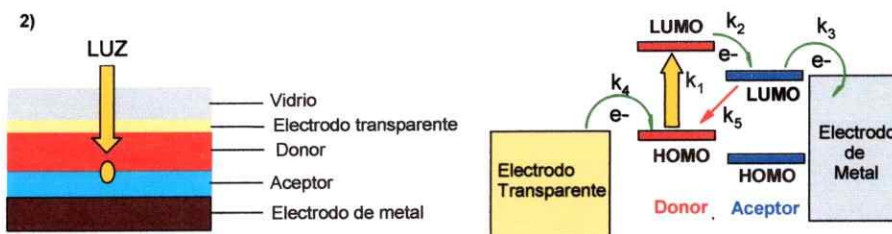
Dentro de las celdas solares orgánicas hay tres principales tipos de dispositivos, de acuerdo a la preparación de la capa activa: 1) de capa simple<sup>32</sup>; 2) heterounión bicapa<sup>33</sup>; 3) heterounión en masa.<sup>34</sup> En todos ellos, se requiere que las moléculas dadoras yceptoras de electrones estén muy próximas entre sí y bien orientadas, para favorecer la transferencia electrónica y obtener elevadas eficiencias de conversión.



**Figura 1-7.** Vista esquemática del dispositivo fotovoltaico por capa simple.

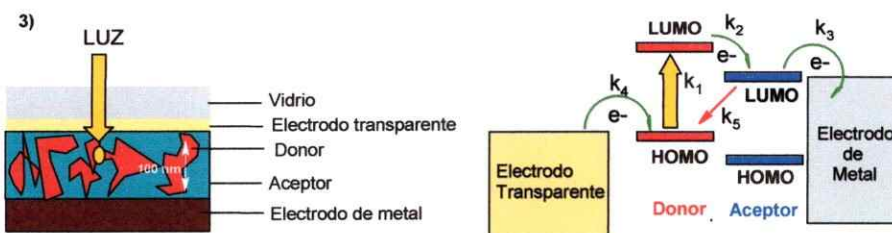
El dispositivo de una capa es el más simple (figura 1-7), consiste en un polímero semiconductor intercalado entre dos electrodos con diferente función de trabajo.

El dispositivo de bicapa (figura 1-8) está formado por una capa donora y otra aceptora, donde el polímero actúa como dador y sobre ésta una capa electro-aceptora, como por ejemplo,  $C_{60}$ .



**Figura 1-8.** Vista esquemática del dispositivo fotovoltaico por heterounión bicapa.

Los dispositivos bicapa presentan la ventaja de que la velocidad de recombinación de electrones y huecos es menor que el transporte de carga directo. Y una vez que los excitones se han disociado hacia la interfaz de los materiales, los electrones viajan en el material aceptor tipo-n y los huecos viajan en el material donador tipo-p, resultando en una eficiente separación de cargas.<sup>35-38</sup>



**Figura 1-9.** Vista esquemática del dispositivo fotovoltaico por heterounión en masa.



El dispositivo preparado por heterounión en masa (figura 1-9) se prepara mezclando el polímero dador y el aceptor, el cual es un derivado soluble de  $C_{60}$ , por ejemplo [6,6]-feni- $C_{61}$ -butirato de metilo (PCBM), que posteriormente se deposita sobre el dispositivo. Este sistema tiene la ventaja de un mayor contacto entre el polímero donador y el aceptor, resultando en una mayor área superficial de contacto donde ocurre la separación de cargas y la velocidad de recombinación de carga es menor, debido a que la separación de estas cargas ocurre dentro de diferentes fases.<sup>35-38</sup>

### 1.3.1. Parámetros fotovoltaicos

Hay algunos parámetros importantes, que describen una celda solar. Estos parámetros son: la corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ), el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), el factor de llenado (FF), la eficiencia ( $\eta$ ) y la eficiencia de la corriente del fotón incidente (IPCE), o eficiencia cuántica externa (EQE).

**La corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ )** es la máxima corriente que fluye en el dispositivo bajo iluminación, cuando no hay un voltaje aplicado ( $V=0$ ). La  $I_{sc}$  es altamente dependiente de la morfología del dispositivo y del tiempo de vida, separación y movilidad de los portadores de carga<sup>39, 40</sup> y de la intensidad de la iluminación. Además, una disminución en el *band gap* resulta en un mayor máximo de corriente teórico, ya que se captura más luz solar, es decir, fotones.

**El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ )** es el máximo voltaje al cual el dispositivo puede producir bajo circuito abierto ( $I=0$ ) y para la heterounión en masa o bicapa está determinado por la diferencia entre el HOMO del donador (polímero) y el LUMO del aceptor (PCBM)<sup>41, 42</sup>. Se ha encontrado que el  $V_{oc}$  no es muy dependiente de la función de trabajo de los electrodos.<sup>42,43</sup> Además, se ha propuesto que disminuyendo el HOMO del polímero e

incrementando el LUMO del aceptor, se producirá un incremento en el  $V_{oc}$ , resultando en una mayor eficiencia. <sup>45-47</sup>

**El factor de forma o llenado (FF)** es el cociente entre la potencia máxima de salida del dispositivo ( $V_{max} * I_{max}$ ) y la potencia máxima de salida teórica del dispositivo, que puede alcanzarse si el diodo es ideal ( $V_{oc} * I_{sc}$ ), ecuación 1:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} * I_{sc}} = \frac{V_{max} * I_{max}}{V_{oc} * I_{sc}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

El FF es, por lo tanto, la desviación que presenta una celda de la rectangularidad y es una medida de la calidad de la celda.

La potencia que suministra una celda es  $P = V * I$ . La potencia es el área bajo la curva corriente-voltaje (IV) definida por el voltaje de operación

Si  $V = 0$ ,  $I = I_{sc}$  y  $P = 0$

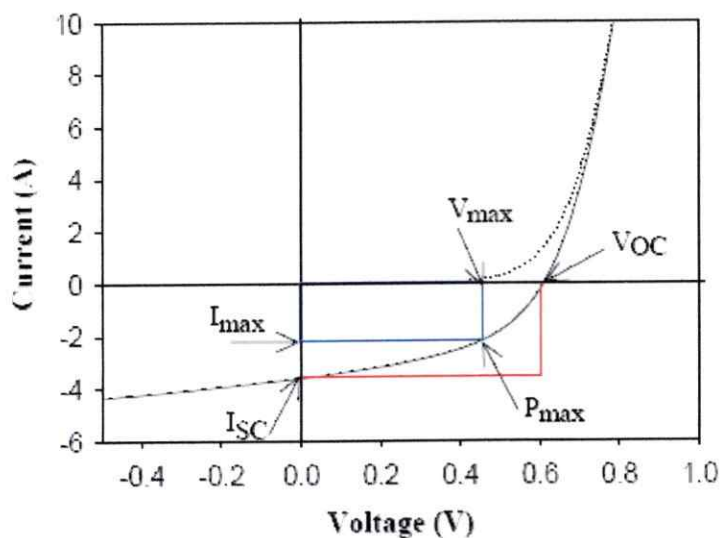
Si  $V = V_{oc}$ ,  $I = 0$  y  $P = 0$

La potencia máxima ( $P_{max}$ ) que se puede obtener de la celda es el área de máximo rectángulo que se puede inscribir dentro de la curva IV.

La **eficiencia** está determinada por la ecuación 2 y es el porcentaje de potencia de salida disponible, comparada con la potencia de entrada

$$\eta (\%) = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} * J_{sc} * FF}{P_{in}} * 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Estos factores se obtienen de la curva corriente-voltaje (IV), como se muestra en la figura 1-10.



**Figura 1-10.** Curva de un dispositivo fotovoltaico con indicación de  $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$ ,  $V_{max}$  y  $I_{max}$ . La curva medida en oscuridad es la línea negra punteada y, bajo iluminación, corresponde a la línea negra continua. La relación entre el área de la caja azul y la roja es el factor FF.

**La eficiencia de la corriente del fotón incidente (IPCE)** muestra cómo gran parte de la luz, que absorbe un polímero dado, se convierte en energía eléctrica en un dispositivo fotovoltaico. IPCE se determina por medidas de  $I_{SC}$ , como una función de la longitud de onda seguida por cálculos de IPCE de la ecuación 3:

$$IPCE (\%) = \frac{I_{SC}}{e \cdot P} * 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde  $P$  es el número de fotones y  $e$  es la carga elemental ( $1,602 * 10^{-19}C$ )

#### 1.4. Elección del sistema polimérico conjugado

Para obtener polímeros conjugados con las propiedades deseadas, se parte con el diseño de los monómeros. En esta tesis se plantea la síntesis de una serie de monómeros de tiofeno-vinileno, donde se agrega una cadena alquílica lineal y otra ramificada de ocho carbonos (-octil y 2-etilhexil) en la posición 3 del anillo de tiofeno, con la finalidad de proporcionar una mayor

solubilidad al compuesto y también para analizar el tipo de respuesta frente al dispositivo opto-electrónico. Los sustituyentes en los anillos de tiofeno no sólo mejoran la solubilidad del polímero resultante, lo cual es esencial a la hora de preparar los diodos poliméricos emisores de luz o las celdas solares, sino que también proveen la oportunidad de ajustar las propiedades ópticas y electrónicas del polímero.<sup>48</sup>

Se eligió tiofeno como unidad base, ya que se conoce que los oligo y politiofenos presentan buena estabilidad ambiental, tanto en estado neutro como dopado y a su flexibilidad estructural, que ha conducido a la síntesis de una gran cantidad de derivados sustituidos, como una manera de mejorar y de controlar sus propiedades eléctricas y ópticas<sup>49, 50</sup>.

Otra forma de mejorar las propiedades del polímero es agregar otra unidad monomérica en la estructura molecular, para así combinar propiedades de ambos homopolímeros, generando copolímeros con mejores propiedades. Por este motivo se agregan grupos vinileno a la cadena estructural de tiofeno, debido a que el poliacetileno es uno de los polímeros conjugados que presenta mayor conductividad. Sin embargo, tiene la desventaja de ser muy inestable al ambiente, por lo cual, al combinarlo con tiofeno se espera obtener un copolímero altamente conjugado de tiofeno-vinileno que sea estable al ambiente y buen conductor.

Además, la presencia de un doble enlace de configuración definida produce al mismo tiempo un decrecimiento del carácter aromático total del polímero conjugado y, por lo tanto, una mayor deslocalización de los electrones  $\pi$  y una disminución del desorden rotatorio. Con esto, finalmente se genera un polímero con menor *band gap*, lo cual es bastante interesante, porque se tendrá un compuesto con mayor capacidad de absorción de luz solar y también mayor conductividad intrínseca, lo cual lo haría apto para ser utilizado en las celdas solares.

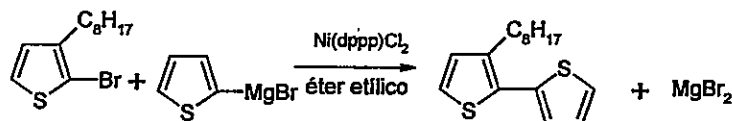
Los precursores y monómeros se preparan por diferentes vías, utilizando las reacciones de acoplamiento cruzado de Kumada,<sup>51, 52</sup> reacciones de

bromación con N-bromosuccinimida, reacciones de formilación de Vilsmeier-Haack<sup>53</sup> y reacción de McMurry.<sup>54,55</sup>

A continuación se hace un breve repaso de las reacciones que se utilizan para sintetizar los precursores y monómeros propuestos.

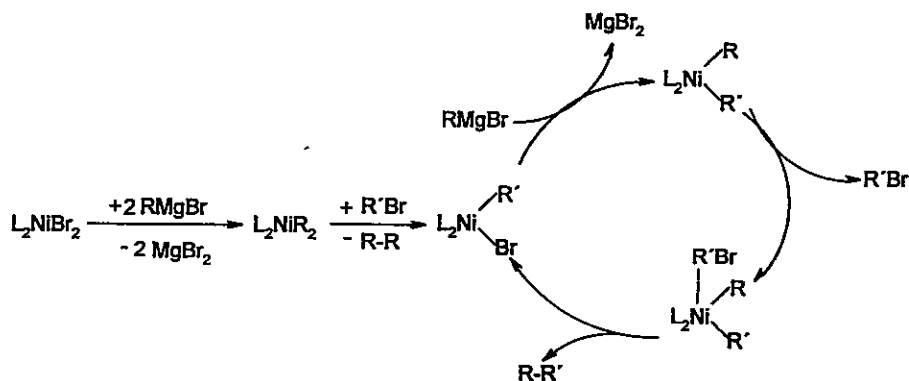
### 1.4.1. Reacción de Kumada

Corresponden a reacciones de acoplamiento cruzado entre reactivos organometálicos y haluros orgánicos u otros electrófilos relacionados. Constituye uno de los mejores métodos para la obtención de enlaces C-C, según el siguiente esquema (figura 1-11):



**Figura 1-11.** Esquema de reacción de acoplamiento cruzado de Kumada.

En los años ochenta, Kumada descubre que complejos de níquel, como (dppp)NiCl<sub>2</sub> (dppp:1,3-bis(difenilfosfino)propano) son eficientes catalizadores del acoplamiento de Grignard con bromuros de arilo. Además, en las condiciones de reacción que describen, no tenían lugar migraciones y, por lo tanto, no existía riesgo de pérdida de conjugación.



L = Ligandos bidentados del tipo dppp

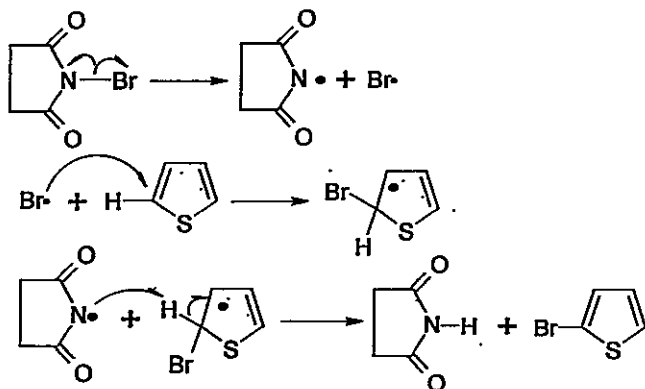
**Figura 1-12.** Esquema del mecanismo de la reacción de Kumada.

En el siguiente esquema (figura 1-12) se muestra el mecanismo propuesto para el ciclo catalítico del níquel en la reacción de Kumada.

#### 1.4.2. Reacción de Bromación

La bromación directa de oligotiofenos, incluso bajo las condiciones más selectivas, siempre genera algo de dibromo derivados, los que no pueden separarse en una escala preparativa.<sup>56</sup> Un mejor resultado se obtiene con N-bromosuccinimida como agente bromante en cloroformo/ácido acético.<sup>57</sup>

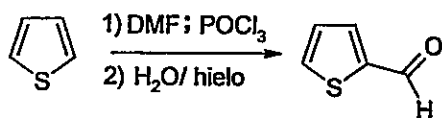
Es conocido que la bromación de arenos con NBS procede con alta selectividad en disolventes bipolares-apróticos, como por ejemplo dimetilformamida (DMF)<sup>58</sup>. En esta tesis el mejor rendimiento se obtuvo con dimetilformamida, por lo tanto, se ha aplicado esta técnica para bromar los alquiltiofenos, observándose un marcado incremento en la selectividad en comparación con reacciones con cloroformo/ácido acético. El siguiente esquema (figura 1-13) muestra el mecanismo de la bromación:



**Figura 1-13.** Esquema del mecanismo de reacción de bromación con NBS (vía radicales libres).

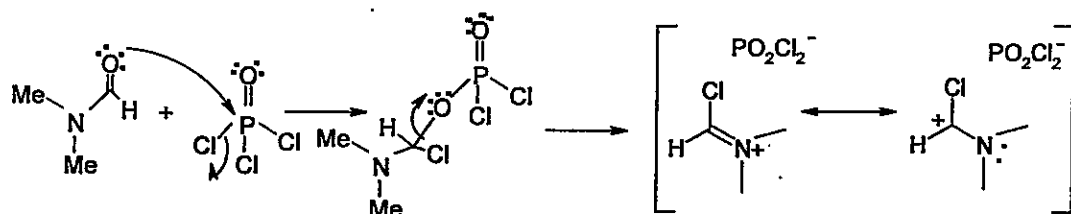
#### 1.4.3. Reacción de Vilsmeier-Haack.<sup>59</sup>

La reacción de Vilsmeier permite la reacción de anillos aromáticos ricos en electrones con N,N-dimetilformamida y oxicluro de fósforo. Esta reacción introduce un grupo formilo en el anillo, por lo que también se conoce como formilación de Vilsmeier (figura 1-14).

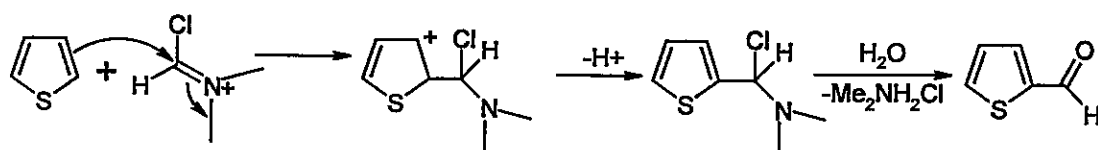


**Figura 1-14.** Esquema de reacción de formilación.

El reactivo de Vilsmeier, se forma *in situ*, a partir de DMF y tricloruro de fosforilo.



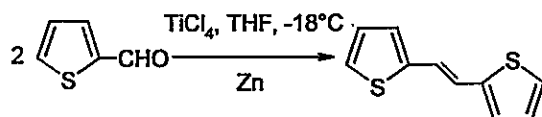
Una sustitución aromática electrofílica conduce a  $\alpha$ -cloroaminas, que son rápidamente hidrolizadas para generar el aldehído correspondiente, como se muestra en la figura 1-15:



**Figura 1-15.** Esquema de mecanismo de formilación de Vilsmeier-Haack <sup>59</sup>.

#### 1.4.4. Síntesis de monómeros. Reacción de McMurry <sup>60</sup>.

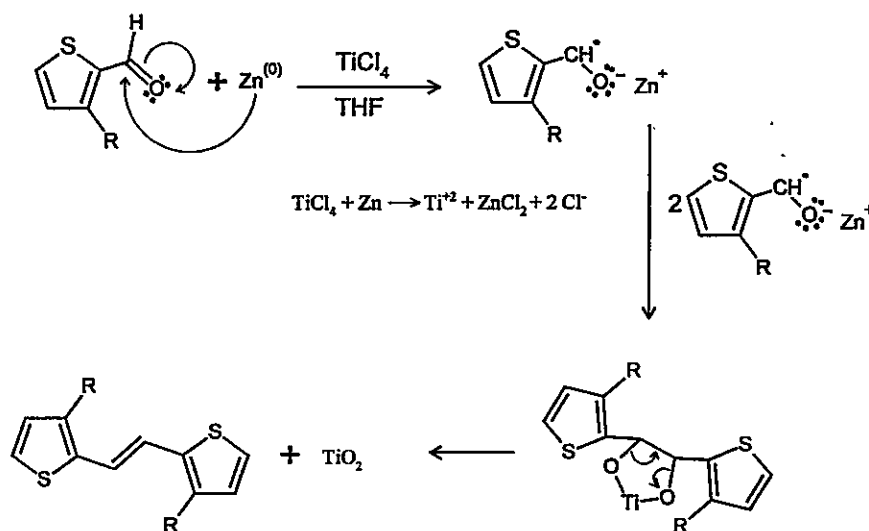
Para preparar los monómeros utilizando los precursores previamente sintetizados, se realizó mediante la reacción de McMurry. Esta síntesis produce un acoplamiento reductivo entre dos grupos aldehídos para generar un alqueno, y se realiza en presencia de cloruro de titanio y un agente reductor, como cinc.



**Figura 1-16.** Esquema de formación del doble enlace.

El mecanismo de la reacción se observa en la figura 1-17.

El mecanismo de McMurry ocurre con formación de especies mono-electrónicas en el grupo carbonilo y con un intermediario cíclico de 5 miembros.<sup>60</sup>



**Figura 1-17.** Esquema del mecanismo de la reacción de McMurry.

### 1.5. Obtención de polímeros conjugados orgánicos

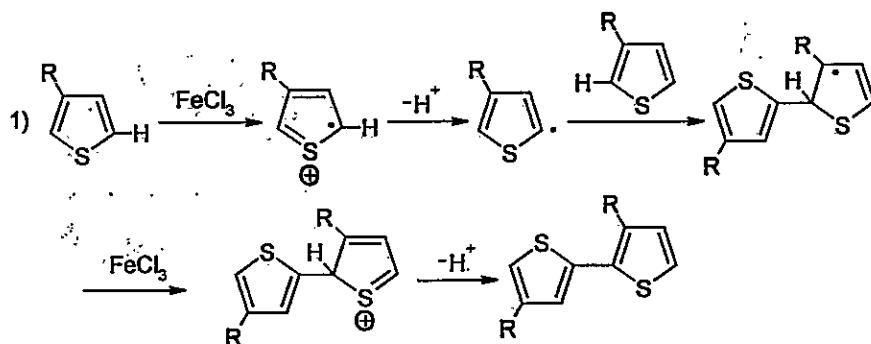
Una vez sintetizados y caracterizados los monómeros, se procede a polimerizar por las dos vías conocidas, que son las oxidaciones química y electroquímica.

#### 1.5.1. Oxidación Química. Método de Sugimoto

La polimerización oxidativa de polímeros conjugados utilizando cloruro férrico, tal como la describió Sugimoto en 1986, ha sido un método muy

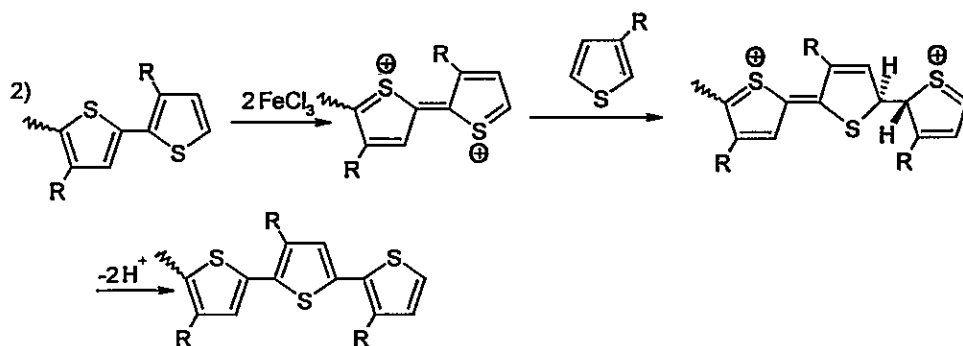


popular en la generación de polímeros conductores, específicamente, politiofenos. Sin embargo, el mecanismo no es exactamente conocido. En las siguientes figuras 1-18 a 1-19, se resumen tres mecanismos propuestos y se ejemplifican con tiofeno.<sup>61-63</sup>



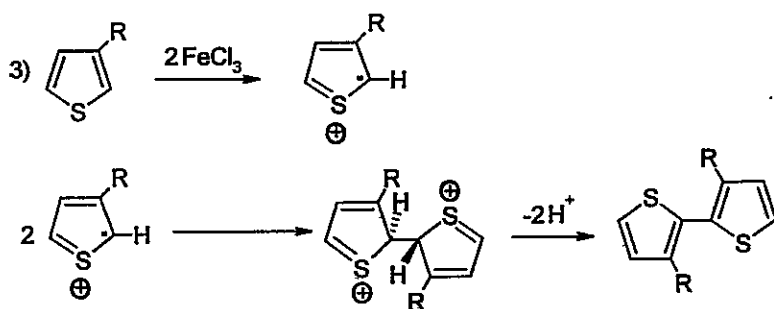
**Figura 1-18.** El primer mecanismo de la polimerización oxidativa (radical) descrito por Niemi, suponiendo que la reacción tiene lugar en la superficie del catalizador.

En el mecanismo radical, el primer paso es la formación de un radical, por oxidación de tiofeno y la simultánea reducción de Fe(III) a Fe(II), seguida por eliminación de un protón, el cual genera el radical. El radical reacciona con un anillo de tiofeno neutro, formando un nuevo radical. La oxidación con Fe(III), seguida por la eliminación del protón, resulta en el producto polimérico<sup>61</sup>.



**Figura 1-19.** Esquema del mecanismo de carbocatión propuesto por Andersson.

En el mecanismo de carbocatión, el anillo de tiofeno se oxida con  $\text{FeCl}_3$ , para dar un catión radical en el primer paso. Luego en la etapa de propagación se pasa a través de un carbocatión, formando un bipolarón. En la figura 1-19 se muestra el bipolarón sobre el anillo de tiofeno adyacente, pero se cree que estas dos cargas positivas pueden estar más separadas.<sup>62</sup> La carga positiva de tiofeno reacciona con un monómero, en una reacción de sustitución electrofílica aromática. Este paso ha demostrado ser regioselectivo, donde la reacción tiene lugar en la segunda posición. El polímero se forma cuando se eliminan los átomos de hidrógeno como protones y los anillos de tiofeno recuperan su aromaticidad.<sup>62</sup>



**Figura 1-20.** Esquema del mecanismo de carbocatión radical propuesto por Barbarella.

Finalmente, en el mecanismo de catión radical, el primer paso es la formación de un radical por oxidación, con la simultánea reducción de Fe (III) a Fe (II). Dos radicales reaccionan en el paso de la propagación y dan un dímero, que ya no es aromático. La aromaticidad se adquiere por la eliminación de dos protones. El dímero puede ser oxidado para formar un nuevo radical, que puede reaccionar con otro radical, para formar un trímero y así, sucesivamente.<sup>63</sup>

El mecanismo radical fue propuesto por Niemi *et al.*<sup>61</sup> Estos autores basaron su propuesta en dos conclusiones: 1) la polimerización se observó solamente en solventes donde el  $\text{FeCl}_3$  es insoluble, concluyéndose que la polimerización tiene lugar en la superficie del cloruro férrico, y 2) el cálculo de energía y cargas atómicas en los átomos de carbono de las posibles

especies de polimerización sugirió que el radical más estable reacciona con una especie neutra y forma el polímero acoplado-HT.

El mecanismo de carbocatión fue propuesto por Andersson *et al*<sup>62</sup> y se basa en la observación de la polimerización que conduce a una "más alta" regio-regularidad (94% HT) de polioctilfenil-tiofeno donde FeCl<sub>3</sub>, en suspensión en CHCl<sub>3</sub>, se adicionó en pequeñas porciones.

El mecanismo de catión radical fue propuesto por Barbarella *et al*.<sup>63</sup>, quien encontró que la polimerización de tiofeno podría tener lugar en disolventes donde el FeCl<sub>3</sub> fuera parcial o completamente soluble. Esto condujo a la teoría de que el mecanismo se llevó a cabo por un mecanismo de catión radical.<sup>63, 64</sup> Además, se constató que la oxidación del monómero es el paso determinante de la velocidad.<sup>64</sup>

Debido a las dificultades de estudiar un sistema con un catalizador heterogéneo con un potencial oxidativo muy elevado, el debate sobre el mecanismo de polimerización todavía está abierto. Sin embargo, el mecanismo basado en catión radical es el generalmente aceptado como ruta posible para la síntesis polimérica.

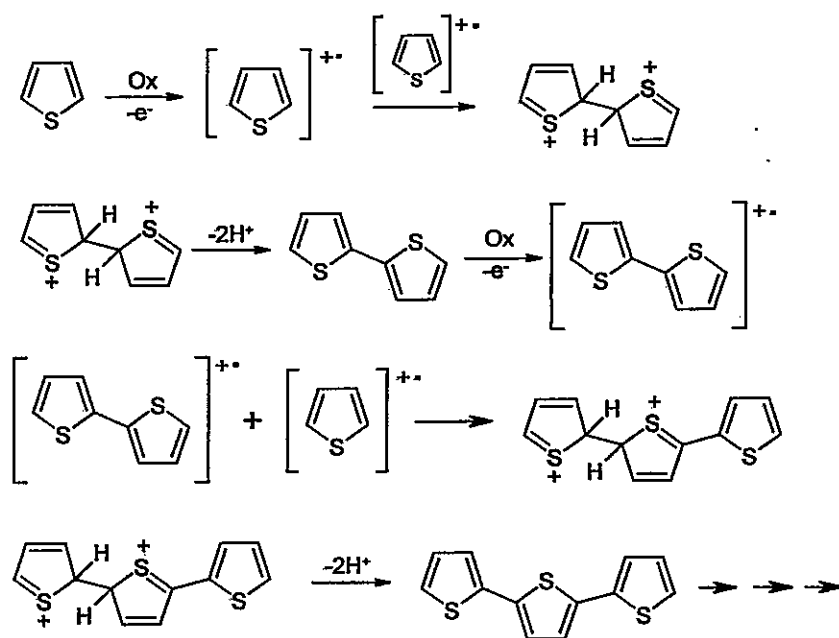
El método Sugimoto sigue siendo el método más utilizado y más simple en la preparación de polímeros conductores, en particular, derivados de tiofeno.

### **1.5.2. Polimerización electroquímica**

La historia de la mayoría de los polímeros conjugados está íntimamente ligada a la electroquímica, dado que muchos de estos polímeros, como los politiofenos,<sup>65</sup> polipirroles<sup>66</sup> o polianilinas,<sup>67</sup> fueron sintetizados por primera vez mediante oxidación electroquímica. El mecanismo de polimerización electroquímica fue inicialmente propuesto por Génies *et al*.<sup>68</sup> y demostrado por Andrieux *et al*.<sup>69</sup> ocho años más tarde. El primer paso de este proceso consiste en la oxidación del monómero para generar un catión radical, que puede acoplarse con otro de su misma especie para, después de una desprotonación, generar un dímero (figura 2-21). Este dímero se oxida más fácilmente que el monómero y puede experimentar el mismo tipo de

procesos que el monómero, para generar cadenas con mayor número de unidades. Sin embargo, las siguientes etapas del mecanismo no están del todo claras. Los oligómeros generados podrían precipitar en el medio y la repartición de carga y de espín no es igual en los mismos, como ha sido sugerido por Lacroix *et al.*<sup>70</sup>

Los métodos de polimerización electroquímica pueden ser de manera potencioestática, es decir, aplicando un potencial constante y midiendo la corriente respecto al tiempo o, galvanostáticamente, aplicando una intensidad de corriente constante y registrando el potencial frente al tiempo.



**Figura 1-21.** Primeras etapas del mecanismo de polimerización electroquímica de polímeros conjugados.

Una vez finalizado el proceso de electro-polimerización, el polímero queda depositado en forma de película, recubriendo la superficie del electrodo de trabajo. Una característica común que presentan los polímeros conjugados es su capacidad para ser llevados de forma reversible a diferentes estados de oxidación, generalmente entre una forma neutra y una forma oxidada. Sin embargo, los estados redox no están claramente definidos y las cargas

incorporadas están parcialmente deslocalizadas. Estas especies cargadas, asociadas con deformaciones de tipo local a lo largo del esqueleto polimérico, se denominan polarones (especies cargadas con espín) y bipolarones (especies doblemente cargadas, sin espín). La creación de cargas a lo largo de la cadena polimérica únicamente es posible si puede ser compensada por cargas de signo opuesto, normalmente procedentes de especies iónicas (dopantes). Por tanto, los polímeros conjugados son materiales conductores electrónicos e iónicos.<sup>71</sup>

Los polímeros conjugados heterocíclicos suelen prepararse mediante oxidación química o electroquímica, presentando cada método una serie de ventajas e inconvenientes.<sup>72</sup>

Aunque los polímeros que se obtienen son semejantes estructuralmente, sus propiedades ópticas y electrónicas podrían ser muy diferentes según el método de síntesis para la polimerización. Por ejemplo, la longitud de la cadena del sistema conjugado influye en las propiedades ópticas, ya que, a medida que se extiende la cadena se tiene una mayor conjugación, lo cual influye en el *gap* de energía entre el HOMO y el LUMO y, por ende, en la conductividad y en los valores de potencial de ionización, electro-afinidad, absorción y emisión del sistema conjugado.

Una vez obtenidos y caracterizados los monómeros y polímeros, se preparan los diodos orgánicos emisores de luz (OLED) y celdas solares. Los depósitos en el caso de los monómeros, se realizan por evaporación al vacío. El polímero sintetizado por vía química, por disolución y la técnica de *spin coating* y, en el caso del polímero sintetizado electroquímicamente, éste se obtiene directamente en el *ITO Glass*. Se estudian las relaciones estructura-propiedad para los diferentes tipos de materiales empleados, tanto de los monómeros como de los polímeros obtenidos química y electroquímicamente.

## 1.6. HIPÓTESIS

1.- Los monómeros y copolímeros conjugados de tiofeno-vinileno poseen propiedades ópticas y eléctricas para ser utilizados en OLED y celdas solares.

2.- Estos copolímeros presentan una buena estabilidad ambiental, ya que se incorporan como unidad base el tiofeno, monómero que presenta buena estabilidad en polímeros en estado neutro y dopado. Además son versátiles químicamente lo cual deberían facilitar el diseño y síntesis de un copolímero con las propiedades deseadas.

3.- La incorporación del grupo vinileno mejorará sus propiedades ópticas y conductoras, debido a que este grupo al encontrarse entre los anillos de tiofeno producirá una mayor deslocalización de los electrones  $\pi$  en la cadena polimérica lo cual debería inducir una disminución en el *band gap* de estos compuestos y por ende una mejora en las propiedades ópticas y eléctricas del polímero.

4.- La incorporación de cadenas alquílicas lineales o ramificadas mejorará la solubilidad de los mismos en solventes comunes. La procesabilidad de este tipo de compuestos, es una propiedad deseable para su aplicación en los dispositivos optoelectrónicos.

## 1.7. OBJETIVOS

El objetivo general de este estudio es: sintetizar, caracterizar y polimerizar una serie de derivados de 3-alquiltiofeno-vinileno como materiales primarios para ser probados en dispositivos opto-electrónicos (diodos orgánicos emisores de luz y celdas solares). Para ello se requieren diferentes etapas, que se pueden esquematizar como sigue:

### 1.7.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar precursores (3-alquiltiofeno, 3-alquil-2,2'-bitiofeno y 3-alquil-2,2':5',2''-tertiofeno, a través de la síntesis de Kumada. Monobromar y dibromar alquiltiofenos a través de la síntesis de bromación con NBS. Sintetizar los alquiltiofeno carbaldehído utilizando la reacción de Vilsmeier).
- Sintetizar estructuras monoméricas basadas en 3-alquiltiofenos y un grupo vinileno, mediante la reacción de McMurry.
- Caracterizar precursores y monómeros a través de las técnicas de FT-IR,  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, UV-visible, fluorescencia, cromatografía en capa fina, espectrometría de masa y voltametría cíclica
- Polimerizar por vía química y electroquímica, monómeros derivados de 3-alquiltiofeno-vinileno
- Caracterizar térmicamente (DSC y TGA) y morfológicamente (SEM) las películas poliméricas dopadas y en estado neutro
- Caracterizar las propiedades eléctricas (conductividad) y ópticas (absorción, emisión) de los polímeros
- Ensamblar los dispositivos electrónicos, tipo diodos orgánicos emisores de luz (OLED) y celdas solares utilizando las estructuras sintetizadas anteriormente. En esta etapa se trata de optimizar el desempeño de los dispositivos, considerando la estrecha dependencia de la relación entre estructura-propiedad de los compuestos.

## **CAPITULO 2**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **2.1. Materiales**

Todos los reactivos químicos y disolventes empleados en la presente tesis, son de las firmas Aldrich-Sigma y Merck. Todos los reactivos líquidos se destilan al vacío previa utilización.

La N-bromosuccinimida se recrystaliza previa utilización.

La pureza y calidad de los disolventes orgánicos se elige en función de su aplicación y fueron grado para análisis, para síntesis y técnico.

#### **2.1.1. Secado de disolventes**

- El éter etílico p.a. y tetrahidrofurano p.a. se lleva a reflujo sobre hilos de sodio y en ambiente inerte, con benzofenona p.a. como indicador de humedad.
- El acetonitrilo p.a. se destila sobre hidruro de calcio, antes de ser utilizado.
- El diclorometano p.a se destila y posteriormente se mantiene sobre tamiz molecular de 4 Å

#### **2.1.2. Purificación de disolventes**

Estos disolventes (éter etílico y THF) tienden a formar peróxidos. Por esto se realiza un análisis de liberación de yodo, para evidenciar la presencia de peróxidos. Para ello, se toma 1mL del disolvente y se agita con una cantidad igual de solución de yoduro de potasio al 10% en presencia de almidón. Si la solución resultante se torna de color amarillo significa que el disolvente tiene peróxidos, los cuales deben ser removidos antes de su utilización.

Para remover los peróxidos se agrega al tetrahidrofurano o éter etílico una solución concentrada de sulfato ferroso, se agita algunas horas y se vuelve a



realizar el test antes mencionado. Esto se repite hasta que el test resulte negativo.

## **2.2. Técnicas generales de elucidación estructural**

### **2.2.1. Determinación del índice de refracción<sup>73</sup>**

La determinación del índice de refracción (una propiedad física fundamental de cualquier sustancia) se usa, para conocer la composición o pureza de una muestra, a través de un instrumento llamado refractómetro.

El índice de refracción es el cociente de la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el medio cuyo índice se calcula. Se simboliza con la letra "n" y se trata de un valor adimensional  $n = c/v$  donde c= la velocidad de la luz en el vacío y v= velocidad de la luz en el medio cuyo índice se calcula.

El índice de refracción de las muestras líquidas se determinan utilizando un refractómetro ABBE marca Bellingham & Stanley, con una lámpara de sodio y usando acetona como referencia.

### **2.2.2. Técnicas cromatográficas<sup>74,75</sup>**

**La cromatografía en capa fina** (c.c.f) se lleva a cabo en cromatofolios de gel de sílice (TLC- Silica gel 60F-254) sobre soporte de aluminio (Merck), en capas de 0,2 mm de espesor. Las placas desarrolladas se visualizan utilizando una lámpara con luz UV (254 nm y 365 nm) marca Spectroline, modelo ENF-240C/FE. Se emplean como eluyentes principalmente hexano, diclorometano y mezcla de disolventes.

**Las cromatografías en columna** se desarrollan en columnas de vidrio, cuya fase estacionaria fue gel de sílice 60, tamaño de grano 70-230 ASTM. (Merck). La fase estacionaria se introduce en la columna como una dispersión preparada con hexano y se utiliza como fase móvil hexano,

mezclas de hexano/diclorometano u otro disolvente, de acuerdo al compuesto que se desee purificar.

### **2.2.3. Técnicas espectroscópicas<sup>75-79</sup>**

#### **Espectroscopia de UV-visible**

Los espectros de absorción UV-visible se realizan empleando un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-1700 pharmaspec, utilizando cloroformo grado Uvasol (Merck) como disolvente y celdas de cuarzo de 10 mm de paso óptico. También se realizan mediciones en estado sólido, que consistieron en la formación de una película polimérica sobre la celda de cuarzo para su posterior análisis.

#### **Espectroscopia de fluorescencia**

Los espectros de fluorescencia se registran en un espectrofluorímetro SLM AMINCO, modelo SPF-500C. Las mediciones se realizan en cubetas de cuarzo regulares de 10 mm de paso óptico, en el rango de 250nm a 800 nm y usando una longitud de excitación de acuerdo al valor obtenido de la absorción UV-visible del respectivo compuesto. Se utilizó cloroformo grado Uvasol como disolvente.

#### **Espectroscopia de infrarrojo**

Los espectros infrarrojo se registran en un espectrofotómetro con transformada de Fourier, Marca Bruker, Modelo Vector 22 con Software Opus. Las muestras líquidas se registran sobre placas de NaCl y para las muestras sólidas se preparan como pastillas de bromuro de potasio grado Uvasol. El espectro se analiza entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **Espectroscopia de resonancia magnética nuclear**

En la resonancia magnética nuclear cuando los núcleos magnéticos como  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se introducen en un campo magnético intenso, sus espines se orientan

con dicho campo o en contra del mismo. Posteriormente, al irradiarlos con ondas de radiofrecuencia absorben energía y se orientan de un estado de menor energía a uno de más energía. Esta absorción de energía de radiofrecuencia se detecta, amplifica y presenta a manera de un espectro. La posición exacta de cada máximo de absorción se llama desplazamiento químico, y tiene distintos valores debido a que los electrones establecen campos magnéticos locales diminutos que generan una protección alrededor de los núcleos cercanos y los protegen del campo aplicado, por lo cual, cada núcleo de  $^1\text{H}$  o de  $^{13}\text{C}$  químicamente distinto en una molécula entra en resonancia en un valor un tanto distinto al del campo aplicado con lo que se produce una señal única de absorción.

