



UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA

Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas

Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica

Área de Química Orgánica

**DERIVADOS DE 2H-BENZO[*d*][1,2,3]TRIAZOL Y 1,8-
NAFTALENIMIDA COMO ESQUELETOS MULTIFUNCIONALES EN
OPTOELECTRÓNICA**

Memoria presentada por:

BEATRIZ DONOSO JURADO

Para optar al grado de

Doctor en Ciencias Químicas

Ciudad Real, Noviembre 2021.

El Dr. Ángel Díaz Ortiz y la Dra. M^a Pilar Prieto Núñez-Polo, catedráticos del Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica de la Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas de la Universidad de Castilla La Mancha

CERTIFICAN: que el trabajo de investigación titulado: “DERIVADOS DE 2H-BENZO[d][1,2,3]TRIAZOL Y 1,8-NAFTALENIMIDA COMO ESQUELETOS MULTIFUNCIONALES EN OPTOELECTRÓNICA” constituye la memoria que presenta Beatriz Donoso Jurado, para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Así mismo, certifican que este trabajo ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica de la Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas de Ciudad Real, y que cumple con todos los requisitos para su presentación.

Y para que así conste, expiden el presente certificado en Ciudad Real a 6 de noviembre de 2021.

Fdo: Ángel Díaz Ortiz

Fdo: M^a Pilar Prieto Nuñez-Polo

“La ciencia, muchacho, se compone de errores, pero de errores útiles de cometer, pues poco a poco, conducen a la verdad”

Julio Verne.

AGRADECIMIENTOS

Aún no me hago a la idea de que haya llegado este momento, parece que fue ayer cuando entré por primera vez al laboratorio y en un abrir y cerrar de ojos ya han pasado cuatro años. Llegado este momento no puedo evitar emocionarme y acordarme de todas y cada una de las personas que me han acompañado en esta etapa.

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores de tesis, las dos personas que más me han ayudado y las que más han sufrido conmigo cuando la química se atascaba. A Ángel, porque gracias a ti empezó mi curiosidad por la investigación, gracias por haberme ayudado siempre en todo lo que he necesitado, por haber resuelto todas las dudas que he tenido y por animarme siempre que las reacciones se atascaban porque como tu bien dices: "las reacciones huelen el miedo y si dices que no van a salir, al final no salen". A Pilar, nuestra madre química, por intentar ayudarme siempre, preocuparte tanto por mí, animarme, darme un abrazo siempre que lo he necesitado y enseñarme que mi mayor enemiga soy yo misma y que tengo que aprender a confiar más en mí. He aprendido muchísimo de vosotros y sin ninguna duda no podría haber elegido mejor grupo donde desarrollar mi tesis doctoral.

Al profesor José Ramón, por haberme ayudado tanto en el laboratorio siempre que lo he necesitado y por darle siempre un toque de humor a todo. Contigo nunca nos han faltado risas en el laboratorio.

Por otro lado, también quería agradecer al resto de profesores que han formado parte de mi formación, en especial a aquellos del área de Química Orgánica: Andrés Moreno, Ana Sánchez-Migallón, Juan Tejeda, Sonia Merino, Victoria Gómez, Enrique Díez, Julián Rodríguez, Ester Vázquez y María Antonia Herrero.

A los que han formado parte de mi día a día en el laboratorio, los que ya no son sólo compañeros sino grandes amigos. No sé la de veces que habré dicho que quería que entraran chicas al laboratorio, pero tengo que reconocer que no he podido estar mejor acompañada, ya que me han cuidado y tratado como una reina. Gracias a Iván, la persona que ha estado ayudándome desde el primer día que entré en el laboratorio y se ha convertido en un gran amigo, son incontables los momentos de risas que hemos pasado. A Carlitos, mi compañero de apatía y retroalimentación, nos hemos desahogado siempre que la química no funcionaba y hemos llorado de la risa mil veces. A Jesusito, por la de canciones que hemos cantado y bailado juntos. A Pablis, el más fiestero del laboratorio sin ninguna duda, tenemos pendientes fiestas por disfrutar. A Manuel, por todos tus consejos y por escucharme y ayudarme siempre. A Alberto, por todos los momentos de risa que nos haces pasar y, por último, a Josué, el presumido del grupo, por tu alegría y simpatía y por haberme ayudado siempre que lo he necesitado. No voy

a olvidar nunca todos los momentos en el laboratorio, las cenas, comidas, fiestas, congresos, etc. Gracias a todos.

También quería agradecer al resto de compañeros: Jorge, Raúl, Antonio, Prado, José Miguel, Rosa, Almudena e Isa, y a los que se acaban de incorporar: Diego y Abelardo, gracias por todos los buenos momentos compartidos.

Gracias a las Doctoras Rocío Ponce y M^a Carmen Ruiz Delgado de la Universidad de Málaga por haberme dado la oportunidad de realizar una estancia en su grupo de investigación. Gracias a Samara, Irene, Alexandra, Abel, Zafra, Sergio, Cristina, Sara e Iratxe por su simpatía y amabilidad y por haberme hecho sentir como en casa.

A los Doctores María A. Díaz García y Pedro Boj de la Universidad de Alicante, por colaborar con nosotros realizándonos las medidas de emisión ASE de nuestros compuestos.

A los Doctores Francisco Nájera y Carlos Benítez de la Universidad de Málaga por toda la ayuda y disposición para realizar las medidas de TPA de mis compuestos. Ha sido un placer colaborar con gente tan trabajadora y profesional como vosotros.

A los Doctores Pilar de la Cruz y Fernando Langa, por la disponibilidad y por colaborar con nosotros en la síntesis de compuestos con potencial aplicación en células solares.

También quiero agradecer a Rian, Txiqui y Jesús por haber estado a nuestra entera disposición. También agradecer al resto de personal del departamento y de la facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas por su amabilidad.

No puedo evitar acordarme de mis amigos, los de siempre, gracias por escucharme, hacerme reír a carcajadas y hacerme desconectar y olvidarme de todo. Que haría yo sin nuestras noches de mina o esencia, vacaciones, fiestas, etc. Gracias Jeni, Julieta, Sandra, Marta, Álvaro, H, Miriam, Casicas, Andrés, Mónica, Carlos, Laura, María, etc...

Y, por último, agradecer a mi familia y en especial, a las dos personas más importantes en esta y en todas las etapas de mi vida, mis padres, porque bendita paciencia la que tenéis conmigo, creo que no puedo haber sido más afortunada de tener unos padres como vosotros. Gracias por ayudarme en absolutamente todo, aconsejarme, animarme y sobre todo aguantarme. Sin vuestro apoyo nunca hubiera conseguido nada. Os quiero mucho.

ÍNDICE

Acrónimos y abreviaturas.....
Resumen.....	3
Objetivos.....	7
Introducción.....	11
1. Electrónica y fotónica orgánica: La nueva era tecnológica.....	11
2. Introducción a la Química Sostenible.....	15
2.1. Química Computacional.....	15
2.2. Reacciones bajo radiación microondas.....	17
3. Núcleos de 2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]1,2,3-triazol y 1,8-naftalenimida.....	18
Capítulo 1. Derivados de benzotriazol y naftalenimida como semiconductores en OFETs.	
1.1. Introducción.....	25
1.1.1. Componentes y configuraciones de un OFET.....	26
1.1.2. Funcionamiento de un OFET.....	29
1.1.3. Técnicas de caracterización de un OFET.....	31
1.1.4. Factores que afectan a la movilidad de carga en OFETs.....	35
1.2. Antecedentes.....	40
1.2.1. Semiconductores tipo p.....	40
1.2.2. Semiconductores tipo n.....	45
1.2.3. Semiconductores ambipolares.....	49
1.2.4. Aportaciones de nuestro grupo de investigación en el desarrollo de OFETs.....	51
1.3. Discusión de resultados.....	52
1.3.1. Estudio de derivados alquenílicos de 2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]1,2,3-triazol como semiconductores en OFETs.....	52
1.3.1.1. <i>Síntesis de derivados alquenílicos derivados del núcleo de 2H-benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol.....</i>	<i>53</i>
1.3.1.2. <i>Cálculos computacionales.....</i>	<i>71</i>
1.3.1.3. <i>FT-Raman.....</i>	<i>77</i>
1.3.1.4. <i>Fabricación de OFETs.....</i>	<i>78</i>
1.3.1.5. <i>Caracterización eléctrica.....</i>	<i>84</i>
1.3.2. Estudio de derivados de 1,8-naftalenimida como semiconductores en OFETs.....	86
1.3.2.1. <i>Síntesis de derivados de 1,8-naftalenimida.....</i>	<i>87</i>
1.3.2.2. <i>Cálculos computacionales.....</i>	<i>89</i>

1.3.2.3. FT-Raman.....	91
1.3.2.4. Fabricación de OFETs.....	92
1.3.2.5. Caracterización eléctrica.....	92
1.4. Parte experimental	96
1.4.1. Técnicas generales.....	96
1.4.2. Síntesis de compuestos	101
1.4.2.1. Derivados alquenílicos de 2H-benzo[d]1,2,3-triazol.....	101
1.4.2.2. Derivados de 1,8-naftalenimida 62	110
1.5. Conclusiones.....	117

Capítulo 2. Autoensamblaje y propiedades de derivados de benzotriazol y naftalenimida como guías de onda ópticas.

2.1. Introducción	121
2.1.1. Historia.....	121
2.1.2. Principios básicos de guías de onda ópticas.....	125
2.1.3. Tipos de guías de onda óptica	129
2.1.4. Guías de onda ópticas orgánicas	129
2.1.4.1. Autoensamblaje molecular.....	131
2.1.4.2. Mecanismo de excitón polaritón.....	133
2.2. Antecedentes	135
2.2.1. Guías de onda orgánicas fibrilares.....	135
2.2.2. Guías de onda tubulares.....	138
2.2.3. Guías de onda planas.....	140
2.2.4. Guías de onda heteroestructuras	142
2.2.5. Aportaciones de nuestro grupo de investigación en el desarrollo de guías de onda óptica	147
2.3. Discusión de resultados	150
2.3.1. Derivados alquenílicos de 2H-benzo[d]1,2,3-triazol	150
2.3.1.1. Síntesis de los derivados alquenílicos derivados del núcleo de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol 101	151
2.3.1.2. Cálculos computacionales.....	153
2.3.1.3. Estudio de autoensamblaje.....	155
2.3.1.4. Estudio de las propiedades como guías de onda ópticas.....	162
2.3.2. Alquínil derivados de 2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina	164
2.3.2.1. Síntesis de los alquínil derivados de 2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina 106	164
2.3.2.2. Cálculos computacionales.....	171
2.3.2.3. Estudio de autoensamblaje.....	174
2.3.2.4. Estudio de las propiedades como guías de onda ópticas.....	177

2.3.3. Derivados de 1,8-naftalenimida	178
2.3.3.1. Estudio de autoensamblaje.....	178
2.3.3.2. Estudio de las propiedades como guías de onda ópticas.....	186
2.4. Parte experimental	188
2.4.1. Técnicas generales.....	188
2.4.2. Síntesis de compuestos	191
2.4.2.1. Derivados alquenílicos de 2H-benzo[d]1,2,3-triazol 101	191
2.4.2.2. Alquinil derivados de 2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina 106 ..	195
2.5. Conclusiones.....	205

Capítulo 3. Propiedades de emisión ASE y láser de derivados de naftalenimida.

3.1. Introducción	209
3.1.1. Fundamentos básicos del funcionamiento de un láser.....	210
3.1.2. Estructura de un láser.....	212
3.1.2.1. Medio activo.....	212
3.1.2.2. Fuente de bombeo.....	213
3.1.2.3. Cavidad resonante.....	213
3.1.3. Emisión amplificada sin cavidad resonante: Emisión espontánea amplificada (ASE).....	218
3.1.4. Láseres orgánicos.....	220
3.2. Antecedentes	221
3.2.1. Láseres basados en colorantes (o moléculas orgánicas no semiconductoras)	222
3.2.2. Láseres basados en moléculas orgánicas semiconductoras.....	223
3.3. Discusión de resultados	225
3.3.1. Estudio fotofísico experimental y teórico de los derivados de naftalenimida 62 en disolución	226
3.3.1.1. Solvatocromismo.....	231
3.3.2. Preparación y estudio fotofísico de los films dopados con los derivados de naftalenimida 62	233
3.3.3. Estudio de las propiedades ASE de los derivados de naftalenimida sintetizados.	236
3.3.3.1. Intensidad umbral ASE.....	238
3.3.3.2. Fotoestabilidad.....	240
3.3.4. Láseres DFB basados en películas de poliestireno dopadas con los derivados de naftalenimida 62	242
3.4. Parte experimental	244
3.5. Conclusiones.....	250

Capítulo 4. Derivados de benzotriazol y benzotiadiazol como cromóforos capaces de absorber dos fotones.

4.1. Introducción	255
4.1.1. Principios básicos de la absorción de dos fotones	255
4.1.2. Sección transversal de dos fotones σ_2	258
4.1.3. Técnicas para la medida de la sección transversal de dos fotones	261
4.1.4. Aplicaciones de TPA.....	265
4.2. Antecedentes	268
4.3. Discusión de resultados	276
4.3.1. Derivados alquínílicos de benzotriazol (41) y benzotiadiazol (98) y derivados alquenílicos de benzotriazol (45).....	276
4.3.1.1. <i>Propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de un fotón</i>	277
4.3.1.2. <i>Propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de dos fotones</i>	285
4.3.2. Alquínil derivados de 2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina 106	296
4.3.2.1. <i>Propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de un fotón</i>	296
4.3.2.2. <i>Propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de dos fotones</i>	300
4.4. Técnicas experimentales.....	306
4.5. Conclusiones.....	308

Capítulo 5. Diseño racional de derivados de benzotriazol con potencial aplicación como células solares.

5.1. Introducción	313
5.1.1. Células solares orgánicas.....	313
5.1.1.1. <i>Funcionamiento de una célula solar orgánica: Efecto fotovoltaico</i>	316
5.1.1.2. <i>Tipos de células solares</i>	318
5.1.1.3. <i>Caracterización de células solares</i>	321
5.1.1.4. <i>Requisitos necesarios para el buen funcionamiento de una célula solar</i>	322
5.2. Antecedentes	323
5.2.1. Materiales semiconductores tipo n	324
5.2.1.1. <i>Semiconductores tipo n no fullerénicos</i>	324
5.2.2. Materiales semiconductores tipo p	326
5.3. Discusión de resultados	328

5.3.1. Estudio computacional	329
5.3.2. Síntesis de los derivados de 2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol	333
5.3.3. Estudio fotofísico	337
5.3.4. Estudio electroquímico.....	341
5.3.5. Energías de reorganización.....	344
5.4. Parte experimental	345
5.4.1. Técnicas generales.....	345
5.4.2. Síntesis de compuestos	347
5.5. Conclusiones.....	350
Conclusiones.....	355

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

A: Aceptor	DPEpe: 4,4'-((1 <i>E</i> , 1' <i>E</i>)-(2,5-dimetoxi-1,4-fenileno)bis(eteno-2,1-diil))dipiridina
ACT: Antraceno[2,3- <i>b</i>]tiofeno	DFB: Distributed Feedback
ADN: 2-acetil-6-dimetilaminonaftaleno	DFT: Density Functional Theory
ADT: Antraditiofeno	DMF: <i>N,N</i> -dimetilformamida
AFM: Atomic Force Microscope	DMSO: Dimetilsulfóxido
AMN: 2-acetil-6-metilaminonaftaleno	DNTT: Dinafto[2,3- <i>b</i> :2,3- <i>f</i>]tieno[3,2- <i>b</i>]tiofeno
ASE: Amplified Spontaneous Emission	DN-TTF: Dinaftil-tetratriafulvaleno
BCBG: Bottom-contact/bottom-gate	DPP: Dicotopirrolopirrol
BCTG: Bottom-contact/top-gate	DPPF: 1,1'-ferrocenodiil-bis(difenilfosfina)
BHJ: Bulk-heterojunction	D: Coeficiente de difusión
BNwHs: Branched Nanowire Heterostructures	DT-TTF: Ditiufenotetratriafulvaleno
BODIPYs: 4,4-difluoro-4-bora-3 <i>a</i> ,4 <i>a</i> -diazas-indacenos	e: Espesor
BPEA: 9,10-bis(feniletinil)antraceno	EBL: Electron Beam Lithography
BrFTA: Ácido 4-bromo-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico	ECR: Electron Cyclotron Resonance
BTBT: Benzotieno[3,2- <i>b</i>]benzotiofeno	EP: Excitón-Polaritón
BTz: Benzotriazol	ES-SB: Excited State-Symmetry Breaking
Calc: Calculada	E_{th}: Energía umbral
CC: Cromatografía en columna	Exp: Experimental
CCF: Cromatografía en capa fina	f: Fuerza del oscilador
CIS: Seleniuro de cobre-indio	F₄DIB: 1,4-diyodotetrafluorobenceno
COPV: 1,4-dimetoxi-2,5-di[4'-(ciano)estiril]benceno	FET: Field Effect Transistor
D: Dador	FF: Factor de llenado
DAAQ: 1,5-diaminoantraquinona	FWHM: Full Width at Half Maximum
DATT: Diantra[2,3- <i>b</i> :2,3- <i>f</i>]tieno[3,2- <i>b</i>]tiofeno	HL: Holographic Lithography
DB-TTF: Dibenzo-tetratriafulvaleno	HMDS: Hexametildisilazano
DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno	HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital
DCG: Gelatina dicromada	HPS: Hexafenilsilol
	I_{abs}: Intensidad de absorción

ICT: Intramolecular Charge Transfer

I_{em}: Intensidad de emisión

I_{ON}/I_{OFF}: Relación de corriente entre los estados encendido y apagado

IR: Infrarrojo

I_{th}: Intensidad umbral

J_{sc}: Corriente de cortocircuito

LASER: Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

m: Orden de difracción

MALDI-TOF: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time Of Flight

MO: Microondas

NDI: Naftalendiimida

NI: Naftalenimida.

NIL: Nanoimprint Lithography

NIR: Near Infrared

NMP: *N*-metil-2-pirrolidona

NTO: Natural Transition Orbitals

NWHs: Nanowire Heterojunctions

OFEWs: Organic Field Effect optical Waveguides

***o*-BCB:** 2,2'-((1*E*,1'*E*)-1,4-fenilenbis(eteno-2,1-diilo))-dibenzonitrilo

OFET: Organic Field Effect Transistor

OLED: Organic Light Emitting Diode

OM: Orbitales Moleculares

OP: One-Photon

OSC: Organic Solar Cells

OTS: Octadeciltriclorosilano

P3AT: Poli(3-alquiltiofeno)

P3HT: Poli(3-hexiltiofeno) regioregular

PBTTT: Poli(2,5-bis(3-alquiltiofen-2-il)tieno[3,2-*b*]tiofeno).

PCM: Polarizable Continuum Model

PCT: Pentaceno[2,3-*b*]tiofeno

PDI: Perilendiimida

PDT: Photodynamic Therapy

PEDOT: Poli(3,4-etilenodioxítiofeno).

PFGESE: Pulsed Field Gradient Spin-echo Experiment

PHJ: Planar Heterojunction

PS: Poliestireno.

PTQ: Poli(3,3-dialquilcuatertiofenos)

PTT: Poli(3,4-alquiltertiofeno)

PVP: Poli(vinilfenil).

RFID: Radio Frequency Identification

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

SAM: Self-Assembled Monolayer

SEM: Scanning Electron Microscopy

TBAB: Bromuro de tetrabutilamonio

TCBG: Top-Contact/Bottom-Gate

TCNQ: 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano

TCT: Tetraceno[2,3-*b*]tiofeno

TCTG: Top-Contact/Top-Gate

TD-DFT: Time Dependent Density-Functional Theory

TMS: Tetrametilsilano

TP: Two-Photon

TPA: Two-Photon Absorption

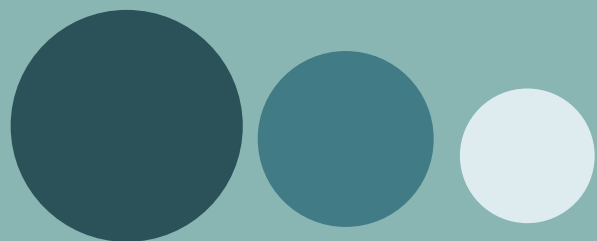
TPE: Two-Photon Excitation

TPEF: Two-Photon Excitation Fluorescence

TPI: 2,4,5-trifenilimidazol

TPM: Two-Photon Microscopy	σ_2 : Sección transversal de TPA
TPP: 1,3,5-trifenil-2-pirazolina	μ_e : Movilidad eléctrica para el transporte de electrones
TTF: Tetratiafulvaleno	μ_{exc} : Momento dipolar en el estado excitado
TzQ: 1,2,3-triazol[4,5 <i>g</i>]quinoxalina	μ_f : Momento dipolar en el estado fundamental
UV: Ultravioleta	μ_h : Movilidad eléctrica para el transporte de huecos
V_{oc}: Voltaje de circuito abierto	ϕ : Rendimiento cuántico de fluorescencia
V_T: Voltaje umbral	$\tau_{1/2}$: Tiempo de vida medio
XRD: X-Ray Diffraction	η o PCE : Eficiencia de conversión
1D: Unidimensional	
2D: Bidimensional	
3D: Tridimensional	
2H- BTz: 2H-benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol	
6T: Sextiofeno	
α : Coeficiente de absorción	
Λ : Periodo de red	
λ_{abs} : Longitud de onda de absorción	
λ_b : Longitud de onda de bombeo	
λ_{Bragg} : Longitud de onda de Bragg	
λ_{ASE} : Longitud de onda de emisión ASE	
λ_{DFB} : Longitud de onda de emisión de un láser DFB	
λ_e : Energía de reorganización para el transporte de electrones	
λ_{em} : Longitud de onda de emisión	
λ_{exc} : Longitud de onda de excitación	
λ_h : Energía de reorganización para el transporte de huecos	
λ_{em}^{TP} : Longitud de onda de emisión en condiciones de excitación de 2 fotones	
λ_{exc}^{TP} : Longitud de onda de excitación en condiciones de 2 fotones	
Δf : Función de polaridad Onsager	
Δv : Desplazamiento de Stokes	

Resumen



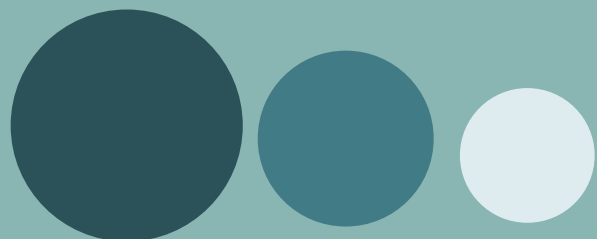
En una sociedad tan tecnológica como la actual, en la que gran parte de nuestra actividad cotidiana implica el uso de dispositivos optoelectrónicos, el diseño y construcción de nuevos materiales, con nuevas propiedades y aplicación en dispositivos de última generación, constituye un objetivo fundamental de muchas líneas de investigación.

En este sentido, los materiales orgánicos se han establecido como una firme alternativa a los materiales inorgánicos y metálicos tradicionalmente utilizados, debido a su bajo coste, flexibilidad, facilidad de fabricación y propiedades sintonizables.

En la presente Tesis Doctoral, se han diseñado y sintetizado diferentes compuestos heterocíclicos derivados de los núcleos de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol y 1,8-naftalenimida y se ha evaluado la multifuncionalidad de los mismos, estudiando sus propiedades en aplicaciones electrónicas como semiconductores en transistores de efecto campo orgánicos (OFETs, del inglés Organic Field Effect Transistor), fotónicas como guías de onda ópticas, láseres orgánicos y cromóforos capaces de absorber dos fotones y, por último, se ha hecho un diseño racional de compuestos con posible potencial en aplicaciones optoelectrónicas como células solares.

Asimismo, el empleo de cálculos computacionales ha permitido llevar a cabo el diseño molecular de los compuestos a sintetizar, seleccionando a priori los candidatos más prometedores y evitando así, síntesis innecesarias. Por otro lado, la Química Computacional también ha permitido justificar muchos de los resultados obtenidos de forma experimental permitiendo así, establecer interesantes relaciones estructura/propiedad.

Objetivos

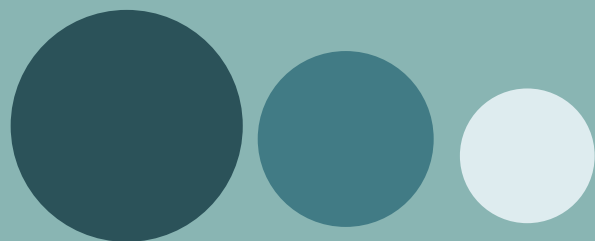


La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo principal el diseño y síntesis de diferentes derivados heterocíclicos basados en los núcleos de 2*H*-benzo[*d*]1,2,3-triazol y 1,8-naftalenimida y la aplicación de los mismos en el campo de la optoelectrónica, con el fin de obtener materiales multifuncionales. Además, se pretende establecer una relación estructura/propiedad, ya que es un aspecto de vital importancia a la hora de desarrollar nuevos materiales.

A continuación, se detallan los objetivos específicos de la presente memoria:

- Realizar la síntesis de alquenil D- π -A- π -D derivados de 2*H*-benzo[*d*]1,2,3-triazol y alquiniol derivados D- π -A del núcleo de 1,8-naftalenimida mediante reacciones de acoplamiento cruzado C-C y estudiar las propiedades eléctricas de estos compuestos como semiconductores en OFETs.
- Llevar a cabo la síntesis de nuevos derivados de 2*H*-benzo[*d*]1,2,3-triazol y 2*H*-[1,2,3]triazol[4,5-*g*]quinoxalina.
- Estudiar las propiedades de autoensamblaje y el comportamiento como guías de onda óptica de todos los derivados sintetizados hasta el momento.
- Evaluar la aplicabilidad de los derivados de 1,8-naftalenimida como láseres orgánicos.
- Realizar un estudio fotofísico bajo condiciones de excitación de uno y dos fotones de varias familias de compuestos con el fin de obtener una relación estructura/propiedad importantísima para el diseño de nuevos cromóforos capaces de absorber dos fotones. Las familias de compuestos estudiadas son las siguientes: alquiniol derivados basados en los núcleos de benzotriazol y benzotiadiazol (sintetizados anteriormente por nuestro grupo de investigación), alquenil derivados de benzotriazol y alquiniol derivados de 2*H*-[1,2,3]triazol[4,5-*g*]quinoxalina.
- Diseñar y sintetizar nuevos derivados del núcleo de 2*H*-benzo[*d*]1,2,3-triazol para su posible aplicación como células solares orgánicas.
- Realizar diversos cálculos computacionales para todos los compuestos sintetizados con el fin de poder predecir algunas propiedades y seleccionar así, los compuestos más prometedores a ser sintetizados. Además, con estos cálculos se pretende poder explicar algunos resultados obtenidos experimentalmente y obtener así una relación estructura/propiedad.

Introducción



Introducción

La presente Tesis Doctoral está centrada en la síntesis de nuevos compuestos derivados de los núcleos de benzotriazol y naftalenimida, y en el estudio de las propiedades de los mismos en aplicaciones electrónicas como semiconductores en transistores de efecto campo orgánicos (OFETs, Organic Field Effect Transistor), fotónicas como guías de onda ópticas, láseres orgánicos y cromóforos capaces de absorber dos fotones, y, por último, en aplicaciones optoelectrónicas como células solares (Figura 1).

La síntesis y el diseño de estos compuestos se han intentado llevar a cabo siguiendo algunos principios de la Química Sostenible con el fin de minimizar el impacto medioambiental. Por este motivo, se ha empleado la Química Computacional para el diseño de los compuestos con el fin de evitar síntesis innecesarias, y los procesos sintéticos se han llevado a cabo, fundamentalmente, mediante reacciones de acoplamiento C-C bajo radiación microondas.

Por todo ello, a continuación, se hará una breve introducción de estos aspectos, en la que se recogen los fundamentos y el estado actual de cada tema.

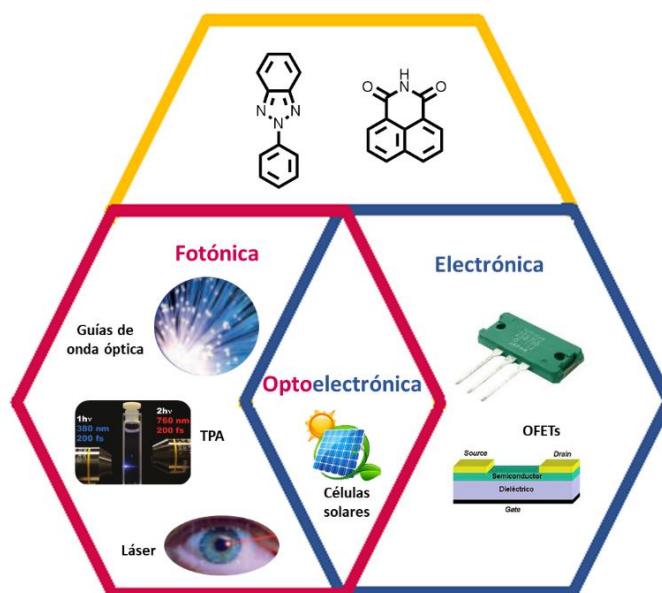


Figura 1. Resumen esquemático del trabajo realizado en la presente tesis doctoral.

1. Electrónica y fotónica orgánica: La nueva era tecnológica.

Vivimos en un mundo cada vez más tecnológico, donde las comunicaciones, la economía, y hasta la salud se ven afectadas positivamente por el progreso de la tecnología. Los ordenadores, televisiones y teléfonos móviles ocupan hoy en día gran parte de nuestro tiempo y nos permiten estar comunicados e informados a cualquier hora y en cualquier lugar del mundo. Este gran desarrollo tecnológico, que nos facilita

la realización de todas y cada una de las actividades que llevamos a cabo en nuestro día a día, es debido en gran medida gracias al progreso de la electrónica y más recientemente, de la fotónica.

La tecnología electrónica estudia el transporte de electrones mientras que la fotónica sustituye los electrones por fotones, las partículas que componen la luz. De este modo, en la tecnología fotónica los microprocesadores de los dispositivos pasan de depender de señales eléctricas a utilizar la luz como conductora de la información. Es conocido que los fotones son capaces de transmitir, almacenar y manejar información de forma más rápida que los electrones y, además, el transporte y la manipulación de información mediante fotones evita las pérdidas resistivas de alta frecuencia y el calentamiento asociados con el movimiento de electrones en metales. Este hecho podría permitir que en un futuro la fotónica sustituyera por completo a la electrónica, pero a día de hoy los dispositivos electrónicos, fotónicos, así como los optoelectrónicos son imprescindibles para el desarrollo de muchas disciplinas como las comunicaciones, la medicina y la robótica.¹

La mayoría de componentes electrónicos y fotónicos actuales están constituidos por metales y materiales inorgánicos. La combinación de experiencia en el diseño y fabricación, y una sólida posición en el mercado hace que estos materiales sean prácticamente irremplazables. Sin embargo, la escasez en algunos de estos metales, la rigidez estructural de estos materiales y los elevados costes de producción, hace necesaria la búsqueda de nuevos materiales con mejores prestaciones, entre los cuales los compuestos orgánicos han jugado un papel muy destacado. De este modo, surgen así las subramas: electrónica y fotónica orgánica.

Los materiales orgánicos utilizados en electrónica y fotónica orgánica (compuestos electroactivos y fotoactivos), denominados semiconductores orgánicos, suelen estar compuestos por sistemas π -conjugados. Estos materiales se caracterizan por su capacidad de generar y transportar portadores de carga, por la capacidad de absorber y emitir luz en la región de la longitud de onda que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano y por sus excelentes propiedades ópticas no lineales.² Los materiales orgánicos fotoactivos y electroactivos basados en sistemas de π -electrones incluyen moléculas pequeñas, oligómeros y polímeros y ofrecen una serie de ventajas con respecto a los materiales inorgánicos:

- Bajo coste de producción: se pueden fabricar dispositivos orgánicos de gran superficie depositando la capa orgánica mediante técnicas sencillas en disolución

¹ L. R. Dalton, P. Gunter, M. Jazbinssek, O. Kwon, P. A. Sullivan, *Organic Electro-Optics and Photonics: Molecules, Polymers, and Crystals*, Cap.1, Cambridge University Press, **2015**, págs. 1-10.

² O. Ostroverkhova, *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*, Cap.1, Elsevier, **2018**, págs. 3-42.

como electro-spray o impresión 3D. Estas técnicas son mucho más baratas que las empleadas para la deposición de compuestos inorgánicos basadas generalmente en procesos físicos como la deposición en fase vapor.³

- Mayor ligereza y flexibilidad mecánica de los semiconductores orgánicos frente a los inorgánicos que suelen ser pesados y rígidos.
- Propiedades físicas y químicas modulables: debido a la gran versatilidad de la síntesis química, la estructura química de los compuestos orgánicos es fácilmente modificable. La estructura química de un compuesto está íntimamente relacionada con las propiedades que presentan los dispositivos construidos a partir del mismo. De esta manera, pequeñas modificaciones en la estructura química de un compuesto determinado permiten modular las propiedades de los materiales obtenidos a partir del mismo de una forma eficaz. Así, se podrían fabricar materiales “a la carta”.
- Mayor densidad de empaquetamiento molecular debido al reducido tamaño de las moléculas orgánicas (entre 1 y 10 nm), lo que conlleva una mayor eficacia de los dispositivos.
- Biocompatibilidad: algunos dispositivos orgánicos son capaces de incorporarse en el organismo humano sin que se produzca rechazo y contaminación.

A pesar de todas estas ventajas, los compuestos orgánicos aún presentan varios inconvenientes que deben superarse para permitir la explotación completa de la optoelectrónica orgánica. Entre estos inconvenientes están el menor tiempo de vida útil con respecto a los compuestos inorgánicos, la inestabilidad de los compuestos al aumentar la temperatura y la dificultad de controlar el autoensamblaje de moléculas orgánicas en patrones ordenados de forma reproducible. No obstante, estos inconvenientes se pueden afrontar con un mayor conocimiento de las propiedades electrónicas y fotónicas de estos nuevos materiales y con el desarrollo de mejores herramientas analíticas no destructivas, no invasivas y de alta velocidad para detectar y medir lo que está sucediendo con respecto a la estructura y composición química cuando los materiales orgánicos se ensamblan e integran en estructuras y dispositivos electrónicos y fotónicos.⁴

Debido a las excelentes propiedades mostradas por los semiconductores orgánicos, se ha estudiado la integración de los mismos en una gran variedad de aplicaciones electrónicas, fotónicas y optoelectrónicas como OFETs, diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs, Organic Light-Emitting Diode), células solares, cromóforos TPA

³ K. Yoshino, Y. Ohmori, A. Fujii, M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2007**, *46*, 5655–5673.

⁴ J. Clark, G. Lanzani, *Nature Photonics*, **2010**, *4*, 438-446.

(Two Photon Absorption), guías de onda ópticas, láseres, amplificadores y moduladores (Figura 2).⁵

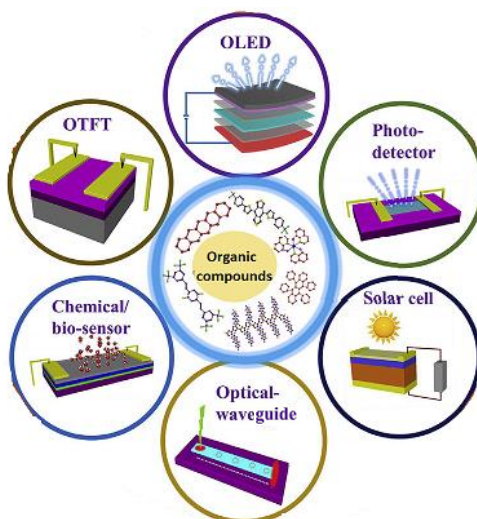


Figura 2. Diferentes aplicaciones de los compuestos orgánicos en el campo de la optoelectrónica.

Los OFETs han sido aplicados con éxito en dispositivos electrónicos desde hace años. Actualmente, se están estudiando para aplicaciones electrónicas de bajo coste, flexibles o desechables, como las etiquetas de identificación por radiofrecuencia (RFID, Radio Frequency Identification).⁶

Los láseres orgánicos obtenidos son modulables debido a que los semiconductores orgánicos ofrecen la posibilidad de ajustar la estructura química para obtener las características deseadas (como la longitud de onda de emisión).

Las células solares semiconductoras inorgánicas están bien desarrolladas y se están implementando en todo el mundo; sin embargo, el alto coste de su fabricación y la escasez de estos materiales limitan en última instancia su aplicación generalizada como fuente de energía renovable. En este sentido y con el fin de solventar estas dificultades, en los últimos años se está haciendo un gran esfuerzo en el desarrollo de células solares orgánicas que podrían reducir en gran medida el coste de producción, haciéndolas útiles para una amplia gama de entornos. Así, la obtención de células solares orgánicas más baratas permitiría, por ejemplo, su instalación en aldeas africanas que carecen de acceso a la electricidad estándar en la red, lo que proporcionaría a las poblaciones rurales una alternativa más segura y barata al queroseno.⁷

A pesar de las excelentes propiedades demostradas en estos dispositivos orgánicos, la comercialización de la mayoría de estos dispositivos sigue siendo una

⁵ G. Carnicella, *Organic Materials for Photonics: Properties and Applications*. Tesis doctoral, University College London, 2019.

⁶ M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 566–584.

⁷ S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 923-925.

perspectiva lejana. No obstante, otros dispositivos como los OLEDs están mucho más desarrollados y ya están disponibles comercialmente en pantallas de portátiles, televisiones y teléfonos móviles (**Figura 3**). La línea Samsung Galaxy de teléfonos inteligentes basados en OLEDs ocupa una parte importante del mercado mundial de teléfonos inteligentes.



Figura 3. Pantalla flexible formada por OLEDs.

Se puede concluir que, debido a las excelentes propiedades de los materiales orgánicos, las posibles aplicaciones futuras de los dispositivos orgánicos son enormes e incalculables.

2. Introducción a la Química Sostenible.

Un aspecto importante a la hora de sintetizar nuevos materiales es la preservación del medio ambiente en combinación con el progreso tecnológico y, para ello, existen herramientas que permiten hacer los procesos químicos y de fabricación más sostenibles. Entre estas herramientas se encuentra la Química Computacional, que permite, entre otras muchas aplicaciones, realizar un diseño racional de las estructuras a estudiar evitando así síntesis innecesarias. Por otro lado, en la presente tesis doctoral también se llevan a cabo reacciones bajo radiación microondas que permite disminuir, en gran medida, el impacto medioambiental, ya que se reducen drásticamente los tiempos de reacción y las cantidades de disolventes. Todo ello conlleva un ahorro energético y, por tanto, económico que contribuye a cuidar el medioambiente.

2.1. Química Computacional.

Gracias al vertiginoso desarrollo de los ordenadores, las Matemáticas, la Física y la Química, a finales de los años setenta apareció un nuevo campo de conocimiento: la Química Computacional.⁸

A menudo, se comete el error de hablar de Química Computacional y Química Teórica de forma indistinta, pero se trata de dos términos diferentes. La Química Teórica hace referencia a la descripción matemática de la Química, mientras que la Química Computacional emplea modelos matemáticos para la predicción de diversas propiedades químicas y físicas utilizando ordenadores. La Química Teórica incluye los

⁸ S. M. Bachrach, *Computational Organic Chemistry*, Cap.1, Wiley, 2014, págs. 1-37.

desarrollos de la Química Cuántica, la Mecánica Cuántica y la Mecánica Estadística, y estos desarrollos pueden transformarse en algoritmos susceptible de programarse. Por tanto, la Química Computacional puede considerarse una evolución de la Química Teórica.

La aparición de la Química Computacional hizo que se cambiase el pensamiento de que la Química es una ciencia puramente experimental y a partir de entonces, los ordenadores han invadido los laboratorios de investigación.

Mediante la Química Computacional se pueden estudiar diversas propiedades y parámetros como: la estructura molecular de un compuesto, momento dipolar, polarizabilidad, reactividad química, espectros IR, UV y RMN, energías relativas de varias moléculas, velocidad de una reacción, etc. Para hacerlo se emplean diversos métodos que se clasifican en dos categorías: Mecánica Molecular y Mecánica Cuántica. A su vez, dentro de los métodos mecanocuánticos se distinguen los métodos *ab initio*, semiempíricos y DFT. Por otro lado, otro amplio campo de estudio de esta disciplina es la dinámica molecular, que permite el estudio de parámetros en función del tiempo.^{9,10,11}

La elección de un método u otro para llevar a cabo un cálculo computacional viene determinada por el sistema estudiado (entendiéndose por “sistema” una molécula o conjunto de ellas que pueden interactuar o no), por la disponibilidad de parámetros, por los recursos temporales e informáticos disponibles, y por el tipo de información que se desea obtener. Si se está interesado en las propiedades de una molécula con pocos electrones, como un radical libre pequeño o un ion, se suelen emplear métodos *ab initio*. Por otro lado, cuando los sistemas moleculares son grandes, las dificultades para llevar a cabo estos cálculos aumentan, pues los recursos computacionales requeridos son grandes. Por ello, es necesario efectuar simplificaciones en el modelo teórico, y de esas simplificaciones surgen los métodos semiempíricos y la mecánica molecular.

La importancia de la Química Computacional ha sido reconocida mundialmente. En 1998 los profesores John Pople y Walter Kohn recibieron el premio Nobel de Química (**Figura 4**). El primero por su contribución al desarrollo del programa Gaussian 70 y por el desarrollo continuo de estos cálculos a lo largo de los años, y el segundo por el desarrollo de la teoría de funcionales de la densidad, que ha sido de gran utilidad en la Química Teórica. Pero no es el único premio Nobel asociado con esta disciplina: en el año 2013, M. Karplus, M. Levitt y A. Warshel también fueron galardonados con el premio Nobel de Química por sus aportaciones en la Química Computacional.

⁹ E. G. Lewards, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Cap.1, Springer, **2011**, págs. 1-7.

¹⁰ B. F. Yates, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, **2005**, *101*, 210–234.

¹¹ K. Jackson, S. K. Jaffar, R. S. Paton, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.*, **2013**, *109*, 235-255.



Figura 4. W. Kohn y J. Pople, Premios Nobel de Química de 1998.

Hay que destacar que la Química Computacional no compite con las técnicas experimentales tradicionales, ya que las dos aproximaciones son complementarias. Gracias a la Química Computacional se pueden explicar y entender resultados obtenidos de forma experimental y además se puede predecir el comportamiento de ciertas reacciones, así como las propiedades de nuevos materiales y descartar así los candidatos no deseados. Este hecho supone un gran ahorro de tiempo, reactivos químicos y dinero.¹²

2.2. Reacciones bajo radiación microondas.

El interés por el empleo de radiación microondas ha crecido exponencialmente en los últimos años para aplicaciones químicas y se ha convertido en una fuente de energía no convencional ampliamente aceptada para realizar síntesis orgánica. La síntesis orgánica asistida por microondas es una técnica respetuosa con el medio ambiente utilizada para acelerar una gran variedad de reacciones químicas.¹³

Cuando se emplea calefacción convencional, el calor pasa primero a través de las paredes del recipiente para después alcanzar el disolvente y los reactivos, y éste es un método lento e ineficaz para transferir energía al sistema de reacción. Sin embargo, cuando se utiliza radiación microondas, se produce un acoplamiento directo de la energía microondas (MO) con las moléculas presentes en la mezcla de reacción, lo que provoca un calentamiento rápido y homogéneo y con ello, una aceleración de la velocidad de reacción. Este proceso no está limitado por la conductividad térmica del recipiente ya que la magnitud de la transferencia de energía depende de las propiedades dieléctricas de las moléculas. Los compuestos con altas constantes dieléctricas tienden a absorber energía MO mientras que las sustancias menos polares y los materiales cristalinos muy ordenados son malos absorbentes (**Tabla 1**). De esta manera, la absorción de la radiación y el calentamiento se pueden realizar de forma selectiva.¹⁴

¹² G. Cuevas, *Introducción a la química computacional*, Cap.1, FCE, **2003**, págs. 11-26.

¹³ R. S. Varma, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 5866–5878.

¹⁴ A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, P. Prieto, *Alternative Energy Sources for Green Chemistry*, Cap.1, Springer, Berlín, **2016**, págs. 1-33.

Tabla 1. Diferencias entre la calefacción microondas y la calefacción convencional

Calefacción microondas	Calefacción convencional
Acoplamiento energético	Conducción/convención
Acoplamiento a nivel molecular	Calentamiento superficial
Rápido	Lento
Volumétrico	Superficial
Selectivo	No selectivo
Dependencia con las propiedades del material	Menor dependencia

En las reacciones llevadas a cabo bajo radiación microondas se pueden obtener rendimientos más altos, emplear condiciones de reacción más suaves, tiempos de reacción más cortos y las reacciones son más limpias (menos reacciones secundarias).^{15,16} De hecho, incluso las reacciones que no ocurren por calentamiento convencional pueden tener lugar bajo radiación microondas.

En combinación con condiciones libres de disolvente, los métodos de microondas proporcionan una tecnología eficiente y segura que cumple con los requisitos de la "Química verde".^{17,18} En estas condiciones, el efecto de la radiación microondas se hace más evidente en términos de eficiencia energética y especialmente en rendimiento y selectividad ya que es directamente absorbida por el sustrato y no por el disolvente.

Además, es importante destacar que los reactores microondas modernos aparte de ser más seguros, permiten el control preciso de parámetros clave, como la potencia inicial de microondas, la temperatura de reacción y, en el caso de reacciones en recipientes sellados, la presión interna, lo que resulta en una mejor reproducibilidad.¹⁹

3. Núcleos de 2H-benzo[d]1,2,3-triazol y 1,8-naftalenimida.

Los núcleos de 2H-benzo[d]1,2,3-triazol y 1,8-naftalenimida empleados en la presente tesis doctoral tienen un gran potencial de aplicación en el campo de la optoelectrónica debido a sus interesantes propiedades químicas y estructurales.

- 2H-benzo[d]1,2,3-triazol.

El núcleo de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol (2H-BTz), cuyos derivados son objeto de estudio de este trabajo, es un sistema heterocíclico que contiene tres átomos de nitrógeno y presenta dos tautómeros, el 1H y el 2H, los cuales han sido estudiados en

¹⁵ F. A. Bassyouni, S. M. Abu-Bakr, M. A. Rehim, *Res. Chem. Intermed.*, **2012**, *38*, 283–322.

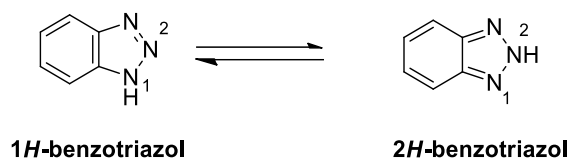
¹⁶ A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 164-178

¹⁷ V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 629–639.

¹⁸ C. R. Strauss, R. S. Varma, *Top. Curr. Chem.*, **2006**, *266*, 199–231.

¹⁹ A. Mishra, R. Dubey, *Green Chemistry for Environmental Remediation*, Cap.13, Scrivener Publishing LLC, **2013**, págs. 379-424.

los últimos años como núcleos para la formación de compuestos con transferencia de carga intramolecular (ICT) (**Esquema 1**).



Esquema 1. Tautómeros de benzotriazol.

Este núcleo presenta una deficiencia de electrones moderada debido al enlace imina (C=N) en su esqueleto y a que el carácter aromático del 2H-BTz es mayor con respecto a otros núcleos aceptores de electrones.²⁰ Debido a esto, la aromaticidad de BTz da como resultado un aumento en el nivel energético LUMO, disminuyendo así su capacidad como aceptor de electrones. Estudios previos basados en datos espectrales y mediciones electroquímicas, sugieren que BTz actúa más como un fragmento neutro de electrones, en lugar de aceptor, en sistemas oligoméricos. Sin embargo, en sistemas poliméricos, BTz presenta la apariencia de un buen aceptor de electrones debido a la estructura de banda y a una disminución del salto energético HOMO-LUMO que tiene lugar cuando las unidades oligoméricas se unen para dar estructuras conjugadas extendidas.²¹

Además, la fácil sustitución en el enlace N-H de la unidad 2H-BTz lo hace interesante debido a que permite la modificación de sus propiedades estructurales y electrónicas.²² El comportamiento electrónico de estos compuestos también se puede modular variando los sustituyentes del anillo bencénico.²³

En los últimos años, ha aumentado el interés por el núcleo de benzotriazol y se han llevado a cabo diversos estudios de compuestos poliméricos derivados de este núcleo en aplicaciones optoelectrónicas, principalmente como células solares²⁴ y OLEDs.^{25,26} Sin embargo, son pocos los estudios en los que se ha utilizado este núcleo como molécula discreta. Debido a este hecho y a las interesantes propiedades que presenta, nuestro grupo de investigación ha decidido sintetizar diferentes derivados basados en este núcleo, estudiar su comportamiento en diversas aplicaciones optoelectrónicas y obtener así una relación estructura-propiedad.

²⁰ B. O Liu, S. Ye, Y. Zou, B. Peng, Y. He, K. Zhou, *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, *212*, 1489-1496.

²¹ D. Patel, F. Feng, Y. Ohnishi, A. Abboud, S. Hirata, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2599-2612.

²² I. A. Jessop, M. Bustos, D. Hidalgo, C. A. Terraza, A. Tundidor-Camba, M. A. Pardo, D. Fuentealba, M. Hssein, J.C. Bernede, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2016**, *11*, 9822-9838.

²³ H. Wettach, F. Pasker, S. Hoger, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 9513-9515.

²⁴ M. Karakus, D. H. Apayd, D. E. Yildiz, L. Toppare, A. Cirpan, *Polymer*, **2012**, *53*, 1198–1202.

²⁵ A. Balan, D. Baran, L. Toppare, *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 1029–1043.

²⁶ S. C. Cevhera, D. Kelesb, G. Hizalanc, L. Topparea, A. Cirpan, *Synthetic Metals*, **2018**, *244*, 1–9.

- *1,8-naftalenimida.*

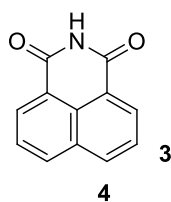


Figura 5. Núcleo de 1,8-naftalenimida.

El núcleo de 1,8-naftalenimida (**Figura 5**) es un interesante electroatractor que ha sido ampliamente estudiado en los últimos años debido a sus propiedades únicas:

- Estructura plana con una gran estabilidad química.
- Los espectros de absorción y emisión están en el rango UV-Visible.
- Los derivados de este núcleo son altamente fluorescentes, poseen altos rendimientos cuánticos de fluorescencia y grandes desplazamientos de Stokes.
- Alta resistencia al fotoblanqueo.
- Alto Brillo (comparable al de las cumarinas).²⁷

Además de estas excelentes propiedades, este núcleo ha despertado el interés de cada vez más investigadores debido a la gran versatilidad sintética que presenta, lo cual proporciona una gran variedad de opciones de diseño. Se pueden llevar a cabo modificaciones sintéticas mediante la introducción de diversos grupos funcionales a través del enlace imida, o bien introduciendo grupos en las posiciones periféricas 3 y 4 del anillo de naftaleno.²⁸

Otro enfoque fructífero para controlar las propiedades de las naftalenimidias es extender el sistema de anillos aromáticos para crear derivados aromáticos o heteroaromáticos fusionados.²⁹

Mediante estas modificaciones se pueden modular las propiedades ópticas, fotofísicas, térmicas, electroquímicas, electroluminiscentes y fotoeléctricas de los derivados de naftalenimida estudiados.³⁰

Uno de los estudios llevados a cabo para este núcleo es la variación de las propiedades fotofísicas con la introducción de diversos grupos en la posición 4 del anillo de naftaleno. La introducción de un grupo nitro en esa posición da lugar a compuestos

²⁷ R. Jin, *Mol. Phys.*, **2013**, *111*, 3793–3800.

²⁸ R. M. Duke, E. B. Veale, F. M. Pfeffer, P. E. Krugerc, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 3936–3953.

²⁹ S. Banerjee, E. B. Veale, C. M. Phelan, S. A. Murphy, G. M. Tocci, L. J. Gillespie, D. O. Frimannsson, J. M. Kelly, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 1601-1618.

³⁰ D. Gudeika, *Synth. Met.*, **2020**, *262*, 116328.

con una amplia banda de absorción a 360 nm y generalmente no fluorescentes. Esto se debe, en parte, a que los átomos de oxígeno altamente electronegativos restringen la conjugación del nitrógeno dador con el resto del fluoróforo, bloqueando eficazmente la transferencia de carga intramolecular. Por el contrario, si se introduce un grupo amino, se aumenta el carácter ICT del fluoróforo y se obtienen bandas de absorción y emisión alrededor de 450 y 550 nm, respectivamente. Este grupo provoca un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción y emisión hacia mayores longitudes de onda y un aumento en la intensidad de la emisión.³¹

Además, cabe destacar que los espectros de emisión de muchos derivados de naftalenimida son sensibles a la polaridad del entorno circundante. Este hecho permite modificar las propiedades fotofísicas de los compuestos utilizando disolventes con distintas polaridades.³²

Debido a las interesantes propiedades que presentan, las naftalenimidias han encontrado aplicaciones en muchas áreas de la química como sensores fluorescentes, detección de cationes y aniones biológicamente relevantes, sondas químicas, OLEDs, marcadores fluorescentes, cristales líquidos, etc.^{33,34,35} En la **Figura 6** se muestran algunos de los derivados de naftalenimida que han encontrado aplicación en el campo de la optoelectrónica.

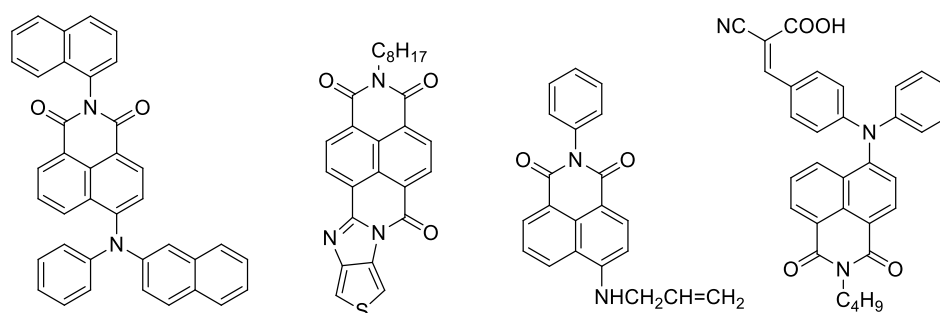


Figura 6. Derivados del núcleo de naftalenimida con potencial aplicación en el campo de la optoelectrónica. De izquierda a derecha, estos compuestos se han utilizado como OLED,³⁶ OFET,³⁷ cristal líquido³⁸ y célula solar.³⁹

³¹ C. Geraghty, C. Wynne, R. B. P. Elmes, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 437, 213713.

³² G. Saito, D. Velluto, M. Resmini, *R. Soc. Open Sci.*, **2018**, 5, 172137.

³³ R. Kumaria, D. Sunila, R. S. Ningthoujamb, *Bioorg. Chem.*, **2019**, 88, 102979.

³⁴ H. Xiao, M. Chen, G. Shi, L. Wang, H. Yin, C. Mei, *Res. Chem. Intermed.*, **2010**, 36, 1021–1026.

³⁵ D. Staneva, S. Angelova, I. Grabchev, *Sensors*, **2020**, 20, 3501.

³⁶ S. O. Jung, W. Yuan, J. U. Ju, S. Zhang, Y. H. Kim, J. T. Je, S. K. Kwon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2009**, 514, 45-54.

³⁷ R. Ponce Ortiz, H. Herrera, M. J. Mancheño, C. Seoane, J. L. Segura, P. Mayorga Burrezo, J. Casado, J. Teodomiro, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 1-11.

³⁸ I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinovb, S. Guittonneauc, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1291-1296.

³⁹ F. Sahiner, A. K. Ali, S. Denizalti, Z. Kandemird, S. Erten-Ela, *New J. Chem.*, **2020**, 44, 15526-15537.

Capítulo 1

Derivados de benzotriazol y
naftalenimida como
semiconductores en OFETs



1.1. Introducción

Un transistor de efecto campo (FET, Field-Effect Transistor) es un transistor en el cual se induce una carga neta espacial en un material semiconductor por la aplicación de un campo eléctrico. Esta carga es polarizada aplicando una diferencia de potencial entre los electrodos en contacto con el semiconductor.

El fundamento del FET fue propuesto por primera vez por Lilienfeld en 1930,¹ pero no fue hasta 1947 cuando tuvo lugar la invención del primer FET por los investigadores John Bardeen, William Shockley y Walter Brattain. Esta invención se considera uno de los mayores descubrimientos del siglo XX, ya que es el componente básico de la electrónica moderna.² Los transistores de efecto campo convencionales utilizan como semiconductor un material inorgánico (generalmente silicio), pero la electrónica inorgánica tiene algunas limitaciones tecnológicas, por lo que surgieron los transistores de efecto campo orgánicos (OFETs). En los OFETs la capa activa está compuesta por un semiconductor orgánico. Hay dos familias principales de semiconductores orgánicos que se pueden utilizar en OFETs: polímeros conjugados y pequeñas moléculas orgánicas conjugadas con bajo peso molecular.³

Las primeras descripciones del efecto de campo en semiconductores orgánicos se remontan a 1970, y unos años más tarde cuando en 1987 Koezuka y col. describieron el primer FET orgánico (OFET), basado en una estructura de politiofeno polimerizado electroquímicamente.⁴

Los semiconductores orgánicos están formados por moléculas unidas entre sí mediante interacciones intermoleculares relativamente débiles como son las fuerzas de Van der Waals. Estas interacciones débiles permiten un procesamiento fácil en disolución y a bajas temperaturas compatible con una gran gama de sustratos como plásticos, lo que ofrece la posibilidad de fabricar dispositivos flexibles y de bajo coste.⁵ Además, la versatilidad de la síntesis orgánica permite la preparación de materiales "a la carta", dado que al modificar químicamente la estructura molecular y funcionalidad se altera la estructura de estado sólido y las propiedades macroscópicas resultantes, siendo así factible sintetizar materiales a medida para usos específicos.

Debido a sus propiedades, los OFETs han sido ampliamente utilizados en electrónica y, actualmente, son candidatos particularmente atractivos para una amplia

¹ G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 365-377.

² M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 4833-4856.

³ P. Samorì, F. Cacialli, *Functional Supramolecular Architectures: For Organic Electronics and Nanotechnology*, Cap. 6, John Wiley & Sons, Londres, **2014**, págs. 651-681.

⁴ I. Kymissis, *Organic Field Effect Transistors. Theory, Fabrication and Characterization*, Cap. 1, Springer, Nueva York, **2009**, págs. 1-3.

⁵ S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4070-4098.

gama de nuevas aplicaciones electrónicas que incluyen electrónica impresa, papel electrónico, etiquetas de identificación por radiofrecuencia (RFID), sensores químicos/biológicos, pantallas de matriz activa, fotodetectores, células de memoria y diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) (Figura 1.1).⁶

Por otro lado, la electrónica orgánica es particularmente susceptible al proceso de miniaturización, por lo que los OFETs son componentes cruciales para desarrollar circuitos orgánicos integrados de bajo coste donde operan como un interruptor o como un amplificador.⁷

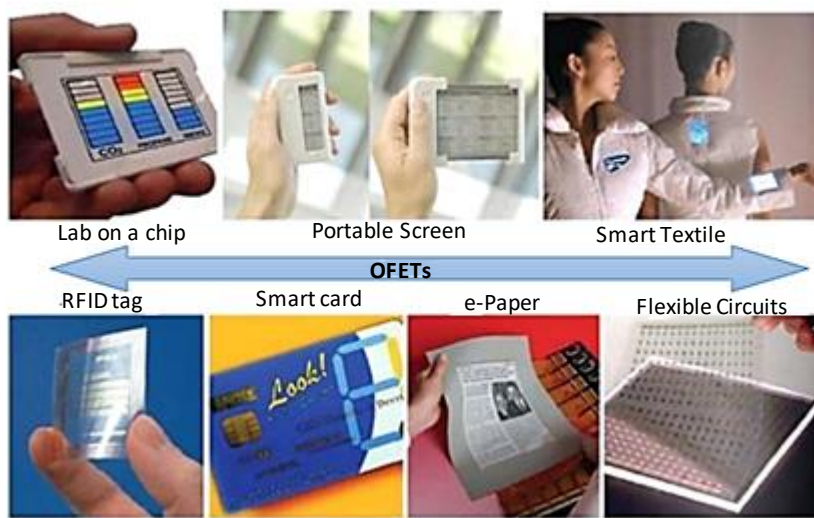


Figura 1.1. Ejemplos de aplicaciones de transistores orgánicos.

1.1.1. Componentes y configuraciones de un OFET.

Un OFET consta de tres componentes fundamentales (Figura 1.2).⁸

- *Electrodos fuente, sumidero y puerta.* Estos electrodos son más comúnmente conocidos por sus nombres en inglés *source*, *drain* y *gate*. Los electrodos fuente y sumidero con un ancho de canal W y separados una distancia L , están en contacto con la capa semiconductor y generalmente están fabricados en oro, aunque también se han utilizado otros metales de alta función de trabajo como Pd, Pt y Ag y polímeros conductores que se pueden imprimir como PEDOT. El electrodo puerta o *gate* está fabricado generalmente de Silicio altamente dopado.

⁶ C. Di, F. Zhang, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2012**, 25, 313-330.

⁷ M. Seth, B. Jean-Luc, *The WSPC Reference on Organic Electronics: Organic Semiconductors*, Cap. 3, World Scientific, Singapore, **2016**, págs. 85-114.

⁸ W. Fix, A. Ullmann, R. Blache, K. Schmidt, *Organic Electronics: Structural and Electronic Properties of OFETs*, Cap.1, WILEY-VCH, Bochum, **2009**, págs. 1-15.

- *Capa de material dieléctrico.* Está fabricada habitualmente por óxidos aislantes como SiO_2 o Al_2O_3 , o materiales poliméricos como, por ejemplo, poli(vinilfenol) (PVP), o poliestireno (PS), entre otros.
- *Capa semiconductor.* Está formada por un material orgánico capaz de propiciar y generar el transporte de carga y conecta los electrodos fuente y sumidero formando el canal por donde fluirá la corriente.⁹

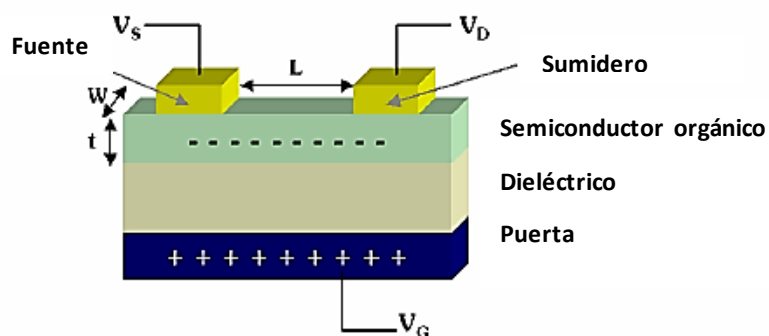


Figura 1.2. Esquema de la estructura de un OFET.

De acuerdo con la configuración adoptada del dispositivo, los OFETs se pueden dividir en cuatro tipos diferentes: contacto superior/puerta superior (TCTG, *top-contact/top-gate*), contacto inferior/puerta superior (BCTG, *bottom-contact/top-gate*), contacto superior/puerta inferior (TCBG, *top-contact/bottom-gate*) y contacto inferior/puerta inferior (BCBG, *bottom-contact/bottom-gate*) (Figura 1.3).

⁹ J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1296-1323.

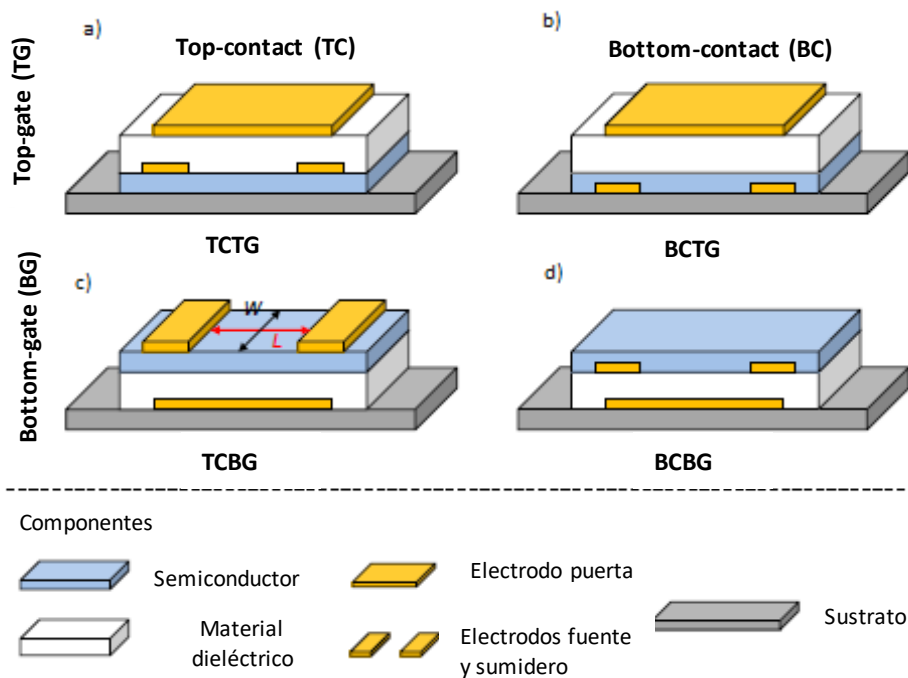


Figura 1.3. Representación esquemática de las configuraciones más comunes en OFETs. (a) *top-contact/top-gate* (TCTG). (b) *bottom-contact/top-gate* (BCTG). (c) *top-contact/bottom-gate* (TCBG). (d) *bottom-contact/bottom-gate* (BCBG).

En la construcción de OFETs, la capa semiconductor puede depositarse antes o después de la deposición de los electrodos fuente y sumidero. En el primer caso tenemos una configuración de contacto superior o *top-contact* (**Figura 1.3a y c**) y en el segundo una configuración de contacto inferior o *bottom-contact* (**Figura 1.3b y d**).

Por otro lado, estas dos configuraciones pueden clasificarse a su vez como *top-gate* y *bottom-gate* dependiendo de la posición del electrodo puerta. En la construcción *top-gate* (**Figura 1.3a y b**), el electrodo puerta es la última capa situada justo encima del material aislante, mientras que en la construcción *bottom-gate* (**Figura 1.3c y d**), el electrodo puerta se encuentra situado directamente sobre el sustrato y sobre él se deposita el material dieléctrico. Generalmente, se utiliza una oblea de silicio como sustrato y electrodo puerta.¹⁰

En comparación con las estructuras de contacto superior, las estructuras de contacto inferior poseen algunas ventajas, ya que los electrodos fuente y sumidero se pueden diseñar en dimensiones de nanoescala a través de métodos de fotolitografía bien establecidos sin dañar los semiconductores orgánicos. Por el contrario, en la estructura de contacto superior, la fijación de los electrodos metálicos generalmente se realiza térmicamente y puede destruir o degradar las capas orgánicas ya que los átomos metálicos pueden difundirse y penetrar en la capa de semiconductor a través de defectos o trampas.⁵ A pesar de las ventajas de la arquitectura de contacto inferior, las

¹⁰ H. Leonel Gomes, *Organic and Printed Electronics. Fundamentals and Applications*, Cap. 5, Pan Stanford Publishing, Singapore, 2016, págs. 147-197.

movilidades de los dispositivos de contacto inferior son menores que las de los dispositivos de contacto superior. Este hecho se atribuye a la formación de pequeños granos en los electrodos metálicos más ásperos, lo que conduce a una mayor resistencia de contacto. Debido a la menor resistencia de contacto en los dispositivos de contacto superior, esta geometría es la más utilizada para la construcción de OFETs de alta movilidad.

Como se ha comentado anteriormente, además de la posición de contacto, la posición del electrodo puerta también afecta significativamente al rendimiento del dispositivo. Los OFETs se han fabricado comúnmente en la configuración de puerta inferior (**Figura 1.3c y d**) en sustratos de Si/SiO₂ debido a que estos sustratos son fácilmente disponibles. En los últimos años, algunos grupos han comenzado a usar la configuración de puerta superior, especialmente la arquitectura BCTG (**Figura 1.3b**). Esta estructura permite la autoencapsulación, ya que la capa dieléctrica cubre el semiconductor orgánico y ralentiza su degradación. Esto tiene grandes ventajas en los OFETs tipo n dado que son altamente sensibles al oxígeno y la humedad. La autoencapsulación de la arquitectura de puerta superior hace que los OFETs tipo n sean más estables en condiciones ambientales.¹¹

1.1.2. Funcionamiento de un OFET.

El funcionamiento de un OFET es análogo al de un interruptor electrónico en el que la corriente fuente-sumidero (I_{SD}) está modulada por el voltaje aplicado al electrodo puerta (V_G). El electrodo fuente está conectado a tierra y todos los demás voltajes se dan en relación con este electrodo. Cuando no se aplica voltaje puerta, no fluye corriente entre los electrodos fuente y sumidero, ya que la capa de semiconductor es intrínseca y, en consecuencia, no conductora, y en este estado el transistor está apagado. Cuando se aplica un voltaje puerta, se induce un campo eléctrico que produce la formación de un canal conductor entre los electrodos fuente y sumidero a causa de una acumulación de portadores de cargas en el interfaz semiconductor/dieléctrico, y en este estado el transistor está encendido. Por tanto, un OFET es un transistor, pero cuyo funcionamiento depende del fenómeno de inducción de carga en el semiconductor orgánico mediante la aplicación de un campo eléctrico, lo que se conoce como efecto campo.¹²

Por otro lado, dependiendo del V_G aplicado, la naturaleza de los portadores de carga que se acumulan en la interfaz semiconductor/dieléctrico es diferente. El voltaje aplicado al electrodo puerta desplaza los niveles energéticos HOMO y LUMO del semiconductor con respecto al nivel de Fermi metálico (EF) de los electrodos fuente y

¹¹ M. Seth, B. Jean-Luc, *The WSPC Reference on Organic Electronics: Organic Semiconductors*, Cap. 2, World Scientific, Singapore, **2016**, págs. 19-83.

¹² Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 53–65.

sumidero, lo que permite la formación del canal de conducción (**Figura 1.4**). Cuando se aplica un voltaje puerta negativo, los orbitales HOMO y LUMO se desplazan hacia niveles energéticos más altos, y esto puede dar como resultado la alineación del orbital HOMO del semiconductor con el nivel de Fermi de los electrodos. Los electrones, entonces, salen del semiconductor provocando la formación de huecos con carga positiva. Por tanto, al aplicarse un V_G negativo, los huecos son los portadores de carga.

Por el contrario, si se aplica un V_G positivo, los orbitales HOMO y LUMO se desplazan hacia valores de energía más bajos, y si el nivel LUMO del semiconductor entra en resonancia con el nivel de Fermi de los electrodos, los electrones se transfieren del metal al orbital LUMO. Por tanto, en este caso los portadores de carga son electrones.²

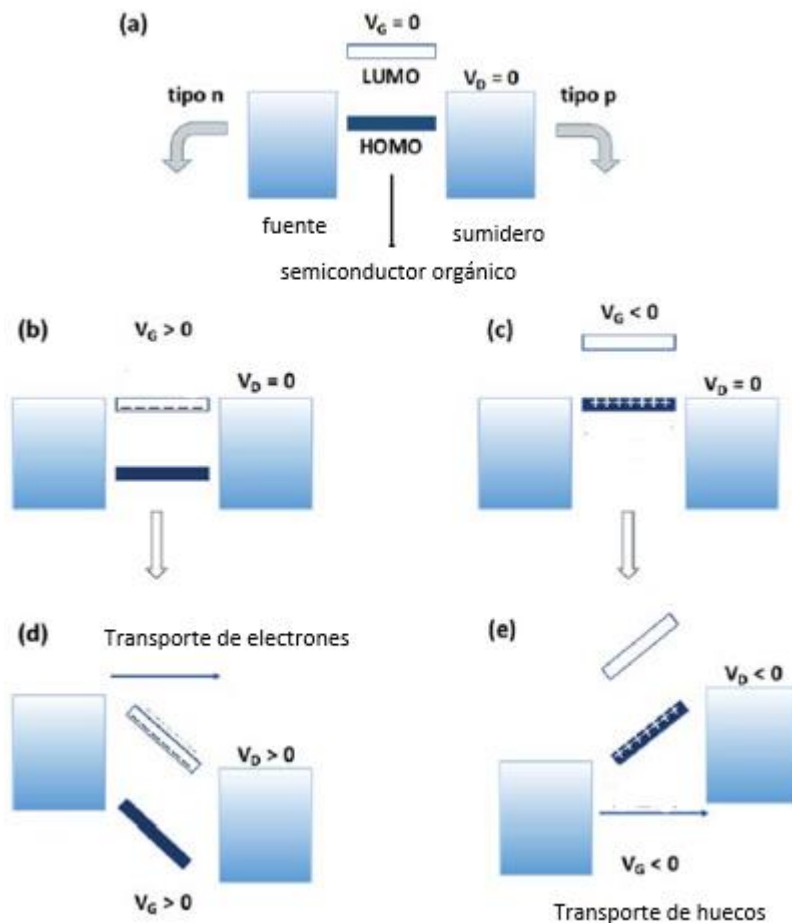


Figura 1.4. (a) Diagrama idealizado de los niveles energéticos de un OFET con respecto a los niveles de Fermi de los electrodos fuente y sumidero para $V_G=0$ y $V_D=0$. (b-d) Representación esquemática del efecto campo, (b) y (d) con acumulación y transporte de electrones, (c) y (e) con acumulación y transporte de huecos.

Los semiconductores pueden clasificarse en función de su capacidad para transportar huecos o electrones, en semiconductores tipo p o tipo n, respectivamente. También existen semiconductores capaces de transportar tanto huecos como

electrones, y se denominan ambipolares.¹³ Hay una gran cantidad de derivados utilizados como semiconductores p como acenos, heteroacenos, oligómeros y copolímeros de acenos y tiofenos, etc. Sin embargo, hasta la fecha, los semiconductores orgánicos de tipo n con alta movilidad son relativamente raros y están menos desarrollados que los semiconductores de tipo p. Esto puede ser debido a la baja estabilidad de la mayoría de los semiconductores orgánicos de tipo n en el aire. Además, los electrodos utilizados normalmente (como Au, Ag, etc.) con una alta función de trabajo son favorables para la inyección de huecos en lugar de electrones. Los electrodos con baja función de trabajo como Ca, Al, Mg, etc. se oxidan fácilmente y son inestables en condiciones ambientales. Por lo tanto, la búsqueda de semiconductores de tipo n con alto rendimiento y estabilidad ambiental es actualmente un desafío.

1.1.3. Técnicas de caracterización de un OFET

Para llevar a cabo la caracterización de un OFET se emplean diversas técnicas con las que se obtiene información sobre las propiedades estructurales, morfológicas y electrónicas de los semiconductores empleados.

- *Espectroscopía FT-Raman.*

La espectroscopía Raman se fundamenta en el estudio del espectro de la luz que es dispersada por la materia. Cuando se incide un haz de luz sobre una molécula o compuesto, ésta puede ser absorbida por la molécula, si la energía de los fotones coincide con la diferencia energética entre dos niveles cuánticos, puede ser dispersada al producirse la colisión entre la molécula y los fotones, independientemente de la energía de los mismos. La mayoría de la radiación dispersada tiene la misma frecuencia y energía que el haz incidente (dispersión Rayleigh), pero una pequeña proporción presenta frecuencias que difieren de la luz incidente debido a que se ha producido intercambio de energía con la molécula durante la colisión (Dispersión Raman), y esta luz dispersada es la que proporciona información a nivel molecular, ya que estas pequeñas variaciones de frecuencias se deben a tránsitos vibracionales de la molécula.

Este fenómeno Raman fue descubierto de forma experimental por Chandrasekhara Venkata Raman en 1928,¹⁴ motivo por el cual recibió el Premio Nobel de Física en 1930.

A pesar de ser una técnica no destructiva, en la que se necesitaba una cantidad muy pequeña de muestra sin necesidad de una previa preparación de la misma, en sus inicios la espectroscopía Raman presentaba varias desventajas.¹⁵ El primer

¹³ Y. Yamashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, *10*, 024313.

¹⁴ a) C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature*, **1928**, *121*, 501-502. b) C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Indian J. Phys.*, **1928**, *2*, 387-398.

¹⁵ M. Schmitt, J. Popp, *J. Raman Spectrosc.*, **2006**, *37*, 20-28.

inconveniente encontrado al registrar los espectros Raman era la debilidad de la señal, ya que de la radiación incidente tan solo un 0,001% se dispersa, y de ésta, solo un 1% es radiación Raman. Por este motivo, para conseguir una señal intensa, era necesario incidir la muestra con un haz altamente energético e intenso, lo cual no era posible debido a las limitaciones tecnológicas en ese momento. Por otro lado, otro inconveniente que presentaba esta espectroscopía es que la fluorescencia es varios ordenes de magnitud más intensa que la señal Raman, lo que da lugar a un enmascaramiento de los espectros Raman por la fluorescencia.

La espectroscopía FT-Raman la cual es utilizada en este trabajo, fue diseñada con el objetivo de eliminar estos inconvenientes. El espectroscopio FT-Raman emplea una fuente de excitación basada en un láser de Nd:YAG (Neodymium doped Yttrium Aluminium Garnet) con una longitud de onda de 1064 nm.¹⁶ La utilización de este láser permite aumentar la intensidad de la señal Raman y reducir del efecto de la fluorescencia como resultado de trabajar en una región de mayor frecuencia, en la región del infrarrojo cercano (NIR).¹⁷

A partir de los espectros FT-Raman se puede obtener información de los modos de vibración muy útil para el análisis estructural de los compuestos, ya que la frecuencia que presentan dichos modos depende en gran medida de la estructura que poseen. Es importante destacar que en los compuestos π -conjugados se produce una deslocalización electrónica determinada, que viene dada por el grado de conjugación efectiva. Esta deslocalización electrónica está muy relacionada con la estructura del esqueleto y, por tanto, cualquier modificación en la nube electrónica π del sistema implica una modificación en la geometría molecular y viceversa. Debido a esto, la espectroscopía Raman no sólo proporciona información estructural, sino que también proporciona información electrónica, permitiendo obtener el grado de longitud de conjugación efectiva en un compuesto determinado.

- *Microscopía de fuerza atómica (AFM)*

La microscopía de fuerza atómica permite estudiar la morfología superficial de muestras a una escala nanométrica.

El microscopio de fuerza atómico posee como fuente de radiación un láser con el cual se hace incidir luz sobre una superficie metálica (cantiléver) que contiene una pequeña punta en su extremo. Esta punta realiza un barrido sobre la superficie de la muestra, y la luz incidida sobre el cantiléver es reflejada hacia un fotodetector (**Figura 1.5**). De esta manera, se puede registrar continuamente la topografía de la superficie, obteniéndose así imágenes 2D o 3D con una resolución de nanómetros, así como datos

¹⁶ N.B. Kavukcuoglu, N. Pleshko, *Comprehensive Biomaterials*, Cap.3, Elsevier, **2011**, págs. 365-378.

¹⁷ J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers (Second Edition)*, Cap.5, Elsevier, **1999**, págs. 207-254.

de rugosidad de manera simultánea. El microscopio de fuerza atómica es capaz de detectar fuerzas atómicas o moleculares del orden de los nanonewton entre la punta de diámetro nanométrico y la muestra. Este microscopio dispone de tres modos de trabajo: contacto (mide la topografía deslizando la punta sobre la superficie de la muestra), no contacto (mide la topografía sin que haya contacto entre la punta y la muestra) y modo tapping (mide la topografía tocando intermitentemente la superficie de la muestra con una punta oscilante).

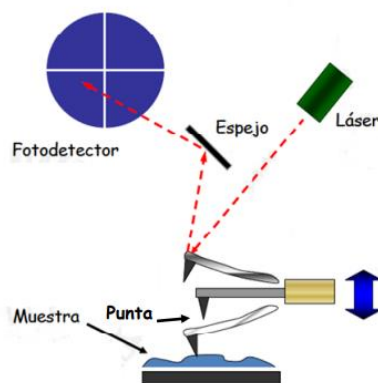


Figura 1.5. Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

- *Difracción de Rayos X (XRD).*

La difracción de Rayos X es un fenómeno físico que se produce cuando un haz de Rayos X de una determinada longitud de onda interactúa con una sustancia cristalina. Esta difracción de Rayos X está basada en la dispersión coherente del haz de Rayos X por parte de la materia (la longitud de onda es igual que la del haz incidente) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

La difracción de Rayos X por un cristal se describe mediante la ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los Rayos X con el espaciamiento interatómico, y viene dada por la **Ecuación 1.1**:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad [\text{Ec. 1.1}]$$

donde d es la distancia entre los pares de planos adyacentes, θ es el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg, λ es la longitud de onda del haz incidente y n denota un número entero.¹⁸

La difracción de Rayos X es, por tanto, una poderosa técnica versátil y no destructiva que ofrece información de la composición química y, por tanto, de la estructura cristalográfica de los materiales. Proporciona información sobre estructuras,

¹⁸ M. Kaliva, M. Vamvakaki, *Polymer Science and Nanotechnology*, Cap.17, Elsevier, Heraklion, 2020, págs. 401-433.

fases, orientaciones de los cristales (textura) y otros parámetros estructurales, como el tamaño medio de grano, la cristalinidad, la deformación y los defectos del cristal.¹⁹

- *Caracterización eléctrica*

Las características eléctricas de los OFETs se pueden extraer de dos representaciones diferentes llamadas curvas de salida (output) y curvas de transferencia (transfer).

En las curvas de salida (output) se mide la corriente fuente-sumidero I_D haciendo un barrido de V_D y manteniendo V_G constante. Por tanto, estas curvas surgen de la representación de I_D frente a V_D a diferentes valores de V_G (**Figura 1.6a**). Se pueden diferenciar dos regímenes característicos en estas representaciones: régimen lineal, donde la corriente fuente-sumidero aumenta casi linealmente con V_D , y régimen de saturación, donde I_D es independiente de V_D . En el régimen lineal ($V_D \ll V_G$), I_D puede expresarse a través de la **Ecuación 1.2**:

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \cdot \mu_{lin} \left[(V_G - V_T) \cdot V_D - \frac{V_D^2}{2} \right] \quad [Ec. 1.2]$$

donde C_i es la capacitancia del material dieléctrico por unidad de área, W y L son el ancho y la longitud del canal, respectivamente, y V_T es el voltaje umbral, a partir del cual se inducen cargas en el semiconductor. En el régimen de saturación ($V_D \geq V_G$), la raíz cuadrada de I_D es linealmente proporcional a V_G y puede expresarse por la **Ecuación 1.3**:

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu_{sat} \cdot C_i (V_G - V_T)^2 \quad [Ec. 1.3]$$

Por otro lado, en las curvas de transferencia (transfer), se mide I_D haciendo un barrido de V_G y manteniendo constante V_D (**Figura 1.6b**).²⁰

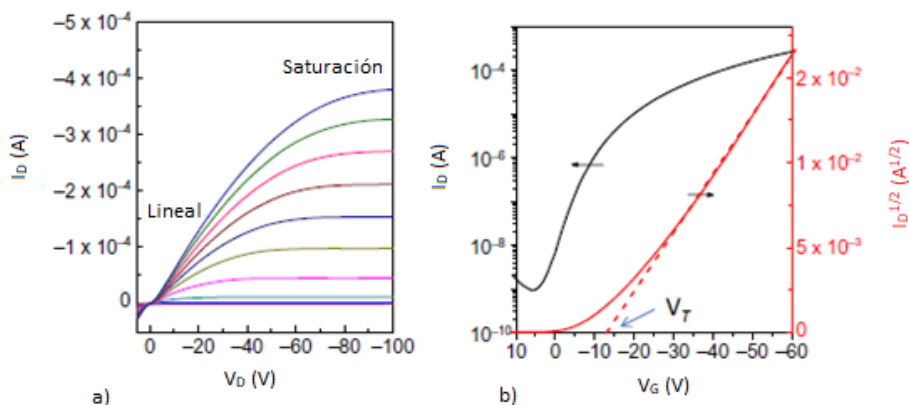


Figura 1.6. a) Curvas output o de salida de un OFET, b) Curvas transfer o de transferencia.

¹⁹ R. Kohli, K.L. Mittal, *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Cap.3, Elsevier, **2019**, págs. 23-105.

²⁰ T. Mori, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, *20*, 184010.

Utilizando las curvas de transferencia en el régimen de saturación y aplicando la **Ecuación 1.3** se pueden obtener los tres parámetros característicos de un OFET:

- *Movilidad (μ)*. El rendimiento de un OFET está determinado principalmente por la movilidad del portador de carga (μ), que indica la velocidad de los portadores de carga a través del canal conductor formado en la capa de semiconductor bajo la aplicación de un campo eléctrico (cm^2/Vs). La movilidad del portador de carga, puede calcularse a partir de la pendiente del tramo lineal de la curva $I_D^{1/2}$ frente a V_G .
- *Relación de corriente entre los estados encendido y apagado, I_{ON}/I_{OFF}* . Se define como la relación de la corriente fuente-sumidero I_D entre los estados encendido (I_D a un determinado V_G aplicado) y apagado (generalmente, cuando $V_G = 0 \text{ V}$ o el menor valor de I_D medido).
- *Voltaje umbral, V_T* . Es el voltaje aplicado al electrodo puerta a partir del cual el canal de conducción comienza a formarse. Se obtiene a partir del ajuste lineal de la gráfica de $I_D^{1/2}$ frente a V_G . Extrapolando la parte lineal al eje horizontal, la intersección con el eje x es el voltaje umbral del transistor. Para un OFET ideal, V_T debe ser estable y estar cerca de cero para reducir el consumo de energía.¹¹

En conclusión, las características del dispositivo se evalúan principalmente por la movilidad del portador, la relación de corriente de encendido/apagado y el voltaje umbral. Una alta movilidad, una alta relación I_{ON}/I_{OFF} y un bajo voltaje umbral favorecen el rendimiento del dispositivo.

1.1.4. Factores que afectan a la movilidad de carga en OFETs

Como se ha comentado en el Apartado 1.1.3, la movilidad es el parámetro fundamental para medir el rendimiento de un OFET. Este parámetro se ve influenciado por una gran cantidad de factores que van desde la estructura química del compuesto utilizado como semiconductor, hasta las técnicas empleadas para la fabricación de OFETs.

Estos factores se pueden clasificar en factores intrínsecos, los cuales derivan de la naturaleza química del semiconductor orgánico y factores extrínsecos que están relacionados con los métodos y condiciones de fabricación del transistor y con la elección del resto de componentes.

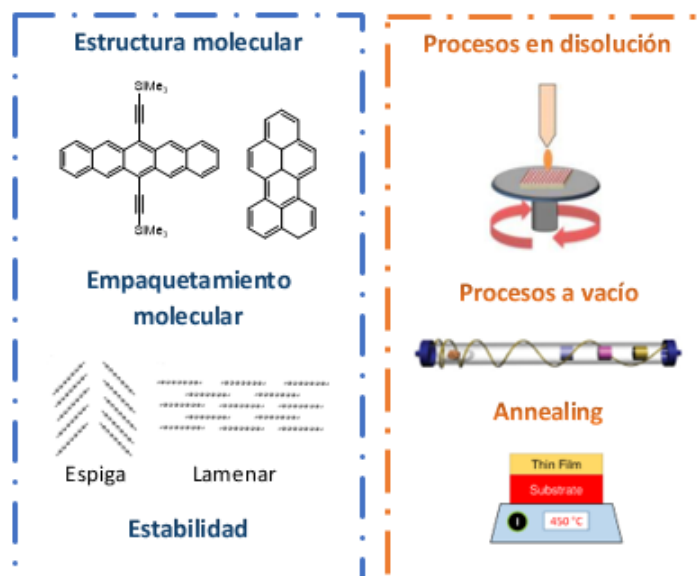


Figura 1.7. Esquema de los diferentes factores que afectan a la movilidad de carga.

- *Factores intrínsecos*

Los factores intrínsecos hacen referencia a la estructura química del semiconductor orgánico y están influenciados, fundamentalmente, por las interacciones intermoleculares que tienen lugar entre las moléculas vecinas. Algunos de estos factores son la utilización de sistemas π -conjugados, la planaridad del esqueleto π -conjugado, el tipo de empaquetamiento y orientación de las moléculas en estado sólido, la estructura electrónica, la formación de películas delgadas, la pureza del semiconductor, y la estabilidad química y ambiental. A continuación, se detallan algunos de ellos:

- *Utilización de sistemas π -conjugados:*

Los orbitales π son energéticamente accesibles para el transporte de carga, lo que permite que, al entrar carga en una molécula conjugada, ésta se deslocalice rápidamente sobre el sistema π -conjugado facilitando así el transporte de cargas entre moléculas debido al mejor solapamiento espacial de orbitales moleculares de moléculas adyacentes. Además, la estructura electrónica de las moléculas juega un papel muy importante en la inyección y transporte de carga, así como en la estabilidad ambiental de semiconductores orgánicos. Por lo tanto, es importante diseñar moléculas teniendo en cuenta los saltos (gaps) y niveles de energía molecular. Para conseguir una inyección eficiente de carga positiva (huecos) en materiales de tipo p desde los electrodos metálicos (comúnmente oro u otro metal con alta función de trabajo) al HOMO, son necesarios valores de potencial de ionización en torno a -5 eV. Por el contrario, en materiales tipo n, la afinidad electrónica debe ser lo suficientemente alta para permitir una inyección eficiente de electrones en el LUMO del semiconductor. Este valor no debe

ser mayor de $-3/-4$ eV, ya que si no puede verse comprometida su estabilidad ambiental.²¹

- *Empaquetamiento molecular:*

Actualmente, existen cuatro disposiciones diferentes de empaquetamiento molecular adoptados por moléculas orgánicas: (a) Empaquetamiento de espiga ("face to edge") sin un eficiente solapamiento π - π ("face to face") entre las moléculas adyacentes; (b) empaquetamiento de espiga con un solapamiento eficiente π - π entre moléculas adyacentes, también llamado apilamiento deslizado π ; (c) empaquetamiento laminar unidimensional con apilamiento π , y (d) empaquetamiento laminar bidimensional con apilamiento π .

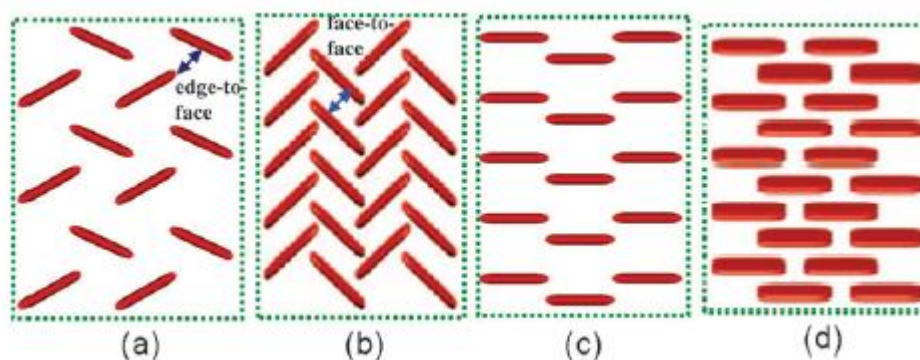


Figura 1.8. Configuraciones comunes de empaquetamiento molecular de moléculas orgánicas en estado sólido: (a) Empaquetamiento de espiga ("face to edge"), (b) Empaquetamiento de espiga con un eficiente solapamiento π - π ("face to face"), (c) empaquetamiento laminar unidimensional y (d) empaquetamiento laminar bidimensional.

De estos cuatro tipos de empaquetamiento, el empaquetamiento laminar bidimensional (**Figura 1.8d**) es el modo de empaquetamiento molecular más favorable para conseguir una alta movilidad (μ) en semiconductores orgánicos debido a sus fuertes interacciones intermoleculares π - π , que permiten el transporte eficiente de carga. Sin embargo, la mayoría de los semiconductores orgánicos exhiben un empaquetamiento en espiga sin una superposición eficiente π - π (**Figura 1.8a**).²²

- *Solapamiento intermolecular de los orbitales frontera HOMO-LUMO:*

En semiconductores orgánicos, el grado de superposición de los orbitales moleculares de moléculas adyacentes determina significativamente la movilidad de las cargas. El transporte de huecos se ve favorecido por un buen solapamiento HOMO-HOMO, mientras que el de electrones por un buen solapamiento LUMO-LUMO.

²¹ I. Arrachea. *Estudio químico-físico de propiedades intra- e intermoleculares que afectan al transporte de carga en transistores orgánicos de efecto campo*. Tesis doctoral, Universidad de Málaga, **2018**.

²² C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 2208–2267.

- *Pureza*

Aunque generalmente aparecen en concentraciones muy pequeñas, las impurezas pueden influir considerablemente en el transporte de carga y en el rendimiento del dispositivo. Por un lado, la presencia de impurezas puede inducir defectos y sitios de captura o trampas que inhiben el flujo de carga en el canal conductor disminuyendo así el rendimiento del dispositivo. Por otro lado, estas impurezas también pueden actuar como dopantes que producen una alta corriente en el estado "apagado" y, por lo tanto, una baja relación de "encendido/apagado" en los OFETs. Además, algún tipo de impurezas también puede servir como catalizador para la lenta degradación de los semiconductores, lo que conduce a una pobre estabilidad del dispositivo.

En general, se acepta que los materiales orgánicos ideales para un transporte eficiente de carga en OFETs deben cumplir unos requisitos fundamentales, tales como tener un sistema altamente conjugado rico en electrones π , buena solubilidad y alta pureza y estabilidad.²³

• *Factores extrínsecos*

Además de los factores relacionados con la estructura química del material semiconductor, la movilidad de carga en los OFETs también está determinada por otros factores relacionados con los métodos, materiales y condiciones de fabricación de los dispositivos. Estos factores se denominan factores extrínsecos.

- *Elección de los electrodos metálicos*

Es importante elegir el metal del electrodo de acuerdo con la naturaleza del semiconductor orgánico para lograr una inyección de carga eficiente. Es decir, para un material de tipo n, es conveniente utilizar metales con baja función de trabajo para que puedan entrar en resonancia con el orbital LUMO del semiconductor orgánico, mientras que para un material de tipo p, se deben utilizar metales con alta función de trabajo de manera que entren en resonancia con el orbital HOMO del semiconductor orgánico.

- *Material dieléctrico*

La constante dieléctrica del material, así como el interfaz dieléctrico/semiconductor, influyen significativamente en el transporte de carga, así como en la estabilidad del dispositivo. Los materiales con constantes dieléctricas altas permiten reducir las dimensiones del dispositivo, reducir el voltaje de activación y aumentar el grado integrado del circuito orgánico. Por otro lado, dado que el transporte de carga en OFETs tiene lugar principalmente en las primeras monocapas de la capa orgánica, al lado de la superficie del material dieléctrico, las propiedades de la superficie

²³ H. Dong, C. Wang, W. Hu, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5211–5222.

del dieléctrico influyen significativamente en la formación eficiente del canal de conducción, en la morfología y la disposición molecular de la capa semiconductor que a su vez afecta a la movilidad de carga en el dispositivo.

La capa de material dieléctrico habitualmente está constituida de SiO₂ y estos sustratos contienen numerosos grupos –OH en la superficie, que funcionan como trampas, lo que inhibe significativamente el transporte de carga. Se pueden llevar a cabo tratamientos sobre la capa de dieléctrico para mejorar la movilidad de huecos y electrones de los OFETs resultantes. Los tratamientos más utilizados son dos: funcionalización con hexametildisilazano (HMDS), o bien, con octadeciltriclorosilano (OTS). Ambos se autoensamblan formando una monocapa, lo que provoca una funcionalización del material dieléctrico que conlleva un aumento de la hidrofobicidad de la superficie del dieléctrico sobre la que se deposita posteriormente el compuesto orgánico. Estas superficies resultantes son idóneas para que el compuesto orgánico cristalice.

- *Deposición de la capa semiconductor*

Los semiconductores orgánicos se pueden depositar mediante deposición de vapor o a ultra alto vacío, o a través de técnicas basadas en disoluciones, como "drop casting" o "spin coating".

La evaporación térmica a vacío es un método de deposición ideal para la mayoría de los semiconductores orgánicos, ya que permite la obtención de películas delgadas, uniformes y con una alta pureza. La velocidad de deposición y la temperatura del sustrato son dos parámetros importantes ampliamente utilizados para controlar el modo de crecimiento de las películas, así como las microestructuras sólidas. En general, se acepta que se prefiere una velocidad de deposición lenta y una alta temperatura del sustrato para lograr un gran dominio cristalino, lo que conduce a un transporte eficiente de carga.

A pesar de las ventajas del método de deposición a vacío, este método es muy costoso, y no puede usarse para sistemas de alto peso molecular como es el caso de los polímeros. Por el contrario, el proceso de deposición desde disolución permite una fabricación fácil de películas a bajo coste, pero estas películas no son tan uniformes.

- *Tratamiento de la capa semiconductor*

La morfología de película delgada se puede mejorar tras la deposición mediante un tratamiento térmico (*annealing*), independientemente del método empleado para depositar el material orgánico (solución o vacío) o la naturaleza del material (polímero o molécula pequeña). La cristalización inducida por este tratamiento térmico depende completamente de la temperatura de *annealing* y del tiempo de duración de esta

operación. El control de estos parámetros permite alcanzar una recristalización adecuada.

- *Condiciones externas*

La movilidad de carga en dispositivos OFET también depende en gran medida de las condiciones externas durante la operación, como la temperatura, la humedad, el gas y la presión. Por otro lado, la dependencia de la movilidad con estas condiciones externas proporciona nuevos campos de aplicación como sensores electrónicos orgánicos: de humedad, de gas y de presión.²⁴

Por lo tanto, una optimización cuidadosa del proceso de fabricación, como técnicas de deposición (deposición a vacío o en disolución), parámetros de deposición (velocidad de deposición, temperatura del sustrato, propiedades de la superficie del sustrato, disolventes utilizados y concentración de la solución, etc.), así como el post-proceso (como el recocido térmico o con disolvente) es obligatorio e imprescindible, especialmente para aquellos materiales que teóricamente podrían mostrar una alta movilidad de portadores intrínsecos con aplicaciones prometedoras en electrónica orgánica.

1.2. Antecedentes

Después de décadas de investigación, en la actualidad los transistores orgánicos tienen un gran interés pues presentan muchas ventajas sobre la tecnología tradicional del silicio: se pueden fabricar a bajo coste, con una gran cobertura y en sustratos flexibles. Además, el rendimiento de estos transistores ha mejorado enormemente desde la fabricación del primer OFET hace más de 20 años, alcanzándose hoy en día movilidades del mismo orden o incluso mayores que las del silicio policristalino ($10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Como se ha comentado anteriormente, los semiconductores orgánicos en OFETs pueden clasificarse en semiconductores tipo p (transportadores de huecos), semiconductores tipo n (transportadores de electrones) y ambipolares (transportan tanto huecos como electrones). En este apartado se recogen algunos de los ejemplos más representativos de semiconductores orgánicos de cada tipo, centrándonos en los compuestos heterocíclicos por su similitud con los compuestos sintetizados en nuestro grupo de investigación.

1.2.1. Semiconductores tipo p

La mayoría de los semiconductores orgánicos que se utilizan en OFETs muestran un comportamiento de tipo p, es decir, son transportadores de huecos.

²⁴ H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 6158-6183.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos, particularmente los acenos o tienoacenos compuestos por anillos de benceno o tiofeno fusionados lateralmente, han sido ampliamente investigados como materiales de tipo p (**Figura 1.9**).

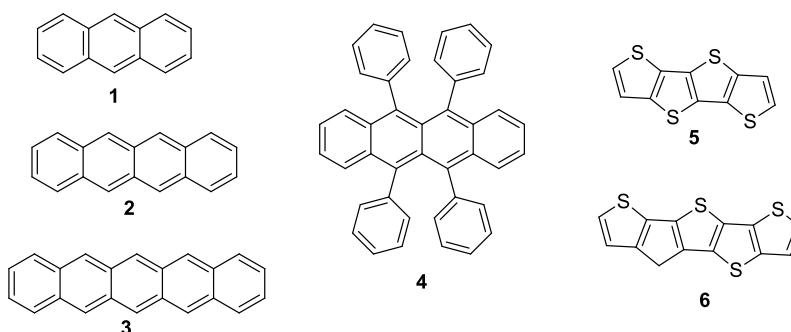


Figura 1.9. Derivados de acenos y tienoacenos utilizados como semiconductores tipo p en OFETs.

Así, se han investigado *n*-acenos condensados linealmente tales como antraceno, tetraceno, pentaceno, hexaceno y derivados de heptaceno. Sus niveles de energía HOMO aumentan significativamente con el número de anillos de benceno, lo que facilita el transporte de huecos. Sin embargo, los acenos de más de cinco anillos son propensos a la fotooxidación y son ambientalmente inestables.

El antraceno (**1**), el miembro más pequeño de la familia de los acenos, mostró una movilidad de $0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en OFETs medidos a baja temperatura.²⁵ El tetraceno (**2**) con una longitud de conjugación ligeramente más larga, mostró una mayor movilidad en el rango de $0,4\text{--}2,4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.^{26,27} Un derivado del tetraceno muy estudiado es el rubreno (**4**) con el que se obtienen movilidades en el rango de $15\text{--}40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Por su parte, el pentaceno (**3**) es uno de los miembros más estudiados de la familia de los acenos. La movilidad de huecos para transistores de efecto de campo de cristal único basados en pentaceno está en el rango de $5\text{--}40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.^{28,29} Con el hexaceno se obtuvo una movilidad de huecos de hasta $4,28 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.³⁰ Finalmente, cabe destacar que la síntesis de heptaceno, octaceno y nonaceno es muy difícil, debido a su inestabilidad en presencia de luz y aire. Por consiguiente, sus estudios de transporte de carga están menos documentados.

Los tienoacenos también son una clase importante de semiconductores de tipo p. Las ventajas de estas moléculas se han atribuido a sus características estructurales únicas: todos los átomos de azufre se colocan en la periferia molecular, lo que facilita

²⁵ A. N. Aleshin, J. Y. Lee, S. W. Chu, J. S. Kim, Y. W. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 5383-5385.

²⁶ C. Reese, W. J. Chung, M. M. Ling, M. Roberts, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 202108.

²⁷ R. W. I. de Boer, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 4345-4347.

²⁸ O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. van Wees, T. T. M. Palstra, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 688-692.

²⁹ Y. Takeyama, S. Ono, Y. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, *101*, 083303.

³⁰ M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T. H. Chao, K. Goto, M. Islam, C. H. Yuan, Y. T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 574-578.

múltiples interacciones intermoleculares S-S que aumentan la dimensionalidad efectiva de la estructura electrónica, mejorando así el transporte de carga. Los compuestos tetratienoaceno (**5**),³¹ pentatienoaceno (**6**),³² hexatienoaceno,³³ heptatienoaceno,³⁴ y octatienoaceno³⁵ han sido sintetizados, caracterizados y probados como transportadores de carga. En comparación con los acenos correspondientes con el mismo número de anillos fusionados, los tienoacenos tienen un menor grado de aromaticidad y los electrones π están menos deslocalizados. En consecuencia, los tienoacenos exhiben una mejor estabilidad del aire, pero a veces muestran propiedades de transporte de carga menos efectivas.

Para mantener las buenas propiedades eléctricas de los acenos, así como una buena estabilidad, se han propuesto y sintetizado sistemas de anillos fusionados que combinan anillos de benceno y anillos de tiofeno (**Figura 1.10**). Por ejemplo, al reemplazar un anillo de benceno terminal por un anillo de tiofeno en tetraceno, pentaceno y hexaceno, se han obtenido los compuestos antraceno[2,3-*b*]tiofeno (ACT), tetraceno[2,3-*b*]tiofeno (TCT) (**7**),³⁶ y pentaceno[2,3-*b*]tiofeno (PCT)³⁷, observándose que TCT (**7**) tiene una mejor estabilidad a la oxidación que el pentaceno original.³⁶ Por otra parte, al reemplazar dos anillos terminales de benceno por dos anillos de tiofeno en pentaceno, se obtiene antraditiofeno (ADT) (**8**)³⁸ que tiene una barrera de oxidación mayor que TCT debido a una mayor pérdida en aromaticidad. También, se ha comprobado el comportamiento como semiconductores tipo p de compuestos como benztieno[3,2-*b*]benztiofeno (BTBT) (**9**), dinafto[2,3-*b*:2,3-*f*]tieno[3,2-*b*]tiofeno (DNFT) y diantra[2,3-*b*:2,3-*f*]tieno[3,2-*b*]tiofeno (DATT).^{39,40}

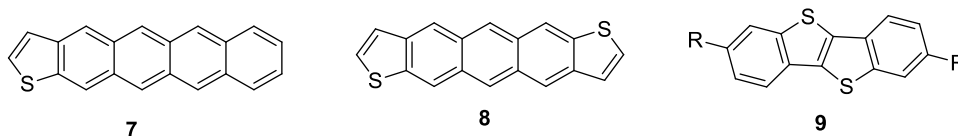


Figura 1.10. Heteroacenos utilizados como semiconductores tipo p en OFETs.

Los semiconductores basados en oligómeros son otro tipo de materiales de tipo p ampliamente estudiados (**Figura 1.11**). Estos semiconductores están compuestos por

³¹ Y. Liu, Y. Wang, W. Wu, Y. Liu, H. Xi, L. Wang, W. Qiu, K. Lu, C. Du, G. Yu, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 772-778.

³² K. Xiao, Y. Liu, T. Qi, W. Zhang, F. Wang, J. Gao, W. Qiu, Y. Ma, G. Cui, S. Chen, X. Zhan, G. Yu, J. Qin, W. Hu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13281-13286.

³³ Y. Liu, X. Sun, C.-A. Di, Y. Liu, C. Du, K. Lu, S. Ye, G. Yu, *Chem. Asian. J.*, **2010**, *5*, 1550-1554.

³⁴ X. Zhang, A. P. Cote, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10502-10503.

³⁵ T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 548-556.

³⁶ M. L. Tang, T. Okamoto, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16002-16003.

³⁷ M. L. Tang, S. C. B. Mannsfeld, Y. S. Sun, H. A. Becerril, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 882-883.

³⁸ J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 664-672.

³⁹ H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15732-15733.

⁴⁰ K. Niimi, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8732-8739.

oligómeros de benceno, tiofeno y anillos fusionados (p. ej., antraceno, fluoreno y carbazol),^{41,42,43} siendo los oligotiofenos **10** (p. ej., sextiofeno (6T) y oligómeros de tiofeno sustituidos con hexilos) los ejemplos más investigados.⁴⁴ Otros sistemas como los oligómeros conjugados a base de 2,7-carbazolvinileno (**11**, **12**) también se han probado en OFETs. Con estos compuestos se ha logrado una alta movilidad de huecos de $0,30 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y una relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 107, lo que se atribuye a su estructura relativamente coplanar.⁴⁵

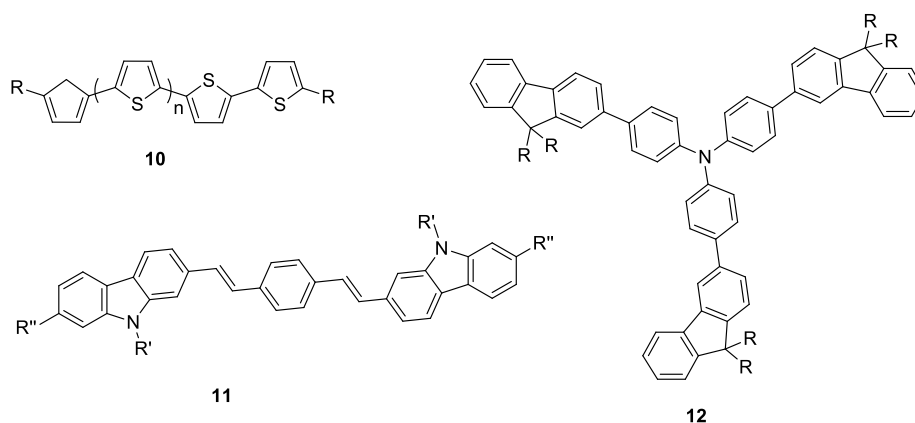


Figura 1.11. Oligómeros utilizados como semiconductores tipo p.

El tetratíafulvaleno (TTF) y sus derivados son otros de los semiconductores orgánicos tipo p más representativos (Figura 1.12). Los transistores monocristalinos de ditiolenotetratíafulvaleno (DT-TTF) (**13**) mostraron una movilidad de huecos de hasta $1,4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.^{46,47} La alta movilidad se atribuyó a la baja libertad conformacional de la estructura totalmente conjugada y rígida de DT-TTF que favorece interacciones intermoleculares más fuertes. Tanto dibenzo-tetratíafulvaleno (DB-TTF) (**14**)⁴⁸ como dinafto-tetratíafulvaleno (DN-TTF) (**15**)⁴⁹ mostraron movilidades de huecos en el rango de $0,1\text{-}1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Además, los análogos TTF π -extendidos con grupos espaciadores conjugados también han despertado un gran interés. Por ejemplo, 9,10-di(1,3-ditioil-2-ilideno)-9,10-dihidroantraceno (ex-TTF) (**16**) y otros compuestos relacionados se han comportado como semiconductores tipo p en OFET.⁴⁷

⁴¹ A. Mishra, C. Q. Ma, P. Bauerle, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 1141-1276.

⁴² S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4070-4098.

⁴³ A. Facchetti, *Mater. Today*, **2007**, *10*, 28-37.

⁴⁴ F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8716-8721.

⁴⁵ Y. Li, Y. Wu, S. Gardner, B. S. Ong, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 849-853.

⁴⁶ S. T. Bromley, M. Mas-Torrent, P. Hadley, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6544-6545.

⁴⁷ M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 984-985.

⁴⁸ M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 012110.

⁴⁹ N. Naraso, J.-I. Nishida, S. Ando, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, H. Tada, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10142-10143.

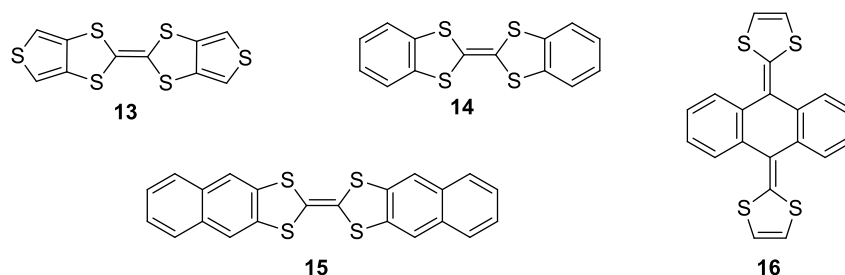


Figura 1.12. Derivados de TTF utilizados como semiconductores tipo p en OFETs.

Los polímeros conjugados tienen una gran aplicabilidad como semiconductores en OFETs debido a su excelente capacidad de formación de películas delgadas y a sus propiedades mecánicas flexibles. El desarrollo de polímeros conjugados se centró inicialmente en politiofenos,⁵⁰ tales como poli(3-alkiltiofeno) (P3AT) (**17**),⁵¹ poli(3,4-alkiltertiofeno) (PTT) (**18**),⁵² poli(3,3-dialquilcuatertiofenos) (PQT) (**19**),⁵³ poli(2,5-bis(3-alkiltiofeno-2-il)tieno[3,2-*b*]tiofeno) (PBTBT) (**21**), que se muestran en la Figura 1.13.⁵⁴ El poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HT) (**20**) fue el primer polímero semiconductor que exhibió alta movilidad de huecos.⁵⁵ Desafortunadamente, P3HT sufre de baja estabilidad ambiental debido a que posee un potencial oxidativo relativamente alto. El ajuste posterior a través de la reducción del número de cadenas alquílicas laterales dadoras de electrones (PTT y PQT) e introducción de sistemas de anillos fusionados (como el polímero de tieno[3,2-*b*]tiofeno, PBTBT) mejoró tanto la estabilidad como la movilidad.

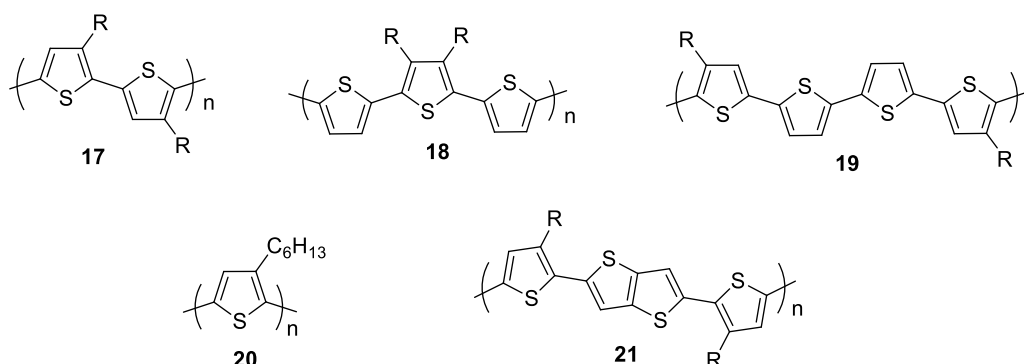


Figura 1.13. Polímeros semiconductores tipo p.

⁵⁰ C. B. Nielsen, I. McCulloch, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38*, 2053-2069.

⁵¹ R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4910-4911.

⁵² S. Ko, E. Verploegen, S. Hong, R. Mondal, E. T. Hoke, M. F. Toney, M. D. McGehee, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 16722-16725.

⁵³ B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3378-3379.

⁵⁴ I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 328-333.

⁵⁵ Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *69*, 4108-4110.

1.2.2. Semiconductores tipo n

La primera observación de OFETs tipo n fue reportada por Guillaud y col. quienes introdujeron bisftalocianinas de lutecio y tulio (Pc_2Lu y Pc_2Tm) como materiales semiconductores transportadores de electrones en 1990.⁵⁶ Inicialmente, el rendimiento de los OFETs tipo n era bajo, aunque se ha mejorado notablemente, alcanzándose movilidades superiores a $1,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en algunos casos. Sin embargo, en comparación con los semiconductores tipo p, pocos semiconductores muestran una alta movilidad de electrones y muchos materiales tipo n son inestables en el aire. Para que un semiconductor orgánico tipo n sea ideal, debe de tener una alta movilidad, una gran relación I_{ON}/I_{OFF} , bajo voltaje umbral, buena estabilidad del aire y procesabilidad en solución.

Las diimidias tetracarboxílicas de naftaleno y perileno (NDI y PDI) son los ejemplos más representativos de semiconductores orgánicos tipo n con altas afinidades electrónicas, altas movilidades y excelentes estabilidades. Estos materiales son deficientes en electrones debido a los anillos de imida que son fuertes grupos electroattractores. Se pueden introducir sustituyentes alquílicos en los átomos de nitrógeno de los grupos imida de manera que se logra aumentar y/o ajustar la solubilidad de estos semiconductores. Además, también se pueden introducir grupos dadores o aceptores en los núcleos para controlar la estabilidad y modificar sus propiedades eléctricas.

En la **Figura 1.14** se muestran algunas diimidias de naftaleno y perileno que han sido estudiadas como semiconductores tipo n en OFETs.

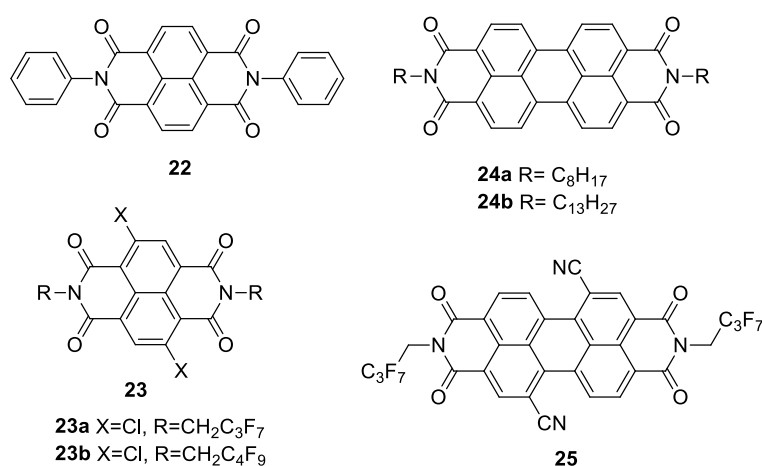


Figura 1.14. Diimidias tetracarboxílicas de naftaleno y perileno como semiconductores tipo n en OFETs.

Los primeros semiconductores de tipo n aplicados en OFETs basados en naftalendiimidias fueron observados por primera vez en 1996, presentando una

⁵⁶ G. Guillaud, M. Alasadoun, M. Maitrot, J. Simon, M. Bouvet, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *167*, 503-506.

movilidad de electrones del orden de $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.⁵⁷ Shukla y col. describieron el derivado **22** como uno de los semiconductores de tipo n con mejores propiedades. El OFET construido con este compuesto presentó unas excelentes propiedades, con una movilidad de electrones de $6,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y una relación de encendido/apagado de corriente de 6×10^8 cuando se midió bajo una corriente continua de argón.⁵⁸

Los compuestos **23a** y **23b** con sustituyentes cloro en el núcleo de naftaleno mostraron excelentes propiedades de transporte de electrones en aire con movilidades de $0,91 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para **23a** y $1,43 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para **23b**.^{59,60}

Las perilendiimidias (PDI) se utilizaron por primera vez como semiconductores orgánicos tipo n en OFETs en 1996 por Horowitz y col.⁶¹ Debido a las excelentes propiedades de estos núcleos y con el fin de aumentar su solubilidad y, por tanto, su procesabilidad, se han sintetizado una gran cantidad de PDI con nitrógenos sustituidos por cadenas alquílicas largas. Los compuestos **24a** y **24b** con cadenas alquílicas C_8H_{17} y $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ son de los semiconductores orgánicos tipo n más conocidos.^{62,63,64, 65, 66, 67, 68} El compuesto **24a** mostró una movilidad FET muy alta, de $1,7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, cuando se probó bajo una presión parcial de H_2 (10^{-4} Torr).⁶² Cuando se midió al aire los OFET basados en **24a** mostraron una movilidad entre $0,36$ y $0,67 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ dependiendo de los materiales utilizados para los electrodos y la capa dieléctrica.⁶⁴ El compuesto **24b** también ha sido descrito en muchos trabajos, obteniéndose movilidades de $0,58 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ cuando se utilizaba Cr como electrodos fuente y sumidero, y $0,21 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ cuando el metal utilizado para estos electrodos era oro.⁶⁶

Las 1,7-dicianoperilendiimidias suelen ser semiconductores tipo n estables en aire debido a que el nivel de energía LUMO se reduce debido a la presencia de los grupos

⁵⁷ J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1131-1132.

⁵⁸ D. Shukla, S. F. Nelson, D. C. Freeman, M. Rajeswaran, W. G. Ahearn, D. M. Meyer, J. T. Carey, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 7486-7491.

⁵⁹ J. H. Oh, S. L. Suraru, W. Y. Lee, M. Konemann, H. W. Hoffken, C. Roger, R. Schmidt, Y. Chung, W. C. Chen, F. Wurthner, Z. N. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 2148-2156.

⁶⁰ M. Stolte, M. Gsanger, R. Hofmockel, S. L. Suraru, F. Wurthner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 14181-14185.

⁶¹ G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Noguez, X. Pan, F. Garnier, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 242-245.

⁶² R. J. Chesterfield, J. C. McKeen, C. R. Newman, P. C. Ewbank, D. A. da Silva, J. L. Bredas, L. L. Miller, K. R. Mann, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, *108*, 19281-19292.

⁶³ B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15259-15278.

⁶⁴ D. Oh, H. S. Seo, D. K. Kim, E. S. Shin, J. H. Choi, *Org. Electron.*, **2012**, *13*, 2192-2200.

⁶⁵ S. Tanida, K. Noda, H. Kawabata, K. Matsushige, *Polym. Adv. Technol.*, **2010**, *21*, 528-532.

⁶⁶ D. J. Gundlach, K. P. Pernstich, G. Wilckens, M. Gruter, S. Haas, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.*, **2005**, *98*, 064502.

⁶⁷ P. Lutsyk, K. Janus, J. Sworakowski, G. Generali, R. Capelli, M. Muccini, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 3106-3114.

