

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

TESIS DOCTORAL


Espaciadores Vinilénicos en Oligómeros Aromáticos: Espectroscopia  
Molecular en el Límite de la Alta Correlación  $\pi$ —Electrónica

Paula Mayorga Burrezo

Málaga, 2015



AUTOR: Paula Mayorga Burrezo

 <http://orcid.org/0000-0002-2747-9344>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): [riuma.uma.es](http://riuma.uma.es)



D. **Juan Carlos Otero Fernández de Molina**, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga,

Certifica:

Que la Tesis Doctoral titulada "**Espaciadores Vinilénicos en Oligómeros Aromáticos: Espectroscopia Molecular en el Límite de la Alta Correlación  $\pi$ —Electrónica**" constituye la memoria que presenta Dña. Paula Mayorga Burrezo para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga, ha sido realizada bajo la dirección de los Doctores Juan Teodomiro López Navarrete y D. Juan Casado Cordón, en el Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Y para que así conste, firma el presente certificado en Málaga a 13 de Octubre de 2015.

Fdo: Juan Carlos Otero Fernández de Molina





D. **Juan Teodomiro López Navarrete**, Catedrático de Universidad y D. **Juan Casado Cordón**, Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga,

Certifican:

Que la memoria presentada por Paula Mayorga Burrezo bajo el título **“Espaciadores Vinilénicos en Oligómeros Aromáticos: Espectroscopia Molecular en el Límite de la Alta Correlación  $\pi$ —Electrónica”** para al grado de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Considerando que constituye una investigación de alta calidad en el campo de la espectroscopia de materiales moleculares, autorizamos mediante este escrito su presentación y defensa como Tesis Doctoral en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Málaga a 13 de Octubre de 2015.

Fdo: Juan Teodomiro López Navarrete

Fdo: Juan Casado Cordón



A los que ya no están y hubiesen  
disfrutado de este momento.

Para vosotros.





## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que, directa o indirectamente, han contribuido a la realización de esta Tesis Doctoral. En primer lugar a los directores de la misma, D. Juan T. López Navarrete y D. Juan Casado Cordón, por su dedicación durante estos años.

A los profesores Tobin J. Marks y Antonio Facchetti, por la oportunidad que me brindaron, permitiéndome realizar mi estancia predoctoral bajo su tutela en la Northwestern University, una de las experiencias más enriquecedoras de mi vida.

A los miembros del departamento de Química Física así como al personal de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga, por su disponibilidad y colaboración.

Y por último a mi familia y amigos, incluyendo en esta última categoría a todos mis compañeros, a los que considero como tales. Mi gran suerte ha sido estar rodeada de personas excelentes que han compartido conmigo estos momentos, enseñándome a valorar cada uno de ellos en su justa medida y apoyándome para alcanzar todos mis objetivos.

Muchas gracias a todos.



## ÍNDICE GENERAL

BLOQUE I. INTRODUCCIÓN .....	3
BLOQUE II. METODOLOGÍA .....	29
BLOQUE III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
SECCIÓN A. RIGIDIFICACIÓN COVALENTE	
A.1.— Oligómeros de Fenilenovinileno Rigidificados con Puentes de Carbono (COPVn).....	49
A.2.— Oligómeros de Fenilenovinileno Rigidificados con Puentes de Carbono Funcionalizados con Grupos Triarilaminas (ArNCOPVn) .....	77
SECCIÓN B. RIGIDIFICACIÓN INTRAMOLECULAR NO COVALENTE	
Oligómeros de Etilendioxitienilenovinileno (nEDOTV).....	101
SECCIÓN C. FLEXIBILIDAD ESTRUCTURAL	
C.1.— Oligómeros de Ciclopentaditiofenovinileno (nCPDTV) .....	123
C.2.— Oligómeros de Tienilenovinileno Funcionalizados con Grupos Perclorotrifenilmetilos (PTM•—nTV—•PTM).....	143
SECCIÓN D. FENÓMENOS DE VALENCIA MIXTA Y RIGIDEZ ESTRUCTURAL .....	163
BLOQUE IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS.....	189
ANEXOS	
ANEXO I. ABREVIATURAS .....	199
ANEXO II. NOMENCLATURA IUPAC .....	203
ANEXO III. PROCESOS DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN EN DETALLE .....	205
ANEXO IV. COMPENDIO DE ARTÍCULOS .....	231



## **BLOQUE I.- INTRODUCCIÓN**



## INTRODUCCIÓN

LA ELECTRÓNICA ORGÁNICA: UNA NECESIDAD DEL S. XXI .....	5
CONCEPTOS BÁSICOS EN ELECTRÓNICA ORGÁNICA .....	6
EL ÁTOMO DE CARBONO .....	6
ENLACE Y ORBITALES MOLECULARES .....	6
MOLÉCULAS $\pi$ —CONJUGADAS.....	7
OPTIMIZACIÓN DEL <i>GAP HOMO—LUMO</i> .....	9
Introducción de Anillos Aromáticos .....	10
Planarización de la Estructura $\pi$ —Conjugada.....	11
Funcionalización con Unidades Dadoras/Aceptoras de Electrones.....	14
GENERACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS .....	15
Dopado.....	15
Dualidad Aromático / Quinoide.....	15
PRINCIPALES APLICACIONES EN ELECTRÓNICA ORGÁNICA .....	17
Hilo Molecular.....	17
Dispositivos Electrónicos.....	18
OBJETIVOS Y MATERIALES A ESTUDIO .....	19
SECCIÓN A: RIGIDIFICACIÓN COVALENTE .....	21
SECCIÓN B: RIGIDIFICACIÓN INTRAMOLECULAR NO COVALENTE.....	22
SECCIÓN C: FLEXIBILIDAD ESTRUCTURAL .....	22
SECCIÓN D: FENÓMENOS DE VALENCIA MIXTA Y RIGIDEZ ESTRUCTURAL .....	24
REFERENCIAS.....	24







Figura I.- 1 La tecnología como motor de la sociedad actual.

## LA ELECTRÓNICA ORGÁNICA: UNA NECESIDAD DEL S. XXI

La sociedad del s. XXI puede ser descrita en base a su dependencia de las nuevas tecnologías. A día de hoy, el mundo desarrollado no concibe una sola actividad en la que éstas no estén implicadas, abarcando ámbitos tan dispares como la vida laboral, la sanidad, la educación y hasta las relaciones personales (Figura I.- 1). La industria, en su búsqueda de nuevas fuentes de beneficio es, en parte, responsable de la generación de esta dependencia<sup>1</sup>. Sin embargo, esta demanda acuciante ha puesto de manifiesto el gran impacto negativo que supone para la ecología la fabricación, el uso y el deshecho de los dispositivos electrónicos, basados, de forma general, en materiales derivados del silicio.

Uno de los grandes retos de la comunidad científica actual es el desarrollo de materiales (y sus técnicas de manufacturación) que permitan cubrir, e incluso adelantarse, a las exigencias de la sociedad anteponiendo, en la medida de lo posible, la protección del medio ambiente.

De forma complementaria a la sostenibilidad medioambiental descrita anteriormente, pero no por ello menos importante, se encuentran los dos requisitos que esta nueva tecnología debe cumplir: debe ser asequible y accesible. Ser económicamente rentable, tanto en su producción como en su distribución, es uno de los grandes desafíos que deben ser logrados si se pretende que sea una tecnología perdurable. Además, debe ser desarrollada e implantada en todos los entornos que configuran la vida diaria, no sólo de las sociedades avanzadas, sino alcanzar las zonas más deprimidas y contribuir a su progreso, que, de acuerdo al informe de Naciones Unidas de 2012<sup>2</sup>: “[...] asegure una justicia inter—generacional y un mundo digno para los niños del mañana, un mundo en el que los niños puedan crecer sanos, bien alimentados, fuertes y bien educados [...]”.

Con el fin de cumplir todas estas expectativas nace la *Electrónica Orgánica* (también conocida como *Electrónica Plástica* o *Electrónica de Polímeros*), una tecnología basada en polímeros semiconductores, cuya manufacturación y producción se realiza con un consumo energético

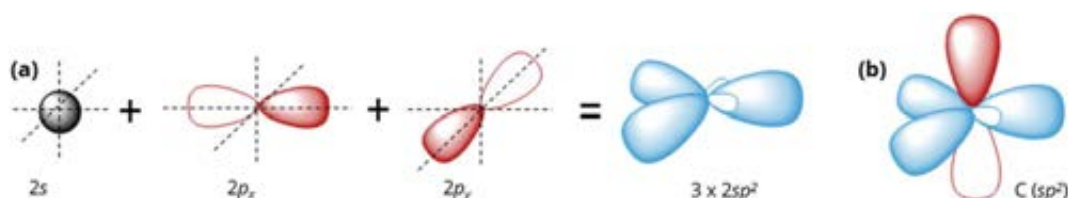


Figura I.- 2 (a) Orbitales atómicos implicados en la formación de orbitales  $sp^2$  y (b) Carbono de hibridación  $sp^2$ .

mucho menor al de la basada en el silicio y, por tanto, puede considerarse como una tecnología más ecológica o sostenible ambientalmente. La rentabilidad de su producción a gran escala debe posibilitar, no sólo la expansión del uso de los dispositivos electrónicos en sociedades avanzadas, sino la creación e implantación de instrumentos de bajo coste en zonas más devaluadas (por ejemplo: células solares independientes del suministro eléctrico o sensores para el análisis de aguas)<sup>3</sup> contribuyendo así al desarrollo social. Por último, la ciencia basada en el carbono ha conferido a los dispositivos electrónicos cualidades únicas que para la tecnología del silicio eran inalcanzables: biocompatibilidad o flexibilidad así como facilidad en el mecanizado, cumpliendo día a día, nuevos requerimientos.

Por todo ello, químicos, físicos o ingenieros contemplan su esfuerzo en el campo de la *Electrónica Orgánica* como una fuente de innovación, desarrollo y beneficios, justificando la investigación de nuevos materiales.

## CONCEPTOS BÁSICOS EN ELECTRÓNICA ORGÁNICA

### EL ÁTOMO DE CARBONO

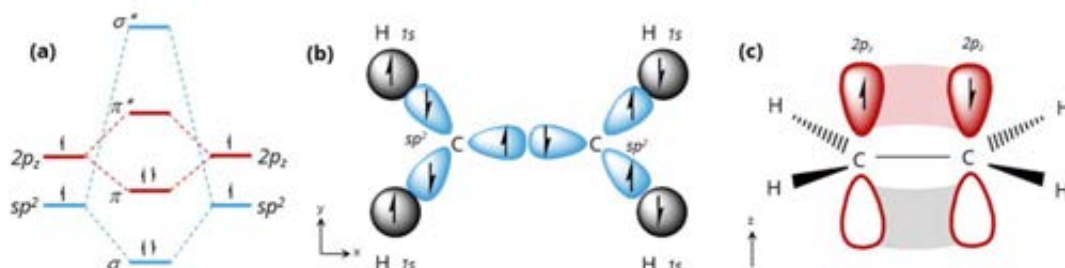
El átomo de carbono es un elemento del Grupo 14 de la tabla periódica, de número atómico 6 y cuatro electrones constituyendo su capa de valencia, de acuerdo a su configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Como resultado de dicha configuración electrónica, el estado fundamental del átomo de carbono es un triplete ( $^3P$ ).

Con el fin de explicar el enlace químico del átomo de carbono con otros átomos se hace conveniente introducir el concepto de *hibridación*<sup>4</sup>. Se conoce por hibridación de orbitales atómicos al proceso cuántico—matemático que implica la combinación de un número concreto de orbitales atómicos puros, para dar lugar a un mismo número de orbitales atómicos híbridos<sup>5</sup>. Según el número de orbitales implicados pueden distinguirse tres tipos de hibridaciones para el átomo de carbono: (i)  $sp$  originado por la combinación del orbital  $2s$  y un orbital  $p$ ; (ii)  $sp^2$ , ejemplificado en la Figura I.- 2 (a) como la combinación del  $2s$  con dos  $p$  y (iii)  $sp^3$ , que implica a todos los orbitales de la capa de valencia.

### ENLACE Y ORBITALES MOLECULARES

Una vez descrito el átomo de carbono y la hibridación de sus orbitales, el siguiente paso que debe darse es el estudio de la constitución de moléculas a través de la formación de enlaces químicos. Con este fin, y haciendo referencia a la *Teoría de Orbitales Moleculares*<sup>6</sup>, los orbitales atómicos se solapan, dando lugar a tantos orbitales moleculares como orbitales atómicos haya de partida<sup>7</sup>.

En la búsqueda de una molécula orgánica con enlaces múltiples (tipo  $\pi$ ) representativa de las estructuras que serán estudiadas a lo largo de la presente Tesis Doctoral, se ha elegido como ejemplo la molécula de etileno ( $CH_2CH_2$ ), constituida, además de por cuatro átomos de hidrógeno, por dos carbonos con hibridación  $sp^2$  (Figura I.- 2 (b)).



**Figura I.- 3** Para la molécula del etileno,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ : (a) Representación cualitativa del extracto del diagrama de orbitales moleculares; (b) Enlaces  $\sigma$  entre dos orbitales atómicos  $sp^2$ . (C—C) y un orbital  $s$  y un orbital  $sp^2$  (C—H) y (c) Enlace  $\pi$  entre los orbitales  $2p_z$ .

Entendiendo un *orbital molecular* como la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAOs, del inglés: *Linear Combination of Atomic Orbitals*), pueden encontrarse dos posibles escenarios: (i) que exista una interacción enlazante, originada por el solapamiento de dos orbitales atómicos, generando un orbital molecular enlazante y (ii) que el orbital molecular formado sea antienlazante. Este último, denotado con el símbolo “\*”, será siempre de energía superior a los orbitales atómicos por separado, mientras que los orbitales enlazantes serán de menor energía.

En la sección del diagrama de orbitales moleculares, mostrado en la Figura I.- 3 (a), para la molécula de etileno pueden distinguirse dos tipos de orbitales moleculares,  $\sigma$  y  $\pi$ , divididos a su vez en las categorías enlazante y antienlazante ( $\sigma^*$  y  $\pi^*$ ). En un orbital  $\sigma$ , la densidad electrónica localizada a largo del eje internuclear, da lugar al tipo de solapamiento de mayor fortaleza. En el caso del etileno, de los tres orbitales  $sp^2$  del átomo carbono, uno de ellos forma un enlace  $\sigma$  con un orbital  $sp^2$  del otro átomo de carbono Figura I.- 3 (b), mientras que los orbitales  $2p_z$  no hibridados generan un enlace  $\pi$  Figura I.- 3 (c). Como consecuencia de la formación del doble enlace, éste, en comparación con el enlace sencillo, (por ejemplo el de la molécula de etano,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ) se hace más corto (1.339 Å vs. 1.535 Å) y más fuerte (174 Kcal/mol vs. 90 Kcal/mol).<sup>7</sup>

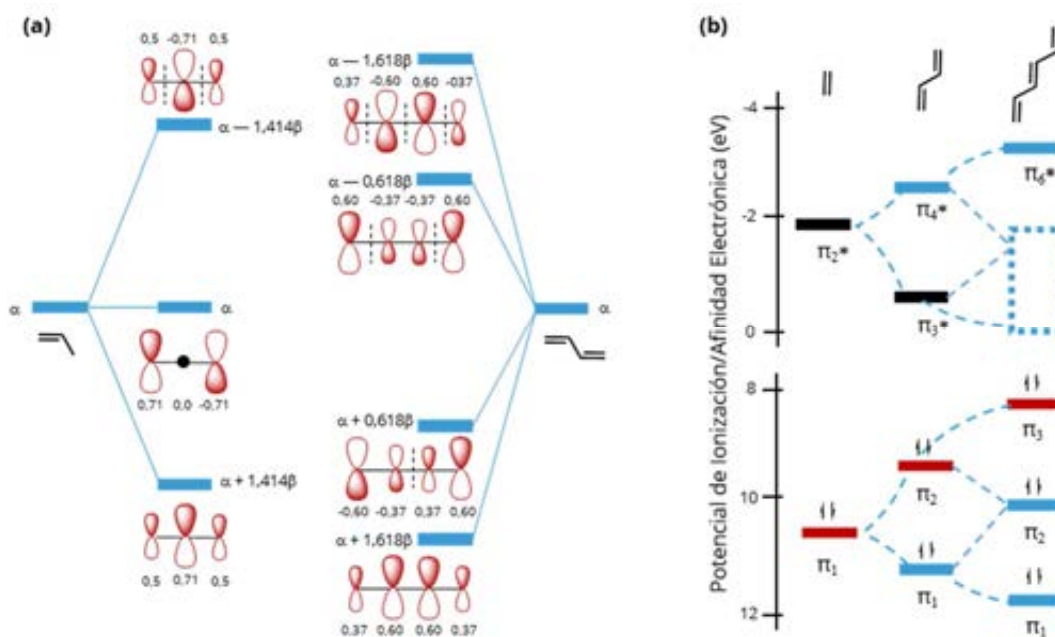
En el 1,3-butadieno, la adición de un enlace

doble genera la concatenación de enlaces tipo  $\pi$ , que se encuentra en el origen del fenómeno denominado como  $\pi$ -conjugación. De este modo, los orbitales  $\pi$  jugarán un papel fundamental en las propiedades de los materiales activos (o semiconductores) para la *Electrónica Orgánica*<sup>8</sup>.

## MOLÉCULAS $\pi$ -CONJUGADAS.

De acuerdo a la IUPAC, la definición de *sistema conjugado*<sup>9</sup> hace referencia a una entidad molecular cuya estructura puede ser representada en función de enlaces alternantes sencillos y múltiples. Conceptualmente, el ejemplo más sencillo de moléculas  $\pi$ -conjugadas puede asociarse a la familia de los oligoenos, estructuras lineales constituidas exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno que presentan la alternancia de enlaces dobles y sencillos. En esta familia quedan incluidas las moléculas de etileno y 1,3-butadieno nombradas anteriormente.

La Figura I.- 4 (a) presenta, de forma conjunta, todas las interacciones posibles entre los orbitales  $p_z$  que constituyen los orbitales  $\pi$  del 1,3-butadieno y del propileno (metil-etileno)<sup>10</sup>. Es interesante destacar cómo el orbital molecular  $\pi$  de menor energía se caracteriza por ser un orbital enlazante entre todos los orbitales  $p_z$  de los carbonos adyacentes que constituyen la cadena. Al no presentar ningún nodo en su función de onda, permite una total



**Figura 1.- 4** (a) Niveles de energía y coeficientes de los orbitales moleculares  $\pi$ , calculados mediante la teoría de Hückel, para propileno (izquierda) y 1,3—butadieno (derecha) donde  $\alpha$  es la energía de cada orbital  $p_z$  y  $\beta$  la interacción energética entre dos orbitales  $p_z$  adyacentes. Las líneas discontinuas entre orbitales  $p_z$  hacen referencia a los planos nodales existentes en cada orbital molecular. (b) Potenciales de ionización y afinidad electrónica (en eV) de los orbitales moleculares  $\pi$  para sistemas poliénicos lineales. El recuadro punteado alrededor de las posiciones de  $\pi_4$  y  $\pi_5$  en el caso del 1,3,5—hexatrieno indica el rango aproximado de sus valores<sup>10</sup>. En rojo y negro se han destacado los orbitales *HOMO* y *LUMO*, respectivamente, en cada caso.

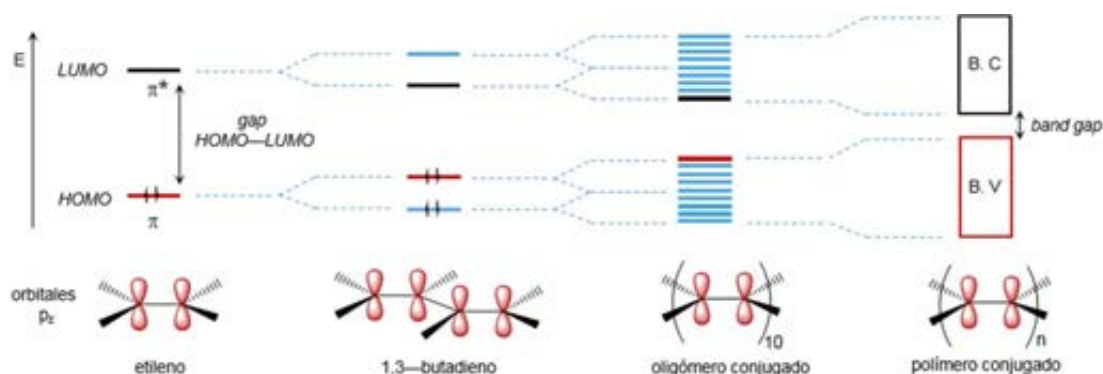
deslocalización de los electrones a través del orbital, explicando así la minimización de su energía. A partir de éste, los orbitales moleculares  $\pi$ , crecientes en energía, irán mostrando un número igualmente creciente de nodos en la función de onda hasta alcanzar al orbital molecular  $\pi$  más energético, aquel que presenta un nodo entre cada par de carbonos adyacentes.

De forma general, se le atribuye una mayor relevancia a los orbitales moleculares  $\pi$  “eléctricamente” activos, es decir, aquellos en los que se inyecta o extrae la carga, también denominados como orbitales moleculares frontera de naturaleza  $\pi$  (bien vacíos o completamente llenos). Por ello, las propiedades electrónicas de las moléculas (o materiales moleculares) estudiadas en la presente Tesis Doctoral serán discutidas en función de dichos orbitales.

Es necesario aclarar que se hará referencia a la comparación entre estos orbitales frontera en términos de mayor o menor deslocalización electrónica, asumiendo que no se encuentran entre los orbitales  $\pi$  de función de onda más deslocalizada.

La relevancia de la estructura y composición orbitálica de estos orbitales moleculares radica en la relación inversa existente entre la conductividad de un material y su *band gap*. Así, el valor de la conductividad en semiconductores es inversamente proporcional al *gap* energético entre el orbital ocupado de mayor energía (*HOMO*, del inglés: *Highest Occupied Molecular Orbital*) y el vacío de menor energía (*LUMO*, del inglés: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Este *gap* será referido como *gap HOMO—LUMO* a lo largo de la presente Tesis Doctoral.

En la Figura 1.- 4 (b) se muestra la evolución sistemática de la energía de los orbitales



**Figura I.- 5** Formación de las bandas de energía en polímeros conjugados, donde B. C equivale a banda de conducción y B. V. a banda de valencia. A diferencia de otras figuras, en este caso se ha optado por la representación de la probabilidad ( $\psi^2$ ) en lugar de la función de onda ( $\psi$ ), de ahí que todos los lóbulos de los orbitales  $p_z$  sean del mismo color.

moleculares  $\pi$  de las cadenas más pequeñas de la familia de los oligoenos lineales (etileno, 1,3-butadieno y 1,3,5-hexatrieno), asignando colores diferentes a los orbitales frontera de cada sección: en rojo los orbitales *HOMO* y en negro los orbitales *LUMO*. Puede apreciarse cómo, a medida que aumenta el número de electrones  $\pi$  que constituyen la cadena, los correspondientes orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  se desestabilizan y estabilizan respectivamente, de modo simétrico, dando cuenta del efecto definido anteriormente como  $\pi$ -conjugación. De este modo, puede deducirse que un aumento de la  $\pi$ -conjugación está asociado a una disminución progresiva del *gap HOMO-LUMO*.

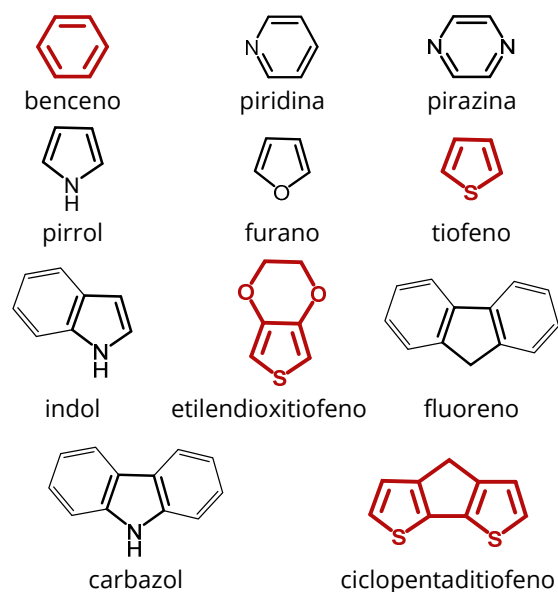
A la evolución de las propiedades electrónicas de las moléculas  $\pi$ -conjugadas en función del número de electrones  $\pi$  y de la dimensión de la cadena se le conoce como *Aproximación Oligomérica*<sup>11,12</sup>. Ésta, llevada al límite del polímero (en este caso el poliacetileno,  $n^\circ$  infinitos de enlaces  $\pi$ -conjugados), permite la obtención de información del *gap HOMO-LUMO* o, más correctamente, la diferencia de energías entre la banda de valencia y la de conducción, de acuerdo a los términos de física del estado sólido, en la cadena infinita (Figura I.- 5).

Como resumen de esta sección pueden extraerse los siguientes conceptos: (i) la alternancia de

enlaces dobles y sencillos entre átomos de carbono en una molécula permite un solapamiento de los orbitales  $p_z$ , constituyéndose así los orbitales moleculares tipo  $\pi$  de los mismos. (ii) Aumentando el número de orbitales  $p_z$  se consigue, además de un mayor número de orbitales  $\pi$ , un incremento de la deslocalización de los electrones  $\pi$ . Por consiguiente, la diferencia de energía entre los orbitales frontera disminuirá de forma progresiva con el tamaño de la cadena conjugada o con el  $n^\circ$  de electrones  $\pi$ -conjugados. (iii) A lo largo de la presente Tesis Doctoral se definirá como molécula más conjugada aquella que, en comparación con las estructuras que constituyan una misma familia, presente un menor *gap HOMO-LUMO*, permitiendo una mayor deslocalización de los electrones  $\pi$ .

#### OPTIMIZACIÓN DEL *GAP HOMO-LUMO*.

En la sección anterior se ha puesto de manifiesto la importancia del *gap HOMO-LUMO* y cómo aumentando la longitud de las cadenas conjugadas puede reducirse su valor (Figura I.- 5). Sin embargo, resulta evidente pensar que toda aquella modificación sobre la estructura química de las moléculas que provoque una disminución de dicho *gap*, contribuirá a las propiedades ópticas y eléctricas de las moléculas o semiconductores orgánicos en cuestión.



**Figura I.- 6** Principales unidades constituyentes de oligómeros aromáticos<sup>13</sup>, destacándose en rojo las estructuras estudiadas en la presente Tesis Doctoral.

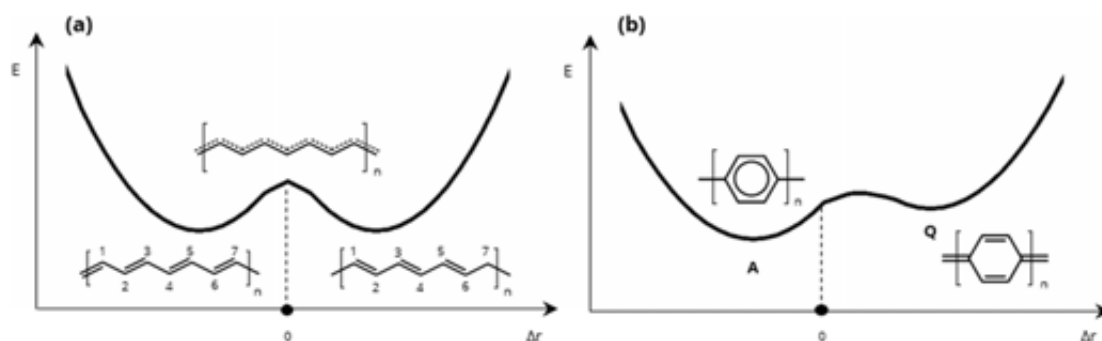
**Introducción de Anillos Aromáticos.** A lo largo de este capítulo introductorio se han empleado oligómeros de la familia de los oligoenos para la ejemplificación de moléculas  $\pi$ -conjugadas. A pesar de ser los ejemplos más utilizados, dada su simplicidad conceptual, su desarrollo e implementación como materiales electroactivos en dispositivos ha estado impedida por su baja solubilidad y elevada inestabilidad química<sup>14</sup>.

Una de las estrategias más extendidas para paliar las deficiencias de los oligoenos ha sido la introducción de anillos aromáticos. La Figura I.- 6 muestra algunas de las principales unidades constituyentes de los denominados *oligómeros aromáticos*<sup>13</sup>, de acuerdo a la terminología empleada de forma más generalizada y a la que se hace referencia en el título de la presente Tesis Doctoral. Son muchas las posibilidades que estas unidades ofrecen a la síntesis orgánica para el diseño de nuevos oligómeros conjugados, apareciendo comúnmente de forma combinada. Además, presentan posiciones electroactivas,

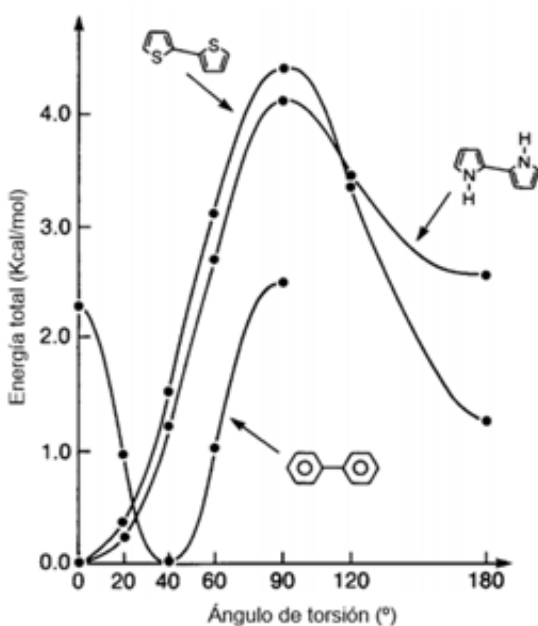
fuera del plano de conjugación lineal, que permiten: (i) la funcionalización con cadenas alquílicas, mejorando la solubilidad de las moléculas y (ii) la generación de estructuras ramificadas o dendriméricas, base de la química supramolecular<sup>15</sup>. La primera ventaja obtenida de la inclusión de estas unidades en el diseño de moléculas conjugadas viene dada por la estabilización adicional que encuentran las estructuras generadas debido a la aromaticidad de los anillos<sup>16</sup>.

Según la IUPAC<sup>9</sup>, el término *aromaticidad* hace referencia a la estructura espacial y electrónica de sistemas moleculares cíclicos en los que se percibe el efecto de la deslocalización electrónica cíclica. Ésta produce un aumento de la estabilidad termodinámica y una tendencia a mantener su identidad estructural en el curso de las transformaciones químicas. Por ello, a diferencia de las cadenas oligoénicas, los oligómeros aromáticos garantizan la estabilidad química.

De forma sencilla, en una molécula  $\pi$ -conjugada se pueden definir como estructuras resonantes aquellas que difieren entre sí únicamente en la distribución de los electrones  $\pi$ . Es decir, manteniendo la alternancia de enlaces dobles y simples, se varía la posición relativa que ocupa cada uno de ellos. En una cadena oligoénica, de acuerdo con el principio de Peierls<sup>17</sup>, el diagrama de energía potencial describe dos mínimos isoenergéticos o degenerados, correspondientes a cada una de las estructuras resonantes o mesoméricas. Sin embargo, la estructura con distancias de enlaces equivalentes entre cada uno de los átomos de carbono adyacentes, aquella totalmente deslocalizada, representa un máximo local (Figura I.- 7 (a)). En cuanto a los oligómeros aromáticos, tomando como ejemplo una cadena constituida por anillos de benceno enlazados en las posiciones *para*-, o cadena de oligo-*p*-fenileno, pueden encontrarse dos estructuras resonantes (Figura I.- 7 (b)):



**Figura I.- 7** Representación cualitativa de los diagramas de energía potencial junto con las estructuras resonantes de (a) una cadena oligoénica (considerando su disposición *trans*—) y (b) una cadena oligofenilénica, en la que se distinguen la contribución aromática, A (de mayor peso en esta representación) y la quinoide, Q<sup>13a</sup>.



**Figura I.- 8** Evolución, en función del ángulo de torsión entre anillos de las energías totales (en Kcal/mol) calculadas a nivel STO— para bifenil, 2,2'—bipirrol y 2,2'—bitiofeno. Figura tomada de la ref.<sup>18</sup>

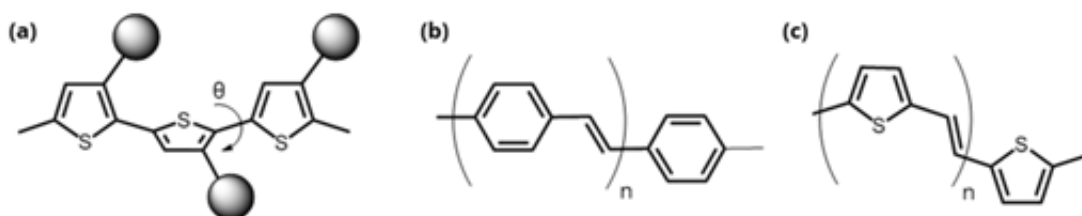
(i) la primera, de naturaleza aromática dentro de los anillos de benceno unidos por un enlace interanular sencillo, equivalente al mínimo absoluto de energía en la superficie de energía potencial del estado fundamental y (ii) la segunda, que presenta una estructura quinoide en el anillo, con enlaces interanulares de carácter doble. Ésta representa un mínimo local en la citada superficie de energía potencial.

La Figura I.- 7 (b) hace referencia a un oligómero con una mayor contribución de la forma aromática, la más estable. Sin embargo, es la forma quinoide, aun siendo más energética, la que presenta un *gap HOMO—LUMO* menor<sup>19</sup>.

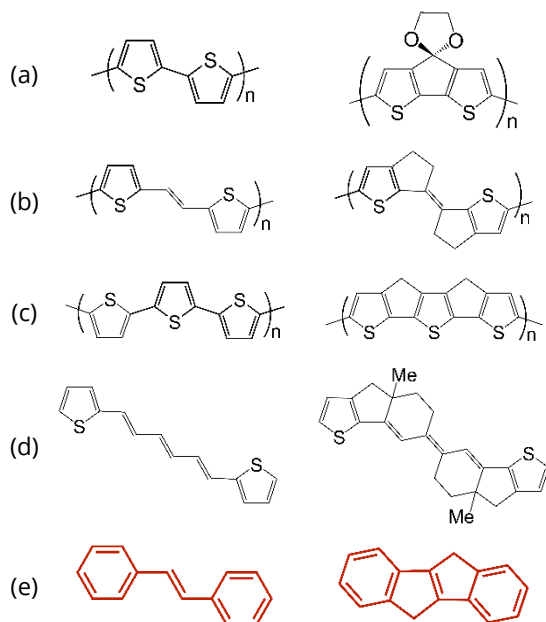
La energía necesaria para pasar de una configuración aromática a una quinoide depende directamente de la energía de estabilización por resonancia aromática de las unidades aromáticas. Así, mientras que las estructuras quinoides favorecen la deslocalización electrónica, el efecto de resonancia tiende a confinar los electrones  $\pi$  en el interior de los anillos aromáticos, impidiendo dicha deslocalización a lo largo de la cadena conjugada. Una modificación estructural, como puede ser la funcionalización con grupos electrodeficientes o la generación de especies cargadas, provoca una mayor contribución de la forma quinoide, lo que conlleva a una redistribución de los enlaces dobles y sencillos a lo largo de la cadena conjugada, disminuyendo el *gap HOMO — LUMO*.

A lo largo de la presente Tesis Doctoral se realizarán análisis estructurales detallados de las moléculas que conforman las distintas familias a estudio para la determinación de la dualidad aromático/quinoide de los anillos.

**Planarización de la Estructura  $\pi$ —Conjugada.** La deslocalización de los electrones



**Figura I.- 9** (a) Representación esquemática de la distorsión del dimetilertiofeno como consecuencia de la funcionalización con grupos voluminosos de las posiciones  $\beta$  de los anillos. (b) Estructura química de un oligómero de fenileno—vinileno y (c) Estructura química de un oligómero de tienileno—vinileno. En todas ellas se ha elegido la configuración *anti*—.



**Figura I.- 10** Estrategias de rigidificación del bitiofeno<sup>20</sup> (a), ditieneilileno<sup>21</sup> (b), tertiofeno<sup>22</sup> (c), ditieneilhexatrieno<sup>23</sup> (d) y *p*—fenilenoivinileno<sup>24</sup> (e) que derivan en estructuras completamente planas. Éste último y su versión rigidificada, destacados en rojo, serán analizados en detalle en la presente Tesis Doctoral.

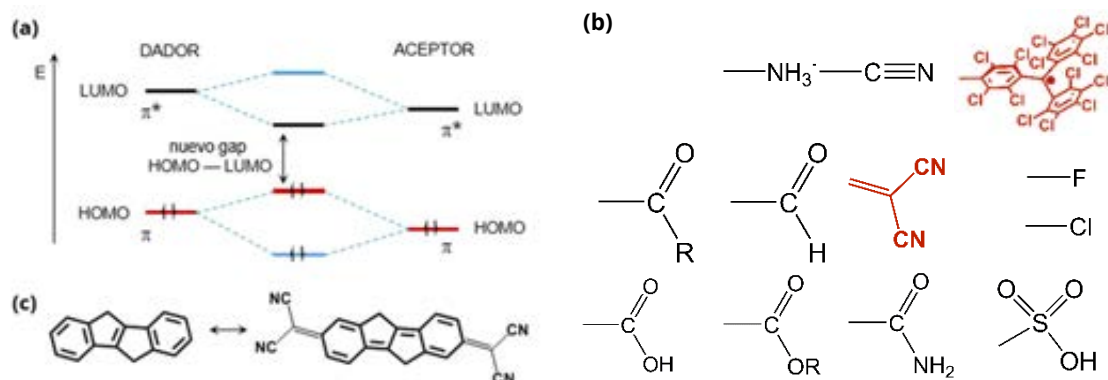
$\pi$  a través de oligómeros aromáticos depende fuertemente del ángulo de torsión,  $\theta$ , entre unidades monoméricas que constituyen la estructura. De este modo, si se realiza un estudio de la evolución del *gap HOMO — LUMO* con respecto a  $\theta$ , desde una situación coplanar ( $0^\circ$ ) hasta la perpendicularidad ( $90^\circ$ ), puede verificarse el aumento del *gap HOMO — LUMO* hasta alcanzar un valor de  $\theta = 40^\circ$ , a partir del cual se estabiliza (Figura I.- 8)<sup>18</sup>. La explicación a este fenómeno se atribuye a la dependencia del

solapamiento de los orbitales  $p_z$  de los anillos adyacentes con el  $\cos \theta$ . Por ello, y a fin de mantener un valor de *gap HOMO—LUMO* óptimo, se debe: (i) prestar especial atención a las sustituciones laterales de las moléculas conjugadas pues, la repulsión estérica entre grupos muy voluminosos puede resultar en la distorsión del plano de conjugación (Figura I.- 9 (a)) y (ii) desarrollar estrategias que minimicen los niveles de torsión entre las unidades constituyentes de las moléculas.

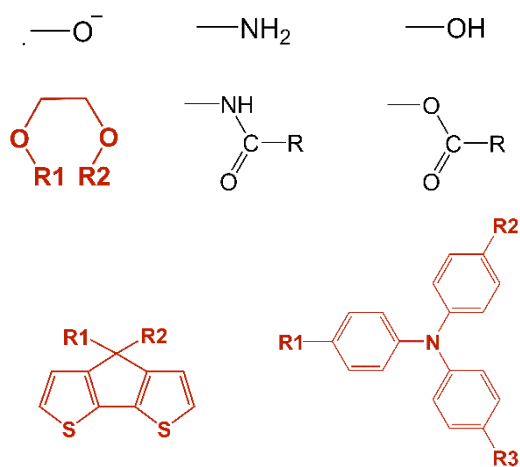
La incorporación de dobles enlaces, o unidades de vinileno, entre anillos aromáticos supone una forma sencilla y directa de reducción del *gap HOMO—LUMO*. Por ejemplo: (i) entre unidades de benceno, oligómeros de *p*—fenilenoivinileno (**OPVn**, Figura I.- 9 (b)) minimiza los ángulos de torsión debidos a la minimización de la repulsión estérica entre los anillos y a la maximización del solapamiento entre orbitales y (ii) entre anillos de tiofeno, oligómeros de tienilenoivinileno (**nTV**, Figura I.- 9 (c)). En ambos casos se consigue, además de una disposición más plana de las estructuras, una reducción de la aromaticidad general del sistema<sup>25</sup> y un incremento directo del número de electrones  $\pi$  que constituyen el esqueleto conjugado. Por consiguiente, la combinación de estos efectos conduce a la reducción del *gap HOMO—LUMO* de las cadenas con respecto a sus homólogos sin espaciador.

La inclusión de unidades de vinileno entre anillos aromáticos, tal y como se refleja en el título de esta Tesis Doctoral, representa una constante en





**Figura I.- 11** (a) Representación cualitativa de la reducción del *gap* HOMO—LUMO en moléculas conjugadas debido a la funcionalización con grupos aceptores/dadores<sup>26</sup>. (b) Grupos aceptores más comunes en la literatura. (c) Ejemplo de estabilización de la estructura quinoida por la inclusión de grupos dicianovinilos, DCV<sup>27</sup>. Tanto los grupos aceptores destacados en rojo del apartado (b) (dicianovinileno (DCV) y perclorotrifenilmetilo (•PTM)) como las estructuras del apartado (c) han sido incluidas en el análisis desarrollado en la presente Tesis Doctoral.



**Figura I.- 12** Algunos de los grupos dadores más comunes en literatura. Se han destacado en rojo los grupos dadores incluidos en el análisis desarrollado en la presente Tesis Doctoral: etilendioxi— (EDO), ciclopentaditiofeno (CPDT) y triarilamina (ArN).

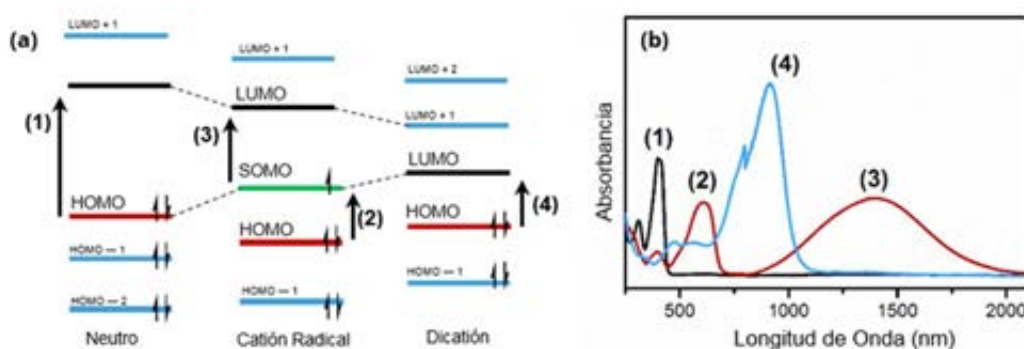
las estructuras químicas de todos los oligómeros estudiados. Así, será evaluado su efecto sobre moléculas conjugadas de distinta funcionalización y rigidez estructural.

Sin embargo, aunque el espaciador supone un aumento de la planaridad de las moléculas, no es una solución definitiva, por lo que se hace necesario combinarlo con otra estrategia. La más eficiente es la rigidificación del sistema mediante la introducción de nuevos enlaces covalentes.

Esta nueva modificación supone la total planarización del esqueleto, optimizando el solapamiento de los orbitales  $p_z$  y por tanto el valor del *gap* HOMO—LUMO. La Figura I.- 10 resume algunas de las estrategias de rigidificación aplicadas a oligómeros de aromáticos.

Una de las principales consecuencias de la total planarización de las estructuras a consecuencia de la rigidificación covalente es la intensificación de las eficiencias fotoluminiscentes<sup>20-21, 22-23, 28</sup>. La minimización de las vías de desactivación no radiativas conlleva a un aumento de los rendimientos cuánticos de fluorescencia. En el caso de que la estabilidad de las moléculas sea la adecuada, pueden convertirse en materiales aptos para su inclusión en *OLEDs*, actuando como láseres.

Por tanto, puede concluirse que la rigidificación covalente de moléculas  $\pi$ -conjugadas, a pesar de implicar síntesis complejas y normalmente multietapas, representa una opción de gran relevancia para el aumento de la deslocalización electrónica. En la presente Tesis Doctoral se probará la eficiencia de este tipo de estrategia en oligómeros de *p*-fenilenoivinileno (Figura I.- 10 (e)).



**Figura I.- 13** (a) Representación cualitativa de la aparición de nuevos estados electrónicos dentro del *gap* *HOMO*—*LUMO* como consecuencia del dopado de moléculas conjugadas. El orbital semiocupado (*SOMO*), asociado a cationes radicales, ha sido destacado en verde, (b) Espectros de absorción de una molécula conjugada en sus estados de oxidación: neutro (negro), catión radical (rojo) y dicatión (azul), señalando los transitos electrónicos permitidos asociados a cada uno de ellos, de acuerdo a la numeración empleada en (a).

### Funcionalización con Unidades Dadoras/Aceptoras de Electrones.

La funcionalización de moléculas conjugadas con grupos dadores y/o aceptores es una de las estrategias más comunes para la modificación del *gap* *HOMO* — *LUMO*. Al unir dos grupos de distinta electronegatividad se produce una redistribución de la densidad electrónica, por efecto resonante o inductivo, desde el menos electronegativo, que actúa como dador, al más electronegativo, el aceptor. Tal y como muestra la Figura I.- 11 (a), el *HOMO* del dador interactúa con el *HOMO* del aceptor dando lugar a dos nuevos *HOMOs*, al igual que ocurre con los *LUMOs*, dando lugar a un nuevo *gap* *HOMO*—*LUMO* más pequeño<sup>29</sup>.

La funcionalización con un grupo aceptor (Figura I.- 11 (b)), conduce a la redistribución de la densidad electrónica comentada, aumentando el carácter quinoide de la cadena conjugada. En general, el *gap* *HOMO*—*LUMO* disminuye pero ambos, *HOMO* y *LUMO* se estabilizan (Figura I.- 11 (c)). En el caso contrario, la adición de grupos dadores, más electropositivos, provoca una redistribución de la densidad electrónica con una reducción análoga del *gap* *HOMO*—*LUMO*, debido a la desestabilización asimétrica de ambos orbitales.

En este contexto, la funcionalización de anillos de tiofeno con grupos *etilendioxi*— (EDOT, Figura I.- 12) supone una doble ventaja para los esqueletos sencillos de tiofeno. Además de la reducción del *gap* *HOMO*—*LUMO* asociado al efecto inductivo del grupo dador, mejora la robustez de las cadenas con la aparición de interacciones intramoleculares. Otro caso de gran interés son las unidades de ciclopentaditiofeno (CPDT, Figura I.- 12), donde la combinación del efecto inductivo, de los enlaces covalentes, con la planarización y la rigidificación, supone una disminución considerable del *gap* *HOMO*—*LUMO* con respecto a su oligómero homólogo constituido por anillos de tiofenos.

En la presente Tesis Doctoral se analizarán en detalle oligómeros de EDOT y CPDT con espaciadores vinilénicos entre las unidades aromáticas (**EDOTV** y **CPDTV**), prestando una especial atención a la repercusión que tiene, sobre la estructura molecular, la combinación de la funcionalización con unidades dadoras y los espaciadores. Además, se estudiarán los fenómenos de valencia mixta promovidos por los grupos perclorotriifenilmetilo (**•PTM**, aceptor) y triarilamina (ArN, dador).

## GENERACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS

A lo largo de los apartados anteriores se ha justificado la relevancia del *gap HOMO—LUMO* para la determinación de las propiedades semiconductoras de moléculas conjugadas. Sin embargo, a pesar de las modificaciones estructurales detalladas, dicho *gap* sigue siendo elevado, por lo que se hace necesario la implementación de nuevas estrategias adicionales para su minimización.

**Dopado.** La metodología más extendida para la reducción necesaria del *gap*, y de hecho la responsable del descubrimiento de las propiedades conductoras en sistemas conjugados<sup>30</sup>, es el *dopado*<sup>31</sup>. Éste término, aplicado comúnmente en física del estado sólido, puede ser definido como la generación de especies cargadas, ya sean positivas o negativas, a partir de moléculas neutras. Puede ser llevado a cabo a partir de: (i) el tratamiento de las estructuras con algún agente químico, oxidante o reductor, lo que se conoce por *dopado químico* o (ii) la aplicación de un potencial que promueva la retirada o la adición de electrones a la cadena conjugada, denominado *dopado electroquímico*.

Ambas técnicas serán empleadas durante las caracterizaciones de las familias que constituyen los materiales a estudio de la presente Tesis Doctoral.

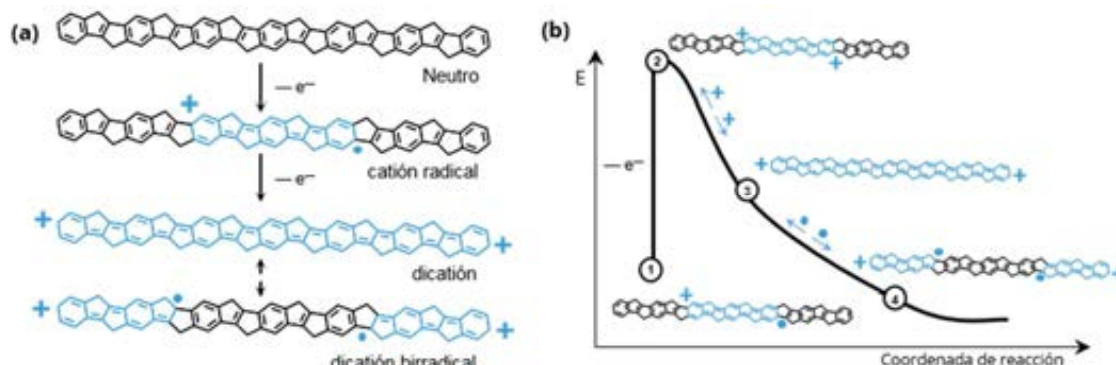
Tal y como refleja la Figura I.- 13 (a), y tomando como ejemplo la oxidación, la retirada de un electrón del orbital *HOMO* de la molécula neutra, lo convierte en un orbital semiocupado denominado *SOMO* (del inglés: *Singly Occupied Molecular Orbital*), más inestable de acuerdo a su desplazamiento hacia mayor energía. A la vez que el *SOMO* se desestabiliza con respecto al *HOMO* de la estructura neutra, el orbital *LUMO* disminuye su energía. De este modo, la nueva especie presenta dos orbitales moleculares

incluidos en el *gap HOMO—LUMO* de la molécula neutra previa y, a medida que se aumente el estado de oxidación, el *gap* se irá estrechando. Por su parte, la reducción de la molécula conjugada, mediante la adición de electrones a los orbitales vacíos, provocará el mismo efecto total sobre el *gap HOMO—LUMO*.

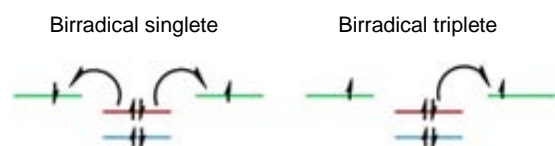
Por consiguiente, puede afirmarse que el dopado, gracias a los nuevos estados electrónicos que aparecen dentro del *gap HOMO—LUMO* inicial, favorece nuevas transiciones dentro del denominado *subgap* (Figura I.- 13 (a) y (b)), que facilitan el proceso de conducción. Así, los cambios en la conductividad de las moléculas conjugadas deben ser asociadas a las modificaciones estructurales que ocurren tras el dopado<sup>32</sup>. Las especies cargadas (catión radical y dicatión o anión radical y dianión, relativas a los primeros estados de oxidación/reducción) actuarán como transportadores de carga en los mecanismos de conducción.<sup>33</sup>

**Dualidad Aromático / Quinoide.** Definidas las consecuencias a nivel electrónico del dopado, se hace necesario describir el efecto que éste supone, en términos estructurales, detallando, a partir de la molécula neutra, las modificaciones ocurridas.

Como se comentó anteriormente, una molécula conjugada neutra, siempre que no esté funcionalizada, se define por su configuración aromática, siendo ésta la forma resonante de mayor relevancia, frente a la segunda forma resonante, la quinoide (Figura I.- 7 (b)). Continuando con el ejemplo de la vía oxidativa, la generación de un *catión radical* (de carga positiva) tras la retirada de un electrón de la estructura conjugada neutra, produce una deslocalización de los electrones  $\pi$  que de forma global produce la equiparación de las longitudes de los enlaces dobles y sencillos, esto es elongación de los dobles y disminución de los sencillos,



**Figura I.- 14** Representación esquemática de (a) la evolución del segmento quinoide (azul) debido a la oxidación de una molécula neutra a catión radical y dicatión, distinguiendo para este último las configuraciones capa cerrada y capa abierta (birradical) y (b) estabilización de la especie dicatión capa abierta. Se ha tomado como ejemplo el hexámero conjugado **COPV6**<sup>34</sup>, que será analizado en detenimiento a lo largo de la presente Tesis Doctoral. Las sustituciones laterales de la estructura han sido omitidas a fin de lograr una mayor claridad.



**Figura I.- 15** Visualización del efecto de DSP sobre los orbitales moleculares, destacando las contribuciones para la estabilización de los centro radicalarios en cada caso. Manteniendo el esquema de colores de las figuras anteriores, en rojo aparece el HOMO del puente conjugado y en verde el SOMO de cada uno de los radicales.

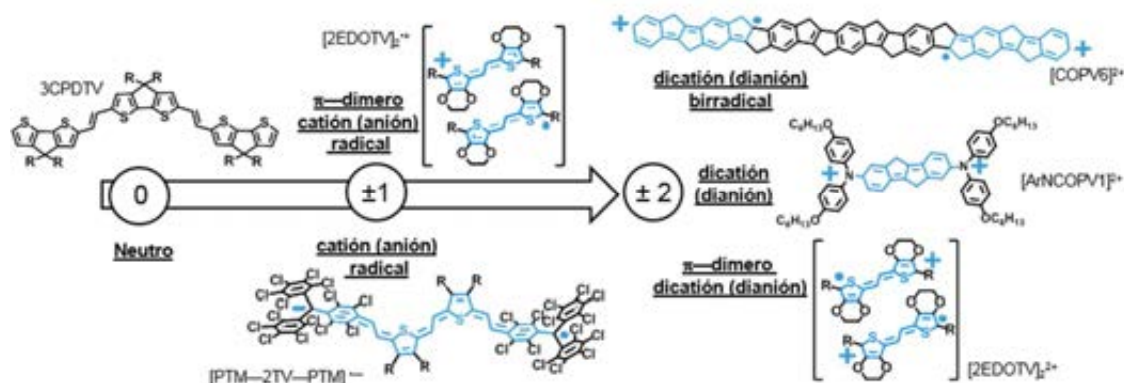
constituyendo la formación de un segmento quinoide.

Suponiendo una estructura simétrica, dicho segmento se emplazará en el centro de la molécula mientras que la extensión del mismo, es decir, el número final de anillos quinoides que lo constituyan, vendrá determinado por el balance energético entre: (i) la deslocalización electrónica para la estabilización de la carga y (ii) la pérdida de energía que supone la ruptura de la aromaticidad de los anillos (Figura I.- 14 (a)).

Continuando con la oxidación, la retirada de un segundo electrón genera una nueva especie denominada como *dicatión*, con dos cargas positivas (Figura I.- 14 (a)). En ella, el segmento quinoide generado previamente en el catión radical, y a consecuencia de la repulsión Coulómbica de las cargas, aumenta su extensión.

En oligómeros cortos, la mínima energía de repulsión Coulómbica entre dos cargas del mismo signo se encuentra limitada por la propia longitud del sistema conjugado, ya que las cargas no pueden separarse más allá de lo que la propia cadena lo permite. Sin embargo, en oligómeros de mayor tamaño existen menos restricciones a la deslocalización. Por tanto, la disminución en la energía que se obtiene a medida que se separan las cargas puede ser mayor que el coste energético que resulta de ambas cargas compartiendo el mismo defecto quinoide (Figura I.- 14 (b)). Esta nueva estructura, caracterizada por un segmento aromático central que divide en dos el defecto quinoide responde a los nombres de *par polarónico*, *dicatión birradical* o *dicatión capa abierta*, diferenciándolo mediante esta última nomenclatura del dicatión quinoide, al que se le denomina como *capa cerrada* (SCS, del inglés: *Singlet Closed Shell*). En la literatura pueden encontrarse numerosos estudios, tanto a nivel teórico<sup>35</sup> como experimental<sup>34, 36</sup>, acerca de la estabilización de la configuración capa abierta frente a la capa cerrada.

Teniendo en cuenta que el dicatión birradical es una estructura en la que los centros radicalarios se encuentran en diferentes secciones de la molécula, éstos pueden aparearse presentando



**Figura I.- 16** Resumen de los principales tipos de estructuras evaluadas en la presente Tesis Doctoral en función del estado de oxidación/reducción junto con un ejemplo representativo de cada caso. En azul se han destacado las zonas quinoides de cada estructura. Las sustituciones laterales de los ejemplos [COPV6]<sup>2+</sup> y [ArNCOPV1]<sup>2+</sup> han sido omitidas a fin de lograr una mayor claridad.

una configuración de espín antiparalelo (singlete) o paralelo (tripleto) si no se acoplan (Figura I.- 15).

De acuerdo al principio de máxima multiplicidad de Hund<sup>37</sup>, la configuración más estable de estas estructuras debiera ser el tripleto. Sin embargo, la caracterización de este tipo de birradicales derivados de sustituciones en *para*— de los anillos conduce a birradicales tipo Kekulé. Este tipo de birradicales se caracteriza por presentar un estado electrónico fundamental singlete de bajo espín, violando las reglas de Hund<sup>38</sup>. La explicación a este fenómeno se basa en el mecanismo de Doble Polarización de Espín<sup>39</sup> (*DSP*, del inglés: *Double Spin Polarization*), que da cuenta de la existencia de una doble contribución de estabilización de la configuración singlete, originada en la conjugación de cada uno de los electrones desapareados con los electrones del orbital enlazante del puente conjugado (Figura I.- 15 (a)), frente a una única contribución para el estado tripleto ((Figura I.- 15 (b)).

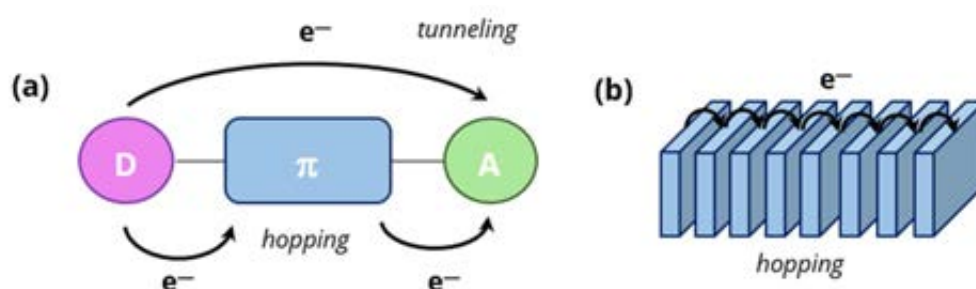
Sin embargo, a pesar de ser definidos como singletes, el estado excitado tripleto de los mismos se situará muy cercano en energía, y la diferencia energética entre ambos estados disminuirá con el aumento progresivo de la longitud de la cadena conjugada.

A lo largo de esta Tesis Doctoral se hará uso de la terminología dicatión SCS para la estructura quinoides (capa cerrada) mientras que los dicatiónes birradicales o capa abierta, serán distinguidos entre *SOS* o *T*, atendiendo a su configuración singlete o tripleto. El estudio de birradicales Kekulé y la transición singlete→tripleto supone, a día de hoy, una de las líneas de investigación más productivas del Grupo de Investigación al que se suscribe la presente Tesis Doctoral<sup>40</sup>.