En los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , puede integrarse electrónicamente el área bajo cada pico de absorción para definir la cantidad relativa de hidrógenos que causan cada pico. Asimismo, es posible acoplar los espines nucleares vecinos, lo que produce el desdoblamiento espín-espín de los picos de resonancia en multipletes. La señal de resonancia de un hidrógeno vecino a  $n$  hidrógenos equivalentes adyacentes se divide en  $n + 1$  picos con constante de acoplamiento  $J$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se realizan en los siguientes equipos: espectrofotómetro marca Bruker modelo WP-270 y ACP-200 empleando cloroformo deuterado como disolvente. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón con respecto a tetrametilsilano (TMS) como referencia ( $=0,00$  ppm).

### **Espectroscopia de masas**

La espectrometría de masas (MS), es una técnica para medir la masa y, como consecuencia, el peso molecular (PM) de una molécula. Además, es posible adquirir información sobre la estructura de una molécula midiendo las masas de los fragmentos que se producen cuando las moléculas se desintegran.

La técnica consiste en evaporar una pequeña cantidad de muestra, que

entra al espectrómetro de masas; allí es bombardeada por un haz de electrones de alta energía. Cuando un electrón de alta energía choca contra una molécula orgánica, expulsa un electrón de valencia de ella y produce un radical catión. La mayor parte de los radicales cationes se fragmentan, algunos de los cuales retienen la carga positiva y otros son neutros. A continuación, los fragmentos pasan dentro de un campo magnético intenso, que los desvía en cantidades ligeramente distintas y de acuerdo con su razón de masa a carga ( $m/z$ ). El espectrómetro clasifica los trozos con carga positiva y pasan a un detector, que los registra en forma de picos en las distintas relaciones de  $m/z$ .

Los espectros de masas se registran en un espectrómetro de masas Modelo MAT 95xp, Termo Finnigan, con analizador de doble enfoque, sector magnético y electrónico. Ionización por impacto de electrones, EI. Referencia FC-43.

### **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Esta técnica permite el análisis químico de la superficie de la muestra y se basa en el bombardeo de la muestra con un haz monocromático e intenso de rayos X, que arranca electrones de los niveles atómicos internos y en el análisis de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos. Se obtiene así un espectro que es la representación del número de electrones emitidos, frente a su energía cinética. La energía cinética (KE), viene dada por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $BE$  es la energía de ligadura del electrón en el orbital atómico del que sale y  $-\phi_s$  es la función de trabajo del espectrómetro.

Los espectros XPS han sido obtenidos en un espectrómetro de electrones Leybold LHS-12, equipado con una fuente de rayos X de Mg  $K\alpha_{1,2}$  de 1253,6 eV. Para analizar los espectros se toma como patrón la energía de ligadura del pico de carbono 1s a 284,6 eV. La precisión de los valores de energía de ligadura es de  $\pm 0,2$  eV. (Los análisis de XPS se llevaron a cabo en la

Universidad de Nantes, Francia).

#### **2.2.4. Técnicas de análisis térmico <sup>80</sup>**

##### **Análisis termo-gravimétrico (TGA)**

El análisis termo-gravimétrico, es una técnica con la que puede seguirse la evolución de los procesos de descomposición térmica de las muestras sometidas a estudio, para ello se mide de forma continua el cambio de peso y su primera derivada respecto del tiempo cuando se eleva la temperatura de la muestra sometida a tratamiento.

Los análisis termogravimétricos se realizan en un equipo TA Instruments Q50. Se efectúa una rampa de calentamiento de 25 a 800°C, calentando a una velocidad de 10°C/min, bajo un flujo de nitrógeno de 40 mL/min. En cada experimento se emplean entre 5 a 10 mg de polímero.

##### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido, (Differential Scanning Calorimetry) es una técnica de gran aplicación en el estudio de las transiciones térmicas de polímeros. Con esta técnica se obtiene una medida de la diferencia en las velocidades de absorción de calor del pocillo de muestra, respecto del de referencia cuando la temperatura de calentamiento (o enfriamiento) se programa a una velocidad constante. Ambos pocillos, el de muestra y el de referencia se mantienen continuamente a la misma temperatura. Según que el calor sea suministrado al pocillo de muestra o al de referencia la señal será positiva (endotérmica) o negativa (exotérmica) respectivamente. Los termogramas obtenidos representan la velocidad de intercambio de calor en función de la temperatura de la muestra.

De los termogramas se puede obtener información sobre el punto de fusión (pico endotérmico), la temperatura de cristalización (pico exotérmico), entalpías de fusión o cristalización (el área del pico correspondiente), temperatura de transición vítrea  $T_g$  y otras transiciones térmicas presentes

en materiales poliméricos. Normalmente estas transiciones vienen acompañadas de un cambio en el calor específico del material que se refleja en la aparición de un pico o un cambio en la pendiente de la traza del termograma de la muestra.

Los análisis calorimétricos diferenciales de barrido se realizan en un equipo TA Instruments Q20. La velocidad del barrido es de 10°C/min, bajo flujo de nitrógeno de 40 mL/min. Se utilizan aproximadamente 5 mg de muestra, encapsuladas en aluminio.

### **2.2.5. Técnicas electroquímicas** <sup>81</sup>

Las técnicas electroquímicas permiten calcular la energía de los orbitales HOMO y LUMO, mediante experimentos de voltamperometría cíclica. <sup>82-84</sup>

En una experiencia de voltamperometría cíclica, el generador de señales hace variar, a través del potencióstato, el potencial del electrodo de trabajo desde un valor inicial hasta otro final y después invierte el barrido, volviendo al potencial inicial. Esto da lugar a la curva de excitación  $E = f(t)$  de perfil triangular  $E = E_0 \pm vt \pm 2t$  ( $= 0, 1$ ), donde  $v$  es la velocidad de barrido.

La señal que se registra es la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo como respuesta a esta perturbación, en función del potencial aplicado.

El preciso control de la interfase electrodo/polímero permite un estudio detallado de los procesos de dopado de estos polímeros por la introducción de huecos producidos por la oxidación de la cadena conjugada (dopado  $p$ ). Asimismo, mediante la reducción electroquímica del polímero se puede estudiar los procesos de dopado por inyección de electrones (dopado  $n$ ). La ventaja de esta técnica, es que permite la introducción de un solo tipo de portador de carga (huevo o electrón) con lo que se puede estudiar de manera aislada el comportamiento de cada uno de los portadores en las propiedades del polímero.

A partir de los valores donde comienza a darse la oxidación y la reducción del polímero, se pueden obtener los valores de energía de los orbitales

moleculares HOMO y LUMO, respectivamente. Para poder hacer una correcta medida de estos niveles es necesario referir los potenciales obtenidos con el electrodo de referencia Ag/AgCl a una escala de potenciales absolutos. El cero de la escala para Ag/AgCl en medio MeCN corresponde a un valor de 4,39 eV bajo el nivel de vacío.<sup>85</sup>

Los voltamogramas cíclicos se realizan en un analizador electroquímico BAS-100B. El disolvente empleado para hacer las medidas es CH<sub>3</sub>CN y mezcla de CH<sub>3</sub>CN con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se emplea TBAPF<sub>6</sub> como electrólito soporte. Como electrodo de trabajo se emplea un electrodo de platino, como electrodo auxiliar se emplea un electrodo de carbono y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Las medidas se realizan a una velocidad de barrido constante de 100 mV/s.

#### **2.2.6. Microscopia electronica de barrido (SEM) <sup>86</sup>**

La microscopia electrónica de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy) es una técnica utilizada para el estudio de la morfología y caracterización de muestras sólidas.

Las microfotografías se obtienen de un microscópio marca Siemens autoscan. Las muestras se recubren con oro previo al análisis.

#### **2.2.7. Mediciones de conductividad**

Las mediciones de conductividad se realizan de dos formas: Determinando la conductividad directamente desde un conductímetro marca Jandel modelo RM3-AR y, utilizando la técnica de cuatro puntas (Método van der Paw) <sup>87</sup>.

Según la ley Ohm:  $V = I \cdot R$

Donde  $V$  es el voltaje aplicado entre dos puntos, e  $I$  la intensidad de corriente que circula por el conductor de resistencia  $R$ .

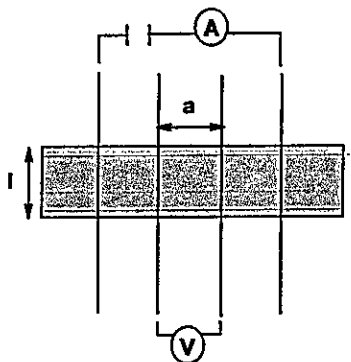
La conductividad eléctrica  $\sigma$ , de un material se define como el inverso de su resistividad, estando la resistencia y la resistividad del material relacionadas

por una constante C que engloba las características geométricas de la muestra, por lo que:

$$\sigma = 1/(R \cdot C)$$

Establecidos estos dos puntos, se deduce que la medición de la conductividad  $\sigma$  en un material puede llevarse a cabo haciendo pasar una intensidad de corriente por la muestra, de modo que la medición del voltaje proporciona el valor de la resistencia de muestra, valor del que se obtendría la conductividad eléctrica. Básicamente, éste ha sido el procedimiento para la medición de  $\sigma$  en las muestras poliméricas y, en particular, el método usado de las cuatro puntas <sup>87</sup>, porque sobre la muestra se aplican cuatro electrodos. La muestra de geometría rectangular (figura 2-1), está conectada por dos electrodos exteriores a una fuente de alimentación de corriente continua, en serie con un amperímetro. Cuando se conecta la fuente de alimentación, se origina un paso de corriente a través de la muestra, intensidad que se mide con el amperímetro. Los dos electrodos internos de la muestra permiten la medición de la diferencia de potencial entre dos puntos por los que está pasando una intensidad I. El cociente entre la intensidad y el voltaje medido proporciona el valor de la resistencia de la muestra. El valor de la constante geométrica es  $C = (l \cdot e)/a$ , siendo I, el ancho de la muestra, e el espesor de la muestra polimérica y a la distancia entre los electrodos internos. Por lo tanto:

$$\sigma = (I/V) \cdot [a/(l \cdot e)] \text{ expresándose la conductividad } (\sigma) \text{ en } (\Omega\text{cm})^{-1} \text{ o S/cm}$$



**Figura 2-1.** Contactos en la película polimérica para medición de conductividad.



Para llevar a cabo las mediciones de conductividad eléctrica se utilizan las películas poliméricas directamente y con los polímeros que se obtienen en forma de polvo, se preparan pastillas prensadas. En el caso de las películas poliméricas se colocan cuatro hilos de cobre de igual longitud y paralelos sobre la muestra (figuras 2-1), utilizando pintura de plata. La separación entre electrodos se mantiene aproximadamente constante para cada muestra, oscilando entre 1,5-2,5 mm y el ancho de la muestra entre 0,8-1,0 cm. El espesor del polímero oscila entre 0,098-0,130 mm. Todas las mediciones se realizan, haciendo pasar una intensidad de corriente que dependen de las características geométricas y de cuán conductora es la muestra. Para cada muestra se toman  $\approx 10$  -15 medidas, promediando el valor obtenido.

#### 2.2.8. Técnica de *spin coating* (preparación de películas poliméricas) <sup>88</sup>

Para preparar los dispositivos (OLED y celda solar), se deposita el polímero por la técnica de *spin coating* desde una solución con cloroformo a temperatura ambiente. Primero el sustrato (*ITO glass*) se fija al soporte del equipo por vacío. En seguida se adicionan gotas de la solución polimérica con una jeringa y se hace girar a 3000 rpm durante 30 segundos, obteniéndose así el *film* de polímero. La figura 2-2 muestra el *spinner* y, el depósito del polímero.



**Figura 2-2.** Técnica de *spin coating*. A la derecha, *spinner* y, a la izquierda, el depósito de polímero sobre *ITO glass*.

### 2.2.9. Equipo simulador solar

La caracterización eléctrica se realiza con un tester automatizado I-V, en oscuridad y bajo un iluminador solar simulado a (AM 1.5). El rendimiento de las celdas fotovoltaicas se miden utilizando el simulador solar calibrado (Oriol) a 100 mW/cm<sup>2</sup> de intensidad de luz ajustado con una celda de referencia (Celda solar 0.5 cm<sup>2</sup> CIGS, calibrado en NREL, EE.UU.). Las mediciones se realizan en atmósfera ambiente. Todos los dispositivos se iluminan a través del electrodo de ITO.

### 2.3. Metodología

Para la consecución de los objetivos presentados previamente, se propone la siguiente metodología (figura 2-3) donde se destacan en azul los monómeros y el resto corresponde a los precursores.

#### Síntesis de precursores

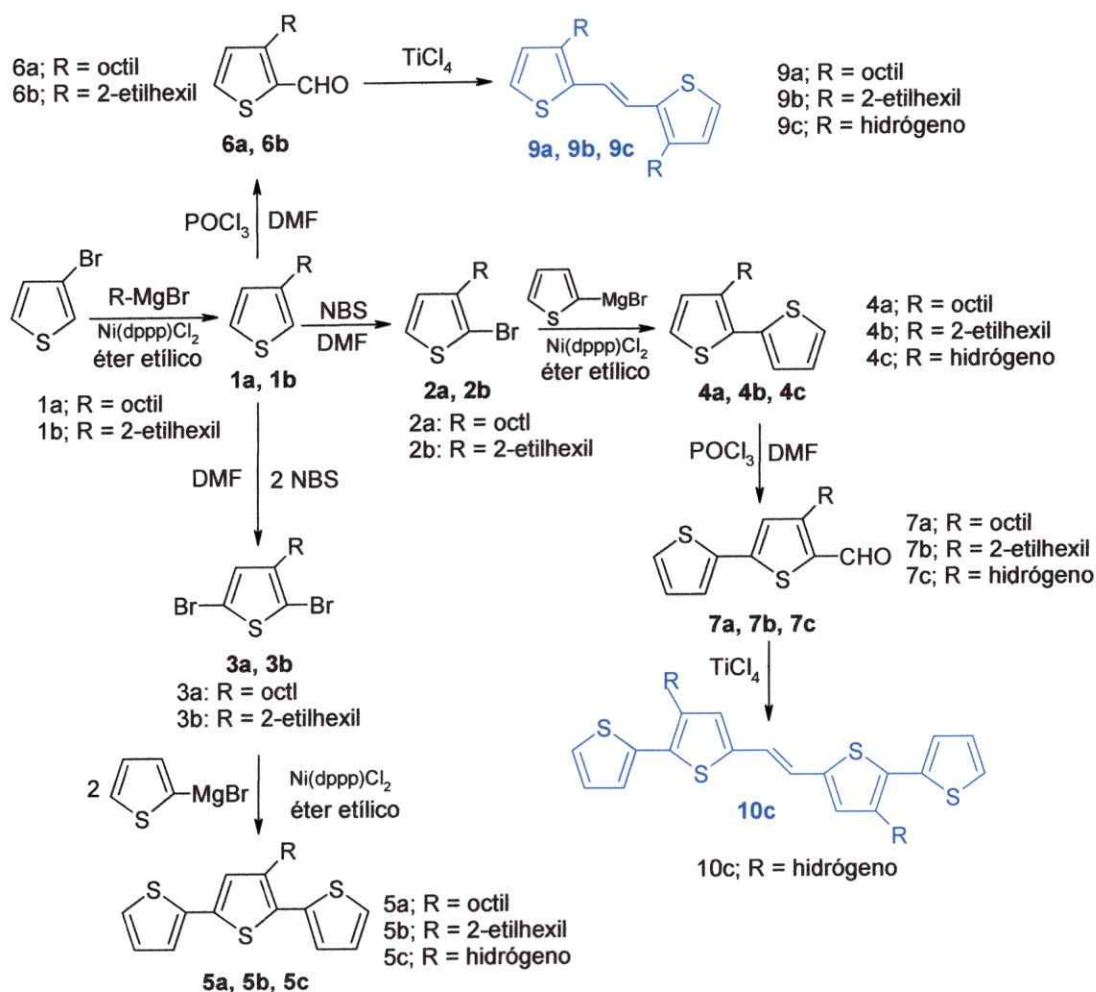
Primero se parte con la síntesis de los alquiltiofeno (1a, 1b) mediante el método de Kumada. Posteriormente, este compuesto es bromado utilizando una relación 1:1 y 1:2 de monómero y NBS para obtener los derivados monobromado (2a, 2b) y dibromado, (3a, 3b), respectivamente.

Se realiza el acoplamiento de los anillos mediante el método de Kumada, para obtener los compuestos de *3-alquil-2,2'-bitiofeno* (4a, 4b), *2,2'-bitiofeno* (4c), *3'-alquil-2,2':5',2''-tertiofeno* (5a, 5b) y *2,2':5',2''-tertiofeno* (5a, 5b).

A los compuestos anteriormente señalados se agrega un grupo aldehído, mediante la reacción de Vilsmeier, para obtener respectivamente, *2-formil-3-alquiltiofeno* (6a, 6b), *5-formil-3-(alquil)-2,2'-bitiofeno* (7a, 7b) *5-formil-2,2'-bitiofeno* (7c), *5'-formil-2,2':5',2''-(3-alquil) tertiofeno* (8a, 8b), *5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno* (8c).

## Síntesis de monómeros

Una vez obtenido los precursores, se sintetizan los monómeros a través de la reacción de McMurry, obteniéndose (*E*)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (9a), (*E*)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno (9b), (*E*)-1,2-di-(2-tienil)vinileno (9c), (*E*)-1,2-di-(2,2'-bitienil)vinileno (10c) y (*E*)-1,2-di-(2,2'-tertienil)vinileno (11c).

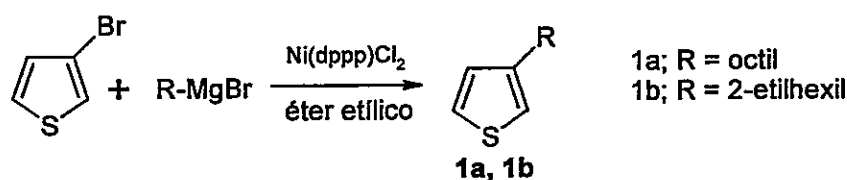


**Figura 2-3.** Metodología de síntesis de precursores y monómeros

A continuación se detallan las síntesis:

### 2.3.1. Síntesis de precursores

La síntesis de los alquiltiofenos se realiza mediante el método de Kumada (figura 2-4), el cual consiste en preparar el reactivo de Grignard del bromuro de alquilo y posteriormente acoplarlo con 3-bromotiofeno, utilizando el catalizador de  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  y éter etílico o THF anhidro como disolvente.



**Figura 2-4.** Esquema de Síntesis del 3-alquiltiofenos.

#### 2.3.1.1. Síntesis de 3-octiltiofeno (1a) (método de Kumada)

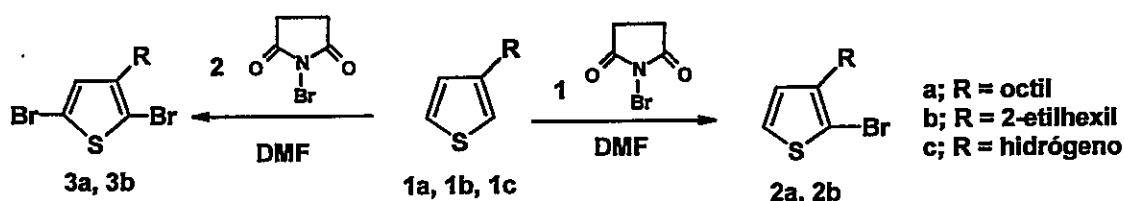
En un balón de 3 cuellos, ambientado con argón, se adiciona magnesio (4,5 g, 0,18 mol), unas granallas de yodo y 60 mL de éter etílico anhidro. Posteriormente, se agita y se adiciona lentamente bromuro de octilo (30 mL, 0,17 mol), de manera de mantener el reflujo, ya que luego de terminada la adición se calienta a reflujo por 2 horas. Se deja enfriar el Grignard formado y luego éste se adiciona lentamente sobre una mezcla formada por 3-bromotiofeno (15 mL, 0,16 mol),  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$  (0,09 g, 0,16 mmol) y 80 mL de éter etílico anhidro mantenido a  $0^\circ\text{C}$  en un baño de hielo. Posteriormente, se quita el baño de hielo y se deja que llegue a temperatura ambiente y se lleva nuevamente a reflujo durante 24 horas. Se deja enfriar y se hidroliza con 50 mL de HCl 1M. La fase etérea se lava con agua hasta pH neutro y luego se seca con sulfato de magnesio durante 3 horas aproximadamente. Se filtra y extrae el disolvente, para finalmente destilar el producto bajo presión reducida, obteniéndose un líquido incoloro. Masa producto: 22,6 g (Rendimiento: 73%)

#### 2.3.1.2. Síntesis de 3-(2-etilhexil)tiofeno (1b)

El procedimiento es igual al anterior (1a), sólo que en este caso se utiliza

bromuro de 2-etilhexilo en vez de bromuro de octilo. El producto es un líquido incoloro. Masa producto: 20,1 g (rendimiento: 65%)

Una vez sintetizados y caracterizados los 3-alciltiofenos, éstos se broman, utilizando NBS en la relación 1:1 y 1:2, para obtener los compuestos monobromado y dibromado respectivamente, según el siguiente esquema (figura 2-5):



**Figura 2-5.** Esquema de síntesis de 2-bromo-3-(alquil)tiofeno y 2,5-dibromo-3-(alquil)tiofeno

### 2.3.1.3. Síntesis de 2-bromo-3-octiltiofeno (2a)

En ausencia de luz, se adiciona lentamente una solución de NBS (6,5 g; 0,036 mol) en 22 mL de DMF, desde un embudo de goteo, sobre una solución de 3- octiltiofeno (7,2 g; 0,036 moles) en 15 mL de DMF y la mezcla se agita durante 40 horas. Luego se agrega hielo y el producto se extrae con éter etílico. La fase orgánica se lava con agua y posteriormente se seca con CaCl<sub>2</sub>. El producto final se destila al vacío dando un líquido incoloro. Masa producto: 6,9 g (rendimiento: 70%)

### 2.3.1.4. Síntesis de 2-bromo-3-(2-etilhexil)tiofeno (2b)

Se realiza el mismo procedimiento anterior, pero se utiliza 3- (2-etilhexil) tiofeno en lugar de 3-octiltiofeno. Se obtiene una mezcla de compuesto monobromado y dibromado, difícil de aislar.

### 2.3.1.5. Síntesis de 2,5-dibromo-3-octiltiofeno (3a)

Al compuesto 3-octiltiofeno (5,8 g; 0,03 mol) en 20 mL de DMF se adiciona gota a gota, una solución de NBS (10,70 g, 0,06 mol) en 60 mL de DMF y se deja reaccionar 3 horas a 40°C. Luego se agrega hielo picado y el producto se extrae con diclorometano. La fase orgánica se lava con agua destilada y posteriormente se seca con sulfato de magnesio. Luego, se filtra y se extrae el solvente, quedando un líquido amarillo anaranjado, el cual se purifica por cromatografía en columna. Masa producto: 4,9 g (rendimiento: 46%)

Estos compuestos monobromado y dibromado se preparan para realizar posteriormente el acoplamiento de anillos utilizando el método de Kumada, según los siguientes esquemas (figura 2-6 y figura 2-7):

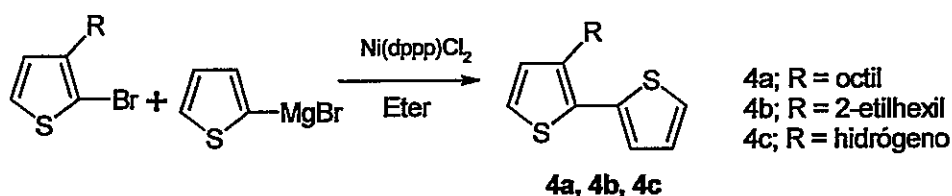


Figura 2-6. Esquema de síntesis de 3-alkil-2,2'-bitiolfenos

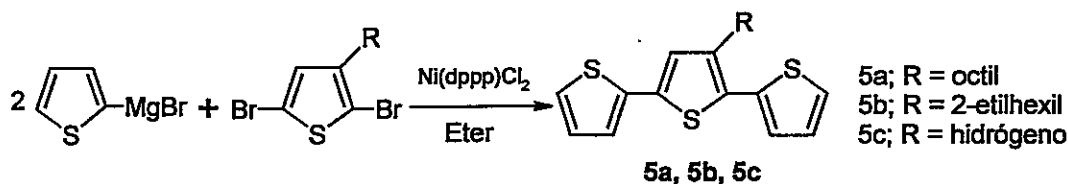


Figura 2-7. Esquema de síntesis del 2,2':5',2''-tertiofeno alquilado

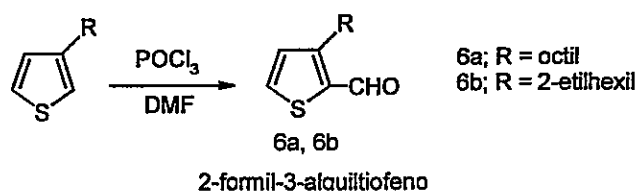
### 2.3.1.6. Síntesis de 2,2'-bitiofeno (4c) (método de Kumada)

Para preparar el reactivo de Grignard se utiliza 2-bromotiofeno (11,6 mL; 0,124 mol), magnesio (3g; 0,125 mol), unas granallas de yodo y 70 mL de éter etílico anhidro. Este una vez formado, se acopla con 10 mL (0,107 mol) de 2-bromotiofeno, 0,15 g de  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$  y 60 mL de éter etílico anhidro, de acuerdo al procedimiento de síntesis del 3-octil-2,2'-bitiofeno. Masa producto: 10,54 g (rendimiento: 62%)

### 2.3.1.7. Síntesis de 2,2':5',2''-tertiofeno (5c) (método de Kumada)

En un balón de 3 cuellos se colocan 2,9 g de magnesio, una granalla de yodo y 70 mL de éter etílico, con agitación bajo ambiente de argón. Se agregan 11,6 mL de 2-bromotiofeno lentamente y se dejan reaccionar a reflujo durante 3 horas. Luego se adiciona a una mezcla que contiene 0,15 g de  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ , 5,6 mL de 2,5-dibromotiofeno y 70 mL de éter etílico anhidro en un baño con hielo. La mezcla se lleva a reflujo durante 15 horas. Se deja enfriar y se hidroliza con 80 mL de HCl 1 M durante 3 horas. Se lava con agua hasta pH neutro y se extrae con éter etílico y cloroformo. Se deja secando con sulfato de magnesio durante 3 horas. Se filtra y se extrae el solvente y se deja secando en estufa de vacío a 60 °C. El producto se recrystaliza en metanol. Masa producto: 9,4 g (rendimiento: 76%)

Los compuestos 3-alciltiofenos se modificaron adicionando el grupo aldehído por medio de la reacción de Vilsmeier (figura 2-8), que permite la formilación de arenos ricos en electrones según el siguiente esquema:



**Figura 2-8.** Esquema de formilación de alciltiofenos.

### 2.3.1.8. Síntesis de 2-formil-3-octiltiofeno (6a) (reacción de Vilsmeier-Haack)

Se adiciona oxiclورو de fósforo (3 mL, 32 mmol) a una solución que contiene 3-octiltiofeno (5,6 g; 0,028 mmol) y DMF (2,5 mL; 0,032 mmol) en 10 mL de 1,2-dicloroetano a 0 °C. La mezcla se lleva gradualmente a temperatura ambiente y se refluja toda la noche. Se deja que la solución llegue a temperatura ambiente y se hidroliza con 100 mL de solución acuosa

de acetato de sodio. La solución se extrae con diclorometano y se lava con agua. La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio y posteriormente se filtra y concentra en el rotavapor. El líquido obtenido se pasa, primero por columna con hexano, para extraer parte del 3-octiltiofeno que no reaccionó y, finalmente, con diclorometano, para extraer el producto final. Se obtiene un producto líquido de color amarillo claro. Masa producto: 5,73 g (rendimiento: 89 %)

#### **2.3.1.9. Síntesis de 2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno (6b)**

La síntesis es igual a la anterior, pero se utiliza 3-(2-etilhexil)tiofeno en vez de 3-octiltiofeno. Masa producto: 5,02 g (rendimiento 78%)

#### **2.3.1.10. Síntesis de 5-formil-2,2'-bitiofeno (7c)**

Se adiciona oxicluro de fósforo (3,8 mL, 40 mmol) a una solución de 2,2'-bitiofeno (6 g, 36 mmol) y DMF (3mL, 40 mmol) en 15 mL de 1,2-dicloroetano a 0 °C. La solución se lleva gradualmente a temperatura ambiente y en seguida se refluja toda la noche. La solución se lleva a temperatura ambiente e hidroliza con 150 mL de solución acuosa de acetato de sodio. Se extrae tres veces con fracciones de diclorometano y la solución orgánica se lava con agua, se seca y luego se filtra y se extrae el solvente en el rotavapor. Masa producto: 5,32 g (rendimiento: 76%)

#### **2.3.1.11. Síntesis de 5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno (8c)**

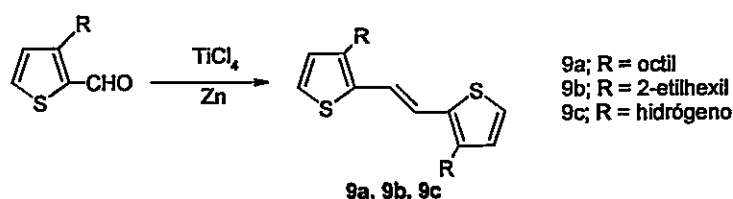
A un balón que contiene una solución de DMF (1,2 mL, 15 mmol) y de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (5 mL) a 0 °C, se agrega gota a gota con agitación intermitente POCl<sub>3</sub> (1,4 mL, 15 mmol). La mezcla se remueve del baño de hielo y se calienta aproximadamente a 40 °C, hasta que se obtiene una solución de color amarillo claro. El reactivo de Vilsmeier preparado así, fue agregado gota a gota en un balón que contiene una solución de 2,2':5',2''-tertiofeno (2,5 g, 10 mmol) en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro a 0 °C. Después de mantenerlo por 12 h a temperatura ambiente, el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se evapora, se



agrega una solución acuosa fría de NaOH (1 M) a (pH de 8-9) y la mezcla se calienta en un baño de vapor por 2h. La filtración, el lavado con agua y el secado produjeron un polvo amarillo. Masa producto: 1,72 g (rendimiento: 61%)

### 2.3.2. Síntesis de monómeros

En esta etapa se preparan los monómeros utilizando los precursores previamente sintetizados a través de la reacción de McMurry, según el siguiente esquema (figura-30):



**Figura 2-9.** Esquema de reacción de McMurry con formación de 3-alkiltiofenovinileno.

#### 2.3.2.1. Síntesis de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (9a)

A una solución de 4,48 g de 2-formil-3-octiltiofeno en 75 mL de THF anhidro se agrega 6,6 mL de tetracloruro de titanio a  $-18^\circ\text{C}$  bajo argón. La mezcla se agita por media hora a  $-18^\circ\text{C}$ . A esta mezcla se agregan 8,0 g de Zn en polvo en pequeñas porciones durante 10 a 15 min. La mezcla formada se agita por media hora más a  $-18^\circ\text{C}$  y se deja que llegue gradualmente a temperatura ambiente y luego se calienta por 4 h a reflujo. La mezcla se enfría en un baño de hielo-agua y se agregan 50 mL de solución acuosa de carbonato de sodio al 10 %. A esto se agrega 200 mL de diclorometano en porciones de 50 mL y la mezcla bifásica se agita después de ser filtrada. La capa de diclorometano se separa del líquido filtrado y se lava con agua hasta pH neutro. Posteriormente, se seca con sulfato de magnesio por 3 horas, y el disolvente se filtra y evapora, quedando un líquido anaranjado, el cual se purifica por cromatografía en columna, eluyendo con hexano. Masa

producto: 2,00 g (rendimiento: 48 %)

#### **2.3.2.2. Síntesis de (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno (9b)**

La síntesis se realiza igual a la anterior, sólo que en este caso se utiliza 2-formil-(3-(2-etilhexil)tiofeno en vez de 2-formil-(3-octiltiofeno). Masa producto: 1,67 g (rendimiento: 40 %)

#### **2.3.2.3. Síntesis de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno (9c)**

A una solución de 2,24 g de tiofeno-2-carbaldehído en 75 mL de THF anhidro se agrega 6,6 mL de tetracloruro de titanio a  $-18^{\circ}\text{C}$ , bajo argón. La mezcla se agita por media hora a  $-18^{\circ}\text{C}$ . A esta mezcla se agregan 8,0 g de Zn en polvo en pequeñas porciones durante 10 a 15 min. La mezcla formada se agita por media hora más a  $-18^{\circ}\text{C}$ . Luego se deja que llegue gradualmente a temperatura ambiente y luego se calienta por 4 h a reflujo. La mezcla se enfría en un baño de hielo-agua y se agregan 50 mL de solución acuosa de carbonato de sodio al 10%. Luego se agrega, en porciones, 200 mL de diclorometano y la mezcla bifásica se remueve después de ser filtrada, con frita 3. La capa de diclorometano se separa del líquido filtrado y se lava con agua hasta pH neutro. Se seca con sulfato de magnesio por 3 horas, se filtra y evapora el solvente, quedando un sólido anaranjado que se purifica por columna y se eluye con una mezcla de hexano/diclorometano, quedando un sólido blanco amarillento. Masa producto: 1,61 g (rendimiento: 83,9%)

#### **2.3.2.4. Síntesis de (E)-1,2-di-(2,2'-bitienil)vinileno (10c)**

A una solución de 1,95 g de 5-formil-2,2'-bitiofeno en 40 mL de tetrahidrofurano se agregan 3,3 mL de tetracloruro de titanio a  $-18^{\circ}\text{C}$ , bajo argón. La mezcla se agita por media hora a  $-18^{\circ}\text{C}$ . A esta mezcla se agrega 4,0 g de cinc en polvo en pequeñas porciones durante 10 a 15 minutos. La mezcla formada se agita por media hora a  $-18^{\circ}\text{C}$ . Luego se deja llegar gradualmente a temperatura ambiente y se calienta por 4 horas a reflujo. La

mezcla se enfría en un baño de hielo-agua y se agregan 50 mL de solución acuosa de carbonato de sodio al 10%. Posteriormente, se lava con agua destilada y se extrae el producto con diclorometano. Luego se deja secando con sulfato de magnesio durante 3 horas, se filtra y el solvente se extrae, obteniéndose un producto sólido, que se purifica por cromatografía en columna. Masa producto: 2,3 g (rendimiento: 82 %)

#### **2.3.2.5. Síntesis de (E)-1,2-di-(2,2'-tertienil)vinileno (11c)**

A una solución de 1,35 g de 5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno en 30 mL de THF anhidro se agregan 1,65 mL de  $\text{TiCl}_4$  a  $-18^\circ\text{C}$  bajo argón. La mezcla se agita por una hora a  $-18^\circ\text{C}$ . A esta mezcla se agrega 2 g de Zn en polvo y se agita por media hora más a  $-18^\circ\text{C}$ , luego se deja que llegue a temperatura ambiente y se calienta a reflujo por 6 horas. La mezcla se deja enfriar y se agregan 50 mL de solución acuosa de carbonato de sodio al 10% y se deja con agitación por media hora. Posteriormente se lava con agua destilada caliente y el producto se filtra. Al producto sólido se realiza una extracción continua en soxhlet con cloroformo hasta que el disolvente está incoloro. Masa producto: 50 mg (rendimiento: 4 %)

### **2.3.3. Polimerización**

En esta etapa del trabajo se sintetizan los polímeros por vía química y electroquímica, utilizando los monómeros previamente sintetizados.

#### **2.3.3.1. Polimerización química**

En un balón de 3 cuellos de 100 mL equipado con una barra magnética, un condensador, un embudo de adición y en ambiente inerte de argón, se agrega el compuesto monomérico disuelto en cloroformo. Luego se adiciona lentamente una solución de 0,527 g de  $\text{FeCl}_3$  anhidro en 50 mL de cloroformo. La relación de monómero y agente dopante es de 1:1 y 1:2, respectivamente.

La reacción se realiza a temperatura ambiente y también a 50 °C. En ambos casos se agita por 24 horas, mientras se burbujea con argón para remover el HCl de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción se lava con agua para quitar el exceso de FeCl<sub>3</sub> para dar un producto de color púrpura. Luego se lava a través de una extracción continua en Soxhlet con metanol hasta desaparición de color en el disolvente, quedando un sólido negro que se seca en estufa de vacío a 60°C por 3 horas.

La siguiente tabla 2-1 resume los reactivos utilizados en la polimerización oxidativa con cloruro férrico y las condiciones de reacción.

Polímero	Relación M:FeCl <sub>3</sub>	Temp.
Poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno	1:1	ambiente
Poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno	1:1	50°C
Poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno	1:2	ambiente
Poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno	1:2	50°C
Poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno	1:1	50°C
Poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno	1:2	ambiente
Poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno	1:2	50°C
Poli-(E)-1,2-di-(2-(3-(2-etilhexil)tiofeno))vinileno	1:2	50°C
Bitiofeno vinileno	1:1	50°C

M = monómero

**Tabla 2-1.** Reactivos utilizados en polimerización química.

### **2.3.3.2. Proceso de dedopado**

El polímero se disuelve en cloroformo y se agregan 20 mL de amoníaco concentrado y la mezcla se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Luego se extrae la fase acuosa y la fase orgánica se lava hasta pH neutro. Se extrae el solvente y se deja secando en estufa de vacío a 60 °C durante 6 horas.

### **2.3.3.3. Polimerización electroquímica**

A una mezcla que contiene diclorometano/acetonitrilo (1:2) se adiciona el monómero (0,3 g) y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF<sub>6</sub>) (0,2 g) y se burbujea con argón. Esta mezcla se vierte en una celda electroquímica que posee dos compartimentos separados por una placa de vidrio poroso, donde los electrodos se fijan en forma vertical y paralela a ésta. Se utiliza una lámina de platino o *ITO glass* como ánodo y platino o carbono como cátodo. La polimerización se lleva a cabo a temperatura ambiente y en atmósfera de argón durante el proceso de polimerización. La polimerización se realiza en forma galvanostática, a una densidad de corriente constante de 2 mA/cm<sup>2</sup>. Se obtiene un polímero que se lava primeramente con agua destilada para retirar excedente de electrólito soporte y posteriormente con metanol. Luego se seca en estufa al vacío a 60° C por 6 h.

La siguiente tabla 2-2 resume los reactivos y condiciones de las reacciones de polimerización electroquímica.

Polímero	PTV	PTV	POTV	POTV
Monómero	0,30 g	0,30 g	0,65 g	0,65 g
Electrólito soporte	0,2 g TBAPF <sub>6</sub>	0,2 g TBAPF <sub>6</sub>	0,2 g TBAPF <sub>6</sub>	0,2 g TBAPF <sub>6</sub>
Solvente	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN 1:2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN 1:2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN 1:2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN 1:2
Ánodo	platino	<i>ITO-glass</i>	platino	<i>ITO-glass</i>
Cátodo	carbono	platino	carbono	platino
Tiempo reacción	3 h	3 h	3 h	3 h
Masa Prod.	400 mg	350 mg	450 mg	420 mg
Aspecto Prod.	Polvo	<i>Films</i>	<i>Films</i>	<i>Films</i>

**Tabla 2-2.** Reactivos y condiciones utilizadas en polimerización electroquímica. Poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno (PTV), poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno (POTV).

## 2.4. Aplicaciones

Para evaluar las potenciales aplicaciones de los materiales orgánicos, se procede a realizar los dispositivos opto-electrónicos (diodos orgánicos emisores de luz y celdas solares). Estos se fabrican en la Universidad de Nantes (Francia) con la asesoría del Prof. Jean Christian Bernéde.

### 2.4.1. Diodos orgánicos emisores de luz

Para fabricar los diodos orgánicos emisores de luz se utiliza (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno como capa activa. Éste se fabrica mediante el método de depósito al vacío, ya que tratándose de materiales de bajo peso molecular, permiten ser evaporados sin ser descompuestos.

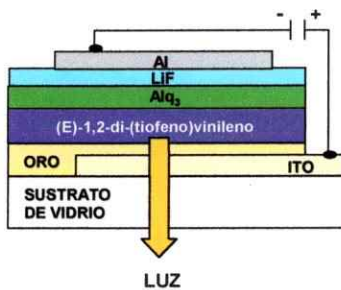
El sustrato consiste en un vidrio recubierto con ITO, que se cubren en sus  $\frac{3}{4}$  partes con un trozo de cinta adhesiva y a la parte que queda descubierta

se agrega cinc en polvo y luego HCl 10 N. Este se realiza con la finalidad de eliminar una parte de la capa de ITO. Luego se lava el sustrato con agua destilada, se retira la cinta adhesiva y se lava con etanol, para eliminar cualquier resto de adhesivo, posteriormente con acetona y finalmente se seca con una corriente de nitrógeno.