⁶⁸ C. Rolin, K. Vasseur, S. Schols, M. Jouk, G. Duhoux, R. Muller, J. Genoe, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 033305.

ciano, siendo el compuesto **25** uno de los mejores debido a la alta movilidad que presenta. Además, poseen un bajo nivel de energía LUMO ($-4,3$ eV), esta propiedad junto con la presencia de las cadenas de fluoroalquilo, que pueden inhibir la entrada de oxígeno, le confieren una excelente estabilidad. Utilizando el compuesto **25** se han conseguido movilidades de hasta $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en aire y de $10,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en condiciones inertes.⁶⁹

También se han sintetizado y caracterizado una familia de diimidaz basadas en el núcleo de antraceno para su uso como semiconductores tipo n en OFETs (**Figura 1.15**). El transporte de electrones se observó a vacío y/o en aire. Entre ellos, **26**, **27a** y **27b** mostraron movilidades relativamente altas. Para los OFETs basados en **26**, se obtuvo una movilidad de $0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a vacío y no se observó rendimiento de FET al aire, probablemente debido al alto nivel de energía LUMO de $-3,22$ eV. En cuanto a los compuestos **27a** y **27b** con sustituyentes ciano y/o flúor, los niveles de energía son mucho más bajos. Con **27a** se obtuvieron movilidades de $0,03 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (vacío) y $0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (aire), y con **27b** se mostraron movilidades más altas de $0,06 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (vacío) y $0,04 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (aire).⁷⁰

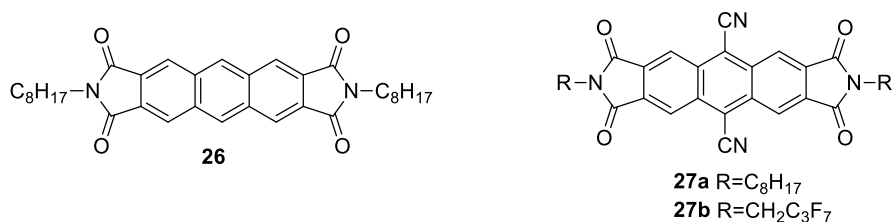


Figura 1.15. Diimidaz tetracarboxílicas derivadas de antraceno utilizadas como semiconductores tipo n en OFETs.

Como se ha comentado anteriormente, las moléculas π -conjugadas con grupos electroattractores como ciano y/o carbonilo también se usan como semiconductores transportadores de electrones. Por ejemplo, los compuestos basados en 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ) (**28**) han sido reconocidos como excelentes conductores de electrones durante mucho tiempo, ya que TCNQ es, en sí mismo, un fuerte aceptor de electrones.⁷¹ Por otro lado, basándose en los primeros ejemplos de compuestos que contienen átomos de halógeno, como los grupos alquilfluorados, y que presentan excelentes propiedades como semiconductores de tipo n, la introducción de átomos de halógeno, especialmente el átomo de flúor, ha sido uno de las estrategias más utilizadas para la obtención de materiales orgánicos de tipo n. Muchos materiales tipo p se transforman en materiales tipo n cuando se introducen átomos de halógeno. Un ejemplo es el oligómero **29**, cuyo monocristal depositado sobre sustratos de Si/SiO₂

⁶⁹ A. S. Molinari, H. Alves, Z. Chen, A. Facchetti, A. F. Morpurgo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2462-2463.

⁷⁰ H. Usta, C. Kim, Z. M. Wang, S. F. Lu, H. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 4459-4472.

⁷¹ A. R. Brown, D. M. Deleeuw, E. J. Lous, E. E. Havinga, *Synth. Met.*, **1994**, *66*, 257-261.

presentó una movilidad de $3,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a vacío para OFETs.⁷² Otro ejemplo es el compuesto **30** diseñado y sintetizado por el grupo de Yun y col. con el que se conseguía un buen apilamiento molecular y una disminución del nivel energético LUMO, lo que dio lugar a movilidades de hasta $2,14 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**Figura 1.16**).⁷³

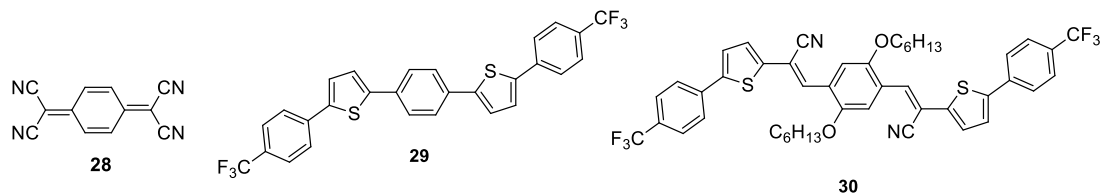


Figura 1.16. Compuestos utilizados como semiconductores tipo n en OFETs.

Numerosos estudios recientes han demostrado que también se pueden conseguir altas movilidades de electrones en moléculas basadas en pentaceno (**Figura 1.17**). Los compuestos **31** y **32** son dos ejemplos de ello. Con el compuesto **31** se han obtenido movilidades de $3,3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a vacío⁷⁴ y $0,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en aire,⁷⁵ y con **32** se han obtenido movilidades de hasta $3,39 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en aire.⁷⁶

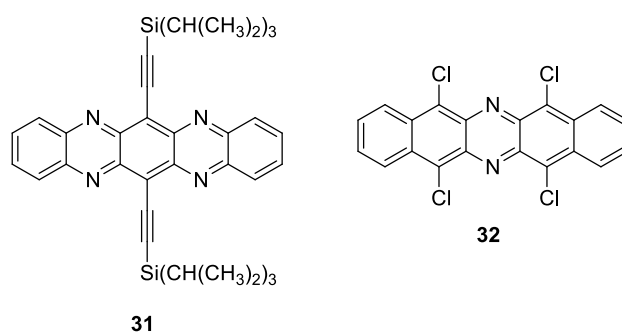


Figura 1.17. Derivados de pentaceno como semiconductores tipo n.

Por otro lado, se han utilizado polímeros como semiconductores tipo n en OFETs, pero normalmente muestran bajas movilidades de electrones en torno a $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y pocos de ellos son estables al aire. A pesar de esto, el desarrollo de semiconductores de polímeros de tipo n sigue siendo un campo importante y activo, y recientemente también se han descrito algunos semiconductores de polímeros de tipo n con alto rendimiento (**Figura 1.18**).⁷⁷

Yan y col. consiguieron un OFET de alto rendimiento utilizando el polímero **33** como capa semiconductor con el que se obtuvo una movilidad de electrones de hasta

⁷² M. Ichikawa, T. Kato, T. Uchino, T. Tsuzuki, M. Inoue, H. G. Jeon, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Org. Electron.*, **2010**, *11*, 1549-1554.

⁷³ S. W. Yun, J. H. Kim, S. Shin, H. Yang, B.-K. An, L. Yang, S. Y. Park, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 911-915.

⁷⁴ Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1535-1539.

⁷⁵ Z. Liang, Q. Tang, R. Mao, D. Liu, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 5514-5518.

⁷⁶ M. M. Islam, S. Pola, Y. T. Tao, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6356-6358.

⁷⁷ Y. Zhao, Y. Guo, Y. Liu, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 5372-5391.

$0,85 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en aire. Además, mostró una notable estabilidad al chequear el rendimiento del OFET bajo diferentes niveles de humedad relativa.⁷⁸

Recientemente, se ha diseñado y sintetizado un copolímero conjugado basado en dicetopirrolpirrol (DPP) (**34**) como semiconductor para OFETs tipo n. Con este polímero se consiguió una alta movilidad de electrones de $2,36 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, y, debido al bajo nivel del nivel energético LUMO de $-4,18 \text{ eV}$, los OFET basados en **34** exhibieron una excelente estabilidad en aire. Cabe destacar que las características eléctricas de los OFETs basados en **34** no cambiaron significativamente después de 7 meses de almacenamiento en atmósfera ambiental.⁷⁹

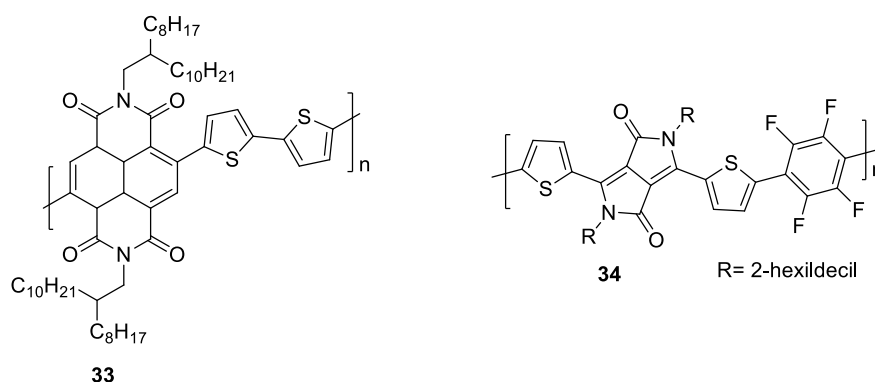


Figura 1.18. Polímeros semiconductores tipo n.

1.2.3. Semiconductores ambipolares.

La mayoría de los OFET conocidos muestran un comportamiento unipolar (ya sea como transportadores de huecos o de electrones). Sin embargo, la obtención de dispositivos que exhiben un comportamiento ambipolar, es decir, que son capaces de transportar tanto huecos como electrones, es muy importante debido a su aplicación en la fabricación de circuitos integrados complementarios. Meijer y col. señalaron por primera vez que los OFETs ambipolares de alto rendimiento requieren el uso de semiconductores con un valor de band-gap reducido, menor de $1,8 \text{ eV}$. En este caso, la barrera de inyección para ambos portadores de carga se reduce y puede tener lugar un transporte ambipolar eficiente.⁸⁰ Además, se requiere que el semiconductor tenga un nivel de energía HOMO por debajo de $-5,0 \text{ eV}$ para lograr un transporte estable de huecos y para el transporte estable de electrones, el nivel de LUMO debe estar por debajo o al menos cerca de $-4,0 \text{ eV}$.

⁷⁸ H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature*, **2009**, *457*, 679-686.

⁷⁹ J. H. Park, E. H. Jung, J. W. Jung, W. H. Jo, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 2583-2588.

⁸⁰ E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B. H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, T. M. Klapwijk, *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 678-682.

En la **Figura 1.19** se muestran algunos ejemplos de pequeñas moléculas orgánicas que se comportan como semiconductores ambipolares.

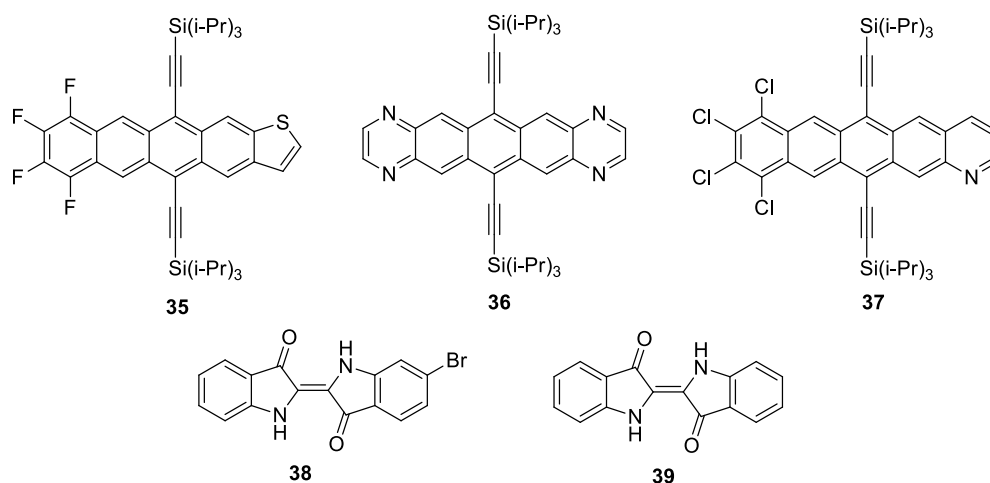


Figura 1.19. Compuestos orgánicos de bajo peso molecular utilizados como semiconductores ambipolares en OFETs.

Se han sintetizado y estudiado varios semiconductores basados en el núcleo de aceno como son los compuestos **35**, **36** y **37**. Estos tres semiconductores mostraron un comportamiento ambipolar, pero solo a vacío o en atmósfera inerte debido al nivel energético relativamente alto del orbital molecular LUMO.^{81,82}

Los compuestos **38** y **39** fueron diseñados y sintetizados por el grupo de Sariciftci. Los OFETs basados en estos semiconductores se fabricaron sobre sustratos de goma de resina natural y se empleó aluminio como electrodo puerta, mientras que la capa dieléctrica estaba compuesta por AlOx/tetracontano. Se observó comportamiento ambipolar tanto a vacío como al aire, pero los rendimientos disminuían tras una exposición extensa al aire.^{83,84}

Por otro lado, se han diseñado OFETs con comportamiento ambipolar en los que la capa semiconductor es un polímero orgánico capaz de transportar tanto huecos como electrones (**Figura 1.20**). Algunos polímeros basados en el núcleo de DPP como son los compuestos **40a-c** han mostrado este comportamiento. Estos tres polímeros solo se diferencian en la longitud de la cadena que une los átomos de nitrógeno y silicio.

⁸¹ M. L. Tang, A. D. Reichardt, N. Miyaki, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6064-6065.

⁸² C. L. Song, C. B. Ma, F. Yang, W. J. Zeng, H. L. Zhang, X. Gong, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2880-2883.

⁸³ E. D. Glowacki, L. Leonat, G. Voss, M. A. Bodea, Z. Bozkurt, A. M. Ramil, M. Irimia-Vladu, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Aip Advances*, **2011**, *1*, 042132.

⁸⁴ M. Irimia-Vladu, E. D. Glowacki, P. A. Troshin, G. Schwabegger, L. Leonat, D. K. Susarova, O. Krystal, M. Ullah, Y. Kanbur, M. A. Bodea, V. F. Razumov, H. Sitter, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.*, **2011**, *24*, 375-380.

Ajustando la longitud de esta cadena se consiguen altos valores de movilidad de huecos ($8,84 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) y electrones ($4,34 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) en el compuesto **40c**.^{85,86}

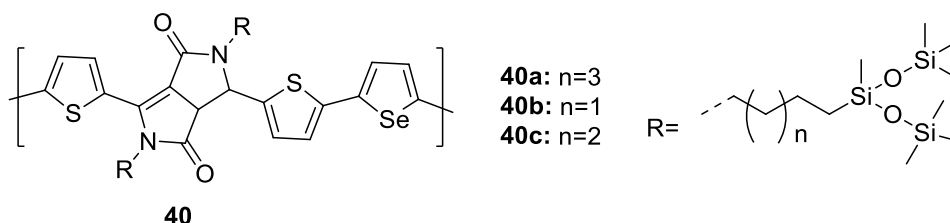


Figura 1.20. Polímeros utilizados con comportamiento ambipolar.

1.2.4. Aportaciones de nuestro grupo de investigación en el desarrollo de OFETs.

En los últimos años, una pequeña parte de la investigación de nuestro grupo ha estado relacionada con el diseño y síntesis de nuevos compuestos con potencial aplicación como semiconductores en OFETs, en colaboración con el grupo de Espectroscopía Molecular de Materiales para Electrónica Orgánica de la Universidad de Málaga, en concreto con la Dra. Rocío Ponce, especialista reconocida en este campo.

En primer lugar, se diseñaron OFETs empleando como semiconductores compuestos alquinílicos D- π -A- π -D derivados del núcleo de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol **41**, obteniéndose valores de movilidad electrónica moderados, en torno a $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.⁸⁷

En segundo lugar, con el objetivo de intentar mejorar estos valores de movilidad electrónica, se estudiaron las propiedades como OFETs de una serie de polímeros también derivados de este núcleo de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol. Sin embargo, a pesar de la aplicación de estos compuestos poliméricos en OFETs, no se obtuvieron valores de movilidad tan altos como se esperaban, ya que se obtuvieron valores similares a los obtenidos con los anteriores compuestos. Por este motivo, en nuestro grupo de investigación se siguen estudiando posibles modificaciones de este núcleo, así como la síntesis de nuevos compuestos derivados de otros núcleos, con el objetivo de fabricar OFETs con valores de movilidad electrónica más elevados.

En la **Figura 1.21** se muestran los derivados estudiados como semiconductores en OFETs sintetizados por nuestro grupo de investigación.

⁸⁵ J. Lee, A. R. Han, J. Kim, Y. Kim, J. H. Oh, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20713-20721.

⁸⁶ J. Lee, A. R. Han, H. Yu, T. Shin, C. Yang, J. H. Oh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 9540-9547.

⁸⁷ I. Torres-Moya, I. Arrechea-Marcos, C. Tardío, J. R. Carrillo, A. Díaz-Ortiz, J. Teodomiro López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, P. Prieto, R. Ponce Ortiz, *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 21879-21888.

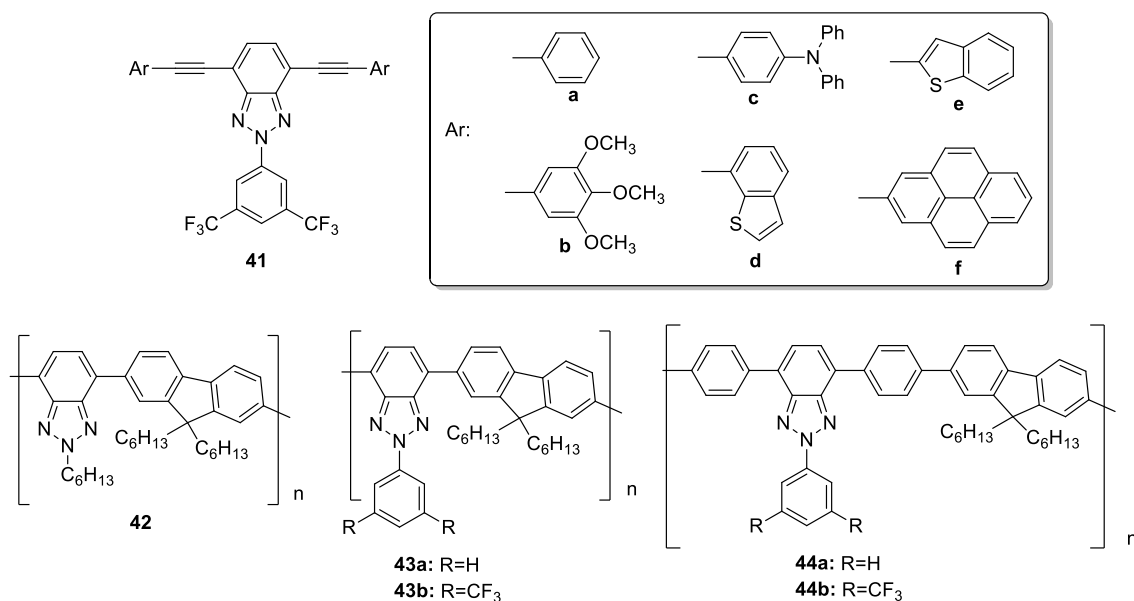


Figura 1.21. Compuestos derivados del núcleo de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol estudiados como semiconductores en OFETs.

1.3. Discusión de resultados

1.3.1. Estudio de derivados alquénílicos de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol como semiconductores en OFETs.

En primer lugar, se decidió llevar a cabo la síntesis de varios derivados alquénílicos del núcleo de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (Figura 1.22), análogos a los derivados alquínílicos anteriormente sintetizados por nuestro grupo de investigación. En estos nuevos derivados, la presencia de dobles en lugar de triples enlaces, provoca un aumento en el nivel de π -conjugación de las moléculas, lo que puede facilitar el transporte electrónico a través de las mismas, dando lugar a una mejora en las propiedades electrónicas de estos compuestos como semiconductores en OFETs. Por tanto, el objetivo de sintetizar estos nuevos derivados, era observar la influencia de este pequeño cambio estructural en las propiedades electrónicas, obteniéndose así una relación estructura-propiedad. Estos estudios se realizaron en una estancia predoctoral en la Universidad de Málaga, en el grupo de Espectroscopía Molecular bajo la dirección de la Dra. Rocío Ponce.

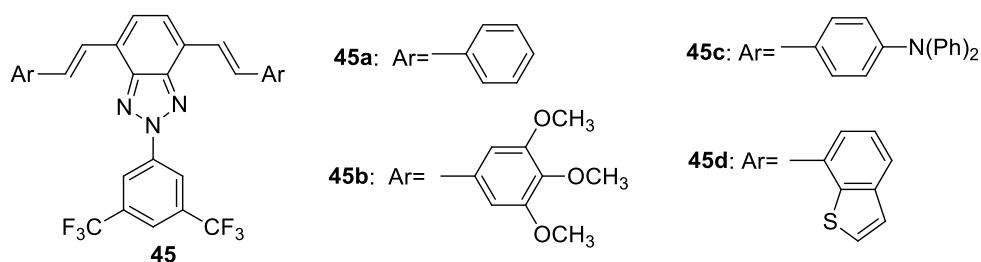
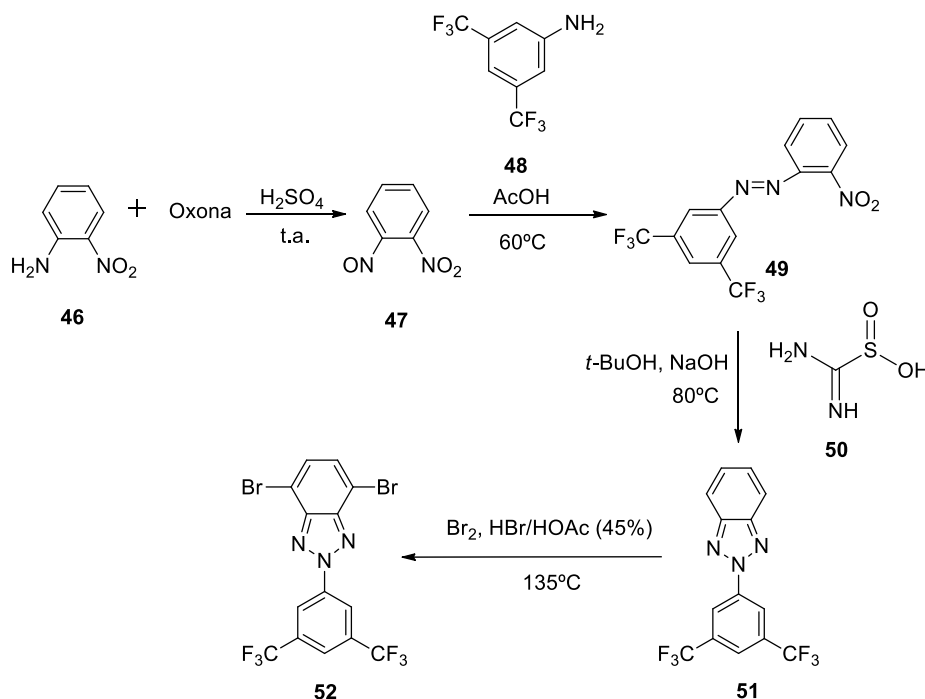


Figura 1.22. Derivados alquénílicos de benzotriazol 45 propuestos para ser estudiados como semiconductores en OFETs.

1.3.1.1. Síntesis de derivados alquénílicos derivados del núcleo de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol.

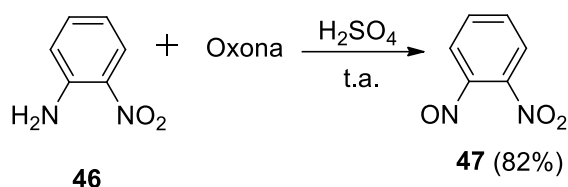
a) Síntesis del núcleo de benzotriazol **52**

Para obtener los derivados alquénílicos finales, fue necesaria la síntesis previa del núcleo de benzotriazol dibromado **52** y, para ello, se llevó a cabo la siguiente ruta sintética constituida por cuatro pasos (**Esquema 1.1**).



Esquema 1.1. Esquema de síntesis del núcleo de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol **52**.

Para la síntesis del núcleo de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol **52** el primer paso es la síntesis de 1-nitro-2-nitrosobenceno (**47**). Para ello se hizo reaccionar 2-nitroanilina (**46**) con oxona en H_2SO_4 a temperatura ambiente obteniéndose así el compuesto **47** con un rendimiento del 82% (**Esquema 1.2**). Este proceso se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Bellotto y col.⁸⁸

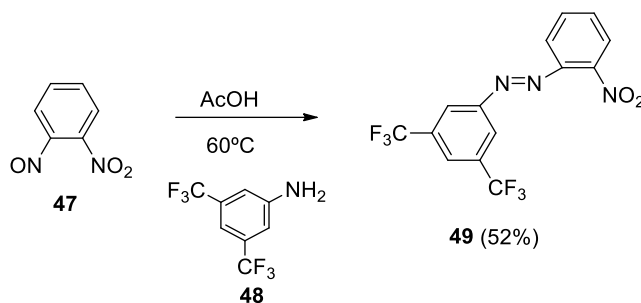


Esquema 1.2. Síntesis de 1-nitro-2-nitrosobenceno (**47**).

Una vez obtenido el compuesto 1-nitro-2-nitrosobenceno (**47**), el segundo paso es la síntesis del compuesto (*E*)-1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-2-(2-nitrofenil)diazeno

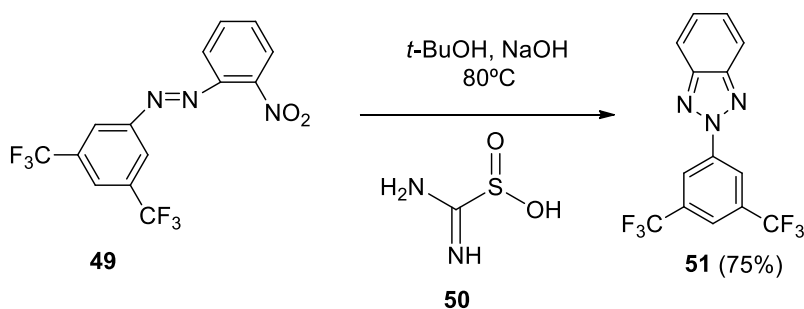
⁸⁸ S. Bellotto, R. Reuter, C. Heinís, H. Wegner. *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 9826-9834.

(49), que se realizó haciendo reaccionar el derivado **47** con 3,5-bis(trifluorometil)anilina (**48**) en ácido acético a 60°C (**Esquema 1.3**).⁸⁹



Esquema 1.3. Síntesis de (*E*)-1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-2-(2-nitrofenil)diazeno (**49**).

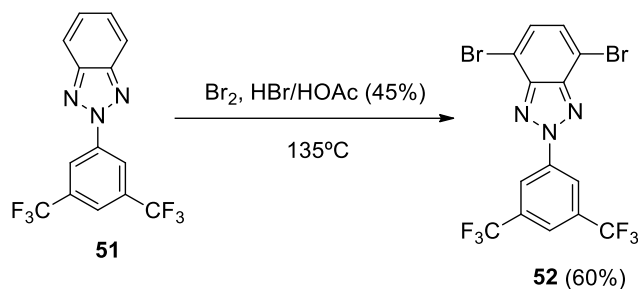
El tercer paso a llevar a cabo fue la síntesis del núcleo de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol **51**. Para ello, se siguió el procedimiento descrito por Wettach y col. que consiste en la reacción del derivado **49** con ácido formamidinsulfínico (**50**) en presencia de *t*-BuOH y NaOH a 80°C (**Esquema 1.4**). De esta manera, se obtuvo el compuesto **51** con un rendimiento del 75%.⁸⁹



Esquema 1.4. Síntesis de 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (**51**).

El cuarto y último paso necesario para la obtención del núcleo de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol **52** final, consistió en la bromación del derivado **51**. Para ello se siguió el procedimiento descrito por Wettach y col.⁸⁹ en el que se utilizó bromo en una mezcla de HBr/AcOH a 135°C (**Esquema 1.5**). Así se obtuvo el compuesto **52** con un rendimiento aceptable.

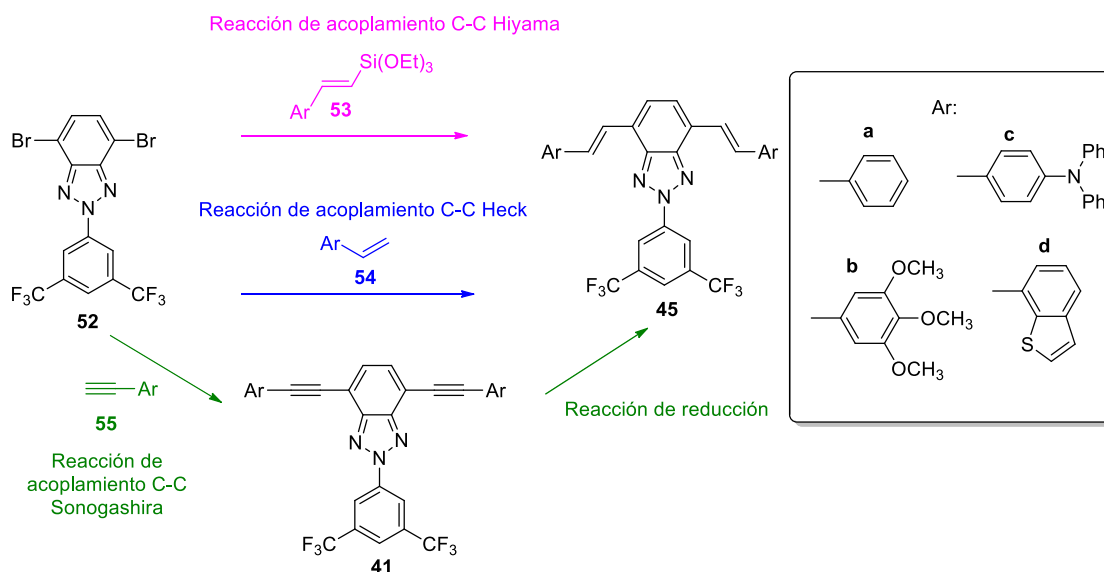
⁸⁹ H. Wettach, F. Pasker, S. Höger. *Macromolecules.*, **2008**, *41*, 9513-9515.



Esquema 1.5. Síntesis de 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-dibromo-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (**52**).

b) Síntesis de los derivados alquénílicos de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol **45**.

Cabe destacar que la síntesis de los derivados alquénílicos **45** fue laboriosa y complicada ya que no todos los grupos electrodonadores que se incorporaron al núcleo de BTZ mostraron la misma reactividad. Así, para la síntesis de los 4 derivados alquénílicos **45** propuestos fue necesario abordar tres rutas sintéticas diferentes: reacción de acoplamiento C-C tipo Hiyama, reacción de acoplamiento C-C tipo Heck, reacción de reducción de los alquínil derivados de benzotriazol **41** (**Esquema 1.6**).



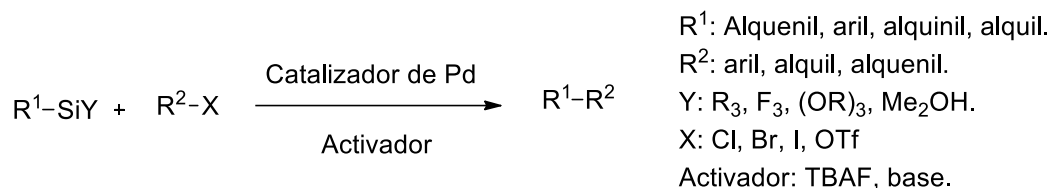
Esquema 1.6. Rutas sintéticas propuestas para la síntesis de los derivados **45**.

- *Síntesis de derivados **45** mediante reacción de acoplamiento C-C Hiyama.*

Una vez sintetizado el derivado de benzotriazol dibromado **52**, para la síntesis de los derivados alquénílicos finales se propuso como primera opción llevar a cabo una reacción de acoplamiento C-C de tipo Hiyama debido a la sostenibilidad de este procedimiento experimental.

La reacción de acoplamiento cruzado de Hiyama representa una de las metodologías más utilizadas para crear nuevos enlaces carbono-carbono. El acoplamiento de Hiyama es una reacción catalizada por paladio de organosilanos con

haluros o triflatos de arilo, alquilo y alquenilo en presencia de activadores (**Esquema 1.7**).^{90,91}



Esquema 1.7. Reacción de acoplamiento C-C tipo Hiyama.

Los organoestannanos, organoboranos y organocincatos se han convertido en reactivos muy útiles para reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio. Sin embargo, el bajo peso molecular de los organosilanos, así como su baja toxicidad, la facilidad de activación y la alta estabilidad en la mayoría de las reacciones químicas, hace que sean los nucleófilos más utilizados para este tipo de reacciones de acoplamiento cruzado.⁹² Dentro de los organosilanos, los más utilizados son aquellos que tienen un sustituyente trialcoxilo en el átomo de silicio, principalmente trietoxilo y trimetoxilo. En cuanto al componente halogenado, los bromuros de arilo son los más versátiles en este procedimiento.⁹³ Así, en este trabajo se han empleado trietoxisilanos y derivados de benzotriazol dibromados.

El mecanismo de reacción generalmente aceptado para este acoplamiento fue propuesto inicialmente por Hiyama y Hatanaka, y consta de tres pasos (**Esquema 1.8**). El primer paso es la adición oxidativa del haluro de arilo al catalizador de paladio (0) para dar lugar al complejo de arilpaladio I. El segundo paso consiste en la transmetalación del complejo de arilpaladio I con el arilsilicato aniónico II para dar el complejo de bis (aril) paladio III. Finalmente, se produce el producto de acoplamiento cruzado IV y se regenera el catalizador de paladio (0) mediante la eliminación reductiva del complejo de bis (aril) paladio (II) III.⁹⁴

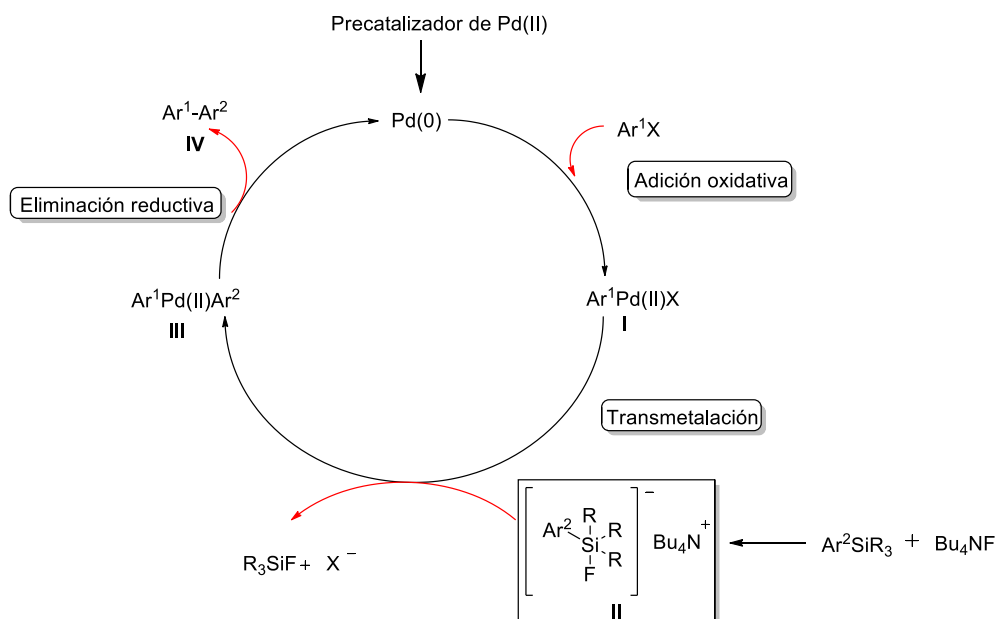
⁹⁰ Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 97–98.

⁹¹ Y. Nakao, T. Hiyama, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4893–4901.

⁹² J. J. Li, E. J. Corey, *Name Reactions for Homologation*, Cap.1, John Wiley & Sons, New Jersey, **2009**, págs. 1-333.

⁹³ F. Foubelo, C. Nájera, M. Yus, *Chem. Rec.*, **2016**, 16, 2521-2533.

⁹⁴ Y. Hatanaka, K. Goda, T. J. Hiyama, *Organomet. Chem.*, **1994**, 465, 97-100

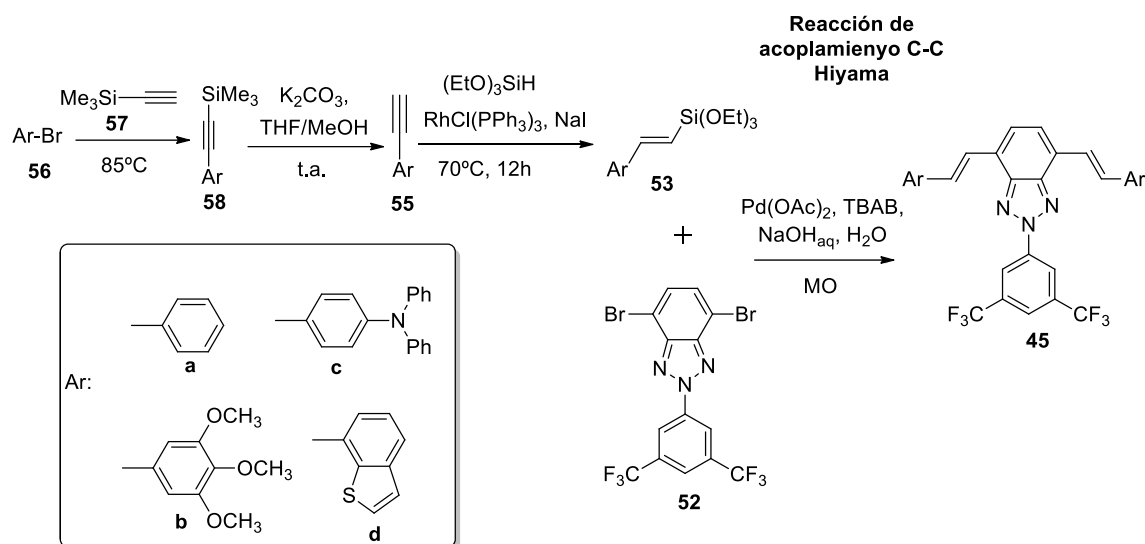


Esquema 1.8. Ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento C-C tipo Hiyama.

Este mecanismo implica la necesidad de un reactivo activador para la formación del anión II. Este reactivo suele ser una fuente de fluoruro (normalmente TBAF o CsF) o una base como hidróxido de sodio o potasio.⁹³

En base a esta información, para sintetizar los compuestos finales **45** mediante reacción de acoplamiento C-C tipo Hiyama, en este trabajo se siguió la siguiente ruta sintética constituida por tres pasos (síntesis de derivados acetilénicos, su transformación en alquenciltrietoxisilanos y reacción de acoplamiento Hiyama para obtener los compuestos finales) (**Esquema 1.9**).

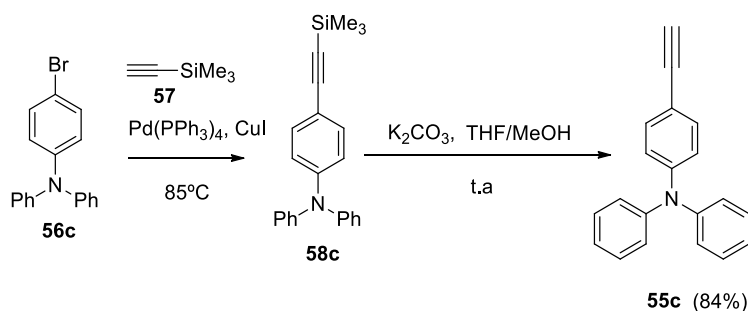
Dado que mediante este procedimiento solo se prepararon los compuestos **45a,c**, en esta discusión solo me referiré a la preparación de los intermedios implicados en los mismos.



Esquema 1.9. Esquema de síntesis de los derivados alquenílicos de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol mediante acoplamiento C-C tipo Hiyama.

- *Síntesis del derivado acetilénico 55c.*

La síntesis del derivado acetilénico **55c** que posteriormente se utilizó para la preparación del alqueniltriétoxisilano **53** implicado en la reacción de Hiyama, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Ma y col.⁹⁵ En primer lugar, se hizo reaccionar el derivado halogenado **56c** con etiniltrimetilsilano (**57**) mediante una reacción Sonogashira catalizada por Pd(PPh₃)₄ para obtener el compuesto **58c**. A continuación, tuvo lugar una reacción de desprotección del grupo protector (SiMe₃) utilizando K₂CO₃ en una mezcla THF/MeOH 1:1 (**Esquema 1.10**).



Esquema 1.10. Síntesis del derivado acetilénico **55c**.

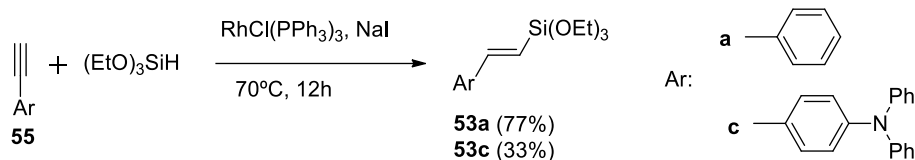
- *Síntesis de alqueniltriétoxisilanos 53a,c.*

Una vez sintetizado el derivado acetilénico **55c**, el siguiente paso fue la preparación de los alqueniltriétoxisilanos **53**. Para ello se siguió el procedimiento descrito por Mori y col.⁹⁶ por el cual se hacía reaccionar el correspondiente derivado

⁹⁵ C. Ma, W. Pisula, E. Weber, X. Feng, K. Müllen, P. Bäverle. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 1507-1518.

⁹⁶ A. Mori, E. Takahisa, Y. Yamamura, T. Kato, A. P. Mudalige, H. Kajiro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, T. Hiyama, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1755-1765.

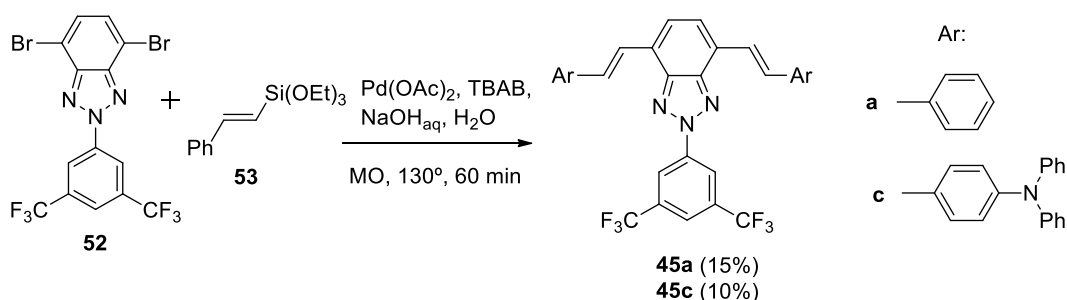
acetilénico **55** con trietoxisilano en presencia de yoduro sódico y el catalizador de Wilkinson. Esta reacción se llevó cabo con dos derivados alquínicos, el derivado **55c** cuya síntesis se ha descrito recientemente, y con fenilacetileno (**55a**) el cual está disponible comercialmente. A partir de estos derivados **55** se obtuvieron los correspondientes alqueniltriethoxisilanos **53** con rendimientos de bajos a aceptables (**Esquema 1.11**).



Esquema 1.11. Síntesis de alqueniltrialcoxisilanos **53a,c**.

- *Reacción de acoplamiento C-C Hiyama.*

El último paso necesario para la obtención de los derivados alquénicos de benzotriazol **45** consistió en una reacción de acoplamiento C-C tipo Hiyama entre el derivado de benzotriazol dibromado **52** y el correspondiente alqueniltriethoxisilano **53**. Para este acoplamiento se utilizó la metodología optimizada previamente por nuestro grupo de investigación en la cual se empleaba bromuro de tetrabutilamonio y diacetato de paladio como catalizador.⁹⁷ Además, se empleó agua como disolvente y la reacción se llevó a cabo bajo calefacción microondas, lo que mejora considerablemente la sostenibilidad de la reacción. En primer lugar, se propuso optimizar esta reacción utilizando el trialcoxisilano (*E*)-trietoxi(estiril)silano (**53a**), ya que era el más sencillo de sintetizar y una vez optimizada la reacción, realizarla con el resto de derivados sililados dadores (**Esquema 1.12**, **Tabla 1.1**).



Esquema 1.12. Síntesis de los alquenilderivados **45a, c** mediante reacción de acoplamiento C-C tipo Hiyama.

La reacción entre el núcleo de benzotriazol dibromado **52** y (*E*)-trietoxi(estiril)silano (**53a**) tuvo lugar en las condiciones estándar establecidas por nuestro grupo de investigación (MO, 130°, 60 min), pero el compuesto **45a** se obtuvo con un bajo rendimiento del 15% y no completamente puro (**Tabla 1.1**, Entrada 1). Por

⁹⁷ C. Cebrián, J. Muñoz, C. A. Strassert, P. Prieto, Á. Díaz-Ortiz, L. De Cola, A. de la Hoz, *Chem. Plus. Chem.*, **2014**, *79*, 1489-1497.

este motivo, se intentaron optimizar las condiciones de la reacción con el objetivo de aumentar el rendimiento de la misma (**Tabla 1.1**). Sin embargo, ni la variación de la temperatura, ni del tiempo permitieron mejorar el rendimiento del compuesto. Además, se obtenían mezclas de productos difíciles de aislar que requerían tediosas purificaciones.

Tabla 1.1. Resultados obtenidos en el acoplamiento del derivado de benzotriazol **52** con (*E*)-trietoxi(estiril)silano (**53a**) modificando las condiciones de reacción.

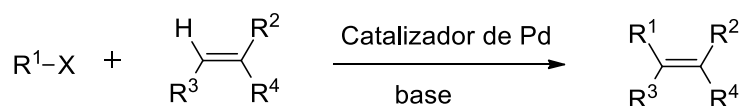
Entrada	T (°C)	t (min)	Rendimiento (%)
1	130	60	15
2	150	60	12
3	130	45	16
4	130	30	11

Por otro lado, también se intentó realizar la reacción de acoplamiento C-C Hiyama entre el núcleo de benzotriazol **52** con el alqueniltriétoxisilano **53c** para comprobar si al modificar las características electrónicas del derivado sililado dador se modificaba el rendimiento de la reacción, pero igualmente se obtuvo el compuesto **45c** con un muy bajo rendimiento del 10% (**Esquema 1.12**).

- *Síntesis de los derivados 45 mediante reacción de acoplamiento C-C Heck*

Debido a que el acoplamiento Hiyama dio lugar a mezclas de productos que requerían tediosas purificaciones, obteniéndose los compuestos **45a** y **45c** con muy bajos rendimientos, se decidió emplear una ruta sintética alternativa como es la reacción de Heck.

La reacción de Heck es una reacción de acoplamiento C-C entre un haluro, o un pseudohaluro, de arilo y un derivado vinílico catalizada por paladio (**Esquema 1.13**). Esta reacción ha llamado mucho la atención debido a su alta quimioselectividad, eficacia y simplicidad.⁹⁸

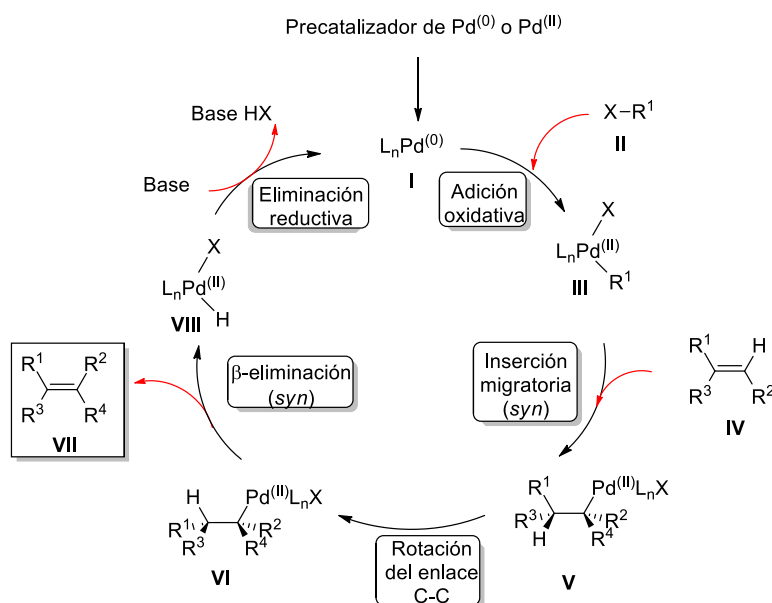


Esquema 1.13. Reacción de acoplamiento C-C tipo Heck, donde R¹= Aril, alquenil, alquil (sin hidrógenos en posición β), y X= Cl, Br, I, OTf, OTs, N₂⁺.

En el **Esquema 1.14** se muestra el mecanismo aceptado durante años de la reacción de Heck. Según este mecanismo, en primer lugar, se lleva a cabo una preactivación *in situ* del precatalizador de paladio para convertirse en el catalizador

⁹⁸ S. Jagtap, *Catalysts*, **2017**, *7*, 267-320.

activo de Paladio (0). A continuación, se produce la adición oxidativa del haluro de arilo **II** sobre el catalizador para producir el complejo σ -arilpaladio **III**. El orden de reactividad para la adición oxidativa es $X = I > OTf > Br > Cl$. Posteriormente, tiene lugar la coordinación del alqueno **IV**, seguida de una adición *syn*, obteniéndose el σ -alquilpaladio (II) **V**. Está ampliamente aceptado que este es el paso determinante de la velocidad de las reacciones de Heck. Más tarde, la β -eliminación rápida del hidruro da lugar al alqueno **VII**, pero para poder someterse a esta eliminación, los átomos de paladio e hidrógeno deben estar en posición coplanar (como en el compuesto **VI**). Finalmente, se requiere una base para la regeneración del complejo PdL_2 activo, completando así, el ciclo catalítico.⁹²



Esquema 1.14. Mecanismo de reacción tradicionalmente aceptado para la reacción de Heck.

La reacción de Heck generalmente se ha llevado a cabo en condiciones clásicas por calentamiento con reflujo, pero en los últimos años se han desarrollado procedimientos en los que se utiliza radiación microondas lo que permite reducir los tiempos de reacción,⁹⁹ pero los rendimientos y la selectividad no difieren mucho cuando se comparan con las mismas reacciones llevadas a cabo usando el calentamiento convencional.¹⁰⁰

En estas reacciones generalmente se emplea como catalizador activo paladio (0), el cual se obtiene a partir de una gran variedad de precatalizadores ($Pd(OAc)_2$, $Pd_2(dba)_3$, paladaciclo de Herrmann...). El paladio suele ser el catalizador preferido, ya que tolera una amplia variedad de grupos funcionales y tiene una capacidad notable para ensamblar enlaces C-C entre sustratos apropiadamente funcionalizados. La mayoría de

⁹⁹ A. Diaz-Ortiz, P. Prieto, E. Vazquez, *Synlett*, **1997**, 269-27.

¹⁰⁰ C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6250–6284.

las metodologías basadas en paladio proceden con estereo- y regioselectividad y con excelentes rendimientos. Generalmente, se prefiere la estructura con menor impedimento estérico durante la reacción de Heck, por lo que a menudo se favorece el producto trans.⁹⁸ También se han descrito procedimientos en los que se emplean otros metales como Cu, Ni, Co, Rh, Ir, pero se obtienen peores resultados en comparación a las llevadas a cabo con paladio.¹⁰¹

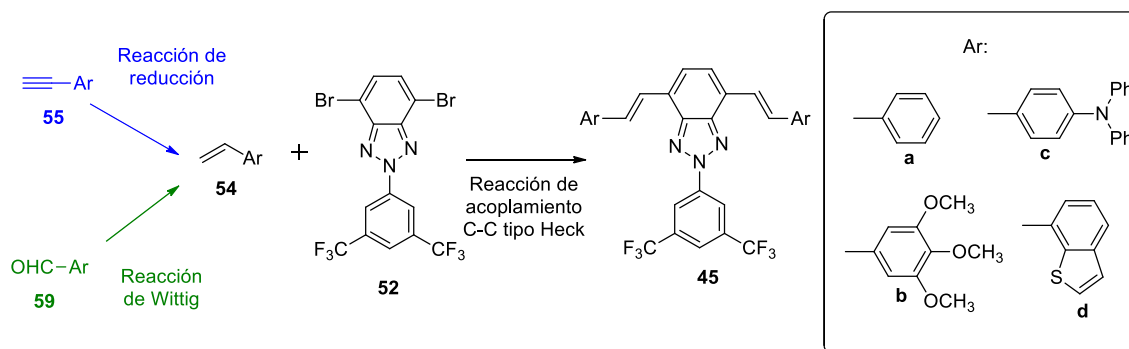
Además del catalizador, se suelen añadir ligandos que lo estabilizan y aumentan así su actividad, generalmente se emplean ligandos de fosfinas o carbenos. Asimismo, se necesita una cantidad estequiométrica de base para recuperar el catalizador utilizado. Se pueden emplear bases de amina terciaria (por ejemplo, Et₃N o PMP) o bases inorgánicas como K₂CO₃. En ocasiones se añaden a la mezcla de reacción compuestos como TBAB (bromuro de tetrabutilamonio) para eliminar el ácido generado.

Generalmente en las reacciones de Heck se utilizan disolventes apróticos dipolares como DMF (*N,N*-dimetilformamida) y NMP (*N*-metil-2-pirrolidona), sin embargo, la reacción también se lleva a cabo en muchos otros disolventes y recientemente, se ha propuesto la utilización de líquidos iónicos como disolventes, siendo esta alternativa más ecológica. Los líquidos iónicos permiten llevar a cabo reacciones limpias con una mínima generación de residuos y facilitan el reciclaje del sistema catalítico.⁹⁸ Se ha observado que el uso de líquidos iónicos como medio de reacción para transformaciones catalíticas o, en algunos casos, como el propio catalizador puede tener un efecto profundo sobre las actividades y selectividades.¹⁰² Además, los líquidos iónicos interactúan de manera muy eficiente con la radiación microondas a través del mecanismo de conducción iónica y se calientan rápidamente a velocidades que exceden fácilmente los 10°Cs⁻¹ sin ningún aumento significativo de la presión. Por lo tanto, se pueden minimizar los problemas de seguridad que surgen de la sobrepresión de los recipientes de reacción sellados y calentados.⁹⁹ Se han empleado numerosos líquidos iónicos como Bu₄NBr, bmimPF₆, *n*-hexilpiridinioPF₆, etc.

Para la obtención de los derivados **45** mediante reacción de Heck, además del derivado de benzotriazol dibromado **52** previamente obtenido, era necesaria la síntesis de los derivados etilénicos electrodoadores **54**. Para la síntesis de estos derivados etilénicos **54** se propusieron por el siguiente orden dos rutas sintéticas diferentes: reacción de reducción de los correspondientes derivados alquínílicos **55**, o reacción de Wittig a partir de los correspondientes aldehídos **59** (**Esquema 1.15**).

¹⁰¹ N. J. Whitcombe, K. Kuot, S. E. Gibson, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 7449-7476.

¹⁰² I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3009-3066.



Esquema 1.15. Rutas sintéticas propuestas para la obtención de los derivados **45** mediante reacción de Heck.

- *Síntesis de los derivados etilénicos **54** mediante reacción de reducción de los compuestos **55**.*

En primer lugar, se planteó la síntesis de los derivados etilénicos **54** necesarios para llevar a cabo la reacción de Heck mediante reducción de sus análogos acetilénicos **55**. Para ello, era necesaria la síntesis previa de los diferentes derivados acetilénicos, los cuales se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito por Ma y col. (**Esquema 1.10**),⁹⁵ obteniéndose todos ellos con rendimientos de aceptables a excelentes (**Tabla 1.2**). La síntesis del compuesto fenilacetileno (**55a**) no fue necesaria, ya que este compuesto estaba disponible comercialmente.

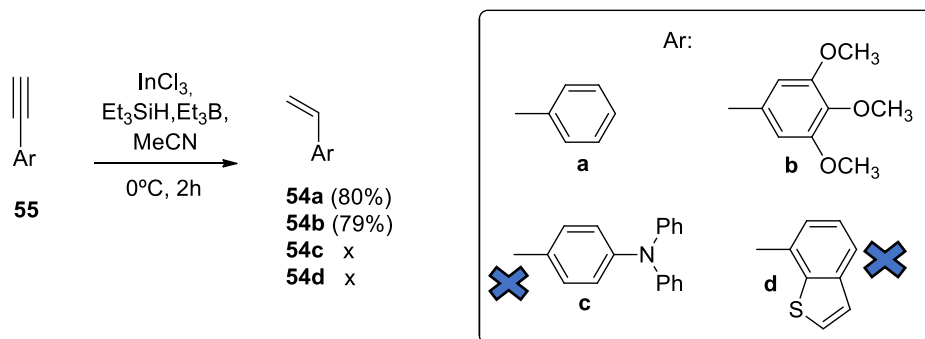
Tabla 1.2. Rendimientos obtenidos en la síntesis de los derivados alquinílicos **55**.

Entrada	Derivado	Rendimiento(%)
1	 55b	90
2	 55c	84
3	 55d	63

Una vez sintetizados los derivados alquinílicos correspondientes, se procedió a realizar la reacción de reducción de los mismos para obtener los correspondientes derivados etilénicos **54**. Para ello, se empleó el procedimiento descrito por Hayashi y col.¹⁰³ en el que se utilizaba Et₃B, InCl₃ y Et₃SiH como agente reductor. A pesar de que el derivado **54a**, estireno, está disponible comercialmente, se llevó a cabo en primer lugar

¹⁰³ N. Hayashi, I. Shibata, A. Baba, *Org. Lett.*, **2004**, *26*, 4981-4983.

la síntesis del mismo, con el objetivo comprobar la efectividad de esta reacción, antes de emplearla con el resto de derivados alquínílicos **55** cuya obtención es más compleja (**Esquema 1.16**). Con este procedimiento se obtuvieron los derivados etilénicos **54a** y **54b** con buenos rendimientos, pero no se pudieron obtener los derivados **54c** y **54d**.



Esquema 1.16. Reducción de los derivados **55** con InCl_3 , Et_3SiH y Et_3B .

Con el objetivo de poder obtener estos dos compuestos, se planteó llevar a cabo otro procedimiento alternativo descrito por Chen y col.¹⁰⁴ En este procedimiento se describía una semi-hidrogenación estereoselectiva de alquinos a (*E*) alquenos catalizada por NiCl_2dppp y en la que se empleaba H_3PO_2 como agente hidrogenante. Sin embargo, con este procedimiento tampoco se pudieron obtener los derivados etilénicos **54c** y **54d**.

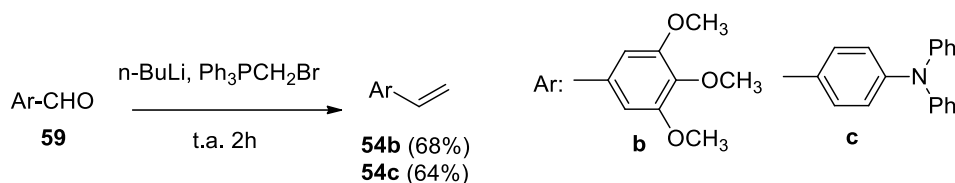
- *Síntesis de los derivados etilénicos 54 mediante reacción de Wittig a partir de los correspondientes aldehídos 59.*

Debido a la dificultad para obtener algunos de los derivados alquénílicos **54** mediante reducción de los correspondientes derivados alquínílicos **55**, se decidió explorar una nueva alternativa sintética que nos permitiese obtener dichos derivados alquénílicos de una manera sencilla y eficaz. Dicha alternativa la constituye la reacción de Wittig a través de la cual se hacían reaccionar los correspondientes aldehídos **59** con $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}$ para dar lugar a los compuestos **54**. Destacar que todos los aldehídos eran comerciales, salvo benzo[*b*]tiofeno-7-carbaldehído (**59d**) por lo que fue necesaria su síntesis previa. Para ello se llevó a cabo la reacción del aldehído 7-bromobenzo[*b*]tiofeno con DMF y *n*-BuLi,¹⁰⁵ pero esta reacción no tuvo lugar, por lo que sólo se llevó a cabo la reacción de Wittig a partir de los aldehídos **59b** y **59c** disponibles comercialmente, siguiendo el procedimiento descrito por Faler y col.¹⁰⁶ Así, se obtuvieron los derivados acetilénicos **54b** y **54c** con rendimientos del 68 y del 64%, respectivamente (**Esquema 1.17**).

¹⁰⁴ T. Chen, J. Xiao, Y. Zhou, S. Yin, L. Han, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 749, 51-54.

¹⁰⁵ B. Xiao, A. Tang, J. Zhang, A. Mahmood, Z. Wei, E. Zhou, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 1602269.

¹⁰⁶ C. A. Faler, M. M. Joullie, *Org. Lett.*, **2007**, 10, 1987-1990.

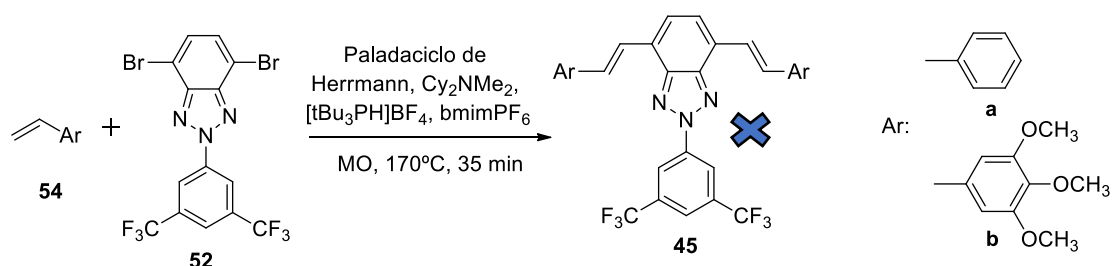


Esquema 1.17. Síntesis de derivados etilénicos **54b,c** a partir de los aldehídos comerciales **59b,c** mediante reacción de Wittig.

- *Reacción de acoplamiento C-C de Heck*

El último paso necesario para la síntesis de los derivados alquenílicos de 2H-benzo[*d*][1,2,3]triazol **45** consistía en acoplar al núcleo de benzotriazol **52**, los correspondientes derivados etilénicos **54** mediante reacción de acoplamiento C-C tipo Heck.

En primer lugar, se empleó la metodología optimizada por nuestro grupo de investigación en la que se empleaba radiación microondas como fuente de calefacción, paladacilo de Herrmann como catalizador, *N*-metildiciclohexilamina como base, tetrafluoroborato de tri-*terc*-butilfosfonio como ligando, y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio como disolvente y susceptor de la radiación microondas (**Esquema 1.18**).¹⁰⁷ Con esta metodología se hicieron varios ensayos. En un primer ensayo, se llevó a cabo la reacción del derivado de benzotriazol con estireno (**54a**) dando lugar a una mezcla de productos imposible de purificar. En un segundo ensayo, se intentó acoplar 1,2,3-trimetoxi-5-vinilbenceno (**54b**) al núcleo de benzotriazol, pero esta reacción no tuvo lugar. Se repitió este último ensayo aumentando la temperatura y el tiempo de reacción (180°C, 50 min), pero no se consiguió el acoplamiento.



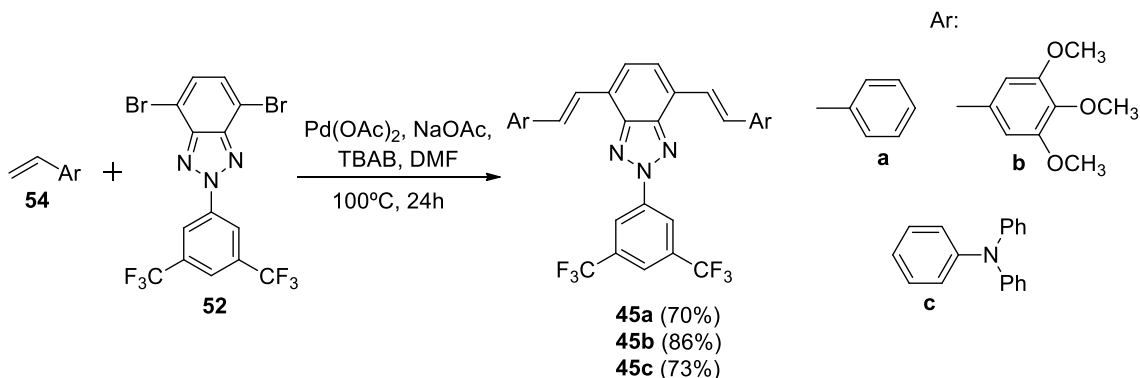
Esquema 1.18. Síntesis de derivados etilénicos **45** mediante reacción de Heck en microondas.

Debido a estos inconvenientes, se decidió ejecutar un nuevo procedimiento descrito por Prasad y col.¹⁰⁸ en el que se empleaba calefacción convencional, diacetato de paladio como catalizador, bromuro de tetrabutilamonio, acetato sódico como base y

¹⁰⁷ A. Díaz-Ortiz, P. Prieto, A. de Cózar, C. Cebrián, A. Moreno, A. De la Hoz, *Aust. J. Chem.*, **2009**, *62*, 1600-1606.

¹⁰⁸ M. N. K. Prasad Bolisetty, C. Lib, K. R. Justin, G. Babu Bodedla, K. Ho, *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 4203-4212.

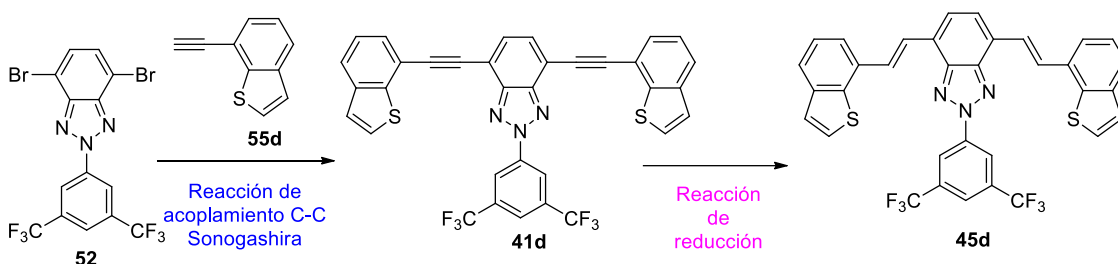
DMF como disolvente (**Esquema 1.19**). Con esta metodología se obtuvieron los compuestos **45a-c** con buenos rendimientos.



Esquema 1.19. Síntesis de derivados etilénicos **45** mediante reacción de Heck en condiciones clásicas.

- *Síntesis del derivado **45d** mediante reacción de reducción del alquínico derivado de benzotriazol **41d**.*

Debido a que con las metodologías anteriormente mencionadas (reacciones de Hiyama y Heck) no se pudo obtener el compuesto **45d**, se intentó llevar a cabo una tercera ruta sintética basada en la reducción del derivado alquinílico de benzotriazol **41d** para la obtención del compuesto deseado **45d** (**Esquema 1.20**).



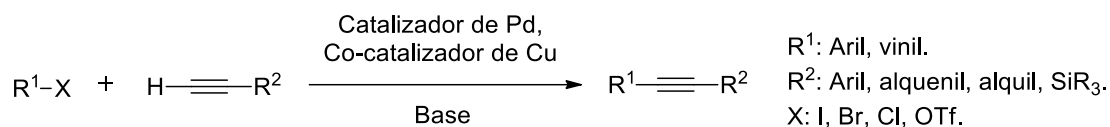
Esquema 1.20. Ruta sintética propuesta para la obtención del derivado alquenílico **45d**.

- *Síntesis del derivado alquinílico de benzotriazol **41d** mediante acoplamiento C-C tipo Sonogashira.*

El primer paso a llevar a cabo es el acoplamiento del derivado alquinílico **55d** al núcleo de benzotriazol **52** a través de una reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira, para dar lugar al compuesto **41d**.

El acoplamiento Sonogashira se define como el proceso de formación de enlaces C-C catalizado por paladio, en presencia de un co-catalizador de cobre, que acopla el carbono *sp* terminal de un alquino con un carbono *sp*² de un haluro o triflato de arilo o vinilo para producir un alquino disustituido (**Esquema 1.21**).¹⁰⁹

¹⁰⁹ K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 46–49.



Esquema 1.21. Reacción de acoplamiento Sonogashira.

La reacción de Sonogashira proporciona una alternativa importante a otras reacciones de formación de enlaces C-C mediadas por paladio (reacciones de Stille y Suzuki) debido al hecho de que el alquino terminal no necesita activarse con un haluro u otro metal. Además, en algunas ocasiones los derivados organoestánicos u organoborónicos, requeridos para las reacciones de acoplamiento de Stille o Suzuki, respectivamente, no están disponibles o son demasiado inestables para ser sintéticamente útiles.¹¹⁰

Se ha aceptado generalmente que el acoplamiento de Sonogashira co-catalizado con cobre tiene lugar a través de dos ciclos catalíticos independientes, un ciclo de paladio que es similar al que se postula para los acoplamientos de Heck y Suzuki, y un ciclo auxiliar de cobre (**Esquema 1.22**).¹¹¹

El ciclo catalítico principal de Pd comienza con la adición oxidativa normalmente rápida del haluro de arilo o vinilo sobre el catalizador de paladio (0) para producir un complejo de Pd (II) de 16 electrones. En este paso de adición oxidativa, las características del sustrato R-X son cruciales, siendo este paso facilitado si X=I o OTf y si la densidad electrónica en el enlace C-X se reduce por la presencia de grupos electroattractores. El siguiente paso del ciclo de Pd es el paso determinante de la velocidad de la reacción y está conectado con el ciclo de Cu. En el ciclo de Cu la base (generalmente una amina) extrae un protón acetilénico terminal formando así un acetiluro de cobre y éste participa en el ciclo del Pd facilitando la transferencia de un grupo acetileno al centro de Pd de 16 electrones en un proceso de transmetalación.¹¹² En el último paso se produce la eliminación reductiva del alquino disustituido y la regeneración del catalizador de Pd(0).

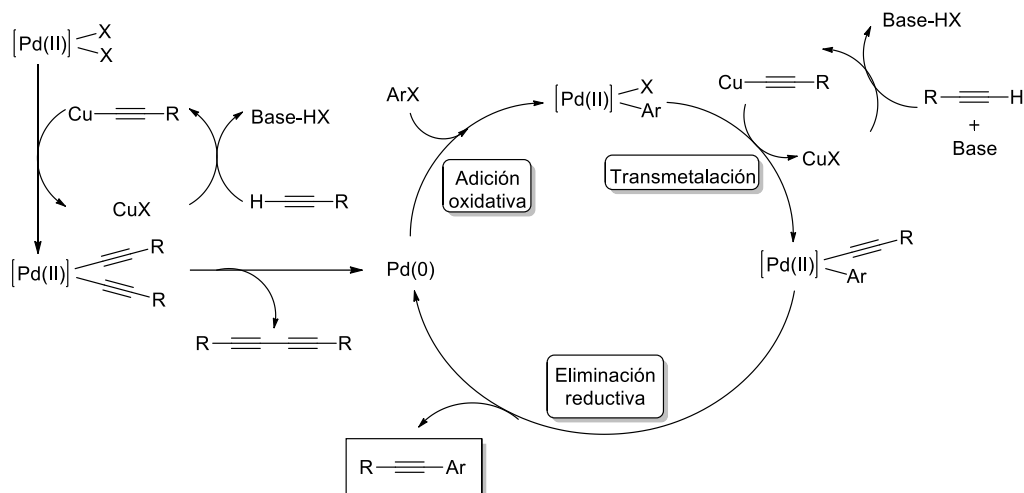
El catalizador de Pd(0) necesario para llevar a cabo este ciclo catalítico principal de Pd, puede añadirse como Pd(0)(PPh₃)₄, o generarse *in situ* a partir de un precatalizador de Pd(II) y acetiluro de cobre (generado en el ciclo de cobre). Este acetiluro de cobre facilita la transferencia secuencial de dos ligandos de alquino sobre

¹¹⁰ K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4442–4489.

¹¹¹ a) B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Cap. 28, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, págs. 1463-1480. b) E. Negishi, A. de Meijere, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Cap.3, Wiley, New York, **2002**, págs. 215-973.

¹¹² P. Bertus, F. Fécourt, C. Bauder, P. Pale, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 12-14.

Pd(II) para producir el intermedio Pd(II)(C≡C-R)₂ a partir del cual se obtiene el catalizador de Pd(0) por eliminación reductiva del correspondiente derivado diacetilénico.¹¹³



Esquema 1.22. Ciclo catalítico de la reacción Sonogashira.

El acoplamiento de Sonogashira por el cual se unen un centro sp^2 y un centro sp es regio y estereoquímicamente sencillo. El componente de haluro de arilo o vinilo siempre se acopla con la retención de cualquier información estereoquímica *E/Z* contenida en los materiales de partida, y no se generan estereocentros adicionales ni se observan migraciones.¹¹⁴

Se han utilizado una gran variedad de ligandos para el catalizador de paladio, siendo los más habituales las fosfinas monodentadas, los fosfanos multidentados, paladaciclos y carbenos *N*-heterocíclicos.¹¹⁵ En cuanto al co-catalizador, generalmente se emplea CuI.

Para llevar a cabo esta reacción, es necesaria una cantidad estequiométrica de base, pero en la práctica se utilizan normalmente dos o más equivalentes molares. Las bases de amina orgánica (por ejemplo, Et₃N o *i*-Pr₂NH) se han utilizado como disolventes en gran parte de la investigación inicial de esta reacción y, posteriormente, se demostró que las bases inorgánicas como K₂CO₃ o Cs₂CO₃ también son eficaces en muchos casos. Se han utilizado también una amplia variedad de disolventes.⁹²

Aparte de los componentes recientemente mencionados (Pd, Cu, ligandos para el Pd, disolvente y base), los aditivos adicionales son poco comunes, salvo los agentes de transferencia de fase utilizados en sistemas acuosos y las tetra-alquilaminas que aceleran los protocolos sin ligandos.¹¹⁶ Aunque muchas reacciones de Sonogashira

¹¹³ R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874-922.

¹¹⁴ E. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1979-2018.

¹¹⁵ H. Doucet, J. Hierso, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 834-871.

¹¹⁶ S. Bhattacharya, S. Sengupta, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 8733-8736.

ocurren a temperatura ambiente de manera satisfactoria, se han descrito también reacciones que transcurren a muy bajas temperaturas (-20°C) y a temperaturas superiores a 150°C. El tiempo de reacción varía desde 30 min hasta 8 h.

La adición de cobre como co-catalizador acelera la velocidad de la reacción,¹¹⁷ pero también tiene inconvenientes. Además de incluir en la mezcla de reacción otro reactivo nocivo para el medio ambiente y difícil de recuperar, la generación *in situ* de acetiluros de cobre en las condiciones de reacción genera a menudo productos dimerizados a partir del alquino terminal (el llamado acoplamiento de Glaser), junto con el producto de reacción principal, tras la exposición a agentes oxidantes o aire.¹¹⁸ Por este motivo, se han desarrollado diversos protocolos para minimizar la formación de estos productos, como son la realización de la reacción en atmósfera inerte,¹¹⁹ así como la adición lenta del acetileno.¹²⁰ Además, también se han desarrollado procedimientos en ausencia de sales de cobre.¹²¹ Con frecuencia, estos procesos libres de cobre implican el uso de un exceso de amina (a menudo incluso actuando como disolvente), algo que disminuye en cierta medida las ventajas medioambientales y económicas de la metodología. Por lo tanto, en los últimos años se ha perseguido el desarrollo de métodos que permitan la eliminación tanto de cobre como de aminas en el acoplamiento cruzado de Sonogashira.¹¹³

Con el paso de los años, se han ido utilizando catalizadores de paladio cada vez más activos que pueden realizar el acoplamiento de Sonogashira bajo cantidades de catalizador realmente bajas, como es el caso, por ejemplo, de los paladaciclos desarrollados recientemente. Además, la posibilidad de reciclar los catalizadores es particularmente interesante para fines industriales y medioambientales.

Se ha descrito que la cantidad de catalizador (tanto del complejo de paladio como de la sal de cobre) podía reducirse a tan sólo un 0,5% en moles manteniéndose una velocidad de reacción aceptable, con los beneficios resultantes de menor coste de reactivos y mínima contaminación por metales pesados en el proceso. Además, también se han descrito reacciones de Sonogashira asistidas por microondas.¹²²

En este trabajo se ha utilizado la metodología optimizada por nuestro grupo de investigación la cual se llevó a cabo bajo atmósfera inerte, utilizando radiación microondas como fuente de calefacción (130°, 20 min), paladio encapsulado como catalizador reutilizable, DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) como base, yoduro de cobre como co-catalizador y una mínima cantidad de acetonitrilo como disolvente

¹¹⁷ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *16*, 4467-4470.

¹¹⁸ P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2632-2657.

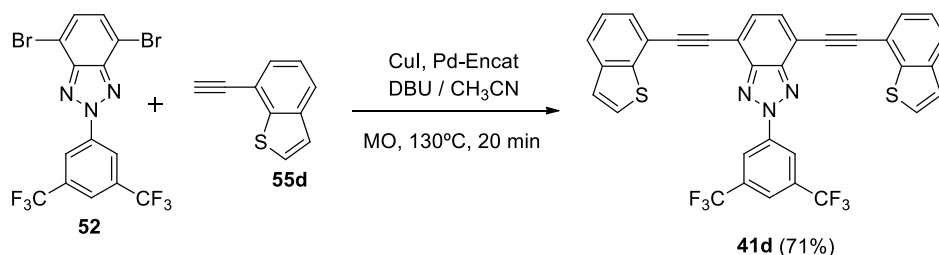
¹¹⁹ A. Elangovan, Y. Wang, T. Ho, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1841-1844.

¹²⁰ S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 8551-8553.

¹²¹ H. He, Y.-J. Wu, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 3237-3239.

¹²² M. Erdélyi, A. Gogoll, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 4165-4169.

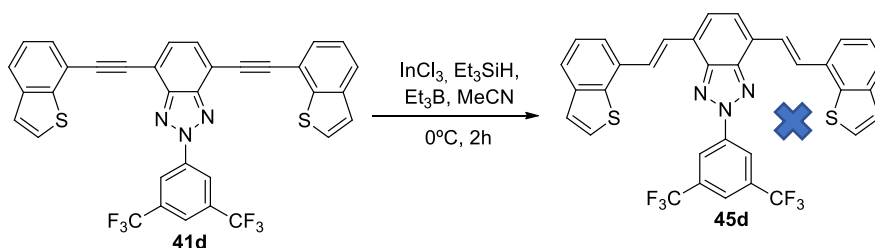
(Esquema 1.23).¹²³ El derivado acetilénico **55d** utilizado en esta reacción se sintetizó empleando el procedimiento descrito por Ma y col.⁹⁵ De esta manera, se obtuvo el compuesto **41d** con un rendimiento del 71%.



Esquema 1.23. Síntesis del derivado alquínico de benzotriazol **41d** mediante acoplamiento C-C tipo Sonogashira.

- Síntesis del derivado alquénico de benzotriazol **45d** mediante reducción del derivado alquínico **41d**.

Una vez sintetizado el derivado alquínico de benzotriazol **41d**, se procedió a optimizar el procedimiento y las condiciones de reacción óptimas para llevar a cabo la reacción de reducción del mismo. En primer lugar, se intentó llevar a cabo esta reducción siguiendo el procedimiento anteriormente mencionado descrito por Hayashi y col., pero la reacción no tuvo lugar, ya que se obtuvo el producto de partida sin reaccionar (Esquema 1.24).¹⁰³

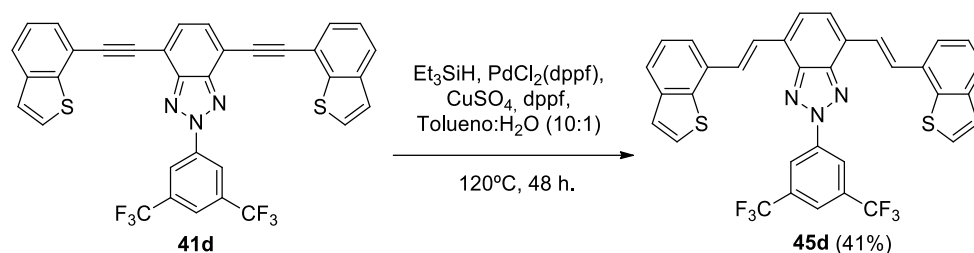


Esquema 1.24. Reducción del derivado alquínico **41d** empleando InCl_3 , Et_3SiH y Et_3B .

Por último, se decidió intentar otro procedimiento que es el descrito por Luo y col.¹²⁴ en el que se utilizaba HSiEt_3 como agente reductor, $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, sulfato de cobre y como disolvente una mezcla de tolueno:agua (10:1) (Esquema 1.25). El progreso de la reacción se controló mediante cromatografía en placa fina y, de esta manera, se obtuvo el compuesto **45d** con un rendimiento del 41%.

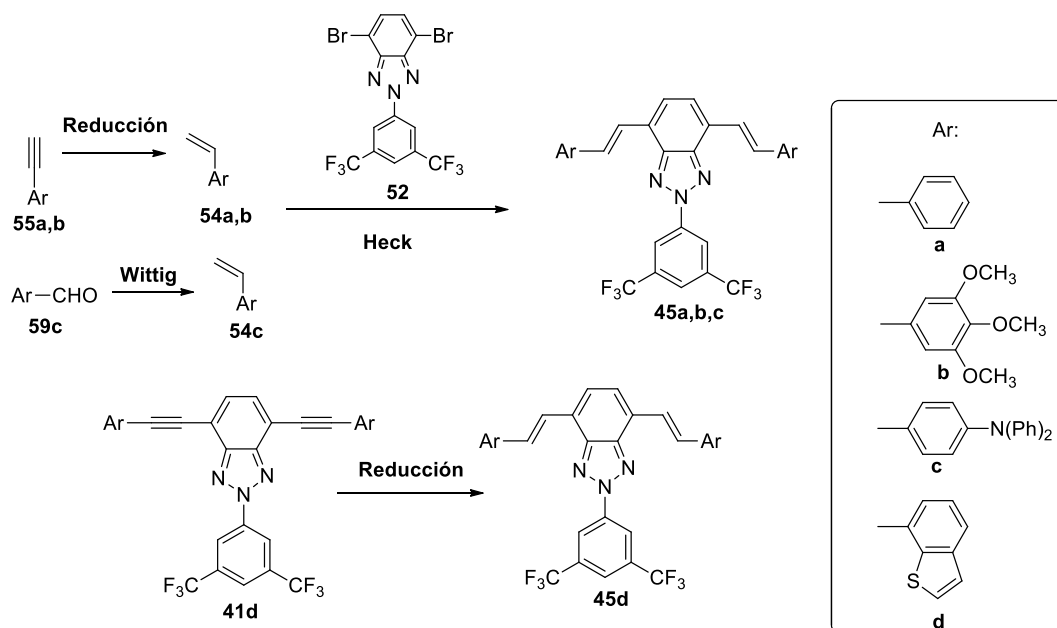
¹²³ M. J. Pastor, I. Torres, C. Cebrián, J. R. Carrillo, A. Díaz-Ortiz, E. Matesanz, J. Buendía, F. García, J. Barberá, P. Prieto, L. Sánchez, *Chem. - A Eur. J.*, **2015**, *21*, 1795–1802.

¹²⁴ F. Luo, C. Pan, W. Wang, Z. Ye, J. Cheng, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 1399-1403.



Esquema 1.25. Reacción de reducción del derivado alquínico **41d** empleando HSiEt_3 como agente reductor.

En conclusión, con los procedimientos sintéticos descritos se obtuvieron los siguientes derivados alquénlicos:



Esquema 1.26. Derivados alquénlicos de 2H-benzo[d]-1,2,3-triazol **45** obtenidos a través de los diferentes procedimientos sintéticos anteriormente descritos.

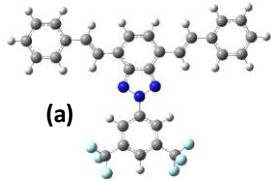
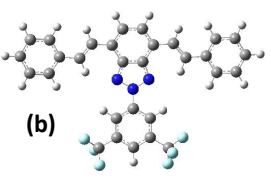
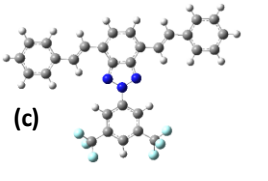
1.3.1.2. Cálculos computacionales

Como ya se ha comentado en el Capítulo de Introducción, el empleo de cálculos computacionales es una herramienta de gran utilidad que permite predecir algunas propiedades de los compuestos a estudiar y, con ello, seleccionar los compuestos a sintetizar y descartar así aquellos que no cumplan con los objetivos estipulados. Además de ser una herramienta predictiva, también es muy utilizada para comprender resultados obtenidos experimentalmente. En este trabajo de investigación, se realizaron cálculos computacionales con el objetivo de obtener información sobre las propiedades moleculares de los derivados alquénlicos de benzotriazol como: la estructura molecular más estable, las topologías y valores de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO. Estos cálculos se llevaron a cabo con el programa Gaussian 16 implementado en el Servicio de Supercomputación de la UCLM, utilizando el nivel de cálculo B3LYP y la base 6-31G(d,p).

- a) Obtención de los valores energéticos de los orbitales moleculares frontera mediante cálculos de optimización.

En primer lugar, se realizaron cálculos de optimización de las distintas conformaciones posibles para todos los derivados alquenílicos de benzotriazol **45**, y en todos los casos la conformación más estable fue aquella en la que los dos grupos Ar se encontraban más cerca de los átomos de nitrógeno del anillo de benzotriazol. A modo de ejemplo, en la **Tabla 1.3** se muestran las diferentes conformaciones posibles para el compuesto **45a** y se puede observar que la conformación b es la más estable ya que presenta un menor valor energético.

Tabla 1.3. Valores energéticos de las posibles conformaciones del compuesto **45a** en Hartrees y valores relativos en Kcal/mol.

Conformación			
E(Hartrees)	-1917,9525	-1917,9557	-1917,9542
(Kcal/mol)	(2)	(0)	(0,94)

En la **Figura 1.23** se pueden observar las fuerzas intramoleculares presentes en cada una de las moléculas sintetizadas que hacen que la configuración b sea la más estable. En todos los compuestos esta conformación está favorecida por la presencia de enlaces de hidrógeno entre los nitrógenos del triazol y los protones del doble enlace. Además de estas interacciones, el compuesto **45d** también está estabilizado por la presencia de una interacción S...H entre el azufre del benzotiofeno y un protón del N-Ph, y por otro puente de hidrógeno entre un átomo de flúor del CF₃ y un protón del benzotiofeno.

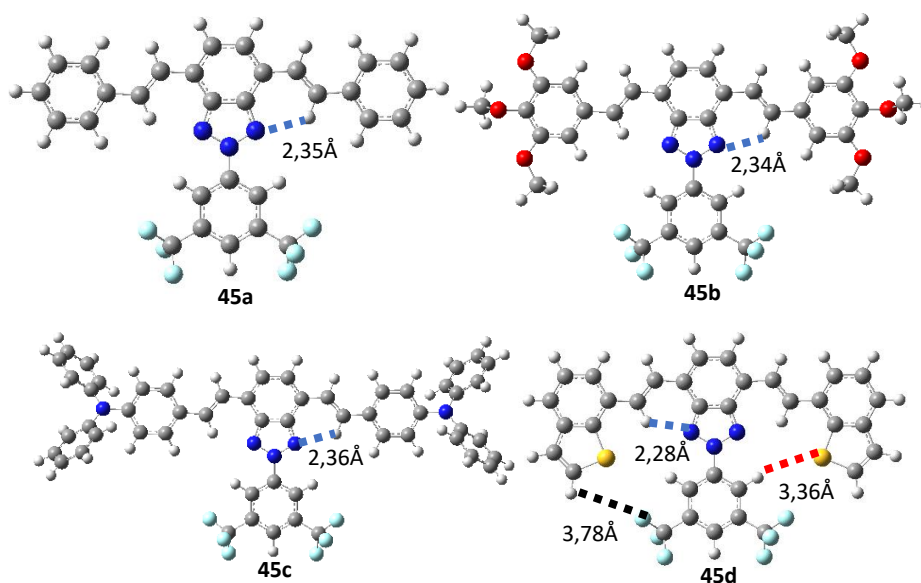



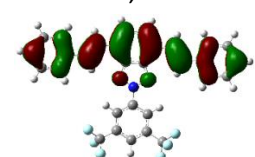

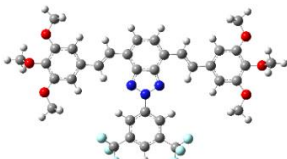
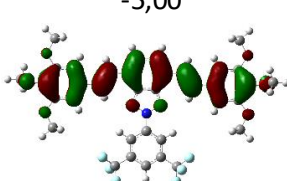
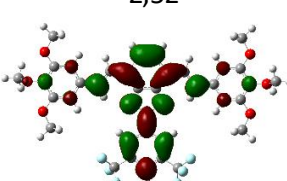

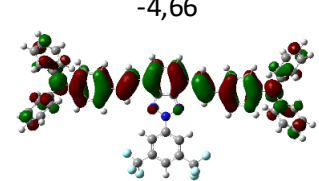
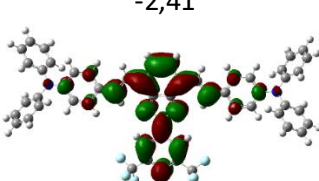
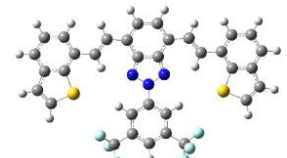
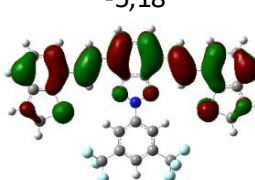
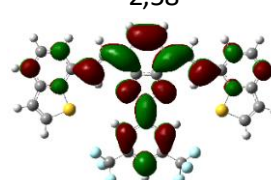
Figura 1.23. Interacciones intramoleculares presentes en los derivados alquenólicos de benzotriazol **45**.

Una vez conocida la conformación más estable para todos los derivados, se obtuvieron las topologías y los valores energéticos de los orbitales moleculares frontera. Como se puede observar en la **Tabla 1.4**, a excepción del compuesto **45c** que cuenta con dos grupos trifenilamino voluminosos, el resto de compuestos presentan una gran planaridad, lo que puede favorecer a la formación de películas uniformes y homogéneas de semiconductor en la fabricación de OFETs.

En todos los compuestos estudiados, el orbital molecular HOMO se sitúa en la rama horizontal de la molécula, mientras que el orbital LUMO se sitúa principalmente en la parte vertical de la misma, existiendo una zona de solapamiento común, lo cual facilita la transferencia de carga intramolecular (ICT).

La modificación de los grupos periféricos electrodonadores (**a-d**) influye en mayor medida al orbital molecular HOMO, de modo que al aumentar el carácter electrodonador de los grupos periféricos, aumenta la energía del orbital HOMO, dando lugar a una disminución del band-gap. Así, el compuesto **45a** con grupos fenilos periféricos presenta un mayor valor de band-gap debido a que tiene los grupos electrodonadores más débiles. Los compuestos **45b** y **45d** con los grupos trimetoxibenceno y benzotiofeno, respectivamente, tienen band-gap similares, y comparándolos con el compuesto **45a** tienen menores valores de band-gap. Por último, cuando se emplea como grupo periférico el fragmento trifenilamino (compuesto **45c**), al ser este grupo el que posee un mayor carácter electrodonador, este compuesto es el que presenta un menor valor de band-gap. Si bien, al no existir diferencias notables en el carácter electrodonador, tampoco existen diferencias muy significativas en el valor del band-gap.

Tabla 1.4. Topologías y valores de los orbitales moleculares frontera de los derivados alquénicos de benzotriazol 45 obtenidos mediante cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band-gap (eV)
 45a	-5,24 	-2,54 	2,7
 45b	-5,00 	-2,52 	2,48
 45c	-4,66 	-2,41 	2,25
 45d	-5,18 	-2,58 	2,59

Por otro lado, la obtención de estos parámetros permite, en cierta medida, predecir la tendencia de los compuestos orgánicos a comportarse como semiconductores tipo p, tipo n o ambipolares en OFETs.

Tal y como se ha explicado en el Apartado 1.1.2, los electrodos fuente y sumidero empleados en este trabajo están formados por oro, siendo -5 eV el valor de Fermi del oro. De tal manera que, si el HOMO del semiconductor tiene un valor energético cercano al nivel de Fermi del oro, los electrones salen del semiconductor provocando la formación de huecos con carga positiva, los cuales serían los portadores de carga (semiconductores tipo p). Si, por el contrario, es el orbital LUMO el que tiene un valor energético cercano al nivel de Fermi del oro, los portadores de carga serían los electrones que se transfieren del metal al orbital LUMO (semiconductores tipo n). Por otro lado, si los dos orbitales moleculares frontera del compuesto tienen valores energéticos cercanos al nivel de Fermi del oro podríamos lograr la obtención de semiconductores ambipolares.

Si observamos en la **Tabla 1.4** los valores energéticos de los orbitales moleculares frontera de los derivados alquenílicos de benzotriazol **45**, podemos deducir que estos compuestos tienen una mayor tendencia a comportarse como semiconductores tipo p en OFETs debido a que en todos los derivados el orbital molecular HOMO tiene un valor energético cercano al valor de Fermi del oro (-5 eV), mientras que el valor de energía del orbital LUMO está lejos de este valor.

b) Energías de reorganización.

La energía de reorganización tiene dos contribuciones: (i) la energía de organización intramolecular, asociada a la relajación de la estructura molecular en el proceso de transferencia de carga, (ii) la energía de reorganización del medio circundante, asociada a la polarización del medio. En nuestro caso, nos centraremos exclusivamente en la energía de reorganización intramolecular ya que es fácilmente abordable desde el punto de vista computacional y, además, es el parámetro que podemos relacionar con la estructura electrónica y molecular del compuesto que estamos estudiando.¹²⁵

La energía de reorganización intramolecular estudiada en este trabajo es un parámetro teórico que expresa la energía necesaria para modificar la geometría de una molécula al pasar de un estado neutro a un estado cargado (aniónico o catiónico), tras la transferencia de carga entre dos moléculas vecinas. Generalmente, un valor de energía de reorganización bajo está relacionado con un transporte de carga más eficiente.

La energía de reorganización intramolecular se calcula como la diferencia entre las energías de transición adiabáticas o verticales entre las curvas de energía potencial de las especies cargada y neutra (**Figura 1.24**).

¹²⁵ A. Irfan, J. Zhang, Y. Chang, *Theor. Chem. Acc.*, **2010**, *127*, 587–594.

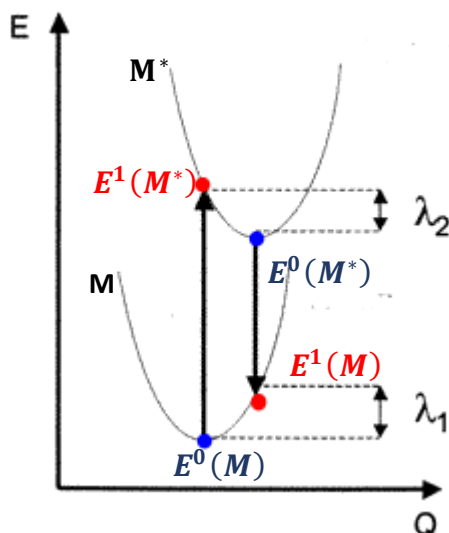


Figura 1.24. Representación del cálculo de energías de reorganización. Las dos parábolas representan las curvas de energía potencial de las especies neutra (M) y cargada (M*).

Por tanto, el cálculo de la energía de reorganización viene dado por la siguiente expresión:

$$\lambda_{reorg} = \lambda_1 + \lambda_2 \quad [Ec. 1.4]$$

Los términos energéticos λ_1 y λ_2 se calculan empleando las siguientes ecuaciones:

$$\lambda_1 = E^1(M) - E^0(M) \quad [Ec. 1.5]$$

$$\lambda_2 = E^1(M^*) - E^0(M^*) \quad [Ec. 1.6]$$

donde $E^0(M)$ y $E^0(M^*)$ son las energías en el estado fundamental de las moléculas neutra y cargada, respectivamente. $E^1(M)$ es la energía de la molécula neutra con la geometría de la especie cargada optimizada, y $E^1(M^*)$ es la energía de la molécula cargada con la geometría de la molécula neutra optimizada.¹²⁶

Las energías de reorganización de los compuestos orgánicos a estudiar se calcularon siguiendo el procedimiento descrito en bibliografía,¹²⁷ empleando el nivel de cálculo B3LYP y la base 6-31G (d,p).¹²⁸ En este caso, sólo se calcularon las energías de reorganización para el transporte de huecos ya que, como se ha comentado anteriormente, estos compuestos si tuvieran propiedades semiconductoras lo harían como semiconductores tipo p (**Tabla 1.5**).

¹²⁶ V. Lemaury, D. A. da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A Siebbeles, J. M. Warman, J. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10, 3271–3279.

¹²⁷ a) M. C. Ruiz Delgado, E. G. Kim, D. A. da Silva, J. L. Bredas. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3375–3387. b) J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4971–5003. c) V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Bredas, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926–952.

¹²⁸ D. A. da Silva, E. G. Kim, J. L. Bredas. *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 1072–1076.

Tabla 1.5. Energías de reorganización calculadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p) para los derivados alquénlicos de benzotriazol **45**.

Compuesto	λ_h (eV)
45a	0,22
45b	0,28
45c	0,25
45d	0,18

Como se puede observar en la **Tabla 1.5**, las energías de reorganización obtenidas para el transporte de huecos tienen valores entre 0,18 y 0,28, siendo los compuestos **45a** y **45d** los que presentaron menores valores. Este hecho puede ser debido a que estos dos compuestos son los que presentan una estructura con una mayor planaridad, lo que indica que los cambios de geometría entre las especies neutra y cargada no deben ser muy grandes. Por tanto, los compuestos **45a** y **45d** eran los mejores candidatos para presentar comportamiento como semiconductores en OFETs.

Por otro lado, el compuesto **45b** es el que presentó un mayor valor de energía de reorganización por lo que a priori, era el peor candidato para comportarse como semiconductor en OFETs.

1.3.1.3. FT-Raman

Con el fin de conocer el grado de π -conjugación y el carácter de transferencia de carga intramolecular de los compuestos sintetizados, se registraron los espectros Raman de los compuestos en estado sólido y a temperatura ambiente, y estos resultados se compararon con los espectros Raman obtenidos mediante cálculos computacionales (**Figura 1.25**, **1.26** y **Tabla 1.6**).

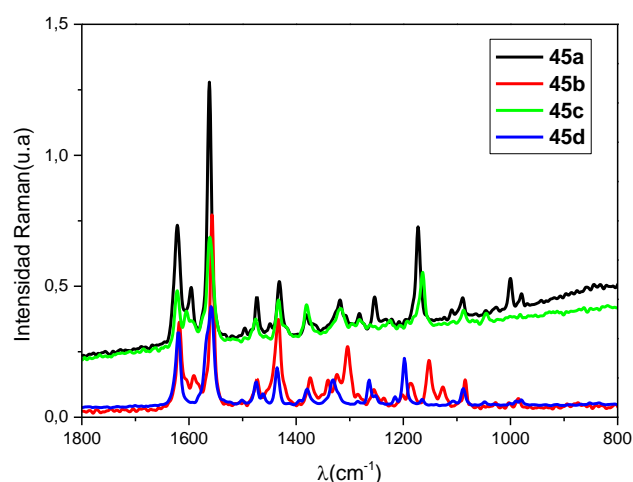


Figura 1.25. Espectros Raman experimentales de los derivados alquénlicos de benzotriazol **45**.

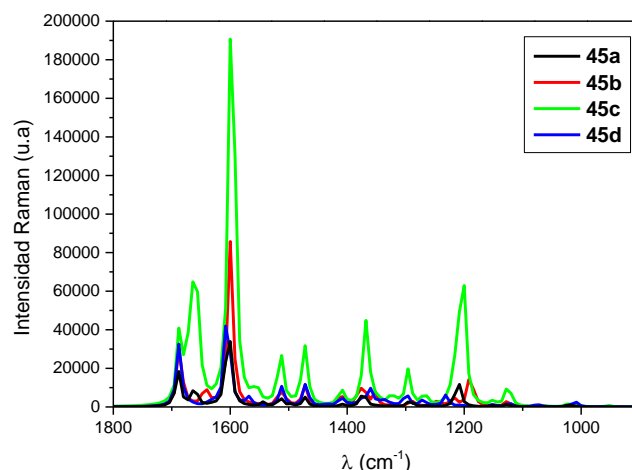


Figura 1.26. Espectros Raman teóricos de los derivados alquénlicos de benzotriazol **45** obtenidos mediante cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Se considera que un cambio en la posición de ciertas vibraciones Raman hacia menores valores de número de onda indica una π -conjugación más efectiva y una mejora en la transferencia de carga intramolecular, pero a priori en estos compuestos la modificación del grupo dador no afecta en gran medida al grado de conjugación de la molécula, ya que la banda de tensión C=C estudiada tiene prácticamente el mismo valor para los 4 derivados.

Tabla 1.6. Datos de las principales bandas de los espectros FT-Raman experimentales de los derivados **45a-d**. Entre paréntesis se muestran los valores calculados a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Compuesto	Banda tensión C=C (cm ⁻¹)
45a	1622,26 (1684,64)
45b	1618,03 (1681,82)
45c	1622,00 (1681,44)
45d	1620,16 (1683,04)

1.3.1.4. Fabricación de OFETs

Para llevar a cabo la fabricación de OFETs es necesario seguir una serie de pasos:

- a) Preparación del electrodo puerta y tratamiento del material dieléctrico.
- b) Deposición de la capa semiconductor.
- c) Tratamiento del material semiconductor.
- d) Deposición de los electrodos fuente y sumidero.

De las cuatro configuraciones estructurales existentes mencionadas en el Apartado 1.1.1, la configuración de contacto superior/puerta inferior (TCBG, *top-contact/bottom-gate*) es la utilizada en la presente tesis doctoral para la fabricación de OFETs (**Figura 1.27**).

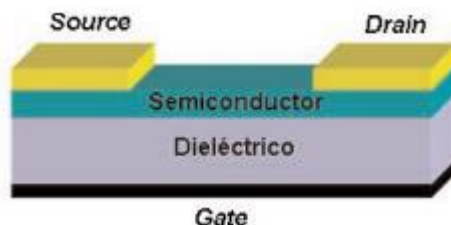


Figura 1.27. Esquema de la configuración estructural TCBG en un OFET.¹²⁹

a) Preparación del electrodo puerta y tratamiento del material dieléctrico

Para la fabricación de OFETs con configuración TCBG se han utilizado obleas comerciales de Si que funcionan como sustrato y como electrodo puerta. Estas obleas comerciales contienen una capa superior de 300 nm de espesor de SiO₂ que constituye la capa de material dieléctrico.¹³⁰

Para la preparación del electrodo puerta, se cortaron las obleas en rectángulos de 2,5 x 2 cm y se sometieron a dos ciclos de lavado con etanol en un baño de ultrasonidos durante un periodo de 10 min. Después de cada lavado se secaron los sustratos con una corriente de N₂ para eliminar el etanol y los posibles restos o impurezas desprendidos durante el proceso de corte. Para finalizar el proceso de limpieza, se introdujeron los sustratos en el ozonizador durante 7 min.

El siguiente paso en la fabricación de un OFET es el tratamiento de la capa dieléctrica mediante la formación de una monocapa autoensamblada (SAM, *self-assembled monolayer*), con el objetivo de obtener superficies más hidrofóbicas idóneas para la posterior deposición de la capa semiconductor. Para ello, se llevaron a cabo dos tratamientos diferentes: un tratamiento con hexametildisilazano (HMDS) y otro con octadeciltriclorosilano (OTS).^{131,132, 133}

Para realizar el tratamiento con hexametildisilazano se dispusieron los sustratos sobre un portaobjetos en el reactor, el cual se había introducido en el horno 24 h antes para eliminar cualquier resto de humedad, y se llevaron a cabo varios ciclos de vacío/Argón para mantener el sistema en atmósfera inerte. A continuación, se añadió 1

¹²⁹ M. Mas-Torrent, C. Rovira, *An. Quím.*, **2009**, *105*, 18–24.

¹³⁰ C. L. Chua, K. Lin, *Journal Fyzik Malaysia*, **2016**, *37*, 01082-01089.

¹³¹ H. Li, F. S. Kim, G. Ren, E. C. Hollenbeck, S. Subramaniyan, S. A. Jenekhe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 5513-5517.

¹³² A. Bolag, Y. Yamashita, *Advanced Research in Materials Science II*, **2019**, *288*, 37-43.

¹³³ S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1407-1433.

mL de HMDS, y se dejó evaporándose durante una semana para que se fuera formando la monocapa de HMDS.

Por otro lado, para realizar el tratamiento con OTS se colocó una disolución 3 mM de OTS en hexano al lado de un vaso con agua durante 10 h aproximadamente con el fin de hidratar la disolución. Una vez pasado este tiempo, los sustratos situados en el portaobjetos se introdujeron en el vaso que contenía la disolución de OTS durante 1 h para que se fuera formando la monocapa de OTS. Posteriormente, se llevaron a cabo tres ciclos de lavado, de 10 min cada uno, con hexano, acetona y etanol en un baño de ultrasonidos. Por último, se secaron los sustratos con una corriente de N_2 .

Estos tratamientos minimizan las zonas de atrapamiento de cargas en la superficie dieléctrico/semiconductor por centros Si-OH y mejoran la estabilidad (**Figura 1.28**).^{134,135} Hay que destacar que con OTS se obtienen superficies más hidrófobas que con HMDS.

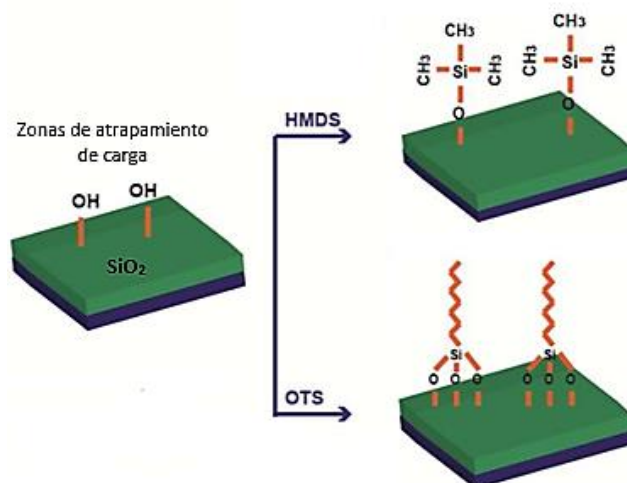


Figura 1.28. Representación esquemática del tratamiento del material dieléctrico con HMDS y OTS.¹³⁶

Para comprobar que los tratamientos se realizaron correctamente se midió el ángulo de contacto de una gota de agua con la superficie modificada, mediante un goniómetro (**Figura 1.29**). Esta medida nos permitía conocer el grado de hidrofobicidad de la superficie de estudio. Se consideran hidrofóbicas aquellas superficies con ángulos de contacto iguales o superiores a 90° .¹³⁷ Con el tratamiento HMDS se obtuvieron superficies con ángulos de $96-97^\circ$, mientras que con OTS obtuvimos superficies más hidrófobas con ángulos de contacto superiores a 100° .

¹³⁴ F. Todescato, R. Capelli, F. Dinelli, M. Murgia, N. Camaioni, M. Yang, M. Muccini, *Proc. of SPIE*, **2007**, 6655, 665514.

¹³⁵ T. C. Gorjanc, I. Lévesque, M. D'iorio, *J. Vac. Sci. Technol.*, **2004**, 22, 760-763.

¹³⁶ Y. Yan, L. Huang, Y. Zhou, S. Han, L. Zhou, Q. Sun, J. Zhuang, H. Peng, H. Yan, V. A. L. Roy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 23464-23471.

¹³⁷ S. Chul, S. Hyun, J. Hun, M. Kyung, D. Jin, T. Zyung, *Synth. Metals*, **2005**, 148, 75-79.

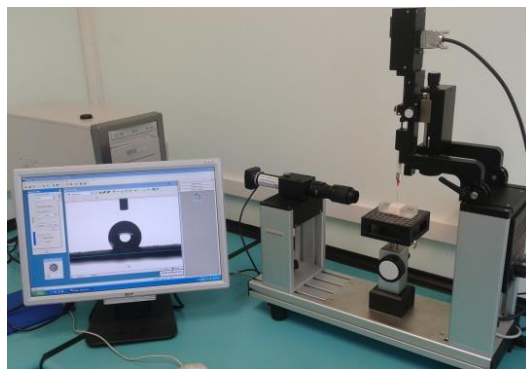


Figura 1.29. Medida del ángulo de contacto empleando un goniómetro.

b) Deposición de la capa semiconductor

Los materiales orgánicos se depositaron utilizando dos técnicas diferentes: sublimación a ultra alto vacío y disolución.

La técnica de sublimación a ultra alto vacío permite obtener películas de semiconductor más ordenadas y homogéneas, pero el método de disolución es más rápido, menos costoso y es compatible con sustratos flexibles. La elección de un método u otro depende fundamentalmente del material semiconductor utilizado, por ejemplo, los polímeros no pueden depositarse por sublimación ya que se degradan en sus correspondientes monómeros.¹³⁸

- *Sublimación a ultra alto vacío*

Esta técnica se basa en el calentamiento del compuesto orgánico hasta su temperatura de sublimación en una cámara a ultra alto vacío.¹³⁹ Controlando la velocidad de sublimación y la temperatura del sustrato se pueden conseguir películas delgadas, uniformes, homogéneas, de alta pureza, y con un espesor preciso y controlado. La velocidad de deposición utilizada en nuestros estudios se encuentra entre 0,1 y 0,2 Å/s, siendo inferior a 0,1 durante los primeros 10 nm de espesor, ya que es cuando se está formando la interfase entre el material dieléctrico y la capa semiconductor, y constituye la etapa crucial del proceso de fabricación de OFETs. En cuanto a la temperatura de los sustratos, se seleccionaron temperaturas de 25 y 90°C. Se necesitan unos 50 nm de espesor de semiconductor orgánico para asegurar una buena transferencia de carga entre el material dieléctrico y la capa semiconductor.

La deposición por disolución se puede llevar a cabo por dos métodos diferentes: Drop casting y Spin-coating.

¹³⁸ D. Bhat, S. Jena, A. Babusenana, J. Bhattacharyya, D. Ray, *Synth. Metals*, **2019**, 255, 116108.

¹³⁹ Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 42-44.

- *Drop casting:*

Se preparó una disolución de 2,5 mg/mL del compuesto orgánico en un disolvente volátil apropiado, generalmente cloroformo. A continuación, se depositó la disolución en el sustrato mediante goteo, y se dejó evaporar el disolvente, obteniendo la capa semiconductor (Figura 1.30). Este método es poco utilizado pues es poco reproducible y es difícil obtener películas uniformes y homogéneas.¹⁴⁰

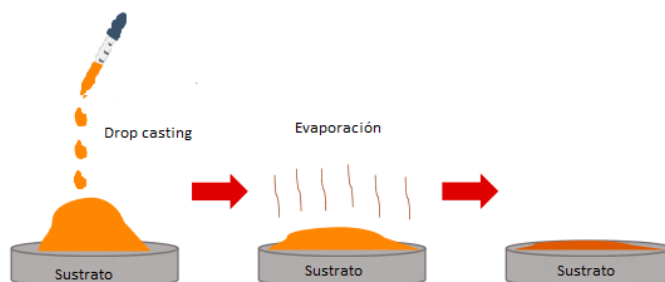


Figura 1.30. Esquema del proceso de deposición por drop-casting.¹⁴¹

- *Spin-coating*

Para llevar a cabo esta deposición en primer lugar, se preparó una disolución de 7 mg/mL del compuesto orgánico en un disolvente orgánico apropiado. A continuación, se añadió gota a gota sobre el sustrato fijado a vacío a una superficie giratoria, que se hace girar a 1500 rpm durante 30 s. De esta manera, la disolución se extiende por acción de la fuerza centrífuga, el disolvente se evapora y se forman láminas delgadas mucho más homogéneas que las formadas con el método de drop-casting (Figura 1.31).¹⁴²

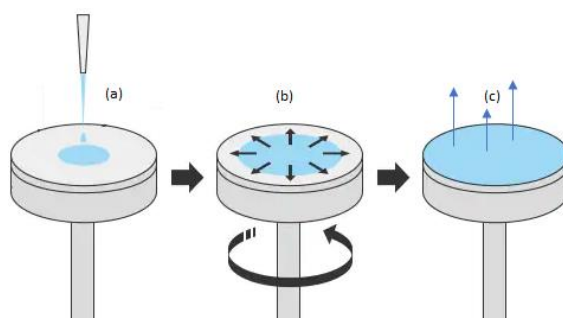


Figura 1.31. Representación esquemática del método de deposición por spin-coating en el que se siguen los siguientes pasos: (a) deposición de la disolución, (b) rotación del sustrato y (c) evaporación del disolvente.

c) Tratamiento de la capa semiconductor

Con el objetivo de mejorar el ordenamiento molecular y la cristalinidad de las láminas obtenidas, a menudo se lleva a cabo un tratamiento térmico (annealing) en un

¹⁴⁰ C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*, Cap. 9, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, págs. 299-318.

¹⁴¹ E. Bormashenko, Y. Bormashenko, M. Frenkel, *Materials*, **2019**, *12*, 3051.

¹⁴² Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, S. C. B. Mannsfeld, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 2145–2159.

horno a vacío (**Figura 1.32**).¹⁴³ En nuestro caso, se seleccionaron temperaturas que van desde 100 a 200 °C y una duración de 120 min. Este tratamiento se realizó en todos los sustratos depositados por disolución y en algunos depositados por sublimación para comparar resultados.



Figura 1.32. Horno utilizado para el proceso de annealing.

d) Deposición de los electrodos fuente y sumidero

El último paso en la fabricación de OFETs es la deposición de los electrodos metálicos fuente y sumidero mediante sublimación de oro a ultra alto vacío. Para ello, se empleó el mismo evaporador que se utilizó para la deposición del semiconductor orgánico. En nuestro caso, se depositaron electrodos de oro con un espesor de 40 nm, empleando unas máscaras que definen la forma y el tamaño de dichos electrodos (**Figura 1.33**). La longitud de los canales, L , va desde 40 a 100 μm , y la anchura del canal, W , desde 500 a 2000 μm . La velocidad de depósito empleada se mantuvo por debajo de 0,1 $\text{\AA}/\text{s}$ para los 5 primeros nm sublimados con el objetivo de obtener una interfase semiconductor-electrodo homogénea y evitar la difusión de oro en la capa semiconductor.

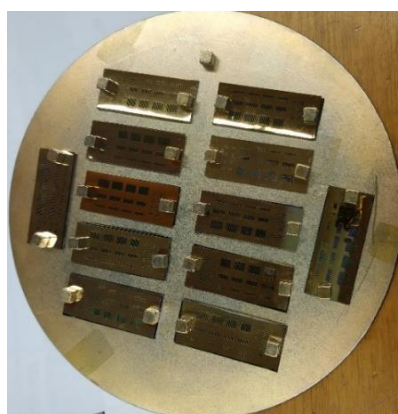


Figura 1.33. Sustratos obtenidos tras la deposición del compuesto orgánico con máscaras que definen la forma de los electrodos de oro.

¹⁴³ T. Afzal, M. Javaid, M. Zahir, A. Sajjad, M. Raza, S. Riaz, M. Arshad, A. Numan, S. Naseem, *Chem. Phys. Lett.*, **2020**, 750, 137507.

1.3.1.5. Caracterización eléctrica

Una vez preparados los dispositivos OFETs, se midieron sus características eléctricas en condiciones atmosféricas e inertes a través de las curvas de salida y de transferencia. En las curvas de salida (output) se midió la corriente fuente-sumidero I_D haciendo un barrido de V_D y manteniendo V_G constante; y en las curvas de transferencia (transfer) se midió I_D haciendo un barrido de V_G y manteniendo constante V_D . Utilizando las curvas de transferencia en el régimen de saturación y aplicando la **Ecuación 1.3** se pudieron obtener los tres parámetros característicos de un OFET: movilidad (μ), relación de corriente entre los estados encendido y apagado (I_{ON}/I_{OFF}), y voltaje umbral (V_T).

Para todos los compuestos se midieron las propiedades eléctricas de OFETs en los que la capa dieléctrica se encontraba sin tratamiento, con tratamiento de OTS o con tratamiento de HMDS, y con la capa semiconductor depositada por spin-coating, drop-casting o por sublimación. Cuando la capa semiconductor se depositaba mediante sublimación se seleccionaron dos temperaturas del sustrato (25 y 90°C) debido a que son las temperaturas que mejores resultados dieron para los derivados de benzotriazol **41** estudiados previamente por nuestro grupo como semiconductores en OFETs. Además, todos los dispositivos fabricados por deposición del compuesto orgánico en disolución y algunos de los fabricados por deposición del compuesto orgánico bajo sublimación se sometieron a un tratamiento térmico o annealing con el fin de mejorar la homogeneidad del film.

De los cuatro derivados alquénlicos estudiados como semiconductores en OFETs, solo los derivados **45c** y **45d** se comportaron como semiconductores tipo p. En los derivados **45a** y **45b** no se observó movilidad ni de huecos ni de electrones.

A modo de ejemplo, en las **Figuras 1.34** y **1.35** se muestran las curvas de transferencia y output relativas al compuesto **45d** en régimen de transportador de huecos, y en la **Tabla 1.7** se muestran los mejores valores de parámetros eléctricos obtenidos para dichos compuestos y las condiciones en las cuales se han obtenido estos valores.

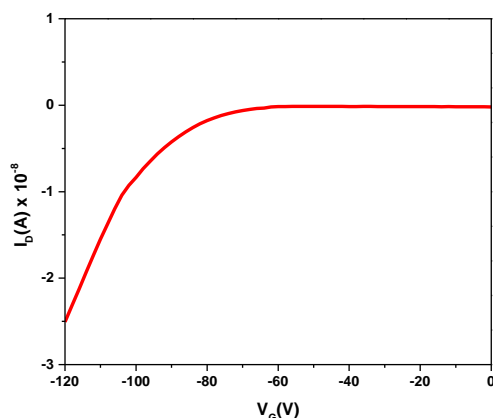


Figura 1.34. Curva de transferencia para el compuesto 45d en régimen de transportador de huecos.

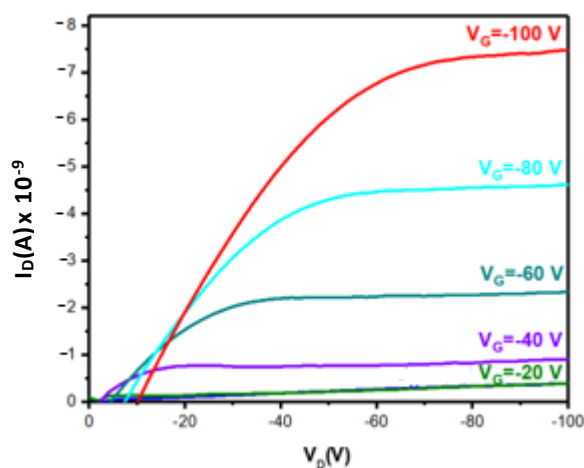


Figura 1.35. Curvas output para el compuesto 45d en régimen de transportador de huecos.

Tabla 1.7. Condiciones de fabricación y parámetros eléctricos de los OFETs fabricados a partir de los compuestos 45c y 45d.

Compuestos	Condiciones	μ_h ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	V_T (V)	I_{ON}/I_{OFF}
45c	HMDS, sublimación (25°C), Atm. inerte	$7,60 \times 10^{-6}$	-29,99	$6,60 \times 10^3$
	HMDS, sublimación (90°C), Atm. inerte	$1,18 \times 10^{-5}$	-20,64	$1,04 \times 10^4$
45d	OTS, sublimación (25°C), Atm. inerte	$3,86 \times 10^{-5}$	-66,3	$7,93 \times 10^1$
	OTS, sublimación (90°C), Atm. inerte	$1,25 \times 10^{-4}$	-64,69	$1,46 \times 10^3$

Es importante destacar que a pesar de que los resultados obtenidos mediante cálculos computacionales indicaban que a priori los cuatros compuestos sintetizados

prometían comportarse como semiconductores tipo p en OFETs, los compuestos **45a** y **45b** no presentaron comportamiento como semiconductores. Esto indica que el hecho de que un compuesto muestre propiedades estructurales prometedoras, no garantiza el transporte de carga en dicho compuesto. Existen muchos factores durante la fabricación del dispositivo que afectan al comportamiento de un compuesto como semiconductor en OFETs. Es posible que no se consiguieran películas uniformes con un espesor considerable a partir de estos compuestos o que no tuvieran afinidad con el OTS o HMDS.

Tal y como cabía esperar, los compuestos en los que se produjo movilidad de carga (**45c** y **45d**) se comportaron como semiconductores transportadores de huecos, ya que en ambos compuestos los valores de los orbitales moleculares HOMO obtenidos mediante cálculos computacionales eran cercanos al nivel de Fermi del oro (-5 eV). Por el contrario, los valores de los orbitales LUMO no son cercanos al nivel de Fermi del oro, lo que impide el transporte de electrones.

Por otro lado, si comparamos los dos compuestos que han presentado movilidad de carga, el compuesto **45d** es más eficiente que el compuesto **45c** ya que se obtienen mayores valores de movilidad. Este hecho coincide con los datos obtenidos teóricamente, ya que el valor del orbital HOMO del compuesto **45d** está más cercano al nivel de Fermi del oro que el orbital HOMO del compuesto **45c**. Además, si nos fijamos en las energías de reorganización, el compuesto **45d** presenta un menor valor con respecto al derivado **45c**.

A priori, se esperaba que el aumento en el nivel de π -conjugación de estos compuestos en comparación con los alquinilderivados de benzotriazol **41** (sintetizados anteriormente por nuestro grupo de investigación), diera lugar a mejores valores de movilidades electrónicas. Sin embargo, se han obtenido valores similares y este hecho podría deberse a que la sustitución de triples por dobles enlaces no solo produce un aumento en el nivel de π -conjugación de las moléculas, sino que también puede ocasionar una menor planaridad en las estructuras de los compuestos. Este hecho puede dificultar la formación de películas de semiconductor uniformes y afectar de este modo a las propiedades eléctricas de los OFETs fabricados a partir de estos derivados.