La Figura I.- 16 resume los principales tipos de estructuras evaluadas en la presente Tesis Doctoral en función del estado de oxidación/reducción junto con un ejemplo representativo de cada caso.

## PRINCIPALES APLICACIONES EN ELECTRÓNICA ORGÁNICA

**Hilo Molecular.** Al igual que en el mundo macroscópico, se conoce como *hilo molecular* a una estructura, de naturaleza molecular, que transmite una señal entre dos extremos. Este hilo puede transferir energía de excitación o permitir el transporte de carga, ya sea positiva o negativa (huecos o electrones)<sup>41, 42, 43</sup>.



**Figura I.- 17** Representación esquemática de (a) el transporte intramolecular de carga entre un grupo dador (D) y un aceptor (A) a través de una estructura conjugada ( $\pi$ ) actuando como hilo molecular. Se han destacado los dos mecanismos de transporte de carga intramolecular posibles, *hopping* y *tunneling*, distinguidos entre sí en función de la contribución del puente. (b) Esquemática del transporte intermolecular en sistemas  $\pi$ -conjugados mediante interacción tipo sándwich de los esqueletos conjugados.

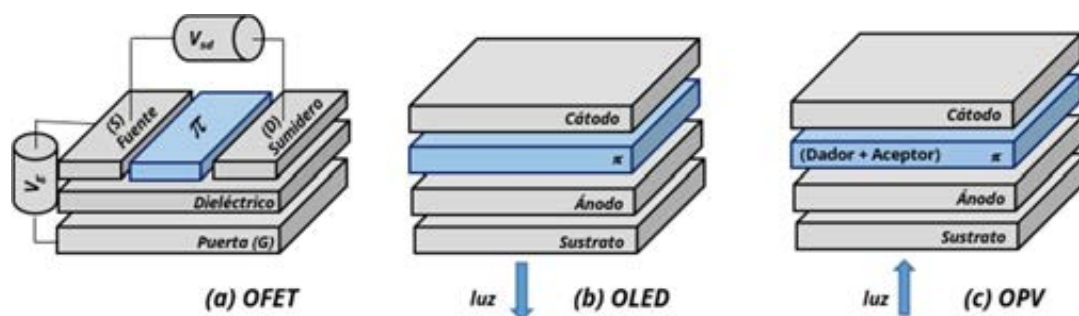
Actualmente, el desarrollo de estructuras que puedan ser descritas como buenos hilos moleculares<sup>44</sup>, siendo capaces de transmitir la carga de un extremo a otro de forma eficiente, supone uno de los principales retos de la *Electrónica Orgánica*. Las moléculas conjugadas, y más aún los polímeros conjugados (dada la reducción de costes que supone su síntesis química, con respecto a las laboriosas etapas de separación de sus respectivos oligómeros) resultan en, tras el proceso de dopado, transportadores de carga que pueden actuar como hilos moleculares ante determinados estímulos.

La manera más sencilla de verificar si una determinada estructura conjugada es un buen transportador de carga consiste en la funcionalización de esta con dos centros redox, uno dador y otro aceptor (Figura I.- 17 (a)) y determinar si entre ellos tiene lugar la denominada *transferencia de carga intramolecular* (*ICT*, del inglés: *Intramolecular Charge Transfer*) ante un estímulo óptico o térmico<sup>45</sup>. En caso positivo, la evaluación de dicha *ICT*, realizada en función de los parámetros que la definen, es decir, el acoplamiento electrónico ( $V_{ab}$ ) y la energía de reorganización ( $\lambda$ ), determinará la bondad de dicha cadena conjugada como hilo molecular. Del mismo modo, se deberá definir la naturaleza del mecanismo implicado en la misma, pudiendo distinguirse entre *hopping* o

*tunneling* de acuerdo al grado de participación del puente conjugado que actúe de *hilo molecular*.

De forma general, el transporte de carga está fuertemente condicionado por factores conformacionales de los sistemas  $\pi$ -conjugados. Así, estructuras planas, en las que se favorezca un solapamiento máximo de orbitales  $p_z$ , mejorando la deslocalización electrónica y rígidas, en las que se minimice la libertad conformacional, favorecerán la *ICT*, optimizando los valores de sus parámetros asociados. Ésta y todos los conceptos relacionados serán revisados con mayor detenimiento en la *Sección D del Bloque III. Discusión de Resultados*.

**Dispositivos Electrónicos.** Tras el diseño químico y la caracterización de las propiedades de una estructura conjugada, la etapa crítica se alcanza con la respuesta de éste una vez integrado en un dispositivo, pues será ésta la que determine la viabilidad de su producción a gran escala y posterior comercialización. Por ello, además de crear buenos *hilos conductores*, como se ha definido en el apartado anterior, éstos deben adaptarse a las arquitecturas preestablecidas de los distintos dispositivos. Es decir, debe existir una similitud entre las energías de los orbitales frontera de los materiales que constituyen las distintas capas de un dispositivo y el material  $\pi$ -conjugado, de manera que la carga se desplace a través de las distintas capas, pueda



**Figura I.- 18** Representaciones esquemáticas de las arquitecturas de los dispositivos de *OFET*, *OLED* y *OPV*, destacando en azul la capa de material  $\pi$ -conjugado.

alcanzar la capa  $\pi$ -conjugada, desplazarse a través de ella con una buena eficiencia y poder migrar hacia las siguientes capas, finalizando así el recorrido a través de la arquitectura de dispositivo. Por este motivo, además de dedicar esfuerzos a la reducción del *gap HOMO-LUMO*, dicho *gap* debe adaptarse a las necesidades de cada dispositivo. Los ejemplos más relevantes de dispositivos electrónicos a los que están vinculados los sistemas  $\pi$ -conjugados son: transistores de efecto campo (*OFET*, del inglés: *Organic Field-Effect Transistors*), diodos orgánicos emisores de luz (*OLED*, del inglés: *Organic Light Emitting Diode*) y las células solares (*OPV*, del inglés: *Organic Photovoltaics*).

El término *transistor*, contracción de *transfer* y *resistor*, hace referencia al dispositivo semiconductor que puede ser usado como amplificador, interruptor o estabilizador de voltaje, entre muchas otras funciones. El transistor de efecto campo (*FET*) constituido por: electrodos (fuente, sumidero y puerta), película delgada de dieléctrico y película delgada de semiconductor orgánico, recibe el nombre de *OFET*<sup>46</sup> (Figura I.- 18 (a)). La lámina de material semiconductor (tipo n, p o ambipolar) es depositada sobre el material dieléctrico y el electrodo *puerta* (G, del inglés: *gate*) y conecta los electrodos de *fuente* (S, del inglés: *source*) y *sumidero* (D, del inglés: *drain*).

Se conoce como diodo emisor de luz (*LED*) al dispositivo semiconductor, normalmente de

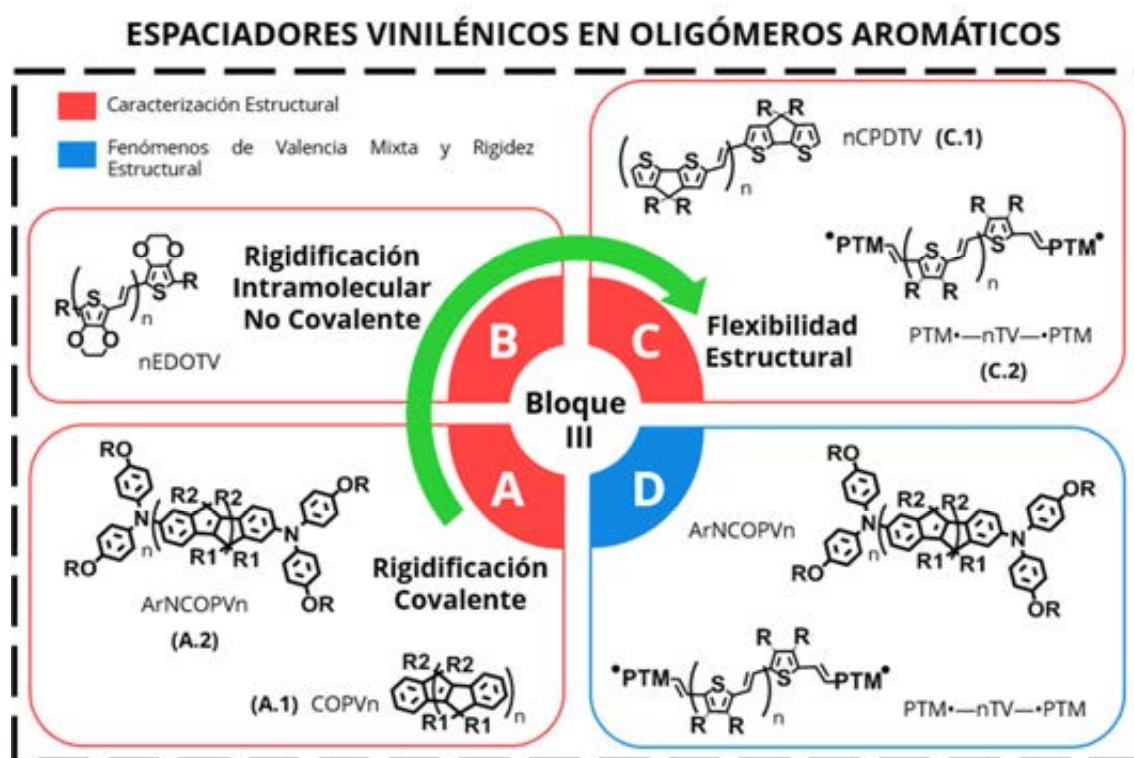
naturaleza inorgánica, que emite luz policromática cuando es atravesado por la corriente eléctrica. En el caso de que el semiconductor empleado, dispuesto entre una película delgada que actúe como *cátodo* y otra como *ánodo*, sea de tipo orgánico, será nombrado como *OLED*<sup>47</sup> (Figura I.- 18 (b)).

El descubrimiento del efecto fotovoltaico<sup>48</sup>, definido como la obtención de energía eléctrica (electrones) a partir de energía luminosa (fotones), originó el desarrollo de la primera célula solar de silicio, suponiendo el punto de partida en el uso de paneles solares como fuente de energía alternativa. Aunque a día de hoy la mayor parte de los paneles solares están basados en la química del silicio, existe un gran interés en el estudio de compuestos de base orgánica como fases activas en dispositivos fotovoltaicos<sup>49</sup> (Figura I.- 18 (c)).

A pesar de ser un campo en continua evolución<sup>26</sup>, actualmente, *OPVs*<sup>50</sup> con eficiencias superiores al 10% u *OFETs*<sup>51</sup> ambipolares, es decir, con transporte de carga positiva y negativa, con movilidades alrededor de  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , son una realidad.

## OBJETIVOS Y MATERIALES A ESTUDIO

En la presente Tesis Doctoral se propone evaluar el impacto que diferentes perfiles de



**Figura I.- 19** Organigrama del *Bloque III. Discusión de Resultados*, presentando las familias estudiadas en esta Tesis Doctoral. R— = hexilos. R1— = arilos (4—octilfenilos) y R2— = fenilos.

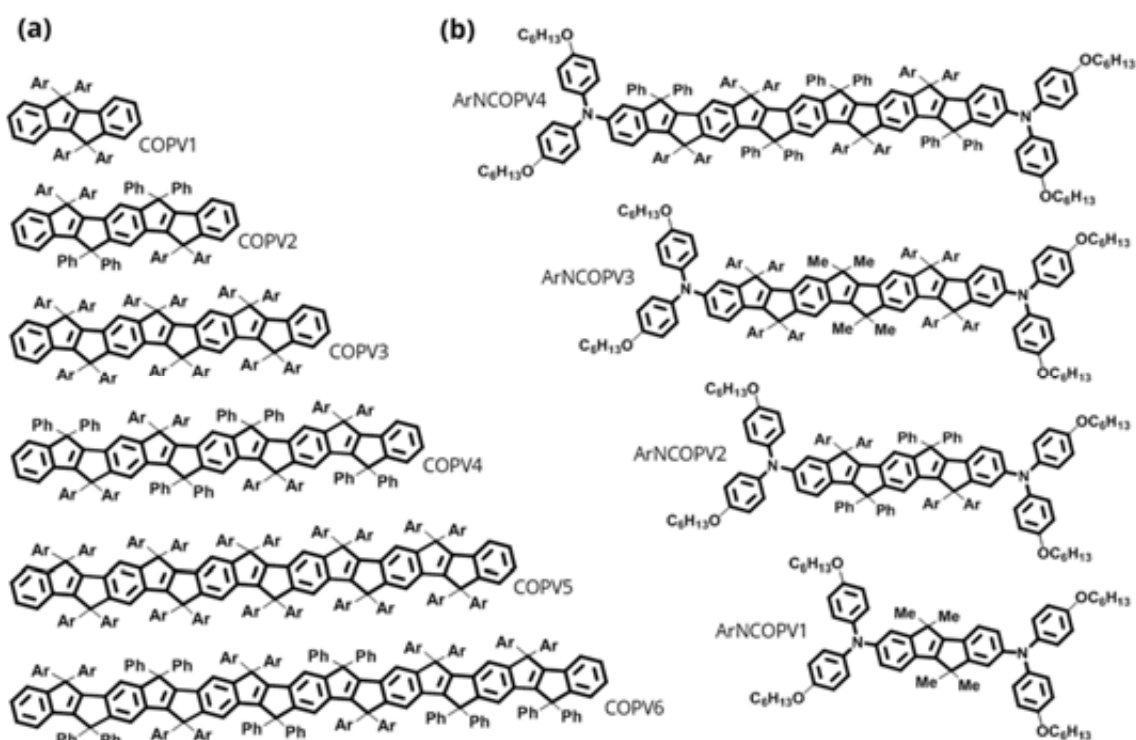
$\pi$ -conjugación tienen sobre las propiedades electrónicas y estructurales de oligómeros basados en unidades repetitivas aromáticas y heteroaromáticas. En particular, se hará hincapié en la combinación/implementación de espaciadores tipo vinilénico entre unidades aromáticas, explorando así nuevas estrategias para la optimización de la  $\pi$ -conjugación molecular (reducción del *gap HOMO — LUMO*): (i) la variación de la planaridad / rigidez estructural y (ii) la funcionalización de las moléculas con unidades dadora o aceptoras.

El protocolo de estudio, desarrollado en detalle en el *Bloque II. Metodología*, consta en todos los casos de la realización en primer lugar de un análisis espectroscópico en detalle de las moléculas en estado neutro para establecer las principales relaciones estructura—propiedad. Con este fin se emplearán de forma conjunta

técnicas experimentales (principalmente espectroscopias de absorción UV—Vis—NIR, fluorescencia y Raman) y modelización químico-cuántica básica (optimización de geometrías, descripción de orbitales moleculares, espectros Raman teóricos y cálculos de excitaciones electrónicas con metodología DFT dependiente del tiempo (TD—DFT).

Conocidas las peculiaridades del estado fundamental de los oligómeros de cada serie en estado neutro, se procederá a la generación de especies cargadas, catiónicas o aniónicas dependiendo del caso. La estructura electrónica de las mismas será analizada mediante el estudio de los espectros de absorción UV—Vis—NIR obtenidos por vía química y electroquímica, mientras que la evaluación de la naturaleza de la estructura molecular se llevará a cabo, una vez más, mediante el análisis de los espectros





**Figura 1.- 20** Estructuras químicas de las familias incluidas en la Sección A: *Rigidificación Covalente*: (a) serie **COPVn** (n = 1—6) y (b) serie **ArNCOPVn** (n = 1—4). En ambos casos Ar = 4-octilfenilos, Ph = fenilos y Me = metilos.

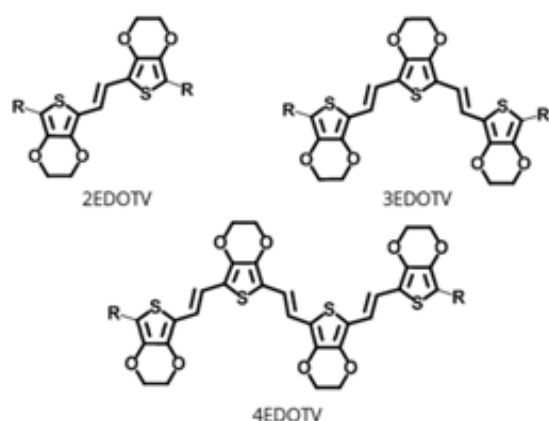
vibracionales Raman. Igualmente los datos experimentales se combinarán y soportarán por cálculos teóricos (optimización de geometrías, espectros Raman teóricos y cálculos de *NICS*, (índice de aromaticidad, del inglés: *Nucleus—Independent Chemical Shift*)<sup>52</sup>. Además, se prestará especial atención a la elucidación de la configuración electrónica de los sistemas objeto de estudio, que permita clasificarlos, cuando sea necesario, como capa cerrada o capa abierta y, en este último caso, se determinará la multiplicidad de espín del estado fundamental.

El *Bloque III. Discusión de Resultados* de la presente Tesis Doctoral ha sido dividido en cuatro secciones: tres de caracterización estructural, ordenadas en función de la rigidez de las familias que lo constituyen y una última sección de análisis de fenómenos de valencia mixta (Figura 1.- 19).

## SECCIÓN A: RIGIDIFICACIÓN COVALENTE

En esta sección se abordará el estudio del efecto de la total planarización del esqueleto conjugado, como consecuencia de la rigidificación covalente, en dos familias derivadas de los oligo-*p*-fenilenovinilenos (**OPV**, del inglés: *oligo-p-phenylenevinylene*), sintetizados por el grupo de investigación del Prof. E. Nakamura de la Universidad de Tokyo.<sup>24</sup>

**(A.1) Oligómeros de Fenilenovinilenos Rigidificados con Puente de Carbono (COPVn).** (Figura 1.- 20 (a)) La estructura química de los **COPVn** (n = 1—6), con sustituyentes laterales tipo arilo (Ar = 4-octilfenilo) y fenilo (Ph), puede ser interpretada como unidades de benceno, separadas entre sí por un esqueleto de biciclo[3.3.0]—octeno, en el que quedan incluidos



**Figura I.- 21** Estructuras químicas de la familia incluida en la Sección B: *Rigidificación Intramolecular No Covalente*: serie **nEDOTV** ( $n = 2-4$ ).

dos anillos de cinco miembros que comparten un vinileno. Son varias las publicaciones dedicadas a derivados de esta familia que han demostrado la validez de las unidades de COPV como hilos moleculares de excelentes propiedades<sup>27-28, 53,54</sup>.

La presente Tesis Doctoral tiene por objetivo la realización de un análisis detallado, a nivel espectroscópico, y en función del aumento de la longitud de cadena, que determine el origen de la optimización de la conjugación  $\pi$ -electrónica y de carga en este tipo de estructura conjugada, abordando para ello conceptos como: planaridad, rigidez y tensión de anillo<sup>34</sup>.

**(A.2) Oligómeros de Fenilenoivinileno Rigidificados con Puente de Carbono y Funcionalizados con Grupos Triarilaminas (ArNCOPVn).** Una vez realizado el análisis de las cadenas sencillas, en este segundo capítulo se presenta la serie de nueva síntesis **ArNCOPVn** ( $n = 1-4$ ) (Figura I.- 20 (b)). Constituida por dos grupos dadores de triarilaminas (con cadenas tipo alcoxi— en las posiciones *para*— de los bencenos terminales) separados entre sí por puentes de **COPVn**, esta arquitectura permitirá determinar la influencia de los nuevos sustituyentes sobre la cadena  $\pi$ -conjugada. Además, permitirá indagar en las ventajas que

supone para este tipo de configuración el uso de unidades de COPV como puente conjugado.

## SECCIÓN B: RIGIDIFICACIÓN INTRAMOLECULAR NO COVALENTE.

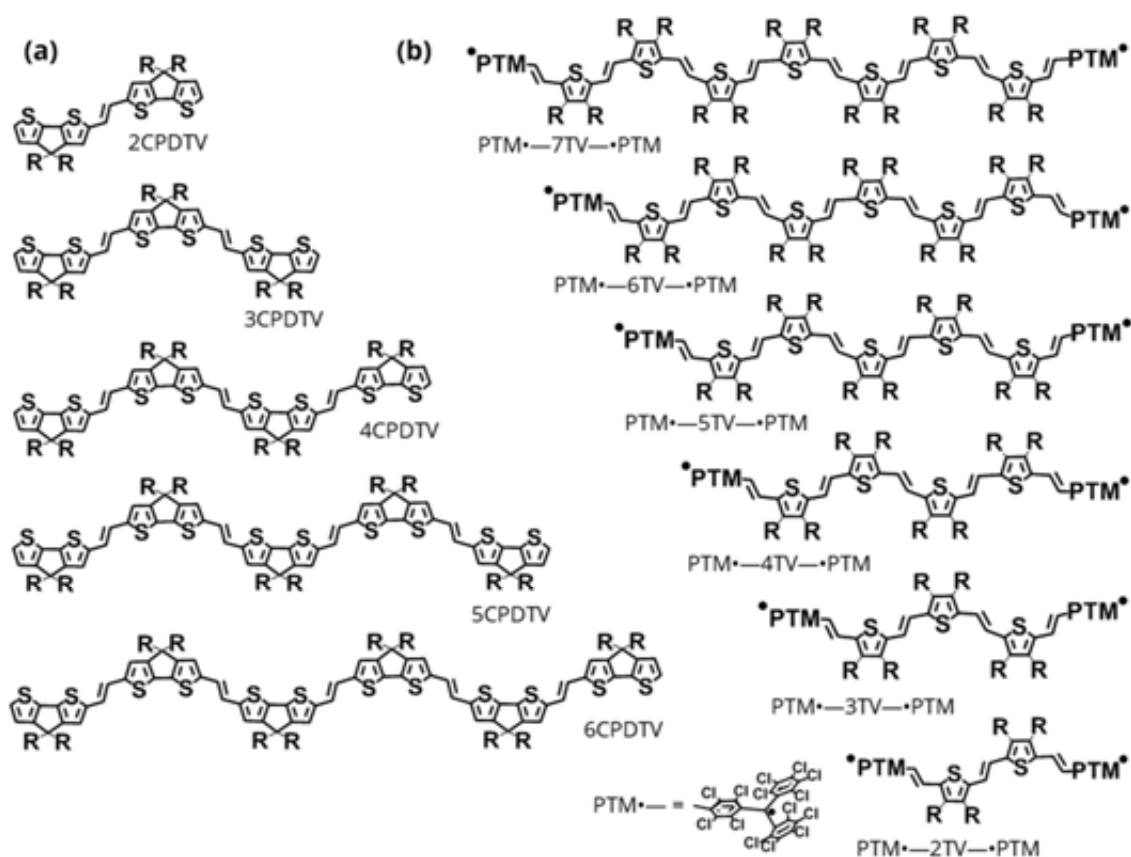
Evaluada la planarización total de estructuras obtenida a través de la inclusión de nuevos enlaces covalentes, en esta ocasión se propone el estudio de una rigidificación parcial mediante interacciones intramoleculares a través del espacio entre unidades aromáticas y el espaciador vinilénico.

**Oligómeros de Etilendioxitienilenoivinileno (nEDOTV).** La síntesis de esta familia ha sido realizada por el grupo de investigación del Prof. F. Langa, de la Universidad de Castilla—La Mancha<sup>55</sup>, especialistas en cadenas de tienilenoivinileno, tal y como demuestran las múltiples referencias que pueden ser encontradas en literatura<sup>56</sup>. La familia **nEDOTV** ( $n = 2-4$ , Figura I.- 21) posibilitará el análisis, en función de la longitud de cadena, de los beneficios que reporta la inclusión conjunta de grupos vinileno y etilendioxi— (EDO) sobre una cadena  $\pi$ -conjugada de base tiofénica, prestando una especial atención a las posibles interacciones intramoleculares que puedan surgir y sus efectos sobre la  $\pi$ -conjugación molecular.

## SECCIÓN C: FLEXIBILIDAD ESTRUCTURAL.

Finalmente, las familias incluidas en esta última sección de caracterización estructural no presentan ningún tipo de rigidificación en torno a los espaciadores, existiendo una total libertad conformacional alrededor de los mismos.

**(C.1) Oligómeros de Ciclopentaditiofenovinileno (nCPDTV).** En el primer capítulo de la Sección C se presenta el estudio dedicado a la serie de oligómeros de



**Figura I.- 22** Estructuras químicas de las familias incluidas en la Sección C: *Flexibilidad Estructural*: (a) serie **nCPDTV** ( $n = 2-6$ ) y (b) serie **PTM•-nTV•PTM** ( $n = 2-7$ ). En ambos casos R = hexilos.

ciclopentaditiofenos (CPDT) con espaciadores vinilénicos, denominada como **nCPDTV** ( $n = 2-6$ , Figura I.- 22 (a)). Esta nueva síntesis química, realizada por el grupo de investigación del Prof. F. Langa de la Universidad de Castilla — La Mancha, permitirá el análisis de la repercusión en la  $\pi$ -conjugación de la inclusión de grupos vinileno sobre las cadenas de unidades planas y rígidas de CPDT. Del mismo modo, podrá estudiarse la estabilización de especies cargadas con énfasis en el carácter birradical de los dicaciones.

**(C.2) Oligómeros de Tienilenovinileno Funcionalizados con Grupos Perclorotrifenilmetilos (PTM•-nTV•PTM).** A lo largo de este último capítulo de caracterización estructural, se desarrollará el análisis de la serie

denominada **PTM•-nTV•PTM** ( $n = 2-7$ ). Esta familia de nueva síntesis ha sido realizada gracias a la colaboración del grupo de investigación del Prof. F. Langa, encargados de la generación de las cadenas de TV, con el grupo del Prof. J. Veciana, del Instituto de Ciencias Materiales de Barcelona, que introdujeron los grupos perclorotrifenilmetilos (**•PTM**). La unidad de **•PTM** se define como un aceptor radicalario puramente orgánico (sin cationes metálicos) de gran relevancia, tal y como demuestran las numerosas publicaciones recientes de este grupo<sup>57</sup>. En esta ocasión se valorará: (i) la incidencia de los radicales **•PTM** sobre la naturaleza de los oligómeros de TV y (ii) dada la naturaleza aceptora de los grupos radicales, se prestará una especial atención al análisis de las especies

cargadas aniónicas, tanto monovalentes (aniones radicales) como divalentes (dianiones).

Por último, se ha considerado de gran interés el estudio de las especies catiónicas estables generadas en estos sistemas moleculares funcionalizados con grupos aceptores. Éste permitirá la elucidación del mecanismo de transferencia intramolecular de carga (ICT) en los hilos moleculares.

#### SECCIÓN D: FENÓMENOS DE VALENCIA MIXTA Y RIGIDEZ ESTRUCTURAL.

El bloque experimental concluye, tal y como se especificó anteriormente, con una sección dedicada al estudio de fenómenos de valencia mixta (MV, del inglés: *Mixed Valence*) de los sistemas derivados de las series funcionalizadas con grupos electroactivos (ArNCOPVn y PTM•—nTV—•PTM). Se realizará una descripción del fenómeno de MV, con sus bases químico—físicas principales fundamentadas en la teoría de Marcus, así como su implicación en el transporte de carga a nivel molecular (positiva en el primer caso y negativa en el segundo) de ambas familias. Finalmente, se pondrá de manifiesto el efecto que tiene sobre los fenómenos de MV la naturaleza del puente conjugado que conecta los centros redox.

#### REFERENCIAS

- Obama, B. H. Statement of President Obama on the Passing of Steve Jobs. <https://www.whitehouse.gov/blog/2011/10/05/president-obama-passing-steve-jobs-he-changed-way-each-us-sees-world> (accessed 05/10/2011).
- Realizing the Future We Want for All*; United Nations. Department of Economic and Social Affairs (DESA). Development Policy and Analysis Division. : New York, 2012.
- Organic Electronic for a Better Tomorrow: Innovation, Accessibility, Sustainability*; Chemical Science and Society Summit (CS3): San Francisco, California, United States,, 2012.
- Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367.
- (a) Levine, I. N., *Fisicoquímica*. 5 ed.; McGraw-Hill/Interamericana de España: Madrid, 2004; (b) DeKock, R. L.; Gray, H. B., *Chemical Structure And Bonding* 2ed.; University Science Books: 1991.
- Mulliken, R. S., Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding. In *Nobel Lecture, Chemistry* 1966.
- Averill, B. A.; Eldredge, P., *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications* Paperback: 2011.
- (a) Shirakawa, H., The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers. In *Nobel Lectures, Chemistry*, 2000; (b) Heeger, A., Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. In *Nobel Lectures, Chemistry*, 2000; (c) MacDiarmid, A. G., "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers. In *Nobel Lectures, Chemistry* 2000.
- IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*. 2 ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.
- Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*. John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2013; Vol. 2.
- Martin, R. E.; Diederich, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350.
- (a) Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F., *Solid State Communications* **1989**, 72 (4), 381; (b) *Electronic Materials: The Oligomer Approach*. Wiley VCH: Weinheim, 1998.
- (a) Kiebooms, R.; Menon, R.; Lee, K., *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* Academic Pr Inc: 2000; Vol. 8; (b) Roncali, J., *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- Meisner, J. S.; Sedbrook, D. F.; Krikorian, M.; Chen, J.; Sattler, A.; Carnes, M. E.; Murray, C. B.; Steigerwalda, M.; Nuckolls, C., *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1007.
- F., Z.; Zimmerman, S. C., *Chem. Rev.* **1997**, 97 (5), 1681.
- Garratt, P. J., *Aromaticity*. John Wiley & Sons: New York, 1986.
- (a) Altmann, S. L., *Band Theory of Solids: An Introduction from the Point of View of Symmetry*. OUP Oxford: 1994; (b) Altmann, S. L., *Icons and Symmetries*. OUP Oxford: 1992; (c) Duke, B. J.; O'Leary, B., *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 319; (d) Duke, B. J.; O'Leary, B., *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 379; (e) Duke, B. J.; O'Leary, B., *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 513; (f) Hoffmann, R., *Angew. Chem.* **1987**, 26, 846.
- Bredas, J. L.; Street, G. B.; Themans, B.; Andre, J. M., *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1323.
- Bredas, J. L., *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 3808.
- Brisset, H.; Thobie-Gautier, C.; Gorgues, A.; Jubault, M.; Roncali, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1305.
- (a) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C.; Elandaloussi, E.; Frère, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2249; (b)

- Brisset, H.; Blanchard, P.; Illien, B.; Riou, A.; Roncali, J., *Chem. Commun.* **1997**, 569; (c) Blanchard, P.; Brisset, H.; Riou, A.; Roncali, J., *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2401.
- 22.** Roncali, J.; Thobie-Gautier, C., *Adv. Mater.* **1994**, 6, 846.
- 23.** Blanchard, P.; Brisset, H.; Riou, A.; Hierle, R.; Roncali, J., *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8310.
- 24.** Zhu, X.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13596.
- 25.** Roncali, J., *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, .
- 26.** Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y., *Chem. Rev. ASAP*, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00165.
- 27.** Zhu, X.; Tsuji, H.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (41), 16342.
- 28.** Zhu, X.; Tsuji, H.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (46), 19254.
- 29. (a)** Cheng, Y. J.; Yang, S. H.; Hsu, C. S., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868; (b) Zhou, Z. H.; Maruyama, T.; Kanbara, T.; Ikeda, T.; Ichimura, K.; Yamamoto, T.; Tokuda, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1210; (c) Havinga, E. E.; Hoeve, W.; Wynberg, H., *Synth. Met.* **1993**, 55, 299.
- 30.** Shirakawa, H.; Ikeda, S., *Synth. Met.* **1980**, 1, 175.
- 31.** Kar, P., *Doping in Conjugated Polymers*. Scrivener Publishing Wiley: Beverly, MA, 2013.
- 32.** Rodríguez Gonzalez, S. Evaluación de la Deslocalización de la Carga en Semiconductores Orgánicos Basados en Oligotiofenos: p-Dímeros, Especies Polarónicas y Sistemas de Valencia Mixta Universidad de Málaga, Tesis Doctoral, 2012.
- 33.** Bredas, J. L.; Street, G. B., *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 309.
- 34.** Mayorga Burrezo, P.; Zhu, X.; Zhu, S. F.; Yan, Q.; Lopez Navarrete, J. T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Casado, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (11), 3834.
- 35. (a)** Zade, S. S.; Bendikov, M., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15839; (b) Zamoshchik, N.; Salzner, U.; Bendikov, M., *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8408; (c) Zamoshchik, N.; Bendikov, M., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 3377; (d) Gao, Y.; Liu, C.-G.; Jiang, Y.-S., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 5380; (e) Tol, A. J. W., *Synth. Met.* **1995**, 74, 95; (f) Geskin, V. M.; Bredas, J. L., *Chem. Phys. Chem.* **2003**, 4, 498.
- 36. (a)** Aperloo, J. J.; Janssen, R. A., J.; Malefant, P. R. L.; Groenendaal, L. B.; Fréchet, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7042; (b) Zhang, F.; Götz, G.; Mena Osteriz, E.; Weil, M.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Bäuerle, P., *Chem. Sci.* **2011**, 2, 781; (c) Gonzalez, S. R.; Ie, Y.; Aso, Y.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (41), 16350; (d) Nishinaga, T.; Tateno, M.; Fujii, M.; Fujita, W.; Takase, M.; Iyoda, M., *Org. Lett.* **2010**, 12 (23), 5374; (e) van Haare, J. A. E. H.; Havinga, E. E.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A., J.; Cornil, J.; Bredas, J. L., *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1509.
- 37. (a)** Hund, F., *Z. Phys.* **1925**, 33 345; (b) Kutzelnigg, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 572.
- 38.** Abe, M., *Chem. Rev.* **2013**, 113 (9), 7011.
- 39. (a)** Karafiloglou, P., *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 816; (b) Borden, W. T., *Diradicals*. Wiley: New York, 1982; (c) Borden, W. T.; Iwamura, H.; Berson, J. A., *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 109.
- 40. (a)** Zafra, J. L. Birradicales Kekulé: Espectroscopia Raman en la Transición Singlete-Triplete Universidad de Málaga, Tesis Doctoral, 2014; (b) Zeng, Z.; Lee, S.; Son, M.; Fukuda, K.; Mayorga Burrezo, P.; Zhu, X.; Qi, Q.; Li, R.-W.; Lopez Navarrete, J. T.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (26), 8572; (c) Zeng, Z.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Tan, D.; Lee, R.; Zafra, J. L.; Lee, B. S.; Ishida, M.; Ding, J.; Lopez Navarrete, J. T.; Li, Y.; Zeng, W.; Kim, D.; Huang, K. W.; Webster, R. D.; Casado, J.; Wu, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (35), 14513; (d) Zeng, Z.; Lee, S.; Zafra, J. L.; Ishida, M.; Zhu, X.; Sun, Z.; Ni, Y.; Webster, R. D.; Li, R. W.; Lopez Navarrete, J. T.; Chi, C.; Ding, J.; Casado, J.; Kim, D.; Wu, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (33), 8561; (e) Zeng, Z.; Ishida, M.; Zafra, J. L.; Zhu, X.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Webster, R. D.; Lee, B. S.; Li, R. W.; Zeng, W.; Li, Y.; Chi, C.; Lopez Navarrete, J. T.; Ding, J.; Casado, J.; Kim, D.; Wu, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (16), 6363; (f) Li, Y.; Heng, W.-K.; Lee, B. S.; Aratani, N.; Zafra, J. L.; Bao, N.; Lee, R.; Sung, Y. M.; Sun, Z.; Huang, K. W.; Webster, R. D.; Lopez Navarrete, J. T.; Kim, D.; Osuka, A.; Casado, J.; Ding, J.; Wu, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 134 (36), 14913.
- 41.** Aviram, A.; Ratner, M. A., *Molecular electronics: Science and Technology*. New York Academy of Science Press: New York, 1998.
- 42. (a)** Ratner, M. A., *Nature* **2000**, 404, 137; (b) Yaliraki, S. N.; Kemp, M.; Ratner, M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3428.
- 43.** Davies, W. B.; Svec, W. A.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R., *Nature* **1998**, 396, 60.
- 44. (a)** de la Torre, G.; Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M., *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1267; (b) Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5340; (c) Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Ramey, J.; Guldi, D. M., *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4819; (d) Wieloposki, M.; Atienza, C.; Clark, T.; Guldi, D. M.; Martín, N., *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6379; (e) Wieloposki, M.; Santos, J.; Illescas, B. M.; Ortiz, A.; Insuasty, B.; Bauer, T.; Clark, T.; Guldi, D. M.; Martín, N., *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 765.
- 45.** Heckmann, A.; Lambert, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (2), 326.
- 46.** Murphy, A. R.; Fréchet, J. M., *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1066.
- 47.** Tang, C. W.; van Slyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.

48. Becquerel, A. E., *C. R. Acad. Sci.* **1839**, 9, 561.
49. Hains, A. W.; Liang, Z.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A., *Chem. Rev.* **2010**, 110 (11), 6689.
50. You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y., *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1446.
51. Lee, J.; Han, A. R.; Yu, H.; Shin, T. J.; Yang, C.; Oh, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9540.
52. Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317.
53. (a) Zhu, X.; Tsuji, H.; Yella, A.; Chauvin, A. S.; Gratzel, M.; Nakamura, E., *Chem. Commun.* **2013**, 49 (6), 582; (b) Sukegawa, J.; Schubert, C.; Zhu, X.; Tsuji, H.; Guldi, D. M.; Nakamura, E., *Nat. Chem.* **2014**, 6 (10), 899.
54. Morales-Vidal, M.; Boj, P. G.; Villalvilla, J. M.; Quintana, J. A.; Yan, Q.; Lin, N.-T.; Zhu, X.; Ruangsapichat, N.; Casado, J.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Díaz-García, M. A., *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8458.
55. Mayorga Burrezo, P.; Pelado, B.; Ponce Ortiz, R.; De la Cruz, P.; Lopez Navarrete, J. T.; Langa, F.; Casado, J., *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (4), 1713.
56. (a) Montcada, N. F.; Pelado, B.; Viterisi, A.; Alberio, J.; Coro, J.; De la Cruz, P.; Langa, F.; Palomares, E., *Organic Electronics* **2013**, 14, 2826; (b) Urbani, M.; Barea, E. M.; Trevisan, R.; Aljarilla, A.; De la Cruz, P.; Bisquert, J.; Langa, F., *Tetrahedron Letters* **2013**, 54, 431; (c) Rodriguez Gonzalez, S.; Ruiz Delgado, M. C.; Caballero, R.; De la Cruz, P.; Langa, F.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (12), 5675-81; (d) Pelado, B.; De la Cruz, P.; González-Pedro, V.; Barea, E. M.; Langa, F., *Tetrahedron Letters* **2012**, 53 (49), 6665; (e) Urbani, M.; Ohkubo, K.; Shafiqul Islam, D.-M.; Fukuzumi, S.; Langa, F., *Chem. Eur. J.* **2012**, 18 (24), 7473; (f) Aljarilla, A.; López-Arroyo, L.; de la Cruz, P.; Oswald, F.; Meyer, T. B.; Langa, F., *Org. Lett.* **2012**, 14 (22), 5732; (g) Urbani, M.; Pelado, B.; De la Cruz, P.; Yamanaka, K.-i.; Ito, O.; Langa, F., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 (19), 5432; (h) Barea, E. M.; Caballero, R.; Fabregat-Santiago, F.; De la Cruz, P.; Langa, F.; Bisquert, J., *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2010**, 11 (1), 245; (i) Casado, J.; Rodriguez Gonzalez, S.; Ruiz Delgado, M. C.; Moreno Oliva, M.; Lopez Navarrete, J. T.; Caballero, R.; de la Cruz, P.; Langa, F., *Chem. Eur. J.* **2009**, 15 (11), 2548; (j) Clifford, J. N.; Forneli, A.; López-Arroyo, L.; Caballero, R.; De la Cruz, P.; Langa, F.; Palomares, E., *ChemSusChem* **2009**, 2 (4), 344.
57. (a) Frisenda, R.; Gaudenzi, R.; Franco, C.; Mas-Torrent, M.; Rovira, C.; Veciana, J.; Alcon, I.; Bromley, S. T.; Burzuri, E.; van der Zant, H. S. J., *Nano Lett.* **2015**, 15 (5), 3109; (b) Souto, M.; Solano, M. V.; Jensen, M.; Bendixen, D.; Delchiaro, F.; Girlando, A.; Painelli, A.; Jeppesen, J. O.; Rovira, C.; Ratera, I.; Veciana, J., *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (24), 8816; (c) Franco, C.; Mas-Torrent, M.; Caballero, A.; Espinosa, A.; Molina, P.; Veciana, J.; Rovira, C., *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (14), 5504; (d) Gonzalez, S. R.; Nieto-Ortega, B.; Gonzalez Cano, R. C.; Lloveras, V.; Novoa, J. J.; Mota, F.; Vidal-Gancedo, J.; Rovira, C.; Veciana, J.; del Corro, E.; Taravillo, M.; Baonza, V. G.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J., *J Chem Phys* **2014**, 140 (16), 164903; (e) Souto, M.; Morales, D. C.; Guasch, J.; Ratera, I.; Rovira, C.; Painelli, A.; Veciana, J., *Chem Inform* **2014**, 45 (26); (f) Souto, M.; Morales, D. C.; Guasch, J.; Ratera, I.; Rovira, C.; Painelli, A.; Veciana, J., *J. Phys. Org. Chem.* **2014**, 27 (6), 465; (g) Souto, M.; Guasch, J.; Lloveras, V.; Mayorga Burrezo, P.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J.; Ratera, I.; Rovira, C.; Painelli, A.; Veciana, J., *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4 (16), 2721; (h) Guasch, J.; Grisanti, L.; Souto, M.; Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Ratera, I.; Painelli, A.; Rovira, C.; Veciana, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (18), 6958; (i) Guasch, J.; Fontrodona, X.; Ratera, I.; Rovira, C.; Veciana, J., *Acta Crystallographica Section C* **2013**, 69 (3), 255; (j) Mas-Torrent, M.; Crivillers, N.; Rovira, C.; Veciana, J., *Chem. Rev.* **2012**, 112 (4), 2506; (k) Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Figueira-Duarte, T. M.; Nierengarten, J. F.; Novoa, J. J.; Mota, F.; Ventosa, N.; Rovira, C.; Veciana, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (15), 5818.

## **BLOQUE II.- METODOLOGÍA**





## METODOLOGÍA

INTRODUCCIÓN .....	31
EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO .....	31
ESPECTROSCOPIA.....	32
TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	32
ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA .....	32
Espectroscopia de Absorción UV—Vis—NIR .....	33
Espectroscopia de Emisión de Fluorescencia .....	34
Obtención de Espectros.....	34
ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	35
Espectroscopia Raman.....	36
Espectroscopia Raman de Materiales $\pi$ —Conjugados .....	37
Obtención de Espectros.....	37
GENERACIÓN DE ESPECIES CARGADAS .....	38
Espectroquímica UV—Vis—NIR.....	38
Espectroelectroquímica UV—Vis—NIR.....	38
Obtención de espectros.....	39
CÁLCULOS QUÍMICO—CUÁNTICOS.....	40
MÉTODOS PARA LA RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER .....	40
Métodos Hartree—Fock.....	40
Métodos Basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	40
OBTENCIÓN Y TRATAMIENTO DE DATOS.....	41
Justificación del Funcional y la Base Elegida.....	41
Cálculo de Estados Excitados .....	41
Cálculo de Frecuencias.....	42
Cálculo de <i>NICS</i> .....	42
Programas Computacionales Empleados .....	42
REFERENCIAS.....	43



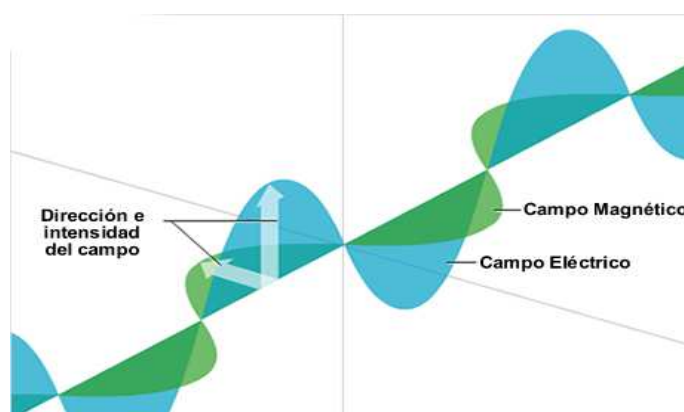


Figura II.- 1 Oscilación de los campos eléctricos y magnéticos en una onda plana.

## INTRODUCCIÓN

### EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Una onda es, en general, una transición de energía a través del medio de manera que en cada punto del medio, varían los valores de alguna magnitud física, repitiéndose cada cierto tiempo y distancia sin que tenga lugar transporte de materia.

Se definen como ondas electromagnéticas aquellas que se propagan en el vacío, sin necesidad de soporte material. En estas ondas, la energía es transportada por campos eléctricos ( $\vec{E}$ ) y magnéticos ( $\vec{B}$ ), producidos por circuitos o cargas oscilantes, siendo la intensidad de estos campos la magnitud que varía periódicamente con el tiempo y la distancia.

La Figura II.- 1 refleja la naturaleza de una onda electromagnética que se propaga en una dirección determinada. Como puede observarse, las ondas electromagnéticas son además ondas transversales, es decir, la vibración de los campos eléctrico y magnético es perpendicular a la dirección de propagación de las mismas.

La oscilación espacial de las ondas queda descrita en función de la longitud de onda,  $\lambda$ , siendo ésta la distancia mínima entre dos puntos de la onda que se encuentran en la misma fase. Por su parte,

la variación temporal se define mediante el periodo,  $\tau$ , correspondiente al tiempo que tarda un punto de la onda en recuperar su fase, y la frecuencia,  $\nu$ , o el número de oscilaciones que pasan por un punto dado por segundo.

El conjunto completo de frecuencias constituye el espectro electromagnético (Figura II.- 2), en el que se distinguen, ordenados según longitud de onda creciente, zonas de rayos gamma, rayos X, ultravioleta (UV), luz o espectro visible, rayos infrarrojos (IR), microondas y ondas de radio. Tal y como refleja la Figura II.- 2, el espectro visible se subdivide en diferentes intervalos asociados a los colores que percibe el ojo humano.

Finalmente, por radiación monocromática se entiende cada una de las posibles componentes de la luz, correspondientes a cada longitud de onda del espectro electromagnético.

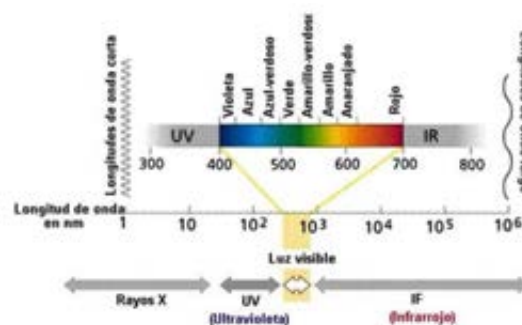


Figura II.- 2 Sección del espectro electromagnético.

## ESPECTROSCOPIA

Se conoce por espectroscopia a la rama de la Ciencia que analiza propiedades estructurales de la materia a través del resultado de la interacción (con intercambio de energía) de la misma con la radiación electromagnética. De este modo, un estudio espectroscópico se concreta a través del examen de los denominados espectros, siendo éstos representaciones gráficas de la distribución de intensidad de radiación electromagnética, emitida o absorbida por la muestra, en función de su longitud de onda o frecuencia<sup>1</sup>.

La ley fundamental de la espectroscopia parte de la idea que Max Planck publicó a principios del s.XX<sup>2</sup>, considerando la emisión de energía radiante exclusivamente discontinua, en forma de paquetes energéticos a los que llamó cuantos. Así, la energía (E) de estos cuantos quedó definida en función de la frecuencia de la radiación (Ecuación [II. 1]), siendo h una constante universal conocida como constante de Planck.

$$E = h\nu = hc\nu = hc \frac{1}{\lambda} \quad \text{[II. 1]}$$

$$E_2 - E_1 = h\nu = hc\nu = hc \frac{1}{\lambda} \quad \text{[II. 2]}$$

Sin embargo, los sistemas microscópicos, ya sean átomos o moléculas sin perturbar, sólo existen en estados estables y estacionarios, caracterizados por su energía. De este modo, son las transiciones entre dos niveles distintos de energía,  $E_1$  y  $E_2$ , las que provocan la emisión o absorción de energía, tal y como refleja la Ecuación de Planck—Bohr (Ecuación [II. 2]), donde la frecuencia de la radiación, emitida o absorbida, depende únicamente de la separación entre los niveles de energía.

Los sistemas moleculares poseen su energía cuantizada en distintos estados, divididos a su vez en niveles bien diferenciados entre sí: (i) energía electrónica, asociada a las posiciones medias de los electrones respecto a los núcleos;

(ii) energía vibracional, debida a las vibraciones de los átomos respecto a su posición de equilibrio y (iii) energía rotacional, que depende del movimiento de rotación de las moléculas alrededor de sus ejes de inercia.

De forma general, los distintos tipos de energía de los sistemas atómicos o moleculares suelen ser de órdenes de magnitud dispares, permitiendo así que los tránsitos entre los correspondientes estados, que provocan la emisión/absorción de radiación, impliquen regiones diferentes del espectro electromagnético (Figura II.- 2).

Por ello, la naturaleza de los espectros asociados a cada tránsito variará en función del tipo de energía, atómica o molecular, implicada, siendo necesaria la elección de distintas técnicas experimentales para su observación.

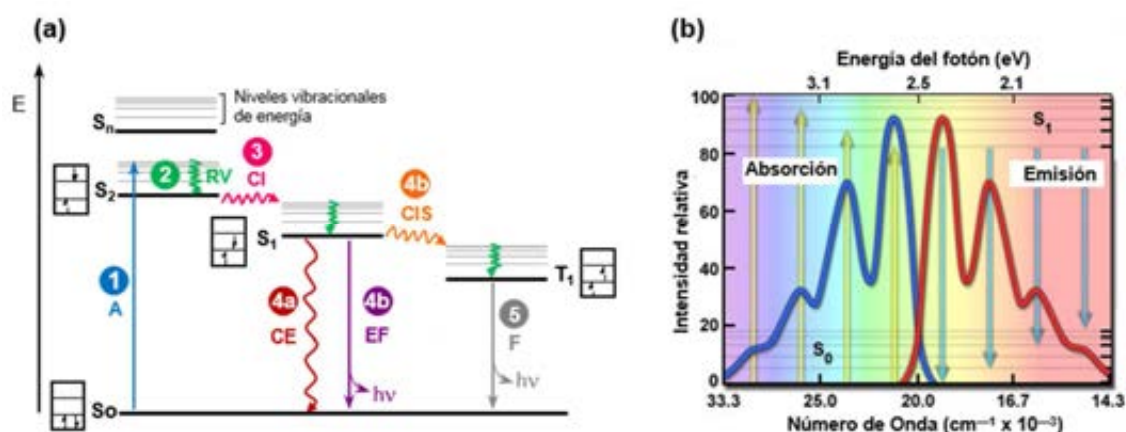
## TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

En la actualidad existen una gran variedad de técnicas espectroscópicas empleadas en el análisis de compuestos, siendo las electrónicas (absorción y emisión) y vibracionales (Raman) las constituyentes de la metodología desarrollada durante la presente Tesis Doctoral.

## ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Una molécula en estado excitado debido a la absorción de radiación puede desactivarse por diferentes procesos, ya sean radiativos o no radiativos, tal y como refleja el diagrama de Perrin—Jablonski<sup>3, 4</sup> de la Figura II.- 3 (a). Así, los procesos de desactivación radiativa compiten con los de desactivación colisional, siendo éstos últimos los causantes de un ensanchamiento adicional de las bandas espectrales.

La molécula está inicialmente en su estado electrónico fundamental (singlete,  $S_0$ ). Por encima tiene otros estados electrónicos en orden creciente de energía, tanto de la misma



**Figura II.- 3** (a) Diagrama de Perrin—Jablonski: absorción (A,1), relajación vibracional (RV, 2) y mecanismos de desactivación: no radiativos (conversión interna (CI, 3) conversión externa (CE, 4a) y cruce intersistémico (CIS, 4b)) y radiativos (emisión fluorescente (EF, 4c) y emisión fosforescente (F, 5)).  $S_0$  = estado fundamental;  $S_1, S_2, \dots, S_n$  = estados excitados singletes;  $T_1$  = estado excitado triplete. (b) Bandas de los espectros electrónicos de absorción y emisión.

multiplicidad ( $S_1, S_2, \dots$ ) como distinta, los denominados tripletes ( $T_1, T_2, \dots$ ).

El proceso de absorción de radiación lleva a la molécula a uno de los niveles excitados de un estado electrónico superior (1 en Figura II.- 3 (a)). Una vez se encuentra en el estado electrónico excitado, la molécula comienza a relajarse originando su desplazamiento hasta el nivel vibracional más bajo de dicho estado excitado (2 en Figura II.- 3 (a)), como etapa previa a las distintas opciones de desactivación.

En el caso de que la molécula haya sido excitada hacia un estado de energía superior al  $S_1$ , la molécula puede desactivarse transfiriendo su energía mediante conversión interna (3 en Figura II.- 3 (a)). Ésta transferencia isoenergética se extiende hacia un nivel vibracional muy energético del estado electrónico excitado inmediatamente inferior en energía (por ejemplo  $S_2 \rightarrow S_1$ ) y finaliza con la relajación vibracional hasta el nivel vibracional más bajo de dicho estado.

La segunda vía de desactivación no radiativa tiene lugar debido a las colisiones, que devuelven a la molécula al estado electrónico fundamental. Esta

desactivación colisional, denominada conversión externa (4a en Figura II.- 3 (a)), puede derivar en una reacción química, posibilitando los procesos derivados de la fotoquímica.

También puede tener lugar un cruce entre sistemas (4b en Figura II.- 3 (a)), que consiste en una transición no radiativa a un nivel vibracional más bajo del estado electrónico triplete,  $T_1$ , y la consiguiente relajación vibracional.

Finalmente, dentro de los proceso radiativos, si la emisión espontánea de radiación, denominada en general luminiscencia, procede de un estado electrónico con la misma multiplicidad que el fundamental, el proceso es llamado fluorescencia (4c en Figura II.- 3 (a)). Por el contrario, cuando la emisión se debe a una transición entre estado electrónicos con diferente multiplicidad, se denomina fosforescencia (5 en Figura II.- 3 (a)).

### **Espectroscopia de Absorción UV—Vis—NIR.**

La radiación electromagnética provoca transiciones entre los niveles de energía cuantizados de un sistema material, de manera que, cuando se trata de fotones UV—Vis—NIR, las transiciones tienen lugar entre diferentes niveles de energía electrónicos (Figura II.- 3 (b)). Estas

transiciones, en el caso de moléculas, dan lugar a bandas de absorción de una anchura considerable, debido el alto número de transiciones que posibilitan los distintos niveles vibracionales y rotacionales asociados a cada nivel electrónico.

De este modo, los espectros electrónicos obtenidos mediante la aplicación de esta técnica proporcionan información sobre la estructura electrónica de las moléculas estudiadas.

**Espectroscopia de Emisión de Fluorescencia.** Como se ha mencionado anteriormente, se denomina fluorescencia a la emisión de luz que acompaña al proceso de relajación de una molécula, desde un estado electrónico excitado de la misma multiplicidad que el fundamental.

Las líneas del espectro de emisión de fluorescencia normal aparecen siempre a frecuencias inferiores a las del espectro de absorción, debido a la relajación vibracional del estado electrónico excitado. Si las frecuencias vibracionales de los dos estados electrónicos son similares, los espectros de fluorescencia normal y de absorción son prácticamente imágenes especulares (Figura II.- 3 (b)).

El espectro de fluorescencia que se observa habitualmente es el correspondiente a las transiciones desde el estado excitado singlete más bajo ( $S_1$ ) al estado singlete fundamental ( $S_0$ ), incluso si la absorción de radiación puebla los estados singletes excitados más altos ( $S_2, S_3 \dots S_n$ ), pues, como se comentó anteriormente, los procesos de relajación interna y de relajación vibracional entre los estados electrónicos singletes excitados son tan rápidos que la emisión de radiación no puede competir con ellos y queda bloqueada.

La eficacia del proceso de fluorescencia se mide con el rendimiento cuántico de fluorescencia,  $\Phi_F$ , que establece la relación entre el número de

moléculas que emiten fluorescencia con respecto al número total de moléculas excitadas. Así, un material molecular será altamente fluorescente si su rendimiento cuántico se acerca a la unidad, indicando que casi la totalidad de las moléculas excitadas son capaces de emitir. En el caso de que el material no presente ningún tipo de emisión fluorescente, su rendimiento cuántico tenderá a cero.

El cálculo de  $\Phi_F$  se lleva a cabo respecto a una muestra patrón o de referencia aplicando la (Ecuación [II. 3]):

$$\Phi_F = \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{\int^{ref} I(\lambda)d\lambda} \cdot \frac{OD^{ref}}{OD} \cdot \frac{n^2}{n_{ref}^2} \cdot \Phi_F^{ref} \quad [II. 3]$$

Donde, aplicado al compuesto de interés aparecen los términos:  $\int I(\lambda)d\lambda$ , área bajo la curva del espectro de fluorescencia;  $OD$ , densidad óptica y  $n$ , índice de refracción del disolvente, mientras que aquellos que presentan los superíndices *ref* aluden al compuesto de referencia.

**Obtención de Espectros.** En esta Tesis Doctoral, los espectros electrónicos de absorción fueron registrados en disolución, principalmente a temperatura ambiente, empleando disolventes de grado espectroscópico de la casa comercial Sigma-Aldrich: diclorometano (DCM) y 2—metiltetrahidrofurano (2Me—THF). La elección de DCM como disolvente estuvo motivada por la buena solubilidad de todas las especies neutras evaluadas, consecuencia del carácter apolar ( $\epsilon = 8.9$ ) del mismo, así como la similitud química de éste con las cadenas alquílicas de los materiales conjugados estudiados.

Por su parte, para estudios fotofísicos se seleccionó el 2Me—THF pues, además de ser un buen disolvente para los compuestos evaluados, a diferencia del DCM, éste genera una matriz transparente al pasar a estado sólido, permitiendo el registro de dichas medidas a baja

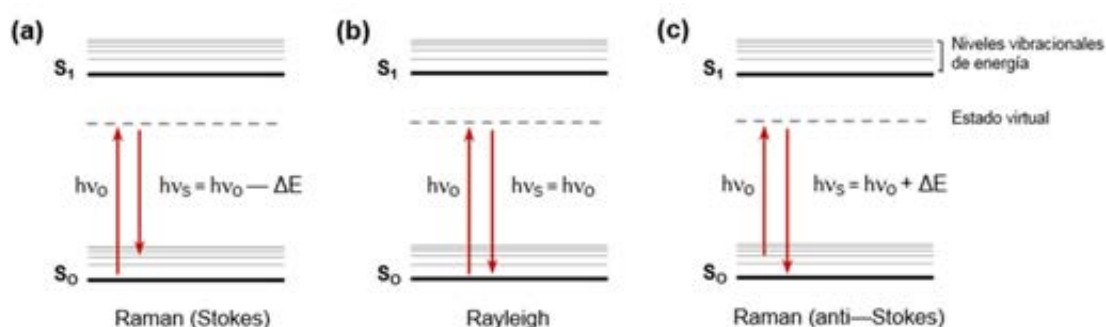


Figura II.- 4 Representación esquemática de la interacción de la radiación incidente de energía ( $h\nu_0$ ) con las moléculas.

temperatura (80 K).

Según el rango espectral deseado, las medidas de espectros de absorción fueron realizadas en:

- Espectrofotómetro Agilent 8453: (190 nm — 1100 nm).
- Espectrofotómetro Cary 5000 (175 — 3300 nm).