Se preparan 3 sustratos, en dos de los cuales se realiza un depósito de oro. Los depósitos se realizan mediante evaporación al vacío, según la siguiente secuencia:

Au 0,5 nm/(E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno 40 nm/Alq<sub>3</sub> 40 nm/LiF 1 nm/Al 100 nm

Obteniéndose un dispositivo como el de la figura 2-10.



**Figura 2-10.** Esquema del diodo orgánico emisor de luz.

#### 2.4.2. Celdas solares orgánicas

La preparación de las celdas solares se basa en el mismo principio que los OLED, que consiste, básicamente en utilizar un material orgánico como capa activa entre dos electrodos. Según cómo se prepare la capa activa, existen tres tipos de dispositivos: de una sola capa, de heterounión bicapa y de heterounión en masa.

En esta tesis se preparan por heterounión en bicapa y heterounión en masa. Por ejemplo, el ensamble por bicapa (figura 2-12), consiste en utilizar tres sustratos, de los cuales a dos se les agrega una capa de oro de 5 nm de espesor por evaporación al vacío.

Posteriormente, se agrega poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno dedopado, por la técnica de *spin coating*, utilizando cloroformo como disolvente.



**Figura 2-11.** Equipo de evaporación al vacío

Los sustratos con la capa polimérica se colocan en un equipo de evaporación (figura 2-11) para realizar el depósito de las distintas capas con un vacío de  $5 \times 10^{-5}$  torr.

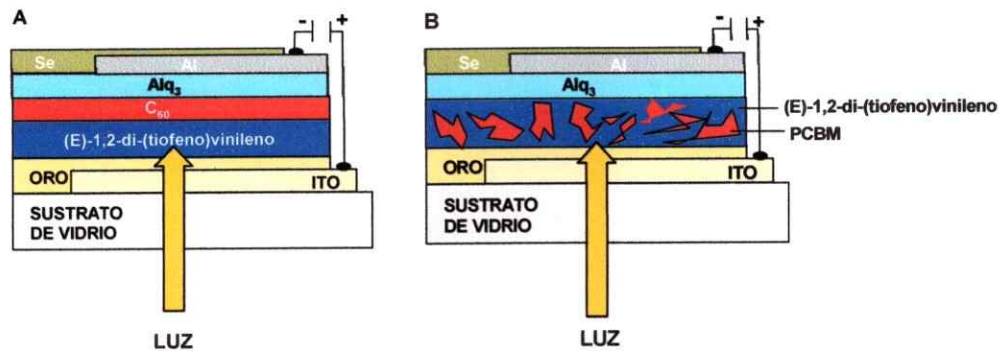
La sucesión de los depósitos y espesor se realiza como sigue:

C<sub>60</sub> 41 nm/ Alq<sub>3</sub> 8 nm/ Al 60 nm/ Se 35 nm

Una vez obtenido el dispositivo, se procede a conectar hilos de cobre sobre los electrodos de ITO y Al con pintura de plata, para inmediatamente ser colocado bajo el iluminador solar y obtener los parámetros de eficiencia de la celda (medidas de corriente-voltaje).

Otra forma de preparar la celda fue mezclando el polímero con PCBM solubilizado en cloroformo (heterounión en masa, figura 2-12) y posteriormente depositando la mezcla en capa por *spin coating*. Se realizan mezclas en relación 1:1 y 1:2 de polímero y PCBM, respectivamente.





**Figura 2-12.** Esquema de celda solar preparada según lo descrito: (A) heterounión bicapa (B) heterounión en masa.

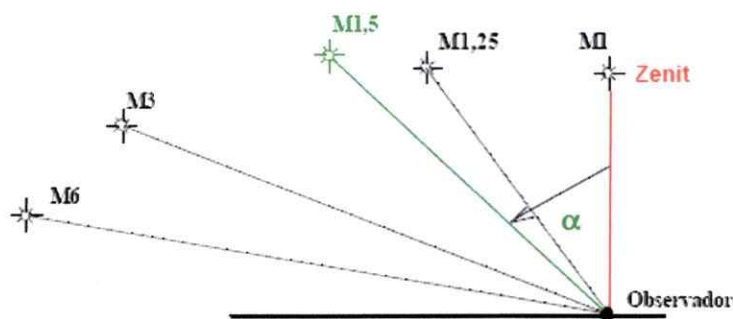
Una vez preparadas las celdas solares, se procede a realizar medidas de corriente-voltaje en presencia y ausencia de luz. Para esto se utiliza un equipo simulador solar de AM 1.5 (figura 2-13) que, según las condiciones estándar del ensayo, corresponde a la intensidad de la radiación de  $1000\text{W}/\text{m}^2$ , y la distribución espectral de la luz (masa de aire 1.5).



**Figura 2-13.** Equipo de simulación solar

El termino masa aire (AM), define, indirectamente, la distancia entre la

altura del sol respecto al horizonte y un observador fijo sobre la Tierra. Cuando el sol ha alcanzado el zenit, la distancia entre el observador y el sol es mínima, ya que los rayos solares caen formando un ángulo de  $90^\circ$  respecto al horizonte. Cuando el sol está más cercano al horizonte, la masa de aire (AM) crece, y la distancia que deben atravesar los rayos para alcanzar la posición del observador se incrementa. La figura 2-14 ilustra este concepto.



NOTA: Las distancias no están en escala

**Figura 2-14.** Masa de aire.

A la posición del zenit se le asigna, como referencia, una masa de aire unitaria (M1). Para cualquier otra distancia la masa de aire estará dada por la expresión:

$$\text{Masa de Aire} = 1 / \cos \alpha$$

donde  $\alpha$  es el ángulo formado entre la posición de zenit y la posición del sol en el momento de la observación.

Si se conoce la masa de aire, el ángulo  $\alpha$  puede ser calculado de la expresión anterior, obteniéndose que:

$$\cos \alpha = 1 / \text{Masa de Aire} \text{ y}$$

$$\alpha = \text{arc cos} (1/\text{Masa de Aire})$$

donde arc cos es el valor del ángulo cuyo coseno es el valor entre paréntesis. Se deduce así que una masa de aire de valor 1,5 corresponde a un ángulo cuyo coseno tiene un valor de 0,6666666, o sea unos  $48^\circ$ . Los valores correspondientes a los ángulos  $(+/-)\alpha$  tienen el mismo valor, ya que

$$\cos \alpha = \cos -\alpha$$

El valor AM 0 está reservado para el espectro luminoso fuera de la atmósfera y no puede ser derivado de la expresión.

La fuente luminosa usada para medir la potencia máxima de salida de una celda solar tiene un espectro luminoso correspondiente a AM 1.5.

La figura 2-15 muestra una imagen de una celda solar preparada con poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno dedopado, que está siendo irradiada con el simulador solar



**Figura 2-15.** Muestra irradiada con luz del simulador solar.

## **CAPITULO 3**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presentan y discuten los resultados correspondientes a la síntesis de los precursores, monómeros y polímeros obtenidos por vía química y electroquímica. Finalmente, se detallan las aplicaciones de estos compuestos en los dispositivos opto-electrónicos.

#### **3.1. Caracterización de los precursores**

##### **3.1.1. 3-alkiltiofeno**

Los 3-alkiltiofeno se sintetizaron mediante el método de Kumada. El 3-octiltiofeno se obtuvo con un 73% de rendimiento, mientras que el 3-(2-etilhexil)tiofeno se obtuvo con un rendimiento de 65 %.

Estos compuestos fueron caracterizados por  $^1\text{H}$ -RMN,  $\text{C}^{13}$ -RMN y FT-IR.

### 3.1.1.1. Caracterización por resonancia magnética nuclear

Los espectros y respectivas señales se muestran a continuación.

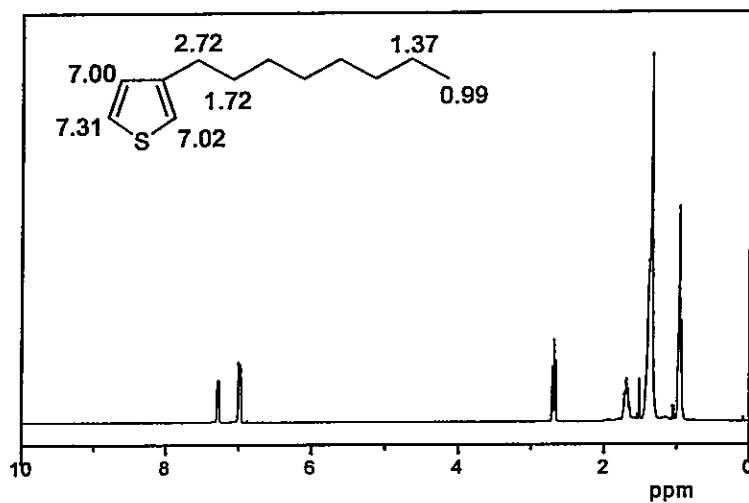


Figura 3-1. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 3-octiltiofeno.

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) 0,99 (t, 3H); 1,37 (m, 10H); 1,72 (q, 2H); 2,72 (t, 2H); 7,01 (m, 2H, anillo de tiofeno H-2, H-4); 7,31 (m, 1H, anillo de tiofeno H-5).

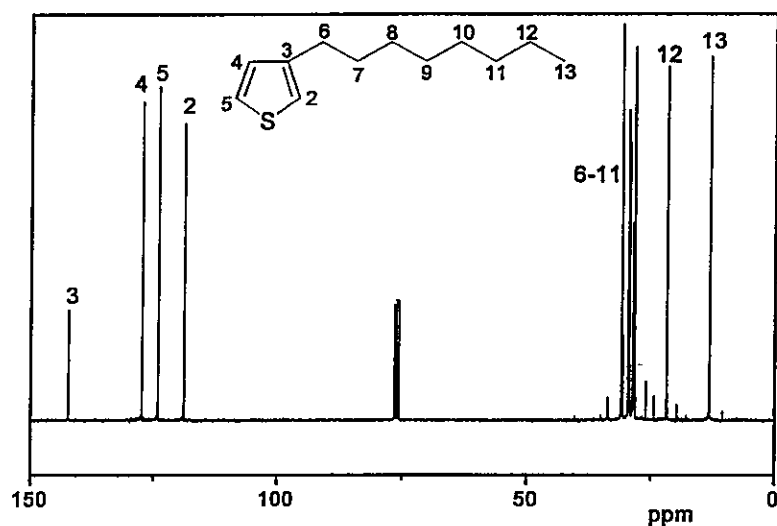


Figura 3-2. Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 3-octiltiofeno

$^{13}\text{C}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): aromáticos: 143,6 C(3); 128,6 C(4); 125,3 C(5); 120,1 C(2). Alifáticos: 32,13 C(11); 30,94 C(7); 30,66 C(10); 29,81 C(6); 29,72 C(8); 29,64 C(9); 23,04 C(12); 14,45 C(13).

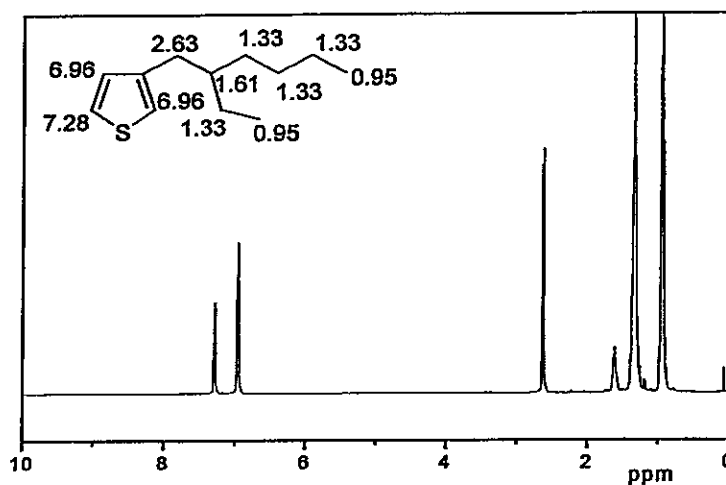


Figura 3-3. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 3-(2-etilhexil)tiofeno.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) 0,95 m(m, 6H); 1,33 (m, 8H); 1,61 (m, 1H); 2,63 (d, 2H); 6,96 (m, 2H, anillo de tiofeno H-2, H-4); 7,28 (m, 1H, anillo de tiofeno H-5).

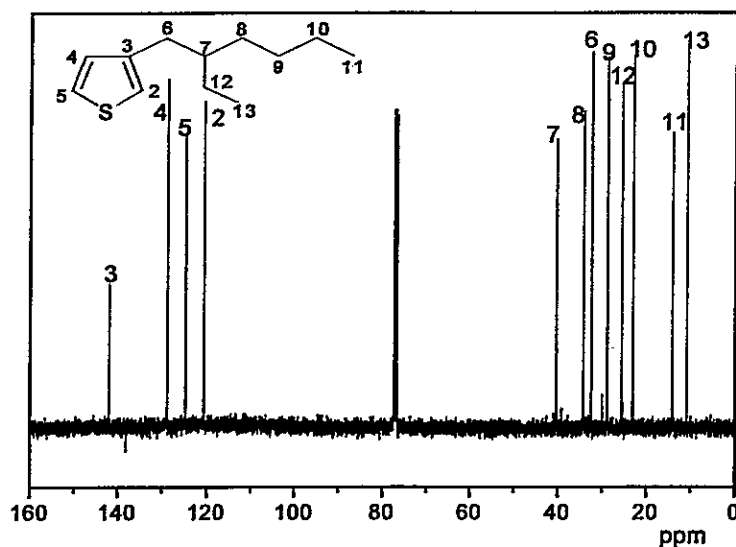


Figura 3-4. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de 3-(2-etilhexil)tiofeno.

$^{13}\text{C}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): aromáticos: 141,96 C(3); 128,84 C(4); 124,82 C(5); 120,67 C(2); alifáticos: 40,48 C(7); 34,36 C(8); 32,59 C(6); 28,98 C(9); 25,71 C(12); 23,09 C(10); 14,17 C(11); 10,9 C(13).

Al comparar los espectros RMN de protones de 3-octiltiofeno y 3-(2-etilhexiltiofeno) (figura 3-1 y 3-3), se comprueba que estos dan cuenta de su estructura química y alta pureza. En ambos espectros se observan 2 señales en la zona de aromáticos (campo bajo), que al integrar, corresponden a los 3 protones del anillo de tiofeno y, en la zona de alifáticos (campo alto), 4 señales que, al integrar, en el caso de 3-octiltiofeno la señal que aparece a campo más alto integra para 3 protones, correspondientes al metilo de la cadena alifática y en el de 3-(2-etilhexil)tiofeno esta señal integra para 6 protones, que corresponden a los dos grupos metilo de la cadena alifática.

Del análisis de los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de ambos compuestos (figura 3-2 y 3-4), se observan 4 señales en la zona de los aromáticos, que corresponden a tiofeno y 8 señales en la zona de los alifáticos que sólo cambian levemente los valores de los desplazamientos químicos.

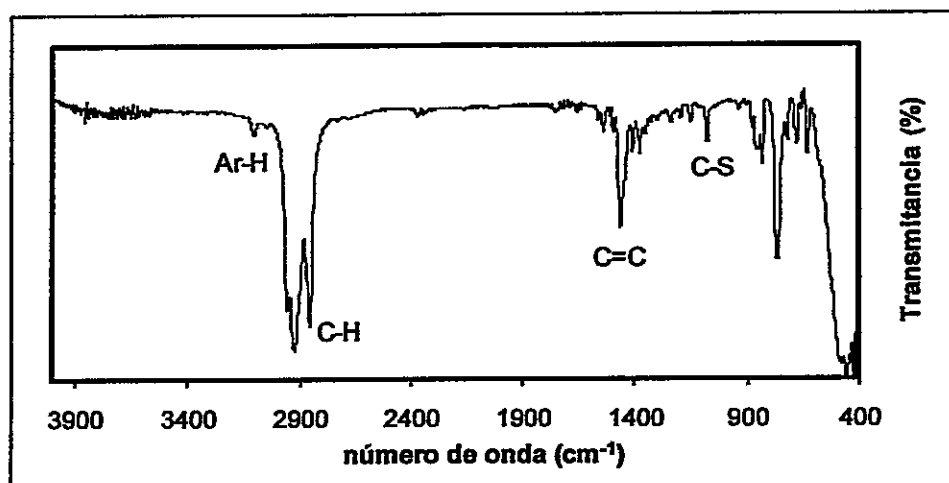
### **3.1.1.2 Caracterización por infrarrojo**

Las figuras 3-5 y 3-6, corresponden a los espectros infrarrojo de 3-octiltiofeno y de 3-(2-etilhexil)tiofeno.

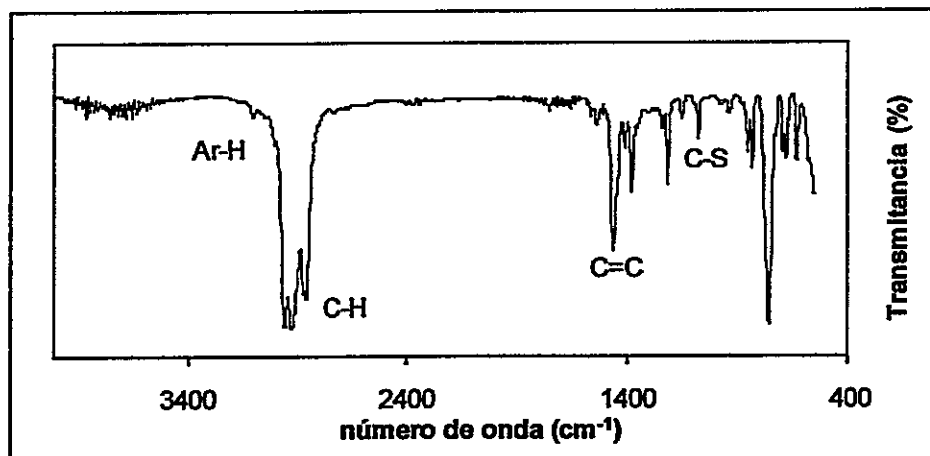
Del análisis del espectro infrarrojo de 3-octiltiofeno, a  $3065\text{ cm}^{-1}$  se observa la vibración de tensión de Ar-H y a  $1567\text{ cm}^{-1}$  y  $1466\text{ cm}^{-1}$  las bandas de vibración de los anillos aromáticos, debido a la presencia de dobles enlaces conjugados.

Las bandas de tensión asimétrica de C-H en los  $-\text{CH}_2-$  y las de tensión simétrica del mismo grupo se observan a  $2926\text{ cm}^{-1}$  y  $2855\text{ cm}^{-1}$ ,

respectivamente, y otra banda a  $1079\text{ cm}^{-1}$ , que es característica de este compuesto, correspondiente al enlace C-S.



**Figura 3-5.** Espectro infrarrojo de 3-octiltiofeno.



**Figura 3-6.** Espectro infrarrojo de 3-(2-etilhexil)tiofeno.

El espectro IR de 3-(2-etilhexil)tiofeno es similar al del compuesto anterior y también presenta bandas características a  $3082\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de tensión de Ar-H y a  $1567\text{ cm}^{-1}$  y  $1459\text{ cm}^{-1}$ , aparecen las bandas de vibración de los anillos aromáticos, debido a la presencia de dobles enlaces conjugados. También presentan las bandas de tensión



asimétrica de C-H en los  $-CH_2-$  y las de tensión simétrica del mismo grupo a  $2959\text{ cm}^{-1}$  y  $2855\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, otra banda característica de este compuesto, correspondiente al enlace C-S a  $1087\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.2 Síntesis de compuestos monobromados y dibromados

Una vez caracterizados los 3-alciltiofenos, éstos se bromaron, utilizando NBS en relación 1:1 y 1:2, para obtener los compuestos monobromado y dibromado respectivamente, como se detalló en la parte experimental.

El compuesto 2-bromo-3-octiltiofeno se obtuvo con un 70% de rendimiento, mientras que el 2,5-dibromo-3-octiltiofeno con un 46% de rendimiento. Estos productos se caracterizaron por  $^1\text{H-RMN}$ ,  $^{13}\text{C-RMN}$  y FT-IR.

#### 3.1.2.1.- Caracterización por resonancia magnética nuclear

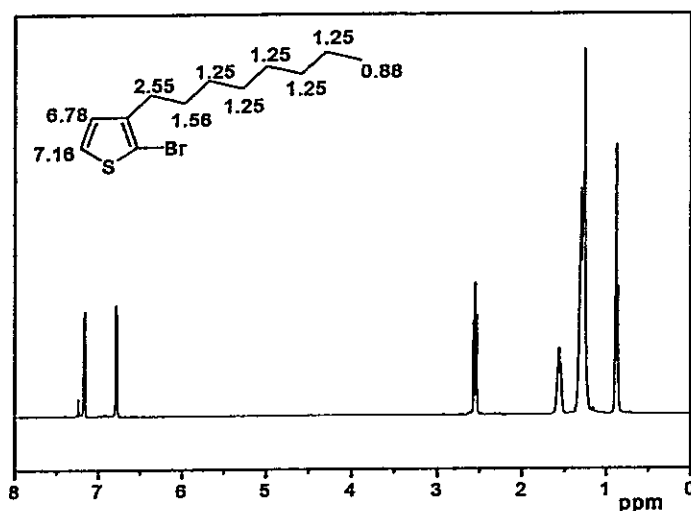
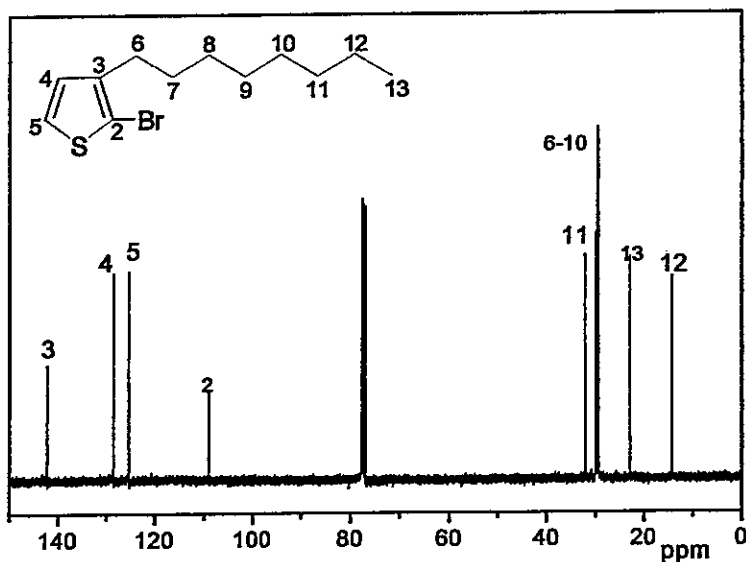


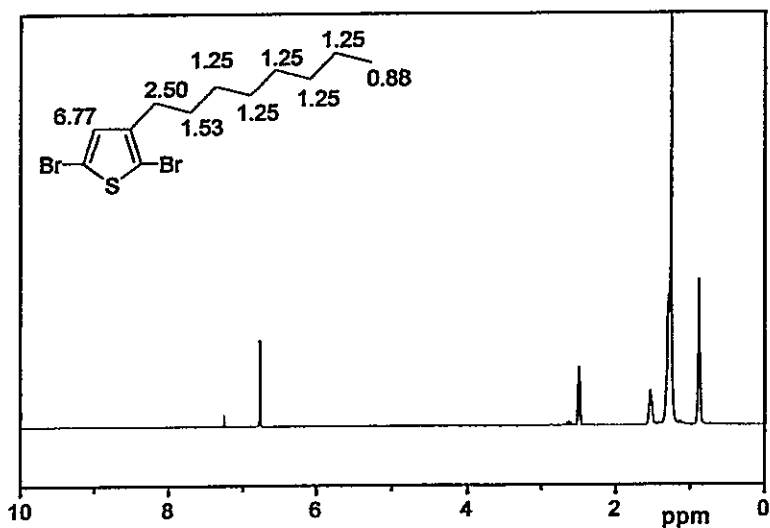
Figura 3-7. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de 2-bromo-3-octiltiofeno.

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) 0,88 (t, 3H); 1,25 (m, 10H); 1,56 (q, 2H); 2,55 (t, 2H); 6,78 (d, 1H, anillo de tiofeno H-4); 7,16 (d, 1H, anillo de tiofeno H-5).



**Figura 3-8.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de 2-bromo-3-octiltiofeno.

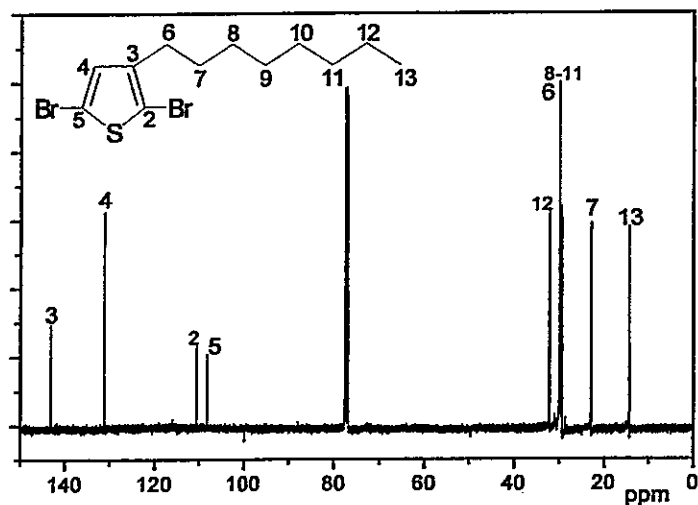
$^{13}\text{C}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): aromáticos: 142,19 C(3); 128,45 C(4); 125,33 C(5); 109,02 C(2); alifáticos: 32,12 C(11); 29,98 C(7); 29,63 C(10); 29,48 C(6); 29,48 C(8); 29,48 C(9); 22,91 C(12); 14,35 C(13).



**Figura 3-9.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 2,5-dibromo-3-octiltiofeno.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) 0,88 (t, 3H); 1,25 (m, 10H); 1,53 (t, 2H);

2,50 (t, 2H); 6,77 (s, anillo de tiofeno 1H).



**Figura 3-10.** Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 2,5-dibromo-3-octiltiofeno.

<sup>13</sup>C-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): aromáticos: 143,22 C(3); 131,18 C(4); 110,55 C(5); 108,17 C(2); alifáticos: 32,11 C(7); 29,97 C(11); 29,82 C(10); 29,58 C(8); 29,46 C(9); 29,37 C(6); 22,91 C(12); 14,35 C(13).

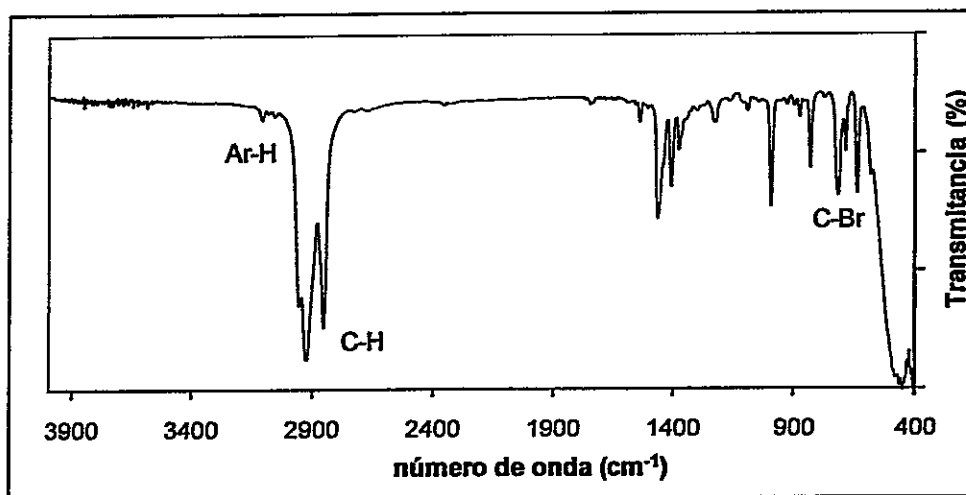
Según estos datos, los compuestos deseados se obtuvieron con gran pureza ya que el espectro de RMN de protones de 2-bromo-3-octiltiofeno (figura 3-7) es muy similar al de 3-octiltiofeno, con la diferencia que al integrar las dos señales duplete en la zona de los aromáticos, integran para 2 protones, lo cual indicaría que el bromo estaría enlazado en la posición 2 en el anillo de tiofeno. Al analizar el espectro <sup>13</sup>C-RMN (figura 3-8), se observan también 8 señales en la zona de los alifáticos y 4 señales en la zona de los aromáticos, con la salvedad que la señal del carbono-2 del anillo de tiofeno sufre un desplazamiento a campo más alto, debido a que se encuentra unido al bromo.

De igual forma, al comparar con 2,5-dibromo-3-octiltiofeno (figura 3-9), el espectro es muy similar en la zona de alifáticos. En la zona de aromáticos

aparece una señal que, al integrar corresponde a 1 protón, lo que indicaría que los átomos de bromo están acoplados al anillo de tiofeno. Esto también puede corroborarse con el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (figura 3-10), ya que en la zona de aromáticos aparecen igual 4 señales, pero las señales del carbono-2 y 5 aparecen desplazadas a campo más alto debido, a que éstos están unidos al bromo.

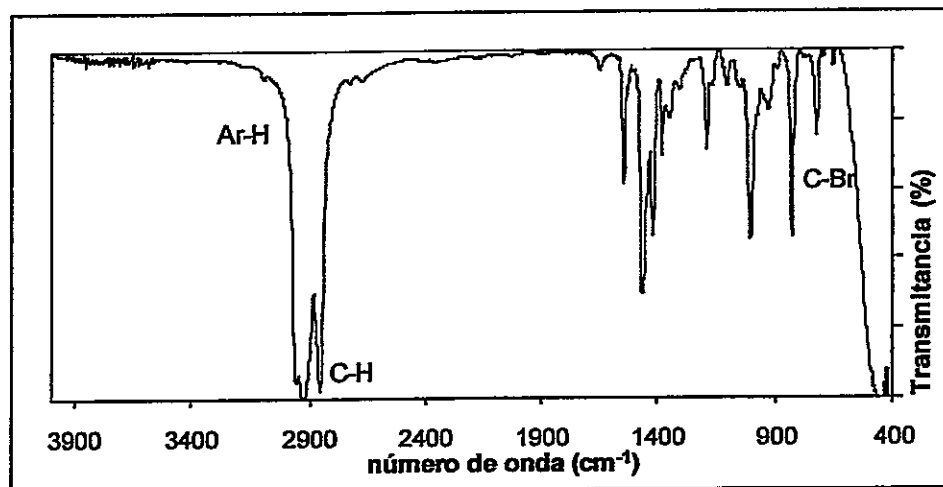
En la síntesis de 2-bromo-3-(2-etilhexil)tiofeno y de 2,5-dibromo-3-(2-etilhexil)tiofeno se obtuvieron mezclas, cuya separación fue imposible.

### 3.1.2.2. Caracterización por infrarrojo



**Figura 3-11.** Espectro infrarrojo de 2-bromo-3-octiltiofeno.

Los espectros infrarrojo de estos compuestos (figura 3-11 y 3-12) presentan las bandas características, destacando la banda C-Br, que se encuentra en  $632\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto monobromado y en  $712\text{ cm}^{-1}$  para el dibromado.



**Figura 3-12.** Espectro infrarrojo de 2,5-dibromo-3-octiltiofeno.

### 3.1.3. Acoplamiento de anillos de tiofeno

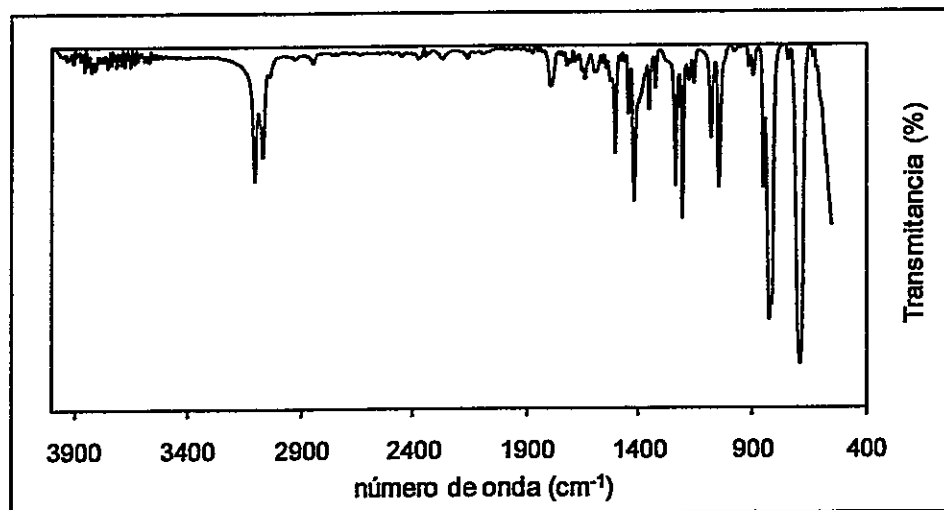
Los compuestos monobromado y dibromado se prepararon para realizar posteriormente el acoplamiento de anillos, utilizando el método de Kumada según como se describió en la parte experimental.

De las reacciones de acoplamiento de anillos sólo se pudo obtener en forma pura los precursores de 2,2'-bitiofeno y 2, 2':5',2''-tertiofeno, ya que tanto para los compuestos de bitiofeno como del tertiofeno alquilado se obtuvieron mezclas de productos, que no fue posible separar.

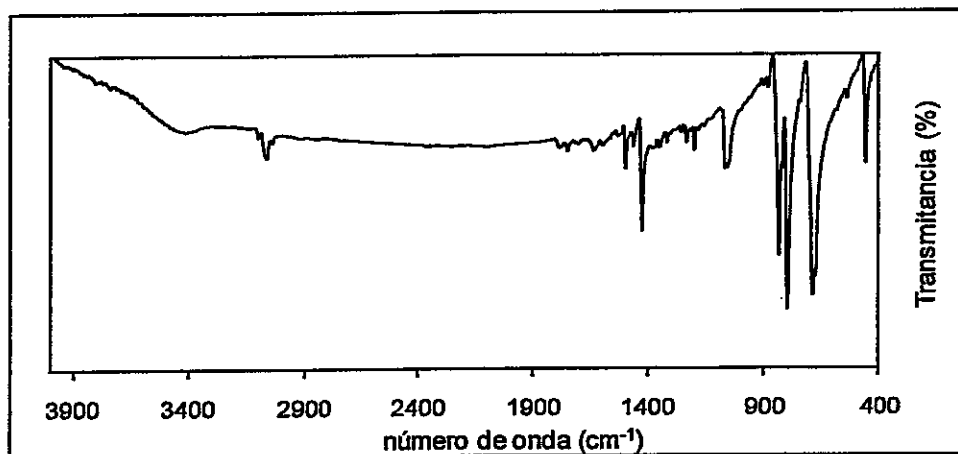
El compuesto de 2,2'-bitiofeno se obtuvo con un 62 % de rendimiento y para 2,2':5',2''-tertiofeno, un 76 % de rendimiento.

#### 3.1.3.1. Caracterización por infrarrojo

Los precursores de 2,2'-bitiofeno y 2,2':5',2''-tertiofeno fueron caracterizados por FT-IR y se muestran a continuación (figura 3-13 y 3-14).



**Figura 3-13.** Espectro infrarrojo de 2,2'-bitiopheno.



**Figura 3-14.** Espectro infrarrojo de 2,2':5',2''-tertiopheno.

Aquellos compuestos alquilados, como por ejemplo, 3-octiltiopheno, presentan una banda fuerte alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , característica de C-H alifáticos. Esta señal no aparece en los compuestos que no poseen sustituyentes alquílicos, como por ejemplo, 2,2'-bitiopheno y 2,2':5',2''-tertiopheno, en cuyo caso aparece una banda más pronunciada, alrededor de  $3090\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al C-H aromático. Esta señal aparece también en los compuestos alquilados, pero es muy suave, ya que contrasta con la intensa

señal del C-H alifático.

Los compuestos 2,2'-bitiofeno y 2,2':5',2''-tertiofeno también se caracterizaron por su punto de fusión, obteniendo 32°C para el primero y 92°C para el segundo, valores que concuerdan con datos de bibliografía.<sup>89</sup>

### 3.1.4. Formilacion de alquiltiofenos

Los compuestos 3-alquiltiofenos se modificaron adicionando el grupo aldehído, utilizando la reacción de Vilsmeier, según se detalló en la parte experimental.

De la síntesis del 2-formil-3-octiltiofeno se obtuvo un 89 % de rendimiento y del 2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno se obtuvo un 78 % de rendimiento. Estos compuestos fueron caracterizados por <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y FT-IR, como se describe a continuación.

#### 3.1.4.1. Caracterización por resonancia magnética nuclear

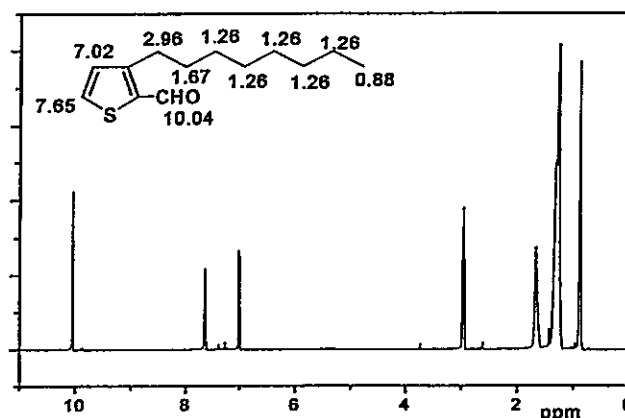


Figura 3-15. Espectro <sup>1</sup>H-RMN de 2-formil-3-octiltiofeno

<sup>1</sup>-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) 0,88 (t, 3H); 1,26 (m, 10H); 1,67 (t, 2H); 2,96 (t, 2H); 7,02 (d, anillo de tiofeno 1H); 7,65 (d, anillo de tiofeno 1H);

10,04 (s, aldehído 1H).

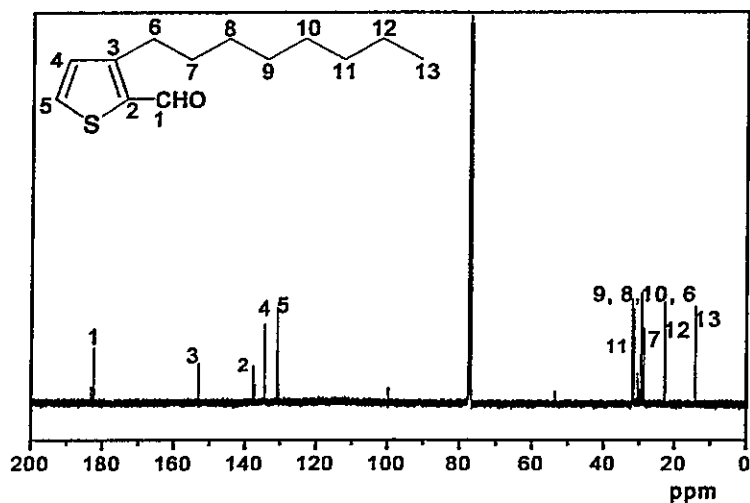


Figura 3-16. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de 2-formil-3-octiltiofeno.

$^{13}\text{C}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm); aldehído: 182,50 C(1); aromáticos: 153,13 C(3); 137,85 C(2); 134,62 C(4); 130,90 C(5); alifáticos: 32,03 C(11); 31,66 C(7); 29,54 C(9); 29,50 C(8); 29,39 C(10); 28,71 C(6); 22,85 C(12); 14,30 C(13).