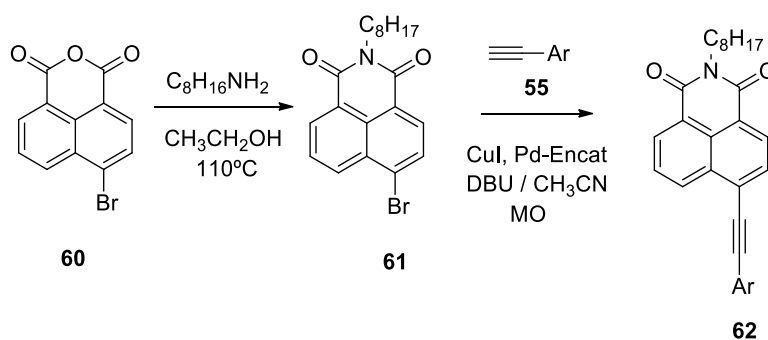
1.3.2. Estudio de derivados de 1,8-naftalenimida como semiconductores en OFETs

Tal y como se ha comentado en el Capítulo de Introducción, el núcleo de naftalenimida es un fragmento con un fuerte carácter electroattractor que posee una estructura plana con una gran estabilidad química y presenta una gran versatilidad sintética. Debido a esto, y a las buenas propiedades eléctricas que han mostrado otros derivados de los núcleos de naftaleno y perileno, se decidió llevar a cabo la síntesis de

tres derivados D- π -A basados en el núcleo de 1,8-naftalenimida y estudiar su comportamiento como semiconductores en OFETs.

1.3.2.1. Síntesis de derivados de 1,8-naftalenimida

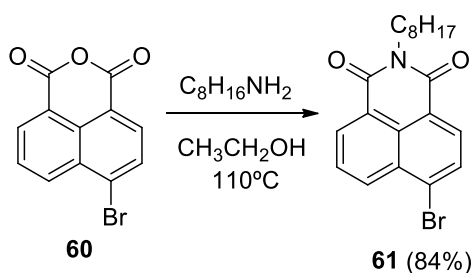
La síntesis de los nuevos derivados de 1,8-naftalenimida **62** consta de varios pasos (**Esquema 1.27**). En primer lugar, tuvo lugar la reacción de formación de la imida a partir del derivado **60** y *n*-octilamina, seguida de una reacción de acoplamiento C-C de tipo Sonogashira para acoplar los diversos grupos alquínicos electrodadores (anteriormente sintetizados) a este fragmento central de 1,8-naftalenimida.



Esquema 1.27. Ruta sintética para la obtención de derivados de 1,8-naftalenimida **62**.

a) Síntesis de 6-bromo-2-octil-1*H*-benzo[*d*]isoquinolina-1,3(2*H*)-diona (**61**).

En primer lugar, se llevó a cabo la formación de la imida siguiendo el procedimiento descrito por Ren y col.,¹⁴⁴ haciendo reaccionar el derivado 6-bromobenzo[*d*]isocromeno-1,3-diona (**60**) con octilamina durante 15 h a 110°C, empleando como disolvente etanol (**Esquema 1.28**). Así se obtuvo el compuesto **61** con un rendimiento del 84%.



Esquema 1.28. Síntesis de 6-bromo-2-octil-1*H*-benzo[*d*]isoquinolina-1,3(2*H*)-diona (**61**).

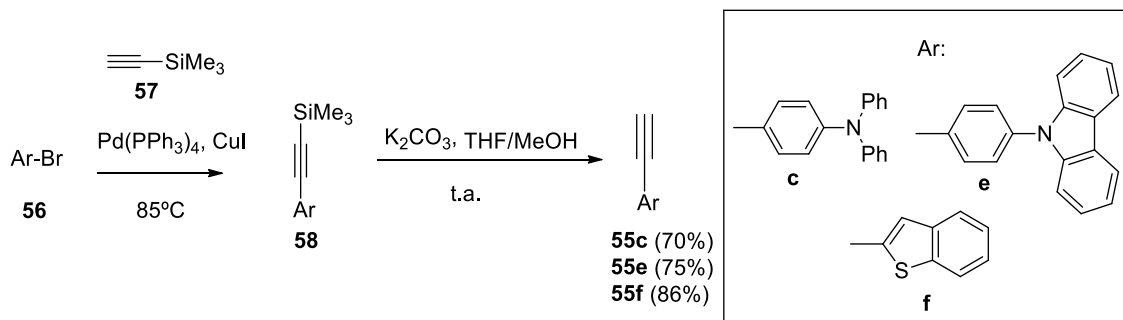
b) Síntesis de los derivados alquínicos de naftalenimida **62**.

Una vez sintetizado el derivado **61**, se llevó a cabo la síntesis de los productos finales por reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira. Para ello, fue necesaria la previa síntesis de los derivados alquínicos correspondientes.

¹⁴⁴ W. Ren, H. Zhuang, Q. Bao, S. Miao, H. Li, J. Lu, L. Wang, *Dyes Pigments*, **2014**, *100*, 127-134.

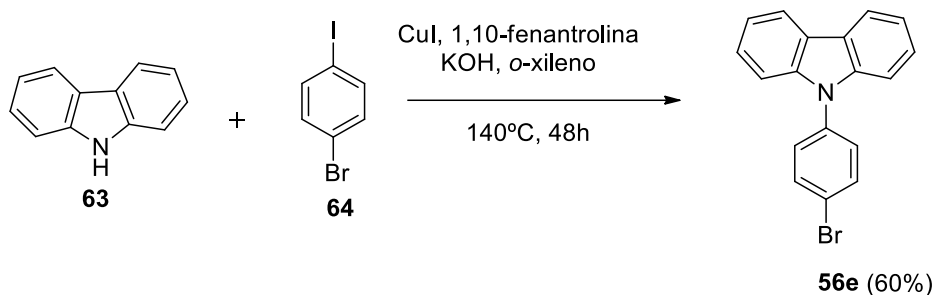
- Síntesis de derivados alquínílicos.

La síntesis de los derivados alquínílicos se llevó a cabo utilizando el procedimiento descrito por Ma y col, anteriormente explicado en el Apartado 1.3.1.1. De esta manera, se obtuvieron los correspondientes derivados alquínílicos **55** con elevados rendimientos (**Esquema 1.29**).⁹⁵



Esquema 1.29. Síntesis de los derivados alquínílicos **55**.

Todos los derivados bromados utilizados son comerciales a excepción del compuesto 9-(4-bromofenil)-9*H*-carbazol (**56e**), que se sintetizó utilizando el procedimiento descrito por Vicente y col.¹⁴⁵ en el cual se llevó a cabo la *N*-arilación de 9*H*-carbazol (**63**) haciéndolo reaccionar con 1-Bromo-4-iodobenceno (**64**), empleando CuI como catalizador, 1,10-fenantrolina como ligando, KOH como base, y *o*-xileno como disolvente (**Esquema 1.30**). Así, se obtuvo el derivado **56e** con un rendimiento aceptable del 60%.



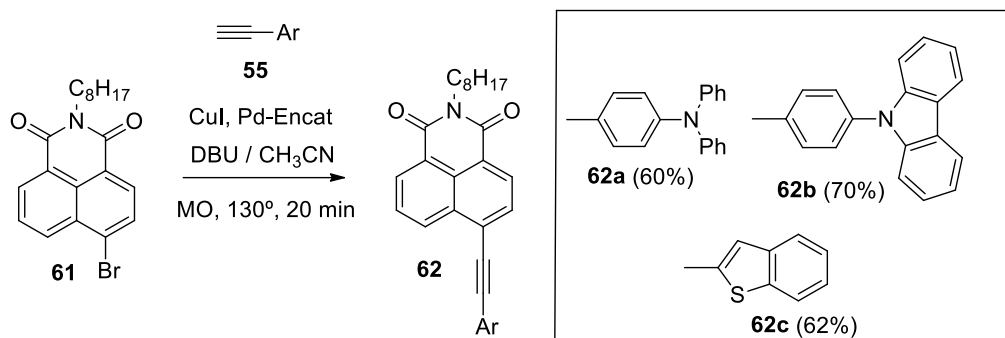
Esquema 1.30. Síntesis de 9-(4-bromofenil)-9*H*-carbazol.

- Reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira.

Una vez sintetizado el fragmento central de 1,8-naftalenimida **61** y los derivados alquínílicos **55** correspondientes, se llevó a cabo la reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira entre ambos compuestos. Para ello, se utilizó el procedimiento previamente optimizado por nuestro grupo de investigación en el que se empleaba Pd-Encat como catalizador, CuI como co-catalizador, DBU como base, y CH₃CN como

¹⁴⁵ J. Vicente, J. Gil-Rubio, G. Zhou, H. J. Bolink, J. Arias-Pardilla, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 3744-3757.

disolvente, obteniéndose tras realizar una purificación en cromatografía en columna, los compuestos finales **62** con unos rendimientos aceptables (60-70%) (**Esquema 1.31**).¹²³



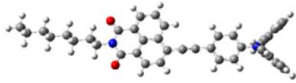
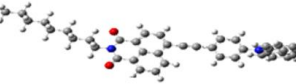
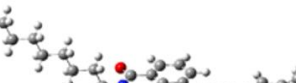
Esquema 1.31. Síntesis de los derivados de 1,8-naftalenimida **62**.

1.3.2.2. Cálculos computacionales

a) Obtención de los valores energéticos de los orbitales moleculares HOMO/LUMO.

Al igual que para la anterior familia de compuestos estudiados (los derivados **45**), se optimizaron las geometrías iniciales, se obtuvieron las topologías y los valores energéticos de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO y el valor de band-gap para los compuestos **62** empleando el método de cálculo B3LYP y la base 6-31G(d,p) (**Tabla 1.8**).

Tabla 1.8. Estructuras y topologías optimizadas de los orbitales moleculares frontera correspondientes a los compuestos **62a-c**. Los cálculos se realizaron a nivel B3LYP/6-31G (d,p). Los valores de energía se dan en eV.

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band-gap (eV)
 62a	-5,19	-2,47	2,72
 62b	-5,52	-2,67	2,85
 62c	-5,83	-2,71	3,12

En cuanto a la estructura molecular, en los tres compuestos el núcleo de naftalenimida permanece plano, pero la disposición espacial de la molécula varía dependiendo de los sustituyentes periféricos. El compuesto **62c**, que contiene una unidad de benzotiofeno, tiene una gran planaridad. Por otro lado, en los compuestos **62a** y **62b**, el anillo bencénico de los grupos trifenilamino y fenilcarbazol unido al triple enlace está en una configuración coplanar con respecto al fragmento central de naftalenimida, mientras que el resto del grupo está girado con respecto al núcleo central (Ángulos diedros: 32,80° para **62a**, y 51,80° para **62b**).

Si observamos la topología de los orbitales moleculares frontera observamos una diferencia significativa entre los tres derivados. Así, en los compuestos **62a** y **62b** el orbital HOMO se encuentra esencialmente en el grupo electrodador con una pequeña contribución en el núcleo aceptor de naftalenimida, mientras que el LUMO se encuentra en este núcleo de naftalenimida. Por lo tanto, los orbitales HOMO y LUMO están confinados en diferentes partes de la molécula, si bien existe una zona en la que hay una superposición espacial entre ambos orbitales, lo que implica la existencia de una cierta transferencia de carga intramolecular (ICT) dentro de la molécula. Por el contrario, en el compuesto **62c**, los orbitales HOMO y LUMO están deslocalizados a lo largo de toda la molécula y, por lo tanto, no se espera ICT en este compuesto. Por otra parte, analizando los valores de band-gap de las moléculas, se puede observar una disminución progresiva al pasar de **62c** a **62a**. El valor del band-gap disminuye a medida que aumenta el carácter electrodador de los grupos periféricos presentes en cada molécula. Así, el compuesto **62a** es el que presenta un menor valor de band-gap ya que posee el grupo con un mayor carácter electrodador (trifenilamino), y esto provoca un aumento de energía del orbital molecular HOMO y con ello, una disminución del band-gap.

Por otro lado, en todos los casos el orbital molecular HOMO tiene un valor de energía cercano al nivel de Fermi del oro lo que nos permitía predecir la tendencia de estos compuestos a comportarse como semiconductores para el transporte de huecos en OFETs (semiconductores tipo p). Al mismo tiempo, si nos fijamos en los valores energéticos correspondientes a los orbitales LUMO de cada compuesto, podemos observar cómo van disminuyendo al pasar de **62a** a **62c**, siendo el orbital LUMO del compuesto **62c** el que presenta un menor valor de energía (-2,71 eV), más cercano al nivel de Fermi del oro, con lo cual, teóricamente, se podría comportar también como semiconductor de tipo n y, por tanto, podría tener comportamiento ambipolar.

b) Energías de reorganización.

Para obtener los valores teóricos de las energías de reorganización se ha utilizado el mismo procedimiento que para la familia de compuestos **45**, empleando el nivel de teoría B3LYP y la base 6-31G(d,p)

En la **Tabla 1.9** se recogen los valores de las energías de reorganización para el transporte de huecos y electrones de los derivados de naftalenimida **62** sintetizados. En todos los casos se puede observar cómo los valores de las energías de reorganización para el transporte de huecos son menores que para el transporte de electrones, mostrando, por tanto, estos compuestos una mayor tendencia a comportarse como semiconductores tipo p. No obstante, el compuesto **62c** también presenta un valor de energía de reorganización muy bajo para el transporte de electrones, por lo que este compuesto tenía una mayor tendencia en comparación con el resto de derivados para comportarse como semiconductor ambipolar. Por tanto, los resultados de los dos últimos estudios están en concordancia.

Asimismo, es importante destacar que el compuesto **62c** presenta unos valores de energía de reorganización muy bajos, lo que puede ser debido a que presenta una mayor planaridad en su estructura y, además, en este compuesto los orbitales HOMO y LUMO se encuentran totalmente deslocalizados a lo largo de toda la molécula lo que facilita el transporte de carga.

Tabla 1.9. Energías de reorganización calculadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p) correspondientes a los derivados de naftalenimida **62a-c**.

Compuesto	λ_h (eV)	λ_e (eV)
62a	0,16	0,28
62b	0,11	0,25
62c	0,13	0,15

1.3.2.3. FT-Raman

A continuación, se obtuvieron los espectros Raman experimentales y teóricos (Figura 1.36).

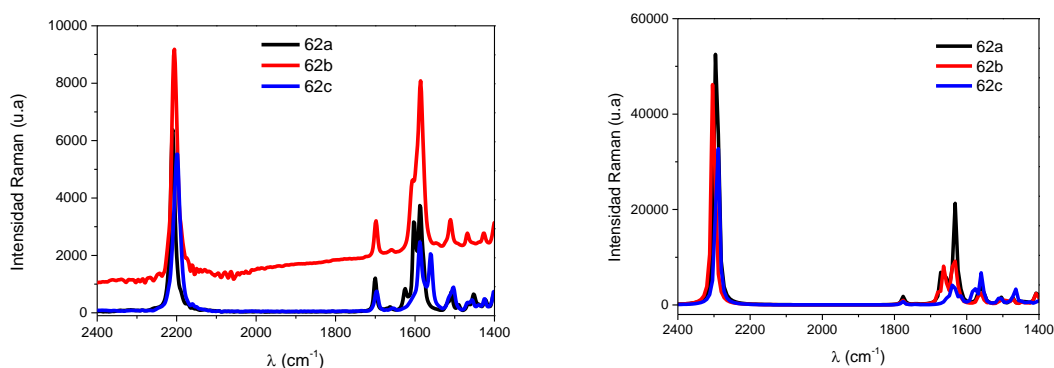


Figura 1.36. Espectros Raman experimentales (izquierda) y teóricos (derecha) de los derivados de naftalenimida sintetizados.

Para analizar el grado de π -conjugación y la capacidad de transferencia intramolecular se analizaron dos bandas características: la banda de tensión C=C/C-C que involucra el fragmento central de naftalenimida y un fragmento de alquino, y la banda de tensión C \equiv C del triple enlace.

Tabla 1.10. Datos de las principales bandas de los espectros FT-Raman experimentales de los derivados **62a-c**. Entre paréntesis se muestran los valores calculados a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C band}) (\text{cm}^{-1})$
62a	1696 (1628)	2197 (2289,57)
62b	1705 (1630)	2213 (2298,33)
62c	1689 (1553)	2190 (2287,23)

Como se puede observar en la **Tabla 1.10**, los menores valores de número de onda para estas dos vibraciones corresponden al compuesto **62c**. Este resultado se puede atribuir tanto a la mayor planaridad del esqueleto como al carácter menos aromático del anillo de tiofeno en comparación con el anillo de benceno, lo que favorece la conjugación π lineal.

1.3.2.4. *Fabricación de OFETs*

Una vez estudiadas las propiedades moleculares de los derivados **62**, se llevó a cabo la fabricación de OFETs a partir de los mismos con la configuración contacto superior/puerta inferior. Para ello, se partía de un sustrato de Si/SiO₂ donde el silicio actúa como sustrato y electrodo puerta y el SiO₂ como material dieléctrico, esta capa dieléctrica fue tratada con OTS o HMDS con el fin de aumentar su hidrofobicidad. Posteriormente, se depositó la capa semiconductor formada por nuestro compuesto orgánico y, por último, se depositaron los electrodos de oro fuente y sumidero, tal y como se ha explicado en el Apartado 1.3.1.4. Para cada uno de los tres derivados de naftalenimida, se fabricaron varios dispositivos OFETs con la capa dieléctrica sin tratar, tratada con HMDS y tratada con OTS, y con la capa semiconductor depositada por drop-casting, spin-coating y sublimación.

1.3.2.5. *Caracterización eléctrica*

Tras llevar a cabo la fabricación de los dispositivos OFETs, se midieron sus características eléctricas en condiciones atmosféricas e inertes a través de las curvas de salida y de transferencia. Utilizando las curvas de transferencia en el régimen de saturación y aplicando la **Ecuación 1.3** se pudieron obtener los tres parámetros

característicos de un OFET: movilidad (μ), relación de corriente entre los estados encendido y apagado (I_{ON}/I_{OFF}), y voltaje umbral (V_T).

A modo de ejemplo, en la **Figura 1.37** se muestran las curvas output y transfer correspondientes al compuesto **62c**, y en la **Tabla 1.11** se resumen los mejores valores de los parámetros eléctricos obtenidos en los OFETs basados en los derivados **62a**, **62b** y **62c**, así como las condiciones de fabricación de los mismos.

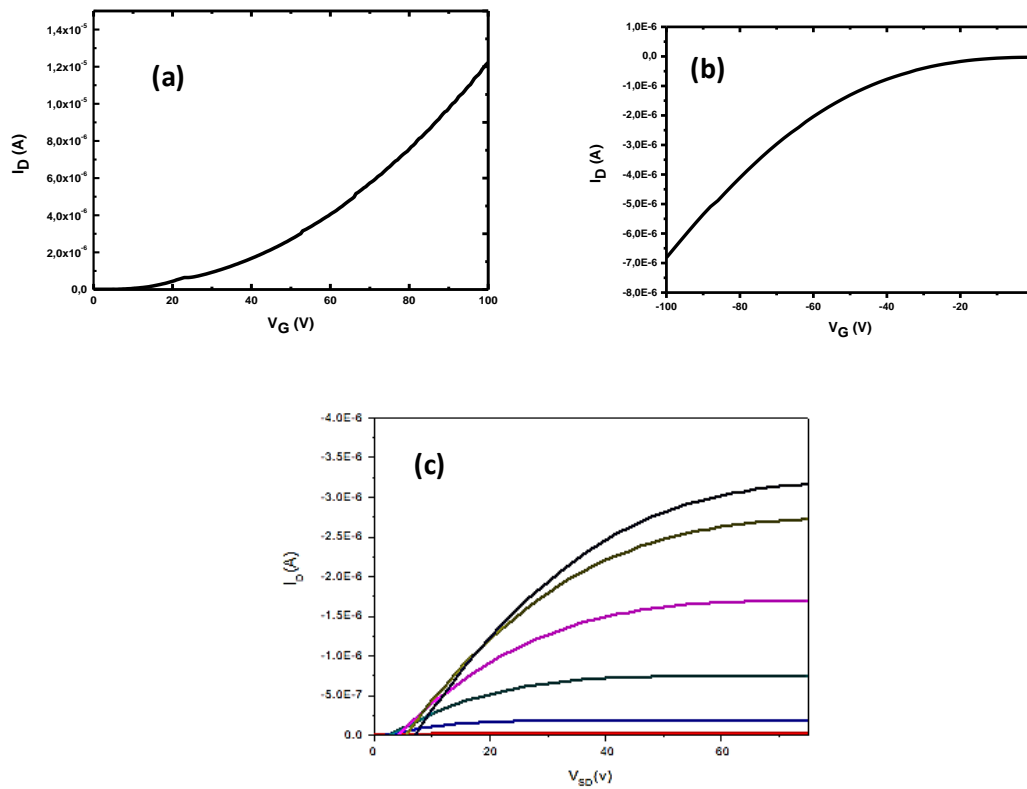


Figura 1.37. Curvas transfer registradas a voltajes positivos (a) y negativos (b) y curvas output (c) para el compuesto **62c**.

Tabla 1.11. Condiciones de fabricación y parámetros eléctricos de los OFETs obtenidos a partir de los derivados **62**.

Compuestos	Condiciones	μ_h ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	V_T (V)	I_{ON}/I_{OFF}	μ_e ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	V_T (V)	I_{ON}/I_{OFF}
62a	HMDS, sublimación (90°C), Atm. inerte	$2,69 \times 10^{-4}$	-50	2×10^3	-	-	-
62b	HMDS, sublimación (90°C), Atm. inerte	$1,53 \times 10^{-4}$	-42	6×10^3	-	-	-
62c	HMDS, sublimación (90°C), Atm. inerte	$9,41 \times 10^{-3}$	-11	4×10^2	$1,07 \times 10^{-4}$	26	2×10^2

Como se puede observar en la **Tabla 1.11**, los compuestos **62a** y **62b** se comportaron como semiconductores tipo p con unas movilidades de huecos moderadas en torno a $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, mientras que el compuesto **62c** presentó un comportamiento como semiconductor ambipolar con unas movilidades de $9,41 \times 10^{-3}$ y $1,07 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para el transporte de huecos y electrones, respectivamente. Destacar que estos resultados están de acuerdo con los obtenidos teóricamente.

El diferente comportamiento del derivado **62c** con respecto a los compuestos **62a** y **62b** se puede explicar parcialmente atendiendo a las topologías y valores de los orbitales moleculares LUMO de cada uno de los derivados. Cabe señalar que no solo se estabiliza el nivel de energía LUMO de **62c** con respecto al resto de moléculas estudiadas, facilitando así la inyección de electrones, sino que también se deslocaliza el contorno de densidad electrónica de este orbital sobre toda la molécula. Este hecho puede permitir una mejor superposición LUMO-LUMO entre moléculas vecinas y facilitar así, el transporte de electrones. Además, como se observó por espectroscopía Raman, el anillo de tiofeno permite una mejor deslocalización de carga en la estructura que el anillo de benceno (compuesto **62c** vs **62a** y **62b**), lo cual es importante para la estabilización de carga.

Por otro lado, el comportamiento eléctrico de estos compuestos también puede ser explicado en base a los valores de energías de reorganización teóricos obtenidos para el transporte de huecos y electrones. Los valores de las energías de reorganización asociados al transporte de huecos son muy similares para los tres compuestos y están por debajo de 0,20 eV. Por el contrario, se encontraron marcadas diferencias en los valores de energías de reorganización para el transporte de electrones entre las diferentes moléculas. De hecho, solo el compuesto **62c** presentó una energía de

reorganización óptima de menos de 0,20 eV tanto para el transporte de electrones como de huecos. Este hecho puede estar relacionado con su estructura plana y la deslocalización de los orbitales HOMO y LUMO en todo el esqueleto π -conjugado. Una vez más, los resultados computacionales ayudan a predecir en gran medida los resultados obtenidos experimentalmente.

Las películas utilizadas para la caracterización eléctrica también fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Estas dos técnicas proporcionan, como se ha indicado en el Apartado 1.1.3, información sobre la cristalinidad y morfología de la estructura, lo cual ayuda a la comprensión del mecanismo de transporte de carga. En nuestro caso, solo se estudiaron las películas semiconductoras depositadas a 90°C sobre sustratos tratados con HMDS debido a que con estas condiciones son con las que se obtuvieron mejores resultados.

Los resultados obtenidos mediante difracción de Rayos X muestran películas poco cristalinas para todos los semiconductores, aunque la formada por **62c** es ligeramente más cristalina que las de los otros compuestos (**Figura 1.38**), probablemente debido a que su mayor planaridad estimule un mejor empaquetamiento. Del mismo modo, la estructura no plana del grupo trifenilamino en **62a** y la perpendicularidad de la unidad de carbazol con respecto al núcleo de naftaleno en **62b**, tal y como lo indican los cálculos teóricos, puede dificultar un empaquetamiento molecular ordenado, disminuyendo así la cristalinidad de las películas formadas por **62a** y **62b**.

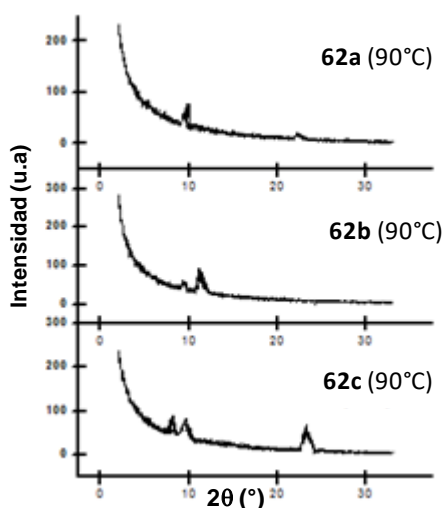


Figura 1.38. Imágenes de difracción de Rayos X de las películas delgadas formadas por deposición de los compuestos **62a-c** (de arriba abajo) mediante sublimación a 90°C sobre sustratos tratados con HMDS.

También se llevó a cabo la caracterización de las películas mediante microscopía de fuerza atómica. Para los tres derivados, las imágenes AFM mostraron la formación de

dominios cristalinos bastante diferentes dependiendo de la naturaleza del grupo dador, siendo más cristalinos los de la película formada por **62c** (Figura 1.39).

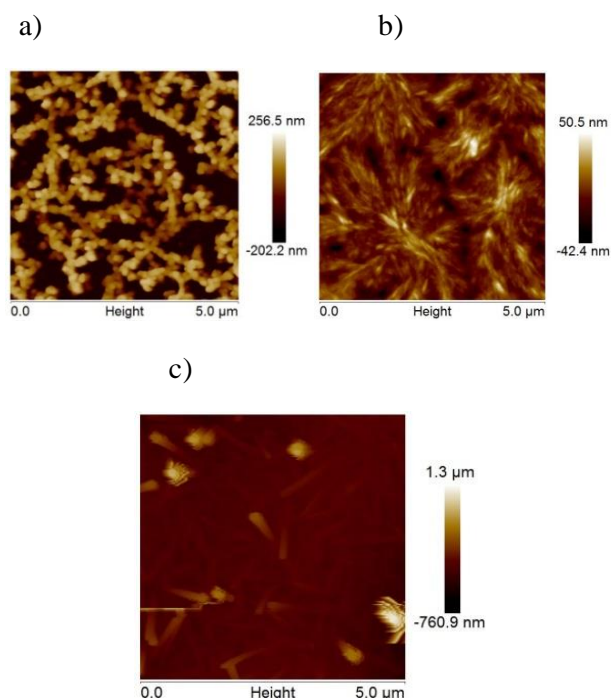


Figura 1.39. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de las películas delgadas formadas por deposición de los compuestos **62a** (a), **62b** (b) y **62c** (c) mediante sublimación a 90°C sobre sustratos tratados con HMDS.

Se puede concluir, que la cristalinidad de la película formada por autoensamblaje del compuesto a estudiar influye en gran medida en las propiedades eléctricas del mismo.

1.4. Parte experimental

1.4.1. Técnicas generales

- *Reacciones bajo radiación microondas*

Las reacciones llevadas a cabo bajo radiación microondas se realizaron en un reactor de haz focalizado de la marca CEM Discover™, utilizando matraces de vidrio de 10 mL de capacidad, transparentes a la radiación microondas (Figura 1.40). La temperatura se controla con un lector infrarrojo y los parámetros para el control de la reacción se siguen empleando el programa Sinergy diseñado por CEM.



Figura 1.40. Reactor microondas CEM Discover™.

- *Purificación mediante cromatografía.*

Las cromatografías en capa fina se llevaron a cabo en cromatofolios de la marca Merck de SiO₂ F254 con un espesor de 0,2 mm y para visualizarlos se empleó una lámpara ultravioleta de 254 nm. La purificación de los crudos de reacción se realizó mediante cromatografía en columna (CC) utilizando gel de sílice Merck tipo 60 (230-400 mesh).

- *RMN*

Los experimentos ¹H-RMN y ¹³C-RMN se realizaron en un espectrómetro Bruker Advance Neo, operando a 500,16 MHz para protón y a 125 MHz para carbono 13. El espectrómetro está equipado con una sonda de última generación denominada iProbe (Bruker, Alemania). Los valores de los desplazamientos químicos (δ) aparecen en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertzios (Hz). Las multiplicidades se abrevian de la siguiente manera: s=singlete, d=doblete, t=tripleto, q=cuadruplete, p=quintuplete, h=sextuplete, hept=septuplete, m=multiplente. Se emplean tubos de RMN de 5 mm de alta calidad para contener las disoluciones. Cuando se utiliza cloroformo deuterado como disolvente, se emplea tetrametilsilano (TMS) como patrón interno (40 μ l en 100 mL de CDCl₃).

- *Puntos de fusión*

Los puntos de fusión de los productos sintetizados se determinaron con un bloque de punto de fusión B-565 de la marca Buchi.

- *Espectros de masas*

Los espectros de masas se obtuvieron mediante la técnica MALDI-TOF (*Matrix-Assisted Láser Desorption/ Ionization Time Of Flight*), la cual se llevó a cabo empleando un aparato Aitoflex II FOF/TOF Bruker spectrometer. El ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB) se utilizó como matriz de desorción. La muestra fue irradiada y desorbida con un láser de nitrógeno (337 nm), lanzándose al detector (TOF) tras ser ionizada y acelerada bajo un potencial de 20kV, y con un tiempo de extracción de iones según la masa a determinar. Para la obtención de los espectros se prepararon por separado dos disoluciones de la matriz y de la muestra en el disolvente apropiado, y se mezclaron en una proporción matriz/muestra 100/1 directamente en la placa de irradiación de la muestra.

- *Cálculos computacionales*

Los cálculos computacionales realizados en este capítulo se han llevado a cabo en los clústeres de los Servicios de Supercomputación de la UCLM y de la UMA. Estos cálculos se realizaron con el programa Gaussian 16.

Las optimizaciones de geometría, espectros Raman y energías de reorganización se realizaron utilizando el funcional B3LYP y la base 6-31G (d,p). Los espectros Raman se han obtenido utilizando el programa GaussSum y las vibraciones correspondientes a cada banda de los espectros Raman se visualizan empleando el software Gaussview 6.1.

- *Espectros Raman*

Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un equipo FT-Raman Bruker FRA 106/S, que emplea como fuente de excitación un láser de Nd:YAG con una longitud de onda de 1064 nm, y como detector un diodo de Ge, refrigerado con N₂ (**Figura 1.41**). La detección de la señal se lleva a cabo en configuración de 180° con respecto a la radiación incidente. El registro de los espectros se realiza con una potencia láser de 10mW y un promedio de 500 acumulaciones. En todos los casos, los espectros se realizaron a temperatura ambiente a partir de las muestras sólidas a estudiar.



Figura 1.41. FT-Raman Bruker FRA 106/S.

- *Microscopía de fuerza atómica*

El equipo de AFM empleado para analizar la morfología superficial de las muestras descritas en este trabajo es un equipo AFMdiMultiModeTMV de Veeco Instrument-Nanoscope V (**Figura 1.42**).



Figura 1.42. FMdiMultiModeTMV

- *Difracción de Rayos X:*

Para obtener los difractogramas de Rayos X se ha utilizado un difractómetro D8 DISCOVER de Bruker (**Figura 1.43**), que posee una fuente de radiación de Cu y un detector Lynxeye.



Figura 1.43. Difractómetro D8 DISCOVER de Bruker.

- *Limpieza de sustratos*

Para eliminar las posibles impurezas de los sustratos se utiliza un equipo de limpieza de superficies con ozono UVO CLEANER 342-220 (**Figura 1.44**).



Figura 1.44. Ozonizador

- *Sublimación a ultra alto vacío*

La sublimación se lleva a cabo en un evaporador UNIVEX 250 de la casa comercial Leybold Vacuum, el cual consta de una bomba turbomolecular y otra rotatoria, controladores de presión y temperatura, y una microbalanza de cuarzo que mide la cantidad de compuesto depositado (**Figura 1.45**).



Figura 1.45. Evaporador Oerlikon Leybold vacuum UNIVEX 250.

- *Spin-coating:*

Para llevar a cabo esta técnica de deposición se ha utilizado el spin-coater mostrado en la **Figura 1.46**.



Figura 1.46. Spin coater Laurell Technologies WS-650MX-23NPP.

- *Caracterización eléctrica:*

El equipamiento empleado para llevar a cabo estas medidas está constituido por: una estación de prueba Trinos Vacuum para la caracterización de los transistores a vacío, una estación de prueba EverBeing Int'l Company para medidas en condiciones atmosféricas y un potencióstato Keithley 4200-SCS, que se conecta a la estación de prueba que queramos utilizar en ese momento y con el que se pueden variar los valores de V_G y V_D para obtener las curvas de salida y/o transferencia (**Figura 1.47**).

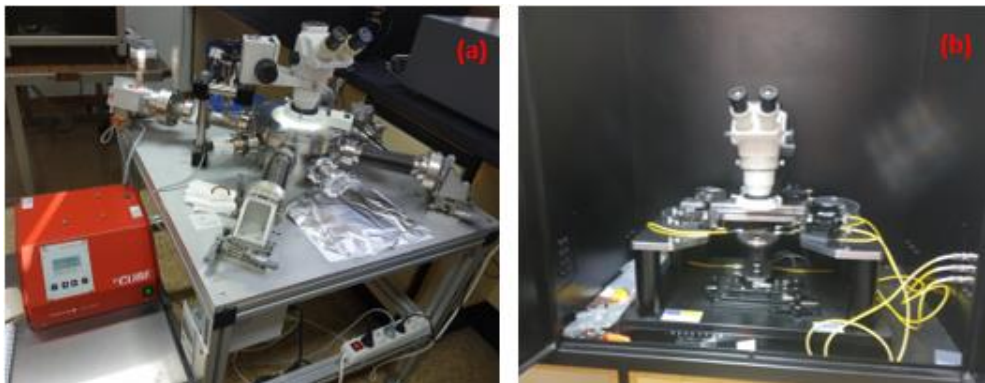


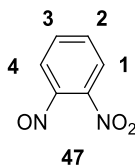
Figura 1.47. Equipo utilizado para llevar a cabo la caracterización eléctrica en OFETs. (a) Estación de prueba Trinos Vacuum; (b) Estación de prueba EverBeing Int'l Company.

1.4.2. Síntesis de compuestos

1.4.2.1. Derivados alquénílicos de 2H-benzo[d]1,2,3-triazol.

a) Síntesis del núcleo de benzotriazol

- 1-nitro-2-nitrosobenceno (**47**)



Una suspensión de oxona (20 g, 74 mmol) en 24 mL de H₂SO₄ cc se añadió a un matraz de fondo redondo de 500 mL que contenía 130 g de hielo, y la mezcla se agitó hasta disolverse todo el hielo. En ese momento, se añadió 2-nitroanilina (**46**) (3 g, 22,4 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 20 h. A continuación, la mezcla de reacción se extrajo con diclorometano (2 x 150 mL) y la fase orgánica se secó con MgSO₄. El disolvente se eliminó a presión reducida obteniéndose un sólido marrón que se identifica con el compuesto **47** (2,72 g, 82%).

El producto, que se utilizó sin necesidad de más purificación, se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.⁸⁸

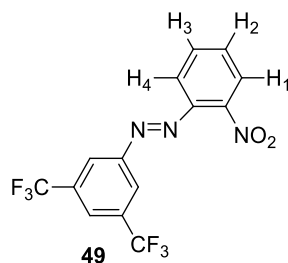
P.f: 116-118°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) (ppm): 8,1 (dd, *J* = 7,8 Hz, *J* = 1,5 Hz, 1H, H₁), 7,85 (dt, *J* = 7,8 Hz, *J* = 1,5 Hz, 1H, H₂), 7,68 (dt, *J* = 7,8 Hz, *J* = 1,5 Hz, 1H, H₃), 6,48 (dd, *J* = 7,8 Hz, *J* = 1,5 Hz, 1H, H₄).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 135,2, 133,2, 132,3, 126,9, 124,3, 110,3.

EM (m/z): calculado para C₆H₄N₂O₃ M⁺ 152,02, encontrado 153,02 (M+1⁺).

- (*E*)-1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-2-(2-nitrofenil)diazeno (**49**)



A una disolución de 3,5-bis(trifluorometil)anilina (**48**) (4,21 g, 18,4 mmol) en 130 mL de ácido acético desgasificada durante 15 min, se añadió 1-nitro-2-nitrosobenceno (**47**) (2,72 g, 18,4 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a 60°C durante 21 h. Tras ello, se eliminó el disolvente a presión reducida y el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente

Hexano. Así se obtuvo un sólido naranja que se corresponde con el derivado **49** (3,48 g, 52%).

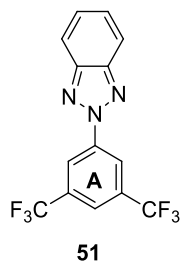
P.f: 114-115°C.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 8,36 (s, 2H, *o*-Ph), 8,05 (s, 1H, *p*-Ph), 8,01 (dd, $J = 8,3$ Hz, $J = 1,5$ Hz, 1H, H_1), 7,74 (dd, $J = 7,3$ Hz, $J = 1,5$ Hz, 1H, H_4), 7,67-7,70 (m, 2H, H_2 , H_3)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 152,5, 147,8, 144,9, 133,3, 132,9, 131,8, 125,1, 124,5, 123,6, 121,8, 118,5.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2$ M^+ 363,04, encontrado 364,04 ($\text{M}+1^+$).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**51**)



En un matraz de fondo redondo se añadió el compuesto **49** (1,5 g, 4,1 mmol), 26 mL de NaOH 1M, 29 mL de *tert*-butanol, y la mezcla se calentó a 80°C. Tras ello, se añadió ácido formamidinsulfínico (**50**) (1,47 g, 13,6 mmol) y se dejó agitando a 80°C durante 10 h. A continuación, se vertió la mezcla de reacción en un vaso de precipitados con hielo, y se agitó hasta observar la aparición de un precipitado sólido. Éste se filtró y secó, obteniéndose un sólido rosa que se identificó como el derivado **51** puro (1,36 g, 75%). Este producto se utilizó sin más purificación.

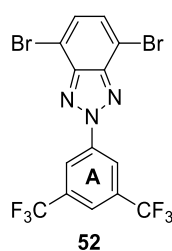
P.f: 104-105°C.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 8,88 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 7,96 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,92-7,98 (m, 2H, *o*-Ph_{arom}), 7,47-7,51 (m, 2H, *m*-Ph_{arom}).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 145,5, 141,2, 133,4, 133,0, 128,4, 122,1, 120,6, 118,6.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_3$ M^+ 331,05, encontrado 332,06 ($\text{M}+1^+$).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**52**).



En un matraz de 2 bocas de 100 mL se añadió el derivado de benzotriazol **51** (1 g, 3 mmol) y 11,1 mL de HBr/AcOEt (45% m/v), y la mezcla se calentó a 135°C. Tras ello, se añadieron 7,8 mL de Br₂ gota a gota y se mantuvo con agitación durante 5h. Pasado este tiempo, se vertió el contenido del matraz a un vaso de precipitados que contenía una mezcla de hielo y 10% de Na₂SO₃ hasta la aparición de un sólido, el cual se filtró lavando con agua y posteriormente se secó en un desecador obteniéndose el derivado **52** puro como un sólido de color marrón (0,89 g, 60%). Este producto se utilizó sin más purificación.

P.f: 99-100°C.

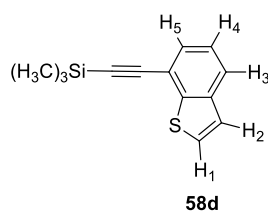
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) (ppm): 8,93 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,02 (s, 1H, *p*-Ph(A)) 7,56 (s, 2H, Ph_{arom})

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 144,9, 140,6, 133,6, 133,3, 131,5, 123,1, 121,1, 110,6.

EM (m/z): Calculado para C₁₄H₅Br₂F₆N₃ M⁺ 488,87, encontrado 491,87 (M+1⁺).

b) Síntesis del derivado acetilénico **55d**.

- *benzo[b]tiofen-7-iletinil)trimetilsilano* (**58d**).



En un matraz de dos bocas provisto de un refrigerante de reflujo se añadió 7-bromobenzo[*b*]tiofeno (**56d**) (1 g, 4,7 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0,65 g, 0,6 mmol) y CuI (11 mg, 0,06 mmol) disueltos en (*i*Pr)₂NH (25 mL), y la mezcla se desgasificó en argón durante 30 min. A continuación, se añadió etiniltrimetilsilano (**57**) (1,1 mL) y la mezcla se calentó a 85°C durante 1 h. Transcurrido ese tiempo, se volvió a añadir la misma cantidad de etiniltrimetilsilano (**57**) y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 5 h más. Tras ello, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se mantuvo con agitación durante toda la noche. Se añadieron 20 mL de NH₄Cl 2M y a continuación, la

fase orgánica se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 30 mL), se secó con MgSO_4 , se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida.

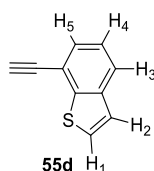
El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente hexano y se obtuvo un aceite negro correspondiente al derivado **58d** (0,68 g, 63%).

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 7,7 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, H_5), 7,46 (m, 2H, H_1 , H_3), 7,33 (m, 2H, H_2 , H_4), 0,32 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 143,5, 139,5, 128, 127,9, 123,9, 123,5, 122,9, 116,4, 106,8, 100,5.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{SSi}$ M^+ 230,06, encontrado 230,07.

- 7-etinilbenzo[*b*]tiofeno (**55d**).



Se disolvió el compuesto benzo[*b*]tiofen-7-iletinil) trimetilsilano (**58d**) (0,68 g, 2,9 mmol) en una mezcla de 100 mL de THF/Metanol (50:50), se añadió K_2CO_3 (0,81 g, 5,9 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 60 min. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida, se disolvió el residuo obtenido en CHCl_3 y se lavó con agua (3 x 15 mL). La fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose un líquido marrón correspondiente al compuesto **55d** (0,305 g, 66%). El producto, se utilizó sin necesidad de más purificación.

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 7,8 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, H_5), 7,49 (m, 2H, H_3 , H_1), 7,36 (m, 2H, H_4 , H_2), 3,46 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 143,5, 139,5, 128, 127,9, 123,9, 123,5, 122,9, 82,3, 81,4.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}$ M^+ 158,02, encontrado 158,02.

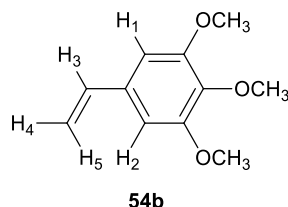
c) Síntesis de derivados etilénicos **54**

Procedimiento general:

En un matraz de 2 bocas conteniendo una disolución de $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}$ (1 equiv) en THF (8,32 mL/mmol), se añadió una disolución de *n*-BuLi 2,5 M (1 equiv) en hexano gota a gota mediante un embudo de adición, y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 15 min. A continuación, se añadió el correspondiente aldehído (1 equiv) y la mezcla se agitó durante 2 h. Pasado este tiempo, se añadió cloruro amónico (20 mL) y

se extrajo con CHCl_3 (3 x 30 mL). La fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. Los crudos de reacción se purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente Hexano/Acetato de etilo 9:1, para dar lugar a los derivados **54** puros.

- *1,2,3-trimetoxi-5-vinilbenceno (54b).*



A partir de $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}$ (2,72 g, 7,7 mmol), *n*-BuLi 2,5 M (3,06 mL, 7,7 mmol), 3,4,5-trimetoxibenaldehído (1,5 g, 7,7 mmol), se obtuvo un líquido transparente correspondiente al compuesto **54b** (1,01 g, 68%).

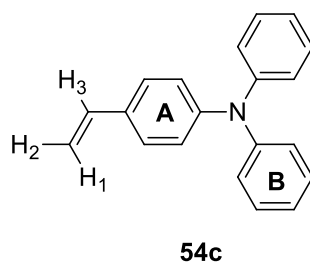
El producto se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.¹⁰⁶

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 6,65 (m, 3H, H_1 , H_2 , H_3), 5,69 (dd, $J=2,1$ Hz, $J=16,8$ Hz, 1H, H_5), 5,21 (dd, $J=2,1$ Hz, $J=10$ Hz, 1H, H_4), 3,88 (m, 9H, CH_3).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 153, 138,4, 136,1, 129,5, 114,3, 103,8, 60,8, 56,1.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ M^+ 194,09, encontrado 194,10.

- *N,N-difenil-4-vinilanilina (54c).*



A partir de $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}$ (1,3 g, 3,7 mmol), *n*-BuLi 2,5 M (1,46 mL, 3,7 mmol), 4-(difenilamino)benaldehído (1 g, 3,7 mmol), se obtuvo un sólido amarillo que se corresponde con el compuesto **54c** (0,64 g, 64%).

El producto se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.¹⁴⁶

¹⁴⁶ G. Wang, R. Shang, W. Cheng, Y. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18307–18312.

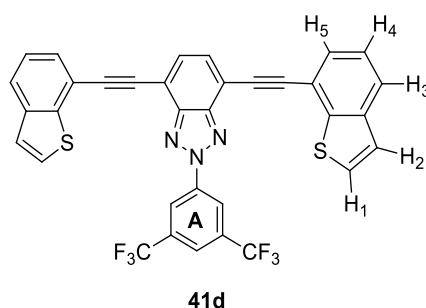
P.f: 90-91°C

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) (ppm): 7,29 – 7,26 (m, 6H, *o*-Ph(A), *o*-Ph(B)), 7,15–6,97 (m, 8H, *m*-Ph(A), *m,p*-Ph(B)), 6,66 (dd, $J = 17,6, 11,0$ Hz, 1H, H_3), 5,64 (d, $J = 17,6$ Hz, 1H, H_1), 5,15 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H, H_2).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 147,6, 147,5, 136,2, 131,9, 129,3, 127,1, 124,4, 123,6, 122,9, 112,2.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}$ M^+ 271,14, encontrado 271,14.

d) Síntesis de 4,7-bis(benzo[*b*]tiofen-7-iletinil)-2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (**41d**)



En un matraz apto para microondas se introdujeron el derivado de benzotriazol (**52**) (0,1 g, 0,2 mmol), 7-etinilbenzo[*b*]tiofeno (**55d**) (0,064 mg, 0,4 mmol), CuI (1,9 mg, 0,01 mmol), Pd encapsulado (18 mg, 0,007 mmol), DBU (60,8 mg, 0,4 mmol), y se añadió CH_3CN (1 mL) bajo atmósfera inerte. El matraz de reacción se cerró herméticamente y se irradió durante 20 min a 130°C (120 W). El disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente Hexano/Acetato de etilo 50:1 y así, se obtuvo un sólido naranja que se corresponde con el derivado **41d** (0,092 g, 71%).

P.f: 180-182°C

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 9,16 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,01 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,89 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H, H_5), 7,75 (s, 2H, H_{arom}), 7,70 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H, H_3), 7,59 (d, $J = 5,4$ Hz, 2H, H_1), 7,45 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, H_4), 7,44 (d, 2H, $J = 5,4$ Hz, H_2).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 145,6, 142,9, 140,9, 139,6, 133,4, 131,2, 127,8, 127,2, 124,6, 124,4, 124,3, 123,9, 120,9, 117,1, 114,4, 95,4, 89,3.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_3\text{S}_2$ M^+ 643,06, encontrado 644,04 ($\text{M}+1^+$).

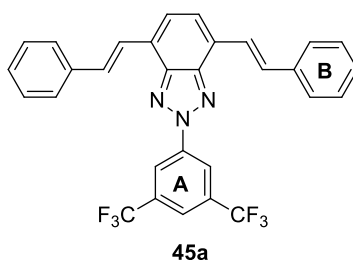
e) Síntesis de derivados alquénicos de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol **45**

- Obtención de los derivados **45a-c** mediante reacción de acoplamiento C-C tipo Heck

Procedimiento general:

En un matraz de fondo redondo se añadió el derivado de benzotriazol dibromado **52** (1 equiv), el arilalqueno **54** (2 equiv), Pd(OAc)₂ (0,01 equiv), NaOAc (5 equiv), *n*-Bu₄NBr (0,2 equiv), y DMF (3 mL) y la mezcla de reacción se calentó a 100°C con agitación eficiente durante 24 h. La disolución fluorescente se vertió en un vaso de precipitados con agua (10 mL). El precipitado se filtró, se lavó con agua, se disolvió en diclorometano (10 mL) y se secó con MgSO₄ anhidro. Después de la filtración, el disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente Hexano/Acetato de etilo, para dar lugar a los productos puros **45a-c**.

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-di((*E*)-estiril)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**45a**).



A partir del derivado **52** (0,2 g, 0,41 mmol), estireno (0,085 g, 0,82 mmol), Pd(OAc)₂ (0,9 mg, 0,0041 mmol), NaOAc (0,168 g, 2,05 mmol) *n*-Bu₄NBr (0,0258 g, 0,082 mmol), y tras llevar a cabo una purificación en columna empleando como eluyente Hexano/Acetato de Etilo (50:1), se obtuvo un sólido amarillo que se corresponde con el derivado **45a** (0,147 g, 70%).

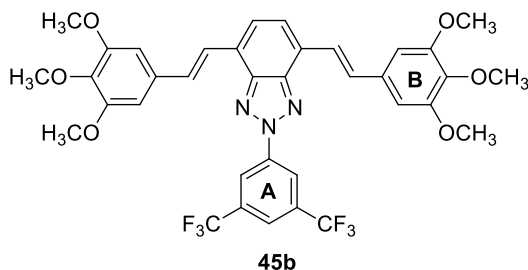
P.f: 278– 280°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) (ppm): 8,98 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,06 (d, *J*=16,3 Hz, 2H, H_{CH=CH}), 8,01 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,69 (d, *J*=7,4 Hz, 4H, *o*-Ph(B)), 7,53 (s, 2H, H_{arom}), 7,51 (d, *J*=16,3 Hz, 2H, H_{CH=CH}), 7,45 (t, *J*=7,8 Hz, 4H, *m*-Ph(B)), 7,34 (t, *J*=7,3 Hz, 2H, *p*-Ph(B)).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 203,4, 144,3, 141,4, 137,6, 133,5, 132,8, 128,6, 127,9, 127,8, 127,2, 126,7, 124,2, 120,7.

EM (m/z): Calculado para C₃₀H₁₉F₆N₃ M⁺ 535,15, encontrado 536,15 (M+1⁺).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-bis((E)-3,4,5-trimetoxiestiril)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**45b**).



A partir del compuesto **52** (0,2 g, 0,41 mmol), el alqueno **54b** (0,161 g, 0,84 mmol), Pd(OAc)₂ (0,9 mg, 0,0041 mmol), NaOAc (0,168 g, 2,05 mmol), *n*-Bu₄NBr (0,0258 g, 0,082 mmol) y tras llevar a cabo una purificación en columna empleando como eluyente Hexano/Acetato de Etilo (5:1), se obtuvo un sólido naranja que se identifica con el compuesto **45b** (0,260 g, 86%).

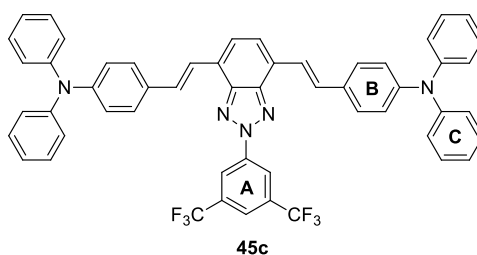
P.f: 228–230°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) (ppm): 8,98 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,03 (d, *J*=16,5 Hz, 2H, H_{CH=CH}), 8,02 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,51 (s, 2H, H_{arom}), 7,38 (d, *J*=16,5 Hz, 2H, H_{CH=CH}), 6,90 (s, 4H, Ph (B)), 3,99 (s, 12H, *m*-OCH₃), 3,97 (s, 6H, *p*-OCH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 153,6, 144,4, 141,1, 138,6, 133,8, 133,5, 133,1, 127,7, 127,2, 123,9, 122,2, 120,7, 107,3, 104,1, 61,0, 56,2.

EM (m/z): Calculado para C₃₆H₃₁F₆N₃O₆ M⁺ 715,21, encontrado 716,22 (M+1⁺).

- 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4,7-diil)bis(eteno-2,1-diil))bis(*N,N*-difenilanimilina) (**45c**).



A partir del compuesto **52** (0,2 g, 0,41 mmol), el derivado **54c** (0,220 g, 0,82 mmol), Pd(OAc)₂ (0,9 mg, 0,0041 mmol), NaOAc (0,168 g, 2,05 mmol) *n*-Bu₄NBr (0,0258 g, 0,082 mmol) y tras llevar a cabo una purificación mediante cromatografía en columna utilizando como eluyente Hexano/Acetato de etilo (50:1), se obtuvo el compuesto **45c** puro como un sólido de color rojo (0,255 g, 73%).

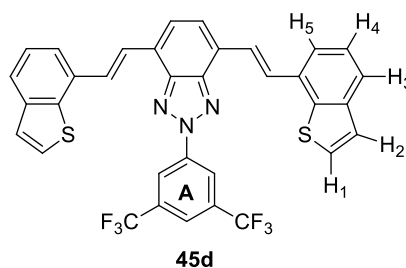
P.f: 138–140°C.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) (ppm): 8,96 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,00 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,99 (d, $J=16,0$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{CH}=\text{CH}}$), 7,55 (d, $J=8,6$ Hz, 4H, *o*-Ph(B)), 7,47 (s, 2H, H_{arom}), 7,39 (d, $J=16,0$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{CH}=\text{CH}}$), 7,33–7,29 (m, 8H, *o*-Ph(C)), 7,18 (d, $J=8,5$ Hz, 8H, *m*-Ph(C)), 7,13 (d, $J=8,6$ Hz, 4H, *m*-Ph(B)), 7,09 (t, $J=7,4$ Hz, 4H, *p*-Ph(C)).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) (ppm): 147,9, 147,5, 144,4, 141,2, 133,3, 133,1, 132,8, 131,5, 131,2, 129,4, 127,8, 127,7, 126,6, 125,1, 124,7, 123,3, 122,7, 12,5

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{N}_5$ M^+ 869,30, encontrado 870,31 ($\text{M}+1^+$).

- Síntesis del compuesto 4,7-bis((*E*)-2-(benzo[*b*]tiofen-7-il)vinil)-2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (**45d**) por reducción de **41d**.



En un matraz de fondo redondo se añadieron el derivado **41d** (0,156 g, 0,24 mmol), HSiEt_3 (0,14 g, 0,0012 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (0,008 g, 0,001 mmol), dppf (1,1'-ferrocenodiil-bis(difenilfosfina)) (0,017 g, 0,00003 mmol), CuSO_4 (0,035 g, 0,0001 mmol), y tolueno/ H_2O (5 mL/1 mL). La mezcla de reacción se calentó a 120°C durante 12 h y, a continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna empleando como eluyente la mezcla Hexano/Acetato de etilo (50:1) obteniéndose así, el derivado **45d** puro como un sólido de color naranja (0,064 g, 41%).

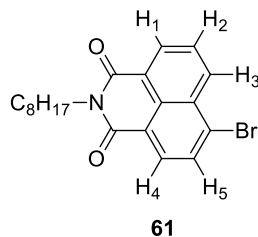
^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 9,20 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,67 (d, $J=16,4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{CH}=\text{CH}}$), 8,03 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,83 (d, $J=7,2$ Hz, 2H, H_5), 7,78 (d, $J=7,6$ Hz, 2H, H_3), 7,63 (s, 2H, H_{arom}), 7,61 (d, $J=16,4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{CH}=\text{CH}}$), 7,57 (d, $J=5,2$ Hz, 2H, H_1), 7,5 (t, $J=7$ Hz, 2H, H_4), 7,46 (d, $J=5,5$ Hz, 2H, H_2).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 144,2, 141,0, 140,4, 139,4, 139,3, 133,4, 132, 131,9, 128,3, 128, 126,01, 126,0, 124,8, 124,0, 123,4, 120,8, 120,4, 114,1

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{N}_3\text{S}_2$ M^+ 647,09, encontrado 648,09 ($\text{M}+1^+$).

1.4.2.2. Derivados de 1,8-naftalenimida **62**

a) Síntesis de 6-bromo-2-octil-1*H*-benzo[*d*]isoquinolina-1,3(2*H*)-diona (**61**).



En un matraz de fondo redondo de 250 mL equipado con un refrigerante de reflujo y un agitador magnético, se añadió 4-bromo-1,8-anhidrido naftálico (**60**) (1 g, 3,62 mmol) y 100 mL de etanol anhidro. La mezcla de reacción se agitó hasta observar la completa disolución del derivado **60** y a continuación, se añadió 1-octilamina (0,68 g, 3,62 mmol) gota a gota. Tras ello, la mezcla se calentó a reflujo y se dejó con agitación durante toda la noche. Por último, se enfrió a temperatura ambiente, observándose la aparición de un precipitado, el cual se filtró y secó, obteniéndose un sólido amarillento que se corresponde con el derivado **61** puro (1,17 g, 84%).

El producto se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.¹⁴⁴

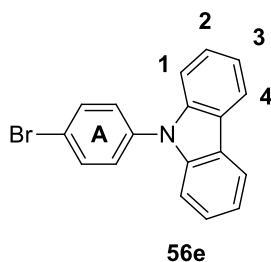
P.f: 84-86°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) (ppm): 8,65 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H, H₁), 8,55 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H, H₃), 8,40 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H₄), 8,03 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H₅), 7,84 (t, *J* = 7,9 Hz, 1H, H₂), 4,15 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, *N*-CH₂), 1,72 (p, *J* = 7,6 Hz, 2H, -CH₂), 1,46 – 1,23 (m, 10H, -CH₂), 0,87 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H, -CH₃).

¹³C-RMN: 163,7, 163,7, 133,3, 132,1, 131,3, 131,2, 130,8, 130,3, 129,2, 128,2, 123,3, 122,5, 40,8, 32,0, 29,5, 29,4, 28,2, 27,3, 22,8, 14,2.

EM (m/z): Calculado para C₂₀H₂₂BrNO₂ M⁺ 387,08, encontrado 388,09 (M+1⁺).

b) Síntesis de 9-(4-bromofenil)-9*H*-carbazol (**56e**).



En un matraz de fondo redondo de 250 mL se añadió 9*H*-carbazol (3g, 17,9 mmol), 4-bromoiodobenceno (5,06 g, 17,9 mmol), 1,10-fenantrolina (3,23g, 17,9 mmol), KOH (4,5 g, 80,7 mmol) y *o*-xileno (75 mL), y la mezcla se calentó a 40°C bajo argón

durante 48 h. Transcurrido ese tiempo, se observó la aparición de un precipitado, el cual se filtró y disolvió en CH₂Cl₂. Esta fase orgánica se lavó con 20 mL de H₂O, se secó con MgSO₄, y el disolvente se eliminó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna utilizando una mezcla Hexano/Acetato de etilo 20:1 como eluyente obteniéndose así, un sólido blanco que se corresponde con el compuesto **56e** puro (3,46, 60%).

El producto se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.¹⁴⁵

P.f: 143-145°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 8,16 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, H₁), 7,79-7,69 (m, 2H, H₄), 7,43 (m, 6H, *o*-Ph(A), *m*-Ph(A), H₂), 7,35-7,28 (m, 2H, H₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 140,7, 136,9, 133,2, 128,8, 126,2, 123,6, 120,9, 120,5, 120,3, 109,6.

EM (m/z): Calculado para C₁₈H₁₂BrN M⁺ 321,02, encontrado 323,02 (M+1⁺).

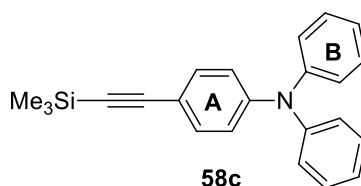
c) Síntesis de los derivados acetilénicos **55**

- Síntesis de derivados de trimetilsilano **58**

Procedimiento general

En un matraz de dos bocas provisto de un refrigerante de reflujo se agregó el correspondiente derivado bromado **56** (1 equiv), Pd(PPh₃)₄ (0,12 equiv) y CuI (0,012 equiv) disueltos en 50 mL de (*i*Pr)₂NH, y la mezcla se desgasificó con argón durante 30 min. A continuación, se añadió etiniltrimetilsilano (**57**) (1,5 equiv) y la mezcla se calentó a 85°C durante 1 h. Transcurrido ese tiempo, se volvió a añadir la misma cantidad de etiniltrimetilsilano (**57**) (1,5 equiv) y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 5 h. Tras ello, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se mantuvo con agitación durante toda una noche. Por último, se añadieron 20 mL de NH₄Cl 2M y la fase orgánica se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 30 mL), se secó con MgSO₄, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. Los crudos de reacción se purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente Hexano obteniéndose así, los derivados **58** puros.

- *N,N*-difeníl-4-((trimetilsilil)etnil)anilina (**58c**).



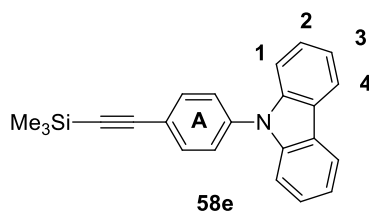
A partir de 4-bromo-*N,N*-difenilanimina (**56c**) (1,8 g, 5,57 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0,77 g, 0,68 mmol), CuI (0,012 g, 0,068 mmol) y etiniltrimetilsilano (**57**) (1,64 g, 16,7 mmol), se obtuvo un líquido marrón que se corresponde con el derivado **58c** puro (1,65 g, 87%).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 7,34 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, *o*-Ph(A)), 7,31-7,27 (m, 4H, *o*-Ph(B)), 7,12-7,06 (m, 6H, *m*, *p*-Ph(B)), 6,98 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, *m*-Ph(A)), 0,27 (s, 9H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 147,7, 146,3, 132,7, 129,6, 124,9, 123,9, 120,9, 114,6, 105,5, 92,7

EM (m/z): Calculado para C₂₃H₂₃NSi M⁺ 341,16, encontrado 341,15.

- 9-(4-((trimetilsilil)etnil)fenil)-9*H*-carbazol (**58e**).



A partir de 9-(4-bromofenil)-9*H*-carbazol (**56e**) (2 g, 6,23 mmol) Pd(PPh₃)₄ (0,86 g, 0,74 mmol), CuI (0,014 g, 0,074 mmol) y etiniltrimetilsilano (**57**) (1,82 g, 18,6 mmol), se obtuvo un líquido marrón que se identifica con el derivado **58e** puro (1,5 g, 71%).

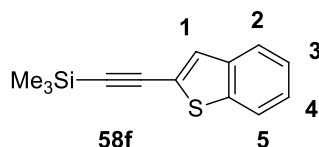
El producto se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.¹⁴⁵

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) (ppm): 8,14 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H, H₁), 7,71 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, H₄), 7,53 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, *o*-Ph(A)), 7,44-7,40 (m, 4H, *m*-Ph(A), H₂), 7,33-7,28 (m, 2H, H₃), 0,31 (s, 9H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 140,6, 137,8, 133,5, 126,7, 126,0, 123,6, 122,2, 120,3, 120,2, 109,7, 104,3, 95,4.

EM (m/z): Calculado para C₂₃H₂₁NSi M⁺ 339,14, encontrado 339,15.

- (benzo[*b*]tiofen-2-iletinil)trimetilsilano (**58f**).



A partir de 2-bromobenzo[*b*]tiofeno (**56f**) (2,5 g, 11,79 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1,63 g, 1,41 mmol), CuI (0,026 g, 0,14 mmol) y etiniltrimetilsilano (**57**) (3,46 g, 35,36 mmol), se obtuvo un líquido marrón que se corresponde con el derivado **58f** puro (1,3 g, 48%).

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 7,81–7,75 (m, 2H, H_2 , H_5), 7,52 (s, 1H, H_1), 7,41–7,37 (m, 2H, H_3 , H_4), 0,37 (s, 9H, $-\text{CH}_3$)

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 140,2, 139,0, 129,6, 125,6, 124,8, 124,0, 123,2, 122,1, 101,1, 98,0, 0,1 (3C).

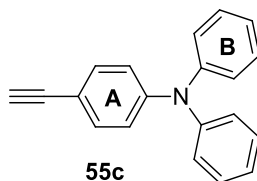
EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Si}$ M^+ 230,07, encontrado 230,08.

- *Síntesis de derivados acetilénicos 55*

Procedimiento general:

El correspondiente derivado de trimetilsilano **58** (1 equiv) se disolvió en una mezcla THF/Metanol 1:1 (60:60 mL), se añadió K_2CO_3 (2 equiv) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 60 min. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida, se disolvió el residuo obtenido en 20 mL de CHCl_3 y se lavó con agua (3 x 15 mL). La fase orgánica se secó con Mg_2SO_4 , se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose de esta manera, los compuestos **55** puros sin necesidad de más purificación.

- *4-etinil-N,N-difenil-anilina (55c).*



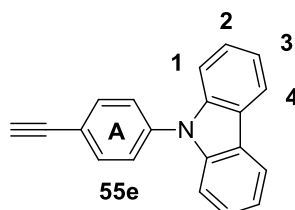
A partir de *N,N*-difenil-4-((trimetilsilil)etinil)anilina (**58c**) (1,71 g, 4,99 mmol) y K_2CO_3 (1,38 g, 9,99 mmol), se obtuvo un líquido amarillento que se corresponde con el compuesto **55c** puro (0,94 g, 70%).

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 7,34 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, *o*-Ph(A)), 7,30–7,26 (m, 4H, *o*-Ph(B)), 7,13–7,05 (m, 6H, *m*, *p*-Ph(B)), 6,98 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, *m*-Ph(A)), 3,03 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$)

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 148,3, 147,1, 133,0, 129,4, 125,0, 123,6, 122,0, 114,7, 83,9, 76,2.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}$ M^+ 269,12, encontrado 269,12.

- *9-(4-etinilfenil)-9H-carbazol (55e).*



A partir de 9-(4-((trimetilsilil)etnil)fenil)-9*H*-carbazol (**58e**) (0,9 g, 2,6 mmol) y K_2CO_3 (0,7 g, 5,3 mmol), se obtuvo un sólido blanco que se identifica con el compuesto **55e** puro (0,52 g, 75%).

El producto se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.¹⁴⁵

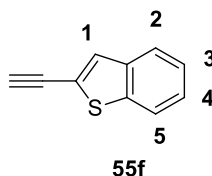
P.f: 103-105°C.

1H -RMN ($CDCl_3$, 500 MHz) (ppm): 8,14 (dd, $J = 7,7$, $J = 1,0$ Hz, 2H, H_1), 7,73 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, *o*-Ph(A)), 7,55 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, *m*-Ph(A)), 7,42 (m, 4H, H_2 , H_4), 7,30 (ddd, $J = 8,1$, $J = 4,6$, $J = 3,6$ Hz, 2H, H_3), 3,18 (s, 1H, $-C\equiv CH$).

^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 125 MHz) (ppm): 140,5, 138,1, 133,8, 126,8, 125,7, 123,6, 121,1, 120,5, 120,3, 110,1, 82,9.

EM (m/z): Calculado para $C_{20}H_{13}N M^+$ 267,32, encontrado 267,31.

- 2-etnilbenzo[*b*]tiofeno (**55f**).



A partir de (benzo[*b*]tiofen-2-iletinil)trimetilsilano (**58f**) (1,3 g, 5,65 mmol) y K_2CO_3 (1,6 g, 11,3 mmol), se obtuvo un líquido marrón que se corresponde con el compuesto **55f** puro (0,7 g, 86%).

1H -RMN ($CDCl_3$, 500 MHz) (ppm): 7,84–7,78 (m, 2H, H_2 , H_5), 7,58 (s, 1H, H_1), 7,45–7,41 (m, 2H, H_3 , H_4), 3,53 (s, 1H, $-C\equiv CH$).

^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 125 MHz) (ppm): 140,1, 138,7, 130,1, 125,8, 124,8, 124,0, 122,0, 121,9, 83,2, 77,3.

EM (m/z): Calculado para $C_{10}H_6S M^+$ 158,02, encontrado 158,03.

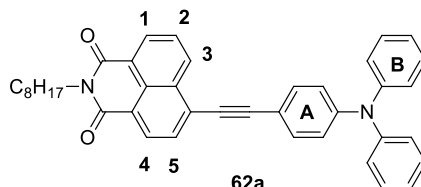
d) Síntesis de los alquinil derivados de naftalenimida **62**

Procedimiento general:

En un matraz apto para microondas se introdujeron el derivado de 1,8-naftalenimida **61** (1 equiv), el derivado acetilénico **55** (1 equiv), CuI (0,05 equiv), Pd encapsulado (0,035 equiv), DBU (2 equiv), y 1 mL de CH_3CN bajo atmósfera inerte. El matraz de reacción se cerró herméticamente y se irradió durante 20 min a 130°C (120W). Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida y los crudos de

reacción se purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente Hexano/Acetato de Etilo (9:1), obteniéndose así los derivados **62** puros.

- *6-((4-(difenilamino)fenil)etnil)-2-octil-1H-benzo[d]isoquinolina-1,3(2H)-diona (62a)*



A partir del derivado **61** (0,1 g, 0,2 mmol), 4-etnil-*N,N*-difenilaminina (**55c**) (0,108 g, 0,40 mmol), CuI (0,002 g, 0,01 mmol), Pd encapsulado (0,018 g, 0,007 mmol) y DBU (0,061 g, 0,40 mmol), se obtuvo el compuesto **62a** puro (0,086 g, 60%) como un sólido de color naranja.

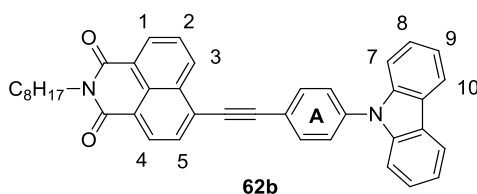
P.f: 110-111°C

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 8,72 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, H₁), 8,62 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, H₃), 8,56 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, H₄), 7,91 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, H₅), 7,82 (t, *J* = 8,4 Hz, 1H, H₂), 7,51 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, *o*-Ph(A)), 7,32–7,29 (m, 4H, *o*-Ph(B)), 7,18 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, *m*-Ph(A)), 7,11 (t, *J* = 8,8 Hz, 2H, *p*-Ph(B)), 7,06 (t, *J* = 8,8 Hz, 4H, *m*-Ph(B)), 4,20 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, -CH₂), 1,71 (t, *J* = 6,9 Hz, 2H, -CH₂), 1,33–1,20 (m, 10H, -CH₂), 0,92 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 163,8, 149,0, 146,9, 133,0, 132,5, 131,5, 130,5, 130,3, 129,5, 128,1, 127,3, 125,4, 124,1, 123,0, 121,7, 114,4, 91,6, 85,9, 40,6, 31,9, 30,9, 29,4, 28,2, 27,2, 22,7, 14,1.

EM (m/z): Calculado para C₄₀H₃₆N₂O₂ M⁺ 576,28, encontrada 577,28 (M+1⁺).

- *6-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)etnil)-2-octil-1H-benzo[d]isoquinolina-1,3(2H)-diona (62b).*



A partir del compuesto **61** (0,1 g, 0,2 mmol), 9-(4-etnilfenil)-9H-carbazol (**55e**) (0,068 g, 0,40 mmol), CuI (0,002 g, 0,01 mmol), Pd encapsulado (0,018 g, 0,007 mmol) y DBU (0,061 g, 0,40 mmol), se obtuvo un sólido amarillo que se corresponde con el compuesto **62b** (0,084 g, 70%).

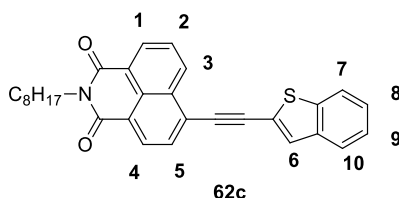
P.f: 122-124°C

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) (ppm): 8,75 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_1), 8,63 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_3), 8,58 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_4), 8,18 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H_7), 7,95 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_5), 7,91 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, *o*-Ph(A)), 7,82 (t, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_2), 7,68 (d, $J = 8,6$ Hz, *m*-Ph(A)), 7,47 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H_{10}), 7,41 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H_8) 7,30 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H_9), 4,20 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,71 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,33–1,19 (m, 10H, $-\text{CH}_2$), 0,91 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$)

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 159,4, 140,1, 138,0, 137,5, 137,2, 136,6, 135,3, 133,0, 132,9, 131,4, 129,7, 126,6, 125,6, 125,3, 122,8, 121,5, 120,9, 119,5, 109,5, 93,1, 88,7, 40,6, 31,9, 30,9, 29,4, 28,2, 27,2, 22,7, 14,1.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$ M^+ 574,26, encontrada 575,27 ($\text{M}+1^+$).

- 6-(benzo[*b*]tiofen-2-iletinil)-2-octil-1*H*-benzo[*d*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione (**62c**).



A partir del derivado **61** (0,1 g, 0,2 mmol), 2-etinilbenzo[*b*]tiofeno (**55f**) (0,064 g, 0,40 mmol), CuI (0,002 g, 0,01 mmol), Pd encapsulado (0,018 g, 0,007 mmol) y DBU (0,061 g, 0,40 mmol), se obtuvo el compuesto **62c** (0,087 g, 62%) como un sólido de color amarillo.

P.f: 117-118°C

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) (ppm): 8,92 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_1), 8,72 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_3), 8,62 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_4), 8,05 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_5), 7,92-7,88 (m, 2H, H_2 , H_6), 7,71 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, H_7), 7,59 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, H_{10}), 7,48–7,43 (m, 2H, $\text{H}_{8,9}$), 4,20 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,71 (t, $J = 6,9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,33–1,20 (m, 10H, $-\text{CH}_2$), 0,92 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 159,5, 140,2, 138,1, 137,3, 137,0, 135,4, 133,2, 133,1, 129,7, 126,2, 125,3, 123,2, 122,8, 92,8, 86,4, 40,6, 32,0, 30,8, 29,4, 28,2, 27,2, 22,8, 14,2.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$ M^+ 465,18, encontrada 466,18 ($\text{M}+1^+$).

1.5. Conclusiones

En este capítulo se ha llevado a cabo la síntesis de distintos derivados de los núcleos de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol y 1,8-naftalenimida, se han fabricado dispositivos OFETs empleando estos compuestos como semiconductores y se han estudiado las propiedades eléctricas de los dispositivos fabricados.

En primer lugar, la síntesis de los derivados alquenílicos de benzotriazol **45** se llevó a cabo a través de varias rutas sintéticas empleando diversos tipos de reacciones de acoplamiento C-C. Dos de los cuatro derivados sintetizados se comportaron como semiconductores tipo p debido a que los valores energéticos de los orbitales HOMO eran cercanos al nivel de Fermi del oro que constituye los electrodos (-5 eV). Estos compuestos presentaron valores de movilidades moderados en torno a $10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, siendo el compuesto **45d** el que presentó mejores valores quizás debido a la mayor planaridad de su estructura lo que coincide con el menor valor de energía de reorganización que mostró este derivado.

A priori, se esperaba que el aumento en el nivel de π -conjugación de estos compuestos en comparación con los alquínilderivados de benzotriazol **41** (sintetizados anteriormente por nuestro grupo de investigación), diera lugar a mejores valores de movilidades electrónicas. Sin embargo, se han obtenido valores similares y este hecho podría deberse a que la sustitución de triples por dobles enlaces, no solo produce un aumento en el nivel de π -conjugación de las moléculas, sino que también puede ocasionar una menor planaridad en las estructuras de los compuestos. Este hecho puede dificultar la formación de películas de semiconductor uniformes y afectar de este modo, a las propiedades eléctricas de los OFETs fabricados a partir de estos derivados.

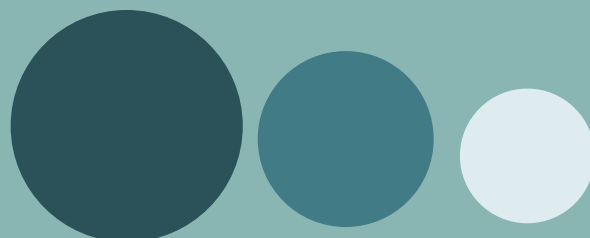
Debido a este hecho, posteriormente se decidió llevar a cabo la síntesis de tres derivados D- π -A alquenílicos derivados del núcleo de 1,8-naftalenimida **62**. La síntesis de estos compuestos se realizó a través de una reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira empleando radiación microondas como fuente de calefacción.

Los compuestos **62a** y **62b** se comportaron como semiconductores tipo p con unas movilidades de huecos moderadas en torno a $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, mientras que el compuesto **62c** presentó un comportamiento como semiconductor ambipolar con unas movilidades de $9,41 \times 10^{-3}$ y $1,07 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para el transporte de huecos y electrones, respectivamente. Estos resultados coincidían con los datos obtenidos teóricamente ya que los orbitales HOMO de los tres derivados eran cercanos al nivel de Fermi del oro lo que explica el comportamiento de los compuestos como semiconductores tipo p. Por otro lado, el orbital LUMO del derivado **62c** es el que presenta un valor más cercano al nivel de Fermi del oro y debido a esto, este compuesto presentó un comportamiento ambipolar.

Los cálculos computacionales han constituido una herramienta fundamental para la predicción de propiedades de los compuestos a estudiar, así como para explicar y comprender los resultados obtenidos experimentalmente. Asimismo, las técnicas XRD, AFM o Espectroscopía Raman han permitido llevar a cabo una caracterización de la capa activa formada por el semiconductor orgánico y con ello, obtener una justificación de los resultados obtenidos.

Capítulo 2

Autoensamblaje y propiedades de derivados de benzotriazol y naftalenimida como guías de onda ópticas



2.1. Introducción

2.1.1. Historia

El uso de la luz para transmitir información se remonta a la antigüedad, pues la mayoría de las civilizaciones que se conocen hoy en día han utilizado espejos, balizas de fuego o señales de humo para transmitir información. Se afirma que los griegos construyeron en 1084 a. C. un faro de fuego para transmitir la noticia de la caída de Troya. La principal limitación era que el contenido de la información era limitado, por lo que, a lo largo de la historia, se han hecho intentos para aumentar la cantidad de información transmitida. Por ejemplo, los indios norteamericanos cambiaban el color de las señales de humo con este propósito. Del mismo modo, se utilizaron “persianas” dentro de los faros para encender y apagar señales de balizas a intervalos predeterminados. Esta idea no está muy lejos de nuestros esquemas modernos en los que la información se codifica en la luz emitida por un láser modulándola a alta velocidad.

A pesar de estos avances, la distancia, así como la velocidad a la que se podía transmitir la información, era bastante limitada incluso durante el siglo XVIII. Un avance importante ocurrió en 1792 cuando Claude Chappe tuvo la idea de transmitir mensajes de luz codificados mecánicamente a largas distancias mediante el uso de estaciones intermedias de retransmisión (separadas por 10-15 km) que actuaban como repetidores en el lenguaje moderno. Chappe llamó a su invento telégrafo óptico y desarrolló un esquema de codificación para representar todo el alfabeto a través de diferentes posiciones de dos agujas (**Figura 2.1**). Esto permitió la transmisión de frases completas a largas distancias. El primer telégrafo óptico de este tipo se puso en servicio en julio de 1794 entre París y Lille (dos ciudades francesas a unos 200 km de distancia).¹⁴⁷

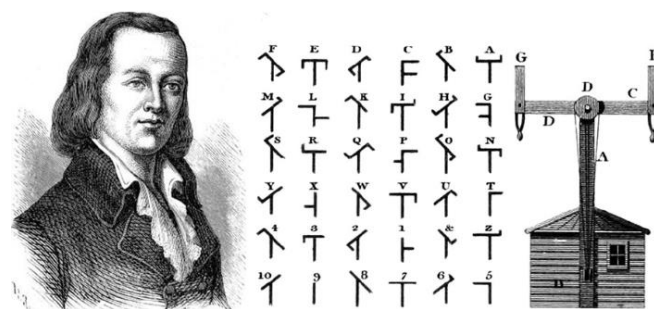


Figura 2.1. Claude Chappe, su esquema de codificación y el dispositivo mecánico utilizado en los telégrafos ópticos.

En la década de 1840, los físicos Daniel Colladon y Jacques Babinet mostraron que la luz se podía dirigir a lo largo de chorros de agua para exhibiciones de fuentes. Más tarde, en 1854, el físico británico John Tyndall demostró que la luz podía viajar a

¹⁴⁷ M. D. Al-Amri, M. El-Gomati, M. Suhail Zubairy, *Optics in Our Time*, Cap. 8, Springer, Cham, 2016, págs. 201-222.

través de una corriente de agua curvada, lo que demuestra que una señal de luz podía doblarse. Para demostrarlo utilizó un tanque de agua con una tubería a un lado en una habitación cerrada. Mientras el agua fluía de la tubería, iluminó el tanque y un arco de luz siguió la trayectoria curva del agua (**Figura 2.2**).

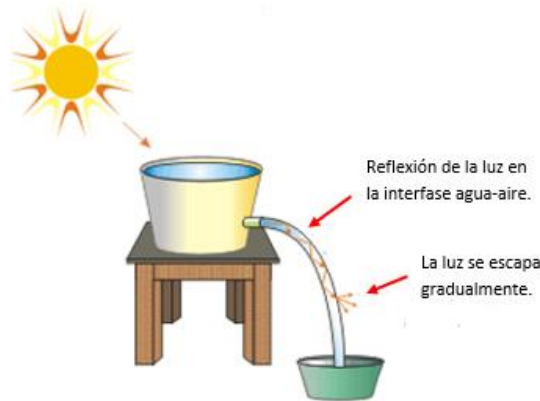


Figura 2.2. Experimento realizado por John Tyndall para demostrar como la luz es guiada por el agua.

En 1880, solo cuatro años después de la invención del teléfono, Alexander Graham Bell usó la luz para la transmisión del habla. Este sistema óptico de transmisión de voz fue llamado fotófono. Ese mismo año, William Wheeler inventó un sistema de tuberías de luz con un revestimiento altamente reflectante que iluminaba los hogares utilizando la luz de una lámpara de arco eléctrico colocada en el sótano y dirigiendo la luz alrededor del hogar mediante dichas tuberías.¹⁴⁸

Por otro lado, los doctores Roth y Reuss, de Viena, emplearon varillas de vidrio dobladas para iluminar cavidades corporales en 1888. Siete años después, el ingeniero francés Henry Saint-Rene diseñó otro sistema de varillas de vidrio dobladas para guiar imágenes de luz en un intento temprano de televisión.

Poco después, en la década de 1920, John L. Baird en Inglaterra y Clarence W. Hansell en los Estados Unidos patentaron la idea de utilizar conjuntos de tubos huecos o varillas transparentes para transmitir imágenes en televisiones o sistemas similares.¹⁴⁹

En 1954, el científico holandés Abraham Van Heel cubrió una fibra de vidrio o plástico con un revestimiento transparente de menor índice de refracción. Esto protegió la superficie de reflexión de la fibra de la contaminación exterior y redujo en gran medida la interferencia entre fibras (**Figura 2.3**).¹⁵⁰

¹⁴⁸ D. R. Goff, *Fiber Optic Video Transmission: The Complete Guide*, Cap. 3, CRC Press, Woburn, Massachusetts, **2003**, págs. 21-32.

¹⁴⁹ T. K. Gangopadhyay, P. Kumbhakar, M. K. Mandal, *Photonics and Fiber Optics: Foundations and Applications*, Cap. 1.1, CRC Press, Londres, **2019**, págs. 2-10.

¹⁵⁰ V. Alwayn, *Optical Network Design and Implementation*, Cap. 1, Cisco Press, **2004**, págs. 48-91.

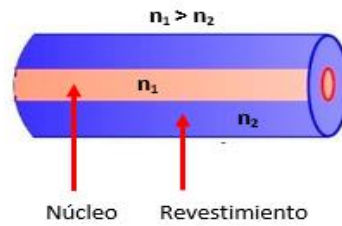


Figura 2.3. Estructura de una fibra óptica.¹⁵¹

Un gran avance se produjo en la segunda mitad de siglo XIX cuando Narinder Singh Kapany, que realizaba su Tesis doctoral, desarrolló junto con su director, el profesor Harold Hopkins, los cables de vidrio que estaban constituidos por múltiples fibras.¹⁵² El primer prototipo consistió en un material de 75 cm de largo por el que la luz podía viajar adaptándose a su forma. Este primer diseño permitía transmitir la luz a unos 9 metros, pero la luz se disipaba en su trayectoria.

Tras este primer prototipo, Basil Hirschowitz, Wilbur C. Peters, y Lawrence E. Curtiss de la Universidad de Míchigan fabricaron en 1965 el primer gastroscopio hecho de fibra óptica semiflexible y el primer ensayo de transmisión de datos digitales llevado a cabo por la compañía Telefunken en Ulm (Alemania).

Kapany ha sido uno de los investigadores que más ha contribuido al desarrollo de las fibras ópticas, en 1967 escribió un libro que, hoy en día, sigue siendo una referencia en este campo "*Fibras Ópticas. Principios y Aplicaciones*";¹⁵³ por todo ello es conocido como el "padre de la fibra óptica" y la revista *Fortune* lo consideró en una edición de 1999 como uno de los siete científicos no laureados.

Otro avance en las comunicaciones ópticas se produjo con la invención del láser en 1960, lo que permitió emitir luz en un estrecho espectro de longitud de onda y, por lo tanto, permitió trabajar a diferentes frecuencias utilizando las propiedades de onda de la luz.¹⁵⁴

En 1966, Charles K. Kao y George Hockham demostraron que la atenuación en fibras ópticas podría llegar a ser de 20 decibelios por kilómetro (dB/Km), y que esta pérdida de luz en las fibras de vidrio existentes podría reducirse drásticamente al eliminar las impurezas. Las diversas contribuciones de Kao en el campo de las comunicaciones ópticas le llevaron a recibir el Premio Nobel de Física en 2009 (**Figura 2.4**).¹⁵⁵

¹⁵¹ J. E. Moś, J. Korec, K. A. Stasiewicz, B. Jankiewicz, B. Bartosewicz, L. R. Jaroszewicz, *Crystals*, **2019**, 9, 306-319.

¹⁵² H. H. Hopkins, N. S. Kapany, *Nature*, **1954**, 173, 39-41.

¹⁵³ N. S. Kapany, *Fiber Optics: Principles and Applications*, 1968.

¹⁵⁴ N. S. Kapany, J. J. Burke, *Optical waveguides*, Cap. 1, Elsevier, Nueva York, **1972**, págs. 1-5.

¹⁵⁵ J. Ballato, P. Dragic, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **2016**, 7, 413-422.

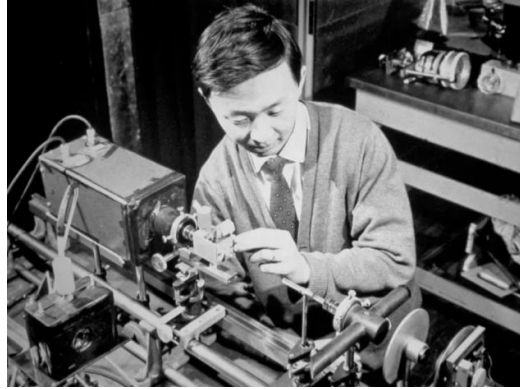


Figura 2.4. Charles K Kao.

En 1970, los científicos de Corning Glass Works alcanzaron el objetivo de fabricar fibras monomodo con una atenuación inferior a 20 dB/km, como había predicho Kao. Esto se logró dopando vidrio de sílice con titanio. En 1973, los laboratorios Bell desarrollaron un proceso modificado de deposición química de vapor para la fabricación de fibras. Este proceso sigue siendo el estándar para la fabricación de cables de fibra óptica.¹⁴⁸

A finales de los años setenta y principios de los ochenta, las compañías telefónicas comenzaron a utilizar fibra óptica ampliamente en sus redes de comunicaciones. A mediados de la década de 1980, Sprint fundó la primera red de fibra 100% digital a nivel nacional. En 1986 se produjo una reducción en el coste de los sistemas de larga distancia con el amplificador de fibra dopado con erbio desarrollado por David Payne de la Universidad de Southampton y Emmanuel Desurvire de los Laboratorios Bell. El primer cable telefónico transatlántico entró en funcionamiento en 1988 utilizando la tecnología de amplificación láser de Desurvire.¹⁵⁰

En 1991, Desurvire y Payne desarrollaron amplificadores ópticos integrados en el propio cable de fibra óptica. El sistema totalmente óptico podría transportar 100 veces más información que el cable con amplificadores electrónicos.

El primer cable de fibra óptica, TPC-5, que utiliza amplificadores ópticos se colocó en el Océano Pacífico en 1996. Al año siguiente, el enlace de fibra óptica alrededor del mundo (*Fiber-Optic Link Around the Globe, FLAG*) se convirtió en la red de cable único más larga del mundo y proporcionó la base para la generación actual de aplicaciones de Internet.¹⁵⁶

Hoy en día, una variedad de industrias, incluidas la industria médica, militar, de telecomunicaciones, almacenamiento de datos, redes y transmisión, pueden aplicar y utilizar la tecnología de fibra óptica en una variedad de aplicaciones.

¹⁵⁶ E. Conway, *Optical Fiber Communications Principles and Practice*, Cap. 1, Scientific e-Resources, Waltham, 2019, págs. 1-42.

Finalmente, cabe destacar que la transmisión de información no sólo es necesaria a largas distancias ya que, debido a la demanda de nuevas tecnologías se están desarrollando dispositivos cada vez más pequeños y sofisticados, y esto hace necesaria la búsqueda de materiales capaces de integrarse en circuitos a escala micro y nanométrica. Surgen así los circuitos integrados, comúnmente conocidos como chips. En primer lugar, surgieron los circuitos electrónicos integrados y posteriormente los circuitos ópticos integrados en los que el elemento básico es la guía de onda óptica. Los circuitos ópticos integrados tienen algunas ventajas con respecto a los electrónicos como son: alta resistencia frente a las interferencias electromagnéticas, supresión de cortocircuitos, tamaño, peso y coste reducido, reducción de pérdidas en la transmisión y aumento del ancho de banda.¹⁵⁷

2.1.2. Principios básicos de guías de onda ópticas.

Una guía de onda óptica como su propio nombre indica se define como un elemento óptico capaz de confinar la luz y guiarla con pérdidas mínimas en una dirección definida.

Para explicar el confinamiento de la luz en una guía de onda es necesario entender el significado del índice de refracción: El índice de refracción (n) de un determinado medio se define como la relación entre la velocidad de la luz en el vacío (c_0) y en ese medio (c). Por lo tanto, cuanto mayor sea el índice de refracción, menor será la velocidad de la luz en ese medio.

$$n = \frac{c_0}{c} \quad [Ec. 2.1]$$

Los fundamentos del confinamiento de la luz en una guía de onda óptica pueden explicarse mediante óptica geométrica. La ley de refracción de Snell explica cómo cambia la trayectoria de un haz de luz debido a su paso por distintos medios con diferentes índices de refracción (**Figura 2.5**).¹⁵⁸

¹⁵⁷ X. Colin Tong, *Advanced Materials for Integrated Optical Waveguides*, Cap1, Springer Science & Business Media, Londres, **2013**, págs. 1-51.

¹⁵⁸ J. Rodríguez García, *Fundamentos de óptica geométrica*, Cap. 2, Universidad de Oviedo, Oviedo, **1997**, págs. 21-40.

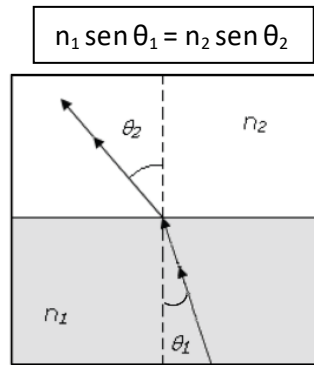


Figura 2.5. Ley de Snell. Donde: n_1 y n_2 son los índices de refracción de los materiales 1 y 2, y θ_1 y θ_2 son los ángulos de incidencia y refracción, respectivamente.

De esta manera, a medida que aumenta el ángulo de incidencia (θ_1), el ángulo de refracción (θ_2) aumenta hasta que llega un momento en que el ángulo de refracción alcanza los 90° y la luz se refracta a lo largo del límite entre los dos materiales. El ángulo de incidencia que produce este efecto se denomina ángulo crítico (θ_c). Cuando se supera este ángulo crítico tiene lugar una reflexión total interna que permite contener toda la señal dentro del medio y garantiza la propagación de la luz a lo largo de la guía de onda (**Figura 2.6**).

Se puede calcular el valor del ángulo crítico suponiendo que el ángulo de refracción es 90° y transponiendo la ley de Snell:¹⁵⁹

$$\theta_c = \arcsen \frac{n_2}{n_1} \quad [Ec. 2.2]$$

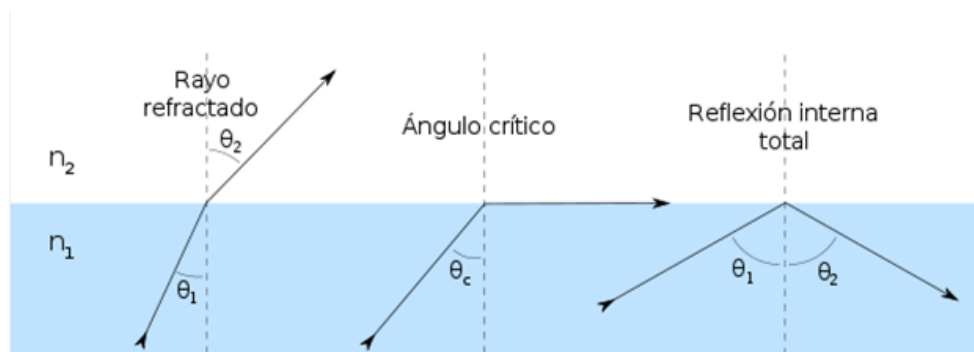


Figura 2.6. Aumento de la reflexión al aumentar el ángulo de incidencia.

Diversos estudios han demostrado que la estructura adecuada para una guía de onda óptica se consigue por la utilización de dos medios con diferente índice de refracción. El núcleo debe poseer un mayor índice de refracción que las paredes o cubiertas. De esta manera, las paredes conductoras del tubo tienen una función

¹⁵⁹ J. Crisp, B. Elliott, *Introduction to Fiber Optics*, Cap. 2, Elsevier Newnes, Amsterdam, **2005**, págs. 10-17.

estructural evitando que se rompa el núcleo y disminuyendo las pérdidas radiativas de la onda guiada.^{160,161}

Una vez conocido el proceso de transmisión de la luz en el interior de una guía de onda óptica, un concepto a tener en cuenta es el ángulo de aceptación, ya que la luz proviene del exterior y no todos los rayos emitidos por una fuente luminosa se transmiten en el interior de la fibra. El ángulo de aceptación o ángulo de entrada determina los rayos que entran a la fibra óptica y son propagados a lo largo de ésta. Este ángulo de aceptación se forma desde el centro de la fibra óptica donde se encuentra el eje de guía, formando un cono en el exterior de la misma. Los rayos de luz que formen ángulos menores o iguales al ángulo de aceptación son capaces de entrar y propagarse a través de la fibra óptica. Sin embargo, los rayos de luz que formen ángulos mayores al ángulo de aceptación entran en la fibra óptica, pero son propagados por corto tiempo y terminan siendo refractados al exterior, provocando pérdidas de luz en la fibra óptica (Figura 2.7).

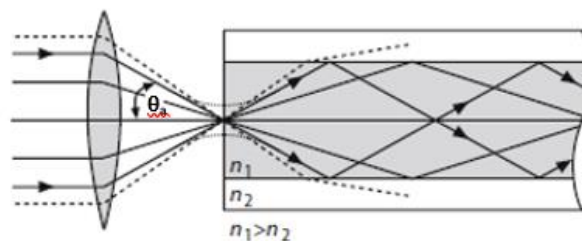


Figura 2.7. Esquema de una guía de onda óptica, donde θ_a es el ángulo de aceptación y n_1 y n_2 son los índices de refracción del núcleo y del revestimiento, respectivamente.

El ángulo de aceptación está relacionado con el ángulo de incidencia de manera que el ángulo de aceptación en la superficie de entrada de la fibra debe ser lo suficientemente pequeño como para que el ángulo de incidencia correspondiente a la interfaz núcleo-revestimiento esté por encima del ángulo crítico para que se produzca la reflexión total interna. El ángulo de aceptación puede expresarse en función de la apertura numérica (NA) mediante la siguiente ecuación:

$$\theta_a = \sin^{-1} NA \quad [Ec. 2.3]$$

La apertura numérica indica la capacidad de captación de luz en la fibra óptica y está relacionado con los índices de refracción del núcleo (n_1) y del revestimiento (n_2) mediante la siguiente ecuación:

¹⁶⁰ K. Okamoto, *Fundamentals of Optical Waveguides*, Cap. 1, Academic Press, Nueva York, **2006**, págs. 1-12.

¹⁶¹ M. Gandehari, *Optical Phenomenology and Applications: Health Monitoring for Infrastructure Materials and the Environment*, Cap. 2, Springer, Nueva York, **2018**, págs. 19-26.

$$NA = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad [\text{Ec. 2.4}]$$

En las guías de onda óptica convencionales, tanto el núcleo como el revestimiento están compuestos generalmente por vidrio de sílice, pero en el caso del revestimiento, éste lleva un tratamiento que hace que su índice de refracción sea menor. En estas guías el valor de NA está en torno a 0,2. Cuando se usan fibras de núcleo de sílice con un revestimiento de plástico o polímero se obtienen valores mayores en torno a 0,4. Sin embargo, estas últimas tienen mayores pérdidas de transmisión y anchos de banda más bajos que las fibras de vidrio y se emplean principalmente en aplicaciones industriales, médicas o de detección en las que es ventajoso un área central grande.¹⁶²

Existen varios mecanismos físicos que afectan a la transmisión de la luz en fibras produciendo una atenuación de la misma:

- *Absorción*

Cualquier impureza que exista en la fibra después de la fabricación bloquea parte de la energía de la luz. Por ello, hay que intentar que las impurezas se reduzcan lo máximo posible.

- *Dispersión de Rayleigh*

La dispersión Rayleigh surge de fluctuaciones de densidades y fluctuaciones de índices de refracción en la fibra. La luz dispersa es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda, de modo que este proceso es el mecanismo de pérdida dominante en la región espectral UV-IR cercano. Las fibras con una baja diferencia entre el índice de refracción del núcleo y el revestimiento se dispersan menos que las que tienen una alta diferencia de índice de refracción. Esta es una razón para el uso de fibras de bajas diferencias de índices en telecomunicaciones.

- *Pérdidas por curvaturas*

Las pérdidas por curvaturas se pueden dividir en dos clases: las micro-curvas y macro-curvas. Las pérdidas por micro-curvas se deben a imperfecciones microscópicas en la geometría de la fibra, como las irregularidades en la interfaz núcleo-revestimiento, burbujas, etc. Las pérdidas por macro-curvas se introducen por grandes curvaturas en la fibra.¹⁶³

¹⁶² H. J. Eichler, J. Eichler, O. Lux, *Lasers: Basics, Advances and Applications*, Cap. 13, Springer, Cham, **2018**, págs. 245-266.

¹⁶³ J. Crisp, B. Elliott, *Introduction to Fiber Optics*, Cap. 6, Elsevier Newnes, Amsterdam, **2005**, págs. 52-60.

2.1.3. Tipos de guías de onda óptica

Las guías de onda ópticas se clasifican en diferentes categorías, en función de distintos criterios:

- Según su **composición**, se encuentran aquellas fabricadas a partir de metales, semiconductores inorgánicos, polímeros dieléctricos y compuestos orgánicos.¹⁶⁴ En nuestro grupo de investigación estamos centrados en las guías de onda fabricadas a partir de compuestos orgánicos.
- En función de la **luz que transmiten**, las guías de onda pueden clasificarse en activas y pasivas. Las guías de onda activas son capaces de absorber la luz incidente de la fuente y propagar la luz de fluorescencia emitida. Sin embargo, en las guías de onda pasivas se propaga directamente la luz incidente a través del medio. Por tanto, en las guías de onda pasivas la longitud de onda de la luz incidente y de salida es la misma, mientras que en las guías de onda activas la luz incidente y la luz emitida tienen diferentes longitudes de ondas.¹⁶⁵
- En función de la **dirección de propagación de la luz**, se encuentran guías de onda 0D o circulares, 1D o lineales en las que la luz se transmite en una sola dirección, y 2D o planas donde la luz es transmitida en dos direcciones

2.1.4. Guías de onda ópticas orgánicas

En las últimas décadas las guías de onda ópticas construidas a partir de moléculas orgánicas han atraído un gran interés debido a sus propiedades optoelectrónicas únicas y a que pueden desempeñar un papel fundamental en aplicaciones de dispositivos fotónicos miniaturizados.¹⁶⁶

En comparación con los materiales inorgánicos (**Tabla 2.1**), los materiales orgánicos pueden autoensamblarse de manera sencilla en micro/nanocristales mediante interacciones intermoleculares débiles, tales como enlaces de hidrógeno, apilamientos π - π , fuerzas de Van der Waals, e interacciones de transferencia de carga, dando lugar a agregados supramoleculares con unas propiedades ópticas y optoelectrónicas únicas. Por el contrario, la mayoría de las micro/nanoestructuras fabricadas a partir de semiconductores inorgánicos se preparan a altas temperaturas y

¹⁶⁴ X. Yang, X. Lin, Y. Zhao, Y. S. Zhao, D. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 7853–7857.

¹⁶⁵ Z. Li, Y. Tao, X. Wang, L. Liao, *ACS Photonics*, **2018**, *5*, 3763–3771.

¹⁶⁶ Y. Sheng Zhao, D. Xiao, W. Yang, A. Peng, J. Yao, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2302–2306.

a través de métodos complejos como la litografía y la micromanipulación, que pueden provocar inestabilidad y pérdidas ópticas debido al simple contacto físico.¹⁶⁷

En comparación con los polímeros, las propiedades de los compuestos orgánicos son fácilmente modulables lo que nos permite obtener estructuras altamente cristalinas. Entre estas propiedades que pueden ser moduladas destacan: estado físico, peso molecular, solubilidad, flexibilidad, grupos funcionales, conjugación, simetría, polarización, óptica, optoelectrónica y magnetismo. En cambio, a pesar de la fácil procesabilidad de los polímeros, éstos tienen una estructura amorfa y no homogénea, debido a que es difícil controlar el grado de polimerización y la dispersión de masa molecular. Esto obstaculiza el rendimiento optoelectrónico de las guías de onda ópticas (**Tabla 2.1**).¹⁶⁸

Los micro/nanocristales fabricados a partir de moléculas orgánicas cuentan con una gran cantidad de ventajas adicionales como son la alta eficiencia fotoluminiscente, buena procesabilidad, modificación versátil a nivel molecular, alta estabilidad y bajo coste. Además, estas estructuras son mecánicamente flexibles, haciéndolas particularmente atractivas para aplicaciones optoelectrónicas flexibles.¹⁶⁹

Otro factor importante es el índice de refracción (n), en la mayoría de los sólidos orgánicos 1D está en el rango de $n= 1,6$, lo que los convierte en candidatos prometedores para aplicaciones de guías de onda. En las fibras de sílice, el valor de n se modula dopando con GeO_2 , Al_2O_3 o B_2O_3 . De manera similar, también se sabe que varios sustituyentes que contienen átomos de azufre, fósforo, bromo y yodo en el esqueleto polimérico aumentan el índice de refracción del polímero hasta 1,77.¹⁷⁰

En la **Tabla 2.1** se resumen las características de los compuestos orgánicos en base a su aplicación como guías de onda ópticas, comparándolos con semiconductores inorgánicos y polímeros.

¹⁶⁷ Y. Tao, S. Peng, X. Wang, Z. Li, X. Zhang, L. Liao, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1804915.

¹⁶⁸ C. Zhang, Y. Sheng Zhao, J. Yao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 9060–9073.

¹⁶⁹ Y. Zhang, Q. Liao, X. Wang, J. Yao, H. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 1-6.

¹⁷⁰ R. Chandrasekar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 7173-7183.

Tabla 2.1. Comparación entre semiconductores inorgánicos, polímeros y pequeñas moléculas orgánicas con aplicaciones de guía de onda óptica.

Materiales	Semiconductores inorgánicos	Polímeros conjugados	Cristales orgánicos
Métodos de preparación	Deposición fase vapor	Método de plantilla, electrohilado	Deposición fase vapor y autoensamblaje en disolución
Defectos en la superficie	Libre de defectos	Defectos inevitables al usar plantillas	Pocos defectos
Cristalinidad	Cristalino	Amorfo	Cristalino
Interacciones	Enlaces iónicos y covalentes	Enlaces covalentes e interacciones intermoleculares	Interacciones intermoleculares débiles
Fotoestabilidad	Relativamente estables	Tienen lugar fenómenos de fotodescomposición	Tienen lugar fenómenos de fotoblanqueo
Propiedades ópticas	Excelentes pero difíciles de modular	Modulables mediante modificación de los sustituyentes	Modulables mediante el diseño y síntesis de moléculas y nanoestructuras
Índice de refracción (n)	>2	1,5-2	>1,5
Tipo de guía de onda	Activas y pasivas	Activas y pasivas	Activas

2.1.4.1. Autoensamblaje molecular

Las nanoguías ópticas no están formadas, lógicamente, por moléculas individuales, sino por agregados supramoleculares conseguidos mediante procesos de ensamblaje. El autoensamblaje molecular se define como un proceso en el cual un sistema desordenado de moléculas pre-existentes forma una estructura o patrón organizado como consecuencia de interacciones específicas entre las moléculas, sin la guía de una fuente externa. Dicho mecanismo se basa en enlaces no covalentes débiles, como enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas, interacciones electrostáticas (enlaces iónicos), e interacciones de Van der Waals.¹⁷¹

Como se ha indicado anteriormente, las moléculas orgánicas son capaces de autoensamblarse mediante interacciones intermoleculares débiles para dar lugar a agregados supramoleculares.¹⁷² Este proceso es de vital importancia a la hora de obtener materiales que puedan comportarse como guías de onda ópticas.

¹⁷¹ K. Subramani, W. Ahmed, *Emerging Nanotechnologies in Dentistry. Processes, Materials and Applications*, Cap. 13, Elsevier, Lincoln, **2012**, págs. 209-224.

¹⁷² Q. Kong, Q. Liao, Z. Xu, X. Wang, J. Yao, H. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 2382–2388.

A partir de una molécula orgánica pueden obtenerse agregados moleculares con propiedades distintas a las de las moléculas individuales.

Hay varios factores que afectan al crecimiento, estructura y propiedades de los agregados moleculares, entre ellos se incluyen: la temperatura de preparación, la concentración de las especies moleculares, el tiempo de envejecimiento, la intensidad ultrasónica y la polaridad de los disolventes utilizados. Debido a la influencia de factores externos en las propiedades de los agregados, la fabricación de nanoestructuras que posean una determinada morfología y aplicabilidad es muy difícil de controlar.¹⁷³

La formación de agregados moleculares a partir de moléculas orgánicas se puede llevar a cabo mediante técnicas de deposición en fase vapor o por autoensamblaje en fase líquida. La deposición en fase vapor ha tenido un gran éxito en la fabricación de nanoestructuras 1D, ya que generalmente se puede controlar la morfología y la dispersión de los productos manteniendo la saturación de vapor a un nivel adecuado, si bien es una técnica cara y de aplicación restringida. Sin embargo, el método de autoensamblaje en fase líquida es el método comúnmente utilizado, ya que es una forma más fácil, rápida y económica de construir micro/nano estructuras cristalinas orgánicas. Debido a las interacciones débiles intermoleculares, la mayoría de los materiales orgánicos disueltos en ciertos disolventes se agregan y autoensamblan cuando los disolventes se evaporan o la disolución se inyecta en un disolvente pobre (disolvente en el cual el compuesto es insoluble).¹⁶⁸ A continuación, se muestran algunos ejemplos:

- *Dispersión rápida de la disolución*

Esta técnica consiste en la dispersión rápida de las moléculas, las cuales están concentradas en un disolvente rico (disolvente en el cual el compuesto es soluble), cuando se añaden sobre un disolvente pobre (**Figura 2.8**).

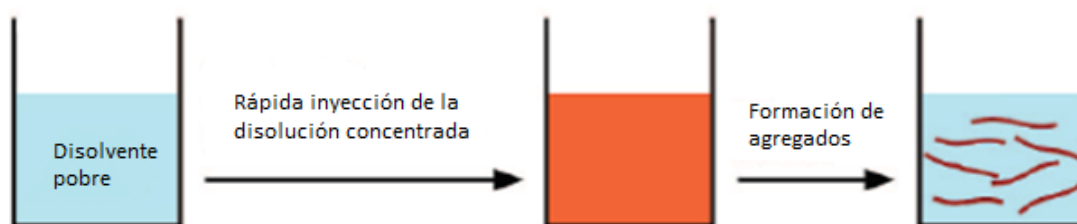


Figura 2.8. Formación de agregados moleculares mediante dispersión rápida de la disolución.

¹⁷³ F. Zhao, C. Liu, Y. Sun, Q. Li, J. Zhao, Z. Li, B. Zhang, C. Lu, Q. Li, S. Qiao, Y. S. Zhao, *Org. Electron.*, **2019**, *74*, 276–281.

- *Difusión lenta:*

Con este método, se produce un intercambio lento de vapores de los disolventes rico y pobre, de manera que el lento descenso de solubilidad del compuesto permite la formación de agregados con una gran cristalinidad (**Figura 2.9**).

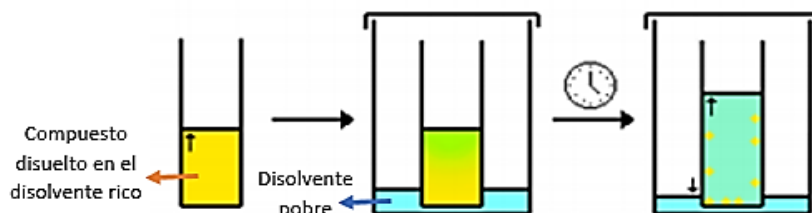


Figura 2.9. Formación de agregados moleculares mediante la técnica de difusión lenta.

2.1.4.2. Mecanismo de excitón polaritón

En las últimas décadas se ha producido un gran desarrollo en la fabricación de guías de onda óptica orgánicas cristalinas, lo que ha derivado en una mayor comprensión del proceso de guiado de luz y en el descubrimiento de un nuevo mecanismo de conducción de luz, que generalmente tiene lugar en las guías de onda orgánicas: mecanismo EP (Excitón-Polaritón).¹⁷⁴

Según el mecanismo EP, cuando se inciden fotones sobre un cristal semiconductor, éste puede absorberlos y excitar electrones que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando así huecos en la banda de valencia. Las interacciones coulombicas pueden provocar acoplamiento electrón-hueco, dando lugar a unas cuasipartículas denominadas excitones.¹⁷⁵ Los excitones se descomponen en un periodo de tiempo de 1×10^{-7} seg liberando un fotón. Si el material es capaz de reabsorber otro fotón antes de su desintegración, el excitón puede resurgir. De esta manera, nos adentramos en un régimen conocido como acoplamiento entre luz y materia, en el que excitones y fotones pierden su identidad para dar lugar a unas nuevas partículas conocidas como Excitones-Polaritones (EPs). Los EPs son cuasipartículas mixtas de materia ligera que combinan las características de los sistemas fotónicos y excitónicos (**Figura 2.10**).^{176,177}

¹⁷⁴ Q. H. Cui, Y. S. Zhao, J. Yao, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 4136-4140.

¹⁷⁵ G. D. Scholes, A. Rumbles, *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 683-696.

¹⁷⁶ T. Ellenbogen, K. B. Crozier, *Phys. Rev. B*, **2011**, *84*, 161304.

¹⁷⁷ C. Zhang, C. Zou, Y. Yan, R. Hao, F. Sun, Z. Han, Y. S. Zhao, J. Yao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 7276-7279.

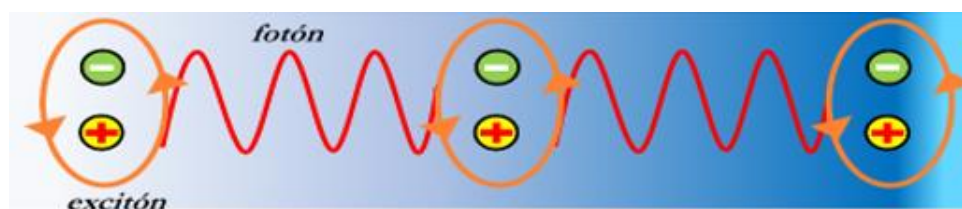


Figura 2.10. Esquema del mecanismo EPs

Se han observado EPs en varios semiconductores inorgánicos, incluidos ZnO, CuBr, CuCl y ZnSe. Sin embargo, la observación exitosa de EPs en estos medios requiere temperaturas criogénicas, lo que limita sus aplicaciones prácticas. Esta limitación se debe a que los excitones en estos semiconductores inorgánicos son excitones de Wannier-Mott, que tienen una energía de unión baja (aproximadamente 10 meV) por debajo de la energía térmica a temperatura ambiente (25 meV). Por el contrario, los excitones en los cristales orgánicos son excitones de Frenkel, que tienen radios muy pequeños y energías de unión mucho mayores (desde 0,1 hasta varios eV), lo que permite la observación de EPs altamente estables en cristales orgánicos a temperatura ambiente (Figura 2.11).^{178,179,180}

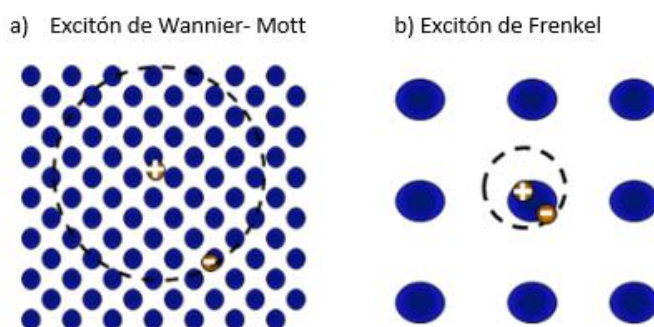


Figura 2.11. Representación esquemática de los excitones de Wannier-Mott y de Frenkel. Los signos + y - representan los huecos y electrones, respectivamente. Los círculos azules representan los átomos o moléculas de la red cristalina.

La propagación de EPs en estructuras 1D, como nanofibras o nanocables, ha atraído mucho interés en los últimos años debido a su potencial aplicación en circuitos optoelectrónicos, que pueden estar altamente integrados en comparación con los circuitos ópticos de guía de onda. A diferencia de la luz que se propaga en las guías de onda convencionales, los Excitones-Polaritones pueden atravesar curvas en nanofibras con radios de curvatura a escala de micras. Esta propiedad, junto con el resto de ventajas que poseen los compuestos orgánicos, permite que se puedan fabricar componentes flexibles para circuitos fotónicos miniaturizados.¹⁸¹

¹⁷⁸ Y. Xu, L. Wu, L.K. Ang, *Phys. Rev. Applied*, **2019**, *12*, 024029.

¹⁷⁹ Q. Liao, Z. Xu, X. Zhong, W. Dang, Q. Shi, C. Zhang, Y. Weng, Z. Lid, H. Fu, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 2773–2778.

¹⁸⁰ R. Tripathi, A. Dasgupta, R. Chikkaraddy, P. P. Patra, A. B. Vasista, P. Kumar, *J. Opt.*, **2016**, *18*, 1-11.

¹⁸¹ Y. S. Zhao, *Organic Nanophotonics. Fundamentals and Applications*, Cap. 5, Springer, Beijing, **2015**, págs. 119-140.

2.2. Antecedentes

Las guías de onda ópticas compuestas por moléculas orgánicas de bajo peso molecular han atraído un gran interés en las dos últimas décadas debido a su alta eficiencia luminiscente y a sus propiedades electrónicas y fotónicas únicas.¹⁸² Se han desarrollado una gran variedad de guías de onda óptica orgánicas con diferentes morfologías, entre las cuales se distinguen las guías de onda fibrilares, tubulares y planas. Además, se ha logrado estudiar el comportamiento de guías de onda ópticas formadas por la asociación de varios componentes, entre ellas destacan las guías de onda dopadas y ramificadas. La mayoría de estos estudios han sido realizados principalmente por los grupos de Rubahn, Takazawa, Yao y Chandrasekar. A continuación, se describen algunos ejemplos de los diferentes tipos de guías de onda orgánicas.

2.2.1. Guías de onda orgánicas fibrilares

Uno de los primeros ejemplos destacados en el descubrimiento de guías de onda orgánicas fue la preparación de nanocables monocristalinos de 2,4,5-trifenilimidazol (TPI, **65**).¹⁸³ Estos nanocables demostraron su potencial aplicación en guías de onda ópticas y láseres en el ultravioleta (**Figura 2.12**).

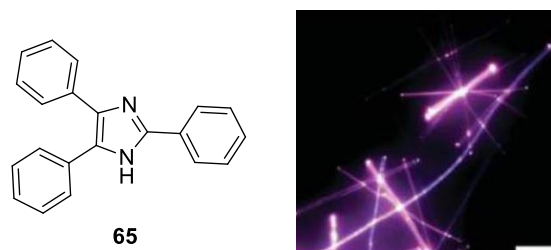


Figura 2.12. Imagen de microscopía de fluorescencia de nanocables de TPI.

Como se ha comentado anteriormente, la propagación de la luz en guías de onda óptica está muy influenciada por los índices de refracción de los medios que las rodean. Debido a esto, se producen pérdidas ópticas por el contacto de las guías de onda con los sustratos donde se forman. Huang y col. prepararon guías de onda fibrilares de 1,5-diaminoantraquinona (DAAQ, **66**) con una disposición vertical respecto al sustrato (**Figura 2.13b**).¹⁸⁴ Estudiando las imágenes de microscopía de fluorescencia de las fibras excitadas en diferentes posiciones se pudo comprobar que en las fibras verticales se

¹⁸² a) Y. Ma, Y. Zong, H. Yin, H. Lin, S. Chen, X. Wang, *Adv. Optical Mater.*, **2021**, 2101481. b) D. Tian, Y. Chen, *Adv. Optical Mater.*, **2021**, 2002264. c) S. Wu, B. Zhou, D. Yan, *Adv. Optical Mater.*, **2021**, 2001768.

¹⁸³ Y. S. Zhao, W. S. Yang, D. B. Xiao, X. H. Sheng, X. Yang, Z. G. Shuai, Y. Luo, J. N. Yao, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 6430–6435.

¹⁸⁴ Y. S. Zhao, J. S. Wu, J. X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3158–3159.

producía una reducción de la pérdida óptica con respecto a las fibras colocadas horizontalmente en sustratos de vidrio (**Figura 2.13c y d**).¹⁸⁵

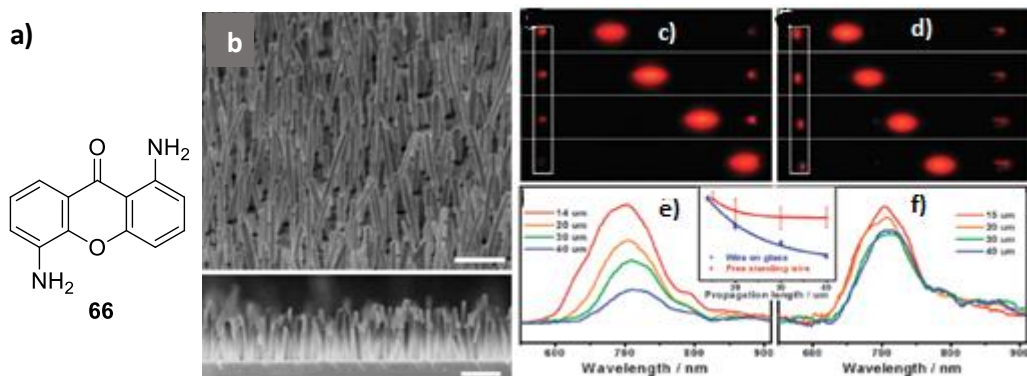


Figura 2.13. a) Estructura molecular de DAAQ. b) Imágenes SEM de las cintas depositadas verticalmente; c y d) Imágenes de microscopía de fluorescencia de las cintas excitadas en diferentes posiciones. e y f) Espectros de fluorescencia de la luz transmitida por la fibra cuando se excita en diferentes posiciones. En el recuadro se representan las curvas de decaimiento de la emisión de fluorescencia con la distancia.