Por su parte, los espectros de emisión de fluorescencia y excitación, así como los datos de  $\tau_F$  y  $\Phi_F$ , se obtuvieron a partir de disoluciones de 2Me—THF (de absorbancia inferior a 0.1 para mantener la linealidad de la relación intensidad de fluorescencia vs. concentración), en un espectrofluorímetro de Edinburgh Analytical (FLS920P). En éste se produce una corrección automática del espectro de emisión en cada molécula.

Para el cálculo de  $\tau_F$  se emplearon LEDs de distintas longitudes de onda de la casa Edinburgh Analytical mientras que para la obtención de  $\Phi_F$  se eligió como patrón de referencia sulfato de quinina ( $\Phi_F = 0.55$ ) en disolución acuosa de  $H_2SO_4$ .

La obtención de los espectros de absorción o de emisión fluorescente a baja temperatura se realizó con la ayuda de un criostato óptico OPTISTAT@DN de Oxford Instruments, mediante la adición progresiva de nitrógeno líquido.

En el caso de los espectros de absorción, se empleó la Ecuación de Meier<sup>5</sup>, para el cálculo de

de la longitud de conjugación efectiva, ( $n_{ECL}$ , del inglés: *effective conjugation length*).

$$E(n) = E_\infty + (E_1 - E_\infty)e^{-a \cdot (n-1)} \quad [II. 4]$$

$$\lambda_{\max}(n) = \lambda_\infty - (\lambda_\infty - \lambda_1)e^{-b \cdot (n-1)} \quad [II. 5]$$

Definida en función de la energía (Ecuación [II. 4], en eV) o de la longitud de onda (Ecuación [II. 5], en nm), la Ecuación de Meier permite el cálculo de  $n_{ECL}$  de acuerdo con los siguientes parámetros: (i) los valores límites cuando  $n \rightarrow \infty$  ( $E_\infty$  y  $\lambda_\infty$ ), (ii) los datos relativos al punto inicial del ajuste ( $E_1$  y  $\lambda_1$ ), (iii) el “efecto global de la conjugación” designado por las diferencias:  $\Delta E = E_1 - E_\infty$  y  $\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_\infty$  y (iv) las constantes  $a$  y  $b$  que indican cómo de rápido se alcanza el límite de convergencia.

## ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

La espectroscopia vibracional estudia tránsitos entre niveles de energía asociados al movimiento nuclear, dejando invariable el centro de masas. De forma general, los núcleos de una molécula de  $N$  átomos presentan  $3N$  grados de libertad. En el caso de una molécula no lineal, tres de estos grados de libertad son debidos a la traslación de la molécula, de forma global, a lo largo de las tres direcciones del espacio. Otros tres grados deben relacionarse a la rotación rígida de la molécula a través de los tres ejes de rotación principales. Obviando estos seis movimientos por no ser vibraciones genuinas se obtienen  $3N - 6$  grados de libertad vibracionales, reduciéndose a  $3N - 5$  en el caso de molécula lineal. Por esta razón los

espectros vibracionales se caracterizan por ser mucho más ricos en número de bandas que los electrónicos, aportando una mayor información del sistema que se esté estudiando.

En un espectro vibracional, ya sea IR o Raman, cada frecuencia medida puede asignarse a un modo normal de vibración de la molécula, es decir, a un movimiento oscilatorio y en fase de todos los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio, todos con la misma frecuencia (la de vibración del modo) y diferentes amplitudes. Cualquier modo normal es exclusivo de la molécula y linealmente independiente del resto de modos.

Por el contrario, las frecuencias vibracionales pueden relacionarse de forma sencilla con la estructura molecular aplicando el concepto de frecuencia característica del grupo. Así, a un enlace o grupo funcional se le asigna una o varias frecuencias dentro de un rango, con independencia de la molécula, siendo sin embargo sensibles al entorno químico de los átomos implicados.

En consecuencia, el análisis estructural a partir de los espectros vibracionales se realiza principalmente estableciendo correlaciones, banda a banda, entre espectros de moléculas similares y analizando los desplazamientos de frecuencias o variación de intensidades asociadas al entorno químico.

**Espectroscopia Raman.** La espectroscopia Raman es una técnica dispersión de luz utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema.

Nombrada en honor a C. V. Raman<sup>6</sup>, para describir el "Efecto Raman" es necesario aplicar la teoría cuántica de radiación. Definiendo la radiación como un conjunto de fotones de energía  $h\nu$ , estos interactúan con la materia,

considerando la colisión que tiene lugar al incidir un fotón sobre una molécula. Dicha colisión puede transcurrir de forma elástica sin intercambio de energía (dispersión Rayleigh) o, por el contrario, de forma inelástica, produciéndose un intercambio de energía entre el fotón y la molécula (Efecto Raman), de acuerdo a la Figura II.- 4.

En primer lugar ocurre la transición de la molécula desde algún nivel vibracional del estado fundamental a un nivel excitado virtual, a consecuencia de la radiación incidente. En un segundo paso, tras producirse la relajación radiante, la molécula vuelve al estado electrónico de partida, haciendo cero el balance electrónico, pero el balance vibracional puede ser cero (Rayleigh) positivo (se dispersa más energía que la absorbida, Raman anti—Stokes) o negativo (se dispersa menos energía que la absorbida, Raman Stokes).

Dado que, según la distribución de Boltzmann, los estados excitados vibracionales se encuentran mucho menos poblados que el estado fundamental, la contribución Stokes a la dispersión Raman será siempre muy superior a la anti—Stokes. No obstante, ambas tienen una intensidad extremadamente pequeña en comparación con la dispersión Rayleigh, por lo que sólo es posible registrar la actividad Raman utilizando un detector muy sensible y haciendo incidir en la muestra un haz muy intenso y preferiblemente monocromático.

Uno de los grandes inconvenientes que presenta la espectroscopia Raman es el fenómeno de fluorescencia, con el que compite directamente, siendo este último varios órdenes de magnitud más intenso que la señal Raman. Por ello, para estudios vibracionales de muestras coloreadas, en los que la señal Raman queda enmascarada por la emisión fluorescente a consecuencia de la radiación UV—Vis absorbida, es necesario emplear un láser de otra región espectral (por



ejemplo del NIR), en los que la energía del fotón excitatriz no es suficiente para causar transiciones electrónicas reales, por lo que se evita la emisión fluorescente.

La segunda de las estrategias empleadas para evitar el enmascaramiento de la fluorescencia es trabajar en condiciones de Raman Resonante, haciendo coincidir la frecuencia del láser excitatriz a la frecuencia de la transición electrónica que se desea estudiar. En estas condiciones la dispersión Raman se intensifica hasta en seis órdenes de magnitud con respecto a las condiciones de no resonancia.

**Espectroscopia Raman de Materiales  $\pi$ -Conjugados.** En términos clásicos, la actividad Raman de una molécula está íntimamente ligada al concepto de polarizabilidad molecular. Así, cuando una molécula se somete a un campo eléctrico su densidad electrónica se distorsiona o polariza, generando un momento dipolar eléctrico inducido. El nuevo vector momento dipolar inducido  $\vec{\mu}$  y el vector campo eléctrico  $\vec{E}$  están relacionados, en el caso más general, mediante el tensor de polarizabilidad  $\vec{\alpha}$  según la Ecuación [II. 6]:

$$\vec{\mu} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad [\text{II. 6}]$$

De esta forma,  $\vec{\alpha}$  indica la facilidad con la que se deforma la nube electrónica de la molécula en respuesta al campo eléctrico.

Como se mencionó durante el *Bloque I. Introducción*, los materiales conjugados se caracterizan por presentar una nube de electrones, asociada a los orbitales  $p_z$ , altamente polarizable. De forma general, los espectros Raman de los sistemas conjugados se caracterizan por: (i) una intensificación selectiva de un número reducido de bandas, normalmente aquellas relativas a la especie total simétrica del Grupo de simetría de la molécula, lo que contrasta con el elevado número de bandas previstas por las reglas de selección<sup>7,8</sup>; (ii) las

bandas más intensas se obtienen en la región de las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$ ; (iii) dichas bandas experimentan un desplazamiento hacia menor frecuencia con el aumento de longitud de cadena, es decir, el incremento del número de  $\pi$ -electrones en el esqueleto conjugado<sup>9,10</sup>.

A lo largo de los estudios que constituyen el *Bloque III. Discusión de Resultados* de la presente Tesis Doctoral podrá comprobarse cómo, independientemente de la complejidad estructural, las conclusiones más relevantes de los análisis vibracionales llevados a cabo se reducirán al comportamiento de dos o tres bandas, relativas a los principales grupos funcionales y serán éstas las que reflejen las distintas modificaciones sobre la propia estructura o el entorno de la misma.

**Obtención de Espectros.** Los espectros Raman presentados en esta Tesis Doctoral fueron registrados en los siguientes equipos:

- Espectrofotómetro Ram II y FT-Raman Bruker FRA 106/S, ambos con láser de Nd:YAG a longitud de onda de 1064 nm y detector de diodo de Ge.
- Espectrómetro-Microscopio Raman Senterra, un espectrómetro Raman dispersivo con tres líneas de láser de Nd:YAG a distintas longitudes de onda: 532, 633 y 785 nm y de un detector CCD (Charge Couple Device).

La potencia y el tiempo de adquisición de espectro fueron modificados en cada caso en función de la relación señal/ruido de las muestras.

Los espectros de las especies neutras fueron registrados principalmente en estado sólido con el láser de 1064 nm, el menos energético, para preservar la naturaleza de la muestra. Por su parte, las especies cargadas, generadas previamente vía oxidación química, se registraron en disoluciones de DCM bajo

condiciones de Raman resonantes.

En los casos en los que las bandas de las muestras oxidadas fueron poco intensas, quedando prácticamente enmascaradas por las bandas del disolvente aun en condiciones de resonancia, los espectros de dichas especies cargadas fueron registrados a partir de láminas delgadas de las mismas.

Para el registro de espectros a temperatura variable en el Espectrómetro-Microscopio Raman Senterra fue empleado el accesorio [Linkam FTIR600](#) conectado a un controlador de temperatura que reguló los procesos de calentamiento, mientras que las temperaturas inferiores a la ambiente fueron alcanzadas mediante bombeo de nitrógeno líquido. Los espectros Raman fueron obtenidos en estado sólido, directamente sobre la muestra, o en disoluciones de DCM o 2Me-THF contenidas en capilares sellados.

## GENERACIÓN DE ESPECIES CARGADAS

La generación de especies cargadas en las distintas familias estudiadas ha constituido uno de los puntos clave a lo largo de la presente Tesis Doctoral. Se han evaluado las vías química y electroquímica para su obtención, en combinación con la espectroscopia de absorción electrónica UV—Vis—NIR y la espectroscopia Raman como métodos de monitorización del proceso, en todos los casos.

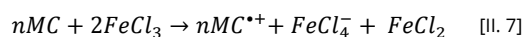
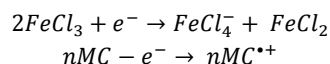
**Espectroquímica UV—Vis—NIR.** La técnica de formación de especies cargadas, ya sean positivas o negativas, por vía química se lleva a cabo mediante la adición controlada de la cantidad estequiométrica requerida de agente oxidante o reductor a la muestra neutra estudiada.

Los principales factores de este método son el disolvente en el que se realiza el experimento y la elección del agente redox. El primero de ellos

debe garantizar la estabilidad de la especie cargada, así como la solubilidad tanto de la muestra a estudiar como del agente redox, mientras que el segundo debe poseer el potencial de oxidación/reducción necesario para la generación de la especie deseada.

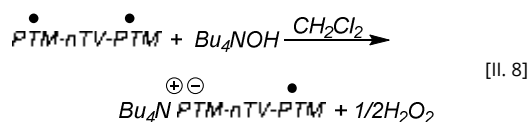
El disolvente empleado para la evaluación de la misma (salvo en el caso de las medidas de fotofísica) ha sido el diclorometano, DCM. Además de ser un buen disolvente para las especies neutras, permite la estabilización adecuada de las especies cargadas generadas.

Las oxidaciones químicas han sido realizadas empleando tricloruro de hierro, FeCl<sub>3</sub>. Ampliamente descrito en literatura su uso como agente oxidante en polímeros conjugados desde la década de los 80 del pasado siglo<sup>11</sup>, la reacción que tiene lugar ocurre según la Ecuación [II. 7]:



Siendo MC la molécula conjugada.

Para las reacciones de reducción química, llevadas a cabo en una de las familias estudiadas, se empleó hidróxido de tetrabutilamonio, TBAOH como agente reductor<sup>12</sup>. Particularizando en el caso concreto de la serie estudiada, la reacción ocurrida se describe de acuerdo a la Ecuación [II. 8]:



**Espectroelectroquímica UV—Vis—NIR.** De entre todas las técnicas electroquímicas<sup>13</sup>, uno de los métodos más comúnmente elegido para la caracterización de procesos redox es la voltamperometría cíclica (CV), de la que se obtiene información sobre reacciones de transferencia electrónica y de los mecanismos

redox multietapas. Así, para sistemas moleculares, la CV indica el número y el valor de pseudopotencial de los pares redox, estabilidad de las especies cargadas y estima el *gap* electroquímico, relacionado este último, en primera aproximación, con la el *gap* HOMO—LUMO.

Los datos de CV de todas las familias caracterizadas en esta Tesis Doctoral, obtenidos por los grupos encargados de la síntesis de las mismas, han sido incluidos en los distintos capítulos del *Bloque III. Discusión de Resultados*. Sin embargo, a pesar de ser una técnica de gran utilidad, la información estructural de las especies redox generadas que puede ser obtenida a partir de ésta en exclusiva es limitada.

Con el fin de suplir esta carencia, los métodos electroquímicos pueden combinarse con métodos espectroscópicos, que permitan profundizar sobre los defectos creados en las moléculas tras la aplicación de un potencial eléctrico.

El experimento espectroelectroquímico más simple es aquel en el que se dirige un haz de luz a través de la superficie de un electrodo y se registran los cambios de absorbancia debidos a las diferentes especies generadas o consumidas en el proceso electródico. Por ello, es necesario que el electrodo empleado sea ópticamente transparente (OTE, *Optically Transparent Electrode*). Así, mediante esta combinación de técnicas se hace posible el estudio espectroscópico de las especies electrogeneradas.

**Obtención de espectros.** El estudio de las estructuras electrónicas de las especies cargadas generadas químicamente se realizó a partir de disoluciones de las muestras neutras en DCM ( $10^{-5}/10^{-4}$  M según el caso).

Se prepararon disoluciones de  $\text{FeCl}_3$  en DCM ( $10^{-3}$  M) para procesos de oxidación y

disoluciones equimolares de TBAOH (a partir de una disolución patrón 1 M) en el caso de las reducciones. La adición gradual del agente redox a la celda espectrofotométrica que contenía la disolución de partida fue realizada mediante el uso de microjeringas, registrando los espectros de absorción UV—Vis—NIR tras cada adición, principalmente en el espectrofotómetro Cary 5000.

La utilización de esta técnica permitió la caracterización de la estructura molecular de las nuevas especies formadas (mediante espectroscopia Raman) a partir de las disoluciones generadas de las mismas.

En algunos casos se decidió generar, mediante *drop casting*, láminas delgadas sobre sustratos de cuarzo, a partir de disoluciones concentradas de la muestra neutra. En un segundo paso éstas fueron oxidadas a partir de exposiciones controladas de las mismas a vapores de  $\text{I}_2$ . Todos los experimentos fueron realizados por duplicado, una para el registro del Raman y otra para su disolución y posterior registro del espectro de absorción UV—Vis—NIR.

Para el estudio de especies cargadas por vía electroquímica se empleó una celda OTTE (*Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell*), con: (i) una malla de finos hilos de platino o minigríd, con 32 hilos por centímetro como electrodo de trabajo; (ii) un hilo de platino como electrodo auxiliar y (iii) un electrodo de pseudo—referencia de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Los espectros fueron generados a potenciales constantes en intervalos de  $\pm 15$  mV, siendo el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $\text{TBAPF}_6$ ) el electrolito de fondo empleado a concentración 0.1 M.

El registro de los espectros de las especies obtenidas, tanto por vía química como electroquímica, se realizó en el espectrofotómetro Cary 5000.

## CÁLCULOS QUÍMICO— CUÁNTICOS

La química cuántica se define como la rama de la química teórica que aplica los conceptos de la mecánica cuántica para calcular propiedades moleculares. Es una disciplina que complementa de forma muy eficiente la información aportada por las técnicas espectroscópicas, ayudando a hacer un análisis exhaustivo de los resultados obtenidos en el laboratorio.

A pesar de poder definir la presente Tesis Doctoral, de forma general, como experimental, se han desarrollado una serie de cálculos químico—cuánticos básicos que han permitido la interpretación de los datos experimentales con una mayor profundidad.

El cálculo de propiedades moleculares se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (Ecuación [II. 9]), a partir de la cual se puede determinar la estructura electrónica de la molécula:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad [\text{II. 9}]$$

Donde: (i)  $E$  representa la energía total del sistema; (ii)  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano que contiene los términos de energía cinética ( $\hat{T}$ ) y energía potencial ( $\hat{V}$ ) de los electrones de una molécula ( $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ ) y (iii)  $\Psi$  representa la función de onda electrónica. De este modo, la resolución de esta ecuación permite obtener todos los valores de energía electrónica de la molécula en sus estados estacionarios. Sin embargo, la resolución exacta de esta ecuación sólo se ha logrado en sistemas hidrogenoides (H, He<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> etc.), teniendo que recurrir en la inmensa mayoría de los casos a métodos aproximados.

Una de las aproximaciones fundamentales de la química cuántica es la de Born—Oppenheimer, que supone la separación del movimiento electrónico y nuclear. Así,  $\hat{H}$  pasa a describirse

como suma de un término electrónico y otro nuclear, lo que permite la resolución independiente de las ecuaciones de Schrödinger electrónica y nuclear.

### MÉTODOS PARA LA RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

La química cuántica utiliza una gran diversidad de métodos para la resolución de la ecuación de Schrödinger en sistemas polieletrónicos, diferenciándose entre ellos en las distintas aproximaciones matemáticas que son empleadas para dicho fin.

**Métodos Hartree—Fock.** El método Hartree—Fock (HF) o método del campo autoconsistente (SCF del inglés: *Self Consistent Field*), propuesto en 1930<sup>14,15</sup>, supone la aplicación de las denominadas ecuaciones HF, en las que intervienen orbitales tanto atómicos como moleculares. En ellas el electrón queda descrito de manera independiente y tiene en cuenta el efecto de los restantes electrones sobre cada electrón individual, a través de un potencial coulombico medio.

**Métodos Basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).** La teoría DFT se desarrolló en 1964 a partir de los teoremas enunciados por P. Hohenberg y W. Kohn<sup>16</sup>. En ella se considera que la energía electrónica, para un sistema de  $n$  electrones, viene expresada según la Ecuación [II. 10] (desarrollada en la Ecuación [II. 11]), a través de: (i) la energía cinética de los electrones  $T[\rho]$ ; (ii) la energía de atracción electrón—núcleo  $E_{ne}[\rho]$ ; (iii) la energía de

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad [\text{II. 10}]$$

$$E[\rho] = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r_i) \nabla_i^2 \varphi_i(r_i) dr_i - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad [\text{II. 11}]$$

repulsión de Coulomb entre los electrones  $J[\rho]$  y la energía de correlación-intercambio  $E_{xc}[\rho]$ .

En esta expresión las funciones  $\varphi_i$  representan los orbitales de Kohn-Sham (KS), a partir de los cuales puede calcularse la densidad electrónica por extensión del sumatorio a todos los  $n$ -orbitales ocupados (Ecuación [II. 12]):

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n [\varphi_i(r)]^2 \quad \text{[II. 12]}$$

Éstos pueden calcularse numéricamente o expresarse en términos de un conjunto de funciones de base. Sin embargo, el desconocimiento de la energía de correlación-intercambio  $E_{xc}$ , es el principal problema que se encuentra para su resolución. Para solucionar esta situación, la aproximación más simple es la de la densidad local (LDA, del inglés *Local Density Approach*). Ésta considera a la  $E_{xc}$  como una función local, dependiente únicamente de la densidad electrónica en cada punto. Usando esta aproximación pueden obtenerse, a pesar de la simplicidad del método, buenas geometrías, buenas frecuencias de vibración y densidades de carga.

## OBTENCIÓN Y TRATAMIENTO DE DATOS.

### Justificación del Funcional y la Base Elegida.

La metodología DFT, de forma general, cumple el doble requisito de alcanzar datos comparables a los obtenidos experimentalmente a un nivel de coste computacional asequible. Esto es particularmente importante en el caso de moléculas conjugadas, dado su tamaño y el importante efecto en la correlación electrónica.

La caracterización y descripción teórica de los sistemas estudiados en la presente Tesis Doctoral han sido desarrolladas en el marco dicha teoría. Concretamente, se ha empleado el funcional híbrido B3LYP<sup>17,18</sup>, ampliamente utilizado para la predicción de propiedades electrónicas en

sistemas  $\pi$ -conjugados.

Uno de los grandes objetivos a nivel de teórico de la presente Tesis Doctoral es la verificación de la naturaleza birradicalaria en determinadas especies dicatiónicas de las familias estudiadas. Existen numerosos ejemplos en la literatura que confirman la validez del método BS (del inglés: *broken-symmetry*) para la descripción de geometrías y energías de birradicales de naturaleza singlete<sup>19</sup>. En concreto, Davidson y Clark concluyeron que BS-UDFT es la mejor elección posible para el estudio de sistemas de gran tamaño con carácter birradical, en los cuales se hace inabordable el estudio mediante cálculos ab initio de alto nivel<sup>19b</sup>. De nuevo en sistemas birradicalarios, los funcionales híbridos como B3LYP predicen buenos resultados<sup>20</sup>. Por todo ello, las optimizaciones de especies birradical se harán de acuerdo a la metodología DFT a nivel de cálculo UB3LYP con la aproximación BS.

Para realizar un cálculo mecano-cuántico válido a un coste computacional bajo es importante una elección adecuada tanto del tipo como del número de funciones de base con las que se va a describir el sistema<sup>21</sup>. En esta Tesis se han empleado funciones de base del tipo *split-valance*. Estos conjuntos de bases se caracterizan porque cada orbital interno viene descrito por una única función de base, mientras que cada orbital atómico de valencia está descrito por  $N$  funciones. La función de base elegida ha sido 6-31G(d,p) (salvo para el cálculo de NICS). En ella, cada orbital interno está descrito por una única función contraída, la cual es combinación lineal de seis primitivas, y cada orbital externo se describe por dos funciones de base, una de ellas combinación lineal de tres primitivas y la otra de una primitiva. Además se añaden un conjunto de funciones de polarización tipo  $d$  sobre los átomos pesados y uno tipo  $p$  sobre cada hidrógeno.

**Cálculo de Estados Excitados.** En principio la metodología DFT está limitada al estudio de

propiedades de sistemas en el estado fundamental. Dado que el análisis de estados excitados es crítico en el estudio de espectros de absorción electrónica, para abordar dicho análisis surgió la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD—DFT)<sup>22</sup>. Gracias a este desarrollo teórico se han podido reproducir espectros electrónicos UV—Vis—NIR de los sistemas estudiado en esta Tesis.

**Cálculo de Frecuencias.** El método DFT es actualmente el más apropiado para el cálculo de frecuencias de moléculas orgánicas, ya que los cálculos HF sobreestiman las frecuencias experimentales debido a la no inclusión de la correlación electrónica. De este modo, todos los cálculos de frecuencias teóricas en esta Tesis han sido desarrollados mediante dicha metodología y usando el funcional híbrido B3LYP. Para obtener un mejor ajuste de las frecuencias calculadas frente a las experimentales se ha empleado el factor de escala propuesto por Scott—Random<sup>23</sup>, concretamente 0.96, de acuerdo a la base empleada (6—31G(d,p)).

**Cálculo de NICS.** Una de las formas más recurrentes en la verificación de la naturaleza birradicalaria de oligómeros aromáticos es la determinación del grado de aromaticidad (o quinoidización). Schleyer *et al.*<sup>24</sup> introdujeron en 1996 un nuevo índice de aromaticidad denominado desplazamiento químico independiente del núcleo (NICS, del inglés: *Nucleus—Independent Chemical Shifts*). El NICS se define como el valor del desplazamiento magnético absoluto cambiado de signo, calculado en el centro del anillo o en cualquier otro punto de interés del sistema. Un NICS negativo denota aromaticidad mientras que un valor positivo indica aromaticidad. Este índice permite cuantificar el carácter aromático, de modo que cuanto más negativo es el valor del NICS más aromático es el anillo. Sin embargo, a pesar de ser el método de cálculo más utilizado una de las limitaciones de éste es la influencia del

fragmento  $\sigma$  de la molécula sobre los valores de NICS calculado en el centro del anillo, sobrestimando el valore de aromaticidad. Puesto que las contribuciones  $s$  disminuyen rápidamente con la distancia al centro del anillo, se ha demostrado que el NICS calculado 1 Å por encima del anillo<sup>25</sup> y, especialmente, la componente perpendicular al plano,  $NICS_{zz}$ <sup>26</sup>, caracterizan mejor la aromaticidad de los compuestos.

A lo largo de la presente Tesis Doctoral se han realizado análisis de NICS de anillos de benceno y tiofeno embebidos en distintas estructuras. Los cálculos se han llevado a cabo mediante metodología DFT a nivel (U)B3LYP/6—311+G(2d,p) con una distancia de  $\pm 1$  Å sobre el plano molecular, para evitar la contribución  $\sigma$ —, a partir de geometrías previamente optimizadas, ( $NICS_{zz}$ ).

#### **Programas Computacionales Empleados.**

Para la realización y el tratamiento de los cálculos químico cuánticos se hizo uso de ordenadores y programas informáticos. Las estaciones de trabajo utilizadas han sido las siguientes:

- **PICASSO:** Supercomputador HP superdome con 128 procesadores y 400 GB de memoria compartida. Cuenta con un programa de paralelización que permite compartir memoria y procesadores para los cálculos con el programa Gaussian09. Se encuentra situado en el centro de Supercomputación y Bioinformática (SCBI) de la Universidad de Málaga.
- **QUIFIZ:** Clúster que consta de 16 nodos i7 2600k, con 8 núcleos y 16 GB de memoria RAM DDR· a 1333 MHZ. Tiene un disco duro de 500GBSATAII para el sistema y dos de 2TB SATAII para el scratch. Este clúster se ha adquirido con fondos propios del Grupo de Investigación y se encuentra integrado en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga.

A su vez, los programas utilizados para el tratamiento de los resultados obtenidos en los cálculos teóricos han sido los siguientes:

- **Gaussian09<sup>27</sup>**: Paquete de programas implementados para llevar a cabo diferentes tipos de cálculos. Entre sus programas incluye diversos métodos de cálculo, destacando los métodos DFT utilizados en esta Tesis.
- **GaussView 5.0.8**: Interfaz gráfica avanzada diseñada para preparar los archivos de entrada de Gaussian09, permitiendo a su vez examinar gráficamente los resultados del programa. El paquete comercial está diseñado por Semichem para Gaussian09.
- **ChemDraw Ultra 7.0**: Programa que permite generar estructuras químicas en 2D y en 3D.
- **Origin 9.1**: Entorno para el análisis de datos y la generación de gráficos.

## REFERENCIAS

- (a) Hollas, J. M., *Modern Spectroscopy*. 4 ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2003; (b) Bandwell, C. N.; McCash, E. M., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. New York, 1994; (c) Morcillo Rubio, J. M.; Orza Segade, J. M., *Espectroscopia: estructura y espectros atómicos*. Alhambra: Madrid, Spain, 1985; (d) Requena, I.; Zúñiga, J., *Espectroscopia*. Pearson: 2004; (e) Bramwell, F. B., *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, A60.
- Planck, M., *Ann. Phys. (Berlin)* **1900**, *309*, 553.
- Perrin, F., *Ann. Phys.* **1929**, *12*, 169.
- (a) Nickel, B., *EPA Newsletter* **1996**, *58*, 9; (b) Nickel, B., *EPA Newsletter* **1997**, *61*, 27; (c) Nickel, B., *EPA Newsletter* **1998**, *64*, 19.
- (a) Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H., *Acta Polymer* **1997**, *48*, 379; (b) Stalmach, U.; Kolshorn, H.; Brehm, I.; Meier, H., *Liebigs Ann.* **1996**, 1449.
- (a) Raman, C. V.; Krishnan, K. S., *Nature* **1928**, *121*, 501; (b) Raman, C. V., *Indian J. Phys.* **1928**, *2*, 387; (c) Raman, C. V.; Krishnan, K. S., *Indian J. Phys.* **1928**, *2*, 399.
- Jaffé, H. H.; Orchin, M., *Simetría en Química*. Ed. Alhambra S. A.: Madrid, 1967.
- Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*. John Wiley & Sons: 1990.
- (a) Furukawa, Y.; Arakawa, T.; Takeuchi, M.; Harada, I., *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2907; (b) Harada, I.; Furukawa, Y.; Tasumi, M.; Shirakawa, H.; Ikeda, S., *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4746.
- (a) Mele, E. J.; Rice, M. J., *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 926; (b) Piaggio, P.; Dellepaine, G.; Pisri, L.; Tubino, R.; Taliani, C., *Solid State Commun.* **1984**, *50*, 947.
- (a) Jones, T. E.; Butler, W. F.; Ogden, T. R.; Gottfredson, D. M.; Gullikson, E. M., *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3338; (b) Osterholm, J. E.; Passiniemi, P.; Isotalo, H.; Stubb, H., *Synth. Met.* **1987**, *18*, 213; (c) Pron, A.; Kucharski, Z.; Bernier, P.; Kulszewicz, I.; Zagorska, M.; Suwalski, J.; Billaud, D., *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 4690; (d) Sichel, E. K.; Rubner, M. F.; Georger Jr., J.; Papaefthymiou, G. C.; Ofer, S.; Frankel, R. B., *Phys. Rev. B*, **1983**, *28*, 6589; (e) Pron, A.; Zagorska, M.; Kucharski, Z.; Lukasiak, M.; J., S., *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 1505; (f) Sakai, H.; Maeda, Y.; Kobayashi, T.; Shirakawa, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1616.
- Bos, M. E., "Tetra-n-butylammonium Hydroxide" in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. J. Wiley & Sons: New York, 2004.
- (a) Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2 ed.; John Wiley & Sons: 2001; (b) Greef, R., *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Wiley: 1985.
- Fock, V. A. Z., *Phys* **1930**, *15*, 126.
- Hartree, D. R., *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24*, 328.
- (a) Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864; (b) Kohn, W.; Sham, L. J., *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- Becke, A. D., *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 1372.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (a) Davidson, E. R., *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *69*, 241; (b) Davidson, E. R.; Clark, A. E., *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103* (1), 1; (c) Lathi, P. M.; Ichimura, A. S.; Sanborn, J. A., *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 251.
- Gräfenstein, J.; Kraka, E.; Filatov, M.; Cremer, D., *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, *3*, 360.
- Fraga, S., *Química Teórica: Estructura, Interacciones y Reactividad*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid, 1987.
- (a) Seminario, J. M., In *Theoretical and Computational Chemistry*, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1995; Vol. 2, p 1; (b) Dreuw, A.; Head-Gordon, M., *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009; (c) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454; (d) Runge, E.; Gross, E. K. U., *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- (a) Scott, A. P.; Radom, L., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502; (b) Alecu, I. M.; Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2872.
- Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.

25. Schleyer, P. v. R.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.

26. Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P. v. R.; Weber, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.

27. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.



## **BLOQUE III.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



## **SECCIÓN A: RIGIDIFICACIÓN COVALENTE**

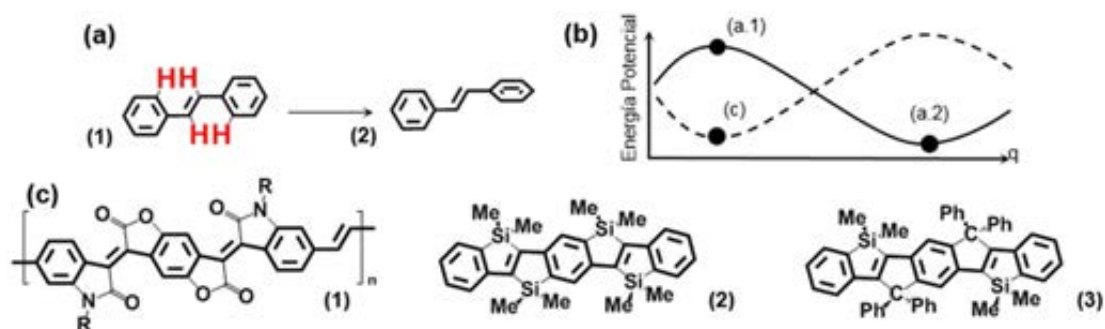
**A.1.- Oligómeros de FenilenoVinileno Rigidificados con Puentes de Carbono (COPVn)**

**A.2.- Oligómeros de FenilenoVinileno Rigidificados con Puentes de Carbono Funcionalizados con Grupos Triarilaminas (ArNCOPVn)**

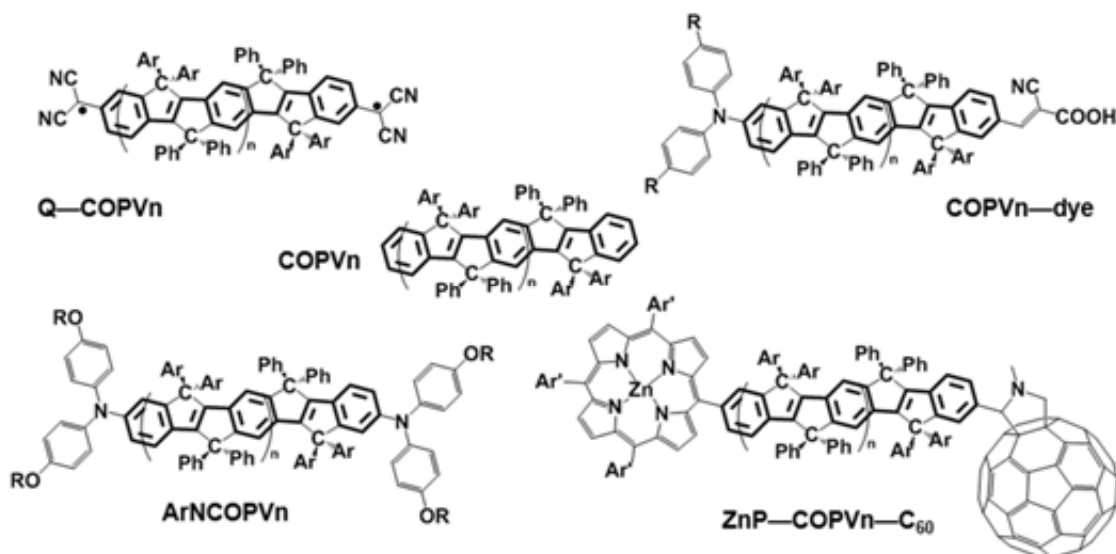


<b>A.1.— OLIGÓMEROS DE FENILENOVINILENO RIGIDIFICADOS POR PUENTE DE CARBONO (COPVn)</b>	
INTRODUCCIÓN .....	51
CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS .....	53
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	53
Espectroscopia de Absorción UV—Vis. ....	53
Espectroscopia de Fluorescencia.....	55
ESTRUCTURA MOLECULAR.....	57
Elección del Modelo Teórico .....	57
Espectroscopia Raman.....	60
CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS .....	62
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	62
Electroquímica. ....	62
Espectroelectroquímica UV—Vis—NIR.....	63
ESTRUCTURA MOLECULAR.....	67
Espectroscopia Raman de COPVn Quinoides (Q—COPVn). ....	67
Espectroscopia Raman de Cationes, [COPVn] <sup>+</sup> . ....	69
Espectroscopia Raman de Dicationes, [COPVn] <sup>2+</sup> .....	70
Cálculos Teóricos para [COPVn] <sup>2+</sup> .....	72
CONCLUSIONES .....	73
REFERENCIAS.....	73





**Figura A.1- 1** (a) Repulsión estérica entre átomos de H en **OPVn**, representado en el caso del estilbena (1), que conduce a la estructura torsionada (2). (b) Representación cualitativa de la superficie de energía potencial de **OPVn** (línea continua), señalando las posiciones relativas a la estructura coplanar (inestable, a.1) y la estructura torsionada (estable, a.2). De forma complementaria se presenta la superficie de energía potencial de los derivados coplanares de **OPVn** (línea discontinua). (c) Ejemplos de derivados coplanares de **OPVn** obtenidos mediante rigidificación covalente con puentes heteroatómicos: (c.1)<sup>1</sup>, (c.2)<sup>2</sup> y (c.3)<sup>3</sup>.



**Figura A.1- 2** Estructura química de **COPVn**<sup>4</sup> y sus derivados: **Q-COPVn**<sup>4c,5</sup>, **COPVn-dye**<sup>6</sup>, **ArNCOPVn** y **ZnP-COPVn-C<sub>60</sub>**<sup>7</sup>.

## INTRODUCCIÓN

Los oligómeros de *p*-fenilenoVinileno (*p*- = para-), **OPVn** (Figura A.1- 1 (a)), han sido comúnmente empleados en *Electrónica Orgánica* desde el descubrimiento de *OLEDs* y *OPVs* (células solares, del inglés *organic photovoltaics*)<sup>8, 9</sup>. Sin embargo, es sabido que la libertad rotacional de los enlaces C—C entre los anillos de benceno y los espaciadores vinilénicos (Figura A.1- 1 (a) y (b)) provoca una reducción de la eficiencia fotoluminiscente e inestabilidad química<sup>8-10</sup>.

La síntesis de oligómeros aromáticos lineales fusionados de estructura  $\pi$ -conjugada, tales como acenos<sup>11</sup> y fluorenos<sup>12</sup>, constituye una de las áreas de mayor proyección en *Electrónica Orgánica*, dada la amplia variedad de aplicación de dichas moléculas en dispositivos orgánicos<sup>3</sup>, como consecuencia de su estructura rígida y coplanar. El gran interés generado sobre oligómeros aromáticos fusionados ha propiciado el desarrollo de nuevas estrategias sintéticas para la planarización de los **OPVn** a través de rigidificaciones covalentes mediante puentes de

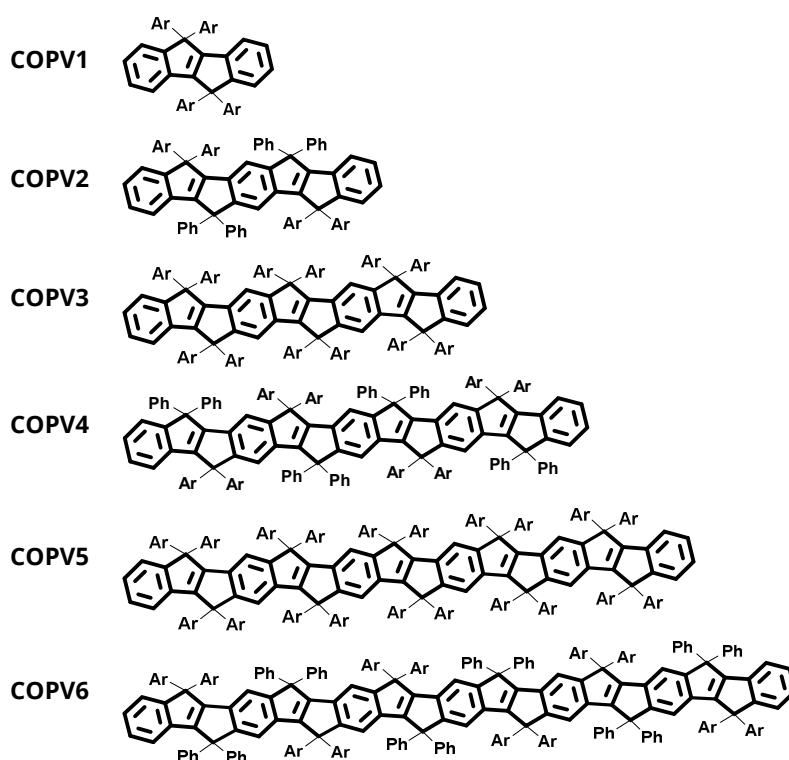


Figura A.1-3 Estructura química de la serie **COPVn**, donde Ar = 4-octilfenilos y Ph = fenilos

carbono<sup>13</sup> o heteroátomos<sup>14</sup> (Figura A.1- 1 (c)), persiguiendo aunar, en una misma estructura estabilidad y fotolumiscencia. No obstante, el uso de heteroátomos no representa la mejor solución, pues los enlaces polarizados C—X, donde X es el heteroátomo, localizan los defectos de carga, posibilitando nuevas vías de descomposición<sup>15</sup>.

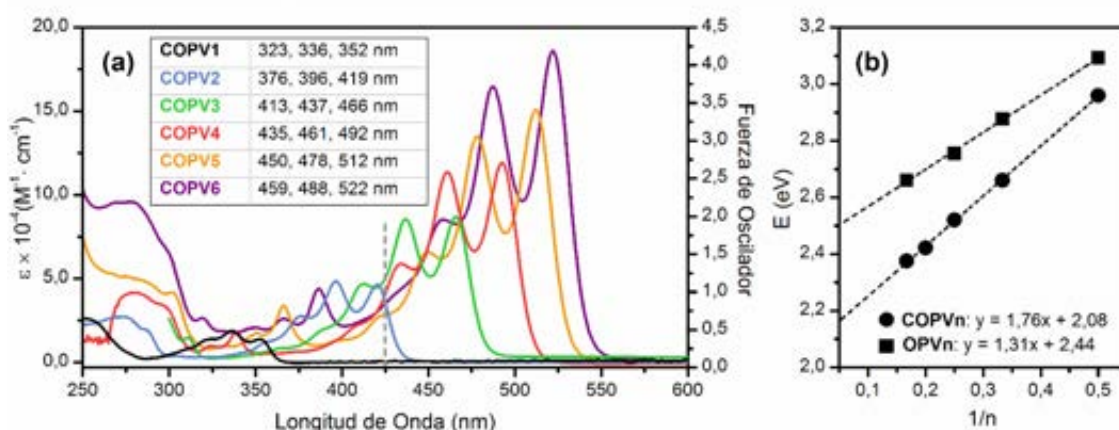
Ante esta situación, Zhu *et al.*<sup>4b</sup> diseñaron una nueva ruta sintética para la serie de oligómeros de **OPVn** rigidificados exclusivamente con puentes de carbono, **COPVn**. Las excelentes propiedades encontradas para esta familia<sup>4a</sup> han desembocado en la generación de multitud de derivados<sup>5-7</sup>, tal y como se muestra en la Figura A.1- 2.

Sin embargo ¿cuáles son las características asociadas a la serie **COPVn** y sus derivados que hacen de estos oligómeros excelentes hilos

moleculares? Para responder a esta pregunta en el primer capítulo de la presente Tesis Doctoral se plantea la realización de un estudio espectroscópico de las estructuras, tanto electrónica como molecular, de la serie **COPVn** con n = 1—6 (Figura A.1- 3), en sus distintos estados de oxidación, en función de conceptos como planaridad, fusión y tensión anular, destacando el papel que juegan cada uno de ellos en la estabilización de las especies cargadas generadas. Además, con objeto de facilitar la discusión de los resultados obtenidos en los distintos apartados, se emplearán estructuras análogas a la serie central con adecuadas variaciones respecto de esta última, que permitan alcanzar las principales conclusiones.

Finalmente, el estudio realizado posibilitará, en capítulos posteriores, abordar análisis de mayor complejidad en sistemas moleculares basados en el puente  $\pi$ — conjugado de **COPVn**.





**Figura A.1- 4** (a) Espectros de absorción UV—Vis en función de la absorptividad molar,  $\epsilon$  ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), de la serie **COPVn** (**COPV1**: negro, **COPV2**: azul, **COPV3**: verde, **COPV4**: rojo, **COPV5**: naranja y **COPV6**: morado) registrados a temperatura ambiente en disolución de DCM. En la tabla se recogen los máximos de absorción (nm) de cada uno de ellos. De forma complementaria se muestra el tránsito electrónico principal asociado al modelo teórico **COPV3—T** (línea discontinua gris), calculado con metodología TD—DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p). (b) Máximos de absorción (eV) de las series **COPVn** (círculos) y **OPVn** (cuadrados) frente a  $1/n$ , junto con sus respectivos ajustes de regresión lineal.

## CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Espectroscopia de Absorción UV—Vis.** La Figura A.1- 4 (a) presenta los espectros de absorción UV—Vis en disolución de DCM de la serie **COPVn** en estado neutro. Se observan bandas de gran intensidad con absorptividades molares,  $\epsilon \times 10^{-4}$  ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) de: **COPV1**: 1.39, **COPV2**: 4.84, **COPV3**: 8.70, **COPV4**: 11.99, **COPV5**: 15.1 y **COPV6**: 18.6. Además, con el aumento de la longitud de la cadena los máximos de absorción se desplazan progresivamente hacia mayores longitudes de onda (336 — 522 nm desde **COPV1** a **COPV6**), presentando una estructura vibrónica bien definida en todos los casos.

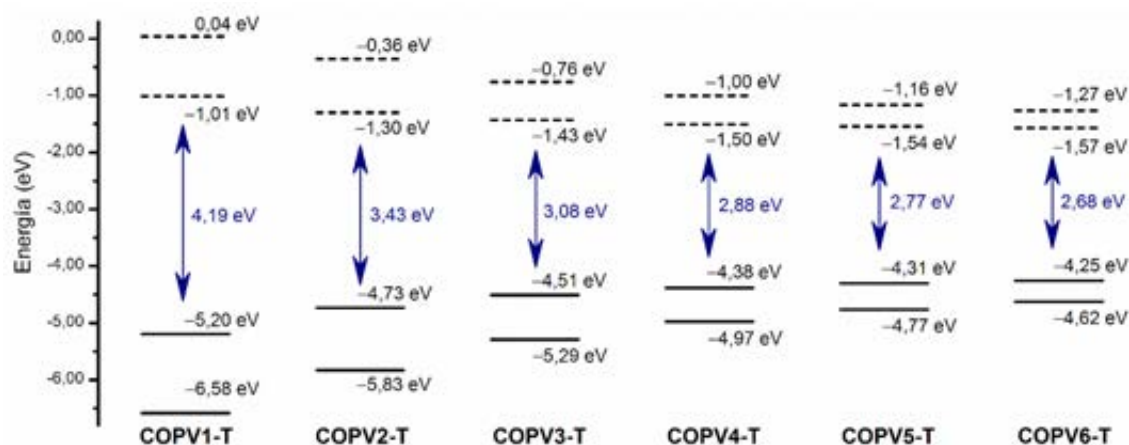
La Figura A.1- 4 (a) muestra, de forma complementaria, el tránsito electrónico ópticamente relevante asociado al modelo teórico **COPV3—T**, calculado con metodología TD—DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p): **HOMO**  $\rightarrow$  **LUMO** ( $\lambda = 443.21$  nm,  $f = 1.92$ )\*. **COPV3—T** pertenece a la familia modelo

denominada como **COPVn—T**, análoga a **COPVn**, donde los grupos Ph— y Ar— de las estructuras reales fueron sustituidos por átomos de H, con el fin de reducir el coste computacional sin afectar a las propiedades esenciales de la serie (ver apartado: “Elección del Modelo Teórico”, en la sección ESTRUCTURA MOLECULAR, para una explicación detallada). De este modo, el desplazamiento descrito hacia menores energías de los espectros de absorción UV—Vis debe vincularse con una disminución del *gap HOMO—LUMO*.

Al representar los máximos de absorción (en eV) frente al inverso del número de unidades que constituyen la cadena,  $1/n$  con  $n=1—6$ , Figura A.1- 4 (b), se obtiene un excelente ajuste lineal: pendiente = 1.76 y  $R^2 = 0.9996$ . El ajuste frente a  $1/n$  suele emplearse para detectar  $\lambda_{max}$  del polímero. Esta representación recuerda a la analogía que existe entre un sistema  $\pi$  de una

(\*) En este capítulo, y a modo de ejemplo, sólo se muestra la transición electrónica relativa a **COPV3—T** neutro. La asignación de las demás transiciones electrónicas asociadas a los distintos estados de oxidación de la serie **COPVn** se realizaron, igualmente, de acuerdo a metodología TD—DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p):

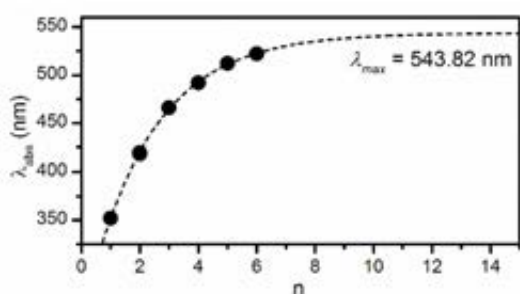
III. (A.1) Oligómeros de Fenilenovinileno Rigidificados con Puentes de Carbono (COPVn)



**Figura A.1- 5** Diagrama de energías (eV) de los orbitales moleculares frontera ocupados ( $HOMO-1$ ,  $HOMO$ , líneas continuas) y desocupados ( $LUMO$ ,  $LUMO+1$ , líneas discontinuas) calculados con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) para la serie  $COPVn-T$ . Los valores del  $gap$   $HOMO-LUMO$  (eV) se han destacado en azul.

**Tabla A.1- 1** Topologías de los orbitales frontera  $HOMO$  (izquierda) y  $LUMO$  (derecha) calculados con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) para la serie  $COPVn-T$ .

COPV1-T		
COPV2-T		
COPV3-T		
COPV4-T		
COPV5-T		
COPV6-T		



**Figura A.1- 6** Máximos de absorción (nm) de la serie **COPVn** frente al número de unidades que constituyen las cadenas ( $n$ ) y su ajuste (línea discontinua) para el cálculo de  $n_{ECL}^{16}$ .

molécula conjugada y el modelo del electrón libre o en una caja de potencial (cuya dependencia de la energía es frente a  $n^2$ ). Así, de dicho ajuste se deduce, en el caso de la serie **COPVn**, que: (i) las transiciones 0—0 sólo implican a la cadena  $\pi$ —conjugada y (ii) que ésta a su vez no se ve alterada por los voluminosos grupos laterales. De hecho, se ha comprobado que el monómero **COPV1** presenta el mismo espectro UV—Vis con independencia de la naturaleza de sus grupos laterales: arilos, Ar—= 4—octilfenilos o fenilos, Ph—<sup>4b</sup>.

La comparación de **COPVn** frente a oligómeros de fenilenoivinileno sin fusionar, **OPVn**<sup>16</sup>, refleja un menor *gap* HOMO—LUMO para **COPVn**, consecuencia de la mayor  $\pi$ —conjugación promovida por la planaridad de las estructuras. El valor de la pendiente es también superior al obtenido para **OPVn**, siendo este último de 1.31, tal y como aparece en la Figura A.1- 4 (b). Esto indica un incremento más efectivo de la conjugación con la longitud de cadena en **COPVn**.

La Figura A.1- 5 y la Tabla A.1- 1 muestran el diagrama de energías y las topologías de los orbitales moleculares frontera relevantes respectivamente, calculados con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p) para la serie **COPVn—T**. En la Figura A.1- 5, se aprecia una disminución progresiva del *gap* HOMO—LUMO con el aumento de la longitud de cadena (4.19  $\rightarrow$  2.68 eV para **COPV1—T**  $\rightarrow$  **COPV6—T**),

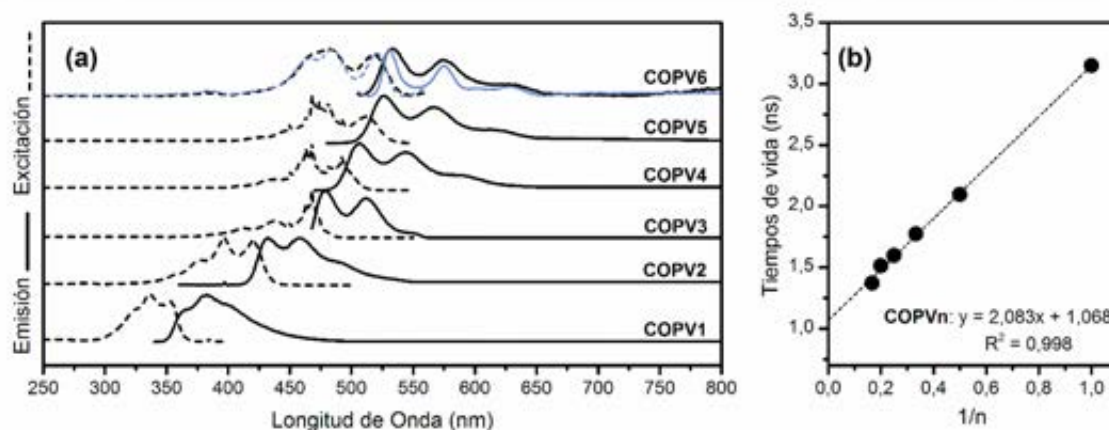
como resultado de la combinación de dos efectos: (i) la estabilización de los LUMOs y (ii) la desestabilización de los HOMOs, en consonancia con el aumento de  $\pi$ —conjugación comentado anteriormente.

De la observación de las topologías de los orbitales frontera puede constatar que en los compuestos cortos la densidad electrónica se extiende a lo largo de toda la cadena. Sin embargo, en los largos ( $n > 4$ ), ésta disminuye considerablemente en los anillos terminales con el aumento de la longitud de la cadena.

En la Figura A.1- 6 se muestra la representación de los máximos de absorción de **COPVn** frente a  $n$ , para el cálculo de  $n_{ECL}^{16}$ , obteniendo  $n_{ECL} = 13$  unidades. Este resultado puede asociarse a los beneficios que suponen para la  $\pi$ —conjugación la rigidez y la planaridad propia de los **COPVn**, corroborado mediante el valor de  $n_{ECL} = 11$  unidades para **OPVs**<sup>4a</sup>. De la misma representación<sup>4a</sup>, se dedujeron los valores de absorción de una cadena infinita,  $\lambda_{\infty}$ , siendo 544 nm para **COPVn**, superior a los 481 nm encontrados para **OPVs**.

**Espectroscopia de Fluorescencia.** La Figura A.1- 7 (a) muestra los espectros de excitación y emisión a temperatura ambiente de **COPV1—6** y a 80 K para **COPV6** registrados en disolución de 2Me-THF, cuyos máximos quedan recogidos en la Tabla A.1- 2. Al igual que ocurriese en el estudio de absorción, las bandas de los espectros de excitación y emisión se desplazan hacia mayores longitudes de onda con el aumento de la longitud de cadena disminuyendo a su vez el desplazamiento de Stokes entre ellos (Tabla A.1- 2).

El hecho de que ambos espectros, excitación y emisión, sean prácticamente imágenes especulares prueba que: (i) las estructuras en el estado excitado y fundamental son muy similares, algo esperable dada la rigidez estructural promovida por la fusión de anillos y



**Figura A.1- 7** (a) Espectros normalizados de emisión (línea continua) y excitación (línea punteada) de **COPV1–6** registrados en disolución de 2Me–THF a temperatura ambiente. En azul se muestran los espectros de **COPV6** registrados a T = 80 K. (b) Tiempos de vida (ns) frente a 1/n de **COPVn** junto con su respectivo ajuste de regresión lineal.

**Tabla A.1- 2** Resumen de las propiedades fotofísicas de la serie **COPVn** incluyendo: (i) máximos de fluorescencia (nm) registrados en 2Me–THF,  $\lambda_{emisión}$ , (ii) desplazamientos de Stokes ( $cm^{-1}$ ), (iii) rendimientos cuánticos de fluorescencia determinados por métodos absolutos y (iv) tiempos de vida de fluorescencia (ns).

	<b>COPV1</b>	<b>COPV2</b>	<b>COPV3</b>	<b>COPV4</b>	<b>COPV5</b>	<b>COPV6</b>
$\lambda_{emisión}$ (nm)	385	433, 458	479, 511	507, 542	526, 566	536, 575
Desp. de Stokes ( $cm^{-1}$ )	3788	772	582	601	520	500
$\Phi_F$	0.98	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
$\tau$ (ns)	3.15	2.10	1.78	1.60	1.51	1.37

(ii) de acuerdo a lo expuesto anteriormente, la transición electrónica *HOMO*  $\rightarrow$  *LUMO* es la ópticamente relevante.

De forma complementaria se realizó un estudio fotofísico a temperatura variable (300  $\rightarrow$  80 K) para **COPV6**. La elección vino motivada por el hecho de que, a pesar de la rigidez estructural mencionada, es el **COPV6**, debido a su longitud, es el miembro de la serie en el que, de haber algún cambio significativo con la disminución de la temperatura, podría ser más acusado. En la Figura A.1- 7 (a) se muestran, en azul, los espectros de excitación y emisión del **COPV6** a 80 K. Tal y como se esperaba, sólo se consiguió mejorar la resolución espectral de las bandas preexistentes a temperatura ambiente pero no

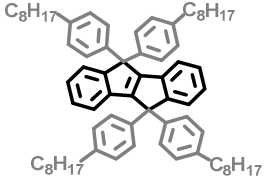
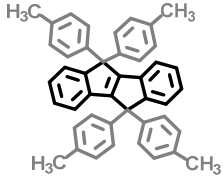
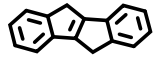
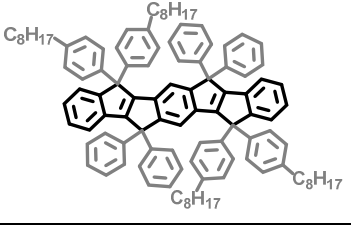
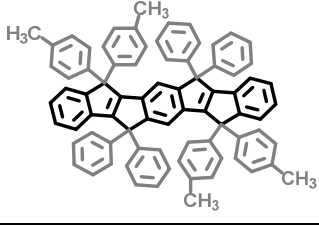
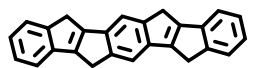
se encontraron cambios relevantes.

La Tabla A.1- 2 incluye también los datos de tiempos de vida,  $\tau$  (ns), y rendimiento cuántico de fluorescencia,  $\Phi_f$ . Los tiempos de vida de la serie **COPVn** fueron registrados a temperatura ambiente en disolución de 2Me–THF y empleando una disolución de LUDOX<sup>17</sup> como agente dispersante para la corrección de los valores obtenidos. Así, se comprobó una reducción de  $\tau$  alrededor del 56% al pasar del monómero al hexámero (**COPV1** = 3.15 y **COPV6** = 1.37 ns) aunque son superiores a los valores de los análogos **OPV** (0.62–0.25 ns)<sup>18</sup>.

La Figura A.1- 7 (b) muestra los valores de tiempos de vida de **COPVn** representados frente a 1/n, encontrando un excelente ajuste lineal de

III. (A.1) Oligómeros de Fenilenovinileno Rigidificados con Puentes de Carbono (COPVn)

**Tabla A.1- 3** Estructuras químicas del monómero y el dímero de **COPVn**, **COPVn—T—CH3** y **COPVn—T**, siendo la primera de ellas la estructura real de la familia y el resto modelos propuestos para abordar el estudio teórico.

<b>Monómero</b>			
<b>Dímero</b>			
	<b>COPVn</b>	<b>COPVn—T—CH3</b>	<b>COPVn—T</b>

pendiente = 2.083 y  $R^2 = 0.998$ .