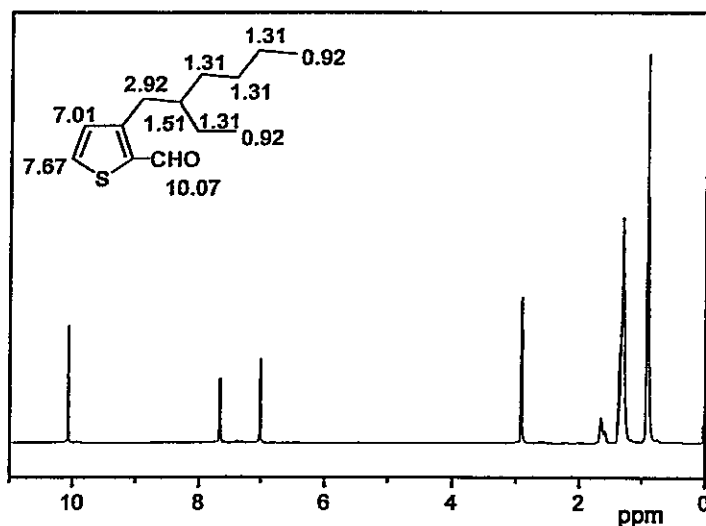
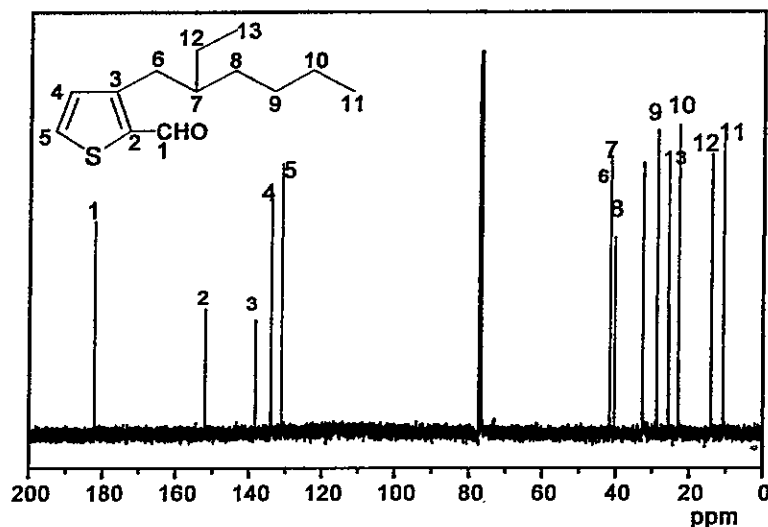


Figura 3-17. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de 2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno.



$^1\text{-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm); 0,92 (t, 6H); 1,31 (m, 8H); 1,51 (m, 1H); 2,92 (d, 2H); 7,01 (d, anillo de tiofeno 1H); 7,67 (d, anillo de tiofeno 1H); 10,07 (s, aldehído 1H).



**Figura 3-18.** Espectro  $^{13}\text{C-RMN}$  de 2-formil-3-(2-etilhexil)octiltiofeno.

$^{13}\text{C-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm); aldehído: 182,36 C(1); aromáticos: 152,12 C(3); 137,61 C(2); 134,18 C(4); 131,25 C(5); alifáticos: 41,61 C(7); 34,21 C(8); 32,79 C(6); 28,81 C(9); 25,76 C(12); 22,97 C(10); 24,07 C(11); 10,80 C(13).

El espectro  $^{13}\text{C-RMN}$  de 2-formil-3-alquiltiofeno (figura 3-16 y 3-18), muestran una nueva señal a campo bajo, que corresponde al carbono del grupo aldehído que, en el caso de 2-formil-3-octiltiofeno, aparece a  $\delta=182,50$  ppm y de 2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno, a  $\delta=182,36$  ppm, debido a la elevada electronegatividad del átomo de oxígeno, lo que produce un efecto de desapantallamiento en el átomo de carbono. Esta estructura también se corrobora con  $^1\text{H-RMN}$  (figura 3-15 y 3-17), donde se

identificaron 7 señales para los 21 hidrógenos pertenecientes al compuesto. El hidrógeno más desapantallado en la estructura pertenece al grupo aldehído con un  $\delta = 9,84$  ppm; los dobletes ubicados entre 7,20 y 7,85 ppm representan a los protones del anillo de tiofeno y los desplazamientos a campo más alto corresponden a la cadena alquílica.

### 3.1.4.2. Caracterización por infrarrojo

Las siguientes figuras (3-19 y 3-20) corresponden a los espectros de infrarrojo de 2-formil-3-octiltiofeno y 2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno.

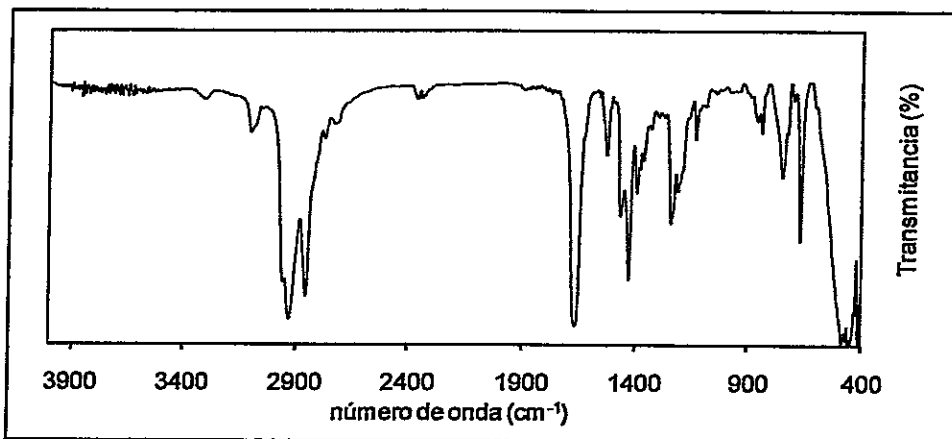


Figura 3-19. Espectro infrarrojo de 2-formil-3-octiltiofeno.

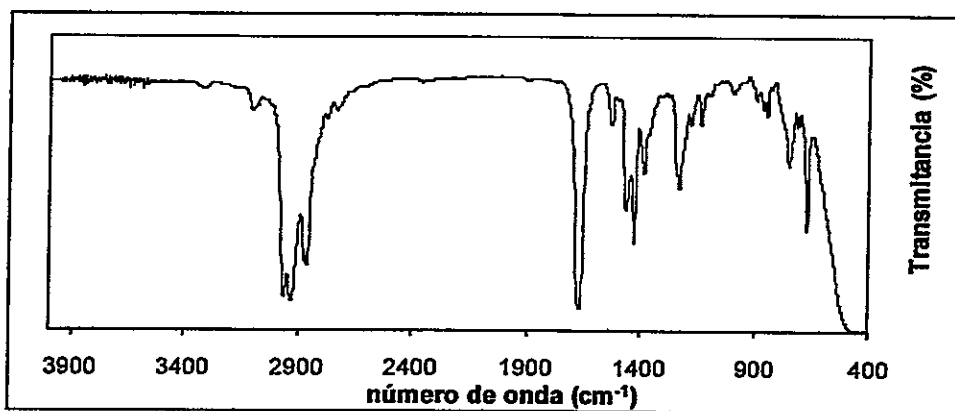


Figura 3-20. Espectro infrarrojo de 2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno.

En lo que se refiere a los espectros de FT-IR de los compuestos con el grupo HC=O aparece una banda de alargamiento en  $1725\text{ cm}^{-1}$  que confirma la presencia del grupo carbonilo en el compuesto. Para 2-formil-3-(octil)tiofeno esta banda aparece en  $1668\text{ cm}^{-1}$  y para 2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno en  $1666\text{ cm}^{-1}$ . Este desplazamiento a menor frecuencia se debe a que está unido a un sistema conjugado, que en este caso es con el anillo aromático del tiofeno, confirmando la estructura. Otra banda característica del grupo aldehído es el enlace C-H, cuya banda aparece entre  $2700\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.5. Formilación de 2,2-bitiofeno y 2,2':5',2''-tertiofeno

De igual forma se utilizó la reacción de Vilsmeier para formilar 2,2-bitiofeno y 2,2':5',2''-tertiofeno, obteniéndose un 76 % y un 61% de rendimiento, respectivamente. El precursor 5-formil-2,2-bitiofeno fue caracterizado por RMN y FT-IR y en el caso de 5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno, debido a su poca solubilidad, sólo se caracterizó por infrarrojo.

#### 3.1.5.1. Caracterización por resonancia magnética nuclear

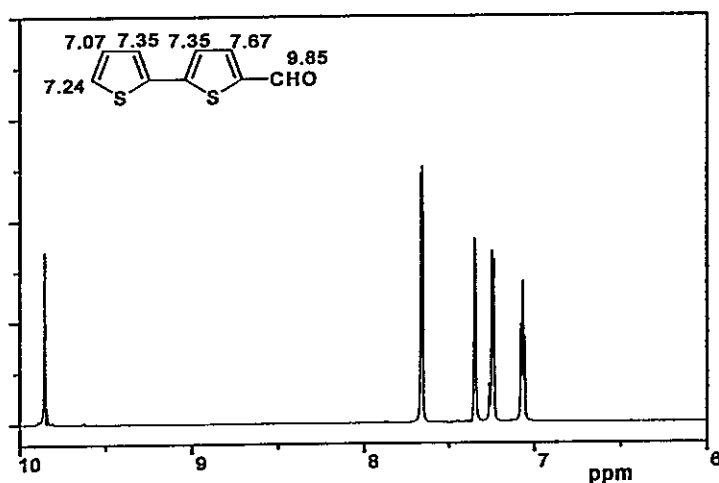
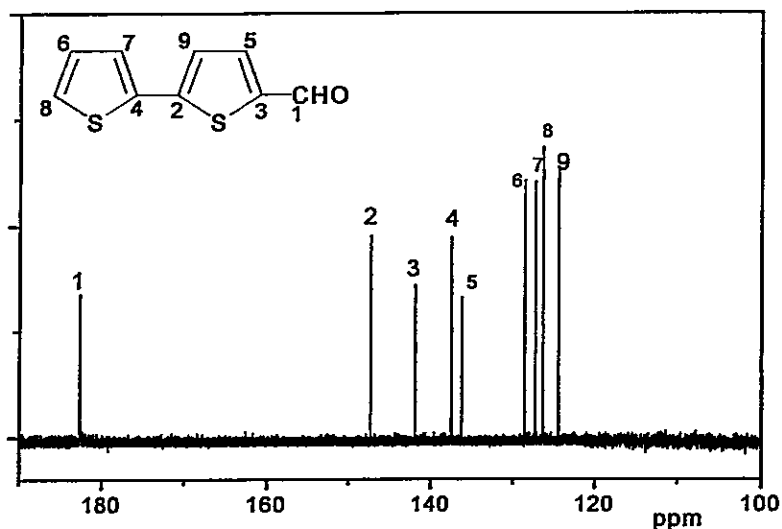


Figura 3-21. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de 5-formil-2,2'-bitiofeno.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm); aldehído: 9,85 (s, aldehído, 1H); 7,67 (d, 1H); 7,35 (d, 2H); 7,24 (d, 1H); 7,07 (t, 1H).

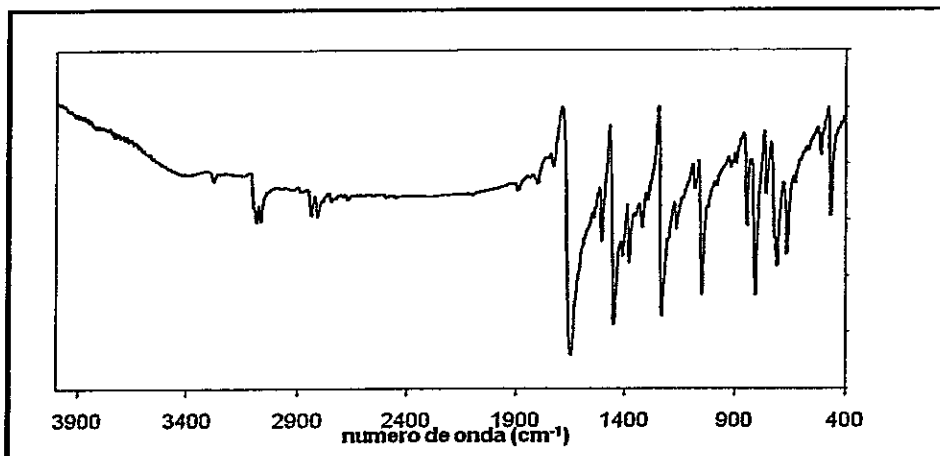


**Figura 3-22.** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de 5-formil-2,2'-bitiofeno.

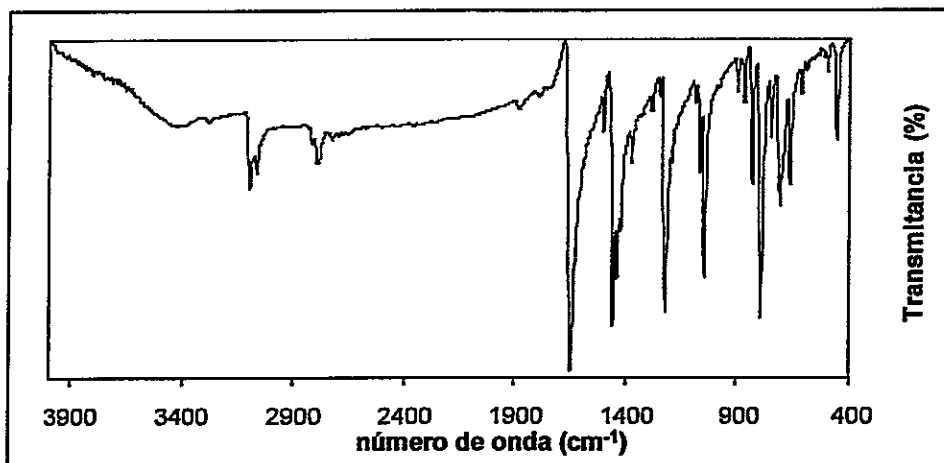
$^{13}\text{C}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm); aldehído: 182,69 C(1); aromáticos: 147,34 C(5); 141,92 C(2); 137,47 C(6); 136,23 C(3); 128,55 C(8); 127,28 C(7); 126,34 C(9); 124,45 C(4).

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 5-formil-2,2'-bitiofeno (figura 3-21), aparece una nueva señal a campo más bajo ( $\delta=9,85$  ppm), que corresponde al protón del grupo carbonilo, lo cual se corrobora con el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (figura 3-22), en el que aparece una señal a campo muy bajo ( $\delta=182,70$  ppm), correspondiente al carbono del aldehído y en la zona de los aromáticos aparecen 8 señales, que pertenecen a los 8 carbonos aromáticos de bitiofeno.

### 3.1.5.2. Caracterización por infrarrojo



**Figura 3-23.** Espectro infrarrojo de 5-formil-2,2'-bitiopheno.



**Figura 3-24.** Espectro infrarrojo de 5-formil-2,2':5',2''-tertiopheno.

Al comparar los espectros infrarrojo de 5-formil-2,2'-bitiopheno (figura 3-23) y 5-formil-2,2':5',2''-tertiopheno (figura 3-24), con los respectivos 2,2'-bitiopheno y 2,2':5',2''-tertiopheno, se observa que aparecen nuevas señales, que son características del grupo carbonilo. En el caso de 5-formil-2,2'-bitiopheno aparece una señal fuerte en  $1646\text{ cm}^{-1}$  y para 5-formil-2,2':5',2''-tertiopheno, en  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Otra banda característica del grupo

aldehído es el enlace C-H, cuya banda aparece en  $2823\text{ cm}^{-1}$  y  $2795\text{ cm}^{-1}$  para 5-formil-2,2'-bitiofeno y 5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno, respectivamente.

A continuación se presentan las tablas 3-1 y 3-2, que resumen el mejor rendimiento obtenido para cada síntesis de los precursores, su índice de refracción, punto de fusión y  $\lambda_{\text{max}}$  de UV-visible.

<b>Precursores</b>	<b>Rendimiento (%)</b>	<b>Índice de Refracción</b>	<b>UV-vis <math>\lambda_{\text{max}}</math> <math>\text{CHCl}_3</math> (nm)</b>
3-octiltiofeno	73	1,4921	241
3-(2-etilhexil)tiofeno	65	1,4877	241
2-bromo-3-octiltiofeno	70	1,5191	244
2,5-dibromo-3-octiltiofeno	46	1,5291	246
2-formil-3-octiltiofeno	89	1.5214	275
2-formil-3-(2-etilhexil)tiofeno	78	1.5211	302

**Tabla 3-1.** Resultados de precursores líquidos.

<b>Precursores</b>	<b>Rendimiento (%)</b>	<b>Punto Fusión</b>	<b>UV-Vis <math>\lambda_{\text{max}}</math> <math>\text{CHCl}_3</math> (nm)</b>
2,2'-bitiofeno	62	32°C	303
2,2':5',2''-tertiofeno	76	92°C	354
5-formil-2,2'-bitiofeno	76	57-58°C	357
5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno	61	134-135°C	403

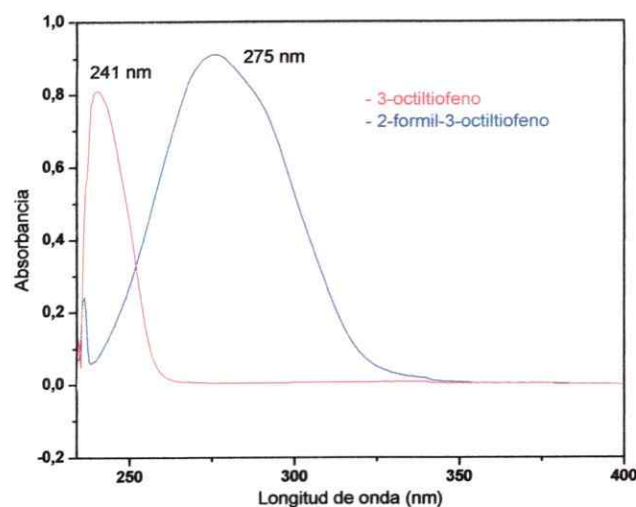
**Tabla 3-2.** Resultados de precursores sólidos.

De las síntesis reportadas en el apartado anterior, los resultados aquí resumidos corresponden a los mejores rendimientos obtenidos, ya que se realizaron algunas variaciones cambiando solventes y/o el orden de adición de los reactantes. Por ejemplo, al realizar la síntesis de 3-octil-2,2'-bitiofeno, se prepara el Grignard del 2-bromotiofeno, el cual posteriormente es acoplado con 2-bromo-3-octiltiofeno, utilizando  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$  como catalizador y éter etílico como solvente. Sin embargo, se obtuvo como producto una mezcla de 2,2'-bitiofeno y 3-octil-2,2'-bitiofeno, que no fue posible separar, por lo cual se optó por realizar el Grignard del 2-bromo-3-octiltiofeno y posteriormente acoplarlo al 2-bromotiofeno, para evitar la formación de 2,2'-bitiofeno.

En la síntesis de 5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno se utilizó como disolvente DMF, diclorometano y 1,2-dicloroetano, obteniéndose el mejor resultado cuando se utilizó diclorometano.

### 3.1.5.3. Análisis por UV-Visible

Los precursores fueron analizados, además, por sus espectros UV-visible, para observar la variación de sus propiedades ópticas. Los valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  se resumen en las tablas 3-1 y 3-2. De estos resultados (figura 3-25) se observa que el precursor 3-octiltiofeno tiene una absorción máxima en 241 nm. La absorbancia de estos compuestos al bromar y dibromar no varía mucho (244 y 246 nm, respectivamente) lo cual es esperable, ya que al agregar bromo a la molécula, la transición  $\pi-\pi^*$  no debe variar. Por otra parte, la formilación de 3-octiltiofeno en la posición  $\alpha$  induce un efecto batocrómico en el espectro UV-visible de la molécula y se observa que la  $\lambda_{\text{máx}}$  se desplaza a 275 nm. Este efecto es debido al incremento de la polarizabilidad inducida por el grupo carbonilo.



**Figura 3-25.** Espectro UV-visible de 3-octiltiofeno y 2-formil-3-octiltiofeno.

### 3.2.- Monómeros

La obtención de los monómeros de tiofeno-vinileno se llevo a cabo a través de la reacción de McMurry, la cual consiste en el acoplamiento reductivo inducido por el Zn y posterior desoxigenación del 1,2-diol con un titanio de baja valencia ( $Ti^{+2}$ ) para generar el vinileno. En general, para el acoplamiento de McMurry se obtiene una mezcla de isómeros E y Z al formarse la olefina. Con el sistema utilizado en esta reacción ( $TiCl_4$ -Zn), la proporción del estereoisómero E es considerablemente mayor que el isómero Z. La conformación más estable (estereoisómeros E) se debe al menor impedimento estérico entre los anillos de tiofeno.

Al incorporar una cadena alquílica a los monómeros, estos fueron más solubles y, se esperaba que el compuesto con el grupo alquil ramificado (2-etilhexil) fuera más soluble, ya que tendría mayor superficie de contacto con el solvente. Sin embargo, se observó que el monómero con el grupo alquílico lineal (octil) presentó una mayor solubilidad en solventes orgánicos comunes.

La tabla 3-3 y 3-4 resume los resultados de los monómeros sintetizados. Se



entrega el mejor rendimiento obtenido, índice de refracción, punto de fusión y  $\lambda_{\max}$  de UV-visible.

<b>Monómero</b>	<b>Rendimiento (%)</b>	<b>Índice de refracción</b>	<b>UV-vis <math>\lambda_{\max}</math> CH<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub></b>
(E)-1,2-di-((3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno	58	1,542	354 nm

**Tabla 3-3.** Resultados de los monómeros obtenidos en estado líquidos.

<b>Monómero</b>	<b>Rendimiento (%)</b>	<b>Punto de fusión</b>	<b>UV-Vis <math>\lambda_{\max}</math> CH<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub></b>
(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno	48	prox.Temp ambiente	353 nm
(E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno	84	130-131°C	344 nm
(E)-1,2-di-(2,2'-bitiofeno)vinileno	82	214-215°C	423 nm
(E)-1,2-bis-[2,2':5',2''-tertiofeno]vinileno	4	>320°C	462 nm

**Tabla 3-4.** Resultados de los monómeros obtenidos en estado sólido

Todos estos monómeros fueron caracterizados por <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y FT-IR, según se detalla a continuación.

### 3.2.1. Caracterización por resonancia magnética nuclear

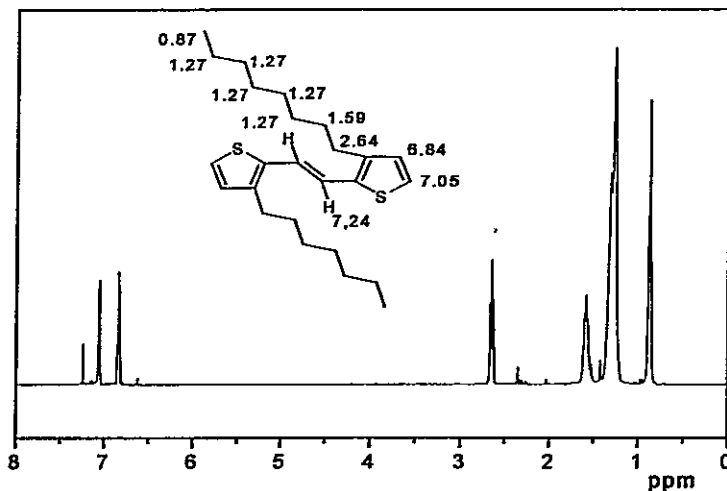


Figura 3-26. Espectro <sup>1</sup>H-RMN de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm); vinileno: 7,24 (s, 2H); 7,05 (d, 2H); 6,84 (d, 2H); 2,64 (d, 2H); 1,59 (q, 4H); 1,27 (m, 20H); 0,87 (t, 6H).

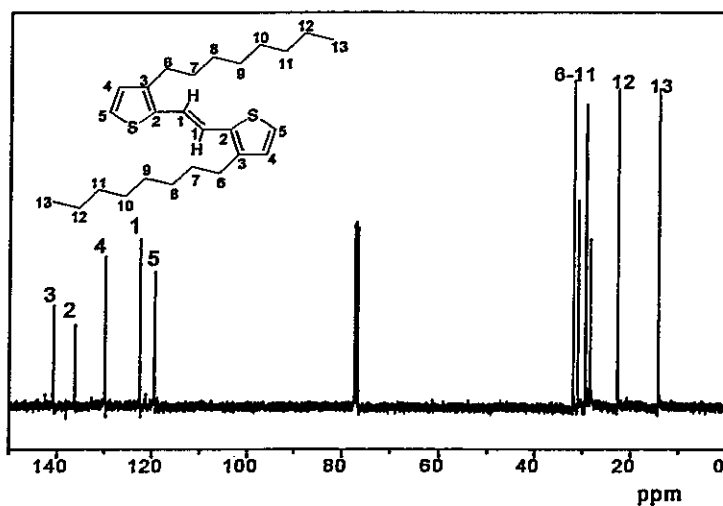
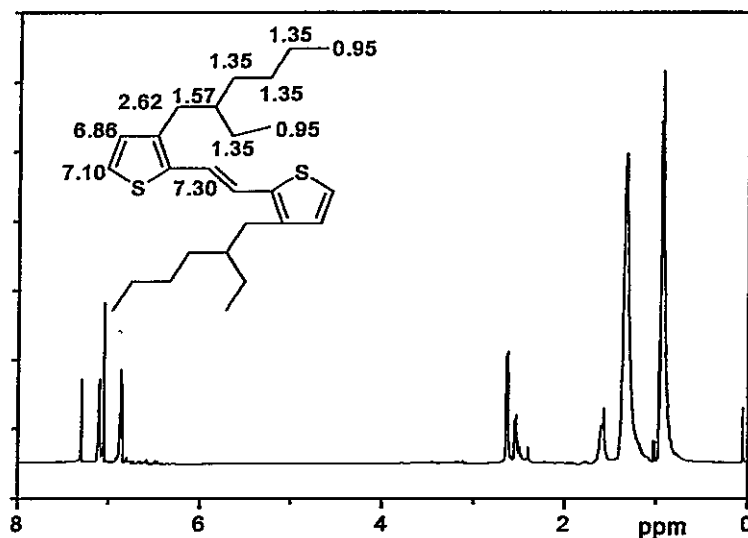


Figura 3-27. Espectro <sup>13</sup>C-RMN de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.

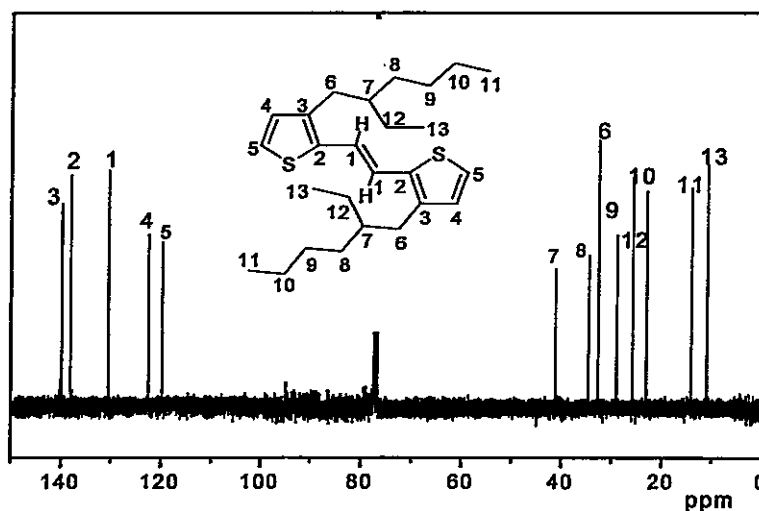
<sup>13</sup>C-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm); vinileno: 122,73 C(1); aromáticos: 140,94

C(3); 136,48 C(2); 130,05 C(4); 119,67 C(5); alifático: 32,13 C(11); 31,16 C(6); 29,68 C(9); 29,61 C(10); 29,50 C(8); 28,67 C(7); 22,91 C(12); 14,35 C(13).



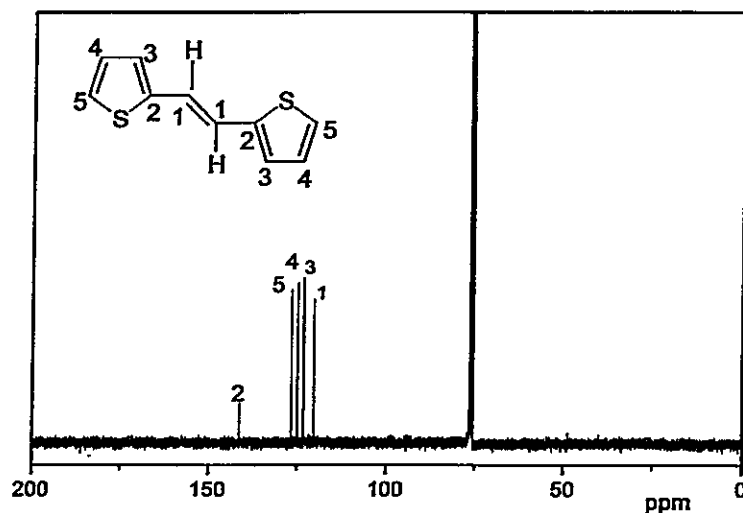
**Figura 3-28.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm); vinileno: 7,30 (s, 2H); 7,10 (d, 2H); 6,86 (d, 2H); 2,62 (d, 4H); 1,57 (q, 2H); 1,35 (m, 16H); 0,95 (t, 12H).



**Figura 3-29.** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno

$^{13}\text{C}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm); aromáticos: 139,01 C(3); 136,95 C(2); 130,50 C(1); 122,37 C(4); 120,16 C(5); alifáticos: 40,75 C(7); 34,56 C(8); 32,29 C(6); 28,99 C(9); 25,78 C(12); 22,90 C(10); 14,16 C(11); 10,92 C(13).



**Figura 3-30.** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de (E)-1,2-di-(3-(tienil)vinileno).

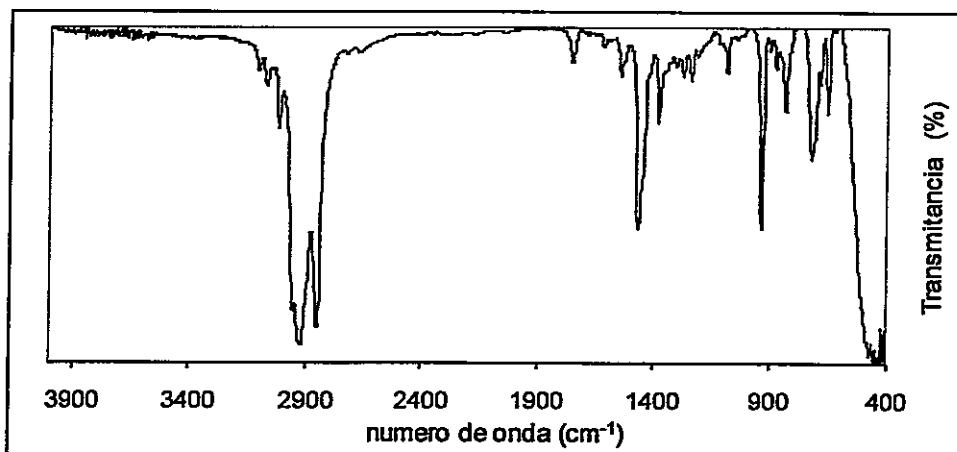
$^{13}\text{C}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm); aromáticos: 144,36 C(2); 128,13 C(1); 126,99 C(5); 125,81 C(4); 124,3 C(3).

Analizando los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los 3-alkiltiofenovinileno (figuras 3-27 y figura 3-29), se observan 5 señales a campo bajo, una señal correspondiente al carbono del vinileno y las otras cuatro señales de los carbonos aromáticos de tiofeno y 8 señales a campo alto, correspondientes a la cadena alifática. En el caso de (E)-1,2-di-(3-(tienil)vinileno (figura 3-30), sólo aparecen 5 señales a campo bajo, correspondientes a los carbonos aromáticos y vinileno. La cantidad de señales es la mitad de la cantidad de carbonos presentes en los compuestos, lo que se debe a que los monómeros tienen una estructura simétrica.

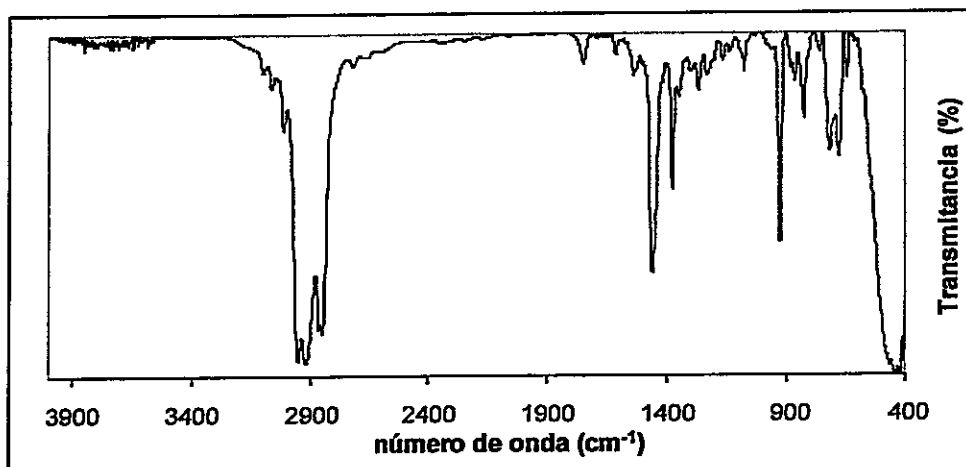
Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los monómeros alquilados (figura 3-26 y 3-28), se ve que pierde una señal a campo bajo, debido a que el grupo alquil se encuentra enlazado en la posición  $\beta$  del anillo de tiofeno. De las tres señales, la señal singlete que aparece a campo más bajo corresponde a los protones del grupo vinileno y las dos señales dobletes corresponden a los protones del anillo de tiofeno. Luego aparecen 4 señales a campo alto, correspondientes a la cadena alifática, lo cual corrobora la unión de la cadena alifática al anillo de tiofeno.

### 3.2.2. Caracterización por infrarrojo

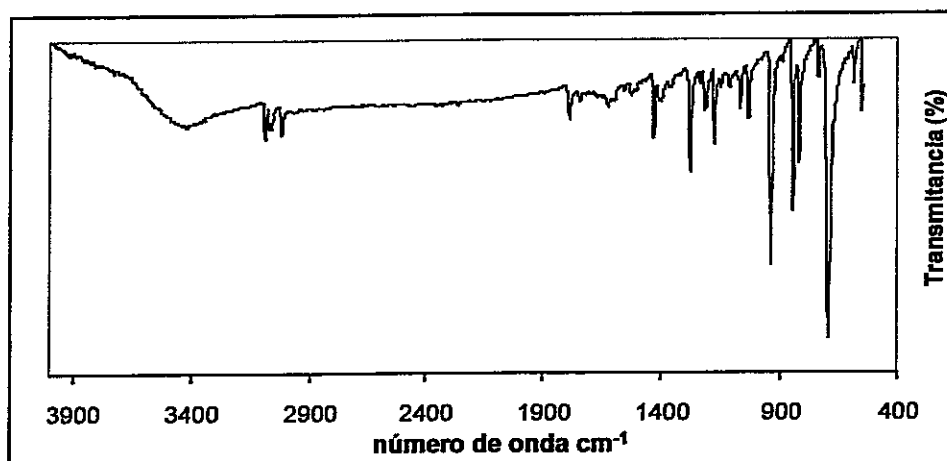
Estos monómeros también fueron caracterizados por FT-IR (figuras 3-31 a 3-33), al observar el espectro del compuesto de reactivo de inicio (aldehído) muestra una fuerte señal en  $1660\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo  $\text{C}=\text{O}$ , la cual desaparece en el monómero, y aparece una nueva señal en  $1590\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace  $\text{C}=\text{C}$  del grupo vinileno, confirmando la estructura esperada.



**Figura 3-31.** Espectro infrarrojo de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.



**Figura 3-32.** Espectro infrarrojo de (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno.



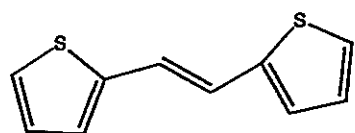
**Figura 3-33.** Espectro infrarrojo de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno.

### 3.2.3. Caracterización por espectrometría de masas

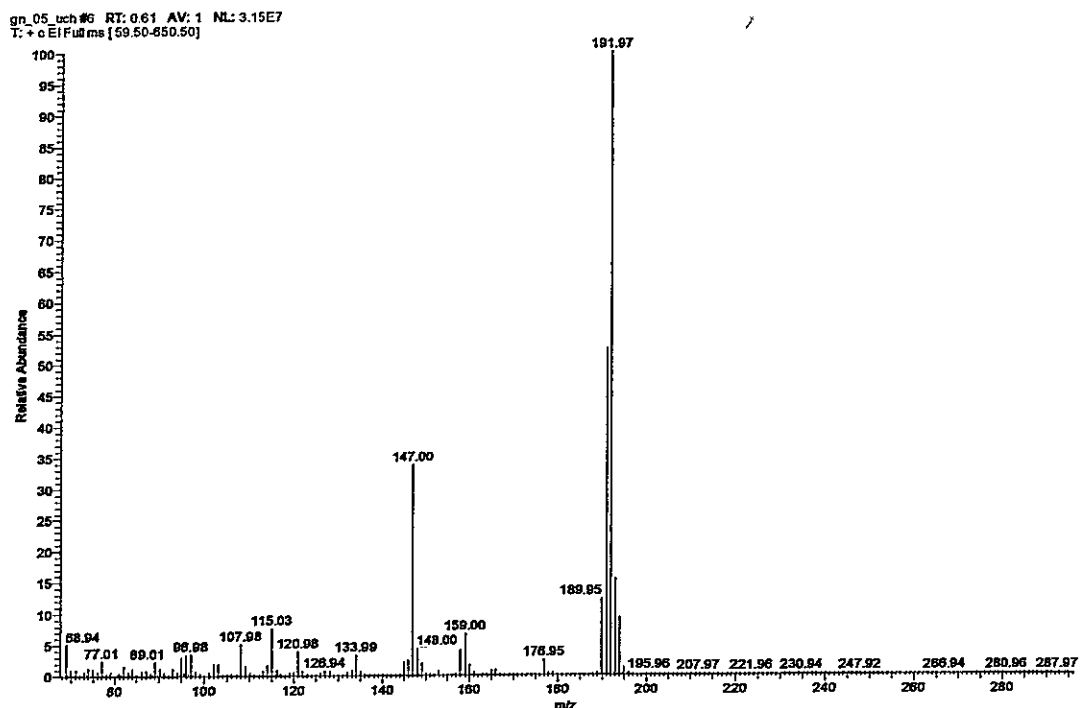
Adicionalmente, el compuesto (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno, se caracterizó por medio de espectrometría de masas, cuyo resultado complementa y corrobora los resultados anteriormente obtenidos.

La espectroscopía de masas (figura 3-34) confirma la existencia del monómero de (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno, al coincidir la masa molar de éste (192,3 g/mol) con el ion molecular ( $M^+$ ), que a su vez se corresponde con el

pico base, que aparece a 191,97 m/z. Además, se presentan dos picos isotópicos a  $m/z = 192,97$  ( $M^{+1}$ ) y a  $m/z = 193,97$  ( $M^{+2}$ ), cuyas diferencias en intensidad y proporción dependen de la abundancia de cada isótopo.



$C_{10}H_8S_2$   
 Exact Mass: 192.01  
 Mol. Wt.: 192.30  
 C, 62.46; H, 4.19; S, 33.35



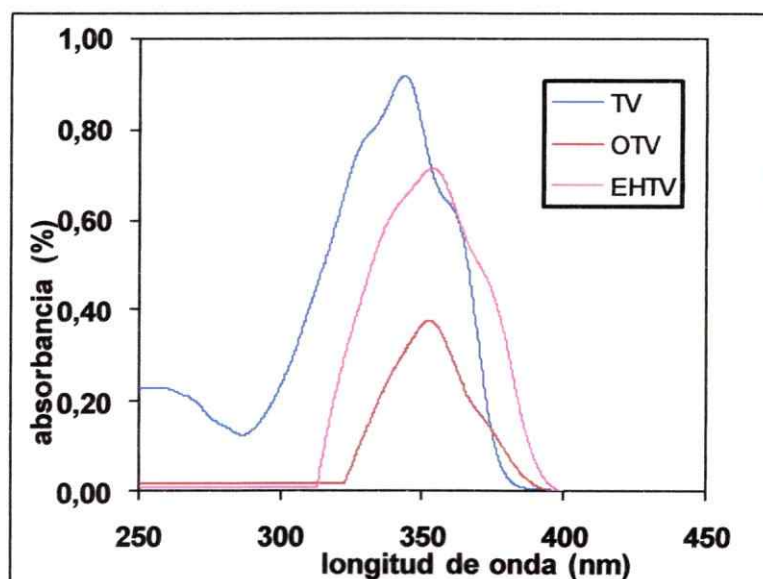
**Figura 3-34.** Espectro de masas de (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno.