Por otro lado, la morfología y el comportamiento de guías de onda óptica también se ven afectados por otros factores relacionados con el proceso de autoensamblaje como son la polaridad de los disolventes empleados. En este sentido, Zao y col. consiguieron preparar microhilos de 5,10,15-trietiltriindol (Triazatruxeno, **67**) modificando la polaridad del disolvente utilizado en el proceso de autoensamblaje.¹⁷³ Estas fibras exhibieron baja pérdida óptica en el proceso de propagación de la luz (**Figura 2.14**).

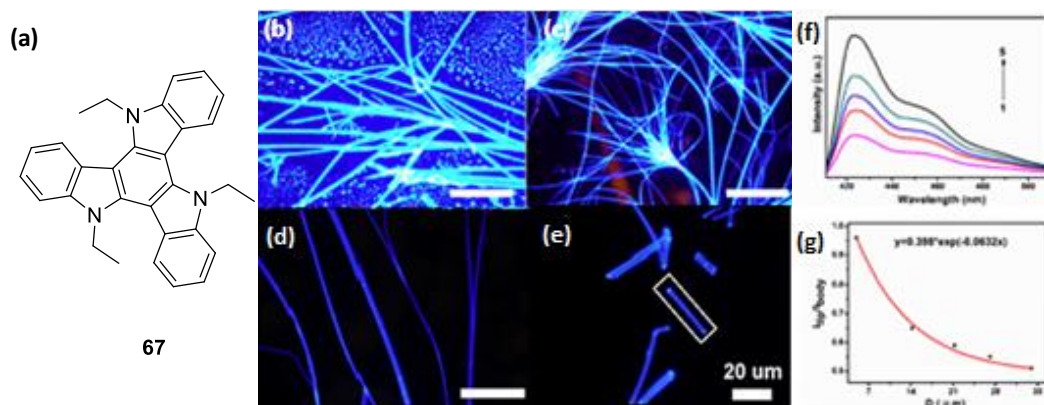


Figura 2.14. a) Estructura molecular del compuesto Triazatruxeno. Imágenes de las microscopías de fluorescencia utilizando como disolventes HCl (b), CH₂Cl₂ (c), acetona (d) y THF (e). f) . Espectro de fluorescencia de la luz emitida por las fibras tomado a distintas distancias. g) Curva de decaimiento de la emisión con la distancia.

Existe actualmente una necesidad urgente de mejorar la calidad y la uniformidad en la formación de nanoestructuras para aplicaciones de dispositivos de alto rendimiento. Con este objetivo, Zhang y col. desarrollaron una plantilla estructurada para diseñar nanoestructuras con una alta cristalinidad, alineación estricta, tamaño

¹⁸⁵ Y. S. Zhao, P. Zhan, J. Kim, C. Sun, J. X. Huang, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 1630–1636.

homogéneo y orientación cristalográfica pura. Se usó 2,2'-((1*E*,1'*E*)-1,4-fenilenbis(eteno-2,1-diilo))-dibenzonitrilo (*o*-BCB, **68**) para construir nanocables con una alta cristalinidad, los cuales exhibieron comportamientos activos de guías de onda (**Figura 2.15**).¹⁸⁶ Además, este método permitió la formación de nanoestructuras con forma de círculo, triángulo, cuadrado, pentágono y hexágono, y arquitecturas formadas por varias fibras con diferentes espacios entre ellas (**Figura 2.15c**).

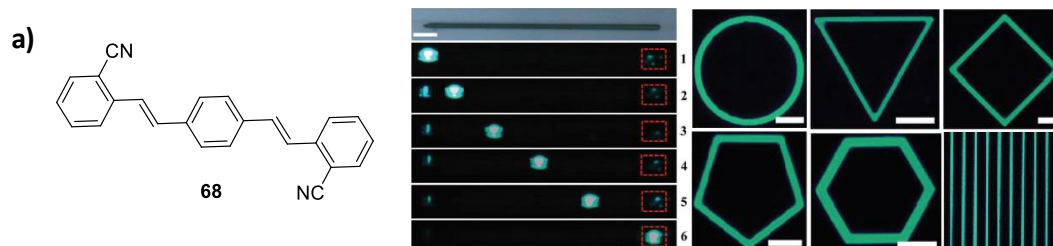


Figura 2.15. a) Estructura molecular del compuesto *o*-BCB. b) Imágenes de microscopía de fluorescencia de la cinta excitada en diferentes posiciones. c) Imágenes de fluorescencia de las diferentes nanoestructuras de *o*-BCB obtenidas utilizando la plantilla.

En la **Figura 2.16** se muestran otros ejemplos de moléculas utilizadas para la obtención de guías de onda óptica fibrilares.

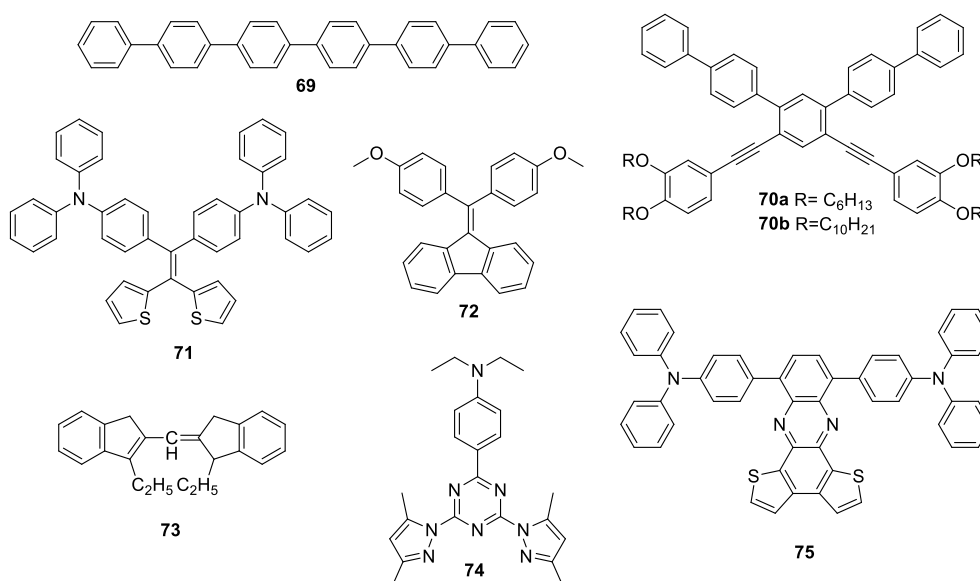


Figura 2.16. Compuestos orgánicos utilizados para la fabricación de guías de onda fibrilares: **69**,¹⁸⁷ **70**,¹⁸⁸ **71**,¹⁸⁹ **72**,¹⁹⁰ **73**,¹⁹¹ **74**,¹⁷⁴ y **75**.¹⁹²

¹⁸⁶ X. Zhang, J. Wu, H. Gao, Y. Zhao, W. Qi, J. Feng, X. Wang, Y. Wu, L. Jiang, *Adv. Optical Mater.*, **2020**, *8*, 1901643.

¹⁸⁷ H. Yanagi, T. Morikawa, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 187–189.

¹⁸⁸ T. Lei, H. Chen, J. Yin, S. Huang, X. Zhu, J. Pei, *Org. Electron.*, **2011**, *12*, 453–460.

¹⁸⁹ Z. Chang, L. Jing, Y. Liu, J. Liu, Y. Ye, Y. S. Zhao, S. Yuan, J. Wang, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 8407–8415.

¹⁹⁰ X. Gu, J. Yao, G. Zhang, Y. Yan, C. Zhang, Q. Peng, Q. Liao, Y. Wu, Z. Xu, Y. Zhao, H. Fu, D. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 4862–4872.

¹⁹¹ K. Takazawa, Y. Kitahama, Y. Kimura, G. Kido, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 1293–1296.

¹⁹² Z. Guo, T. Lei, Z. Jin, J. Wang, J. Pei, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 3530–3533.

2.2.2. Guías de onda tubulares

La mayoría de los trabajos de investigación sobre guías de onda óptica 1D, tanto orgánicas como inorgánicas, se han centrado en estructuras sólidas fibrilares, prestándose mucha menos atención a las estructuras tubulares huecas. En este sentido, Zhang y col. prepararon dos tipos de microestructuras (microtubos y microvarillas sólidas) a partir de 9,10-bis(feniletinil)antraceno (BPEA, **76**), con el objetivo de estudiar si el aire dentro de los tubos afectaba al comportamiento de guía de onda. En las **Figuras 2.17b,c** se muestran los espectros de fluorescencia de la propagación de luz en microtubos y microvarillas a distintas distancias, pudiendo observarse que las pérdidas en la propagación de la luz a lo largo de los tubos son mucho más pequeñas que en las microvarillas sólidas, lo que revela que el aire dentro de los tubos puede reducir la pérdida óptica en la propagación de la luz.¹⁹³

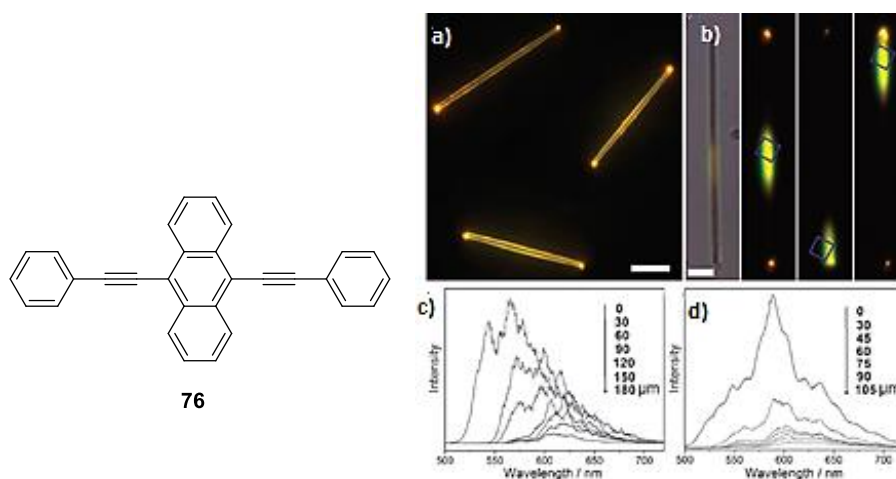


Figura 2.17. a) Imagen de microscopía de fluorescencia de microtubos de BPEA. Barra de escala 20 μm . b) Imágenes de microscopía de fluorescencia de los tubos excitados en diferentes posiciones. Espectro de fluorescencia de la luz emitida al final de c) microtubos, y d) microvarillas, tomados a distintas distancias.

Otro ejemplo de compuesto capaz de autoensamblarse dando lugar a estructuras tubulares es el 4,4'-bis(2,6-di(1H-pirazol-1-il)piridin-4-il)bifenilo (**77**). Chandrasekar y col. observaron que este compuesto podía formar microtubos lineales o curvados y se comportaban como guías de onda ópticas rojas, azules y verdes (**Figura 2.18**).

¹⁹³ Y. S. Zhao, J. J. Xu, A. D. Peng, H. B. Fu, Y. Ma, L. Jiang, J. N. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7301–7305.

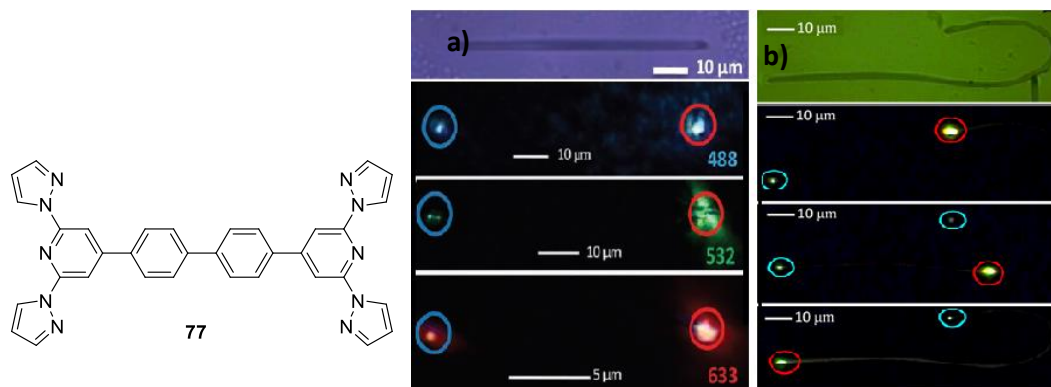


Figura 2.18. a) Imágenes de microscopía de fluorescencia de un microtubo lineal excitado a diferentes longitudes de onda. b) Imágenes de microscopía de fluorescencia de un microtubo curvado excitado en diferentes posiciones.

Por otro lado, también se estudió la transmisión de luz entre tubos cuando estos tenían una disposición cruzada o formaban entre ellos un ángulo de 135° (**Figura 2.19**).¹⁹⁴

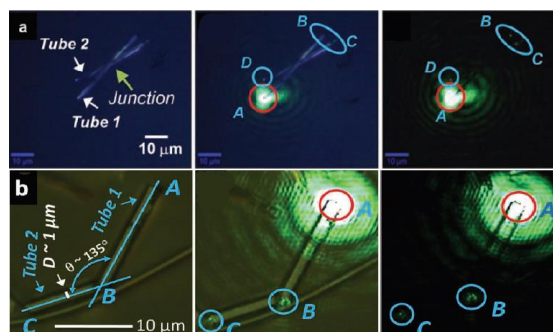


Figura 2.19. Imágenes de microscopía de fluorescencia de dos tubos cruzados (a) y dos tubos que forman un ángulo de 135° entre sí (b).

En las últimas dos décadas se ha estudiado el comportamiento como guía de onda óptica de una gran cantidad de nanoestructuras obtenidas a partir de moléculas diamagnéticas, sin prestar atención a las moléculas paramagnéticas. En este sentido, Chandrasekar y col. demostraron por primera vez la preparación de tubos orgánicos con una geometría hexagonal capaces de guiar la luz, a partir de una molécula macrocíclica paramagnética (**Figura 2.20**).¹⁹⁵

¹⁹⁴ N. Chandrasekhar, M. A. Mohiddon, R. Chandrasekar, *Adv. Optical Mater.*, **2013**, *1*, 305–311.

¹⁹⁵ P. Hui, R. Chandrasekar, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 2963–2967.

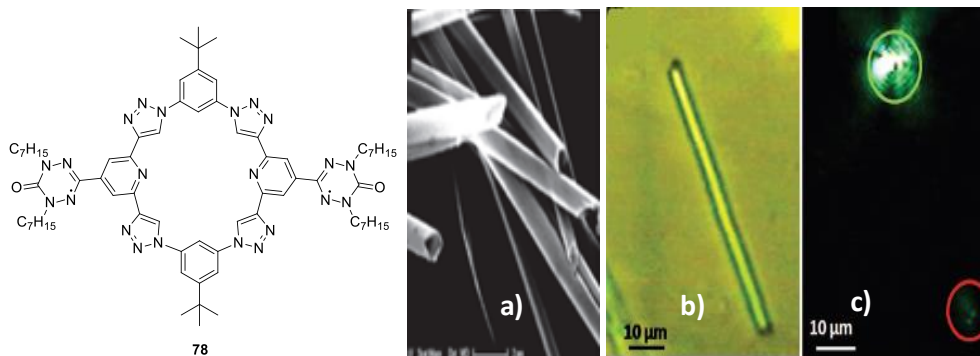


Figura 2.20. a) Imágenes SEM de los tubos hexagonales obtenidos. b y c) Imágenes de microscopía de fluorescencia de un tubo.

Otros ejemplos de moléculas utilizadas para la formación de guías de onda óptica tubulares se muestran en la **Figura 2.21**.

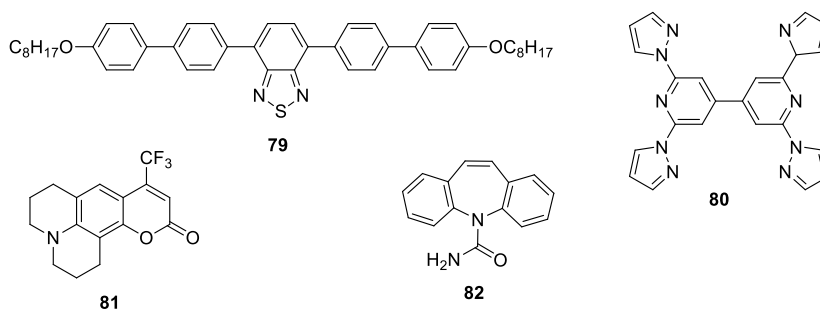


Figura 2.21. Compuestos orgánicos utilizados para la formación de guías de onda óptica tubulares. **79**,¹⁹⁶ **80**,¹⁹⁷ **81**,¹⁹⁸ y **82** ¹⁹⁹.

2.2.3. Guías de onda planas

Aunque en la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos de nano/microestructuras 1D, el desarrollo de estructuras planas capaces de guiar la luz en dos dimensiones sigue siendo un gran desafío hoy en día.

Un ejemplo de compuesto orgánico a partir del cual se obtienen guías de onda planas es el Hexafenilsilol (HPS, **83**). Este compuesto es capaz de autoensamblarse dando lugar a estructuras cristalinas rectangulares que se comportan como guías de onda activas (**Figura 2.22**).²⁰⁰

¹⁹⁶ K. K. Balakrishnan, A. S. Sayyad, G. Myhre, S. Matakab, S. Pau, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 11668–11670.

¹⁹⁷ S. Basak, R. Chandrasekar, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 1404–1408.

¹⁹⁸ U. Venkataramudu, M. Annadhasan, H. Maddali, R. Chandrasekar, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 7262–7269.

¹⁹⁹ N. Chandrasekhar, E. R. Reddy, M. D. Prasad, M. S. Rajadurai, R. Chandrasekar, *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, *16*, 4696–4705.

²⁰⁰ L. Heng, X. Wang, D. Tian, J. Zhai, B. Tang, L. Jiang, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 4716–4720.

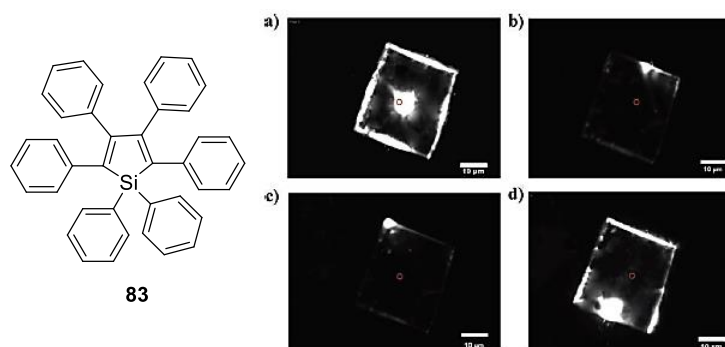


Figura 2.22. Imágenes de microscopía de fluorescencia de una placa de HPS excitada en el centro (a), en uno de los bordes de la placa (b), en una esquina (c) y en otro de los bordes de la placa (d).

Como se ha comentado anteriormente, pequeños cambios estructurales en el diseño molecular pueden dar lugar a grandes diferencias en cuanto a la morfología de las estructuras obtenidas y a sus propiedades como guías de onda. Este es el caso de los compuestos 2-acetil-6-dimetilaminonaftaleno (ADN, **84**) y 2-acetil-6-metilaminonaftaleno (AMN, **85**) en los que la única diferencia es el sustituyente en el núcleo de naftaleno (**Figura 2.23a,b**). A partir de ADN se obtienen agregados supramoleculares que se comportan como guías de onda fibrilares (1D) que emiten en el azul, mientras que a partir de AMN se consiguen agregados con comportamiento como guías de onda planas (2D) que emiten en el verde (**Figura 2.23e-h**). Esto puede ser debido a que la amina secundaria en AMN proporciona menos repulsión estérica con moléculas vecinas y un sitio adicional para formar otro enlace de hidrógeno, posibilitando el empaquetamiento en dos direcciones.²⁰¹

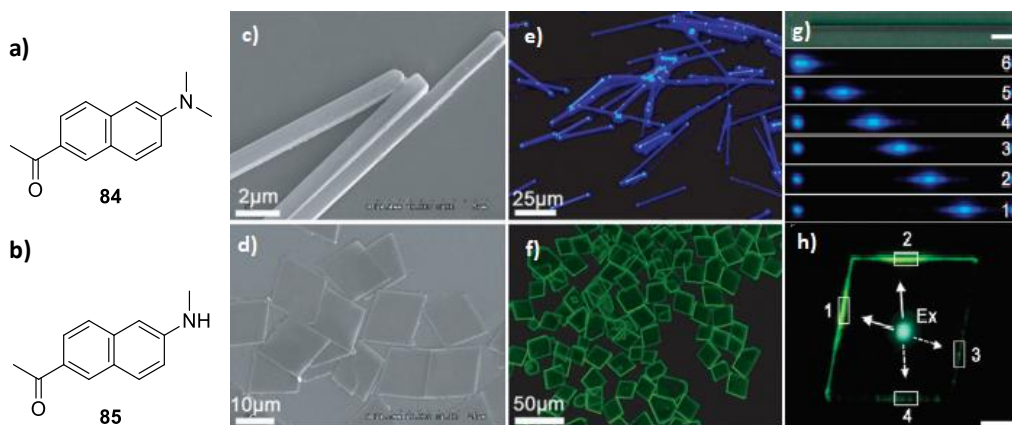


Figura 2.23. a y b) Estructuras moleculares de los compuestos ADN y AMN. c y d) Imágenes SEM de las nanoestructuras formadas a partir de ADN y AMN, respectivamente. e y f) Imágenes de microscopía de fluorescencia de las estructuras de ADN y AMN. g) Imagen de microscopía de fluorescencia de una fibra de ADN excitada en diferentes posiciones. h) Imagen de microscopía de fluorescencia de una placa de AMN excitada en el centro.

²⁰¹ W. Yao, Y. Yan, L. Xue, C. Zhang, G. Li, Q. Zheng, Y. S. Zhao, H. Jiang, J. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 8713–8717.

Otros ejemplos de compuestos capaces de formar guías de onda planas se muestran en la **Figura 2.24**.

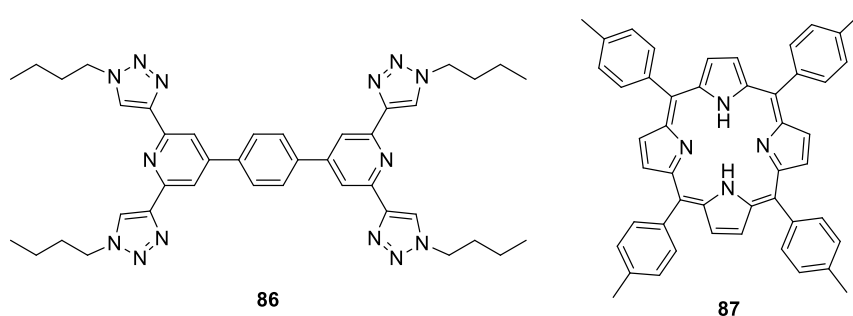


Figura 2.24. Compuestos utilizados para la formación de guías de onda planas 2D.

El compuesto 1,4-bis(1,2':6',1''-bis(3-butyl-1H-3,4,5-triazolil)-piridin-40-il)benceno (**86**) puede dar lugar a guías de onda planas rectangulares (2D) o tubulares (1D) modificando las condiciones de preparación,²⁰² y las moléculas de meso tetratolilporfirina (**87**) forman guías de onda planas que emiten en el rojo.²⁰³

2.2.4. Guías de onda heteroestructuras

Las heteroestructuras con comportamiento como guías de onda integran dos o más compuestos y juegan un papel importante en fotónica y en electrónica orgánica, como moduladores, dispositivos de puerta lógica, transistores fotónicos, y fotodetectores. Entre estas heteroestructuras orgánicas destacan las guías de onda dopadas y las ramificadas.

La técnica de dopaje en las guías de onda permite un mayor ajuste del color de emisión, así como una mejora de la eficiencia de luminiscencia. Las estructuras dopadas no solo poseen las ventajas de cada componente, sino que también proporcionan prestaciones ópticas novedosas como, por ejemplo, emisión de luz blanca. Además, estas guías de onda pueden ofrecer mejores propiedades de transporte debido a su naturaleza cristalina ordenada y, por lo tanto, un mejor rendimiento optoelectrónico. Asimismo, las guías de onda binarias de tamaño micro/nano son más útiles para guiar y localizar la luz, lo cual es esencial para desarrollar dispositivos fotónicos a micro/nanoescala.

Un ejemplo de estructuras dopadas son los nanocables preparados por Zhao y col.²⁰⁴ a partir de un emisor de luz azul (1,3,5-trifenil-2-pirazolina, TPP, **88**) y un pigmento naranja (rubreno, **4**) como dopante. El color de emisión de estas estructuras

²⁰² N. Chandrasekhar, R. Chandrasekar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 3556-3561.

²⁰³ N. Chandrasekhar, M. A. Mohiddon, S. Basak, R. Chandrasekar, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 1488-1494.

²⁰⁴ Y. S. Zhao, H. B. Fu, F. Q. Hu, A. D. Peng, W. S. Yang, J. Yao, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 79-83.

varía mucho con el contenido de dopante rubreno, por lo que se ajustó cambiando la relación molar de los dos materiales de origen (**Figura 2.25**).

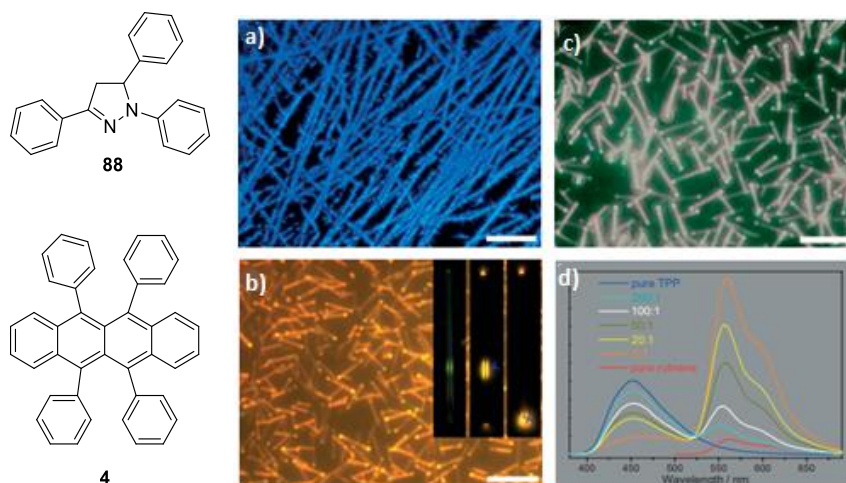


Figura 2.25. a) Imagen de microscopía de fluorescencia de las fibras de TPP. b) Imagen de microscopía de fluorescencia de fibras de rubreno. c) Imagen de microscopía de fluorescencia de las fibras dopadas en una proporción TPP/rubreno 100:1. d) Espectro de emisión de las cintas TPP-rubreno con distintas proporciones de rubreno.

Además de la concentración relativa, las interacciones que tienen lugar entre las moléculas que forman las guías de onda heteroestructuras es otro factor que afecta a las propiedades ópticas de dichas guías.

A modo de ejemplo, se comparan las estructuras tubulares formadas por TPI (**65**) y $(BT)_2Ir(acac)$ (**89**) como dopante, y las formadas por TPI (**65**) y BPEA (**76**) como dopante. En el proceso de ensamblaje (**Figura 2.26a**), las moléculas de TPI se concentran rápidamente y se forman unas estructuras huecas en forma de varilla y, posteriormente las moléculas de dopante comienzan a insertarse en estas varillas de TPI. La fuerza de interacción π - π en el par BPEA-TPI es mucho más fuerte que la fuerza de Van der Waals en $(BT)_2Ir(acac)$ -TPI y tal divergencia da como resultado un dopaje desigual en ambas estructuras (**Figura 2.26**).²⁰⁵

²⁰⁵ C. Zhang, Y. Yan, Y.-Y. Jing, Q. Shi, Y. S. Zhao, J. Yao, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 1703-1708.

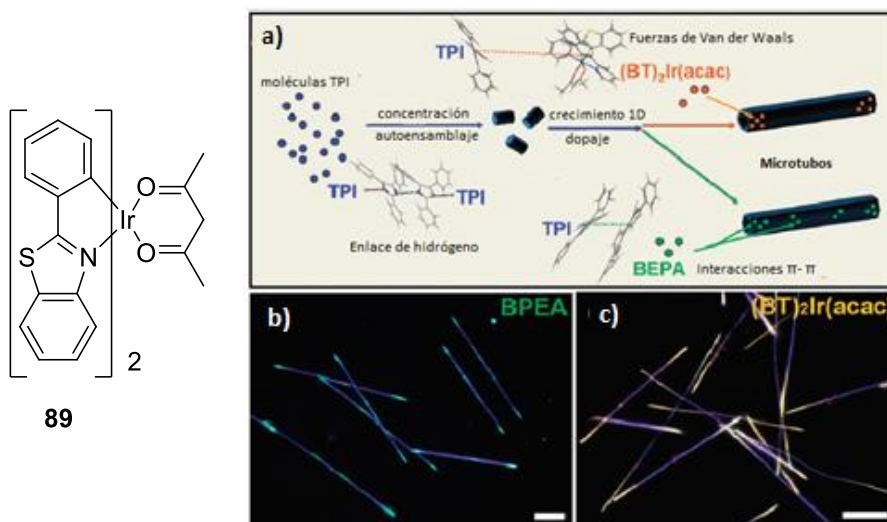


Figura 2.26. a) Formación de las estructuras dopadas. b) Imagen de microscopía de fluorescencia de microtubulos BPEA-TPI. c) Imagen de microscopía de fluorescencia de microtubulos (BT)₂Ir(acac)-TPI.

Otro estudio reciente es el realizado por el grupo de Zhan, quienes fabricaron heteroestructuras orgánicas partir del compuesto *o*-BCB. La configuración *trans* del compuesto *o*-BCB es capaz de autoensamblarse formando guías de onda fibrilares que emiten en el verde (**Figura 2.27a**), mientras que la configuración *cis* forma guías que emiten en el azul (**Figura 2.27b**). Esta estrategia se basaba en el empleo de una máscara prediseñada para cubrir parcialmente el microcristal orgánico. Mediante fotoradiación se consigue la conversión de la configuración *trans* a *cis* y de esta manera, se construyeron guías de onda de 2, 3 y 5 bloques con alta capacidad de control y con gran aplicabilidad (**Figura 2.27c**).

Además, al estudiar la guía de onda de 2 bloques se observó que se trataba de una guía de onda mixta activa/pasiva. Gracias a este comportamiento, se pudieron construir guías de onda ópticas de 3 y 5 bloques con longitudes de onda de emisión conmutables cambiando la posición de excitación (**Figura 2.27e**).²⁰⁶

²⁰⁶ Z. Li, J. Wu, X. Wang, K. Wang, S. Zhang, W. Xie, L. Liao, *Adv. Optical Mater.*, **2019**, *7*, 1900373.

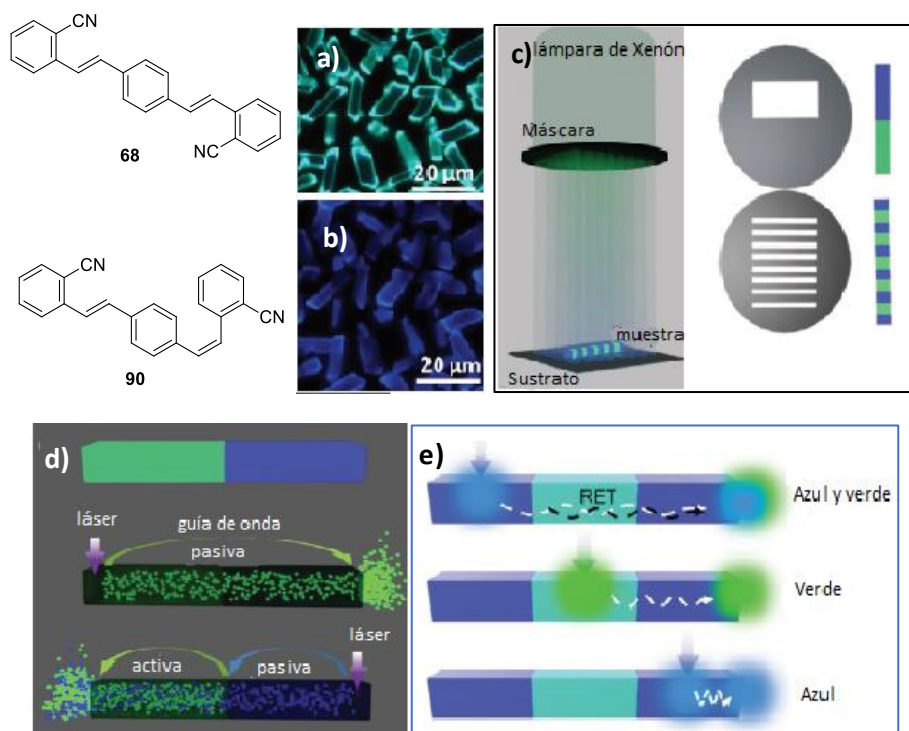


Figura 2.27. Imágenes de microscopía de fluorescencia de las fibras formadas por trans-*o*-BCB (a) y las formadas por cis-*o*-BCB (b). c) Sistema utilizado para la formación de heteroestructuras. Funcionamiento de las guías de onda de 2 (d) y 3 bloques (e).

Otro ejemplo similar fue desarrollado por Liao y col., quienes construyeron heteroestructuras orgánicas en forma de nanocables tribloque o nanocables núcleo/revestimiento mediante crecimiento epitaxial regulando las interacciones no covalentes: enlace de hidrógeno > enlace halógeno > interacción π - π .²⁰⁷

Así, la unión de 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-dimetoxi-1,4-fenileno)bis(eteno-2,1-diil))dipiridina (DPEpe) y 1,4-diyodotetrafluorobenceno (F₄DIB) a través de un enlace halógeno da lugar a un compuesto llamado DPEpe-F₄DIB (**91**) que autoensambla formando nanocables que emiten en el verde. Del mismo modo, DPEpe y ácido 4-bromo-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico (BrFTA) pueden unirse a través de un enlace de hidrógeno y formar nanocables DPEpe-BrFTA (**92**) con emisión en el rojo. Con estas estructuras se obtuvieron guías de onda multicolor cuya emisión es dependiente de la posición de excitación (**Figura 2.28**).²⁰⁷

²⁰⁷ M. Zhuo, J. Wu, X. Wang, Y. Tao, Y. Yuan, L. Liao, *Nature Comm.*, **2019**, *10*, 1-9.

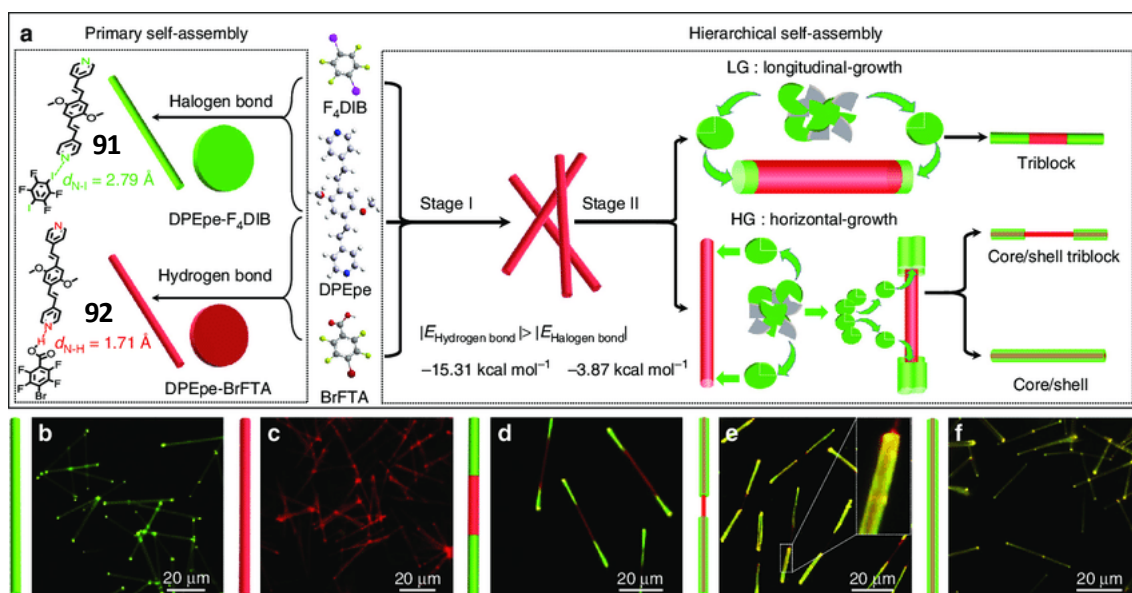


Figura 2.28. a) Proceso de autoensamblaje de las estructuras tubulares primarias y las heteroestructuras tribloque y núcleo- revestimiento. b-f) Imágenes de microscopía de fluorescencia de todas las estructuras obtenidas.

Por otro lado, se están desarrollando complejos binarios ramificados denominados *Branched Nanowire Heterostructures* (BNwHs) y *Nanowire Heterojunctions* (NWHs), en los cuales una molécula actúa como tronco y otra constituye múltiples ramas laterales, denominadas “autopistas de la información”. Destaca el trabajo de Kong y col.¹⁷² en el cual se obtuvieron mediante crecimiento epitaxial controlado unas estructuras binarias ramificadas formadas por un tronco fibrilar de 1,4-dimetoxi-2,5-di[4’-(ciano)estiril]benceno (COPV) (**93**) con múltiples ramas de 2,4,5-trifenilimidazol (TPI) (**65**).

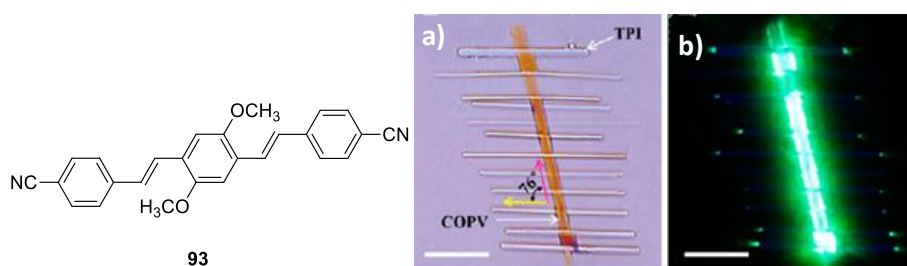


Figura 2.29. a) Estructura binaria ramificada formada por COPV y TPI. b) Imagen de microscopía de fluorescencia de la estructura formada por COPV y TPI.

Otro ejemplo es el descrito por Liao y col. en el que se utilizó perileno (**94**) y 2,2’-((1*E*,1’*E*)-1,4-fenilenbis(eteno-2,1-diil))dibenzonitrilo (*o*-BCB) (**68**) dando lugar a heteroestructuras que pueden conducir varias señales a la vez, poseer distintos canales y son conmutables debido a la combinación de modos activos y pasivos (**Figura 2.30**). Estas nuevas estructuras, poseen una gran aplicabilidad en circuitos fotónicos integrados multifuncionales a nanoescala.²⁰⁸

²⁰⁸ Z. Li, Y. Tao, X. Wang, L. Liao., *ACS Photonics*, **2018**, *5*, 3763-3771.

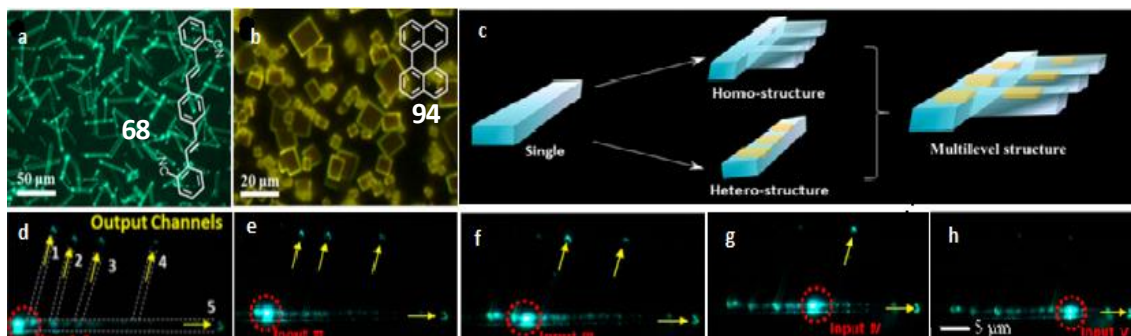


Figura 2.30. a-b) Estructuras formadas por el autoensamblaje de *o*-BCB y perileno; c) Esquema representativo donde se muestran los tipos de estructuras que se pueden obtener a partir de perileno y *o*-BCB; d-h) Imágenes de microscopía óptica confocal de las heteroestructuras formadas, excitando en diferentes puntos.

Recientemente se han publicado también guías de onda quirales²⁰⁹ y anisotrópicas.²¹⁰

Por todo lo anteriormente expuesto, queda demostrado la potencialidad de las guías de onda ópticas.

2.2.5. Aportaciones de nuestro grupo de investigación en el desarrollo de guías de onda óptica.

En los últimos años, una parte importante de la investigación de nuestro grupo ha estado centrada en el diseño y síntesis de nuevos compuestos que han demostrado tener potencial aplicación como nanoguías de onda óptica. Entre ellos destacan los derivados alquinílicos de los núcleos de *4H*-1,2,4-triazol,^{211,212} *2H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol,^{213,214} 1,3,4-tiadiazol y benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol.^{215,216}

En los dos primeros trabajos, se sintetizaron derivados alquinílicos del núcleo de *4H*-1,2,4-triazol (**95** y **96**) (**Figura 2.31**), se autoensamblaron empleando la técnica de difusión lenta y se estudió su comportamiento como guías de onda óptica mediante microscopía confocal. Los derivados **95b**, **96a** y **96b** formaron agregados fibrilares con

²⁰⁹ N. Mitetelo, D. Venkatakrishnarao, J. Ravi, M. Popov, E. Mamonov, T. V. Murzina, R. Chandrasekar, *Adv. Optical Mater.*, **2019**, *7*, 1801775.

²¹⁰ a) Z. Ding, H. Shang, Y. Geng, S-T. Zhang, Z. Huo, Z. Yang, B. Li, W. Xu, S. Jiang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, *12*, 4585–4592. b) Q. Bao, B. M. Goh, B. Yan, T. Ting Yu, Z. Shen, K. P. Loh, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3661–3666.

²¹¹ D. Cáceres, C. Cebrián, A. M. Rodríguez, J. R. Carrillo, Á. Díaz-Ortiz, P. Prieto, F. Aparicio, F. García, L. Sánchez, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 621–623.

²¹² M. J. Pastor, I. Torres, C. Cebrián, J. R. Carrillo, A. Díaz-Ortiz, E. Matesanz, J. Buendía, F. García, J. Barberá, P. Prieto, L. Sánchez, *Chem.- A Eur. J.*, **2015**, *21*, 1795–1802.

²¹³ I. Torres, J. R. Carrillo, A. Díaz-Ortiz, R. Martín, M. V. Gómez, L. Stegemann, C. A. Strassert, J. Orduna, J. Buendía, E. E. Greciano, J. S. Valera, E. Matesanz, L. Sánchez, P. Prieto, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 36544–36553.

²¹⁴ I. Torres, A. Díaz-Ortiz, L. Sánchez, J. Orduna, M. J. Blesa, J. R. Carrillo, P. Prieto, *Dyes and Pigments*, **2017**, *142*, 212–225.

²¹⁵ R. Martín, P. Prieto, J. R. Carrillo, I. Torres, C. A. Strassert, K. Soloviova, A. M. Rodríguez, L. Sánchez, Á. Díaz-Ortiz, *Dyes and Pigments*, **2018**, *151*, 327–334.

²¹⁶ I. Torres-Moya, R. Martín, Á. Díaz-Ortiz, P. Prieto, J. R. Carrillo, *Isr. J. Chem.*, **2018**, *58*, 827–836.

comportamiento como guías de onda 1D en las que se observaba una emisión brillante en los extremos y una emisión relativamente débil en el cuerpo de la fibra (**Figura 2.31b-d**). Por el contrario, el derivado **95a** dio lugar a un cristal rectangular que resultó ser una guía de onda 2D, capaz de guiar la luz en dos dimensiones (**Figura 2.31a**).^{211,212}

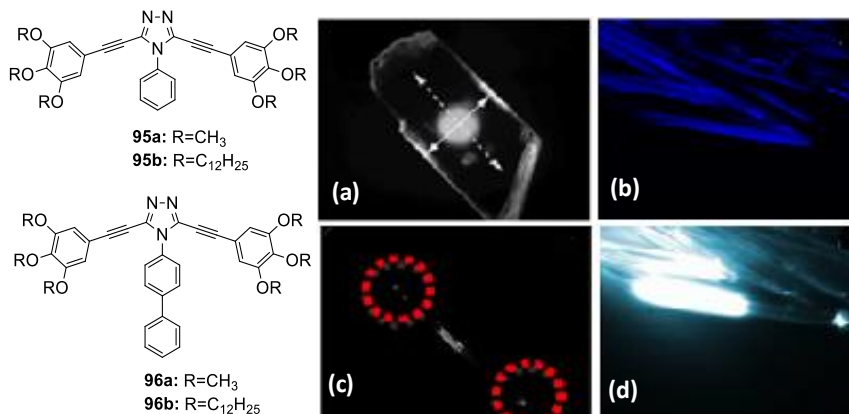


Figura 2.31. Imágenes de microscopía confocal de las guías de onda formadas por los compuestos **95a** (a), **95b** (b), **96a** (c) y **96b** (d).

Por otro lado, se sintetizaron una serie de derivados alquinílicos del núcleo de *2H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol con estructura en forma de T. Estos compuestos fueron capaces de autoensamblarse formando guías de onda fibrilares con emisión en el verde, rojo o azul (**Tabla 2.2**).^{213, 214}

Tabla 2.2. Imágenes SEM de agregados obtenidos a partir de los derivados alquinílicos de *2H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol **41** sintetizados y sus imágenes de microscopía confocal.

Ar	Ar					
Imagen SEM de los agregados						
Luz azul						
Luz verde						
Luz roja						

Posteriormente, se describió el dopaje con grafeno de la guía de onda basada en el derivado alquinílico de benzotriazol **41f**, logrando una guía de onda más selectiva que pasó de emitir en los colores rojo y verde a solo emitir en el verde.²¹⁷

Con el fin de aunar las excelentes propiedades de autoensamblaje mostradas por los derivados de triazol y las buenas propiedades fotoluminiscentes de los análogos de tiadiazol, se llevó a cabo la formación de estructuras co-ensambladas utilizando como molécula anfitriona el compuesto **97**, que forma microcristales muy bien definidos con una emisión en el azul y verde cercano, y como moléculas huésped se utilizaron los derivados de benzotiadiazol **98b** y **99**, que presentaron buenas propiedades fotoluminiscentes en la región del verde y del rojo del espectro electromagnético. Se estudiaron las propiedades de guía de onda de los cristales co-ensamblados empleando la técnica de microscopía de fluorescencia y se pudo observar que la presencia de diferentes proporciones de agente dopante en la estructura puede modificar las propiedades de guía de onda del compuesto puro (**Figura 2.32**).²¹⁶

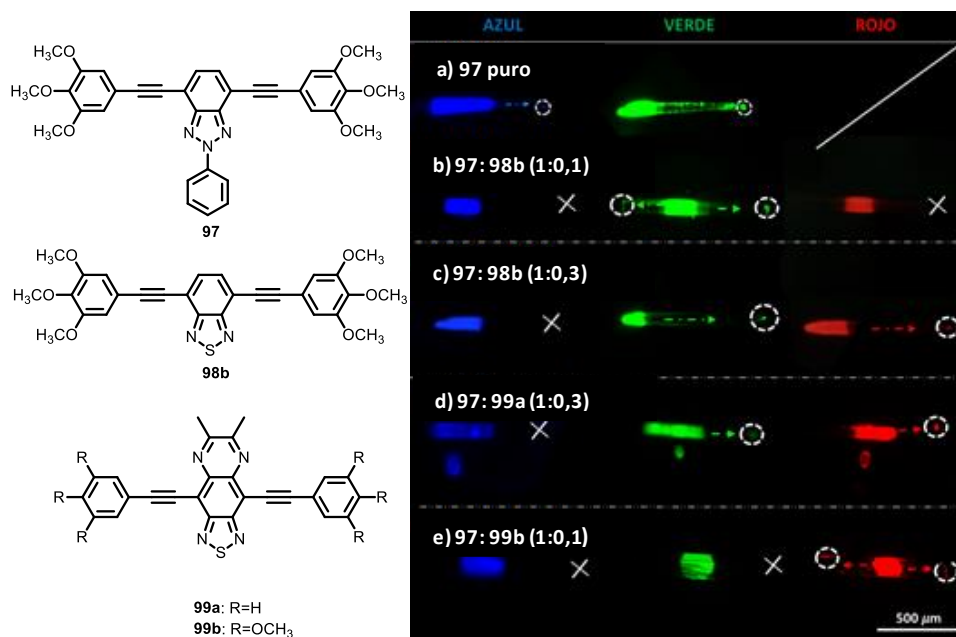


Figura 2.32. Imágenes de microscopía de fluorescencia de microcristales de: a) compuesto **97** puro, b) cristales co-ensamblados de los compuestos **97:98b** en proporción molar 1:0.1, c) cristales co-ensamblados de los compuestos **97:98b** en proporción molar 1:0.3, d) cristales co-ensamblados de los compuestos **97:99a** en proporción molar 1:0.3, e) cristales co-ensamblados de los compuestos **97:99b** en proporción molar 1:0.1. En todos los casos los cristales fueron irradiados en un extremo utilizando luz de distinta longitud de onda: azul: λ_{ex} =340-360 nm, λ_{em} =400-500 nm; verde: λ_{ex} =430-480 nm, λ_{em} =500-580 nm; rojo: λ_{ex} =540-560 nm λ_{em} =580-690 nm. La luz propagada al final del cristal se destaca con un círculo blanco en línea discontinua y la dirección de la luz a través del cristal mediante flechas de colores. En aquellos casos en los que no se observa propagación de la luz se muestra una cruz blanca.

²¹⁷ I. Torres, J. M. González-Domínguez, A. Díaz-Ortiz, C. Romero-Nieto, F. Rominger, E. Vázquez, J. R. Carrillo, P. Prieto, *Org. Electron.*, **2019**, *68*, 1-8.

Por último, en colaboración con el Dr. Chandrasekar (Universidad de Hyderabad, India), se obtuvieron guías de onda ópticas flexibles en forma de T y Δ a partir del compuesto 1,4-bis(2-cianofeniletinil)benceno (**100**) mediante crecimiento en fase vapor. En estas estructuras se observó la dirección de propagación de la luz cuando son excitadas en diferentes puntos (**Figura 2.33**).²¹⁸

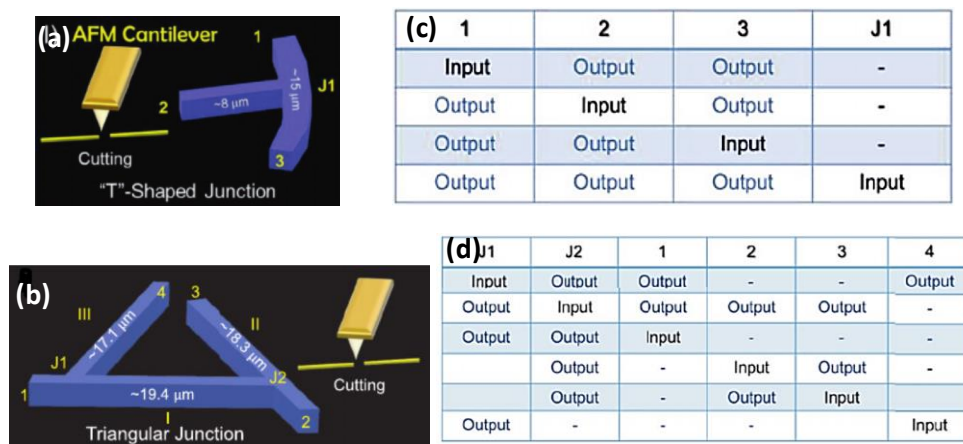


Figura 2.33. Representaciones esquemáticas de las guías de onda en forma de T (a) y Δ (c) y tablas donde se muestran los puntos de excitación y salida de la luz en las guías de onda en forma de T (b) y Δ (d).

2.3. Discusión de resultados

2.3.1. Derivados alquenílicos de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol

Debido a los excelentes resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación en la obtención de guías de onda basadas en derivados alquenílicos de azoles y benzoazoles y con el fin de ahondar en el conocimiento de estas estructuras, en este Capítulo se plantea el estudio de nuevos derivados. Para conocer qué características debe tener un compuesto orgánico y sus agregados para comportarse como guía de onda es necesario establecer relaciones estructura/propiedad. Por ello, en esta Tesis Doctoral, se planteó inicialmente el estudio de derivados alquenílicos del benzotriazol (**45**) análogos a los derivados alquenílicos **41**, anteriormente sintetizados por nuestro grupo de investigación. En estos nuevos derivados, la presencia de dobles en lugar de triples enlaces, provoca un aumento en el nivel de π -conjugación de las moléculas, lo que puede dar lugar a una modificación en las propiedades fotónicas de las mismas. Por tanto, el objetivo de estudiar las propiedades como guías de onda óptica de estos derivados era observar la influencia de este pequeño cambio estructural en las propiedades fotónicas.

Además del estudio de las propiedades como guías de onda óptica de los derivados alquenílicos **45**, cuya síntesis está descrita en el **Capítulo 1**, se decidió llevar a

²¹⁸ V. Vinay, C. Tardío, I. Torres-Moya, A. M. Rodríguez, A. V. Kumar, M. Annadhasan, A. de la Hoz, P. Prieto, R. Chandrasekar, *Small*, **2020**, 2006795.

cabo la síntesis de dos nuevos derivados alquenílicos de benzotriazol **101** (Figura 2.34). En estos nuevos derivados **101** se sustituyen los grupos trifluorometilos presentes en el anillo de benzotriazol por hidrógenos. De esta manera, tendríamos dos anillos de BTZ con distinta capacidad aceptora.

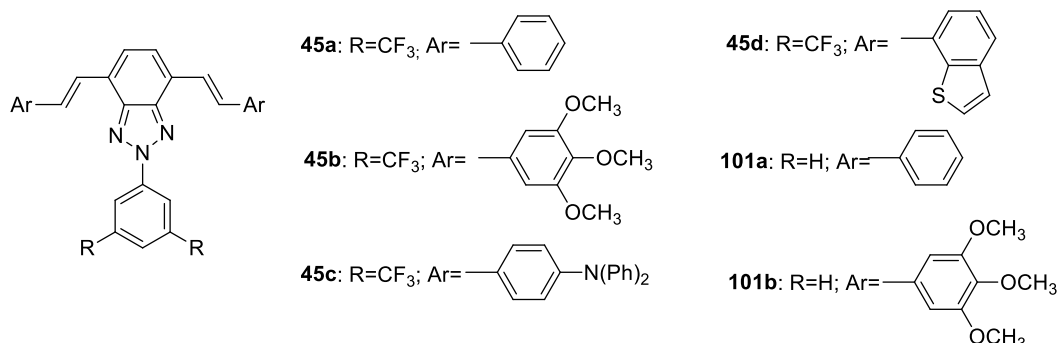
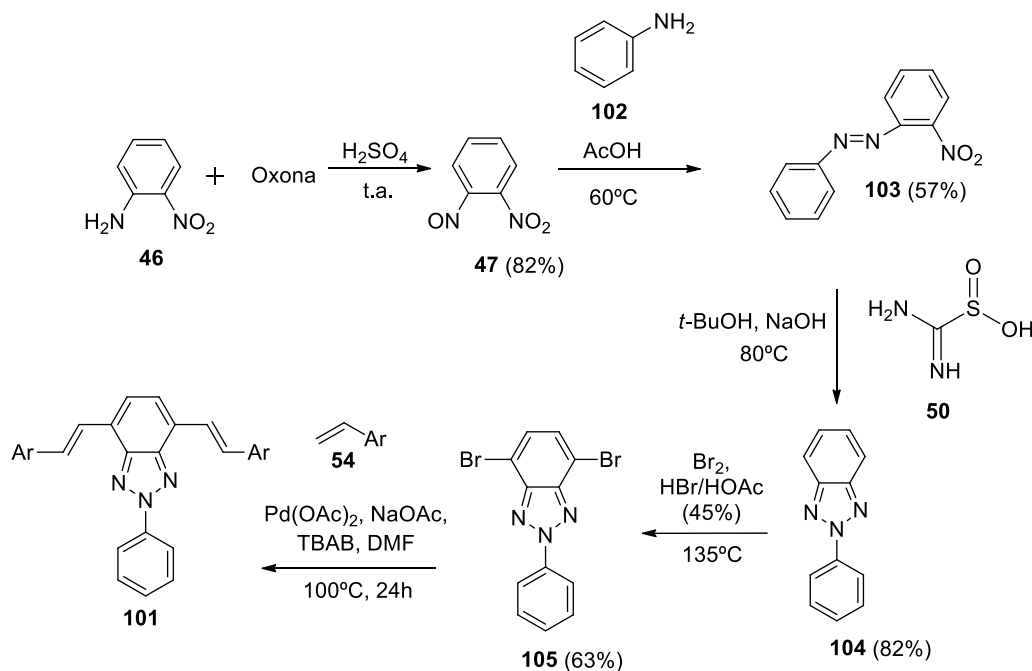


Figura 2.34. Derivados alquenílicos de benzotriazol **45** y **101**.

2.3.1.1. Síntesis de los derivados alquenílicos derivados del núcleo de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol **101**.

Para llevar a cabo la síntesis de los derivados **101** se siguió la misma ruta sintética que se utilizó para sintetizar los compuestos **45**. En primer lugar, fue necesaria la síntesis del núcleo de benzotriazol dibromado **105**. A continuación, se sintetizaron los derivados etilénicos **54** mediante una reacción de Wittig a partir de los correspondientes aldehídos y, por último, éstos se acoplaron al núcleo de benzotriazol **105** a través de una reacción de acoplamiento C-C tipo Heck (Esquema 2.1).



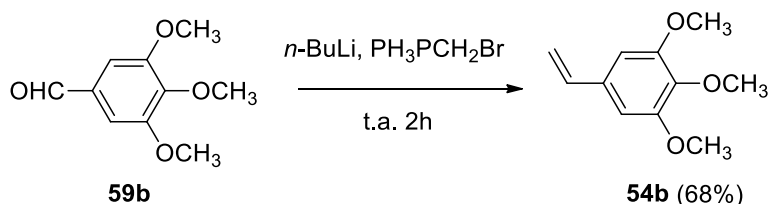
Esquema 2.1. Esquema de síntesis de los derivados alquenílicos de benzotriazol **101**.

a) Síntesis del derivado de benzotriazol **105**

De manera análoga al compuesto 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-dibromo-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (**52**) previamente sintetizado en el **Capítulo 1**, el derivado de benzotriazol **105** se sintetizó de acuerdo a los procedimientos descritos previamente,^{88,89} con la única diferencia del empleo de anilina (**102**) en lugar de 3,5-bis(trifluorometil)anilina (**48**) en la formación del azocompuesto. De esta manera, se obtuvieron los compuestos **103**, **104** y **105** con unos rendimientos del 57, 82 y 63%, respectivamente (**Esquema 2.1**).

b) Síntesis de derivados etilénicos

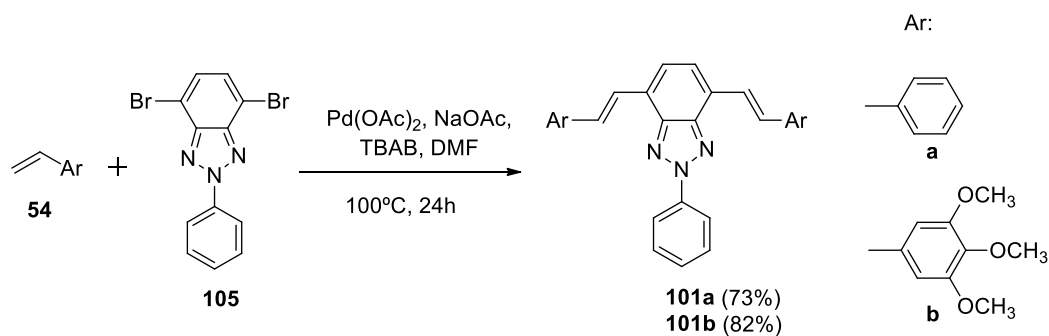
Para llevar a cabo la reacción de Heck, además del núcleo de benzotriazol dibromado **105** previamente obtenido, era necesaria la síntesis de los derivados etilénicos electrodonadores **54**. Tal y como se ha explicado en el **Capítulo 1**, la obtención de estos compuestos se podía llevar a cabo mediante reducción de los derivados alquínílicos correspondientes o mediante una reacción de Wittig a partir de los correspondientes aldehídos **59**. En este caso, el derivado **54a** estaba disponible comercialmente, y el derivado **54b** se obtuvo a partir del correspondiente aldehído mediante reacción de Wittig debido a la sencillez y eficacia de este procedimiento. De esta manera, a partir de 3,4,5-trimetoxibenzaldehído (**59b**) y $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}$ se obtuvo el compuesto **54b** con un rendimiento del 68% (**Esquema 2.2**).¹⁰⁶



Esquema 2.2. Síntesis del derivado **54b** mediante reacción de Wittig.

c) Síntesis de los derivados alquénílicos **101** mediante reacción de acoplamiento C-C tipo Heck.

Basándonos en las observaciones reseñadas en el **Capítulo 1**, la reacción de acoplamiento C-C se llevó a cabo empleando la reacción de tipo Heck. Para ello, se empleó el mismo procedimiento que se utilizó para la síntesis de los derivados **45a-c**, en el que se empleaba diacetato de paladio como catalizador, bromuro de tetrabutylamonio, acetato sódico como base y DMF como disolvente.¹⁰⁸ Así se obtuvieron los compuestos **101a** y **101b** con unos excelentes rendimientos del 73 y 82%, respectivamente (**Esquema 2.3**).


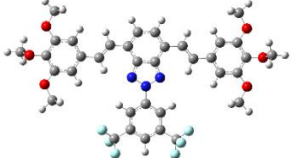
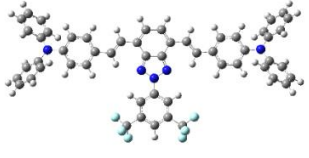

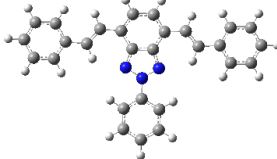
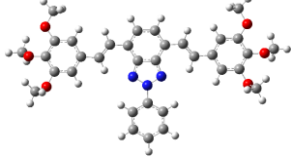


Esquema 2.3. Síntesis de derivados etilénicos **101** mediante reacción de Heck.

2.3.1.2. Cálculos computacionales

Al igual que en el **Capítulo 1**, se llevaron a cabo cálculos computacionales con el objetivo de obtener información sobre las propiedades moleculares de los compuestos **101**. Se obtuvieron las topologías y valores energéticos de los orbitales moleculares frontera empleando el programa Gaussian 16, el nivel de cálculo B3LYP y la base 6-31G(d,p) (**Tabla 2.3**).

Tabla 2.3. Topologías y valores de los orbitales moleculares frontera de los derivados alquénicos de benzotriazol **45** y **101** obtenidos mediante cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Gap (eV)
 45a	-5,24	-2,54	2,7
 45b	-5	-2,517	2,48
 45c	-4,66	-2,41	2,25
 45d	-5,18	-2,58	2,59
 101a	-5,06	-2,23	2,83
 101b	-4,9	-2,16	2,74

Como se puede observar en la **Tabla 2.3**, a excepción del compuesto **45c**, que cuenta con dos grupos trifenilamino voluminosos, el resto de moléculas presentan una

gran planaridad, lo cual puede ayudar a la capacidad de formar estructuras supramoleculares definidas que se comporten como guías de onda ópticas.

Al igual que en los compuestos **45**, en los derivados **101** que carecen de los grupos trifluorometilo el orbital molecular HOMO se sitúa a lo largo de la rama horizontal de la molécula, mientras que el orbital LUMO se sitúa principalmente en la parte vertical de la misma. De esta manera, la modificación de los grupos periféricos electrodonadores influye en mayor medida en el orbital molecular HOMO, de modo que al aumentar el carácter electrodonador de los grupos periféricos en el compuesto **101b** en comparación con el compuesto **101a**, se produce un aumento en la energía del orbital HOMO, dando lugar con ello a una disminución del band-gap. Por otro lado, la modificación de los sustituyentes del núcleo central (serie **45** vs serie **101**) afecta en mayor medida al orbital molecular LUMO, de tal manera que cuando se aumenta el carácter electroceptor del núcleo, se produce una disminución de energía del orbital molecular LUMO, y con ello una disminución del band-gap. Así, los compuestos de la serie **45** que, debido a la presencia de los grupos trifluorometilo, poseen un núcleo más electroattractor, presentan menores valores de band-gap que los compuestos de la serie **101**.

2.3.1.3. Estudio de autoensamblaje

Tal y como se ha comentado en el Apartado 2.1, las guías de onda ópticas orgánicas no están formadas por moléculas individuales, sino por agregados supramoleculares. Por este motivo, una vez sintetizados los compuestos deseados, se llevó a cabo el proceso de autoensamblaje para la obtención de las estructuras supramoleculares que puedan comportarse como guías de onda óptica. Para ello, se empleó la técnica de la difusión lenta, que consiste en disolver el compuesto en un disolvente "rico" (disolvente en el cual el compuesto es soluble) en el interior de un vial pequeño. Este vial (sin tapa) se introduce dentro de otro de mayor tamaño que contiene un disolvente "pobre" (disolvente en el cual el compuesto es muy poco soluble o totalmente insoluble) y el sistema se cierra. Con el paso del tiempo los vapores del disolvente pobre entran en contacto con la disolución de nuestro compuesto y tiene lugar la formación de los correspondientes agregados supramoleculares en el interior del vial pequeño (**Figura 2.35**).

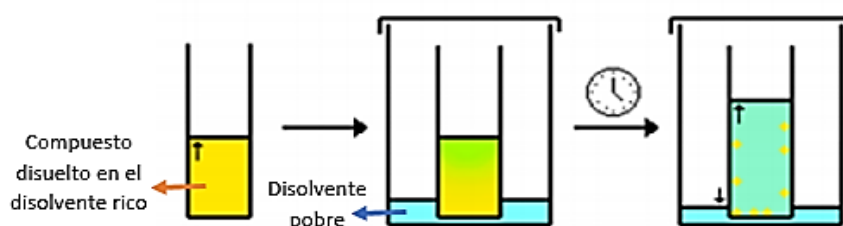


Figura 2.35. Formación de agregados supramoleculares mediante la técnica de difusión lenta.

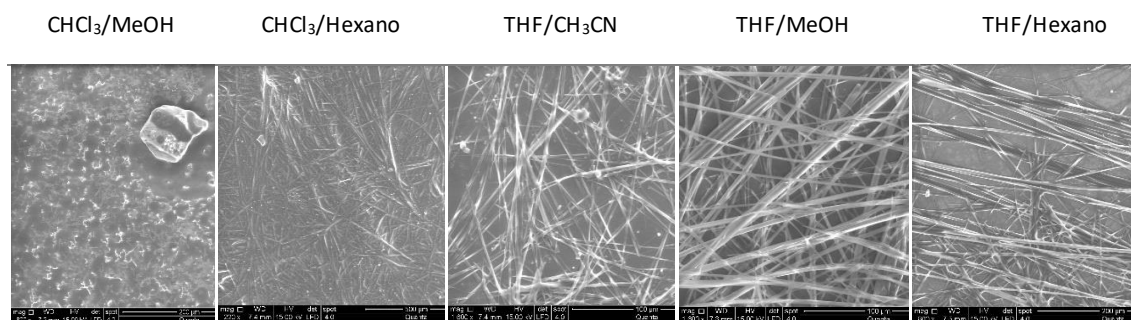
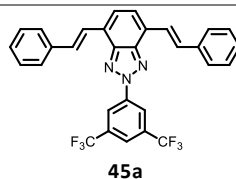
Se intentaron optimizar las condiciones más favorables para que tenga lugar la formación de estructuras supramoleculares, pero no existen unas condiciones de agregación ideales y homogéneas para todos los compuestos, ya que la formación de las mismas depende de la estructura molecular de cada compuesto.

Para llevar a cabo la difusión lenta se utilizó 1 mg de compuesto sintetizado, 1 mL de disolvente rico y 4 mL de disolvente pobre. Es muy importante la elección de la mezcla de disolventes a emplear, y por este motivo antes de llevar a cabo la técnica de difusión lenta se hizo un estudio de la solubilidad de cada compuesto, aunque por lo general, como disolventes ricos se emplean THF, CHCl_3 y CH_2Cl_2 , y como disolventes pobres se utilizan acetonitrilo, metanol, etanol y hexano. La temperatura y el tiempo de agregación varían mucho dependiendo de las características estructurales de cada compuesto, pero generalmente el proceso de formación de estructuras supramoleculares se suele llevar a cabo a una temperatura de unos 20°C , y los agregados aparecen al cabo de una semana aproximadamente.

Una vez se observó la aparición de agregados supramoleculares en los viales, estos agregados se depositaron en pequeños sustratos de vidrio, y se analizó su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para el compuesto **45a** se prepararon los agregados empleando las condiciones anteriormente detalladas (1 mg de compuesto, 1 mL de disolvente rico y 4 mL de disolvente pobre), y tras llevar a cabo un estudio de su solubilidad, se utilizaron THF y CHCl_3 como disolventes ricos, y acetonitrilo, hexano y metanol como disolventes pobres. En la **Tabla 2.4** se muestran las imágenes SEM de los agregados supramoleculares obtenidos a partir del compuesto **45a** en las diferentes mezclas de disolventes. Aunque se prepararon agregados en seis combinaciones de disolventes, en la **Tabla 2.4** sólo se muestran cinco de ellas debido a que en la mezcla $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ no se observó la formación de ningún tipo de estructura supramolecular, es decir, el compuesto permanecía disuelto en el disolvente rico.

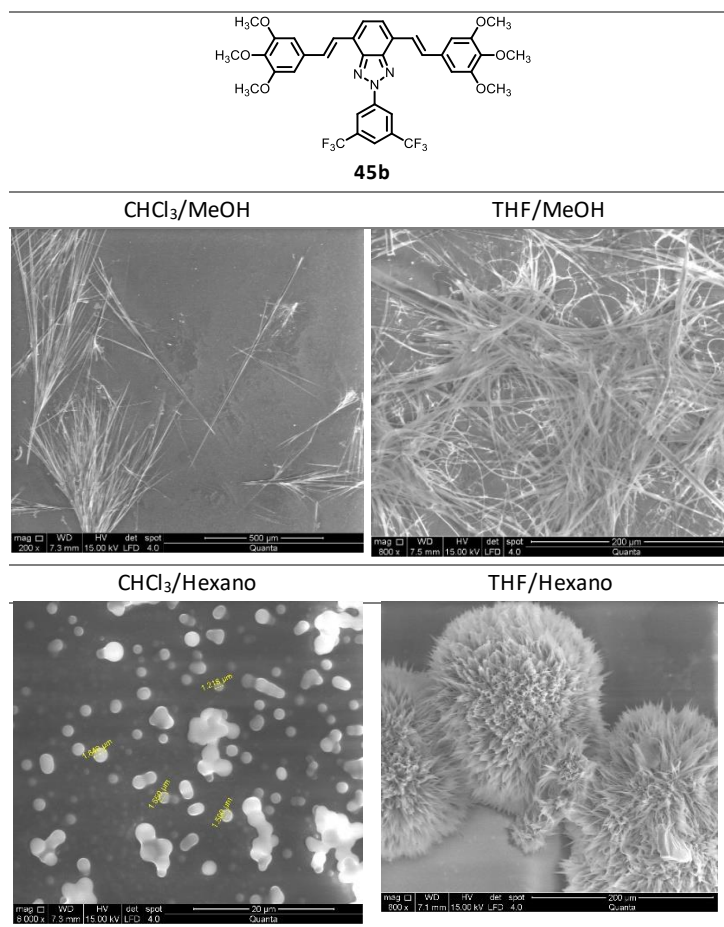
Tabla 2.4. Imágenes SEM de las estructuras formadas por autoensamblaje del compuesto **45a** en diversas mezclas de disolventes.



En prácticamente todas las combinaciones de disolventes empleadas, el compuesto **45a** autoensambló dando lugar a estructuras supramoleculares en forma de fibras cilíndricas muy finas, siendo THF/MeOH la mejor combinación de disolventes ya que se obtuvieron fibras más definidas de hasta 5 mm de longitud. Sin embargo, cuando se utilizó la combinación de disolventes CHCl₃/MeOH se obtuvieron precipitados amorfos.

Para la obtención de agregados a partir del compuesto **45b** se emplearon las mismas condiciones y combinaciones de disolventes descritas para el compuesto **45a**. Cuando se emplearon las combinaciones de disolventes CHCl₃/MeOH y THF/MeOH se obtuvieron, en ambos casos, estructuras supramoleculares en forma de fibras cilíndricas, pero las fibras obtenidas con CHCl₃/MeOH eran rígidas, mientras que las obtenidas con THF/MeOH eran más flexibles. Por otro lado, al emplear la combinación de disolventes CHCl₃/Hexano se obtuvieron estructuras supramoleculares en forma de esferas, y al emplear la mezcla THF/Hexano se obtuvieron estructuras en forma de flor (**Tabla 2.5**).

Tabla 2.5. Imágenes SEM de las estructuras formadas por autoensamblaje del compuesto **45b** en diversas mezclas de disolventes.



Con el fin de mostrar la influencia de las condiciones de agregación en la estructura de los agregados supramoleculares finales, además de modificar la mezcla de disolventes utilizada para la cristalización, se hicieron ensayos en los que se empleaba CHCl₃/MeOH como mezcla de disolvente y se modificaba la cantidad de compuesto **45b** empleado, así como la temperatura de agregación. Se eligió esta combinación de disolventes ya que con ella se obtuvieron estructuras supramoleculares organizadas, tal y como se acaba de observar.

En la **Tabla 2.6** se puede observar cómo al disminuir la temperatura de cristalización de 20 a 0°C, en lugar de obtenerse agregados supramoleculares, se obtuvieron precipitados amorfos. Por otro lado, al modificar la cantidad de compuesto **45b** empleado se puede observar que con 1 mg se obtuvieron fibras cilíndricas, con 0,5 mg se obtuvieron fibras rectangulares, y con 1,5 mg se daba lugar a precipitados amorfos. En base a estos resultados, se puede concluir que pequeñas modificaciones en las condiciones de agregación pueden dar lugar a grandes cambios en la estructura y morfología de los agregados supramoleculares obtenidos.

Tabla 2.6. Imágenes SEM de los agregados obtenidos a partir de **45b** modificando las condiciones de agregación.

Imágenes SEM	mg de 45b		
	1	0,5	1,5
T^a (°C)	0	20	20

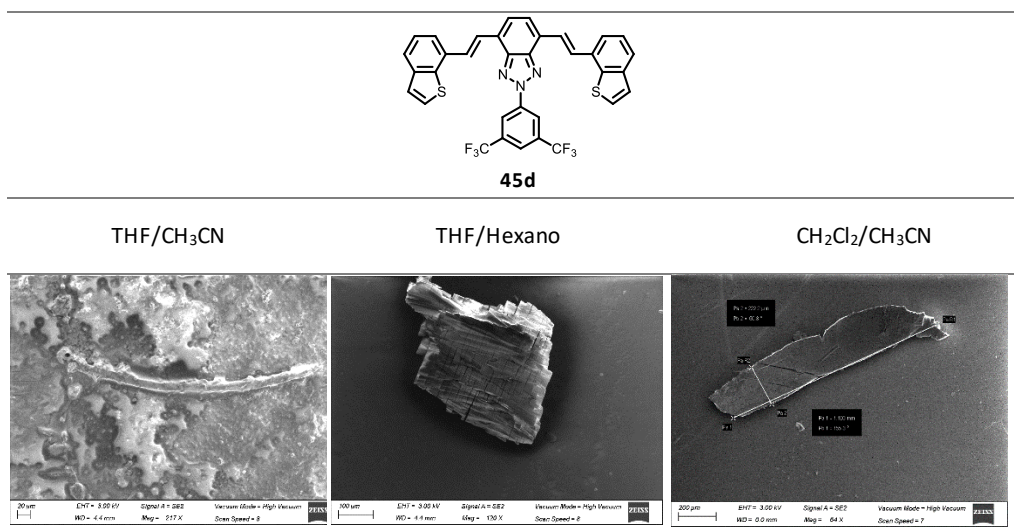
En el caso del compuesto **45c**, se obtuvieron agregados supramoleculares bien definidos en forma de cinta empleando las mezclas de disolventes $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ y $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, mientras que el resto de combinaciones dio lugar a estructuras amorfas (**Tabla 2.7**).

Tabla 2.7. Imágenes SEM de los agregados supramoleculares obtenidos por autoensamblaje del compuesto **45c**.

<p style="text-align: center;">45c</p>			
$\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$	THF/MeOH	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$

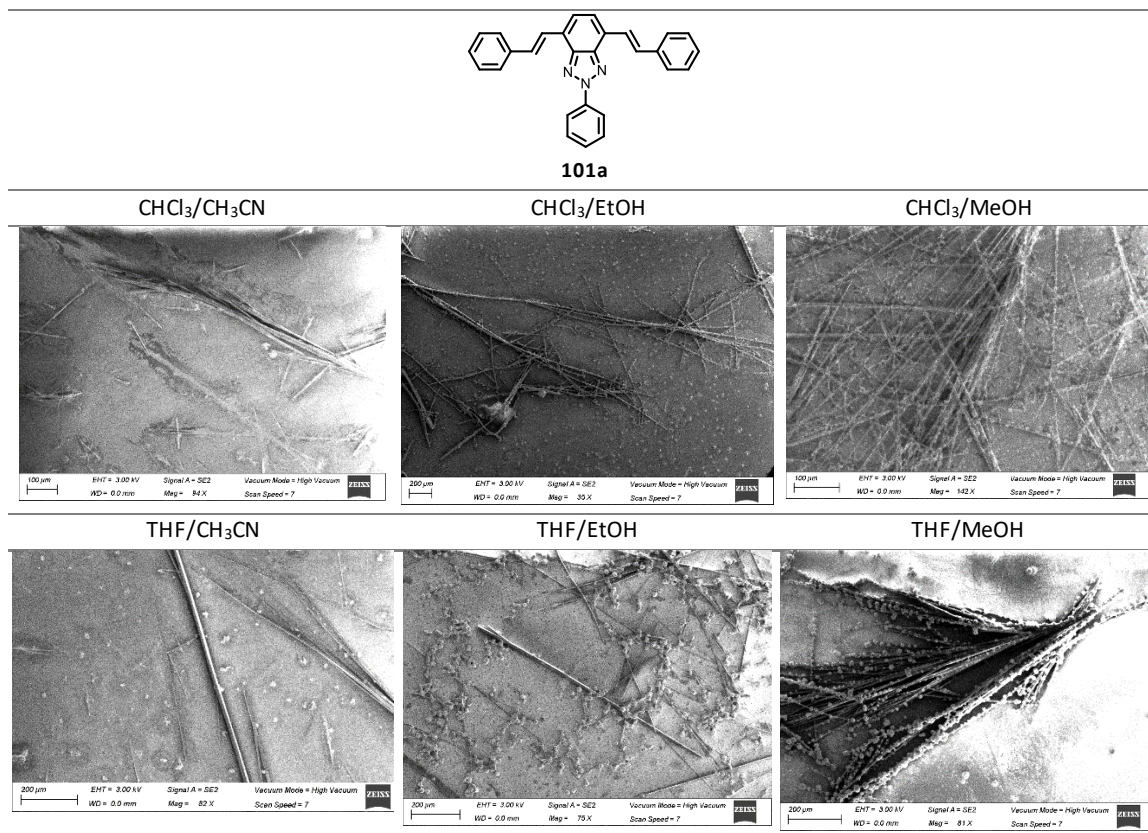
El compuesto **45d** mostró una baja tendencia a formar agregados supramoleculares, ya que se obtuvieron únicamente estructuras amorfas en todas las combinaciones de disolventes empleadas (**Tabla 2.8**).

Tabla 2.8. Estructuras formadas por autoensamblaje del compuesto **45d**.



Por otro lado, el compuesto **101a** dio lugar a agregados supramoleculares en forma de varillas en todas las combinaciones de disolventes, siendo THF/CH₃CN la mejor mezcla, ya que dio lugar a las estructuras más definidas (**Tabla 2.9**).

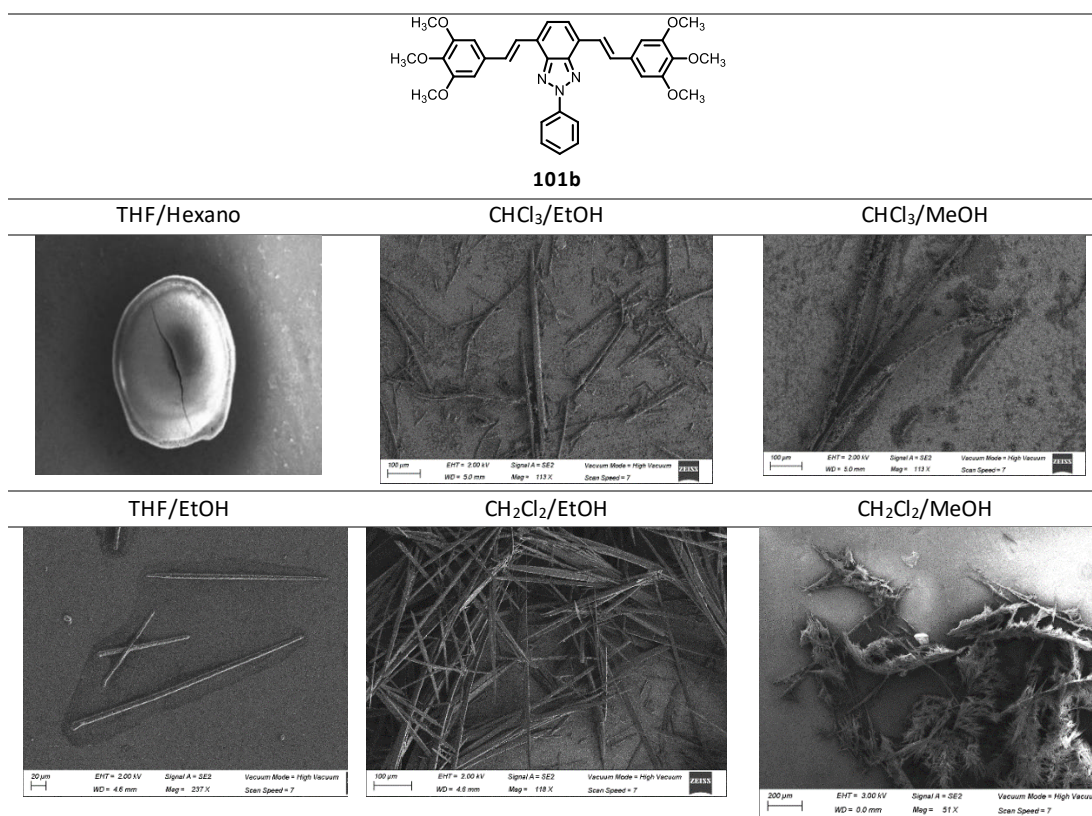
Tabla 2.9. Imágenes SEM de los agregados supramoleculares formados por autoensamblaje de **101a** en diferentes combinaciones de disolventes.



Por último, el compuesto **101b** autoensambló formando agregados supramoleculares muy bien definidos en forma de agujas en las mezclas THF/EtOH y

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. En las mezclas $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ y $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ también se formaron agregados en forma de fibras, pero estas fibras tenían estructuras menos definidas, eran más amorfas. Este compuesto tiene baja tendencia a formar estructuras supramoleculares en THF/Hexano y $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, ya que en estas mezclas solo se obtuvieron materiales amorfos (**Tabla 2.10**).

Tabla 2.10. Imágenes SEM de los agregados supramoleculares formados por autoensamblaje de **101b** en diferentes combinaciones de disolventes.



Tras analizar los agregados supramoleculares obtenidos por autoensamblaje de los derivados alquenílicos de benzotriazol **45** y **101**, se pudieron sacar varias conclusiones: (i) las mejores estructuras supramoleculares obtenidas son las formadas por autoensamblaje del compuesto **101b**, y esto puede ser debido a los grupos OCH_3 , ya que en nuestro grupo de investigación ya se había observado que la presencia de estos grupos en los compuestos, permite interacciones no covalentes por puentes de hidrógeno entre las moléculas vecinas; (ii) contrariamente a lo que cabría esperar y, a pesar de que está descrito que el grupo CF_3 contribuye a la formación de buenas estructuras supramoleculares, los compuestos **101a** y **101b** dieron lugar a estructuras supramoleculares más definidas; (iii) el compuesto **45d** quedó automáticamente descartado para ser candidato como guía de onda óptica, ya que solo dio lugar a estructuras amorfas mal definidas; (iv) los disolventes pobres metanol y etanol son los que dieron lugar a estructuras más definidas, mientras que cuando se usó hexano en todos los casos se obtuvieron estructuras amorfas o mal definidas; (v) el proceso de

autoensamblaje depende fuertemente de la estructura química del compuesto y pequeñas modificaciones estructurales pueden dar lugar a cambios importantes en el proceso de autoensamblaje.

Desafortunadamente, los cristales obtenidos a partir de estos compuestos no presentaron el grosor y tamaño adecuados para su análisis mediante difracción de Rayos X.

2.3.1.4. *Estudio de las propiedades como guías de onda ópticas.*

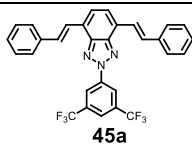

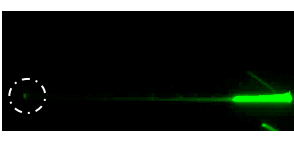

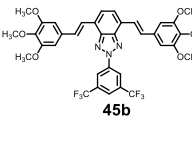
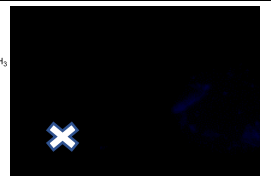

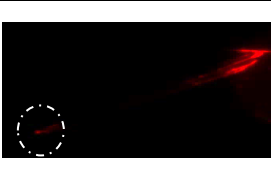
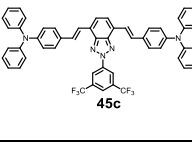
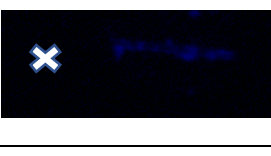
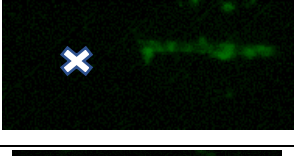
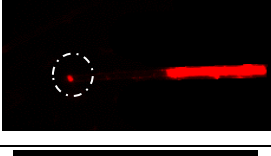
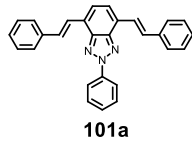
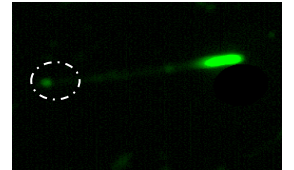
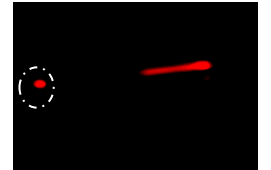
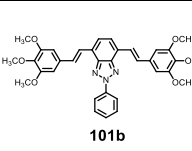

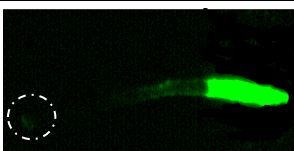

Tras ser estudiada mediante microscopía electrónica de barrido la morfología de las estructuras supramoleculares formadas a partir de los derivados alquenílicos sintetizados, se procedió a estudiar el comportamiento de dichas estructuras como guías de onda ópticas.

Tan sólo pueden comportarse como guías de onda ópticas aquellos materiales que poseen estructuras bien definidas. Por este motivo, se decidió estudiar el comportamiento como guía de onda óptica de todas las estructuras formadas a partir los derivados alquenílicos de benzotriazol, a excepción de las formadas a partir del derivado **45d**, ya que se trataba de precipitados amorfos.

Para llevar a cabo este estudio, se utilizó un microscopio de fluorescencia confocal acoplado a una cámara, las estructuras supramoleculares se depositaron sobre sustratos de vidrio y se irradiaron en un extremo con un haz de luz a diferentes longitudes de ondas: Azul: λ_{exc} = 340-360 nm, λ_{em} =400-500 nm; Verde: λ_{exc} = 430-480 nm, λ_{em} =500-580 nm; Rojo: λ_{exc} = 540-560 nm, λ_{em} =580-690 nm. Tras la excitación, se observó la capacidad de dichas estructuras de absorber y transmitir la luz incidente.

En la **Tabla 2.11** se muestran las imágenes de microscopía de fluorescencia de los agregados supramoleculares a partir de los compuestos **45** y **101**.

Tabla 2.11. Imágenes de microscopía de fluorescencia de los agregados formados a partir de los derivados alquénílicos **45a-c** y **101a,b**. Se muestra con círculos blancos discontinuos la propagación de la luz hacia el extremo opuesto a la excitación.

Compuesto	Azul	Verde	Rojo	Band-Gap (eV)
 45a				2,7
 45b				2,48
 45c				2,25
 101a				2,83
 101b				2,74

En algunos casos al incidir luz en un extremo de la fibra, se observó un punto luminiscente en el extremo opuesto, y una fluorescencia relativamente débil a lo largo del cuerpo de la misma, siendo esta una característica típica de las guías de onda ópticas.

Por otro lado, tal y como puede observarse en la **Tabla 2.11**, el color de las guías de onda ópticas obtenidas está asociado con los valores de band-gap. Los compuestos **45a**, **101a** y **101b** tienen un mayor valor de band-gap y fueron capaces de propagar luz en las longitudes de onda verde y roja; mientras que el resto de los compuestos al presentar menores valores de band-gap, solo fueron capaces de propagar luz en la región del rojo. Este es un hecho importante a la hora de diseñar dispositivos con longitudes de onda de emisión sintonizables.

2.3.2. Alquinil derivados de 2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina.

Con el objetivo de seguir profundizando en el estudio de la relación estructura-propiedad, se decidió estudiar una nueva familia de derivados alquinílicos de benzotriazol que siguen un patrón de diseño diferente. La estrategia empleada para diseñar estos nuevos compuestos se basa en la combinación de dos cromóforos dipolares en una misma estructura, es decir, un único núcleo aceptor de BTz se une electrónicamente a dos grupos dadores diferentes a través de los dos ejes de la molécula (**Figura 2.36**). De esta manera, en estos compuestos podemos distinguir un patrón D- π -A en el eje horizontal, y un sistema D-A en el vertical.

Para permitir esta combinación ortogonal, así como la incorporación de nuevos grupos electrodadores a la estructura, ahora la unidad BTz posee un anillo de pirazina en su parte superior, dando como resultado un núcleo de [1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina (TzQ) (**Figura 2.36**). Además, la integración de este fragmento TzQ implica un incremento del carácter electroceptor del núcleo central y, en consecuencia, una mejora de la π -conjugación a lo largo de la estructura. Este estudio pretende evaluar la posible influencia mutua entre los diversos grupos integrados en una misma estructura, y sus resultados sobre las propiedades de estos compuestos como guías de onda óptica.

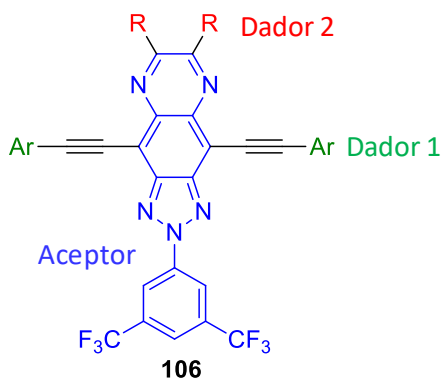
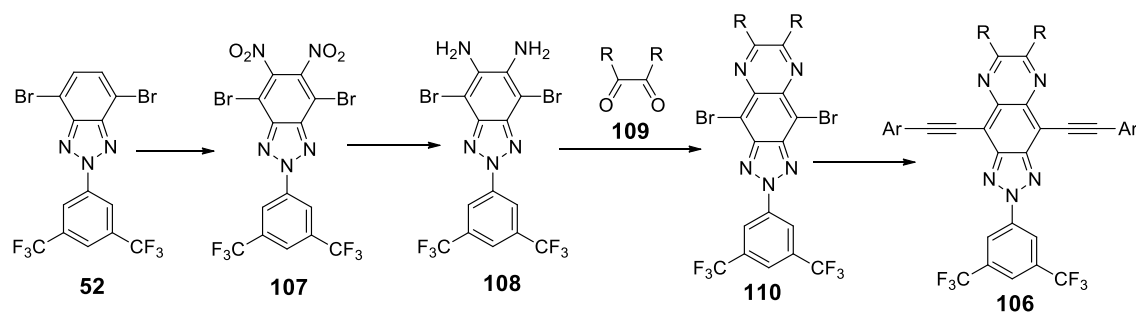


Figura 2.36. Estructura general de los sistemas multidor aceptor basados en TzQ. Diversos grupos de electrodadores (resaltados en verde y rojo) están unidos a un mismo núcleo electroceptor (azul).

2.3.2.1. Síntesis de los alquinil derivados de 2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina **106**

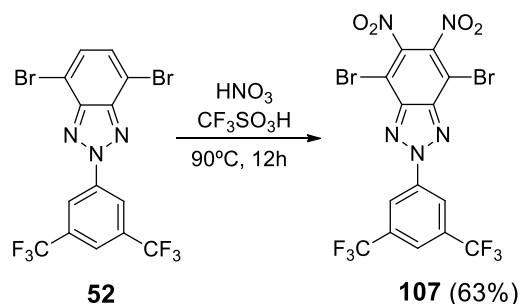
La síntesis de estos derivados consta de varios pasos. En el **Esquema 2.4** se muestra de forma simplificada la ruta sintética que se propuso para la obtención de estos derivados a partir del núcleo de benzotriazol dibromado **52**, previamente sintetizado (ver Sección 1.3.1.1).



Esquema 2.4. Ruta sintética para la obtención de los derivados **106**.

a) Síntesis de 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-dibromo-5,6-dinitro-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (**107**).

Para la síntesis del derivado **107** se realizó la nitración del núcleo de benzotriazol **52** empleando una mezcla de ácido nítrico y ácido trifluorometanosulfónico, obteniéndose sin necesidad de realizar más purificación el compuesto deseado como un sólido blanco con un rendimiento del 63% (**Esquema 2.5**). Esta reacción se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Gu y col.²¹⁹

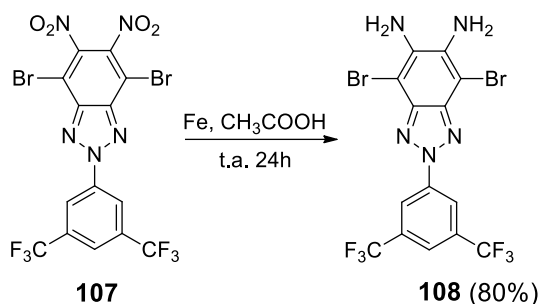


Esquema 2.5. Síntesis de 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-dibromo-5,6-dinitro-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (**107**).

b) Síntesis de 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-dibromo-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol-5,6-diamino (**108**).

Una vez sintetizado el derivado **107**, se llevó a cabo la reacción de reducción de los dos grupos nitro a grupos amino empleando hierro y ácido acético, obteniéndose así el derivado **108** con un rendimiento elevado del 80% (**Esquema 2.6**).²¹⁹

²¹⁹ P. Gu, J. Zhang, G. Long, Z. Wang, Q. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 3809-3814.



Esquema 2.6. Síntesis de 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-5,6-diamino (**108**).

c) Síntesis de las correspondientes dicetonas **109**.

Tras la obtención del derivado **108**, fue necesaria la síntesis de las correspondientes dicetonas con las cuales posteriormente reaccionaría este núcleo mediante una reacción de condensación para dar lugar a los productos **110**.

En la **Figura 2.37** se muestran todas las dicetonas propuestas para ser utilizadas. Las dicetonas **109a** y **109c** estaban disponibles comercialmente, mientras que las dicetonas **109b,d,e** fueron sintetizadas empleando los procedimientos descritos a continuación.

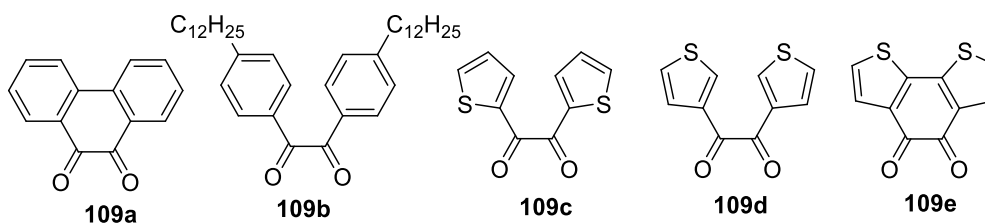
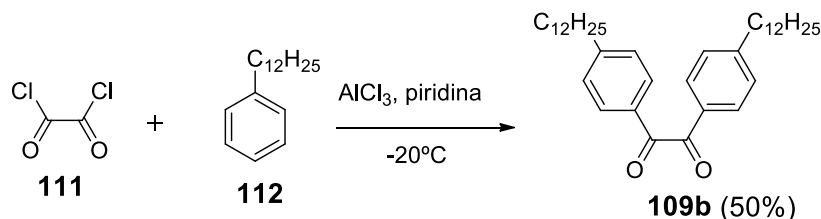


Figura 2.37. Dicetonas **109** propuestas a ser utilizadas.

- Síntesis de 1,2-bis(4-dodecilfenil)etano-1,2-diona (**109b**).

La síntesis de la dicetona **109b** se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Dallos y col.²²⁰ en el cual se hace reaccionar cloruro de oxalilo con dodecilbenceno, en presencia de AlCl_3 y piridina a -20°C . De esta manera, se obtuvo la dicetona **109b** con un rendimiento del 50% (**Esquema 2.7**).

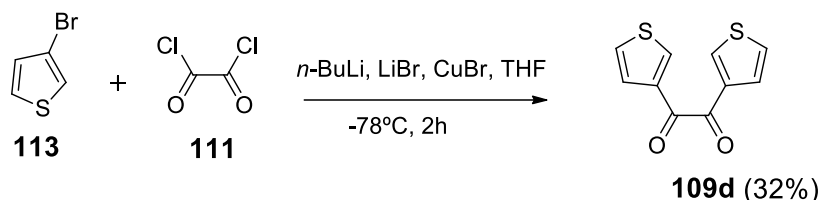


Esquema 2.7. Síntesis de 1,2-bis(4-dodecilfenil)etano-1,2-diona (**109b**).

²²⁰ T. Dallos, M. Hamburger, M. Baumgarten, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 1936- 1939.

- Síntesis de 1,2-di(tiofen-3-il)etano-1,2-diona (**109d**).

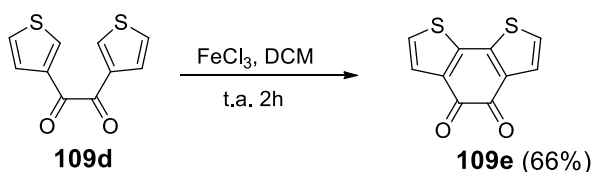
La dicetona **109d** se obtuvo a través de la reacción de 3-bromotiofeno con cloruro de oxalilo empleando *n*-BuLi, bromuro de litio, bromuro de cobre, y THF como disolvente. Para ello, se siguió el procedimiento descrito por Arroyave y col.²²¹ obteniéndose así la dicetona **109d** con un rendimiento del 32% (**Esquema 2.8**).



Esquema 2.8. Síntesis de 1,2-di(tiofen-3-il)etano-1,2-diona (**109d**).

- Síntesis de benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]ditiofeno-4,5-diona (**109e**).

Una vez sintetizada la dicetona **109d**, se llevó a cabo la reacción de ciclación de la misma, haciéndola reaccionar con cloruro de hierro en DCM durante 2h a temperatura ambiente obteniéndose así, la dicetona **109e** con un rendimiento del 66% (**Esquema 2.9**).²²¹



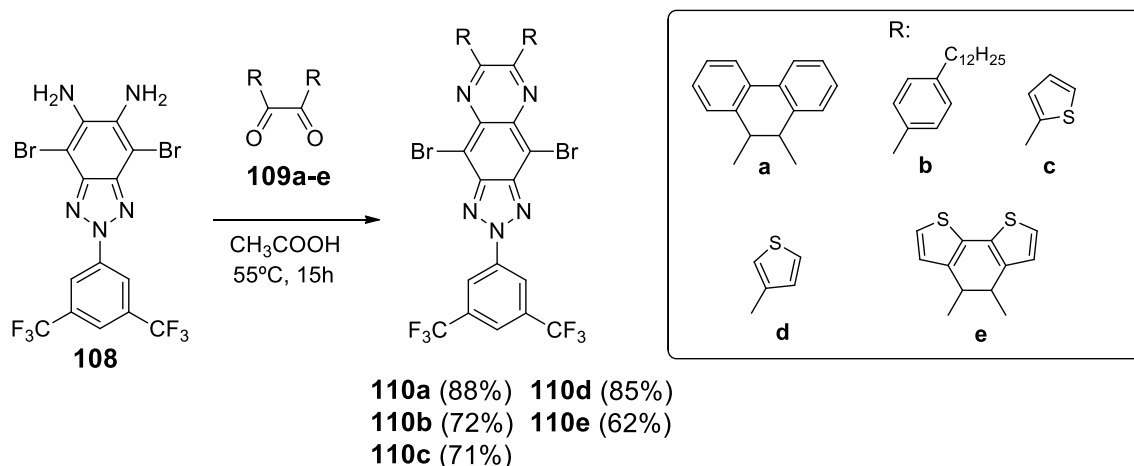
Esquema 2.9. Síntesis de benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]ditiofeno-4,5-diona (**109e**).

d) Síntesis de los derivados **110**.

Una vez sintetizado el intermedio de benzotriazol **108**, y las correspondientes dicetonas **109**, se procedió a la síntesis de los núcleos finales **110**. Para ello, se efectuó la reacción de condensación entre el derivado **108** y las dicetonas **109a-e** en ácido acético a 55°C durante 15 h, siguiendo el procedimiento descrito por An y col.²²² De esta manera, se obtuvieron los derivados **110** puros sin necesidad de realizar más purificación, con unos rendimientos que van de aceptables a buenos (**Esquema 2.10**).

²²¹ F. A. Arroyave, C. A. Richard, J. R. Reynolds, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 6138-6141.

²²² C. An, S. Reddy Puniredd, X. Guo, T. Stelzig, Y. Zhao, W. Pisula, M. Baumgarten, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 979-986.



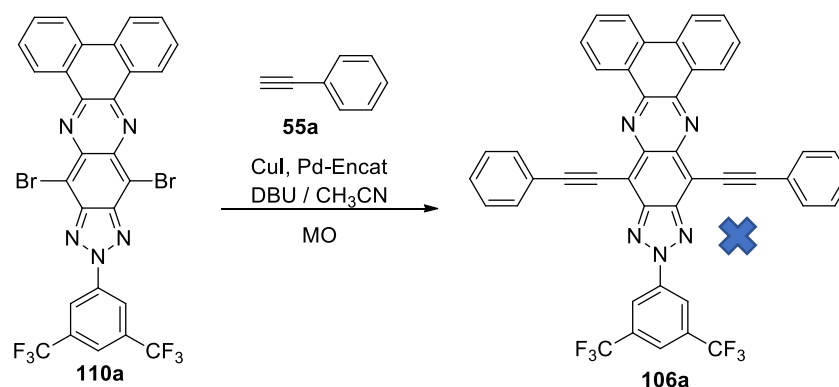
Esquema 2.10. Síntesis de los núcleos finales **110**.

e) Síntesis de los derivados finales **106**.

Una vez sintetizados todos los derivados dibromados de *2H*-[1,2,3]triazol[4,5-*g*]quinoxalina **110**, se procedió a realizar el acoplamiento de los mismos con los correspondientes derivados alquínicos **55** para obtener los derivados finales **106**.

- *Síntesis de los derivados 106 mediante reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira.*

Se planteó llevar a cabo la síntesis de los derivados **106** mediante acoplamiento C-C tipo Sonogashira entre los derivados dibromados de *2H*-[1,2,3]triazol[4,5-*g*]quinoxalina **110** y los correspondientes derivados acetilénicos **55**. Para ello, en primer lugar, se hizo reaccionar el compuesto **110a** con fenilacetileno (**55a**) siguiendo el procedimiento optimizado por nuestro grupo de investigación en el cual se utilizaba Pd encapsulado como catalizador, CuI como co-catalizador, DBU como base, CH₃CN como disolvente y radiación microondas como fuente de calefacción (130°C, 20 min).¹²³ Se hicieron diferentes ensayos modificando la temperatura y el tiempo de reacción, pero en ninguno de ellos la reacción tuvo lugar (**Esquema 2.11**). Se piensa que esto podría ser debido a que al aumentar la aromaticidad del núcleo de benzotriazol en el compuesto **110** (en comparación con el compuesto **52**), se podría producir una disminución de la reactividad de este núcleo y, en consecuencia, la reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira no tiene lugar.



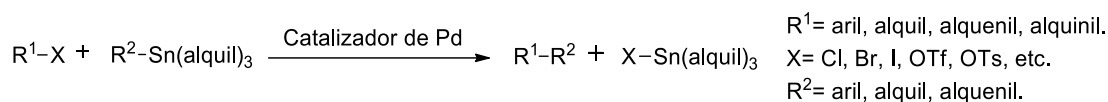
Esquema 2.11. Síntesis del derivado **106a** mediante reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira.

- *Síntesis de los derivados **106** mediante reacción de acoplamiento C-C tipo Stille.*

Puesto que con el método anterior no se consiguieron sintetizar los derivados **106**, se planteó llevar a cabo la síntesis de estos derivados a través de una reacción de acoplamiento C-C tipo Stille.

La reacción de Stille se conoce como el acoplamiento cruzado entre un electrófilo orgánico y un organoestannano catalizada generalmente por paladio, para formar un nuevo enlace σ -C-C (**Esquema 2.12**).^{223,224}

El acoplamiento cruzado de Stille es un excelente procedimiento para la generación de anillos carbocíclicos y heterocíclicos,^{225,226} especialmente de cinco y seis miembros, y para la formación de sistemas macrocíclicos. Este acoplamiento ha permitido la síntesis de una amplia gama de compuestos, desde moléculas simples hasta productos naturales complejos.²²⁷



Esquema 2.12. Reacción de Stille.

Los derivados de estaño más utilizados son aquellos en los cuales R^2 es un grupo alquenilo, arilo, heteroarilo o alquinilo. No obstante, también se han descrito ejemplos en los que R^2 es un grupo alilo o alquilo. El orden relativo de transferencia de ligando desde el derivado de estaño es el siguiente: alquinilo > alquenilo > arilo > alilo ~ bencilo >> alquilo.

²²³ A. R. Kapdi, D. Maiti, Y. S. Sanghvi, *Palladium-Catalyzed Modification of Nucleosides, Nucleotides and Oligonucleotides*, Cap.2, Elsevier, **2018**, 19-36.

²²⁴ M. M. Heravi, E. Hashemi, F. Azimian, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 7-21.

²²⁵ E. Piers, R. W. Friesen, B. A. Keay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 12, 809-810.

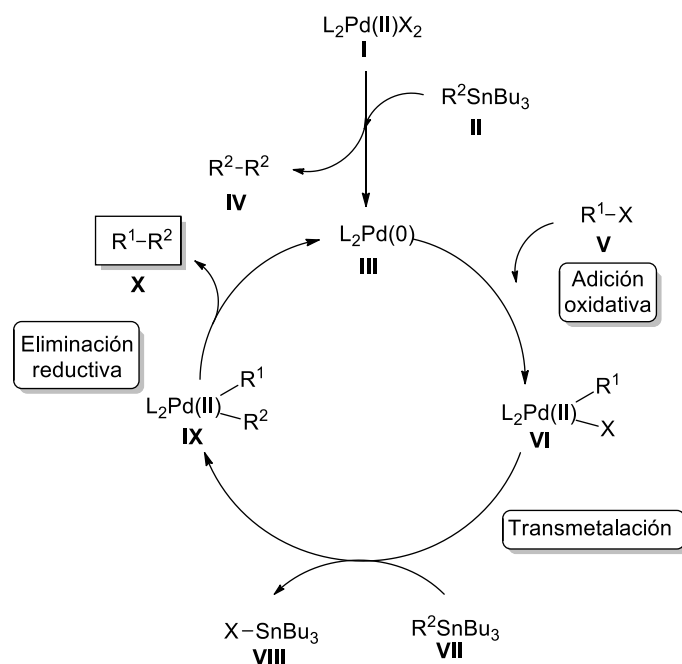
²²⁶ M. A. J. Dunston, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1999**, 1235-1246.

²²⁷ J. K. Stille, M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3785-3786.

El catalizador utilizado generalmente es Paladio, aunque también se han descrito métodos que utilizan otros metales como manganeso, cobre y níquel. Como ligandos del Pd generalmente se emplean fosfinas voluminosas, ligandos quelantes y carbenos.

El acoplamiento de Stille se suele realizar en un disolvente polar (como DMF, DMSO o NMP) o en un disolvente etéreo (como THF o dioxano). Además de esto, se ha descubierto que la adición de aditivos como las sales de LiCl o Cu (I) pueden mejorar en gran medida este acoplamiento.²²⁸

El acoplamiento de Stille sigue una ruta catalítica similar a la sugerida para la mayoría de los procesos de acoplamiento C-C catalizados por paladio. Si se emplea un catalizador de paladio (II), el ciclo catalítico se inicia con la reducción *in situ* de este precursor de Pd (II) para generar una especie de Pd (0) catalíticamente activa. Esta especie catalítica activa reacciona con el electrófilo orgánico R-X mediante una adición oxidativa para dar lugar al complejo VI, que posteriormente se somete a una reacción de transmetalación con el derivado de estaño, seguida de una eliminación reductiva para dar lugar al producto diacoplado final X (Esquema 2.13).²²⁹



Esquema 2.13. Mecanismo tradicionalmente aceptado para la reacción de Stille.

El acoplamiento de Stille muestra una alta selectividad y una gran tolerancia hacia la mayoría de los grupos funcionales. Además, una ventaja de esta reacción es que se puede realizar en condiciones muy suaves compatibles con compuestos sensibles y grupos funcionales que se encuentran, por ejemplo, en productos naturales. Sin embargo, la toxicidad de los compuestos de estaño, junto con su baja polaridad, que los

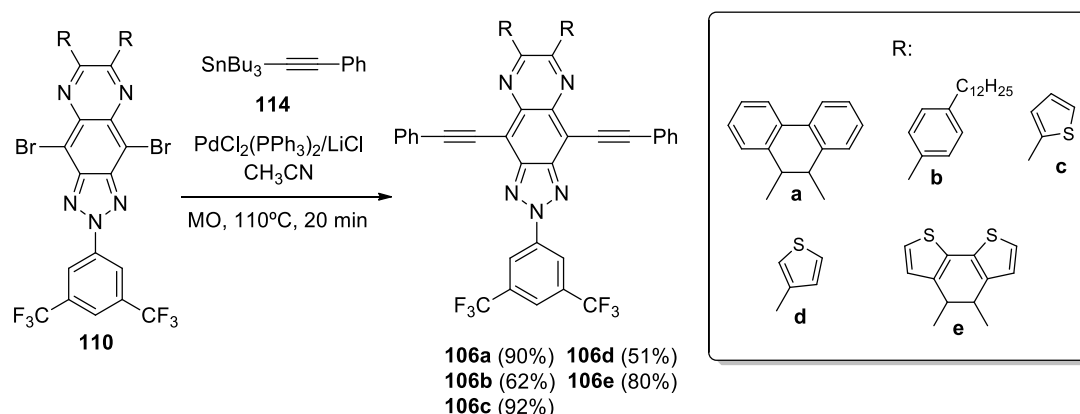
²²⁸ K. Fugami, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 50-53.

²²⁹ P. Espinet, A. M. Echevarren, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4704-4734.

hace poco solubles en agua, son los principales inconvenientes de este tipo de acoplamiento.

La preocupación por la toxicidad de los derivados de estaño ha llevado a plantear soluciones alternativas como: el uso de estannanos inmovilizados con polímeros, realizar reacciones de Stille con soporte de líquido iónico y soporte de fosfonio, y la utilización de estannanos totalmente reciclables o menos tóxicos.²³⁰

En este trabajo se ha llevado a cabo el acoplamiento del compuesto tributil(feniletinil)estannano (**114**, disponible comercialmente) a los derivados **110** siguiendo el procedimiento optimizado por nuestro grupo de investigación en el cual se empleaba radiación microondas como fuente de calefacción (110°C, 20 min), PdCl₂(PPh₃)₂/LiCl como sistema catalítico, y CH₃CN como disolvente. De esta manera, se obtuvieron los compuestos **106** con unos rendimientos que van de aceptables a excelentes (**Esquema 2.14**).²³¹



Esquema 2.14. Síntesis de los alquinilderivados **106** mediante acoplamiento C-C tipo Stille.

2.3.2.2. Cálculos computacionales

Al igual que con los derivados alquenílicos de benzotriazol **45** y **101**, también se hicieron cálculos DFT de la familia de compuestos **106** para obtener la estructura optimizada, así como las topologías y valores energéticos de los orbitales moleculares frontera. Estos cálculos también se realizaron empleando el programa Gaussian 16, el nivel de cálculo B3LYP y la base 6-31G(d,p).

Como puede observarse en la **Tabla 2.12**, estos derivados poseen una gran planaridad, favorecida en este caso por la presencia de triples enlaces y el anillo de pirazina. Asimismo, también se puede observar que al igual que en la anterior serie de compuestos estudiados (derivados alquenílicos **45** y **101**), el orbital molecular HOMO se

²³⁰ C. Cordovilla, C. Bartolomé, J. Martínez-Ilarduya, P. Espinet, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 3040–3053.

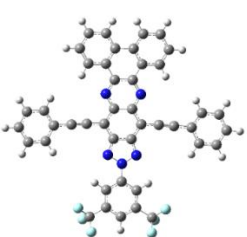
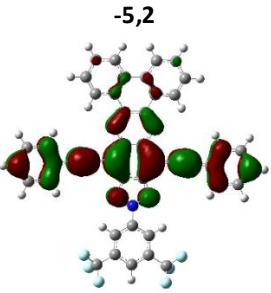
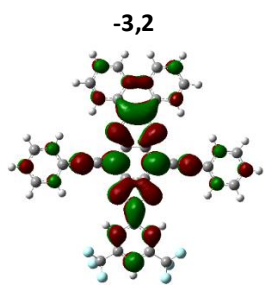
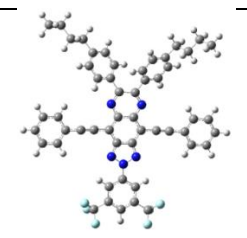
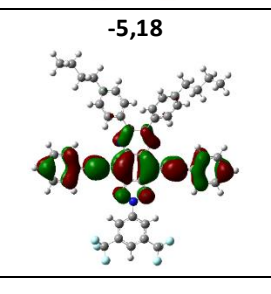
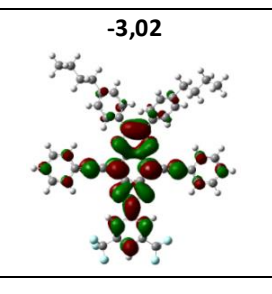
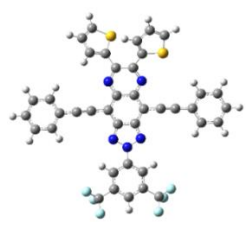
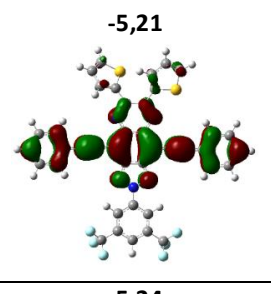
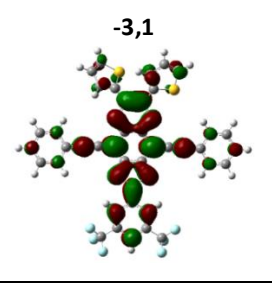
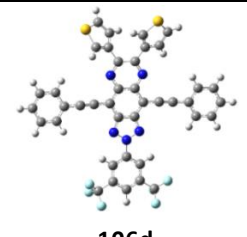
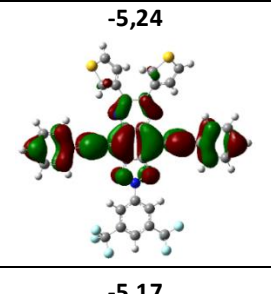
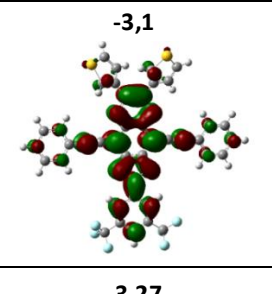
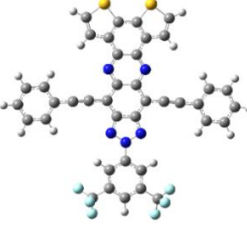
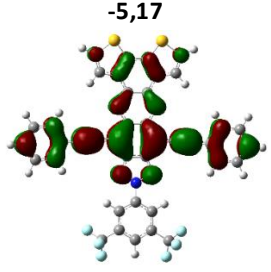
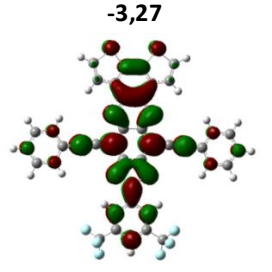
²³¹ C. Cebrián, A. de Cózar, P. Prieto, A. Díaz-Ortiz, A. de la Hoz, J. R. Carrillo, A. M. Rodríguez, F. Montilla, *Synlett*, **2010**, 55-60

sitúa principalmente en la parte horizontal de la molécula, mientras que el LUMO se encuentra a lo largo del eje vertical de la misma, existiendo así una zona de solapamiento entre ambos orbitales y, por tanto, se favorece la transferencia de carga intramolecular (ICT).

Por otro lado, el aumento de la conjugación en esta familia de compuestos mediante la introducción de un anillo de pirazina en la rama vertical de la molécula permite la estabilización del orbital LUMO y esto conlleva a un menor valor del band-gap si lo comparamos con los derivados alquénílicos estudiados previamente. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para los derivados alquénílicos y en derivados alquinílicos de BTz descritos previamente en nuestro grupo,²¹⁴ es esperable que estos compuestos emitieran en el rojo si tuvieran comportamiento como guía de onda óptica ya que todos ellos presentan valores de band-gap próximos a 2 eV.

Cabe destacar que, las cadenas alquílicas no producen ninguna modificación en la topología y los valores energéticos de los orbitales moleculares frontera, únicamente influyen en las propiedades de solubilidad de los compuestos.

Tabla 2.12. Topologías y energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, y Band-Gap de los compuestos **106** obtenidas mediante cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band-Gap (eV)
 106a	 -5,2	 -3,2	2,0
 106b	 -5,18	 -3,02	2,16
 106c	 -5,21	 -3,1	2,11
 106d	 -5,24	 -3,1	2,14
 106e	 -5,17	 -3,27	1,9

En base a estos resultados, se deduce que la modificación introducida en la estructura de los compuestos, da lugar a cambios en los valores energéticos de los orbitales moleculares frontera y, con ello, posiblemente en las propiedades fotónicas y electrónicas.

2.3.2.3. Estudio de autoensamblaje

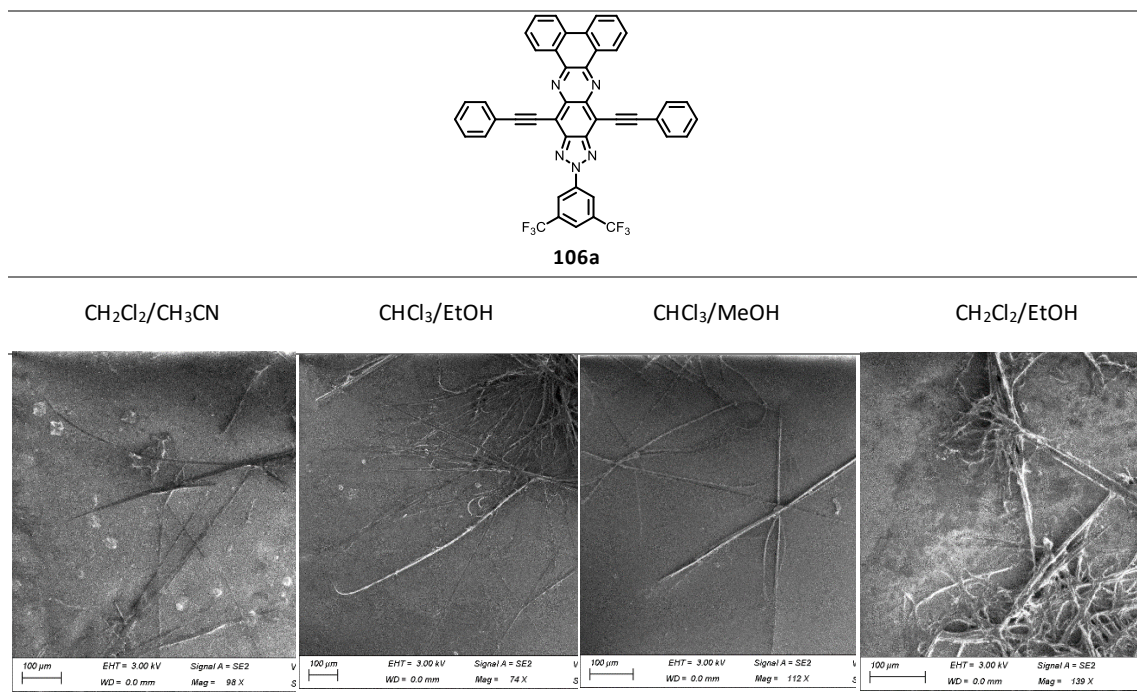
Tras sintetizar y estudiar las propiedades moleculares de los derivados de 2*H*-[1,2,3]triazol[4,5-*g*]quinoxalina **106**, se decidió abordar la formación de agregados supramoleculares a partir de los mismos, para observar cómo afectaba la introducción de un anillo de quinoxalina al núcleo de benzotriazol, así como de diversos grupos electodadores en la rama vertical de los compuestos.