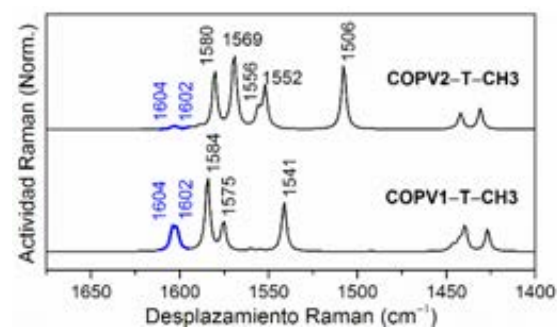
Por último, en referencia al rendimiento cuántico de fluorescencia,  $\Phi_f$ , cabe destacar el valor prácticamente independientemente de la longitud de la cadena<sup>19</sup>. Por ello, se pueden dar por descartados los procesos no—radiativos como mecanismos de relajación desde el estado excitado, lo que hace de esta familia candidatos interesantes para el estudio de sus propiedades láser. Teniendo en cuenta todos los datos extraídos del estudio de fluorescencia de **COPVn**: (i) relación especular de espectros de excitación y emisión, (ii) rendimientos cuánticos próximos a la unidad y (iii) desplazamientos de Stokes pequeños, la familia **COPVn** cumple los requisitos para ser incluidos como candidatos a estudio mediante el formalismo de Strickler y Berg<sup>20</sup>, asociado a sistemas de gran deslocalización en el estado excitado.

### ESTRUCTURA MOLECULAR

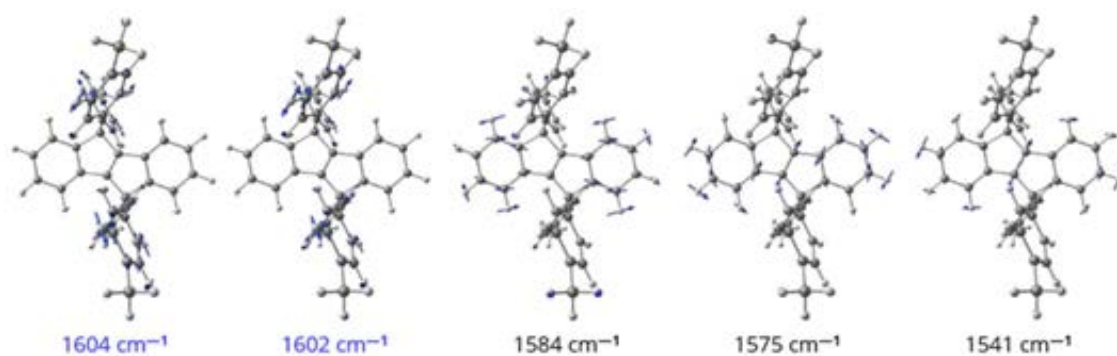
**Elección del Modelo Teórico.** Para abordar el estudio de la estructura molecular de la serie **COPVn** se decidió emplear la espectroscopia Raman como técnica experimental y cálculos teóricos basados en la metodología DFT, que nos

ayudasen a la interpretación de los resultados obtenidos experimentalmente. De este modo, la primera decisión importante que se debió tomar fue la elección de un modelo teórico que combinase dos características principalmente: (i) reflejar las propiedades de la serie **COPVn** y (ii) no suponer un gran coste computacional.

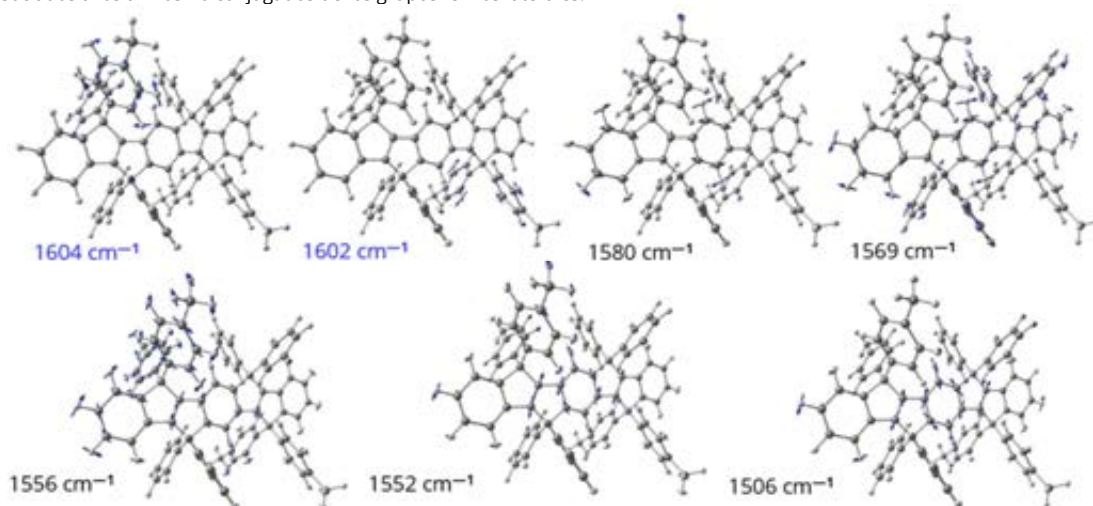
La Tabla A.1- 3 muestra las estructuras químicas de **COPVn** reales, **COPVn—T—CH3**, como primer modelo teórico y **COPVn—T**, el modelo más simple, para el monómero y el dímero de cada caso. Con respecto a las estructuras reales, la simplificación que aportaba el modelo **COPVn—**



**Figura A.1- 8** Espectros Raman teóricos calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p) para **COPV1—T—CH3** y **COPV2—T—CH3**. En azul se han señalado las bandas asociadas al modo normal  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  de los anillos de fenilo de las cadena laterales.



**Figura A.1- 9** Autovectores vibracionales asignados a las principales bandas del espectro Raman calculado con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) para **COPV1—T—CH3** neutro. En azul se han destacado las frecuencias relativas a los autovectores asociados a los anillos no conjugados de los grupos fenilos laterales.



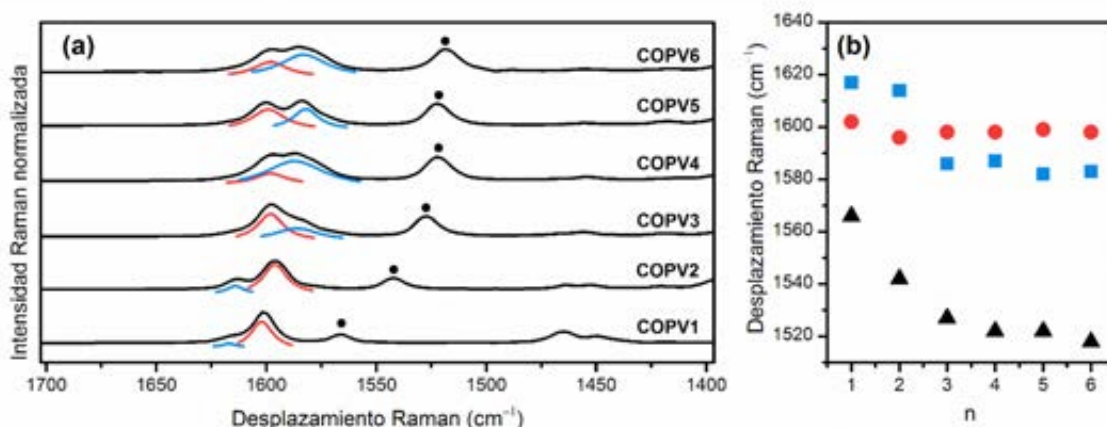
**Figura A.1- 10** Autovectores vibracionales asignados a las principales bandas del espectro Raman calculado con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) para **COPV2—T—CH3** neutro. En azul se han destacado las frecuencias relativas a los autovectores asociados a los anillos no conjugados de los grupos fenilos laterales.

**T—CH3**, quedaba limitada al tamaño de las cadenas alquílicas de los grupos Ar— ( $C_8H_{17}$ —  $\rightarrow$   $CH_3$ —). La elección de este primer modelo vino determinada por la posibilidad de que los anillos de los grupos laterales, Ar— y Ph—, tuviesen alguna relevancia sobre el puente conjugado. En cuanto al modelo, **COPVn—T** sólo reflejaba la estructura  $\pi$ -conjugada de las cadenas de **COPVn**, donde todas las sustituciones laterales fueron reemplazadas por átomos de H.

Tomando el modelo **COPVn—T—CH3** como punto de partida, la Figura A.1- 8 presenta los espectros Raman teóricos calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p) para

**COPV1—T—CH3** y **COPV2—T—CH3**, generados a partir de las estructuras optimizadas de los mismos. Se han destacado en azul las bandas asignadas a la vibración de tensión de doble enlace entre carbonos de los bencenos no conjugados de las cadenas laterales,  $\nu(C=C)_{ph}$ .

Los autovectores vibracionales asociados se presentan en las Figura A.1- 9 y Figura A.1- 10 para **COPV1—T—CH3** y **COPV2—T—CH3**, respectivamente, donde se observa con claridad que las vibraciones de tensión de C=C marcadas en azul son exclusivas de los bencenos no conjugados y no hay contribución o acoplamiento vibracional con la vibración de tensión C=C de

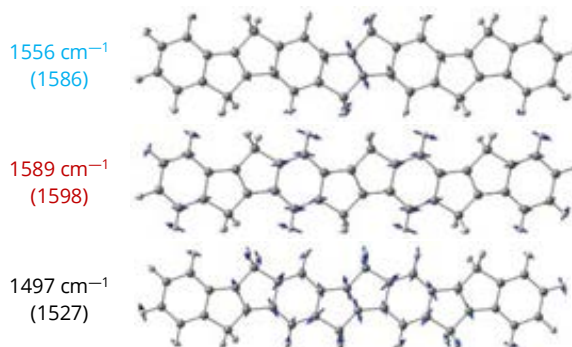


**Figura A.1- 11** (a) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$ ) de **COPVn** neutros registrados en estado sólido a temperatura ambiente. (b) Desplazamiento Raman frente número de unidades de la cadena,  $n$ , da las bandas asignadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{vinyl}$  (azul),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$  (rojo) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{vinyl} + \nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$  (negro). Los valores de frecuencias de los espectros experimentales han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.

**Tabla A.1- 4** Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) asociadas a las principales bandas de los espectros FT—Raman de la serie **COPVn**:  $\nu(\text{C}=\text{C})_{vinyl}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{vinyl} + \nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$ .

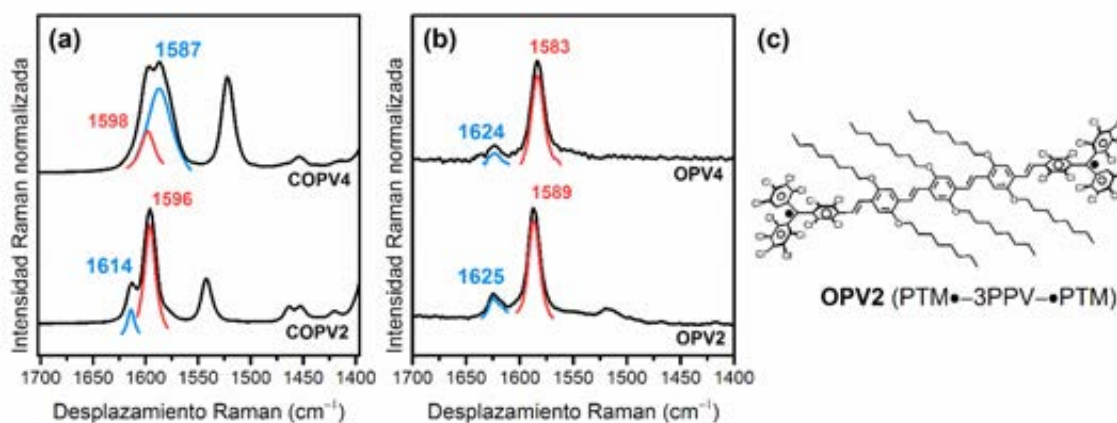
( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C}=\text{C})_{vinyl}$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{vinyl} + \nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$
<b>COPV1</b>	1617	1602	1566
<b>COPV2</b>	1614	1596	1542
<b>COPV3</b>	1586	1598	1527
<b>COPV4</b>	1587	1598	1522
<b>COPV5</b>	1582	1599	1522
<b>COPV6</b>	1583	1598	1518

**Tabla A.1- 5** Autovectores vibracionales y frecuencias relativas a las principales bandas del espectro Raman calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p) para **COPV3—T**. Entre paréntesis los valores de frecuencias experimentales.



anillos de fenilo del puente conjugado. Una vez identificadas las bandas de interés, comparando el espectro de **COPV1—T—CH3** con el de **COPV2—T—CH3**, se aprecian dos efectos en función de la variación de la longitud de cadena en la Figura A.1- 8: (i) las frecuencias asignadas ( $1604$  y  $1602 \text{ cm}^{-1}$ ) permanecen constantes y (ii) la actividad Raman disminuye drásticamente, anticipando un papel residual de éstas frente a las bandas Raman predominantes en el espectro (asignadas a los anillos de fenilo del puente conjugado) en los miembros más largos de la serie.

En consecuencia, las vibraciones de tensión  $\text{C}=\text{C}$  en los anillos periféricos no conjugados están totalmente desacopladas de la cadena conjugada y no interfieren en los modos normales de vibración de interés para el estudio de la serie **COPVn**. Por todo ello, es totalmente justificable la utilización del modelo teórico más simple, **COPVn—T**, que contiene únicamente la estructura conjugada, pues: (i) supone una reducción del coste computacional y (ii) permite el uso de cálculos más precisos para la simulación de las propiedades.



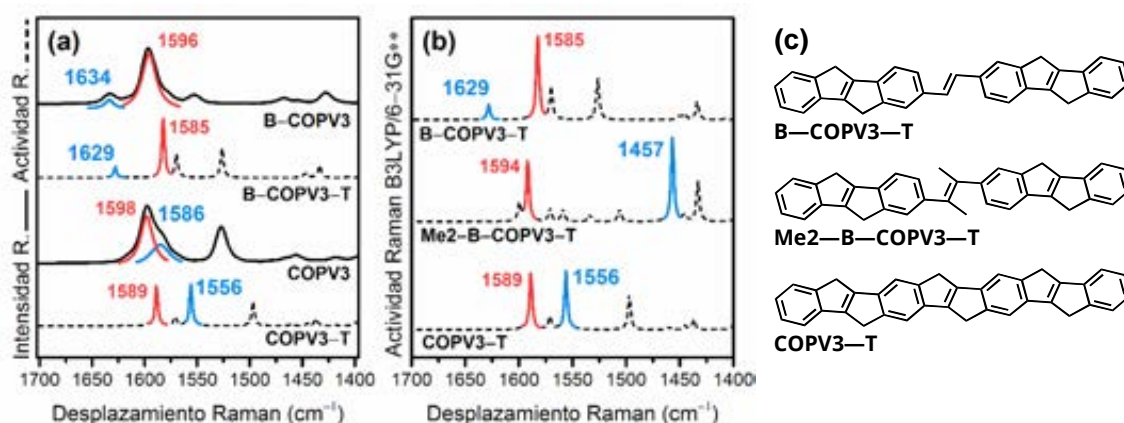
**Figura A.1- 12** (a) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm) de **COPV2** y **COPV4**. (b) Espectros Raman ( $\lambda_{exc} = 532$  nm) de los equivalentes **OPV2** y **OPV4**. Todos los espectros fueron registrados en estado sólido a temperatura ambiente. Los valores de frecuencias de los espectros experimentales han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.  $\nu(C=C)_{vinyl}$  (azul), y  $\nu(C=C)_{ph}$  (rojo). (c) Estructura química de **OPV2** (**PTM—3PPV—PTM** en la literatura)<sup>21</sup>.

**Espectroscopia Raman.** La Figura A.1- 11 (a) recoge los espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm) de los **COPVn** registrados en estado sólido a temperatura ambiente cuyas frecuencias correspondientes se resumen en la Tabla A.1- 4. A pesar de la complejidad estructural de estos compuestos, los espectros Raman de la serie gozan de una enorme simplicidad frente a las 3N—6 modos normales de vibración posibles. Es decir, con independencia de la complejidad estructural de la molécula estudiada, el espectro Raman de la misma quedará dominado por aquellas bandas asociadas a las vibraciones del esqueleto conjugado sobre las que recae todo el peso del acoplamiento electrónico—vibracional. Por ello, la intensidad Raman de éstas aumentará de forma no lineal frente a las vibraciones relativas a las zonas no conjugadas. Así, para el caso de los **COPVn**, la  $\pi$ —conjugación efectiva puede ser descrita en función de las bandas Raman vinculadas a tres modos normales de vibración: (i) la vibración de tensión del enlace C=C de vinileno,  $\nu(C=C)_{vinyl}$  (1617  $\rightarrow$  1583  $cm^{-1}$  para **COPV1**  $\rightarrow$  **COPV6**), (ii) la vibración de tensión del enlace C=C de los fenilos,  $\nu(C=C)_{ph}$  (1602  $\rightarrow$  1598  $cm^{-1}$  para **COPV1**  $\rightarrow$  **COPV6**), y (iii) la vibración de tensión de C=C colectiva vinileno—

fenilo,  $\nu(C=C)_{vinyl} + \nu(C=C)_{ph}$  (1566  $\rightarrow$  1518  $cm^{-1}$  para **COPV1**  $\rightarrow$  **COPV6**). A modo de ejemplo, la Tabla A.1- 5 presenta los autovectores vinculados a las bandas mencionadas para el caso del **COPV3—T**, calculados con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p).

Tras la descripción de los espectros, y realizada la asignación de las bandas Raman más relevantes, el siguiente paso es el análisis de las tendencias de cada una ellas. En la Figura A.1- 11 (b) se representan los valores de desplazamiento Raman de cada banda frente al número de unidades que conforman las cadenas,  $n = 1—6$ . Se observa cómo las frecuencias de las bandas relativas a  $\nu(C=C)_{ph}$  (círculos rojos) permanecen prácticamente constante a lo largo de toda serie, como consecuencia de la alta aromaticidad de los anillos de fenilo. Sin embargo, las frecuencias de las bandas relativas a  $\nu(C=C)_{vinyl}$  (cuadros azules) disminuyen 34  $cm^{-1}$  desde **COPV1** a **COPV6**, encontrando el cambio más drástico entre **COPV2** y **COPV3** (1614  $\rightarrow$  1586  $cm^{-1}$ ), a partir del cual se hace prácticamente constante. Por su parte, las bandas relativas a  $\nu(C=C)_{vinyl} + \nu(C=C)_{ph}$  (triángulos verdes) sufren una disminución de frecuencia a lo largo de la serie debido a la componente  $\nu(C=C)_{vinyl}$ .



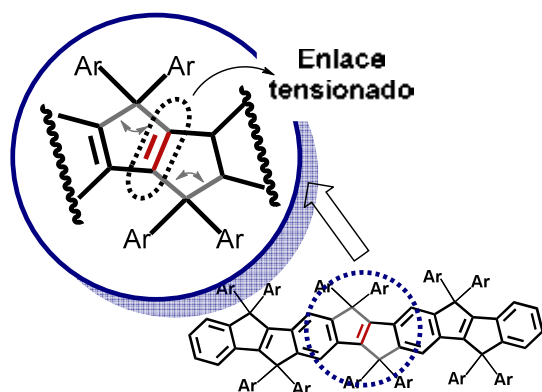


**Figura A.1- 13** (a) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm, líneas continuas) de **COPV3** y **B—COPV3** registrados en estado sólido a temperatura ambiente, junto con los espectros Raman teóricos (líneas discontinuas) de sus respectivos modelos **COPV3—T** y **B—COPV3—T**, calculados con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p). (b) Espectros Raman teóricos (líneas discontinuas) de los modelos **COPV3—T**, **Me2—B—COPV3—T** y **B—COPV3—T**, calculados con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p). Los valores de frecuencias de los espectros experimentales han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.  $\nu(C=C)_{vinyl}$  (azul), y  $\nu(C=C)_{ph}$  (rojo). (c) Estructuras químicas de los modelos teóricos **COPV3—T**, **Me2—B—COPV3—T** y **B—COPV3—T**.

La estructura molecular de los **COPVn** neutros ha de ser interpretada en función de dos conceptos: planaridad y tensión anular. Para la explicación del primero de ellos se realizó una comparación directa entre los espectros Raman de **COPVn** y sus homólogos sin fusión, **OPVn**<sup>22,23,24</sup> (Figura A.1- 12).

Así, en los espectros Raman de **OPV2** y **OPV4** la banda asociada a  $\nu(C=C)_{vinyl}$  permanece

contante (1624 / 1625  $cm^{-1}$  respectivamente) a pesar del aumento de unidades de la cadena. Por ello, atendiendo a la tendencia de las bandas asignadas a  $\nu(C=C)_{vinyl}$  en **COPVn**, se puede deducir que la planarización de las cadenas favorece la deslocalización electrónica. Este hecho contrasta con el caso de **OPVn**, en los que se ha comprobado que existe una fuerte localización de la  $\pi$ —conjugación, promovida por los ángulos diedros alrededor de los enlaces sencillos<sup>22</sup>,

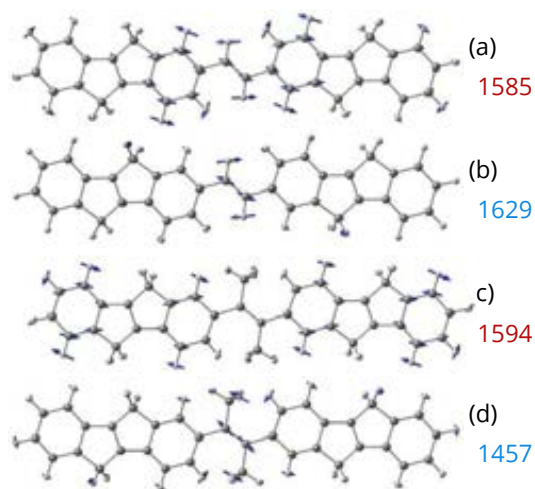


**Figura A.1- 14** Representación esquemática de **COPV3**, resaltando el vinileno (rojo) embebido en la unidad central de biciclo[3.3.0]octeno, cuyos puentes de carbono (gris) serán eliminados en **B—COPV3**.

Para el estudio de la tensión anular se empleó una estructura análoga a **COPV3** con el vinileno central liberado de los puentes de carbono, **B—COPV3** (*B* del inglés *broken* por la eliminación de los puentes de carbono de la unidad de biciclo[3.3.0]octeno, ver Figura A.1- 14), y su modelo teórico **B—COPV3—T**, con los grupos **Ar—** y **Ph—** reemplazados por átomos de H, al igual que en **COPV3—T**.

La Figura A.1- 13 (a) muestra los espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm) de **COPV3** y **B—COPV3** junto con los espectros Raman teóricos de los

**Tabla A.1- 6** Autovectores asociados a las principales bandas del espectro Raman calculado con metodología DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p) para **B—COPV3—T** (a y b) y **Me2—B—COPV3—T** (c y d) con sus correspondientes frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$ .



modelos **COPV3—T** y **B—COPV3—T**, calculados con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p), destacando las bandas asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  en azul y rojo respectivamente. Dada la buena correlación existente entre los espectros teóricos y experimentales, se pueden asignar las bandas obtenidas experimentalmente a 1598 y 1596  $\text{cm}^{-1}$  en **COPV3** y **B—COPV3** a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  (1589 y 1585  $\text{cm}^{-1}$  teóricos), mientras que las bandas a 1586 y 1634  $\text{cm}^{-1}$  en **COPV3** y **B—COPV3** se asignan a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (1556 y 1629  $\text{cm}^{-1}$  teóricos). Los autovectores vibracionales correspondientes a **B—COPV3—T** se presentan en la Tabla A.1- 6.

Puede apreciarse cómo las bandas asignadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  no se ven alteradas por la retirada de los puentes de carbono de la unidad de biciclo[3.3.0]octeno, mientras que la frecuencia de la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  aumenta 48  $\text{cm}^{-1}$ . En una primera aproximación, este fenómeno puede deberse a dos posibles factores: (i) el aumento del carácter  $\sigma$  del vinileno liberado (ii) la ausencia de hiperconjugación  $\sigma-\pi$  entre el vinileno y el enlace tipo  $\sigma$  C(puente)—C(Ar— lateral). Sin

embargo, de **COPV3—T** a **B—COPV3—T** no sólo se libera al vinileno central embebido en la unidad de biciclo[3.3.0]octeno, sino que también cambia el patrón de sustitución (tetrasustituido  $\rightarrow$  disustituido) de dicho vinileno, por lo que se hace necesario un modelo teórico intermedio que valore esta segunda contribución. Por este motivo se concibió el nuevo modelo **Me2—B—COPV3—T** (ver su estructura en la Figura A.1- 13 (c)), donde el vinileno no está tensionado pero se mantiene tetrasustituido. Comparando los espectros teóricos de los tres modelos, **COPV3—T**, **Me2—B—COPV3—T** y **B—COPV3—T** (ver Figura A.1- 13 (b)), en el caso de **Me2—B—COPV3—T** la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  se relaja hasta 1457  $\text{cm}^{-1}$ , (ver autovector vibracional en la Tabla A.1- 6). De este modo, puede deducirse que, aunque aumente el carácter  $\sigma$  del C=C, es la relajación de la tensión anular al retirar los puentes de carbono de la unidad de biciclo[3.3.0]octeno el origen del desplazamiento a menores frecuencias de la banda relativa a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ . Este hecho es conceptualmente fácil de asimilar, pues un enlace menos tensionado necesita una energía menor para ser deformado que uno sometido a una fuerte tensión.

A modo de resumen, a partir de los datos analizados puede deducirse que el aumento de la  $\pi$ -conjugación observado en la serie **COPVn** debe ser atribuido a la combinación de dos factores: (i) el aumento de electrones  $\pi$  relativos a una longitud creciente de las cadenas y (ii) la desestabilización estructural promovida por la tensión anular vinculada a las unidades de biciclo[3.3.0]octeno.

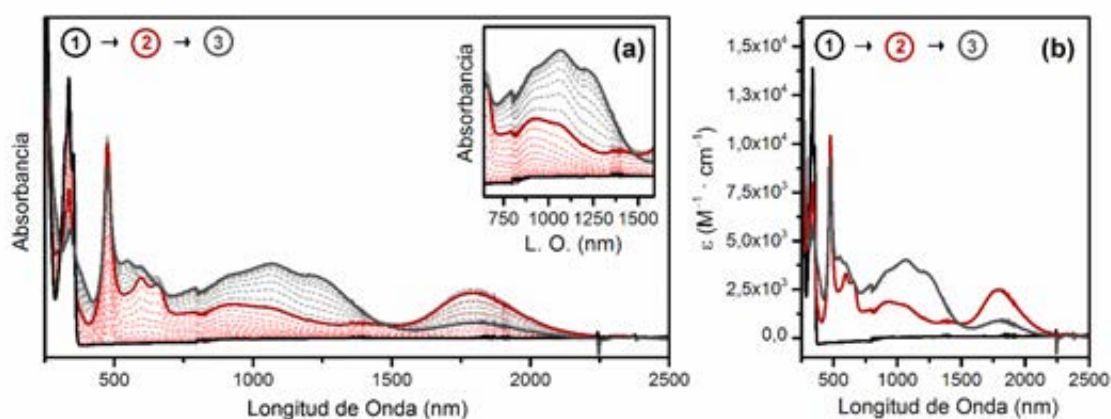
## CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

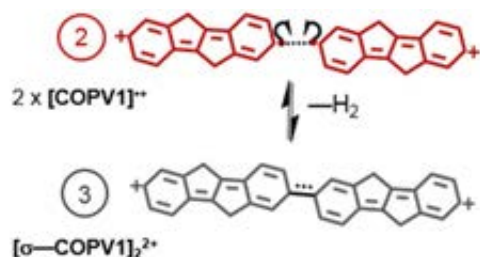
**Electroquímica.** Zhu et al.<sup>4a</sup> realizaron medidas de voltametría cíclica (CV) en atmósfera de nitrógeno, empleando como electrolito de fondo

**Tabla A.1- 7** Potenciales electroquímicos (en V, vs. Fc<sup>+</sup>/Fc) de la serie **COPVn** medidos en DCM / 0.1 M TBAClO<sub>4</sub> con velocidad de escaneo de 100 mV/s.

	<b>COPV1</b>	<b>COPV2</b>	<b>COPV3</b>	<b>COPV4</b>	<b>COPV5</b>	<b>COPV6</b>
$E_{1/2}^{+/0}$	0.86	0.53	0.32	0.27	0.17	0.18
$E_{1/2}^{2+/+}$	—	—	0.76	0.60	0.46	0.41
$E_{1/2}^{2+/3+}$	—	—	—	—	0.94	0.76
$E_{1/2}^{3+/4+}$	—	—	—	—	—	0.98



**Figura A.1- 15 COPV1:** Espectros de absorción UV—Vis—NIR generados mediante espectroelectroquímica UV—Vis—NIR en función de: (a) absorbancia y (b) absorptividad molar,  $\epsilon$ . **COPV1**: negro, **[COPV1]<sup>•+</sup>**: rojo y **[ $\sigma$ -COPV1]<sub>2</sub><sup>•+</sup>**: gris.



**Figura A.1- 16** Representación esquemática de la formación de **[ $\sigma$ -COPV1]<sub>2</sub><sup>•+</sup>** a partir de dos unidades de **[COPV1]<sup>•+</sup>**. Los grupos Ph— y Ar— han sido omitidos para una mayor claridad.

disoluciones 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio (TBAClO<sub>4</sub>) en DCM. En estas condiciones, los **COPVn** fueron oxidados hasta alcanzar tetracaciones estables. **COPV1** presentó un proceso de oxidación reversible a 0.86 V (vs. Fc<sup>+</sup>/Fc), sin mostrar signos de electropolimerización hasta un potencial de 2.1 V. En **COPV2** se observó un proceso de oxidación reversible a 0.53 V, mientras que para **COPV3** y **COPV4** se encontraron dos procesos de

oxidación reversibles y tres oxidaciones en **COPV5**. Finalmente, para **COPV6** fueron capaces de oxidar hasta el tetracación. Todos los datos electroquímicos de la serie **COPVn** están reflejados en la Tabla A.1- 7.

**Espectroelectroquímica UV—Vis—NIR.** A la vista de la estabilidad de las especies cargadas generadas mediante CV, se decidió realizar medidas espectroelectroquímicas UV—Vis—NIR (ver Figura A.1- 15—Figura A.1- 21 para **COPV1** → **COPV6**). Se emplearon para ello disoluciones 10<sup>-3</sup> M de **COPVn** en DCM, usando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF<sub>6</sub>) 0.1 M como electrolito de fondo. Todos los espectros fueron registrados a potenciales constantes en intervalos de 15 mV. Además las oxidaciones fueron a su vez repetidas vía química, por medio de la adición progresiva de disoluciones 10<sup>-4</sup> M de tricloruro de hierro (FeCl<sub>3</sub>) o hexacloroantimoniato de trietiloxonio (Et<sub>3</sub>O—

III. (A.1) Oligómeros de Fenilenoivinileno Rigidificados con Puentes de Carbono (COPVn)

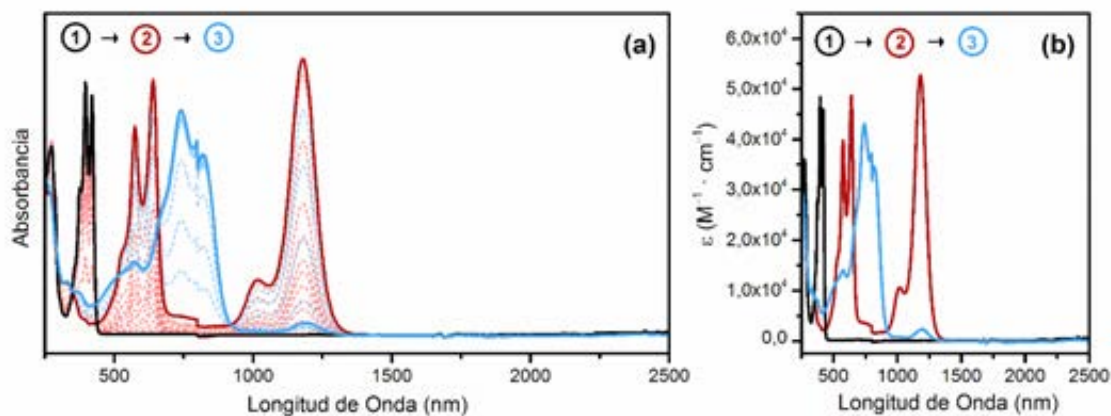


Figura A.1- 17 COPV2: Espectros de absorción UV—Vis—NIR generados mediante electroquímica UV—Vis—NIR en función de: (a) absorbancia y (b) absorptividad molar,  $\epsilon$ . COPV2: negro, [COPV2]<sup>2+</sup>: rojo y [COPV2]<sup>2+</sup>: azul.

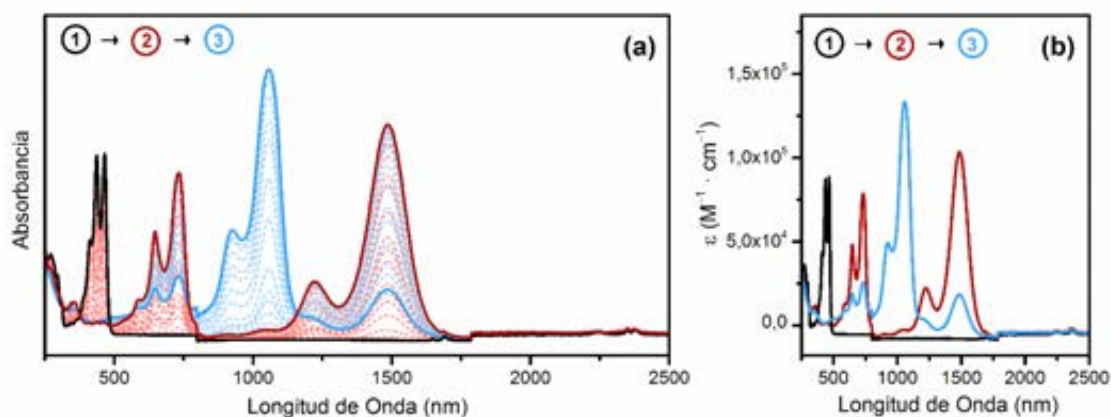


Figura A.1- 18 COPV3: Espectros de absorción UV—Vis—NIR generados mediante electroquímica UV—Vis—NIR en función de: (a) absorbancia y (b) absorptividad molar,  $\epsilon$ . COPV3: negro, [COPV3]<sup>2+</sup>: rojo y [COPV3]<sup>2+</sup>: azul.

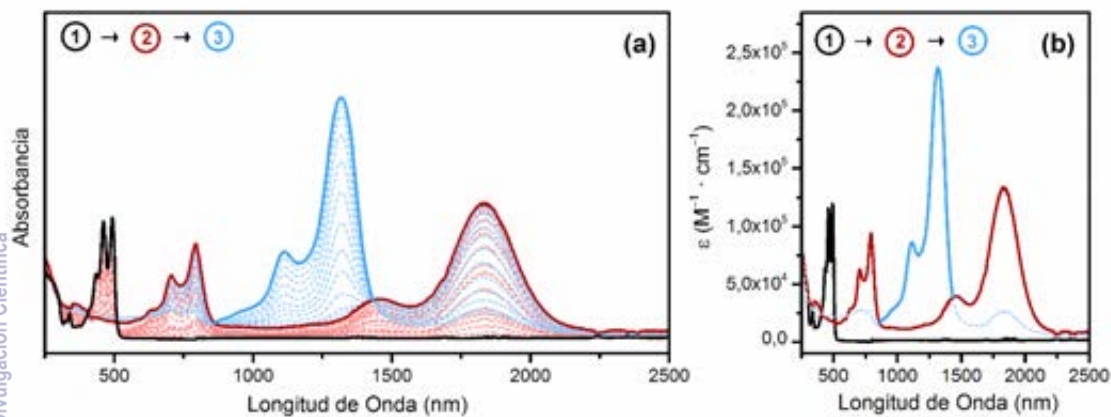
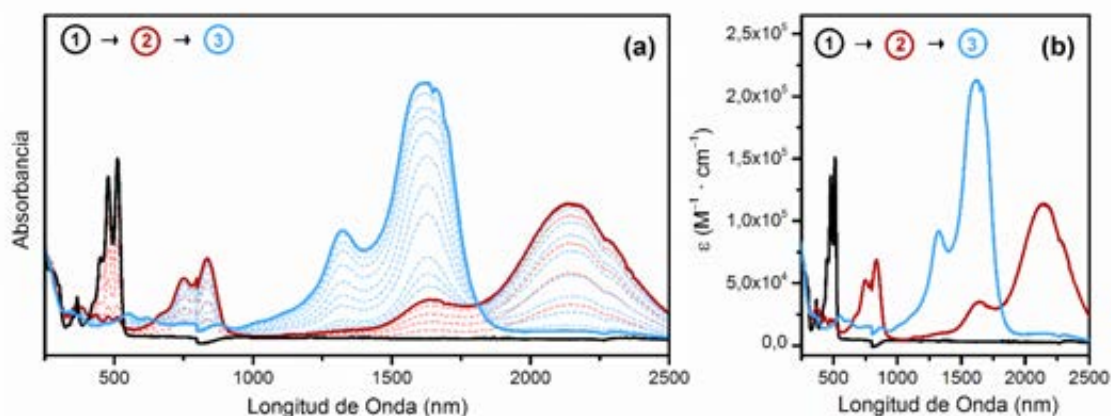
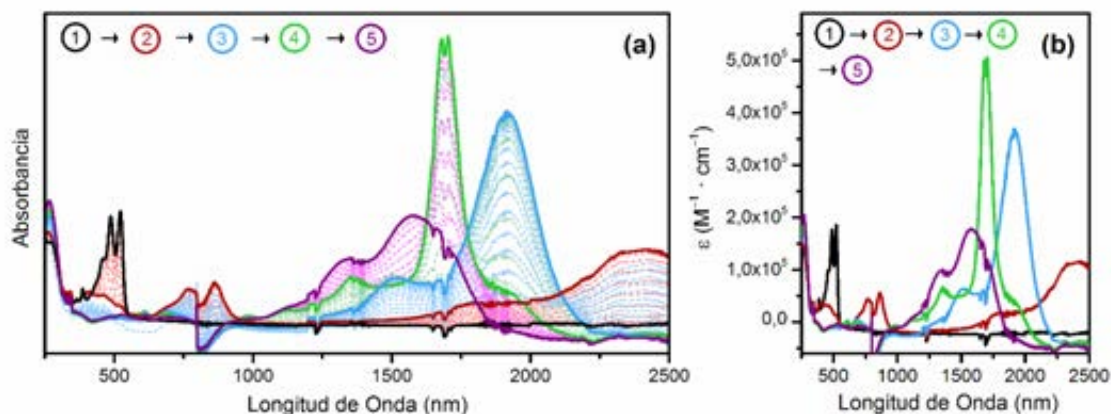


Figura A.1- 19 COPV4: Espectros de absorción UV—Vis—NIR generados mediante electroquímica UV—Vis—NIR en función de: (a) absorbancia y (b) absorptividad molar,  $\epsilon$ . COPV4: negro, [COPV4]<sup>2+</sup>: rojo y [COPV4]<sup>2+</sup>: azul.



**Figura A.1- 20 COPV5:** Espectros de absorción UV—Vis—NIR generados mediante espectroelectroquímica UV—Vis—NIR en función de: (a) absorbancia y (b) absorptividad molar,  $\epsilon$ . **COPV5:** negro, **[COPV5]<sup>•+</sup>:** rojo y **[COPV5]<sup>2+</sup>:** azul.



**Figura A.1- 21 COPV6:** Espectros de absorción UV—Vis—NIR generados mediante espectroelectroquímica UV—Vis—NIR en función de: (a) absorbancia y (b) absorptividad molar,  $\epsilon$ . **COPV6:** negro, **[COPV6]<sup>•+</sup>:** rojo, **[COPV6]<sup>2+</sup>:** azul, **[COPV6]<sup>3+</sup>:** verde y **[COPV6]<sup>4+</sup>:** morado.

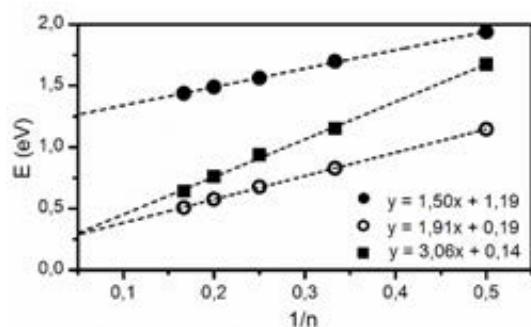
SbCl<sub>6</sub>) sin encontrar diferencia alguna salvo en el caso del **COPV6**, donde la oxidación electroquímica permitió la generación del tetracación, **[COPV6]<sup>4+</sup>**, no alcanzable químicamente (ver en *Anexo III* los procesos en detalle).

Comparando los espectros de absorción UV—Vis—NIR registrados para **COPV1** con los obtenidos para **COPV2—6**, se hace evidente que el primero da lugar a especies oxidadas de distinta naturaleza y por tanto ha de ser comentado de forma independiente. Con el aumento del potencial, la banda asociada a la especie neutra de

**COPV1** (336 nm) desaparece dando lugar a una nueva especie con una banda intensa y estrecha a 475 nm y dos bandas con máximos a 598, 656 y 1793 nm, consistente con la formación de un catión radical (**[COPV1]<sup>•+</sup>**, rojo). Continuando con el proceso de oxidación, surge, a través de puntos isobésticos, una nueva especie que se caracteriza por la disminución de intensidad de la banda a 475 nm y la aparición de dos nuevas bandas desplazadas al azul con respecto a las de **[COPV1]<sup>•+</sup>** (546, 597 y 910, 1067, 1240 nm). Dado que la longitud del esqueleto de **COPV1** no permite la estabilización de una segunda carga, y

**Tabla A.1- 8** Máximos de absorción (nm) de las especies cargadas generadas mediante electroquímica UV—Vis—NIR de la serie **COPVn** ( $n \geq 2$ ).

n	COPVn	[COPVn] <sup>•+</sup>	[COPVn] <sup>2+</sup>	[COPVn] <sup>3+</sup>	[COPVn] <sup>4+</sup>
2	376, 396, 419	575, 640, 1020, 1082	740	—	—
3	413, 437, 466	589, 648, 730, 1232, 1498	946, 1078	—	—
4	435, 461, 492	632, 705, 794, 1460, 1831	1119, 1324	—	—
5	450, 478, 512	673, 752, 833, 1664, 2157	1329, 1628	—	—
6	459, 488, 522	771, 862, 1818, 2445	1526, 1938	1357, 1680, 1703, 1898	1349, 1583



**Figura A.1- 22** Máximos de absorción (eV) frente a  $1/n$  ( $n \geq 2$ ) de las bandas asociadas a las transiciones monoeléctricas  $SOMO \rightarrow LUMO$  (círculos negros) y  $HOMO \rightarrow SOMO$  (círculos blancos) de los cationes radicales,  $[COPVn]^{•+}$  y la transición monoeléctrica  $HOMO \rightarrow LUMO$  (cuadrados) de los dicaciones,  $[COPVn]^{2+}$ , así como los ajustes de regresión lineal de cada una de ellas.

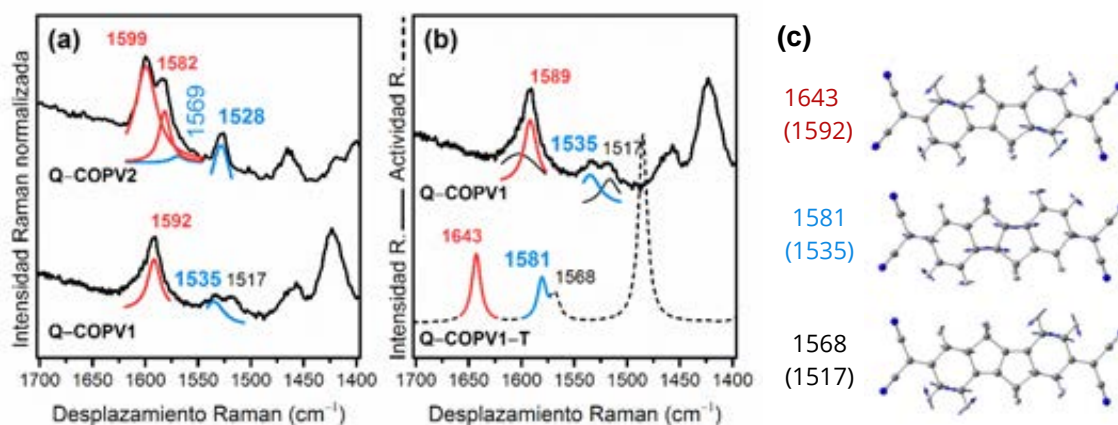
que las voluminosas sustituciones laterales impiden la formación de  $\pi$ -dímeros, esta nueva especie es presumiblemente un  $[\sigma-COPV1]_2^{2+}$ , tal y como explica la Figura A.1- 16, resultado de la generación de un dímero formado a través de un enlace sencillo entre los dos radicales de  $[COPV1]^{•+}$ .

Por su parte, los procesos de oxidación de **COPV2—COPV6** (Figura A.1- 17—Figura A.1- 21) se caracterizan, en una primera etapa por la desaparición de la banda asignada a la estructura neutra (**COPVn**, negro), dando paso a dos bandas correspondientes a los tránsitos monoeléctricos  $SOMO \rightarrow LUMO$  y  $HOMO \rightarrow SOMO$  (en orden decreciente de energía) de la

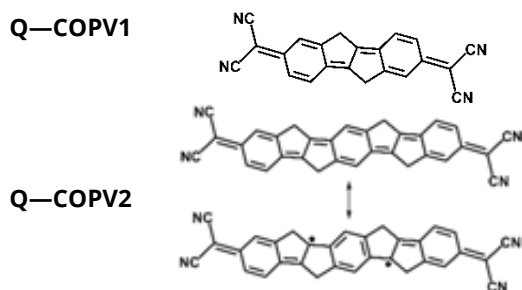
especie catiónica ( $[COPVn]^{•+}$ , rojo) situadas a menor energía con respecto del neutro y de estructura vibrónica bien definida debido a la rigidez estructural propia de la familia consecuencia de la fusión de anillos. En todos los casos, la transición **COPVn**  $\rightarrow$   $[COPVn]^{•+}$  ocurre por medio de puntos isobésticos bien definidos. En una segunda etapa,  $[COPVn]^{•+} \rightarrow [COPVn]^{2+}$ , la especie catiónica desaparece a través de puntos isobésticos, dando lugar a una única banda (azul), asignada a la transición monoeléctrica  $HOMO \rightarrow LUMO$  del dicatión. Los valores de los máximos de absorción de estas bandas para cada especie quedan recogidos en la Tabla A.1- 8.

La Figura A.1- 22 representa los máximos de absorción (eV) frente a  $1/n$  de los cationes radicales  $[COPVn]^{•+}$  (diferenciando entre los tránsitos monoeléctricos  $SOMO \rightarrow LUMO$  y  $HOMO \rightarrow SOMO$ ) y dicaciones,  $[COPVn]^{2+}$  para **COPV2—6**. El buen ajuste lineal encontrado en todos los casos ( $R^2 > 0.99$ ) pone de manifiesto la buena conjugación  $\pi$ -electrónica existente en ambas estructuras siendo mucho más relevante en el caso de los dicaciones de acuerdo a los valores de las pendientes hallados para  $[COPVn]^{•+}$  (1.50 y 1.91 eV para las transiciones  $SOMO \rightarrow LUMO$  y  $HOMO \rightarrow SOMO$ ) y  $[COPVn]^{2+} = 3.06$  eV.

En el caso de **COPV6**, además de los procesos de oxidación comentados anteriormente, se



**Figura A.1- 23** (a) Espectros Raman de **Q-COPV1** ( $\lambda_{exc} = 532$  nm) y **Q-COPV2** ( $\lambda_{exc} = 785$  nm) registrados en estado sólido a temperatura ambiente. (b) Espectros Raman de **Q-COPV1** ( $\lambda_{exc} = 532$  nm) (línea continua) junto con el espectro Raman teórico (línea discontinua) de su modelo **Q-COPV1-T**, calculado a nivel Metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p). Los valores de frecuencias de los espectros experimentales han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.  $\nu(C=C)_{vinyl}$  (azul), y  $\nu(C=C)_{ph}$  (rojo). (c) Autovectores vibracionales asociados a las principales bandas del espectro Raman de **Q-COPV1-T** calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p) con sus respectivas frecuencias en  $cm^{-1}$  (valores experimentales entre paréntesis).



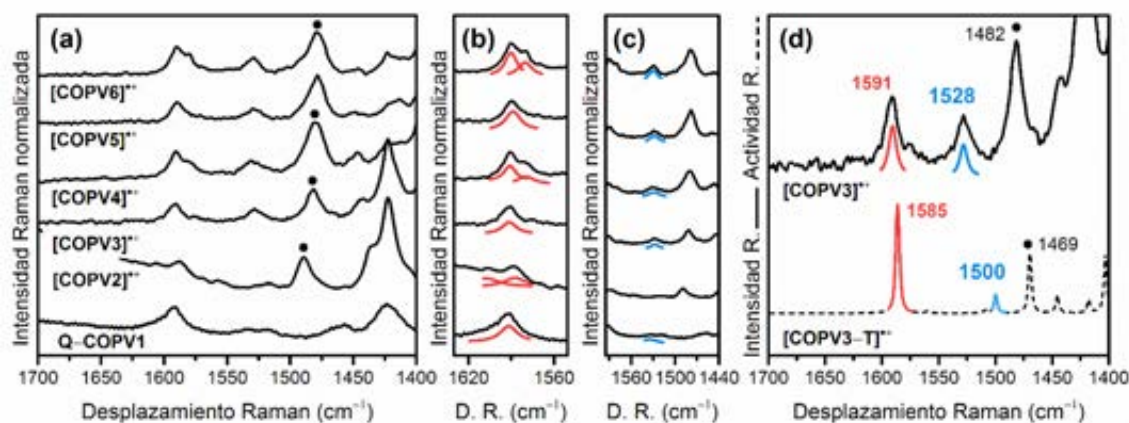
**Figura A.1- 24** Representación del estado electrónico fundamental capa cerrada (SCS) de **Q-COPV1** y las formas resonantes capa cerrada (SCS) y birradical capa abierta (SOS) de **Q-COPV2**.

consiguieron generar dos especies más, presumiblemente tricación ( $[COPV6]^{3+}$ , verde) y tetracación ( $[COPV6]^{4+}$ , morado) respectivamente (Figura A.1- 21), de acuerdo con los datos electroquímicos. La aparición de estas especies de alto grado de oxidación, con máximos de absorción: 1357, 1680, 1703 y 1898 nm para  $[COPV6]^{3+}$  y 1349 y 1583 nm para  $[COPV6]^{4+}$ , debe asociarse a la alta correlación  $\pi$ -electrónica promovida por la planaridad y la tensión anular que, junto con la destacable longitud de cadena en el caso de **COPV6**, resultado de la fusión de diecinueve anillos,

permite la estabilización de las mismas.

## ESTRUCTURA MOLECULAR

**Espectroscopia Raman de COPVn Quinoides (Q-COPVn).** Para el análisis de la estructura molecular de las especies cargadas de la serie **COPVn** (cationes y dicaciones) se decidió realizar un estudio previo, combinando espectroscopia Raman y cálculos teóricos, de la familia **COPVn** quinoides, **Q-COPVn**, con  $n = 1^{25}$  (Figura A.1- 24). Gracias a la inclusión de grupos dicianometileno en las posiciones terminales de las cadenas de **COPV1** y **COPV2**, se consiguió generar, en el caso de **Q-COPV1**, una estructura capa cerrada (SCS) en su estado electrónico fundamental, con todos los anillos del puente  $\pi$ -conjugado de COPV quinoides, mientras que el **Q-COPV2** se asocia a una estructura birradical tipo Kekulé. Este tipo de birradicales se caracterizan por la capacidad de describir su estado electrónico fundamental mediante dos formas resonantes: capa cerrada y capa abierta. **Q-COPV2** presenta un estado electrónico fundamental SOS con un triplete cercano en energía, una situación que viola la.

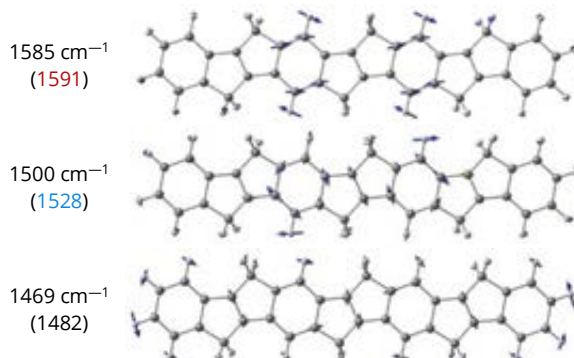


**Figura A.1- 25** (a) Espectros Raman resonantes ( $\lambda_{exc} = 785$  nm) de **[COPV2–6]\*\*** en disolución de DCM junto al espectro Raman de **Q–COPV1** ( $\lambda_{exc} = 532$  nm) en estado sólido, todos ellos registrados a temperatura ambiente. (b) y (c) Vistas en detalle de la regiones espectrales 1630–1550  $cm^{-1}$  y 1580–1440  $cm^{-1}$  respectivamente. (d) Espectro Raman de **[COPV3]\*\*** (línea continua) junto al espectro Raman teórico (línea discontinua) de su modelo **[COPV3–T]\*\***, con metodología DFT a nivel UB3LYP/6-31G(d,p). Los valores de frecuencias de los espectros experimentales han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.  $\nu(C=C)_{vinyl}$  (azul),  $\nu(C=C)_{ph}$  (rojo) y  $\nu(C=C)_{vinyl} + \nu(C=C)_{ph}$  (círculo negro).

**Tabla A.1- 9** Frecuencias ( $cm^{-1}$ ) de las principales bandas de los espectros Raman de **[COPV2–6]\*\*** asignadas a  $\nu(C=C)_{vinyl}$ ,  $\nu(C=C)_{ph}$  y  $\nu(C=C)_{vinyl} + \nu(C=C)_{ph}$ .

( $cm^{-1}$ )	$\nu(C=C)_{ph}$	$\nu(C=C)_{vinyl}$	$\nu(C=C)_{vinyl} + \nu(C=C)_{ph}$
<b>[COPV2]**</b>	1608, 1587	—	1489
<b>[COPV3]**</b>	1591	1528	1482
<b>[COPV4]**</b>	1591, 1580	1529	1480
<b>[COPV5]**</b>	1589	1528	1479
<b>[COPV6]**</b>	1590, 1580	1530	1480

**Tabla A.1- 10** Autovectores vibracionales y frecuencias relativas a las principales bandas del espectro Raman calculado con metodología DFT a nivel UB3LYP/6-31G(d,p) para **[COPV3–T]\*\***. Entre paréntesis los valores experimentales.



regla de Hund<sup>25</sup> y que es explicado mediante el mecanismo de doble polarización de espín<sup>26,27</sup>, DSP. Al ser birradical, la sección central del puente  $\pi$ -conjugado se vuelve aromática mientras que las zonas terminales permanecen quinoides (Figura A.1- 24). Esta configuración se interpreta en base a la estabilidad química que le reporta a la estructura la aromatización central, sacrificando para ello un doble enlace. Así, mediante simple comparación de los espectros Raman de **Q–COPVn** con los de las especies

cargadas de **COPVn**, se podrá deducir la naturaleza del estado electrónico fundamental de los últimos.

La Figura A.1- 23 (a) presenta los espectros Raman de **Q–COPV1** y **Q–COPV2** medidos en condiciones de resonancia (**Q–COPV1**:  $\lambda_{exc} = 532$  nm y **Q–COPV2**:  $\lambda_{exc} = 785$  nm) en estado sólido a temperatura ambiente. En el caso de **Q–COPV1** solo existe una banda asociada a  $\nu(C=C)_{vinyl} = 1535$   $cm^{-1}$  y  $\nu(C=C)_{ph} = 1589$   $cm^{-1}$  pues, como se ha comentado anteriormente, el



puente  $\pi$ -conjugado permanece en su configuración quinoide. A modo de ejemplo, la Figura A.1- 23 (c) recoge los autovectores vibracionales, calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p), de **Q—COPV1—T**.

Sin embargo, para **Q—COPV2**, la banda asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  se desdobra en las frecuencias 1599 y 1582  $\text{cm}^{-1}$ . La primera de estas bandas se corresponde con la banda asignada en los espectros de **COPVn** neutros al modo normal  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  de anillos aromáticos, mientras que la banda a menor frecuencia (1582  $\text{cm}^{-1}$ ) es similar a la banda encontrada para **Q—COPV1** quinoide. Por consiguiente, el desdoblamiento de la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  en dos bandas, aromática + quinoide, indica que el estado fundamental de **Q—COPV2** es el mostrado por la forma resonante birradical de la Figura A.1- 24 .

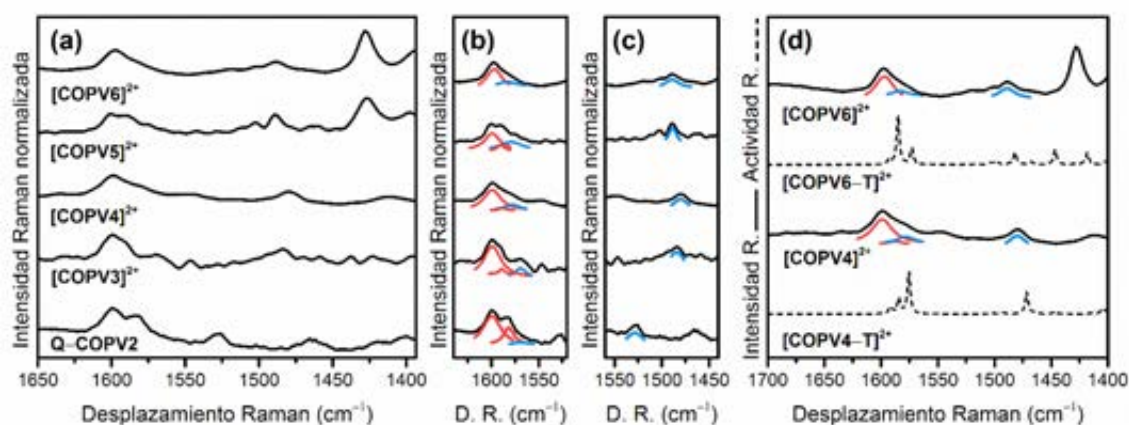
Por tanto, para posteriores secciones de este capítulo, atendiendo al número de bandas asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  podremos discernir entre estructuras quinoides, si se distingue sólo una, o birradicalarias en el caso de que ésta aparezca desdoblada. Al igual que con  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  también aparece desdoblado en tensionado y no tensionado, 1569 y 1528  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, como consecuencia de la relajación de la tensión en las unidades de biciclo[3.3.0]octeno que conlleva la formación del segmento quinoide.

**Espectroscopia Raman de Cationes, [COPVn]\*\*.** La Figura A.1- 25 presenta los espectros Raman resonantes de los cationes de **COPVn**, **[COPVn]\*\*** (ver espectros de absorción en Figura A.1- 17 — Figura A.1- 21), registrados en disolución de DCM a temperatura ambiente. De forma conjunta, se presenta el espectro del **Q—COPV1** descrito en la sección anterior existiendo, una buena correlación **[COPVn]\*\*/ Q—COPV1**. A la vista de los espectros obtenidos, la formación de la especie catiónica, supone: (i) una disminución de las frecuencias de las principales bandas asignadas en comparación a las especies

neutras (ver Tabla A.1- 4 y Tabla A.1- 9) y (ii) las frecuencias de las bandas relevantes de **[COPVn]\*\***, asignadas con ayuda de cálculos teóricos de la serie **[COPVn—T]\*\*** a nivel UB3LYP/6—31G(d,p) (ver Figura A.1- 25 (d) y Tabla A.1- 10), permanecen inalterables al aumento de la longitud de cadena.