### 3.2.4. Análisis por UV-visible

La  $\lambda_{m\acute{a}x}$  de absorción fue de 346 nm para el monómero (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno. Este valor se asocia a la conjugación de 5 dobles enlaces existente en la molécula. Este resultado se encuentra dentro de los parámetros aceptables al comparar esta molécula con 2,2'-bitiofeno y 2,2':5',2''-tertiofeno, que presentan 4 y 6 dobles enlaces conjugados, respectivamente; y cuyo  $\lambda_{m\acute{a}x}$  es 303 nm para 2,2'-bitiofeno y 354 nm para

2,2':5',2''-tertiofeno concordante con el hecho que a mayor conjugación, mayor valor de longitud de onda.

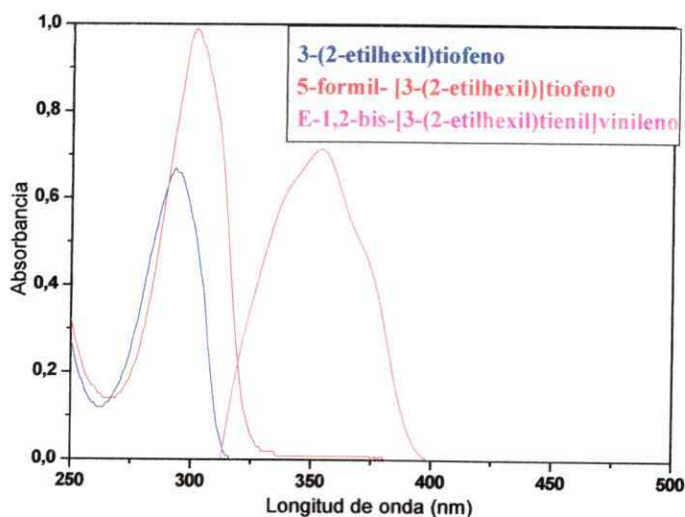
En la figura 3-35 se muestra el resumen de los espectros UV-visible de los tres monómeros de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno, (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno, (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno, donde se puede ver que absorben aproximadamente a la misma longitud de onda máxima, lo cual indicaría que el grupo alquilo sustituyente no influye mucho en desestabilizar la conjugación. Como es sabido, mientras más coplanar es una estructura, mayor es su conjugación, por lo cual debería esperarse que el monómero sin grupo sustituyente tuviera una mayor conjugación. Sin embargo, se observa un valor un poco menor (346 nm) comparado con los monómeros alquilados (353 nm y 354 nm). Esto se puede deber a que el monómero sin grupo sustituyente tiene más movilidad en los anillos de tiofeno que los monómeros con grupo sustituyente y, por lo tanto, en este último caso puede adoptar una estructura planar más estable.



**Figura 3-35.** Espectros UV-visible de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno, TV; (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno, OTV y (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno, EHTV.

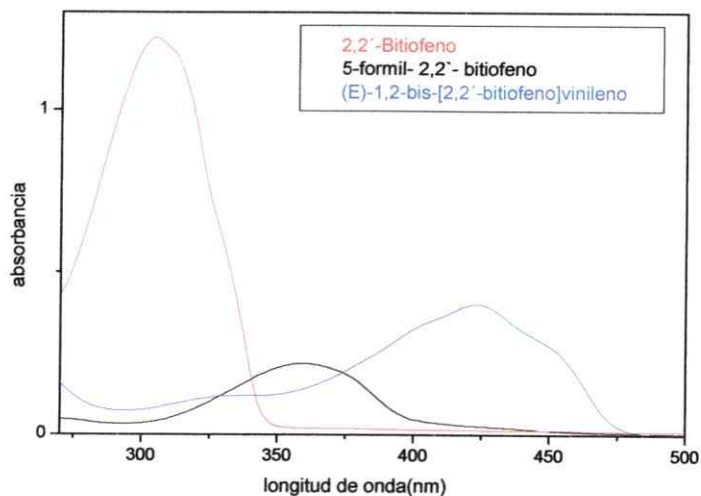


Al comparar el monómero (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno con sus respectivos precursores (fig. 3-36), se observa un corrimiento de  $\lambda_{\text{máx}}$  a valores mayores, según van aumentando su conjugación. Así, el precursor 3-(2-etilhexil)tiofeno presenta la longitud de onda menor, debido sólo a sus dos dobles enlaces, incrementándose al adicionar el grupo carbonilo al anillo de tiofeno. Esto se puede apreciar en el espectro de absorción como un cambio al rojo, o un movimiento a longitudes de onda más largas (efecto batocrómico). Este efecto es aún mayor para el caso del monómero, lo que es bastante interesante, ya que se sabe que cuando la longitud de la conjugación de una molécula aumenta, la energía que se requiere para la transición entre HOMO y LUMO disminuye, es decir, el *band gap* se hace menor, lo cual favorecería sus posibles aplicaciones en dispositivos opto-electrónicos.

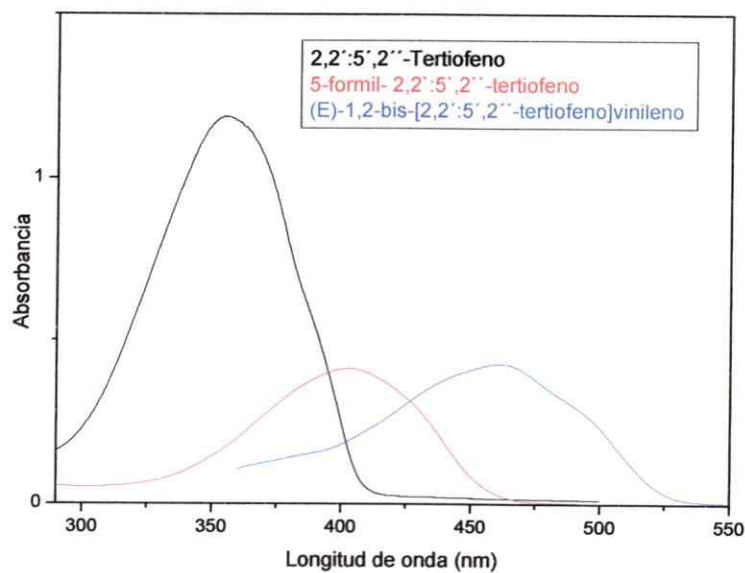


**Figura 3-36.** Comparación de espectros UV-visible de los precursores y monómero de (E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno.

El mismo comportamiento se observa al comparar los espectros UV-visible de (E)-1,2-bis [2,2' bitiofeno]vinileno (figura 3-37) y (E)-1,2-bis[2,2':5',2''- tertiofeno]vinileno (figura 3-38) con sus respectivos precursores.



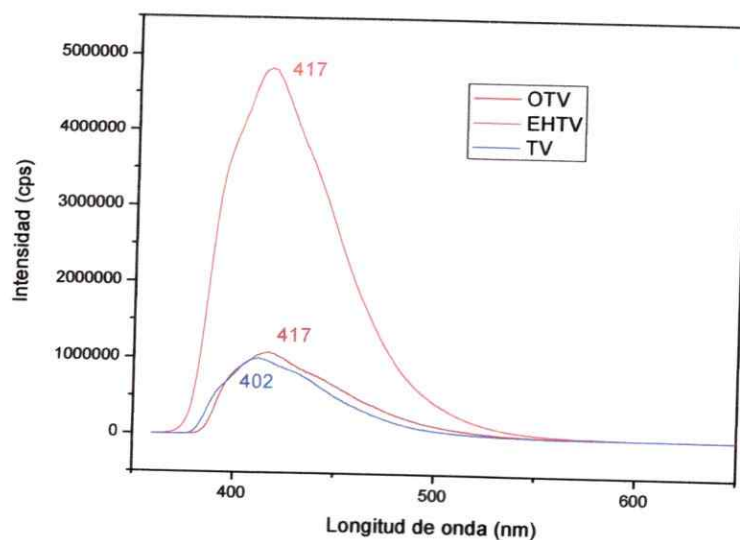
**Figura 3-37.** Espectros UV-visible de 2,2'-bitiofeno, 5-formil-2,2'-bitiofeno y de (E)-1,2-bis [2,2' bitiofeno]vinileno.



**Figura 3-38.** Espectros UV-visible de 2,2':5',2''-tertiofeno, 5-formil-2,2':5',2''-tertiofeno y de (E)-1,2-bis-[2,2':5',2''-tertiofeno]vinileno.

### 3.2.5. Análisis por fluorescencia

Del espectro de fluorescencia de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno, se observa que para una longitud de onda de excitación de 340 nm se genera una señal de emisión a 402 nm, la diferencia de energía entre el estado excitado y fundamental es mayor en la transición de absorción que en el proceso de emisión, generando un desplazamiento de  $\lambda_{\text{máx.}}$  a valores más elevados. Este fenómeno se conoce como corrimiento de Stokes y es característico para este tipo de compuestos y se debe a que la estructura toma una forma más planar en el estado excitado que en el estado basal.



**Figura 3-39.** Espectros de fluorescencia de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (OTV); (E)-1,2-di-(2-etilhexiltiofeno)vinileno (EHTV) y (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno (TV).

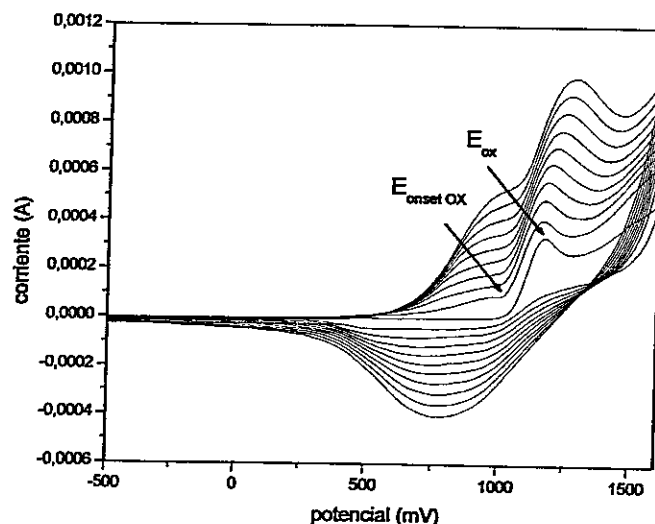
De los espectros de fluorescencia (figura 3-39) se puede observar que los monómeros de tiofeno-vinileno con grupo sustituyente tienen la misma longitud de onda de emisión a 417 nm y el monómero sin grupo sustituyente emite a un valor un poco menor de 402 nm, lo cual indica que los sustituyentes ayudan a obtener una estructura más planar y, por lo

tanto, de menor energía.

### 3.2.6. Voltametría cíclica

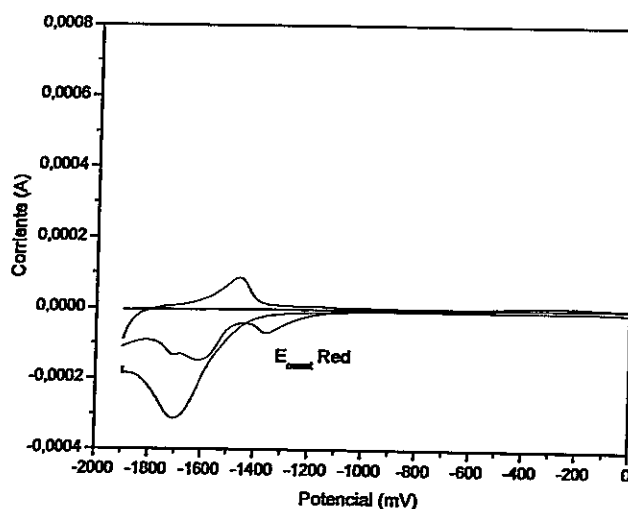
Un análisis de importancia para la caracterización de los monómeros obtenidos en este trabajo, es la voltametría cíclica, la cual da información del potencial de oxidación y reducción de los monómeros en cuestión. La figura 3-40 muestra la respuesta a la voltametría cíclica de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno, que se realizó utilizando Ag/AgCl como electrodo de referencia, grafito como contra-electrodo y platino como electrodo de trabajo. Se preparó una solución  $1 \times 10^{-3}$  M de monómero con 0,1 M de electrólito soporte (TBAPF<sub>6</sub>) en CH<sub>3</sub>CN. Se midió a una velocidad de 100 mV/s.

Se observa que el compuesto es bastante estable a los procesos de oxidación lo cual indicaría que presenta un catión-radical o polarón bastante estable. Se observa un potencial de oxidación del monómero a 1,17. Luego de una serie de ciclos comienza a aparecer un nuevo pico de oxidación en 0,93 V que se puede atribuir a la oxidación de polímero formación.



**Figura 3-40.** Voltamograma cíclico de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno ( $1 \times 10^{-3}$  M) en TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN 0,1 M, a una velocidad de barrido de potencial de 100 mV/s.

A partir de los valores donde comienza a darse la oxidación y la reducción del monómero, se pueden obtener los valores de energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, designados como  $E_{\text{ONSET}}$ .<sup>90</sup> Así, el potencial al cual empieza la oxidación corresponde con la energía del orbital molecular HOMO, porque representa la energía de la banda de valencia. De la misma forma, el potencial al cual tiene lugar la reducción corresponde al orbital molecular LUMO, porque es el momento en el cual comienzan a inyectarse electrones en la banda de conducción. Los siguientes valores se obtuvieron a partir de los respectivos voltamperogramas de oxidación y de reducción. (Figura 3-40 y 3-41)  $E_{\text{ONSETOX}}$ . 1.03 V y  $E_{\text{ONSETRed}}$ . -1.38 V



**Figura 3-41.** Voltamograma cíclico de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) en  $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$  0,1 M, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Con los resultados obtenidos de los potenciales *onset* de oxidación y de reducción se calcularon los niveles de energía HOMO y LUMO con las siguientes ecuaciones:

$$\text{HOMO} = -e(E_{\text{ox}} + 4,71) \text{ (eV)}$$

$$\text{LUMO} = -e(E_{\text{red}} + 4,71) \text{ (eV)}$$

Así, se obtiene para el HOMO un valor de 5,74 eV y para el LUMO un valor de 3,33 eV.

Finalmente, el *band gap* da un valor de 2,41 eV para este monómero.

### 3.3. Caracterización de polímeros

Los polímeros se obtuvieron por dos vías de oxidación: química y electroquímica, utilizando los monómeros previamente sintetizados.

#### 3.3.1. Polimerización química

Polímero	Rendimiento (%)	Aspecto de producto
Poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno. T A. 1:1	150	Polvo negro
Poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno 50°C 1:1	180	Polvo negro
Poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno TA, 1:2	210	Polvo negro
Poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno 50°C 1:2	240	Polvo negro
Poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno 50°C 1:1	300	Película púrpura
Poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno TA 1:2	410	Película púrpura
Poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno 50°C 1:2	380	Película púrpura
Poli-(E)-1,2-di-(2-(3-(2-etilhexil)tiofeno))vinileno 50°C 1:2	255	Película púrpura

**Tabla 3-5.** Resultados de la polimerización química de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno (PTV), poli-(E)-1,2-di-(2-(3-octiltiofeno))vinileno, (E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil))vinileno y poli-(E)-1,2-di-(2,2'-bitiofeno)vinileno.

La tabla 3-5 muestra los rendimientos obtenidos de la polimerización oxidativa utilizando cloruro férrico y con idénticas relaciones molares de monómero en cada caso (ver capítulo metodología, tabla 2-1). Los poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno dieron como producto polvos que son insolubles, por lo cual fue más difícil caracterizarlos.

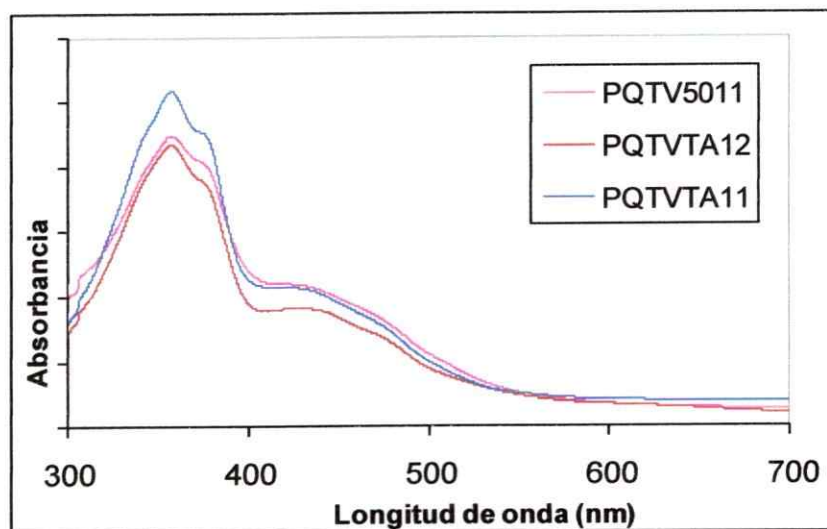
De los datos entregados en tabla 3-5 se observa que los poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno sintetizados bajo distintas condiciones en todos los casos dio polvo, a diferencia de los polímeros alquilados (poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno y poli-(E)-1,2-di-(2-(3-(2-etilhexil)tiofeno))vinileno , dieron lugar a *films*.

Por otra parte, se puede apreciar que los poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno preparados en una relación 1:2 con respecto al agente dopante dieron mayor rendimiento. También se obtuvo un mayor rendimiento con aquellos polímeros que fueron sintetizados a 50°C con respecto a los sintetizados a temperatura ambiente. Esto se puede deber en ambos casos a que se incorporo más agente dopante en la cadena polimérica ya que al utilizar una relación 1:2 de monómero con respecto al agente dopante se encuentra mayor porcentaje de agente dopante en solución. Por otra parte al realizar la polimerización a 50°C también existe una mayor cantidad de agente dopante disuelto en solución y también a mayor temperatura las cadenas poliméricas están mas estiradas por lo cual se facilita la incorporación de agente dopante.

### **3.3.1.1. Análisis por UV-visible**

Los poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno se lavaron con diclorometano para eliminar restos de monómero y oligómeros. Se obtuvieron soluciones de color café, las cuales fueron analizadas a través de UV-visible, obteniéndose los espectros de la figura 3-42, donde se observa claramente que existe un gran porcentaje de monómero y un porcentaje de oligómero o polímero que

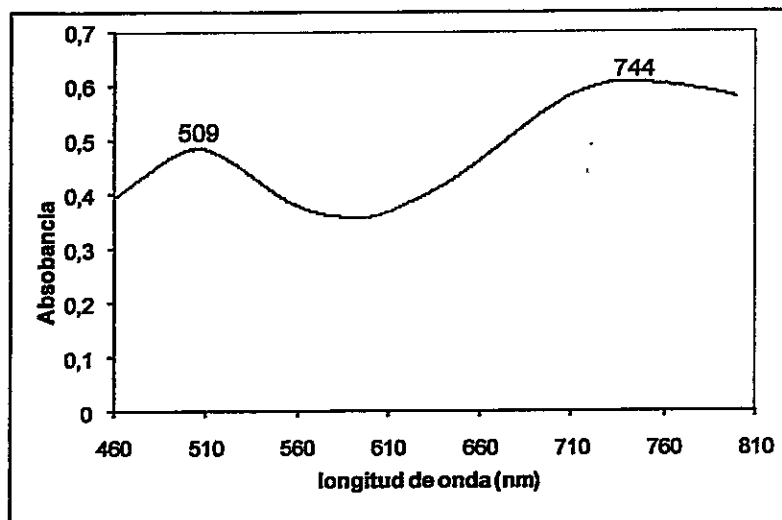
absorbe entre 400-500 nm.



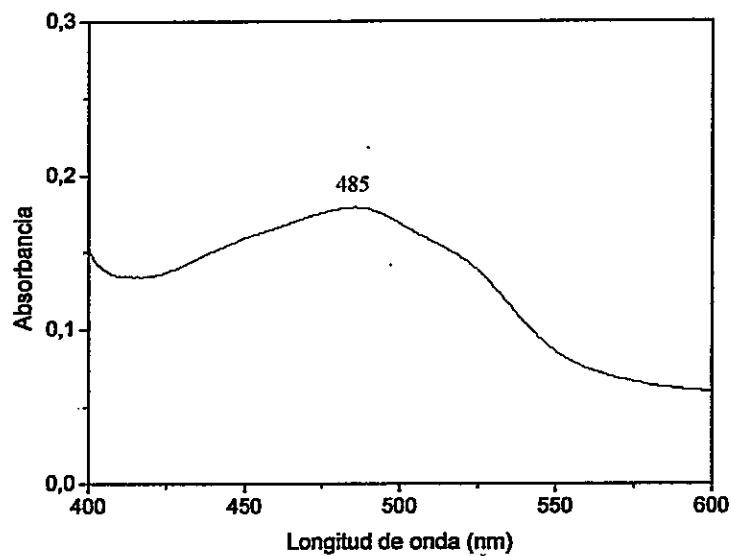
**Figura 3-42.** Espectro UV-visible del poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por oxidación química.

Las figuras 3-43 y 3-44 muestran los espectros de absorción de poli-(E)-1,2-di-(2-(3-octiltiofeno)vinileno) y poli-(E)-1,2-di-(tienil)vinileno sintetizado bajo las mismas condiciones. Se observa que el polímero que presenta cadena alquílica ramificada tiene dos absorciones máxima, a 509 nm y 744 nm, que son bastante mayores comparada con la absorción del polímero sin grupos sustituyentes (485 nm). Esto se debe a que el poli-(E)-1,2-di-(tienil)vinileno presenta una muy baja solubilidad, quedando un gran porcentaje sin disolver, que correspondería a las cadenas poliméricas de mayor longitud, a diferencia de poli-(E)-1,2-di-(2-(3-octiltiofeno)vinileno), que es mucho más soluble, por lo cual en solución se encuentran polímeros de cadena más larga y, por lo tanto, existe una mayor conjugación.





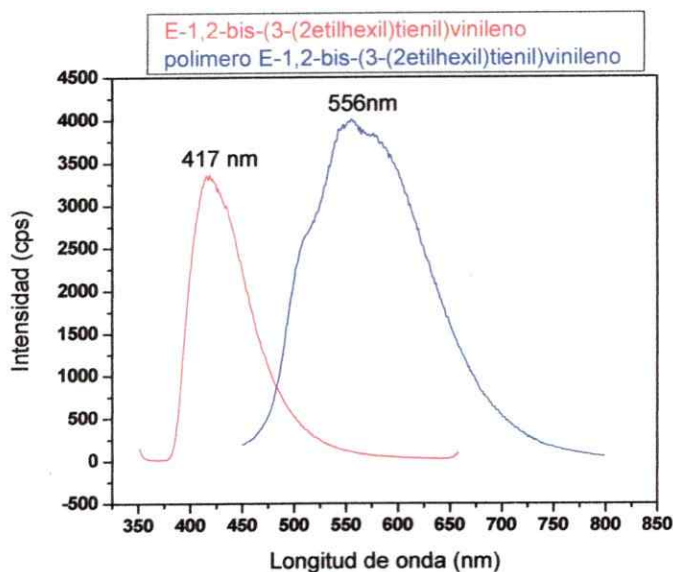
**Figura 3-43.** Espectro UV-visible de poli-(E)-1,2-di-(2-(3-octiltiofeno)vinileno obtenido por oxidación química.



**Figura 3-44.** Espectro UV-visible de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por oxidación química.

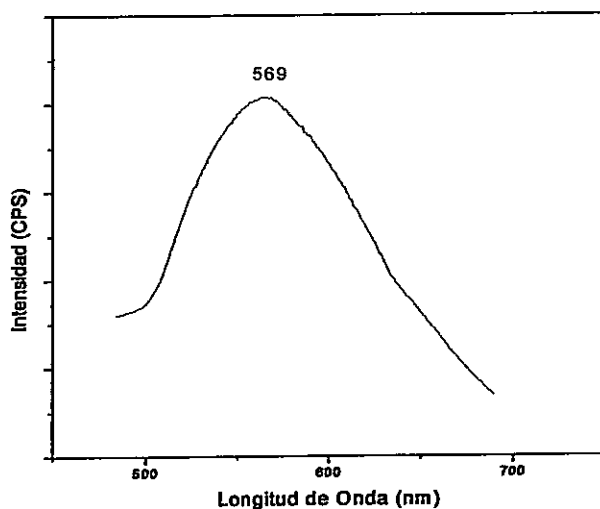
### 3.3.1.2. Análisis por fluorescencia

Para obtener información de la emisión máxima de estos polímeros se realiza un estudio de fluorescencia en solución, utilizando cloroformo como solvente. En la figura 3-45 se compara el poli-(E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno con su respectivo monómero, donde se observa que el polímero emite a una longitud de onda mayor, lo cual indicaría que se produjo la polimerización, debido a que el polímero presenta una mayor conjugación y, por lo tanto, menor energía.



**Figura 3-45.** Espectro de fluorescencia de (E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno y de su polímero obtenido por polimerización química.

Comparando los espectros de fluorescencia de poli-(E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno (figura 3-45) y poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno (figura 3-46) obtenidos por oxidación química, se observa que el polímero con grupo sustituyente emite a 556 nm y el polímero sin grupo sustituyente emite a 569 nm, es decir, a menor energía, lo cual corrobora el resultado de absorción e indicaría que los grupos sustituyentes reducen la conjugación de la cadena polimérica.



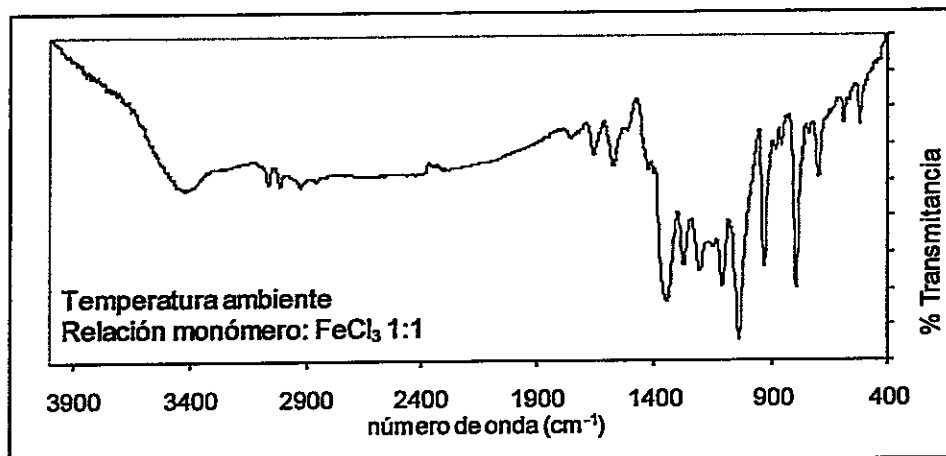
**Figura 3-46.** Espectro de fluorescencia del polímero de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno, obtenido por oxidación química.

### 3.3.1.3. Caracterización por infrarrojo

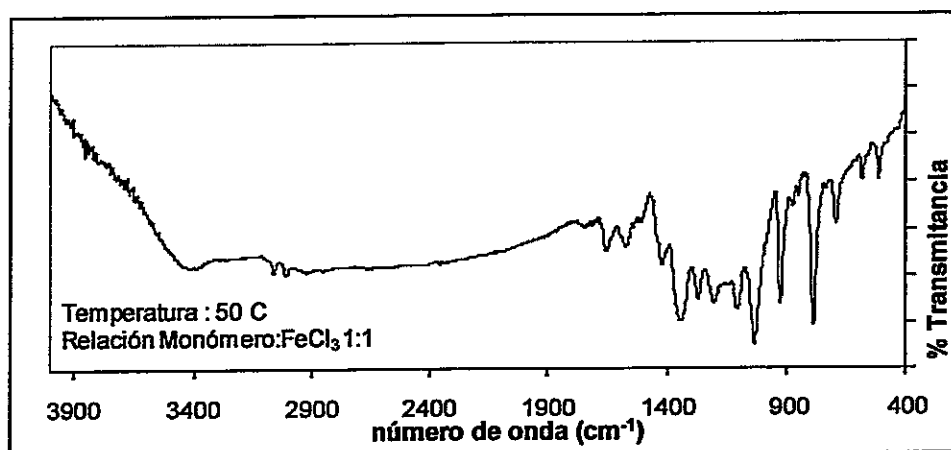
Los polímeros fueron además caracterizados por FT-IR, sin embargo, estos materiales conductores, en general, presentan baja resolución, debido a la presencia de iones dopantes, como por ejemplo  $\text{FeCl}_4^-$  que absorbe en la región entre  $1750$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$ . No obstante, el análisis igual es útil para identificar los principales grupos funcionales del material generado en la síntesis. El siguiente espectro (figura 3-47) corresponde a poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno sintetizado a temperatura ambiente y utilizando una relación 1:1 de monómero con respecto al agente dopante de  $\text{FeCl}_3$ .

Las figuras 3-47 y 3-48 presentan los espectros FT-IR de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenidos a temperatura ambiente y  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Se observa que al variar la temperatura de síntesis, se obtiene estructuralmente el mismo polímero, ya que no hay diferencia substancial de bandas entre los espectros. El espectro de la figura 3-48 presenta un mayor porcentaje de iones dopantes y se observa una banda ancha más marcada en la región entre  $1750$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a este

agente dopante. Posteriores análisis termogravimétricos también evidenciaron un porcentaje mayor de agente dopante en el polímero sintetizado a 50°C.



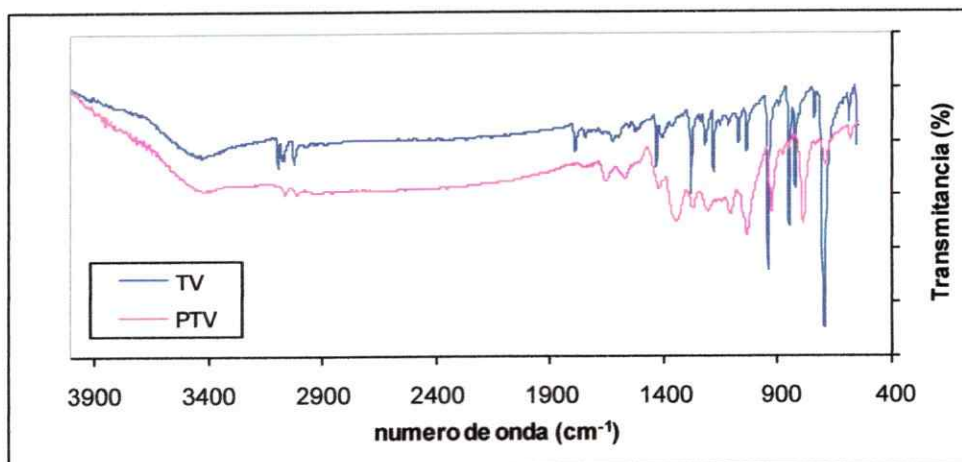
**Figura 3-47.** Espectro Infrarrojo de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por polimerización química, sintetizado a temperatura ambiente. Relación 1:1.



**Figura 3-48.** Espectro Infrarrojo de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por polimerización química, sintetizado a 50°C. Relación 1:1.

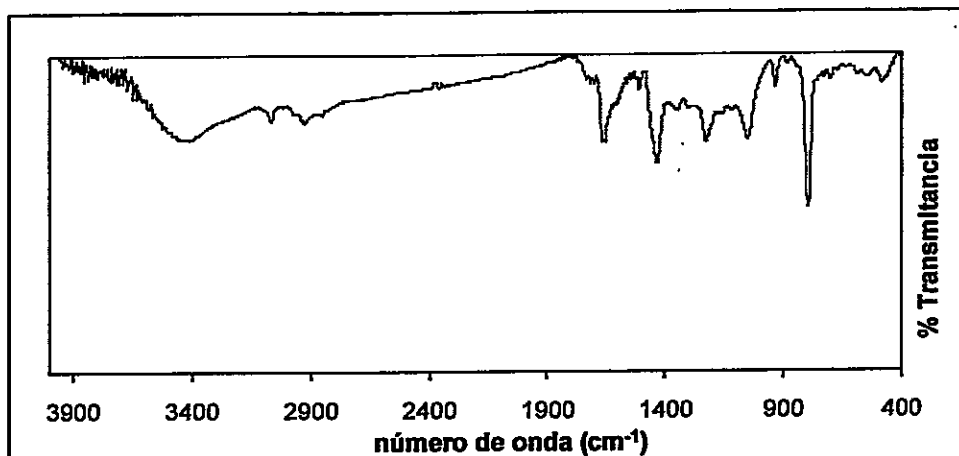
También se llevaron a cabo experimentos a temperatura ambiente, variando la relación de monómero con respecto al agente dopante utilizando una relación 1: 1 y 1:2, no observándose diferencia de bandas entre los

respectivos espectros.



**Figura 3-49.** Espectro infrarrojo de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno y poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por polimerización química, sintetizado a 50°C. Relación 1:2.

En la Figura 3-49 se comparan las bandas de absorción del monómero y del polímero, lo que permite comprobar la formación de este último. Como los monómeros están formados por un grupo vinileno entre anillos de tiofeno, al producirse la polimerización, esta se realiza por la unión de anillos de tiofeno y dado que el mecanismo de reacción de la polimerización química implica la formación de un catión radical en la posición  $\alpha$  del anillo aromático, la desaparición de la banda correspondiente al enlace C-H en esta posición (alrededor de  $3100\text{ cm}^{-1}$ ), es un indicio de la formación de la cadena polimérica. Además, la fuerte banda de absorción a  $756\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la deformación fuera del plano del enlace C-H aromático, prácticamente desaparece, hecho que confirma la reacción en la posición  $\alpha$  del anillo aromático.



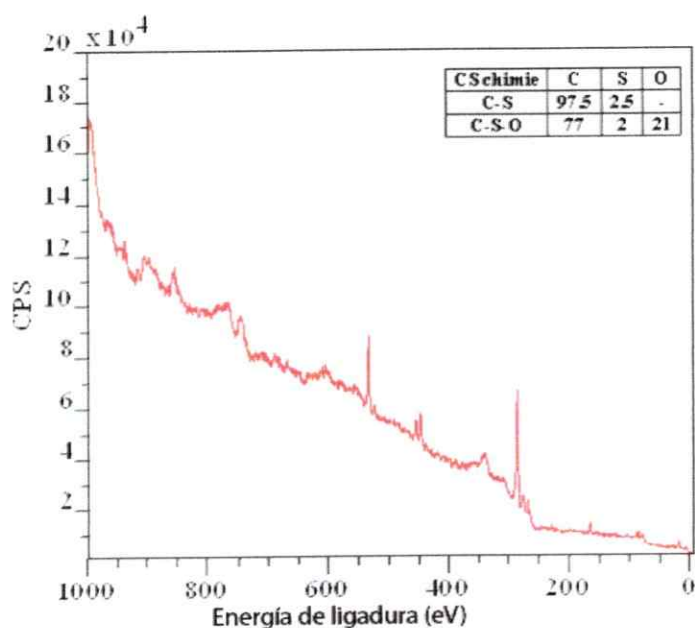
**Figura 3-50.** Espectro Infrarrojo de poli-(E)-1,2-di-(2,2'-bitienil)vinileno obtenido por polimerización química.

#### **3.3.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Los espectros XPS de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno sintetizado por oxidación química con  $\text{FeCl}_3$ , se muestran en las Figuras 3-51 y 3-52.

El primer espectro XPS (figura 3-51) corresponde al análisis general en una región de 1000 a 0 eV. Con este tipo de análisis se detectan todos los picos principales y secundarios de los elementos químicos presentes. Posteriormente, se obtienen espectros con alta resolución, de regiones de energía pequeña, de los picos principales, para determinar los estados de oxidación <sup>91,92</sup>.

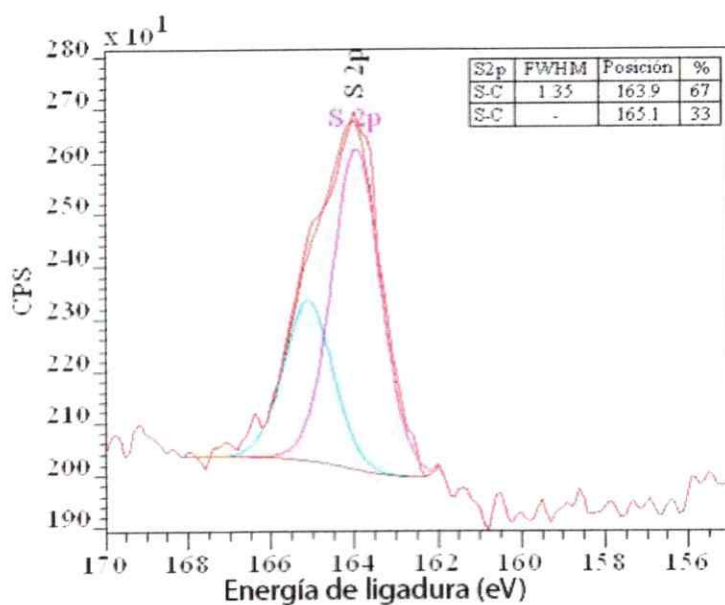
En la Figura 3-51 se observan los principales picos XPS de O 1s (532 eV), C 1s (285 eV) y S 2p (164 eV).



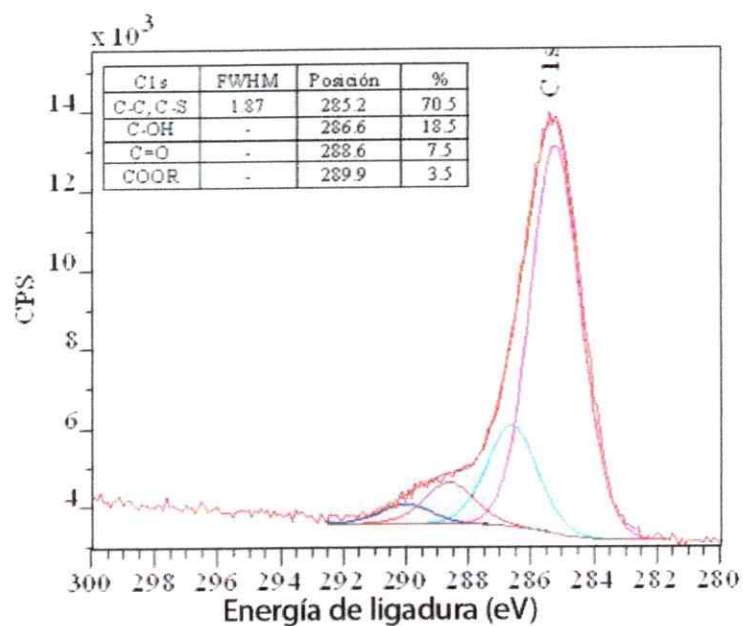
**Figura 3-51.** Espectro XPS de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno

En la figura 3-52 se presentan los espectros XPS obtenidos con alta resolución de los principales picos.

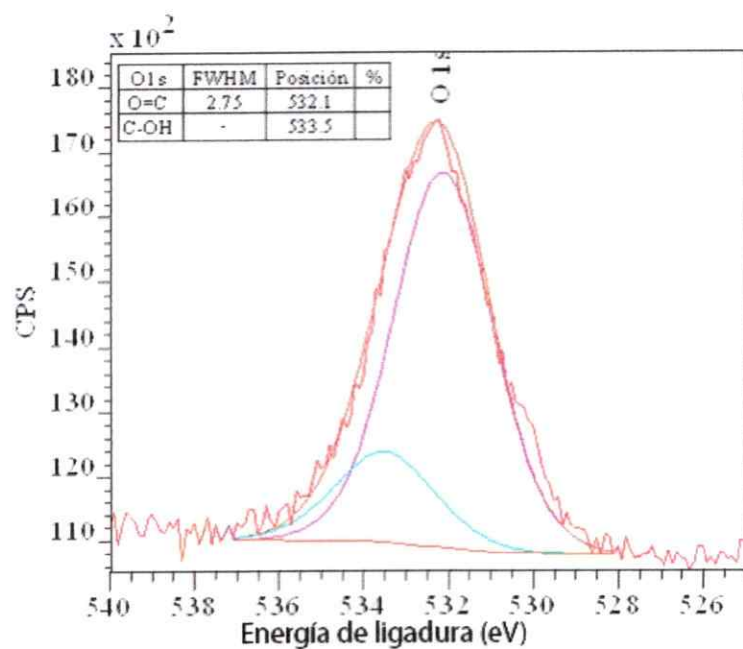
(a)



(b)



(c)



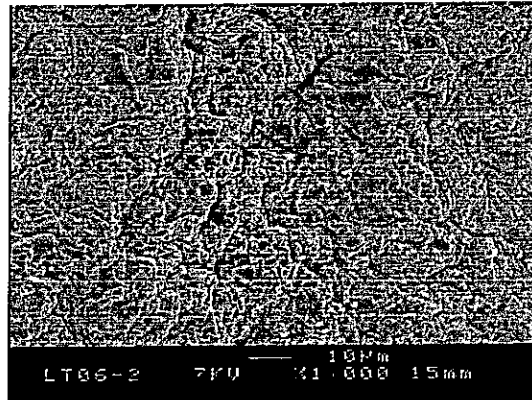
**Figura 3-52.** Espectros XPS con alta resolución de los principales picos de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno.