Para la obtención de los agregados supramoleculares, al igual que con el resto de los compuestos, se empleó la técnica de la difusión lenta. El inconveniente es que estos compuestos son poco o parcialmente solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Por este motivo, estos compuestos se sometieron a radiación con ultrasonidos hasta conseguir la completa disolución de los mismos. Esto se realizó con todos los compuestos, a excepción del compuesto **106b** que, al contar con dos cadenas dodeclicas en su estructura, era muy soluble en todos los disolventes ricos empleados.

Los disolventes THF, CHCl₃ y CH₂Cl₂ fueron empleados como disolventes ricos, y como disolventes pobres se utilizaron acetonitrilo, metanol y etanol.

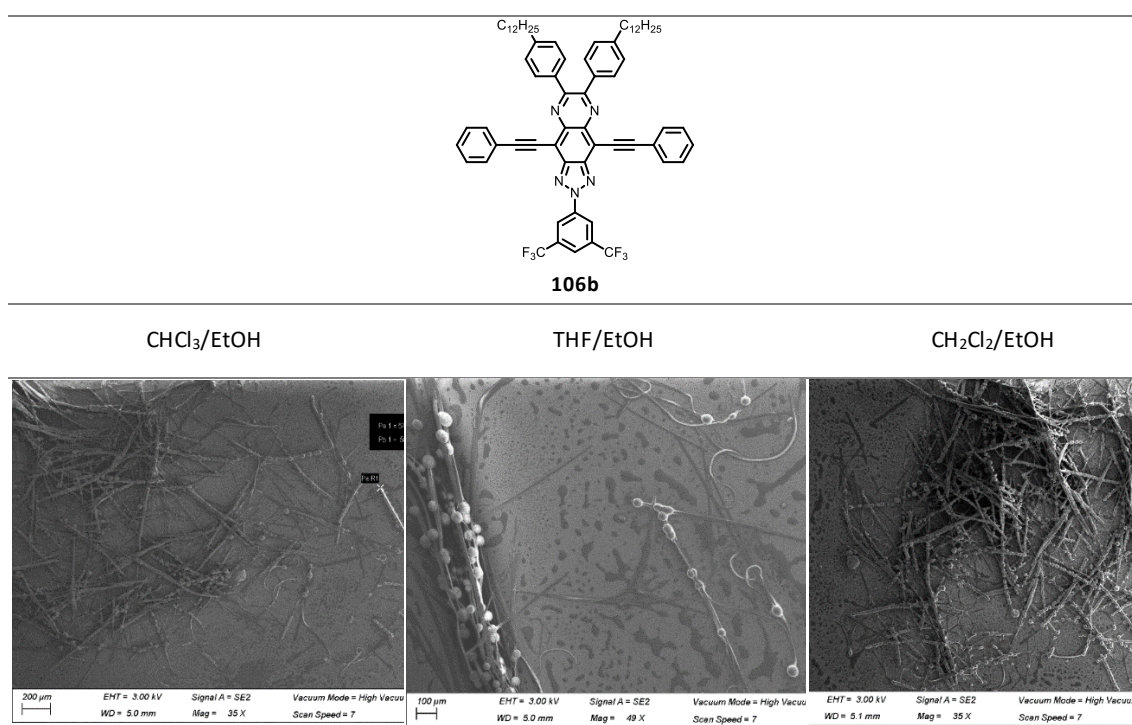
El compuesto **106a** mostró una baja tendencia a formar agregados supramoleculares, ya que en la mayoría de las combinaciones de disolventes se obtuvieron estructuras amorfas. Tan solo en las mezclas CHCl₃/EtOH y CHCl₃/MeOH se obtuvieron fibras extremadamente finas, flexibles y no muy definidas. Uno de los motivos de la baja tendencia a autoensamblarse de este compuesto puede ser su baja solubilidad (**Tabla 2.13**).

Tabla 2.13. Imágenes SEM de las estructuras supramoleculares obtenidas por autoensamblaje del compuesto **106a**.



El compuesto **106b** al contar con dos cadenas dodecílicas en su estructura, es mucho más soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Por este motivo, la preparación de estos agregados fue más sencilla. No obstante, este compuesto también presentó una baja tendencia a formar estructuras supramoleculares cristalinas bien definidas, ya que en la mayoría de las combinaciones de disolventes se obtuvieron precipitados amorfos o fibras finas, flexibles, poco definidas y con esferas incrustadas. Se piensa que la baja tendencia a formar estructuras definidas puede ser debida a las largas cadenas alquílicas que dificultan las interacciones intermoleculares entre las unidades aromáticas y con ello, la formación de agregados bien organizados (**Tabla 2.14**).

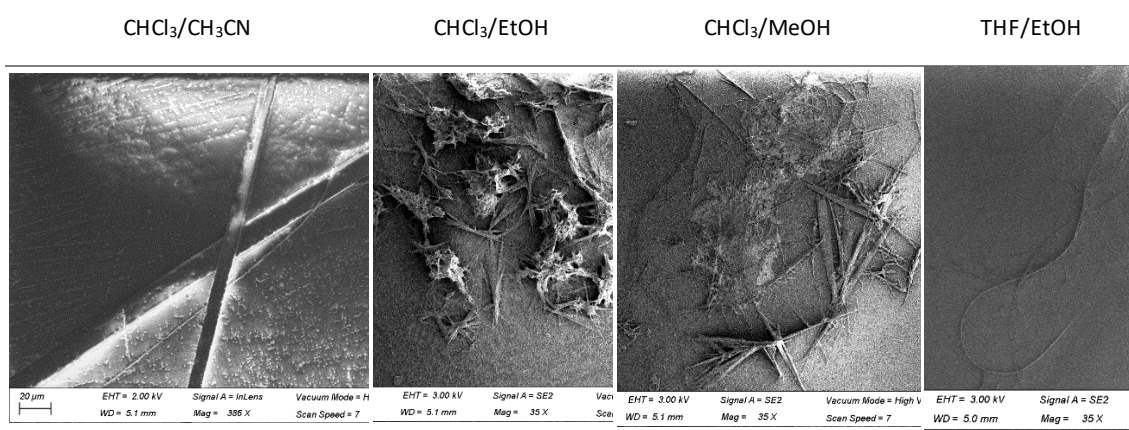
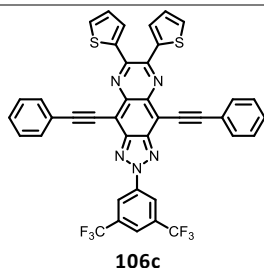
Tabla 2.14. Estructuras formadas por autoensamblaje del compuesto **106b**.



Los compuestos **106c** y **106d** tan solo se diferencian en la posición de conexión de los anillos de tiofeno, y con ello se pretendía observar si un pequeño cambio en la estructura de los compuestos puede afectar de manera significativa a las propiedades de autoensamblaje y fotofísicas de los mismos.

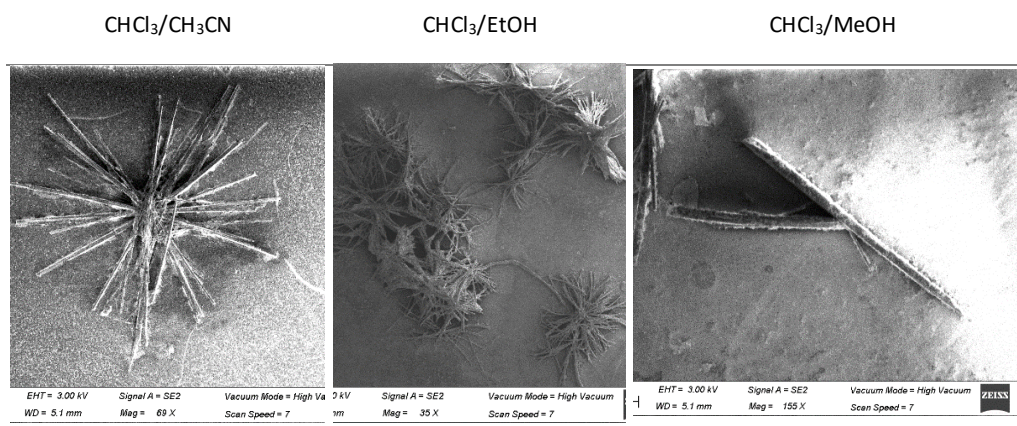
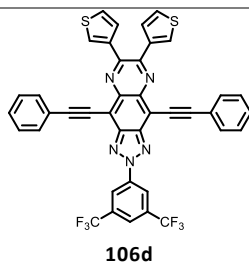
El compuesto **106c** autoensambló dando lugar a fibras rígidas y cristalinas en forma de agujas en las mezclas CHCl₃/CH₃CN y CHCl₃/MeOH, siendo la primera de ellas la combinación que dio lugar a las estructuras más definidas. Cuando se empleó la mezcla THF/EtOH se obtuvieron fibras muy finas y flexibles y con el resto de las mezclas de disolventes se obtuvieron estructuras amorfas (**Tabla 2.15**).

Tabla 2.15. Imágenes SEM de las estructuras supramoleculares formadas por autoensamblaje del compuesto **106c**.



Por otro lado, el compuesto **106d** tan solo dio lugar a estructuras supramoleculares definidas (con forma de agujas rígidas) cuando se empleó CHCl₃/MeOH como mezcla de disolventes. Con el resto de las combinaciones de disolventes aparecieron estructuras amorfas y mal definidas (**Tabla 2.16**).

Tabla 2.16. Imágenes SEM de los agregados obtenidos a partir del compuesto **106d**.



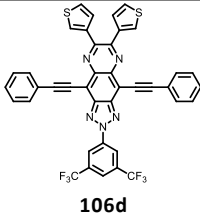
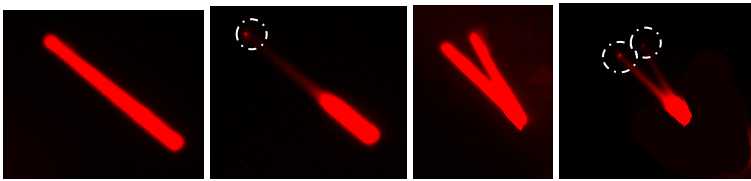
Por último, el compuesto **106e**, solo dio lugar a precipitados amorfos en todas las combinaciones de disolventes debido quizás a la baja solubilidad del mismo en la mayoría de los disolventes orgánicos. Por este motivo, este compuesto quedó totalmente descartado para tener comportamiento como guía de onda óptica. Los compuestos que dieron lugar a estructuras más definidas son **106c** y **106d** por lo que son los mejores candidatos a comportarse como guías de onda óptica. Los compuestos **106a** y **106b** también dieron lugar a fibras, pero con estructuras menos definidas. Aun así, también se decidió estudiar el comportamiento de los mismos como guías de onda óptica.

2.3.2.4. Estudio de las propiedades como guías de onda ópticas.

Una vez estudiada la morfología y estructura de los agregados supramoleculares obtenidos por autoensamblaje de los compuestos **106**, se procedió a estudiar el comportamiento como guías de onda ópticas de los agregados formados a partir de los compuestos **106a-d** ya que dan lugar a estructuras en forma de fibras y, por tanto, son los únicos que tienen posibilidades para comportarse como guías de onda óptica.

De todos los compuestos estudiados, tan solo el compuesto **106d** se comportó como guía de onda óptica en la región del rojo. Al igual que en las anteriores fibras estudiadas, se observaron puntos brillantes en los extremos de las fibras de **106d** y una débil emisión en el cuerpo de las mismas. Además, se encontraron fibras entrecruzadas en forma de V de manera que, cuando se irradió en el punto de unión de las mismas, se observó como la luz se propagaba en dos direcciones (**Tabla 2.17**). Este comportamiento ha sido descrito en la literatura recientemente y permite una mejor implementación de estos materiales en dispositivos reales ya que permite que la luz viaje a través de diferentes canales y proporcione conectividad e interconexión en paralelo entre nanocables y diferentes dispositivos.²³²

Tabla 2.17. Imágenes de microscopía de fluorescencia de las fibras obtenidas a partir del compuesto **106d**.

Compuesto	Imágenes de microscopía de fluorescencia	Band-Gap (eV)
 <p>106d</p>		2,14

²³² a) J. Y. Zheng, Y. Yan, X. Wang, Y. S. Zhao, J. Huang, J. Yao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2880-2883. b) Q. Kong, Q. Liao, Z. Xu, X. Wang, Y. Yao, H. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 2382-2388. c) Z. Z. Li, Y. Tao, X. D. Wang, L. S. Liao, *ACS. Photonics*, **2018**, *5*, 3763-3771. d) Z. Z. Li, J.J. Wu, X. D. Wang, K. I. Wang, S. Zhang, W. F. Xie, L. S. Liao, *Adv. Optical. Mater.*, **2019**, *7*, 1900373.

Cabe destacar, que si bien los cálculos teóricos realizados no permiten determinar si un compuesto puede tener propiedades como guía de onda óptica, sí que pueden predecir el color de la luz emitida cuando poseen este comportamiento. Este resultado indica que compuestos con valores de band-gap cercanos a 2 eV, cuando forman agregados con propiedades de guía de onda emiten luz roja. Estas observaciones constituyen un indicio de relación estructura/propiedad.

Debido a los retrasos originados por la crisis sanitaria originada por el COVID-19, no ha sido posible completar el estudio de las propiedades como guía de onda de este compuesto. Actualmente, está siendo estudiado en el grupo del profesor Chandrasekar, con el que mantenemos una colaboración desde hace unos años.

2.3.3. Derivados de 1,8-naftalenimida.

Por último, se planteó el estudio de las propiedades como guías de onda óptica de los derivados alquinílicos de 1,8-naftalenimida (**62**) sintetizados en el **Capítulo 1 (Figura 2.38)**. Con ello se pretendían aportar nuevos compuestos con propiedades como guías de onda y, sobre todo, seguir profundizando en el conocimiento de las características estructurales que deben de tener los compuestos orgánicos para autoensamblarse y formar agregados con propiedades de guía de onda óptica. Los derivados del núcleo de naftalenimida poseen a priori buenas propiedades para comportarse como guías de onda óptica, ya que cuentan con estructuras muy fusionadas lo que les confiere una gran planaridad, son compuestos muy conjugados y fluorescentes, y muestran grandes desplazamientos de Stokes (característica necesaria para comportarse como guía de onda óptica). Asimismo, el carácter electroattractor del anillo de NI permite obtener derivados D- π -A que, como se ha indicado anteriormente, son excelentes bloques de construcción en la formación de agregados supramoleculares.

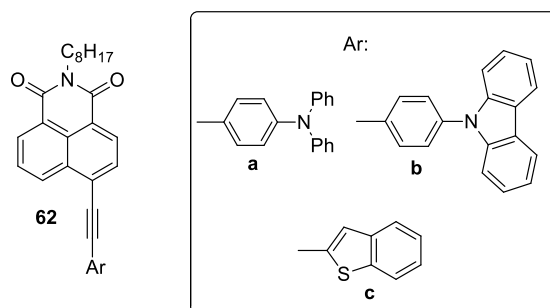


Figura 2.38. Derivados de naftalenimida **62**.

2.3.3.1. Estudio de autoensamblaje

Para esta familia de compuestos se llevó a cabo un exhaustivo estudio de la capacidad de autoensamblaje realizando experimentos de RMN 1D y pseudo-2D, empleando estudios computacionales y analizando los agregados mediante un

microscopio electrónico de barrido tras su formación por difusión lenta, y a través del análisis de difracción de Rayos X monocristalino.

a) Estudio de autoensamblaje mediante experimentos de RMN 1D y pseudo-2D.

En primer lugar, se procedió a estudiar la capacidad de autoensamblaje de los derivados de naftalenimida en disolución mediante experimentos de espectroscopía de ^1H -RMN dependientes de la concentración. Este estudio se llevó a cabo con la ayuda de la Dra. María Victoria Gómez, componente de nuestro grupo de investigación. Para estos estudios se emplearon disoluciones de los tres derivados de naftalenimida en CDCl_3 , utilizando TMS como estándar interno, a diferentes concentraciones que van desde 10 hasta 200 mM.

Al realizar estas mediciones, se pudo observar una pequeña pero significativa modificación en el valor del desplazamiento químico del protón $N\text{-CH}_2$ (situado a 4 ppm aproximadamente) al variar la concentración de la muestra. A medida que se aumentaba la concentración, se producía un desplazamiento de esta señal a valores de desplazamiento químico más altos. De los tres derivados estudiados, el compuesto **62b** fue el que mostró un mayor cambio en los valores en comparación con los compuestos **62a** y **62c**, siendo así el compuesto con una mayor tendencia a formar agregados en disolución. Los cambios observados de dicha señal dentro del rango de concentración entre 10 y 200 mM para **62a**, **62b**, y **62c** fueron 0,02, 0,04 y 0,01 ppm, respectivamente (**Figura 2.39**).

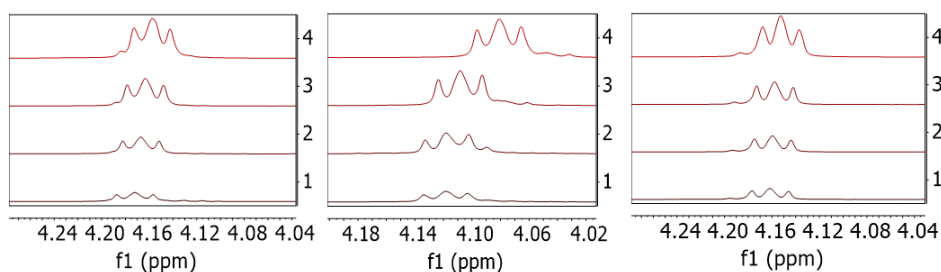


Figura 2.39. Espectros de ^1H -RMN de los compuestos **62a** (izquierda), **62b** (centro) y **62c** (derecha) a concentraciones de 10 mM (1), 50 mM (2), 100 mM (3), y 200 mM (4).

Estas mismas disoluciones de los tres derivados de NI en CDCl_3 a diferentes concentraciones (10, 50, 100 y 200 mM) fueron sometidas a experimentos eco de spin con gradientes (PFGSE, *Pulsed field gradient spin-echo experiment*) con el objetivo principal de obtener una mejor comprensión del comportamiento de los compuestos **62** y confirmar la tendencia a la agregación de estas especies individuales en disolución.

A través de estos experimentos RMN-PFGSE se pueden calcular los coeficientes de autodifusión traslacional (D). El coeficiente de difusión, D, es un valor que representa la facilidad con la que cada molécula se mueve en un disolvente y depende de diversos factores como son el tamaño y forma de la molécula, la temperatura, y la viscosidad del

disolvente, entre otros factores. El aumento del tamaño de la molécula o de la viscosidad del disolvente empleado dificultan la difusión, mientras que el aumento de temperatura la acelera. El interés en determinar este coeficiente se debe a que está relacionado con la capacidad de las moléculas de formar interacciones intermoleculares. El valor de D de una molécula disminuye cuando ésta interacciona con otras moléculas, por tanto, un menor valor de D significaría una mayor capacidad de agregación.²³³

Cuando el disolvente tiene una baja viscosidad se recomienda que los experimentos de RMN-PFGSE se realicen sin control de temperatura para evitar alteraciones debidas a la convección en el tubo de RMN. Por tanto, estos experimentos se realizaron a temperatura ambiente (~20°C).

En la **Tabla 2.18** se muestran los valores de los coeficientes de autodifusión observados para los tres derivados de naftalenimida a diferentes concentraciones. Se esperaba un coeficiente de difusión similar para los compuestos **62a**, **62b** y **62c** si se considera la similitud en peso molecular y tamaño. A 10 mM se observó un valor de D de alrededor de $8,5 \times 10^{-10}$ m²/s para los tres compuestos, lo que refleja que a esa concentración no hay agregación de ninguno de ellos en disolución. Además de esto, se pudo observar que al aumentar la concentración de las muestras de 10 mM a 200 mM se producía una disminución del valor del coeficiente de difusión en todos los casos. Esto indica la capacidad de autoensamblaje de las moléculas en disolución. En el caso del compuesto **62c**, hay un cambio menos marcado en el rango de concentraciones de estudio en comparación con los compuestos **62a** y **62b**, lo que quiere decir que el derivado **62c** tiene una menor tendencia a la agregación en disolución que el resto de los compuestos.

Tabla 2.18. Coeficientes de difusión ($10^{-10}D$, m²s⁻¹) ± SD (desviación estándar) de los compuestos **62a**, **62b** y **62c** en CDCl₃, con TMS como estándar interno, a diferentes concentraciones (C, mM), y sin control de la temperatura ((T ~ 20 °C).

Concentración (mM)	62a D (m ² /s) ± SD	62b D (m ² /s) ± SD	62c D (m ² /s) ± SD
10	8,16±0,002	8,60±0,003	8,65±0,008
50	7,62±0,02	7,93±0,003	8,45±0,02
100	6,32±0,01	6,51±0,002	8,07±0,008
200	6,01±0,02	5,42±0,009	7,72±0,002

²³³ N. Esturau, *Medidas de coeficiente de difusión por RMN. Metodología, aspectos experimentales y fundamentos*. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, **2011**.

Los resultados de estos dos últimos estudios están en concordancia y con ellos se puede concluir que el compuesto **62b** es el que tiene una mayor tendencia a la agregación, mientras que el compuesto **62c** es el que tiene menos tendencia a formar agregados en disolución.

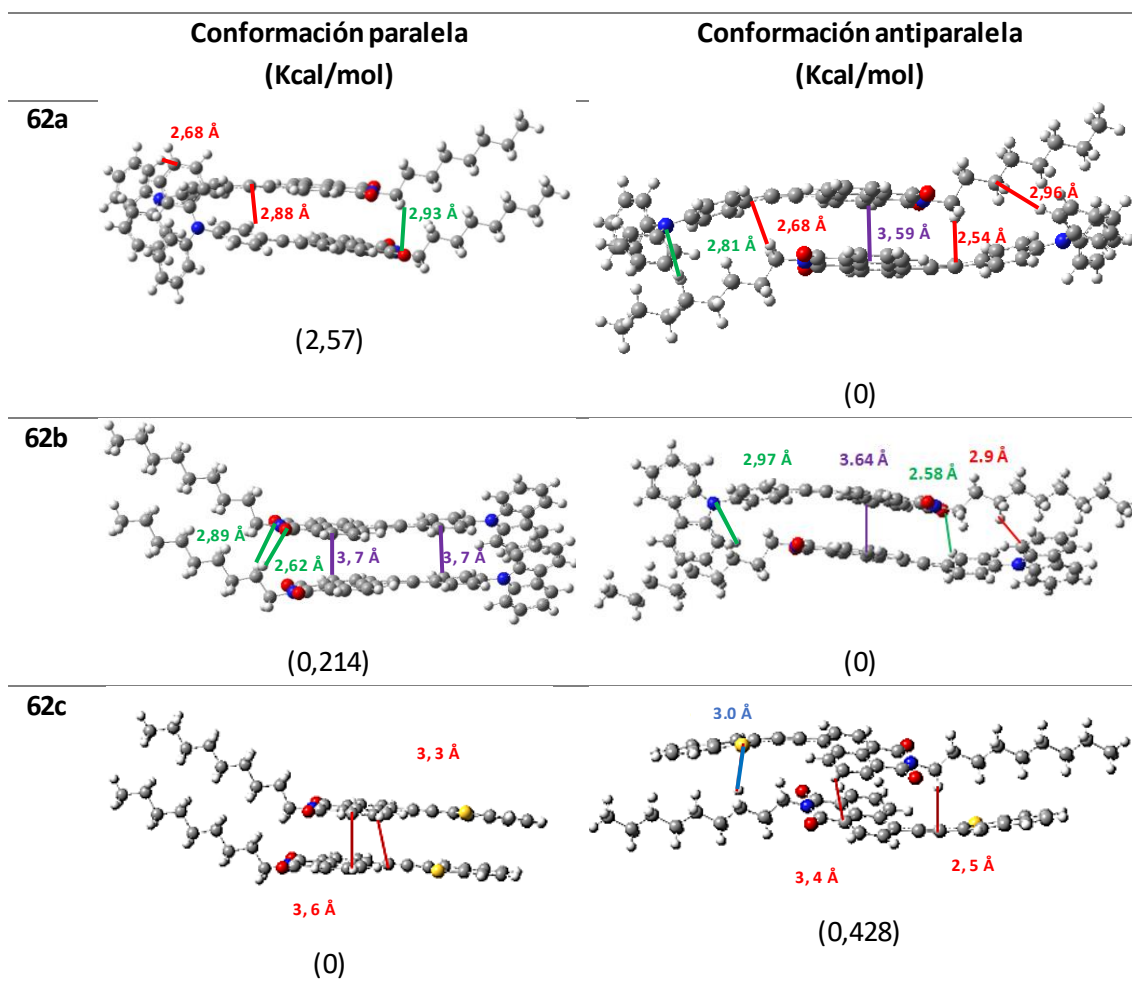
b) Cálculos computacionales de agregación.

En segundo lugar, se realizaron estudios computacionales de los tres derivados de naftalenimida sintetizados con el objetivo de estudiar la conformación de dímeros más estable para cada compuesto (paralela o antiparalela) y con ello, estimar las interacciones supramoleculares que rigen el proceso de autoensamblaje. Se realizó la optimización de los dímeros en sus conformaciones paralelas y antiparalelas para los tres derivados de naftalenimida empleando el programa Gaussian 16, el funcional B97D y la base 6-31G (d,p). La elección de este funcional se debe a que para este estudio es necesario tener en cuenta las fuerzas de dispersión, y B3LYP (funcional empleado hasta el momento) no las tiene en cuenta.²³⁴

En la **Tabla 2.19** se muestran las energías relativas de las conformaciones paralelas y antiparalelas de los dímeros para cada uno de los compuestos, junto con las principales interacciones intermoleculares presentes en cada pareja de dímeros.

²³⁴ S. Grimme, *J. Comp. Chem. A.*, **2006**, *27*, 1787-99.

Tabla 2.19. Conformaciones paralela y antiparalela de los dímeros de los compuestos **62**, junto con las principales interacciones intermoleculares presentes en cada uno de los dímeros: en rojo se muestran las interacciones CH- π , en morado las interacciones π - π , en verde los enlaces de hidrógeno y en azul las interacciones S-H. Entre paréntesis se muestran los valores energéticos relativos de cada pareja de dímeros en Kcal/mol.



Los resultados indicaron que para los dímeros de **62a** y **62b**, se predice que la conformación más estable será la antiparalela. Sin embargo, la conformación paralela es la más estable para **62c**. Además, las diferentes conformaciones adoptadas por los compuestos **62a** y **62b** en comparación con **62c** podrían explicar también la menor variación en el coeficiente de difusión de este último, ya que la conformación paralela adoptada por el dímero permite un menor número de interacciones, en contraste con la conformación antiparalela mostrada por los compuestos **62a** y **62b**.

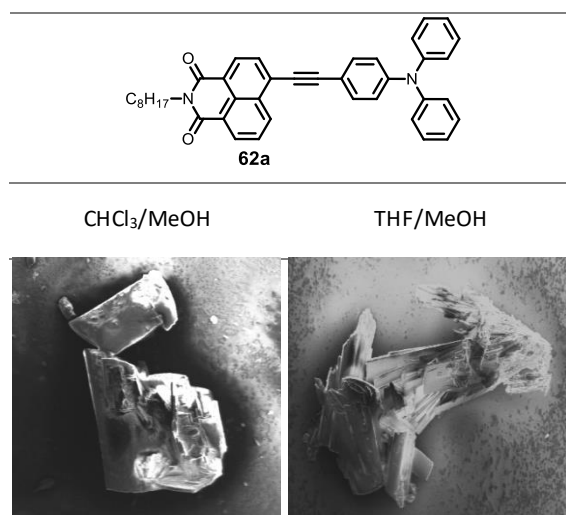
c) Análisis de los agregados formados mediante SEM

Además de los estudios de autoensamblaje realizados mediante cálculos y experimentos de RMN, al igual que con el resto de las familias, se llevó a cabo el análisis de la capacidad para formar estructuras supramoleculares de los derivados de naftalenimidazoles mediante microscopía electrónica de barrido. La formación de estos agregados se llevó a cabo de la misma manera que para el resto de los compuestos,

utilizando la técnica de la difusión lenta y empleando los disolventes ricos y pobres anteriormente mencionados.

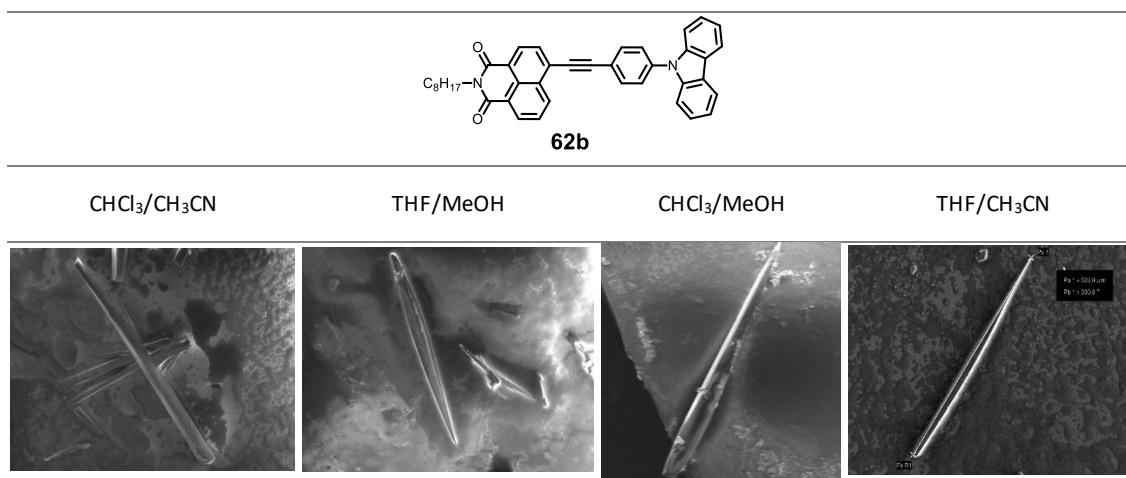
El compuesto **62a**, con el grupo *N,N*-difenilanimina, solo dio lugar a estructuras amorfas en todas las mezclas de disolventes (**Tabla 2.20**). Esto puede ser debido a que es un grupo muy voluminoso que impide la planaridad de las moléculas y con ello, puede dificultar las interacciones entre moléculas vecinas.

Tabla 2.20. Imágenes SEM de los agregados supramoleculares formados por autoensamblaje de **62a**.



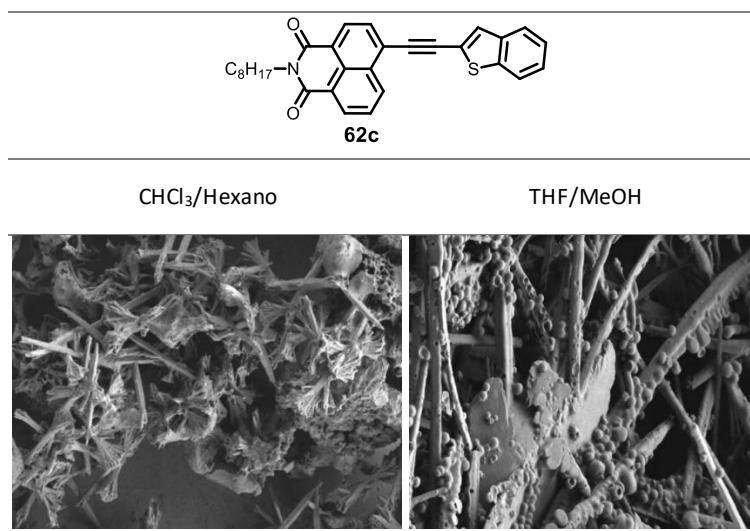
Al cambiar el grupo *N,N*-difenilanimina por fenilcarbazol (**62b**), se consiguieron obtener estructuras supramoleculares en forma de agujas en varias combinaciones de disolventes, siendo THF/MeOH y THF/CH₃CN las combinaciones que dieron lugar a las fibras más definidas con longitudes de hasta 2 mm (**Tabla 2.21**).

Tabla 2.21. Imágenes SEM de los agregados formados por autoensamblaje de **62b**.



Por último, el compuesto **62c** dio lugar a estructuras en forma de agujas con esferas incrustadas entre las fibras en las mezclas de disolventes CHCl₃/Hexano y THF/MeOH (**Tabla 2.22**).

Tabla 2.22. Imágenes SEM de los agregados formados por autoensamblaje del compuesto **62c**



De los tres derivados de naftalenimida sintetizados, el compuesto **62a** quedó automáticamente descartado para tener comportamiento como guía de onda óptica debido a las estructuras amorfas que se obtenían por autoensamblaje del mismo. Por otro lado, los compuestos **62b** y **62c** dieron lugar a estructuras en forma de fibras, siendo más definidas las estructuras formadas por autoensamblaje de **62b**, por lo que este compuesto era, en principio, el mejor candidato para comportarse como guía de onda óptica.

Este estudio está en concordancia con los experimentos de RMN en los que se concluyó que el compuesto **62b** es el que tiene una mayor tendencia a formar agregados supramoleculares.

d) Estudio de difracción por Rayos X.

De todas las estructuras supramoleculares obtenidas a partir de los compuestos sintetizados en la presente tesis doctoral, tan sólo las obtenidas por autoensamblaje del compuesto **62b** fueron adecuadas para su análisis mediante difracción de Rayos X.

Analizando los datos obtenidos por difracción de Rayos X se pudo observar que el fragmento fenilcarbazol es perpendicular al núcleo de naftalenimida con un ángulo de torsión de 96° (**Figura 2.40a**).

Los dímeros generados por empaquetamiento del compuesto **62b** se unen de forma antiparalela, como predecían los estudios computacionales, y están constituidos, principalmente, por las siguientes interacciones: interacciones CH- π entre átomos de

carbono del triple enlace con hibridación sp y protones del núcleo de naftalenimida (**Figura 2.40a**), interacciones CH- π entre los dos núcleos de naftalenimida (**Figura 2.40a**), entre los protones de la cadena alquílica y los carbonos del núcleo de carbazol (**Figura 2.40b**), un enlace de hidrógeno entre el nitrógeno del carbazol y un protón de la cadena alquílica (**Figura 2.40c**), y una interacción π - π entre los dos núcleos de naftalenimida (**Figura 2.40c**). Los dímeros generados por estas interacciones crecen en una disposición laminar.

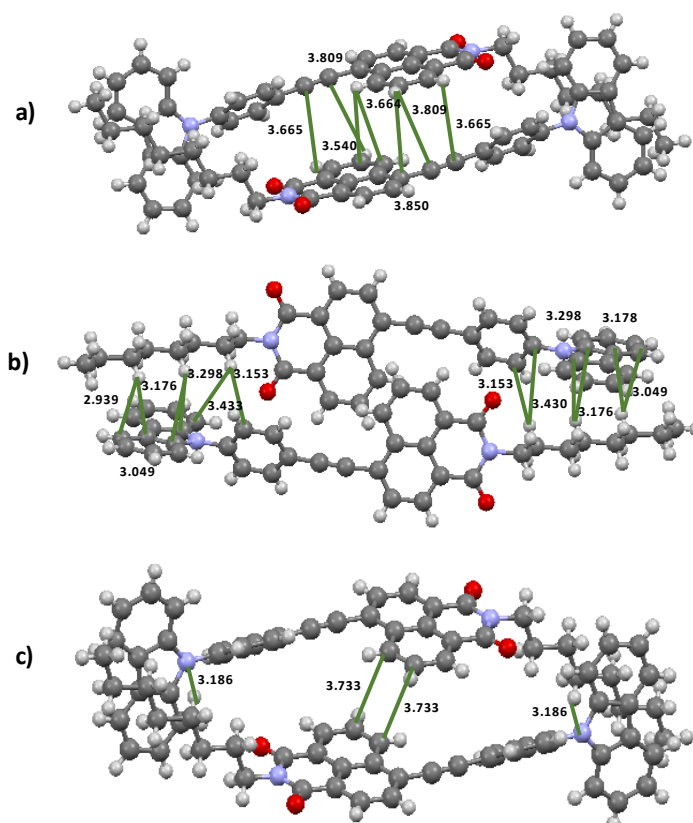


Figura 2.40. Análisis de difracción de Rayos X del compuesto **62b**. En las figuras (a) y (b) se muestran las interacciones CH- π entre las moléculas del cristal, y en la figura (c) se muestra el enlace de hidrógeno y las interacciones π - π que favorecen la formación de dímeros.

Estas laminas crecen e interactúan con otras laminas por medio de interacciones CH- π entre los carbonos del triple enlace y protones del núcleo de carbazol, y a través de un enlace de hidrógeno entre un oxígeno del núcleo de naftalenimida y un protón aromático del grupo fenilo (**Figura 2.41a**). Las láminas crecen en forma de espiga y las moléculas adoptan una disposición en zig-zag (**Figura 2.41b**).

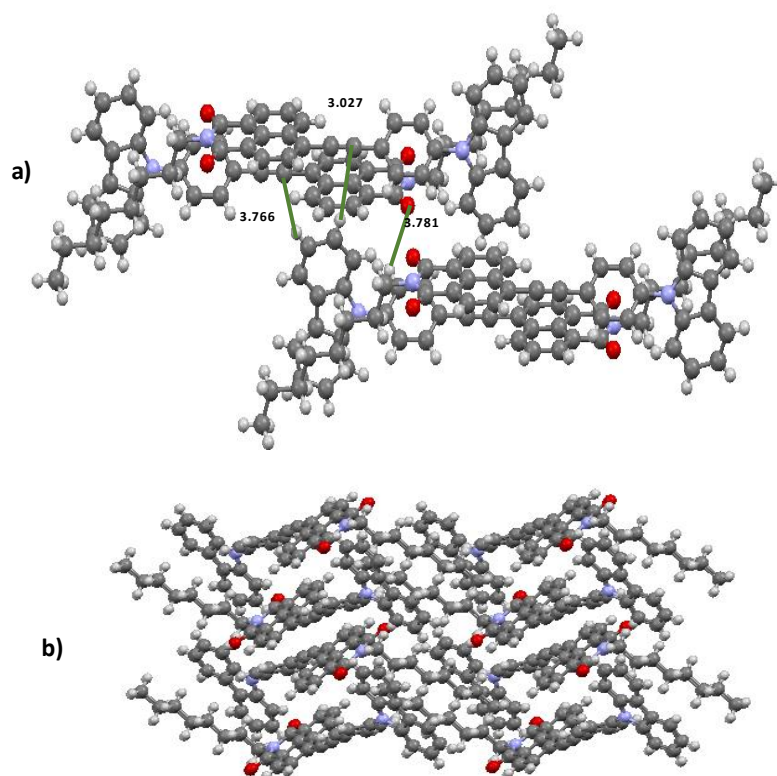


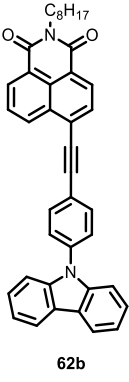
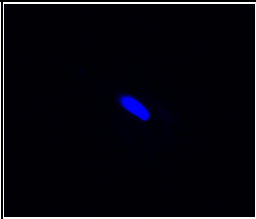
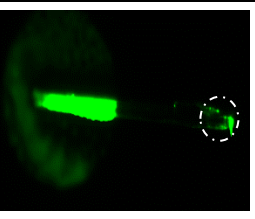
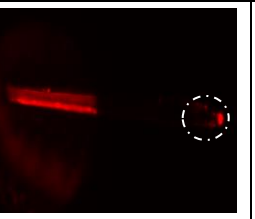
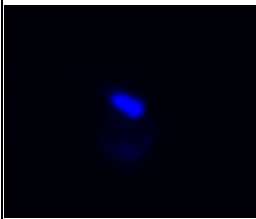
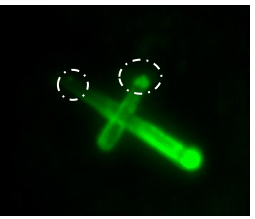
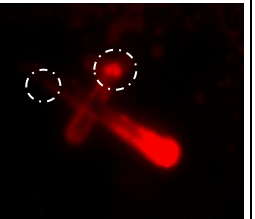
Figura 2.41. Análisis por difracción de Rayos X del compuesto **62b**. En la figura (a) se muestran las interacciones no covalentes que permiten el empaquetamiento entre dímeros, y en la figura (b) se muestra el empaquetamiento en forma de espiga.

Cabe mencionar la excelente concordancia entre las interacciones de los dímeros calculadas teóricamente y las observadas en el análisis de Rayos X. Esto indica que, si bien es muy difícil predecir el empaquetamiento cristalino a través de cálculos computacionales, es una herramienta muy útil para predecir las interacciones que gobiernan la formación de los agregados y la naturaleza de los mismos.

2.3.3.2. Estudio de las propiedades como guías de onda ópticas.

Una vez estudiada la capacidad de autoensamblaje de los tres derivados de naftalenimida sintetizados, se procedió a estudiar el comportamiento como guías de onda ópticas de los derivados **62b** y **62c**. No se estudió el comportamiento como guía de onda óptica del derivado **62a** debido a que no dio lugar a estructuras supramoleculares definidas. De los dos derivados estudiados, tan solo el compuesto **62b** dio lugar a estructuras con comportamiento como guías de onda ópticas en la región del rojo y del verde (**Tabla 2.23**). Además, al igual que con el compuesto **106d**, se obtuvieron guías de onda cruzadas capaces de propagar la luz incidente en dos direcciones.

Tabla 2.23. Imágenes de fluorescencia confocal de los agregados formados por autoensamblaje de **62b**.

Compuesto	Azul	Verde	Rojo	Band-Gap (eV)
 <p>62b</p>				2,85
				

Con todos estos resultados se consiguió obtener una relación estructura-propiedad entre el band-gap teórico de los compuestos y el color de emisión de las guías de onda formadas por autoensamblaje de los mismos, de tal modo que al disminuir el valor de band-gap de un compuesto, se produce un desplazamiento batocrómico del color de emisión de la guía de onda obtenida a partir del mismo. Así, los compuestos **106d**, **45c** y **45b** que presentaron valores de band-gap entre 2,14 y 2,48 eV dieron lugar a guías de onda capaces de propagar la luz en la región del rojo. Los compuestos **45b** y **101b** con valores de band-gap de 2,7 y 2,74 eV, respectivamente, dieron lugar a guías de onda que presentaban emisión en la región del rojo y una muy débil emisión en el verde. Por último, los compuestos **101a** y **62b** que presentaron mayores valores de band-gap en torno a 2,85 eV, dieron lugar a guías de onda capaces de propagar luz en las regiones del espectro roja y verde (**Figura 2.42**).

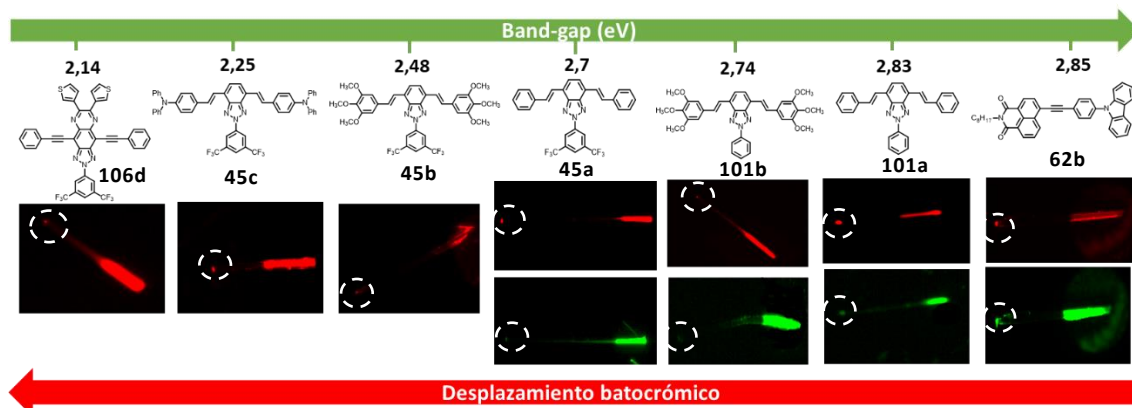


Figura 2.42. Representación esquemática de la relación entre el band-gap de un compuesto y el color de emisión de la guía de onda obtenida a partir del mismo.

Por último, una vez finalizado el estudio del comportamiento como guías de onda ópticas y OFETs de las cuatro familias de compuestos sintetizados (**45a-d**, **101a-b**, **106a-f** y **62a-c**), se concluye que los compuestos **45c** y **62b** son capaces de comportarse como guías de onda ópticas y OFETs lo que los convierte en firmes candidatos para ser aplicados en OFEWs (Organic Field-Effect optical Waveguides).²³⁵

Un OFEWs es un dispositivo optoelectrónico que integra los términos transistor de efecto campo y guía de onda óptica, de tal forma que el proceso de transporte de carga desde el electrodo fuente hasta el sumidero está influenciado por las ondas ópticas incidentes de acuerdo con la teoría de ondas electromagnéticas y, viceversa, los fotones que se propagan pueden sintonizarse mediante la corriente eléctrica producida en el OFET.

La integración optoelectrónica mediante dispositivos híbridos puede suponer un gran avance en la tecnología moderna, para permitir el paso entre la electrónica y la fotónica. Debido a ello, uno de los objetivos actuales de nuestro grupo de investigación es la obtención de compuestos capaces de comportarse como guías de onda ópticas y OFETs y la fabricación a partir de los mismos de estos nuevos dispositivos híbridos llamados OFEWs. Por tanto, la obtención de los derivados **45c** y **62b** abre las puertas a futuras investigaciones.

2.4. Parte experimental

2.4.1. Técnicas generales

- *Reacciones bajo radiación microondas*

Las reacciones llevadas a cabo bajo radiación microondas se realizaron en un reactor de haz focalizado de la marca CEM Discover™, utilizando matraces de vidrio de 10 mL de capacidad, transparentes a la radiación microondas (**Figura 2.43**). La temperatura se controla con un lector infrarrojo y los parámetros para el control de la reacción se siguen empleando el programa Sinergy diseñado por CEM.



Figura 2.43. Reactor microondas CEM Discover™.

²³⁵ G. Zhao, H. Dong, Q. Liao, J. Jiang, Y. Luo, H. Fu, W. Hu, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 4790-4797.

- *Purificación mediante cromatografía.*

Las cromatografías en capa fina se llevaron a cabo en cromatofolios de la marca Merck de SiO₂ F254 con un espesor de 0,2 mm y para visualizarlos se empleó una lámpara ultravioleta de 254 nm. La purificación de los crudos de reacción se realizó mediante cromatografía en columna (CC) utilizando gel de sílice Merck tipo 60 (230-400 mesh).

- *RMN*

Los experimentos ¹H-RMN, ¹³C-RMN y PFGSE dependientes de la concentración, se realizaron en un espectrómetro Bruker Advance Neo, operando a 500,16 MHz para protón y 125 MHz para carbono 13. El espectrómetro está equipado con una sonda de última generación denominada iProbe (Bruker, Alemania). Los valores de los desplazamientos químicos (δ) aparecen en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertzios (Hz). Las multiplicidades se abrevian de la siguiente manera: s=singlete, d=doblete, t=triplete, q=cuadruplete, p=quintuplete, h=sextuplete, hept=septuplete, m=multiplente. Se emplean tubos de RMN de 5 mm de alta calidad para contener las disoluciones. Cuando se utiliza cloroformo deuterado como disolvente, se emplea tetrametilsilano (TMS) como patrón interno (40 μ l en 100 mL de CDCl₃).

La rotación de la muestra y el control de temperatura se apagaron antes de ejecutar los experimentos de PFGSE. Se eligió la secuencia de pulsos stebpgp1s de la biblioteca Bruker para ejecutar los experimentos PFGSE, con 64 incrementos en la fuerza del gradiente (5-95%), típicamente 32 promedios por paso de incremento y 80 ms como tiempo de difusión. Los coeficientes de difusión, D, se calcularon utilizando el software estándar de Bruker.

- *Puntos de fusión*

Los puntos de fusión de los productos sintetizados se determinaron con un bloque de punto de fusión B-565 de la marca Buchi.

- *Espectros de masas*

Los espectros de masas se obtuvieron mediante la técnica MALDI-TOF (*Matrix-Assisted Láser Desorption/ Ionization Time Of Flight*), la cual se llevó a cabo empleando un aparato Aitoflex II FOF/TOF Bruker spectrometer. El ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB) se utilizó como matriz de desorción. La muestra fue irradiada y desorbida con un láser de nitrógeno (337 nm), lanzándose al detector (TOF) tras ser ionizada y acelerada bajo un potencial de 20kV, y con un tiempo de extracción de iones según la masa a determinar. Para la obtención de los espectros se prepararon por separado dos disoluciones de la matriz y de la muestra en el disolvente apropiado, y se mezclaron en

una proporción matriz/muestra 100/1 directamente en la placa de irradiación de la muestra.

- *SEM*

Las imágenes SEM se obtuvieron en un microscopio JEOL JSM 6335F trabajando a 10 kV. El sólido obtenido por difusión lenta se depositó sobre un sustrato de vidrio y el disolvente restante se evaporó lentamente.

- *Estudio de las propiedades como guías de onda óptica*

Los estudios para determinar las propiedades como guías de onda ópticas de los compuestos sintetizados se realizaron empleando un microscopio ZEISS Axioplan-2, el cual posee una lámpara laser de mercurio capaz de excitar luz de varias longitudes de onda. Para seleccionar la longitud de onda de excitación y emisión se utilizaron una serie de filtros incorporados en el microscopio. Estos filtros corresponden a longitudes de onda en los colores azul ($\lambda_{exc} = 340\text{--}360$ nm, $\lambda_{em} = 400\text{--}500$ nm), verde ($\lambda_{exc} = 430\text{--}480$ nm, $\lambda_{em} = 500\text{--}580$ nm) o rojo ($\lambda_{exc} = 540\text{--}560$ nm, $\lambda_{em} = 580\text{--}690$ nm). Este microscopio posee un obturador que permite enfocar el haz de luz en una zona reducida del cristal.

- *Cálculos computacionales*

Los cálculos computacionales realizados en este Capítulo se han llevado a cabo en el clúster del Servicio de Supercomputación de la UCLM. Estos cálculos se realizaron en el marco de la Teoría del funcional de la densidad (DFT, Density Functional Theory) con el programa Gaussian 16.

Las optimizaciones de geometría se realizaron utilizando el funcional B3LYP y la base 6-31G(d,p). La naturaleza de los puntos estacionarios se comprobó mediante el análisis de frecuencias ($N_{imag}=0$). Los valores energéticos obtenidos están corregidos con la energía vibracional del punto cero (ZPVE, Zero Point Vibrational Energy). Las topologías de los orbitales moleculares frontera han sido obtenidas utilizando el software Gaussview 6.1.

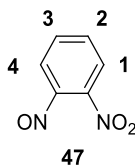
Para el estudio de los agregados supramoleculares, se empleó el funcional B97D y la base 6-31G (d,p).

2.4.2. Síntesis de compuestos

2.4.2.1. Derivados alquénlicos de 2H-benzo[d]1,2,3-triazol **101**.

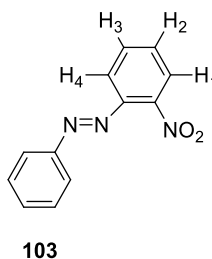
a) Síntesis del núcleo de benzotriazol **105**

- 1-nitro-2-nitrosobenceno (**47**)



La síntesis y caracterización de este compuesto está descrita en el **Capítulo 1**.

- (*E*)-1-(2-nitrofenil)-2-fenildiazeno (**103**)



A una disolución de anilina (**102**) (1,606 g, 17,3 mmol) en 121 mL de ácido acético desgasificada con Ar durante 15 min, se añadió 1-nitro-2-nitrosobenceno (**47**) (2,556 g, 17,3 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a 60°C durante 21 h. Tras ello, se eliminó el disolvente a presión reducida y el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente hexano. Así se obtuvo un sólido naranja que se corresponde con el derivado **103** (2,234 g, 57%).

El producto se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.⁸⁹

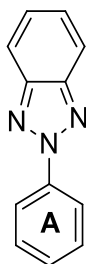
P.f: 60-61°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 7,98-7,89 (m, 3H, H₁, H₄ y H₃), 7,72-7,65 (m, 2H, *o*-Ph), 7,62-7,49 (m, 4H, *m*, *p*-Ph, H₂).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) (ppm): 152,6, 147,6, 145,6, 133,2, 132,4, 130,6, 129,4 (2C), 124,2, 123,8 (2C), 118,6.

EM (m/z): Calculado para C₁₂H₉N₃O₂ M⁺ 227,07, encontrado 228,07 (M+1⁺).

- 2-fenil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**104**)



104

En un matraz de fondo redondo se añadió el compuesto **103** (1,5 g, 6,6 mmol), 37 mL de NaOH 1M, 46 mL de *tert*-butanol, y la mezcla se calentó a 80°C. Tras ello, se añadió ácido formamidinsulfínico (**50**) (2,34 g, 21,7 mmol) y se dejó agitando a 80°C durante 10 h. A continuación, se vertió la mezcla de reacción en un vaso de precipitados con hielo y se agitó hasta observar la aparición de un precipitado sólido. Éste se filtró y secó, obteniéndose un sólido amarillo que se identifica con el derivado **104** puro (1,06 g, 82%). Este producto se utilizó sin más purificación.

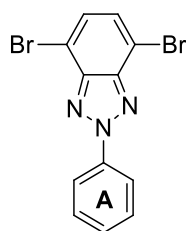
P.f: 107°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 8,37 (d, *J*=7,8 Hz, 2H, *o*-Ph(A)), 7,94 (dd, *J*= 6,5 Hz, 2H, *m*-Ph(A)), 7,58 (t, *J*=7,7 Hz, 2H, *m*-Ph_{arom}), 7,50-7,43 (m, 3H, *o*-Ph_{arom}, *p*-Ph(A)).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) (ppm): 145,1, 140,5, 129,5, 129,0, 127,2, 120,6, 118.4.

EM (m/z): Calculado para C₁₂H₉O₃ M⁺ 195,08, encontrado 196,10 (M+1⁺).

- 4,7-dibromo-2-fenil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**105**)



105

En un matraz de 2 bocas de 100 mL se añadió el derivado de benzotriazol **104** (1 g, 5,1 mmol) y 18,9 mL de HBr/AcOEt (45% m/v), y la mezcla se calentó a 135°C. Tras ello, se añadieron 13,3 mL de Br₂ gota a gota y la mezcla se mantuvo con agitación durante 5 h. Pasado este tiempo, se vertió el contenido del matraz a un vaso de precipitados que contenía una mezcla de hielo y 10% de Na₂SO₃ hasta la aparición de un sólido, el cual se filtró lavando con agua y posteriormente se secó en un desecador obteniéndose el derivado **105** puro como un sólido de color blanco (1,14 g, 63%). Este producto se utilizó sin más purificación.

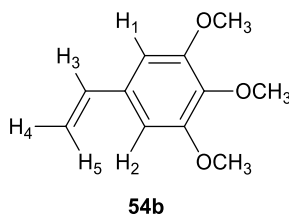
P.f: 131-132°C.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) (ppm): 8,40-8,38 (m, 2H, *o*-Ph(A)), 7,64-7,54 (m, 3H, *m,p*-Ph(A)) 7,51 (s, 2H, Ph_{arom}).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) (ppm): 144,4, 139,9, 130,5, 130,0, 129,6, 120,9, 110,4.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}_3$ M^+ 350,9, encontrado 353,9 ($\text{M}+1^+$).

b) Síntesis de 1,2,3-trimetoxi-5-vinilbenceno **54b**



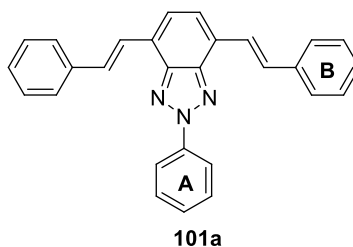
La síntesis y caracterización de este compuesto está descrita en el **Capítulo 1**.

c) Síntesis de derivados alquenílicos de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol **101**

Procedimiento general:

En un matraz de fondo redondo se añadió el derivado de benzotriazol dibromado **105** (1 equiv), el correspondiente arilalqueno **54** (2 equiv), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,01 equiv), NaOAc (5 equiv), *n*- Bu_4NBr (0,2 equiv) y DMF (3 mL), y la mezcla de reacción se calentó a 100°C con agitación eficiente durante 24 h. La disolución fluorescente se vertió en un vaso de precipitados con agua (10 mL). El precipitado se filtró, se lavó con agua, se disolvió en diclorometano (10 mL) y se secó con MgSO_4 anhidro. Después de la filtración, el disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente Hexano/Acetato de etilo, para dar lugar a los productos puros **101**.

- 2-fenil-4,7-di((*E*)-estiril)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (**101a**).



A partir del derivado **105** (0,2 g, 0,56 mmol), estireno (0,12 g, 1,13 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1,25 mg, 0,0056 mmol), NaOAc (0,22 g, 2,8 mmol), *n*- Bu_4NBr (0,036 g, 0,112 mmol), y tras una purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna empleando como eluyente Hexano/Acetato de etilo (20:1), se obtuvo el compuesto **101a** como un sólido de color amarillo (0,24 g, 73%).

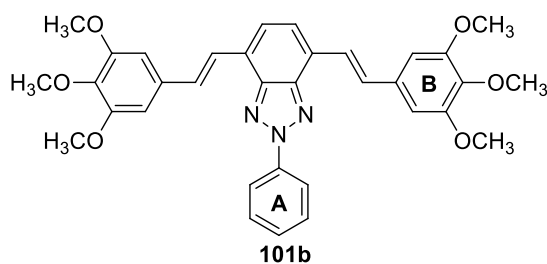
P.f: 230-232°C

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) (ppm): 8,51 (d, *J*=7,6 Hz, 2H, *o*-Ph(A)), 8,17 (d, *J*=17,2 Hz, 2H, H_{CH=CH}), 7,68 (d, *J*=7,4 Hz, 4H, *o*-Ph(B)), 7,63 (t, *J*= 7,7 Hz, 2H, *m*-Ph(A)), 7,51 (t, *J*=7,4, 1H, *p*-Ph(A)), 7,47 (d, *J*= 17,2 Hz, 2H, H_{CH=CH}), 7,44 (s, 2H, H_{arom}), 7,42 (t, *J*= 7,8 Hz, 4H, *m*-Ph(B)), 7,31 (t, *J*= 7,3 Hz, 2H, *p*-Ph(B)).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 143,8, 140,4, 137,8, 133,4, 129,5, 129,0, 128,7, 127,9, 127,7, 126,9, 156,6, 125,2, 120,7.

EM (m/z): Calculado para C₂₈H₂₁N₃ M⁺ 399,17, encontrado 400,18 (M+1⁺).

- *2-fenil-4,7-bis((E)-3,4,5-trimetoxiestiril)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (101b)*.



A partir del compuesto **105** (0,2 g, 0,56 mmol), el derivado **54b** (0,22 g, 1,13 mmol), Pd(OAc)₂ (1,25 mg, 0,0056 mmol), NaOAc (0,22 g, 2,8 mmol), *n*-Bu₄NBr (0,036 g, 0,112 mmol), y tras realizar una purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna empleando como eluyente Hexano/Acetato de etilo (2:1), se obtuvo un sólido de color naranja que se corresponde con el derivado **101b** (0,27 g, 82%).

P.f: 190-192°C

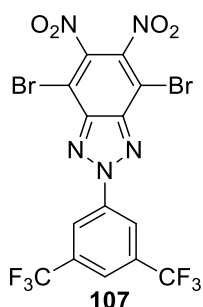
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) (ppm): 8,50 (d, *J*=8,2 Hz, 2H, *o*-Ph(A)), 8,05 (d, *J*=16,2 Hz, 2H, H_{CH=CH}), 7,64 (t, *J*=8,0 Hz, 2H, *m*-Ph(A)), 7,53 (t, *J*=7,3 Hz, 1H, *p*-Ph(A)), 7,45 (s, 2H, H_{arom}), 7,37 (d, *J*=16,2 Hz, 2H, H_{CH=CH}), 6,90 (s, 4H, Ph(B)), 3,98 (s, 12H, *m*-OCH₃), 3,91 (s, 6H, *p*-OCH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 153,5, 143,8, 140,4, 138,4, 133,6, 133,2, 129,5, 129,1, 127,6, 126,5, 124,8, 120,9, 104,0, 61,0, 56,3.

EM (m/z): Calculado para C₃₄H₃₃N₃O₆ M⁺ 579,24, encontrado 580,24 (M+1⁺).

2.4.2.2. Alquil derivados de 2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina **106**.

- a) 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-dibromo-5,6-dinitro-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**107**).



En un matraz de fondo redondo previamente enfriado en un baño de hielo se añadieron 0,44 mL de ácido nítrico fumante (0,67 g, 10,69 mmol) gota a gota sobre 4,23 mL de ácido trifluorometanosulfónico (7,19 g, 47,95 mmol). Se observó la inmediata aparición de un precipitado correspondiente al complejo insoluble $2CF_3SO_3H/HNO_3$. A esta mezcla se añadió, en porciones, el derivado de benzotriazol **52** (1 g, 2,04 mmol) y se agitó durante 20 min a 0°C. A continuación, se retiró el baño de hielo, se calentó la reacción a 90°C y se dejó con agitación durante toda la noche. Transcurrido este tiempo, se añadieron 30 mL de agua con hielo a la mezcla de reacción observándose la aparición de un precipitado. Se neutralizó la mezcla de reacción con NaOH al 50% y se filtró el precipitado lavando con agua. De esta manera se obtuvo un sólido blanco (1,17 g, 63%) que se corresponde con el derivado **107** y que se utiliza sin necesidad de más purificación.

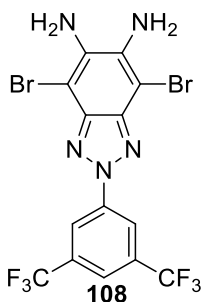
P.f: 265-267°C

1H -RMN ($CDCl_3$, 400 MHz) (ppm): 8,97 (s, 2H, *o*-N-Ph), 8,17 (s, 1H, *p*-N-Ph).

^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 100 MHz) (ppm): 143,1, 139,8, 134,2, 133,9, 124,8, 123,8, 121,5, 107,9.

EM (m/z): Calculado para $C_{14}H_3Br_2F_6N_5O_4 M^+$ 576,85, encontrado 579,85 ($M+1^+$).

- b) 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-5,6-diamina (**108**).



En un matraz de fondo redondo previamente enfriado en un baño de hielo, se añadió el compuesto **107** (0,36 g, 0,62 mmol) y 6 mL de CH₃COOH. A continuación, se añadió hierro en polvo (0,41g, 7,5 mmol) lentamente durante 30 min y la mezcla de reacción se dejó con agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se vertió la mezcla sobre hielo observándose la aparición de un precipitado. El sólido formado se filtró lavando con H₂O y MeOH. Así se obtuvo un sólido verde que se corresponde con el derivado **108** puro y que no se purifica (0,29 g, 80%).

P.f: 216-218°C

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 8,81 (s, 2H, *o*-N-Ph), 7,9 (s, 1H, *p*-N-Ph).

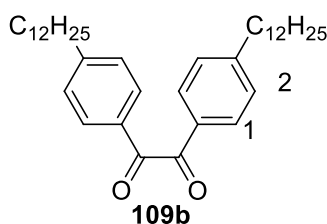
¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 141,0, 140,9, 138,0, 133,1, 132,9, 121,8, 121,3, 119,9.

EM (m/z): Calculado para C₁₄H₇Br₂F₆N₅ M⁺ 516,9, encontrado 519,91 (M+1⁺).

c) Síntesis de las dicetonas **109**

A excepción de las dicetonas **109a** y **109c** que son comerciales, el resto de dicetonas se sintetizaron empleando los procedimientos descritos a continuación.

- *1,2-bis(4-dodecilfenil)etano-1,2-diona (109b)*



Se preparó una disolución de AlCl₃ (12 g, 90 mmol) en 1,2-dicloroetano (60 mL) y se enfrió a -20°C. A continuación, se añadieron de forma separada, secuencial y gota a gota, una disolución de cloruro de oxalilo (**111**) (2,54 g, 40 mmol) en 1,2-dicloroetano (10 mL), dodecibenceno (9,86 g, 40 mmol), piridina (3,1 g, 39,2 mmol) y 1,2-dicloroetano (10 mL), y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 20 min a -20°C. Posteriormente, se aumentó la temperatura a 0°C, se añadió la mezcla sobre hielo y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 20 mL), secando la fase orgánica con MgSO₄. Esta fase orgánica se filtró, se eliminó el disolvente a presión reducida y el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente Hexano obteniéndose así, el compuesto **109b** puro como un sólido de color amarillo (5,46 g, 50%).

El producto se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.²²⁰

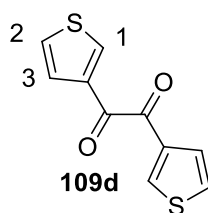
P.f: 45-46°C

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) (ppm): 7,91 (d, $J= 8,3$ Hz, 4H, H_1), 7,33 (d, $J= 8,3$ Hz, 4H, H_2), 2,68 (t, $J= 7,7$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,65-1,59 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,34-1,27 (m, 36H, $-\text{CH}_2$), 0,9 (t, $J= 6,8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$)

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 250 MHz) (ppm): 194,3, 150,7, 130,6, 129,8, 128,8, 36,0, 31,7, 30,8, 29,4, 29,3, 29,2, 29,1, 29,0, 22,4, 13,9.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_2$ M^+ 546,44, encontrado 546,44.

- 1,2-di(tiofen-3-il)etano-1,2-diona (**109d**).



Se prepararon tres disoluciones A, B y C de forma secuencial de la siguiente manera:

Disolución A: En un matraz de 250 mL previamente enfriado a -78°C se añadieron 30 mL de THF anhidro y 12,53 mL de *n*-BuLi (0,03 mol) 2,5M/Hex. La mezcla se agitó durante 10 min, se añadieron 2,8 mL de 3-bromotiofeno (**113**) (5 g, 0,03 mol) gota a gota, y se mantuvo con agitación durante 150 min a -78°C .

Disolución B: En un matraz de fondo redondo de 500 mL se añadieron 210 mL de THF anhidro, CuBr (4,43 g, 0,03 mol) y LiBr (2,68 g, 0,03 mol). Esta mezcla se agitó hasta que todas las sales se disolvieron completamente, y posteriormente, se enfrió a -78°C .

Disolución C: En un matraz de fondo redondo de 100 mL se añadió cloruro de oxalilo (1,76 g, 0,013 mol) y 30 mL de THF anhidro. Una vez disuelto el cloruro de oxalilo, la mezcla de reacción se enfrió a -78°C .

Una vez preparadas las 3 disoluciones, se añadió la disolución A sobre la disolución B, y la mezcla de A y B se agitó durante 5 min. Posteriormente, se añadió C lentamente y la mezcla de A, B y C se agitó durante 2 h más a -78°C . Transcurrido este tiempo, se llevó la reacción a temperatura ambiente y se añadieron 12 mL de NH_4Cl saturado. El THF se eliminó a presión reducida, se añadió acetato de etilo (50 mL) a la mezcla resultante y se extrajo en un embudo de extracción lavando con NH_4Cl (3 x 150 mL), agua (2 x 100 mL) y salmuera (1 x 100 mL). La fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida.

El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente Hexano/ Acetato de etilo 20:1 obteniéndose un sólido amarillo que se identifica con el derivado **109d** (1,07 g, 32%).

El producto se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.²²¹

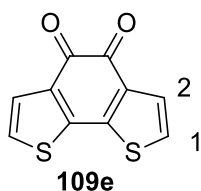
P.f: 79-80°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 8,38 (dd, *J*= 1,2 Hz, *J*= 2,9 Hz, 2H, H₁), 7,72 (dd, *J*= 1,2 Hz, *J*= 5,2 Hz, 2H, H₂), 7,42 (dd, *J*= 2,9 Hz, *J*=5,2 Hz, 2H, H₃)

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 185,9, 137,8, 137,6, 127,7, 127,1.

EM (m/z): Calculado para C₁₀H₆O₂S₂ M⁺ 221,98, encontrado 221,98.

- *Benzo[1,2-b:6,5-b']ditiopheno-4,5-diona (109e).*



En un matraz de 100 mL de 2 bocas se añadieron 5 mL de CH₂Cl₂ y FeCl₃ (0,43 g, 0,9 mmol). La mezcla se agitó durante unos segundos, se añadió la dicetona **109d** (0,2 g, 0,9 mmol) y se dejó agitando 2 h a temperatura ambiente bajo Argón. Se añadieron 2 mL de H₂O a la mezcla de reacción y se agitó 5 min más. Posteriormente, se eliminó el CH₂Cl₂ a presión reducida y el sólido resultante se filtró y lavó con agua.

El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando como eluyente Hexano/Acetato de Etilo 9:1 obteniéndose un sólido negro que se corresponde con el derivado **109e** (0,13 g, 66%).

El producto se caracterizó por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía.²²¹

P.f: 260-262°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 7,54 (d, *J*= 5, 22 Hz, 2H, H₁), 7,24 (d, *J*= 5, 22 Hz, 2H, H₂).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) (ppm): 175,3, 144,5, 135,9, 128,1, 126,5.

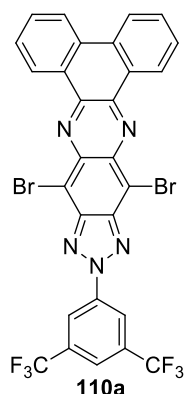
EM (m/z): Calculado para C₁₀H₄O₂S₂ M⁺ 219,97, encontrada 219,97.

d) Síntesis de dibromo derivados de 2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina **110**.

Procedimiento general:

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se añadió el derivado **108** (1 equiv), la correspondiente dicetona **109** (1 equiv), 30 mL de CH₃COOH, y la mezcla se dejó con agitación durante toda la noche a 55°C. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se vertió sobre hielo, se filtró el sólido formado lavando con agua y se secó obteniéndose así, los derivados **110** puros sin necesidad de más purificación.

- 12-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-10,14-dibromo-12H-dibenzo[a,c][1,2,3]triazol[4,5-i]fenazina (**110a**)



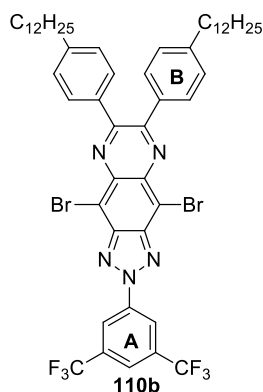
A partir del derivado **108** (0,2 g, 0,38 mmol) y fenantreno-9,10-diona (**109a**) (0,08 g, 0,38 mmol) se obtuvo un sólido rojo que se corresponde con el derivado **110a** (0,24 g, 88%).

P.f: +400°C

¹H-RMN y ¹³C-RMN: No se pueden obtener los espectros de RMN debido a la gran insolubilidad de este derivado en todos los disolventes orgánicos ensayados.

EM (m/z): Calculado para C₂₈H₁₁Br₂F₆N₅ M⁺ 688,93, encontrado 691,93 (M+1⁺).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,9-dibromo-6,7-bis(4-dodecilfenil)-2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina (**110b**).



A partir del derivado **108** (0,2 g, 0,38 mmol) y la dicetona **109b** (0,21 g, 0,38 mmol) se obtuvo un sólido amarillo que se identifica con el derivado **110b** (0,28 g, 71%).

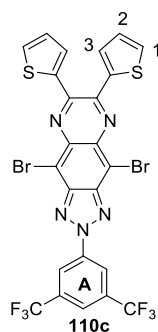
P.f: 107-109°C

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) (ppm): 9,13 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,12 (s, 2H, *p*-Ph(A)), 7,7 (d, $J= 8,2$ Hz, 4H, *o*-Ph(B)), 7,21 (d, $J= 8,2$ Hz, 4H, *m*-Ph(B)), 2,68 (t, $J= 7,4$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,68-1,24 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,34-1,29 (m, 36H, $-\text{CH}_2$), 0,90 (t, $J= 6,6$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100 MHz) (ppm): 155,3, 145,6, 144,8, 140,8, 137,6, 135,2, 133,8, 133,4, 130,2, 129,1, 128,5, 121,8, 111,0, 35,9, 31,9, 31,2, 29,7, 29,5, 29,4, 22,7, 14,1.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{52}\text{H}_{61}\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_5$ M^+ 1027,32, encontrado 1030,32 ($\text{M}+1^+$).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,9-dibromo-6,7-di(tiofen-2-il)-2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina (**110c**).



A partir del compuesto **108** (0,2 g, 0,38 mmol) y 1,2-di(tiofen-2-il)etano-1,2-diona (**109c**) (0,086 g, 0,38 mmol) se obtuvo un sólido marrón que se corresponde con el derivado **110c** (0,2 g, 72%).

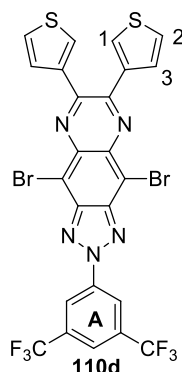
P.f: 250-252°C

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 9,1 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,11 (s, 1H, *p*-Ph(B)), 7,65 (dd, $J= 5,0$ Hz, $J= 0,7$ Hz, 2H, H_1), 7,57 (dd, $J= 3,7$ Hz, $J= 0,7$ Hz, 2H, H_3), 7,11 (dd, $J= 5,0$ Hz, $J= 3,7$ Hz, 2H, H_2).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 148,2, 144,9, 141,2, 140,7, 137,3, 137,0, 133,7, 133,4, 131,6, 131,5, 127,9, 121,8, 110,5.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_9\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_5\text{S}_2$ M^+ 702,86, encontrado 705,86 ($\text{M}+1^+$).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,9-dibromo-6,7-di(tiofen-3-il)-2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina (**110d**).



A partir del compuesto **108** (0,2 g, 0,38 mmol) y 1,2-di(tiofen-3-il)etano-1,2-diona (**109d**) (0,086 g, 0,38 mmol), se obtuvo un sólido amarillo que se corresponde con el compuesto **110d** (0,23 g, 85%).

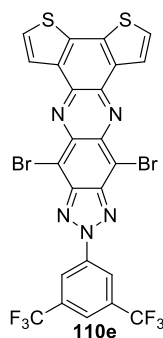
P.f: 299-301°C

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) (ppm): 9,12 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,12 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,83 (dd, $J=2,9$ Hz, $J=1,2$ Hz, 2H, H_1), 7,56 (dd, $J=5,0$ Hz, $J=1,2$ Hz, 2H, H_2), 7,42 (dd, $J=5,0$ Hz, $J=2,9$ Hz, 2H, H_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100 MHz) (ppm): 150,3, 144,8, 140,7, 139,1, 137,4, 133,7, 133,4, 129,5, 128,9, 125,9, 124,0, 121,8, 110,9.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_9\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_5\text{S}_2$ M^+ 702,86, encontrado 705,86 ($\text{M}+1^+$).

- 12-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-10,14-dibromo-12H-dibenzo[*a,c*][1,2,3]triazol[4,5-*i*]fenazina (**110e**).



A partir del compuesto **108** (0,2 g, 0,38 mmol) y la dicetona **109e** (0,085 g, 0,38 mmol), se obtuvo un sólido verde que se corresponde con el derivado **110e** (0,23 g, 62%).

P.f: +400°C

^1H -RMN y ^{13}C -RMN: No se pueden obtener los espectros de RMN debido a la gran insolubilidad de este derivado en todos los disolventes orgánicos ensayados.

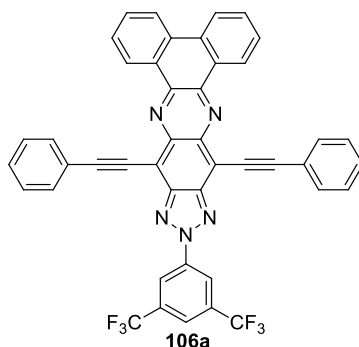
EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_7\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_5\text{S}_2$ M^+ 700,84, encontrado 703,84 ($\text{M}+1^+$).

e) Síntesis de alquínil derivados de 2*H*-[1,2,3]triazol[4,5-*g*]quinoxalina **106**.

Procedimiento general:

En un matraz apto para irradiación microondas se añadieron el correspondiente derivado **110** (1 equiv), tributil(feniletinil)estaño (2 equiv), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,09 equiv) y LiCl (3 equiv), y la mezcla fue irradiada bajo argón en un reactor microondas a una temperatura de 110 °C durante 20 min. Se eliminó el disolvente bajo presión reducida y los crudos de reacción obtenidos se purificaron mediante cromatografía en columna empleando como eluyente una mezcla Hexano/Acetato de etilo obteniéndose así, los derivados **106a-e** puros.

- 12-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-10,14-bis(feniletinil)-12*H*-dibenzo[*a,c*][1,2,3]triazol[4,5-*i*]fenazina (**106a**).

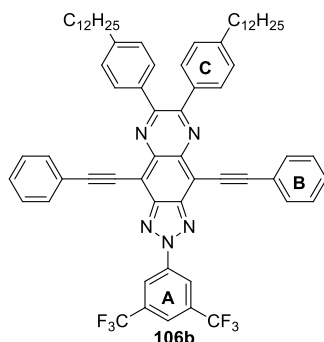


A partir del compuesto **110a** (0,1 g, 0,15 mmol), tributil(feniletinil)estaño (0,15 g, 0,38 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,0091 g, 0,013 mmol) y LiCl (0,018 g, 0,43 mmol) se obtuvo, tras llevar a cabo una purificación mediante cromatografía en columna empleando como eluyente Hexano/Acetato de etilo (20:1), un sólido viscoso negro que se corresponde con el derivado **106a** (0,14 g, 90%).

^1H -RMN y ^{13}C -RMN: No se pueden obtener los espectros de RMN debido a la gran insolubilidad de este derivado en todos los disolventes orgánicos ensayados.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{N}_5$ M^+ 733,17, encontrado 734,17 ($\text{M}+1^+$).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-6,7-bis(4-dodecilfenil)-4,9-bis(feniletinil)-2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina (**106b**).



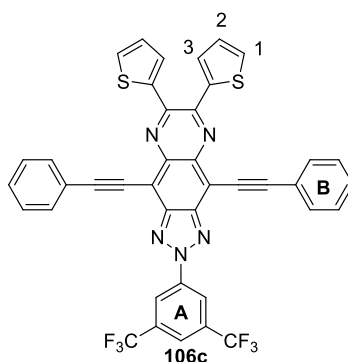
A partir del compuesto **110b** (0,09 g, 0,087 mmol), tributil(feniletinil)estaño (0,15 g, 0,38 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,0055 g, 0,0079 mmol), y LiCl (0,0011 g, 0,26 mmol), se obtuvo tras realizar una purificación mediante cromatografía en columna, eluyendo con Hexano/Acetato de etilo (20:1), un sólido viscoso rojo que se corresponde con el derivado **106b** (0,059 g, 62%).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 9,18 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,09 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,87 (dd, *J* = 7,8 Hz, *J* = 1,7 Hz, 4H, *o*-Ph(B)), 7,74 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, *o*-Ph(C)), 7,5-7,47 (m, 6H, *m,p*-Ph(B)), 7,23 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, *m*-Ph(C)), 2,69 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H, -CH₂), 1,66-1,56 (m, 4H, -CH₂), 1,37-1,22 (m, 36H, -CH₂), 0,91 (t, *J* = 6,77 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) (ppm): 154,3, 145,8, 145,2, 140,7, 136,0, 132,3, 131,0, 130,2, 129,2, 128,8, 128,5, 128,3, 127,9, 124,3, 123,3, 111,7, 105,6, 84,3, 83,4, 35,9, 31,9, 31,2, 29,7, 22,5, 29,4, 22,7, 14,1.

EM (m/z): Calculado para C₆₈H₇₁F₆N₅ M⁺ 1071,56, encontrado 1072,57 (M+1⁺).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,9-bis(feniletinil)-6,7-di(tiofen-2-il)-2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina (**106c**).



A partir del compuesto **110c** (0,1 g, 0,15 mmol), tributil(feniletinil)estaño (0,15 g, 0,38 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,0091 g, 0,013 mmol), y LiCl (0,018 g, 0,43 mmol), se obtuvo tras realizar una purificación mediante cromatografía en columna empleando

Hexano/Acetato de etilo (50:1) como eluyente, un sólido marrón que se corresponde con el derivado **106c** (0,098 g, 92%).

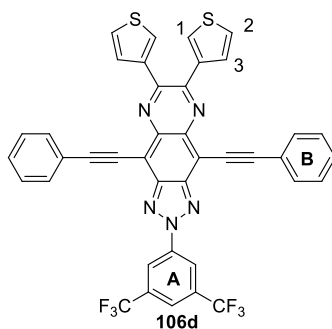
P.f: 152- 154°C

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 9,16 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,08 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,91 (dd, *J*= 8,3 Hz, *J*= 1,7 Hz, 4H, *o*-Ph(B)), 7,65 (dd, *J*= 4,9 Hz, *J*= 0,8 Hz, 2H, H₁), 7,61 (dd, *J*= 3,9 Hz, *J*= 0,8 Hz, 2H, H₃), 7,51-7,46 (m, 6H, *m,p*-Ph(B)), 7,1 (dd, *J*= 4,9 Hz, *J*= 3,9 Hz, 2H, H₂).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) (ppm): 147,2, 145,8, 142,2, 140,1, 132,3, 132,2, 132,1, 131,0, 129,3, 128,6, 128,5, 128,5, 127,8, 123,1, 121,7, 111,2, 105,9, 84,4, 84,1.

EM (m/z): Calculado para C₄₀H₁₉F₆N₅S₂ M⁺ 747,10, encontrado 748,11 (M+1⁺).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,9-bis(feniletinil)-6,7-di(tiofen-3-il)-2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina (**106d**).



A partir del compuesto **110d** (0,1 g, 0,15 mmol), tributil(feniletinil)estaño (0,15 g, 0,38 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,0091 g, 0,013 mmol), y LiCl (0,018 g, 0,42 mmol), se obtuvo, tras una purificación mediante cromatografía en columna eluyendo con Hexano/Acetato de etilo (20:1), un sólido marrón que se corresponde con el derivado **106d** (0,054 g, 51%).

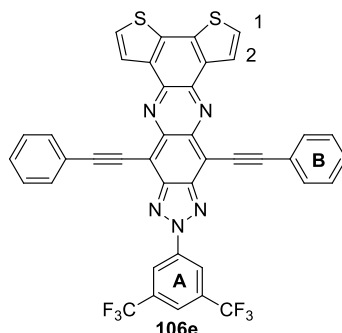
P.f: 227-230°C

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 9,17 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,09 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,87-7,85 (m, 6H, *o*-Ph(B) y H₁), 7,59 (dd, *J*= 5,0, *J*=1,1 Hz, 2H, H₂), 7,51-7,47 (m, 6H, *m,p*-Ph(B)), 7,41 (dd, *J*=5,0 Hz, *J*=3,0 Hz 2H, H₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) (ppm): 149,5, 145,9, 140,5, 139,9, 132,2, 132,2, 132,1, 129,3, 129,0, 128,9, 128,6, 128,5, 125,7, 123,1, 121,8, 111,8, 105,8, 84,8, 84,1.

EM (m/z): Calculado para C₄₀H₁₉F₆N₅S₂ M⁺ 747,10, encontrado 748,10 (M+1⁺).

- 10-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-8,12-bis(feniletinil)-10H-ditieno[3,2-a:2',3'-c][1,2,3]triazol[4,5-i]fenazina (**106e**).



A partir del compuesto **110e** (0,1 g, 0,15 mmol), tributil(feniletinil)estaño (0,15 g, 0,38 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,0091 g, 0,013 mmol), y LiCl (0,018 g, 0,42 mmol), y tras realizar una purificación mediante cromatografía en columna eluyendo con Hexano/Acetato de etilo (9:1), se obtuvo un sólido verde que se corresponde con el derivado **106e** (0,096 g, 80%).

P.f: +400°C

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 9,25 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,52 (d, $J = 5,2$ Hz, 2H, H_1) 8,13 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,97 (dd, $J = 7,9$ Hz, $J = 1,7$ Hz, 4H, *o*-Ph(B)), 7,62 (d, $J = 5,2$ Hz, 2H, H_2), 7,58-7,53 (m, 6H, *m,p*-Ph(B)).

^{13}C -RMN: No se pudo obtener el espectro debido a la gran insolubilidad de este derivado en todos los disolventes orgánicos ensayados.

EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_5\text{S}_2$ M^+ 745,08, encontrado 746,09 ($\text{M}+1^+$).

2.5. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado las propiedades como guías de onda óptica de los derivados alquenílicos de benzotriazol **45** (cuya síntesis está descrita en el **Capítulo 1**) y **101**.

Los derivados de benzotriazol **101** fueron sintetizados a través de una reacción de acoplamiento C-C tipo Heck. Los agregados supramoleculares obtenidos empleando la técnica de la difusión lenta a partir de los compuestos **45** y **101** se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La diferente sustitución periférica de los derivados jugó un papel importante en la capacidad de agregación de los compuestos. Todos los derivados, a excepción del compuesto **45d** que solo dio lugar a precipitados amorfos, formaron estructuras supramoleculares en forma de fibras, siendo ésta la estructura ideal para comportarse como guías de onda ópticas. Las mejores estructuras supramoleculares fueron las formadas por autoensamblaje del compuesto **101b**, quizás debido a que los grupos OCH_3 presentes en su estructura, permitan interacciones no

covalentes por puentes de hidrógeno entre moléculas vecinas. Por otro lado, contrariamente a lo que cabría esperar y, a pesar de que está descrito que el grupo CF_3 contribuye a la formación de buenas estructuras supramoleculares, los compuestos en los que se ha sustituido el grupo CF_3 por H (**101a** y **101b**) dieron lugar a estructuras supramoleculares más definidas.

Se estudiaron las propiedades como guías de onda óptica de los agregados obtenidos a partir de estos derivados y se obtuvieron guías capaces de emitir luz en el rojo, y otras capaces de propagar la luz en el rojo y en el verde.

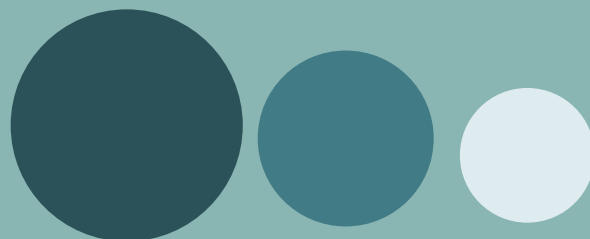
Con el objetivo de obtener una relación estructura/propiedad se sintetizaron posteriormente nuevos alquilil derivados de *2H*-[1,2,3]triazol[4,5-*g*]quinoxalina mediante una reacción de acoplamiento C-C tipo Stille. Se llevó a cabo el mismo estudio que para los anteriores derivados y tan solo uno de ellos dio lugar a estructuras en forma de fibras capaces de comportarse como guías de onda ópticas en el rojo.

Por último, se estudiaron las propiedades como guías de onda óptica de varios derivados de naftalenimida. Estos compuestos se sintetizaron a través de una reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira empleando radiación microondas como fuente de calefacción. Se estudió la capacidad de autoensamblaje de los mismos mediante experimentos de RMN 1D y pseudo-2D, empleando estudios computacionales y analizando los agregados obtenidos a partir de estos compuestos mediante SEM, y a través del análisis de difracción de Rayos X monocristalino. De los tres derivados estudiados, tan solo uno de ellos dio lugar a agregados supramoleculares capaces de propagar la luz en las regiones roja y verde.

Tras todos estos estudios se llegó a una relación estructura-propiedad entre el band-gap teórico de los compuestos y el color de emisión de las guías de onda formadas por autoensamblaje de los mismos, de tal modo que al disminuir el valor de band-gap de un compuesto, se produce un desplazamiento batocrómico del color de emisión de la guía de onda obtenida a partir del mismo. De esta manera, si bien los cálculos teóricos no permiten determinar si un compuesto puede tener propiedades como guía de onda óptica, sí que pueden predecir el color de la luz emitida cuando poseen este comportamiento. Así, los compuestos que presentaron valores de band-gap menores o iguales a 2,5 eV dieron lugar a guías de onda capaces de propagar la luz solo en la región del rojo. Mientras que los compuestos que presentaron valores de band-gap mayores o iguales a 2,7 eV, dieron lugar a guías de onda capaces de propagar luz en las regiones del espectro roja y verde.

Capítulo 3

Propiedades de emisión ASE
y láser de derivados de
naftalenimida



3.1. Introducción.

La base teórica de la luz láser fue descrita por primera vez en 1917 por Albert Einstein,²³⁶ pero no fue hasta 1960, cuando un ingeniero y físico estadounidense llamado Theodore Maiman inventó y desarrolló el primer láser.²³⁷ Para ello, empleó un cristal de rubí bombeado por una lámpara de destello, que producía luz roja con una longitud de onda de 694 nm.

La palabra "láser" es un acrónimo de "*light amplification by the stimulated emission of radiation*" (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación). El láser es, pues, un dispositivo capaz de aumentar la intensidad de un haz de luz desde longitudes de onda que van desde el infrarrojo hasta el ultravioleta gracias a la capacidad que tienen las moléculas de emitir radiación de forma estimulada. Además de un aumento de la intensidad, la luz láser tiene tres características principales y únicas que la diferencian del resto de fuentes de luz: monocromaticidad, coherencia y direccionalidad (**Figura 3.1**).²³⁸

- Monocromaticidad: A diferencia de la luz solar, que abarca un amplio espectro de longitudes de onda, la luz láser es monocromática, lo que significa que emite luz a una longitud de onda determinada o en un rango muy estrecho de longitudes de onda. El líquido, sólido o gas contenido en el medio láser es el que determina la longitud de onda de la luz que se emite.²³⁹
- Coherencia: La luz láser es tanto temporal como espacialmente coherente, es decir, los fotones (partículas de luz) se emiten "en fase". Cuando la cresta o valle de la onda asociada a un fotón ocurre al mismo tiempo que en la onda asociada con otro fotón se dice que están en fase. La coherencia de la luz láser se basa en el proceso de emisión estimulada, donde solo se puede emitir luz en la misma fase y dirección.
- Direccionalidad (o colimación): Como las ondas de luz son paralelas, el rayo láser tiene un diámetro de rayo estrecho sin divergencia que, prácticamente, no aumenta al aumentar la distancia. Esto se ilustra mejor con un puntero láser, cuyo rayo permanece prácticamente igual sin importar la distancia. Este hecho permite que la luz láser no pierda energía incluso después de viajar distancias largas. Esto la diferencia de la luz no colimada emitida por una linterna que, al aumentar la distancia, tiene un diámetro de haz divergente cada vez mayor y una intensidad decreciente. Ello explica por qué la luz láser es extraordinariamente peligrosa. Al no divergir en la distancia, la luz láser mantiene el brillo, por lo que

²³⁶ A. Einstein, *Phys. Z.*, **1917**, *18*, 121–128.

²³⁷ T. Maiman, *Nature*, **1960**, *187*, 493–494.

²³⁸ N. V. Ballal, M. Kundabala, K. S. Bhat, *Int. J. Clin. Dent.*, **2013**, *2*, 133-146.

²³⁹ K. Nouri, *Handbook of Lasers in Dermatology*, Cap. 1, Springer, Miami, **2014**, págs. 1-9.

aún está lo suficientemente concentrada como para ser peligrosa. La colimación permite que la luz láser viaje largas distancias sin pérdida de intensidad.²⁴⁰


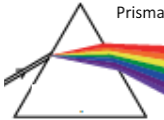

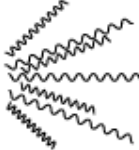


Luz láser	Luz procedente de otras fuentes
Monocromática 	Policromática 
Coherente 	Incoherente 
Colimada 	Divergente 

Figura 3.1. Diferencias entre la luz láser y la luz procedente de otras fuentes.

Debido a estas propiedades únicas, los láseres han encontrado aplicaciones en casi todos los sectores económicos e industriales. Los láseres están omnipresentes en nuestra vida cotidiana, por ejemplo, en escáneres, impresoras y sensores. Además, la capacidad de controlar las características temporales, espectrales y espaciales de los láseres con extrema precisión ha transformado el campo de la espectroscopia.

3.1.1. Fundamentos básicos del funcionamiento de un láser

El funcionamiento de un láser se puede explicar en base a los tres procesos fundamentales que tienen lugar cuando un haz de luz interacciona con un medio:

- *Absorción:*

Cuando una molécula tiene los electrones en los niveles energéticos más bajos se dice que está en el estado fundamental E_0 . Si un electrón absorbe un fotón con una energía $h\nu$ (h es la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-24}$ J/s) y ν la frecuencia), éste ascenderá a un nivel energético superior y estará, por tanto, en un estado excitado menos estable E_1 . Este proceso se denomina absorción.²⁴¹

²⁴⁰ M. Csele, *Fundamentals of light sources and lasers*, Cap.4, John Wiley & Sons, New Jersey, **2004**, págs. 83-113.

²⁴¹ I. B. Allemanna, J. Kaufmanb, *Curr. Probl. Dermatol. Basel, Karger*, **2011**, 42, 7-23.

- *Emisión espontánea:*

Los átomos solo pueden permanecer en un estado excitado por un corto período de tiempo y cuando los electrones excitados regresan a su estado de reposo E_0 , liberan la energía previamente absorbida, en forma de fotones. Cuando esta emisión de fotones es aleatoria y ocurre en todas direcciones se denomina emisión espontánea (**Figura 3.2**). En la naturaleza, la emisión espontánea es dominante y es el proceso que causa la luz solar y prácticamente cualquier luz observada en la naturaleza.²⁴²

El fotón tendrá una frecuencia ν y una energía $h\nu$, dadas por $E_1 - E_0 = h\nu$. Por lo tanto, la longitud de onda de la luz producida está determinada por la cantidad de energía liberada cuando el electrón regresa a un orbital inferior y, puede estar dentro del espectro visible, infrarrojo o ultravioleta.

- *Emisión estimulada:*

Cuando un fotón choca con un electrón excitado en el medio activo, provoca que éste regrese al nivel menos energético liberando, junto con el fotón inicial, un segundo fotón idéntico a éste en dirección, fase, polarización y energía (longitud de onda). Finalmente, tales fotones emitidos pueden estimular nuevamente la emisión de fotones adicionales y a esto se le llama emisión estimulada. Se produce un efecto en cascada cuando los fotones estimulan la emisión de más fotones, lo que resulta en una amplificación o ganancia óptica.²⁴³

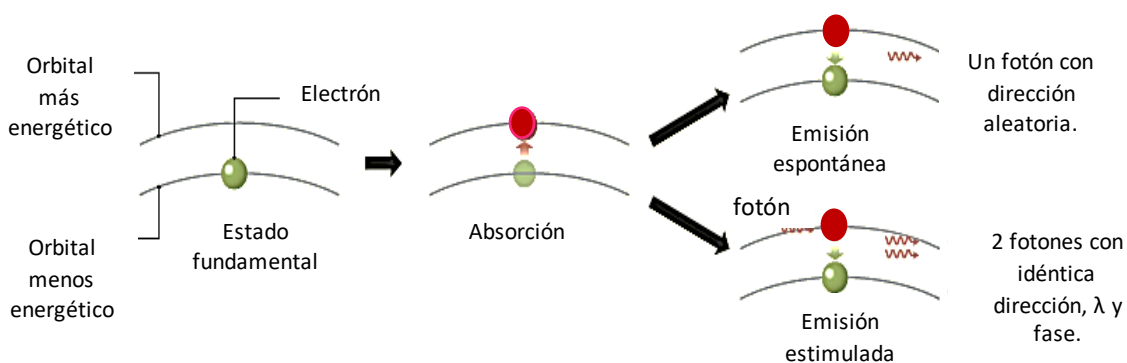


Figura 3.2. Mecanismos de interacción posibles entre la luz y la materia.

Estos tres mecanismos siempre están presentes al mismo tiempo. Un fotón incidente tiene la misma probabilidad de ser absorbido por un electrón en estado fundamental que duplicado al interactuar con un electrón en estado excitado, es decir, la absorción y la emisión estimulada son dos procesos recíprocos sujetos a la misma probabilidad. Para que un láser funcione y la luz atrapada dentro de la estructura se amplifique, las condiciones deben favorecer la emisión estimulada sobre la absorción y

²⁴² G. Thomas, R. Isaacs, *Anaesth. Intensive Care Med.*, **2011**, *12*, 574-577.

²⁴³ S. Black, L. Jobling, *Anaesth. Intensive Care Med.*, **2014**, *15*, 530-532.

la emisión espontánea, de modo que haya más electrones en estado excitado que en estado fundamental ("inversión de población"). Esto se logra mediante el empleo de una fuente de energía o bomba, que permite la entrada de energía. El bombeo puede ser continuo (láser de onda continua) o intermitente (láser de onda pulsada).

3.1.2. Estructura de un láser

Un láser debe poseer un medio activo, una cavidad resonante donde se ubique el medio activo y una fuente de bombeo o excitación (**Figura 3.3**).²⁴⁴

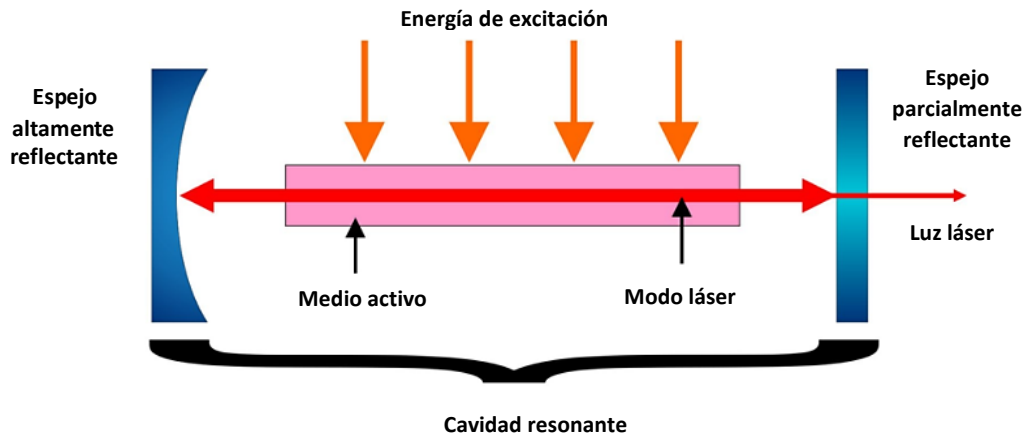


Figura 3.3. Estructura de un dispositivo láser.

3.1.2.1. Medio activo

El medio activo o medio de ganancia es el material en el que se produce la inversión de la población y, por tanto, la amplificación de la luz por emisión estimulada de la radiación.

Los láseres pueden contener medios activos sólidos, líquidos o gaseosos. Los medios sólidos suelen ser cristales, vidrios o semiconductores. Algunos ejemplos son: rubí, Nd:YAG (Yttrium-Aluminium-Garne), Ti:Zafiro. Los medios líquidos están formados por una disolución de una molécula orgánica en un disolvente determinado (Rodamina en metanol). Y, por último, los medios gaseosos están formados por un gas o una mezcla de gases (CO₂, Ar, He-Ne).

El láser generalmente recibe el nombre en función del tipo de medio activo utilizado, y este medio activo es también el factor principal que determina el tipo de bomba requerida y la longitud de onda de la luz láser resultante.²⁴⁵

²⁴⁴ T. A. Fuller, *Laser. Surg. Med.*, **1980**, *1*, 5-14.

²⁴⁵ D. William, *Anaesth. Intensive Care Med.*, **2008**, *9*, 550-552.

3.1.2.2. Fuente de bombeo

Como se ha comentado en el Apartado 3.1.1, uno de los requisitos necesarios para que un medio activo sea capaz de amplificar la luz es que presente inversión de población. Para ello, se ha de suministrar energía adicional al sistema provocando así, que la mayoría de los átomos se encuentren en un estado excitado y, por tanto, se favorezca la emisión estimulada de radiación. De esta manera, el medio material se convierte en un amplificador óptico.²⁴⁶

Existen diferentes tipos de fuentes de bombeo, siendo el bombeo óptico y el bombeo eléctrico los más empleados. El bombeo óptico producido por una fuente de luz externa (lámparas de destello, lámparas de arco continuo, lámparas de filamento de tungsteno) o incluso otro láser, se utiliza generalmente en láseres de colorante y en láseres de estado sólido. Por otro lado, el bombeo eléctrico se emplea en láseres de semiconductor y gaseosos, los cuales son excitados mediante una descarga o corriente eléctrica. Además de estos, existen otros métodos de bombeo, como el bombeo mediante una reacción química (bombeo químico) o por medio de la expansión de un gas supersónico (bombeo por gas dinámico).

3.1.2.3. Cavity Resonante

En la mayoría de los dispositivos láser, la inversión de población no es suficiente para producir radiación láser, ya que la amplificación óptica que se alcanza al pasar el haz de luz una sola vez por el medio activo es muy pequeña.

Por este motivo, se plantearon dos soluciones: la primera de ellas consistía en aumentar la longitud del medio activo, pero no era una buena solución desde el punto de vista práctico. La mejor alternativa consistía en el empleo de dos espejos a cada lado del medio activo, de modo que la radiación pasara a través del medio activo una y otra vez reflejándose en los espejos. Uno de los espejos utilizados es parcialmente transmisor (se le denomina acoplador de salida) de manera que deja que parte de la radiación amplificada salga al exterior, formando el haz de radiación láser (**Figura 3.4**). La cavidad entre los espejos en cuyo interior se coloca el medio activo se denomina cavidad resonante.²⁴⁷

El resonador óptico, con su disposición de espejos, permite que se produzca la amplificación o la ganancia óptica a medida que los fotones rebotan en los espejos y vuelven a entrar en el medio para estimular la liberación de más y más fotones.

²⁴⁶ D. Haley, O. Pratt, *Anaesth. Intensive Care Med.*, **2017**, *18*, 648-650.

²⁴⁷ L. Reinisch, *Otolaryngol Clin. North Am.*, **1996**, *29*, 893-914.

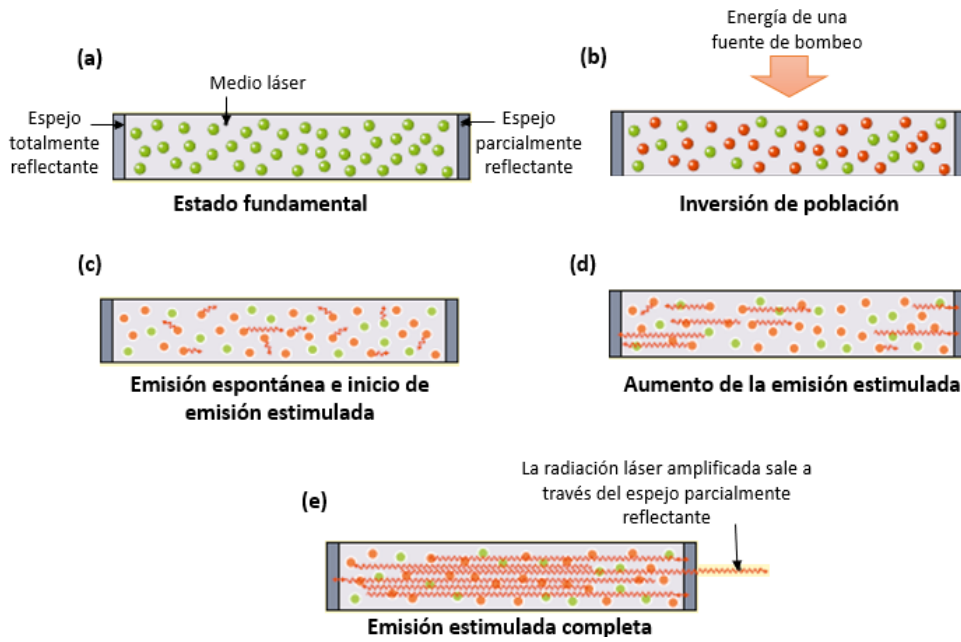


Figura 3.4. Representación del funcionamiento de un láser en el que se emplea una cavidad resonante formada por dos espejos, siendo uno de ellos parcialmente reflectante.

- *Tipos de cavidades resonantes: Láseres con realimentación distribuida (DFB)*

Además de la cavidad resonante más sencilla constituida por dos espejos, existen muchos otros tipos de cavidades que permiten que la luz viaje sucesivas veces por el medio activo amplificándose en cada paso.²⁴⁸ Las cavidades más comúnmente empleadas son: las microcavidades planas constituidas por espejos (**Figura 3.5a**), las microcavidades en forma de anillo (**Figura 3.5b**), las microcavidades discóticas (**Figura 3.5c**) y, por último, las cavidades DFB (distributed feedback) (**Figura 3.5d**), las cuales han recibido una gran atención en los últimos años ya que se han utilizado en una gran variedad de aplicaciones en espectroscopia, comunicaciones ópticas, y detección. En este apartado nos centraremos en los láseres DFB, ya que su fabricación y caracterización constituye una parte de este trabajo.

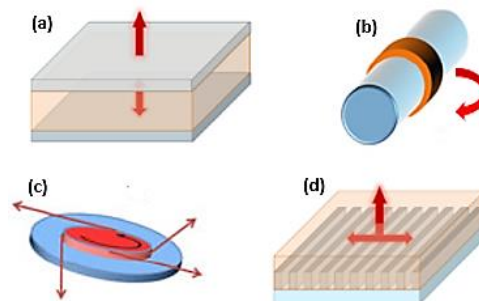


Figura 3.5. Esquema de varios tipos de cavidades resonantes: (a) Cavidad plana constituida por espejos; (b) Cavidad resonante en forma de anillo; (c) Cavidad discótica y (d) Cavidad resonante DFB. Las flechas indican el camino que sigue la luz en el interior de la cavidad y la dirección de la luz láser emitida.

²⁴⁸ W. Huang, S. Shen, D. Pu, G. Wei, Y. Ye, C. Peng, L. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2015**, *48*, 495105.

Cuando se emplean cavidades planas constituidas por dos espejos, existen dos posibles configuraciones. Una en la que los espejos se sitúan paralelos a la película, de tal manera que la realimentación y emisión se producen en la dirección perpendicular a esta (**Figura 3.5a**), y otra en la que los espejos se encuentran colocados en los bordes de la película, de modo que la luz viaja a lo largo de la película produciéndose así una realimentación longitudinal (**Figura 3.4**).

Las cavidades en forma de anillo están formadas por una película polimérica depositada alrededor de un núcleo dieléctrico o metálico.²⁴⁹ Esto se puede lograr simplemente sumergiendo el núcleo en una disolución concentrada del polímero.²⁵⁰ La guía de onda creada alrededor del núcleo metálico forma una microcavidad anular donde la luz rebota a través de reflejos internos totales en la interfaz entre el polímero y el medio circundante. Como el diámetro de la fibra suele ser de varios micrómetros, la luz viaja a través de un camino largo y como consecuencia, se pueden conseguir umbrales muy bajos con estas estructuras.²⁵¹ De manera similar, los láseres en forma de microdiscos se pueden realizar mediante modelado litográfico y grabado de una película orgánica para formar discos circulares de varios micrómetros de diámetro.²⁵²

Por otro lado, una forma alternativa de conseguir amplificación de luz en láseres orgánicos es mediante la utilización de estructuras difractivas como cavidades resonadoras. Se trata de sistemas con nanoestructuras en las que se ha modulado de forma periódica el índice de refracción mediante el grabado de una red, de manera que la luz puede ser reflejada por scattering Bragg proporcionando así realimentación a lo largo de todo el dispositivo. Estos láseres son conocidos como láseres con realimentación distribuida (DFB, distributed feedback lasers).²⁵³

En un láser DFB existen ondas viajando de un extremo al otro de la guía de onda óptica, de manera que cada una de estas ondas recibe luz por difracción de Bragg de una onda que viaja en sentido contrario, generando así realimentación a lo largo de toda la estructura periódica. Para un determinado periodo de red Λ existen un grupo de longitudes de onda (λ_{Bragg}) que pueden ser difractadas y esta situación tiene lugar cuando se cumple la ley de Bragg:

$$m\lambda_{\text{Bragg}} = 2N_{ef}\Lambda \quad [\text{Ec. 3.1}]$$

²⁴⁹ S. V. Frolov, Z. V. Vardeny, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 1802-1804.

²⁵⁰ G. Ramos-Ortiz, C. Spiegelberg, N. Peyghambarian, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 2783-2785.

²⁵¹ S. V. Frolov, A. Fujii, D. Chinn, Z. V. Vardeny, K. Yoshino, R. V. Gregory, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 2811-2813.

²⁵² S. Chenais, S. Forget, *Polym. Int.*, **2012**, 61, 390-406.

²⁵³ J. Carrol, J. Whiteaway, D. Plumb, *Distributed feedback semiconductor lasers*, Cap.1, IEE, Londres, **1998**, págs. 1-32.

donde Λ es el periodo de red, λ_{Bragg} es la longitud de onda Bragg, m es un número entero que indica el orden de difracción, y N_{ef} es el índice efectivo de la guía de onda que depende del espesor y del índice de refracción de la película.²⁵⁴

La dirección de emisión de la luz en un láser DFB varía de acuerdo al orden de la red.²⁵⁵ En una red de primer orden ($m=1$) la emisión láser es paralela a la película y se observa en los bordes del dispositivo. Mientras que en una red de segundo orden ($m=2$) la mayor parte de la luz se difracta perpendicularmente al plano de la guía de onda, aunque sigue existiendo emisión láser en los laterales considerada como pérdidas en la cavidad (**Figura 3.6**). En este trabajo de investigación se han utilizado redes de segundo orden ya que las redes de primer orden presentan varios inconvenientes. El primer inconveniente en las redes de primer orden es la dificultad de fabricar películas cuyos bordes tengan la suficiente calidad como para que no se distorsione el haz emitido. Por otro lado, en las redes de segundo orden el periodo de red es mayor que en las de primer orden lo que simplifica en gran medida el proceso de grabado de red.²⁵⁶ Además, en una red de 2º orden al emitirse luz en dirección perpendicular a la película se facilita la recolección de la luz, lo que puede ser interesante para ciertas aplicaciones tales como el desarrollo de sensores.²⁵⁷

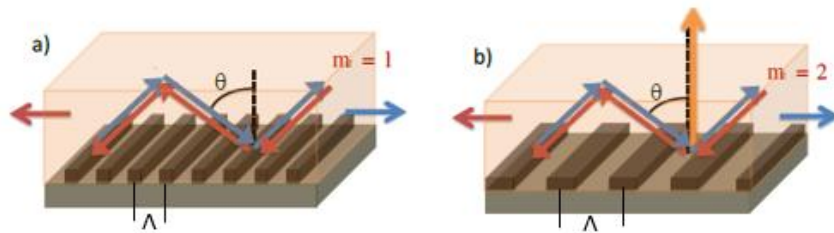


Figura 3.6. Esquema de láseres DFB de primer (a) y segundo orden (b), donde m es el orden de red, θ es el ángulo que forma el haz con la normal a la superficie de la red y Λ es el periodo de red.

Cabe destacar que, cuando se aplica la teoría de ondas acopladas a láseres DFB de índice puro (estructuras difractivas de espesor constante que poseen una modulación del índice de difracción periódica) no puede haber emisión en la longitud de onda que satisface completamente la **Ecuación 3.1**.²⁵⁸ De esta manera, en el espectro de fluorescencia debe aparecer una depresión (gap) centrada en la λ_{Bragg} , obteniéndose dos picos de emisión a dos longitudes de onda situadas a cada lado del gap. Sin embargo, en el caso de los dispositivos de segundo orden, el pico situado a una menor longitud de

²⁵⁴ Y. Fu, T. Zhai, *Front. Optoelectron.*, **2020**, *13*, 18–34.

²⁵⁵ V. I. M. Katerkevich, A. N. Rubinov, T.S. Efendiev, S. S. Anufrik, M. F. Koldunov, *Appl. Opt.*, **2015**, *54*, 7962-7972.

²⁵⁶ J. A. Quintana, J. M. Villalvilla, M. Morales-Vidal, P. G. Boj, X. Zhu, N. Ruangsapapichat, H. Tsuji, E. Nakamura, M. A. Díaz-García, *Adv. Optical Mater.*, **2017**, 1700238.

²⁵⁷ M. Lu, S. S. Choi, C. J. Wagner, J. G. Eden, B. T. Cunningham, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 261502.

²⁵⁸ H. Kogelnik, C. V. Shank, *J. Appl. Phys.*, **1972**, *43*, 2327-2335.

onda tiene un mayor umbral debido a las pérdidas de radiación.²⁵⁹ En consecuencia, se observa una emisión monomodo en el pico de la longitud de onda mayor, por lo que los defectos o cambios de fase en la nanoestructura, que se utilizan típicamente en dispositivos de primer orden o 2D para obtener una emisión monomodo, no son necesarios.²⁶⁰

La fabricación de las redes DFB se puede llevar a cabo empleando diversas técnicas entre las que se encuentran la litografía por haz de electrones (*electron beam lithography*, EBL), la litografía holográfica (*holographic lithography*, HL), la transferencia por nanograbado, o la litografía por nanoimpresión (*nanoimprint lithography*, NIL).²⁶¹ Si bien NIL muestra el mayor potencial de fabricación escalable a producción en masa, HL permite la preparación de dispositivos de gran tamaño (varios cm) y proporciona una gran viabilidad para cambiar el período de red sin la necesidad de cambiar el patrón de sello (molde utilizado para fabricar la red) y, por lo tanto, ajustar fácilmente la longitud de onda de emisión del dispositivo. El patrón de sello (utilizado en NIL) se prepara mediante otro método, generalmente costoso (a menudo EBL).

Por otro lado, dependiendo de las posiciones relativas de la capa activa, del sustrato y de la red difractiva (cavidad resonante), los láseres DFB pueden adoptar distintas arquitecturas o geometrías (**Figura 3.7**):

- Geometría I: Se fabrica la red DFB sobre el sustrato inorgánico y posteriormente se deposita la capa activa. El sustrato con la red se puede reutilizar en diferentes dispositivos después de disolver la película activa y depositar una nueva. Este es el resonador más utilizado en la literatura y con el que se suelen obtener los umbrales más bajos. El único inconveniente de esta geometría es que el grabado de la red en el sustrato es costoso ya que se necesitan técnicas de grabado con haz de iones.
- Geometría II: Se fabrica la red sobre la película activa mediante NIL. La ventaja de esta geometría con respecto a la anterior es que la fabricación es más simple porque no se necesitan métodos de grabado por haz de iones para transferir el patrón al sustrato, pero con esta geometría los umbrales suelen ser más altos.
- Geometría III: En este caso se fabrica una capa que actúa como cavidad resonante generalmente compuesta de gelatina dicromada sobre la cual se fabrica la red mediante HL o NIL. Esta capa se deposita sobre el sustrato inorgánico y encima de la capa resonante se deposita la película activa. En este caso tampoco se necesita haz de iones para el grabado de la red, pero el

²⁵⁹ R. F. Kazarinov, C. H. Henry, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1985**, *21*, 144-150.

²⁶⁰ H. Ghafouri-Shiraz, *Distributed Feedback Laser Diodes and Optical Tunable Filters*, Cap.2, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, **2003**, págs. 31-78.

²⁶¹ C. Grivas, M. Pollnau, *Laser Photonics Rev.*, **2012**, *6*, 419-462.

inconveniente de esta geometría es que debido a la pequeña diferencia entre los índices de refracción de capa difractiva y la película activa, los umbrales son generalmente más altos.

- Geometría IV: Se fabrica la red mediante HL sobre la capa de gelatina dicromada, la cual se encuentra en la parte superior del dispositivo depositada encima de la película activa. En este caso, la capa activa tiene un espesor uniforme en todo el dispositivo debido a que los materiales utilizados para la fabricación del resonador son inmiscibles con la capa activa, lo que implica un uso más eficiente del volumen de ganancia. Cabe destacar que los rendimientos obtenidos en este tipo de láser DFB son similares a los obtenidos cuando se emplea la geometría I. Esta geometría es la que se ha utilizado para la fabricación de los láseres DFB de este trabajo de investigación.²⁶²

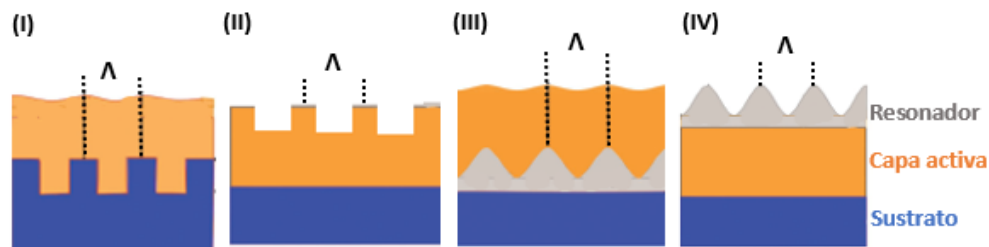


Figura 3.7. Tipos de geometrías de láseres DFB, donde Λ es el periodo de red.

Los láseres DFB tienen la ventaja de que la longitud de onda de emisión se puede ajustar con relativa facilidad cambiando el grosor de la capa orgánica o el período de red, lo cual es muy útil para la fabricación de dispositivos con longitudes de onda sintonizables. Además, los láseres DFB pueden ser mecánicamente flexibles y sus costes de producción son relativamente bajos.

3.1.3. Emisión amplificada sin cavidad resonante: Emisión espontánea amplificada (ASE).

Hay sistemas en los que es posible alcanzar una gran ganancia óptica sin necesidad de emplear una cavidad resonante. En dichos sistemas se consigue una amplificación de la luz con cierto grado de coherencia con el solo hecho de atravesar el medio activo. Esta amplificación de la luz puede ser debida a varios mecanismos, entre los cuales destacan: emisión espontánea amplificada (ASE), super-radiancia y super-fluorescencia.

El mecanismo o fenómeno de emisión espontánea amplificada (ASE) tiene lugar cuando al excitar un medio la emisión espontánea se amplifica por la presencia de emisión estimulada, de tal manera que se consigue ganancia óptica en al menos una dirección de propagación de los átomos en el medio. El haz de luz que se obtiene

²⁶² V. Bonal, J. A. Quintana, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, M. A. Díaz-García, *Scientific Reports*, **2019**, *9*, 11159.

mediante ASE presenta una direccionalidad moderada, coherencia parcial, y no posee modos láser al no emplear una cavidad resonante. Es muy común observar el fenómeno ASE con elevadas ganancias ópticas en medios en los que una de las dimensiones es mayor que la otra (**Figura 3.8**).

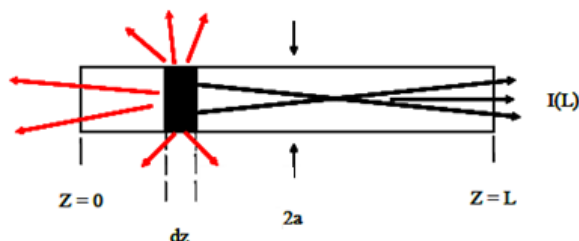


Figura 3.8. Esquema representativo del mecanismo de emisión espontánea amplificada (ASE), donde L es la longitud del medio activo, y dz y 2a son la longitud y anchura del medio activo excitado respectivamente.

Una manera de obtener sistemas que presenten emisión espontánea estimulada (ASE), es preparar películas en configuración de guía de onda. Estas se excitan ópticamente y cuando la intensidad del haz de bombeo incidente es suficiente como para que se produzca ganancia óptica, los fotones emitidos se amplifican de forma exponencial por emisión estimulada si interactúan con otros átomos excitados en la guía de onda. A consecuencia de esto, se produce un estrechamiento del espectro de emisión del haz de luz obtenido, así como un aumento de la intensidad del haz de luz emitido a partir de una determinada intensidad incidente de bombeo, la cual se denomina intensidad umbral.²⁶³

La intensidad de salida viene dada por:

$$I(\lambda) = \left(\frac{A(\lambda)I_b}{g_{\text{neta}}(\lambda)} \right) (e^{g_{\text{neta}}(\lambda)l} - 1) \quad [\text{Ec. 3.2}]$$

Donde I_b es la intensidad de bombeo, $A(\lambda)$ es una constante relacionada con la sección transversal en la emisión espontánea, $g_{\text{neta}}(\lambda)$ es el coeficiente de ganancia neta que equivale a la ganancia menos las pérdidas, y l es la longitud del medio activo. Si la intensidad de la luz emitida cumple con esta ecuación y el coeficiente de ganancia es lo suficientemente grande ($g_{\text{neta}} > 1$) la amplificación óptica observada es debida al fenómeno ASE.