Con respecto a la alteración de las frecuencias de **COPVn**  $\rightarrow$  **[COPVn]\*\***, su disminución ocurre de forma generalizada, aunque afecta de forma más acentuada a unas bandas. Así, a lo largo de toda la serie, las bandas relativas al modo normal  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  aparecen a 10—15  $\text{cm}^{-1}$  por debajo de su análogo neutro mientras que aquellas asignadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  disminuyen 50—80  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas vinculadas al modo normal  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  en **[COPVn]\*\*** son muy similares a la asignada a esta misma vibración de tensión en el espectro Raman de **Q—COPV1**, por lo que se asocian a la formación de una estructura quinoide en los bencenos. Por su parte, el cambio drástico de las bandas correspondientes a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  se debe a la mayor sensibilidad estructural del espaciador. El hecho de que los valores de frecuencia de estas bandas permanezcan inalterables con el aumento de la cadena sugiere que la relajación estructural en el segmento quinoide es máxima en cada molécula y mínima entre moléculas, aunque éste quede limitado a la zona central de la cadena (ver el ejemplo de **[COPV3—T]\*\*** en la Tabla A.1- 10), debido al coste energético que supone romper la aromaticidad de todos los anillos.

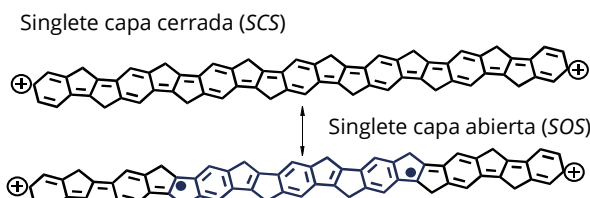
Finalmente, la Figura A.1- 25 (b) destaca la región espectral relativa a las vibraciones de tensión de enlace C=C en anillos de benceno, de la que puede extraerse una información de gran relevancia asociada a la estructura molecular de **[COPVn—T]\*\***.  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  aparece vinculado a una única banda en las cadenas de unidades impares, **[COPV3]\*\*** y **[COPV5]\*\***, y desdoblado en dos bandas en el caso de las estructuras pares, **[COPV2]\*\***, **[COPV4]\*\*** y **[COPV6]\*\***.



**Figura A.1- 26** (a) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$ ) de **[COPV3—6]<sup>2+</sup>** en disolución de DCM junto al espectro Raman de **Q—COPV2** en estado sólido, todos ellos registrados a temperatura ambiente. (b) y (c) Vistas en detalle de la regiones espectrales 1620—1550  $\text{cm}^{-1}$  y 1560—1425  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. (d) Espectro Raman de **[COPV4]<sup>2+</sup>** y **[COPV6]<sup>2+</sup>** (líneas continuas) junto a los espectros Raman teóricos (líneas discontinuas) de los modelos **[COPV4—T]<sup>2+</sup>** y **[COPV6—T]<sup>2+</sup>**, calculados con metodología DFT a nivel UB3LYP/6-31G(d,p). Los valores de frecuencias de los espectros experimentales han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.  $\nu(\text{C}=\text{C})_{vinyl}$  (azul) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$  (rojo).

**Tabla A.1- 11** Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las principales bandas de los espectros Raman de **[COPV3—6]<sup>2+</sup>** asociadas a los modos normales  $\nu(\text{C}=\text{C})_{vinyl}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$

( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{vinyl}$
<b>[COPV3]<sup>2+</sup></b>	1599, 1589	1569, 1484
<b>[COPV4]<sup>2+</sup></b>	1599, 1588	1578, 1480
<b>[COPV5]<sup>2+</sup></b>	1599, 1590	1579, 1588
<b>[COPV6]<sup>2+</sup></b>	1598, $\zeta?$	1598, 1581



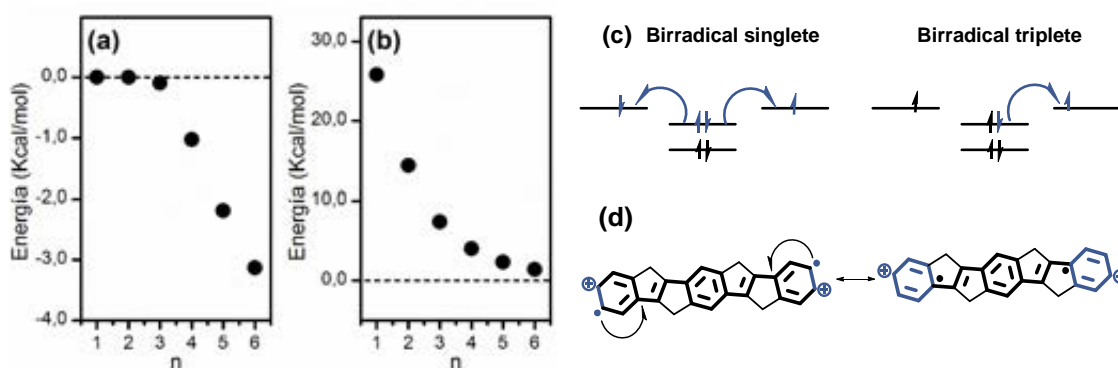
**Figura A.1- 27** Representación esquemática de la configuración electrónica singlete capa cerrada (SCS) y singlete capa abierta (SOS) para **[COPV6—T]<sup>2+</sup>**, destacando la sección aromática central de éste último (azul).

Esta situación puede explicarse en base a la posición relativa que ocupan los anillos de benceno en el segmento quinoide. En el caso de **[COPV3]<sup>2+</sup>** y **[COPV5]<sup>2+</sup>**, el vinileno embebido en la unidad de biciclo[3.3.0]octeno ocupa el centro de la molécula y, por tanto, el defecto generado queda delimitado por anillos de benceno con el mismo grado de quinoidización cada uno, dando lugar a una única banda.

Sin embargo, para **[COPV2]<sup>2+</sup>**, **[COPV4]<sup>2+</sup>** y **[COPV6]<sup>2+</sup>** del benceno que ocupa el centro molecular se espera un mayor grado de quinoidización que los bencenos colindantes incluidos en la región quinoide. Así, en el caso de **[COPV6]<sup>2+</sup>**, la banda a 1580  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$  del anillo central, mientras que la banda

a mayor frecuencia (1590  $\text{cm}^{-1}$ ) se asigna  $\nu(\text{C}=\text{C})_{ph}$  de los bencenos anexos, también quinoideos. De este modo puede deducirse que el catión radical de **[COPV6]<sup>2+</sup>** implica a tres bencenos (dos de ellos iguales por simetría), lo que supone siete anillos fusionados en total. Esto supone una extensión estructural totalmente inalcanzable para **OPVs** sin fusionar<sup>22, 23</sup> y que resalta la contribución de la planarización y la tensión de anillo en la mejora de la correlación  $\pi$ —electrónica.

**Espectroscopia Raman de Dicationes, [COPVn]<sup>2+</sup>.** La Figura A.1- 26 recoge los espectros Raman resonantes de los dicationes de **COPVn**, **[COPVn]<sup>2+</sup>** (ver espectros de absorción en Figura A.1- 17 — Figura A.1- 21), (a excepción de



**Figura A.1- 28** Representación gráfica de las diferencias de energías optimizadas (Kcal/mol) para  $[\text{COPVn-T}]^{2+}$  calculados con metodología DFT a nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p) frente número de unidades de la cadena, n: (a) Singlete capa abierta (SOS) menos singlete capa cerrada (SCS) (b) Triplete (T) menos singlete capa abierta (SOS). (c) Visualización del efecto de *DSP* sobre los orbitales moleculares. (d) Efecto de la conjugación de los electrones desapareados del birradical sobre el puente conjugado tomando  $[\text{COPV2-T}]^{2+}$  como ejemplo.

$[\text{COPV2}]^{2+}$ , cuya estabilidad era insuficiente a lo largo de los tiempos de registro del espectro Raman) obtenidos en disolución de DCM a temperatura ambiente. De forma conjunta, se presenta el espectro del  $\text{Q-COPV2}$ , descrito anteriormente, con el fin de discernir, mediante la comparación  $[\text{COPVn}]^{2+}/\text{Q-COPV2}$ , la naturaleza del estado electrónico fundamental de los dicaciones. A la vista de los espectros, la semejanza entre ambos nos permite intuir una naturaleza birradicalaria en todos los casos.

De forma general, la oxidación de catión radical a dicación, expresado en nuestro caso como  $[\text{COPVn}]^{\bullet+} \rightarrow [\text{COPVn}]^{2+}$ , supondría, a nivel molecular, la extensión del segmento quinoide asociado al defecto de carga tipo polarón, a lo largo de un mayor número de anillos, como consecuencia de la repulsión electrostática de las dos cargas positivas. Esta configuración, de estado electrónico fundamental capa cerrada (SCS), respondería a un defecto de carga tipo bipolarón. Sin embargo, cuando dicho bipolarón alcanza una extensión determinada, implicando un número concreto de anillos quinoide, la estructura, al igual que en  $\text{Q-COPV2}$ , se vuelve inestable y puede sacrificar un enlace C=C y generar un birradical (Figura A.1- 27). Esta nueva configuración birradicalaria, conocida como par

polarónico, de estado electrónico fundamental singlete capa abierta (SOS), ha sido descrita por el grupo de investigación para el caso de dicaciones de base oligotiofénica<sup>28</sup>.

La semejanza de las bandas asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$ , para  $[\text{COPVn}]^{2+}/\text{Q-COPV2}$ , tanto en perfil espectral como en frecuencia en todos los casos, indica que los  $[\text{COPVn}]^{2+}$  pueden ser todos birradicales singlete capa abierta (SOS) en su estado electrónico fundamental. La región espectral  $1620\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  (Figura A.1- 26 (b)) está dominada en todos los casos por bandas  $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$  asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$ , de anillos aromáticos, características de estructuras de estado electrónico fundamental SOS. Las frecuencias de estas bandas se mantienen prácticamente constantes con el aumento de la longitud de cadena, como consecuencia de la localización de los electrones en bencenos aromáticos. Por su parte, las bandas  $\approx 1585\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$  se asignan a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  del espaciador embebido en la unidad de biciclo[3.3.0]octeno de la sección central, que recupera su carácter tensionado tras la aromatización de la zona.

Delimitado por las bandas aromáticas comentadas anteriormente,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  de los anillos quinoide externos se asigna a las bandas

III. (A.1) Oligómeros de FenilenoVinileno Rigidificados con Puentes de Carbono (COPVn)

Nº anillo	4	3	2	1
COPV6—T	-8.936	-7.958	-7.862	-7.856
[COPV6—T] <sup>2+</sup>	-8.921	-7.121	-6.577	-6.465
[COPV6—T] <sup>2+</sup>	-8.211	-5.472	-6.075	-6.806

Nº anillo	2'	1'
Q—COPV1—T	—	-3.825
Q—COPV2—T	-5.781	-6.988

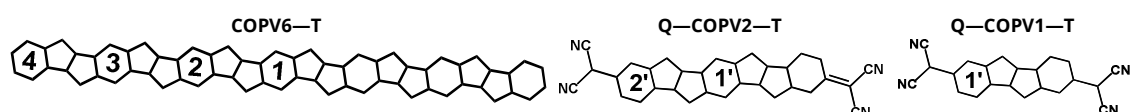


Figura A.1- 29 Valores de  $NICS_{zz}$  (en ppm) calculados con metodología DFT a nivel (U)B3LYP/6—311G+(2d,p) para los anillos de fenilo de COPV6—T en los tres estados de oxidación estudiado y Q—COPVn—T y Q—COPV2—T como modelos de estructura quinoides (Q—COPV1—T) y birradical (Q—COPV2—T). De forma conjunta se presentan las estructuras analizadas con la numeración de los anillos

alrededor de  $1590\text{ cm}^{-1}$  (a menor frecuencia que las bandas asignadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  de anillos aromáticos), mientras que  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  del espaciador menos tensionado aparece por debajo de  $1500\text{ cm}^{-1}$  (Figura A.1- 26 (c)). Las frecuencias de estas bandas se asemejan a las asignadas en Q—COPV1 para  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  ( $1592\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  ( $1500\text{—}1400\text{ cm}^{-1}$ ).

**Cálculos Teóricos para [COPVn]<sup>2+</sup>.** De forma complementaria al trabajo experimental sobre [COPVn]<sup>2+</sup> presentado en los apartados anteriores, se decidió optimizar las estructuras de los modelos [COPVn—T]<sup>2+</sup> en sus configuraciones: (i) capa cerrada (SCS), a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p) y (ii) capa abierta, tanto singlete (SOS) como triplete (T), a nivel UB3LYP/6—31G(d,p).

Tal y como se muestra en la Figura A.1- 28 (a), existe una transición en el estado electrónico fundamental de [COPVn—T]<sup>2+</sup> con el aumento de la longitud de cadena. Así, [COPV1—T]<sup>2+</sup> y [COPV2—T]<sup>2+</sup> quedan definidos como estructuras quinoides (SCS) mientras que, a partir de [COPV3—T]<sup>2+</sup>, la configuración SOS es la más estable, con un estado triplete que se aproxima al estado fundamental a medida que aumenta la longitud de cadena (Figura A.1- 28 (b)), verificando la naturaleza birradicalaria encontrada experimentalmente.

Llegado este punto es necesario realizar una

aclaración sobre los espectros teóricos de [COPVn—T]<sup>2+</sup>. Los cálculos basados en DFT, a día de hoy, no son capaces de predecir con gran fiabilidad los espectros Raman teóricos de especies birradicalarias usando la configuración de SOS. Por ello, se decidió calcular los espectros de [COPVn—T]<sup>2+</sup> con carácter SCS (con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p)), empleando para ello las geometrías previamente optimizadas a nivel UB3LYP/6—31G(d,p), siguiendo el protocolo establecido y publicado por Negri *et al.*<sup>29</sup> en sistemas análogos.

Retomando el estudio teórico desarrollado en la Figura A.1- 28, como se comentó en el caso de Q—COPV2, el origen del estado fundamental de los dicaciones birradicales sea singlete y no triplete se explica mediante el mecanismo de doble polarización de espín (DSP), que da cuenta de la  $\pi$ -conjugación o  $\pi$ -deslocalización del par de electrones apareados del HOMO del puente conjugado sobre los dos electrones de los centros radicales que ocupan los orbitales SOMO (Figura A.1- 28 (c)).

Para los birradicales tipo Kekulé, como es el caso que nos ocupa, DSP es aditiva para el singlete, mientras que para birradicales de estado fundamental triplete es competitiva: el singlete birradical tiene dos contribuciones para la estabilización de los centros radicales, ya que no existe restricción de espines pero, debido a esta misma razón, el triplete sólo tiene una única

contribución, por lo que se hace menos estable. Este hecho concuerda con los valores mostrados en la Figura A.1- 28 (b).

Para finalizar el estudio teórico de  $[\text{COPVn}]^{2+}$ , se decidió comprobar el grado de aromaticidad (o quinoidización) de los bencenos mediante el análisis de  $NICS_{zz}$ <sup>30</sup>. La Figura A.1- 29 resume los valores de  $NICS_{zz}$  obtenidos para el modelo **COPV6—T** en los tres estados de oxidación estudiados, así como los modelos de oligómeros quinoides, **Q—COPVn—T**, como ejemplos de estados electrónicos fundamentales *SCS* (**Q—COPV1—T**) y *SOS* (**Q—COPV2—T**), calculados con metodología DFT a nivel de cálculo (U)B3LYP/6—311+G(2d,p) con una distancia de  $\pm 1$  Å sobre el plano molecular, para evitar la contribución  $\sigma$ —.

Este primer lugar se calcularon los valores  $NICS_{zz}$  de los bencenos de **COPV6—T** neutro, como referencia de anillos aromáticos en cada una de las posiciones. De los resultados mostrados en la Figura A.1- 29 para **COPV6—T**, se observa cómo en la estructura neutra el grado de aromaticidad de los anillos aumenta desde el centro hasta los extremos (-7.856 ppm  $\rightarrow$  -8.936 ppm, anillo1  $\rightarrow$  anillo 4) como consecuencia de una mayor  $\pi$ —conjugación en la zona central de la cadena.

Para **Q—COPV1—T**, el benceno presenta un valor de -3.8 ppm, de acuerdo a su naturaleza quinoides, mientras que en **Q—COPV2—T** los valores encontrados son: anillo 1' = -6.988 ppm y anillo 2' = -5.781 ppm, siendo el primero de ellos, más aromático, relativo al anillo central. De este modo se comprobó que los cálculos  $NICS_{zz}$  de esta serie eran capaces de dilucidar entre estructuras capa abierta y capa cerrada, por lo que se prosiguió con el estudio de cationes y dicaciones de la **COPVn**.

En el caso de  $[\text{COPV6—T}]^{+}$ , los anillos del segmento central, que estabilizan el defecto de carga tipo polarón, poseen valores de  $NICS_{zz}$  menos negativos, mientras que en los anillos más extremos, no alcanzados por el defecto, persiste

un valor muy similar al de la estructura neutra aromática (anillo 4 = -8.921 ppm). Finalmente, para  $[\text{COPV6—T}]^{2+}$ , de acuerdo con el resto de estudios, tanto experimentales como teóricos, el anillo central muestra un carácter más aromático (anillo 1 = -6.806 ppm) que va disminuyendo hacia los extremos de la estructura (anillo 2 = -6.075 ppm y anillo 3 = -5.472 ppm) dando cuenta de la quinoidización de los anillos terminales, tal y como ocurriese para **Q—COPV2—T**.

## CONCLUSIONES

A lo largo de este primer capítulo experimental, basado en la serie **COPVn**, la espectroscopia Raman ha resultado ser una técnica adecuada para la identificación y análisis de especies birradicales que conllevan cambios de estado electrónico fundamental de aromático a quinoides, aportando información de gran relevancia acerca de la estructura molecular.

Se ha comprobado la naturaleza benzoquinoides (*SCS*) de los cationes radicales  $[\text{COPVn}]^{+}$ , promovida por la relajación de la tensión en los anillos centrales, y delimitada a la sección central de las moléculas debido al coste energético que supone la ruptura de la aromaticidad de un mayor número de anillos de benceno. Por el contrario, en los dicaciones  $[\text{COPVn}]^{2+}$ , que inicialmente se supondrían constituidos por anillos totalmente quinoides, a partir de  $n \geq 3$ , se recupera la aromaticidad en la zona central como consecuencia de la formación de un birradical, desplazando hacia los extremos las secciones quinoides que acogen a las cargas. La naturaleza birradicalaria (*SOS*) encontrada experimentalmente ha sido explicada en base a al mecanismo de *DSP* y la tensión anular y corroborada mediante cálculos teóricos *DFT*.

## REFERENCIAS

1. Lei, T.; Dou, J.-H.; Cao, X.-Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (33), 12168.

2. Ma, Z.; Ijadi-Maghsoodi, S.; Barton, T. J., *Polym. Prepr.* **1997**, *38*, 249.
3. Xu, C.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1638.
4. (a) Zhu, X.; Tsuji, H.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (46), 19254; (b) Zhu, X.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13596; (c) Mayorga Burrezo, P.; Zhu, X.; Zhu, S. F.; Yan, Q.; Lopez Navarrete, J. T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Casado, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3834.
5. Zhu, X.; Tsuji, H.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (41), 16342.
6. Zhu, X.; Tsuji, H.; Yella, A.; Chauvin, A. S.; Gratzel, M.; Nakamura, E., *Chem. Commun.* **2013**, *49* (6), 582.
7. Sukegawa, J.; Schubert, C.; Zhu, X.; Tsuji, H.; Guldi, D. M.; Nakamura, E., *Nat. Chem.* **2014**, *6* (10), 899.
8. (a) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N. M., K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B., *Nature* **1990**, *347*, 539; (b) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., *Science* **1995**, *270*, 1789; (c) Hide, F.; Diaz-García, M. A.; Schwartz, B. J.; Andersson, M. R.; Pei, Q.; Heeger, A. J., *Science* **1996**, *273*, 1833; (d) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A.; Wudl, F. J., *Science* **1992**, *258*, 1474.
9. *Handbook of Carbon Nano Materials: Electron Transfer and Applications*. World Scientific Publishing: Singapore, 2011.
10. (a) de la Torre, G.; Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1267; (b) Wieloposki, M.; Molina Ontoria, A.; Schubert, C.; Margraf, J. T.; Krokos, E.; Kirschner, J.; Gouloumis, A.; Clark, T.; Guldi, D. M.; Martin, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10372.
11. (a) Grimsdale, A. C.; Müllen, K., *Angew Chem Int Ed* **2005**, *44*, 5592; (b) Yamaguchi, S.; Tamao, K., *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 2.
12. Anthony, J. E., *Angew Chem Int Ed* **2008**, *47*, 452.
13. (a) Scherf, U.; Müllen, K., *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489; (b) Grimme, J.; Kreyenschmidt, M.; Uckert, F.; Müllen, K.; Scherf, U., *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 292; (c) Grimme, J.; Scherf, U., *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2297; (d) Setayesh, S.; Marsitzky, D.; Müllen, K., *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016; (e) Jacob, J.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Gaal, M.; List, E. J. W., *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240; (f) Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6987.
14. (a) Haryono, A.; Miyatake, K.; Natori, J.; Tsuchida, E., *Macromolecules* **1999**, *32*, 3146; (b) Patil, S. A.; Scherf, U.; Kadashchuk, A., *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 609; (c) Wakim, S.; Bouchard, J.; Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M., *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3413.
15. (a) Grozema, F. C.; Candeias, L. P.; Swart, M.; van Duijnen, P.; Th.; Wildeman, J.; Hadziioanou, G.; Siebbeles, L. D. A.; Warman, J. M., *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11366; (b) Schwartz, B. J., *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 427; (c) Meier, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1399; (d) Waldeck, D. H., *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415; (e) Chambon, S.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Firon, M.; Lutsen, L. J., *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 317.
16. (a) Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H., *Acta Polymer* **1997**, *48*, 379; (b) Stalmach, U.; Kolshorn, H.; Brehm, I.; Meier, H., *Liebigs Ann.* **1996**, 1449.
17. *Reviews in Fluorescence*. Springer: 2007; Vol. 4.
18. Peeters, E.; Ramos, A. M.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J., *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (21), 9445.
19. Hsu, J.-H.; Hayashi, M.-t.; Lin, S. H.; Fann, W.; Rothberg, L. J.; Perng, G.-Y.; Chen, S.-A., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8582-8586.
20. Strickler, S. J.; Berg, R. A., *J. Chem. Phys.* **1962**, *37* (4), 814.
21. Gonzalez, S. R.; Nieto-Ortega, B.; Gonzalez Cano, R. C.; Lloveras, V.; Novoa, J. J.; Mota, F.; Vidal-Gancedo, J.; Rovira, C.; Veciana, J.; del Corro, E.; Taravillo, M.; Baonza, V. G.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J., *J Chem Phys* **2014**, *140* (16), 164903.
22. (a) Zerbi, G.; Galbiati, E.; Gallazzi, M. C.; Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Schenk, R.; Müllen, K., *J. Chem. Phys.* **1996**, *105* (6), 2509; (b) Tian, B.; Zerbi, G.; Schenk, R.; Müllen, K., *J. Chem. Phys.* **1991**, *95* (5), 3191; (c) Tian, B.; Zerbi, G.; Müllen, K., *J. Chem. Phys.* **1991**, *95* (5), 3198.
23. (a) Sakamoto, A.; Furukawa, Y.; Tasumi, M., *J. Phys. Chem. B* **1992**, *96*, 3870; (b) Sakamoto, A.; Furukawa, Y.; Tasumi, M., *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1726; (c) Orion, I.; Buisson, J. P.; Lefrant, S., *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 7050.
24. Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Figueira-Duarte, T. M.; Nierengarten, J. F.; Novoa, J. J.; Mota, F.; Ventosa, N.; Rovira, C.; Veciana, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (15), 5818.
25. (a) Hund, F., *Z. Phys.* **1925**, *33* 345; (b) Kutzelnigg, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 572.
26. (a) Karafiloglou, P., *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 816; (b) Borden, W. T., *Diradicals*. Wiley: New York, 1982; (c) Borden, W. T.; Iwamura, H.; Berson, J. A., *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 109.
27. (a) Casado, J.; Patchkovskii, S.; Zgierski, M. Z.; Hermosilla, L.; Sieiro, C.; Moreno Oliva, M.; Lopez Navarrete, J. T., *Angew. Chem. Int. Ed* **2008**, *47* (8), 1443; (b) Ponce Ortiz, R.; Casado, J.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T.; Viruela, P. M.; Orti, E.; Takimiya, K.; Otsubo, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (47), 9057; (c) Zeng, Z.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Tan, D.; Lee, R.; Zafra, J. L.; Lee, B. S.; Ishida, M.; Ding, J.; Lopez Navarrete, J. T.; Li, Y.; Zeng, W.; Kim, D.; Huang, K. W.; Webster, R. D.; Casado, J.; Wu, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (35), 14513; (d)

III. (A.1) Oligómeros de Fenilenoivinileno Rigidificados con Puentes de Carbono (COPVn)

---

Zeng, Z.; Lee, S.; Zafra, J. L.; Ishida, M.; Zhu, X.; Sun, Z.; Ni, Y.; Webster, R. D.; Li, R. W.; Lopez Navarrete, J. T.; Chi, C.; Ding, J.; Casado, J.; Kim, D.; Wu, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (33), 8561.

**28.** Gonzalez, S. R.; le, Y.; Aso, Y.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (41), 16350.

**29.** Di Motta, S.; Negri, F.; Fazzi, D.; Castiglioni, C.; Canesi, E. V., *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3334.

**30. (a)** Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317; **(b)** Schleyer, P. v. R.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669; **(c)** Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P. v. R.; Weber, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.



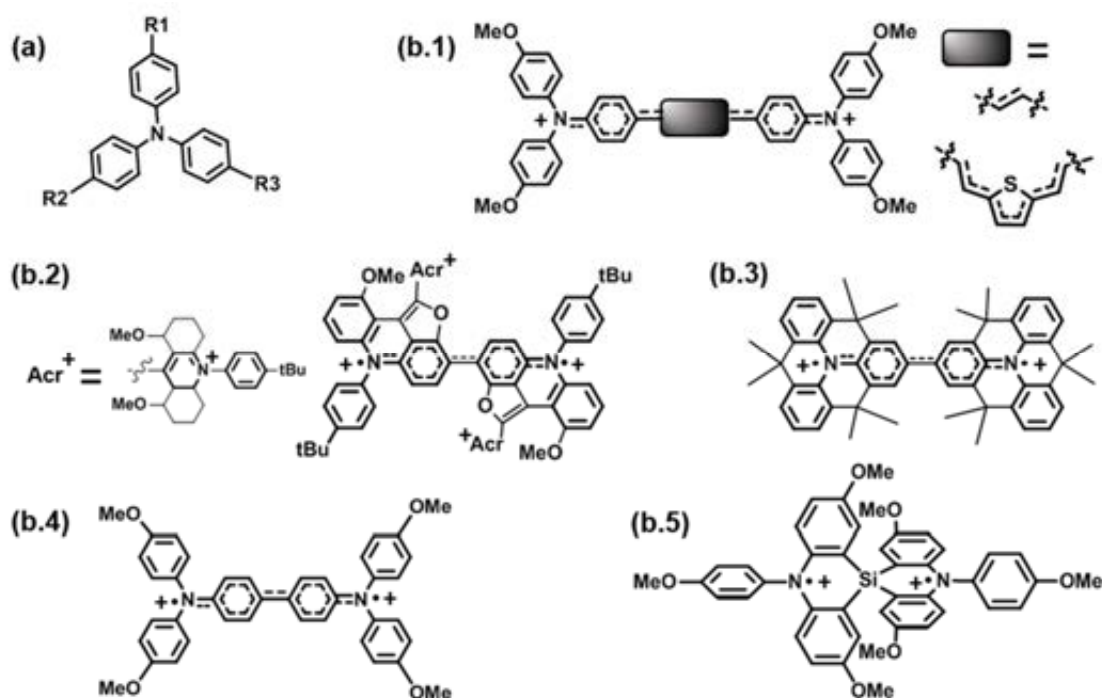


**A.2.— OLIGÓMEROS DE FENILENOVINILENO RIGIDIFICADOS CON PUENTES DE CARBONO  
 FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS TRIARILAMINAS (ArNCOPVn)**

INTRODUCCIÓN .....	79
CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS .....	81
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	81
Espectroscopia de Absorción UV—Vis. ....	81
ESTRUCTURA MOLECULAR.....	84
Espectroscopia Raman.....	84
CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS .....	87
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	87
Electroquímica. ....	87
Espectroelectroquímica UV—Vis—NIR.....	89
ESTRUCTURA MOLECULAR.....	91
Espectroscopia Raman de [ArNCOPV1—OCH <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> .....	91
Espectroscopia Raman de Cationes y Dicationes de ArNCOPVn, [ArNCOPVn] <sup>+</sup> y [ArNCOPVn] <sup>2+</sup>	93
Cálculos Teóricos para [ArNCOPVn] <sup>2+</sup> .....	95
CONCLUSIONES .....	96
REFERENCIAS.....	96



III. (A.2) Oligómeros de Fenilenovinileno Rigidificados con Puentes de Carbono Funcionalizados con Grupos Triarilaminas ( $ArN$ COPVn)



**Figura A.2- 1** (a) Estructura química de una unidad de triarilamina ( $ArN$ ). (b) Ejemplos de dicaciones y tetraciones de bis(triarilamina) con distintos puentes conjugados. Mientras que la configuración electrónica del estado fundamental de (b.1)<sup>1</sup>, con ambos puentes, es capa cerrada, en el resto de dicaciones la configuración más estable es la capa abierta : (b.2, tetración)<sup>2</sup>, (b.3)<sup>3</sup>, (b.4)<sup>4</sup> y (b.5)<sup>5</sup>.

## INTRODUCCIÓN

Las unidades de triarilamina (Figura A.2- 1), nombradas como  $ArN$  en este capítulo, presentan un amplio rango de aplicación debido a sus excepcionales propiedades físicas, fotoquímicas y electroquímicas. Dada su gran eficiencia como conductores de huecos, éstas pueden encontrarse en: (i) impresoras láser y fotocopiadoras en calidad de fotoconductores<sup>6</sup>, (ii)  $OLEDs^{6b-d,7}$ , (iii)  $OPVs^8$ , (iv) baterías poliméricas<sup>9</sup>, (v) materiales fotorrefractivos para el almacenamiento óptico de datos<sup>10</sup> o (vi) polímeros electrocromáticos<sup>11</sup>.

Algunas de las propiedades que describen a estos grupos dadores son: (i) la estabilidad de las unidades gracias a la funcionalización de las posiciones *para*— de los bencenos, (ii) dichas triarilaminas funcionalizadas presentan, de

forma general, un único proceso de oxidación reversible<sup>12</sup>, (iii) la funcionalización permite, además, el ajuste de los potenciales de oxidación de las mismas<sup>12a, 12b, 13</sup> y (iv) tanto la unidad neutra como su correspondiente catión radical ( $ArN^+$ ) poseen estructuras tipo hélice similares<sup>14</sup>, por lo que la energía de reorganización interna ( $\lambda_w$ ) de las moléculas que incluyan estas unidades será menor que las que tengan otros grupos electroactivos<sup>15</sup>.

Es conocida la utilización de cationes radicales derivados de bis(triarilamina), de estructura tipo  $ArN-P-ArN$ , donde  $P$  = puente conjugado, para el análisis de procesos intramoleculares de transferencia electrónica ( $IET$ , del inglés: *intramolecular electron—transfer*)<sup>16</sup>. Este tipo de compuestos orgánicos de valencia mixta ( $MV$ , del inglés: *mixed—valence*) suele presentar una banda de transferencia de carga ( $IV-CT$ , del

III. (A.2) Oligómeros de Fenilenoquinonileno Rigidificados con Puentes de Carbono Funcionalizados con Grupos Triarilaminas (ArNCOPVn)

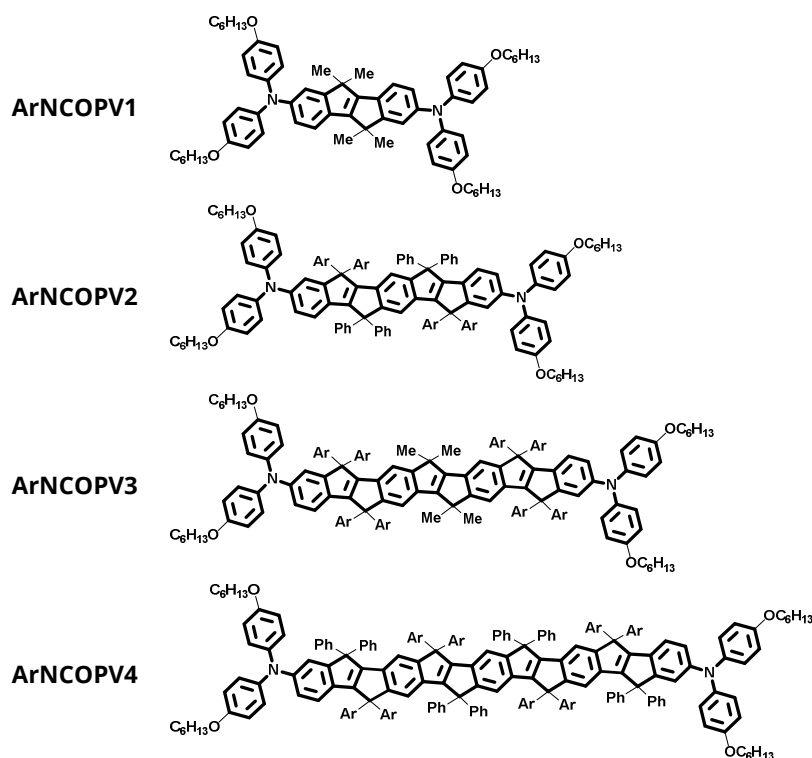


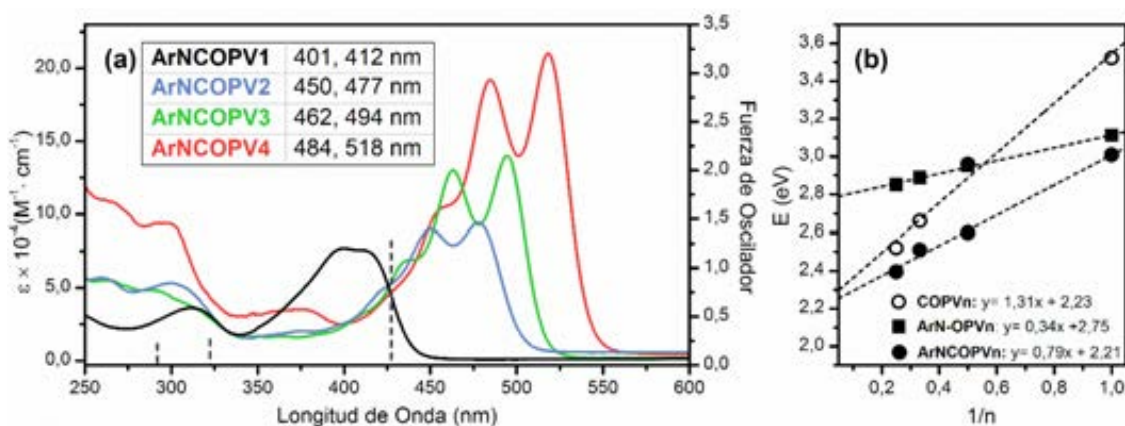
Figura A.2- 2 Estructuras químicas de la serie ArNCOPVn, donde Ar = 4-octilfenilos, Ph = fenilos y Me = metilos.

inglés *InterValence Charge Transfer*) en la región NIR del espectro de absorción electrónica UV—Vis—NIR separada de otras bandas de absorción asociadas a los tránsitos  $\pi-\pi^*$  del catión radical, lo que facilita el análisis del proceso de *IET*. (Este punto será desarrollado en la *Sección D* del *Bloque III. Discusión de Resultados*). Sin embargo, los cationes radicales no son las únicas especies cargadas derivadas de bis(triarilamina) que han despertado el interés de la comunidad científica. Otra de las líneas de investigación vinculada a estas estructuras es la determinación de la configuración electrónica de sus dicaciones. La Figura A.2- 1 muestra algunos de los ejemplos descritos en la literatura<sup>1-5</sup> donde, a pesar de la variación de la naturaleza del puente conjugado, ninguno presenta una estructura coplanar.

Conocidas las excelentes propiedades de la familia COPVn, derivadas de conceptos como: planaridad, fusión y tensión de anillo, tal y como

fueron descritas en el capítulo anterior, se decidió realizar una nueva síntesis de bis(triarilaminas), con unidades de COPV (desde el monómero al tetrámero) como puente conjugado, con las posiciones terminales ocupadas por unidades de ArN, funcionalizadas con grupos hexiloxi— en las posiciones *para*— de los bencenos (Figura A.2- 2).

El análisis de las estructuras, tanto electrónica como molecular, de la serie en su estado fundamental, permitirá determinar la influencia que los nuevos sustituyentes tienen sobre la cadena  $\pi$ —conjugada. Además, se realizará un estudio equivalente sobre las especies cargadas de la familia, prestando especial atención a la elucidación de la configuración electrónica de los dicaciones, permitiendo clasificarlos como capa cerrada o capa abierta y determinar, en este último caso, la multiplicidad de espín del estado fundamental.



**Figura A.2- 3** (a) Espectros de absorción UV—Vis en función de la absorptividad,  $\epsilon$  ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), de la serie **ArNCOPVn** (**ArNCOPV1**: negro, **ArNCOPV2**: azul, **ArNCOPV3**: verde y **ArNCOPV4**: rojo), registrados a temperatura ambiente en disolución de DCM. De forma complementaria se muestran los principales tránsitos electrónicos asociado al modelo teórico **ArNCOPV1—T** (líneas discontinuas grises), calculados con metodología TD—DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p). (b) Máximos de absorción (eV) de la series **ArNCOPVn** (círculos negros), **COPVn**<sup>17</sup> (círculos blancos), y **ArN—OPVn**<sup>18</sup> (cuadrados) frente a  $1/n$ , junto con sus respectivos ajustes de regresión lineal.

## CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Espectroscopia de Absorción UV—Vis.** La Figura A.2- 3 (a) presenta los espectros de absorción UV—Vis, en disolución de DCM, de la serie **ArNCOPVn** neutros en función de la absorptividad molar,  $\epsilon \times 10^{-4}$  ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ): **ArNCOPV1**: 7.7, **ArNCOPV2**: 9.0, **ArNCOPV3**: 14.0 y **ArNCOPV4**: 21.0.

De acuerdo con la metodología establecida para los oligómeros de **COPVn** en el capítulo anterior, se decidió abordar un estudio teórico basado en la familia modelo denotada como **ArNCOPVn—T**, análoga a **ArNCOPVn** pero con algunas simplificaciones estructurales realizadas a fin de reducir los costes computacionales sin afectar a las propiedades esenciales de la serie (demostrado en el apartado “Elección del modelo teórico” del capítulo anterior). Así, los grupos Ph— y Ar— de las estructuras reales fueron sustituidos por átomos de H y las cadenas alquílicas de las unidades de triarilaminas reducidas a simples —CH<sub>3</sub>.

La Figura A.2- 3 (a) muestra, de forma complementaria, los principales tránsitos electrónicos asociados al modelo teórico **ArNCOPV1—T**, calculados con metodología TD—DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p): (i) **HOMO—2**  $\rightarrow$  **LUMO** ( $\lambda = 292$  nm,  $f = 0.22$ ), (ii) **HOMO**  $\rightarrow$  **LUMO + 4** ( $\lambda = 322$  nm,  $f = 0.26$ ) y (iii) **HOMO**  $\rightarrow$  **LUMO** ( $\lambda = 427$  nm,  $f = 1.28$ )<sup>(\*)</sup>. De este modo, se verifica que en los espectros de absorción electrónica UV—Vis de la familia **ArNCOPVn** la transición electrónica **HOMO**  $\rightarrow$  **LUMO** es la ópticamente relevante.

Con el aumento de la longitud de la cadena se observan dos fenómenos: (i) el desplazamiento de 117 nm del máximo de absorción hacia mayores longitudes de onda (401 — 518 nm desde **ArNCOPV1** a **ArNCOPV4**) y (ii) la acentuación y mejor resolución de la estructura vibrónica de las bandas.

El primero de los factores se explica mediante el aumento del número de electrones  $\pi$ —

<sup>(\*)</sup> En este capítulo, y a modo de ejemplo, sólo se muestran las transiciones electrónicas relativas a **ArNCOPV1—T** neutro. La asignación de las demás transiciones electrónicas asociadas a los distintos estados de oxidación de la serie **ArNCOPVn** se realizaron, igualmente, de acuerdo a la metodología TD—DFT a nivel de cálculo (U)B3LYP/6—31G(d,p).

conjugados en la cadena de fenilenoVinileno, mientras que el segundo se relaciona con el aumento del número de anillos que constituyen el esqueleto principal, plano y rígido, frente a la flexibilidad de los grupos dadores de las posiciones terminales. Así, en el caso de **ArNCOPV1**, que presenta cuatro anillos fusionados en la cadena de **COPVn** frente a los dos fenilos de cada una de las unidades flexibles de triarilamina, no se aprecia una estructura vibrónica tan clara como en oligómeros de mayor tamaño. Por su parte, en **ArNCOPV4**, donde la distribución es trece anillos fusionados del puente frente a cuatro de los grupos dadores (Figura A.2- 2), la estructura vibrónica queda completamente definida. En consecuencia, los puntos (i) y (ii) vuelven a poner de manifiesto la gran correlación electrónica que, al igual que en el caso de los **COPVn** descritos en el capítulo anterior, caracteriza a la familia.

Al representar los máximos de absorción (en eV) frente al inverso del número de unidades que constituyen la cadena,  $1/n$  ( $n=1-4$ ) (Figura A.2- 3 (b)), se obtiene un excelente ajuste lineal: pendiente = 0.79 y  $R^2 = 0.99$ . Esto indica que las transiciones  $0-0$  sólo implican a la cadena  $\pi$ -conjugada y que ésta a su vez no se ve perturbada por la flexibilidad estructural que caracteriza a los grupos dadores y las unidades de Ph- y Ar- que rodean al esqueleto.

La Figura A.2- 3 (b) también recoge los datos de energía (eV) frente a  $1/n$  de las series análogas: **COPVn**<sup>17</sup> (sin grupos dadores) y **ArN-OPVn**<sup>18</sup>, oligómeros de fenilenoVinileno sin fusionar, cuyos datos fueron tomados de la literatura. De la comparación **ArNCOPVn** vs. **COPVn** se observa como la funcionalización de los anillos terminales con grupos triarilaminas supone una reducción de la pendiente de aproximadamente el 40% (**COPVn**: 1.31 y **ArNCOPVn**: 0.79), como consecuencia de la disminución drástica del  $gap$  **HOMO-LUMO** en las estructuras de menor tamaño (**ArNCOPV1** y **ArNCOPV2**). A medida que

se aumenta el tamaño del puente, el efecto de los grupos dadores sobre éste queda más diluido, por lo que la diferencia energética del  $gap$  **HOMO-LUMO** es menos acusada. En el caso de **ArNCOPVn** vs. **ArN-OPVn**, la rigidificación de la estructura supone un aumento de la pendiente de aproximadamente el 57%. En **ArN-OPV1**, donde la corta distancia existente entre los centros dadores favorece un fuerte acoplamiento electrónico entre ellos (**[ArN-OPV1]\*\*** es un sistema *MV* Clase III) la diferencia energética del  $gap$  **HOMO-LUMO** con la estructura rigidificada **ArNCOPV1** es pequeña ( $\Delta E = 0.10$ eV). Sin embargo, la reducción del  $gap$  **HOMO-LUMO** con el aumento de la longitud del puente conjugado, es mucho más acusada en **ArNCOPVn**. En este caso, la planaridad y rigidez del puente amplían la influencia de los grupos dadores hacia las cadenas más largas, mientras que en **ArN-OPVn** dicha influencia se ve reducida a consecuencia de la libertad conformacional.

La Figura A.2- 4 y Tabla A.2- 1 muestran, respectivamente, el diagrama de energías y las topologías de los orbitales moleculares frontera, asociados a la transición electrónica principal de los espectros de absorción electrónicos. Se ha empleado la metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) sobre la serie **ArNCOPVn-T**.

El análisis de Figura A.2- 4 refleja una disminución progresiva del  $gap$  **HOMO-LUMO** de la serie **ArNCOPVn-T** con el aumento de la longitud de cadena: **ArNCOPV1-T**: 3.29 eV **ArNCOPV2-T**: 2.98 eV, **ArNCOPV3-T**: 2.81 eV y **ArNCOPV4-T**: 2.71 eV, de acuerdo con el desplazamiento hacia el rojo (mayor longitud de onda) de los máximos de absorción registrados experimentalmente (Figura A.2- 3). Esta reducción del  $gap$  es consecuencia, principalmente, de la estabilización de los **LUMOs**, pasando de **ArNCOPV1-T**:  $-0.85$  eV a **ArNCOPV4-T**:  $-1.39$  eV ( $\Delta E_{LUMO} = 0.54$  eV).

III. (A.2) Oligómeros de Fenilenoileno Rigidificados con Puentes de Carbono Funcionalizados con Grupos Triarilaminas (ArNCOPVn)

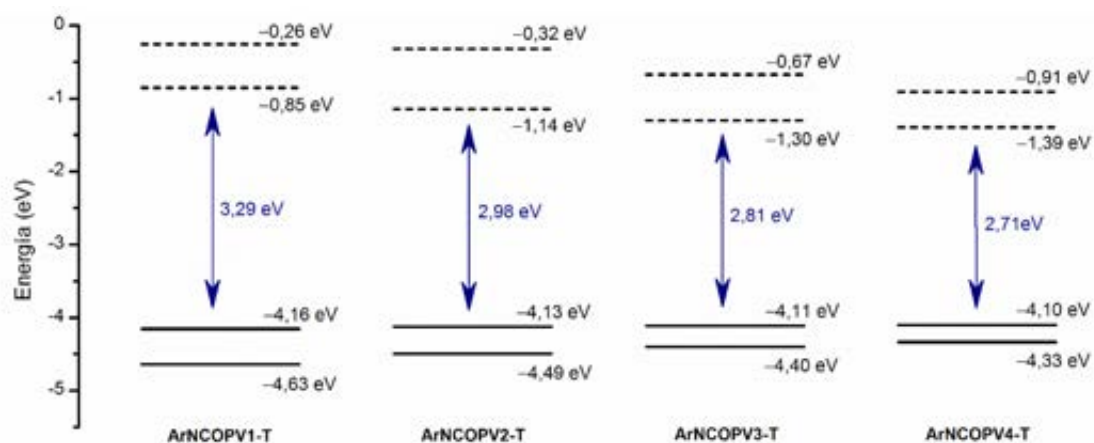
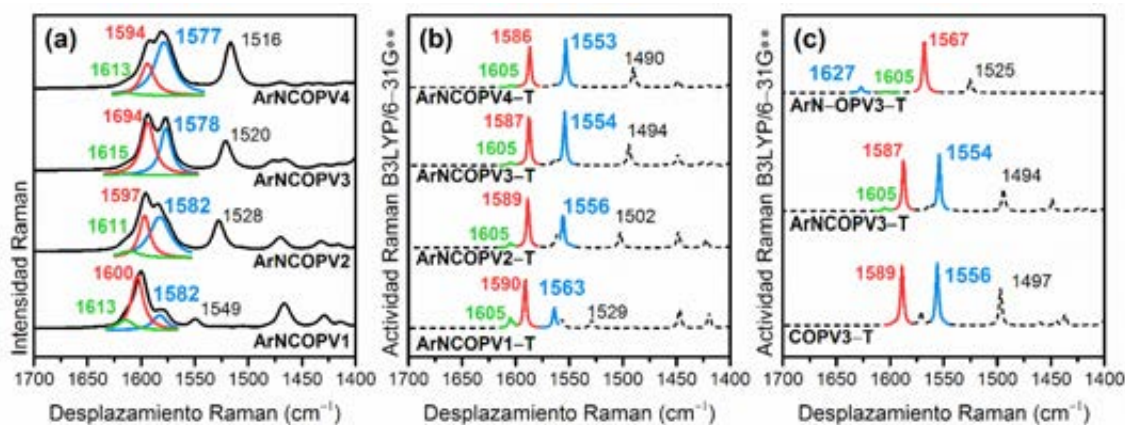


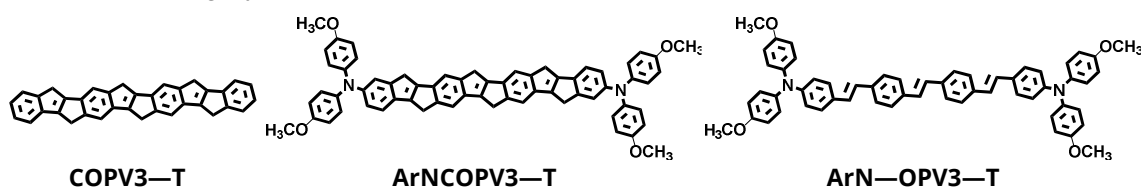
Figura A.2- 4 Diagrama de energías (eV) de orbitales moleculares ocupados ( $HOMO-1$ ,  $HOMO$ , líneas continuas) y desocupados ( $LUMO$ ,  $LUMO+1$ , líneas discontinuas) calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p) para la serie **ArNCOPVn—T**. Los valores del  $gap$   $HOMO-LUMO$  (eV) se han destacado en azul.

Tabla A.2- 1 Topologías de los orbitales frontera  $HOMO$  (izquierda) y  $LUMO$  (derecha) calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p) para la serie **ArNCOPVn—T**.

ArNCOPV1—T		
ArNCOPV2—T		
ArNCOPV3—T		
ArNCOPV4—T		



**Figura A.2- 5** (a) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm) de la serie **ArNCOPVn** registrados en estado sólido a temperatura ambiente. Los valores de frecuencia han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana. (b) Espectros Raman teóricos de la serie modelo **ArNCOPVn—T**, calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p). (c) Espectros Raman teóricos de los modelos **COPV3—T**, **ArNCOPV3—T** y **ArN—OPV3—T**, calculados a nivel B3LYP/6—31G(d,p).  $\nu(C=C)_{vinyl}$  (azul),  $\nu(C=C)_{ph}$  (rojo),  $\nu(C=C)_{vinyl} + \nu(C=C)_{ph}$  (negro) y  $\nu(C=C)_{phN}$  (verde).



**Figura A.2- 6** Estructuras químicas de los modelos teóricos **COPV3—T**, **ArNCOPV3—T** y **ArN—OPV3—T**.

Por su parte, la desestabilización de los orbitales *HOMO* contribuye a la reducción del *gap* de una manera mucho menos significativa. Conforme a los datos reflejados en la Figura A.2- 4,  $HOMO_{ArNCOPV1-T}$ :  $-4.16$  eV y  $HOMO_{ArNCOPV4-T}$ :  $-4.10$  eV y, por tanto, la diferencia energética global entre estos orbitales frontera es  $\Delta E_{HOMO} = 0.06$  eV. La explicación a este valor se encuentra en la Tabla A.2- 1.

Las topologías de los orbitales frontera (Tabla A.2- 1), implicados en la transición electrónica principal de los espectros de absorción UV—Vis, revelan la contribución de los grupos dadores a los orbitales *HOMO*, en los que el aumento de la longitud del puente  $\pi$ —conjugado reduce progresivamente su contribución. Así, en el caso de **ArNCOPV4** la densidad electrónica queda limitada prácticamente al átomo de N. Por su parte, los orbitales *LUMO* se localizan exclusivamente en el esqueleto central de

### COPVn.

La gran desestabilización estructural promovida por la tensión anular en las cadenas de **COPVn**, combinada con el efecto inductivo de las triarilaminas, se traduce en una gran similitud de las energías asociadas a los orbitales *HOMO*. Sin embargo, en los orbitales *LUMO*, al estar asociados exclusivamente al puente  $\pi$ —conjugado, no están afectados por el efecto inductivo del átomo de N de los grupos *ArN*, por los que sólo reflejan la estabilización provocada por el aumento del número de electrones  $\pi$  a lo largo de la serie.

## ESTRUCTURA MOLECULAR

**Espectroscopia Raman.** La Figura A.2- 5 (a) presenta los espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm) de los **ArNCOPVn** registrados en estado sólido a temperatura ambiente mientras que la Figura A.2- 5 (b) recoge los espectros Raman



teóricos de la serie modelo análoga **ArNCOPVn—T**, calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p).

Como ocurriese en el capítulo anterior, a pesar de la complejidad estructural de estos compuestos, los espectros Raman de la serie **ArNCOPVn** presentan un número relativamente pequeño de bandas, en comparación con los 3N—6 modos normales de vibración asociados. Este hecho se atribuye a la eficaz  $\pi$ —conjugación electrónica que caracteriza a las cadenas centrales de **COPVn**.

La buena correlación teoría—experimento permitió el análisis detallado de los espectros obtenidos en función de los modos vibracionales teóricos vinculados a la familia **ArNCOPVn—T**, análogos a los descritos para la serie **COPVn—T**<sup>17, 19</sup>: (i) vibración de tensión de enlace C=C de los vinileno,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ , (ii) vibración de tensión de doble enlace de los carbonos de los anillos de benceno,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  y (iii) la vibración de tensión de CC colectiva vinileno—fenilo,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$ . No obstante, para la familia **ArNCOPVn** es necesario definir una nueva vibración de tensión de doble enlace de CC de los anillos de fenilo de los grupos dadores.:  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phN}}$ , asociado a la vibración de tensión

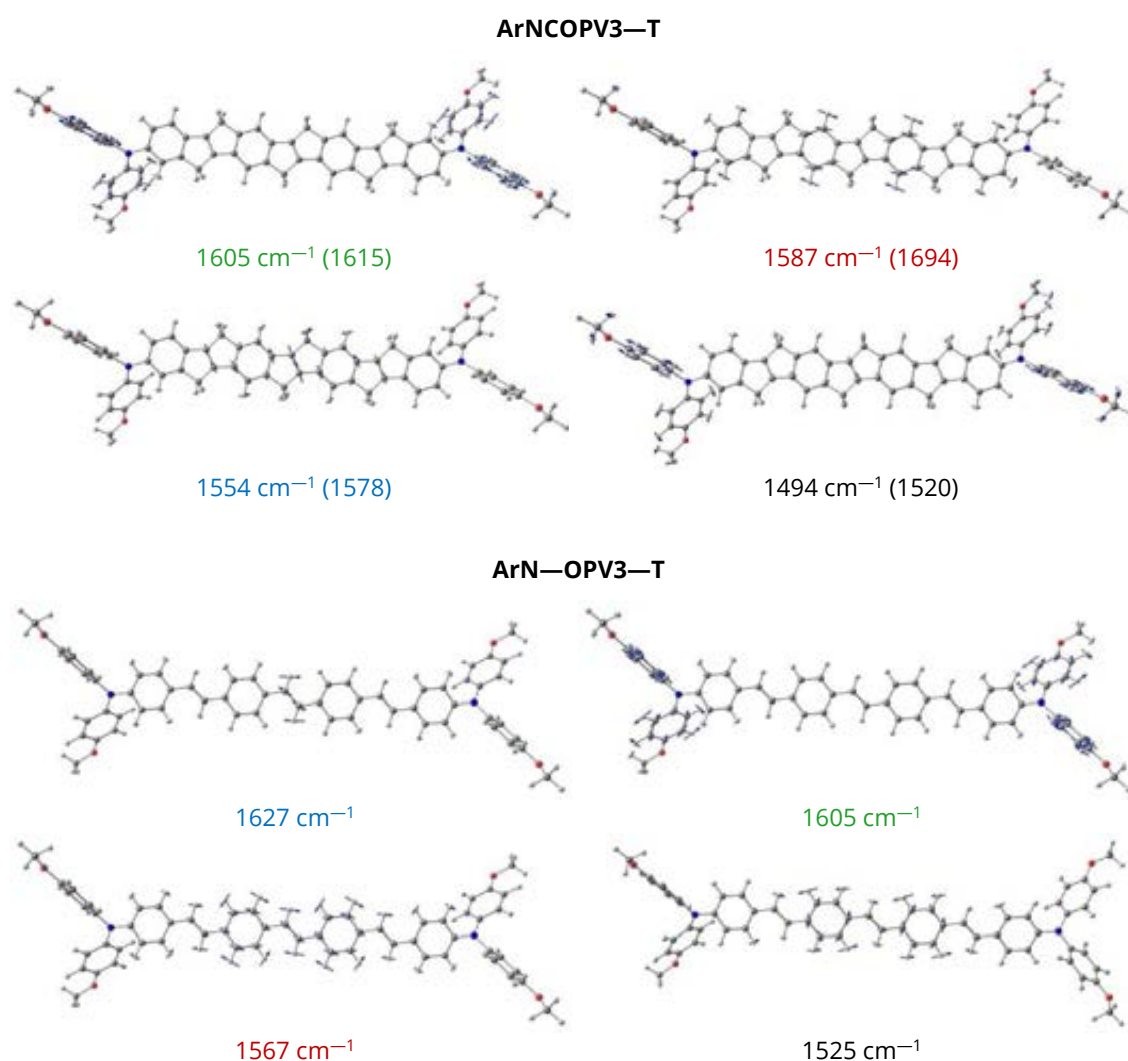
En la Figura A.2- 5 (a) aparecen, junto con los espectros Raman experimentales, las bandas relativas a cada una de las vibraciones tensión CC definidas:  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  (rojo),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  (etiquetados en negro) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phN}}$  (verde). La asignación de las mismas se realizó en base a los autovectores calculados para **ArNCOPVn—T** (ver ejemplos en la Figura A.2- 7).

La frecuencia de la banda asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phN}}$  (verde) permanecen constante a lo largo de la serie variando únicamente su intensidad, que decrece con el aumento de la longitud del puente conjugado de **COPVn**. Así, en el caso de **ArNCOPV1**, que presenta cuatro anillos

fusionados en la cadena de **COPVn** frente a los dos fenilos de cada una de las unidades flexibles de triarilaminas, la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phN}}$  presenta una intensidad relativa considerable. Sin embargo, en el caso de **ArNCOPV4**, donde la distribución es trece anillos fusionados del puente frente a cuatro de los grupos dadores, la banda es prácticamente inapreciable en el espectro frente a la gran intensidad de las vibraciones del esqueleto de **COPVn**.

La frecuencia asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  (rojo), tal y como ocurriese en el capítulo anterior, varía con el aumento de la cadena ( $1600 \rightarrow 1594 \text{ cm}^{-1}$  para **ArNCOPV1**  $\rightarrow$  **ArNCOPV4**) mientras que su intensidad relativa sufre una fuerte disminución, pasando de dominar claramente el espectro en el caso de **ArNCOPV1** a ser una banda de intensidad media respecto a la banda relativa a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul) en **ArNCOPV4**. Por su parte, la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  no experimenta una variación de frecuencia tan acusada con el incremento de longitud de cadena como ocurriese para la familia **COPVn** sin sustituir (**COPVn**:  $30 \text{ cm}^{-1}$  Figura A.1-8 (a) y **ArNCOPVn**:  $5 \text{ cm}^{-1}$  Figura A.2- 5 (a)), aunque sí que demuestra ser un indicador sensible al aumento de la  $\pi$ —conjugación electrónica de la familia, triplicando su intensidad relativa.

Finalmente la banda asignada vibración de tensión de CC colectiva  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  (negro) mantiene la tendencia establecida en la serie **COPVn**, desplazándose hacia menores frecuencias de forma progresiva con el aumento de unidades de **COPVn** en el puente conjugado ( $1549 \rightarrow 1516 \text{ cm}^{-1}$  para **ArNCOPV1**  $\rightarrow$  **ArNCOPV4**) a la vez que aumenta su intensidad relativa debido al peso de la componente  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ . De nuevo, el desplazamiento a menores valores de frecuencia de tensión de vibración de CC colectiva es menor que el encontrado en el caso de **COPVn**, donde se observó una variación, considerando hasta



**Figura A.2- 7** Autovectores vibracionales asociados a las principales bandas de los espectros teóricos de **ArNCOPV3—T** y **ArN—OPV3—T**, calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p), con sus respectivas frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$  (valores experimentales entre paréntesis).  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  (rojo),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  (negro) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph N}}$  (verde).