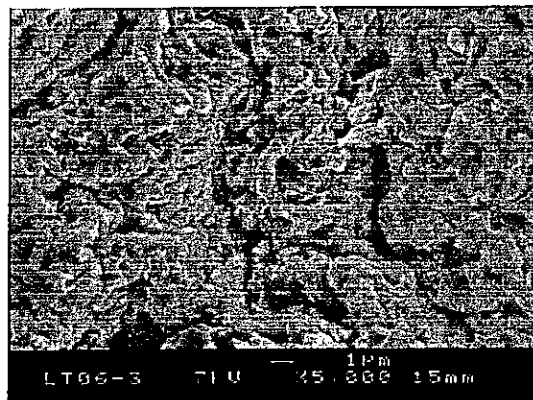
La descomposición del pico de azufre, Figura 3-52 (a), muestra dos contribuciones, la primera situada a 163 eV y la segunda a 165 eV, asignadas a S 2p<sub>3/2</sub> y S 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente<sup>93</sup>; mientras que en la Figura 3-52 (b) puede observarse que los picos de carbono son asimétricos. La descomposición de esta señal genera tres picos, de los cuales, el más intenso, situado a 285 eV, es atribuido a la energía de ligadura del enlace C-C y C-S. El otro pico de energía de ligadura un poco mayor (286 eV), se asigna a la energía de ligadura del enlace C-OH, mientras que un tercer pico, pequeño, situado a 288 eV, correspondería a carbono oxidado. Este carbono oxidado correspondería a un pequeño porcentaje de carbonilo. Por último, a 289 eV se aprecia un pico atribuible a COOR. La Figura 3-52 (c) exhibe dos picos, el primero corresponde a C=O (532,1 eV), en tanto el segundo es atribuido a C-OH (533,5 eV). Los estados oxidados C-OH y C=O presumiblemente corresponden a la oxidación del grupo vinílico de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno.

### **3.3.1.5. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)**

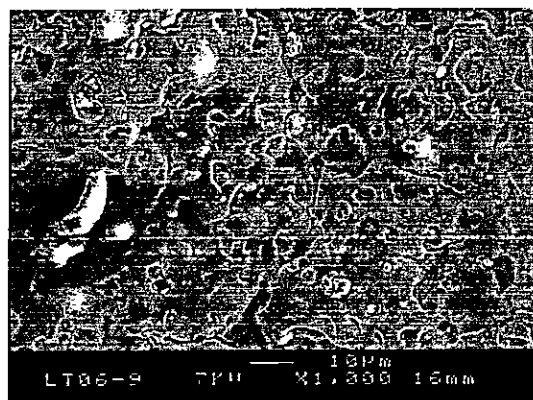
Para analizar la superficie morfológica de los polímeros se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) a las películas de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno (figuras 3-53 y 3-54) y poli-(E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno (figuras 3-55 y 3-56) obtenidas por polimerización oxidativa con FeCl<sub>3</sub>.



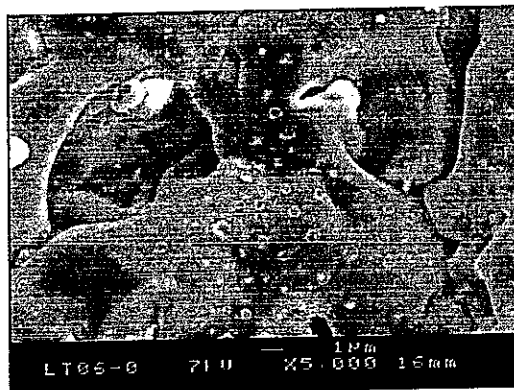
**Figura 3-53.** Microfotografía electrónica de barrido (10 $\mu$ m) de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno.



**Figura 3-54.** Microfotografía electrónica de barrido (1 $\mu$ m) de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno.



**Figura 3-55.** Microfotografía electrónica de barrido (10 $\mu$ m) de poli-(E)-1,2-bis-(2-etilhexil)tienil)vinileno.

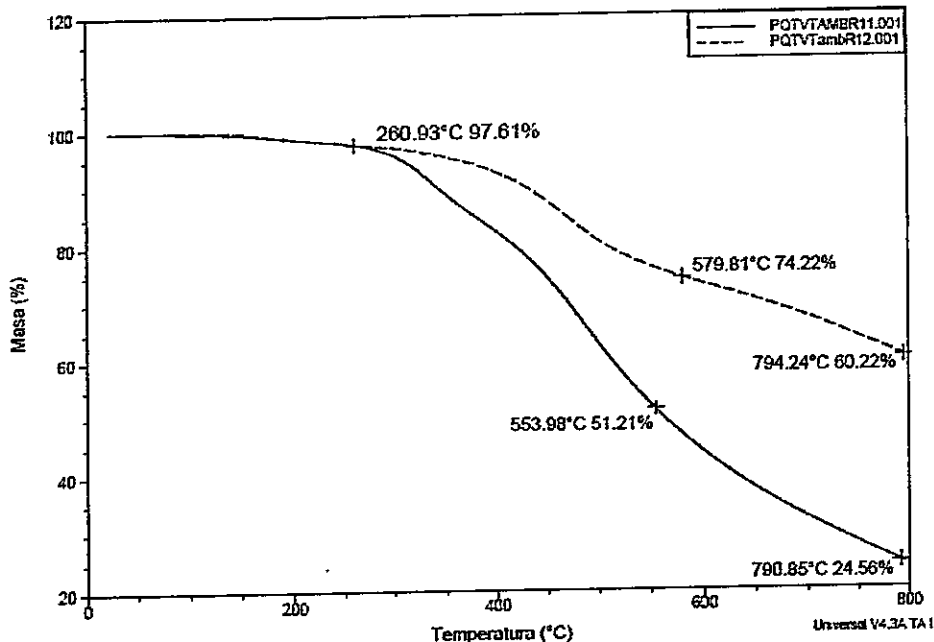


**Figura 3-56.** Microfotografía electrónica de barrido ( $1\mu\text{m}$ ) del poli-(E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno.

De los resultados obtenidos de microscopía electrónica de barrido se observa, en general, que la morfología de las películas presentan una muy buena homogeneidad. En particular, la película de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno presenta una homogeneidad mayor y más compacta que la de poli-(E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno. Esto se debe a que las moléculas de poli-(E)-1,2-bis-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno, tienen grupos sustituyentes más voluminosos, que no permiten generar una estructura tan ordenada, lo cual es indicio de que la película de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno podría ser más útil para ser utilizado en una celda solar, ya que es sabido que una estructura más ordenada genera una mayor movilidad de cargas.

### **3.3.1.6. Análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros**

Los polímeros fueron analizados por análisis termogravimétrico (TGA) para determinar su estabilidad térmica y temperatura de descomposición.

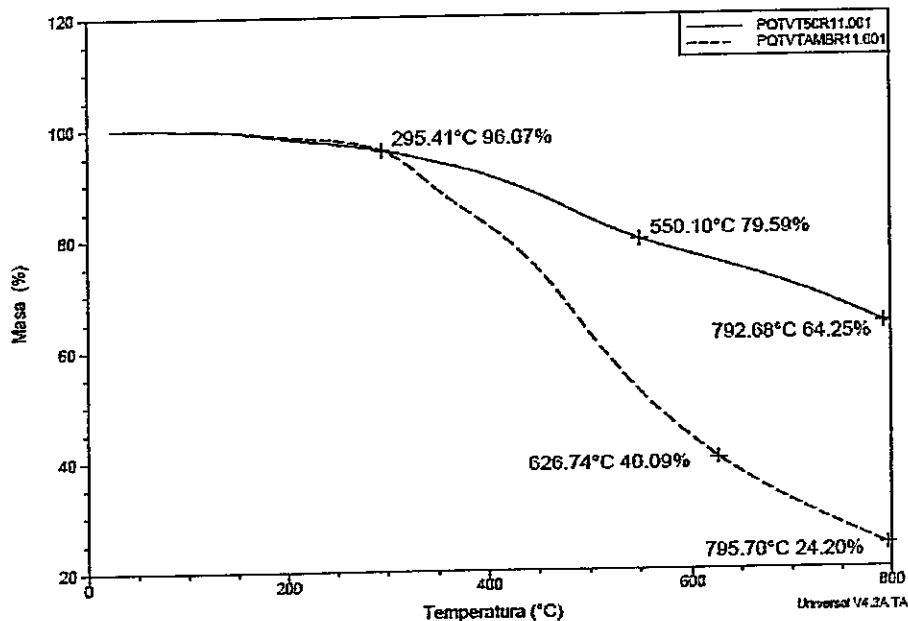


**Figura 3-57.** Termograma de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por oxidación química utilizando diferentes relaciones de monómero con agente dopante.

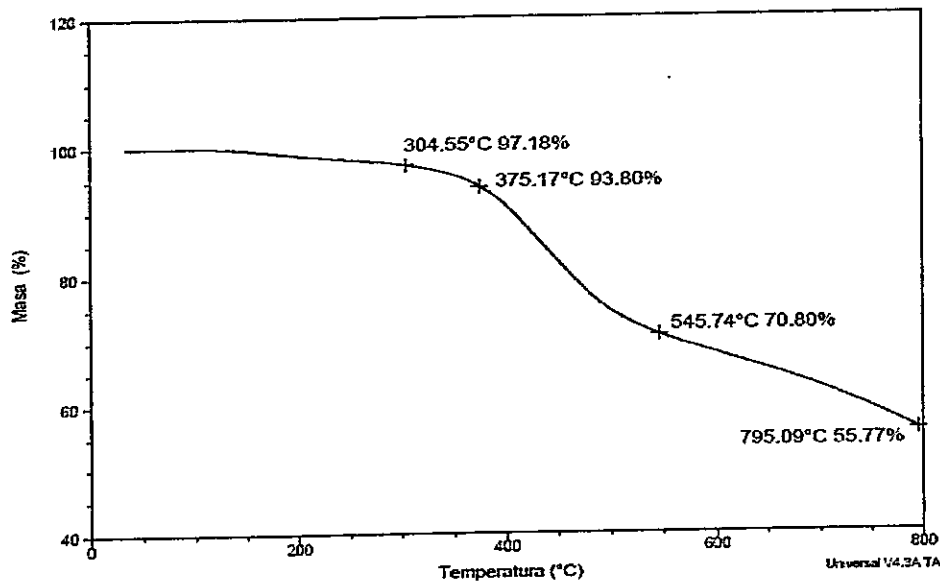
La figura 3-57 muestra el termograma de los poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenidos por oxidación química sintetizados a temperatura ambiente con diferente concentración de agente dopante ( $\text{FeCl}_3$ ) con respecto al monómero. La línea continua corresponde a la relación 1:1 de monómero con respecto al  $\text{FeCl}_3$  y la línea punteada corresponde a la relación 1:2 de monómero con respecto al  $\text{FeCl}_3$ , respectivamente. Se observa que este último polímero es más estable y posee un porcentaje más alto de  $\text{FeCl}_3$  según lo esperado.

El termograma de la figura 3-58 corresponde al poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido utilizando una relación de 1:1 de  $\text{FeCl}_3$  con respecto al monómero. La línea continua corresponde al polímero sintetizado a  $50^\circ\text{C}$  y la línea punteada al polímero sintetizado a temperatura ambiente. Se

observa que el polímero de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido a 50°C es más estable y posee un mayor porcentaje de agente dopante.

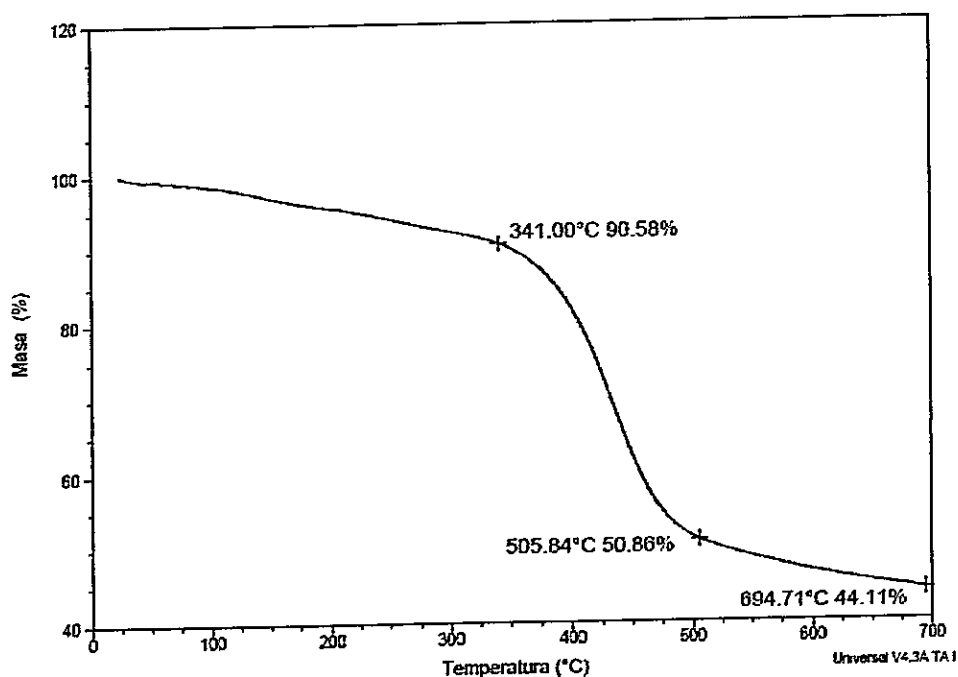


**Figura 3-58.** Termograma de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por oxidación química preparado a diferentes temperaturas.



**Figura 3-59.** Termograma TGA de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenido por oxidación química

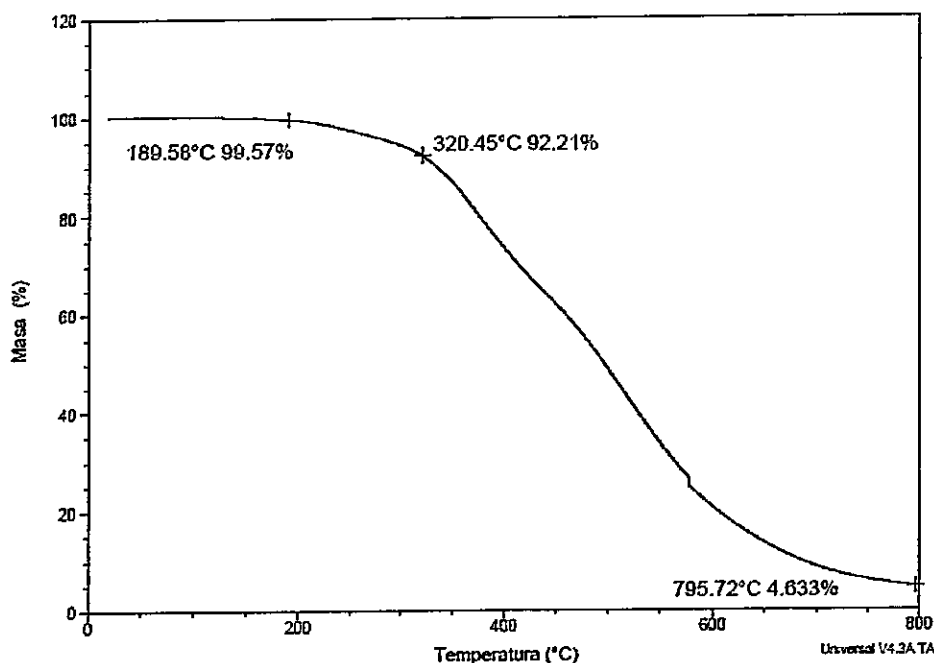
En la figura 3-59 se observa que la muestra experimenta una pequeña pérdida de aproximadamente 2 % de su masa al llegar a 283°C. Esta pérdida inicial se puede atribuir a restos de monómeros o solventes remanentes en el polímero. En seguida sufre una pérdida brusca de aproximadamente un 27% al llegar a 789°C, quedando un gran porcentaje de muestra (56%) que puede ser atribuido al contraión de naturaleza inorgánico presente en el polímero.



**Figura 3-60.** Termograma de poli-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno obtenido por polimerización química.

Del termograma de la figura 3-60 se observa que la muestra experimenta una pérdida gradual de aproximadamente 10% de masa al llegar a 341°C. Esta pérdida se puede atribuir a la evaporación de solvente o alguna fracción de monómero u oligómero de bajo peso molecular. En seguida sufre una pérdida brusca de 41% en masa al llegar a 506°C y luego continúa con una

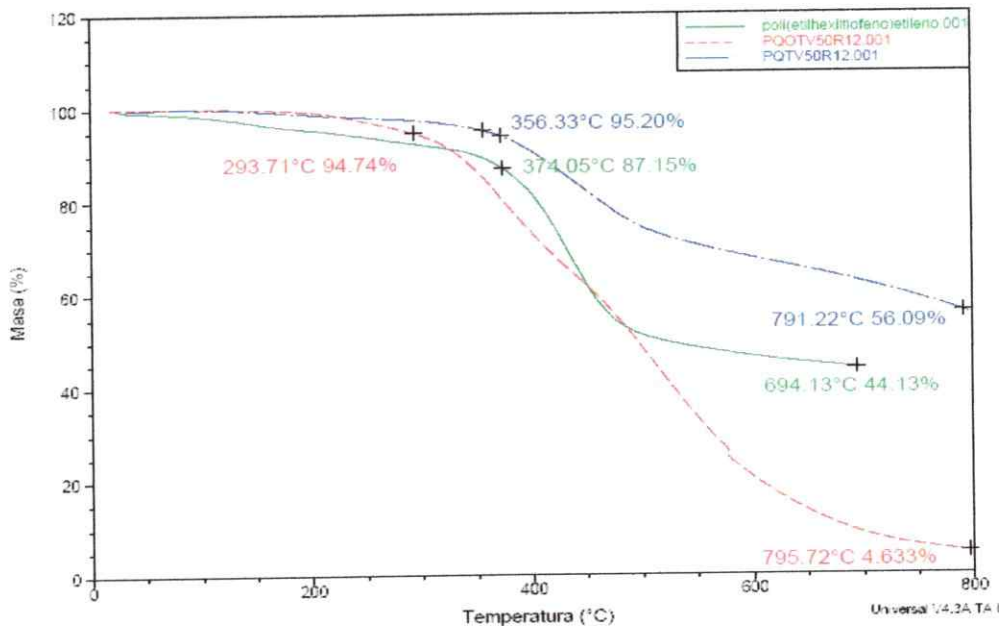
pequeña pérdida gradual hasta llegar a 680°C.



**Figura 3-61.** Termograma de poli-(3-(octil)tiofeno)vinileno obtenido por polimerización química

En la figura 3-61 se observa que el polímero comienza a perder masa alrededor de 180 °C , luego sufre una brusca pérdida a 320 °C, hasta llegar a 795 °C, donde hay una pérdida casi total de la muestra, quedando sólo un 5% en masa.

La figura 3-62 compara los tres polímeros, observándose que el polímero de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno es el más estable y el que queda con mayor porcentaje residual, que puede ser atribuido al contraíón. Mientras que, el polímero de poli-(3-(octil)tiofeno)vinileno es el menos estable y del que queda menor cantidad de residuo. El poli-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno en tanto, tiene una pérdida desde el inicio del análisis, lo cual puede estar asociado a restos de monómeros y oligómeros obtenidos durante la polimerización.



**Figura 3-62.** Termograma del poli-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno, poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno y poli-(3-(octil)tiofeno)vinileno.

### 3.3.2. Polimerización electroquímica

La polimerización electroquímica se realiza en forma galvanostática, a una densidad de corriente constante de  $2 \text{ mA/cm}^2$ . Se utiliza una celda electroquímica de dos compartimentos, separados por una placa porosa. Como electrodo de trabajo se utiliza platino o *ITO glass*, y como cátodo, un electrodo de platino o uno de grafito. Como disolvente se utiliza acetonitrilo y mezcla de acetonitrilo/diclorometano en presencia de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio como electrolito soporte. La polimerización se lleva a cabo a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón.

La tabla 3-6 muestra los reactivos y condiciones de las reacciones de polimerización electroquímica.



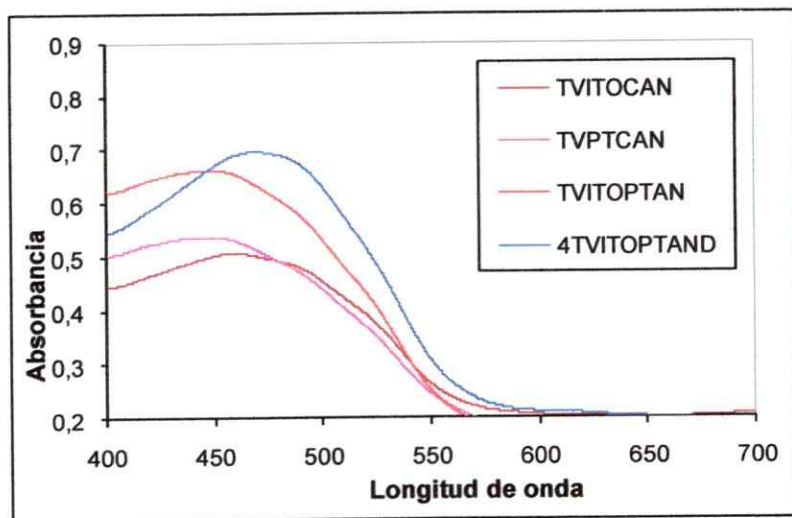
monómero	electrólito soporte	solvente	ánodo	cátodo	producto	sigla
TV 0,3 g	TBAPF <sub>6</sub> 0,2 g	acetonitrilo	<i>ITO</i> <i>Glass</i>	carbono	polvo negro	TVITOCAN
TV 0,3 g	TBAPF <sub>6</sub> 0,2 g	acetonitrilo	platino	carbono	polvo Negro	TVPTCAN
TV 0,3 g	TBAPF <sub>6</sub> 0,2 g	acetonitrilo	<i>ITO</i> <i>glass</i>	platino	polvo negro	TVITOPTAN
TV 0,3 g	TBAPF <sub>6</sub> 0,2 g	acetonitrilo/ diclorometano	<i>ITO</i> <i>Glass</i>	platino	polvo negro	TVITOPTAND
OTV 0,6 g	TBAPF <sub>6</sub> 0,2 g	acetonitrilo/ diclorometano	<i>ITO</i> <i>Glass</i>	platino	<i>Film</i>	OTVITOPTAND
EHTV 0,6 g	TBAPF <sub>6</sub> 0,2 g	acetonitrilo/ diclorometano	<i>ITO</i> <i>Glass</i>	platino	<i>Film</i>	EHTVITOPTAND

**Tabla 3-6.** Reactivos y condiciones utilizadas en la polimerización electroquímica.

Las propiedades ópticas de estos polímeros son muy importantes, ya que estos compuestos se ensayarán como capa activa en los dispositivos optoelectrónicos (celdas solares y OLED) por lo cual se realizan medidas de UV-visible y de fluorescencia para determinar su espectro de absorción y emisión. A partir de estos espectros se obtienen la longitud de onda de máxima de absorción ( $\lambda_{\max}$  Abs) y la longitud de onda máxima de emisión de fluorescencia ( $\lambda_{\max}$  PL), respectivamente.

### 3.3.2.1.- Análisis por UV-visible

La siguiente figura 3-63 muestra un resumen de los resultados de UV-Visible de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis. Se utilizan diferentes electrodos de trabajo, contraelectrodo y también se varía la naturaleza del solvente.

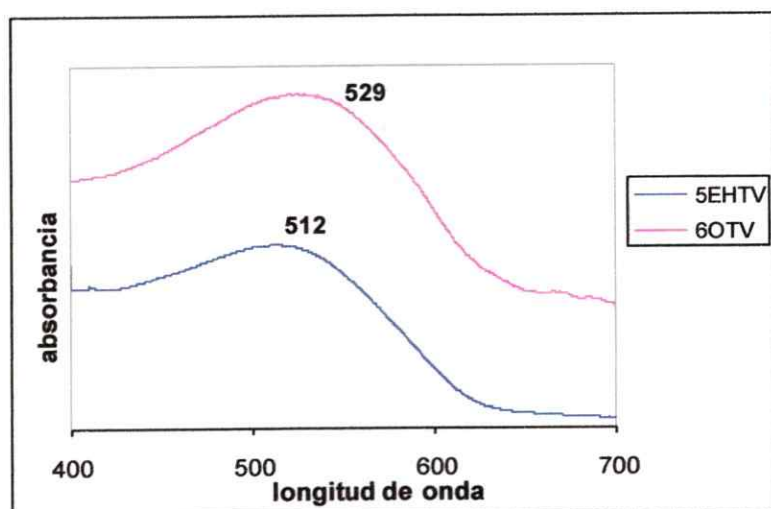


**Figura 3-63.** Espectros UV-visible de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno.

En la figura 3-63 se observa que los polímeros obtenidos utilizando ITO (TVITOCAN) y platino (TVPTCAN) como electrodo de trabajo y carbón vítreo y acetonitrilo como contraelectrodo y disolvente, presentan un pico de absorción máxima en 459 y 450 nm respectivamente. Esto indicaría que al cambiar el electrodo de trabajo no se produce mayor diferencia con respecto al polímero formado. Al variar el contra-electrodo por uno de platino (TVITOPTAN) se observa un pequeño cambio de  $\lambda_{\text{máx}}$  a 447 nm. Lo cual indicaría que en este caso el contra-electrodo tampoco influye en el tipo de polímero formado. Sin embargo, al utilizar una mezcla de solventes de acetonitrilo y diclorometano (TVITOPTAND), se observa que el polímero obtenido varía su  $\lambda_{\text{máx}}$  a 471 nm. Esto indicaría que se obtiene un polímero con mejores propiedades como por ejemplo, mayor conjugación.

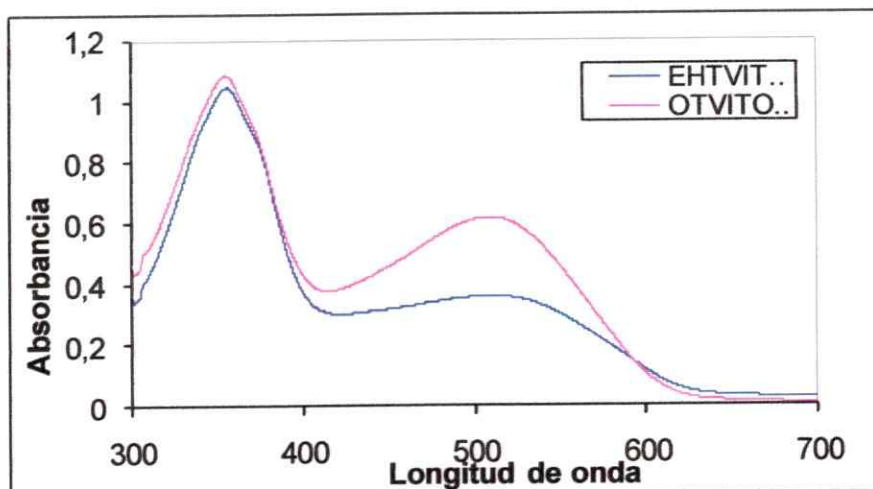
Para polimerizar los monómeros de (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno y (E)-1,2-di-(2-etilhexiltiofeno)vinileno se utilizó *ITO glass* y platino como electrodo de trabajo y contra-electrodo respectivamente. Ambos polímeros alquilados presentan un máximo de absorción  $\lambda_{\text{máx}}$  de 529 nm y 512 nm para poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno y poli-(E)-1,2-di-(3-(2-

etilhexil)tienil)vinileno, respectivamente, tal como se observa en la figura 3-64.



**Figura 3-64.** Espectro UV-visible de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno (OTV) y poli-(E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno (EHTV) obtenidos utilizando ITO como electrodo de trabajo y una mezcla de acetonitrilo/diclorometano como solvente.

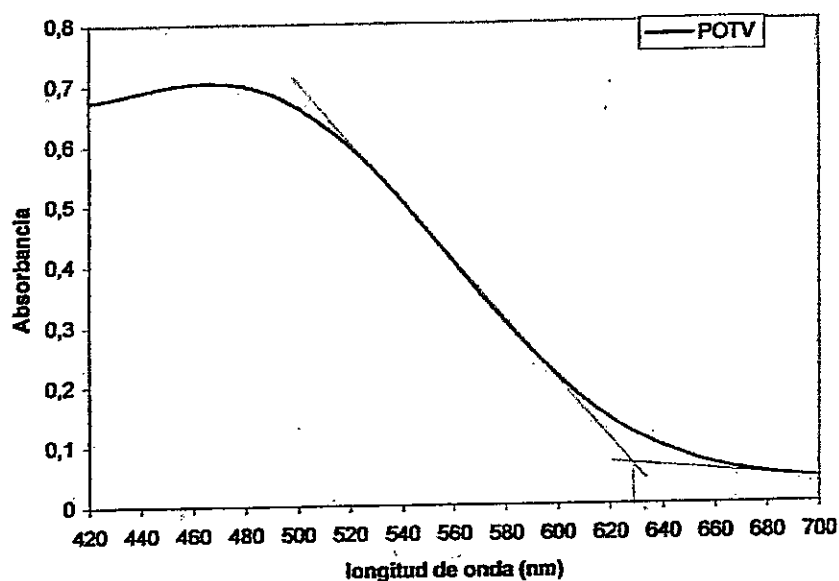
Estos polímeros de tiofeno-vinileno alquilado también presentan una mayor solubilidad que los polímeros de tiofeno-vinileno, ya que al realizar la polimerización, la solución en el compartimento anódico se observó fuertemente coloreada y por lo tanto también se realizaron medidas de UV-visible a estas soluciones, observándose que existe una mezcla de monómero y polímero como se muestra en la figura 3-65. En la figura se observa que la solución obtenida de la polimerización de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno posee una mayor proporción de polímero que en el caso de la solución de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno, de lo que se puede inferir una mayor solubilidad de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno.



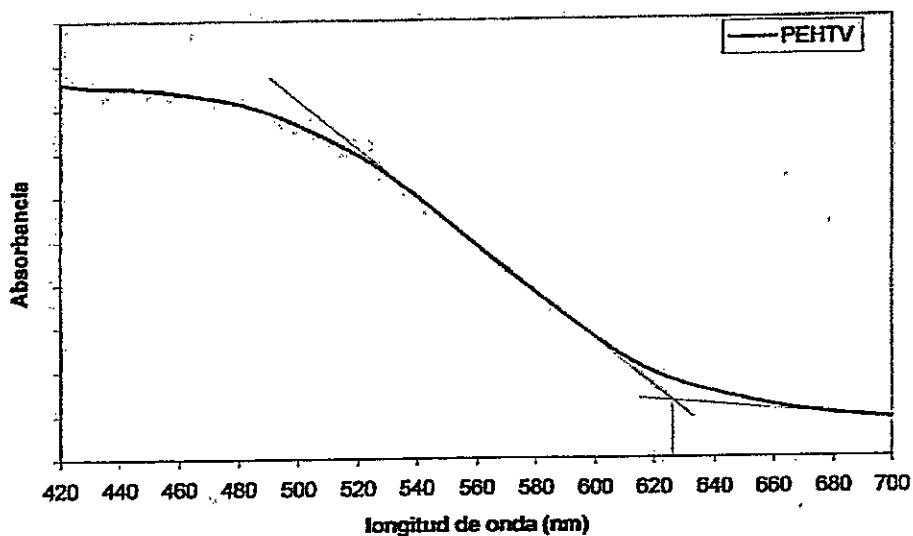
**Figura 3-65.** Espectros UV-visible de solución anódica de polimerización de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno (OTVITOPTAND) y de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno (EHTVITOPTAND) utilizando ITO y Pt como electrodo de trabajo y contra-electrodo respectivamente.

### 3.3.2.2. Análisis de UV-visible en sólido

Muchas de las propiedades de los polímeros semiconductores dependen de la diferencia de energía que existe entre los orbitales moleculares HOMO y LUMO. Este valor de energía se conoce como banda de energía prohibida, aunque es más frecuente referirse como "band-gap" de energía. Para determinar esta barrera energética, existen diferentes metodologías como la espectroscopia UV-visible, la espectroscopia fotoelectrónica, o las técnicas electroquímicas. Mediante el espectro de absorción en estado sólido se puede determinar la diferencia de energía que existe entre los orbitales moleculares HOMO y LUMO en los polímeros conjugados. Este valor se obtiene de la tangente trazada desde el punto de inflexión de la banda de absorción de cada polímero y la línea base, como se observa en las siguientes figuras.



**Figura 3-66.** Espectro UV-visible en sólido de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno (POTV).



**Figura 3-67.** Espectro UV-visible en sólido de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno (PEHTV).

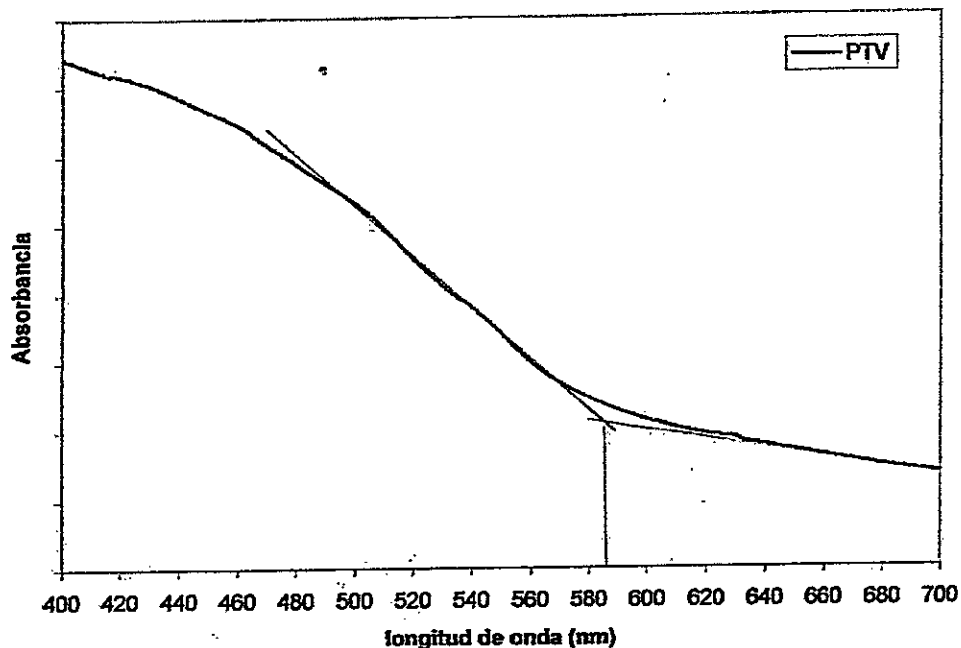


Figura 3-68. Espectro UV-visible en sólido de poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno

De las gráficas 3-66 a 3-68, se obtiene un valor de longitud de onda el cual es sustituido dentro de la siguiente ecuación<sup>94</sup>

$$E = h\nu = hc/\lambda = 1240 \text{ nm eV}/\lambda$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\nu$  es la frecuencia. Los valores de las energías de la banda prohibida se resumen en la tabla 3-7.

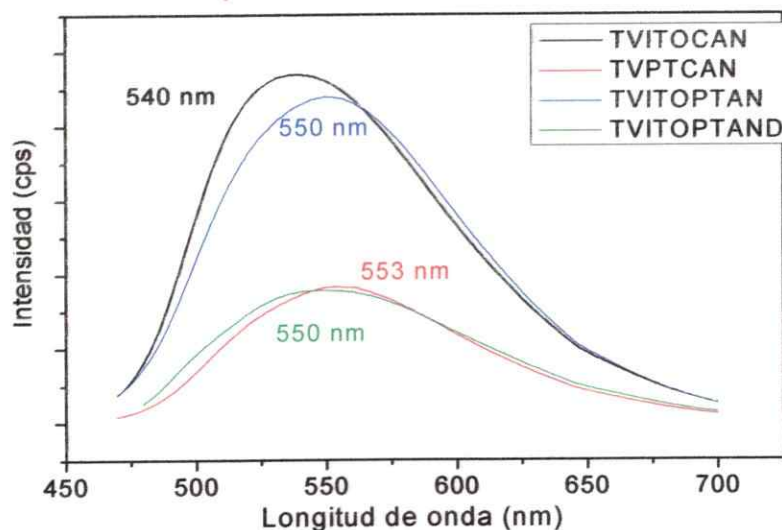
En la tabla se observa que el polímero de poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno presenta el menor *band gap*, lo cual indica que sería el polímero más favorable para incorporarlo a un dispositivo opto-electrónico, presentando, además, una mayor conductividad.

Polímero	$\lambda$ nm	Band gap
poli-(E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno	586	2,12 eV
poli-(E)-1,2-di(2-(3-octiltiofeno))vinileno	629	1,97 eV
poli-(E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tienil)vinileno	626	1,98 eV

Tabla 3-7. Determinación del *band gap* mediante medidas de UV-Visible en sólido.

### 3.3.2.3.- Análisis por fluorescencia

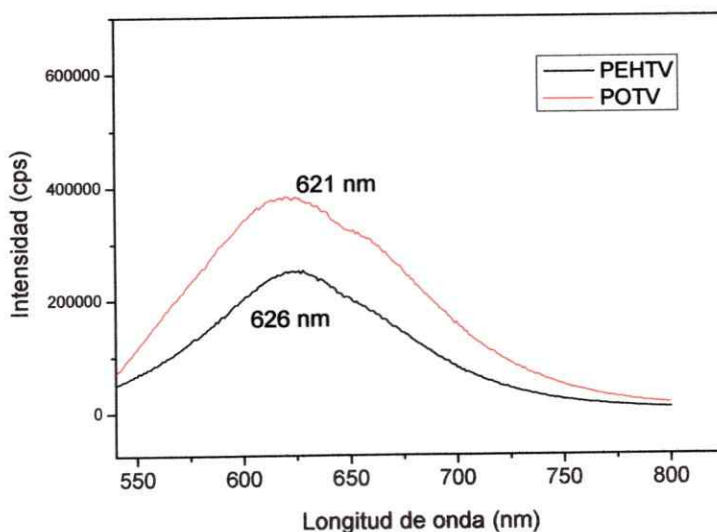
A continuación se muestran los resultados de fluorescencia del poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno).



**Figura 3-69.** Espectro de fluorescencia de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno) preparado bajo distintas condiciones de trabajo.

Los resultados de fluorescencia (figura 3-69) de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno), preparado bajo diferentes condiciones, muestran una diferencia en los espectros de emisión cuando se utiliza *ITO glass*

(TVITOCAN) o platino (TVPTCAN) como electrodo de trabajo y carbón vítreo como contra-electrodo y acetonitrilo como disolvente, ya que los polímeros obtenidos emiten a 540 nm y 553 nm, respectivamente. Ahora, cuando se utiliza *ITO glass* (TVITOCAN) como electrodo de trabajo y se varía el contra-electrodo de carbono, utilizando platino (TVITOPTAN) se obtienen polímeros que emiten a 540 nm y 550 nm, respectivamente. Si se utiliza *ITO glass* (TVITOPTAND) como electrodo de trabajo y platino como contra-electrodo y se varía el solvente utilizando mezcla de acetonitrilo con diclorometano se observa que los polímeros obtenidos emiten a igual longitud de onda, esto es, 550 nm. Según esto, se puede decir que el polímero obtenido no se ve influenciado en las propiedades de emisión al cambiar el solvente, pero sí tiene comportamiento diferente al variar el electrodo de trabajo.



**Figura 3-70.** Espectro de fluorescencia de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) y poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno (PEHTV).

La figura 3-70 muestra la fluorescencia de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno y poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno, que emiten a 621 nm y 626 nm, respectivamente. Estos valores, al comparar con los de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno (540 nm), son bastante



mayores. Esto se puede deber a que estos polímeros son más solubles y por lo tanto, se encuentran en solución cadenas poliméricas más largas (de mayor conjugación), a diferencia de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno, que es poco soluble quedando un gran porcentaje sin disolver, que correspondería a las cadenas poliméricas de mayor longitud.