La emisión espontánea amplificada es un proceso relacionado con el láser, pero los sistemas en los que tiene lugar el fenómeno ASE, no se consideran láseres propiamente dichos. Las principales diferencias entre emisión láser y ASE son las siguientes:

²⁶³ A. J. C. Kuehne, M. C. Gather, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 12823–12864.

- El espectro de fluorescencia láser es algo más estrecho que el espectro de fluorescencia ASE. El ancho de línea del espectro ASE está típicamente en el rango de unos pocos nanómetros, mientras que el ancho de línea del espectro de fotoluminiscencia laser está muy por debajo de un nanómetro.
- Propiedades como la polarización y la direccionalidad están menos desarrolladas en la emisión ASE que en la emisión láser. Las características de un haz de luz ASE se encuentran entre un láser verdaderamente coherente y una emisión completamente incoherente.
- Ausencia de modos láser resonantes en ASE.

Por todas estas características, la emisión ASE nunca debe confundirse con la emisión laser. Asimismo, tampoco debe confundirse con los mecanismos de super-radiancia y super-fluorescencia los cuales también provocan una amplificación óptica. Estos dos mecanismos consideran un sistema de n átomos oscilando de forma coherente, de tal manera que, al excitar estos sistemas, la intensidad de la radiación emitida es proporcional el número de átomos del sistema. Por el contrario, en un sistema ASE la intensidad de salida depende de la longitud del medio activo, pero no depende directamente del número de átomos del sistema.²⁶⁴

En la actualidad, una gran parte de los esfuerzos investigadores están dirigidos a aumentar la fotoestabilidad del medio activo, así como disminuir la intensidad de bombeo umbral para obtener emisión ASE.

3.1.4. Láseres orgánicos

Tras la fabricación del primer láser del mundo en el año 1960, la mayoría de los láseres se basaban típicamente en materiales emisores inorgánicos tales como semiconductores inorgánicos o cristales dopados, pero en las últimas décadas el interés por los compuestos orgánicos en este campo ha aumentado de forma considerable.

Los medios activos compuestos por materiales inorgánicos son generalmente quebradizos, no flexibles y su producción y procesamiento a menudo requiere precursores de metales pesados altamente reactivos y tóxicos, así como equipos de alto vacío. Por el contrario, los materiales semiconductores orgánicos son generalmente más fáciles de procesar y los dispositivos resultantes pueden ser mecánicamente flexibles. Además, los materiales emisores orgánicos son a menudo menos dañinos que sus homólogos inorgánicos, y los dispositivos basados en ellos han demostrado una excelente biocompatibilidad.²⁶⁵

²⁶⁴ I. D. W. Samuel, E. B. Namdas, G. A. Turnbull, *Nat. Photonics*, **2009**, *3*, 546–549.

²⁶⁵ a) C. Zhu, L. Liu, Q. Yang, F. Lv, S. Wang, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 4687–4735. b) J. Pecher, S. Mecking, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6260–6279.

Otra ventaja es que, como ya se ha comentado anteriormente, la estructura química de los compuestos orgánicos es fácilmente modificable, lo que hace que se puedan sintetizar una gran variedad de compuestos orgánicos de forma sostenible. Asimismo, en comparación con los materiales inorgánicos, los orgánicos presentan un menor índice de refracción, una alta eficiencia fotoluminiscente y un espectro de emisión amplio, lo cual es muy importante para obtener fuentes de luz sintonizables.²⁶⁶

Varias clases de semiconductores orgánicos exhiben una alta ganancia óptica, lo que permite su uso como medios láser y amplificadores ópticos. Debido a su fácil procesabilidad, son compatibles con una gran variedad de resonadores ópticos y, en muchos casos, el resonador se puede inscribir directamente en el medio de ganancia orgánico, lo que conduce a estructuras láser versátiles y de coste relativamente bajo. A nivel molecular, las propiedades que debe tener un material orgánico para que tenga buenas propiedades láser son: absorción y rendimiento cuántico fotoluminiscente elevados, fotoestabilidad bajo excitación intensa y altos desplazamientos de Stokes para evitar fenómenos de autoabsorción.

Las únicas desventajas que presentan los láseres orgánicos es que en ocasiones tienen intensidades de salida relativamente bajas y pueden ser susceptibles a la fotooxidación, efecto que puede ser mitigado reduciendo la presencia de oxígeno en el material.

Son numerosos los compuestos orgánicos con propiedades láseres que se han estudiado, entre los que se incluyen semiconductores orgánicos de bajo peso molecular, oligómeros, polímeros semiconductores orgánicos y dendrímeros.²⁶⁷

Gracias a todas las ventajas de los materiales orgánicos como medios activos, además de servir como fuentes de iluminación "simples", los láseres orgánicos también pueden actuar como quimiosensores versátiles que pueden detectar diferencias mínimas en su entorno químico. Asimismo, han surgido varios láseres orgánicos nuevos y miniaturizados que tienen un gran potencial para aplicaciones de chips, biointegración, detección de bajo coste y áreas relacionadas.²⁶⁸

3.2. Antecedentes

Actualmente hay una gran variedad de láseres orgánicos estudiados que se pueden dividir en varias clases dependiendo del medio activo utilizado: láseres basados en moléculas orgánicas no semiconductoras o Dyes, y láseres basados en moléculas

²⁶⁶ S. V. Frolov, M. Ozaki, W. Gellermann, Z. V. Vardeny, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, *35*, 1371-1373.

²⁶⁷ a) G. A. Turnbull, P. Andrew, W. L. Barnes, I. D. W. Samuel, *Phys. Rev. B.*, **2003**, *67*, 165107. b) D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kröger, E. Becker, H. H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 31-34.

²⁶⁸ A. Rose, Z. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, V. Bulović, *Nature*, **2005**, *434*, 876-879.

orgánicas semiconductoras.²⁶⁹ Esta última clase se divide en varias subclases: a) moléculas simples, b) oligómeros, c) polímeros conjugados.

Esta clasificación está basada en las diferencias estructurales y de procesamiento. Los colorantes (moléculas orgánicas no semiconductoras) y los compuestos orgánicos de bajo peso molecular se usan generalmente en disolución (ya sea empleando un disolvente o una matriz) debido a que las propiedades luminiscentes de estos compuestos se ven afectadas a altas concentraciones debido a una inhibición de la fluorescencia. Por otro lado, la mayoría de las moléculas orgánicas semiconductoras como oligómeros y polímeros se utilizan sin diluir ya que sus propiedades fotoluminiscentes se mantienen. Atendiendo a las diferencias estructurales, los cristales moleculares están formados por lo general por moléculas pequeñas que empaquetan formando cristales ordenados, mientras que los oligómeros y polímeros dan lugar a sólidos amorfos.

3.2.1. Láseres basados en colorantes (o moléculas orgánicas no semiconductoras).

Los láseres basados en colorantes orgánicos ocupan un gran y merecido espacio en la historia de los láseres, ya que con ellos se han alcanzado grandes objetivos como son la obtención de láseres con un ancho de línea hiper estrecho de hasta $\Delta\lambda \approx 1 \times 10^{-9}$ nm, emisión de láser CW en decenas de nanómetros con un solo colorante, y generación de pulsos ultracortos (hasta 6 fs después de la amplificación) en el espectro visible sin necesidad de utilizar conversión de frecuencia.²⁷⁰ De hecho, hasta la llegada de los láseres de Ti:Zafiro, los láseres de colorante eran la referencia en la industria y en los laboratorios debido a su flexibilidad inusual, pureza y sintonización espectral. Por ello, no es sorprendente que los láseres de colorante aún se sigan utilizando en espectroscopia.²⁷¹

Los colorantes 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-díaza-s-indacenos, más comúnmente conocidos como BODIPYs, son considerados en la actualidad como uno de los cromóforos más útiles y versátiles.²⁷² El interés por estos colorantes se debe al alto coeficiente de absorción, alto rendimiento cuántico de fluorescencia, alta fotoestabilidad y baja sensibilidad a los efectos del medio.²⁷³ Hay un gran número de BODIPYS comerciales cuyas emisiones cubren la región espectral que va desde el verde al rojo.

²⁶⁹ W. Brutting, C. Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*, Cap.1., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, págs. 1-29.

²⁷⁰ F. P. Schafer, *Dye Lasers*, Cap.1, Springer-Verlag, Berlin, Germany, **1990**, págs. 1-89.

²⁷¹ F. J. Duarte, L. W. Hillman, *Dye Laser Principles*, Cap.1, Academic Press, San Diego, CA., **1990**, págs. 1-15.

²⁷² A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891-4932.

²⁷³ M. Bensted, G. H. Mehl, R. W. Boyle, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 3573-3601.

Por otro lado, los xantenos como rodaminas o fluoresceínas son otro de los colorantes más importantes en la historia de los láseres. En particular, la rodamina 6G fue, y sigue siendo hoy en día para algunos investigadores, el colorante de referencia para los láseres de colorante, con su emisión láser eficiente y fotoestable. Además de éstos, algunos derivados de cumarina también se han utilizado como medios activos en láseres (**Figura 3.9**).²⁷⁴

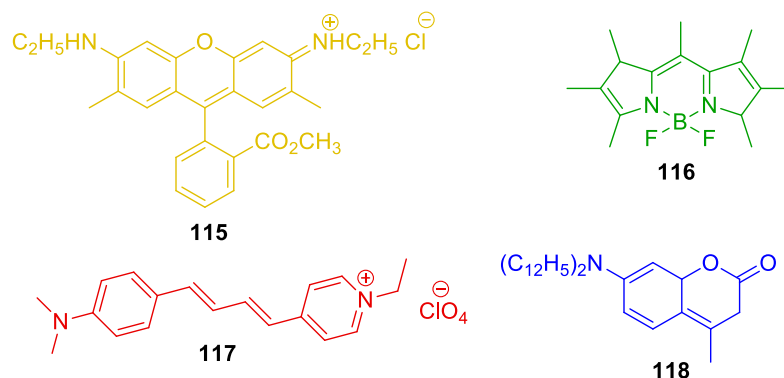


Figura 3.9. Láseres basados en colorantes orgánicos. El color de la estructura coincide con la longitud de onda de emisión del láser formado a partir de dicha molécula.

3.2.2. Láseres basados en moléculas orgánicas semiconductoras.

Dentro de este grupo están los formados por moléculas simples, por oligómeros y por polímeros.

- Láseres formados por moléculas simples:

Dentro de esta categoría, se puede destacar el antraceno (**1**) y sus derivados. El antraceno fue la primera molécula orgánica que produjo una emisión estimulada en estado cristalino. El mecanismo ASE se demostró primero en un antraceno dopado en un cristal de fluoreno y mucho más tarde en un cristal monolítico.²⁷⁵

Otra familia de compuestos estudiados dentro de esta categoría es la de los oxadiazoles (**Figura 3.10**). Un caso interesante es el del compuesto BOXD-T3 (**119**), que muestra un umbral ASE muy bajo de 40 Wcm^{-2} a 420 nm. Este es uno de los umbrales ASE más bajos, si no el más bajo, descrito hasta la actualidad.²⁷⁶

²⁷⁴ G. Durán-Sampedro, A. R. Agarrabeitia, T. Arbeloa, J. Bañuelos, I. López-Arbeloa, J. L. Chiara, I. García-Moreno, M. J. Ortíz, *Laser Phys. Lett.*, **2014**, *11*, 115818.

²⁷⁵ R. Hibino, M. Nagawa, S. Hotta, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 119-122.

²⁷⁶ S. Qu, Q. Lu, S. Wu, L. Wang, X. Liu, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 24605-24609.

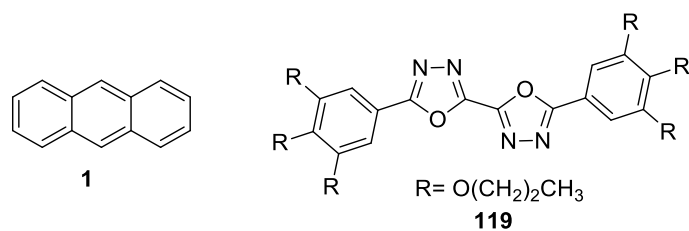


Figura 3.10. Estructura química de los compuestos antraceno y BOXD-T3.

- Láseres formados por oligómeros:

Dentro de los oligómeros, los oligotiofenos basados en cadenas lineales de moléculas de tiofeno han desempeñado un papel importante en los láseres orgánicos. El oligotiofeno α -8T (**120**) fue el primer cristal monolítico que mostró comportamiento ASE.²⁷⁷

Además de estos compuestos, los oligofenilenos también han sido muy estudiados. El emisor azul *p*-sexifenilo o *p*-6P (**121**), que fue el primer cristal orgánico de esta familia que mostró mecanismo ASE, exhibiendo altas ganancias ópticas ($g > 100 \text{ cm}^{-1}$).²⁷⁸

Otro grupo que, también, ha recibido mucha atención son los co-oligómeros de tiofeno/fenileno (TPCO), en los que los grupos tiofeno y fenileno se conjugan en una misma estructura (**Figura 3.11**). Los cristales de TPCO pueden presentar diversas formas moleculares (recto, doblado o zig-zag) lo que ayuda a reducir las interacciones intermoleculares y mejorar, con ello, los rendimientos cuánticos fotoluminiscentes. Los co-oligómeros de fenileno/vinileno también han sido muy estudiados como medios activos en láseres orgánicos.²⁷⁹

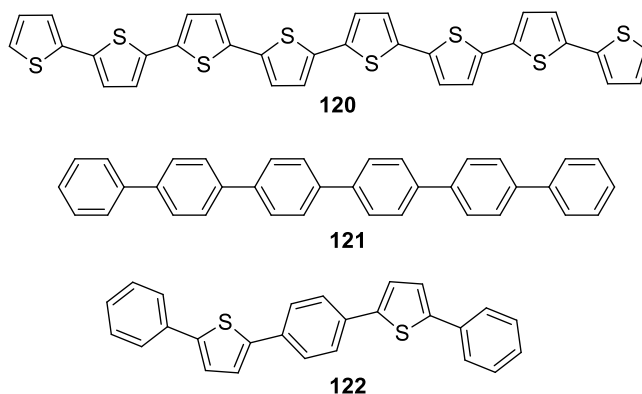


Figura 3.11. Láseres basados en oligotiofenos, oligofenilenos, y co-oligómeros fenileno/tiofeno.

²⁷⁷ D. Fichou, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 571-588.

²⁷⁸ H. Yanagi, T. Ohara, T. Morikawa, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1452-1455.

²⁷⁹ K. Yamashita, T. Nakahata, T. Hayakawa, Y. Sakurai, T. Yamao, H. Yanagi, S. Hotta, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *104*, 253301.

- Láseres basados en polímeros conjugados

En los comienzos de la investigación de láseres formados por polímeros conjugados, la mayoría de los trabajos se basaban en homopolímeros derivados de poli (parafenilenvinileno). Entre ellos, el polímero MEH-PPV (**123**) fue el primer polímero conjugado que mostró emisión láser, primero en disolución, y posteriormente en films delgados. MEH-PPV es uno de los polímeros conjugados más utilizados y estudiados hasta la fecha.²⁸⁰ No obstante, el interés en la síntesis de polímeros conjugados se ha centrado en las últimas décadas en los polifluorenos, con los que se han conseguido umbrales de hasta 100 Wcm^{-2} (**Figura 3.12**).²⁸¹

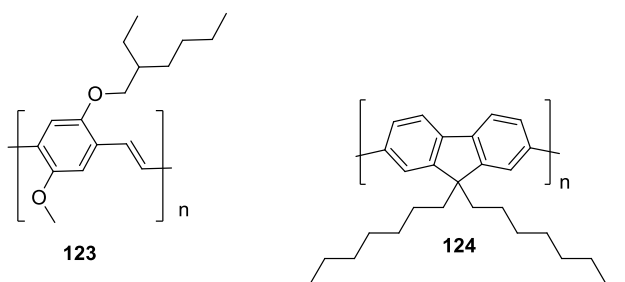


Figura 3.12. Láseres basados en polímeros de fenilen-vinilenos y polifluorenos.

3.3. Discusión de resultados

Existe una estrecha relación entre los comportamientos como guía de onda óptica y láser en un compuesto. Por este motivo, se decidió estudiar el comportamiento ASE de los derivados D- π -A basados en el núcleo de naftalenimida en colaboración con la Dra. María Ángeles Díaz-García y el Dr. Pedro Giménez Boj del Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante y del departamento de Física Aplicada de la Universidad de Alicante, tras haber realizado un previo estudio de su comportamiento como guía de onda en el **Capítulo 2 (Figura 3.13)**.

El núcleo de 1,8-naftalenimida deficiente de electrones ha sido muy estudiado en los últimos años debido a sus propiedades fotoluminiscentes y ha sido ampliamente utilizado tanto en su forma molecular como en polímeros para su uso en electrónica y fotónica. La síntesis de los tres derivados D- π -A alquinílicos de 1,8-naftalenimida **62** ha sido detallada en el **Capítulo 1**.

²⁸⁰ S. Chénais, S. Forget, *Polym. Int.*, **2012**, 61, 390–406.

²⁸¹ M. Anni, S. Lattante, *Organic Lasers: Fundamentals, Developments, and Applications*, Cap.3, Taylor & Francis, Stanford, **2018**, págs. 85-126.

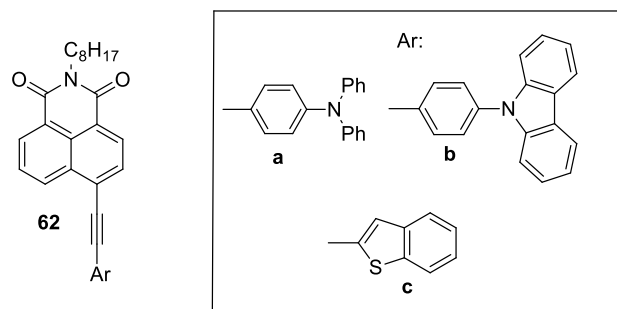


Figura 3.13. Derivados D- π -A derivados del núcleo de 1,8-naftalenimida **62**.

3.3.1. Estudio fotofísico experimental y teórico de los derivados de naftalenimida **62** en disolución.

En primer lugar, se llevó a cabo un estudio fotofísico de los compuestos en disolución. Los espectros de absorción UV-Visible y emisión fotoluminiscente de los compuestos **62** se llevaron a cabo en disoluciones de cloroformo a una concentración 10^{-5} M. El comportamiento fotoluminiscente se estudió por excitación de las moléculas en sus máximos de absorción (Figura 3.14).

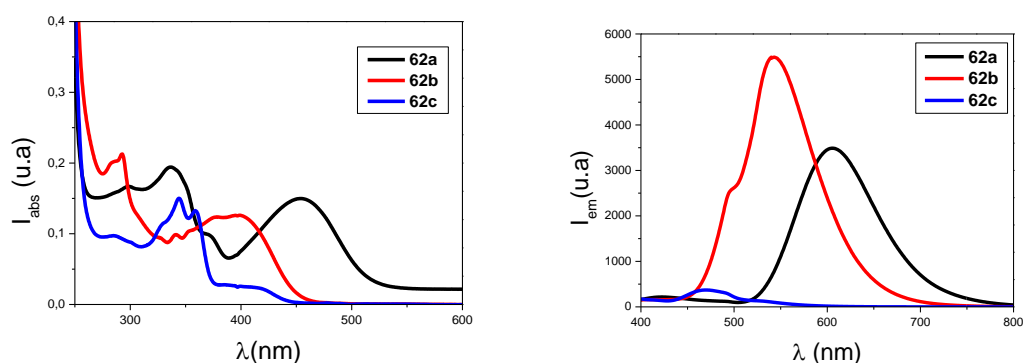


Figura 3.14. Espectros de absorción UV-Visible (izquierda) y emisión fotoluminiscente (derecha) de las disoluciones 10^{-5} M de los compuestos **62** en cloroformo.

Como se puede observar en la Figura 3.14, los compuestos **62a** y **62b** presentan dos bandas en sus espectros de absorción, mientras que el compuesto **62c** presenta una única banda. Este hecho puede estar relacionado con el carácter ICT de los derivados **62a** y **62b**.

Cuando las moléculas ICT se excitan, se puede llegar a un estado localmente excitado (LE) de tipo (π - π^*), y/o a un estado de transferencia de carga intramolecular (ICT) donde el grupo π -dador cede carga al grupo π -aceptor produciéndose un desacoplamiento de las dos unidades y una separación de cargas acompañada de una relajación estructural (Figura 3.15).



Figura 3.15. Representación esquemática de los estados LE e ICT al producirse la excitación de las moléculas.

Una vez excitadas, este tipo de moléculas pueden absorber y emitir desde cualquiera de los dos estados, pudiéndose obtener dos bandas en los espectros de absorción y/o emisión; una banda generalmente con un pequeño desplazamiento de Stokes asociada al estado LE, y una segunda banda asociada al estado ICT, que aparece a una longitud de onda mayor que la anterior y que proporciona un intenso color a este tipo de compuestos. Este fenómeno depende fundamentalmente de la energía relativa de los dos estados y de la energía de activación del proceso.

De esta manera, en los espectros de absorción de los derivados **62**, se puede observar que los tres compuestos poseen una banda de absorción asociada a una transición π - π^* , y además de esta banda, los compuestos **62a** y **62b** presentan una segunda banda ancha situada a una mayor longitud de onda, indicativa de procesos ICT. La presencia de procesos ICT en los compuestos **62a** y **62b** también se observó teóricamente en las topologías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO (se da ICT cuando los orbitales moleculares frontera se encuentran en diferentes zonas de la molécula y hay una zona de solapamiento en común). Por el contrario, en el espectro de absorción del compuesto **62c** no aparece esta banda, ya que tal y como se predijo por cálculos teóricos en este compuesto no hay transferencia de carga intramolecular.

Además de esto, también se puede observar un desplazamiento hipsocrómico de las bandas de absorción al pasar de **62a** a **62c**. El compuesto **62a** es pues, el que presenta un mayor desplazamiento batocrómico y esto es debido a que el grupo trifenilamino presenta un mayor carácter electrodonador en comparación con los grupos presentes en los otros dos derivados y, por el contrario, el compuesto **62c** es el que presenta sus bandas más desplazadas hacia el azul, ya que el benzotiofeno es el grupo que posee un menor carácter electrodonador.

Por otro lado, tal y como se esperaba, también se producía un desplazamiento hacia el azul de las bandas de emisión al pasar de **62a** a **62c** (Figura 3.16). Este cambio observado también está de acuerdo con las diferentes características electrónicas del grupo arilalquinilo (Tabla 3.1). Por tanto, se ha sintetizado una nueva serie de compuestos D- π -A con propiedades fotofísicas sintonizables que dependen de la naturaleza del grupo electrodonador. Hay que destacar que estos compuestos son altamente emisores. Los compuestos **62a** y **62b** tienen altos rendimientos cuánticos de fluorescencia (0,94 y 0,91, respectivamente), mientras que el compuesto **62c** tiene un rendimiento cuántico moderado de 0,63. Debido a esto, la intensidad de emisión de los

compuestos **62a** y **62b** es similar y a su vez mayor que la intensidad de emisión del compuesto **62c** (Figura 3.16).



Figura 3.16. Fotografías de luminiscencia de los derivados **62a**, **62b** y **62c** (de izquierda a derecha) tras la excitación a 365 nm.

Los datos fotofísicos más significativos relativos a los derivados alquinílicos de naftalenimida **62** se recogen en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Datos fotofísicos relativos a los derivados **62**. Entre paréntesis aparecen los valores teóricos obtenidos mediante cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Compuesto	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{onset} (nm)	Band-gap (eV)	ϕ
62a	336/452	604	538	2,43 (2,72)	0,94
62b	292/386	542	481	2,7 (2,85)	0,91
62c	343/358	470	462	3,06 (3,12)	0,63

Además, también se predijeron los espectros de absorción y emisión teóricamente con el objetivo de asignar las transiciones electrónicas correspondientes a cada una de las bandas de absorción y emisión. Para realizar este estudio teórico se llevaron a cabo cálculos TD-DFT, empleando el funcional M06-2X y la base 6-311+G(2d,p).

Los resultados obtenidos por cálculos computacionales están totalmente de acuerdo con los resultados experimentales, lo que ratifica la importancia de emplear la Química Computacional. Al igual que en los resultados obtenidos experimentalmente, en los espectros de absorción teóricos de los derivados **62a** y **62b** aparecen dos bandas, mientras que en el espectro de absorción teórico de **62c** aparece una sola banda. La banda de absorción del compuesto **62c** y las bandas situadas a una mayor longitud de onda de los espectros de absorción de **62a** y **62b** se corresponden con la transición electrónica $S_0 \rightarrow S_1$, la cual está poblada principalmente por los orbitales frontera HOMO y LUMO. Como consecuencia, los máximos de los espectros de absorción experimentales siguen la tendencia de las energías del band-gap calculadas (a menor band-gap, mayor desplazamiento batocrómico). Por otro lado, la banda más energética de los espectros de absorción de **62a** y **62b** está asociada a transiciones energéticas diferentes para cada compuesto. En el caso del compuesto **62a** esta banda está asociada con la transición $S_0 \rightarrow S_4$, mientras que en el caso del compuesto **62b** esa banda está asociada a la transición $S_0 \rightarrow S_7$ ambas pobladas principalmente por los orbitales moleculares HOMO y LUMO+1. Con respecto a los espectros de emisión teóricos, en

todos los casos aparece una banda asociada a la transición electrónica $S_1 \rightarrow S_0$, la cual está poblada principalmente por los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO. Por este motivo, las bandas de emisión experimentales también siguen la tendencia de los band-gap calculados.

En las **Figuras 3.17** y **3.18** se muestran los espectros de absorción y emisión experimentales y teóricos para cada uno de los derivados y en la **Tabla 3.2** se muestra un resumen de las transiciones electrónicas que tienen lugar en cada uno de los compuestos.

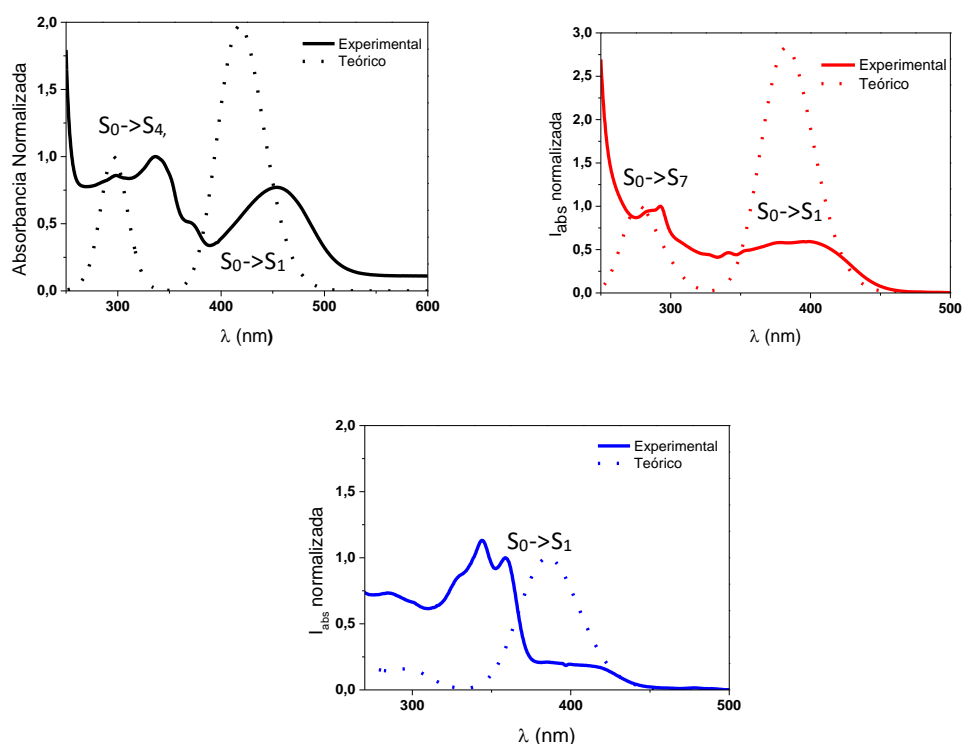


Figura 3.17. Espectros de absorción experimentales (línea continua) y teóricos (línea punteada) de los compuestos **62a** (negro), **62b** (rojo) y **62c** (azul) con las transiciones electrónicas correspondientes a cada banda.

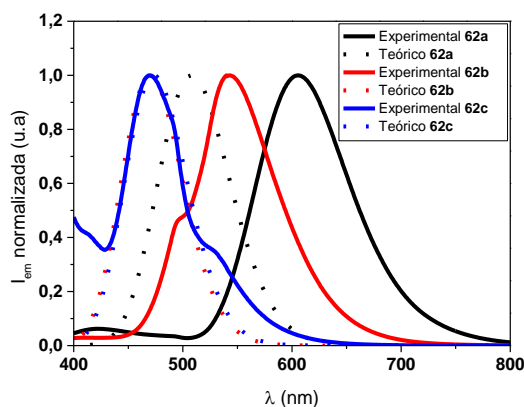


Figura 3.18. Espectros de emisión experimentales (línea continua) y teóricos (línea punteada) de los compuestos **62a** (negro), **62b** (rojo) y **62c** (azul).

Tabla 3.2. Transiciones electrónicas para los compuestos **62a**, **62b** y **62c** obtenidas mediante cálculos TD-DFT a nivel M06-2X/6-311+G(2d,p). Sólo se describen las transiciones con una contribución mayor al 10%.

Compuesto	Espectro	Transición electrónica	E(eV)	λ (nm)	f	OM (coeficiente %)
62a	Absorción	$S_0 \rightarrow S_1$	2,97	418,05	1,45	H→L (77), H-1→L (14)
		$S_0 \rightarrow S_2$	3,79	326,35	0,01	H-1→L (59), H→L+1 (25)
		$S_0 \rightarrow S_3$	4,05	306,21	0,04	H→L+2 (84)
		$S_0 \rightarrow S_4$	4,14	299,79	0,42	H-1→L (16), H→L (16), H→L+1 (49)
	Emisión	$S_0 \rightarrow S_6$	4,29	288,71	0,31	H→L+4 (87)
		$S_1 \rightarrow S_0$	2,44	508,05	1,67	L→H (87)
62b	Absorción	$S_0 \rightarrow S_1$	3,24	382,51	1,43	H→L (56), H-2→L (38)
		$S_0 \rightarrow S_2$	3,89	318,45	0,01	H-2→L (49), H→L (21), H→L+1 (17)
		$S_0 \rightarrow S_3$	4,17	297,36	0,1	H-5→L (78), H-2→L+3(11)
		$S_0 \rightarrow S_4$	4,24	292,5	0,1	H→L+2 (83)
	Emisión	$S_0 \rightarrow S_7$	4,46	277,9	0,36	H-2→L+1(14), H→L (18), H→L+1 (53)
		$S_1 \rightarrow S_0$	2,64	469,9	1,62	L→H (81), L→H-1 (14)
62c	Absorción	$S_0 \rightarrow S_1$	3,22	385,53	1,41	H→L (88)
		$S_0 \rightarrow S_2$	4,06	305,15	0,07	H-2→L (16), H-1→L (56), H-L+1 (14)
		$S_0 \rightarrow S_3$	4,16	298,07	0,09	H-3→L (77)
		$S_0 \rightarrow S_4$	4,22	293,21	0,08	H-2→L (43), H-1→L (14), H-1→L+1(17), H→L+1 (13)
	Emisión	$S_0 \rightarrow S_6$	4,55	272,48	0,19	H-2→L (18), H→L+1 (59)
		$S_1 \rightarrow S_0$	2,62	473,47	1,55	L→H (95)

E: Energía de la transición, λ : Longitud de onda de la transición, f: Fuerza de oscilador de la transición, OM: Orbitales Moleculares implicados en la transición (H: HOMO. L: LUMO), S_x : Estado excitado singlete $n^\circ X$

3.3.1.1. Solvatocromismo

El solvatocromismo se puede definir como la capacidad que tiene una sustancia química que contiene grupos cromóforos para cambiar de color dependiendo de la polaridad del disolvente.²⁸² Por tanto, en los compuestos solvatocrómicos se produce un cambio en la posición, y algunas veces en la intensidad, de las bandas de absorción y emisión al variar la polaridad del disolvente. Se distinguen dos tipos de solvatocromismo: solvatocromismo positivo que tiene lugar cuando se produce un desplazamiento batocrómico de las bandas al aumentar la polaridad del disolvente, y solvatocromismo negativo que implica un desplazamiento hipsocrómico de las bandas al aumentar la polaridad del disolvente.²⁸³

Cada sustancia exhibirá un efecto solvatocrómico diferente debido a los momentos dipolares (μ_f y μ_{exc}) del estado fundamental (E_f) y del estado excitado (E_{exc}). Cuando aumenta la polaridad del disolvente, se estabiliza en mayor medida el estado más polar. Si $\mu_{exc} > \mu_f$, los disolventes más polares estabilizan el estado excitado, disminuyendo así la energía del sistema dando lugar a una emisión de menor energía (solvatocromismo positivo). Por el contrario, cuando $\mu_f > \mu_{exc}$ los disolventes más polares estabilizan el estado fundamental dando lugar a un solvatocromismo negativo (Figura 3.19).²⁸⁴

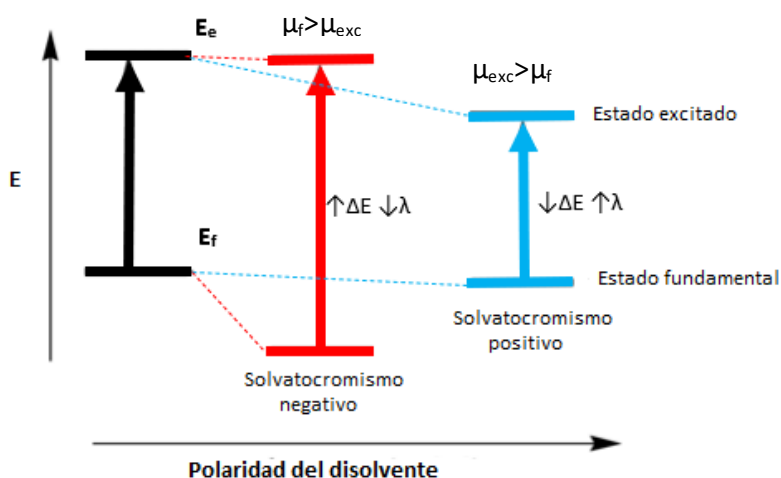


Figura 3.19. Representación esquemática del efecto de la polaridad del disolvente en los niveles energéticos de la molécula.²⁸⁵

²⁸² A. Marini, A. Muñoz-Losa, A. Biancardi, B. Mennucci, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 17128-17135.

²⁸³ S. Nigam, S. Ratan, *Applied Spectroscopy*, **2001**, *55*, 362-370.

²⁸⁴ R. Alicante, *Photoinduced Modifications of the Nonlinear Optical Response in Liquid Crystalline Azopolymers*, Cap. 1, Springer Science & Business Media, Nueva York, **2012**, págs. 1-34.

²⁸⁵ J. Bae, Y. Son, S. Kim, *Fibers and Polymers*, **2008**, *9*, 659-660.

Este fenómeno permite usar el máximo de absorción (λ_{max}) de determinados compuestos para saber la polaridad de disolventes dada la correlación lineal entre la polaridad y la λ_{max} .

Se estudió el solvatocromismo en estos compuestos y se observó que solo el compuesto **62a** mostraba cambios notables con la polaridad del disolvente (**Figuras 3.20, 3.21 y Tabla 3.3**). En el espectro de absorción solo se observó un ligero cambio al aumentar la polaridad del disolvente. Sin embargo, la banda de emisión de este compuesto mostró un significativo desplazamiento batocrómico al aumentar la polaridad del disolvente empleado, de hexano a DMF.

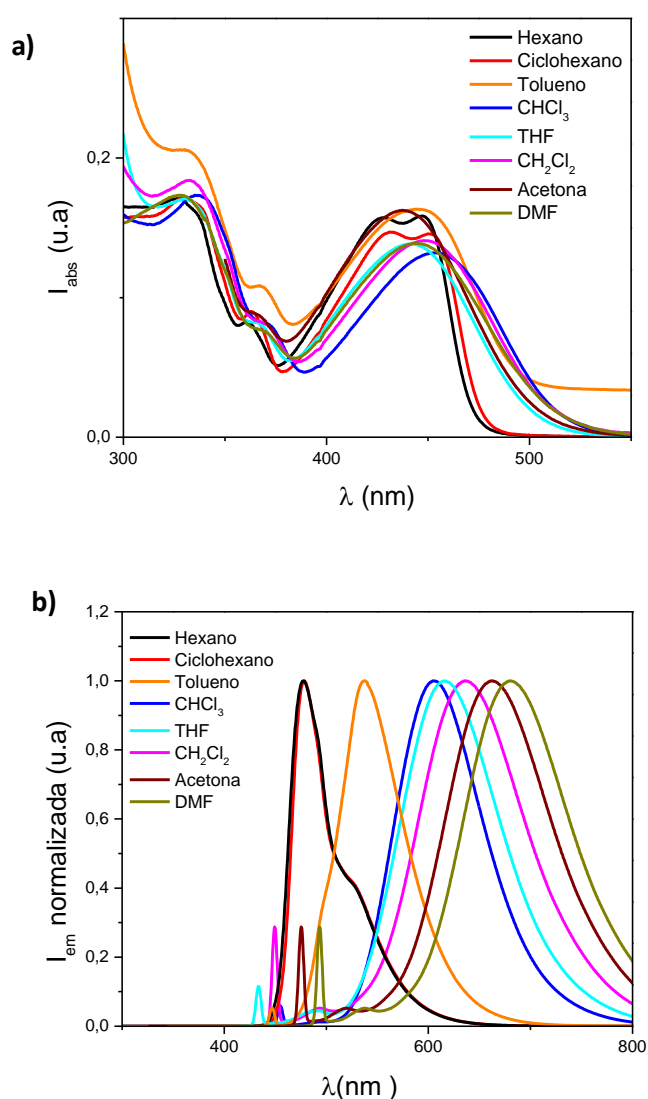


Figura 3.20. Espectros de absorción UV-Vis (a) y fluorescencia (b) del compuesto **62a** en diferentes disolventes con diferentes polaridades. En todas las muestras la concentración fue de 10^{-5} M.

En la **Tabla 3.3** se recogen los datos fotofísicos correspondientes al compuesto **62a** en diversos disolventes de diferentes polaridades.

Tabla 3.3. Datos fotofísicos relativos al compuesto **62a** en diferentes disolventes.

Disolvente	ϵ	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)
Hexano	1,89	326,5/428/447,5	478
Ciclohexano	2,02	330/433/451	480
Tolueno	2,38	330/445,5	536
CHCl ₃	4,89	336/452	604
THF	7,58	331/442	615
CH ₂ Cl ₂	8,93	332,5/448	636
Acetona	20,6	332/438	662
DMF	36,71	328/444,5	680

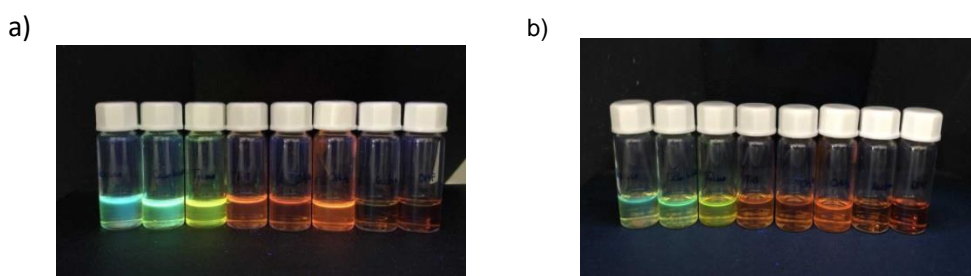


Figura 3.21. Fotografías de luminiscencia del compuesto **62a** en Hexano, Ciclohexano, Tolueno, CHCl₃, THF, CH₂Cl₂, Acetona y DMF bajo excitación a 254 (a) y 365 nm (b).

Estos desplazamientos solvatocrómicos, que alcanzaron hasta 202 nm, indican que el valor del momento dipolar del compuesto en el estado excitado (μ_{exc}) es mayor que el valor correspondiente al estado fundamental (μ_{f}). Para comprobarlo, se obtuvieron los valores de los momentos dipolares teóricos de **62a** mediante el empleo de cálculos TD-DFT a nivel B3LYP/6-31G (d,p), observándose un aumento en el valor del momento dipolar al pasar del estado fundamental al estado excitado ($\mu_{\text{f}} = 7,57$ Db y $\mu_{\text{exc}} = 7,94$ Db, respectivamente). Los efectos solvatocrómicos generalmente están asociados a procesos de transferencia de carga intramolecular, como ocurre en esta molécula.

3.3.2. Preparación y estudio fotofísico de los films dopados con los derivados de naftalenimida **62**.

Como se ha comentado en el Apartado 3.2, el principal problema que tienen las moléculas orgánicas de bajo peso molecular en su aplicación en láseres es que las propiedades fotoluminiscentes se ven afectadas con el aumento de la concentración, pues a cierta concentración la fluorescencia se inhibe a consecuencia de las interacciones intermoleculares entre moléculas vecinas. Para evitar que ocurriera esto, se siguió la estrategia de diluir los compuestos en matrices sólidas como polímeros ópticamente inertes. Los polímeros utilizados generalmente son aislantes eléctricos con una alta transparencia a la longitud de onda de bombeo, lo que permite que la luz de

excitación sea solamente absorbida por las moléculas activas. Además, dispersar los compuestos en matrices sólidas permite mejorar las propiedades mecánicas de las películas formadas, reducir las pérdidas por propagación y mejorar la fotoestabilidad del material.

En este trabajo se ha empleado como matriz poliestireno y como moléculas activas los derivados de naftalenimida **62** previamente sintetizados. Para la formación de los films, en primer lugar, se preparó una disolución que contiene el poliestireno, el derivado de naftalenimida correspondiente y el disolvente apropiado. Esta disolución se dejó con agitación durante varias horas para asegurar la completa disolución y posteriormente, se añadió gota a gota sobre un sustrato de SiO₂ fijado a vacío a una superficie giratoria. La superficie se hizo girar y, de esta manera, la disolución se extendía por acción de la fuerza centrífuga, el disolvente se evaporaba y se formaban láminas delgadas y homogéneas. Esta técnica se denomina spin-coating.

La elección del disolvente adecuado es un aspecto muy importante a tener en cuenta. El disolvente debe ser compatible tanto con el compuesto orgánico como con el polímero y, además, debe tener un punto de ebullición lo suficientemente alto para que la evaporación del disolvente no sea demasiado rápida y puedan conseguirse así films homogéneos. En este trabajo se ha empleado tolueno como disolvente.

El último paso para la obtención de los films, consistía en realizar un tratamiento térmico para eliminar los posibles restos de disolventes que aún quedaban. Empleando este procedimiento se prepararon películas delgadas de poliestireno dopadas con distintas concentraciones de los derivados de naftalenimida **62**. Con **62a**, se prepararon films con concentraciones que van desde el 0,25% al 6% en peso con respecto al poliestireno, y para los compuestos **62b** y **62c** se eligió el rango de concentraciones que va desde el 0,25% al 3% en peso, ya que a concentraciones superiores se producía una inhibición de la fluorescencia.

Una vez preparadas las películas de poliestireno dopadas con distintas concentraciones de los derivados de naftalenimida, se midieron los espesores de las mismas mediante microscopía interferencial, y se obtuvieron los espectros de absorción y emisión de todas las películas.

En la **Tabla 3.4** se resumen los datos fotofísicos más significativos relativos a los films de poliestireno dopados con distintas concentraciones de los derivados **62a-c**.

Tabla 3.4. Datos fotofísicos de las películas de poliestireno dopadas con distintas concentraciones de los compuestos **62a**, **62b** y **62c**.

Compuesto	Conc. (% p/p) en PS	h ^a (nm)	$\lambda_{\text{abs-max}}^b$ (nm)	$\lambda_{\text{em-max}}^c$ (nm)
62a	0,25	540	<u>338</u> , 450	488, <u>517</u> , 558
	0,50	500	<u>338</u> , 450	<u>516</u> , 558
	0,75	480	<u>338</u> , 455	<u>518</u> , 556
	1	460	<u>338</u> , 455	<u>518</u> , 556
	3	610	<u>338</u> , 455	<u>520</u> , 556
	6	500	<u>338</u> , 455	<u>522</u> , 556
62b	0,25	440	400	<u>451</u> , 478
	0,50	450	400	<u>451</u> , 478
	0,75	440	400	<u>451</u> , <u>478</u> , 512
	1	400	400	452, <u>478</u> , 512
	3	620	400	454, <u>480</u> , 512
62c	0,25	310	<u>344</u> , 359	<u>426</u> , 448, 477
	0,50	320	<u>344</u> , 359	<u>426</u> , 448, 477
	0,75	330	<u>344</u> , 359	<u>426</u> , 448, 477
	1	330	<u>344</u> , 359	<u>427</u> , <u>448</u> , 477
	3	330	<u>344</u> , 359	427, <u>447</u> , 476

^a Espesor de la película; ^b Longitudes de onda de las bandas de absorción (el pico de absorción máximo está subrayado), ^c Longitudes de onda de las bandas de emisión (el pico máximo de fotoluminiscencia está subrayado).

En primer lugar, se puede observar que para los tres derivados prácticamente no se producen cambios en los espectros de absorción al pasar de disolución a película delgada.

Por otro lado, con el objetivo de evaluar la capacidad de agregación de los compuestos se estudiaron los espectros de emisión de las películas de poliestireno dopadas con distintas concentraciones de **62a-c** (Figura 3.22).

En primer lugar, si los comparamos con los espectros de emisión en disolución en todos los casos se pueden observar cambios (Figura 3.14 vs 3.22). Se ha producido un desplazamiento hipsocrómico de los máximos de emisión al pasar de disolución a película de poliestireno y, además de eso, en los espectros de emisión de los tres compuestos en los films aparecen varias bandas mientras que en disolución aparecía una única banda. Este hecho es indicativo de fenómenos de agregación en los compuestos. Por otro lado, si observamos los espectros de fluorescencia de los films dopados con distintas concentraciones de **62a**, **62b** y **62c**, se puede observar que para el compuesto **62a** el efecto de la agregación aparece de forma más gradual, mientras

que para los derivados **62b** y **62c** tiene lugar de forma más brusca. Esto quiere decir que los compuestos **62b** y **62c** tienen una mayor tendencia a agregar en comparación con el compuesto **62a**.

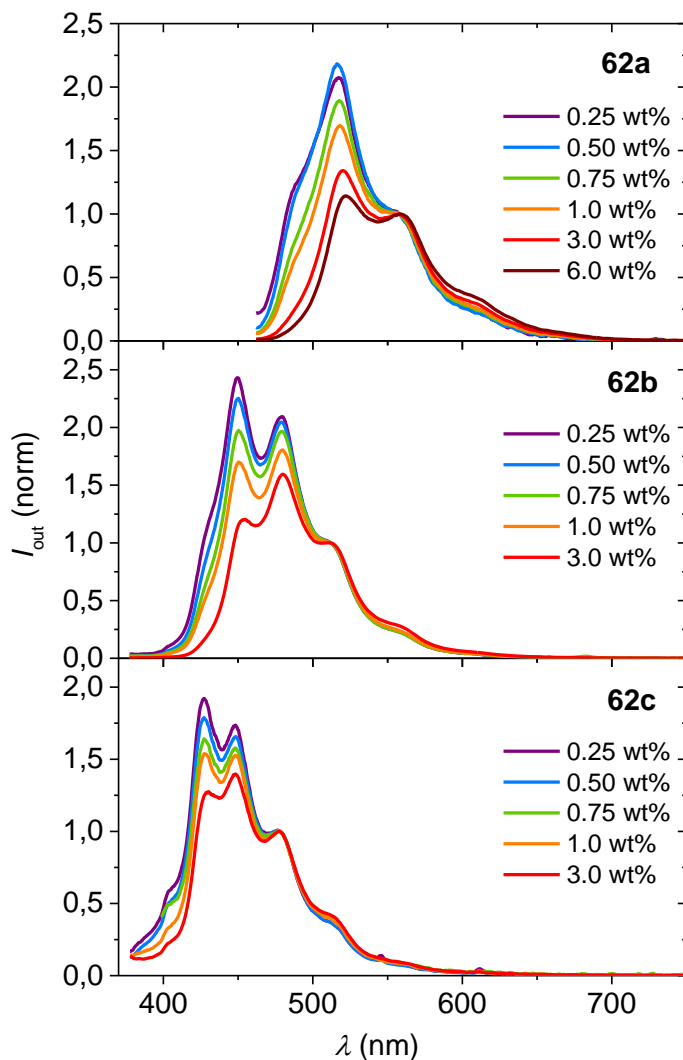


Figura 3.22. Espectros de emisión de los films de poliestireno dopados con distintas concentraciones de los compuestos **62a**, **62b** y **62c**.

3.3.3. Estudio de las propiedades ASE de los derivados de naftalenimida sintetizados.

La manera más eficaz y sencilla de comprobar si en un compuesto tiene lugar la emisión espontánea estimulada (ASE), consiste en excitar ópticamente la película polimérica dopada con dicho compuesto y observar si se produce un estrechamiento del espectro fotoluminiscente a una determinada intensidad de bombeo. De esta manera, los films de poliestireno dopados con distintas concentraciones de los derivados de naftalenimida fueron excitados a distintas intensidades de bombeo, con una longitud de excitación fija cercana a los máximos de absorción de cada compuesto (450 nm para el derivado **62a** y 355 nm para los compuestos **62b** y **62c**). Así, se comprobó que los films

dopados con los derivados **62a** y **62b** daban lugar a un estrechamiento en el espectro de emisión, observándose emisión ASE para ambos derivados de naftalenimida: a 545 nm para **62a** y a 400 nm para **62b** (**Figura 3.23**). Sin embargo, el derivado **62c** no dio lugar a un estrechamiento espectral por lo que en este compuesto no tenía lugar el fenómeno ASE. Esto es debido probablemente a que presenta una eficiencia cuántica luminiscente muy baja comparada con los otros dos compuestos.

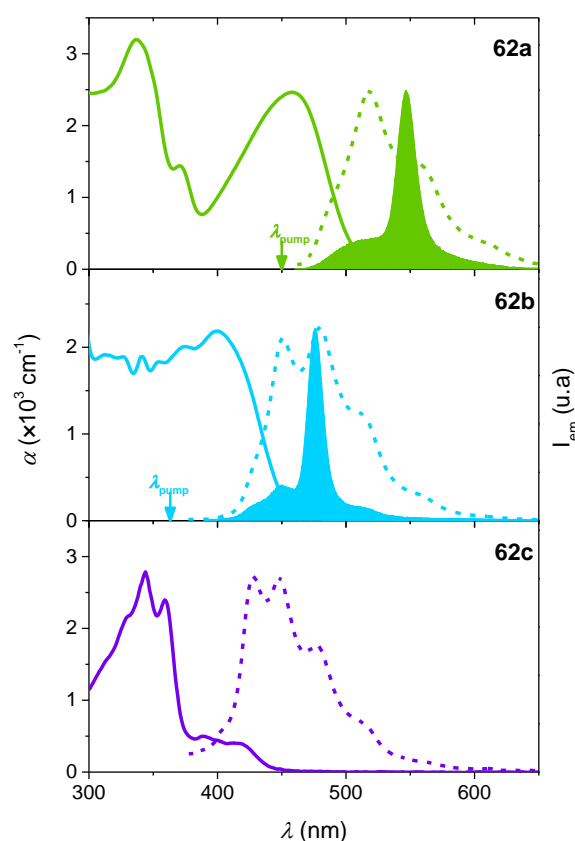


Figura 3.23. Propiedades ópticas a temperatura ambiente de las películas de PS dopadas con los derivados **62a** (verde), **62b** (azul) y **62c** (violeta), de arriba a abajo. Con líneas continuas aparecen los espectros de absorción para las películas de PS dopadas con un 3% en peso de los derivados **62a**, **62b** y **62c**, y con líneas discontinuas se muestran los espectros de fluorescencia de los films de PS dopados con un 1% en peso de los tres derivados. Las bandas rellenas se corresponden con la emisión espontánea amplificada, ASE, de las películas de PS dopadas con un 1% en peso de **62a** y **62b**. La longitud de onda de bombeo para las mediciones de ASE se indica con una flecha.

Los espectros de emisión de los compuestos **62a** y **62b** poseen dos bandas, y es importante destacar que en ambos casos el estrechamiento espectral debido al fenómeno ASE ocurre siempre a la longitud de onda de la banda menos energética. Esto es debido a que en las películas o films se produce una mayor absorción y, por tanto, se producen más pérdidas en la zona donde la absorción y la emisión solapan (longitud de onda de la banda de emisión más energética). Por ello, la ganancia en la banda situada a una mayor longitud de onda (menos energética) es mayor que en la banda donde hay solapamiento con la absorción y, en consecuencia, el estrechamiento espectral es más

favorable en la banda de emisión menos energética. Hay una gran cantidad de materiales que presentan ganancia a longitudes de onda correspondientes a picos vibracionales en el espectro de emisión. Esto permite que compuestos con pequeños desplazamientos de Stokes puedan presentar emisión láser.²⁸⁶

La existencia de ASE se pone de manifiesto por un estrechamiento en el espectro de luminiscencia acompañado de un considerable aumento de la intensidad emitida. Una vez comprobado que los compuestos presentan emisión ASE, el siguiente paso fue evaluar y cuantificar esta propiedad; para ello los parámetros más comúnmente empleados son la intensidad umbral ASE y la fotoestabilidad.

3.3.3.1. Intensidad umbral ASE

La intensidad umbral ASE es la intensidad de excitación a la cual empieza a producirse el estrechamiento espectral y el aumento de la intensidad de emisión. Experimentalmente se puede determinar a través de dos métodos diferentes:

- a) Representando el ancho de banda a media altura (FWHM) en función de la intensidad de bombeo se observa que se produce una rápida disminución del FWHM para una determinada intensidad de bombeo (**Figura 3.24**). La intensidad umbral (I_{th-ASE}^{FWHM}) es aquella intensidad a la cual el ancho de banda espectral cumple la siguiente ecuación:

$$FWHM(I_{th-ASE}^{FWHM}) = \frac{FWHM_{m\acute{a}x} + FWHM_{m\acute{i}n}}{2} \quad [Ec. 3.3]$$

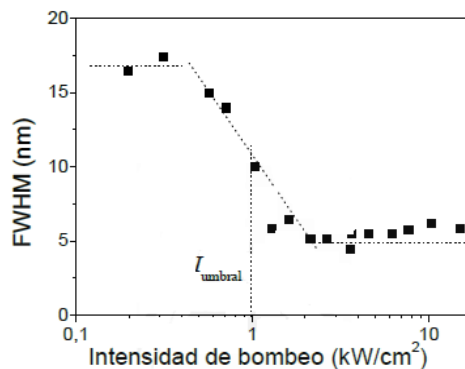


Figura 3.24. Determinación de la intensidad umbral mediante el método del FWHM.

- b) El segundo método consiste en representar la intensidad de luz emitida a la longitud de onda donde se produce el estrechamiento espectral, en función de la intensidad de bombeo. De esta manera, se produce un cambio brusco en la pendiente, ya que la intensidad emitida aumenta de forma considerable debido a la presencia de emisión estimulada (**Figura 3.25**).

²⁸⁶ M. Sadrai, G.R. Bird, *Opt. Commun.*, **1984**, *51*, 62-64.

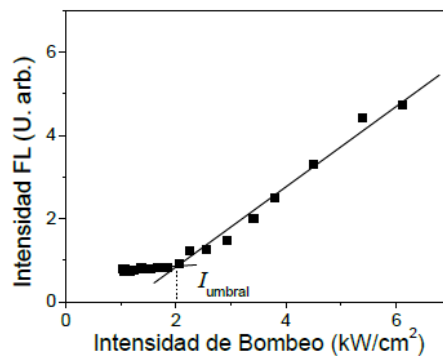


Figura 3.25. Cálculo de la intensidad umbral empleando el procedimiento de la intensidad de fluorescencia.

Hay que destacar que con el primer método se obtienen menores valores de intensidad umbral, y esto es debido a que al representar el FWHM en función de la intensidad de bombeo, la intensidad umbral es aquella a la cual el espectro comienza a estrecharse, pero no es completamente estrecho. Por el contrario, cuando se utiliza el segundo método, el cambio de pendiente indica la intensidad a la cual el espectro de fluorescencia ya es completamente estrecho. Por tanto, es preferible utilizar el primer método ya que nos permite determinar la intensidad umbral con un error menor. Por este motivo, el primer método ha sido el empleado para determinar los valores de intensidades y energías umbrales ASE de todos los films de poliestireno dopados con distintas concentraciones de los compuestos **62a** y **62b**, y a partir de estos valores se pudo concluir que en términos del umbral de ASE la concentración óptima para ambos derivados es 0,75% en peso, ya que con ella se obtienen los menores valores de umbral ASE: 0,65 mJ/cm² y 5,3 mJ/cm² para los derivados **62a** y **62b**, respectivamente (**Figura 3.26**).

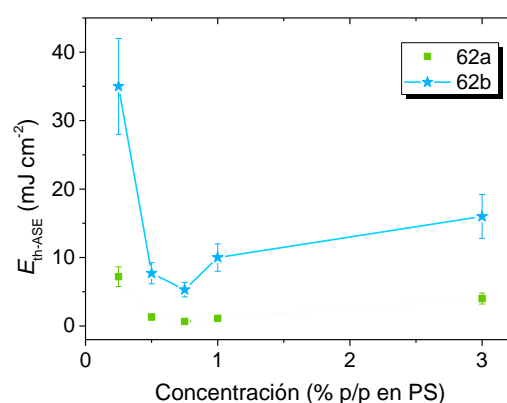


Figura 3.26. Evolución del umbral ASE (Eth-ASE) con la concentración de los derivados de naftalenimida **62a** (cuadrados verdes) y **62b** (estrellas azules) en poliestireno.

Asimismo, también se puede observar que para concentraciones mayores del 0,75% en peso se produce un aumento del umbral ASE debido posiblemente a la formación de especies agregadas. La formación de agregados produce una inhibición en

la emisión luminiscente, y con ello, un aumento del umbral ASE. Por este motivo, los compuestos **62a** y **62b** muestran un comportamiento similar, ya que para concentraciones por encima de 0,75%, hay un rápido aumento del umbral ASE con la concentración, pero este aumento es menos pronunciado para el compuesto **62a** ya que tiene una menor tendencia a la agregación. Este hecho permite emplear una mayor cantidad del derivado **62a** en las películas poliméricas sin necesidad de aumentar la intensidad de bombeo, de tal manera que se podría conseguir una mayor intensidad de emisión con una baja intensidad de bombeo.

3.3.3.2. Fotoestabilidad

La fotoestabilidad ASE se obtiene estudiando la evolución de la intensidad emitida ASE con el tiempo. Para ello, se excita la muestra con un haz de excitación de tamaño fijo a una intensidad de bombeo fija por encima del umbral, y se determina el tiempo al cual la intensidad emitida ASE decae a la mitad de su valor máximo inicial. A este tiempo se le denomina tiempo de vida media ($\tau_{1/2}$) y es el parámetro utilizado para caracterizar la fotoestabilidad ASE de un material. Este tiempo también puede expresarse en número de pulsos de excitación.

Las mediciones de fotoestabilidad se realizaron a una intensidad de bombeo de 2500 kW/cm² sobre las películas de poliestireno dopadas con un 0,75% de **62a** y **62b**, ya que estas concentraciones son las que presentaron umbrales ASE más bajos. La vida media de fotoestabilidad fue de 730 pulsos de bombeo (1,2 min) para el compuesto **62a** y 4200 pulsos de bombeo (7 min) para **62b** (Figura 3.27).

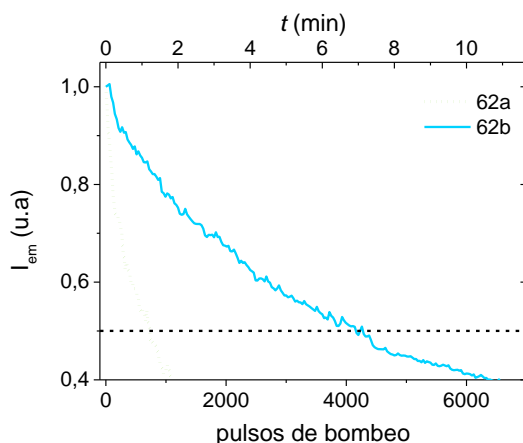


Figura 3.27. Intensidad de emisión ASE frente al número de pulsos de bombeo (eje inferior) y al tiempo (eje superior) para películas de PS dopadas con un 0,75% en peso de **62a** (línea punteada verde) y **62b** (línea continua azul). La concentración seleccionada es la que presenta el umbral de ASE más bajo para cada compuesto (ver **Tabla 3.5**). Las muestras se midieron a 10 Hz con una intensidad de bombeo de 2500 kW/cm².

En la **Tabla 3.5** se resumen todas las propiedades ópticas y de emisión ASE de todos los films de poliestireno dopados con distintas concentraciones de los derivados **62a-c**.

Tabla 3.5. Propiedades ópticas y ASE de los films de poliestireno dopados con los derivados de naftalenimida **62a-c**.

Compuesto	Conc. (% p/p) en PS ^a	$\lambda_{\text{abs-max}}^b$ (nm)	$\lambda_{\text{em-max}}^c$ (nm)	e^d (nm)	λ_b^e (nm)	t_b [λ_p] ^f (ns)	λ_{ASE}^g (nm)	FWHM ^h (nm)	$E_{\text{th-ASE}}^i$ (mJ/cm ²)	$I_{\text{th-ASE}}^i$ (kW/cm ²)	$\tau_{1/2}^{\text{ASE } j}$ (pulsos de bombeo)
62a	0.25	<u>338</u> , 450	488, <u>517</u> , 558	540	450	3.9	544	36	7.2	1800	
	0.50	<u>338</u> , 450	<u>516</u> , 558	500	450	3.9	545	27	1.3	330	
	0.75	<u>338</u> , 455	<u>518</u> , 556	480	450	3.9	546	16	0.65	170	7.3×10 ²
	1	<u>338</u> , 455	<u>518</u> , 556	460	450	3.9	547	16	1.1	280	
	3	<u>338</u> , 455	<u>520</u> , 556	610	450	3.9	548	16	4.0	1000	
	6	<u>338</u> , 455	<u>522</u> , 556	500	450	3.9	-	-	-	-	-
62b	0.25	400	<u>451</u> , 478	440	355	5.7	475	27	35	6100	
	0.50	400	<u>451</u> , 478	450	355	5.7	474	19	7.7	1350	
	0.75	400	<u>451</u> , <u>478</u> , 512	440	355	5.7	476	19	5.3	930	4.2×10 ³
	1	400	452, <u>478</u> , 512	400	355	5.7	477	14	10	1800	
	3	400	454, <u>480</u> , 512	620	355	5.7	480	14	16	2800	
62c	0.25	<u>344</u> , 359	<u>426</u> , 448, 477	310	355	5.7	-	-	-	-	-
	0.50	<u>344</u> , 359	<u>426</u> , 448, 477	320	355	5.7	-	-	-	-	-
	0.75	<u>344</u> , 359	<u>426</u> , 448, 477	330	355	5.7	-	-	-	-	-
	1	<u>344</u> , 359	<u>427</u> , <u>448</u> , 477	330	355	5.7	-	-	-	-	-
	3	<u>344</u> , 359	427, <u>447</u> , 476	330	355	5.7	-	-	-	-	-

^a Concentración de los derivados **62** en poliestireno. ^b Longitud de onda de las bandas de absorción (el máximo de absorción aparece subrayado). ^c Longitud de onda de las bandas de emisión (el máximo de emisión aparece subrayado). ^d Espesor del film (error ≈2%). ^e Longitud de onda de bombeo. ^f Pulsos de bombeo. ^g Longitud de onda ASE (El error es ± 1 nm). ^h Ancho de línea ASE (el error es ± 2 nm), definido como el ancho completo a la mitad del máximo, FWHM, muy por encima del umbral. ⁱ Umbral ASE (error≈ 20%). ^j Vida útil operativa de ASE, caracterizada por la vida media de fotoestabilidad $\tau_{1/2}^{\text{ASE}}$ (determinada a partir de la **Figura 3.27**) medida a 10 Hz con una intensidad de bomba de 2500 kW/cm² (error del 10%).

3.3.4. Láseres DFB basados en películas de poliestireno dopadas con los derivados de naftalenimida 62.

Debido a la presencia de emisión ASE en los derivados **62a** y **62b**, se decidió llevar a cabo la fabricación de láseres de realimentación distribuida a partir de estos dos derivados.

De las 4 geometrías de láser DFB descritas en el apartado de Introducción, en este trabajo de investigación los láseres DFB se fabricaron adoptando la cuarta geometría en la cual la cavidad resonante que, en este caso, se trataba de una gelatina dicromada (material fotosensible) se encuentra en la parte superior del dispositivo, justo encima de la capa activa, la cual se encuentra depositada encima del sustrato (**Figura 3.28**).

Por tanto, para la fabricación de los láseres DFB, el primer paso era la deposición de la capa activa (capa de poliestireno dopada con el correspondiente derivado de naftalenimida) sobre el sustrato de SiO₂ mediante spin-coating.

A continuación, se preparó la disolución de gelatina en agua (la concentración de gelatina se ajustó dependiendo de los espesores de la película que se deseaban obtener). Esta disolución se calentó hasta una temperatura de unos 40°C y se dejó en reposo durante un tiempo de 2 h para que las moléculas de agua penetraran en la gelatina y ésta se hinchara. Es muy importante mantener la disolución por encima de la temperatura de gelificación de la gelatina (33°C), ya que por debajo de esta temperatura se produce la formación de un gel. Posteriormente, la disolución se filtró empleando una bomba peristáltica y se sometió a un proceso de sensibilizado con (NH₄)₂Cr₂O₇. Todo este proceso se realizó bajo luz roja a la cual la gelatina dicromada (DCG) no es sensible.

Una vez preparada la disolución acuosa de gelatina dicromada, se depositó sobre la capa activa mediante spin-coating y sobre esta capa se fabricó la red difractiva mediante litografía holográfica. Para ello, se empleó un láser de Ar y se iluminó algunas líneas de la capa de gelatina siguiendo un patrón con el objetivo de formar una red. En las zonas en las que la gelatina dicromada era iluminada con el láser de Ar, se producía la fotorreducción de Cr⁶⁺ a Cr³⁺, el cual se enlaza a los aminoácidos presentes en la gelatina formando así complejos organocrómicos que daban lugar a un endurecimiento diferencial de la gelatina. Posteriormente, la muestra se sometió a un revelado seco con un flujo de O₂ empleando una fuente ECR (Electron Cyclotron Resonance). La gelatina dicromada se oxida más fácilmente en las zonas blandas, lo que permitió establecer un relieve sobre la película de DCG al eliminar la resina residual con agua.

En la **Figura 3.28** se muestra de manera esquemática el proceso de fabricación de un láser DFB.

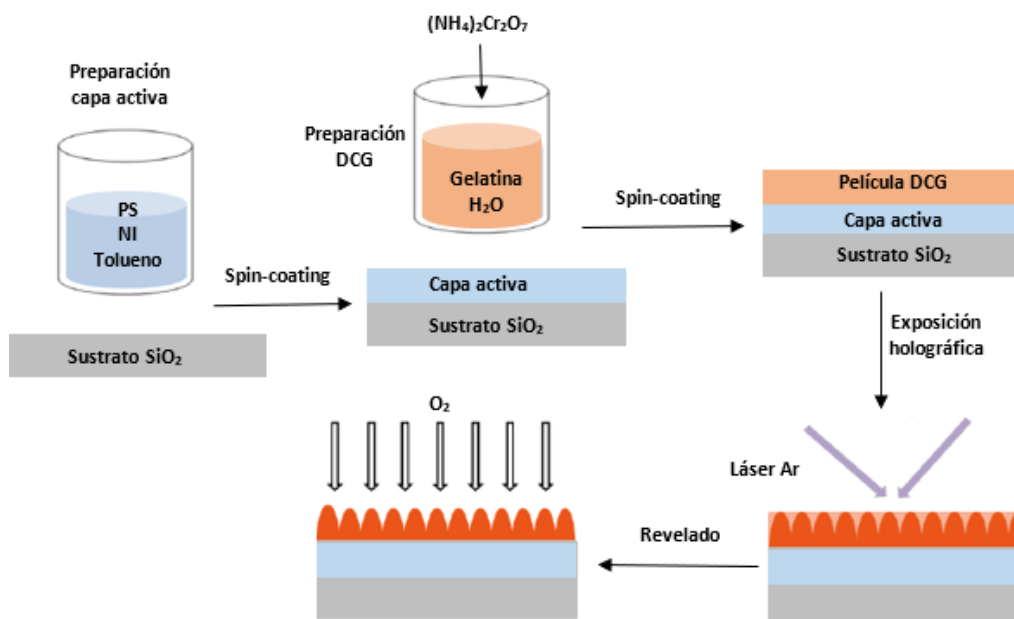


Figura 3.28. Esquema del proceso de fabricación de láseres DFB.

Todos los dispositivos DFB preparados en este trabajo de investigación operan en el segundo orden de difracción, es decir $m=2$ en la condición de Bragg ($m \lambda_{\text{Bragg}} = 2 n_{\text{eff}} \Lambda$), y para cada compuesto se prepararon cuatro dispositivos con diferentes periodos de red. El periodo de red se seleccionó de tal modo que se pudiera conseguir la emisión láser lo más cercana posible al máximo de emisión ASE (λ_{ASE}), ya que como se ha comentado anteriormente, la longitud de onda de emisión de un láser DFB depende del periodo de red y del espesor de la película.

En la **Figura 3.29** se muestran los espectros de emisión de los dispositivos formados a partir de los compuestos **62a** y **62b** en los que la longitud de onda de emisión es más cercana a la λ_{ASE} . Tal y como se esperaba, las bandas de emisión de los láseres DFB formados a partir de los derivados **62** son mucho más estrechas que las bandas de emisión ASE obtenidas a partir de los mismos (**Figura 3.29** vs **3.23**).

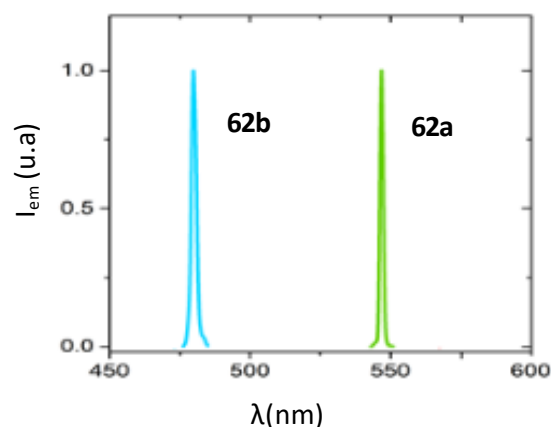


Figura 3.29. Espectros de láseres DFB basados en los derivados de naftalenimida **62a** y **62b**.

Los parámetros geométricos y de rendimiento de todos los láseres DFB preparados se muestran en la **Tabla 3.6**. Los menores valores de umbral DFB obtenidos para los compuestos **62a** y **62b** fueron de 0,14 y 17 mJ/cm², respectivamente. Si comparamos con los umbrales ASE obtenidos anteriormente (**Tabla 3.5 vs 3.6**), se puede observar que en el caso del compuesto **62a** se ha conseguido una disminución de la intensidad umbral de 170 a 35 KW/cm² al emplear una cavidad resonante.

Tabla 3.6. Propiedades ópticas y parámetros geométricos y de rendimiento de los láseres de realimentación distribuida (DFB) basados en los derivados de naftalenimida **62** como medios activos.

Compuesto	Λ^a (nm)	λ_{DFB}^b (nm)	E_{th}^c (mJ/cm ²)	I_{th}^c (kW/cm ²)
62a	349.5	544.3	0.15	39
	350.3	546.9	0.14	35
	352.0	548.3	0.15	39
	353.7	550.7	0.15	39
62b	300.6	471.4	20	3500
	301.8	473.2	20	3500
	304.9	477.0	17	3000
	306.7	479.1	29	5100

^a Periodo de red (error ~0.5%); ^b Longitud de onda DFB (el error es ± 1 nm); ^c Umbral DFB (error ~20%)

3.4. Parte experimental

La preparación de las películas de poliestireno dopadas con distintas concentraciones de los derivados de naftalenimida **62**, así como la medida de las propiedades de absorción y emisión ASE y láser de las mismas, se llevaron a cabo en colaboración con la Dra. María Ángeles Díaz-García y el Dr. Pedro Giménez Boj del Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante y del departamento de Física Aplicada de la Universidad de Alicante.

- *Preparación de films poliméricos.*

Todas las películas poliméricas de PS (poliestireno) empleadas en este capítulo se han preparado mediante la técnica de "Spin-Coating", y el modelo de spinner utilizado ha sido el SMA-SPINNER 6000 PRO (**Figura 3.30**).

Para la preparación de las películas se ha utilizado como polímero el poliestireno bismodal adquirido en la compañía Sigma Aldrich (MW: 1300-72500 g/mol, ρ : 1,06

g/cm³ a 25°C, T_g: 64°C), y como disolvente tolueno también adquirido en la compañía Sigma-Aldrich (pureza: 99,8%, ρ: 0,865 g/cm³ a 25°C y P.E: 110,6°C). Los sustratos sobre los cuales se han preparado y depositado las películas poliméricas son de SiO₂, de un tamaño de 2,5 x 2,5 cm² de la compañía Nanjing Creators Optics Co, LTD.



Figura 3.30. Spinner SMA-SPINNER 6000 PRO empleado para la preparación de las películas poliméricas.

- *Medida del espesor de las películas poliméricas.*

Los espesores de las películas poliméricas depositadas sobre sustratos de SiO₂ comerciales se han medido utilizando un microscopio interferométrico de la marca Hacker Instruments Inc. con un objetivo de 8 mm (**Figura 3.31**). Como fuentes de luz se han utilizado una lámpara de sodio y una bombilla de luz blanca.²⁸⁷



Figura 3.31. Microscopio interferométrico utilizado para medir los espesores de los films poliméricos.

- *Medidas de absorción y fluorescencia de los compuestos en disolución.*

Los espectros de absorción UV/Vis se midieron en un espectrofotómetro de doble haz Jasco V-530. El equipo de doble haz (uno para la referencia y otro para la

²⁸⁷ E. M. Calzado. *Propiedades láser de materiales orgánicos*. Memoria DEA. Instituto de materiales. Universidad de Alicante, **2006**.

muestra) posee la ventaja de que cualquier variación en alguno de sus componentes afecta por igual a los dos haces. Los espectros de emisión fluorescente fueron registrados con un espectrofotómetro Jasco FP-750. Todos los espectros se llevaron a cabo en cubetas de cuarzo de 1 cm de ancho, a temperatura ambiente y empleando disolventes de alta pureza.

- *Medidas de absorción y fluorescencia de las películas poliméricas.*

Las medidas de absorción de los films poliméricos se llevaron a cabo empleando un espectrofotómetro de doble haz Jasco V-650 (**Figura 3.32**). Este equipo se caracteriza por tener una elevada sensibilidad, lo que permite realizar medidas exactas y reproducibles en muestras que presentan una baja absorción. En este equipo la radiación procedente de la fuente se divide en dos haces por medio de un sistema de espejos. Uno de los haces se dirige al compartimento de referencia donde se encuentra el sustrato de SiO₂ sin la película polimérica, y el otro se dirige hacia el sustrato que contiene la película a medir. Estos equipos de doble haz tienen la ventaja de que cualquier variación en la eficiencia de la red del monocromador, intensidad de la fuente, sensibilidad del detector, etc., afecta a los dos haces de forma simultánea y, por tanto, la relación entre sus intensidades se mantiene constante.

Los coeficientes de absorción (α) se obtienen a partir de los valores de densidad óptica obtenidos por el espectrofotómetro mediante la ley de Beer:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right) \ln 10}{h} = \frac{OD(\lambda) \ln 10}{h} \quad [Ec. 3.4]$$

donde h es el espesor de la película, I₀ e I son las intensidades de los haces de referencia y transmitido y, por tanto, (I₀/I) representa la intensidad absorbida por la película polimérica sin sustrato de referencia.



Figura 3.32. Espectrofotómetro Jasco V-650 empleado para las medidas de absorción de las películas poliméricas.

Los espectros de fluorescencia se obtuvieron empleando un espectrofluorímetro Jasco FP-6500 (**Figura 3.33**). El haz de excitación forma un ángulo de 60° con respecto a

la normal al plano de la muestra y el detector forma un ángulo de 30° respecto a la normal, con el objetivo de evitar la reflexión especular.

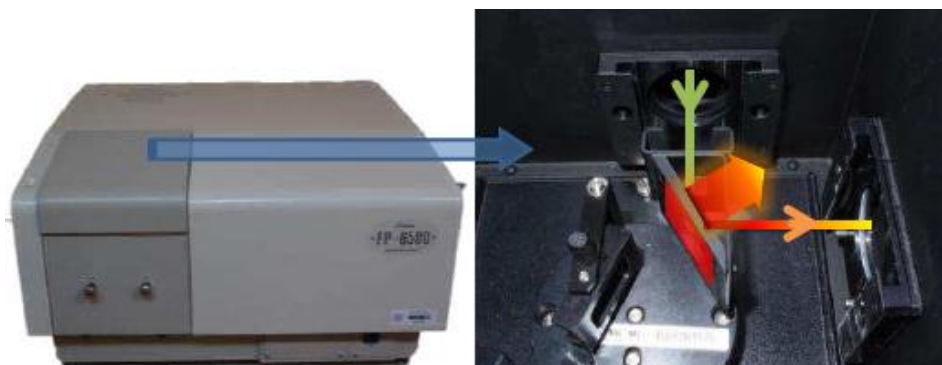


Figura 3.33. Espectrofluorímetro Jasco FP-6500 empleado para las medidas de fluorescencia en las películas poliméricas.

- *Medidas de emisión ASE*

En la **Figura 3.34** se muestra el sistema experimental utilizado para estudiar la presencia de emisión ASE en películas poliméricas dopadas depositadas sobre sustratos de SiO_2 .

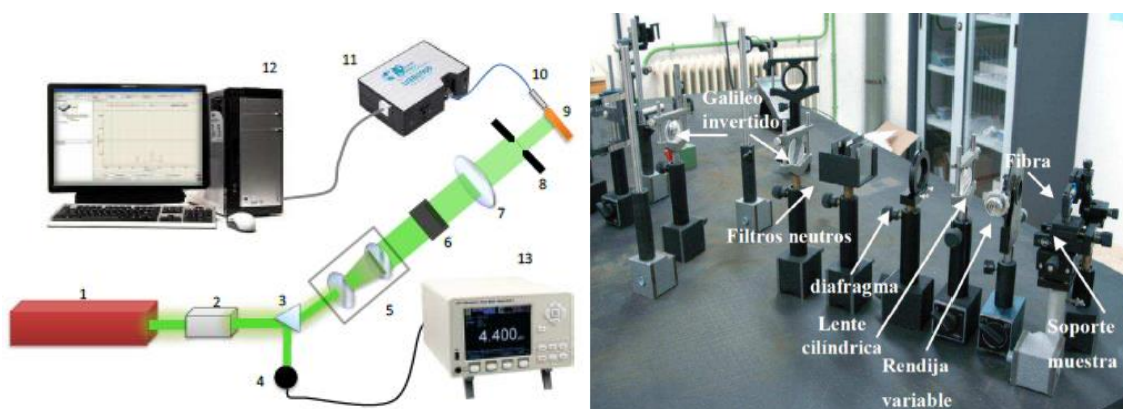


Figura 3.34. Sistema experimental empleado para estudiar la presencia de emisión ASE.

1. Láser pulsado de Nd:YAG de la marca Spectra-Physics con una emisión a 1064 nm provisto de cristales no lineales los cuales permiten obtener emisiones adicionales a 532 y 355 nm (segundo y tercer armónicos). Los pulsos que emite tienen una duración de 10 ns con un ritmo de repetición de 10 Hz y una energía máxima por pulso de 100 mJ.
2. Celda Raman que debido al desplazamiento anti-Stokes del segundo armónico del láser de Nd:YAG proporciona luz con una longitud de onda de 436 nm para el estudio de compuestos que absorban en esa zona del espectro.
3. Prisma utilizado para separar las longitudes de onda del primer y segundo armónicos del láser.

4. Fotodetector modelo 818PE de la marca *Newport*.
5. Galileo invertido para colimar y expandir el haz de luz. Mediante un diafragma se selecciona la parte central del haz para asegurar una intensidad de luz uniforme.
6. Filtros con distintas transmitancias, lo que permite variar la energía de los pulsos que llega a la muestra.
7. Lente cilíndrica convergente con una distancia focal de 13,5 cm con la que se focaliza el haz sobre la muestra en forma de línea.
8. Rendija rectangular de anchura variable (entre 0 y 3,5 mm) con la que se puede controlar la longitud de la línea de excitación sobre la muestra.
9. Muestra: película polimérica dopada depositada sobre un sustrato de SiO₂.
10. Fibra óptica de la marca Ocean Optics con diámetro de 200 μm . Se sitúa en dirección perpendicular al haz incidente en un extremo de la muestra para recoger la emisión fluorescente de la película polimérica dopada.
11. Espectrofotómetro USB2000 de la marca Ocean Optics, acoplado a una cámara CCD con 2048 píxeles, la cual captura la luz dispersada procedente de una red de difracción fija de 600 líneas. Posee un ancho de banda de 650 nm (desde $\lambda=193,3$ hasta $\lambda=857,4$ nm) y la resolución en FWHM es de 2 nm.
12. Ordenador con software de la casa SpectraSuite para obtener los espectros de emisión.
13. Medidor de energía (modelo 2936C) de la marca *Newport*.

Mediante este sistema experimental, las muestras se pueden excitar con un haz en forma de línea con distintas intensidades de bombeo hasta conseguir observar el estrechamiento espectral que nos indica la presencia de ASE. Como ya se comentó en el Apartado 3.1.3, además de ASE, existen otros mecanismos que dan lugar a un estrechamiento espectral sin necesidad de tener cavidad resonante. Por tanto, para verificar que el mecanismo responsable del estrechamiento espectral es ASE, se puede estudiar la dependencia de la emisión con la longitud de onda de excitación y observar si la intensidad de salida sigue una dependencia exponencial con la longitud de la línea según la **Ecuación 3.2**, aunque en este trabajo no se ha realizado este estudio.

- *Medidas de fotoestabilidad ASE.*

Las medidas de fotoestabilidad se han llevado a cabo utilizando el sistema experimental empleado para las medidas de emisión ASE.

- *Preparación de los láseres DFT*

La deposición de la capa de gelatina dicromada se lleva a cabo mediante la técnica de "Spin-Coating", y el modelo de spinner utilizado ha sido el SMA-SPINNER 6000 PRO.

El grabado de la red en esta capa se lleva a cabo mediante litografía holográfica utilizando el sistema experimental mostrado en la **Figura 3.35**, el cual consta de los siguientes elementos: (1) Láser de argón con emisión a $\lambda = 364 \text{ nm}$, (2) Obturador, (3) Objetivo de microscopio (40x), (4) Diafragma de 40 mm de diámetro, (5) Colimador convergente de distancia focal 20 cm, (6) Espejo plano, y (7) Película de DGG depositada sobre la capa activa.

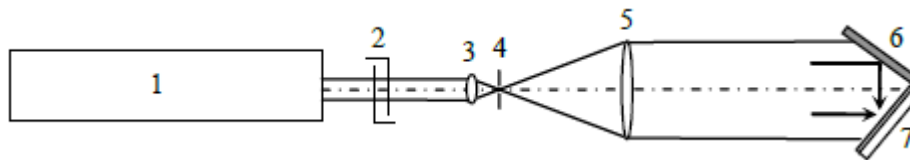


Figura 3.35. Sistema experimental utilizado para el grabado de la red DFB en el dispositivo.

Con el objetivo del microscopio se selecciona la parte central del haz para lograr una mayor homogeneidad en la intensidad. El colimador proporciona un haz paralelo, de modo que se logra que parte del haz incida sobre la muestra, y el resto se refleje en el espejo plano situado en un ángulo de 90° con respecto a la película de DCG. Ambos haces interfieren, formando un patrón de líneas iluminadas y no iluminadas en la muestra.

El periodo de red es equivalente a la separación (D) entre líneas de la red grabada que viene dada por:

$$D = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad [\text{Ec. 3.5}]$$

donde λ (nm) representa la longitud de onda del láser de argón, y $\theta/2$ es el ángulo que forma el haz incidente directo con la normal a la muestra. Si se gira el sistema espejo-película de DCG se puede variar fácilmente la separación entre líneas, y por tanto el periodo y el orden de red.

Por último, el revelado con O_2 se lleva a cabo mediante una fuente ECR modelo AX4300 de la marca ASTex.

- *Medidas de emisión láser en láseres DFB*

El sistema experimental empleado para medir la emisión láser en los dispositivos DFB de segundo orden es el mismo que se ha utilizado para detectar la presencia de ASE, pero con algunas modificaciones (**Figura 3.36**):

- La focalización del haz sobre la muestra se lleva a cabo empleando una lente esférica (distancia focal de 20 cm) en lugar de una lente cilíndrica, y el haz incide sobre la muestra con un ángulo de 20° respecto a la normal al plano de la muestra, de modo que tiene forma de elipse.

- La luz emitida se recoge colocando la fibra óptica en dirección perpendicular al plano de la muestra, en lugar de por el extremo de la misma, debido a que en los láseres DFB de segundo orden la mayor parte de la emisión láser se produce en la dirección normal a la muestra.

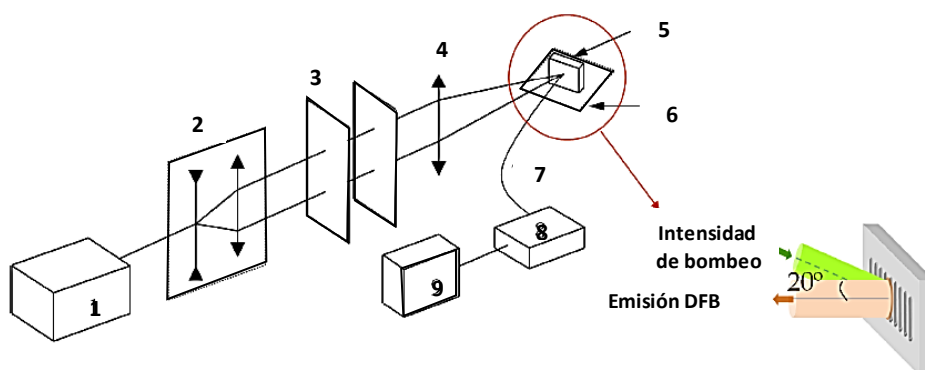


Figura 3.36. Sistema experimental utilizado para medir la emisión láser en dispositivos DFB de 2º orden. El sistema está formado por: (1) láser de Nd:YAG, (2) galileo invertido, (3) filtros con diversas transmitancias, (4) lente esférica, (5) muestra, (6) platina giratoria, (7) fibra óptica, (8) espectrofotómetro y (9) ordenador.

- *Cálculos computacionales*

Todos los cálculos computacionales TD-DFT realizados en este capítulo, se llevaron a cabo en el servicio de supercomputación (SSC) de la UCLM empleando el programa Gaussian 16, el nivel de cálculo M06-2X y la base 6-311+G (2d, p).

3.5. Conclusiones

En este capítulo se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades ópticas, y de emisión ASE y láser de los derivados de 1,8-naftalenimida sintetizados en el **Capítulo 1**.

Las propiedades ópticas en disolución mostraron un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción y emisión a medida que aumentaba el carácter electrodonador del alquinil derivado. Así, el compuesto **62a** fue el que presentó sus bandas más desplazadas hacia el rojo. Asimismo, se obtuvieron elevados valores de rendimientos cuánticos de fluorescencia para estos derivados, principalmente para los derivados **62a** y **62b** y, por este motivo, se decidió llevar a cabo un estudio de las propiedades de emisión ASE para estos tres derivados.

Para realizar el estudio de las propiedades de emisión ASE se prepararon películas poliméricas dopadas con distintas concentraciones de los derivados de naftalenimida. Todos los derivados presentaron un estrechamiento en los espectros de emisión, a excepción del compuesto **62c** por lo que en este compuesto no tenía lugar el fenómeno ASE. Esto podía ser debido al menor rendimiento cuántico de fluorescencia presentado por este compuesto.

Con el fin de evaluar y cuantificar las propiedades ASE se obtuvieron los valores de umbral ASE y tiempos de vida media para ambos compuestos. En términos de umbral ASE se pudo determinar que la concentración óptima para ambos derivados era del 0,75% en peso, ya que con ella se obtuvieron los menores valores de umbral ASE (0,65 mJ/cm² y 5,3 mJ/cm² para los derivados **62a** y **62b**, respectivamente). Para concentraciones por encima de 0,75%, hay un rápido aumento del umbral ASE con la concentración, pero este aumento es más pronunciado para el compuesto **62b** lo que indica que tiene una mayor tendencia a la agregación. Por otro lado, el compuesto **62b** presentó un tiempo de vida media seis veces mayor que el compuesto **62a**.

Por último, debido a la presencia de emisión ASE en estos dos derivados, se decidió llevar a cabo la preparación de láseres DFB a partir de estos compuestos y obtener los valores de umbral laser de todos ellos. Con estos dispositivos se obtuvieron bandas de emisión laser mucho más estrechas que las bandas de emisión ASE.

El empleo de la química computacional en este capítulo permitió justificar algunos datos fotofísicos obtenidos experimentalmente, observándose una gran correlación entre los datos teóricos y experimentales.

Capítulo 4

Derivados de benzotriazol y
benzotiadiazol como
cromóforos capaces de
absorber dos fotones



4.1. Introducción

4.1.1. Principios básicos de la absorción de dos fotones

La absorción de dos fotones (Two-Photon Absorption, TPA)²⁸⁸ se define como la excitación electrónica de un sistema (molécula, nanopartículas, etc.) inducida por la absorción simultánea de un par de fotones de la misma energía (caso degenerado) o diferente (caso no degenerado) (Figura 4.1).²⁸⁹

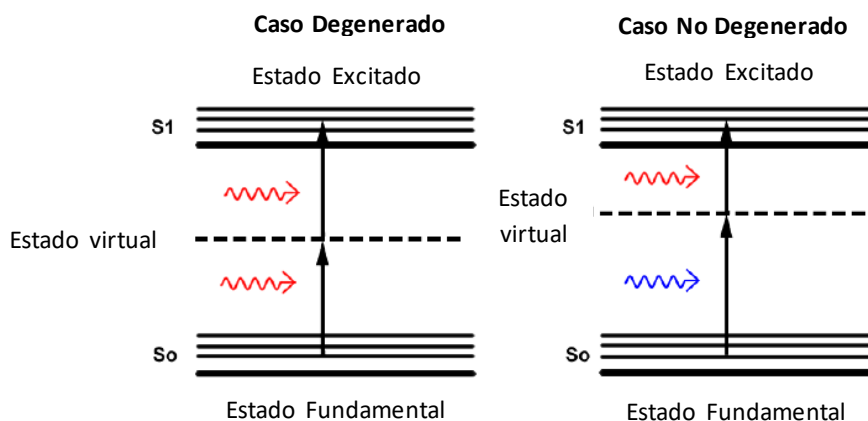


Figura 4.1. Absorción de dos fotones.

Este proceso fue analizado teóricamente por primera vez por Goppert-Mayer en 1931 (Figura 4.2).²⁹⁰ Sin embargo, no fue demostrado experimentalmente hasta 1961 (poco después de la invención del láser), cuando Garrett y Kaiser observaron por primera vez fluorescencia azul al excitar a 643 nm un cristal de CaF₂ que contenía iones Eu²⁺ con un láser pulsado de rubí.²⁹¹



Figura 4.2. María Goppert- Mayer.

²⁸⁸ L. Aparicio-Ixta, M. Rodríguez, G. Ramos-Ortiz, *Organic Nanomaterials with Two-Photon Absorption Properties for Biomedical Applications*, Cap. 2, Springer Series in Optical Sciences, Guanajuato (México), **2016**, pag. 27.

²⁸⁹ F. Terezenian, C. Katan, E. Badaeva, S. Tretiak, M. Blanchard-Desce, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 4641-4678.

²⁹⁰ S. Karo, T. Matsumoto, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2303-2317.

²⁹¹ M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Dennig, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3244-3266.

En la absorción de dos fotones, cada fotón tiene la mitad de la energía correspondiente a un proceso de absorción de un único fotón. La energía de un fotón es inversamente proporcional a su longitud de onda; por lo tanto, en la excitación de dos fotones, éstos deben tener aproximadamente el doble de longitud de onda. Debido a este fenómeno, se puede inducir TPA con láseres que utilicen la mitad de la energía que los láseres convencionales (longitudes de onda más largas desde 700 a 1300 nm) (**Figura 4.3**).²⁹²

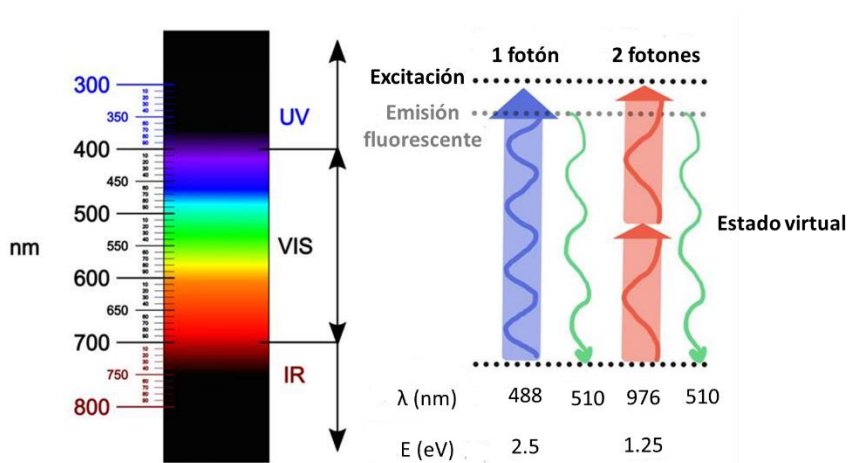


Figura 4.3. Proceso de absorción de uno y dos fotones.

Durante el proceso de absorción de dos fotones, se crea un estado intermedio virtual debido a la interacción del material con el primer fotón absorbido. Para alcanzar el primer estado excitado real se debe absorber un segundo fotón durante la vida útil (alrededor de 10^{-15} s) de este estado virtual. Para aumentar la probabilidad de tal proceso de absorción no lineal se emplean objetivos con alta apertura numérica y láser de pulso ultracorto para aumentar la densidad espacial y temporal de los fotones, respectivamente (**Figura 4.4**). Se suelen utilizar láseres pulsados de femtosegundos.²⁹³

²⁹² D. Collado, P. Remón, Y. Vida, F. Nájera, P. Sen, U. Pischel, E. Pérez-Inestrosa., *Chem. Asian J.*, **2014**, *9*, 797-804.

²⁹³ A. Spangenberg, N. Hobeika, F. Stehlin, J. Malval, F. Wieder, P. Prabhakaran, P. Baldeck, O. Soppera, *Recent Advances in Two-Photon Stereolithography*, Cap. 2, Intech Open, Sumio Hosaka, **2013**, pág. 37.

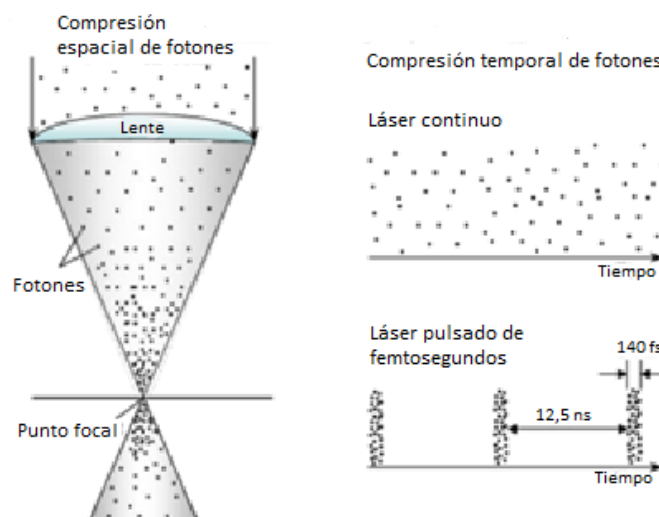


Figura 4.4. Dos métodos para aumentar la probabilidad de que ocurra TPA.

La energía absorbida en un proceso de absorción de dos fotones es cuadráticamente proporcional a la intensidad de la luz incidente; mientras que en un proceso de absorción de un fotón la energía absorbida es linealmente proporcional a la intensidad de la luz incidente. Esto hace que se aumente la focalidad de manera que la probabilidad de excitación de dos fotones sea mayor en el foco y disminuya rápidamente en las regiones de delante y detrás (Figura 4.5).²⁹²



Figura 4.5. Excitación de 1 (arriba) y 2 fotones (abajo).

Por tanto, la utilización de la absorción de dos fotones en lugar de la convencional de un fotón ofrece varias ventajas: una excitación altamente confinada espacialmente, mayor resolución tridimensional, mayor profundidad de penetración en los tejidos gracias a la reducción de las pérdidas por dispersión, una reducción del daño producido por la luz debido a la excitación en la región roja-NIR visible (típicamente 700-1200 nm), así como una mejora de la relación señal-ruido debido a la reducción de la fluorescencia de fondo.²⁸⁹ En este sentido, el interés por los procesos TPA ha crecido

exponencialmente en las últimas décadas en los campos de la Química, la Biología y la Fotónica. Esto, a su vez, ha provocado una amplia búsqueda de cromóforos funcionales con propiedades mejoradas de TPA.²⁹⁴

4.1.2. Sección transversal de dos fotones σ_2

La excitación de dos fotones (Two-Photon Excitation, TPE) es un proceso relacionado con la óptica no lineal. A nivel molecular, el momento dipolar de una molécula (μ) que interactúa con una onda electromagnética puede describirse como un desarrollo limitado del campo eléctrico mediante la siguiente expresión:

$$\mu = \mu^0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 \dots \quad [\text{Ec. 4.1}]$$

En esta ecuación, μ^0 se refiere al momento dipolar permanente de la molécula, y α a la polarizabilidad de la molécula (estos dos primeros términos se refieren a la óptica lineal clásica). Los siguientes términos abren el campo de los fenómenos ópticos no lineales. El primero se refiere a la óptica no lineal de primer orden (β es la hiperpolarizabilidad de la molécula) y está involucrada en particular en la generación del segundo armónico. El segundo está involucrado en la óptica no lineal de segundo orden (γ es la hiperpolarización de segundo orden), que está relacionada, sobre todo, con la absorción de dos fotones (TPA). A diferencia de la absorción de un fotón clásica (One-Photon Absorption, OPA), la velocidad de transición (R_{TP}) para la absorción de dos fotones es baja y proporcional al cuadrado de la intensidad de luz utilizada para la excitación (**Ecuación 4.2**).

$$R_{TP} \propto \sigma_2 I^2 \quad [\text{Ec. 4.2}]$$

donde σ_2 es la sección transversal de TPA y se expresa en Goeppert–Mayer (1GM = 10^{-50} cm⁴ s fotón⁻¹ molécula⁻¹) en honor a María Goeppert Mayer. El parámetro σ_2 en TPA, al igual que el coeficiente de absorción molecular ϵ en OPA, representa la probabilidad de alcanzar el estado excitado después de la absorción de luz. Por tanto, **la sección transversal σ_2 es el parámetro de medida en los procesos de absorción de dos fotones**. En comparación con OPE, TPE ocurre en el foco del rayo láser en un volumen restringido de alrededor de 1 mm³ donde la densidad de fotones es máxima.

La sección transversal de TPA σ_2 es proporcional a la parte imaginaria de la hiperpolarizabilidad de segundo orden γ .

Para una molécula unidimensional dipolar, σ_2 puede expresarse con la **Ecuación 4.3** (T es un parámetro de ampliación de ancho de línea promedio de la banda TPA):

²⁹⁴ C. Lavanya Devi, K. Yesudas, N. S. Makarov, V. Javathirtha Rao, K. Bhanuprakash, J. W. Perry, *Dyes and Pigments*, **2015**, *113*, 682-691.

$$\sigma_2 = \frac{16 \pi^2 \mu_{01}^2 (\mu_{11} - \mu_{00})^2}{5 \hbar^2 c^2 \Gamma} \quad [\text{Ec. 4.3}]$$

En el caso de un sistema simétrico unidimensional, el valor σ_2 se calcula utilizando la **Ecuación 4.4**.

$$\sigma_2 = \frac{4 \pi^2 w_{02}^2}{5 \hbar^2 c^2} \frac{\mu_{01}^2 \mu_{12}^2}{\left(w_{01} - \frac{w_{02}}{2}\right)^2 \Gamma} \quad [\text{Ec. 4.4}]$$

Para los cromóforos de mayor dimensionalidad (2D, 3D), la expresión de σ_2 es más compleja y generalmente se describen geometrías simplificadas.²⁹⁵

Hay muchos factores que pueden afectar al valor de la sección transversal de dos fotones. A continuación, se muestran algunos de ellos:

- Grado de π -conjugación. Un aumento de este factor conduce a mayores secciones transversales de TPA.
- Selección de los grupos dadores y aceptores de electrones de la molécula. Una mayor capacidad para ceder o aceptar electrones de los grupos dadores y aceptores, respectivamente, da lugar a una mejor conjugación, y con ello, un mayor valor de sección transversal de TPA.
- Uso de puentes π -conjugados, ya que aumentan la dimensión de la deslocalización de los electrones π . Tanto el doble como el triple enlace favorecen la transferencia de carga intramolecular, siendo el doble enlace el que más la favorece. Sin embargo, los dobles enlaces sufren fácilmente fotoisomerización *cis-trans*, lo que puede dificultar la eficiencia y estabilidad de los materiales.
- Planaridad de la molécula. Con el objetivo de mejorar la sección transversal, una estrategia prometedora es mantener la conformación coplanar, lo que aumenta la dimensión de la deslocalización de los electrones.
- Momento dipolar de transición. Un aumento en la diferencia entre los momentos dipolares del estado fundamental y excitado conducen a un aumento de la sección transversal del proceso TPA.²⁹⁶
- Modulación del band-gap. Una disminución del valor del band-gap conduce a un aumento de la sección transversal de TPA gracias a una mejora de la transferencia de carga intramolecular.²⁹⁷
- Formación de agregados. En algunas ocasiones la formación de agregados también provoca una mejora de este fenómeno.

²⁹⁵ F. Bolze, S. Jenni, A. Sour, V. Heitz, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 12857–12877.

²⁹⁶ D. Li, B. Li, S. Wang, C. Zhang, H. Cao, X. Tianb, Y. Tianc, *Spectrochim. Acta A.*, **2020**, 224, 1-6.

²⁹⁷ Z. Yang, J. Feng, A. Ren, *J. Mol. Struct. Theochem.*, **2008**, 848, 24–33.

Para el diseño de compuestos con grandes secciones transversales de dos fotones, deben destacarse tres diseños principales: las estructuras dipolares (A- π -D, A- π -A, D- π -D), cuadrupolares (A- π -D- π -A, D- π -A- π -D, A- π -A- π -A, D- π -D- π -D), y las estructuras octupolares (DA₃, AD₃), donde D y A se refieren a los grupos electrodonadores y electroaceptores, respectivamente, unidos a través de un puente π -conjugado (**Figura 4.6**).²⁹⁸ Además de estos diseños también se utilizan como fluoróforos otros compuestos como dendrímeros, polímeros, entre otros.

A continuación, se detallan las características de este tipo de estructuras:

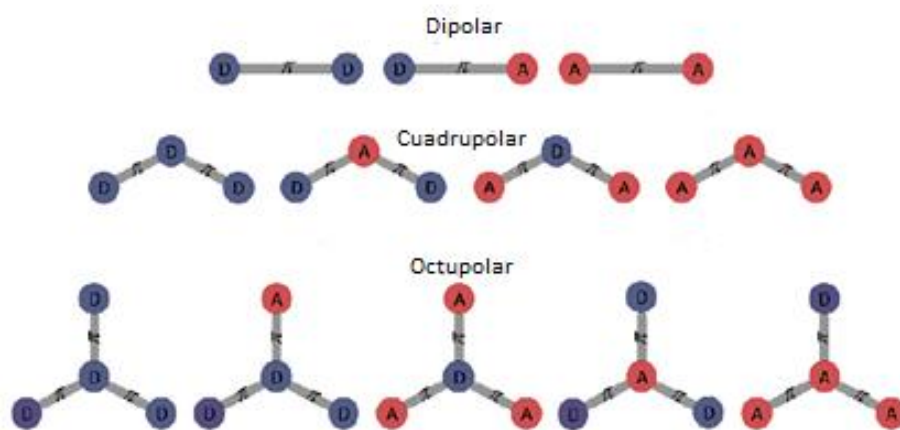


Figura 4.6. Diagrama representativo para estructuras moleculares dipolares, cuadrupolares y octupolares. D y A representan los grupos dadores y aceptores de electrones.

Estructuras dipolares: las moléculas orgánicas dipolares presentan considerables secciones transversales de TPA. Este tipo de estructuras pueden presentar secciones transversales TPA muy diferentes dependiendo de los grupos electroaceptores y electrodonadores empleados.

Estructuras cuadrupolares: las estructuras moleculares que contienen dos o más ramas pueden presentar un acoplamiento entre ramas que puede contribuir sustancialmente a mejorar la sección transversal de TPA. Este acoplamiento depende de varios factores, como la naturaleza, la simetría y la longitud de las ramas conjugadas, así como la naturaleza del grupo ramificado. En general, las moléculas cuadrupolares presentan mayores valores de sección transversal de TPA que las moléculas dipolares.

Estructuras octupolares: dentro del contexto de diseños moleculares alternativos para la óptica no lineal, en la última década se ha prestado especial atención a las estructuras octupolares, porque pueden presentar grandes valores de los

²⁹⁸ Z. Domínguez, V. F. Pais, D. Collado, P. Vázquez-Domínguez, F. Nájera Albendín, E. Pérez-Inestrosa, A. Ros, U. Pischel, *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 13384–13393.

momentos dipolares de transición y, en consecuencia, grandes secciones transversales TPA.

Dendrímeros: en las últimas décadas, esta clase de materiales se han convertido en candidatos potenciales para aplicaciones electrónicas, orgánicas y fotónicas debido a su estructura altamente ramificada y con una gran cantidad de grupos funcionales en la periferia. Debido a estas características, sus propiedades ópticas se pueden ajustar y mejorar en comparación con las moléculas lineales y los polímeros. Los dendrímeros exhiben una gran estabilidad fotoquímica y térmica y son excelentes materiales para la preparación de películas delgadas. Debido a su estructura 3D, que puede construirse a partir de los grupos dadores y aceptores, los dendrímeros pueden presentar efectos ópticos no lineales cooperativos, en los que la magnitud del efecto aumenta enormemente con el aumento del número de ramas.

Especies inestables: las especies inestables, como los polímeros semiconductores, los ensamblajes supramoleculares, los agregados moleculares, las proteínas fluorescentes, etc., también se han investigado como diseños moleculares alternativos para lograr una óptica no lineal con grandes secciones transversales.²⁹⁹

4.1.3. Técnicas para la medida de la sección transversal de dos fotones:

Se conocen dos métodos para la medida del parámetro de sección transversal (cross-section): la técnica de fluorescencia inducida por excitación de dos fotones (Two-Photon Excitation Fluorescence, TPEF) y la técnica de Z-Scan.

- *TPEF*

La técnica TPEF mide la señal de fluorescencia inducida por la absorción de dos fotones. Se obtiene la sección transversal de TPEF por comparación con un compuesto de referencia cuyo valor de la concentración C_{ref} , la sección transversal $\sigma_{ref}(\lambda_n)$ y la eficiencia cuántica de fluorescencia inducida por TPA $\eta_{ref}(\lambda_n)$ a una longitud de onda de excitación específica (λ_n) son conocidos. La señal de fluorescencia del compuesto de referencia se expresa mediante la **Ecuación 4.5**:

$$F_{ref} = k \eta_{ref}(\lambda_n) C_{ref} \sigma_{ref}(\lambda_n) \quad [Ec. 4.5]$$

donde K es una constante de proporcionalidad que depende de factores experimentales e instrumentales, como son la intensidad de excitación, la sensibilidad espectral y abertura del detector, concentración de la muestra, grosor, etc. Para poder comparar la intensidad de la muestra con el compuesto de referencia se deben realizar los ensayos

²⁹⁹ M. G. Vivas, L. De Boni, C. R. Mendonca, *Molecular and Laser Spectroscopy*, Cap. 8, Elsevier, Pocos de Caldas, **2018**, pags.173- 178.

bajo las mismas condiciones experimentales y la señal de fluorescencia de TPEF de la muestra puede ser expresada como:

$$F_M = k \eta_M(\lambda_n) C_M \sigma_M(\lambda_n) \quad [Ec. 4.6]$$

Comparando las dos ecuaciones anteriores se puede obtener el valor de la sección transversal de la muestra a una longitud de onda específica:

$$\sigma_M(\lambda_n) = \sigma_{ref}(\lambda_n) \left(\frac{F_M \eta_{ref}(\lambda_n) C_{ref}}{F_{ref} \eta_M(\lambda_n) C_M} \right) \quad [Ec. 4.7]$$

Esta es la técnica más utilizada para la medida de la sección transversal de TPA y dos de los compuestos de referencia más utilizados para llevar a cabo las medidas son rodamina y sulfato de quinina.³⁰⁰

De manera similar, la técnica de TPEF puede estar libre de referencia, si se compara la eficiencia de la fluorescencia de excitación de uno y dos fotones, como lo propusieron por primera vez M. D. Galanin y Z. A. Chizhikova.³⁰¹ En este caso, también se necesitan varios parámetros de configuración, que incluyen la duración y la forma del pulso, la intensidad promedio de la luz de excitación y la tasa de repetición de los pulsos láser.

En cualquier caso, la luz de fluorescencia emitida después de la excitación de dos fotones se puede detectar en diferentes direcciones. En general, se utilizan dos posibles geometrías de recolección: la geometría de epifluorescencia (detección en la dirección contraria con respecto a la excitación) o la geometría 90° (**Figura 4.7**). En ambos casos, se debe tener cuidado para evitar la reabsorción de la luz emitida por la propia muestra. De hecho, el paso prolongado de la luz emitida a través de la muestra antes de la detección aumenta la posibilidad de reabsorción de los fotones emitidos, lo que conduce a errores en la determinación de la intensidad de fluorescencia. La cantidad de luz reabsorbida aumenta con la longitud del camino dentro de la muestra, con la concentración de la muestra y para pequeños cambios de Stokes. Para minimizar estos efectos (que podrían ser importantes en el rango de concentración típico de 10⁻⁵–10⁻⁴ M), se debe disminuir la longitud de la trayectoria de la luz emitida dentro de la muestra.²⁸⁹

³⁰⁰ R. Medishetty, J. K. Zare, D. Mayer, M. Samoc, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 4976-5004.

³⁰¹ M. D. Galanin, Z. A. Chizhikova, *JETP Lett.*, **1966**, *4*, 27-28.

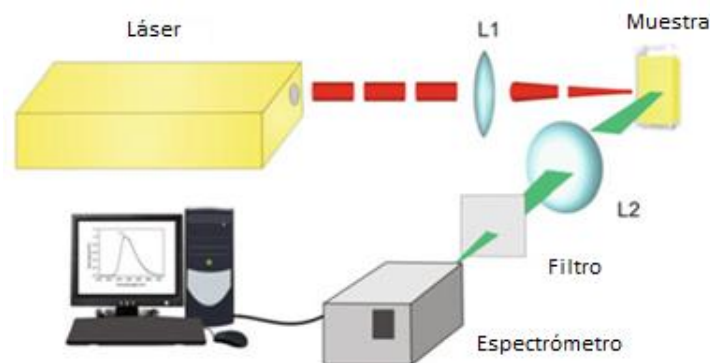


Figura 4.7. Instrumentación típica de la técnica TPEF.

La principal ventaja del método TPEF es que es altamente sensible, pudiéndose medir señales de fluorescencia muy débiles. Por lo tanto, se pueden emplear muestras de baja concentración en torno a 10^{-5} M. Sin embargo, el mayor inconveniente de esta técnica es el requisito de que los cromóforos deben ser al menos ligeramente fluorescentes en el disolvente de interés. Esto reduce la elección de moléculas (y disolventes) que pueden investigarse.²⁹¹

Esta ha sido la técnica utilizada en los experimentos llevados a cabo en este Capítulo.

- *Z-Scan*

Con el método Z-Scan se calcula la sección transversal de TPA a partir de la medida de la transmitancia de la muestra. La transmitancia se mide en función de la intensidad de la luz incidente y los cambios en la intensidad se consiguen moviendo la muestra a través de la trayectoria z del rayo láser enfocado (de ahí el término Z-Scan) (Figura 4.8).³⁰²

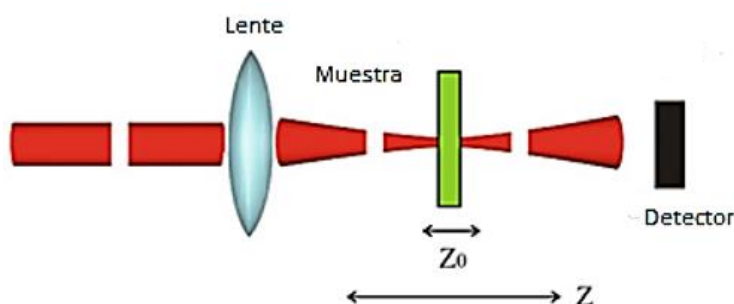


Figura 4.8. Instrumentación típica utilizada en la técnica de Z-Scan.²⁸⁹

³⁰² M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1990**, 26, 760-769.

La transmitancia se puede expresar con la **Ecuación 4.8**:

$$T(z) = 1 - \frac{1}{2^2} \sigma_{TPA} \frac{C N_A}{\hbar \omega} \frac{I_0 L_{eff}}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \quad [Ec. 4.8]$$

donde C es la concentración de la muestra, N_A es el número de Avogadro, ω es la frecuencia óptica del láser, z_0 es la longitud de Rayleigh del haz, I_0 la intensidad máxima en $z=0$, y L_{eff} es el espesor efectivo de la muestra.²⁸⁸

La técnica de Z-Scan puede emplearse para muestras fluorescentes y no fluorescentes y no necesita ninguna referencia, pero el modo láser y los parámetros del pulso deben medirse con precisión, es decir, el perfil del haz espacial y el ancho del pulso temporal. Cualquier error en la medición de estos parámetros conduce a errores en la determinación de la sección transversal. Además, el método de Z-Scan es menos sensible que el método TPEF, lo que requiere muestras altamente concentradas (10^{-2} M), de 2 a 3 órdenes de magnitud mayores en comparación con la técnica TPEF. Las altas concentraciones requieren una mayor solubilidad del compuesto en el disolvente de interés y también pueden conducir a fenómenos de agregación, lo que dificulta el análisis de las propiedades de TPA.

En general, para las mediciones de TPA se requieren altas intensidades de láser, y esto puede traer algunos efectos secundarios como la aparición concomitante de otros fenómenos no lineales (dispersión Raman, emisión estimulada, etc.). Esto afecta particularmente a la técnica de Z-Scan, porque las intensidades de láser requeridas por este método suelen ser más altas que las utilizadas para la técnica TPEF. Las altas intensidades de láser también son responsables de fuertes señales de fondo en la técnica de Z-Scan, lo que hace que la interpretación de los datos sea más complicada.²⁸⁹ Debido a estas desventajas, la técnica más utilizada es la de TPEF.

Hay que destacar que uno de los principales problemas que afectan a las mediciones de la sección transversal de TPA sea cual sea la técnica experimental empleada, es la duración del pulso de excitación. Si la duración del pulso es larga, las moléculas excitadas por un proceso de absorción de dos fotones pueden absorber otro fotón más en el mismo pulso, dando lugar a una absorción en estado excitado. Esta absorción en estado excitado conduce a una sobreestimación de las secciones transversales de TPA. En consecuencia, una duración de pulso en el rango de nanosegundos (que es comparable con la vida media del estado excitado) es demasiado larga para proporcionar mediciones fiables de las propiedades de TPA. Para evitar esto, se utilizan láseres de pulso de femtosegundos y longitudes de onda en las que la absorción de un fotón sea despreciable.³⁰³

³⁰³ Q. Zhang, X. Tian, H. Zhou, J. Wu, Y. Tian, *Materials*, **2017**, *10*, 223-260.

4.1.4. Aplicaciones de TPA.

La absorción de dos fotones ha ganado una gran popularidad en los últimos años debido a su gran variedad de potenciales aplicaciones. Entre ellas destacan la limitación de la potencia óptica, la microfabricación 3D, almacenamiento de datos ópticos tridimensionales, terapia fotodinámica, microscopía de fluorescencia de barrido con láser de dos fotones, e interruptores fotocromicos, entre otras.^{290,294}

- *Microscopía de dos fotones (Two-Photon Microscopy, TPM)*

La microscopía fluorescente es una de las técnicas más versátiles en la investigación biomédica. TPM es una tecnología de imagen tridimensional que fue demostrada por primera vez por Winfried Denk y se basa en la detección de la fluorescencia inducida por TPE en muestras biomédicas. Por ejemplo, algunos sistemas biológicos a menudo poseen fluoróforos endógenos, aminoácidos como triptófano y tirosina, o pigmentos como ficoeritrina. Los fluoróforos exógenos también se pueden adicionar artificialmente al sistema biológico en estudio para mejorar el nivel de señal. Cabe señalar que los fluoróforos exógenos pueden superar en varios órdenes de magnitud la actividad de TPA de los endógenos.³⁰⁴

En un proceso TPA la luz está altamente localizada en la región del foco, resultando en un fuerte confinamiento espacial y una mejora drástica de la resolución espacial con respecto a un proceso de un fotón. Además, con la luz del infrarrojo cercano (NIR 780 – 3000 nm) utilizada en los procesos TPA, se logra una mayor penetración en los tejidos, una baja toxicidad y una baja autofluorescencia de las biomacromoléculas (**Figura 4.9**). Debido a esto, la microscopía de fluorescencia con excitación de dos fotones ha abierto un campo en continua expansión para la observación de imágenes *in vivo* de los tejidos, siendo una potencial herramienta para el diagnóstico y la monitorización terapéutica de enfermedades patológicas.^{292,305}

³⁰⁴ R. K. P. Benninger, D. W. Piston, *Curr. Protoc. Cell. Biol.*, **2013**, 59, 4.11.1-4.11.24.

³⁰⁵ C. Benítez-Martin, J. A. Guadix, J. R. Pearson, F. Nájera, J. M. Pérez-Pomares, E. Pérez-Inestrosa, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **2019**, 284, 744-750.

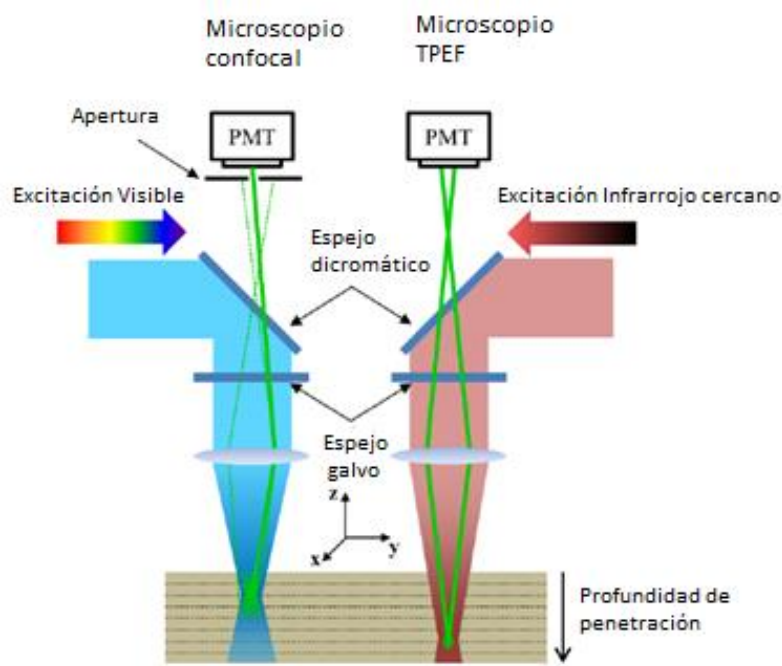


Figura 4.9. Esquema general de un microscopio confocal de uno (izquierda) y dos fotones (derecha).³⁰⁶

Esta aplicación ha promovido el desarrollo de compuestos fluoróforos TPA que tengan las siguientes características: (a) alto rendimiento cuántico y alta absorción de dos fotones; (b) baja toxicidad; (c) resistencia al foto-blanqueo; y (d) estabilidad *in vitro* e *in vivo*.³⁰⁷

- *Terapia fotodinámica*

La terapia fotodinámica (Photodynamic Therapy, PDT) se ha convertido en una herramienta no invasiva y selectiva para la purificación de la sangre y para destruir pequeños tumores cancerosos, principalmente los cánceres de piel, esófago y pulmón. Esta terapia implica una captación y retención selectiva de un fotosensibilizador por el área objetivo (tumor) seguida de una irradiación con luz de una longitud de onda específica. Esto está destinado a inducir apoptosis tumoral, generalmente a través de la formación de radicales libres de oxígeno singlete.³⁰⁸

Por lo general, los fotosensibilizadores convencionales requieren una alta intensidad de excitación (cerca del umbral del daño fotoquímico del tejido) a longitudes de onda visibles. La PDT combinada con la absorción de dos fotones en la región del IR cercano puede eludir esta limitación. Este enfoque ofrece nuevas perspectivas para el tratamiento de tumores proporcionando una técnica que es menos invasiva ya que el

³⁰⁶ J. M. Hales, S. Chi, V. W. Chen, J. W. Perry, *The WSPC Reference on Organic Electronics: Organic Semiconductors*, Cap.13, World Scientific, Atlanta, **2016**, pág. 424.