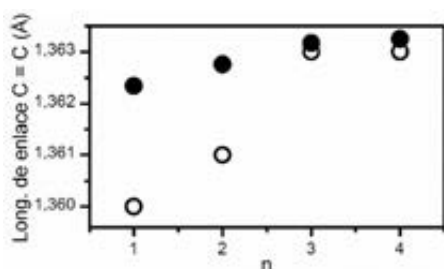
**COPV4**, de  $44 \text{ cm}^{-1}$ . Además, es importante resaltar cómo los espectros Raman teóricos predicen con exactitud el desplazamiento a menor frecuencia menos acusado de la banda de conjugación en esta serie con respecto al caso de **COPVn**. (Figura A.2- 5 (b)).

La Figura A.2- 5 (c) presenta los espectros Raman teóricos de los modelos **COPV3—T**, **ArNCOPV3—T** y **ArN—OPV3—T** (estructuras químicas en Figura A.2- 6) calculados a nivel B3LYP/6—

31G(d,p). De la comparación **COPV3—T** vs. **ArNCOPV3—T** se observa cómo la adición de los grupos dadores, además de promover la aparición de  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phN}}$ , provoca una variación en las intensidades relativas de  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ , siendo esta última la dominante en intensidad, y un ligero desplazamiento de las frecuencias ( $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$ :  $1589 \rightarrow 1587 \text{ cm}^{-1}$ ).

En el caso de **ArNCOPV3—T** vs. **ArN—OPV3—T** (Figura A.2- 5 (c)), puede apreciarse cómo la

III. (A.2) Oligómeros de FenilenoVinileno Rigidificados con Puentes de Carbono Funcionalizados con Grupos Triarilaminas (ArNCOPVn)



**Figura A.2- 8** Longitud teórica de enlace (C=C) del vinileno central (Å) en función del número de unidades que constituyen las estructuras para las series **ArNCOPVn—T** (círculos negro) y **COPVn—T** (círculos blancos), calculadas a nivel B3LYP/6—31G(d,p),

**Tabla A.2- 2** Potenciales electroquímicos (vs. Fc<sup>+</sup>/Fc) de la serie **ArNCOPVn** medidos en DCM / 0.1 M TBA—PF<sub>6</sub> con velocidad de escaneo de 100 mV/s. De forma complementaria se presentan los datos de **COPV3**<sup>17</sup> y **ArN—COPV3**<sup>18</sup>. <sup>(a)</sup>No se resuelve la separación entre el primer y el segundo proceso de oxidación monoeléctronica.

ArNCOPVn	E <sub>1/2</sub> <sup>1</sup>	E <sub>1/2</sub> <sup>2</sup>	E <sub>1/2</sub> <sup>3+</sup>
<b>1</b>	-0.17	+0.07	—
<b>2</b>	-0.06	+0.09	—
<b>3</b>	-0.05	+0.06	+0.42
<b>4</b>	+0.08 <sup>(a)</sup>	+0.08 <sup>(a)</sup>	+0.37
<b>COPV3</b>	+0.32	+0.76	—
<b>ArN—OPV3</b>	+0.20 <sup>(a)</sup>	+0.20 <sup>(a)</sup>	+0.69

banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  vuelve a dominar el espectro Raman tras la retirada de los puentes de carbono y, por tanto, la liberación de la tensión de los anillos fusionados en la unidad de biciclo[3.3.0]octeno.

La frecuencia de la banda relativa a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  aumenta 73 cm<sup>-1</sup> de **ArNCOPV3—T** a **ArN—OPV3—T**, consecuencia de: (i) el aumento del carácter— $\sigma$ , o disminución del  $p_z$ , debido al bloqueo de la conjugación sobre los grupos vinileno liberados, (ii) la ausencia de hiperconjugación  $\sigma-\pi$  entre los dobles enlaces de vinileno y los enlaces sencillos del puente y un carbono del grupo Ar— lateral y (iii) el cambio del patrón de sustitución, de tetrasustituido a disustituido<sup>19</sup>, como se describió en la Figura A.1-13 (b) del capítulo anterior.

A la vista de los espectros Raman, puede concluirse que la inclusión de los grupos laterales de triarilamina afecta la acción combinada de la tensión anular y la  $\pi$ -conjugación, que provocaba el mayor cambio en la banda  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  en la serie **COPVn**. La posible conjugación hacia los grupos externos puede ser la causa de que la combinación  $\pi$ -conjugación/tensión anular tenga un menor efecto sobre **ArNCOPVn** donde la transición geométrica aparece a  $n > 4$ , a diferencia de la serie **COPVn**, en la que dicha transición ocurría,

tal y como indica la Figura A.2- 8, para  $n = 3$ .

## CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Electroquímica.** Tsuji *et al.* realizaron medidas de voltametría cíclica, CV, y de onda cuadrada de Osteryoung, OSWV, en atmósfera de nitrógeno, empleando como electrolito de fondo disoluciones 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF<sub>6</sub>) en DCM, con velocidad de barrido de 100 mV/s (Tabla A.2- 2). En estas condiciones, **ArNCOPV1** y **ArNCOPV2** mostraron dos procesos de oxidación monoeléctronica (vs. Fc<sup>+</sup>/Fc), **ArNCOPV1**: -0.17 y 0.07 V y **ArNCOPV2**: -0.06 y 0.09 V.

A partir de **ArNCOPV3**, se observa un proceso de oxidación más que en **COPV3**, consecuencia de la extracción de un tercer e<sup>-</sup>. Dado que la inserción de esta carga positiva viene precedida de la extracción de dos e<sup>-</sup> de los grupos dadores, esta tercera oxidación debe ser vinculada al esqueleto conjugado de COPV, de ahí que aparezca a un potencial superior al encontrado en los procesos anteriores (-0.05, 0.06 y +0.42 V). En **ArNCOPV4** también se registró un tercer proceso de oxidación, pero a un potencial de +0.37 V, inferior al de **ArNCOPV3** pues, en este caso, la mayor la

III. (A.2) Oligómeros de Fenilenovinileno Rigidificados con Puentes de Carbono Funcionalizados con Grupos Triarilaminas (ArNCOPVn)

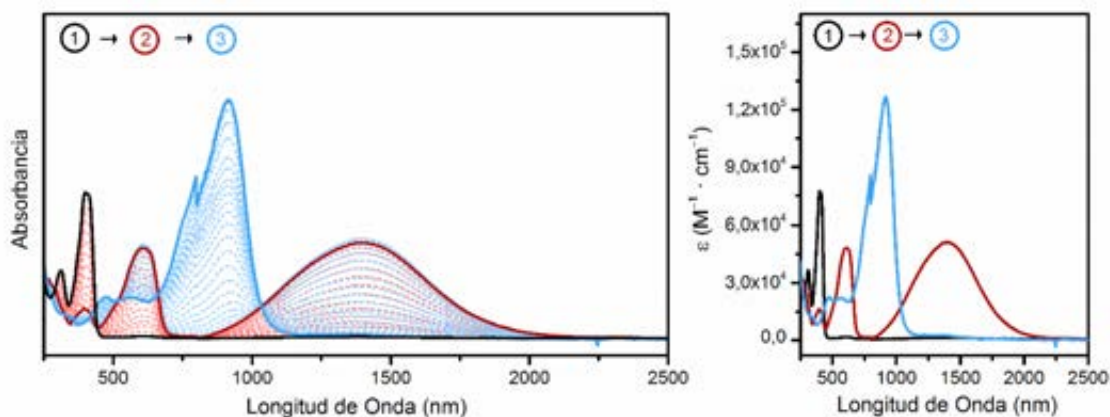


Figura A.2- 9 Espectros de absorción electrónica generados mediante espectroelectroquímica UV—Vis—NIR en función de: (a) absorbancia y (b) absorptividad molar,  $\epsilon$ . ArNCOPV1: negro, [ArNCOPV1] $^{\bullet+}$ : rojo y [ArNCOPV1] $^{2+}$ : azul.

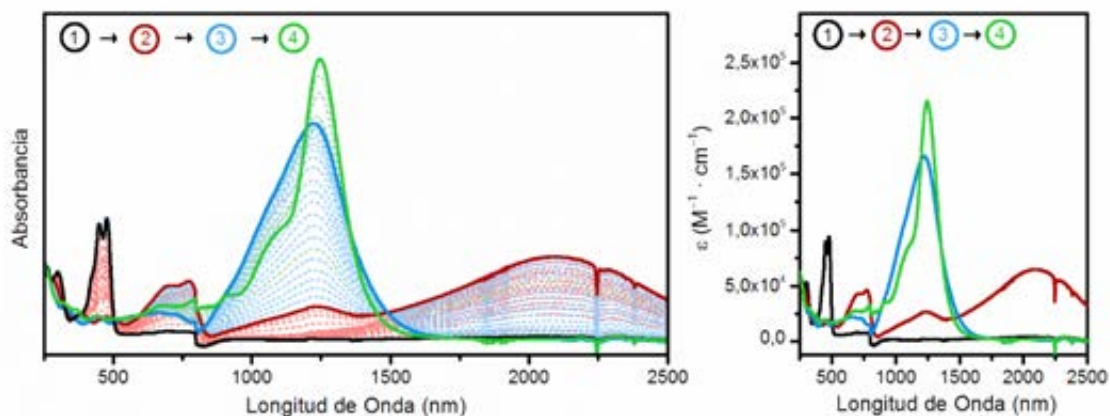


Figura A.2- 10 Espectros de absorción electrónica generados mediante espectroelectroquímica UV—Vis—NIR en función de: (a) absorbancia y (b) absorptividad molar,  $\epsilon$ . ArNCOPV2: negro, [ArNCOPV2] $^{\bullet+}$ : rojo, [ArNCOPV2] $^{2+}$ : azul y [ArNCOPV2] $^{3+}$ : verde.

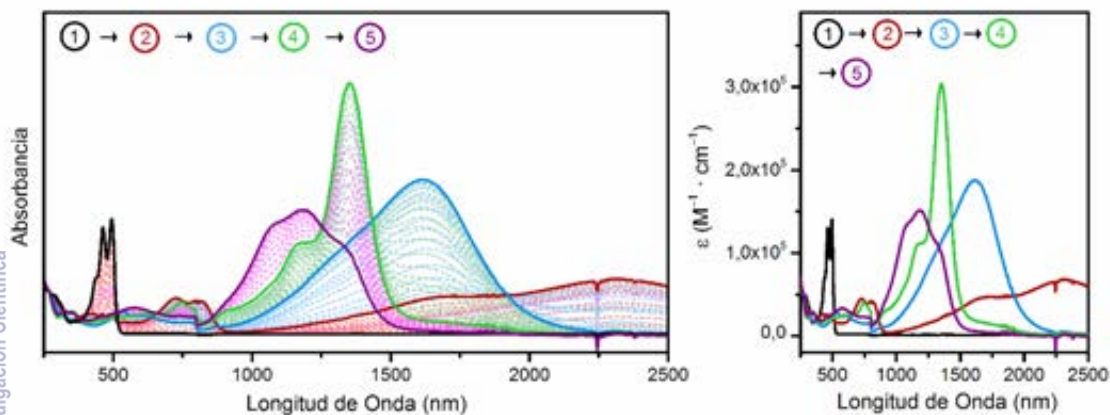


Figura A.2- 11 Espectros de absorción electrónica generados mediante espectroelectroquímica UV—Vis—NIR en función de: (a) absorbancia y (b) absorptividad molar,  $\epsilon$ . ArNCOPV3: negro, [ArNCOPV3] $^{\bullet+}$ : rojo, [ArNCOPV3] $^{2+}$ : azul, [ArNCOPV3] $^{3+}$ : verde y [ArNCOPV3] $^{4+}$ : morado.

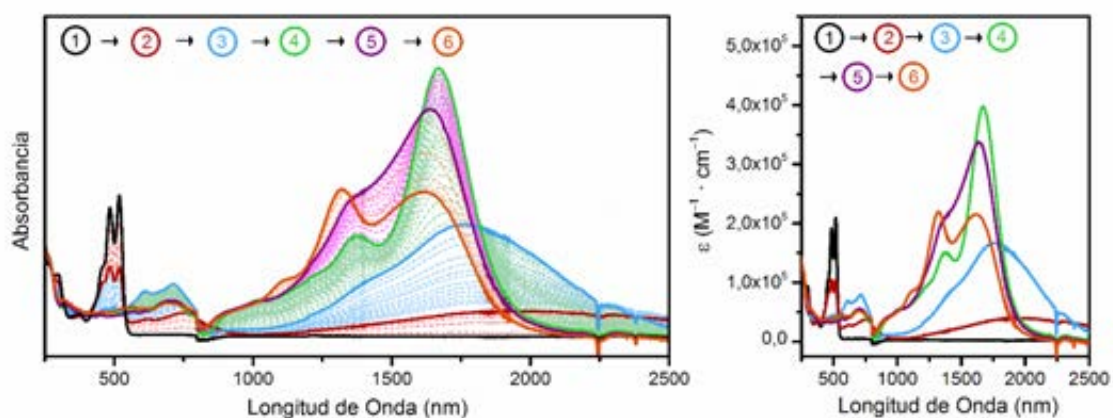


Figura A.2- 12 Espectros de absorción electrónica generados mediante espectroelectroquímica UV—Vis—NIR en función de: (a) absorbancia y (b) absorptividad molar,  $\epsilon$ . **ArNCOPV4**: negro, **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>**: rojo, **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>**: azul, **[ArNCOPV4]<sup>3+</sup>**: verde, y **[ArNCOPV4]<sup>4+</sup>**: morado y **[ArNCOPV4]<sup>5+</sup>**: naranja.

Tabla A.2- 3 Máximos de absorción (nm) de las especies cargadas generadas vía espectroelectroquímica UV—Vis—NIR de la serie ArNCOPVn.

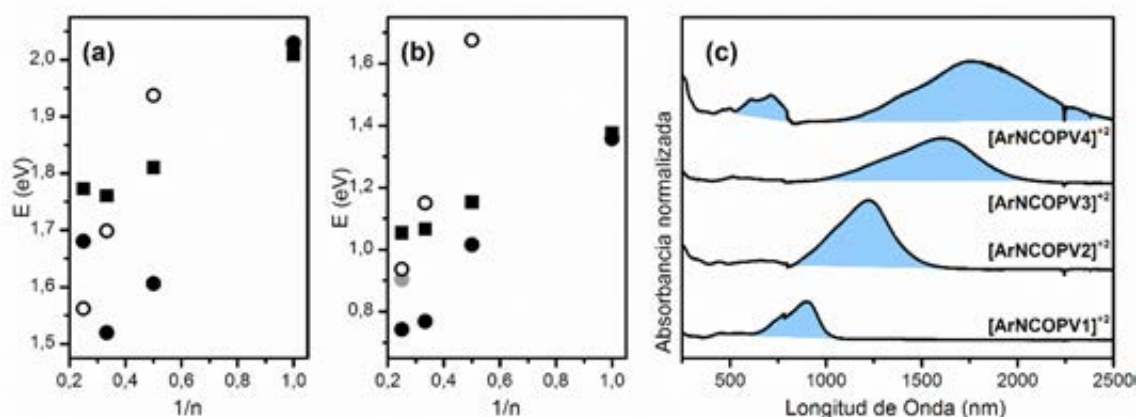
n	ArNCOPVn	[ArNCOPVn] <sup>2+</sup>	[ArNCOPVn] <sup>2+</sup>	[ArNCOPVn] <sup>3+</sup>	[ArNCOPVn] <sup>4+</sup>	[ArNCOPVn] <sup>5+</sup>
1	399	611, 1400	913	—	—	—
2	450, 478	700, 772, (1229), 2101	1221	1247	—	—
3	463, 495	725, 816, (1667), 2321	1614	1172, 1356	1078, 1188, 1333	—
4	418, 518	618, 738, 2219	610, 714, 1761	1372, 1670	1641	1322, 1623

longitud del puente conjugado favorece estabilización de la tercera carga positiva, minimizando la repulsión. Los procesos de oxidación a catión y dicatión en **ArNCOPV4**, aparecen solapados en las medidas de CV, por lo que el potencial +0.08 V se corresponde con un proceso bielectrónico.

De forma complementaria, la Tabla A.2- 2 recoge los datos electroquímicos de **COPV3**<sup>17</sup> y **ArN—OPV3**<sup>18</sup>. De la comparación **ArNCOPV3** vs. **COPV3** que la inclusión de los grupos dadores en las posiciones terminales de la cadena disminuye drásticamente el potencial de oxidación del puente: en **ArNCOPV3** el potencial del tercer proceso de oxidación, primero relativo al puente de COPV, es ligeramente superior al potencial

encontrado para la primera oxidación en **COPV3** (0.32 → 0.42 V para **COPV3** → **ArNCOPV3**). Por su parte, el aumento de la conjugación  $\pi$ —electrónica como consecuencia de la planarización de la estructura explica la disminución de los potenciales de oxidación en la comparación **ArNCOPV3** vs. **ArN—OPV3**.

**Espectroelectroquímica UV—Vis—NIR.** Continuando con la metodología desarrollada en el capítulo anterior, se realizaron medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR (ver Figura A.2- 9— Figura A.2- 12) para la serie **ArNCOPVn**. Los máximos de absorción de las bandas más importantes quedan recogidos en la Tabla A.2- 3. Se prepararon para ello disoluciones 10<sup>-3</sup> M en DCM, usando 0.1 M de hexafluorofosfato de



**Figura A.2- 13** Máximos de absorción (eV) de la serie **ArNCOPVn** (círculos negros), **COPVn**<sup>17</sup> (círculos blancos), y **ArN—OPVn**<sup>18</sup> (cuadrados) frente a 1/n de: (a) la banda asociada a la transición *SOMO*→*LUMO* del catión radical y (b) banda del dicatión. El círculo gris se corresponde al segundo máximo de absorción registrado para **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>**. (c) Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR de **[ArNCOPVn]<sup>2+</sup>**,

tetrabutylammonio (TBAPF<sub>6</sub>) como electrolito de fondo. Todos los espectros fueron registrados a potenciales constantes en intervalos de 15 mV. (Secuencia de los procesos en detalle en *Anexo III*).

En todos los casos, el proceso de oxidación se caracteriza, en una primera etapa, por la desaparición de la banda de la especie neutra (**ArNCOPVn**, negro), en favor de dos bandas a menor energía, asignadas a los tránsitos monoeléctricos (*SOMO*→*LUMO*, a menor longitud de onda o al azul y *HOMO*→*SOMO*, al rojo), del catión radical, (**[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>**, rojo). La banda asignada a la transición *HOMO*→*SOMO* será de gran relevancia en el estudio de fenómenos de valencia mixta de esta serie, que será desarrollado posteriormente en la *Sección D del Bloque III. Discusión de Resultados*.

La Figura A.2- 13 (a) presenta los máximos de absorción (en eV) frente al inverso de la longitud de cadena (1/n) para la banda más energética de **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>**, **[COPVn]<sup>•+</sup>** y **[ArN—OPVn]<sup>•+</sup>**. Puede observarse cómo los máximos de absorción electrónica de la serie sin funcionalizar (**[COPVn]<sup>•+</sup>**) se ajustan linealmente a partir de **[COPV2]<sup>•+</sup>** (pendiente 1.50 obtenida del ajuste de la serie completa, de acuerdo a la Figura A.1- 22

del *Capítulo A.1*). La inclusión de grupos dadores en **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>** supone la reducción de la energía relativa a la transición monoeléctrica *SOMO*→*LUMO*, a la que están asociados los máximos de absorción, con respecto a las cadenas sencillas. Esta afirmación es válida en todos los casos salvo para **[ArNCOPV4]<sup>•+</sup>**, donde se rompe la tendencia lineal establecida, posiblemente debido a la naturaleza del estado electrónico fundamental del dicatión generado posteriormente. En el caso de **[ArN—OPVn]<sup>•+</sup>** se aprecia un comportamiento similar al de **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>**, aunque menos acusado, ya que la libertad conformacional del esqueleto central, reduce la conjugación efectiva que caracteriza al esqueleto central de **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>**.

Ya en una segunda etapa, ambas bandas del catión radical **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>** desaparecen, dando lugar a una única banda, asociada a la especie dicatiónica (**[ArNCOPVn]<sup>2+</sup>**, azul) en todos los casos salvo en **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>**, tal y como reflejan los máximos de absorción de la Figura A.2- 13 (b), obtenidos a partir de los espectros de la Figura A.2- 13 (c). En el caso del tetrámero, las bandas del catión radical, en lugar de desaparecer, evolucionan desplazándose hacia el azul, dando lugar a una nueva especie, definida a partir de

III. (A.2) Oligómeros de Fenilenoivinileno Rigidificados con Puentes de Carbono Funcionalizados con Grupos Triarilaminas (ArNCOPVn)

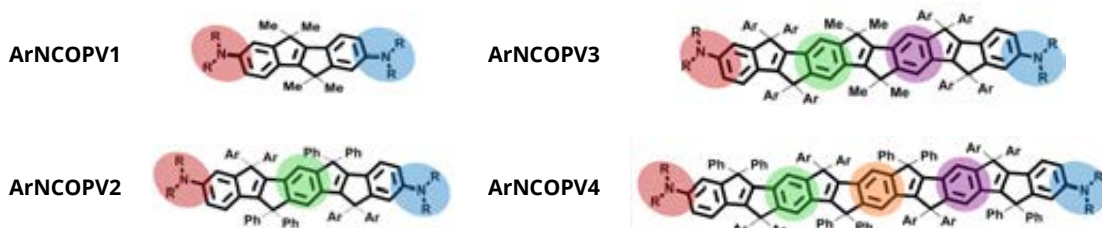


Figura A.2- 14 Representación esquemática de la estabilización a lo largo de las estructuras de la serie **ArNCOPVn**, de las cargas positivas de las distintas especies encontradas durante los procesos de oxidación electroquímica. **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>**: rojo, **[ArNCOPVn]<sup>2+</sup>**: azul, **[ArNCOPVn]<sup>3+</sup>**: verde, **[ArNCOPVn]<sup>4+</sup>**: morado y **[ArNCOPVn]<sup>5+</sup>**: naranja. Ar— = 4—octilfenilos, Ph— = fenilos, Me—= metilos y R—= 4—hexiloxifenilos.

claros puntos isobésticos.

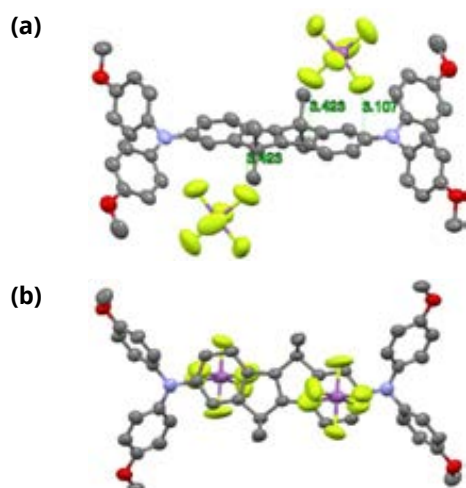
En los oligómeros de menor tamaño, el estado fundamental de las especies **[ArNCOPVn]<sup>2+</sup>** se supone capa cerrada (*SCS*, del inglés: *singlet closed shell*) caracterizado por una estructura completamente quinoide, a tenor del único tránsito monoeléctrico relevante en los espectros de absorción electrónica (*HOMO*→*LUMO*). Por su parte, en **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>** la espectroscopia de absorción electrónica UV—Vis—NIR parece indicar la generación de una estructura de naturaleza birradicalaria<sup>20</sup>, favorecida por la longitud de su esqueleto de **COPV**. Las conclusiones obtenidas, a partir de la espectroscopia de absorción UV—Vis—NIR, sobre la estructura molecular de las especies cargadas de la serie, deberán ser validadas mediante espectroscopia Raman, siendo ésta la técnica apropiada para la caracterización del estado fundamental de las mismas.

Volviendo a la Figura A.2- 13 (b), de la comparación establecida entre **[ArNCOPVn]<sup>2+</sup>**, **[COPVn]<sup>2+</sup>** y **[ArN—OPVn]<sup>2+</sup>** se aprecian tendencias similares a las descritas en el caso de la Figura A.2- 13 (a) para la banda más energética de los distintos cationes radicales. Tal y como adelantaron los datos electroquímicos obtenidos para la serie **ArNCOPVn**, el aumento de la longitud del puente conjugado posibilita la estabilización de más cargas. Así, para  $n \geq 2$ , se resuelve un tercer proceso de oxidación asociado, a la generación de un tricatió radical

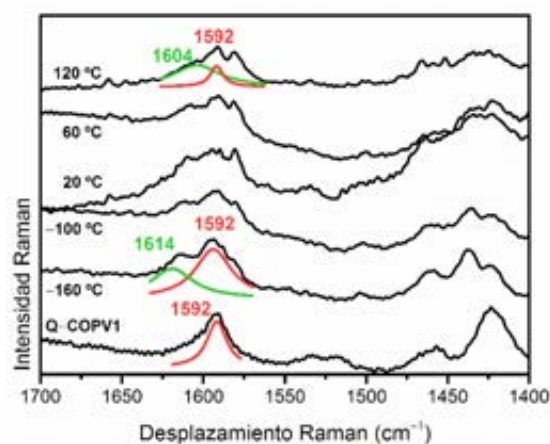
(**[ArNCOPVn]<sup>3+</sup>**, verde), definido en todos los casos mediante claros puntos isobésticos a partir de la especie dicatiónica. Para  $n \geq 3$  se observa además un tetracatió (**[ArNCOPVn]<sup>4+</sup>**, morado), desplazado ligeramente al azul con respecto a la banda del **ArNCOPVn]<sup>3+</sup>**. Finalmente, el **ArNCOPV4** estabiliza hasta un pentacatió radical (**[ArNCOPV4]<sup>5+</sup>**, naranja, Figura A.2- 12) gracias a la longitud del esqueleto conjugado de **COPVn**, constituido por trece anillos fusionados. La Figura A.2- 14 representa de forma esquemática todas las estructuras que constituyen la familia **ArNCOPVn** junto con las cargas que cada una de ellas es capaz de estabilizar, de acuerdo con los resultados de electroquímica, y la posible localización de cada una de ellas.

## ESTRUCTURA MOLECULAR

**Espectroscopia Raman de [ArNCOPV1—OCH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>**. Como se comentó anteriormente, uno de los motivos vinculados a la gran relevancia que supone la estructura química de la familia **ArNCOPVn** radica en la concepción de la serie como ejemplo único en literatura de configuración D— $\pi$ —D, con puentes  $\pi$ —conjugado constituido por cadenas de fenilenoivinilenos fusionados. Por este motivo, Nakamura *et al.* decidieron sintetizar el monocristal del dicatió del miembro más pequeño de la familia, es decir, **[ArNCOPV1]<sup>2+</sup>**, para determinar la naturaleza electrónica del estado fundamental del mismo.



**Figura A.2- 15** (a) Vista lateral y (b) vista superior de las estructuras de los cristales de  $[\text{ArNCOPV1-OCH}_3]^{2+} (\text{SbF}_6^-)_2$  generadas mediante la difusión de vapores de benceno sobre una disolución de DCM a temperatura ambiente. Los átomos de H han sido omitidos para una mayor claridad.



**Figura A.2- 16** Espectros Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$ ) del complejo  $[\text{ArNCOPV1-OCH}_3]^{2+} (\text{SbF}_6^-)_2$  registrados en estado sólido a temperatura variable ( $-160 \rightarrow 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ), junto con espectro Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) de **Q-COPV1**, registrado en sólido a temperatura ambiente. Los valores de frecuencia han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  (rojo), y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phN}}$  (verde).

Sin embargo, la flexibilidad de las cadenas hexiloxi— de los grupos dadores impidió la cristalización del  $[\text{ArNCOPV1}]^{2+}$ .

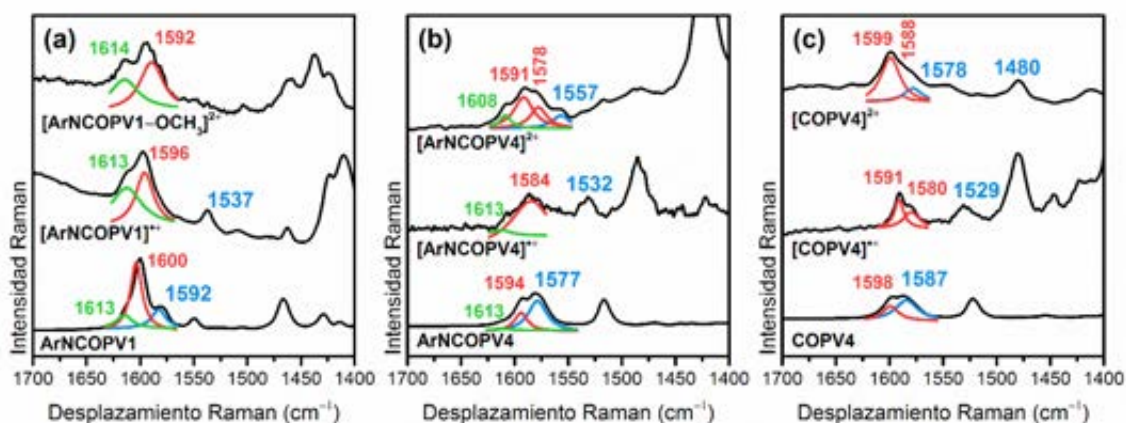
Como alternativa, se planteó la síntesis de una nueva estructura, denominada  $[\text{ArNCOPV1-OCH}_3]^{2+}$  en la que las cadenas hexiloxi— fueron

reemplazadas por grupos metoxi— consiguiendo, esta vez sí, el objetivo marcado (Figura A.2- 15).

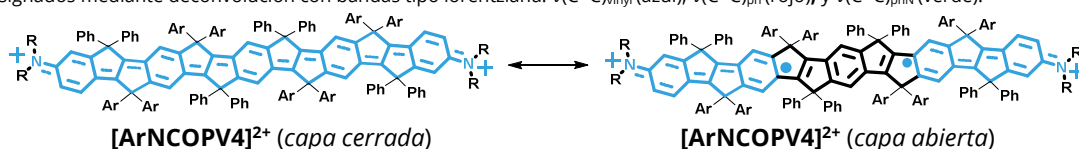
De acuerdo con los datos de difracción de rayos X del dicatión generado, los contraiones de  $(\text{SbF}_6^-)_2$  se localizaron sobre el esqueleto plano de COPV (recordar que, a diferencia del resto de oligómeros de la serie **ArNCOPVn**, las sustituciones laterales de **ArNCOPV1** son grupos  $\text{CH}_3-$  y no los voluminosos  $\text{Ph}-$  o  $\text{Ar}-$ , Figura A.2- 2). La formación de este complejo se atribuyó no sólo a interacciones electrostáticas sino también a interacciones tipo  $\pi-\text{F}$  de formación de complejos con aniones, pues la distancia  $\approx 3.1-3.4 \text{ \AA}$  encontrada entre los aniones y la cadena de COPV, se asocia típicamente con la formación de este tipo de complejos de  $\pi-\text{F}^{21}$ . La generación del complejo verificó la existencia de cargas positivas deslocalizadas a través del core de COPV.

La Figura A.2- 16 muestra los espectros Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$ ) del complejo  $[\text{ArNCOPV1-OCH}_3]^{2+} (\text{SbF}_6^-)_2$ , registrados en estado sólido a temperatura variable ( $-160 \rightarrow 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ), destacando las bandas relativas a cada uno de los modos normales de vibración de interés definidos anteriormente, la cuales fueron obtenidas mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana:  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  (rojo) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phN}}$  (verde). De forma complementaria, se muestra el espectro Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) de la estructura **Q-COPV1**, de estado fundamental SCS que, de acuerdo con el apartado: "Espectroscopia Raman de COPVn quinooides" del Capítulo A.1, posee una banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  a  $1592 \text{ cm}^{-1}$ . La deconvolución con bandas tipo lorentziana del espectro de  $[\text{ArNCOPV1-OCH}_3]^{2+} (\text{SbF}_6^-)_2$  a  $-160 \text{ }^\circ\text{C}$ , verificó la presencia de la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}} = 1592 \text{ cm}^{-1}$ . De este modo se confirmó la estructura quinoide de  $[\text{ArNCOPV1-OCH}_3]^{2+} (\text{SbF}_6^-)_2$  y, por tanto, la naturaleza SCS.





**Figura A.2- 17** (a) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm) a temperatura ambiente de **ArNCOPV1** registrado en estado sólido y **[ArNCOPV1]<sup>•+</sup>** en disolución de DCM, junto con el espectro Raman ( $\lambda_{exc} = 785$  nm) de **[ArNCOPV1—OCH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>** (**SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>**)<sub>2</sub> en estado sólido a  $-160$  °C. (b) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm) de **ArNCOPV4** registrado en estado sólido y **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>** en disolución de DCM, junto con el espectro Raman ( $\lambda_{exc} = 785$  nm) de **[ArNCOPV4]<sup>•+</sup>** en disolución de DCM, todos ellos a temperatura ambiente. (c) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm) de **COPV4** registrado en estado sólido y **[COPV4]<sup>2+</sup>** en disolución de DCM, junto con el espectro Raman ( $\lambda_{exc} = 785$  nm) de **[COPV4]<sup>•+</sup>** en disolución de DCM, todos ellos a temperatura ambiente. Los valores de frecuencia han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.  $\nu(C=C)_{vinyl}$  (azul),  $\nu(C=C)_{ph}$  (rojo), y  $\nu(C=C)_{phN}$  (verde).



**Figura A.2- 18** Representación esquemática de (a) la estructura quinoida, capa cerrada y (b) birradical capa abierta para **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>**. Ar— = 4—octilfenilos, Ph— = fenilos, y R— = 4—hexiloxifenilos.

de su estado fundamental. Como consecuencia de dicha configuración electrónica el aumento de la temperatura no reflejó cambios relevantes en las bandas de interés.

### Espectroscopia Raman de Cationes y Dicationes de ArNCOPVn, [ArNCOPVn]<sup>•+</sup> y [ArNCOPVn]<sup>2+</sup>.

La Figura A.2- 17 (a) y (b) presenta los espectros Raman del monómero y el tetrámero, respectivamente, de la serie **ArNCOPVn** en sus distintos estados de oxidación: neutro, catión radical **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>** y dication **[ArNCOPVn]<sup>2+</sup>**. En ambos casos, tal y como ocurriese para la serie **COPVn**, la generación de la especie catiónica supone una disminución de las frecuencias de las bandas asociadas a  $\nu(C=C)_{vinyl}$  y  $\nu(C=C)_{ph}$ , mucho más acusada en el caso de  $\nu(C=C)_{vinyl}$  que en  $\nu(C=C)_{ph}$  ( $\nu(C=C)_{ph}$ :  $1600 \rightarrow 1596$   $cm^{-1}$  y  $\nu(C=C)_{vinyl}$ :  $1592 \rightarrow 1537$   $cm^{-1}$  para

**ArNCOPV1**  $\rightarrow$  **[ArNCOPV1]<sup>•+</sup>** y  $\nu(C=C)_{ph}$ :  $1594 \rightarrow 1584$   $cm^{-1}$  y  $\nu(C=C)_{vinyl}$ :  $1577 \rightarrow 1532$   $cm^{-1}$  para **ArNCOPV4**  $\rightarrow$  **[ArNCOPV4]<sup>•+</sup>**), consecuencia de la formación de un segmento quinoida. En **[ArNCOPV1]<sup>•+</sup>** dicho segmento de anillos quinoides queda emplazado en la zona central del esqueleto conjugado.

En el caso de **[ArNCOPV4]<sup>•+</sup>**, suponiendo la localización central sobre el puente conjugado de dicho segmento quinoida, se esperaría una total similitud del espectro Raman de esta especie con el obtenido en el caso de su homólogo sin funcionalizar **[COPV4]<sup>•+</sup>** (Figura A.2- 17 (c)). En este último se observaba un desdoblamiento de la banda asociada a  $\nu(C=C)_{ph}$ , consecuencia de la posición relativa que ocupan los anillos de benceno incluidos en el segmento quinoida, diferenciando entre un enlace C=C tensionado

para los bencenos terminales del segmento y menos tensionado en el caso de los centrales. Sin embargo, **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>** presenta las bandas asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$ , y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  a una frecuencia superior a las encontradas para **[COPV4]<sup>2+</sup>**. Así, **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>** se caracteriza porque el defecto quinoide no ocupa la posición central sino que está localizado hacia uno de los centros dadores. Esta consideración tendrá importantes consecuencias en la Sección D del Bloque III. *Discusión de Resultados.*

Por su parte, las frecuencias de las bandas relativas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phN}}$ , permanecen constantes tras la formación de la especie catión radical en ambos casos.

En el segundo proceso de oxidación se produjo la generación del dicatión en el monómero **[ArNCOPV1]<sup>2+</sup>**, cuyo espectro Raman no fue posible registrar debido a la reabsorción de la muestra. En este caso se tomó como espectro del dicatión del monómero el de la estructura **[ArNCOPV1—OCH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>** presentado anteriormente, ya que la extensión de las cadenas alquílicas que constituyen la funcionalización de los grupos dadores no afecta a la naturaleza molecular del defecto generado, situado principalmente en el puente conjugado. De acuerdo con la Figura A.2- 17 (a), la oxidación a dicatión con respecto al catión radical, supone una nueva disminución de la frecuencia de la banda asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$ :  $1596 \rightarrow 1592 \text{ cm}^{-1}$  como consecuencia de una acentuación del defecto quinoide, preexistente a lo largo de todo el puente conjugado en el catión radical. La banda relativa a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  no pudo ser identificada a nivel experimental.

Respecto a la Figura A.2- 17 (b), el análisis detallado de la banda situada en la región espectral alrededor de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  para **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>**, permite la diferenciación de cuatro componentes, asignadas a:  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phN}}$ . A  $1557 \text{ cm}^{-1}$  puede

distinguirse la componente de la banda asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ , relativa a la vibración de tensión de C=C de los espaciadores vinilénicos de las unidades de biciclo[3.3.0]octeno. Su frecuencia anormalmente alta hace que sea debida a una  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  localizada en una región molecular de anillos de benceno aromáticos o C=C tensionado. Por su parte, la componente de la banda a  $1608 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phN}}$ . La frecuencias asignada a esta última vibración de tensión permanece prácticamente constantes en la transición **[ArNCOPVn]<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  [ArNCOPVn]<sup>2+</sup>**.

Finalmente, en el caso de **[COPV4]<sup>2+</sup>** (Figura A.2- 17 (c)),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  aparece asociado a dos componentes de la banda alrededor de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  banda. En esta ocasión dicho desdoblamiento se asocia a la generación de una estructura birradical o capa abierta. De este modo, el puente  $\pi$ -conjugado quedará constituido por dos segmentos de anillos quinoides estabilizando las cargas positivas y separados entre sí por la zona central del esqueleto. Ésta permanecerá en su configuración aromática (Figura A.2- 18) gracias a la ganancia energética que supone para **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>** la recuperación de la aromaticidad sacrificando para ello un doble enlace. Por tanto, las componentes de la banda a  $1591 \text{ cm}^{-1}$  y  $1578 \text{ cm}^{-1}$  deben ser asociadas a las vibraciones de tensión C=C de los anillos de benceno de los segmentos aromáticos y quinoides, respectivamente.

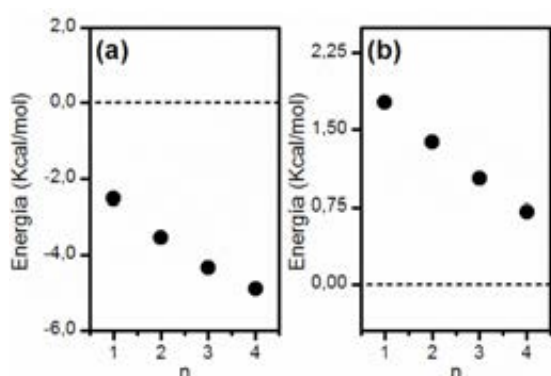
De la comparación **[COPV4]<sup>2+</sup> vs. [ArNCOPV4]<sup>2+</sup>**, el desplazamiento hacia menores frecuencias de las bandas asociadas a las distintas contribuciones de  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$ :  $1599/1591 \text{ cm}^{-1}$  y  $1588/1578 \text{ cm}^{-1}$ , así como a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$   $1578/1557 \text{ cm}^{-1}$  de los vinilenos incluidos en la sección aromática central, debe atribuirse a la relajación adicional de la tensión de enlace C=C asociada al efecto de los grupos dadores.

III. (A.2) Oligómeros de Fenilenovinileno Rigidificados con Puentes de Carbono Funcionalizados con Grupos Triarilaminas (ArNCOPVn)

**Tabla A.2- 4** Valores de  $NICS_{zz}$  (en ppm) calculados con metodología DFT a nivel de cálculo UB3LYP/6-311G+(2d,p) para los anillos de fenilo de la serie  $[ArNCOPVn-T]^{2+}$  así como  $[COPV4-T]^{2+}$  y  $ArNCOPV4-T$  (calculado este último a nivel B3LYP/6-311G+(2d,p)). Los anillos de fenilo han sido numerados desde el central hasta el terminal.

Nº anillo	3	2	1
$[COPV4-T]^{2+}$	-7.474	-4.855	-5.480
$[ArNCOPV4-T]^{2+}$	-5.703	-6.673	-7.216
$ArNCOPV4-T$	-7.438	-7.968	-7.876

Nº anillo	3	2	1
$[ArNCOPV1-T]^{2+}$			-6.219
$[ArNCOPV2-T]^{2+}$		-6.105	-6.935
$[ArNCOPV3-T]^{2+}$		-5.836	-7.109
$[ArNCOPV4-T]^{2+}$	-5.703	-6.673	-7.216



**Figura A.2- 19** Representación gráfica de las diferencias de energías optimizadas (Kcal/mol) para  $[ArNCOPVn-T]^{2+}$ , calculadas con metodología DFT a nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p) frente número de unidades de la cadena, n: (a) Singlete capa abierta (SOS) menos singlete capa cerrada (SCS) (b) Triplete (T) menos singlete capa abierta (SOS).

**Cálculos Teóricos para  $[ArNCOPVn]^{2+}$ .** De forma complementaria al trabajo experimental desarrollado, se decidió realizar las optimizaciones de las estructuras de los modelos  $[ArNCOPVn-T]^{2+}$  en sus configuraciones: (i) capa cerrada (SCS), con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) y (ii) capa abierta, tanto singlete (SOS) como triplete (T), a nivel UB3LYP/6-31G(d,p).

La Figura A.2- 19 (a) presenta las diferencias de energías optimizadas (Kcal/mol) de las configuraciones SOS y SCS para el estado electrónico fundamental de  $[ArNCOPVn-T]^{2+}$  frente número de unidades de la cadena, n. Este nivel de cálculo no es capaz de reflejar la transición SCS  $\rightarrow$  SOS del estado electrónico fundamental deducido experimentalmente para  $[ArNCOPVn]^{2+}$ . Sin embargo, sí que reflejan la estabilización progresiva de la configuración SOS,

acompañada de la aproximación del estado T al estado fundamental a medida que aumenta la longitud de cadena (Figura A.2- 19 (b)). De este modo se verifica la acentuación de la naturaleza birradicalaria deducida mediante espectroscopia Raman al pasar de  $[ArNCOPV1]^{2+}$  a  $[ArNCOPV4]^{2+}$ .

Para completar el estudio teórico, al igual que en capítulo anterior, se decidió comprobar el grado de aromaticidad (o quinoidización) de los anillos de benceno mediante el análisis de  $NICS_{zz}$ <sup>22</sup>. La Tabla A.2- 4 resume los valores de  $NICS_{zz}$  obtenidos para los modelos  $[ArNCOPVn-T]^{2+}$  en su estado fundamental, calculados con metodología DFT a nivel UB3LYP/6-311+G(2d,p) con una distancia de  $\pm 1$  Å sobre el plano  $\pi$ -conjugado, evitando así la contribución  $\sigma$ -. De forma complementaria se muestran también los datos de  $[COPV4-T]^{2+}$  para comprobar el efecto de la inclusión de los grupos dadores y de  $ArNCOPV4-T$ , como referencia de los valores de aromaticidad de cada una de las posiciones, calculado este último a nivel B3LYP/6-311+G(2d,p). Los anillos de benceno han sido etiquetados desde el centro de la cadena hacia los extremos (anillo 3  $\rightarrow$  anillo 1).

Comenzando con la descripción de la cadena neutra  $ArNCOPV4-T$ , se observa que todos los fenilos presentan valores inferiores a -7 ppm, como consecuencia de la aromaticidad de los anillos de benceno en el estado fundamental. Sin embargo, las diferencias encontradas para las 3 posiciones deben ser asociadas a dos motivos principales: (i)  $\pi$ -conjugación y (ii) el efecto inductivo del grupo dador. Así, la variación de -

7.968 ppm  $\rightarrow$  -7.876 ppm (anillo 1  $\rightarrow$  anillo 2) está relacionada con la quinoidización parcial de los anillos como consecuencia de la  $\pi$ -conjugación, un efecto que se debilita a medida que nos desplazamos hacia las posiciones terminales de la cadena. Por su parte, la quinoidización observada en la transición del anillo 2 al anillo 3 (-7.968 ppm  $\rightarrow$  -7.438 ppm) se corresponde al efecto inductivo del grupo dador sobre el benceno más próximo (anillo 3).

De la comparación **ArNCOPV4—T** vs. **[ArNCOPV4—T]<sup>2+</sup>** se aprecia cómo, dada la configuración SOS del estado electrónico fundamental del dicatión, el benceno central del mismo recupera prácticamente la aromaticidad encontrada para la misma posición en el estado neutro. Sin embargo, el anillo intermedio, y de una manera más acusada el terminal, reducen considerablemente su valor absoluto poniendo de manifiesto la quinoidización de la estructura.

Realizando un recorrido por la serie **[ArNCOPV4—T]<sup>2+</sup>**, tal y como se indicaba en la Figura A.2- 19 (a), se aprecia una acentuación del carácter birradical (SOS) con el aumento de la cadena.

Finalmente, puede verificarse la consolidación del carácter birradical que supone la inclusión de los grupos dadores terminales mediante la comparación **[ArNCOPV4—T]<sup>2+</sup>** vs. **[COPV4—T]<sup>2+</sup>** siendo el valor del anillo central mucho más negativo en el primer caso que en el segundo (-7.216 ppm y -5.480 ppm respectivamente).

## CONCLUSIONES

Para concluir la Sección A se ha realizado un estudio de la familia **ArNCOPVn**. La caracterización de la estructura electrónica de la serie ha revelado la reducción del *gap* HOMO—LUMO con respecto a la familia **COPVn**, de forma más acusada en los oligómeros de menor tamaño (**ArNCOPV1** y **ArNCOPV2**). Este aumento

de la deslocalización  $\pi$ -electrónica, de acuerdo al estudio teórico sobre la serie análoga **ArNCOPVn—T**, debe ser asociado a dos factores: (i) la combinación del efecto inductivo de los grupos dadores con la gran desestabilización estructural promovida por la tensión anular en el puente conjugado sobre los orbitales HOMO, y (ii) la estabilización provocada por el aumento del número de electrones  $\pi$  en los orbitales LUMO. Además, al igual que ocurriese en el capítulo anterior, dedicado a la familia **COPVn**, se ha demostrado el efecto de la planarización, rigidificación y tensión anular sobre la estructura molecular de la serie, mediante la comparación de ésta con su análoga sin fusionar (**ArN—OPVn**).

De acuerdo a las medidas de electroquímica y espectroelectroquímica UV—Vis—NIR, se ha constatado la estabilización de un mayor número de especies oxidadas (con respecto a **COPVn**) y a potenciales inferiores (con respecto a **ArN—OPVn**). Por último, se ha comprobado la variación de la naturaleza del estado electrónico fundamental de los dicatiónes, pasando de una configuración benzoquinoides (SCS) en **[ArNCOPV1]<sup>2+</sup>**, característica a su vez de los cationes radicales, a la estabilización de la estructura birradical (SOS) por efecto del mecanismo de DSP, para **[ArNCOPV4]<sup>2+</sup>**.

La acentuación del carácter birradical en el estado electrónico fundamental de los dicatiónes también ha sido verificada mediante cálculos teóricos, determinando el grado de aromaticidad/quinoidización de cada anillo de benceno a partir del análisis de NICS<sub>zz</sub>.

## REFERENCIAS

- (a) Zheng, S.; Barlow, S.; Risko, C.; Kinnibrugh, T. L.; Khurstalev, V. N.; Jones, S. C.; Antipin, M. Y.; Tucker, N. M.; Timofeeva, T. V.; Coropceanu, V.; Bredas, J. L.; Marder, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (6), 1812; (b) Barlow, S.; Risko, C.; Odom, S. A.; Zheng, S.; Coropceanu, V.; Beverina, L.; Bredas, J. L.; Marder, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (24), 10146.

III. (A.2) Oligómeros de FenilenoVinileno Rigidificados con Puentes de Carbono Funcionalizados con Grupos Triarilaminas (ArNCOPVn)

2. Kamada, K.; Fukuen, S.; Minamide, S.; Ohta, K.; Kishi, R.; Nakano, M.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H.; Higashikawa, H.; Inoue, K.; Kojima, S.; Yamamoto, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (1), 232.
3. Zheng, X.; Wang, X.; Qiu, Y.; Li, Y.; Zhou, C.; Sui, Y.; Li, Y.; Ma, J.; Wang, X., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (40), 14912.
4. Su, Y.; Wang, X.; Zheng, X.; Zhang, Z.; Song, Y.; Sui, Y.; Li, Y.; Wang, X., *Angew Chem Int Ed* **2014**, *53* (11), 2857.
5. (a) Ito, A.; Urabe, M.; Tanaka, K., *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 951; (b) Ito, A.; Urabe, M.; Tanaka, K., *Angew Chem Int Ed* **2003**, *42*, 921; (c) Yokoyama, Y.; Sakamaki, D.; Ito, A.; Tanaka, K.; Shiro, M., *Angew Chem* **2012**, *124*, 9537; (d) Yokoyama, Y.; Sakamaki, D.; Ito, A.; Tanaka, K.; Shiro, M., *Angew Chem Int Ed* **2012**, *51*, 9403.
6. (a) Stolka, M.; Yanus, J. F.; Pai, D. M., *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4707; (b) Borsenberger, P. M.; Weiss, D. S., *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*. Marcel Dekker: New York, 1993; (c) Thelakkat, M.; Fink, R.; Haubner, F.; Schmidt, H.-W., *Macromol. Symp.* **1998**, *125*, 157; (d) Thelakkat, M., *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442.
7. (a) Tang, C. W., *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183; (b) Tang, C. W.; van Slyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913; (c) Kolb, E. S.; Gaudiana, R. A.; Mehta, P. G., *Macromolecules* **1996**, *29*, 2359; (d) Fujikawa, H.; Tokito, S.; Taga, Y., *Synth. Met.* **1997**, *91*, 161; (e) Giebel, C.; Antoniadis, H.; Bradley, D. D. C.; Shirota, Y., *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2448; (f) Redecker, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo, E. P., *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 241; (g) Braig, T.; Müller, D. C.; Groß, M.; Meerholz, K.; Nuyken, O., *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 583; (h) Schols, S.; Verlaak, S.; Rolin, C.; Cheyns, D.; Genoe, J.; Heremans, P., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *18* (1), 136; (i) Tao, Y. T.; Chuen, C. H.; Ko, C. W.; Peng, J. W., *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4256.
8. (a) Mohamed, S.; Demeter, D.; Laffitte, J.-A.; Blanchard, P.; Roncali, J., *Scientific Reports* **2015**, *5*, 9031; (b) Ning, Z.; Tian, H., *Chem. Commun.* **2009**, (37), 5483-95; (c) Ning, Z.; Zhang, Q.; Wu, W.; H., P.; Liu, B.; Tian, H., *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (10), 3791.
9. (a) Takeuchi, M.; Kobayashi, M.; Shishikawa, R.; Sakai, T.; Nakamura, H.; Konuma, H., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1986**; (b) Kaeriyama, K.; Suda, M.; Sato, M.; Osawa, Y.; Ishikawa, M.; Kawai, M., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1988**.
10. Moerner, W. E.; Silence, S. M., *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 127.
11. Nishikitani, Y.; Kobayashi, M.; Uchida, S.; Kubo, T., *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2035.
12. (a) Dapperheld, S.; Steckhan, E.; Brinkhaus, K.-H. G.; Esch, T., *Chem. Ber.* **1991**, *124* 2557; (b) Seo, E. T.; Nelson, R. F.; Fritsch, J. M.; Marcoux, L. S.; Leedy, D. W.; Adams, R. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3498; (c) Nelson, R. F.; Adams, R. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3925; (d) Schmidt, W.; Steckhan, E., *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 577.
13. Hagopian, L.; Kohler, G.; Walter, R. I., *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2290.
14. (a) Freeman, G. R.; Levy, H. A.; Brown, G. M., *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1969**, *25*, S145; (b) Brown, G. M.; Freeman, G. R.; Walter, R. I., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6910.
15. (a) Ebersson, L., *Electron transfer reactions in organic chemistry*. Springer: Berlin: Heidelberg, 1987; Vol. 25; (b) Malagoli, M.; Brédas, J.-L., *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 13; (c) Lin, B. C.; Cheng, C. P.; Lao, Z. P. M., *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5241.
16. (a) Bonvoisin, J.; Launay, J.-P.; Verbouwe, W.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17079; (b) Lambert, C.; Stadler, S.; Bourhill, G.; Bräuchle, C., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 644; (c) Lambert, C.; Nöll, G., *Angew Chem* **1998**, *110*, 2239; (d) Lambert, C.; Nöll, G., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2107; (e) Lambert, C.; Nöll, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434; (f) Lambert, C.; Gaschler, W.; Schmäzlin, E.; Meerholz, K.; Bräuchle, C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, 2 577; (g) Lambert, C.; Nöll, G.; Hampel, F., *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7751; (h) Lambert, C.; Nöll, G.; Schelter, J., *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 69; (i) Lambert, C.; Amthor, S.; Schelter, J., *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6474.
17. Zhu, X.; Tsuji, H.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (46), 19254.
18. Barlow, S.; Riski, C.; Chung, S.-J.; Tucker, N. M.; Coropceanu, V.; Jones, S. C.; Levi, Z.; Bredas, J. L.; Marder, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16900.
19. Mayorga Burrezo, P.; Zhu, X.; Zhu, S. F.; Yan, Q.; Lopez Navarrete, J. T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Casado, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3834.
20. Nishinaga, T.; Tateno, M.; Fujii, M.; Fujita, W.; Takase, M.; Iyoda, M., *Org. Lett.* **2010**, *12* (23), 5374.
21. (a) Wang, D.-X.; Wang, M.-X., *JACS* **2013**, *135*, 892; (b) Dawson, R. E.; Hennig, A.; Weimann, D. P.; Emery, D.; Ravikumar, V.; Montenegro, J.; Takeuchi, T.; Gabutti, S.; Mayor, M.; Mareda, J.; Schalley, C. A.; Matile, S., *Nature chemistry* **2010**, *2* (7), 533.
22. (a) Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317; (b) Schleyer, P. v. R.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669; (c) Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P. v. R.; Weber, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.



## **SECCIÓN B: RIGIDIFICACIÓN INTRAMOLECULAR NO COVALENTE**

**Oligómeros de Etilendioxitenilenovinileno (nEDOTV)**





## B.— OLIGÓMEROS DE ETILENDIOXITIELENILÉNOVINILENO (nEDOTV)

INTRODUCCIÓN .....	103
CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS .....	104
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	104
Espectroscopia de Absorción UV—Vis. ....	104
Espectroscopia de Fluorescencia.....	106
ESTRUCTURA MOLECULAR.....	107
Planarización de la Serie nEDOTV. ....	107
Espectroscopia Raman. ....	109
CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS .....	111
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	111
Electroquímica. ....	111
Procesos de Oxidación UV—Vis—NIR. Comparación Espectroquímica vs. Espectroelectroquímica. ....	111
ESTRUCTURA MOLECULAR.....	117
Espectroscopia Raman.....	117
CONCLUSIONES .....	118
REFERENCIAS.....	118



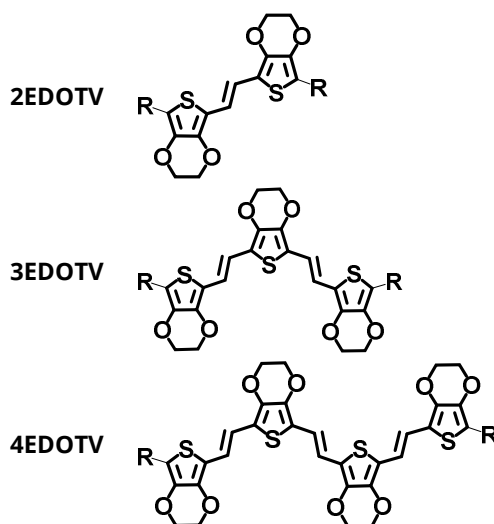


Figura B. 1 Estructuras químicas de la serie **nEDOTV**, donde R = hexilos

## INTRODUCCIÓN

Los oligómeros basados en anillos de tiofeno (**nT**) constituyen una de las familias de moléculas  $\pi$ -conjugadas más estudiadas en el marco de la *Electrónica Orgánica*<sup>1</sup>. La facilidad de modulación del *gap HOMO-LUMO* en este tipo de sistemas ha propiciado la amplia aplicabilidad de los mismos en dispositivos optoelectrónicos como *OFETs*, *OLEDs* y *OPVs*<sup>2</sup>.

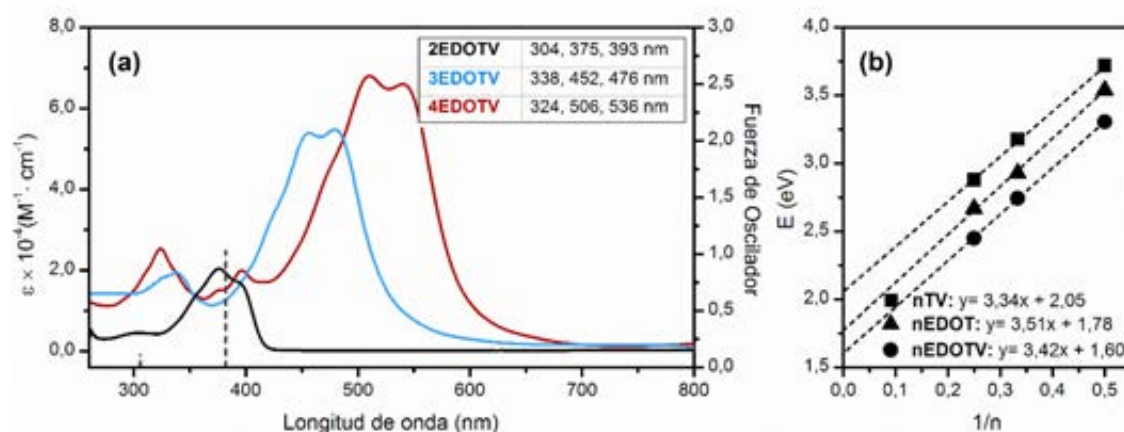
Los derivados de tienilenoivinileno (**nTV**), poseedores de un *gap HOMO-LUMO* menor y límite de convergencia muy superior<sup>3-4</sup> representan una excelente alternativa a los **nT**. Así, la combinación de (i) la planarización de la estructura y (ii) la disminución de la aromaticidad global de las moléculas  $\pi$ -conjugadas, conduce a una reducción significativa de la energía asociada al *gap HOMO-LUMO* en comparación con sus homólogos **nT** de mismo número de carbonos  $sp^2$ <sup>5</sup>.