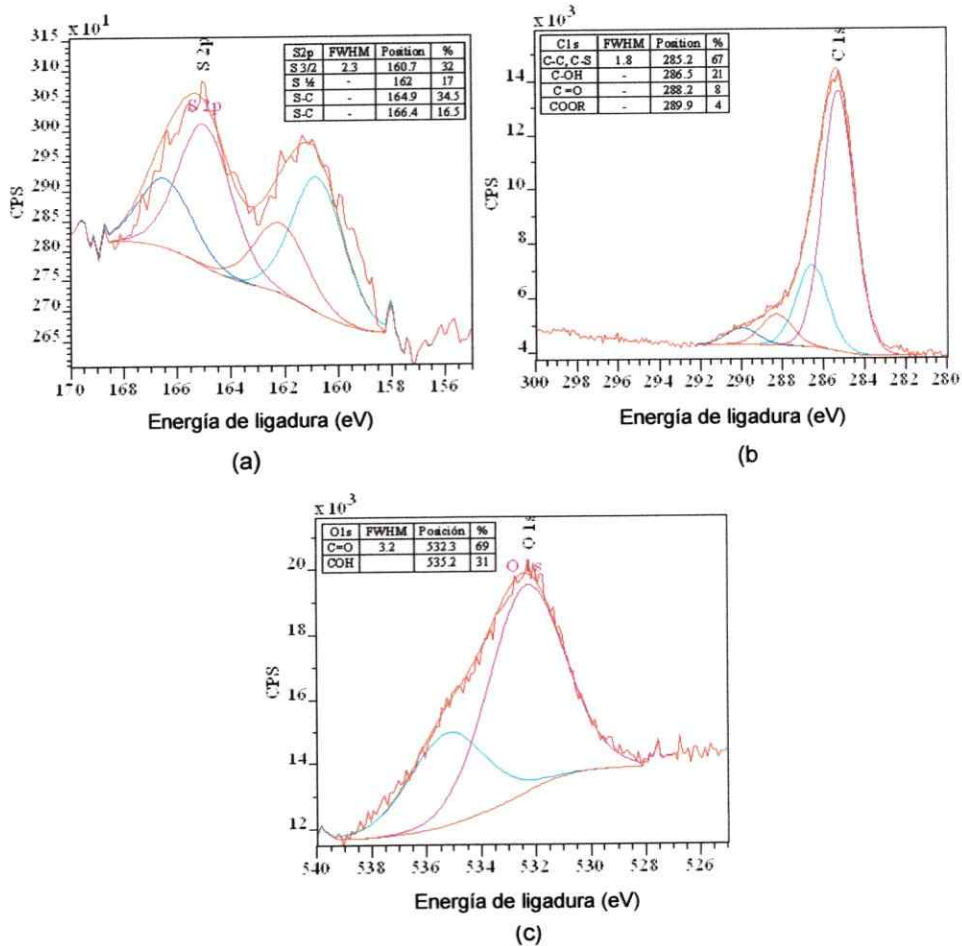
#### **3.3.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

##### **a) Poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno sintetizado sobre ánodo de platino**

El espectro XPS de S 2p (Fig. 3-71 (a)) muestra 4 picos: S 2p<sub>3/2</sub> (160 eV), S 2p<sub>1/2</sub> (162 eV), S (165 eV) y S (166 eV). En el espectro correspondiente a C 1s, figura 3-71 (b) se observan igualmente 4 picos. El más intenso situado a 285 eV se atribuye a la energía de ligadura C-C. El pico de intensidad mucho menor a 286 eV se atribuye a energías de ligadura de tipo C-OH; finalmente, los últimos dos picos ubicados a 288 eV y 289 eV, se asignan a energía de enlaces de tipo C=O y COOR, respectivamente.

El espectro XPS de O 1s, figura 3.71 (c), muestra dos picos a 532 eV y 535 eV, correspondientes a energía de enlace C=O y C-OH.

Los polímeros obtenidos electroquímicamente presentan, ante el análisis XPS, un comportamiento similar al polímero obtenido por oxidación química. Los picos C-OH y C=O corresponderían a la oxidación del grupo vinileno.

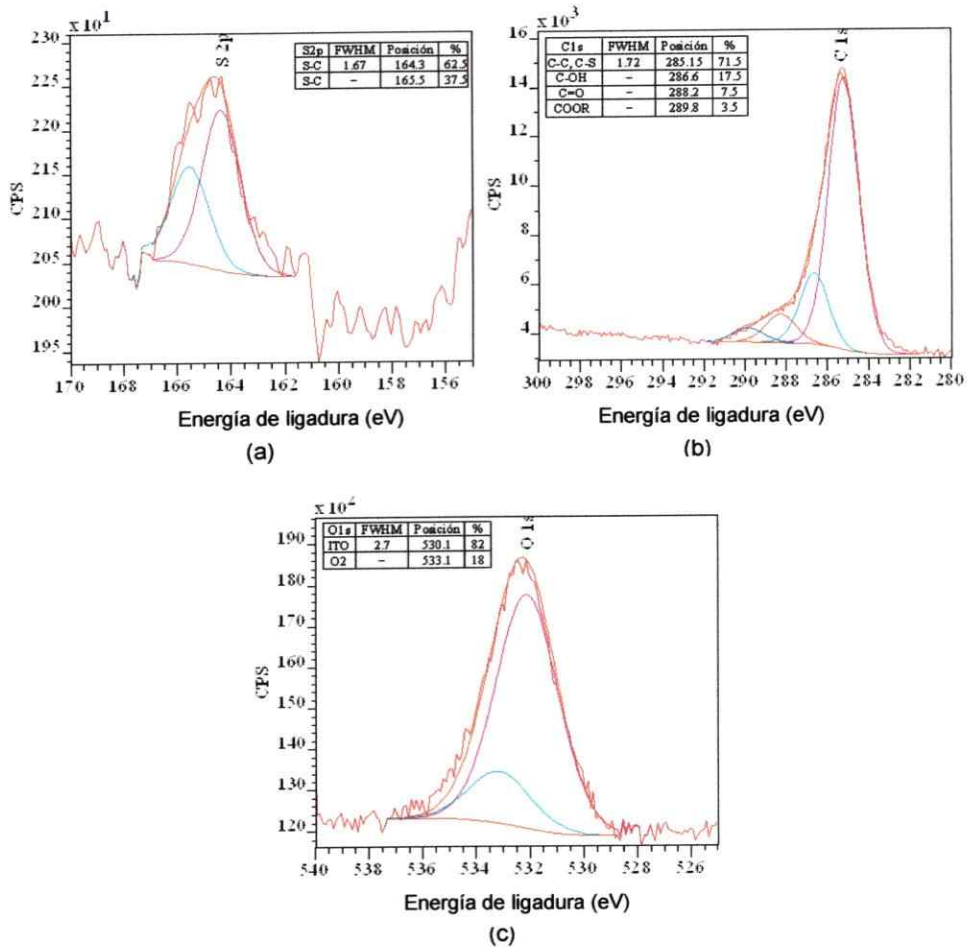


**Figura 3-71.** Espectro XPS con alta resolución de los picos principales de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno obtenido sobre platino.

(b) **Poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno** sintetizado sobre ánodo de *ITO glass*.

Los espectros de alta resolución para los picos de S 2p, C 1s y O 1s se muestran en la Figura 3-72.

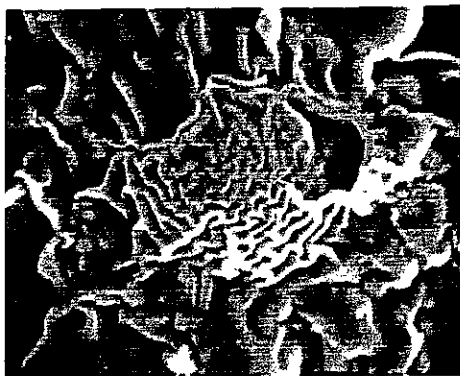
- (a) S 2p<sub>3/2</sub> a 164 eV y 2p<sub>1/2</sub> a 165 eV
- (b) 285 eV, 286 eV, 288 eV y 289 eV.
- (c) 530 eV y 533 eV.



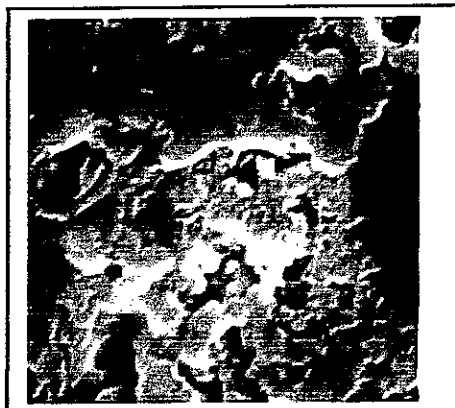
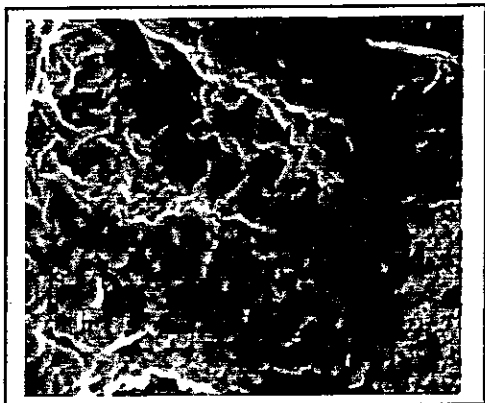
**Figura 3-72.** Espectro XPS con alta resolución de los picos principales de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno obtenido sobre *ITO glass*.

### 3.3.2.5. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) y poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno (PEHTV) obtenidos por oxidación electroquímica se analizaron por microscopía electrónica de barrido.



**Figura 3-73.** Microfotografías electrónicas de barrido de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV). Izquierda (400X), derecha (1000X).



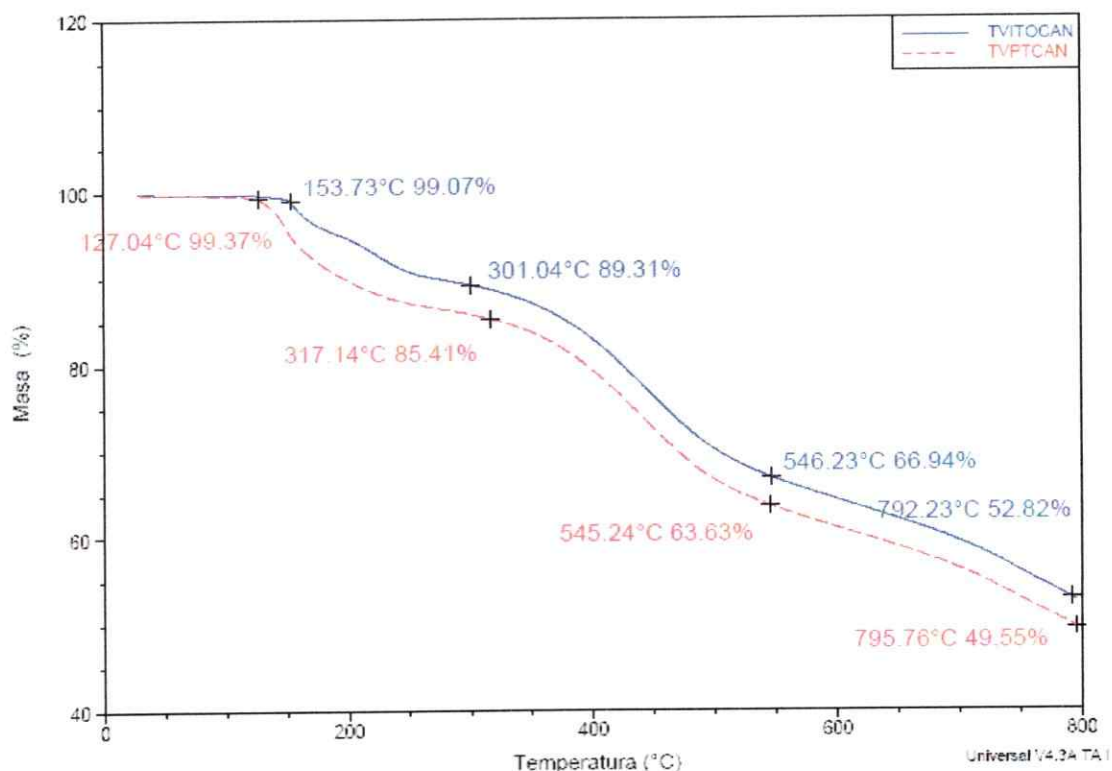
**Figura 3-74.** Microfotografías electrónicas de barrido de poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno. Izquierda (200X), derecha (1000X).

De las microfotografías obtenidas por SEM (figuras 3-73 y 3-74), se observa que los polímeros de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno y poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno obtenidos por oxidación electroquímica presentan morfología muy similar, caracterizándose por presentar estructura esponjosa.

### **3.3.2.6.- Análisis termogravimétrico (TGA)**

Estos polímeros obtenidos por vía electroquímica también se analizan por termogravimetría, para determinar su estabilidad con respecto a la

temperatura. A continuación se presentan los resultados obtenidos de estos análisis.

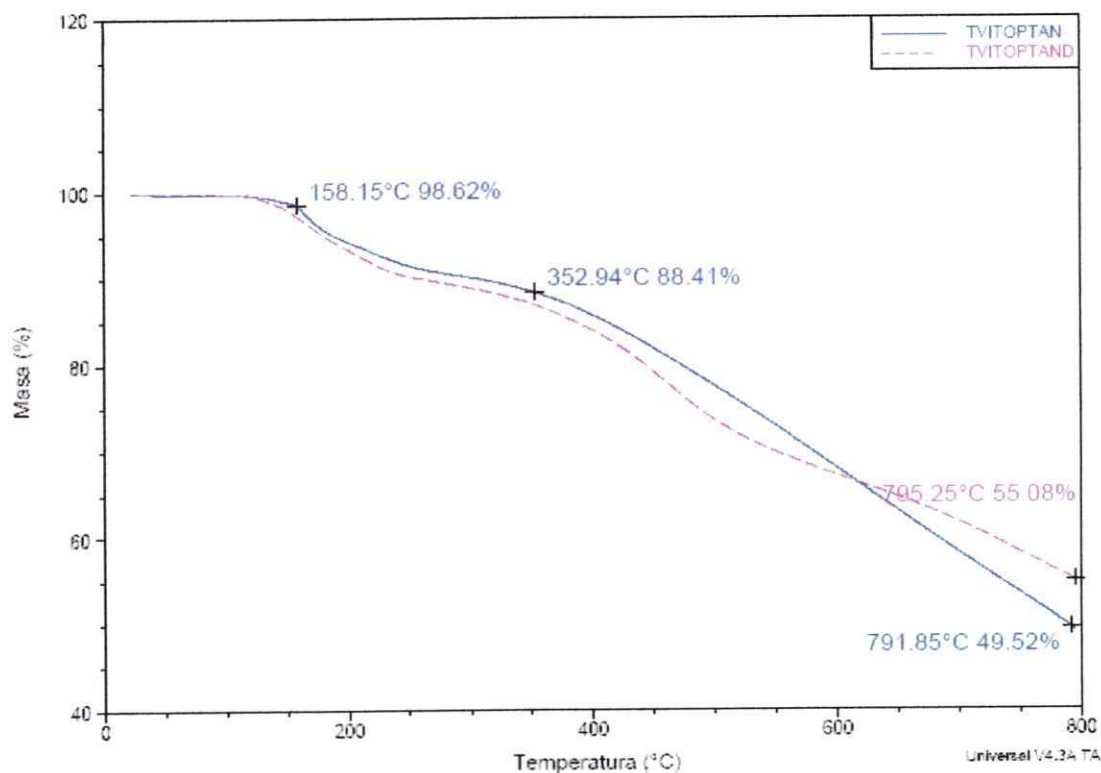


**Figura 3-75.** Termogramas TGA de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno) obtenido de polimerización electroquímica utilizando *ITO glass* (TVITOCAN) y platino (TVPTCAN) como electrodo de trabajo.

En la figura 3-75 se observa que el polímero de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno) obtenido de polimerización electroquímica utilizando *ITO glass* (TVITOCAN) comienza a perder masa en aproximadamente 150°C con una pérdida del 11% hasta llegar a 300°C, lo cual estaría asociado a oligómeros presentes en la muestra. Luego viene una pérdida hasta llegar a 550°C del 35 %, que puede estar asociado a la degradación del polímero.

Finalmente, sigue una pérdida gradual, quedando aproximadamente un 50% de muestra al llegar a los 800°C, que correspondería al contraión. La línea punteada de color rojo corresponde al polímero de poli-(E)-1,2-di-

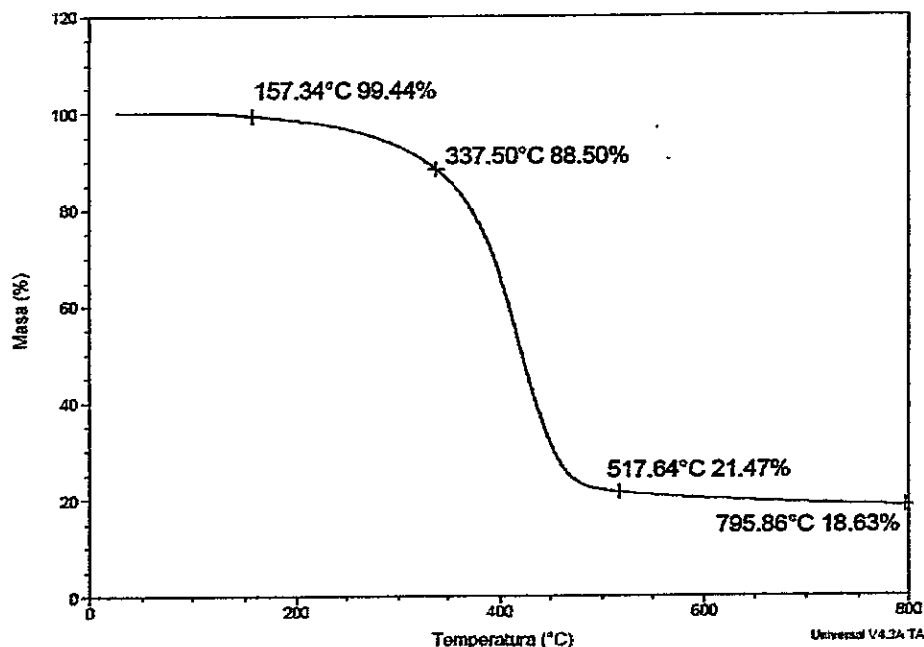
(3-(2-tienil)vinileno obtenido de polimerización electroquímica utilizando platino como electrodo de trabajo (TVPTCAN), se observa un comportamiento similar al anterior, lo cual indicaría que al utilizar ITO glass o platino como electrodo de trabajo el polímero obtenido, tiene el mismo comportamiento de degradación.



**Figura 3-76.** Termograma TGA de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno obtenido de polimerización electroquímica utilizando *ITO glass* como electrodo de trabajo y acetonitrilo (TVITOPTAN) y mezcla acetonitrilo/diclorometano (TVITOPTAND) como disolvente.

En la figura 3-76 se observa que el polímero de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno obtenido de polimerización electroquímica utilizando *ITO glass* como electrodo de trabajo y acetonitrilo como solvente (TVITOPTAN), comienza a perder masa en aproximadamente 158°C con un 12 % hasta llegar a 350°C, lo cual estaría asociado a oligómeros

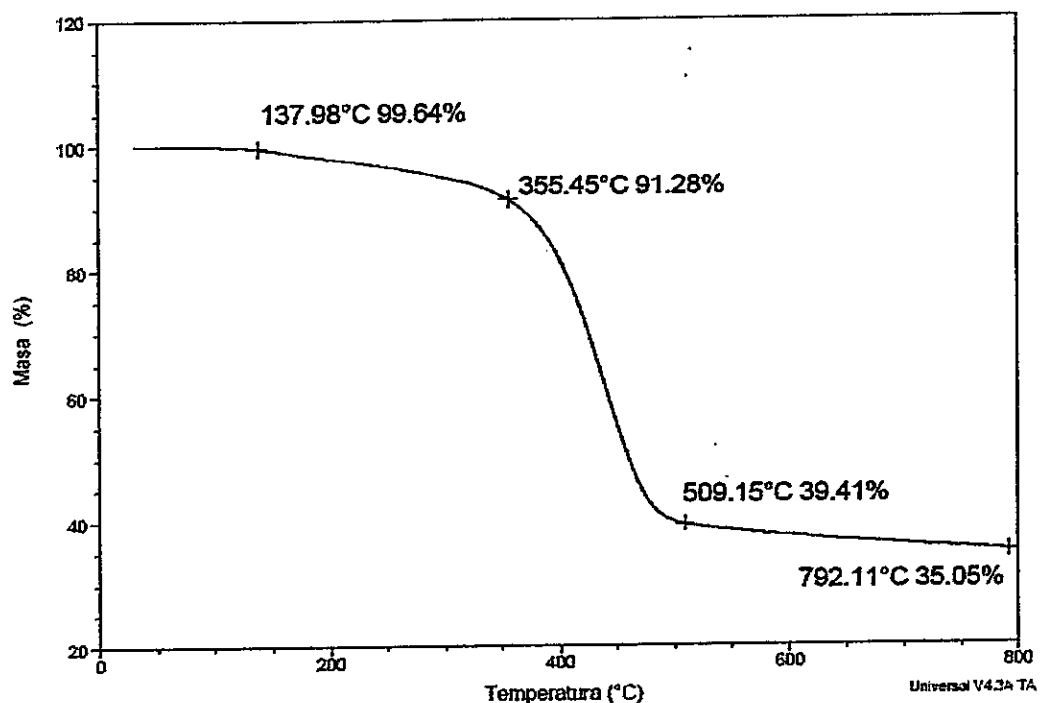
presentes en la muestra. Luego viene una pérdida gradual, quedando aproximadamente un 50% de muestra al llegar a 800°C. Al comparar este polímero con el obtenido utilizando mezcla de acetonitrilo con diclorometano, se observa una pequeña variación, ya que después de 350°C se produce una pérdida gradual de masa pero finalmente igual queda con un 50% de muestra al llegar a 800°C, lo cual indicaría que, utilizar acetonitrilo o mezcla de acetonitrilo/diclorometano no influye en las propiedades de estabilidad de los polímeros obtenidos.



**Figura 3-77.** Termograma TGA de poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno (EHTVITOPTAND) obtenido de polimerización electroquímica utilizando *ITO glass* como electrodo de trabajo.

El termograma (figura 3-77) muestra que el polímero comienza a perder masa gradualmente en aproximadamente 130°C hasta llegar a 350°C, lo que puede ser asociado a pérdida de oligómeros. Luego sigue una brusca caída de aproximadamente un 80 % en masa, el cual estaría asociado a la degradación del polímero. A 800°C queda un 20% de muestra, que

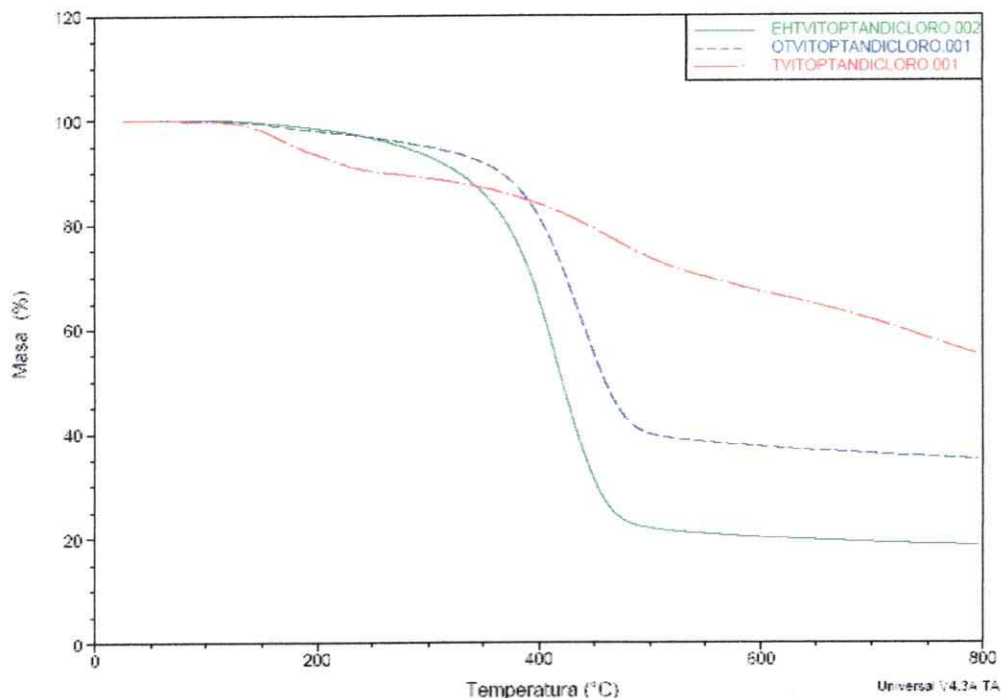
correspondería al contraíón.



**Figura 3-78.** Termograma TGA de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (OTVITOPTAND) obtenido de polimerización electroquímica utilizando *ITO glass* como electrodo de trabajo.

En el termograma de la figura 3-78 se observa que el polímero comienza a perder masa gradualmente en aproximadamente 137°C hasta llegar a 355°C, lo que puede ser asociado a pérdida de oligómeros. Luego sigue una brusca caída de aproximadamente un 60 % en masa que estaría asociado a la degradación del polímero. A 800°C queda un 35% de muestra, que correspondería al contraíón.





**Figura 3-79.** Termograma TGA de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno) —, poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno ---- y poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno — . — obtenido de polimerización electroquímica utilizando *ITO glass* como electrodo de trabajo.

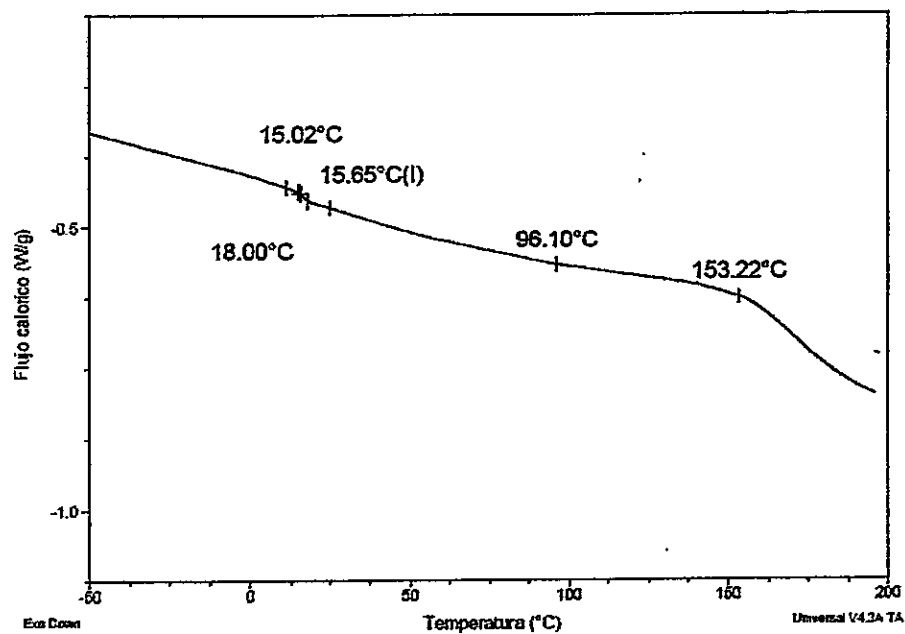
Comparando los tres diferentes tipos de polímeros obtenidos bajo las mismas condiciones (figura 3-79), se observa que aquellos de tiofenovinileno con grupos sustituyentes tienen un comportamiento similar. En el caso del tiofeno vinileno sin grupo sustituyente presenta una pérdida más pronunciada entre 150°C y 350°C, lo cual estaría asociado a un mayor porcentaje de oligómero. Luego sufre una pérdida gradual hasta llegar a 800°C, quedando un 50% de muestra en masa, lo cual indicaría que al producirse la polimerización queda un mayor porcentaje de contraíón adherido al polímero, comparado con los otros polímeros. El polímero de tiofeno vinileno sin grupo sustituyente, al estar fuertemente enlazado a un mayor porcentaje de contraíon es más estable y su degradación se produce en forma gradual, a diferencia de los polímeros alquilados, que después de

350°C se degradan rápidamente. Estos polímeros se sintetizaron bajo las mismas condiciones de disolvente y electrodo de trabajo. Se observa que la adición de contraíón incorporado al polímero no depende de su concentración, sino del tipo de monómero utilizado. El polímero de tiofeno vinileno con cadena ramificada presenta un menor porcentaje de contraíón adherido. Esto se puede deber a que al tener un grupo sustituyente más voluminoso impide que ingrese el contraíón al polímero, ya que en el caso del politiofeno vinileno con grupo sustituyente de cadena lineal el porcentaje aumenta a 35 % y en el caso del polímero de tiofeno vinileno sin grupo sustituyente es de 50%, ya que no habría impedimento estérico para que el contraíón ingrese sin problema a la cadena polimérica.

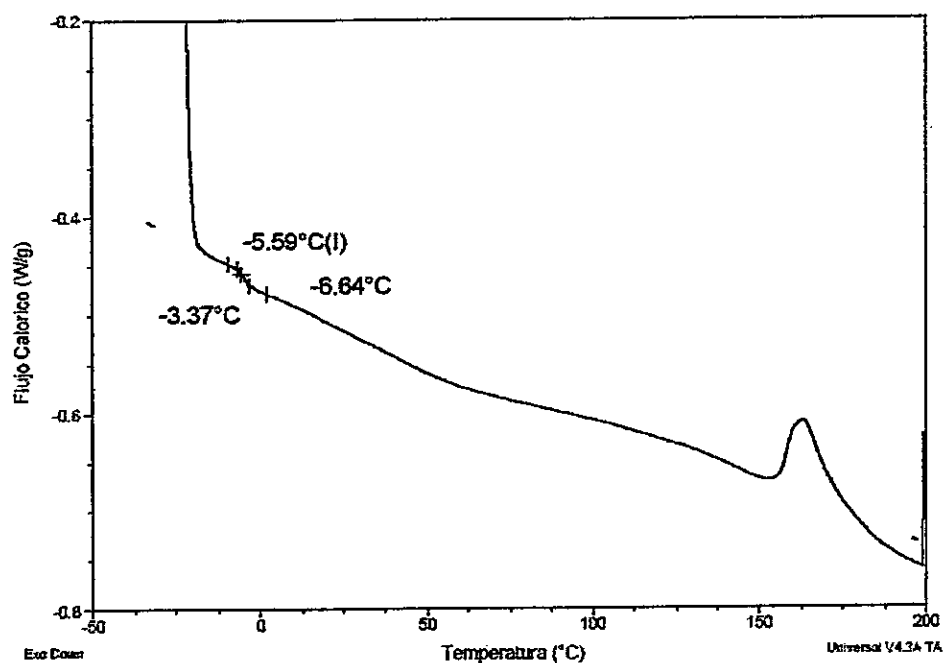
### **3.3.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Las propiedades de un polímero pueden también verse modificadas en función de la temperatura, ya que pueden sufrir transiciones de fase o degradación. Para determinar las transiciones de fase características de los polímeros obtenidos por vía electroquímica, así como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), se empleó calorimetría diferencial de barrido (DSC). A continuación se muestran los termogramas obtenidos.

En el termograma de la figura 3-80, se observa un pico entre 100 °C y 200 °C, correspondiente a una pérdida de materia asociada a agua y oligómeros.

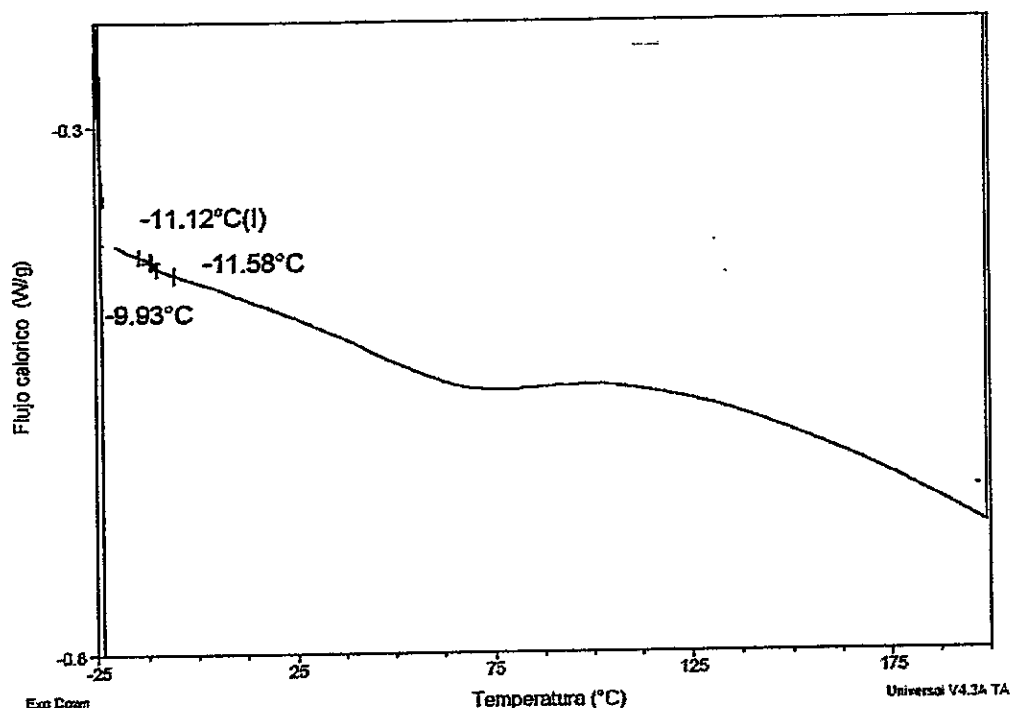


**Figura 3-80.** Termograma DSC de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno (TVITOCAN).



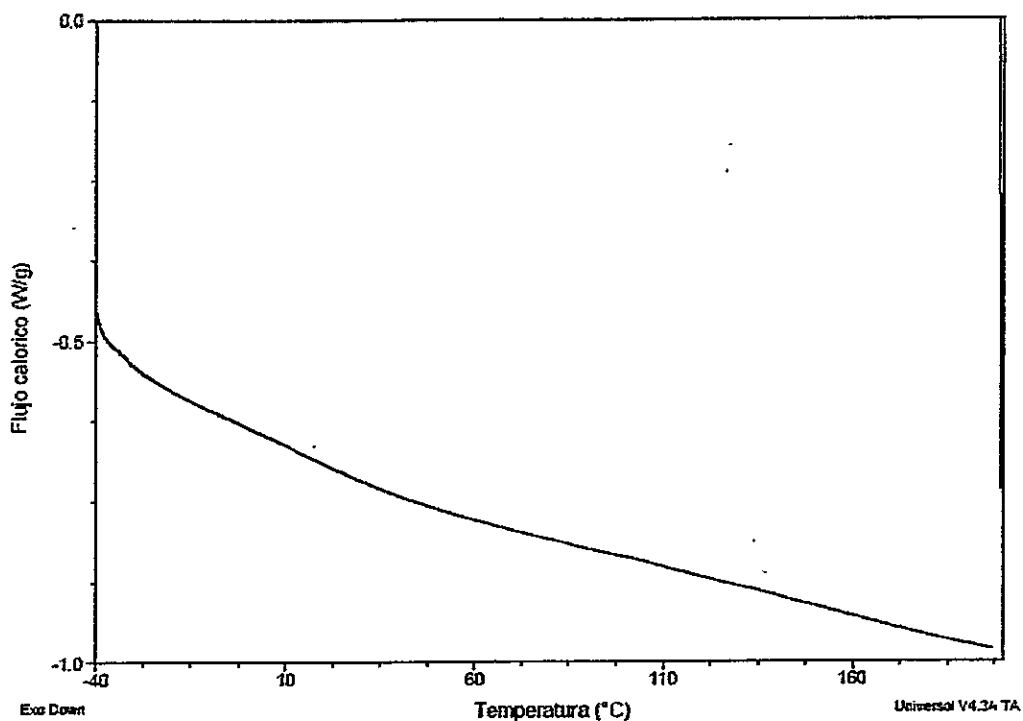
**Figura 3-81.** Termograma DSC de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno TVITOPTAN

De la figura 3-81 se observa un pico de descomposición que comienza aproximadamente a 150°C. En general los poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno preparados bajo diferentes condiciones de síntesis, sólo se observan picos de descomposición.



**Figura 3-82.** Termograma DSC de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno (TVITOPTAND).

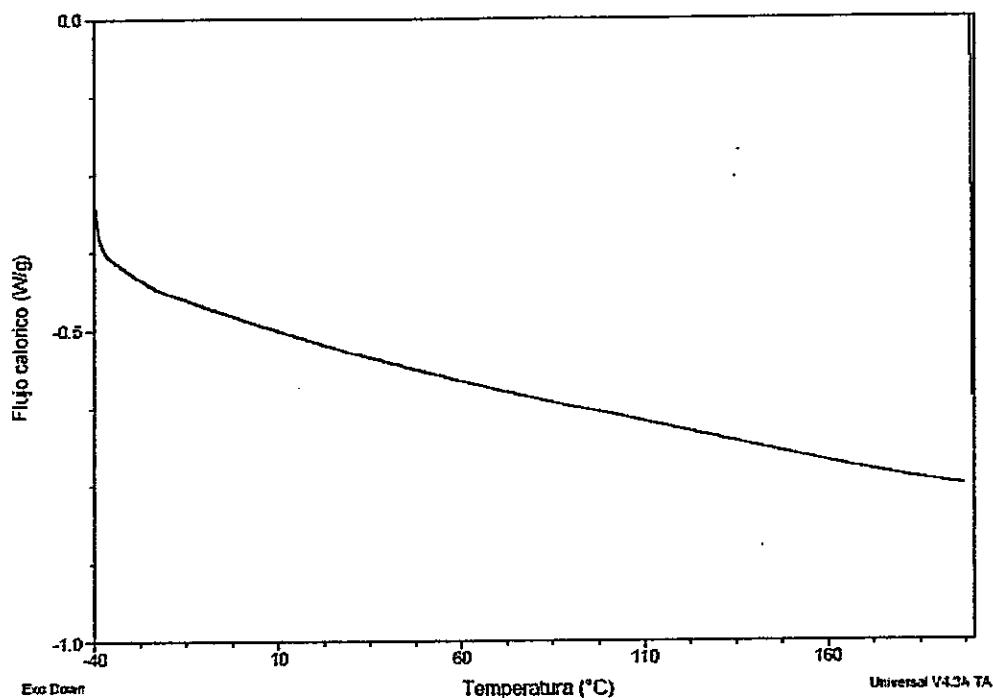
Todos los polímeros de tiofeno-vinileno sin grupo sustituyente presentan un cambio de línea base que se podría estar asociado a una transición vítrea, lo que se descartó posteriormente debido a que al realizar un segundo barrido, esta señal desaparece. Sólo se observan picos de descomposición.



**Figura 3-83.** Termograma DSC de poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno (EHTVITOPTAND).

El estudio calorimétrico de poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno (figura 3-83) no revela transiciones en el rango de temperatura estudiado.

En la figura 3-84 se observa que el polímero de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno no presenta endotermas de fusión ni tampoco exotermas de cristalización, al igual que poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno, por lo cual se puede decir que corresponden a polímeros amorfos.



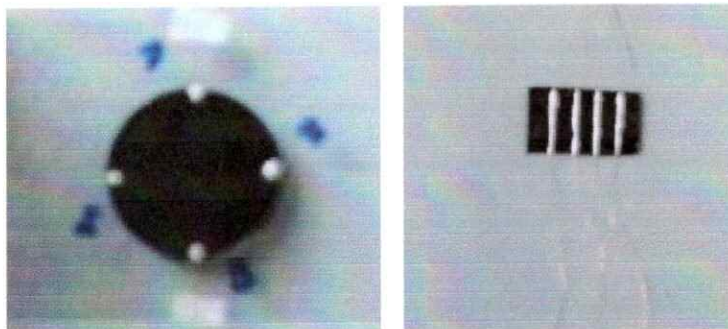
**Figura 3-84.** Termograma DSC de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno (OTVITOPTAND).

En los termogramas de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno se observan picos de descomposición que podrían estar asociados a oligómero. Estos polímeros de tiofeno vinileno, al poseer cadenas poliméricas de distinta longitud, generan polímeros más amorfos que los alquilados respectivos, por lo que los polímeros con grupos sustituyentes al poseer estructuras más ordenadas, serían más útiles para ser utilizados en los dispositivos, como celdas solares.

### 3.3.2.8. Conductividad eléctrica

Otra propiedad muy importante de caracterizar en este tipo de polímeros es su conductividad eléctrica. Estas mediciones se realizaron en *films* de acuerdo al método de van der Paw. Aquellos polímeros que se obtuvieron como polvo se prensaron en forma de pastillas, aplicando una presión de 5

mbar durante 1 minuto. La siguiente figura 3-85, muestra los contactos realizados a las muestras para su medición de conductividad.