³⁰⁷ S. Kato, T. Matsumoto, T. Ishi, T. Thiemann, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, Y. Yamashita, S. Mataka, *Chem. Commun.*, **2004**, 2342-2343.

³⁰⁸ K. Ogawa, Y. Kobuke, *Anti-Cancer Agent. Me.*, **2008**, *8*, 269-279.

efecto fotodinámico puede limitarse al área de interés, dejando intactos los tejidos y las células sanas circundantes (**Figura 4.10**).³⁰⁹

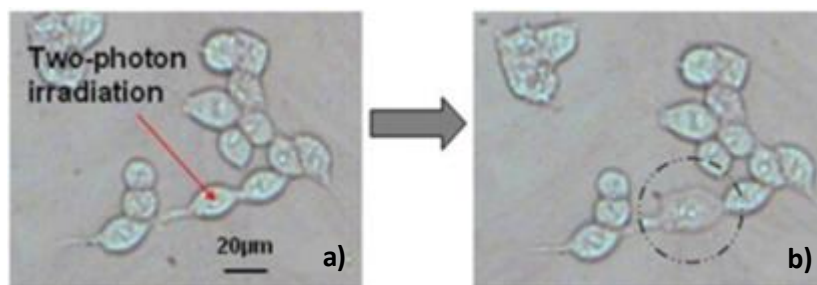


Figura 4.10. Fotografías de células de cáncer rectal humano incubadas con un fluoróforo TPA antes (a) y después (b) de 5 min de irradiación con pulsos de 80 fs a 800 nm.²⁹⁵

- *Limitación óptica*

El termino limitador de potencia óptico se utiliza para describir un dispositivo en el cual la transmisión óptica se reduce cuando la intensidad de la señal de entrada aumenta por encima de un determinado valor. La limitación óptica basada en la absorción de dos fotones TPA exhibe una alta atenuación para una señal de entrada intensa. Debido a esto, existe una fuerte demanda de limitadores de potencia óptica para la protección de sensores ópticos o del ojo humano contra daños inducidos por radiación láser.³¹⁰ En la **Figura 4.11** se puede observar la curva de un material con limitación óptica. Para esta aplicación se necesitan compuestos con una alta solubilidad y fotoestabilidad.²⁸⁹

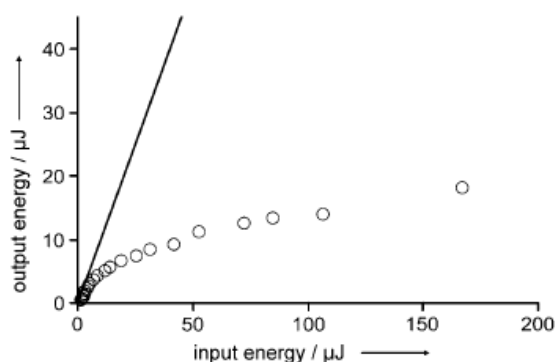


Figura 4.11. Curva de limitación óptica de un compuesto que presenta TPA.²⁸⁸

- *Microfabricación 3D*

La excitación de dos fotones se usa ampliamente para fabricar estructuras microscópicas tridimensionales con resolución submicrométrica. Esta técnica se lleva a cabo mediante reacciones de polimerización fotoiniciadas que son la base de muchos

³⁰⁹ Z. Sun, L. Zhang, F. Wu, Y. Zhao, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, *27*, 1-21.

³¹⁰ G. Lemerrier, J. Mulatier, C. Martineau, R. Anémian, C. Andraud, I. Wang, O. Stéphan, N. Amari, P. Baldeck, *C. R. Chimie*, **2005**, *8*, 1308-1316.

procesos litográficos. Para llevar a cabo una microfabricación 3D a partir de un compuesto con absorción de dos fotones, se irradia el compuesto con un láser focalizado y este compuesto se polimeriza formando así las microestructuras tridimensionales (Figura 4.12).³¹¹

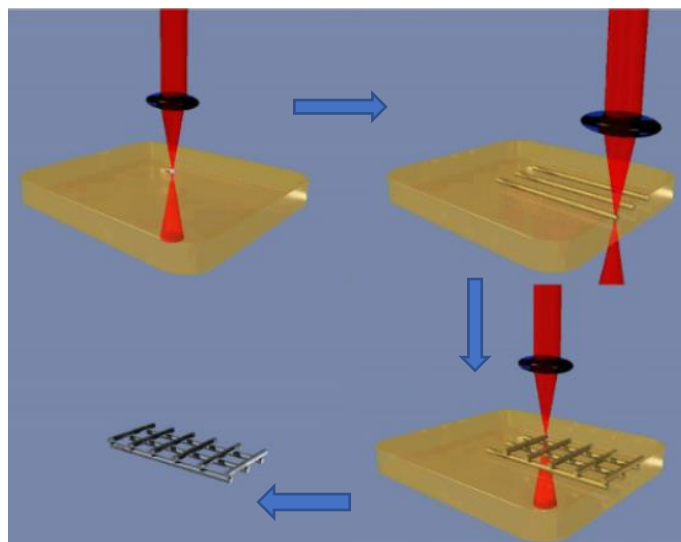


Figura 4.12. Proceso de microfabricación 3D.³⁰⁶

4.2. Antecedentes.

El fenómeno de absorción de dos fotones ha dado lugar a múltiples aplicaciones en el campo de la Química, la Biología y la Fotónica. Debido a ello, en los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo en la búsqueda y el diseño de diferentes cromóforos con altos valores de sección transversal de TPA. Dependiendo de las aplicaciones buscadas, los cromóforos con absorción de dos fotones tienen que satisfacer requisitos adicionales además de un alto valor de σ_2 TPA. Por ejemplo, para aplicaciones de bioimagen se requieren fluoróforos que combinen un alto rendimiento cuántico de fluorescencia con una alta sección transversal de TPA en el rango espectral de interés (es decir, 700–1200 nm), varios órdenes de magnitud mayor que el de los cromóforos endógenos. Otro ejemplo es la limitación de potencia óptica. Aquí, se necesita una alta solubilidad y fotoestabilidad, combinadas con una excelente transparencia lineal.

Los cromóforos típicos son compuestos π -conjugados con grupos fuertemente electrodonadores y aceptores de electrones. Una elección cuidadosa de los grupos dadores y aceptores, de los conectores π -conjugados y de la simetría de ramificación permiten un ajuste fino de las propiedades ópticas.

La absorción de dos fotones por compuestos orgánicos se demostró por primera vez en 1963,³¹² pero fue mucho después cuando surgió la relación estructura-propiedad

³¹¹ K. Leea, R. Hee Kima, D. Yangb, S. Park, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 631-681.

³¹² W. L. Peticolas, J. P. Goldsborough, K. E. Rieckhoff, *Phys. Rev. Lett.*, **1963**, *10*, 43-45.

para el diseño racional de cromóforos TPA. En 1997, Marder, Perry y col. sintetizaron varios derivados de *trans*-estilbeno con diferentes grupos dadores en la periferia (**Figura 4.13**). Se observó que la sección transversal TPA aumenta a medida que aumenta la fuerza del grupo dador. De esta manera, la sección transversal del derivado **125c** ($\sigma_2=340$ GM a 680 nm) es mayor que la del compuesto **125b** ($\sigma_2=110$ GM a 620 nm) y ésta, a su vez, es mucho mayor que la del compuesto **125a** ($\sigma_2=12$ GM a 514 nm).²⁹¹

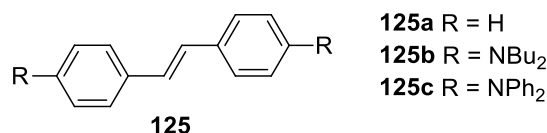


Figura 4.13. Derivados de *trans*-estilbeno **125**.

Posteriormente, muchas moléculas y polímeros orgánicos que tienen sistemas electrónicos π -conjugados han mostrado excelentes propiedades ópticas no lineales y el número de ejemplos ha aumentado notablemente durante los últimos tres lustros.

Un ejemplo de compuesto orgánico con absorción de dos fotones es el núcleo de perileno. Este núcleo se caracteriza por tener excelentes propiedades fluorescentes y semiconductoras como un alto rendimiento cuántico de fluorescencia, alta fotoestabilidad, gran estabilidad térmica y una movilidad eficiente de la carga. Estas propiedades lo convierten en un excelente candidato para aplicaciones optoelectrónicas. Además, ofrece la posibilidad de modular la transferencia de carga intra e intermolecular entre el anillo de perileno típicamente pobre en electrones y los sustituyentes periféricos. Beata y col. estudiaron las propiedades ópticas no lineales del núcleo de perileno **94** y el derivado **126**, obteniéndose altos valores de secciones transversales: 10.700 GM para **94** y 31.000 GM para **126** (**Figura 4.14**). De estos valores se puede deducir que el aumento en la longitud de la conjugación conduce a un incremento en la sección transversal de TPA. Estos valores son los más altos encontrados en la bibliografía para compuestos orgánicos.³¹³

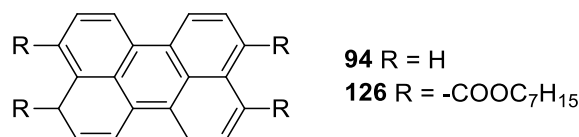


Figura 4.14. Derivados del núcleo de perileno.

Shu y col. estudiaron el comportamiento de absorción de dos fotones del derivado de carbazol **127** (**Figura 4.15**). El núcleo de carbazol cuenta con excelentes propiedades de fluorescencia y una alta afinidad de unión hacia el tejido biológico.

³¹³ B. Derkowska-Zielinska, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2018**, 673, 149-154.

Debido a esto, los derivados de carbazol tienen un alto potencial para aplicaciones de bioimagen.

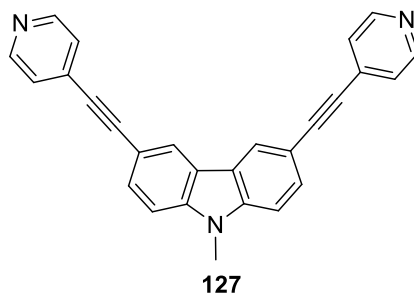


Figura 4.15. 3,6-bis(piridin-4-iletinil)-9-metil-carbazol.

Se calcularon los valores de la sección transversal de TPA del derivado **127** a diferentes longitudes de onda, obteniendo un valor máximo de 220 GM.³¹⁴

Otro ejemplo a destacar lo proporcionan los derivados del núcleo pirrol[3,2-*b*]pirrol **128**. Este núcleo, compuesto por dos unidades fusionadas de pirrol, es un sistema plano con 10 electrones π deslocalizados, lo que lo convierte en un gran dador de electrones. Además, el esqueleto posee seis posiciones periféricas que pueden modificarse para construir moléculas orgánicas funcionales. Liu y col. sintetizaron dos compuestos D- π -A basados en este núcleo y estudiaron sus propiedades ópticas no lineales (Figura 4.16).

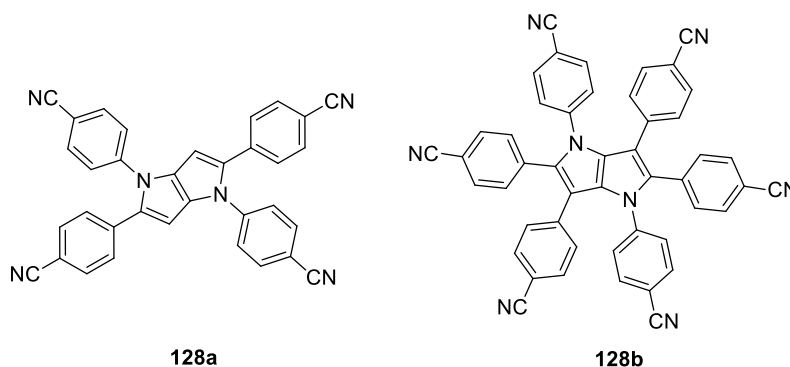


Figura 4.16. Derivados del núcleo de [3,2-*b*]pirrol.

Los derivados **128a** y **128b** exhibieron una intensa fluorescencia azul con altos rendimientos cuánticos de fluorescencia (88-90%), y secciones transversales de absorción de dos fotones de 240 y 160 GM a 700 nm, respectivamente. En las estructuras de Rayos X de estos compuestos se pudo observar que en el derivado **128b** se producía un aumento de los ángulos diedro y de la longitud del enlace que unía el núcleo con los grupos 4-cianofenilo. Este hecho produce un aumento de la repulsión estérica intramolecular y consecuentemente una reducción de la conjugación. Debido a

³¹⁴ S. Chen, Y. Zheng, M. Zheng, X. Dong, F. Jin, Z. Zhaoa, X. Duan, *J. Mater. Chem. C.*, **2017**, *5*, 470-475.

ello, el valor de la sección transversal de dos fotones es menor en el derivado **128b** que en el **128a**.³¹⁵

Por otro lado, el núcleo de 1,3,5-triazina ha despertado un gran interés en los últimos años debido a sus excelentes propiedades fotofísicas y sus aplicaciones versátiles en diodos orgánicos emisores de luz (OLED), almacenamiento tridimensional de datos, imágenes de fluorescencia y transistores orgánicos de película delgada. Además, el núcleo de triazina es un buen aceptor de electrones y sus derivados tienen generalmente una estructura rígida y plana, lo que lo convierte en un cromóforo prometedor para aplicaciones de óptica no lineal.

Rui y col. sintetizaron tres nuevos derivados del núcleo de 1,3,5-triazina (**129a-c**). Las diferencias entre estos compuestos se basan en la estructura de los cromóforos aromáticos *N*-heterocíclicos periféricos. Los grupos carbazolil, fenoxazinil y fenotiazinil se seleccionaron como diferentes sustituyentes dadores de electrones que extienden la conjugación π , mientras que las unidades de fluorenilo son bloques de construcción comúnmente utilizados en las moléculas de TPA. Además, introdujeron cadenas de alquilo para reducir la agregación intermolecular y, en consecuencia, mejorar la solubilidad (**Figura 4.17**).

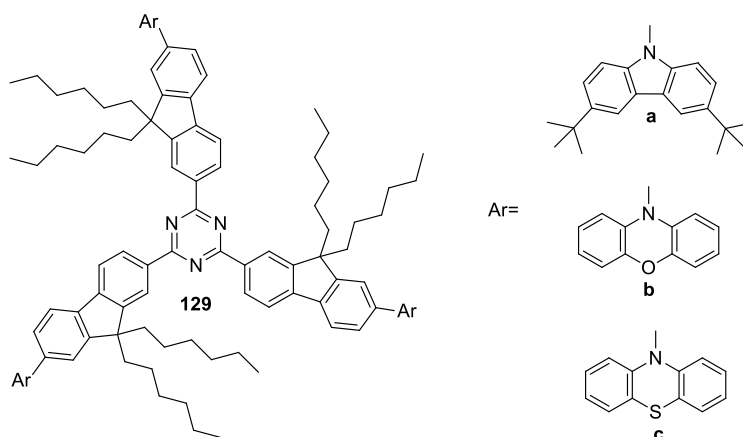


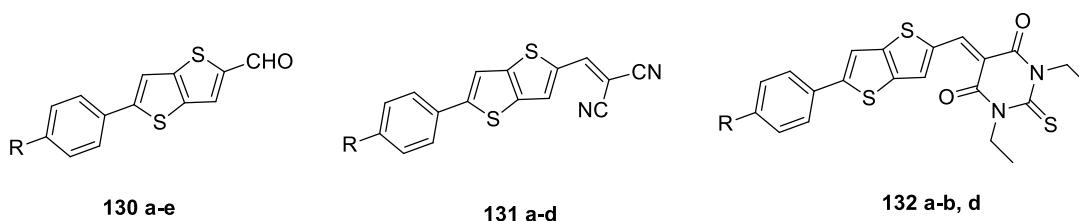
Figura 4.17. Derivados del núcleo de 1,2,3-triazina **129**.

Las secciones transversales de TPA de estos derivados se determinaron mediante la técnica de Z-Scan con un láser pulsado de femtosegundos. Los valores de las secciones transversales de TPA son 5000 GM para **129a** a 800 nm, 4500 GM para **129b** a 650 nm, y 3800 GM para **129c** a 650 nm. Con el fin de explicar la variación de las secciones transversales de TPA, los autores calcularon las estructuras moleculares y obtuvieron los ángulos diedros de las moléculas. Los ángulos entre el fluoreno y el grupo dador son 52,96°, 69,85°, 81,98° para **129a**, **129b** y **129c**, respectivamente. Un ángulo menor en **129a** significa que tiene una mejor planaridad, aumentando así la extensión de la

³¹⁵ H. Liu, J. Ye, Y. Zhou, L. Fu, Q. Lu, C. Zhang, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, *58*, 4841-4844.

transferencia de carga intramolecular de los grupos terminales al núcleo, lo que da como resultado una gran mejora de la sección transversal de TPA. Las buenas propiedades de TPA hacen que estos compuestos sean potenciales candidatos para su aplicación en materiales orgánicos emisores de luz y en aplicaciones de bioimagen.³¹⁶

En los últimos 30 años varios investigadores han descrito la síntesis y las excelentes propiedades ópticas no lineales de nuevos sistemas heterocíclicos D- π -A basados en aril bitiofenos, ologotiofenos y tienil pirroles. A pesar de esta gran variedad de sistemas heterocíclicos con propiedades de TPA, se han investigado pocos ejemplos de tienotiofenos para aplicaciones ópticas no lineales. En este sentido, Raposo y col. estudiaron tres nuevas series de sistemas heterocíclicos D- π -A en las que se utilizaba el fragmento ariltieno[3,2-*b*]tiofeno como puente conjugado y que contienen varios grupos terminales dadores (OR, NR₂) y aceptores de electrones (formilo, dicianovinilo y barbiturilo) (**Figura 4.18**).



a: R = H; b: R = MeO; c: R = EtO; d: R = NEt₂; e: R = pirrolidino

Figura 4.18. Derivados de 5-ariltieno[3,2-*b*]tiofeno.

Obtuvieron las secciones transversales de todos los derivados y observaron que ésta aumentaba al aumentar la fuerza del grupo dador (**a-d**) y al aumentar la fuerza del grupo aceptor (**130-132**). La única excepción la constituye el compuesto **131d**, cuya sección transversal es mayor que la del compuesto **132d** y esto es debido a la menor planaridad de la estructura molecular y una consecuente pérdida de conjugación (**Tabla 4.1**). Estos compuestos son prometedores como nuevas sondas fluorescentes para aplicaciones de bioimagen.³¹⁷

Tabla 4.1. Secciones transversales de TPA de los derivados **130**, **131** y **132**.

	σ_2 (GM)		σ_2 (GM)		σ_2 (GM)
130a	-	131a	100	132a	-
130b	82	131b	233	132b	400
130c	88	131c	369		
130d	276	131d	836	132d	≥750
130e	209				

³¹⁶ R. Liu, M. Shu, J. Hu, S. Zhu, H. Shi, H. Zhu, *Dyes and Pigments*, **2017**, *137*, 174-181.

³¹⁷ M. M. M. Raposo, C. Herbivo, V. Hugues, G. Clermont, M. Cidália, R. Castro, A. Comel, M. Blanchard-Desce, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, *31*, 5263-5273.

En la literatura se describen también fluoróforos con un anillo de imidazol. Este núcleo tiene una alta capacidad de aceptar electrones, buena coplanaridad y buena estabilidad térmica, lo que lo convierte en un bloque de construcción ideal para materiales ópticos no lineales. Además, se ha demostrado que los derivados de imidazol exhiben actividades biológicas interesantes, que incluyen actividad antialérgica, antitumoral, antiinflamatoria, antibacteriana y analgésica. Debido a ello, Zhen y col. sintetizaron una serie de 4,5-difenil-1*H*-imidazoles sustituidos en la posición 2 con las siguientes estructuras: A- π -A (**133**), A- π -D (**134**), A-D-A (**135**) y A- π -D- π -A (**136**) (Figura 4.19).

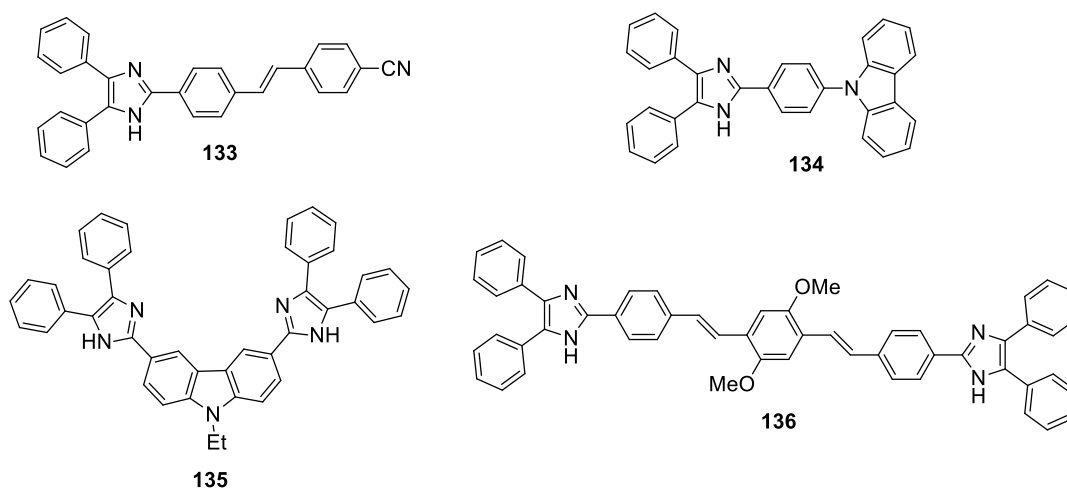


Figura 4.19. Estructuras moleculares de los compuestos derivados de imidazol **133** - **136**.

Los valores de las secciones transversales de TPA obtenidos para los compuestos **133** - **136** fueron 585, 31, 34 y 1193 GM, respectivamente, lo que da lugar a la siguiente secuencia: **136** > **133** >> **135** > **134** (Figura 4.20). Los compuestos **134** y **135** no son estructuras planas lo que hace que tengan una menor sección transversal de TPA. Además, se determinaron los valores de band-gap de todos los compuestos observándose que al disminuir el band-gap aumenta la sección transversal de TPA, esto confirma que el grado de transferencia de carga intramolecular desempeña un papel importante en la mejora de las propiedades de absorción de dos fotones.³¹⁸

³¹⁸ G. C. Zheng, Z. B. Cai, Y. L. Pan, L. Bai, Y. T. Zhou, S. L. Li, Y. P. Tian, *Tetrahedron*, **2016**, *72*, 2988-2996.

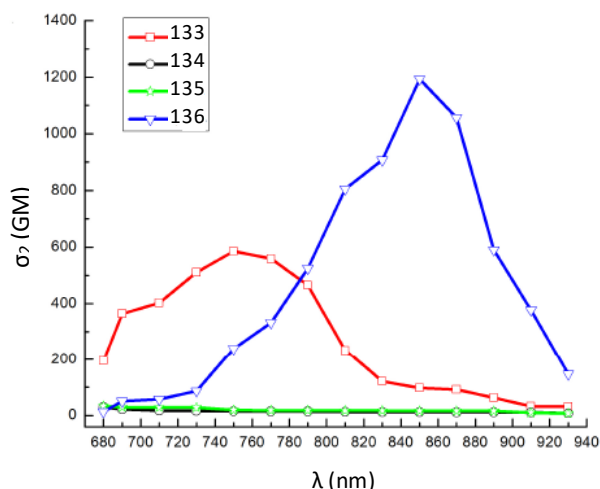


Figura 4.20. Espectros de absorción TPA de los compuestos **133-136**.

En los últimos años también se han estudiado las propiedades no lineales de diferentes derivados de benzoazoles como son benzoimidazoles, benzotiazoles y benzotiadiazoles, entre otros. A continuación, se muestran algunos ejemplos.

Xingye y col. diseñaron y sintetizaron dos compuestos octupolares isoméricos D- π -A, derivados de benzoimidazol que contienen como grupos aceptores tres unidades de benzoimidazol en las ramas y como grupo dador una unidad de trifenilamino en el centro (**Figura 4.21**).

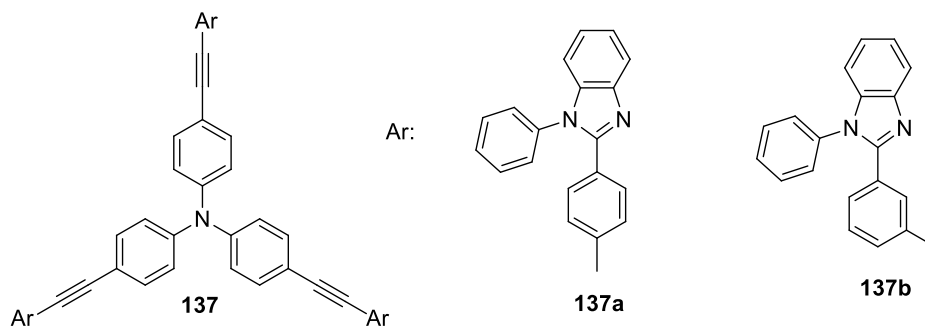


Figura 4.21. Estructura molecular de los derivados **137a,b**.

Las propiedades de TPA fueron investigadas con la técnica de Z-Scan, y se observó que el valor de la sección transversal de TPA de **137a** es tres veces mayor que la de **137b**. Esta diferencia se atribuye a los diferentes valores de los momentos dipolares de transición de ambos compuestos, siendo mucho mayor el momento dipolar de transición de **137a** que el de **137b**. Estos resultados mostraban una nueva regla de diseño molecular para obtener materiales con excelentes propiedades de TPA.³¹⁹

Otro ejemplo de benzoazol utilizado como cromóforo con propiedades TPA es el núcleo de benzotiazol. Eva y col. sintetizaron varios derivados de benzotiazol y

³¹⁹ X. Zhanga, Z. Xub, Z. Gea, X. Ouyanga, W. Ji, *J. Photoch. Photobio. A*, **2014**, *290*, 22-30.

estudiaron sus propiedades ópticas no lineales (**Figura 4.22**). Los valores de secciones transversales de TPA obtenidos son de 2135 y 4600 GM para **138** y **139**, respectivamente. Estos valores tan altos los convierten en potenciales cromóforos para aplicaciones multifotónicas y de bioimagen.³²⁰

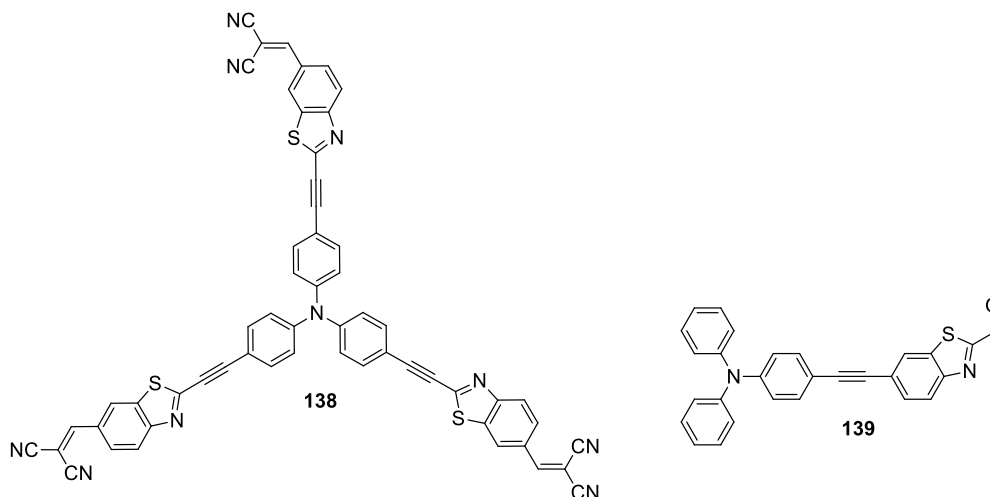


Figura 4.22. Estructura molecular de los derivados de benzotiazol **138** y **139**.

Por último, se han realizado varios estudios del núcleo de benzotiadiazol como fragmento aceptor en moléculas con propiedades de TPA. Así, Belfield y col. sintetizaron dos compuestos D- π -A- π -D utilizando este núcleo como parte aceptora de la molécula, fluoreniltiofenos como parte dadora y diferentes espaciadores π -conjugados (**Figura 4.23**).

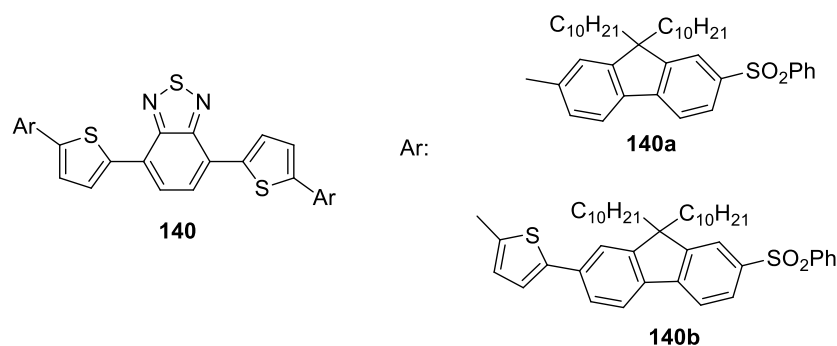


Figura 4.23. Derivados del núcleo de benzotiadiazol **140**.

Se estudió su comportamiento fotofísico pudiendo observarse su gran fotoestabilidad y sus altos valores de secciones transversales de 1400 y 2700 para **140a** y **140b**, respectivamente. Además, el compuesto **140b** tiene la habilidad de comportarse como limitador de potencia óptica de dos fotones (**Figura 4.24**). Estas cualidades

³²⁰ E. Noskovicova, D. Lorenc, P. Magdolen, I. Sigmundova, P. Zahradnik, D. Velic, *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, *700*, 22-26.

convierten al núcleo de benzotriazol en un potencial objetivo de estudio para diversas aplicaciones de absorción de dos fotones.³²¹

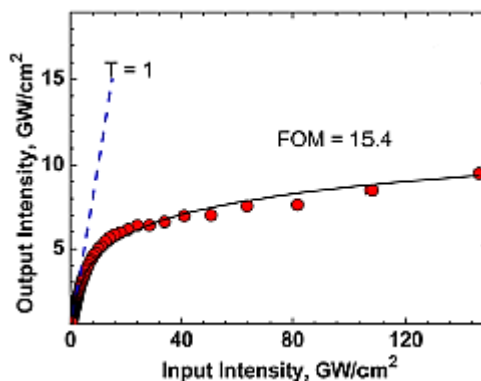


Figura 4.24. Dependencia de la intensidad de salida con la intensidad de entrada que demuestra la limitación de potencia óptica.

4.3. Discusión de resultados

4.3.1. Derivados alquinílicos de benzotriazol (41) y benzotriazol (98), y derivados alquenílicos de benzotriazol (45).

Debido a las buenas propiedades demostradas por los benzoazoles como agentes TPA, como acabamos de ver, en esta primera parte del Capítulo nos propusimos estudiar las propiedades fotofísicas de uno y dos fotones de los derivados alquinílicos de benzotriazol (41) y benzotriazol (98), anteriormente sintetizados por otros miembros de nuestro grupo de investigación,^{214,215} y de los derivados alquenílicos de benzotriazol (45) cuya síntesis está descrita en el **Capítulo 1** de esta Memoria, con el objetivo de establecer una relación estructura–propiedad (**Figura 4.25**). Además, se han realizado cálculos TD-DFT³²² para respaldar los resultados experimentales. Este estudio se ha llevado a cabo en colaboración con el Dr. Francisco Nájera de la Universidad de Málaga.

³²¹ K. D. Belfield, M. V. Bondar, S. Yao, I.A. Mikhailov, V. S. Polikanov, O. V. Przhonska, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 13790-13800.

³²² C. Adamo, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 845–856.

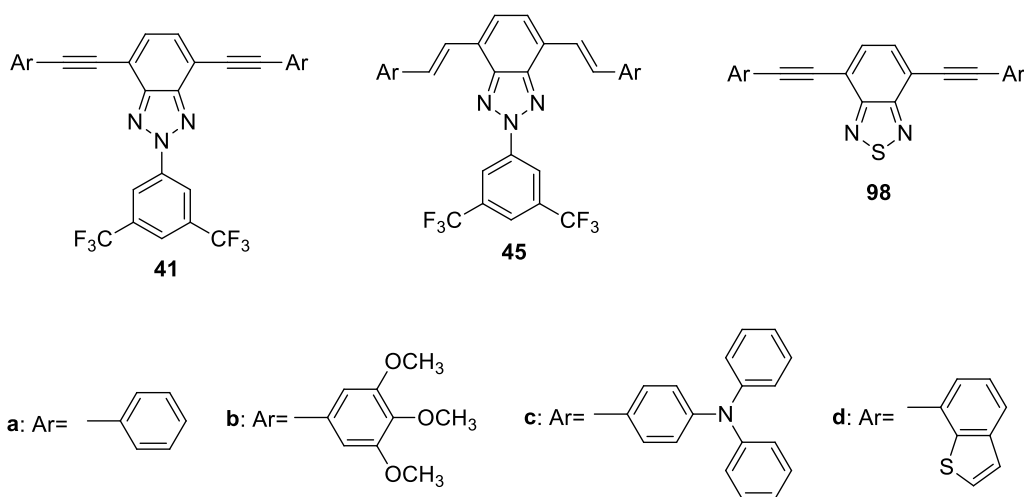


Figura 4.25. Estructura molecular de los distintos benzoazoles estudiados.

4.3.1.1. Propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de un fotón.

Los espectros de absorción UV-visible y de emisión fotoluminiscente experimentales se midieron en disoluciones de cloroformo a una concentración de 10^{-5} M a temperatura ambiente. El comportamiento de fotoluminiscencia se exploró por excitación de las moléculas en sus máximos de absorción. Los espectros se recogen en las Figuras 4.26, 4.27 y 4.28 y los datos fotofísicos más significativos se recogen en la Tabla 4.2.

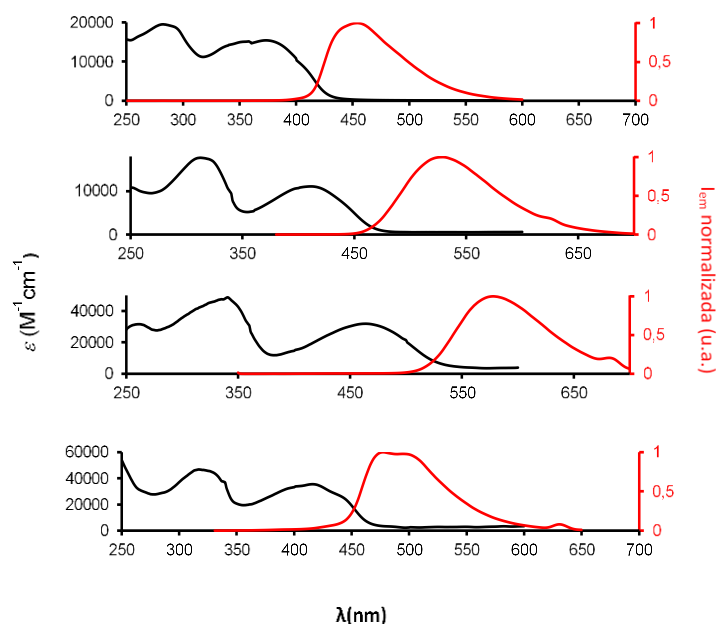


Figura 4.26. Espectros de absorción (negro) y emisión (rojo) de la familia de compuestos **41** (de arriba a abajo: **41a**, **41b**, **41c** y **41d**).

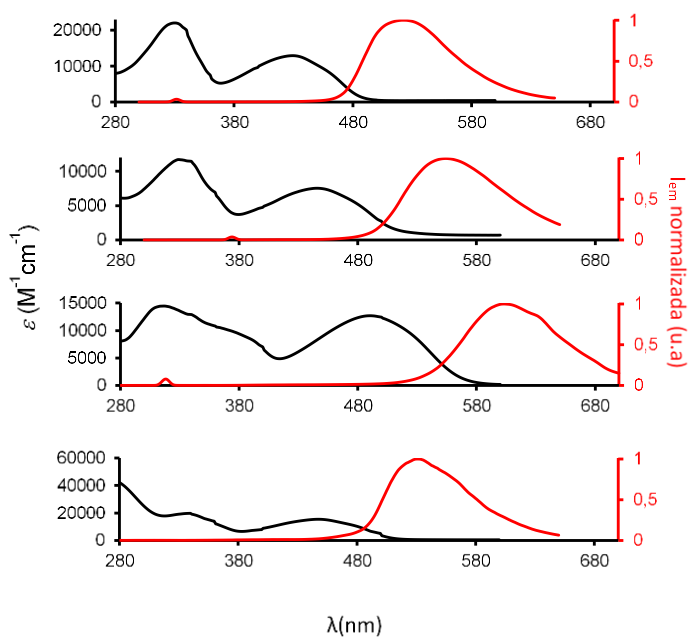


Figura 4.27. Espectros de absorción (negro) y emisión (rojo) de la familia de compuestos **45** (de arriba a abajo: **45a**, **45b**, **45c** y **45d**).

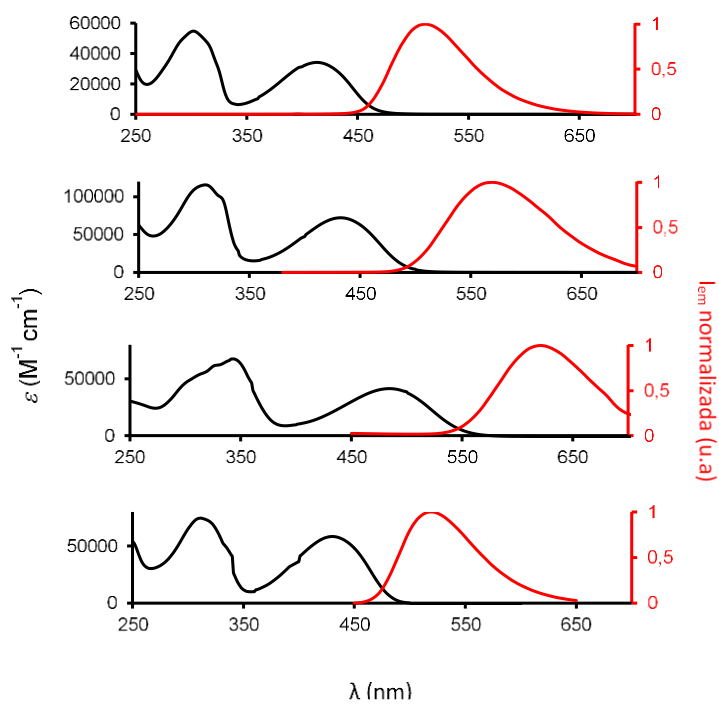


Figura 4.28. Espectros de absorción (negro) y emisión (rojo) de la familia de compuestos **98** (de arriba a abajo: **98a**, **98b**, **98c** y **98d**).

Tabla 4.2. Datos fotofísicos OP relativos a las familias de compuestos **41**, **45** y **98**.

Compuesto	λ_{abs}^{OP} [nm] ^[a]	λ_{em}^{OP} [nm] ^[b]	Φ_f ^[c]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] ^[d]
41a	373	454	0,78	4783
41b	412	529	0,71	5368
41c	464	572	0,32	4069
41d	411	514	0,78	4876
45a	429	521	0,4	4116
45b	446	555	0,6	4404
45c	490	603	0,2	3824
45d	448	531	0,41	3489
98a	413	507	0,68	4489
98b	428	590	0,49	6415
98c	484	624	0,26	4636
98d	430	518	0,53	3951

[a] Longitud de onda del máximo de absorción. [b] Longitud de onda del máximo de emisión de fluorescencia. [c] Rendimiento cuántico de emisión de fluorescencia. [d] Desplazamiento de Stokes, que viene dado por la diferencia entre los máximos de los espectros de absorción y emisión convertidos en número de onda.

La estructura molecular de los derivados de benzotriazol (**41** y **45**) y benzotiadiazol (**98**) formada por dos grupos dadores y un grupo aceptor central unidos a través de conectores π -conjugados, los convierte en potenciales compuestos de transferencia de carga intramolecular (Intramolecular Charge Transfer, ICT).

Como se puede observar en las Figuras 4.26, 4.27 y 4.28, en todos los espectros de absorción aparecen dos bandas, una primera banda en torno a 300–320 nm correspondiente a una transición π - π^* , y otra situada a una mayor longitud de onda correspondiente a una banda ICT.

Centrándonos en la banda correspondiente al estado ICT, los máximos se encuentran entre λ = 373 y 490 nm, y el desplazamiento de esta banda de absorción está relacionado con el carácter dador-aceptor de los compuestos. Se produce un desplazamiento batocrómico de las bandas a medida que aumenta el carácter electrodonador de los grupos periféricos (Figuras 4.26-4.28). Así, los compuestos con grupos fenilos periféricos (series **a**) tienen sus bandas de absorción más desplazadas hacia el azul debido a que tienen los grupos electrodonadores más débiles. Los compuestos con los grupos trimetoxibenceno (series **b**) y benzotiofeno (series **d**) tienen desplazamientos similares, y comparándolos con la serie **a** tienen sus bandas desplazadas hacia longitudes de onda menos energéticas. Por último, los compuestos que contienen los grupos trifenilamino (series **c**), al ser los grupos con un mayor carácter

electrodador, son los que tienen un mayor desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción.

El desplazamiento de las bandas de absorción hacia longitudes de onda mayores en los compuestos **45a-d**, en comparación con las de los compuestos **41a-d**, es debida a un mayor nivel de π -conjugación a lo largo de la estructura. Una conjugación más fuerte, favorecida por la presencia de un doble en lugar de un triple enlace, facilita el movimiento electrónico y promueve un mayor desplazamiento batocrómico de las bandas.

La sustitución del núcleo de benzotriazol (derivados **41**) por el núcleo de benzotiadiazol (derivados **98**) provoca un desplazamiento de las bandas de absorción hacia mayores longitudes de onda para los derivados **98**, debido al incremento en el carácter aceptor del núcleo central.

Las bandas de fluorescencia de estos compuestos están situadas en una amplia región espectral entre $\lambda = 450$ y 625 nm, considerablemente lejos de los espectros de absorción, y se obtienen desplazamientos de Stokes de hasta 6415 cm^{-1} . Los máximos de emisión al igual que los máximos de absorción, están relacionados con el carácter dador-aceptor de los compuestos y el nivel de π -conjugación. De esta manera, al mejorar el carácter dador de los grupos periféricos, las bandas de emisión sufren un desplazamiento batocrómico, siendo las bandas de los compuestos con los grupos trifenilaminos las más desplazadas hacia el rojo. Hay que destacar que, si comparamos con los máximos de absorción, el grupo trimetoxibenceno (serie **b**) provoca un mayor desplazamiento batocrómico de las bandas de emisión con respecto a las de la serie **d**.

En general, estos compuestos muestran rendimientos cuánticos de fluorescencia moderados y altos, de 0,20 a 0,78.³²³ Las series **41a-d** y **98a-d** alcanzan rendimientos cuánticos de fluorescencia más altos que la serie **45a-d**, debido a una posible fotoisomerización en los derivados alquenílicos. Curiosamente, estos compuestos exhiben altos desplazamientos de Stokes en paralelo a sus buenos rendimientos cuánticos de fluorescencia. Esto no siempre ocurre en otros compuestos fluorescentes, como los basados en boro-dipirometano (BODIPY) o cianina.³²⁴

Paralelamente a las medidas experimentales, se llevaron a cabo cálculos computacionales para conocer mejor el comportamiento de estos compuestos. En primer lugar, se realizaron cálculos de optimización DTF a nivel PCM(CHCl₃)/CAM-B3LYP/6-31G(d) y, posteriormente, cálculos TD-DFT a nivel PCM(CHCl₃)/CAM-B3LYP/6-311+G(2d,p).

³²³ A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 2213-2228.

³²⁴ R. P. Haugland, M. T. Z. Spence, I. D. Johnson, A. Basey, *The Handbook: A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*. **2005**.

Como se ha comentado en el **Capítulo 1**, si se analizan las topologías de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO, en todos los casos el orbital molecular HOMO está presente fundamentalmente en la rama horizontal de la molécula mientras que el orbital LUMO se sitúa en mayor medida en la rama vertical, existiendo una zona de solapamiento entre ambos. Este hecho explica la capacidad de transferencia de carga intramolecular de estos compuestos, apareciendo así dos bandas definidas en los espectros de absorción de todos ellos. A modo de ejemplo, en la **Figura 4.29** se muestran las topologías de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO del compuesto **45c**.

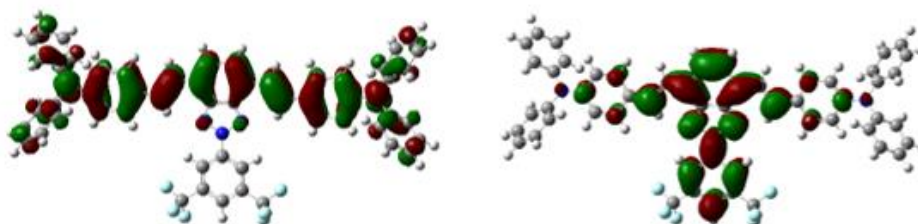


Figura 4.29. Topologías de los orbitales moleculares HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) del compuesto **45c**.

En segundo lugar, los cálculos Time Dependent (TD) permitieron asignar las transiciones electrónicas correspondientes a cada una de las bandas de absorción y emisión. En los espectros de absorción OP, la banda situada a una mayor longitud de onda, se corresponde en todos los casos con la transición $S_0 \rightarrow S_1$, la cual está poblada principalmente por los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO. Como consecuencia, los máximos de los espectros de absorción OP experimentales siguen la tendencia de las energías del band-gap HOMO-LUMO calculadas, es decir, a menor band-gap, mayor desplazamiento batocrómico de las bandas. De esta manera, el compuesto **45c** al presentar el menor valor de band-gap, es el que presenta sus bandas más desplazadas hacia el rojo. Por otro lado, la banda más energética de estos espectros de absorción OP está asociada a transiciones energéticas diferentes para cada uno de los compuestos. En el caso del compuesto **45c** esta banda, situada a 317 nm, se corresponde con la transición $S_0 \rightarrow S_3$, poblada principalmente por los orbitales moleculares HOMO, HOMO-1, HOMO-2, LUMO, LUMO+1 y LUMO+3. Con respecto a la banda presente en los espectros de emisión, se corresponde en todos los casos con la transición $S_1 \rightarrow S_0$, poblada principalmente por los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO. Es por ello, que los máximos de los espectros de emisión OP experimentales también siguen la tendencia de las energías de band-gap HOMO-LUMO calculadas.

En la **Tabla 4.3** se muestran los valores de band-gap teóricos, así como los datos fotofísicos experimentales y teóricos relativos a las bandas de absorción y emisión (asociadas a las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_1 \rightarrow S_0$, respectivamente) de las familias de compuestos **41**, **45** y **98**. Con estos datos, se puede comprobar como los cálculos reproducen con una gran precisión los resultados obtenidos experimentalmente.

Tabla 4.3. Datos fotofísicos experimentales y teóricos relativos a las familias de compuestos **41**, **45** y **98**.

	Absorción				Emisión				$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)
	f^b	Componente dominante (%) ^c	$E_{\text{max, calc}}$ (eV) ^d	$E_{\text{max, exp}}$ (eV) ^e	f^b	Componente dominante (%) ^c	$E_{\text{max, calc}}$ (eV) ^d	$E_{\text{max, exp}}$ (eV) ^e	
41a	1,44	HOMO→LUMO (93)	3,13	3,32	1,42	HOMO←LUMO (96)	2,50	2,73	5,30
41b	1,59	HOMO→LUMO (72)	3,08	3,01	1,58	HOMO←LUMO (95)	2,44	2,34	5,20
41c	2,14	HOMO→LUMO (78)	2,82	2,67	2,07	HOMO←LUMO (89)	2,22	2,17	4,64
41d	1,48	HOMO→LUMO (89)	3,03	3,02	1,51	HOMO←LUMO (94)	2,41	2,41	5,29
45a	1,33	HOMO→LUMO (95)	2,88	3,01	1,32	HOMO←LUMO (97)	2,20	2,38	5,04
45b	1,43	HOMO→LUMO (92)	2,82	2,78	1,41	HOMO←LUMO (96)	2,13	2,23	4,89
45c	1,94	HOMO→LUMO (82)	2,63	2,53	1,88	HOMO←LUMO (93)	1,94	2,06	4,52
45d	1,43	HOMO→LUMO (92)	2,84	2,77	1,44	HOMO←LUMO (96)	2,15	2,33	4,95
98a	1,12	HOMO→LUMO (96)	2,98	3,00	1,16	HOMO←LUMO (97)	2,34	2,45	5,22
98b	1,30	HOMO→LUMO (92)	2,92	2,9	1,24	HOMO←LUMO (97)	2,31	2,10	5,06
98c	1,82	HOMO→LUMO (79)	2,69	2,56	1,76	HOMO←LUMO (90)	2,09	1,99	4,55
98d	1,26	HOMO→LUMO (93)	2,9	2,88	1,26	HOMO←LUMO (95)	2,27	2,39	5,21

- *Solvatocromismo.*

En nuestro grupo de investigación ya se había estudiado con anterioridad la influencia de la polaridad del disolvente empleado en las propiedades fotofísicas de las familias de compuestos **41** y **98**, y tan solo los compuestos **41c** y **98c** mostraron un comportamiento solvatocrómico. En la presente tesis doctoral se decidió realizar el mismo estudio con la familia de compuestos **45** y, al igual que en las familias **41** y **98**, tan solo el compuesto **45c** mostró un comportamiento solvatocrómico (**Figura 4.30**).

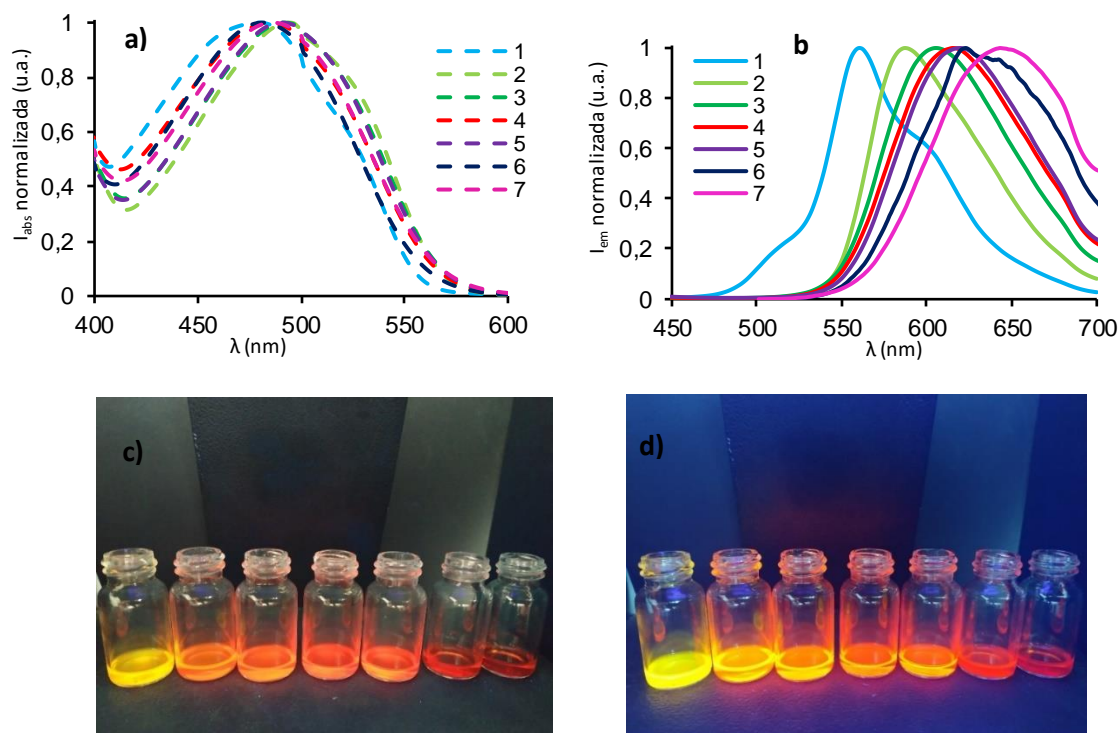


Figura 4.30. En las imágenes se muestran los espectros de absorción (a) y de emisión (b) normalizados de **45c** en diferentes disolventes: 1) *n*-hexano, 2) tolueno, 3) cloroformo, 4) THF, 5) diclorometano, 6) acetona, y 7) DMF. En las fotografías (c) y (d) se muestra la luminiscencia de las disoluciones de **45c** en los disolventes mencionados (de izquierda a derecha) a 10^{-5} M tras la excitación a 254 nm (c) y 365 nm (d), respectivamente.

La banda correspondiente al máximo de absorción del compuesto **45c** situada a aproximadamente 485 nm, no varía significativamente al cambiar la polaridad de los disolventes. La ausencia de efectos solvatocrómicos significativos indica un estado fundamental apolar dominado por interacciones de dispersión.

En la emisión fotoluminiscente se observa un notable desplazamiento batocrómico de las bandas a medida que aumenta la polaridad del disolvente empleado. Los espectros de fluorescencia de **45c** se caracterizan por bandas anchas y sin estructura: $\lambda=560$ nm en *n*-hexano, y $\lambda=643$ nm en DMF. El aumento en el desplazamiento de Stokes con la constante dieléctrica del disolvente (**Tabla 4.4**) y el solvatocromismo positivo observado indican que la emisión tiene lugar desde un estado excitado polar.

Aunque en las familias **41** y **98** el solvatocromismo está relacionado con el carácter ICT de los compuestos,^{214,215,325} podría también ser el resultado de un fenómeno llamado ruptura de simetría del estado excitado (Excited-State Symmetry-Breaking, ES-SB), el cual ha sido discutido ampliamente en los últimos años, para este

³²⁵ S. I. Kato, T. Matsumoto, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, T. Ishi-i, S. Mataka, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2303-2317.

tipo de compuestos cuasicentrosimétricos D-π-A-π-D.^{326,327,328,329,330} En las moléculas con ES-SB, la dependencia de los máximos de absorción y emisión con la polaridad del disolvente frente a la función de polaridad Onsager (Δf) muestra una pendiente que aumenta a medida que aumenta Δf . La función de polaridad Onsager se expresa mediante la **Ecuación 4.9**:

$$\Delta f = f(\varepsilon) - f(n^2) \quad [\text{Ec. 4.9}]$$

$$f(\varepsilon) = \frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1} \quad \text{y} \quad f(n^2) = \frac{2(n^2-1)}{2n^2+1}$$

donde ε y n son la constante dieléctrica y el índice de refracción de cada disolvente, respectivamente.

En la **Tabla 4.4** se recogen los datos fotofísicos más significativos relativos a la dependencia de las bandas de absorción y emisión con la polaridad del disolvente.

Tabla 4.4. Datos fotofísicos experimentales de **45c**.

Disolvente	ε	n	$f(\varepsilon)$	$f(n^2)$	Δf	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	ν_{abs} (cm^{-1})	ν_{em} (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Hexano	1,88	1,38	0,37	0,37	0	480	560	20833	17857	2976
Tolueno	2,38	1,5	0,48	0,45	0,03	494	587	20243	17036	3207
CHCl ₃	4,89	1,45	0,72	0,42	0,3	499	605	20040	16529	3511
THF	7,58	1,41	0,81	0,40	0,42	485	615	20619	16260	4359
CH ₂ Cl ₂	8,93	1,42	0,84	0,41	0,43	499	620	20040	16129	3911
Acetona	20,56	1,36	0,93	0,36	0,57	482	638	20747	15674	5073
DMF	36,71	1,43	0,96	0,41	0,55	486	643	20576	15552	5024

Como se ha mencionado anteriormente, en contraste con los máximos de fluorescencia, los de absorción no exhiben grandes cambios al aumentar la polaridad. Este comportamiento está bien ilustrado por la no dependencia de los máximos de absorción con la función de polaridad Δf (**Figura 4.31**).

En el caso de la emisión, la dependencia de las energías de fluorescencia con Δf , apunta a la existencia de un estado polar excitado (**Figura 4.31**). Esta dependencia no es lineal y aumenta con el Δf , como en otras moléculas cuasi-centrosimétricas, que

³²⁶ F. Terenziani, A. Painelli, C. Katan, M. Charlot, M. Blanchard-Desce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15742-15755.

³²⁷ B. Dereka, A. Rosspeintner, Z. Li, R. Liska, E. Vauthey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 4643-4649.

³²⁸ B. Dereka, A. Rosspeintner, R. Stezycki, C. Ruckebusch, D. T. Gryko, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*, 6029-6034.

³²⁹ B. Dereka, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*, 3927-3932.

³³⁰ M. Sçderberg, B. Dereka, A. Marrocchi, B. Carlotti, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, *10*, 2944-2948.

muestran dos pendientes positivas, pero este incremento no aumenta significativamente cuando se cambia a disolventes altamente polares. Esto podría sugerir que los efectos solvatofluorocrómicos no pueden asignarse sin ambigüedad a un fenómeno ES-SB.

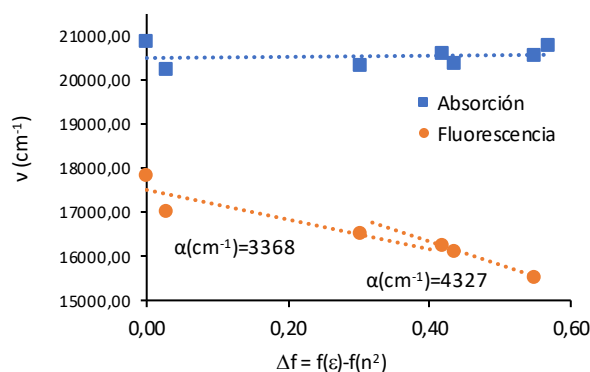


Figura 4.31. Máximos de absorción y emisión frente a la función de polaridad Onsager para el compuesto 45c.

4.3.1.2. Propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de dos fotones.

Las propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de dos fotones fueron estudiadas mediante la técnica de fluorescencia inducida por excitación de dos fotones (TPEF), desde $\lambda = 700$ hasta 1000 nm. En la **Figura 4.32** se muestran los espectros de absorción TP y en la **Tabla 4.5** se recogen los datos fotofísicos más significativos bajo condiciones de excitación de dos fotones relativos a las familias de compuestos 41, 45 y 98.

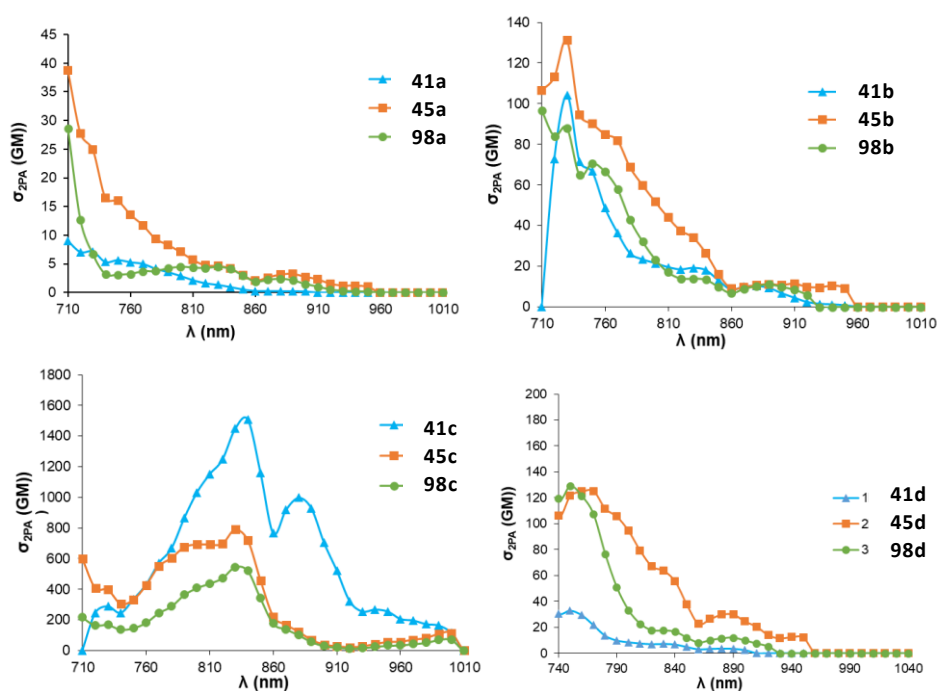


Figura 4.32. Secciones transversales determinadas para cada serie de compuestos.

Tabla 4.5. Datos fotofísicos bajo condiciones de excitación de dos fotones relativos a las familias de compuestos **41**, **45** y **98**.

<i>Compuesto</i>	$\lambda_{exc}^{TP} [nm]$	$\lambda_{em}^{TP} [nm]$	$\sigma_{TPA} [GM]$
41a	710	460	9
41b	730	535	104
41c	840	580	1510
41d	750	505	33
45a	720	520	39
45b	740	565	131
45c	830	610	790
45d	740	535	125
98a	710	520	29
98c	730	580	88
98d	830	625	545
98b	750	520	129

Al igual que las propiedades fotofísicas en condiciones de un fotón (OP), las propiedades de TPA de estos derivados también se correlacionan aparentemente con el carácter dador-aceptor de los compuestos. Si nos fijamos en los valores de secciones transversales de TPA de todos los compuestos (**Figura 4.32** y **Tabla 4.5**), observamos que los compuestos con el mejor grupo dador de electrones (serie **c**) tienen los valores más altos, tan altos como 1510 GM a 840 nm para **41c**, 790 GM a 830 nm para **45c**, y 545 GM a 830 nm para **98c**. Por el contrario, los compuestos con los grupos fenilo periféricos (serie **a**) tienen los valores más bajos, independientemente del núcleo considerado. En el resto de compuestos se observan características similares. En general, el grupo benzotiofeno (**45d** y **98d**) proporciona mejores resultados que el grupo trimetoxifenilo (**45b** y **98b**), excepto en los compuestos **41b** y **41d**, que muestran el comportamiento opuesto.

El cambio de un triple por un doble enlace (**41a-c** vs. **45a-c**) generalmente provoca un aumento en el grado de conjugación y mejora las propiedades de TPA. Sorprendentemente, la sección transversal del compuesto **41c** es más alta que la de **45c**. En este caso, hay que tener en cuenta otros factores como son el impedimento estérico, así la presencia de un triple enlace evita la torsión de la conjugación entre grupos tan voluminosos, como el núcleo de benzotriazol y el resto trifenilamino, y favorece el movimiento de electrones.

Respecto al núcleo azólico de estos compuestos, los resultados experimentales muestran que los derivados de BTz proporcionan secciones transversales similares o mejores con respecto a los de BTD. Además, en el núcleo de benzotriazol, la presencia

del grupo 3,5-bis(trifluorometil)fenilo en la posición 2 mejora su carácter electroatractor.

Con respecto a los espectros de emisión, se obtienen máximos y formas de bandas similares para las emisiones de fluorescencia de estos compuestos, independientemente de la naturaleza del proceso de excitación (**Tabla 4.5** y **Figura 4.33**). Esto quiere decir que la emisión en condiciones TP tiene lugar desde el mismo estado excitado que la emisión en condiciones OP.

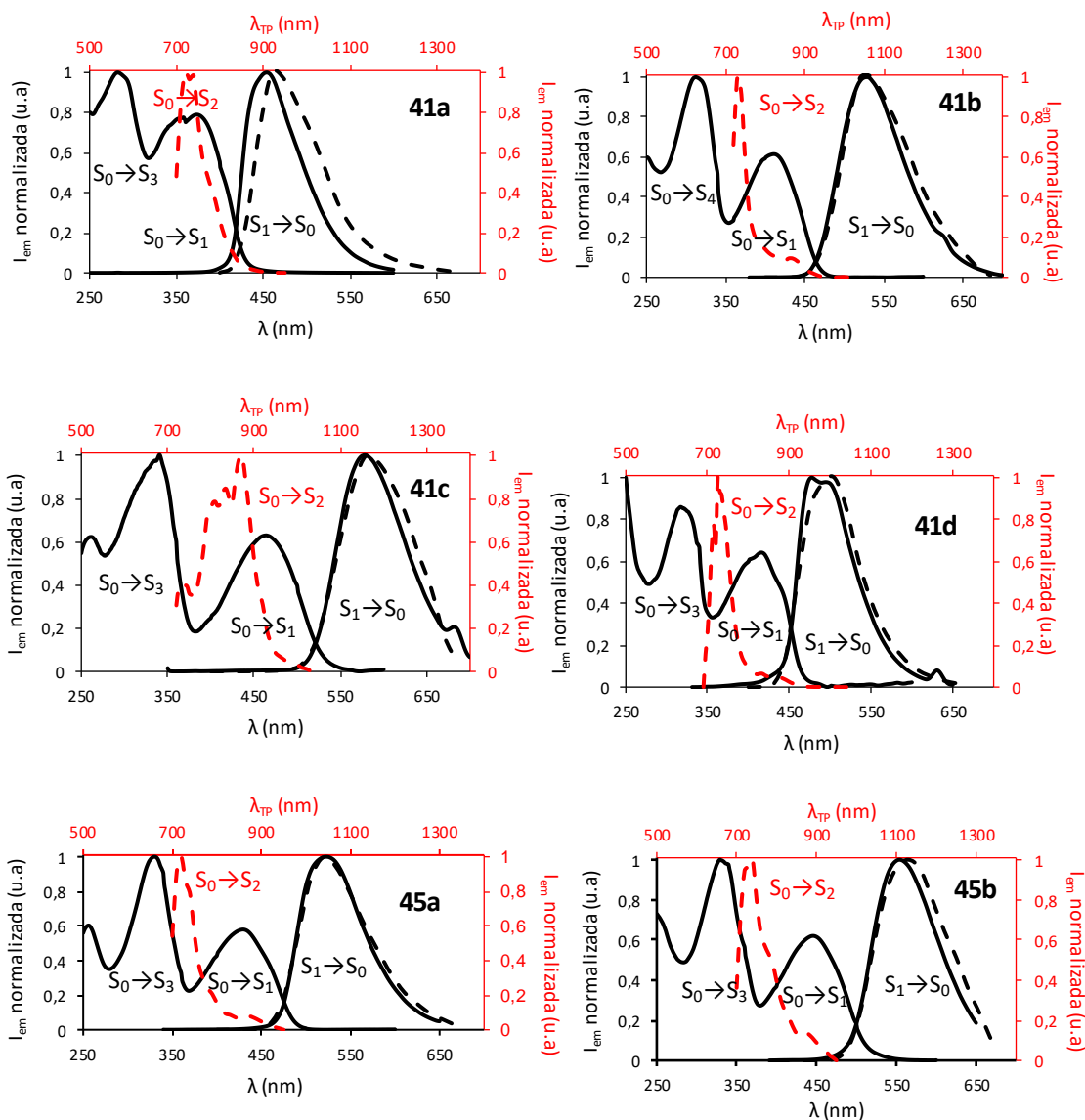
Con el objetivo de comprender mejor el comportamiento óptico de estos compuestos, se realizaron cálculos computacionales adicionales. Estos estudios, centrados en los procesos de absorción de dos fotones, no proporcionan valores precisos de secciones transversales de TPA, pero ofrecen datos extremadamente útiles que muestran tendencias en las características de estos compuestos (**Tabla 4.6**).

Tabla 4.6. Datos fotofísicos teóricos relativos a la absorción bajo condiciones de excitación de dos fotones. Estos datos se obtuvieron a través de cálculos computacionales a nivel CAM-B3LYP/6-31G utilizando el programa Dalton 2018.

	Transiciones			Transiciones			Transiciones				
	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow S_2$		$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow S_2$		$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow S_2$			
41a	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,67	2,23	45a	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,47	2,06	98a	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,56	2,2
	$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	7,93	445		$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	6,25	68,6		$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	2,79	2010
41b	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,55	2,02	45b	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,52	8,03	98b	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,52	2,02
	$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	15,3	1430		$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	8,08	1490		$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	6,42	1810
41c	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,58	2,11	45c	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,56	2,13	98c	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,51	2,06
	$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	11,8	1700		$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	14,5	1790		$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	3,34	2820
41d	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,47	1,95	45d	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,39	1,75	98d	$E_{\max \text{ calc}}(\text{eV})$	1,41	5,49
	$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	19,4	2990		$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	11,2	5390		$\sigma_{\text{TPA calc}}(\text{GM})$	1,78	6020

Como se puede observar en la **Tabla 4.6**, estos cálculos muestran que en condiciones de dos fotones la transición activa es la $S_0 \rightarrow S_2$, y la transición $S_0 \rightarrow S_1$ no está permitida. Esto quiere decir que en los procesos de absorción bajo condiciones OP y TP no están implicados los mismos estados excitados (**Figura 4.33**) y este comportamiento

es característico de las moléculas cuadrupolares cuasi-centrosimétricas.^{331,332} Esto coincide con los resultados obtenidos experimentalmente, ya que las longitudes de onda de absorción OP y excitación TP no coinciden con las esperadas, es decir, el valor de la longitud de onda de absorción bajo condiciones TP no es exactamente el doble de la longitud de onda de absorción bajo condiciones OP ($\lambda_{TP} \neq 2\lambda_{OP}$), lo que quería decir que no estaban implicadas los mismos estados excitados. En la **Figura 4.33** se muestran los espectros de absorción y emisión OP y TP experimentales de todos los compuestos con las transiciones asociadas a cada una de las bandas.



³³¹ K. Kamada, T. Namikawa, S. Senatore, C. Matthews, P.-F. Lenne, O. Maury, C. Andraud, M. Ponce-Vargas, B. Le Guennic, D. Jacquemin, P. Agbo, D. D. An, S. S. Gauny, X. Liu, R. J. Abergel, F. Fages, A. D'Aléo, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 5219-5232.

³³² M. Marín, J. P. Telo, D. Collado, F. Nájera, E. Pérez-Inestrosa, U. Pischel, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 2929-2935.

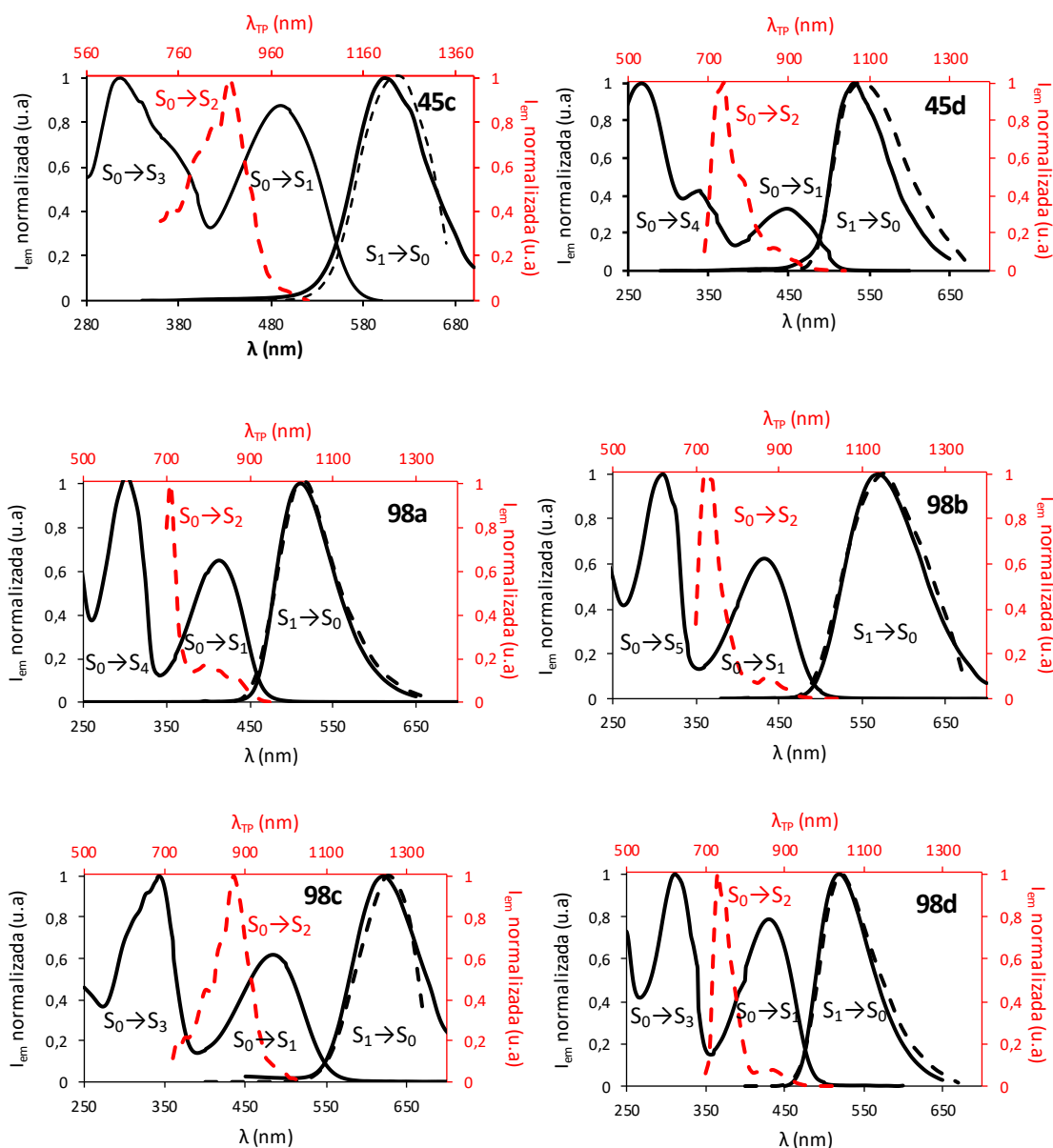


Figura 4.33. Espectros de absorción y emisión bajo condiciones OP (líneas en negra) y espectros de excitación (línea roja discontinua) y emisión (línea negra discontinua) en condiciones TP de las familias de compuestos **41**, **45** y **98**.

Por otro lado, se llevó a cabo un estudio NTO (Natural Transition Orbitals) para poder caracterizar mejor las transiciones más representativas. A veces, caracterizar una transición ($S_x \rightarrow S_y$) es complicado ya que puede describirse mediante una serie de tránsitos entre orbitales ($H_x \rightarrow L_y$) con contribuciones muy semejantes, sin ningún componente dominante único. Así, los estudios NTO pueden ser una forma útil de obtener una descripción cualitativa de una determinada transición. Lo hacen transformando la representación orbital ordinaria en una forma más compacta en la que cada transición se expresa como un solo par de orbitales: NTO huecos (representa al orbital menos energético) y NTO electrones (representa al orbital más energético).³³³

³³³ R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 4775–4777.

En el caso de estos compuestos, las transiciones más representativas son $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$. Si analizamos los NTO para las transiciones de energía más bajas ($S_0 \rightarrow S_1$) de estos compuestos, se puede observar que el NTO de huecos se encuentra mayoritariamente en los grupos dadores, en el puente π y una mínima parte en el núcleo, mientras que el NTO de electrones está completamente centrado a lo largo del núcleo de las moléculas (**Tablas 4.7-4.18**). Este pronunciado cambio en la densidad de electrones estaba relacionado con un proceso de transferencia de carga intramolecular (ICT) lo que concuerda con los datos experimentales para estos compuestos.

El análisis NTO para la transición $S_0 \rightarrow S_2$ indica que la capacidad de un compuesto para actuar como un cromóforo TP está estrechamente relacionada con el cambio en la distribución de la densidad electrónica.

Si nos fijamos en las transiciones $S_0 \rightarrow S_2$ para los compuestos **41a** y **41c**, los cuales poseen los valores de secciones transversales de TPA experimentales más bajos y más altos, respectivamente, se puede observar que en el compuesto **41a** la densidad de electrones siempre se distribuye sobre la unidad aceptora, independientemente de si se considera el NTO de huecos o el NTO de electrones, mientras que en el compuesto **41c** la densidad electrónica se mueve drásticamente desde los grupos electrodadores en el NTO de huecos al núcleo electroceptor en el NTO de electrones (**Tablas 4.7 y 4.9**).

Tabla 4.7. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **41a**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

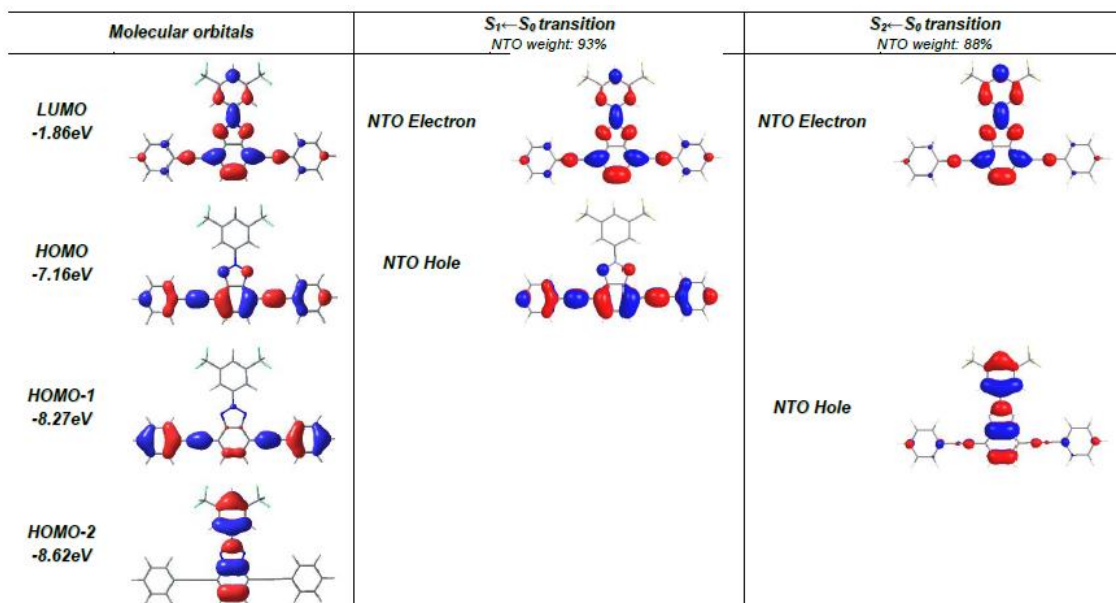


Tabla 4.8. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **41b**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals	$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 94%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 84%
LUMO -1.85eV	NTO Electron	NTO Electron
HOMO -7.04eV	NTO Hole	
HOMO-1 -7.91eV		NTO Hole
HOMO-4 -8.61eV		

Tabla 4.9. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **41c**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals	$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 93%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 80%
LUMO -1.78eV	NTO Electron	NTO Electron
HOMO -6.42eV	NTO Hole	
HOMO-1 -6.73eV		NTO Hole
HOMO-2 -7.56eV		

Tabla 4.10. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **41d**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals		$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 94%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 83%
LUMO -1.91eV		NTO Electron 	NTO Electron
HOMO -7.20eV		NTO Hole 	
HOMO-1 -7.62eV			NTO Hole
HOMO-5 -8.63eV			

Tabla 4.11. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **45a**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals		$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 95%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 83%
LUMO -1.75eV		NTO Electron 	NTO Electron
HOMO -6.79eV		NTO Hole 	
HOMO-1 -7.99eV			NTO Hole
HOMO-2 -8.50eV			

Tabla 4.12. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **45b**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals		$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 95%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 88%
LUMO -1.77eV		NTO Electron 	NTO Electron
HOMO -6.65eV		NTO Hole 	
HOMO-1 -7.44eV			NTO Hole
HOMO-5 -7.76eV			

Tabla 4.13. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **45c**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals		$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 95%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 88%
LUMO -1.70eV		NTO Electron 	NTO Electron
HOMO -6.22eV		NTO Hole 	
HOMO-1 -6.60eV			NTO Hole
HOMO-2 -7.32eV			

Tabla 4.14. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **45d**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals	$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 95%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 84 %
LUMO -1.78eV	NTO Electron	NTO Electron
HOMO -6.73eV	NTO Hole	
HOMO-1 -7.50eV		NTO Hole
HOMO-5 -8.03eV		

Tabla 4.7. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **98a**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals	$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 96%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 86 %
LUMO -1.95eV	NTO Electron	NTO Electron
HOMO -7.16eV	NTO Hole	
HOMO-1 -8.26eV		NTO Hole
HOMO-4 -8.99eV		

Tabla 4.8. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **98b**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals	$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 96%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 87%
LUMO -1.94eV	NTO Electron	NTO Electron
HOMO -7.70eV	NTO Hole	
HOMO-1 -7.72eV		NTO Hole

Tabla 4.17. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **98c**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals	$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 94%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 85%
LUMO -1.87eV	NTO Electron	NTO Electron
HOMO -6.42eV	NTO Hole	
HOMO-1 -6.72eV		NTO Hole
HOMO-2 -7.57eV		

Tabla 4.9. Orbitales moleculares y NTO para las transiciones $S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$ en el compuesto **98d**. Sólo se muestran los orbitales moleculares que participan en aquellas transiciones que presentan una contribución mayor al 10%.

Molecular orbitals	$S_1 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 95%	$S_2 \leftarrow S_0$ transition NTO weight: 87%
LUMO -2.00eV	NTO Electron	NTO Electron
HOMO -7.20eV	NTO Hole	
HOMO-1 -7.61eV		NTO Hole

4.3.2. Alquinil derivados de 2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina 106

En base a las buenas propiedades de TPA que han mostrado los derivados benzoazólicos descritos en el apartado anterior, en concreto los derivados de benzotriazol **41** y **45**, se decidió estudiar la familia de compuestos alquinil-BTz **106** cuya síntesis está descrita en el **Capítulo 2 (Figura 4.34)**. En estos derivados se ha introducido un anillo de pirazina en la parte superior del derivado de benzotriazol lo que implica un incremento del carácter electroceptor del núcleo central y, en consecuencia, una mejora de la π -conjugación a lo largo de la estructura. Asimismo, se han introducido nuevos grupos electrodadores en la parte vertical de la molécula. Este estudio pretende profundizar en las relaciones estructura-propiedad para la construcción de cromóforos TP.

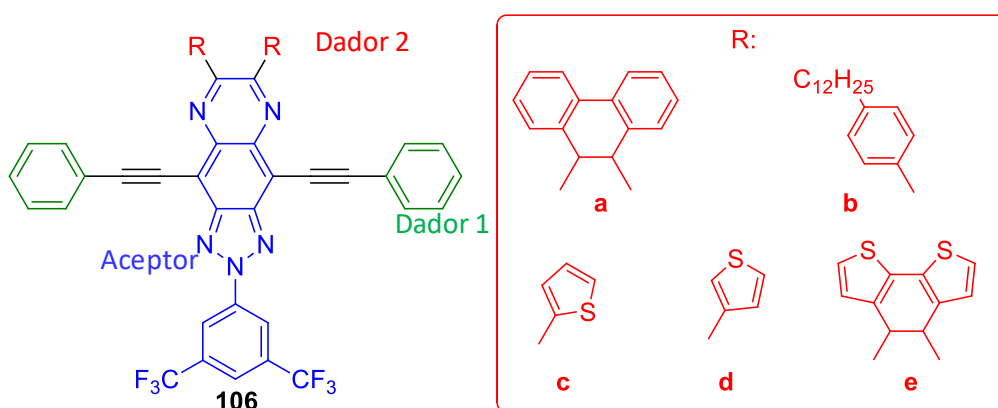


Figura 4.34. Derivados de 2H-[1,2,3]triazol[4,5-g]quinoxalina **106**.

4.3.2.1. Propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de un fotón.

Los espectros de absorción UV-visible y de emisión fotoluminiscente experimentales se midieron en disoluciones de cloroformo a una concentración de 10^{-5} M a temperatura ambiente. El comportamiento de fotoluminiscencia se exploró por excitación de las moléculas en sus máximos de absorción. Los espectros se muestran en las **Figuras 4.35** y **4.36** y los datos fotofísicos más significativos se recogen en la **Tabla 4.19**.

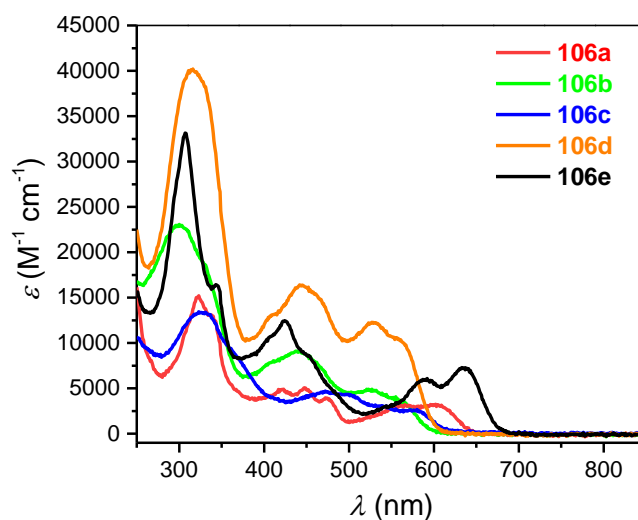


Figura 4.35. Espectros de absorción relativos a los compuestos **106a-e** en cloroformo.

Estos compuestos se caracterizan por poseer espectros de absorción complejos, que se componen de múltiples contribuciones de los dos cromóforos integrados (Figura 4.35). En cuanto a la posición espectral, las bandas de absorción más desplazadas hacia el rojo están centradas entre 529 y 633 nm según la π -conjugación efectiva (Figura 4.36, Tabla 4.19). Los compuestos **106b,c,d**, cuyos grupos electrodonadores verticales pueden rotar, tienen sus bandas más desplazadas hacia el azul y, dentro de éstos, el compuesto **106b** es el que presenta un mayor desplazamiento hipsocrómico de sus bandas. Esto es debido a que este compuesto posee como grupo dador vertical un anillo de fenilo y éste presenta un carácter electrodonador más débil que el anillo de tiofeno presente en los compuestos **106c** y **106d**. Asimismo, también se puede observar que el compuesto **106c** exhibe un ligero desplazamiento batocrómico de sus bandas con respecto a las bandas del compuesto **106d**, debido al efecto de la posición de conexión del tiofeno.

Por otro lado, en los compuestos **106a** y **106e** los grupos electrodonadores situados en la parte vertical de las moléculas no pueden rotar y, en consecuencia, la rigidez de estos compuestos permite un mejor transporte electrónico a lo largo de la estructura. Debido a esto, las bandas de absorción de estos compuestos están más desplazadas hacia el rojo. Además, el derivado **106e** al poseer el grupo con un mayor carácter electrodonador, es el que posee sus bandas más desplazadas hacia el rojo.

Con respecto a los espectros de emisión, estos compuestos presentan bandas con máximos situados entre 595 y 670 nm (Figura 4.36, Tabla 4.19). En cuanto a la posición espectral, las bandas de emisión siguen la misma tendencia que las bandas de absorción y, por tanto, los compuestos **106a** y **106e** son aquellos que presentan sus bandas de emisión más desplazadas hacia el rojo.

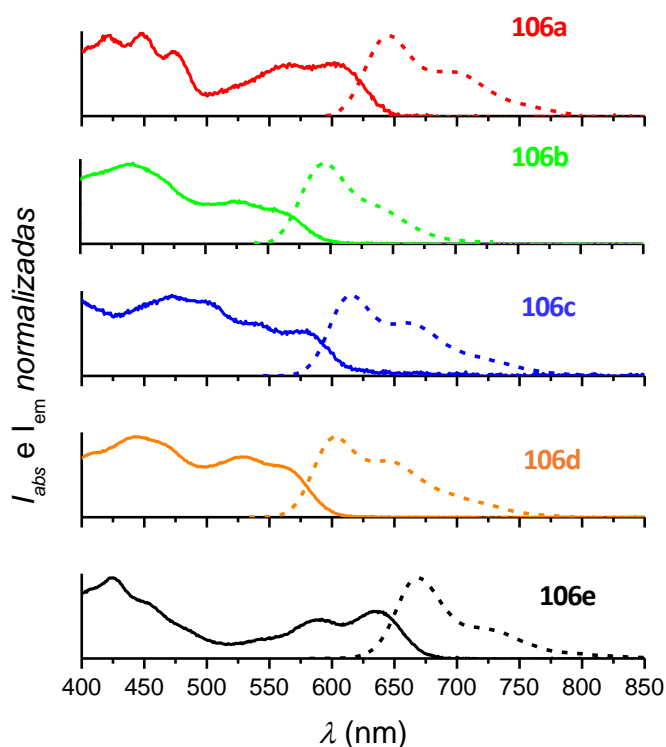


Figura 4.36. Espectros de absorción (líneas continuas) y emisión (líneas discontinuas) normalizados relativos a los compuestos **106** en cloroformo.

Por otro lado, los rendimientos cuánticos de fluorescencia de estos derivados son de moderados a buenos (0,2-0,7) (**Tabla 4.19**).

Tabla 4.10. Propiedades fotofísicas de los compuestos **106a-e** en cloroformo.

Compuesto	$\lambda_{\text{abs,OP}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em,OPE}}$ (nm)	ϕ_F	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]
106a	602	646	0,39	1131,42
106b	529	595	0,67	2096,87
106c	544	616	0,27	2148,58
106d	532	603	0,70	2213,24
106e	633	670	0,19	872,42

En base a estos resultados, todo parece indicar que la influencia del sistema dipolar vertical sobre las propiedades ópticas de los compuestos **106b,c,d** es leve, ya que no se observan diferencias significativas entre sus características. Por el contrario, los notables desplazamientos batocrómicos de las bandas de los compuestos **106a** y **106e** podrían explicarse parcialmente por la mejora del transporte electrónico entre los cromóforos situados en los diferentes ejes. Para conocer mejor este comportamiento, se realizaron en primer lugar cálculos DFT de optimización a nivel PCM(CHCl₃)/CAM-

B3LYP/6-31G(d) y posteriormente, cálculos TD-DFT a nivel PCM(CHCl₃)/CAM-B3LYP/6-311+G(2d,p) para obtener los espectros de absorción y emisión teóricos.

En primer lugar, atendiendo a las topologías de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO de los compuestos estudiados, se puede observar que el orbital molecular HOMO se distribuye principalmente a lo largo del eje horizontal de la molécula, aunque también se puede observar alguna pequeña contribución en la dirección vertical en los compuestos **106a,c,d,e**. Sin embargo, esta densidad electrónica presente en los grupos electrodadores situados en la parte vertical de las moléculas no es importante en los compuestos **106c** y **106d**, lo que contrasta con lo observado para **106a** y **106e**. La contribución del sistema vertical es especialmente importante en el caso del compuesto **106e**, donde los grupos electrodadores verticales y horizontales exhiben densidades de electrones comparables, lo que explica el acoplamiento electrónico entre las dos unidades dipolares.

Por otro lado, como es común en los compuestos push-pull, la distribución de la densidad electrónica en el LUMO es sustancialmente diferente a la del HOMO, ya que este orbital molecular de mayor energía se coloca a lo largo del núcleo TzQ y el de menor energía en la rama horizontal (**Figura 4.37**).

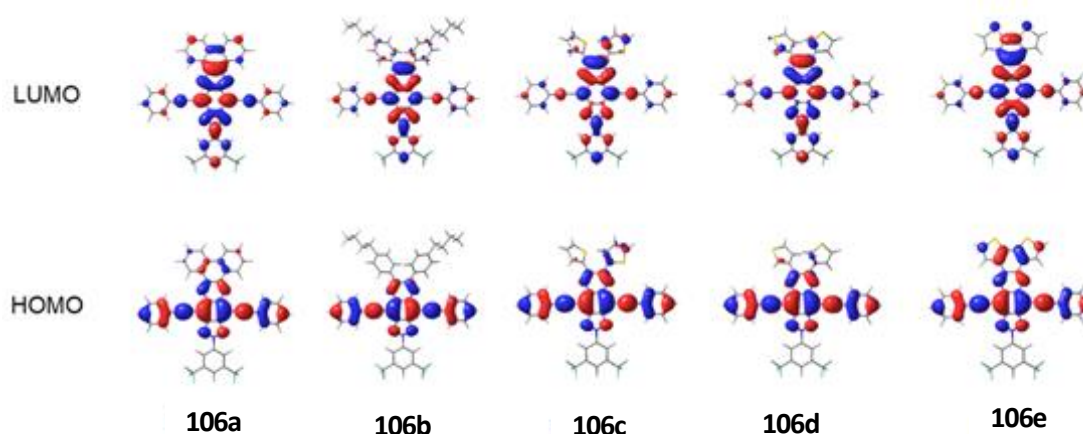


Figura 4.37. Topologías de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO para los compuestos **106a-106e**.

En segundo lugar, los cálculos TD-DFT permiten asignar las transiciones electrónicas correspondientes a cada una de las bandas de absorción y emisión. Debido a la complejidad de los espectros de absorción de estos compuestos, el estudio se ha centrado en analizar la banda de absorción más desplazada hacia el rojo, que a través de cálculos computacionales se ha observado que se asocia a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ en todos los compuestos. Esta transición está ocupada exclusivamente por los orbitales moleculares HOMO y LUMO y, como consecuencia, los máximos de absorción experimentales siguen la tendencia de los band-gap teóricos (a menor band-gap mayor desplazamiento batocrómico). Asimismo, también se ha podido comprobar que la banda presente en los espectros de emisión de todos los compuestos se asocia a la

transición $S_1 \rightarrow S_0$, lo que también explica que los máximos de emisión también sigan la tendencia de los band-gap teóricos calculados. Así, el compuesto **106e** al presentar el menor valor de band-gap, es el que posee sus bandas de absorción y emisión más desplazadas hacia el rojo.

Esta metodología es extremadamente precisa en la predicción de energías de absorción, siendo su precisión algo más reducida para la estimación de las energías de emisión (**Tabla 4.20**). No obstante, las diferencias teórico-experimentales son aceptables en todos los casos (es decir, las diferencias están por debajo de 0,25 eV), y las tendencias observadas experimentalmente en las bandas de emisión están bien reproducidas.

Tabla 4.11. Datos fotofísicos experimentales y teóricos relativos a los compuestos **106a-e**.

Compuesto	Absorción				Emisión				
	f^b	Componente dominante (%) ^c	$E_{max, calc}$ (eV) ^d	$E_{max, exp}$ (eV) ^e	f^b	Componente dominante (%) ^c	$E_{max, calc}$ (eV) ^d	$E_{max, exp}$ (eV) ^e	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)
106a	0,708	HOMO→LUMO (98)	2,14	2,06	0,681	HOMO←LUMO (98)	1,70	1,92	4,09
106b	0,820	HOMO→LUMO (97)	2,32	2,34	0,784	HOMO←LUMO (98)	1,84	2,08	4,32
106c	0,752	HOMO→LUMO (97)	2,27	2,28	0,729	HOMO←LUMO (98)	1,80	2,01	4,26
106d	0,815	HOMO→LUMO (97)	2,31	2,33	0,774	HOMO←LUMO (98)	1,83	2,06	4,31
106e	0,706	HOMO→LUMO (97)	2,02	1,96	0,665	HOMO←LUMO (98)	1,61	1,85	3,96

4.3.2.2. Propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de dos fotones.

Para determinar la eficacia de este novedoso concepto de diseño para el desarrollo de cromóforos TP, se examinaron las propiedades TPA de los compuestos **106** en cloroformo empleando la técnica de fluorescencia inducida por excitación de dos fotones (**Figura 4.38**).

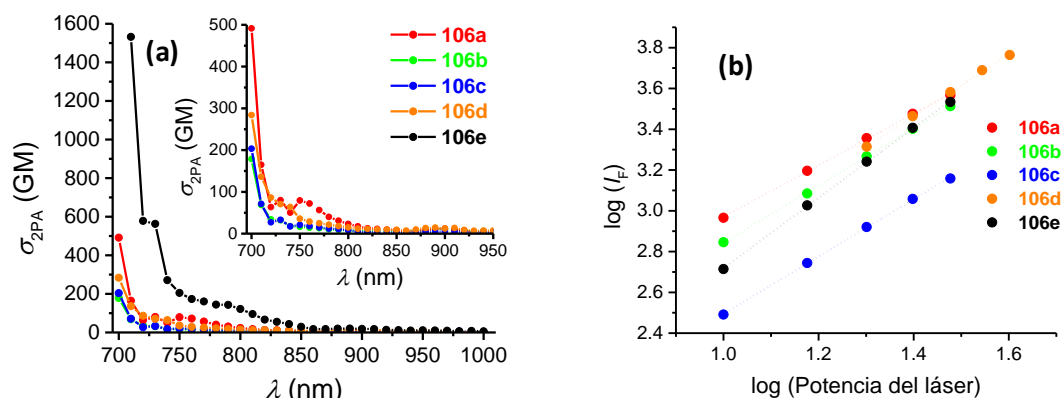


Figura 4.38. (a) Espectros de absorción de dos fotones de los derivados **106a-e**. (b) Logaritmo de la intensidad de fluorescencia frente a la potencia del láser para los compuestos **106a-e**. Las dependencias cuadráticas (valores de pendiente entre 1,8 y 2,0) aseguran el proceso TPA.

En primer lugar, como se puede observar en la **Figura 4.38a**, los espectros de absorción en condiciones de dos fotones son considerablemente más sencillos que los espectros de absorción convencionales. Además, la forma de estos espectros es similar para todos los compuestos y las transiciones TPA más intensas se sitúan alrededor de los 700 nm, donde se alcanzan valores de secciones transversales por encima de 170 GM (**Tabla 4.21**).

Al igual que las propiedades fotofísicas en condiciones de OP, las propiedades de TPA de estos derivados también se correlacionan aparentemente con el grado de π -conjugación alcanzado en la estructura. Debido a esto, los compuestos **106a** y **106e** son los que presentan mayores valores de secciones transversales, siendo el compuesto **106e** el que presenta un valor de sección transversal más elevado de 1532 GM a 710 nm (**Tabla 4.21**). Es importante destacar que este valor también es mayor que los valores obtenidos para los compuestos estudiados en el Apartado 4.3.1. Si comparamos en concreto el compuesto **106e** con el derivado **41a** que es el derivado más similar de los compuestos estudiados anteriormente, el compuesto **106e** presenta un valor de sección transversal 170 veces mayor que el compuesto **41a**, el cual presentaba un valor de sección transversal de 9 GM a 700 nm. Por otro lado, las diferencias en los valores de secciones transversales para los compuestos **106b**, **106c** y **106d** no son significativas, aunque tal y como cabía esperar, se obtienen valores mayores para los compuestos **106c** y **106d** en comparación con el compuesto **106a** debido al mayor carácter electrodonador del anillo de tiofeno presente en estos dos derivados en contraste con el anillo de benceno presente en el compuesto **106b**.

Además, para todos los compuestos se puede observar la dependencia cuadrática de la intensidad de la fluorescencia con la potencia del láser, asegurando así la naturaleza bifotónica del proceso de excitación en las condiciones experimentales empleadas (**Figura 4.38b**).

Por otro lado, los espectros de fluorescencia obtenidos en estas condiciones también son comparables a los obtenidos en régimen convencional (**Figura 4.39 vs 4.36**). Esto quiere decir que la emisión de estos compuestos no depende del número de fotones involucrados en el proceso de excitación. Por tanto, se puede asumir con seguridad que los mismos estados electrónicos están implicados en el proceso de fluorescencia independientemente de la naturaleza del proceso de excitación o del estado excitado alcanzado.

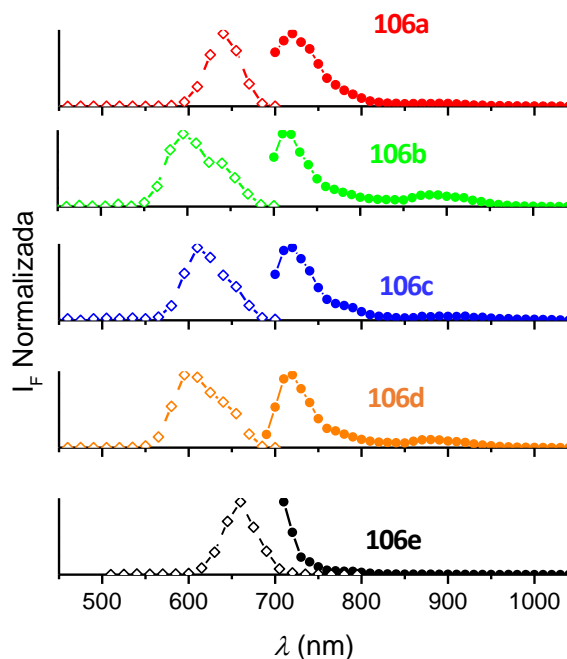


Figura 4.39. Espectros de excitación TP (líneas continuas con círculos) y de fluorescencia TP (líneas discontinuas con cuadrados) normalizados de los compuestos **106a-e**.

Tabla 4.12. Datos fotofísicos bajo condiciones de excitación de dos fotones relativos a los derivados **106**.

Compuesto	$\lambda_{\text{abs,TP}} \text{ (nm)}^f$ $[\sigma_{\text{TPA}} \text{ (GM)}]^g$	$\lambda_{\text{em,TPE}} \text{ (nm)}^h$
106a	700 [491], 900 [12]	640
106b	700 [178], 890 [11]	595
106c	700 [204], 900 [5]	610
106d	700 [284], 890 [14]	595
106e	710 [1532], 890 [21]	660

Con el objetivo de comprender mejor el comportamiento óptico de estos compuestos, se realizaron cálculos computacionales adicionales. Estos estudios,

centrados en los procesos de absorción de dos fotones, no proporcionan valores precisos de secciones transversales, pero ofrecen datos extremadamente útiles que muestran tendencias en las características de estos compuestos (**Tabla 4.22**).

Tabla 4.13. Datos fotofísicos teóricos relativos a la absorción bajo condiciones de excitación de dos fotones. Estos datos se obtuvieron a través de cálculos computacionales a nivel TD-DFT/CAM-B3LYP//6-311++G(d,p) utilizando el programa Dalton 2018. Las transiciones activas están resaltadas en naranja.

Transiciones	106a		106b		106c		106d		106e	
	$E_{\max, \text{calc}}$ (eV)	$\sigma_{\text{TPA, calc}}$ (GM)	$E_{\max, \text{calc}}$ (eV) ^a	σ_{TPA} (GM)	$E_{\max, \text{calc}}$ (eV) ^a	σ_{TPA} (GM)	$E_{\max, \text{calc}}$ (eV) ^a	σ_{TPA} (GM)	$E_{\max, \text{calc}}$ (eV) ^a	σ_{TPA} (GM)
$S_0 \rightarrow S_1$	2,14	0,392	2,32	0,068	2,27	0,422	2,31	0,063	2,02	0,046
$S_0 \rightarrow S_2$	3,10	212	3,14	177	3,00	1460	3,14	171	2,83	0,269
$S_0 \rightarrow S_3$	3,26	0,003	3,43	0,078	3,49	0,117	3,46	3,46	3,11	49,1
$S_0 \rightarrow S_4$	3,33	27,1	3,71	1030	3,65	875	3,70	1110	3,28	260
$S_0 \rightarrow S_5$	3,61	1480	3,99	978	3,82	437	3,93	451	3,58	2020

El examen de estos cálculos muestra que la transición $S_0 \rightarrow S_1$ no está permitida en el régimen de TP y revela que hay principalmente dos transiciones predominantes en los espectros TPA de estos compuestos. La primera transición activa para todos los compuestos excepto para el compuesto **106e** es la transición $S_0 \rightarrow S_2$ (resaltada en violeta en las **Figuras 4.40-4.44**), y está activa en ambas condiciones de excitación, pero los cálculos también apuntan a que esta transición no es la más destacada en condiciones de TP, lo que está respaldado por los valores experimentales de las secciones transversales determinadas para los diferentes compuestos en las longitudes de onda correspondientes. En el caso particular del compuesto **106e**, se aplican los mismos principios, pero sobre la transición $S_0 \rightarrow S_3$, que es la primera transición activa en condiciones de dos fotones para este compuesto.

Se realizó un análisis NTO para esta primera transición activa en condiciones de dos fotones para todos los derivados. Como se puede observar en las **Figuras 4.40-4.44**, los NTO de huecos y electrones correspondientes a esta primera transición activa se sitúan en el eje vertical de la molécula, pero con la diferencia de que la densidad electrónica en el NTO de huecos se encuentra sobre los grupos electrodadores, mientras que en el NTO de electrones esta densidad electrónica se desplaza hacia el centro de la molécula, lo que describe un comportamiento casi similar a la cianina.

La segunda transición activa en condiciones de dos fotones está vinculada a estados excitados superiores. En los compuestos **106b**, **106c** y **106d** se trata de la transición $S_0 \rightarrow S_4$ y para los compuestos **106a** y **106e** es la transición $S_0 \rightarrow S_5$. Sin embargo, su interpretación es más complicada que la anterior.

Al igual que para la primera transición, también se obtuvieron los NTO de huecos y electrones de esta segunda transición activa para todos los compuestos (**Figuras 4.40-4.44**). Si nos fijamos en los NTO de huecos, se puede observar que la densidad electrónica aparece distribuida entre los grupos fenilo electrodonadores y el resto bis(trifluorometil)fenilo, mientras que, en el NTO de electrones, la densidad electrónica se sitúa en el centro de la molécula. Por lo tanto, esta transición parece estar asociada con el sistema D- π -A- π -D en el eje horizontal. Sin embargo, el análisis exhaustivo de los NTO de todos los derivados revela contribuciones interesantes del sistema dipolar vertical. Sorprendentemente, los valores experimentales de secciones transversales más altos se alcanzan siempre que estas últimas contribuciones son más significativas. Es decir, la influencia del sistema dipolar vertical en esta transición parece respaldar las propiedades TPA de estos compuestos. Esta segunda transición TPA también se predice más intensa que la analizada anteriormente, lo cual también se ha demostrado experimentalmente.

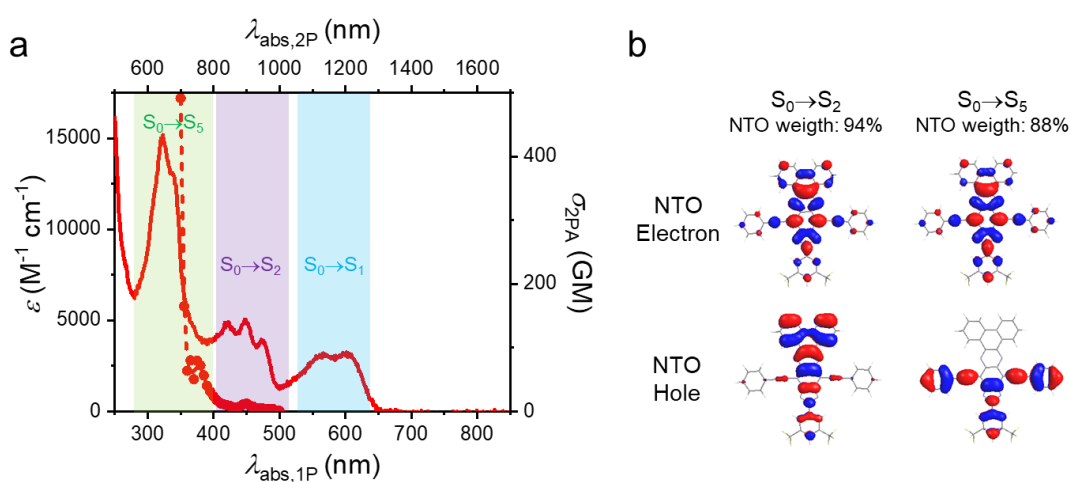


Figura 4.40 a) Comparación entre los espectros OPA (línea continua) y TPA (línea discontinua) de **106a**, y asignación de las principales transiciones electrónicas. (b) NTO para las transiciones $S_0 \rightarrow S_2$ y $S_0 \rightarrow S_5$ en el compuesto **106a**. Se indican para cada caso las contribuciones de las NTO a las respectivas transiciones.

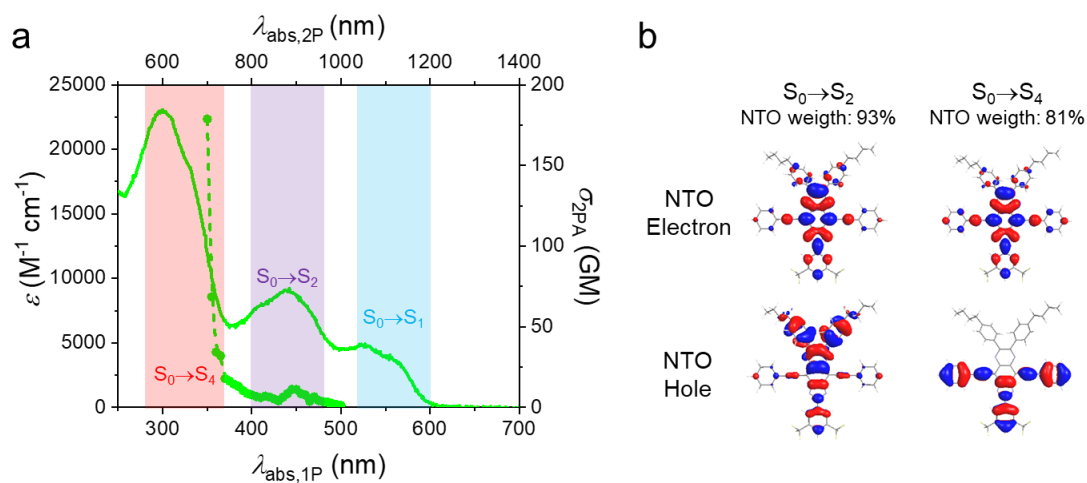


Figura 4.41. a) Comparación entre los espectros OPA (línea continua) y TPA (línea discontinua) de **106b**, y asignación de las principales transiciones electrónicas. (b) NTO para las transiciones $S_0 \rightarrow S_2$ y $S_0 \rightarrow S_4$ en el compuesto **106b**. Se indican para cada caso las contribuciones de las NTO a las respectivas transiciones.

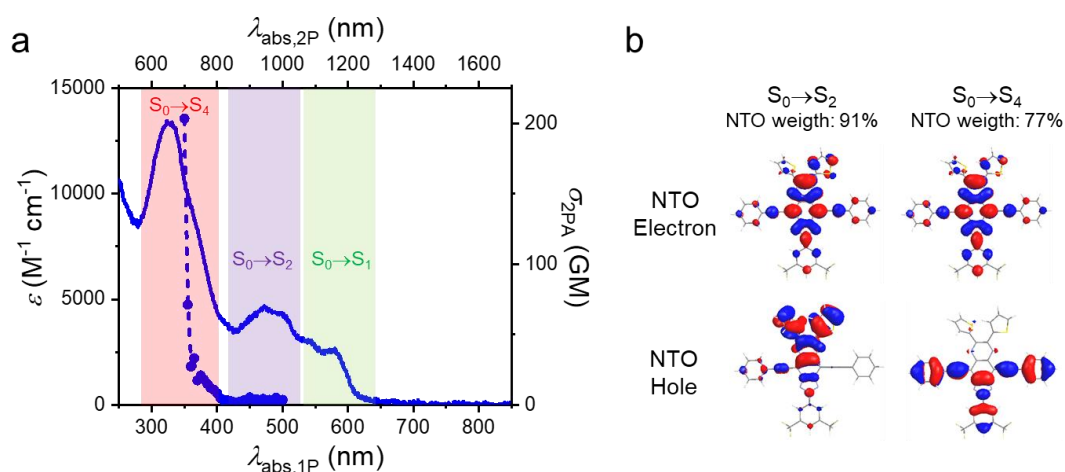


Figura 4.42. a) Comparación entre los espectros OPA (línea continua) y TPA (línea discontinua) de **106c**, y asignación de las principales transiciones electrónicas. (b) NTO para las transiciones $S_0 \rightarrow S_2$ y $S_0 \rightarrow S_4$ en el compuesto **106c**. Se indican para cada caso las contribuciones de las NTO a las respectivas transiciones.

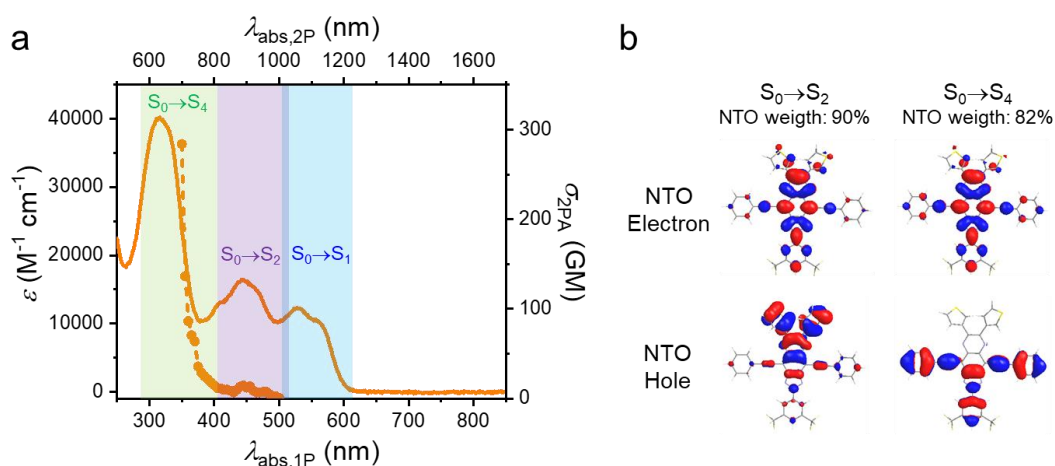


Figura 4.435. a) Comparación entre los espectros OPA (línea continua) y TPA (línea discontinua) de **106d**, y asignación de las principales transiciones electrónicas. (b) NTO para las transiciones $S_0 \rightarrow S_2$ y $S_0 \rightarrow S_4$ en el compuesto **106d**. Se indican para cada caso las contribuciones de las NTO a las respectivas transiciones.

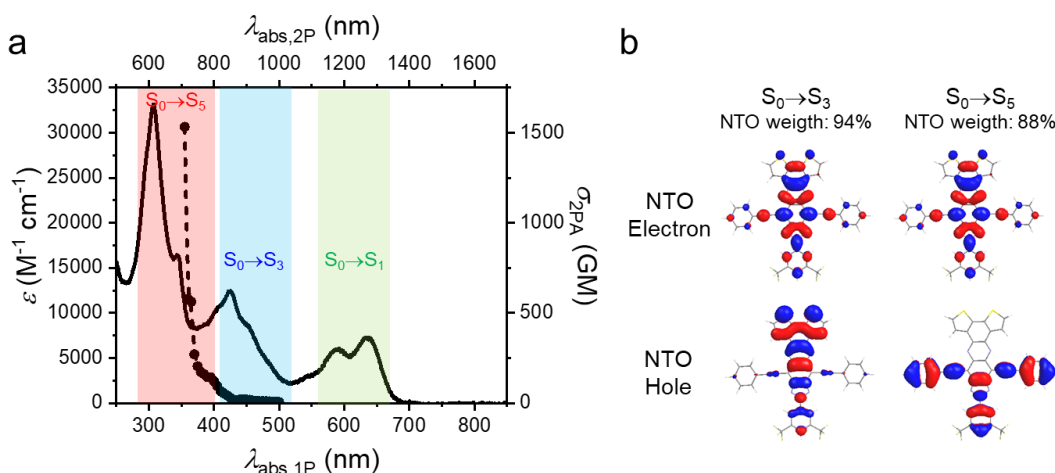


Figura 4.44. a) Comparación entre los espectros OPA (línea continua) y TPA (línea discontinua) de **106e**, y asignación de las principales transiciones electrónicas. (b) NTO para las transiciones $S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_5$ en el compuesto **106e**. Se indican para cada caso las contribuciones de las NTO a las respectivas transiciones.

4.4. Técnicas experimentales.

Las familias de compuestos **41** y **98** fueron sintetizadas anteriormente por otros miembros de nuestro grupo de investigación, mientras que la síntesis de las familias **45** y **106** están descritas en los **Capítulos 1** y **2**, respectivamente. La medida de las propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de dos fotones, se llevaron a cabo en colaboración con el Dr. Francisco Nájera de la Universidad de Málaga.

- *Estudio fotofísico en condiciones OP*

Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente empleando cubetas de cuarzo estándar de 1cm de ancho y disolventes de calidad espectroscópica.

Los espectros de absorción UV/Vis se midieron en un espectrofotómetro de doble haz Jasco V-530. El equipo de doble haz (uno para la referencia y otro para la muestra) posee la ventaja de que cualquier variación en alguno de sus componentes afecta por igual a los dos haces. Los espectros de emisión fluorescente fueron registrados con un espectrofotómetro Jasco FP-750.

- *Estudio fotofísico en condiciones TP*

Las secciones transversales de TPA se determinaron siguiendo un procedimiento estándar con la técnica TPEF, con concentraciones para todos los compuestos por debajo de 10^{-4} M para evitar fenómenos de agregación. El régimen de potencia del láser se delimitó para garantizar una correlación lineal entre el logaritmo de la intensidad de fluorescencia y el logaritmo de la potencia de excitación. Como material de referencia, se empleó rodamina B (10^{-6} M en metanol), suponiendo que el rendimiento cuántico es el mismo independientemente de la naturaleza del proceso de excitación. Las propiedades de fluorescencia de los compuestos se estudiaron utilizando un microscopio multifotónico confocal invertido Leica SP5 MP con un láser MaiTai Ti:zafiro HP sintonizable entre $\lambda = 690$ y 1040 nm. Los espectros se registraron utilizando un objetivo Plan APO (NA 0.4) enfocado en el límite aire/líquido, lo que permite la detección simultánea de fluorescencia de fondo y de muestra. Los espectros de excitación y emisión se registraron utilizando el software Leica LAS AF. Los espectros se midieron en un régimen en el que la fluorescencia era proporcional al cuadrado de la potencia de excitación del láser y utilizando una ventana de detección de emisión dinámica de 15 nm de ancho que se movía en 20 pasos de 380 a 700 nm.

- *Cálculos computacionales*

En primer lugar, se realizaron cálculos de optimización DFT de todos los compuestos empleando el nivel de cálculo CAM-B3LYP y el conjunto de bases 6-31G(d). El disolvente cloroformo se incluyó utilizando el modelo de polarización continuo (PCM). Posteriormente, se obtuvieron las energías de absorción y emisión OP mediante cálculos TD-DFT a nivel PCM(CHCl₃)/CAM-B3LYP/6-311+G(2d,p). Todos estos cálculos se realizaron con el programa Gaussian 16 en el clúster de supercomputación de la UCLM.

El análisis NTO se realizó con el programa Chemissian.

Por otro lado, las secciones transversales de TPA se obtuvieron mediante cálculos TD-DFT a nivel CAM-B3LYP/6-31G para los compuestos **41**, **45** y **98** y a nivel CAM-B3LYP/6-3111++G(d,p) para los compuestos **106**. Estos cálculos se llevaron a cabo utilizando el programa Dalton 2018.

4.5. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado en primer lugar, las propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de uno y dos fotones de los derivados alquinílicos de benzotriazol (**41**) y benzotiadiazol (**98**), y de los derivados alquenílicos de benzotriazol (**45**).

El estudio de las propiedades fotofísicas bajo condiciones de excitación de un fotón mostró para las 3 familias de compuestos un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción y emisión a medida que aumentaba el carácter electrodonador de los grupos periféricos. Así, los compuestos con grupos trifenilamino periféricos (series **c**) presentaban sus bandas más desplazadas hacia el rojo. Por otro lado, la sustitución de triples por dobles enlaces (compuestos **41** vs **45**) también provocaba un desplazamiento batocrómico de las bandas debido a un aumento de la π -conjugación. Asimismo, la sustitución del núcleo de benzotriazol por el núcleo de benzotiadiazol (compuestos **45** vs **98**) también provocaba un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción y emisión al incrementar el carácter aceptor del núcleo central. Se obtuvieron valores de rendimientos cuánticos de fluorescencia de moderados a altos, siendo mucho menores los de los compuestos **45**.

Las propiedades fotofísicas en condiciones de excitación de dos fotones también se correlacionaron con el carácter dador-aceptor de los compuestos. De esta manera, los trifenilamino derivados (serie **c**) son los que mostraron mayores valores de secciones transversales, siendo el compuesto **41c** el que presentó un mayor valor.