Por su parte, en los oligómeros constituidos por unidades de 3,4-etilendioxitiofeno (**nEDOT**) se ha demostrado que la combinación de la fuerte naturaleza dadora junto con la robustez que caracteriza a la unidad, resultado de interacciones intramoleculares no covalentes

S...O entre EDOT adyacentes, hacen de esta unidad un bloque constitutivo de gran interés para el desarrollo de nuevos sistemas  $\pi$ -conjugados<sup>5-6</sup>.

En esta sección se presenta el estudio realizado sobre la serie recientemente sintetizada de oligómeros de etilendioxitiofenovinileno, **nEDOTV**<sup>7</sup> con  $n = 2-4$  y cadenas alquílicas en las posiciones  $\alpha$  y  $\omega$  terminales (Figura B. 1), en sus distintos estados de oxidación. Se detallarán los beneficios que reporta la inclusión conjunta de grupos vinileno y EDO a los oligómeros de **nT**, prestando una especial atención a las posibles interacciones intramoleculares que puedan surgir y sus efectos sobre los mismos. Finalmente, se destacará el papel que ambos juegan en la estabilización de las especies cargadas generadas a partir de las cadenas neutras, explicando así la naturaleza del estado fundamental de cada una de ellas.

Al igual que en capítulos anteriores, con objeto de facilitar la discusión de los resultados obtenidos, se emplearán estructuras análogas a la serie central, con adecuadas variaciones con respecto de esta última, que contribuirán a la consecución de las principales conclusiones del análisis.



**Figura B. 2** (a) Espectros de absorción UV—Vis en función de la absorptividad,  $\epsilon$  ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), de la serie **nEDOTV** (**2EDOTV**: negro, **3EDOTV**: azul y **4EDOTV**: rojo), registrados a temperatura ambiente en disolución de DCM. De forma complementaria se muestran los principales tránsitos electrónicos (líneas discontinuas grises) asociados al modelo teórico **2EDOTV—T**, calculado con metodología TD—DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p). (b) Máximos de absorción (eV) de las series **nEDOTV** (círculos), **nEDOT** (triángulos), y **nTV** (cuadrados) frente a  $1/n$ , junto con sus respectivos ajustes de regresión lineal.

## CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Espectroscopia de Absorción UV—Vis.** La Figura B. 2 (a) presenta los espectros de absorción electrónica UV—Vis, en disolución de DCM, de la serie **nEDOTV** neutros en función de la absorptividad molar,  $\epsilon$ . Se observan bandas de gran intensidad con absorptividades molares,  $\epsilon \times 10^{-4}$  ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) de: **2EDOTV**: 2.04, **3EDOTV**: 5.39 y **4EDOTV**: 6.80. Además, con el aumento de la longitud de la cadena, se observa un desplazamiento del máximo de absorción de 131 nm hacia mayores longitudes de onda (375  $\rightarrow$  506 nm para **2EDOTV**  $\rightarrow$  **4EDOTV**).

La Figura B. 2 (a) muestra, de forma complementaria, los principales tránsitos electrónicos asociados al modelo teórico **2EDOTV—T**, calculado mediante metodología TD—DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p): **HOMO**  $\rightarrow$  **LUMO** ( $\lambda = 382.19$  nm,  $f = 1.03$ ) y **HOMO—2**  $\rightarrow$  **LUMO** ( $\lambda = 305.62$  nm,  $f = 0.12$ )<sup>(\*)</sup>. **2EDOTV—T** pertenece a la serie modelo denotada como **nEDOTV—T**, análoga a la familia **nEDOTV**, donde

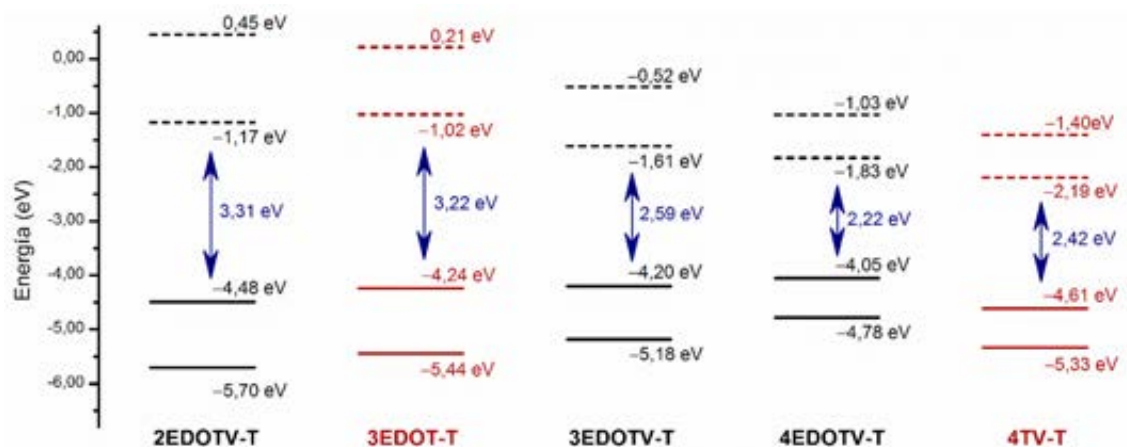
los grupos hexilo de las estructuras reales fueron sustituidos por grupos metilo para reducir el coste computacional del cálculo. De este modo, puede describirse el tránsito electrónico **HOMO**  $\rightarrow$  **LUMO** como el ópticamente relevante para la serie **nEDOTV**. En consecuencia, el desplazamiento hacia menores energías observado experimentalmente de los máximos de absorción electrónica con el aumento de la longitud de cadena debe ser asociado a la disminución del *gap* **HOMO—LUMO**, de acuerdo con el aumento de electrones  $\pi$ —conjugados en la cadena de tienilenoivinileno.

Los espectros de absorción electrónica UV—Vis presentan estructura vibrónica que, aun no siendo perfectamente definida, es indicativa de cierta rigidificación estructural como será comprobado posteriormente.

Al representar los máximos de absorción (en eV) frente al inverso del número de unidades que

<sup>(\*)</sup> En este capítulo, y a modo de ejemplo, sólo se muestran las principales transiciones electrónicas relativas a **2EDOTV—T** neutro. La asignación de las demás transiciones electrónicas asociadas a los distintos estados de oxidación de la serie **nEDOTV** se realizaron, igualmente, de acuerdo a la metodología TD—DFT a nivel de cálculo (U)B3LYP/6—31G(d,p).

III. (B) Oligómeros de Etilendioxitiofenovinileno (nEDOTV)



**Figura B. 3** Diagrama de energías (eV) de orbitales moleculares ocupados ( $HOMO-1$ ,  $HOMO$ , líneas continuas) y desocupados ( $LUMO$ ,  $LUMO+1$ , líneas discontinuas) calculados con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p) para la serie **nEDOTV—T** (negro), así como para los modelos de las estructuras análogas **3EDOT—T** y **4TV—T** (rojo). Los valores del  $gap$   $HOMO-LUMO$  (eV) se han destacado en azul.

**Tabla B. 1** Topologías de los orbitales frontera  $HOMO$  (izquierda) y  $LUMO$  (derecha) calculados con metodología DFT a nivel de cálculo B3LYP/6—31G(d,p) para la serie **nEDOTV—T**, así como para los modelos de las estructuras análogas **3EDOT—T** y **4TV—T**.

2EDOTV—T		
3EDOT—T		
3EDOTV—T		
4EDOTV—T		
4TV—T		

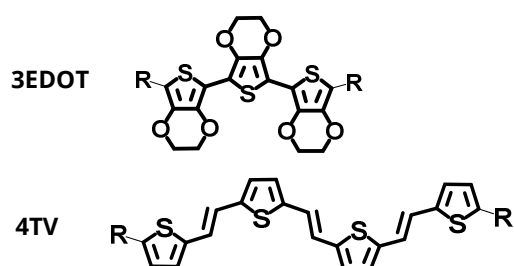


Figura B. 4 Estructuras químicas de **3EDOT** y **4TV**, con R = hexilos

constituyen la cadena,  $1/n$  con  $n=2-4$ , Figura B. 2 (b), se obtiene un excelente ajuste lineal: pendiente = 3.42 y  $R^2 = 1.000$ . Esto indica que las transiciones vibrónicas sólo implican a la cadena  $\pi$ -conjugada y que ésta a su vez no se ve alterada por la flexibilidad estructural que aportan los dobles enlaces de los espaciadores vinilénicos. La Figura B. 2 (b) también recoge los datos de energía (eV) frente a  $1/n$  de las series análogas: **nEDOT** (sin grupos vinilénicos) y **nTV** (sin grupos EDO), tomados de la literatura<sup>3a, 4, 6c, 8, 9</sup>. En ambos casos se observan tendencias similares a **nEDOTV** (pendientes: **nEDOT** = 3.51 y **nTV** = 3.34), pero es la familia que combina grupos EDO y vinileno la que presenta menores *gap* HOMO-LUMO. De nuevo, este hecho se justifica mediante la combinación de los grupos añadidos: (i) el aumento de la  $\pi$ -conjugación efectiva promovida por la cadena **nTV** y (ii) el efecto planarizador, característico de la serie **nEDOT**, (Ver apartado: "Planarización de la serie **nEDOTV**", en la sección ESTRUCTURA MOLECULAR, para una explicación detallada del mismo).

La Figura B. 3 y la Tabla B. 1 muestran el diagrama de energías y las topologías de los orbitales moleculares frontera relevantes respectivamente, calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p). En ambos casos se incluyen los datos de **3EDOT-T** y **4TV-T**, modelos teóricos de las referencias estudiadas de forma complementaria a la serie **nEDOTV**: **3EDOT** (sin grupos vinilénicos) y **4TV** (sin grupos

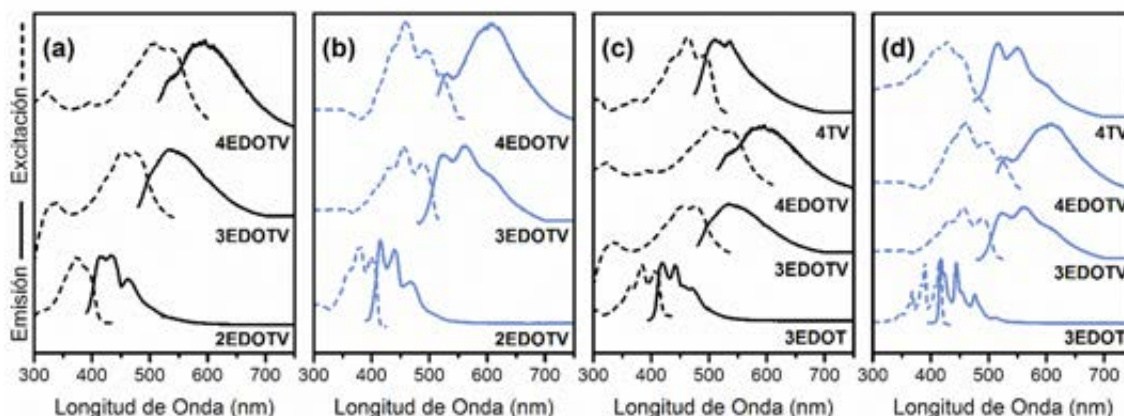
EDO), cuyas estructuras quedan reflejadas en la Figura B. 4. Al igual que en **nEDOTV-T**, las cadenas alquílicas fueron sustituidas por grupos metilo en los modelos de estas estructuras de apoyo.

El análisis de la Figura B. 3 refleja una disminución progresiva del *gap* HOMO-LUMO de la serie **nEDOTV** con el aumento de la longitud de cadena: **2EDOTV-T**: 3.31 eV, **3EDOTV-T**: 2.59 eV y **4EDOTV-T**: 2.22 eV, de acuerdo con el desplazamiento hacia el rojo (mayor longitud de onda) de los máximos de absorción registrados experimentalmente. Esta situación debe ser achacada a la combinación de dos efectos: la estabilización de los LUMOs y la desestabilización de los HOMOs, originando de forma conjunta el aumento lineal de la  $\pi$ -conjugación, comentado anteriormente.

De la comparación entre **3EDOTV-T** y su análogo sin puente de vinileno, **3EDOT-T**, puede observarse cómo las energías de los HOMOs permanecen prácticamente constantes (**3EDOT-T**: -4.24 eV y **3EDOTV-T**: -4.20 eV) mientras que la inclusión de los grupos vinileno en **3EDOTV-T** provoca una fuerte estabilización del LUMO (**3EDOT-T**: -1.02 eV y **3EDOTV-T**: -1.61 eV). En el caso de **4EDOTV-T** vs. **4TV-T**, la retirada de los grupos EDO promueve la estabilización generalizada de las energías asociadas a los orbitales frontera, siendo más acusada en los HOMOs.

La Tabla B. 1 presenta las topologías de los orbitales moleculares frontera, HOMO y LUMO. En ambos casos se observa el carácter local de la contribución del grupo EDO, a través de un efecto inductivo y mesomérico, con independencia del número de unidades que constituyen la cadena.

**Espectroscopia de Fluorescencia.** La Figura B. 5, (a) y (b), presenta los espectros de excitación y emisión de la familia **nEDOTV** registrados en



**Figura B. 5** Espectros normalizados de emisión (línea continua) y excitación (línea punteada) registrados en disolución de 2Me—THF de: (a) serie **nEDOTV** a temperatura ambiente, (b) serie **nEDOTV** a 100 K, (c) **3EDOT**, **3EDOTV**, **4EDOTV** y **4TV** a temperatura ambiente, (d) **3EDOT**, **3EDOTV**, **4EDOTV** y **4TV** a 100 K.

**Tabla B. 2** Resumen de las propiedades fotofísicas de la serie **nEDOTV** en disolución de 2Me—THF, incluyendo: (i) máximos de fluorescencia (nm) registrados a temperatura ambiente,  $\lambda_{emisión}$ , (ii) rendimientos cuánticos de fluorescencia determinados por métodos absolutos y (iii) tiempos de vida de fluorescencia (ns).

	$\lambda_{emisión} (nm)$	$\Phi_f$	$\tau (ns)$
<b>2EDOTV</b>	414, 435, 464	0.036	< 1
<b>3EDOTV</b>	539	0.0016	< 1
<b>4EDOTV</b>	596	0.0001	< 1

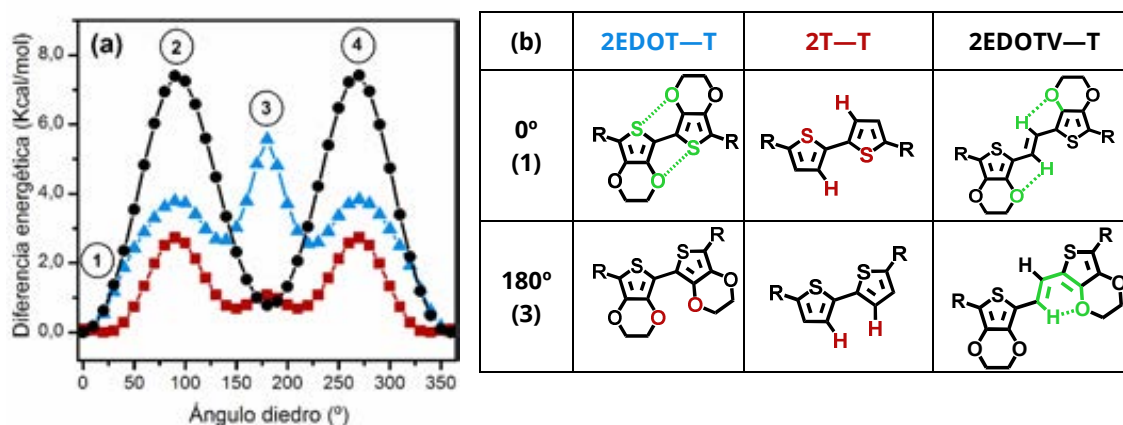
2Me—THF a temperatura ambiente y 100 K, respectivamente. Al igual que ocurriese con los espectros de absorción UV—Vis, los espectros de excitación y emisión, se desplazan progresivamente hacia el rojo con el aumento de longitud de cadena, al tiempo que disminuye el rendimiento cuántico de fluorescencia (Tabla B. 2). La estructura vibrónica se acentúa en los espectros registrados a 100 K, como consecuencia del aumento de la población del conformero plano.

También se obtuvieron los espectros de excitación y emisión de las referencias **3EDOT** y **4TV**, registrados en las mismas condiciones que la serie **nEDOTV**, es decir, disolución de 2Me—

THF a temperatura ambiente y 100 K, para poder analizar el efecto que los grupos vinileno y EDO provocan sobre las propiedades fotofísicas de la serie central, mediante las comparaciones **3EDOT** vs. **3EDOTV** (grupos vinileno) y **4EDOTV** vs. **4TV** (grupos EDO) tal y como se recoge en la Figura B. 5 (c) y (d). En ambos casos pudo ser constatado que la adición de las unidades EDO o vinileno provoca un desplazamiento hacia el rojo de la banda principal asociada a la transición *HOMO* → *LUMO*: (i) **3EDOT** vs. **3EDOTV**: 58 nm (+ dos grupos vinileno) y (ii) **4EDOTV** vs. **4TV**: 32 nm (+ cuatro grupos EDO), poniendo de manifiesto la confluencia de ambos efectos hacia el aumento de la  $\pi$ —conjugación. Sin embargo, la mayor contribución de los grupos vinileno, 26 nm más que la adición de EDOs, viene dada por la influencia directa de los electrones  $p_z$  a la conjugación lineal, mientras que el efecto de los grupos EDO, asociado a los pares de electrones solitarios del átomo de oxígeno, es menos directo.

## ESTRUCTURA MOLECULAR

**Planarización de la Serie nEDOTV.** A lo largo de este capítulo se ha hecho referencia en varias ocasiones al efecto planarizador promovido por



**Figura B. 6** (a) Energías asociadas a las barreras de rotación de: **2EDOT-T** (triángulos azules), **2T-T** (cuadrados rojos) y **2EDOTV-T** (círculos negros), calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p). Los puntos señalados (1—4) se corresponden con las posiciones: 0, 90, 180 y 270° respectivamente. (b) Estructuras químicas de **2EDOT-T**, **2T-T** y **2EDOTV-T** a 0° (1 en la gráfica (a)) y 180° (3 en la gráfica (a)), con R = metilos.

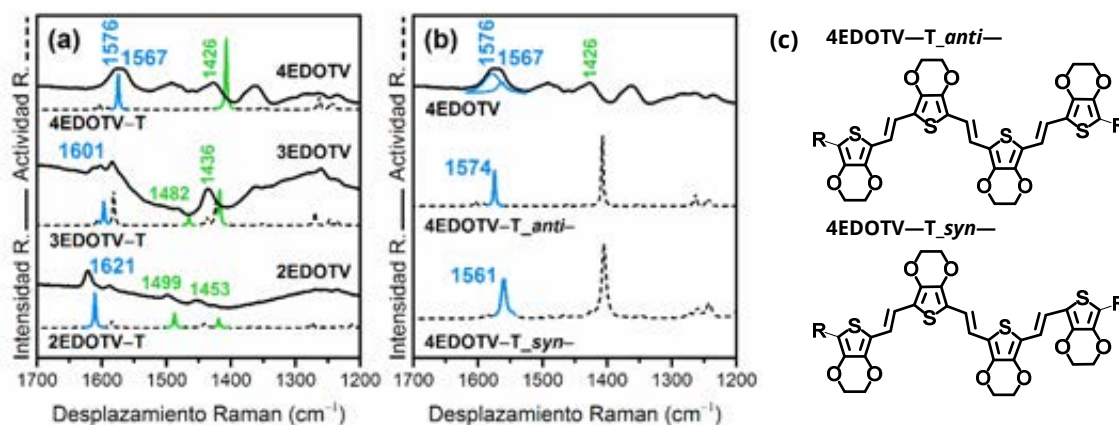
los grupos EDO, sin llegar a profundizar en el mismo pues, al ser una propiedad estructural de la familia, le correspondía ser detallado una vez comenzase la sección “ESTRUCTURA MOLECULAR”.

La Figura B. 6 muestra las energías asociadas a las barreras de rotación alrededor del ángulo diedro alrededor de los enlaces C—C calculadas con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31(d,p) para **2EDOTV-T** junto a dos modelos teóricos propuestos para la ocasión: **2T-T** (dimetilbitiofeno) y **2EDOT-T**, siendo las posiciones  $\alpha$ ,  $\omega$  terminales ocupadas por grupos —CH<sub>3</sub> en todos los casos (Figura B. 6 (b)). A 90 y 270° (señalados como 2 y 4 respectivamente en la Figura B. 6 (a)), se observan máximos energéticos para los tres modelos propuestos, debido a la ruptura total de la  $\pi$ -conjugación en el puente. Sin embargo, el valor de estos máximos varía en función de la estructura, pudiendo ordenarse, de menor a mayor como: **2T-T**, **2EDOT-T** y, finalmente, **2EDOTV-T**. El incremento de energía que supone para el ángulo diedro la inclusión del grupo EDO, queda reflejado en la comparación **2T-T** vs. **2EDOT-T**. Así, en **2EDOT-T**, para alcanzar la perpendicularidad entre anillos, debe tener lugar la ruptura de la

interacción intramolecular establecida entre el par de electrones solitarios del átomo de O del grupo EDO y el átomo de S del anillo de tiofeno adyacente (ver estructura a 0° del modelo **2EDOT-T** en la Figura B. 6 (b)). En el caso de la comparación **2EDOT-T** vs. **2EDOTV-T**, en **2EDOTV-T** debe vencerse el coste energético asociado a la ruptura de interacción estabilizante H...O, establecida entre el H del vinileno y el O del grupo EDO (ver estructura a 0° del modelo **2EDOTV-T** en la Figura B. 6 (b)).

Avanzando en la rotación del diedro hasta los 180° (configuración syn-planar) se alcanza el punto 3 de la Figura B. 6 (a), donde **2EDOTV-T** se comporta de forma opuesta a **2T-T** y **2EDOT-T**. En esta configuración, tanto **2T-T** como **2EDOT-T** se vuelven inestables debido a las repulsiones estéricas entre átomos de H (**2T-T**) o de O (**2EDOT-T**), tal y como muestra la Figura B. 6 (b). De este modo, el valor relativo del máximo energético de **2EDOT-T** en ese punto frente al de **2T-T** queda explicado por la naturaleza de la repulsión. En contraposición, **2EDOTV-T** exhibe un mínimo relativo a 180°, como resultado de la recuperación de una de las interacciones H...O, establecida entre el H del vinileno y el O del grupo EDO, que presentaba a





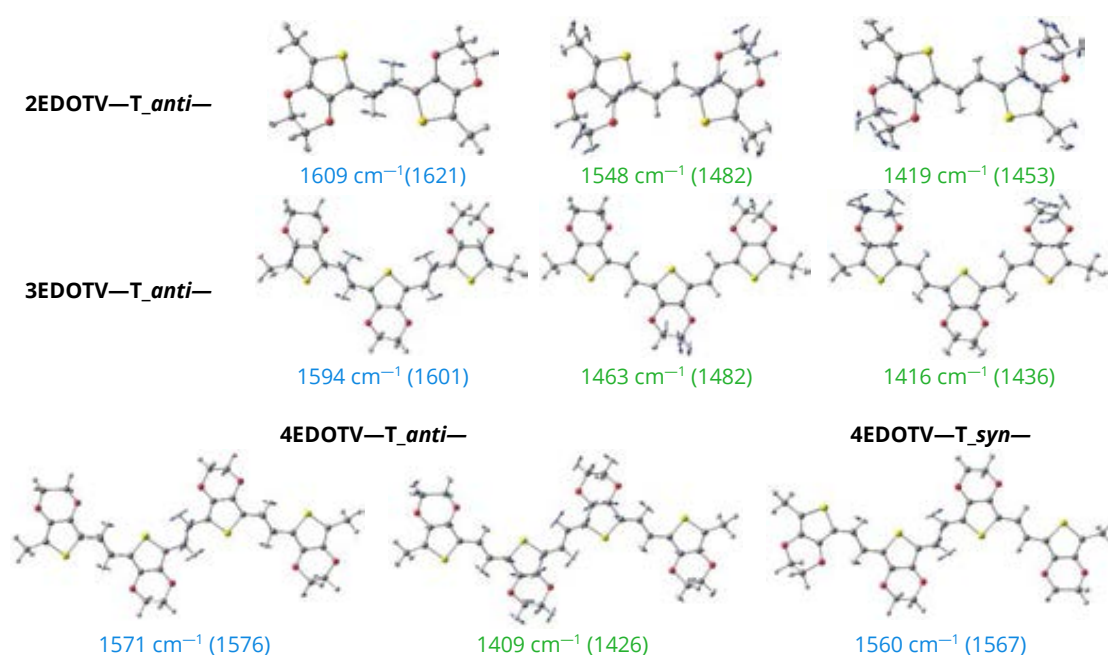
**Figura B. 7** (a) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ) (línea continuas) de la serie **nEDOTV** registrados en estado sólido a temperatura ambiente, junto con los espectros Raman teóricos (líneas discontinuas) de sus respectivos modelos **nEDOTV—T** (*anti—*), calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p). (b) Espectro FT—Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ) (línea continuas) de **4EDOTV**, junto con los espectros Raman teóricos (líneas discontinuas) de sus respectivos modelos **4EDOTV—T**, en disposición *syn—* o *anti—*, calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p).  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{EDOT}}$  (verde). Los valores de frecuencias de los espectros experimentales han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana. (c) Estructuras químicas de los modelos teóricos **4EDOTV—T\_anti—** y **4EDOTV—T\_syn—**.

0°. Mientras en la configuración de partida se contaban dos ciclos de cinco miembros gracias a dicha interacción, a 180° se genera un ciclo de seis miembros (ver Figura B. 6 (b)). No obstante, este mínimo resulta ser relativo y no absoluto debido a dos motivos: (i) el balance energético establecido entre las configuraciones a 0° y 180° donde, a través de las interacciones H···O, se pasa de dos ciclos de cinco miembros (0°) a un ciclo de seis miembros (180°) y (ii) la disposición en *syn—* de los dobles enlaces C=C de los anillos de tiofeno y del vinileno (180°) es menos estable que la del conformero *anti—* (0°).

La formación de estas interacciones intramoleculares le confieren una rigidez extra al estado fundamental de la serie **nEDOTV**, causante de la aparición de estructura vibrónica en los espectros de absorción/ excitación pero no en los espectros de emisión fluorescente, como puede extraerse de la comparación **3EDOT** vs. **3EDOTV**. En **3EDOTV** se observa que los espectros de absorción/ excitación y emisión son imágenes especulares prácticamente perfectas con desplazamientos de Stokes muy pequeños

(ver Figura B. 5 (c)). Este hecho nos hace pensar que la rigidez de los estados absorbente y emisor es similar. Es decir, la planarización provocada por la interacción H···O del estado fundamental en la absorción es igual a la originada por la quinoidización del primer estado excitado,  $S_1$ , desde el que tiene lugar la emisión. En el caso de **3EDOTV**, la rigidez del estado  $S_1$  comentada en **3EDOT** desaparece parcialmente, ya que el enlace C—C que une los anillos de tiofeno con el vinileno central adquiere carácter de doble enlace, mientras que el vinileno tiende a debilitarse, por lo que la libertad rotacional persiste en el estado excitado, provocando la ausencia de estructura vibrónica del espectro de emisión. Este hecho es más acusado en **4EDOTV** donde aumenta el número de modos de torsión (ver Figura B. 5 (c)).

**Espectroscopia Raman.** La Figura B. 7 (a) muestra los espectros FT—Raman de la serie **nEDOTV** registrados en estado sólido a temperatura ambiente. De forma conjunta se muestran los espectros Raman teóricos de la serie modelo análoga, **nEDOTV—T**, calculados



**Figura B. 8** Autovectores vibracionales asociados a las principales bandas de los espectros Raman teóricos de la serie **nEDOTV—T<sub>anti</sub>—** y **4EDOTV—T<sub>syn</sub>—** calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p), con sus respectivas frecuencias en cm<sup>-1</sup> (valores experimentales entre paréntesis).  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul), y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{EDOT}}$  (verde).

con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p) en la configuración relativa al mínimo energético del estado fundamental (disposición *anti*—). Destaca la buena correlación teoría—experimento existente. Las bandas del espectro asignadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{EDOT}}$  han sido destacadas en azul y verde respectivamente. De forma complementaria, la Figura B. 8 recoge los principales autovectores vibracionales de la serie **nEDOTV—T**, justificando la asignación de las bandas de los espectros experimentales.

Volviendo a la Figura B. 7 (a), la banda más intensa del espectro de **2EDOTV**, a 1621 cm<sup>-1</sup>, asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ , evoluciona hacia 1601 cm<sup>-1</sup> en **3EDOTV** y 1576/1567 cm<sup>-1</sup> en **4EDOTV**. Por su parte, la banda asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{EDOT}}$  aparece a 1499/1453 cm<sup>-1</sup> en **2EDOTV**, 1482/1436 en **3EDOTV** y, finalmente, a 1426 cm<sup>-1</sup> en **4EDOTV**. Esta disminución generalizada de frecuencias ( $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ : 45 cm<sup>-1</sup> y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{EDOT}}$ : 73 cm<sup>-1</sup>), debe relacionarse con el aumento de la conjugación  $\pi$ —electrónica, que

provoca una relajación en la alternancia de enlaces C=C—C, debilitando los primeros y fortaleciendo los segundos.

Un hecho destacable en la Figura B. 7 (a) es la aparición de un desdoblamiento de la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  para **4EDOTV** mientras que su modelo teórico, **4EDOTV—T**, calculado en la configuración más estable (*anti*—), sólo presenta una única banda. La búsqueda de una explicación para este fenómeno propició la realización de una optimización del modelo **4EDOTV—T** con uno de sus anillos terminales en *syn*— (Figura B. 7 (c)).

De la generación del espectro Raman teórico relativo a este nuevo modelo (Figura B. 7 (b)) se observa que, en este caso, la banda vinculada al modo  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  se presenta a 1561 cm<sup>-1</sup>. Por ello, una explicación pudiera ser la presencia de ambos conformeros en el sólido **4EDOTV**, donde aquellos en *syn*— formados estadísticamente no pueden evolucionar hacia la configuración más

**Tabla B. 3** Potenciales electroquímicos (en V, vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>) de la serie **nEDOTV** obtenidos a partir de medidas de OSWV en o-DCB / CH<sub>3</sub>CN (4:1) con 0.1 M TBAClO<sub>4</sub>, con velocidad de escaneo de 100 mV/s.

	$E_{ox}^1$	$E_{ox}^2$	$E_{ox}^3$	$E_{ox}^4$	$\Delta E_{1-2} = E_{ox}^2 - E_{ox}^1$
<b>2EDOTV</b>	+0.18	+0.48	—	—	0.30
<b>3EDOTV</b>	-0.03	+0.24	+0.46	—	0.27
<b>4EDOTV</b>	-0.23	-0.06	+0.21	+0.39	0.17

estable, teniendo en cuenta el gran coste energético asociado a la rotación del diedro.

## CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Electroquímica.** Se realizaron medidas de voltametría cíclica, CV, y de onda cuadrada de Osteryoung, OSWV, empleando como electrolito de fondo disoluciones 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio (TBAClO<sub>4</sub>) en mezclas 4:1 o—DCB/CH<sub>3</sub>CN. En estas condiciones, los **nEDOTV** fueron oxidados hasta alcanzar tetracaciones estables. Según los datos de OSWV (Tabla B. 3), **2EDOTV** presentó dos procesos de oxidación cuasi—reversibles, asociados a la generación de las especies catión radical y dicatión, respectivamente. Por su parte, en **3EDOTV** se registraron tres procesos de oxidación, ligados a la formación del catión radical, dicatión y tricatión radical, mientras que para **4EDOTV** se encontraron cuatro oxidaciones hasta la generación de una especie tetracatiónica.

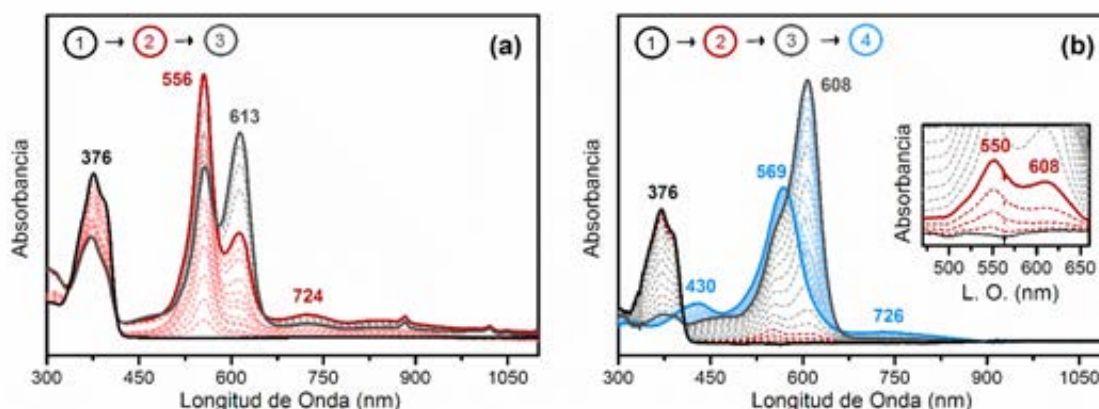
De acuerdo con datos bibliográficos, **3EDOT** sólo posee dos procesos de oxidación<sup>5</sup> a valores superiores a los registrados para **3EDOTV**. Esto pone de manifiesto el incremento de la  $\pi$ —conjugación que predice una desestabilización del *HOMO*, como consecuencia de la inclusión de espaciadores vinilénicos. En **4TV**<sup>10</sup>, la diferencia de potencial entre primera y segunda oxidación,  $\Delta E_{1-2}$ , tiene un valor de 0.2 V, superior a los 0.17 V encontrados para **4EDOTV** (Tabla B. 3), debido

a la acción estabilizadora, sobre las especies cargadas, de los grupos EDO.

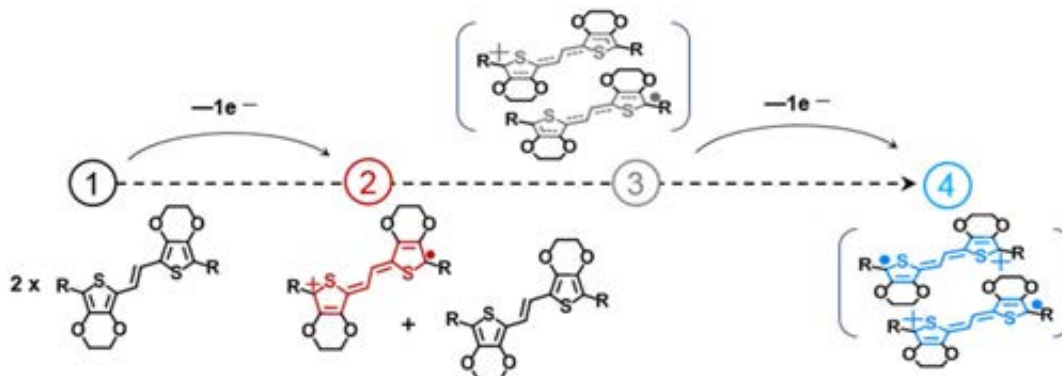
### Procesos de Oxidación UV—Vis—NIR. Comparación Espectroquímica vs. Espectroelectroquímica.

En anteriores capítulos, llegada esta sección, se habían presentado únicamente los procesos de oxidación generados mediante espectroelectroquímica UV—Vis—NIR, pues las especies encontradas eran las mismas por ambos métodos de oxidación, químico o electroquímico. Sin embargo, en el caso de la serie **nEDOTV** se hace necesario presentar de forma conjunta los resultados de ambos experimentos, dada la distinta naturaleza de las especies encontradas.

La Figura B. 9 muestra los procesos de oxidación UV—Vis—NIR de **2EDOTV** en disolución de DCM, originados: (a) químicamente, mediante la adición controlada de una disolución 10<sup>-3</sup> M de FeCl<sub>3</sub> y (b) mediante espectroelectroquímica UV—Vis—NIR, empleando TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M como electrolito de fondo, con registro de espectros a potenciales constantes en intervalos de 15 mV. Siguiendo el proceso de oxidación de la Figura B. 9 (a), la adición de FeCl<sub>3</sub> provoca la desaparición de la banda de la especie neutra (**2EDOTV**, negro), dando paso a dos bandas situadas a menor energía, correspondientes a los tránsitos monoeléctricos *SOMO* → *LUMO* y *HOMO* → *SOMO* (en orden decreciente de energía)<sup>11</sup> de la especie catiónica (**[2EDOTV]<sup>+</sup>**, rojo). En la banda relativa al tránsito *SOMO* → *LUMO* se observa una doble componente, con máximos de absorción a



**Figura B. 9** **2EDOTV**: (a) Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR generados mediante oxidación química (1 → 2) y evolución temporal (2 → 3). (b) Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR. **2EDOTV**: negro, **[2EDOTV]<sup>•+</sup>**: rojo, **[2EDOTV]<sub>2</sub><sup>2•+</sup>**: gris y **[2EDOTV]<sub>2</sub><sup>2+</sup>**: azul.



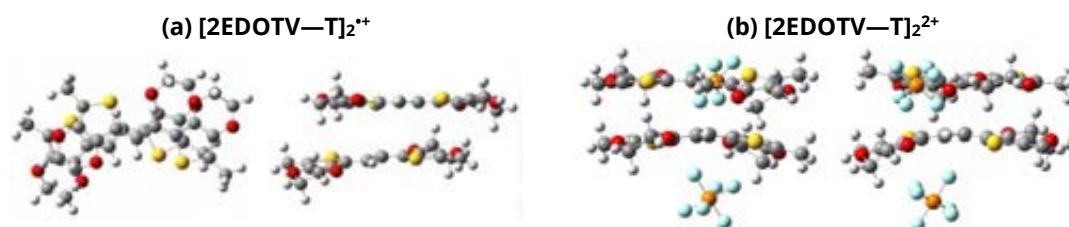
**Figura B. 10** Representación esquemática del mecanismo de dimerización ocurrido durante medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR de **2EDOTV**. Los pasos señalados se identifican con los de la Figura B. 9 (b).

556 y 613 nm, siendo el primero de ellos más intenso. La banda asignada al tránsito *HOMO* → *SOMO*, de carácter muy débil, presenta su máximo de absorción a 724 nm. Ya en una segunda etapa, se detuvo la adición del agente oxidante y se registró la evolución temporal de los espectros.

Tal y como se refleja en la Figura B. 9 (a) existe una interconversión de la banda a 556 nm (que desaparece junto a la banda a 724 nm) hacia la banda de 613 nm (gris) a través de un claro punto isosbético. A partir de esta observación puede deducirse que las bandas relativas a **[2EDOTV]<sup>•+</sup>** son aquellas a 556 y 724 nm mientras que la

correspondiente a 613 nm debe ser asociada a una nueva especie, originada a partir de **[2EDOTV]<sup>•+</sup>**, y **2EDOTV**, pues dicha banda está presente desde los primeros estadios de la oxidación. Además, la banda de esta nueva especie aparece desplazada al rojo con respecto a la banda intensa de **[2EDOTV]<sup>•+</sup>** (556 nm). De este modo, se vinculó la especie incógnita a un dímero mixto, entre una molécula neutra y un catión radical, **[2EDOTV]<sub>2</sub><sup>2•+</sup>** (punto 3 de la Figura B. 10, siendo ésta la opción más plausible a la vista de los datos obtenidos y de acuerdo con los estudios previos del grupo de investigación<sup>12</sup>.

Para verificar esta hipótesis se realizó una



**Figura B. 11** (a) Vistas de la optimización, calculada con metodología DFT a nivel CAM—B3LYP/6—31G(d,p), de  $[2EDOTV-T]_2^{2+}$  en su disposición antiparalela. (b) Vistas de la optimización, calculada con metodología DFT a nivel CAM—B3LYP/6—31G(d,p), de  $[2EDOTV-T]_2^{2+}$  en su disposición antiparalela.

aproximación teórica del modelo  $[2EDOTV-T]_2^{2+}$ , calculado con metodología DFT a nivel CAM—B3LYP/6—31G(d,p), en distintas configuraciones. De ésta resultó que la energía asociada a la disposición cofacial antiparalela del dímero (Figura B. 11(a)) era 13 Kcal/mol más estable que la suma de las energías individuales de  $[2EDOTV-T]^{+}$  y  $[2EDOTV-T]$ .

La Figura B. 9 (b) refleja el proceso de oxidación de **2EDOTV** generado a través de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR. Puede observarse cómo, tras la aplicación de los primeros potenciales, las bandas con máximos a 550 y 608 nm (correspondientes a las registradas en la oxidación química a 556 y 613 nm) coexisten, siendo la asignada a  $[2EDOTV-T]^{+}$  la de mayor absorbancia, de acuerdo a la vista ampliada de la Figura B. 9 (b). Sin embargo, con el incremento del potencial dicha banda desaparece, persistiendo únicamente la asignada a  $[2EDOTV]_2^{2+}$  (608 nm). Ésta da lugar, ya en una tercera etapa del proceso de oxidación, a una nueva especie, asignada a un  $\pi$ -dímero dicatión,  $[2EDOTV]_2^{2+}$  (ver su estructura en la Figura B. 10), con máximos de absorción a 430, 569 y 726 nm. Esta última asignación fue fundamentada en base a tres factores:

- (i)  $[2EDOTV]_2^{2+}$  aparece a potenciales muy elevados, cuando ya todo el **2EDOTV** (neutro) ha desaparecido y, como consecuencia  $[2EDOTV]_2^{2+}$  también.
- (ii) Las condiciones de la oxidación electroquímica favorecen la generación de

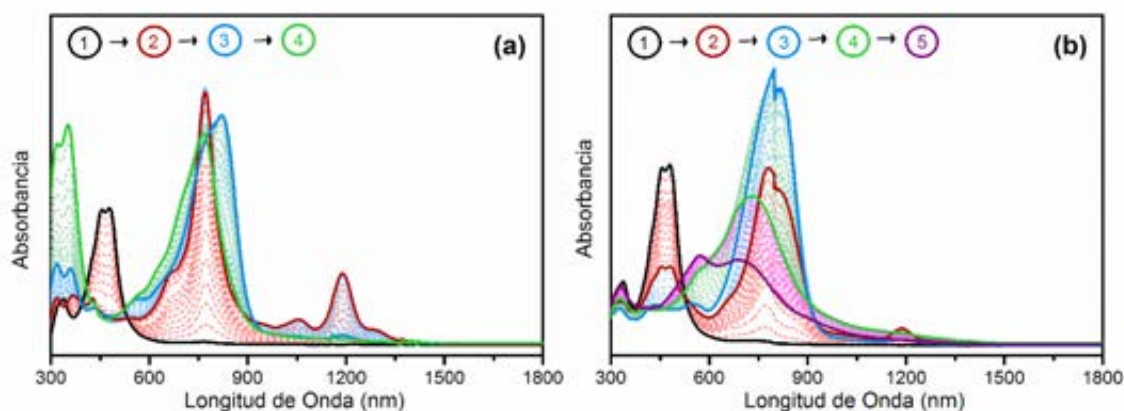
agregados cargados, debido a la mitigación de la repulsión de cargas del medio electrolítico. Para corroborar esta hipótesis se realizó una aproximación teórica mediante el modelo  $[2EDOTV-T]_2^{2+}$  (Figura B. 11 (b)), en presencia de contraiones de  $PF_6^-$  (de acuerdo con el medio usado experimentalmente, TBAPF<sub>6</sub>), obteniendo una diferencia de -15 Kcal/mol frente a la suma de las energías de los dos  $[2EDOTV-T]^{+}$  por separado.

- (iii) La banda más intensa de  $[2EDOTV]_2^{2+}$ , a 569 nm, está desplazada hacia menor longitud de onda con respecto a  $[2EDOTV]_2^{2+}$  (608 nm) a causa de la desestabilización originada por la repulsión de cargas<sup>13</sup>.

La Figura B. 12 y la Figura B. 13 muestran los procesos de oxidación UV—Vis—NIR de **3EDOTV** y **4EDOTV** respectivamente, en disolución de DCM, originados: (a) químicamente, mediante la adición controlada de una disolución 10<sup>-3</sup> M de FeCl<sub>3</sub> y (b) a través de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR, empleando TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M como electrolito de fondo, con registro de espectros a potenciales constantes en intervalos de 15 mV. Los máximos de todas las especies generadas quedan recogidos en la Tabla B. 4 (**3EDOTV**) y Tabla B. 5 (**4EDOTV**).

Las oxidaciones químicas de **3EDOTV** (Figura B. 12 (a)) y **4EDOTV** (Figura B. 13(a)) reflejan, en primer lugar, la transición desde la especie neutra (**nEDOTV**, negro) hacia una nueva especie consistente con el catión radical ( $[nEDOTV]^{+}$ ,

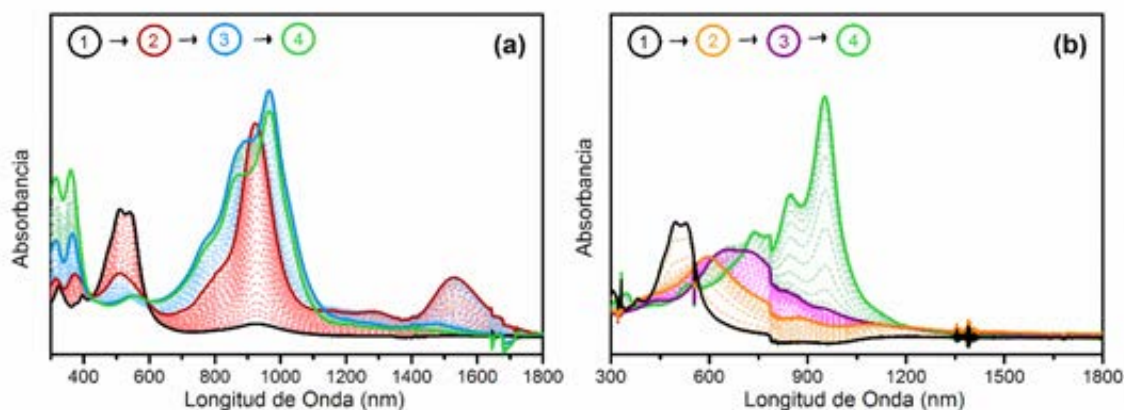
III. (B) Oligómeros de Etilendioxitiofenovinileno (nEDOTV)



**Figura B. 12** (a) Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR generados mediante oxidación química. **3EDOTV**: negro, **[3EDOTV]<sup>•+</sup>**: rojo, **[3EDOTV]<sup>2+</sup>**: azul y **[3EDOTV]<sup>3+</sup>**: verde. (b) Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR. **3EDOTV**: negro, **[3EDOTV]<sup>•+</sup>**: rojo, **[3EDOTV]<sup>2+</sup>**: azul, **[3EDOTV]<sup>3+</sup>**: verde y **[3EDOTV]<sup>4+</sup>**: morado.

**Tabla B. 4** Máximos de absorción (nm) de las especies cargadas los procesos de oxidación (a) química (b) electroquímica de **3EDOTV**.

	<b>3EDOTV</b>	<b>[3EDOTV]<sup>•+</sup></b>	<b>[3EDOTV]<sup>2+</sup></b>	<b>[3EDOTV]<sup>3+</sup></b>	<b>[3EDOTV]<sup>4+</sup></b>
(a)	457, 479	770, 1187	820	318, 350, 765	—
(b)	457, 479	779, 1186	810	728	571



**Figura B. 13** (a) Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR generados mediante oxidación química. **4EDOTV**: negro, **[4EDOTV]<sup>•+</sup>**: rojo, **[4EDOTV]<sup>2+</sup>**: azul y **[4EDOTV]<sup>3+</sup>**: verde. (b) Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR. **4EDOTV**: negro, **[4EDOTV]<sup>2+</sup>**: naranja, **[4EDOTV]<sup>2•+</sup>**: morado y **[4EDOTV]<sup>3+</sup>**: verde.

**Tabla B. 5** Máximos de absorción (nm) de las especies cargadas los procesos de oxidación (a) química (b) electroquímica de **4EDOTV**

	<b>4EDOTV</b>	<b>[4EDOTV]<sup>•+</sup></b>	<b>[4EDOTV]<sup>2+</sup></b>	<b>[4EDOTV]<sup>3+</sup></b>
(a)	513, 543	924, 1529	966	311, 361, 966 (870)
	<b>4EDOTV</b>	<b>[4EDOTV]<sup>2•+</sup></b>	<b>[4EDOTV]<sup>2-3+</sup></b>	<b>[4EDOTV]<sup>3+</sup></b>
(b)	513, 543	600, 1083	661, 720	734, 848, 953

rojo), definida en ambos casos mediante dos bandas desplazadas hacia el rojo con respecto a la banda de la especie neutra. Dichas bandas se asignan a los tránsitos monoeléctricos  $SOMO \rightarrow LUMO$  y  $HOMO \rightarrow SOMO$  (en orden decreciente de energía) siendo la primera la de mayor absorbancia.

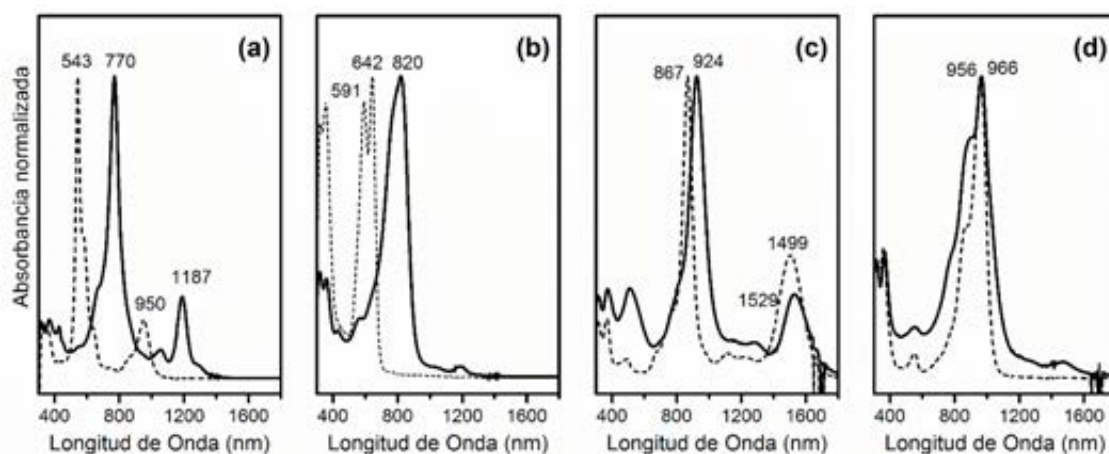
En una segunda etapa, las bandas de esta especie desaparecen, dando lugar a una nueva banda intensa y ancha, asociada al tránsito monoeléctrico  $HOMO \rightarrow LUMO$  del dicatión<sup>11</sup> ( $[nEDOTV]^{2+}$ , azul). Finalmente, los procesos de oxidación acaban con la aparición de una nueva especie, presumiblemente tricatión radical ( $[nEDOTV]^{3+}$ , verde), definida por una banda de fuerte absorbancia cercana a la de la especie dicatiónica y otra banda con dos máximos de absorción a alta energía.

En el proceso de oxidación obtenido a partir medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR de **3EDOTV**, presentado en la Figura B. 12 (b) se observa, con la aplicación de los primeros potenciales, la aparición de dos bandas, asignadas al catión radical ( $[3EDOTV]^{\bullet+}$ , rojo), muy similares en energía a las registradas durante la oxidación química (Tabla B. 4), aunque las absorbancias relativas de las mismas no mantengan la misma proporción. Esta especie evoluciona con el aumento del potencial hacia el dicatión ( $[3EDOTV]^{2+}$ , azul), con máximo de absorción próximo a 810 nm, de acuerdo con el valor de 820 nm obtenido para la misma especie en el método anterior, que dará lugar a un tricatión radical ( $[3EDOTV]^{3+}$ , verde) y, adicionalmente, a un tetracatión ( $[3EDOTV]^{4+}$ , morado) desplazado hacia el azul con respecto al máximo de absorción del tricatión radical (728  $\rightarrow$  571 nm para  $[3EDOTV]^{3+} \rightarrow [3EDOTV]^{4+}$ ).

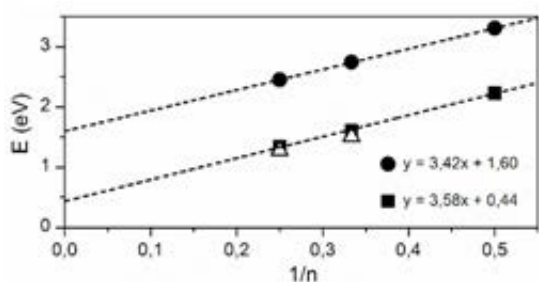
A la vista de la Figura B. 13 (b), que recoge los espectros de las medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR de **4EDOTV**, puede intuirse que la naturaleza de las

especies generadas en esta ocasión difiere de las obtenidas químicamente. Así, la primera etapa de oxidación produce un espectro de máximos de absorción a 600 y 1083 nm, alejados de los 924 y 1529 nm encontrados para el  $[4EDOTV]^{\bullet+}$  químico. Esta primera especie se relaciona con la formación de un  $\pi$ -dímero dicatión ( $[4EDOTV]_2^{2+}$ , naranja), lo que justifica el desplazamiento hacia menores longitudes de onda de las bandas de éste frente al  $[4EDOTV]^{\bullet+}$  aislado. Continuando con el aumento del potencial aplicado aparece un espectro muy diferente al de  $[4EDOTV]^{2+}$  y desplazado hacia el rojo con respecto a  $[4EDOTV]_2^{2+}$ . De banda ancha con máximos de absorción a 661 y 720 nm, ha sido asignada a un dímero tricatión radical ( $[4EDOTV]_2^{3+}$ , morado), constituido por una cadena de dicatión y una de catión radical. El proceso de oxidación continúa hasta alcanzar una banda intensa con máximo de absorción a 953 nm, que una vez más se diferencia del espectro generado químicamente asignado a  $[4EDOTV]^{4+}$ . Sabiendo que: (i) la especie generada debe tener su origen en la retirada de un electrón del dímero  $[4EDOTV]_2^{3+}$  y (ii) los datos de CV para **4EDOTV** no revelaron la formación de un tetracatión, se presupone que la elevada repulsión de las cargas provoca la fragmentación del dímero en dos cadenas de dicatión aisladas,  $[4EDOTV]^{2+}$  que, como consecuencia del potencial aplicado, originarán tricationes radicales aislados ( $[4EDOTV]^{3+}$ , verde), en consonancia con la especie química observada.

Para concluir el análisis de las estructuras electrónicas de las especies cargadas de la serie **nEDOTV** se llevó a cabo la oxidación química de **3EDOT** y **4TV**. La Figura B. 14 presenta los espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR normalizados de **3EDOTV** / **3EDOT** y **4EDOTV** / **4TV** como cationes radicales ((a) y (c)) y dicationes ((b) y (d)) respectivamente, generados mediante la adición de  $FeCl_3$ .



**Figura B. 14** Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR normalizados de: (a)  $[3EDOTV]^{2+}$  (línea continua) y  $[3EDOT]^{2+}$  (línea discontinua), (b)  $[3EDOTV]^{2+}$  (línea continua) y  $[3EDOT]^{2+}$  (línea discontinua), (c)  $[4EDOTV]^{2+}$  (línea continua) y  $[4TV]^{2+}$  (línea discontinua) y (d)  $[4EDOTV]^{2+}$  (línea continua) y  $[4TV]^{2+}$  (línea discontinua). Todas las especies fueron generadas por vía química.



**Figura B. 15** Máximos de absorción (eV) de  $nEDOTV$  (círculos),  $[nEDOTV]^{2+}$  (cuadrados, transición monoeléctronica  $SOMO \rightarrow LUMO$ ) y  $[nEDOTV]^{2+}$  (triángulos) frente a  $1/n$ , junto con sus respectivos ajustes de regresión lineal.

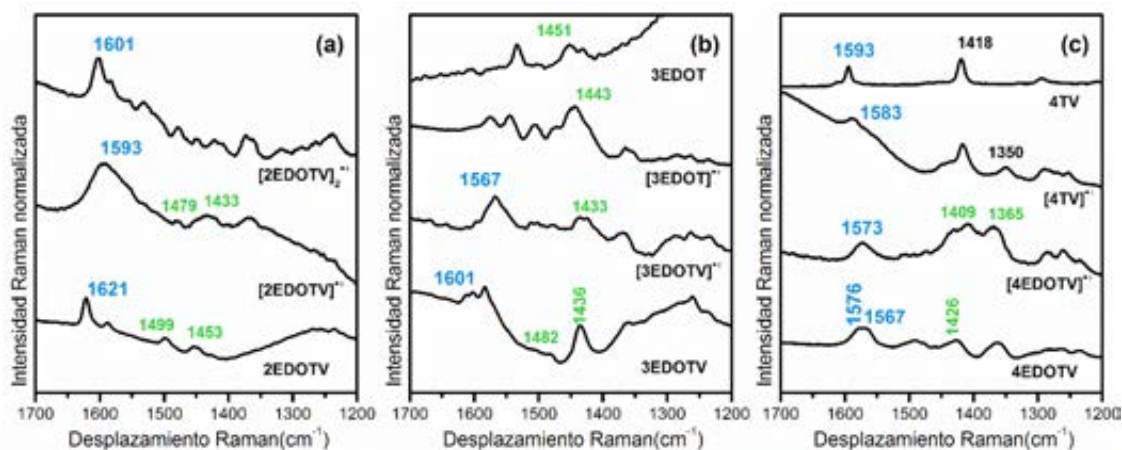
De las comparaciones (a)  $[3EDOTV]^{2+}$  vs.  $[3EDOT]^{2+}$  (Figura B. 14 (a)) y  $[4EDOTV]^{2+}$  vs.  $[4TV]^{2+}$  (Figura B. 14 (c)) puede apreciarse cómo, en ambos casos, tanto la inclusión de grupos EDO como vinilenos genera un desplazamiento hacia menores energías de los máximos de absorción, siendo mucho más acusado para  $[3EDOTV]^{2+}$  vs.  $[3EDOT]^{2+}$ , dada la aportación de electrones  $p_z$  a la cadena conjugada de los dobles enlaces de vinileno

En el caso de  $[3EDOTV]^{2+}$  vs.  $[3EDOT]^{2+}$  (Figura B. 14 (b)), se aprecia de nuevo un fuerte desplazamiento hacia el rojo (0.42 eV), consecuencia del aumento de la cadena  $\pi$ -conjugada. Sin embargo en  $[4EDOTV]^{2+}$  vs.  $[4TV]^{2+}$

(Figura B. 14 (d)), donde el puente de tienilenovinileno presenta la misma longitud, existe una diferencia de tan sólo 10 nm, en contraposición a los 57 nm de  $[4EDOTV]^{2+}$  vs.  $[4TV]^{2+}$ . Estos datos ponen de manifiesto que la estabilización del defecto estructural generado por la especie dicatiónica se asienta principalmente en el esqueleto conjugado, con una participación mínima de los grupos EDO.

Finalmente, la Figura B. 15 presenta de forma conjunta los máximos de absorción electrónica (eV) frente a  $1/n$  para  $nEDOTV$ ,  $[nEDOTV]^{2+}$  (transición monoeléctronica  $SOMO \rightarrow LUMO$ ) y  $[nEDOTV]^{2+}$ , así como los ajustes de regresión lineal de los dos primeros. A pesar de mantener una tendencia muy similar ( $nEDOTV$ : 3.42 eV y  $[nEDOTV]^{2+}$ : 3.58 eV) los ajustes realizados apuntan a un aumento considerable de la  $\pi$ -conjugación como consecuencia de la generación de un segmento quinoide en la transición  $nEDOTV \rightarrow [nEDOTV]^{2+}$  ( $nEDOTV$ : 1.60 eV y  $[nEDOTV]^{2+}$ : 0.44 eV). Por su parte, la variación energética con la longitud de cadena intuida para  $[nEDOTV]^{2+}$  parece ser menor que la de  $[nEDOTV]^{2+}$ , poniendo de manifiesto una disminución de la dependencia de las propiedades de dichas especies con el tamaño.