(a)

(b)

**Figura 3-85.** Contactos para medición de conductividad a las muestras en forma de pastillas (a) y en forma de *films* (b)

La siguiente tabla 3-8 muestra los resultados obtenidos

Polímero	ánodo/ cátodo	$\sigma$ (Scm <sup>-1</sup> )	tipo de muestra
poli-E-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno	ITO-glass/ Pt	$2,0 \cdot 10^{-4}$	pastilla
poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno	ITO-glass/ Pt	$7,96 \cdot 10^{-6}$	película

**Tabla 3-8.** Medidas de conductividad de poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno y poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno

De los resultados de las mediciones de conductividad, se puede deducir que los polímeros obtenidos tienen un comportamiento de semiconductores, por lo cual, podrían ser ensayados en los dispositivos opto-electrónicos.

### 3.3.2.9. Voltametría cíclica

En la siguiente tabla 3-9, se entregan los resultados de la voltametría cíclica de los polímeros poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno) y poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.

Polímero	E <sub>ox</sub> (V)	E <sub>red</sub> (V)	E <sub>onset</sub> ox. (V)	E <sub>onset</sub> Red. (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E <sub>g</sub> (eV)
poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno)	0,93	-0,92	1,03	-0,69	-5,74	-4,02	1,72
poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno	0,79 1,41	-0,945	0,52 1,06	-0,79	-5,23	-3,92	1,31

**Tabla 3-9.** Resumen de datos obtenidos por voltametría cíclica.

En la tabla 3-9, se observa que el compuesto que presenta menor *band gap* es poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno, lo cual lo hace más útil para ser probado en una celda solar, ya que debería absorber mayor cantidad de luz solar. Esto es corroborado con el espectro UV-visible ( $\lambda_{max}$ . 529 nm).



## **CAPITULO 4**

### **APLICACIONES**

#### **4.1. Ensayo de los materiales en diodos orgánicos emisores de luz (OLED)**

Los diodos emisores de luz se clasifican de acuerdo al tamaño de las moléculas que forman la capa activa. Así, los que poseen moléculas pequeñas son llamados OLED y los compuestos por polímeros son denominados PLED (*Polymer Light Emitting Diode*), sin embargo en esta tesis se utiliza el termino OLED para ambos casos.

Para fabricar los diodos orgánicos emisores de luz se utilizó (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno como capa activa. Este se fabricó por el método de depósito al vacío, ya que tratándose de materiales de bajo peso molecular, se pueden evaporar sin ser descompuestos.

Se prepararon 3 sustratos que consisten en un vidrio recubierto con ITO, en uno de los cuales se realizó, además un depósito de oro.

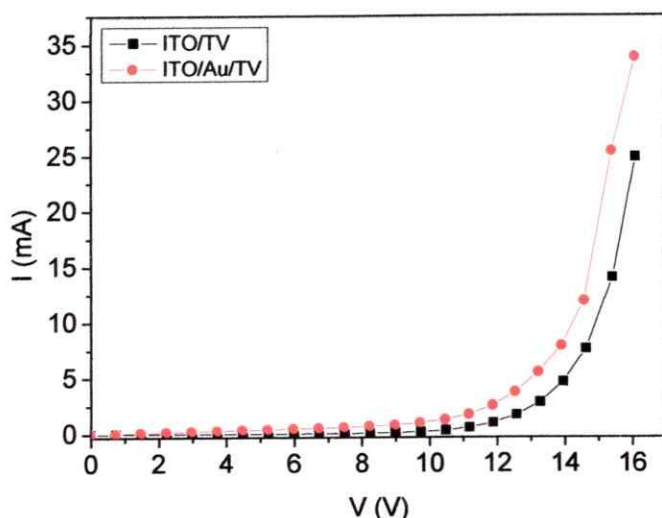
Los depósitos fueron realizados mediante evaporación al vacío, según la siguiente secuencia: Au 0,5 nm/(E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno 40 nm/Alq<sub>3</sub> 40 nm/LiF 1 nm/Al 100 nm

Una vez obtenido el dispositivo, se procedió a conectar hilos de cobre sobre los electrodos, para su posterior caracterización.

La forma más simple de preparar un OLED es colocar una capa de material orgánico entre dos electrodos, sin embargo, se sabe que preparando un OLED con multicapas se obtiene mejores resultados eléctricos. En este caso, sobre el sustrato de vidrio que tiene una capa de ITO que actúa como ánodo, se agregó una capa de oro para obtener una superficie más

homogénea. Luego se agregó la capa del monómero (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno, que actúa como capa activa, posteriormente una capa de  $Alq_3$  ((tris-8(hidroxiquinolato) de aluminio III), que cumple la función de transporte de electrones, luego una capa de LiF, para mejorar la eficiencia en la inyección de electrones y finalmente, la capa de aluminio que actúa como cátodo.

Una vez preparados los dispositivos se procedió a realizar medidas de corriente-voltaje y de luminiscencia.

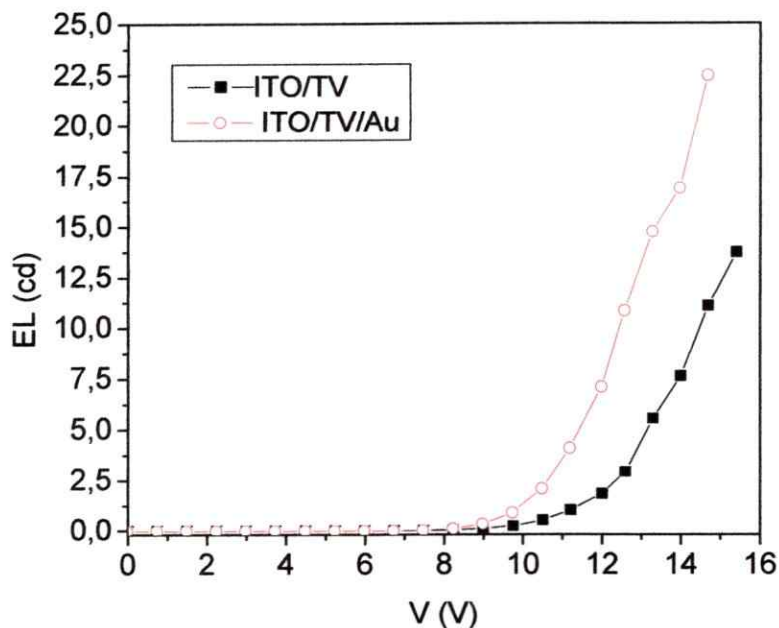


**Figura 4-1.** Curvas de corriente voltaje del OLED con monómero (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno (TV) y -●- con capa de oro, -■- sin capa de oro.

La tensión a la cual comienza a conducir un polímero o material orgánico se conoce como tensión umbral y para su determinación se hace pasar una corriente eléctrica a través de un diodo, registrando la corriente a la cual comienza a conducir el polímero. El voltaje se representa frente a la densidad de corriente, obteniéndose lo que se conoce como curva I-V. La figura 4-1 muestra una gráfica de I-V, donde se observa que el OLED preparado con el monómero (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno (TV) y una capa de oro presenta un menor valor de tensión umbral. Es importante conseguir

tensiones umbrales lo más bajas posibles, ya que si a baja intensidad de corriente el monómero o polímero comienza a conducir se evita por un lado el sobrecalentamiento de los dispositivos y, por otro, un ahorro energético. Cuando un polímero posee una tensión umbral demasiado alta, puede correr el riesgo de que el exceso de corriente eléctrica destruya el dispositivo por efecto del calor que se genera (Efecto Joule).

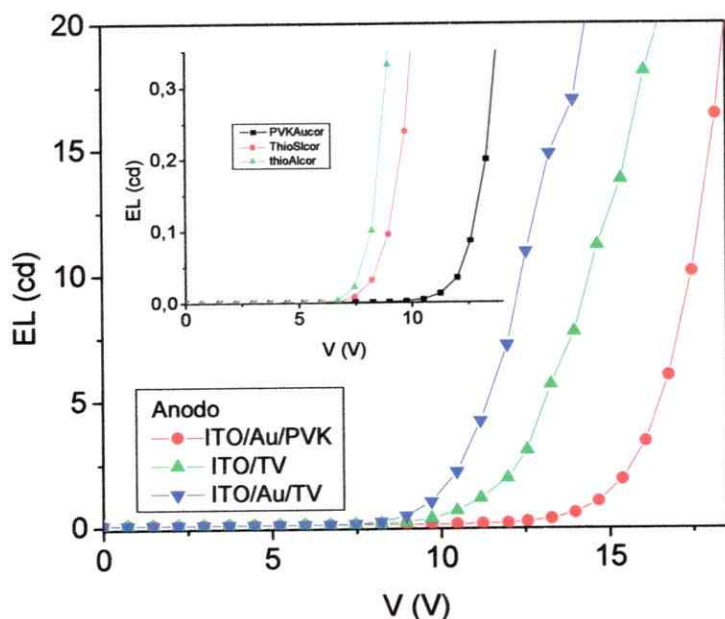
Las medidas de luminiscencia muestran en la figura 4-2 que el OLED preparado con el monómero (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno (TV) y la capa de oro presenta mejores resultados, ya que para la misma salida de lúmenes se requiere un menor voltaje.



**Figura 4-2.** Luminiscencia del OLED con monómero (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno (TV) y -●- con capa de oro, -■- sin capa de oro.

La figura 4-3 compara un OLED preparado con (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno,

sintetizado en esta tesis y uno preparado con polivinilcarbazol comercial (PVK), observándose que el monómero de (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno requiere un menor voltaje para la misma luminiscencia.



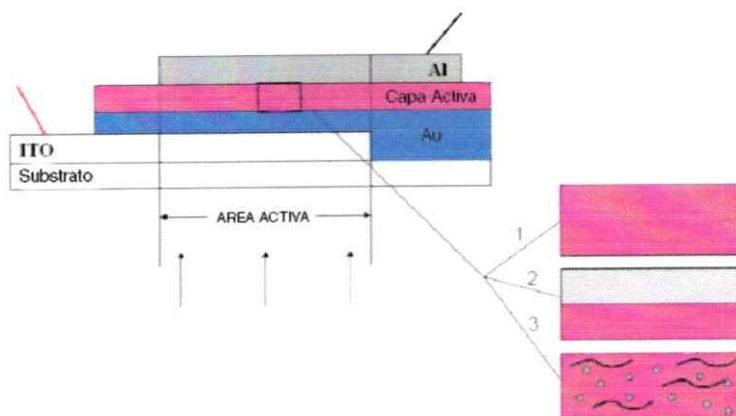
**Figura 4-3.** Comparación de OLED preparado con (E)-1,2-di-(tiofeno)vinileno (TV), -▼-con capa de oro, -▲-sin capa de oro y -●- PVK.

Los monómeros (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno y (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno no se pudieron utilizar para preparar los OLED, ya que el primero es líquido y el segundo funde cercano a temperatura ambiente.

#### 4.2. Ensayo de los materiales en celdas solares orgánicas

La preparación de las celdas solares se basan en el mismo principio que los OLED, que consiste básicamente en utilizar un material orgánico como capa activa entre dos electrodos. Ahora, según como se prepare la capa activa, existen tres tipos de dispositivos: de una sola capa, de heterounión de

bicapa y de heterounión en masa. La figura 4-4 ilustra ejemplos de estos dispositivos.



**Figura 4-4.** Vista esquemática de los diferentes tipos de celdas solares 1) de una sola capa, 2) heterounión de bicapa y 3) heterounión en masa.

Para la preparación de estos sustratos se realiza el mismo procedimiento que para los OLED. Se prepararon tres sustratos, a dos de los cuales se les agregó una capa de oro de 5 nm de espesor por evaporación al vacío. Posteriormente, se agrega el polímero de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno dedopado, por la técnica de *spin coating* utilizando cloroformo como solvente.

Los sustratos con la capa polimérica fueron colocados en el equipo de evaporación para realizar el depósito de las distintas capas con un vacío de  $5 \times 10^{-5}$  torr.

La sucesión y espesor de los depósitos se realizó como sigue:

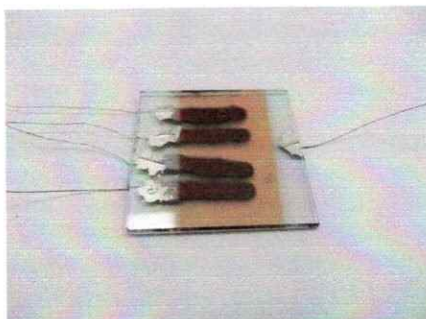
$C_{60}$  41 nm/ $Alq_3$  8 nm/ Al 60 nm/ Se 35 nm

Una vez obtenido el dispositivo se procedió a conectar hilos de cobre sobre los electrodos para su posterior caracterización.

El dispositivo se prepara utilizando un sustrato de vidrio que contiene

depositada una capa de ITO que actúa como ánodo, luego se agrega una capa de oro para obtener una superficie más homogénea, enseguida se agrega la capa de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno dedopado, que actúa como capa activa y portadora de cargas positivas. Posteriormente, se agrega la capa de  $C_{60}$  que actúa como aceptora de electrones, la capa de  $Alq_3$  (tris-8(hidroxiquinolato) de aluminio III) que cumple la función de transporte de electrones, la capa de aluminio que actúa como cátodo y finalmente la capa de Se, que se utiliza para proteger al dispositivo del medio ambiente.

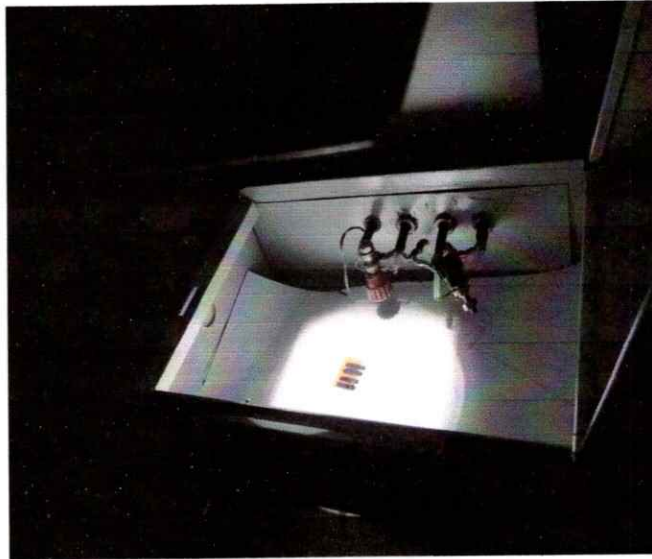
La siguiente figura 4-5 corresponde a una celda solar preparada según lo descrito anteriormente



**Figura 4-5.** Celda solar

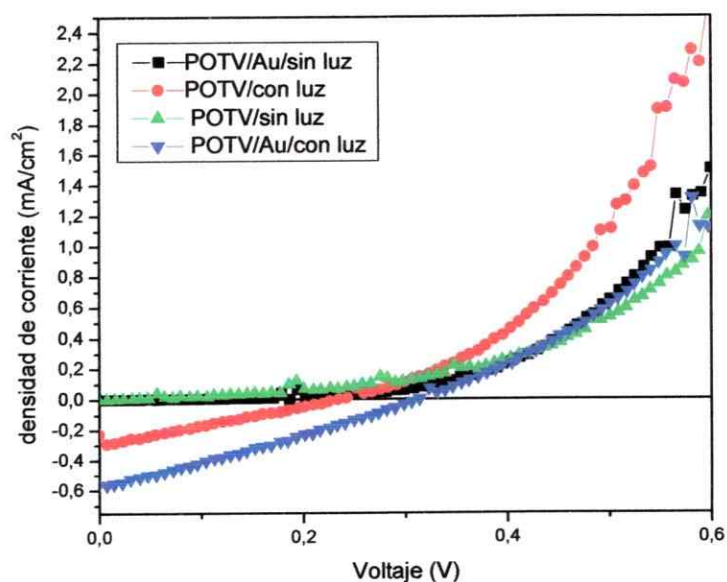
Una vez preparadas las celdas solares se procede a realizar medidas de corriente-voltaje en presencia y ausencia de luz. Para lo cual se utiliza un equipo simulador solar de AM 1.5

La figura 4-6 muestra una imagen de una celda solar, la cual esta siendo irradiada con el simulador solar



**Figura 4-6.** Muestra irradiada con luz del simulador solar.

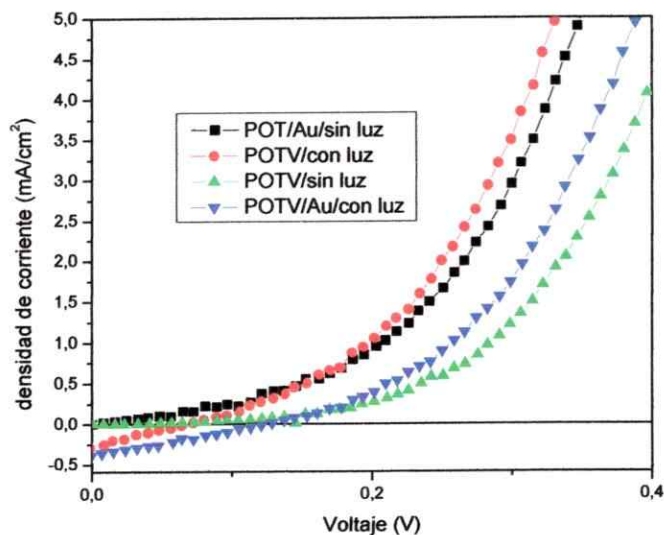
Estas medidas se realizan con la finalidad de determinar el rendimiento de las celdas solares y también su comportamiento eléctrico, cuya información se obtiene a partir de los gráficos de corriente-voltaje en presencia y ausencia de luz, como se observa en la figura 4-7, donde las curvas de color negro y verde corresponden a mediciones realizadas sin luz y las curvas en rojo y azul corresponden a las mediciones realizadas con luz. De estas curvas se puede obtener los valores de  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$ , FF y  $\eta$ , que son parámetros claves para caracterizar estos dispositivos.



**Figura 4-7.** Gráfica de corriente-voltaje de una celda solar utilizando poli-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) dedopado como capa activa

La figura 4-7 muestra un gráfico de corriente-voltaje de dos celdas solares: una formada por ITO/POTV dedopado/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al/Se, medida sin luz (curva con triángulos verdes) y con luz (curva con círculos rojos), con un valor de  $I_{SC} = 0,037 \text{ mA/cm}^2$  y  $V_{OC} = 0,29 \text{ V}$ , La otra celda está formada por ITO/Au/POTVdedopado/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al/Se, medida sin luz (curva con cuadrados negros) y con luz (curva con triángulos azules), con un valor de  $I_{SC} = 0,1 \text{ mA/cm}^2$  y  $V_{OC} = 0,32 \text{ V}$ , lo cual indica que el dispositivo preparado con oro presenta mejores resultados.



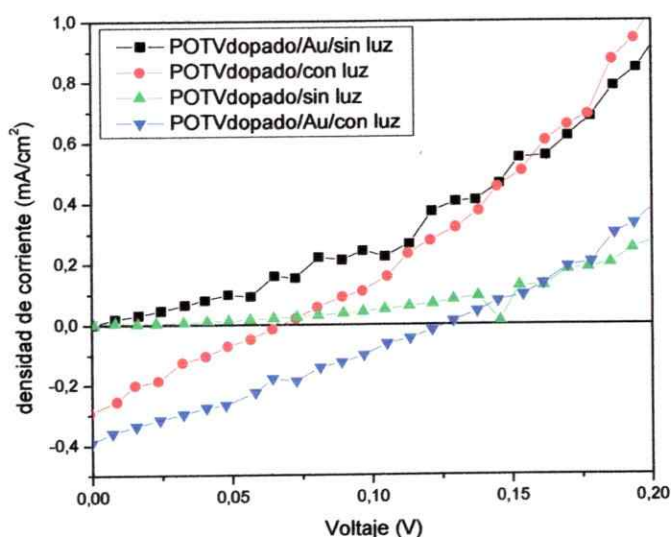


**Figura 4-8.** Gráfica de corriente-voltaje de una celda solar utilizando poli-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) dedopado como capa activa.

La figura 4-8 muestra el gráfico corriente-voltaje de otras celdas preparadas bajo las mismas condiciones anteriores, observándose que los valores no varían mucho, por lo cual se puede decir que estos valores se reproducen.

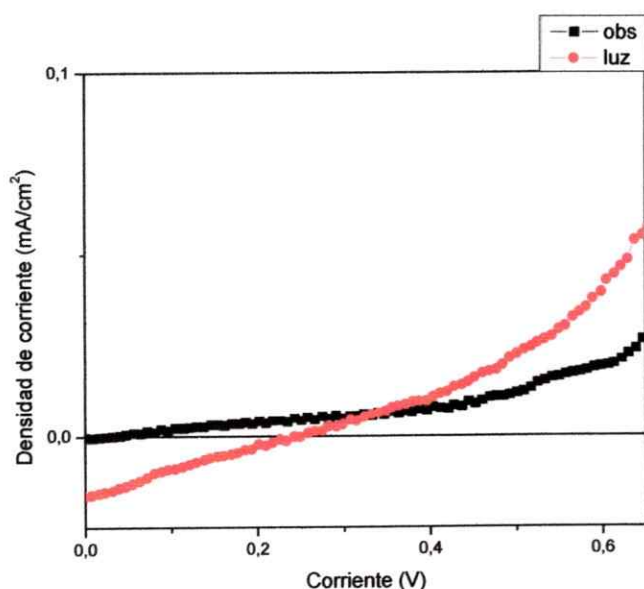
Se prepararon celdas solares de ITO/Au/POTV dedopado/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al/Se e ITO/POTV dedopado/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al/Se, diferenciándose de las anteriores en que éstas después de realizar el depósito de la capa activa, se calentaron sobre 100°C por 15 minutos, con la finalidad de reblandecer al polímero y permitir que se ordenaran las cadenas y así obtener un polímero morfológicamente más ordenado, lo cual permitiría, a su vez, una mejor movilidad de las cargas. De esta manera, se obtendría un dispositivo con mejor rendimiento; sin embargo, no se observó el mejor rendimiento esperado, presumiblemente, debido a que la temperatura y/o tiempo de calentamiento no fueron los óptimos para el sistema estudiado.

Se prepararon otras celdas, pero ahora utilizando poli-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) dopado, cuyos gráficos se observan en la figura 4-9. Al encontrarse el polímero dopado, se pensó que no iba a dar ningún tipo de respuesta, ya que al estar dopado interfieren los contraiones en la movilidad de las cargas, sin embargo, el dispositivo funcionó de igual manera, pero con un rendimiento menor.



**Figura 4-9.** Gráfico de corriente-voltaje de una celda solar utilizando poli-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) dopado como capa activa.

Se preparó otra celda solar incorporando una capa de LiF 20 nm entre la capa activa y el cátodo de Al, dando un gráfico como el de la figura 4-10. En este caso, sólo dio respuesta el dispositivo que contenía la capa de oro con un  $V_{OC} = 0,24$  eV y un  $I_{SC} = 0,0156$  mA.



**Figura 4-10** . Gráfico de corriente-voltaje de una celda solar utilizando poli-(3-octiltiofeno)vinileno (POTV) dopado, como capa activa.

Otra forma de preparar la celda fue mezclando el polímero con  $C_{60}$  y posteriormente depositando la mezcla en capa por *spin coating*. Se realizaron mezclas en relación 1:1 y 1:2 de polímero: PCBM. Este procedimiento es conocido como heterounión en masa (*bulk heterojunction*), el cual debería dar en principio un dispositivo con mejor rendimiento, ya que existe un mayor contacto entre las moléculas dadoras yceptoras de electrones, debido a que presentan una mayor área interfacial. Este procedimiento, en contraposición al de uniones de bicapas (*bilayer heterojunction*) dadora y aceptora, facilitaría la separación de las cargas. Sin embargo, en este caso no se observó un mejor rendimiento, probablemente al no haber utilizado el mejor y adecuado disolvente para ambos tipos de compuestos. La elección de un disolvente es importante para la mezcla de polímero y fullereno, por el dominio del tamaño y para el transporte de carga (es decir, un disolvente adecuado mejora la nano-

morfología).

Dentro de los polímeros sintetizados el poli-(E)-1,2-di-(3-(2-tienil)vinileno al ser depositado directamente sobre el sustrato recubierto con ITO mediante la polimerización electroquímica debería dar mejores rendimientos en un dispositivo opto-electrónico, ya que al no poseer grupos sustituyentes presentaría una morfología mas ordenada y también existiría una mayor conjugación ya que la cadena no sufriría torsiones como el caso de los polímeros con sustituyentes alquílicos. Sin embargo se obtuvo un depósito de tipo polvo poco uniforme. Este polímero al ser poco soluble impidió la preparación por la técnica de spin coating.

Se esperaba que el polímero de poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno fuera el más soluble debido que al poseer una cadena alquílica ramificada, tendría mayor contacto con el disolvente, sin embargo el poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno fue el que presento mayor solubilidad. Al ser el más soluble, permite que cadenas de mayor longitud queden en solución, por lo cual, es el polímero que presenta una mayor longitud de onda de absorción y emisión. Por lo tanto sería el más apropiado para ser utilizado en una celda solar. Por otra parte, los polímeros alquilados al ser solubles permiten la formación de films donde el polímero de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno presenta una estructura más compacta y homogénea que poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno, esto se debe que las cadenas alquílicas ramificadas al ser más voluminosas no permiten que las cadenas se orienten uniformemente, por lo tanto poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno al ser morfológicamente más uniforme sería el más adecuado para ser utilizado en una celda solar.

El poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno sintetizado por vía química y electroquímica es el que presenta la mejor estabilidad térmica pero es el que queda con mayor porcentaje de masa residual, lo cual estaría asociado al contraíón presente. Los polímeros alquilados obtenidos por vía

electroquímica presentan un comportamiento similar. Entre los polímeros alquilados obtenidos por vía química, el poli-(E)-1,2-di-3-(2-etilhexiltiofeno)vinileno es el menos estable ya que comienza a perder masa desde el inicio, que se asocia a solvente y/o monómero ocluido en la cadena polimerica. El poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno obtenido por oxidación química, es el que presenta una pequeña pérdida de masa, cercana a 300°C y luego rápidamente pierde materia hasta quedar con una masa residual cercana al 5% ( figura 3-61) . Por lo tanto se puede inferir que el polímero de poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno es el más apropiado para ser utilizado en una celda solar ya que se mantiene estable hasta los 300°C y queda con poco contraion que no interfiere con la movilidad de carga al ser utilizado en la celda solar.

El poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno es el que presenta el menor valor de band gap óptico y electrónico, determinado por UV-visible en estado sólido y voltametría cíclica respectivamente, lo cual redundo en las mejores propiedades optoelectrónicas. Este polímero fue utilizado para preparar la celda solar, obteniéndose los mejores resultados.

## CONCLUSIONES

- Se sintetizaron precursores y monómeros de tienilvinileno y alquiltienilvinileno, compuestos que fueron aislados, purificados y caracterizados espectroscópicamente, corroborando sus estructuras.
- Los monómeros (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno, (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno y (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno fueron polimerizados por vía química y electroquímicamente, generando compuestos con propiedades semiconductoras susceptibles de ser ensayados en dispositivos opto-electrónicos.
- Los polímeros a los cuales se incorporó una cadena alquílica presentan mayor solubilidad en solventes orgánicos, comparados con aquel sin cadena alquílica, siendo el polímero poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno el más soluble.
- Los valores del *band gap* ( $E_g$ ) de los polímeros de (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno, (E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno y (E)-1,2-di-(3-(2-etilhexil)tiofeno)vinileno son 2,12 eV, 1,97 eV y 1,98 respectivamente, los cuales se encuentran en el rango de  $E_g$  para compuestos orgánicos susceptibles de ser utilizados en dispositivos opto-electrónicos.
- El análisis termogravimétrico de los polímeros (TGA), demostró en general buena estabilidad térmica de éstos, manteniéndose estables hasta aproximadamente 400 °C, con pérdidas no más allá del 10 % en masa.
- Se fabricaron diodos electrolumiscentes y celdas solares con los compuestos anteriormente mencionados, obteniéndose los mejores

resultados en cuanto a rendimiento con (E)-1,2-di-(2-tienil)vinileno y poli-(E)-1,2-di-(3-octiltiofeno)vinileno.

- Los objetivos originalmente propuestos para esta tesis, tanto generales como específicos se han alcanzado, en la medida que se sintetizaron desde los precursores que dieron origen a monómeros, los cuales fueron posteriormente polimerizados y finalmente ensayados en dispositivos opto-electrónicos planteados como objetivo final.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Xiang N., Liu Y., Zhou W., Huang H., Guo X., Tan Z., Zhao B., Shen P., Tan S., *European Polymer Journal* 46 (2010) 1084–1092
- 2.- Qiao F., Hou X., Lu Y., Chen H., Liu A., Hu X., Choon N. S., *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 442–445
- 3.- Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y. W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A.G. *Phys Rev. Lett*, 39, (1997), 1098,
- 4.- Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., *Journal Chemical Communications*, 285 (1977) 578.
- 5.- MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Halpern M., Huang W. S., Mu S. L., Somarisi N. L. D., Wu W., Yaniger S. I., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121 (1985) 173
- 6.- Chiang J. C., MacDiarmid A. G., *Synthetic Metals*, 13 (1986) 193
- 7.- Bezgin B., Önal A. M., *Electrochimica Acta* 55 (2010) 779–784
- 8.- Zhang Z., Tang. H., Liang X., Shi G., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 587 (2006) 308–313
- 9.- DiCarmino P. M., Wang X., Pagenkopf B. L., Semnikhin O. A., *Synthetic Metals* 158 (2008) 307–314
- 10.- El-Maghraby A.A., Abou-Elenien G. M., Al-Abdallah G. M., *Synthetic Metals* 160 (2010) 1335–1342
- 11.- MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Halpern M., Mu S.L., Somasiri N. D. L., Wu W., Yaniger S. I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 173.
- 12.- Sergawie A., Admassie S., Mammo W., Yohannes T., Solomon T., *Synthetic Metals* 158 (2008) 307–314
- 13.- Wu Ch. -G., Lai Ch. -Y., Hsiao N. -L., *European Polymer Journal* 45 (2009) 879–887
- 14.- Hotta S., Rughooputh S., Heeger A. J., Wudl F., *Macromolecules*, 20 (1987) 212
- 15.- Cunningham D. D., Lagurren-Davidson L., Mark H.B., Pham C. V., Zimmer H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 1021.



- 16.- Hou J., Yang.Ch., Qiao, J., Li Y., *Synthetic Metals*, 150 (2005) 297-304
- 17.- He Y., Zhao G., Zhang M., Min J., Li Y., *Synthetic Metals* 160 (2010) 1045-1049
- 18.- Skotheim T. A., Reynolds J. R., *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. Taylor & Francis group, Boca Ratón, FL, (2007).
- 19.- Brédas J. L., Street G. B., *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 309.
- 20.- Stenger-Smith J. D., *Progress in Polymer Science*. Vol. 23, (1998), 57-58
- 21.- Carbajal M. D., *Plásticos que conducen la electricidad. Avance y Perspectiva*, Vol. 20, (2000), 43-45.
- 22.- Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 1098.
- 23.- Casado J., Hernández V., Hotta S., López-Navarrete J. T., *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1458.
- 24.- Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D.D.C., dos Santos D. A., Brédas J. L., Logdlund M., Salaneck W. R., *Nature*, 397 (1999) 121
- 25.- Dimitrakopoulos C., Malenfant P., *Adv. Mater.*, 14 (2002) 99.
- 26.- Newman C. R., Frisbie C. D., da Silva Filho D. A., Brédas J. L., Ewbank P. C., Mann K. R., *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4436.
- 27.- Garnier F., Horowitz G., Fichou D., Peng X., *Adv. Mater.*, 2 (1990) 592.
- 28.- Burroughes J. H., Bradley D. C. C., Brown A. R., Marks R. N., MacKay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B., *Nature*, 347 (1990)
- 29.- Antoniadis H., Hsieh B. R., Abkowitz M. A., Jenehke S. A., Stolka M., *Synth. Met.*, 62 (1994) 265.
- 30.- Simon J., André J. J., *Molecular Semiconductors*, Springer, Berlin 1985.
- 31.- D'Andrade B. W., et al., *Adv. Mater.*, 14, (2002), 147-150

- 32.- Brabec C. J., Sariciftci N. S., Hummelen J. C., *Advanced Functional Materials*, 19 (2007), 1551-1566
- 33.- Al-Mohamad A., *Energy Conversion and Management.*, 45 (2004) 2661-2665
- 34.- Blom P. W. M., Mihailetschi V. D., Koster J. A., Markov D. E., *Advanced Materials*, 19 (2007), 1551-1566
- 35.- Brabec C. J., Sariciftci N. S., Hummelen J. C., *Adv. Func. Mater.*, 11 (2001) 15
- 36.- Hoppe H., Sariciftci N. S., *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1924-1925.
- 37.- Brabec C. J., Sariciftci N. S., Hummelen J. C., *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 15-26.
- 38.- Sun S. -S., Sariciftci N. S., *Organic Photovoltaic*, CRS Press, (2005), ISBN: 0-8247-5963-X.
- 39.- Brabec C. J., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 83 (2004) 273-292.
- 40.- Shaheen S. E., Brabec J., Sariciftci N. S., Padinger F., Fromherz T., Hummelen J. C., *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 841-843.
- 41.- Koster L. J. A., Mihailetschi V. D., Blom P. W. M., *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 093511 1-3.
- 42.- Scharber M. C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A. J., Brabec C. J., *Adv. Mater.* 18 (2006) 789-794.
- 43.- Brabec C. J., Cravino A., Meissner D., Sariciftci N. S., Fromherz T., Ripens M. T., Sanches L., Hummelen J. C., *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 374-380.
- 44.- Frohne H., Shaheen S. E., Brabec C. J., Müller D. C., Sariciftci N. S., Meerholz K., *Chem. Phys. Chem.* 9 (2002) 795-799.
- 45.- Brabec C., Cravino A., Meissner D., Sariciftci N., Frommherz T., Rispens M., Sanchez L., and Hummelen J. C., *Adv. Funct. Mater.* 11, (2001) 374.
- 46.- Rand B., Burk D., and Forrest S., *Phys. Rev. B* 75,(2007) 115327.
- 47.- Gadisa A., Svensson M., Andersson M., and Inganäs O., *Appl. Phys. Lett.* 84, (2004) 1609.

- 48.- Pasini M., Destri S., Botta C., Porzio W., *Synthetic Metals* (2000) 113, 129-133
- 49.- Yu C.-Y.; Ko B.-T.; Ting C.; Chen C.-P., *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2009) Article in press (doi:10.1016/j.solmat.2008.12.017)
- 50.- Videlot-Ackermann C.; Zhang J.; Ackermann J.; Brisset H.; Didane Y.; Raynal P.; Kassmi A. E.; Fages F. *Current Applied Physics* (2009) 9, 26-33
- 51.- Tamao K., Sumitani K., Kumada M., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 437
- 52.- Tamao K., *Journal of Organometallic Chemistry* 653 (2002) 23-26
- 53.- Frere P., Raimundo J.-., Blanchard P., Delaunay J., Richomme P., Sauvajol J.-., Orduna J., Garin J., Roncali J., *J. Org. Chem*, 68,(2003), 254
- 54.- McMurry, Fleming M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), 96, 14, 4708-4709
- 55.- Duan X. -F., Zeng J., Lü J. -W., Zhang Z. -B, *J. Org. Chem.*, (2006), 9873-9876
- 56.- Roncali J., Frere P., Blanchard P., de Bettignies R., Turbiez M., Roquet S., Leriche P., Nicolas Y., *Thin Solid Films*, 511 (2006), 567-575
- 57.- McNeill C.R., Clifton-Smith M.J., Quinton J.S., King B.V., Hotta S., Dastoor P.C., *Current Applied Physics* 4, 2-4 (2004) 335-338
- 58.- Yu C.-Y., Ko B.-T., Ting C., Chen C.-P., *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2009) Article in press (doi:10.1016/j.solmat.2008.12.017)
- 59.- ver referencia 53
- 60.- ver referencia 54
- 61.- Niemi V. M., Knuutila P., Österholm J. O., Korvola J., *Polymer* 33 (1992) 1559-1562.
- 62.- Andersson M. R., Selse D., Berggren M., Järvinen H., Hjertberg T., Inganäs O., Wennerström O., Österholm J.-E., *Macromolecules* 27 (1994) 6503- 6506.
- 63.- Barbarella G., Zambianchi M., Di Toro R., Colonna Jr M., Iarossi D., Goldoni F., Bongini A., *J. Org. Chem.* 61 (1996) 8285-8292.

- 64.- Olinga T., François B., *Synth. Met.* 69 (1995) 297-298.
- 65.- Tourillon G., Garnier F., *J. Electroanal. Chem.*,135, (1982), 173.
- 66.- Diaz A. F., Kanazawa K. K., Gardini G. P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979), 635.
- 67.- Diaz A. F., Logan J. A., *J. Electroanal. Chem.*, 111(1980), 111.
- 68.- Génies E. M., Bidan G., Diaz A. F., *J. Electroanal. Chem.*, 149, (1983), 101.
- 69.- Andrieux C. P., Audebert P., Hapiot P., Savéant J. M., *J. Phys. Chem.*, 95, (1991), 10158.
- 70.- Lacroix J.C., Maurel F., Lacaze P.C., *J. Am. Chem. Soc.*, (2001), 123, 1989.
- 71.- Coropceanu V., Cornil J., da Silva Filho D. A., Olivier Y., Silbey R., Bredas J.-L., *Chem. Rev.*,107, (2007), 926.
- 72.- Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J. R., *Handbook of conducting polymers Eds.*, Marcel Dekker, Inc., New York, (1998).
- 73.- L. Pecsok Robert, *Métodos modernos de análisis químicos*. Limusa, 1987, México. p 145-147
- 74.- Brewster Q. R., *Curso práctico de química orgánica*, 1979 Ed. Alambra, España. pp 27, 43, 257, 258.
- 75.- Skoog D. A., *Principios de Análisis Instrumental*, 2001, pp731, Ed Mcgraw-Hill, España.
- 76.- Stuart B. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. Wiley
- 77.- Breitmaier E., *Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry. A Practical Guide*. Third Revised Edition, 2002, John Wiley & Sons Ltd., England
- 78.- Barr T. L., *Modern ESCA-The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1994, CRC.
- 79.- Ghosh P. K., *Introduction to Photoelectron Spectroscopy (chemical Analysis Vol 67)*, 1983, Wiley Interscience.

- 80.- Gabott P., Principles and Applications of Thermal Analysis , 2008, Blachwell Publishing Ltd, UK.
- 81.- Rieger P. H., Electrochemistry, Second Edition, Ed. Chapman & Hall, 1994, New York, London.
- 82.- Yu W. L., Cao Y., Pei J. A., Huang W., Heeger A. J., *Applied Physics Letters*, 75, (1999), 3270.
- 83.- Agrawal A. K., Jenekhe S. A., *Chemistry of Materials*, 8, (1996), 579
- 84.- Muhlbacher D., Neugebauer H., Cravino A., Sariciftci S N., *Synthetic Metals*, 137,( 2003), 1361.
- 85.- Simonet J., Berthelot J. R., Granger M. M., LeDeit H., *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 372, (1994), 185 .
- 86.- Sawyer L.C., Grubb D.T., Meyers G. F., *Polymer Microscopy*. Third Edition, 2008, pp35-41, Ed. Springer, New York (USA)
- 87.- Van der Paw L. J., "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes," *Philips Res. Repts.* 13, 1-9 (1958)
- 88.- Chang Ch. -Ch., Oai Ch. -Li., Chen W. -Ch., Jenekhe S. A., *Thin Solid Films*, 479 (2005), 254-260
- 89.- Martínez F., Voekel R., Naegele D., Naarmann H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 167 (1989), 227-232
- 90.- Kulkarni A.P., Tonzola C. J., Babel A., Jenekhe S. A., *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4556
- 91.- Robinson J. W., *Practical Handbook of Spectroscopy*, CRC, 1991
- 92.- Moulder J. F., Stickle W. F., Esobol P., and Bomben K., Chastain J, editor; Perkin-Elmer Corporation (physical Electronics), 2<sup>nd</sup> edition, 1992
- 93.- Huefner S., *Photoelectron Spectroscopy (Springer series in solid state science vol 82)*, 1995
- 94.- Liao L. S., Fung M. K., Lee C.S., Lee S. T., Inbasekaran M., Woo E. P., Wu W.W., *Applied Physics Letters*, 76, (2000), 3582