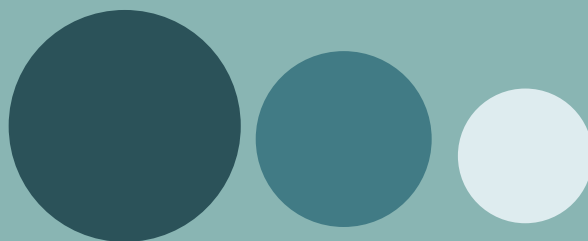
En base a las buenas propiedades mostradas por estos compuestos, se decidió hacer un estudio fotofísico de los alquinil derivados de 2*H*-[1,2,3]triazol[4,5-*g*]quinoxalina **106**. El estudio de las propiedades ópticas en condiciones de excitación de un fotón mostró un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción y emisión al aumentar el nivel de π -conjugación de los compuestos. Así, los compuestos cuyos grupos electrodonadores verticales no podían rotar (**106a** y **106e**) mostraron sus bandas más desplazadas hacia el rojo, siendo el compuesto **106e** el que presentó un mayor desplazamiento batocrómico de sus bandas al poseer el grupo periférico vertical con un mayor carácter electrodonador.

Por otro lado, las propiedades ópticas bajo condiciones de excitación de dos fotones también estaban relacionadas con el grado de π -conjugación alcanzado en la estructura. De esta manera, el compuesto **106e** fue el que presentó un mayor valor de sección transversal, debido al mayor carácter electrodonador del grupo en posición vertical y sobre todo a la mayor rigidez del sistema.

Destacar que en este capítulo el empleo de cálculos computacionales ha sido de vital importancia para explicar y comprender los resultados obtenidos experimentalmente.

Capítulo 5

Diseño racional de derivados
de benzotriazol con potencial
aplicación como células
solares



5.1. Introducción

5.1.1. Células solares orgánicas

El enorme crecimiento de la población mundial, unido a la creciente demanda energética han llevado a una explotación masiva mundial de combustibles fósiles, lo que ocasiona una gran emisión de CO₂ y otros gases de efecto invernadero que tienen impactos negativos en el medio ambiente, como son un aumento de la temperatura media global del aire en la superficie y la acidificación del océano (**Figura 5.1**). Las pruebas científicas indican que las temperaturas medias mundiales aumentarán en 4°C o más en el año 2100, y de 1,5 a 2 veces más en muchos continentes centrales y en lugares más septentrionales, si el crecimiento de las emisiones de gases de efecto invernadero continúa al ritmo actual.³³⁴

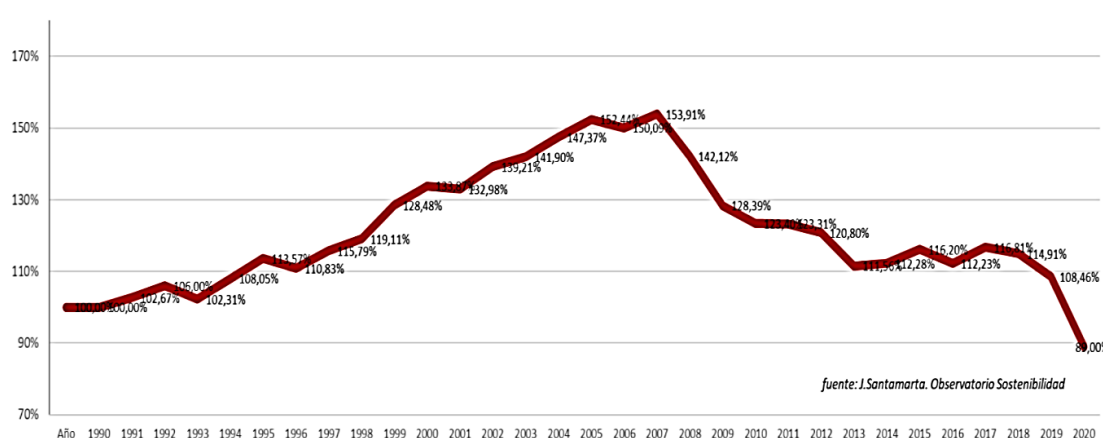


Figura 5.1. Evolución de la emisión de gases de efecto invernadero en España.

Debido a este hecho y al agotamiento de las reservas fósiles, el descubrimiento de energías limpias y renovables es uno de los principales desafíos científicos y tecnológicos del siglo XXI. En este sentido, las células fotovoltaicas (o células solares), que permiten convertir eficazmente la luz solar en electricidad, son una de las tecnologías más atractivas para abordar los problemas ambientales globales. La disponibilidad de energía solar supera con creces las posibles demandas futuras de energía. De hecho, la cantidad de energía solar que llega a la tierra por hora ($1,4 \times 10^{30}$ J) es mayor que la energía que necesita la humanidad en un año.³³⁵

Las células solares que se comercializan actualmente están compuestas de silicio monocristalino y policristalino y constituyen las llamadas células solares de primera generación. En las últimas décadas, se ha llevado a cabo una gran cantidad de investigaciones basadas en este tipo de células solares logrando obtenerse eficiencias de conversión de energía (PCE) de hasta un 25%, pero, sin embargo, a pesar de que el

³³⁴ M. Baishakhi, M. Arafat, G. Conibeer, A. Uddin, *Sol. RRL.*, **2020**, *4*, 1900342.

³³⁵ A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2020–2067.

silicio es el segundo elemento más abundante de la tierra y es un elemento seguro, el proceso de manufacturación de este tipo de células solares sigue siendo hoy en día un proceso laborioso y costoso.³³⁶ Por este motivo, surgieron las células solares de segunda generación. Dentro de este grupo se encuentran las formadas por silicio amorfo, telurio de cadmio (Cd-Te), seleniuro de cobre-indio (CIS) y diseleniuro de cobre-indio-galio (CIGS), entre otros (**Figura 5.2**). Este tipo de células solares son más económicas, pero presentan menores eficiencias (las máximas eficiencias obtenidas se encuentran entre el 20-22%). Además, la presencia de Cadmio eleva los niveles de toxicidad.

Debido a estos inconvenientes, 20 años después surgió la tercera generación de células solares que incluye células solares quantum dots, células solares de perovskita, células solares orgánicas y las células solares formadas por pigmentos, entre otras.

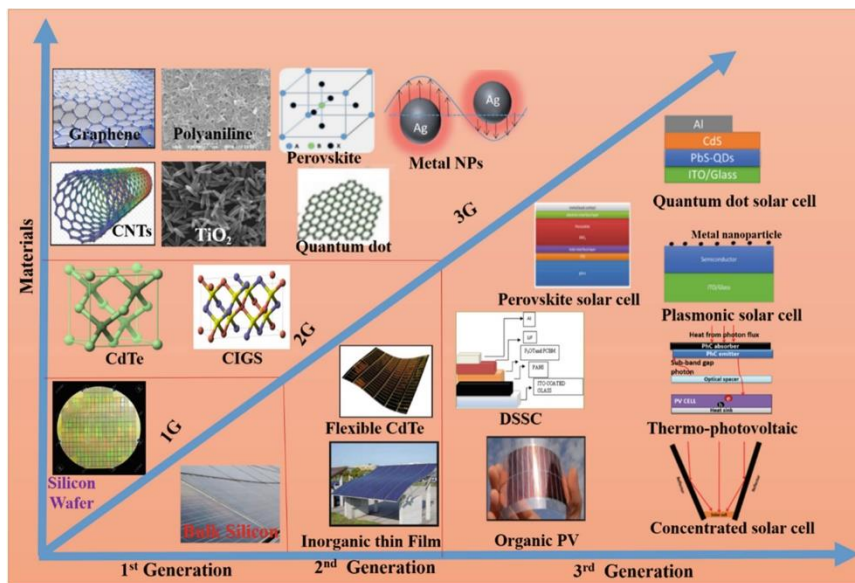


Figura 5.2. Generaciones de células solares.

Dentro de esta nueva generación, las células solares orgánicas (OSC, Organic Solar Cells) a pesar de proporcionar menores eficiencias, han atraído una gran atención en la última década, debido a algunas interesantes características: (i) permiten una fabricación simple y económica, ya sea por sublimación al vacío, impresión a partir de una disolución, o recubrimiento por pulverización; (ii) las películas delgadas de semiconductores orgánicos muestran un alto coeficiente de absorción de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, lo que es muy atractivo para aplicaciones fotovoltaicas ya que se necesita muy poco material (las capas de solo 100 nm pueden absorber casi el 90% de la luz incidente en una doble pasada utilizando la reflexión del electrodo metálico); (iii) se pueden fabricar paneles fotovoltaicos delgados y ligeros en una amplia gama de sustratos, incluidos sustratos flexibles (**Figura 5.3**). La flexibilidad de los dispositivos también permite la

³³⁶ O. A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, A. S. Biris, *Particulate Science and Technology*, **2013**, 31, 427–442.

impresión rollo a rollo y una instalación sencilla; y (iv) la síntesis química presenta oportunidades casi infinitas para ajustar las propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas de los materiales orgánicos a través de la ingeniería molecular, la miscibilidad y el autoensamblaje.³³⁷

Estas células solares se clasifican en células solares formadas por moléculas orgánicas pequeñas y células solares formadas por polímeros semiconductores conjugados. Ambos ofrecen la ventaja de amplias funcionalidades químicas mediante las cuales se pueden sintonizar sus propiedades ópticas, electroquímicas, de solubilidad, morfológicas y eléctricas.

Las células solares orgánicas típicas están formadas por un material dador de electrones (semiconductor tipo p) y un material aceptor de electrones (semiconductor tipo n) dispuestos entre dos electrodos (ánodo y cátodo), adoptando una geometría de tipo sándwich. El ánodo suele estar formado por óxido de indio y estaño (ITO) recubierto con una capa de poli(2,4-etilendioxitiofeno) dopada con una solución acuosa de poli(estireno sulfonato) (Pedot:Pss). En el caso del cátodo generalmente está formado por materiales metálicos como el aluminio.

El rápido desarrollo de nuevos compuestos orgánicos aceptores y dadores de electrones gracias a la fácil modificación de las estructuras químicas ha provocado un aumento de las eficiencias de conversión de energía de las células solares orgánicas de hasta un 17%. Sin embargo, estas cifras siguen siendo inferiores a las obtenidas empleando células solares de silicio. Por lo tanto, las células solares orgánicas no pueden competir con las inorgánicas en términos de eficiencia de conversión de energía, pero pueden volverse competitivas en relación con el coste, la simplicidad de fabricación y las aplicaciones novedosas. La fuerte motivación para lograr altas eficiencias está impulsando a los químicos y físicos hacia el desarrollo de nuevos materiales, así como nuevas arquitecturas de dispositivos y tecnologías de fabricación.³³⁸

³³⁷ G. Chai, Y. Chang, J. Zhang, X. Xu, L. Yu, X. Zou, X. Li, Y. Chen, S. Luo, B. Liu, F. Bai, Z. Luo, H. Yu, J. Liang, T. Liu, K. S. Wong, H. Zhou, Q. Peng, H. Yan, *Energy Environ. Sci.*, **2021**, *14*, 3469-3479.

³³⁸ Y. Chang, X. Zhu, K. Lu, Z. Wei, *J. Mater. Chem. A.*, **2021**, *9*, 3125-3150.

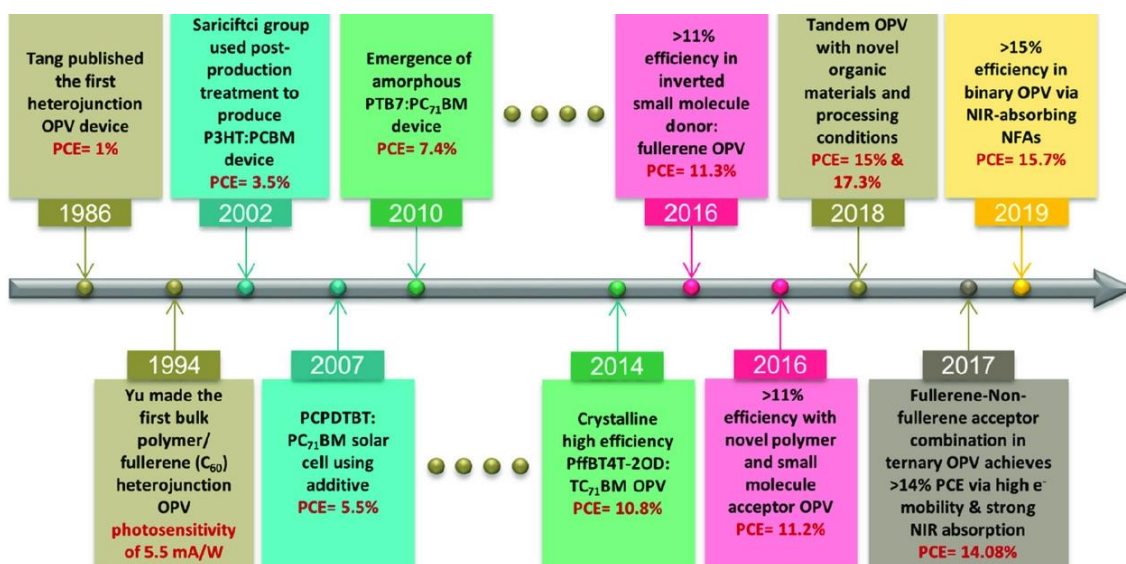


Figura 5.3. Breve cronología de la evolución de la eficiencia de las células solares orgánicas.

5.1.1.1. Funcionamiento de una célula solar orgánica: Efecto fotovoltaico.

El proceso de conversión de luz en electricidad (efecto fotovoltaico) consta de una serie de pasos: en primer lugar, se produce la fotoexcitación de las moléculas dadoras yceptoras que constituyen la capa activa de la célula solar orgánica. De esta manera, cuando una molécula semiconductor absorbe un fotón (es fotoexcitada) se promueve el ascenso de un electrón desde el orbital molecular HOMO al LUMO de la molécula, formándose así un excitón (par electrón-hueco unido por interacciones coulombicas). A continuación, se produce la difusión del excitón hacia la interfaz dador-aceptor, siendo esta etapa clave ya que aquellos excitones que no alcanzan la interfaz se recombinan y no contribuyen a la fotocorriente. Posteriormente, tiene lugar la disociación del excitón en la interfaz dador-aceptor para dar lugar a huecos y electrones libres. Cuando se excita la molécula aceptora de electrones, se produce la transferencia de electrones desde el HOMO de la molécula dadora de electrones al HOMO de la molécula aceptora de electrones y, por otro lado, cuando se excita la molécula dadora de electrones, se produce la transferencia de electrones del LUMO de la molécula dadora de electrones al LUMO de la molécula aceptora de electrones. Este proceso de transferencia electrónica únicamente tiene lugar cuando las energías HOMO y LUMO de la molécula aceptora son menores que las del compuesto electrodador. Por último, tiene lugar el transporte de las cargas eléctricas hacia los electrodos, los huecos libres se transportan al ánodo a través del material dador y los electrones libres se transportan al cátodo a través del material acepto (Figura 5.4).^{339,340}

³³⁹ G. J. Hedley, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 796–837.

³⁴⁰ R. Steim, F. René Koglera, C. J. Brabe, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 2499–2512.

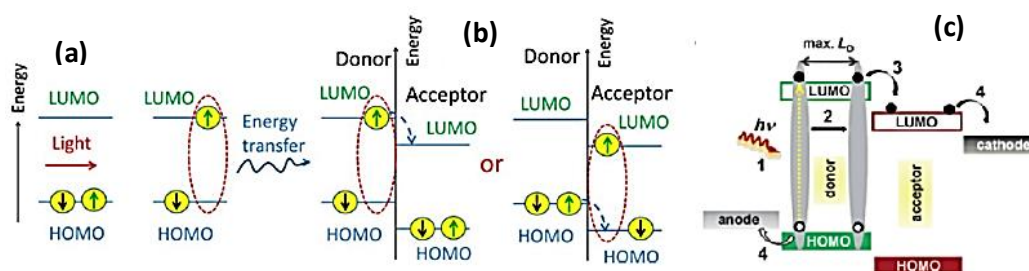


Figura 5.4. Efecto fotovoltaico: proceso de conversión de luz solar en electricidad. En la figura (a) se muestra la fotoexcitación del semiconductor, en la figura (b) aparece el proceso de disociación del excitón y en la figura (c) se muestra de forma esquemática todo el proceso fotovoltaico.

Es importante destacar que los excitones generados en los semiconductores orgánicos son excitones de Frenkel que tienen radios mucho más pequeños y, por tanto, energías de unión mayores que los excitones de Wannier-Mott generados en semiconductores inorgánicos (**Figura 5.5**). La energía que se requiere para disociar un excitón de Frenkel está en el rango de 100 a 400 meV en comparación con unos pocos meV para los semiconductores inorgánicos. La energía térmica a temperatura ambiente es suficiente para que un excitón de tipo Wannier se disocie inmediatamente en electrones y huecos libres, generando así una fotocorriente. Sin embargo, en los semiconductores orgánicos esta energía térmica a temperatura ambiente es insuficiente para que estos excitones de tipo Frenkel se disocien y, por tanto, se generan pocos fotoportadores. Ésta es la razón por la que las primeras células solares orgánicas tuvieron valores de fotocorriente extremadamente bajos, del orden de menos de un microamperio.

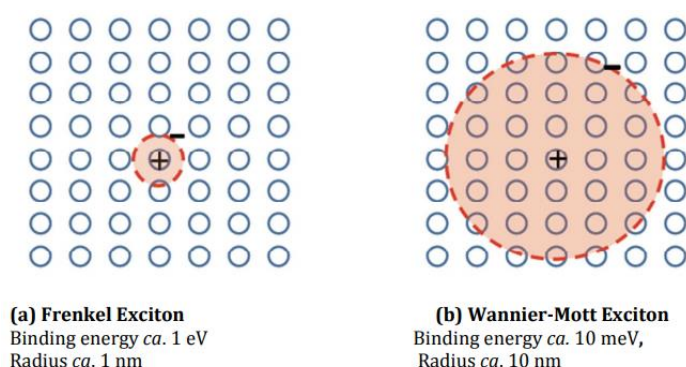


Figura 5.5. Excitones de Frenkel (a) y Wannier-Mott (b) generados en semiconductores orgánicos e inorgánicos, respectivamente.

Por este motivo, para dividir un excitón de Frenkel en electrones y huecos libres, se sigue la estrategia de utilizar dos compuestos con diferentes afinidades electrónicas, uno electroceptor y otro electrodonador. Esta compensación de energía impulsa la transferencia de electrones del compuesto electrodonador al aceptor y la transferencia de huecos del aceptor de electrones excitado al dador, provocando así, la disociación de los excitones. Al utilizar esta estrategia, los semiconductores orgánicos se han vuelto

capaces de generar fotocorriente de magnitud significativa, del orden de miliamperios.³⁴¹

5.1.1.2. Tipos de células solares.

Se distinguen varios tipos de células solares en función de la arquitectura de construcción empleada: células solares de capa única o monocapa, células solares bicapa o de heterounión planar (PHJ), células solares de heterounión masiva (BHJ), células solares en tándem y células solares ternarias (**Figura 5.6**).³⁴²

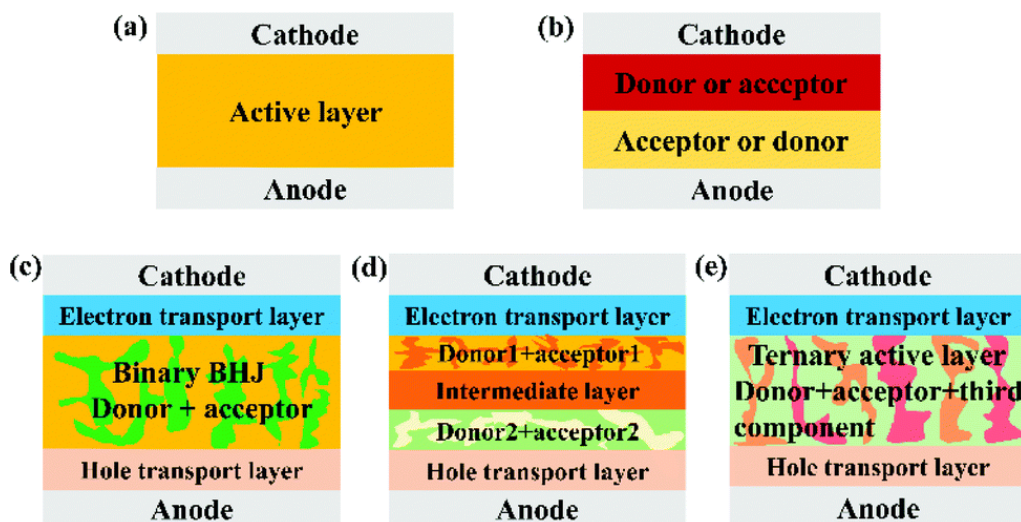


Figura 5.6. Tipos de células solares. (a) Células solares monocapa; (b) Células solares de heterounión planar (PHJ); (c) Células solares de heterounión masiva (BHJ); (d) Células solares en tándem; (e) Células solares ternarias.

Las primeras células solares orgánicas estaban constituidas por una capa única formada por un solo compuesto orgánico y con ellas se obtuvieron valores de eficiencias extremadamente bajos, debido a la separación de carga poco efectiva.

Debido a este hecho, se desarrollaron las células orgánicas bicapas o de heterounión planar (PHJ) constituidas por dos capas depositadas de forma sucesiva de tal manera que se forma una heterounión o interfaz planar (**Figura 5.7**). Una de las capas está constituida por el compuesto electrodonador y la otra por el compuesto electroaceptor. Es importante recordar que los excitones de Frenkel generados en un semiconductor orgánico tienen una alta energía de unión y la disociación de los mismos solo se puede llevar a cabo con la presencia de dos compuestos (uno electroaceptor y otro electrodonador) de distinta afinidad electrónica situados a distancias subnanométricas. Por este motivo, los excitones generados deben migrar a la heterounión formada por ambos compuestos para generar portadores de carga libres, pero estos excitones son especies de vida relativamente corta, que se recombinan en

³⁴¹ M. Hiramoto, Y. Shinmura, *Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Cap. 54, Springer, **2017**, págs. 1329-1338.

³⁴² C. Zhao, J. Wang, X. Zhao, Z. Du, R. Yang, J. Tang, *Nanoscale.*, **2021**, *13*, 2181-2208.

unos pocos nanosegundos. Como resultado de la corta longitud de difusión del excitón (de 5 a 10 nm), solo los excitones generados cerca de la heterounión (<20 nm) tienen la posibilidad de disociarse. Los excitones generados a mayores distancias de la unión (>20 nm) se desintegran a través de vías radiativas o no radiativas y no contribuyen a la fotocorriente. El número limitado de excitones que logran disociarse da como resultado una escasa recolección de luz en las bicapas y limita severamente la PCE obtenida. Se están buscando continuamente soluciones para aumentar significativamente la longitud de difusión de los excitones. Dado que no está claro cómo aumentar la longitud de difusión de los excitones orgánicos, el grosor de la capa activa se puede reducir de tal manera que sea comparable a la longitud de difusión de los excitones.

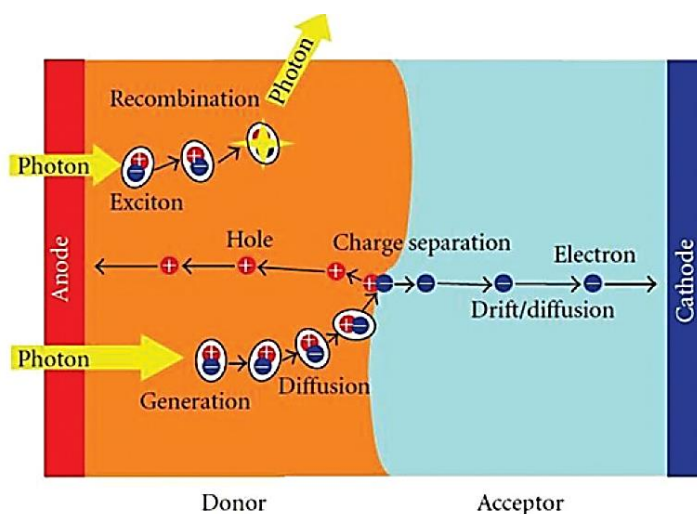


Figura 5.7. Transferencia de carga en una célula solar de heterounión planar.

Otro tipo de células solares son las células solares de heterounión masiva (BHJ) en las cuales la capa activa es una película fina formada por deposición de una disolución que contiene tanto el compuesto dador como el aceptor. De esta manera, se forma una capa activa donde las moléculas electroattractoras y electrodadoras están distribuidas homogéneamente y, por tanto, el área de interfaz o heterounión entre ambos compuestos es mucho mayor que en las células solares de heterounión planar, lo que permite la formación y disociación de excitones en la mayor parte de la capa activa (**Figura 5.8**). Este enfoque permite la recolección de luz de materiales con una longitud de difusión de excitón corta.

Hasta la fecha, la estructura BHJ se ha convertido en la arquitectura más estudiada en células solares orgánicas. Con el rápido desarrollo del diseño de materiales y la optimización de dispositivos, se han conseguido valores de eficiencia de hasta el 17% en células solares de heterounión masiva.³³⁶

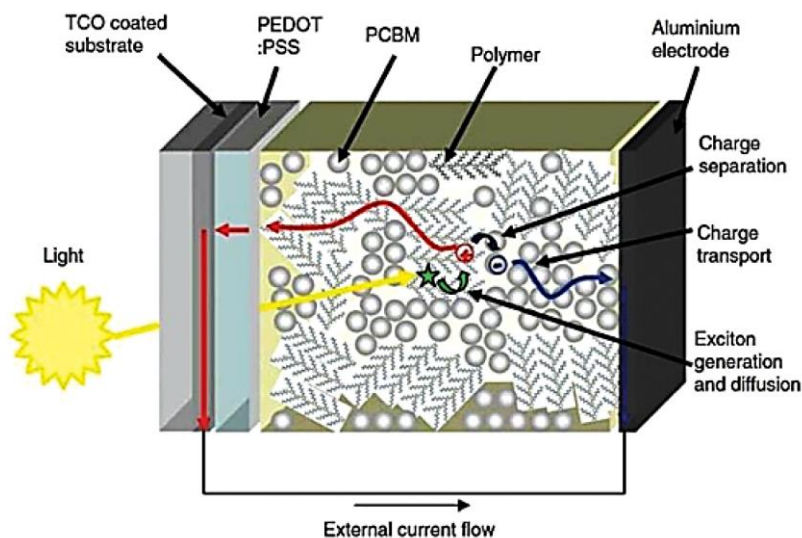


Figura 5.8. Transferencia de carga en una célula solar de heterounión masiva.

Generalmente, la capa activa en las células solares orgánicas es muy delgada (≈ 100 nm) para lograr una recolección de carga eficiente. Sin embargo, a pesar de que los semiconductores orgánicos proporcionen una alta absorptividad molar (alta densidad óptica en películas delgadas), una película de mezcla tan delgada (lo cual es bueno desde un punto de vista económico) conduce a una recolección de fotones insuficiente, lo que limita una mejora adicional en el rendimiento de las OSC. Para abordar este problema, se han desarrollado varias estrategias que se centran en cómo absorber una amplia gama del espectro solar en dispositivos de células solares.

La construcción de estructuras de dispositivos en tándem (**Figura 5.6d**) y ternarias (**Figura 5.6e**) son dos estrategias eficientes para extender la absorción de luz y mejorar la PCE. Los OSC en tándem constan de dos o más células solares de unión única que están conectadas en serie o en paralelo. Las subcélulas individuales funcionan de forma independiente para absorber fotones en diferentes rangos del espectro solar, pudiendo así capturar fotones desde la región visible hasta el infrarrojo cercano. Sin embargo, el proceso para fabricar las OSC en tándem es extremadamente complicado, lo que puede limitar el progreso de la investigación y las perspectivas de industrialización.³⁴⁰

Por otro lado, las células solares ternarias han captado la atención de muchos investigadores en los últimos años. La capa activa de estos dispositivos está formada por tres componentes: un dador y dos aceptores (D, A_1, A_2),³⁴³ o dos dadores y un aceptor (D_1, D_2, A).³⁴⁴ En comparación con las células solares binarias, las ternarias ofrecen diversas ventajas: (i) el tercer componente del sistema ternario puede mejorar la

³⁴³ H. Dahiya, V. Cuesta, P. De La Cruz, F. Langa, G.D. Sharma, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, *4*, 4498–4506

³⁴⁴ F. G. Guijarro, R. Caballero, P. de la Cruz, R. Singhal, F. Langa, G. D. Sharma, *Sol. RRL*, **2020**, *4*, 2000460.

recolección o absorción de fotones de las capas activas, lo que es favorable para aumentar la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}); (ii) el tercer componente también puede aumentar la disociación de excitones y la movilidad de la carga mediante la construcción de rutas de transporte de carga eficientes, lo que resulta en factores de relleno (FF) altos en las OSC; y (iii) la morfología de las capas activas puede mejorarse con el tercer componente para lograr una separación de fases adecuada mediante interacciones intermoleculares.

Sin embargo, también deben tenerse en cuenta las desventajas de las OSC ternarias. Para algunos sistemas ternarios, la introducción del tercer componente puede conducir a una morfología más compleja, lo que puede dar lugar a dificultades en el control de la morfología. A pesar de esto, se han logrado eficiencias mayores del 10% en OSC ternarias, lo que muestra el gran potencial de este tipo de estructuras para construir OSC altamente eficientes.³⁴⁵

5.1.1.3. Caracterización de células solares.

Las células solares se caracterizan mediante una serie de parámetros fotovoltaicos típicos, definidos a través de las curvas corriente voltaje (J-V) (**Figura 5.9**). Entre estos parámetros se encuentran el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), la corriente de cortocircuito (J_{SC}), el factor de llenado (FF), y la eficiencia de conversión (η o PCE).^{346,347}

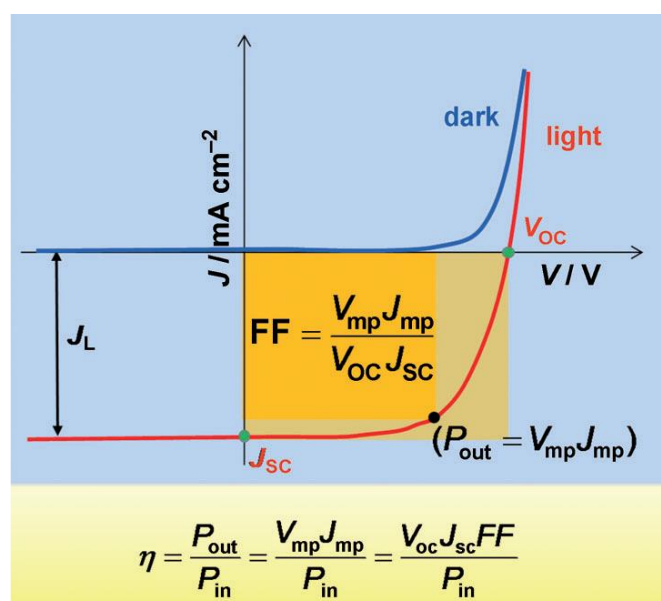


Figura 5.9. Curva corriente-voltaje (J-V) de una célula solar típica.

³⁴⁵ H. Huang, L. Yang, B. Sharma, *J. Mater. Chem. A.*, **2017**, *5*, 11501-11517.

³⁴⁶ P. P. Kumavat, P. Sonar, D. S. Dalal, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, *78*, 1262–1287.

³⁴⁷ S. Rafique, S. M. Abdullah, K. Sulaiman, M. Iwamoto, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2018**, *84*, 43-53.

- *Voltaje de circuito abierto (V_{OC}).*

V_{OC} representa el voltaje máximo medido en una célula solar cuando la corriente es igual a cero. El voltaje de circuito abierto es proporcional a la diferencia energética entre el HOMO del compuesto electrodonador y el LUMO del material electroaceptor.

- *Corriente de cortocircuito (J_{SC})*

J_{SC} representa la corriente máxima que se puede alcanzar en una célula solar cuando el voltaje es igual a cero. Esta corriente depende de la superficie y grosor de la capa fotoactiva y del número de fotones absorbidos por la célula solar, siempre que no se produzcan efectos de saturación. Un amplio espectro de absorción es ventajoso, ya que es importante recolectar una fracción lo más grande posible de los fotones del amplio espectro del sol.

- *Factor de llenado (FF)*

El factor de llenado representa la calidad de una célula solar y se define como el cociente de la potencia máxima (P_{out}) generada por la célula solar entre el producto del voltaje de circuito abierto y la corriente de cortocircuito ($V_{OC} \times J_{SC}$). FF determina la fotogeneración de portadores de carga y la fracción portadora que llega a los electrodos. El área máxima de la curva corriente-voltaje determina el factor de llenado. El FF es el resultado de la competencia entre los procesos de recombinación de portadores de carga y el proceso de transporte.

- *Eficiencia de conversión (η o PCE)*

La eficiencia de conversión es la relación entre la potencia máxima generada por la célula solar y la energía solar incidente.

5.1.1.4. *Requisitos necesarios para el buen funcionamiento de una célula solar.*

Es importante destacar las propiedades deseables que debe tener un semiconductor orgánico para conseguir una célula solar con una elevada eficacia de conversión:

- La longitud de onda del fotoflujo solar máximo se sitúa entre 600 y 800 nm. Por lo tanto, para recolectar la mayoría de los fotones, el perfil de absorción del semiconductor debe cubrir la zona espectral del visible, NIR e IR y, para ello, los semiconductores orgánicos deberían tener band-gaps con valores próximos a 1,1 eV, lo que supondría el 80% del aprovechamiento de la radiación solar. Sin embargo, lo más común es un valor cercano a 2 eV, presente en la mayoría de

polímeros orgánicos, lo que supone un 30% del aprovechamiento de la radiación solar.³⁴⁸

- Migración efectiva de los excitones hacia la interfaz D/A, mediante largas longitudes de difusión de los excitones.³⁴⁹
- Es necesario un desplazamiento mínimo de aproximadamente 0,3–0,4 eV entre el LUMO del donador y el LUMO del aceptor para asegurar una disociación eficaz del excitón en la interfaz D/A.³⁴⁸
- Es deseable que los semiconductores presenten una alta movilidad de electrones y huecos para acelerar el transporte de carga, lo que permite una capa activa más gruesa necesaria para una mayor recolección de luz y reduce la recombinación de carga y la resistencia en serie.
- Una alta cristalinidad de los materiales activos puede ser beneficiosa para mejorar el rendimiento del dispositivo.
- También es muy importante que los semiconductores orgánicos posean una buena durabilidad mecánica y una alta estabilidad operativa. Una buena encapsulación puede mejorar la estabilidad operativa al aire ambiente.³⁵⁰
- Para los materiales depositados mediante sublimación a vacío es necesario un peso molecular relativamente bajo y una excelente estabilidad térmica. Por otro lado, para aquellos que se depositan en disolución, es necesario una buena solubilidad y una alta capacidad para formar películas.

Además de las propiedades intrínsecas de los semiconductores orgánicos utilizados, hay otros factores que afectan al rendimiento del dispositivo como son la configuración del dispositivo utilizada y la morfología de la capa activa. La morfología de la película activa depende a su vez de varios parámetros como la composición del material, las condiciones de procesabilidad, la selección del disolvente, las condiciones de annealing y el uso de aditivos.³⁵¹ Hoy en día, poder optimizar adecuadamente cada uno de los parámetros que afectan al funcionamiento de una célula solar continúa siendo uno de los principales objetivos para obtener dispositivos de alta capacidad de conversión.

5.2. Antecedentes

Tal y como se ha comentado anteriormente, la capa activa de las células solares orgánicas responsable del proceso de absorción de luz y generación de energía eléctrica

³⁴⁸ F. García, *Synthesis, electronic properties and applications of π -conjugated oligomers based on thiophene*. Tesis doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha (Toledo), **2019**.

³⁴⁹ M. S. Arrachea, *Novel porphyrins for DSSC and BHJ solar cells*. Tesis doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha (Toledo), **2015**.

³⁵⁰ K. Fukuda, K. Yu, T. Someya, *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*, 2000765.

³⁵¹ F. Zhao, C. Wang, X. Zhan, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1703147.

está constituida por semiconductores orgánicos, y estos semiconductores orgánicos pueden clasificarse en materiales dadores de electrones o semiconductores tipo p, y materiales electroaceptores o semiconductores tipo n. En este apartado se recogen algunos de los ejemplos más representativos de semiconductores orgánicos de cada tipo utilizados en la fabricación de células solares orgánicas.

5.2.1. Materiales semiconductores tipo n

El fullereno y sus derivados han sido los materiales electroaceptores o semiconductores tipo n predominantes en las células solares orgánicas durante las últimas dos décadas. Los fullerenos muestran una alta afinidad electrónica, una baja energía de reorganización y una gran capacidad para estabilizar cargas negativas en su estructura. La forma esférica única de los fullerenos les otorga la capacidad de aceptar y transportar electrones en todas las direcciones. Debido a estas ventajas se han conseguido eficiencias superiores al 10% en células orgánicas basadas en fullerenos. Entre ellos, destacan el derivado PC₆₁BM (**141**), el derivado PC₇₁BM (**142**) y el bis aducto indeno C₆₀ (ICBA) (**143**) (Figura 5.10).^{352,353}

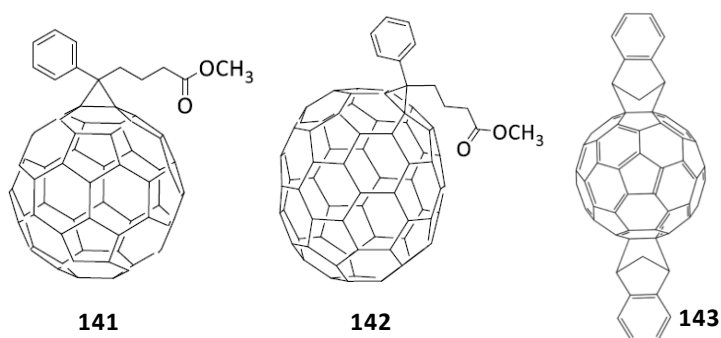


Figura 5.10. Semiconductores tipo n fullerénicos.

5.2.1.1. Semiconductores tipo n no fullerénicos.

Aunque los derivados de fullereno dominan como materiales electroaceptores, presentan una serie de inconvenientes como son una baja solubilidad, difícil procesamiento, baja absorción en la región del espectro del visible, alto coste y una capacidad limitada para el ajuste de las propiedades ópticas y electrónicas. Debido a esto, se están sintetizando nuevos materiales electroattractores no fullerénicos con el objetivo de solventar estas dificultades (Figura 5.11). Estos nuevos materiales pueden ser moléculas pequeñas o polímeros y sus propiedades son fácilmente sintonizables debido a la gran versatilidad sintética que presentan. Por lo tanto, es un desafío urgente

³⁵² C. Dyer-Smith, J. Nelson, Y. Li, *McEvoy's Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, Cap I-5-B*, Academic Press, **2017**, 567-596.

³⁵³ R. Xue, J. Zhang, Y. Li, Y. Li, *Small.*, **2018**, *14*, 1801793.

obtener semiconductores no fullerénicos de alto rendimiento y morfología óptima para un transporte de carga altamente eficiente.

Dentro de las moléculas pequeñas, Zhan y col.³⁵⁴ diseñaron un nuevo semiconductor electrotractor comúnmente conocido como ITIC (3,9-bis (2-metilen- (3-(1,1-dicianometilen) -indanona)) (**144**). Varios derivados de ITIC han dado lugar a células solares con eficiencias superiores al 13%. Estos compuestos se caracterizan por altos niveles de energías HOMO y LUMO y un pequeño band-gap, lo que ocasiona altos parámetros V_{oc} y J_{sc} en los dispositivos fotovoltaicos.

En 2017, Ding y col.³⁵⁵ desarrollaron una nueva molécula (A–D–A), CO_8DFIC (**145**), mediante la unión de dos grupos terminales electroaceptores (DFIC) a una unidad central electrodadora de tipo escalera con puentes carbono-oxígeno (puente de CO) (CO_8). Las unidades tipo escalera con puentes de CO muestran una mayor capacidad electrodadora y un plano molecular más grande, lo que otorga a los aceptores A-D-A una mayor capacidad de captación de luz y una alta movilidad. El aceptor CO_8DFIC , presenta un band-gap estrecho de 1,26 eV y una fuerte absorción a 600–1000 nm. Las células solares obtenidas a partir de este compuesto dieron un excelente J_{sc} de 26,12 mA/cm² y un PCE de 12,16%.

Por otro lado, Yuan y col.³⁵⁶ sintetizaron otra nueva clase de semiconductores aceptores A-D-A no fullerénicos, Y6, en los que se emplea un anillo central fusionado basado en un núcleo deficiente de electrones de tipo escalera ((di-tienotiofen[3,2-*b*]-pirrolobenzotiadiazol) con un núcleo de benzotiadiazol (BT). Se demostró que la formación de enlaces F-S y F-H intermoleculares daba lugar a un incremento en la absorción y, con ello, se facilitaba el transporte de carga. Como resultado, se obtuvieron células solares con una eficiencia del 15,7%.

Además de los aceptores basados en moléculas pequeñas, los electroaceptores poliméricos también han despertado el interés de los investigadores en los últimos años. Destacan los copolímeros D-A con unidades de perilendiimida (PDI) o naftalendiimida (NDI). Las unidades PDI y NDI muestran una fuerte capacidad electroaceptora y grandes planos moleculares, lo que reduce los niveles de energía y otorga a los aceptores una buena movilidad de electrones.^{357, 358}

³⁵⁴ Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 1170-1172.

³⁵⁵ Z. Xiao, F. Liu, X. Geng, J. Zhang, S. Wang, Y. Xie, Z. Li, H. Yang, Y. Yuan, L. Ding. *Sci Bull.*, **2017**, *62*, 1331–1336.

³⁵⁶ J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H. Yip, T. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P. A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, Y. Zou, *Joule.*, **2019**, *3*, 1140–1151.

³⁵⁷ Y. Guo, Y. Li, O. Awartani, J. Zhao, H. Han, H. Ade, D. Zhao, H. Yan. *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 8483–8489.

³⁵⁸ H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti. *Nature.*, **2009**, *457*, 679–686.

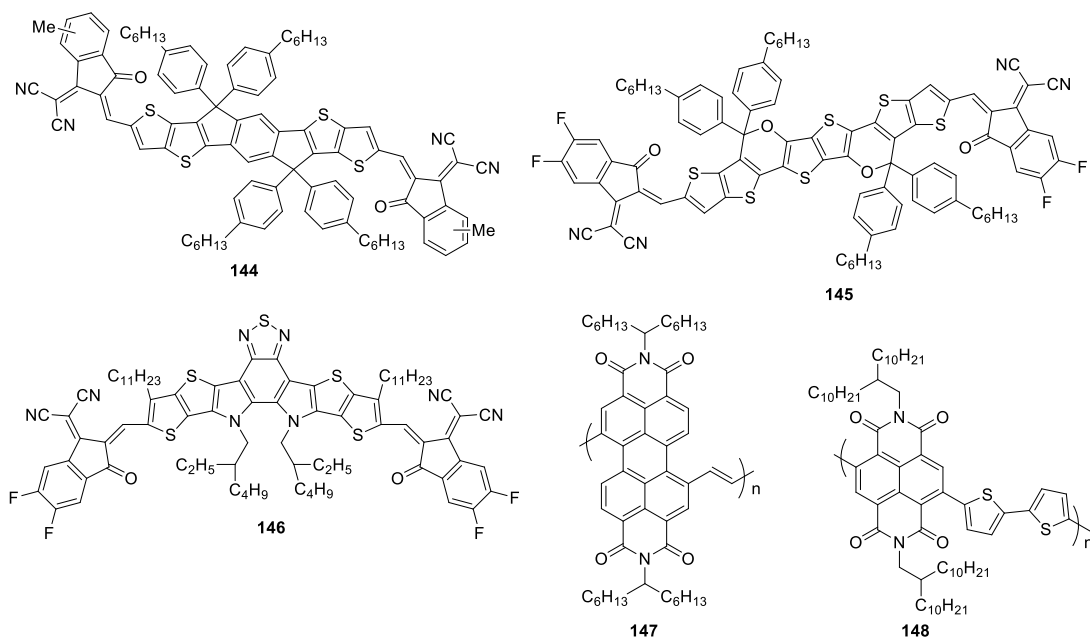


Figura 5.11. Semiconductores tipo n no fullerénicos.

5.2.2. Materiales semiconductores tipo p

Como materiales semiconductores tipo p o electrodores se han empleado generalmente polímeros. El poli(*p*-fenilenvinileno) (MEH-PPV) (**149**) es el primer semiconductor polimérico electroductor utilizado en células solares BHJ. MEH-PPV fue desarrollado por Wudl y col.³⁵⁹ en 1993 y debido a las buenas propiedades de solubilidad, movilidad y luminiscencia, en 1995 Heeger y col.³⁶⁰ fabricaron células solares BHJ mezclando MEH-PPV con un fullereno electroreceptor PC₆₁BM, que mostraron una eficiencia cuántica interna del 90%. Sin embargo, debido a la escasa capacidad de captación de luz de los dadores de tipo PPV, que absorben principalmente luz de 400 a 550 nm, estas células solares apenas producían < 3% de PCE.³⁶¹

Para lograr una mayor eficiencia, los investigadores estudiaron otro tipo de polímeros conjugados, los politiofenos. Dentro de estos, el P3HT (**20**) es el más popular ya que exhibe una buena solubilidad, facilidad de síntesis, buena procesabilidad y estabilidad ambiental.³⁶² Numerosos grupos de investigación han estudiado diferentes derivados aceptores de electrones, así como la morfología y arquitectura de dispositivos basados en P3HT (**Figura 5.12**). Como resultado, ya se han logrado eficiencias de hasta el 7% en células solares basadas en P3HT.³⁶³

³⁵⁹ F. Wudl, G. Srdanov. US Patent. 5 189 136, 1993-02-23.

³⁶⁰ G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science.*, **1995**, *270*, 1789–1791.

³⁶¹ S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 841–843.

³⁶² P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec., *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 3885–3887.

³⁶³ S. Liao, Y. Li, T. Jen, Y. Cheng, S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 14271–14274.

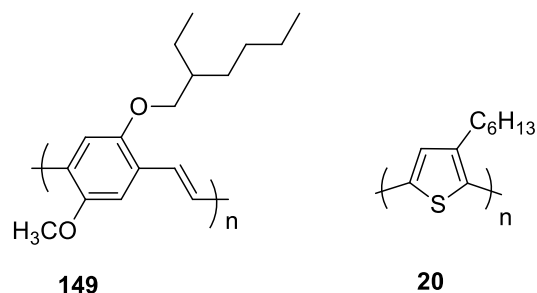


Figura 5.12. Estructuras moleculares de los polímeros electrodoadores MEH-PPV y P3HT.

Tras la obtención de estos dos polímeros recientemente mencionados, los materiales semiconductores electrodoadores más estudiados y utilizados hasta la fecha son polímeros conjugados D-A y polímeros A-D-A que cuentan con una mayor capacidad de captación de luz y niveles de energía y band-gaps sintonizables. Para este tipo de estructuras, las especies electrodoadores más utilizadas son porfirinas, fluorenos, ftalocianinas, benzotiofenos, carbazoles, oligotiofenos y sistemas basados en 3,4-etilendioxitiofeno. Por otro lado, como especies electroattractoras destacan derivados de rodanina, dicetopirrolpirrol, dicianovinilenos y perilendiimidias. Las especies electroceptoras se conectan a las dadoras a través de puentes π -conjugados, cuyo papel es aumentar la conjugación del sistema y facilitar el movimiento de carga.³⁶⁴ En los últimos años se han empleados derivados de ciclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]ditiófeno (CPDT) como puentes conjugados debido a sus buenas propiedades electrónicas.^{365,366,367} Los polímeros con estructura D-A-D han sido menos estudiados debido a que presentan una mayor complejidad sintética, aunque también muestran resultados prometedores.

En la **Figura 5.13** se muestra las estructuras de algunos semiconductores electrodoadores.

³⁶⁴ Y. Tong, Z. Xiao, X. Du, C. Zuo, Y. Li, M. Lv, Y. Yuan, C. Yi, F. Hao, Y. Hua, T. Lei, Q. Lin, K. Sun, D. Zhao, C. Duan, X. Shao, W. Li, H. Yip, Z. Xiao, B. Zhang, Q. Bian, Y. Cheng, S. Liu, M. Cheng, Z. Jin, S. Yang, L. Ding, *Sci. China. Chem.*, **2020**, *63*, 758–765.

³⁶⁵ P. Coppo, M. Turner, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 1123-1133.

³⁶⁶ V. Cuesta, R. Singhal, Pilar de la Cruz, G. D. Sharma, F. Langa, *Chem. Sus. Chem.*, **2021**, *14*, 3494–3501.

³⁶⁷ S. Arrechea, A. Aljarilla, P. de la Cruz, M. Singh, G. D. Sharma, F. Langa, *J. Mater. Chem. C.*, **2017**, *5*, 4742-4751.

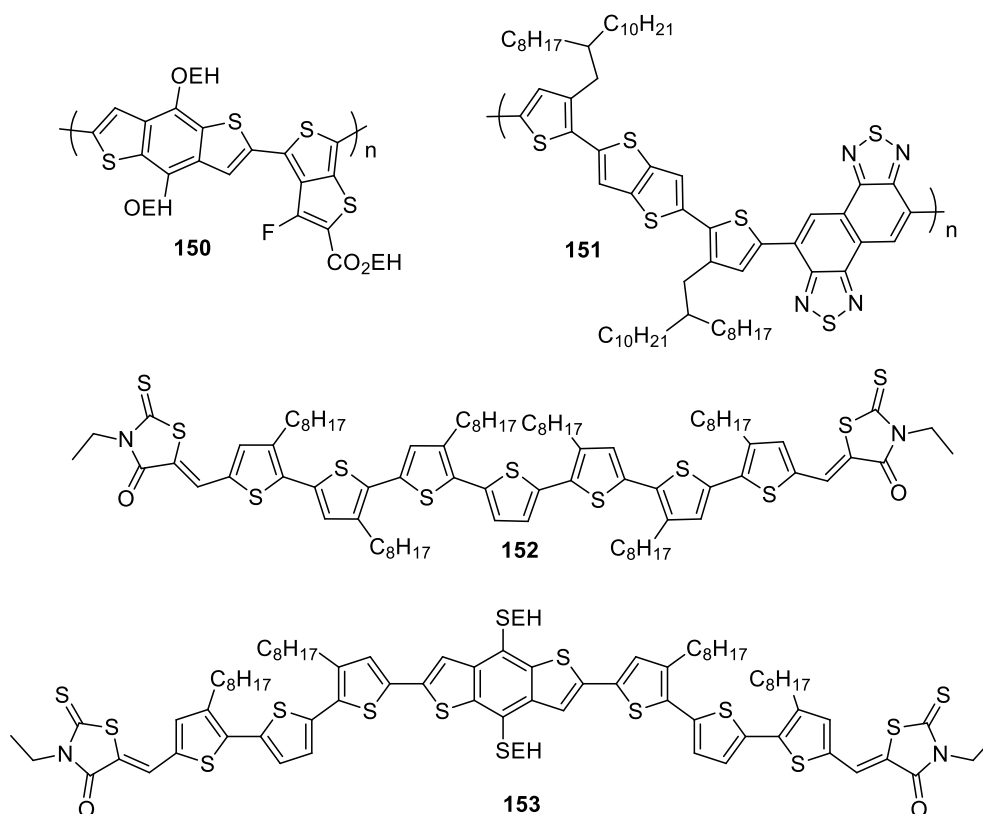


Figura 5.13. Semiconductores tipo p empleados en células solares orgánicas.

5.3. Discusión de resultados

A pesar de que los semiconductores orgánicos más empleados en células solares son compuestos poliméricos, los polímeros presentan algunos inconvenientes como una gran polidispersidad y una baja reproducibilidad en su síntesis. Debido a ello, en la actualidad se están estudiando una gran variedad de semiconductores basados en moléculas pequeñas. Las moléculas pequeñas presentan algunas ventajas como son una síntesis totalmente reproducible, elevada pureza, propiedades modulables y facilidad de procesamiento.

Por otro lado, como ya se ha comentado anteriormente, el núcleo de benzotriazol ofrece unas propiedades estructurales y electrónicas interesantes para su aplicación en el campo de la optoelectrónica orgánica. Por este motivo y con el objetivo de explotar aún más la multifuncionalidad de este núcleo, se planteó llevar a cabo un estudio computacional de varios compuestos monoméricos derivados del núcleo de benzotriazol con el fin de sintetizar los candidatos más prometedores para su posterior estudio como células solares orgánicas.

5.3.1. Estudio computacional

Se llevó a cabo un estudio computacional de los compuestos propuestos con el objetivo de seleccionar los candidatos más prometedores y evitar síntesis innecesarias. Todos los compuestos propuestos tienen una estructura de tipo A-D-A-D-A. En todos los casos, se ha planteado como fragmento aceptor central el núcleo de benzotriazol y, debido a las buenas propiedades electrónicas demostradas por los derivados de CPDT, se postuló el uso de estos derivados como puentes π conjugados electrodonadores, los cuales se unen a distintos grupos electroaceptores periféricos. En la **Figura 5.14** se muestran los compuestos propuestos para ser estudiados teóricamente.

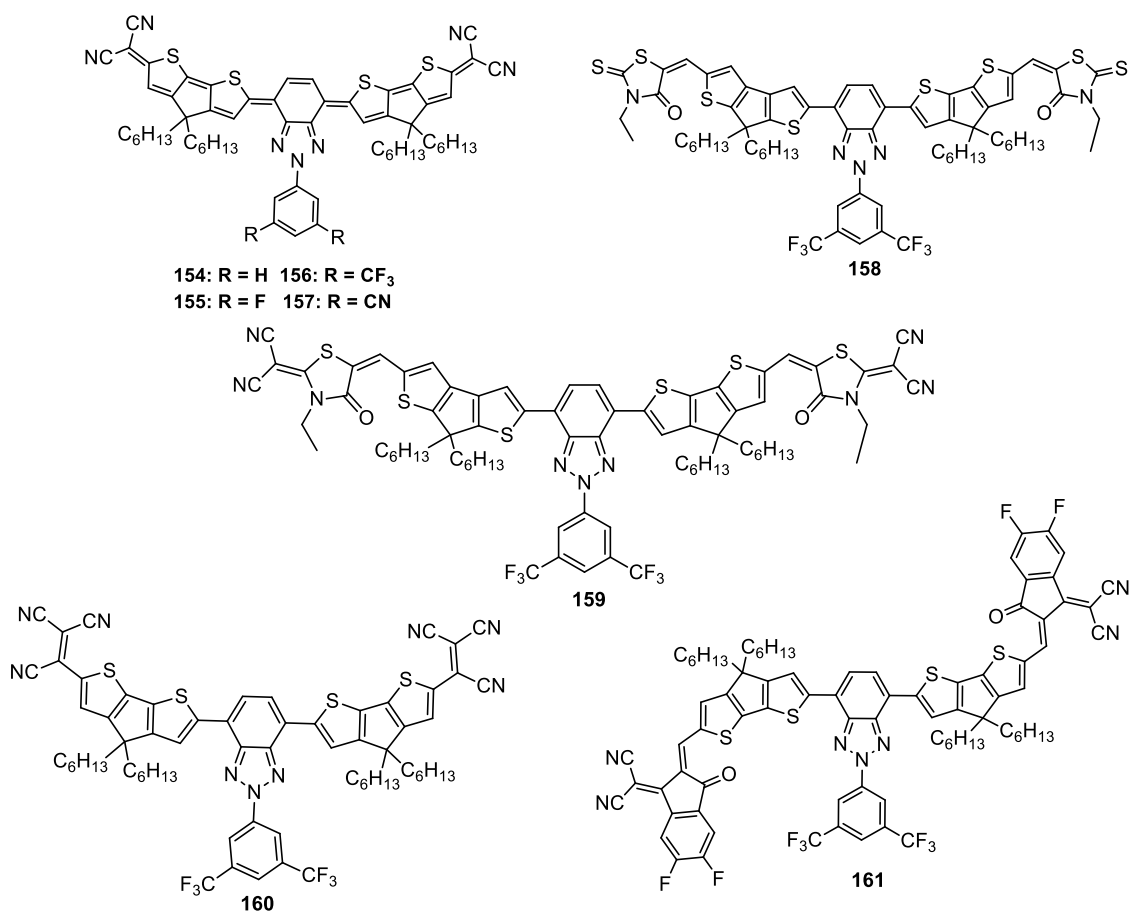
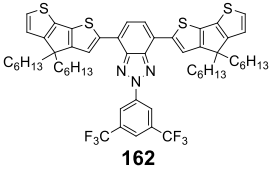
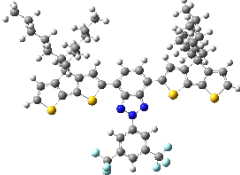
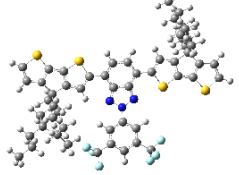
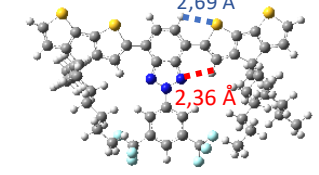


Figura 5.14. Compuestos propuestos para ser estudiados teóricamente como células solares.

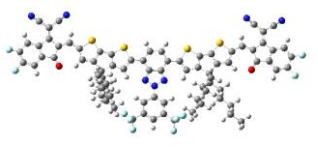
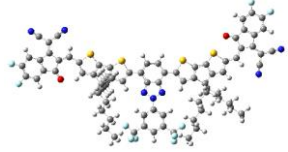
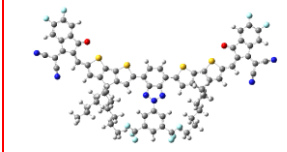
En primer lugar, se decidió realizar una serie de scans para obtener las estructuras más estables. Para ello, primero se realizaron scans del derivado **162** variando el ángulo diedro entre el núcleo de benzotriazol y el derivado CPDT y, de todas las conformaciones posibles, la más estable fue aquella en la que los átomos de azufre de los grupos CPDT se encuentran hacia arriba. Este hecho puede ser debido a que esta conformación está favorecida por la presencia de enlaces de hidrógeno entre los nitrógenos del triazol y los hidrógenos de los grupos CPDT, y por interacciones S \cdots H entre los azufres de los grupos CPDT y los hidrógenos del benzotriazol (**Tabla 5.1**).

Tabla 5.1. Valores energéticos de las principales conformaciones posibles del derivado **162** en Hartrees y valores relativos en Kcal/mol calculados a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Derivado	Conformaciones		
 <p>162</p>			
E (Hartrees) (Kcal/mol)	-4528,061554 (2,7)	-4528,065188 (0,42)	-4528,068516 (0)

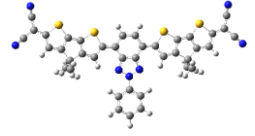
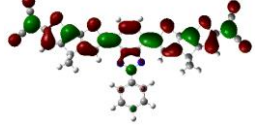
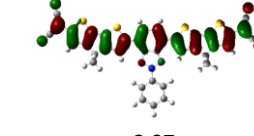
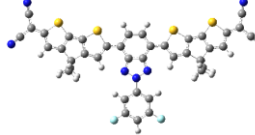
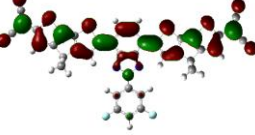
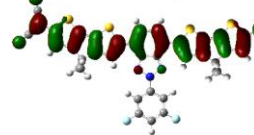
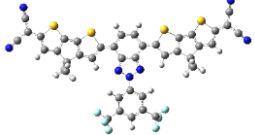
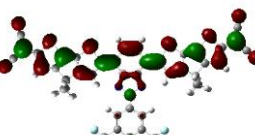
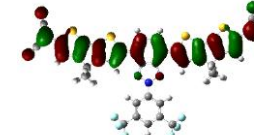
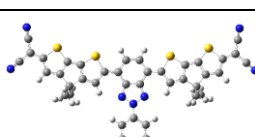
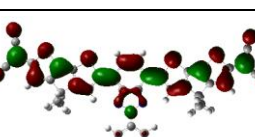
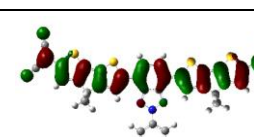
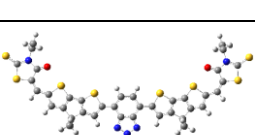
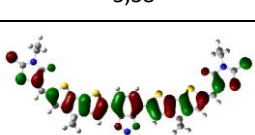
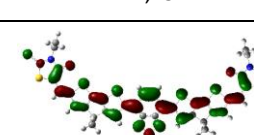
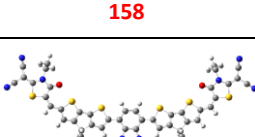
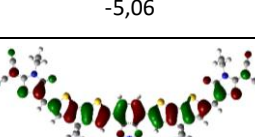
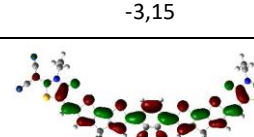
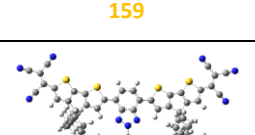
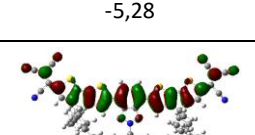
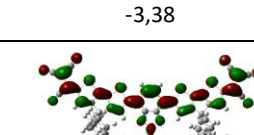
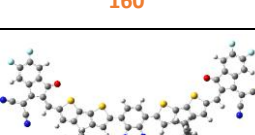

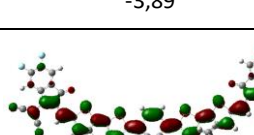
A continuación, se repitió el mismo proceso y se realizaron scans de los compuestos finales **154-161** variando el ángulo diedro entre el derivado **162** y el grupo electroceptor periférico con el objetivo de obtener las estructuras optimizadas más estables. En todos los casos, la conformación más estable es aquella en la que los grupos electroceptores periféricos se encuentran hacia arriba debido posiblemente al menor impedimento estérico presente en esta conformación. A modo de ejemplo, en la **Tabla 5.2** se muestran las distintas conformaciones posibles para el compuesto **161** y enmarcada en rojo la más estable.

Tabla 5.2. Valores energéticos de las principales conformaciones posibles del derivado **161** en Hartrees y valores relativos en Kcal/mol calculados a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Compuesto	Conformaciones		
161			
E (Hartrees) (Kcal/mol)	-6289,959277 (2,67)	-6289,96143 (1,32)	-6289,963536 (0)

Una vez obtenidas las estructuras más estables se llevaron a cabo cálculos de optimización de los compuestos a estudiar a nivel B3LYP/6-31G (d,p) para obtener los valores energéticos de los orbitales moleculares frontera, y con ellos, el valor energético del band-gap (**Tabla 5.3**).

Tabla 5.3. Topología y valores de los orbitales moleculares y band-gap de los derivados de benzotriazol **154-161** obtenidos mediante cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band-gap (eV)
 154	 -5,18	 -3,97	1,21
 155	 -5,26	 -4,03	1,23
 156	 -5,31	 -4,07	1,24
 157	 -5,38	 -4,13	1,25
 158	 -5,06	 -3,15	1,91
 159	 -5,28	 -3,38	1,9
 160	 -5,77	 -3,89	1,87
 161	 -5,47	 -3,62	1,85

Como ya se ha comentado en el apartado de Introducción, la mayoría de los compuestos orgánicos utilizados en células solares tienen un band-gap cercano a 2 eV siendo mejores aquellos compuestos cuyos band-gap son cercanos a 1,1 eV. Por tanto, a priori todos los compuestos estudiados tienen valores de band-gap óptimos para utilizarse como semiconductores en células solares, siendo los compuestos **154-157** los más prometedores.

Además de esto, también se predijeron los espectros de absorción de los compuestos mediante cálculos TD-DFT, empleando la función de metaintercambio M06-2X. La elección de esta función se basó en los resultados precisos obtenidos en el cálculo de sistemas con alta superposición orbital espacial, que dieron mejores resultados que los proporcionados por el funcional CAM-B3LYP más ampliamente utilizado. En la **Figura 5.15** se muestran los espectros de absorción teóricos de los compuestos estudiados y en la **Tabla 5.4** los máximos de absorción teóricos de cada compuesto.

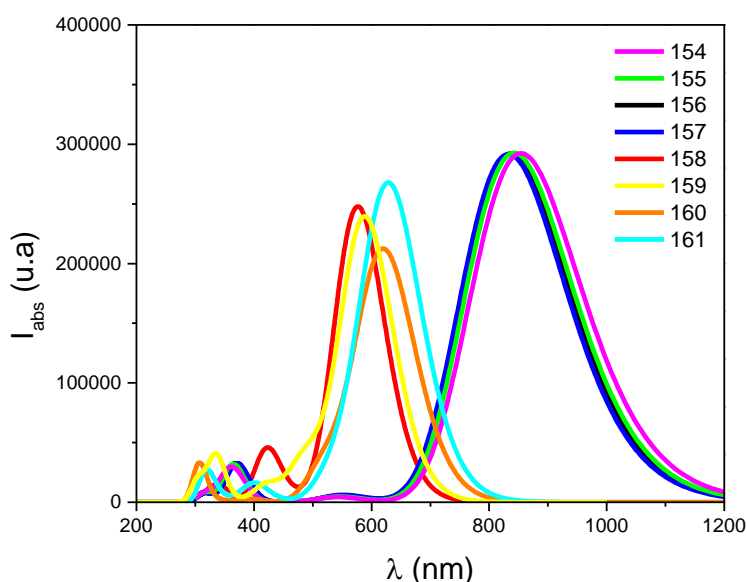


Figura 5.15. Espectros de absorción teóricos de los derivados de benzotriazol **154-161** obtenidos mediante cálculos TD-DFT a nivel M06-2X/6-311+G(2d,p) en cloroformo.

Tabla 5.4. λ_{abs} de los compuestos **154-161** obtenidos mediante cálculos TD-DFT a nivel M06-2X/6-311+G(2d,p) en cloroformo.

Compuesto	λ_{abs} (nm)
154	856,2
155	842,25
156	836,04
157	832,74
158	576,78
159	588,88
160	621,20
161	630,14

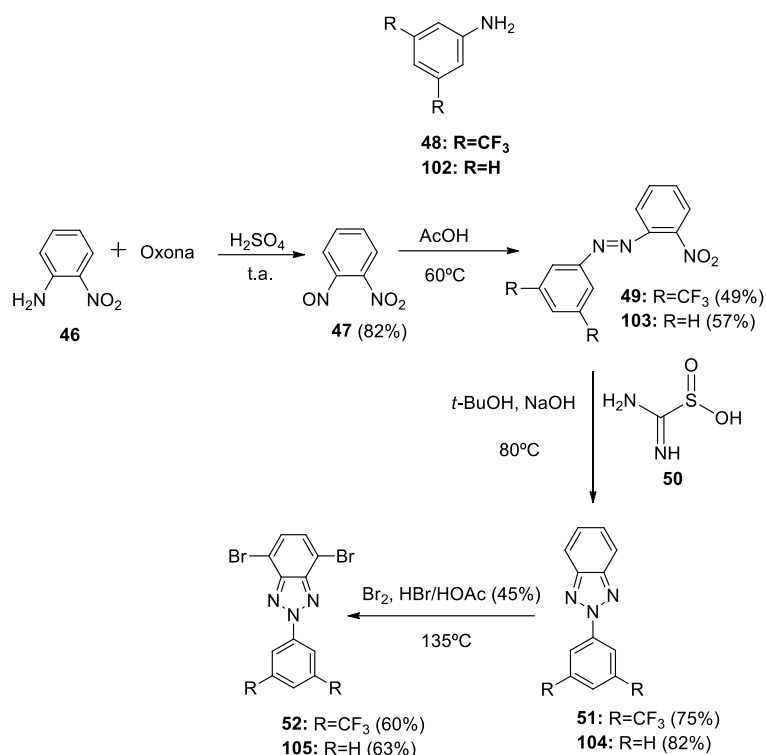
La longitud de onda del fotoflujo solar máximo se sitúa entre 600 y 800 nm. Por lo tanto, para recolectar la mayoría de los fotones, el perfil de absorción de un semiconductor debe cubrir lo máximo posible la zona espectral del visible, NIR e IR. De todos los compuestos estudiados, los compuestos más prometedores son los compuestos **154, 155, 156, 157, 160** y **161** ya que sus espectros de absorción están más cercanos al rango de longitudes de onda donde se sitúa el fotoflujo solar máximo (600-800 nm). Los compuestos **158** y **159** son los que presentan espectros más alejados a este rango de longitudes de onda y, por tanto, se descartó llevar a cabo la síntesis de estos dos compuestos.

5.3.2. Síntesis de los derivados de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol.

Tras analizar la manera de sintetizar los compuestos seleccionados, se observó que la síntesis de los compuestos **155** y **157** se trataba de un proceso extremadamente complicado, costoso y poco sostenible, por lo que inicialmente y a la espera de ver los resultados experimentales finales se decidió llevar a cabo solo la síntesis de los compuestos **154, 156, 160** y **161**, la cual se realizó en colaboración con el grupo de Materiales Moleculares de los doctores Fernando Langa y Pilar de la Cruz de la Universidad de Castilla-La Mancha en Toledo. Para la obtención de estos derivados se siguieron varios pasos:

- *Síntesis del núcleo de benzotriazol*

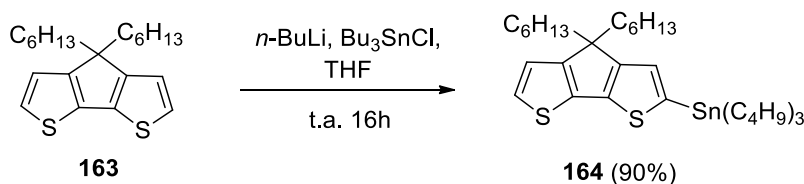
El primer paso necesario a llevar a cabo fue la síntesis de los correspondientes núcleos de benzotriazol (**Esquema 5.1**). Estas síntesis están descritas en los **Capítulos 1** y **2**.



Esquema 5.1. Síntesis de los núcleos de benzotriazol **52** y **105**.

- *Acoplamiento del derivado de CPDT*

Una vez sintetizados los núcleos de benzotriazol **52** y **105**, el siguiente paso era el acoplamiento del derivado de CPDT a estos núcleos mediante reacción de Stille. Para ello, era necesaria la síntesis previa del derivado de estaño correspondiente haciendo reaccionar el compuesto 4,4-dihexil-4*H*-ciclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]ditiofeno (**163**) con *n*-BuLi y posteriormente, con Bu₃SnCl, empleando THF como disolvente (**Esquema 5.2**). Así se obtuvo el compuesto **164** con un elevado rendimiento del 90%.³⁶⁸

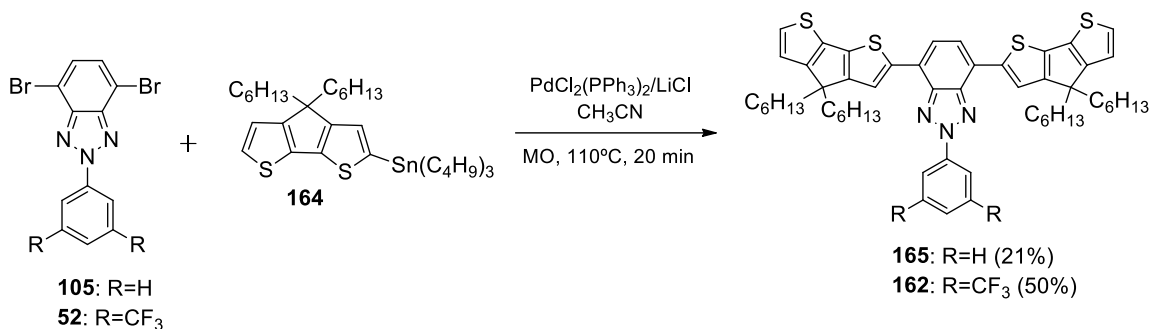


Esquema 5.2. Síntesis del derivado **164**.

Una vez sintetizado el derivado de estaño **164**, se llevó a cabo la reacción de Stille entre este derivado y el núcleo de benzotriazol correspondiente, utilizando el procedimiento optimizado por nuestro grupo de investigación en el cual se empleaba radiación microondas como fuente de calefacción (110°C, 20 min), PdCl₂(PPh₃)₂/LiCl como sistema catalítico y CH₃CN como disolvente (**Esquema 5.3**).²³¹ De esta manera, se

³⁶⁸ M. K. Nazeeruddin, P. Gao, M. Graetzel, M. J. Braun, T. Miyaji, WO 2012/175536 PCT/EP2012/061785, **2012**.

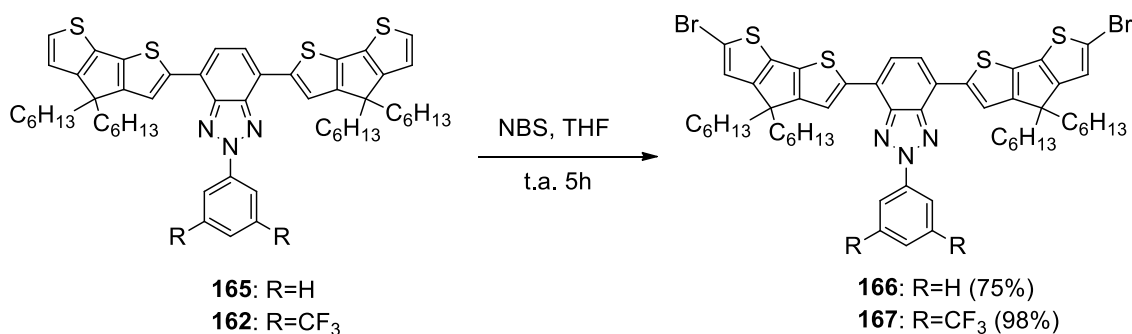
obtuvieron los compuestos **165** y **162** con unos rendimientos del 21 y 50%, respectivamente.



Esquema 5.3. Síntesis de los derivados **165** y **162**.

- *Síntesis de los compuestos **154** y **156**.*

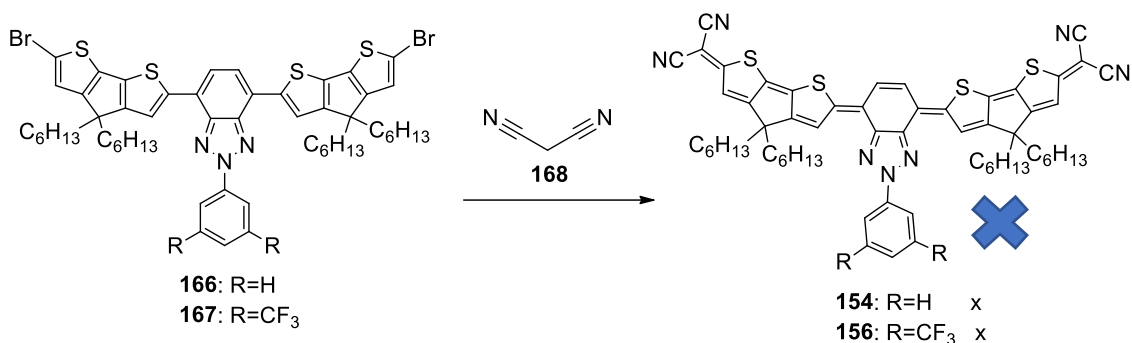
Una vez sintetizados los derivados **165** y **162**, el siguiente paso necesario para la obtención de los compuestos **154** y **156**, era la bromación de estos derivados con NBS empleando el procedimiento descrito por Yu y col (Esquema 5.4).³⁶⁹ De esta manera se obtuvieron los compuestos **166** y **167** con unos rendimientos del 75 y 98%, respectivamente.



Esquema 5.4. Síntesis de los derivados **166** y **167**.

A continuación, se intentó llevar a cabo el acoplamiento de malononitrilo (**168**) a estos derivados **166** y **167**, pero la reacción no tuvo lugar por lo que no se pudieron obtener los compuestos **154** y **156** (Esquema 5.5).

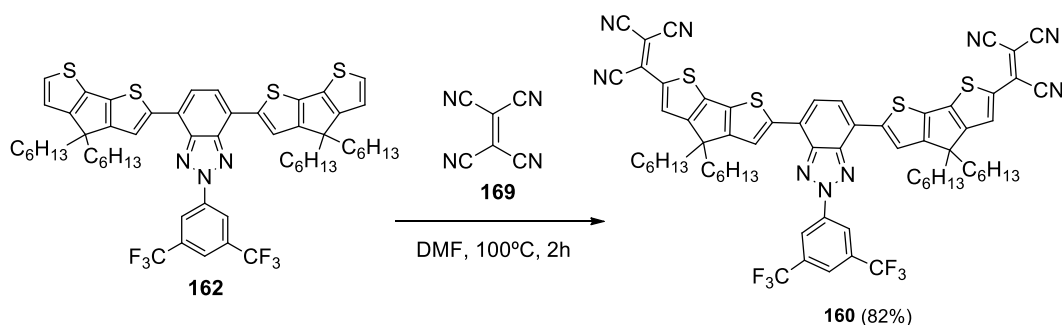
³⁶⁹ M. Yu, B. Kim, H. S. Jung, J. Park, D. Roh, D. Guk, T. Kwon, D. Ryu, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*, 6876–6887.



Esquema 5.5. Síntesis de los compuestos finales **154** y **156**.

- *Síntesis del compuesto **160**.*

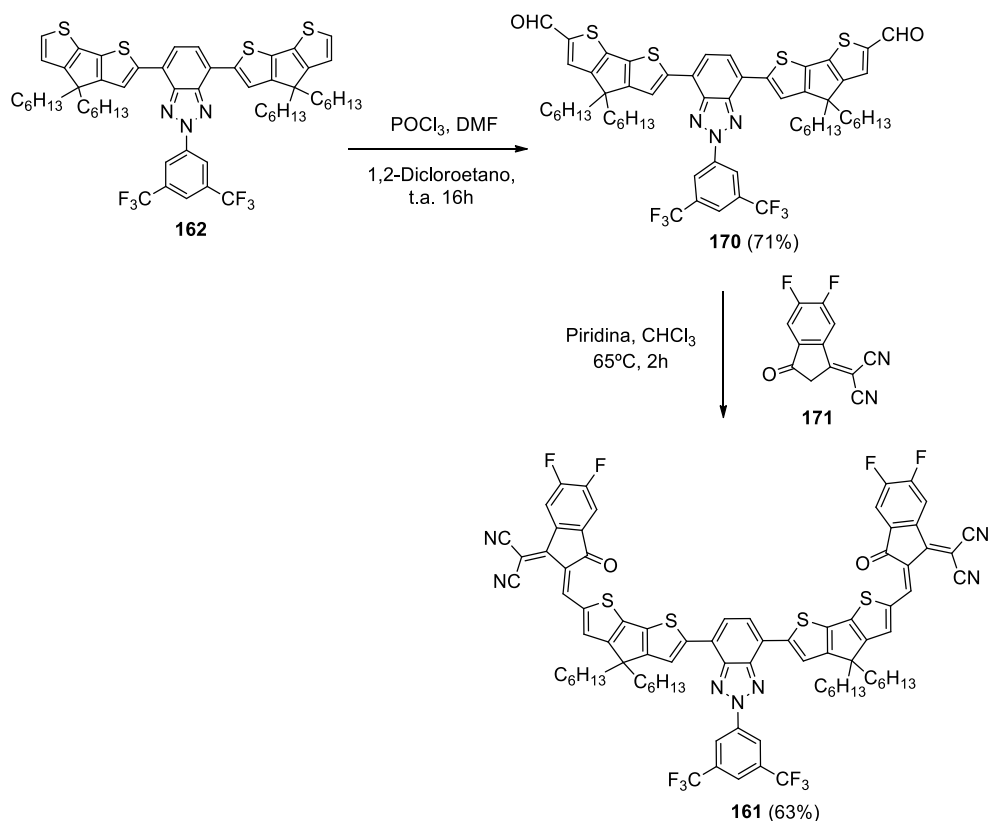
Para realizar la síntesis del compuesto **160** se llevó a cabo la reacción del derivado **162** con tetracienoetileno (**169**) en DMF obteniéndose así, el compuesto **160** con un rendimiento del 82% (**Esquema 5.6**).



Esquema 5.6. Síntesis del compuesto **160** (82%).

- *Síntesis del compuesto **161**.*

Para la síntesis del compuesto **161** a partir del derivado **162** eran necesarios dos pasos: en primer lugar, se hizo reaccionar el derivado **162** con POCl₃ en DMF y 1,2-dicloroetano dando lugar así, al derivado **170** con un rendimiento del 71%. Posteriormente, se hizo reaccionar el compuesto **170** con el derivado fluorado **171** en piridina y CHCl₃ y así se obtuvo el derivado final **161** con un rendimiento aceptable de 63% (**Esquema 5.7**).



Esquema 5.7. Síntesis del compuesto 161.

Hay que destacar que la síntesis del núcleo de benzotriazol y acoplamiento de los derivados CPDT se realizó en la Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas de Ciudad Real, mientras que las reacciones de acoplamiento de los grupos electroaceptores periféricos fueron realizadas por el grupo de los doctores Fernando Langa y Pilar de la Cruz en Toledo debido a la gran experiencia que poseen en la realización de este tipo de reacciones y en la síntesis de compuestos con potencial aplicación como células solares orgánicas.^{370, 371, 372, 373}

5.3.3. Estudio fotofísico.

Una vez sintetizados los compuestos, se midieron los espectros de absorción UV-Visible en disoluciones de diclorometano a una concentración de 10⁻⁶ M (**Figura 5.16**).

³⁷⁰ M. Privado, P. de la Cruz, P. Malhotra, G. D. Sharma, F. Langa, *Solar Energy*, **2021**, 221, 393–401.

³⁷¹ F. G. Guijarro, P. Malhotra, G. Gupta, R. Caballero, P. de la Cruz, R. Singhal, G. D. Sharma, F. Langa, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 4763-4770.

³⁷² M. Privado, V. Cuesta, P. de la Cruz, M. L. Keshtov, R. Singhal, G. D. Sharma, F. Langa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 11739-11748.

³⁷³ R. Domínguez, N. F. Montcada, P. de la Cruz, E. Palomares, F. Langa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 3640–3648.

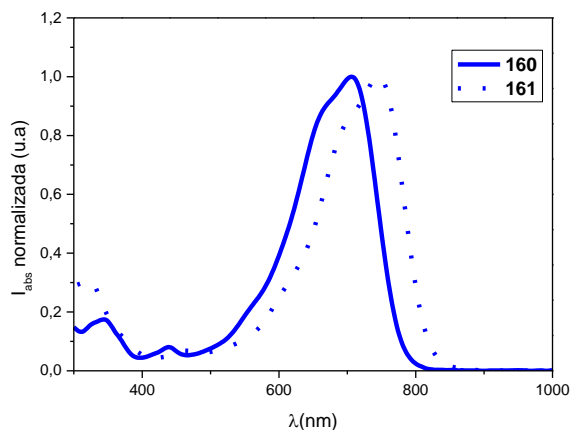


Figura 5.16. Espectros de absorción de los compuestos **160** y **161** en CH_2Cl_2 .

Como se puede observar en la **Figura 5.16** el compuesto **161** posee su banda de absorción más desplazada hacia el rojo en comparación con el compuesto **160**. Con el fin de conocer mejor el comportamiento de estos compuestos y poder asignar la transición electrónica correspondiente a las bandas de absorción, se realizó un estudio fotofísico teórico mediante cálculos TD-DFT, empleando la función de metaintercambio M06-2X y la base 6-311+G(2d,p).

En la **Figura 5.17** se muestran los espectros de absorción teóricos en CH_2Cl_2 y en la **Tabla 5.5** se resumen las principales transiciones electrónicas calculadas para los compuestos **160** y **161**.

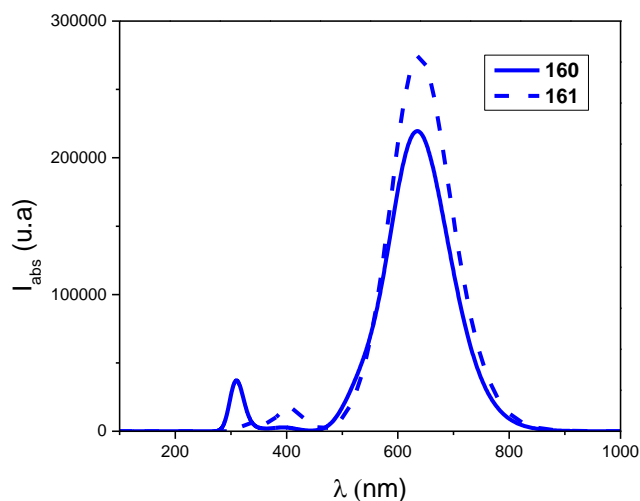


Figura 5.17. Espectros de absorción teóricos de los compuestos **160** y **161** obtenidos mediante cálculos TD-DFT a nivel PCM(CH_2Cl_2)/M062x/6-31G(d)//PCM(CH_2Cl_2)/M062x/6-311+G(2d,p).

Tabla 5.5. Transiciones electrónicas calculadas asociadas a los espectros de absorción de los compuestos **160** y **161** según TD-DFT PCM(CH₂Cl₂)/M062x/6-31G(d)//PCM(CH₂Cl₂)/M062x/6-311+G(2d,p)). Sólo se describen las transiciones con $f \geq 0,1$ y una contribución mayor al 10%.

Compuesto	Transición electrónica	E(eV)	λ (nm)	f	OM (coeficiente %)
160	$S_0 \rightarrow S_1$	1,95	636,92	2,97	H→L (82), H-1→L+1 (13)
	$S_0 \rightarrow S_2$	2,28	543,53	0,51	H-1→L (33), H→L+1 (62)
	$S_0 \rightarrow S_9$	4,00	309,64	0,47	H-6→L (16), H-3→L (18), H-1→L+2 (16)
161	$S_0 \rightarrow S_1$	1,94	639,96	3,71	H→L (78), H-1→L+1 (15)
	$S_0 \rightarrow S_2$	2,23	556,04	0,43	H-1→L (37), H→L+1 (53)
	$S_0 \rightarrow S_4$	3,05	407,01	0,19	H-1→L (11), H-1→L+2 (26), H→L+1 (13), H→L+3 (35)

E: Energía de la transición, λ : Longitud de onda de la transición, f: Fuerza de oscilador de la transición, OM: Orbitales Moleculares implicados en la transición (H: HOMO, L: LUMO), S_x : Estado excitado singlete $n^\circ X$

Como se puede observar en la **Figura 5.17** y en la **Tabla 5.5**, los resultados obtenidos por cálculos computacionales están totalmente de acuerdo con los resultados experimentales. En los espectros de absorción teóricos (al igual que en los experimentales) se observa una banda predominante que está asociada en ambos casos a la transición electrónica $S_0 \rightarrow S_1$, la cual está poblada principalmente por los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO. Como consecuencia, los máximos de los espectros de absorción experimentales siguen la tendencia de las energías de los band-gap HOMO-LUMO calculadas. De esta manera, el compuesto **161** que posee un menor valor de band-gap que el compuesto **160**, presenta su máximo de absorción más desplazado hacia el rojo.

Por otro lado, se estudió la influencia de la polaridad del disolvente empleado en las propiedades fotofísicas de absorción de estos compuestos y se observó que para ambos compuestos se producía un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción conforme aumentaba la polaridad del disolvente empleado, mostrando estos compuestos un comportamiento solvatocrómico (**Figura 5.18**). Hay que destacar que este comportamiento solvatocrómico es más significativo en el compuesto **160** que en el compuesto **161**.

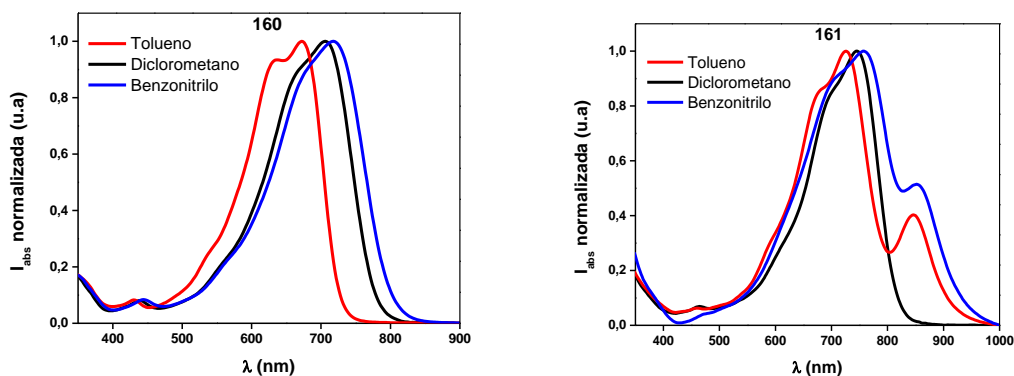


Figura 5.18. Espectros de absorción de los compuestos **160** (izquierda) y **161** (derecha).

Estos desplazamientos solvatocrómicos, indican que los valores de los momentos dipolares de los compuestos en el estado excitado (μ_{exc}) son mayores que los valores correspondientes al estado fundamental (μ_f). Para comprobarlo, se obtuvieron los valores teóricos de los momentos dipolares de **160** y **161** mediante el empleo de cálculos TD-DFT a nivel B3LYP/6-31G (d,p) comprobándose así, que efectivamente se producía un aumento en los valores de los momentos dipolares de los compuestos al pasar del estado fundamental al estado excitado (**Tabla 5.6**).

Tabla 5.6. Momentos dipolares teóricos relativos a los estados fundamental y excitado de los compuestos **160** y **161** obtenidos mediante cálculos TD-DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Compuesto	μ_f (Debyes)	μ_{exc} (Debyes)
160	11,98	12,24
161	4,42	4,57

Por último, con el objetivo de demostrar la gran correlación existente entre los resultados experimentales y teóricos, se predijeron los espectros de absorción en diversos disolventes, pudiendo observarse que al igual que en los espectros experimentales, en los espectros teóricos también se producía un desplazamiento de las bandas a medida que aumentaba la polaridad del disolvente empleado, siendo este efecto más acusado en el compuesto **160** (**Figura 5.19** y **Tabla 5.7**).

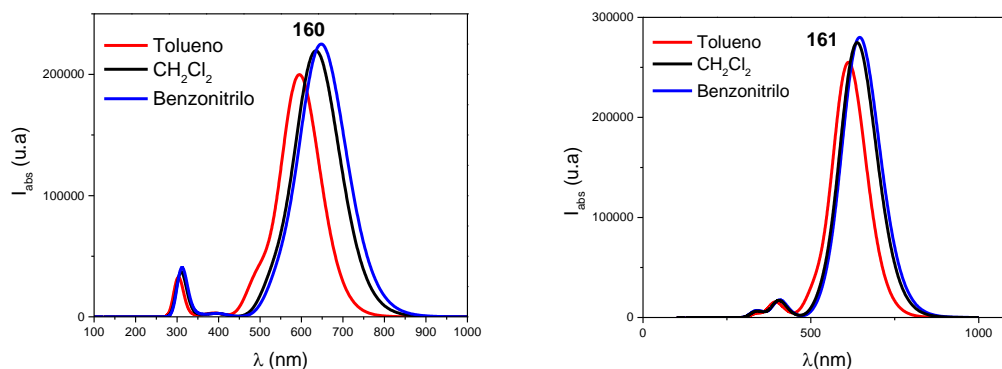


Figura 5.19. Espectros de absorción teóricos de los compuestos **160** (izquierda) y **161** (derecha) en distintos disolventes con diferentes polaridades.

Tabla 5.7. Datos fotofísicos más significativos relativos a los compuestos **160** y **161** en distintos disolventes con diversas polaridades. Entre paréntesis se muestran los valores obtenidos mediante cálculos computacionales a nivel PCM(CH₂Cl₂)/M062x/6-31G(d)//PCM(CH₂Cl₂)/M062x/6-311+G(2d,p).

Disolvente	ϵ	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
		160	161
Tolueno	2,38	672 (596)	726 (613)
Diclorometano	8,93	706 (637)	746 (640)
Benzonitrilo	25,2	718 (650)	758 (644)

El comportamiento solvatoocrómico que presenta predominantemente el compuesto **160**, puede ser de gran importancia a la hora de diseñar compuestos o dispositivos con longitudes de onda de absorción sintonizables.

5.3.4. Estudio electroquímico

Se realizó una caracterización electroquímica mediante Voltamperometría cíclica y Voltamperometría de onda cuadrada Osteryoung (OSWV) de los compuestos **160** y **161**. Ambas medidas se llevaron a cabo en o-DCB/Acetonitrilo (4:1) bajo argón, empleando disoluciones de perclorato de tetrabutilaminio 0,1M como electrolito de fondo y velocidades de barrido de 100 mV/s (**Figuras 5.20 y 5.21**).

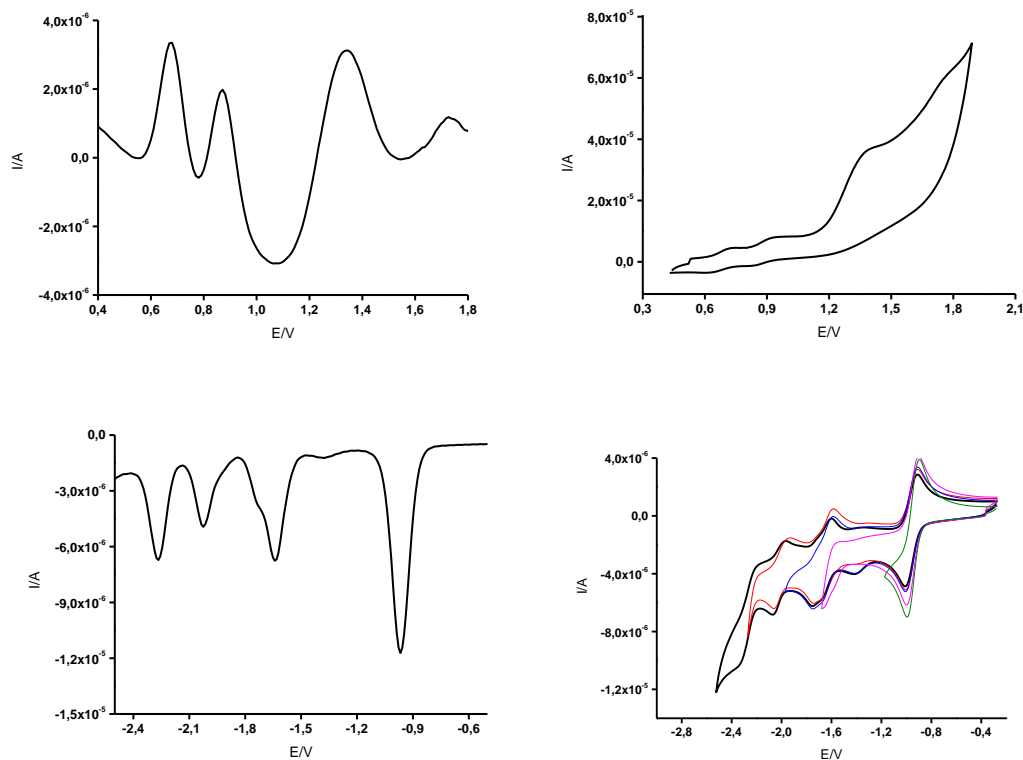


Figura 5.20. Voltamperogramas de onda cuadrada (izquierda) y cíclicos (derecha) relativos a la oxidación (arriba) y reducción (abajo) de **160**.

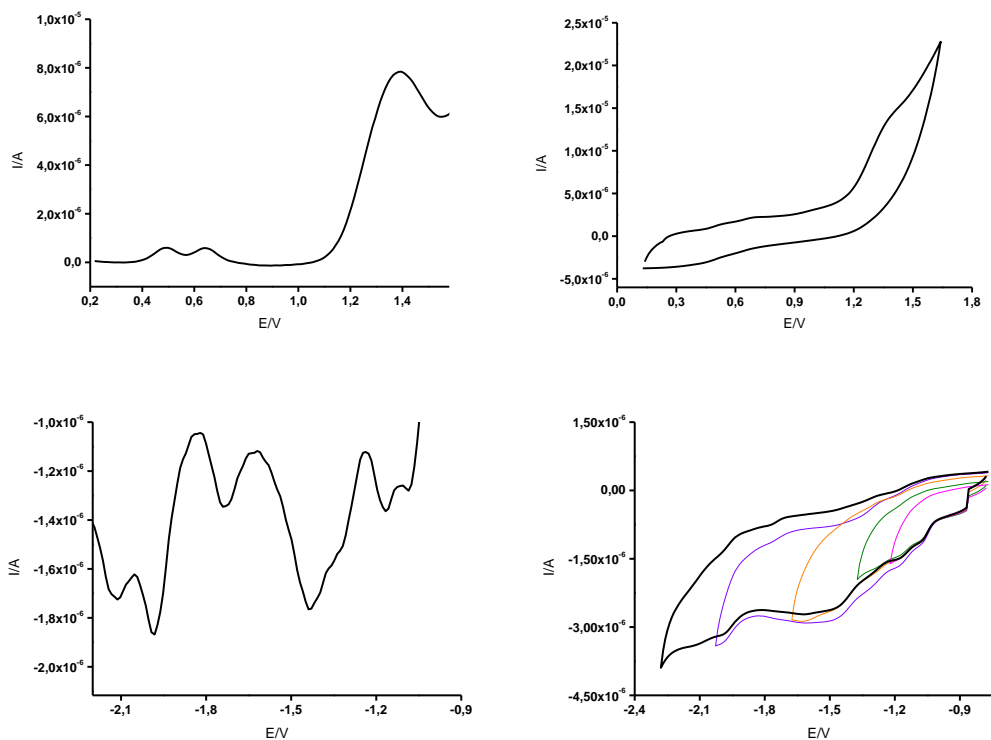


Figura 5.21. Voltamperogramas de onda cuadrada (izquierda) y cíclicos (derecha) relativos a la oxidación (arriba) y reducción (abajo) de **161**.

En la **Tabla 5.8** se muestran los potenciales de oxidación y reducción obtenidos para **160** y **161** y tal y como era de esperar, el compuesto **161** presenta un menor valor de potencial de oxidación que el compuesto **160** debido al menor carácter electroceptor del grupo presente en su estructura con respecto a los grupos cianos presentes en el compuesto **160**. Asimismo, se calcularon los potenciales redox teóricos a nivel PCM(CHCl₃)/M062x/6-31G(d)//PCM(CHCl₃)/M062x/6-311+G(2d,p) para el electrodo de Ag/AgCl. Estos estudios no proporcionan valores precisos de potenciales redox, pero siguen la misma tendencia que los valores obtenidos experimentalmente, es decir, el potencial de oxidación teórico del compuesto **160** es mayor al obtenido para el compuesto **161**.

Tabla 5.8. Potenciales redox de los compuestos **160** y **161**. Entre paréntesis aparecen los potenciales redox teóricos calculados a nivel PCM(CHCl₃)/M062x/6-31G(d)//PCM(CHCl₃)/M062x/6-311+G(2d,p) para el electrodo de Ag/AgCl.

Compuesto	E_{ox}^1 (V)	E_{red}^1 (V)
160	0,67 (1,38)	-0,97 (-0,69)
161	0,49 (1,19)	-1,08 (-0,88)

Posteriormente, se calcularon los valores de los orbitales HOMO y LUMO experimentales en función de los potenciales redox. Los valores de energía de los orbitales HOMO se calcularon con respecto al ferroceno como referencia. Las energías de los orbitales LUMO aproximadas de ambos compuestos se calcularon a partir del primer potencial de reducción. En la **Tabla 5.9** se puede observar que el compuesto **161** muestra un menor band-gap que el compuesto **160**, al igual que se deducía mediante cálculos computacionales, existiendo una excelente concordancia entre los valores experimentales y teóricos.

Tabla 5.9. Valores energéticos correspondientes a los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO de los compuestos **160** y **161** calculados experimentalmente a partir de los potenciales redox. Entre paréntesis se muestran los valores calculados a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Compuesto	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Band-gap (eV)
160	-5,77 (-5,77)	-4,13 (-3,89)	1,64 (1,87)
161	-5,59 (5,47)	-4,02 (-3,62)	1,57 (1,85)

5.3.5. Energías de reorganización

Con el objetivo de estudiar el potencial que tienen los compuestos sintetizados para comportarse como semiconductores tipo p, n, o ambipolares, se obtuvieron las energías de reorganización para el transporte de huecos y electrones.

Como se ha explicado en el **Capítulo 1**, la energía de reorganización es un parámetro teórico que expresa la energía necesaria para modificar la geometría de una molécula al pasar de un estado neutro a un estado cargado (aniónico o catiónico), tras la transferencia de carga entre dos moléculas vecinas. Generalmente, un valor de energía de reorganización bajo está relacionado con un transporte de carga más eficiente.

Las energías de reorganización de los compuestos orgánicos a estudiar se han calculado siguiendo el procedimiento descrito en bibliografía,³⁷⁴ empleando el nivel de cálculo B3LYP y la base 6-31G (d,p) (**Tabla 5.10**).

Tabla 5.10. Energías de reorganización calculadas a nivel B3LYP-6-31G (d,p) para los derivados **160** y **161**.

Compuesto	λ_h	λ_e
160	0,18	0,17
161	0,20	0,22

Como puede observarse en la **Tabla 5.10**, las energías de reorganización obtenidas para el transporte de huecos son muy similares a las obtenidas para el transporte de electrones, lo que quiere decir que estos compuestos tienen tendencia a comportarse como semiconductores ambipolares. Las energías de reorganización obtenidas tienen valores entre 0,17 y 0,22 eV, y estos valores están en el mismo orden que otros materiales de referencia de transporte de huecos y electrones descritos en la literatura.

El compuesto **160** presenta menores valores de energías de reorganización que el compuesto **161** y esto puede ser debido a que el esqueleto de este compuesto posee una mayor planaridad, lo que indica que los cambios de geometría entre las especies neutra y cargada no deben ser muy grandes.

En base a estos resultados, se puede concluir que estos compuestos tienen la misma probabilidad de comportarse como semiconductores tipo p, que como semiconductores tipo n, es decir, que tienen tendencia a comportarse como semiconductores ambipolares, pero hay que recordar que, además de las propiedades

³⁷⁴ a) M. C. Ruiz Delgado, E. G. Kim, D. A. da Silve, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3375-3387. b) J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4971-5003. c) V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Bredas, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926-952.

derivadas de la estructura del compuesto, hay muchos más factores que afectan a las propiedades eléctricas de un semiconductor.

Cabe destacar que la excelente correlación obtenida entre los datos experimentales y los teóricos demuestran la potencialidad de los cálculos computacionales como herramienta predictiva para el diseño de compuestos con unas determinadas propiedades, evitando síntesis innecesarias, sobre todo cuando están implicadas estructuras tan complejas como las presentadas en este capítulo.

Tras llevar a cabo la síntesis y el estudio de las diversas propiedades estructurales y electrónicas de los derivados de benzotriazol **160** y **161**, los compuestos fueron enviados al grupo del doctor Ganesh D. Sharma de la Universidad de Deemen (Jaipur, India) para estudiar la aplicabilidad de los mismos en células solares, pero debido a los retrasos originados por la crisis sanitaria asociada al COVID-19, no ha sido posible completar este estudio en el momento de presentación de la Memoria.

5.4. Parte experimental

5.4.1. Técnicas generales.

- *Reacciones bajo radiación microondas*

Las reacciones llevadas a cabo bajo radiación microondas se realizaron en un reactor de haz focalizado de la marca CEM Discover™, utilizando matraces de vidrio de 10 mL de capacidad, transparentes a la radiación microondas. La temperatura se controla con un lector infrarrojo y los parámetros para el control de la reacción se siguen empleando el programa Sinergy diseñado por CEM.

- *Purificación mediante cromatografía.*

Las cromatografías en capa fina se llevaron a cabo en cromatofolios de la marca Merck de SiO₂ F254 con un espesor de 0,2 mm y para visualizarlos se empleó una lámpara ultravioleta de 254 nm. La purificación de los crudos de reacción se realizó mediante cromatografía en columna (CC) utilizando gel de sílice Merck tipo 60 (230-400 mesh).

- *RMN*

Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN se registraron en un espectrómetro Bruker Advance Neo, operando a 500,16 MHz para protón y 125 MHz para carbono 13. El espectrómetro está equipado con una sonda de última generación denominada iProbe (Bruker, Alemania). Los valores de los desplazamientos químicos (δ) aparecen en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertzios (Hz). Las multiplicidades se abrevian de la siguiente manera: s=singlete, d=doblete, t=tripleto, q=cuadrupleto, p=quintupleto, h=sextupleto, hept=septupleto, m=multiplero. Se

emplean tubos de RMN de 5 mm de alta calidad para contener las disoluciones. Cuando se utiliza cloroformo deuterado como disolvente, se emplea tetrametilsilano (TMS) como patrón interno (40 μ l en 100 mL de CDCl_3).

- *Puntos de fusión*

Los puntos de fusión de los productos sintetizados se determinaron con un bloque de punto de fusión B-565 de la marca Buchi.

- *Espectros de masas*

Los espectros de masas se obtuvieron mediante la técnica MALDI-TOF (*Matrix-Assisted Láser Desorption/ Ionization Time Of Flight*), la cual se llevó a cabo empleando un aparato Aitoflex II FOF/TOF Bruker spectrometer. El ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB) se utilizó como matriz de desorción. La muestra fue irradiada y desorbida con un láser de nitrógeno (337 nm), lanzándose al detector (TOF) tras ser ionizada y acelerada bajo un potencial de 20kV, y con un tiempo de extracción de iones según la masa a determinar. Para la obtención de los espectros se prepararon por separado dos disoluciones de la matriz y de la muestra en el disolvente apropiado, y se mezclaron en una proporción matriz/muestra 100/1 directamente en la placa de irradiación de la muestra.

- *Cálculos computacionales*

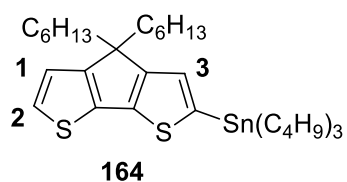
Los cálculos computacionales realizados en este capítulo se han llevado a cabo en el clúster del Servicio de Supercomputación de la UCLM. Estos cálculos se realizaron en el marco de la Teoría del funcional de la densidad (DFT, Density Functional Theory) con el programa Gaussian 16.

Las optimizaciones de geometría, las energías de reorganización y los valores de los momentos dipolares se realizaron utilizando el funcional B3LYP y la base 6-31G(d,p).

Los espectros de absorción y los potenciales redox teóricos han sido calculados a nivel M062x/6-311+G(2d,p).

5.4.2. Síntesis de compuestos

- *Síntesis de tributil(4,4-dihexil-4H-ciclopenta[1,2-b:5,4-b']ditiófen-2-il)estannano (164).*



En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 25 mL se añadió el compuesto 4,4-dihexil-4H-ciclopenta[1,2-b:5,4-b']ditiófenos (**163**) (0,2 g, 0,57 mmol), se disolvió en 2 mL de THF anhidro bajo atmósfera de argón, y la mezcla se enfrió a -78°C . Tras ello, se añadió *n*-BuLi (0,36 mL, 0,59 mmol) gota a gota y la mezcla de reacción se dejó con agitación durante 2 h a -78°C . A continuación, se añadió Bu_3SnCl (0,18 g, 0,57 mmol) y se dejó agitando durante 16 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se añadieron 15 mL de dietiléter a la mezcla y se lavó con agua (5 mL), la fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y el disolvente fue eliminado a presión reducida. De esta manera, se obtuvo un líquido viscoso marrón que se correspondía con el derivado **164** puro (0,32 g, 90%) sin necesidad de más purificación. Debido a la baja estabilidad ambiental de los derivados de estaño, este compuesto fue utilizado rápidamente tras llevar a cabo la síntesis.

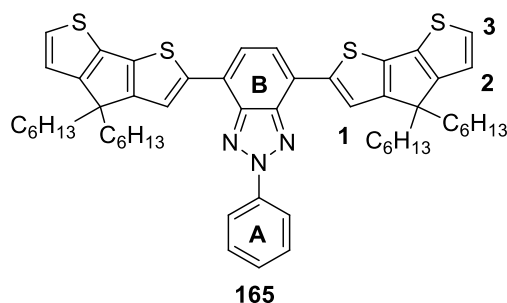
^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 7,09 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H_2), 6,91 (m, 2H, H_1 , H_3), 1,9-1,82 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,63-1,52 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,4-1,3 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,13-1,06 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,06-0,82 (m, 25H, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 0,75 (t, $J = 6,7$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0,58 (t, $J = 7,6$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

- *Síntesis de derivados 165 y 162.*

Procedimiento general:

Una mezcla formada por el correspondiente núcleo de benzotriazol (**105** o **52**) (1 equiv), el derivado **164** (2,2 equiv), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,09 equiv) y LiCl (3 equiv) fue irradiada bajo argón en un reactor microondas a una temperatura de 110°C durante 20 min. Tras ello, se eliminó el disolvente bajo presión reducida y los crudos de reacción se purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando hexano como eluyente, obteniéndose los derivados **165** y **162** puros.

- 4,7-bis(4,4-dihexil-4H-ciclopenta[1,2-b:5,4-b']ditiófen-2-il)-2-fenil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**165**).



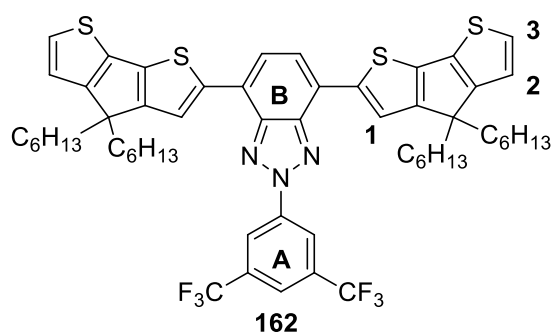
A partir del derivado de benzotriazol **105** (0,1 g, 0,28 mmol), el compuesto **164** (0,4 g, 0,63 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,018 g, 0,026 mmol) y LiCl (0,326 g, 0,85 mmol), se obtuvo el derivado **165** puro como un sólido viscoso color morado (0,053 g, 21%).

¹H-RMN (Acetona, 500 MHz) (ppm): 8,45 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, *o*-Ph(A)), 8,11 (s, 2H, Ph(B)), 7,7 (s, 2H, H₁), 7,6 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H, *m*-Ph(A)), 7,5 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, *p*-Ph(A)), 7,31 (d, *J* = 4,7 Hz, 2H, H₃), 7,0 (d, *J* = 4,7 Hz, 2H, H₂), 2,66 (d, *J* = 16,7 Hz, 8H, -CH₂), 1,9-1,8 (m, 32H, -CH₂), 0,65 (t, *J* = 6,6 Hz, 12H, -CH₃).

¹³C-RMN (Acetona, 125 MHz) (ppm): 159,1, 159,0, 142,4, 140,1, 139,5, 137, 7, 136,3, 129,8, 129,5, 126,2, 123,8, 122,4, 121,9, 121,6, 120,4, 53,8, 37,6, 31,5, 26,5, 24,5, 22,3, 18,4.

EM (m/z): Calculado para C₅₄H₆₅N₃S₄ M⁺ 883,41, encontrada 884,42 (M+1⁺).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-bis(4,4-dihexil-4H-ciclopenta[1,2-b:5,4-b']ditiófen-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**162**).



A partir del núcleo de benzotriazol **52** (0,1 g, 0,2 mmol), el derivado **164** (0,29 g, 0,44 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,0129 g, 0,018 mmol) y LiCl (0,026 g, 0,61 mmol), se obtuvo el derivado **162** como un sólido viscoso color morado (0,103 g, 50%).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) (ppm): 8,97 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,02 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,99 (s, 2H, Ph(B)), 7,69 (s, 2H, H₁), 7,25 (d, *J* = 4,9 Hz, 2H, H₃), 6,99 (d, *J* = 4,9 Hz, 2H, H₂), 1,96 – 1,89 (m, 8H, -CH₂), 1,24-1,07 (m, 32H, -CH₂), 0,8 (t, *J* = 7 Hz, 12H, -CH₃).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) (ppm): 159,0, 143,4, 141,1, 139,0, 138,1, 136,5, 133,5, 133,2, 128,4, 125,8, 124,0, 123,3, 121,8, 121,5, 120,6, 118,6, 53,8, 37,8, 31,6, 29,7, 24,6, 22,6, 14,0.

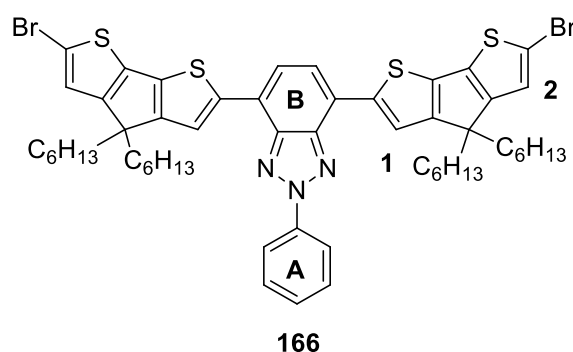
EM (m/z): Calculado para $\text{C}_{56}\text{H}_{63}\text{F}_6\text{N}_3\text{S}_4$ M^+ 1019,38, encontrada 1020,38 ($\text{M}+1^+$).

- *Síntesis de derivados de 166 y 167*

Procedimiento general:

A un matraz de fondo redondo se añadió el derivado de CPDT correspondiente (**165** o **162**) (1 equiv) y se puso bajo atmósfera inerte a 0°C . Tras ello, se añadió NBS (2,2 equiv) y la mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente durante 5 h. Transcurrido este tiempo, se añadieron 2 mL de agua a la mezcla de reacción y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). La fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. Los crudos de reacción se purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice empleando hexano como eluyente, obteniéndose los compuestos **166** y **167** puros.

- *4,7-bis(6-bromo-4,4-dihexil-4H-ciclopenta[1,2-b:5,4-b']ditiofen-2-il)-2-fenil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (166).*



A partir del derivado **165** (0,09 g, 0,1 mmol) y NBS (0,039 g, 0,22 mmol) se obtuvo el derivado **166** puro como un sólido de color negro (0,06 g, 57%).

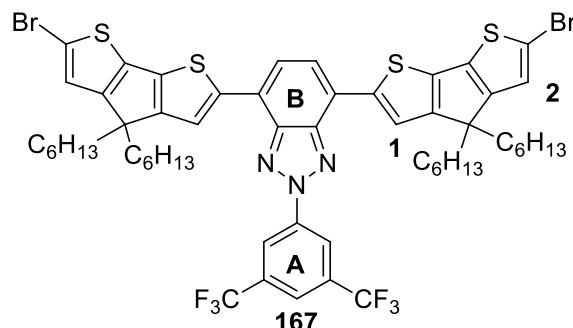
P.f: $100-102^\circ\text{C}$

^1H -RMN (Acetona, 500 MHz) (ppm): 8,56 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H, o-Ph(A)), 8,25 (s, 2H, Ph(B)), 7,82 (s, 2H, H_1), 7,74 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, m-Ph(A)), 7,64 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, p-Ph(A)), 7,31 (s, 2H, H_2), 1,92-1,8 (m, 8H, $-\text{CH}_2$), 1,25-1,12 (m, 32H, $-\text{CH}_2$), 0,8 (t, $J = 6,69$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (Acetona, 125 MHz) (ppm): 159,1, 159,0, 142,4, 140,1, 139,5, 137,7, 136,2, 129,8, 129,5, 123,8, 122,4, 121,8, 121,6, 120,4, 53,8, 37,6, 37,4, 31,5, 24,5, 22,4, 13,4.

EM (m/z): Calculado para $C_{54}H_{63}Br_2N_3S_4 M^+$ 1039,23, encontrada 1042,24 ($M+1^+$).

- 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4,7-bis(6-bromo-4,4-dihexil-4H-ciclopenta[1,2-b:5,4-b']ditiofen-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**167**).



A partir del derivado **162** (0,1 g, 0,098 mmol) y NBS (0,038 g, 0,22 mmol), se obtuvo el derivado **167** puro como un sólido de color morado (0,113 g, 98%).

P.f: 88-90°C

1H -RMN ($CDCl_3$, 500 MHz) (ppm): 8,95 (s, 2H, *o*-Ph(A)), 8,02 (s, 1H, *p*-Ph(A)), 7,96 (s, 2H, Ph(B)), 7,68 (s, 2H, H₁), 7,01 (s, 2H, H₂), 1,92-1,8 (m, 8H, -CH₂), 1,25-1,12 (m, 32H, -CH₂), 0,8 (t, *J* = 6,69 Hz, 12H, -CH₃).

^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 125 MHz) (ppm): 157,3, 142,3, 140,0, 138,4, 136,5, 135,9, 132,5, 132,2, 127,4, 123,8, 123,0, 122,3, 120,3, 119,6, 117,5, 110,9, 53,6, 36,6, 30,5, 28,7, 23,6, 21,6, 13,0.

EM (m/z): Calculado para $C_{56}H_{61}Br_2F_6N_3S_4 M^+$ 1175,20, encontrada 1178,19 ($M+1^+$).

Las síntesis de los derivados de 2H-benzo[d][1,2,3]triazol **52** y **105** mencionados en este capítulo están descritas en los **Capítulos 1** y **2**, y las reacciones de acoplamiento de los diferentes grupos electroaceptores para dar lugar a los compuestos **160** y **161** no están descritas en este capítulo puesto que fueron realizadas por el grupo de los doctores Fernando Langa y Pilar de la Cruz de la UCLM (Toledo).

5.5. Conclusiones

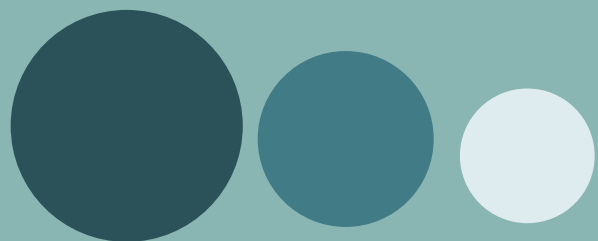
En el presente capítulo se ha llevado a cabo un estudio computacional de varios derivados de benzotriazol propuestos a ser estudiados como semiconductores en células solares orgánicas. La obtención de los valores energéticos de los orbitales moleculares frontera y los espectros de absorción teóricos permitía seleccionar los compuestos más prometedores para ser sintetizados y evitar síntesis innecesarias.

Se sintetizaron los derivados de benzotriazol seleccionados y se estudiaron las propiedades fotofísicas, redox y estructurales de estos compuestos de manera

experimental y teórica, mostrando estos resultados una gran correlación teórico-experimental y demostrando, por tanto, la gran importancia de la Química Computacional.

Gracias a estos estudios se espera que estos compuestos tengan un gran potencial de aplicación como semiconductores en células solares orgánicas, pero debido a los retrasos ocasionados por el COVID, no se ha podido completar el estudio en el momento de entregar esta Memoria.

Conclusiones



En la presente memoria se ha llevado a cabo el diseño y síntesis de diversos compuestos heterocíclicos basados en los núcleos de 2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol y 1,8-naftalenimida a través de diferentes reacciones de acoplamiento cruzado C-C como son: reacción de Hiyama, reacción de Heck, reacción Sonogashira y reacción de Stille. El empleo de estas rutas sintéticas y la versatilidad sintética que presentan los compuestos orgánicos han permitido una fácil modulación de estos núcleos y con ello, la obtención de diferentes compuestos con distintas funcionalidades.

Por otro lado, en algunos casos se ha utilizado la Química Computacional como herramienta predictiva para seleccionar los candidatos más prometedores a preparar y evitar así, síntesis innecesarias.

Algunos de los derivados de estos dos núcleos han mostrado comportamiento como semiconductores orgánicos en OFETs con movilidades moderadas: cuatro de ellos como semiconductores tipo p capaces de transportar huecos y uno de ellos como semiconductor ambipolar capaz de transportar tanto huecos como electrones.

Se ha estudiado la capacidad de autoensamblaje y las propiedades como guías de onda óptica de estos derivados probados como semiconductores en OFETs y otros nuevos derivados del núcleo de benzotriazol en los que se ha introducido un anillo de pirazina y diversos grupos dadores en la parte vertical de la molécula. Algunos de estos derivados han dado lugar a estructuras supramoleculares capaces de propagar la luz, comportándose así como guías de onda óptica. Gracias a este estudio se ha podido obtener una relación estructura/propiedad entre el band-gap teórico del compuesto estudiado y el color de emisión de la guía de onda formada por autoensamblaje del mismo. De esta manera, los cálculos teóricos nos pueden ayudar a diseñar nuevos compuestos con el color de emisión deseado. Además, es importante destacar que dos de los derivados estudiados han mostrado comportamiento como guías de onda ópticas y como semiconductores en OFETs lo que los convierte en firmes candidatos para poder ser aplicados en OFEWs.

Los derivados del núcleo de 1,8-naftalenimida han sido probado como láseres orgánicos preparando películas poliméricas dopadas con distintas concentraciones de estos derivados, mostrando dos de ellos emisión ASE y láser.

Se ha llevado a cabo un estudio fotofísico en condiciones de excitación OP y TP de 4 familias de compuestos derivados de los núcleos de benzotriazol y benzotiadiazol, mostrando todos ellos una gran aplicabilidad como cromóforos capaces de absorber dos fotones. Con este estudio se ha podido establecer una relación estructura/propiedad ya que a medida que aumenta la conjugación de la molécula o el carácter electrodador de los grupos periféricos empleados, aumentan los valores de secciones transversales de TPA.

Por último, se ha llevado a cabo el diseño y síntesis de nuevos derivados de benzotriazol que podrían tener potencial aplicación en el campo de las células solares.

Por tanto, el trabajo llevado a cabo en la presente Tesis Doctoral ha permitido la obtención de compuestos multifuncionales en los que a través de pequeñas modificaciones se pueden obtener materiales con aplicaciones en campos muy diversos.