**Figura B. 16** (a) Espectro FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064\text{nm}$ ) de **2EDOTV** registrado en estado sólido junto a los espectros Raman resonantes de las especies cargadas, **[2EDOTV]<sup>2+</sup>** ( $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$ ) y **[2EDOTV]<sup>+</sup>** ( $\lambda_{exc} = 633\text{ nm}$ ). (b) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064\text{nm}$ ) de **3EDOTV** y **3EDOT** registrados en estado sólido junto a los espectros Raman resonantes de **[3EDOTV]<sup>2+</sup>** ( $\lambda_{exc} = 1064\text{ nm}$ ) y **[3EDOT]<sup>+</sup>** ( $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$ ). (c) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064\text{nm}$ ) de **4EDOTV** y **4TV** registrados en estado sólido junto a los espectros Raman resonantes de **[4EDOTV]<sup>+</sup>** ( $\lambda_{exc} = 785\text{ nm}$ ) y **[4TV]<sup>+</sup>** ( $\lambda_{exc} = 633\text{ nm}$ ).  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul), y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{EDOT}}$  (verde). Todos los espectros de especies cargadas fueron generados mediante la exposición de películas delgadas de las distintas muestras a vapores de  $\text{I}_2$ .

molecular. Este hecho puede ser explicado en función de la fuerte influencia sobre estas estructuras de la repulsión electrostática entre las cargas positivas, mientras que para **[nEDOTV]<sup>+</sup>** el factor relevante es la longitud de la deslocalización en el segmento quinoide.

### ESTRUCTURA MOLECULAR

**Espectroscopia Raman.** Con el fin de completar la caracterización de las especies cargadas de la serie **nEDOTV**, incidiendo esta vez sobre la estructura molecular de las mismas, se decidió realizar un estudio mediante espectroscopia Raman de las especies relevantes de los tres derivados de la familia. Siguiendo la metodología establecida en capítulos anteriores, se procedió a la generación de las mismas mediante adición progresiva de  $\text{FeCl}_3$  a disoluciones de **nEDOTV** en DCM. Sin embargo, en esta ocasión, los espectros Raman obtenidos no presentaban un patrón de intensidades señal—ruido apropiado para su posterior análisis por lo que se decidió emplear una técnica alternativa. Así, se prepararon números pares de láminas delgadas de **nEDOTV** sobre superficies

de vidrio, a partir de disoluciones concentradas de los mismos, mediante la técnica de *drop-casting*. Posteriormente, éstas fueron expuestas a vapores de  $\text{I}_2$ , realizando un seguimiento exhaustivo del tiempo de exposición. Tras la observación de un cambio en la coloración de las películas delgadas, como consecuencia de la oxidación de las mismas, se retiraron de la exposición al  $\text{I}_2$ , de forma simultánea, dos muestras del mismo compuesto. Una de ellas se empleó para el registro de su espectro Raman resonante mientras que la otra película se utilizó para la obtención del espectro electrónico de absorción UV—Vis—NIR, para asegurar el haber alcanzado la especie deseada en cada caso. La Figura B. 16 muestra los espectros obtenidos, siguiendo la metodología descrita, de las especies relevantes de la serie **nEDOTV**, así como los de los cationes radicales de los compuestos de referencia, **[3EDOT]<sup>+</sup>** y **[4TV]<sup>+</sup>**.

Las dos especies generadas a partir de la oxidación de **2EDOTV**: **[2EDOTV]<sup>+</sup>** y **[2EDOTV]<sup>2+</sup>**, registradas en condiciones de resonancia ( $\lambda_{exc} = 532$  y  $633\text{ nm}$  respectivamente, ver Figura B. 9) quedan recogidas en la Figura B. 16 (a). En ella se

aprecia cómo, la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ , localizada en **2EDOTV** a  $1621\text{ cm}^{-1}$ , se desplaza a  $1593\text{ cm}^{-1}$  en **[2EDOTV]<sup>•+</sup>**, debido al debilitamiento del doble enlace derivado de la generación de la estructura quinoide en los tiofenos. Sin embargo, esta misma banda aparece a  $1601\text{ cm}^{-1}$  en **[2EDOTV]<sub>2</sub><sup>•+</sup>**. El aumento de  $8\text{ cm}^{-1}$  puede ser asociado al efecto de la deslocalización de la carga positiva a lo largo de un puente conjugado más largo, implicando a las dos cadenas del dímero, como ya se viera en otras investigaciones del grupo de investigación<sup>12</sup>.

El espectro Raman de **[3EDOTV]<sup>•+</sup>** se presenta en la Figura B. 16 (b) junto al obtenido para **[3EDOT]<sup>•+</sup>** ( $\lambda_{\text{exc}} = 1064$  y  $532\text{ nm}$  respectivamente, según condiciones de resonancia). Para el primero de ellos, **[3EDOTV]<sup>•+</sup>**, al igual que en el caso anterior, las bandas asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{EDOT}}$  se desplazan hacia menores frecuencias con respecto a la especie neutra ( $1601 \rightarrow 1567\text{ cm}^{-1}$  y  $1482/1436 \rightarrow 1433\text{ cm}^{-1}$ , dando cuenta de la participación de ambos en la estabilización del catión radical). De la comparación **3EDOT** vs. **[3EDOT]<sup>•+</sup>**, la banda asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{EDOT}}$  refleja una variación de éste de  $8\text{ cm}^{-1}$  ( $1451 \rightarrow 1443\text{ cm}^{-1}$ ) donde sólo los anillos de los grupos EDOT acogen la carga positiva.

Por último, la Figura B. 16 (c) muestra los espectros de **4EDOTV** y **4TV** acompañados de los relativos a **[4EDOTV]<sup>•+</sup>** ( $\lambda_{\text{exc}} = 785\text{ nm}$ ) **[4TV]<sup>•+</sup>** ( $\lambda_{\text{exc}} = 633\text{ nm}$ ). En el caso de **4EDOTV**  $\rightarrow$  **[4EDOTV]<sup>•+</sup>** se observa un desplazamiento significativamente pequeño de la banda asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ . Éste es menor al observado para las bandas ligadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{EDOT}}$  ( $1576 \rightarrow 1573\text{ cm}^{-1}$  frente a  $1426 \rightarrow 1409/1365\text{ cm}^{-1}$ ), encontrando el mismo efecto en la oxidación de **4TV**  $\rightarrow$  **[4TV]<sup>•+</sup>** ( $1593 \rightarrow 1583\text{ cm}^{-1}$  frente a  $1418/1350\text{ cm}^{-1}$ ). De la similitud establecida entre ambas estructuras se deduce la relevancia creciente del puente  $\pi$ -conjugado en la estabilización de cargas con el aumento de

longitud de cadena, en contraposición con el efecto estabilizador de los grupos EDO.

## CONCLUSIONES

El análisis de las propiedades ópticas, electroquímicas y químicas de la familia de etilendioxitiofenovinileno, **nEDOTV**, junto con estructuras de referencia sin grupos EDO o vinileno, ha permitido dilucidar el efecto conjunto de ambos grupos en la generación de estructuras caracterizadas por estados electrónicos fundamentales robustos, un hecho de gran relevancia para las propiedades estructurales, fotofísicas o electroquímicas de la serie.

El estudio de las especies oxidadas ha revelado la capacidad de estabilización de las cargas en estos oligómeros, ayudados por las contribuciones conjuntas del grupo EDO (efecto mesomérico asociado al átomo de O) y del puente  $\pi$ -conjugado. Además, la aparición de estructuras de naturaleza dimérica en los miembros pares de la serie, generadas a partir de espectroelectroquímica UV-Vis-NIR, y caracterizadas por fuertes absorciones electrónica en la región espectral Vis-NIR, pueden ser de gran interés para estudios de electrocromismo.

## REFERENCIAS

- (a)** Roncali, J., *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711; **(b)** *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. John Wiley & Sons: 2008; **(c)** Bäuerle, P., In *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Müllen, K.; Wegner, G., Eds. Wiley: London, 1998; p 105; **(d)** Martin, R. E.; Diederich, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350.
- Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F., *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*. John Wiley & Sons: 2009.
- (a)** Jestin, I.; Frère, P.; Blanchard, J.; Roncali, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 942; **(b)** Jestin, I.; Frère, P.; Mercier, N.; Levillain, E.; Stiévenard, D.; Roncali, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150.
- Roncali, J., *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 147.
- Turbiez, M.; Frère, P.; Roncali, J., *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5357.

6. (a) Turbiez, M.; Frère, P.; Blanchard, P.; Roncali, J., *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5521; (b) Turbiez, M.; Frère, P.; Roncali, J., *Tetrahedron Lett.* **2005**, *61*, 3045; (c) Medina, B. M.; Wasserberg, D.; Meskers, S. C. J.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P.; Gierschner, J., *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13282.
7. Mayorga Burrezo, P.; Pelado, B.; Ponce Ortiz, R.; De la Cruz, P.; Lopez Navarrete, J. T.; Langa, F.; Casado, J., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (4), 1713.
8. (a) Krzeminski, C.; Delerue, C.; Allan, G.; Haguët, V.; Stiévenard, D.; Frère, P.; Levillain, E.; Roncali, J., *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111* (14), 6643; (b) Elandaloussi, E.; Frère, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *1997*, 10774.
9. (a) Wasserberg, D.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17007; (b) Joussetme, B.; Blanchard, J.; Allain, M.; Levillain, E.; Dias, M.; Roncali, J., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3488; (c) Casado, J.; Ponce Ortiz, R.; Ruiz Delgado, M. C.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16616; (d) Turbiez, M.; Frère, P.; Allain, M.; Gallego-Planas, N.; Roncali, J., *Macromolecules* **2005**, *38*, 6806; (e) Wasserberg, D.; Marsal, P.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Beljonne, D., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4410; (f) Roncali, J.; Blanchard, P.; Frère, P., *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (16), 1589; (g) Apperloo, J. J.; Groenendaal, L. B.; Verheyen, H.; Jayakannan, M.; Janssen, R. A. J.; Dkhissi, A.; Beljonne, D.; Lazzaroni, R.; Bredas, J. L., *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2384; (h) Hicks, R. G.; Nodwell, M. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6746; (i) Zhu, S. S.; Swager, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12568; (j) Akoudad, S.; Roncali, J., *Synthetic Metals* **1998**, *93*, 111; (k) Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J., *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 795; (l) Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R., *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 882.
10. (a) Rodriguez Gonzalez, S.; Ruiz Delgado, M. C.; Caballero, R.; De la Cruz, P.; Langa, F.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J., *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (12), 5675-81; (b) Ponce Ortiz, R.; Gonzalez, S. R.; Casado, J.; Lopez Navarrete, J. T.; Officer, D. L.; Wagner, P.; Earles, J. C.; Gordon, K. C., *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2009**, *10* (11), 1901-10; (c) Babu, S. S.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A., *Chemical reviews* **2014**, *114* (4), 1973-2129; (d) Prasanthkumar, S.; Gopal, A.; Ajayaghosh, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13206; (e) Prasanthkumar, S.; Saeki, A.; Seki, S.; Ajayaghosh, A., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 8866; (f) Grozema, F. C.; van Duijnen, P. T.; Siebbeles, L. D. A.; de Leeuw, S. W., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16139; (g) Nakayama, J.; Fujimori, T., *Heterocycles* **1991**, *32*, 991; (h) Casado, J.; Rodriguez Gonzalez, S.; Ruiz Delgado, M. C.; Moreno Oliva, M.; Lopez Navarrete, J. T.; Caballero, R.; de la Cruz, P.; Langa, F., *Chemistry* **2009**, *15* (11), 2548.
11. (a) Bredas, J. L.; Street, G. B., *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309; (b) van Haare, J. A. E. H.; Havinga, E. E.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J.; Cornil, J.; Bredas, J. L., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509.
12. Casado, J.; Takimiya, K.; Otsubo, T.; Ramirez, F. J.; Quirante, J. J.; Ponce Ortiz, R.; Rodriguez Gonzalez, S.; Moreno Oliva, M.; López Navarrete, J. T., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14028.
13. (a) Graf, D. D.; Campbell, J. P.; Miller, L. L.; Mann, K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5480; (b) Miller, L. L.; Mann, K. R., *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417; (c) Graf, D. D.; Duan, R. G.; Campbell, J. P.; Miller, L. L.; Mann, K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5888.



## **SECCIÓN C: FLEXIBILIDAD ESTRUCTURAL**

**C.1.- Oligómeros de Ciclopentaditiofenovinileno (nCPDTV)**

**C.2.- Oligómeros de Tienilenovinileno Funcionalizados con Grupos Perclorotrifenilmetilos (PTM•—nTV—•PTM)**



### C.1.— OLIGÓMEROS DE CICLOPENTADITIOFENOVINILENO (nCPDTV)

INTRODUCCIÓN .....	125
CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS .....	126
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	126
Espectroscopia de Absorción UV—Vis .....	126
Espectroscopia de Fluorescencia.....	129
ESTRUCTURA MOLECULAR.....	130
Espectroscopia Raman.....	130
CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS .....	131
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	131
Electroquímica. ....	131
Procesos de Oxidación UV—Vis—NIR. Comparación Electroquímica vs. Espectroquímica. ....	131
ESTRUCTURA MOLECULAR.....	137
Espectroscopia Raman de Cationes y Dicationes, [nCPDTV] <sup>+</sup> y [nCPDTV] <sup>2+</sup> .....	137
Cálculos Teóricos para [nCPDTV] <sup>2+</sup> .....	138
CONCLUSIONES .....	140
REFERENCIAS.....	140





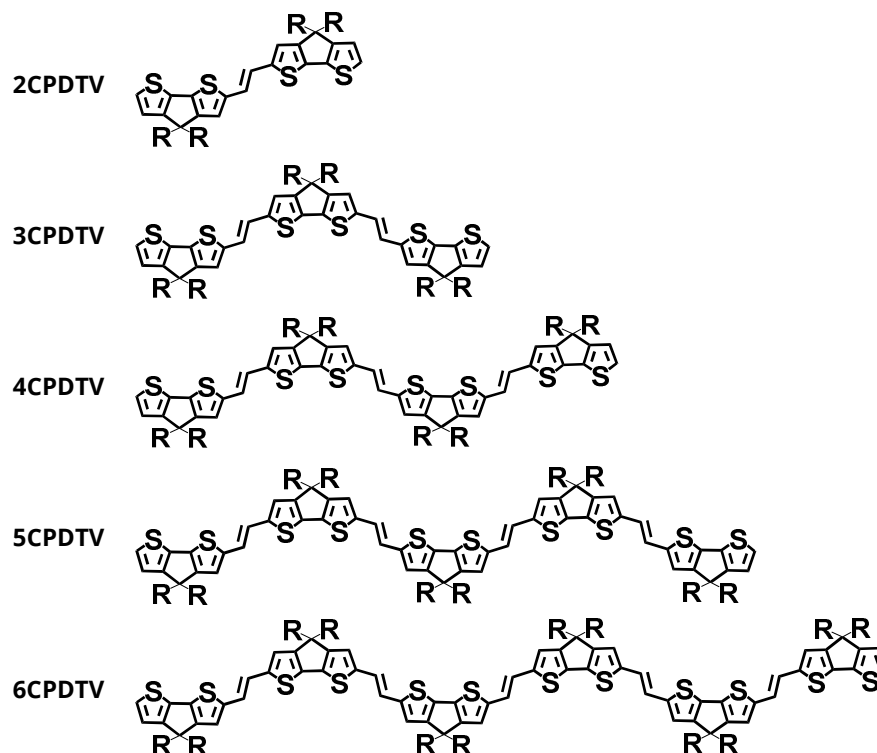


Figura C.1- 1 Estructuras químicas de la serie **nCPDTV**, donde R = hexilos.

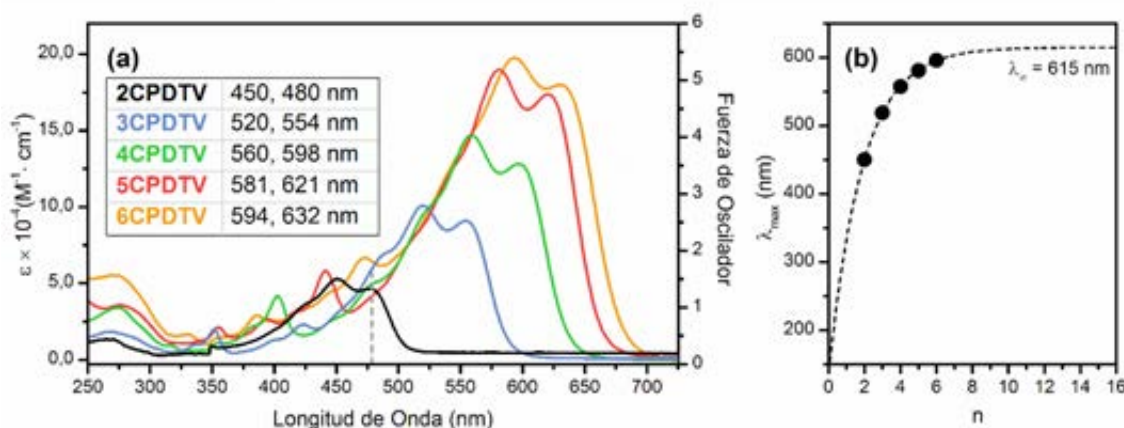
## INTRODUCCIÓN

La unidad de ciclopentaditiofeno (CPDT), descrita como un bitiofeno fusionado mediante un puente de metileno, se caracteriza por su geometría plana y rígida. Además, la hibridación  $sp^3$  del carbono del metileno permite la funcionalización de la posición 4 de la unidad con cadenas alquílicas, mejorando su solubilidad. Así, el 4,4'—dialquil CPDT resultante, entendido como el análogo fusionado del 3—alquil tiofeno, se ha posicionado como una de las unidades dadoras de mayor proyección, incluida en *OFETs*<sup>1</sup>, *OPVs*<sup>2</sup>, sensores ópticos<sup>3</sup> y *OLEDs*<sup>4</sup>.

En este primer capítulo de la *Sección C. Flexibilidad Estructural*, se resumen las conclusiones más relevantes del estudio dedicado a una nueva familia de oligómeros basados en unidades de (CPDT) con espaciadores vinilénicos, denominada como **nCPDTV**, con  $n = 2-6$  (Figura C.1- 1).

Se espera que la serie **nCPDTV**, de mayor planaridad que los oligómeros de tienilenovinileno (**nTV**), como resultado de la combinación de las unidades CPDT con el efecto de los espaciadores, presente una  $\pi$ —conjugación superior a la de sus homólogos **nTV**, mejorando el comportamiento como hilo molecular.

Por este motivo, al igual que en el caso de la serie **nEDOTV** (*Sección B*), se analizará: (i) la influencia sobre las propiedades de **nCPDTV** de la inclusión de grupos vinileno a una cadena  $\pi$ —conjugada de oligómeros de CPDT (**nCPDT**) y (ii) la sustitución de anillos de tiofeno por unidades de CPDT, mediante la comparación de la familia principal con la serie **nTV**. De este modo, estructuras análogas a la serie central, con adecuadas variaciones con respecto de esta última, permitirán deducir las principales conclusiones del análisis.



**Figura C.1- 2** (a) Espectros de absorción electrónica UV—Vis en función de la absorptividad molar,  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), de la serie **nCPDTV** (**2CPDTV**: negro, **3CPDTV**: azul, **4CPDTV**: verde, **5CPDTV**: rojo y **6CPDTV**: naranja), registrados a temperatura ambiente en disolución de DCM. De forma complementaria se muestra el tránsito electrónico principal (línea discontinua gris) asociado al modelo teórico **2CPDTV—T**, calculado con metodología TD—DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p). (b) Máximos de absorción (nm) de la serie **nCPDTV** frente al número de unidades que constituyen las cadenas (n) y su ajuste (línea discontinua) a la ecuación de Meier<sup>5</sup>.

## CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Espectroscopia de Absorción UV—Vis.** La Figura C.1- 2 (a) recoge los espectros de absorción electrónica UV—Vis en función de la absorptividad molar,  $\epsilon$ , de la serie **nCPDTV** registrados en disolución de DCM a temperatura ambiente. Se aprecian bandas de absorptividades molares crecientes,  $\epsilon \times 10^{-4} (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ : **2CPDTV**: 5.3, **3CPDTV**: 10.1, **4CPDTV**: 14.7, **5CPDTV**: 18.9 y **6CPDTV**: 19.7, en función del aumento de la longitud de cadena.

Adicionalmente, se presenta el tránsito electrónico principal asociado al modelo teórico **2CPDTV—T**, calculado con metodología TD—DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p): *HOMO*  $\rightarrow$  *LUMO* ( $\lambda = 487.6 \text{ nm}$ ,  $f = 1.62$ )<sup>(\*)</sup>. **2CPDTV—T** pertenece a la serie modelo **nCPDTV—T**, análoga a la familia **nCPDTV**, donde los grupos hexilo de las estructuras reales fueron sustituidos por grupos metilo con objeto de reducir el coste computacional. Así, el desplazamiento hacia menores energías observado

experimentalmente de los máximos de absorción electrónica con el aumento de la longitud de cadena debe ser asociado a la disminución del *gap HOMO—LUMO*, de acuerdo con la ganancia de cinco dobles enlaces o, lo que es lo mismo, diez electrones  $\pi$ —conjugados que supone la adición de cada unidad de **CPDTV** (Figura C.1- 1).

En la Figura C.1- 2 (b) se representan los máximos de absorción (nm) de cada uno de los oligómeros en función del número de unidades de la cadena, n, y el ajuste de los mismos a la Ecuación de Meier<sup>5-6</sup> para el cálculo de la longitud de conjugación efectiva, ( $n_{\text{ECL}}$  del inglés *effective conjugation length*).

$$E(n) = E_{\infty} + (E_1 - E_{\infty})e^{-a \cdot (n-1)} \quad [\text{C.1- 1}]$$

$$\lambda_{\text{max}}(n) = \lambda_{\infty} - (\lambda_{\infty} - \lambda_1)e^{-b \cdot (n-1)} \quad [\text{C.1- 2}]$$

Definida en función de la energía (Ecuación C.1- 1), en eV) o de la longitud de onda (Ecuación [C.1- 2], en nm), la Ecuación de Meier permite el cálculo

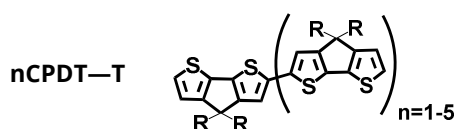
<sup>(\*)</sup> En este capítulo, y a modo de ejemplo, sólo se muestra la transición electrónica principal relativa a **2CPDTV—T** neutro. La asignación de las demás transiciones electrónicas asociadas a los distintos estados de oxidación de la serie **nCPDTV** se realizaron, igualmente, de acuerdo a la metodología TD—DFT a nivel de cálculo (U)B3LYP/6—31G(d,p)

III. (C.1) Oligómeros de Ciclopentaditiofenovinileno (nCPDTV)

**Tabla C.1- 1** Valores obtenidos de los ajustes a la Ecuación de Meier de las familias **nCPDTV** y **nTV**<sup>7</sup> y a las series teóricas **nCPDTV—T** y **nCPDT—T**, cuyos *gap HOMO—LUMO* han sido calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p). En todos los casos se especifica el número de dobles enlaces ( $n_{(C=C)}$ ) implicados en el límite de conjugación, asociados a los valores de  $n_{ECL}$  obtenidos.

	<b>nCPDTV</b>	<b>nTV</b>
$\lambda_{\infty}$ (nm)	615	601
$\Delta\lambda$ (nm)	165	241
$b$	0.53	0.38
$R^2$	0.99982	0.99979
$n_{ECL}$	11	16
$n_{(C=C)}$	54	47

	<b>nCPDTV—T</b>	<b>nCPDT—T</b>
$E_{\infty}$ (eV)	1.707	1.881
$\Delta E$ (eV)	0.943	1.008
$a$	0.69	0.62
$R^2$	0.99952	0.99877
$n_{ECL}$	11	14
$n_{(C=C)}$	54	56



**Figura C.1- 3** Estructura química de la serie teórica de referencia **nCPDT—T**, donde R = metilos

de  $n_{ECL}$  de acuerdo con los siguientes parámetros: (i) los valores límites cuando  $n \rightarrow \infty$  ( $E_{\infty}$  y  $\lambda_{\infty}$ ), (ii) los datos relativos al punto inicial del ajuste ( $E_1$  y  $\lambda_1$ ), (iii) el “efecto global de la conjugación” designado por las diferencias:  $\Delta E = E_1 - E_{\infty}$  y  $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_{\infty}$  y (iv) las constantes  $a$  y  $b$  que indican cómo de rápido se alcanza el límite de convergencia.

Los valores obtenidos del ajuste de la serie **nCPDTV** quedan reflejados en la Tabla C.1- 1. La teoría de Meier *et al.* propone que el máximo *ECL* se alcanza cuando el desplazamiento hacia el rojo del máximo de absorción,  $\lambda_{max}$ , entre un oligómero y su inmediatamente superior es inferior a 1 nm<sup>5</sup>. Así, para **nCPDTV**, el valor de  $n_{ECL} = 11$  unidades, es decir, 54 enlaces C=C con una velocidad de convergencia determinada por la constante  $b = 0.53$ .

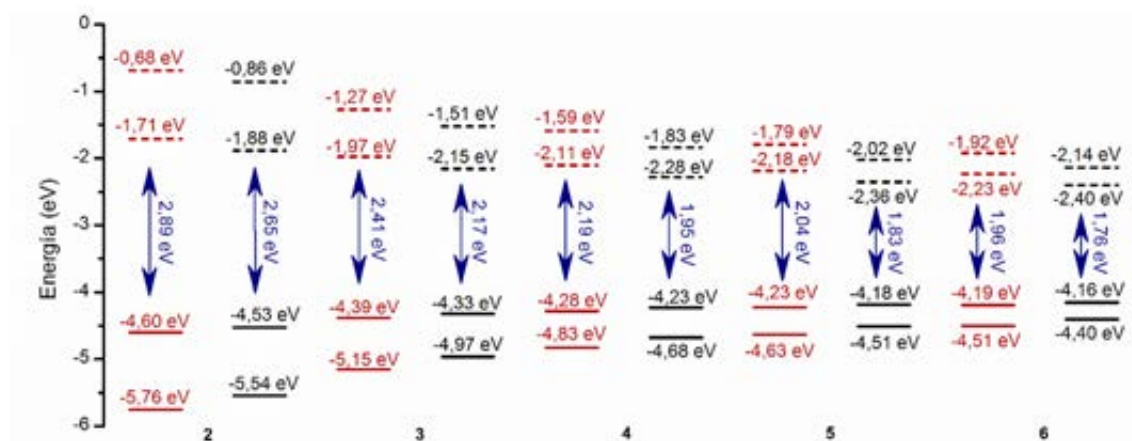
La contribución de los grupos vinileno a la serie **nCPDTV** debe ser analizada desde una doble perspectiva: (i) la disminución del *gap HOMO—LUMO*, como consecuencia del aumento del número de electrones  $\pi$ -conjugados en el esqueleto central y (ii) el incremento de la libertad conformacional que limita la extensión de la  $\pi$ -

conjugación y acelera la saturación.

Estos argumentos pueden ser comprobados en la Tabla C.1- 1 donde, de forma complementaria, se muestran los datos obtenidos del ajuste a la Ecuación [C.1- 1] de la serie teórica **nCPDTV—T** con su homóloga sin grupos vinileno, **nCPDT—T** (Figura C.1- 3), cuyos *gap HOMO—LUMO* fueron calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p). Los datos obtenidos indican: (i) la práctica similitud en el número de dobles enlaces implicados en ambas familias en el límite de conjugación ( $n_{(C=C)} = 54$  en **nCPDTV—T** y  $n_{(C=C)} = 56$  en **nCPDT—T**) donde la pequeña diferencia existente entre ambos puede ser asociada a la libertad conformacional alrededor de los espaciadores vinilénicos y (ii) el incremento de la  $\pi$ -conjugación en la serie **nCPDTV—T**, según los valores obtenidos para  $E_{\infty}$  (**nCPDTV—T**: 1.707 eV y **nCPDT—T**: 1.881 eV).

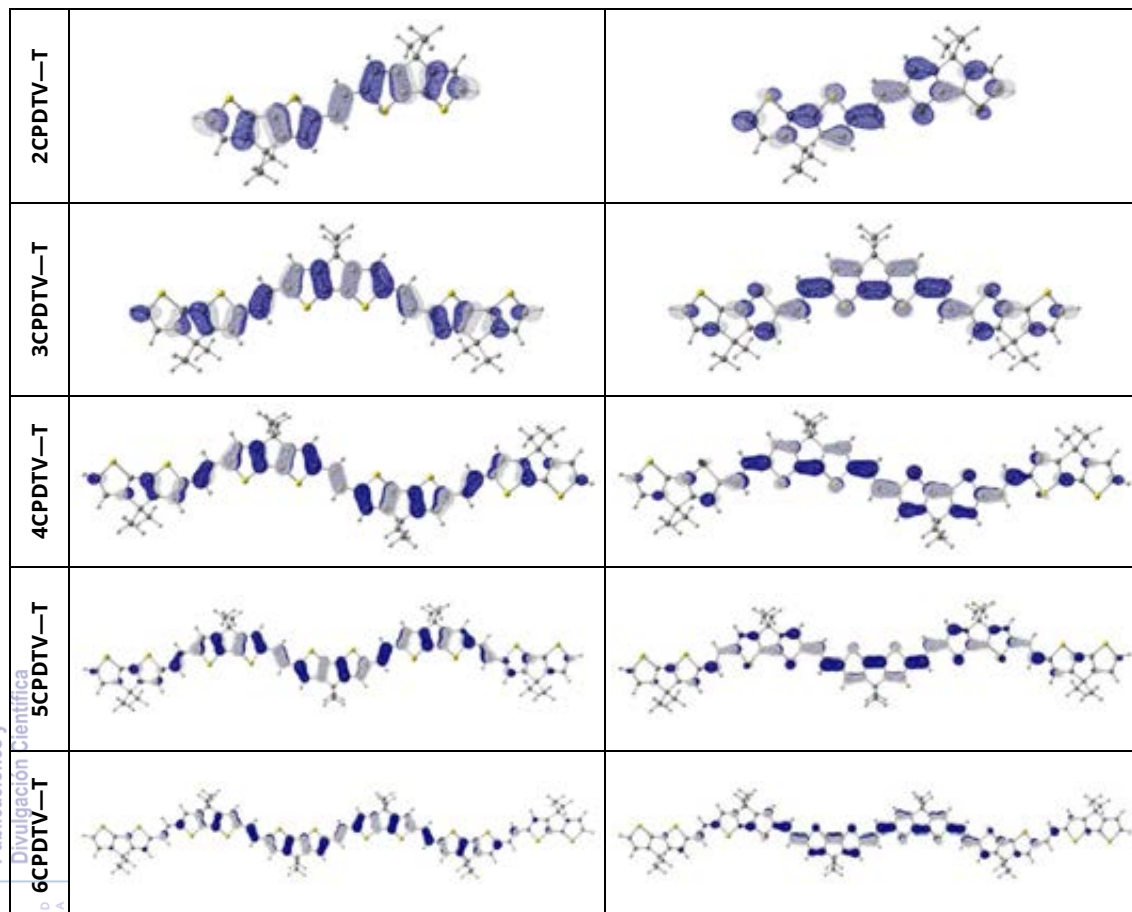
Finalmente, con el objetivo de comprobar el papel de la unidad de CPDT frente a simples anillos de tiofeno, la Tabla C.1- 1 refleja los parámetros obtenidos del ajuste de los datos de la serie **nTV** publicados por Jestin *et al.*<sup>7</sup> a la (Ecuación [C.1- 2]). De la comparación **nCPDTV** vs. **nTV** puede extraerse la superioridad del número de dobles enlaces asociados al máximo *ECL* de la serie **nCPDTV** ( $n_{(C=C)} = 54$  en **nCPDTV** y  $n_{(C=C)} = 47$  en **nTV**) alcanzando una  $\lambda_{max}$  superior (**nCPDTV**: 615 nm y **nTV**: 601 nm), como consecuencia de la mayor planaridad de las cadenas de **nCPDTV**.

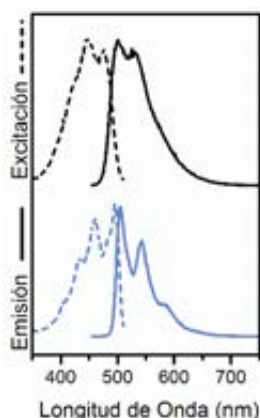
III. (C.1) Oligómeros de Ciclopentaditiofenovinileno (nCPDTV)



**Figura C.1- 4** Diagrama de energías (eV) de orbitales moleculares ocupados (*HOMO*−1, *HOMO*, líneas continuas) y desocupados (*LUMO*, *LUMO*+1, líneas discontinuas) calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6−31G(d,p) para las series **nCPDTV−T** (negro) y **nCPDT−T** (rojo). Los valores del *gap* *HOMO*−*LUMO* (eV) se han destacado en azul.

**Tabla C.1- 2** Topologías de los orbitales frontera *HOMO* (izquierda) y *LUMO* (derecha) calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6−31G(d,p) para la serie **nCPDTV−T**.





**Figura C.1- 5** Espectros normalizados de emisión (línea continua) y excitación (línea punteada) registrados en disolución de 2Me—THF a temperatura ambiente (negro) y 79 K (azul) para **2CPDTV**

**Tabla C.1- 3** Resumen de las propiedades fotofísicas de **2CPDTV** incluyendo: (i) máximos de fluorescencia (nm) registrados a temperatura ambiente en 2Me-THF,  $\lambda_{emisión}$ , (ii) máximos de excitación (nm) registrados a temperatura ambiente en 2Me-THF,  $\lambda_{excitación}$ , (iii) rendimientos cuánticos de fluorescencia y (iv) tiempo de vida de fluorescencia (ns).

	<b>2CPDTV</b>
$\lambda_{em}$ (nm)	500, 530
$\lambda_{exc}$ (nm)	446, 475
$\Phi_F$	0.22
$\tau$ (ns)	1.56

A tenor de los datos evaluados puede deducirse la efectividad de la combinación de unidades de CPDT con espaciadores vinilénicos como estrategia para el aumento de la  $\pi$ —conjugación.

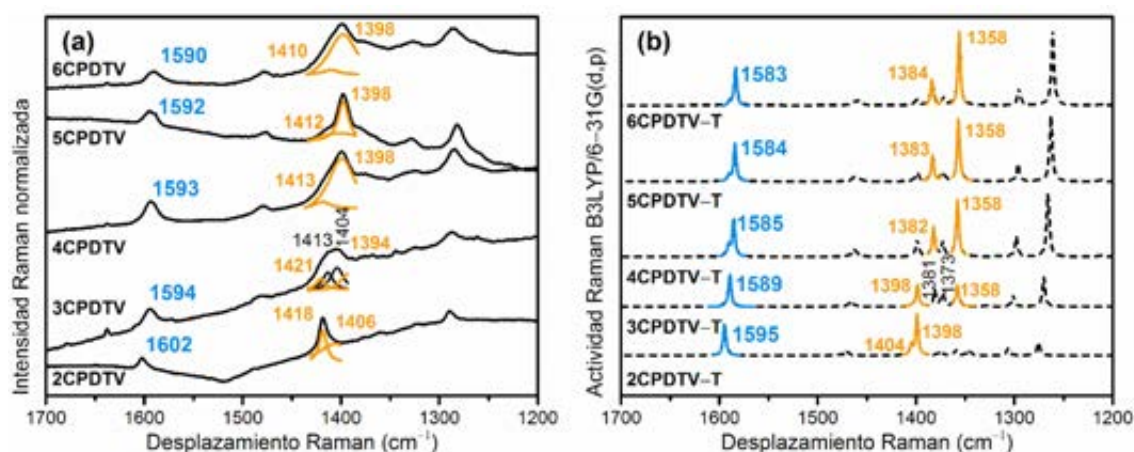
La Figura C.1- 4 muestra el diagrama de energías de los orbitales moleculares frontera relevantes, calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p) para las series teóricas **nCPDTV—T** y **nCPDT—T**. De forma conjunta se muestran los respectivos valores de *gap HOMO—LUMO* para cada uno de ellos, empleados en los ajustes de la Tabla C.1- 1. La Figura C.1- 4 refleja una disminución progresiva del *gap HOMO—LUMO* de la serie **nCPDTV—T** con el aumento de la longitud de cadena: **2CPDTV—T**: 2.65 eV, **3CPDTV—T**: 2.17 eV, **4CPDTV—T**: 1.95 eV, **5CPDTV—T**: 1.83 y **6CPDTV—T**: 1.76 eV, de acuerdo con el desplazamiento hacia el rojo (mayor longitud de onda) de los máximos de absorción registrados experimentalmente. Así, el aumento de la  $\pi$ —conjugación comentado anteriormente debe asociarse a la combinación de dos efectos: (i) la estabilización de los *LUMOs* y (ii) la desestabilización de los *HOMOs*, con el

incremento de la longitud de la cadena. De la comparación **nCPDTV—T** vs. **nCPDT—T** puede observarse cómo en todos los casos el *gap HOMO—LUMO* resulta ser menor en la serie con espaciadores, pues la inclusión del grupo vinileno supone una ligera desestabilización del HOMO y, de forma más remarcada, una estabilización del LUMO.

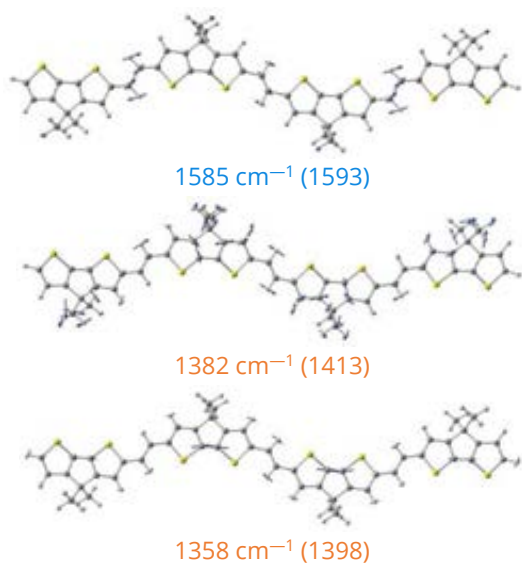
Para comprobar el efecto de la sustitución de anillos de tiofeno por unidades de CPDT sobre los orbitales moleculares es necesario hacer alusión a la Figura B.1- 3 de la *Sección B*, en la que se mostraron los datos de la referencia **4TV—T** (*HOMO* = -4.61 eV, *LUMO* = -2.19 eV y *gap HOMO—LUMO* = 2.42 eV). Así, en el caso **4CPDTV—T** vs. **4TV—T**, se aprecia una fuerte desestabilización del *HOMO* ( $\Delta E_{HOMO}$  = 0.38 eV) consecuencia de la ganancia de dos dobles enlaces por cada anillo de tiofeno de la unidad de CPDT, y una sutil estabilización del *LUMO* ( $\Delta E$  = 0.09 eV).

Las topologías mostradas en la Tabla C.1- 2 indican la extensión de la densidad electrónica a lo largo del esqueleto central. De este modo, las cadenas alquílicas acopladas a los grupos CPDT no afectan al plano de conjugación, y su presencia se justifica con la mejora en la solubilidad.

**Espectroscopia de Fluorescencia.** Como ejemplo representativo de la serie **nCPDTV**, la Figura C.1- 5 recoge los espectros de excitación y emisión del compuesto **2CPDTV**, registrados en disolución de 2Me—THF a temperatura ambiente (negro) y 79 K (azul), cuyos máximos (nm) quedan resumidos en la Tabla C.1- 3. Puede apreciarse un aumento de la resolución de la estructura vibrónica de las bandas de los espectros de emisión y excitación con la disminución de temperatura, verificando el comportamiento de ambos como imágenes prácticamente especulares. La Tabla C.1- 3 recoge también los datos de rendimiento cuántico, ( $\Phi_F$ ) y tiempo de vida ( $\tau$ ), ambos registrados a temperatura ambiente en disolución de 2Me—THF.



**Figura C.1- 6** (a) Espectros Raman ( $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ ) normalizados de la serie **nCPDTV** registrados en estado sólido a temperatura ambiente. Los valores de frecuencias de los espectros experimentales han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana. (b) Espectros Raman teóricos de la serie modelo **nCPDTV—T** calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p).  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{CPDT}}$  (naranja).



**Figura C.1- 7** Autovectores vibracionales asociados a las principales bandas del espectro Raman teórico de **4CPDTV—T** calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p) con sus respectivas frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$  (valores experimentales entre paréntesis).  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{CPDT}}$  (naranja).

## ESTRUCTURA MOLECULAR

**Espectroscopia Raman.** La Figura C.1- 6 (a) muestra los espectros Raman ( $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ ) de la serie **nCPDTV** registrados en estado sólido a temperatura ambiente. En la Figura C.1- 6 (b) aparecen los espectros Raman teóricos de la serie

modelo análoga, **nCPDTV—T**, calculados con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p) en la configuración relativa al mínimo energético del estado fundamental (disposición *anti*). Las bandas del espectro asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{CPDT}}$  han sido destacadas en azul y naranja respectivamente, para seguir con facilidad la tendencia de cada una de ellas con el incremento de la longitud de cadena. La Figura C.1- 7 presenta los autovectores vibracionales de **4CPDTV—T**, como ejemplo representativo de la serie, justificando la asignación de las bandas de los espectros experimentales.

A la vista de la Figura C.1- 6, destaca la buena correlación teoría—experimento existente, lo que facilitó el análisis detallado de los espectros registrados. Así, las bandas situadas alrededor de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  experimentan un desplazamiento total de  $12 \text{ cm}^{-1}$  desde el dímero al hexámero (**2CPDTV**:  $1602 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$  **6CPDTV**:  $1590 \text{ cm}^{-1}$ ). Por su parte,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{CPDT}}$ , que aparece desdoblado en todos los oligómeros, evoluciona  $8 \text{ cm}^{-1}$  en ambos casos, desde **2CPDTV** a **6CPDTV**:  $1418 \rightarrow 1410$  y  $1406 \rightarrow 1398 \text{ cm}^{-1}$ . A pesar de la disminución generalizada de frecuencias, consecuencia del aumento de la conjugación  $\pi$ —electrónica

**Tabla C.1- 4** Potenciales electroquímicos (en V, vs. Fc+/Fc) de la serie **nCPDTV** medidos a partir de medidas de OSWV en o-DCB / CH<sub>3</sub>CN (4:1) con 0.1 M TBAClO<sub>4</sub> con velocidad de escaneo de 100 mV/s. <sup>(a)</sup>No se resuelve la separación entre el primer y el segundo proceso de oxidación monoeléctronica.

nCPDTV	$E_{ox}^1$	$E_{ox}^2$	$E_{ox}^3$	$E_{ox}^4$	$E_{ox}^5$	$E_{ox}^6$
2	+0.12	+0.29	—	—	—	—
3	-0.021	+0.074	+0.69	+0.95	—	—
4	-0.068 <sup>(a)</sup>	-0.068 <sup>(a)</sup>	+0.42	+1.23	—	—
5	-0.098	+0.22	+0.31	+0.73	+1.01	+1.30
6	-0.12	+0.16	+0.51	+0.70	+1.18	+1.30

los espectros Raman registrados reflejan la mayor sensibilidad que, en comparación con el grupo CPDT y con respecto al incremento del número de electrones tipo  $\pi$ , presenta el espaciador de vinileno.

## CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

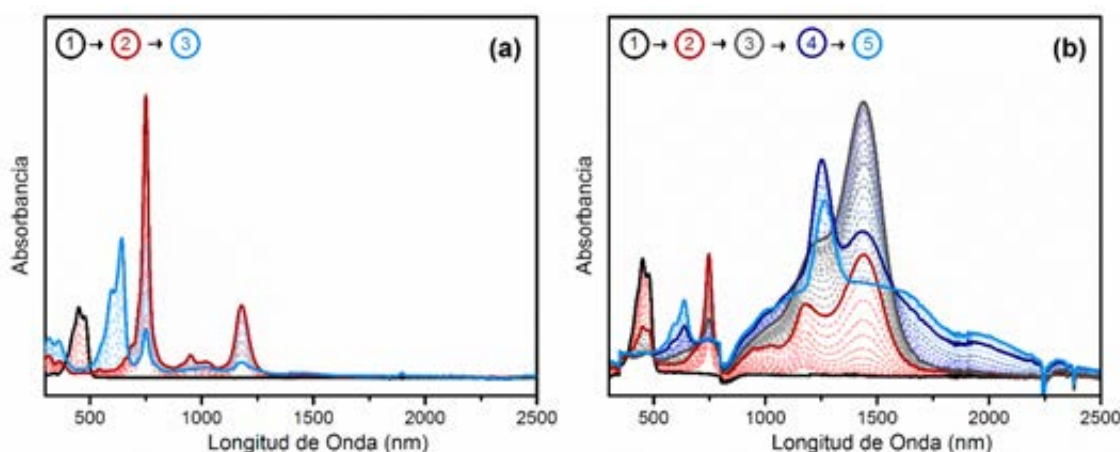
**Electroquímica.** Se realizaron medidas de voltametría cíclica, CV, y de onda cuadrada de Osteryoung, OSWV, empleando como electrolito de fondo disoluciones 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio (TBAClO<sub>4</sub>) en mezclas 4:1 o—DCB/CH<sub>3</sub>CN. La Tabla C.1- 4 resume los valores de potenciales de oxidación de los distintos procesos encontrados para cada oligómero de la serie **nCPDTV** de acuerdo a las medidas de OSWV. En ella se aprecia una disminución del valor de los potenciales redox con el aumento de la longitud de cadena, de acuerdo con la reducción del *gap HOMO—LUMO* o, de forma más concreta, la desestabilización de los orbitales *HOMO* analizada anteriormente. Además, se observa un aumento del número de estados redox accesibles, pasando de dos procesos de oxidación en **2CPDTV** a seis en **5CPDTV** ó **6CPDTV**.

**Procesos de Oxidación UV—Vis—NIR. Comparación Espectroelectroquímica vs. Espectroquímica.** Al igual que en el capítulo

anterior, dedicado a la serie **nEDOTV**, para la familia **nCPDTV** se hace necesario presentar de forma conjunta los procesos de oxidación química y espectroelectroquímica UV—Vis—NIR, dada la distinta naturaleza de las especies encontradas (ver *Anexo III* para la secuencia de los procesos en detalle).

La Figura C.1- 8 muestra los espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR de los procesos de oxidación de **2CPDTV** en disolución de DCM, generados mediante: (a) oxidación química, con la adición controlada de una disolución 10<sup>-3</sup> M de FeCl<sub>3</sub> y (b) espectroelectroquímica UV—Vis—NIR, empleando TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M como electrolito de fondo. Éste último fue generado con registro de espectros a potenciales constantes en intervalos de 15 mV. Los máximos de absorción de todas las especies obtenidas quedan recogidas en la Tabla C.1- 5.

De acuerdo a la Figura C.1- 8 (a), en la primera etapa del proceso de oxidación química se observa la interconversión de la banda de la especie neutra (negra), mediante un claro punto isosbético, en dos bandas (con máximos de absorción a 750 y 1181nm), vinculadas a la generación de un catión radical (**[2CPDTV]<sup>•+</sup>**, rojo). Ya en una segunda etapa, la oxidación del catión radical conlleva la aparición de una nueva banda con máximo de absorción a 642nm, inconsistente con la formación de un dicatión quinoide. Esta banda debe asociarse a la existencia de



**Figura C.1- 8 2CPDTV:** Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR generados mediante oxidación química usando  $\text{FeCl}_3$  como oxidante. (b) Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR. **2CPDTV:** negro,  $[\text{2CPDTV}]^{2+}$ : rojo,  $[\sigma\text{—2CPDTV}]_y^{x,+}$ : celeste,  $[\text{2CPDTV}]_{\text{ag}1}^{x_1,+}$ : gris y  $[\text{2CPDTV}]_{\text{ag}2}^{x_2,+}$ : azul.

**Tabla C.1- 5** Máximos de absorción (nm) de las especies cargadas de los procesos de oxidación (a) química y (b) electroquímica de **2CPDTV**.

(a)	<b>2CPDTV</b>	<b><math>[\text{2CPDTV}]^{2+}</math></b>	<b><math>[\sigma\text{—2CPDTV}]_y^{x,+}</math></b>		
	450, 480	750, 950, 1023, 1181	642, 1024		
(b)	<b>2CPDTV</b>	<b><math>[\text{2CPDTV}]^{2+}</math></b>	<b><math>[\text{2CPDTV}]_{\text{ag}1}^{x_1,+}</math></b>	<b><math>[\text{2CPDTV}]_{\text{ag}2}^{x_2,+}</math></b>	<b><math>[\sigma\text{—2CPDTV}]_y^{x,+}</math></b>
	450, 480	747, 950, 1023, 1181 (1441)	1439	(636) 1253 (1437)	636

reacciones químicas irreversibles que den lugar, probablemente, a dimerizaciones tipo sigma ( $[\sigma\text{—2CPDTV}]_y^{x,+}$ , celeste).

Con respecto a las medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR, los espectros de absorción electrónica mostrados en la Figura C.1- 8 (b), confirman la existencia de reacciones químicas irreversibles gracias a la aparición de la banda que había sido asignada previamente a  $[\sigma\text{—2CPDTV}]_y^{x,+}$ . Sin embargo, en esta ocasión, tras la generación de  $[\text{2CPDTV}]^{2+}$  aparecen especies intermedias con fuertes absorciones en la región NIR del espectro de absorción electrónica. Éstas se han identificado como posibles agregados moleculares, favorecidos por el medio electrolítico y la concentración ( $[\text{2CPDTV}]_{\text{ag}1}^{x_1,+}$ , gris y  $[\text{2CPDTV}]_{\text{ag}2}^{x_2,+}$ , azul).

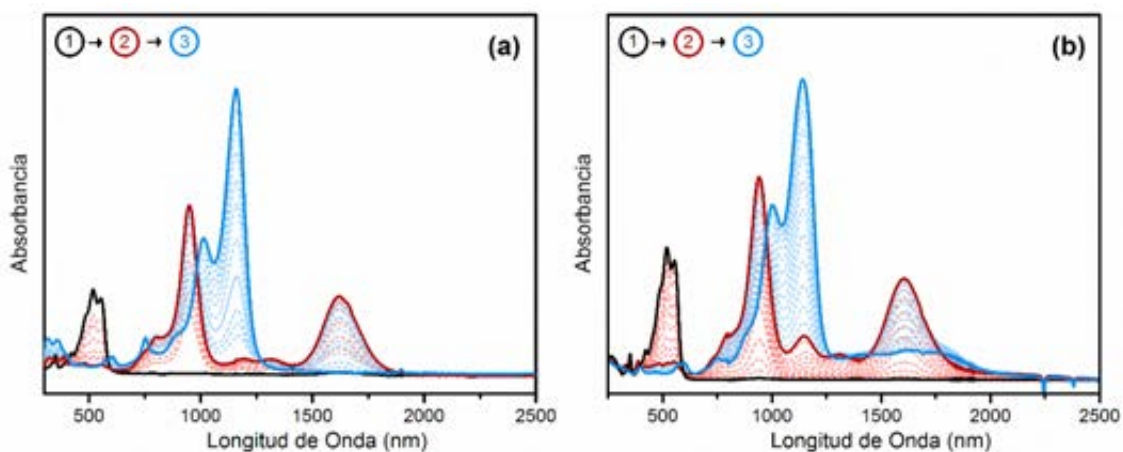
A partir de **3CPDTV**, tanto la oxidación química como la espectroelectroquímica UV—Vis—NIR conducen a la obtención de especies de misma naturaleza química, en las que la variación de las intensidades relativas o los máximos de absorción están ligados a las diferentes condiciones en las que fueron realizadas cada una de las medidas (medio electrolítico y concentración de la disolución de partida).

Los procesos de oxidación generados para **3CPDTV**  $\rightarrow$  **6CPDTV** quedan recogidos en Figura C.1- 9  $\rightarrow$  Figura C.1- 12 respectivamente. Del mismo modo, los valores de los máximos de absorción de cada una de las especies generadas aparecen en Tabla C.1- 6  $\rightarrow$  Tabla C.1- 9.

En todos los casos, la especie neutra (**nCPDTV**, negro), desaparece al aumentar la concentración  $\text{FeCl}_3$  en el medio o tras la aplicación de potencial,



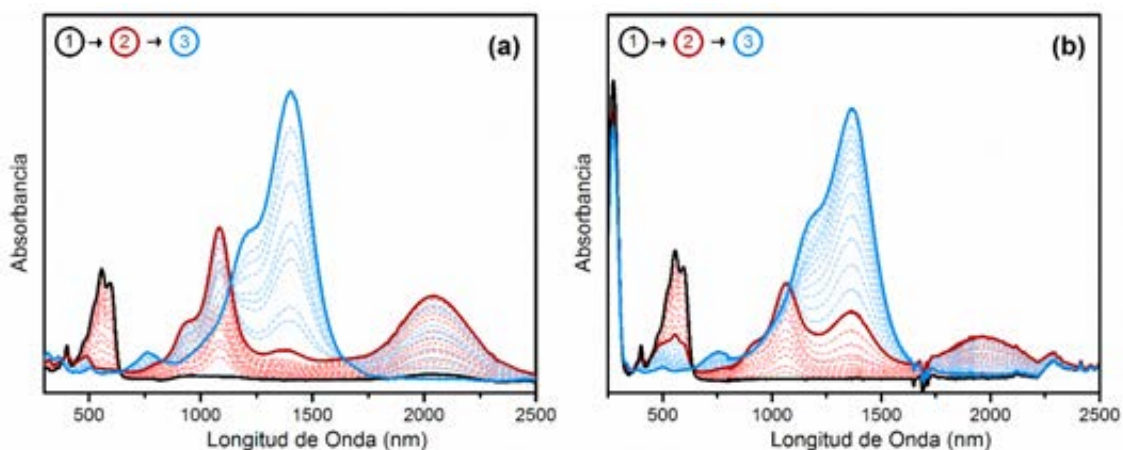
III. (C.1) Oligómeros de Ciclopentaditiofenovinileno (nCPDTV)



**Figura C.1- 9 3CPDTV:** Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR generados mediante oxidación química usando  $\text{FeCl}_3$  como oxidante. (b) Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR. **3CPDTV:** negro, **[3CPDTV]<sup>+</sup>:** rojo y **[3CPDTV]<sup>2+</sup>:** celeste.

**Tabla C.1- 6** Máximos de absorción (nm) de las especies cargadas de los procesos de oxidación (a) química y (b) electroquímica de **3CPDTV**

	<b>3CPDTV</b>	<b>[3CPDTV]<sup>+</sup></b>	<b>[3CPDTV]<sup>2+</sup></b>
(a)	520, 554	948 (1331, 1981), 1618	1012, 1157
(b)	520, 554	940 (1147, 1313), 1605	1002, 1138

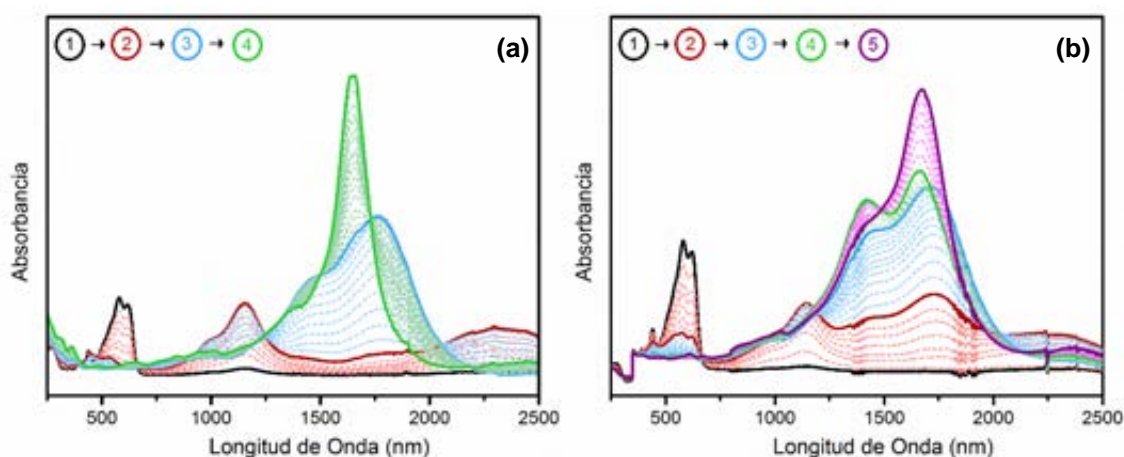


**Figura C.1- 10 4CPDTV:** (a) Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR generados mediante oxidación química usando  $\text{FeCl}_3$  como oxidante. (b) Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR. **4CPDTV:** negro, **[4CPDTV]<sup>+</sup>:** rojo y **[4CPDTV]<sup>2+</sup>:** celeste.

**Tabla C.1- 7** Máximos de absorción (nm) de las especies cargadas de los procesos de oxidación (a) química y (b) electroquímica de **4CPDTV**

	<b>4CPDTV</b>	<b>[4CPDTV]<sup>+</sup></b>	<b>[4CPDTV]<sup>2+</sup></b>
(a)	560, 598	1082, (1378), 2041	1402
(b)	556, 595	1067, (1365), 1963	1365

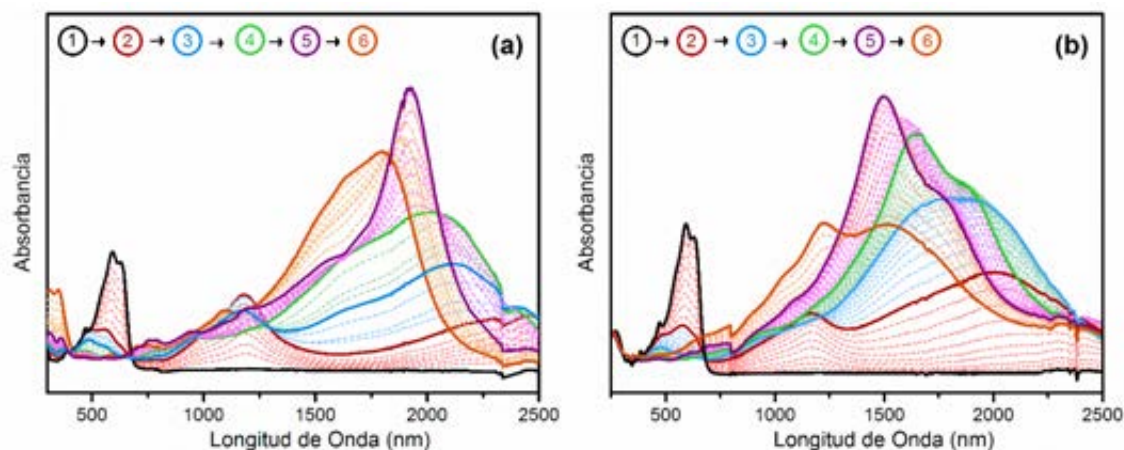
III. (C.1) Oligómeros de Ciclopentaditiofenovinileno (nCPDTV)



**Figura C.1- 11 5CPDTV:** Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR generados mediante oxidación química usando  $\text{FeCl}_3$  como oxidante. (b) Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR. 5CPDTV: negro, [5CPDTV]<sup>••</sup>: rojo, [5CPDTV]<sup>2+</sup>: celeste, [5CPDTV]<sup>3+</sup>: verde y [5CPDTV]<sup>4+</sup>: morado.

**Tabla C.1- 8** Máximos de absorción (nm) de las especies cargadas de los procesos de oxidación (a) química y (b) electroquímica de 5CPDTV

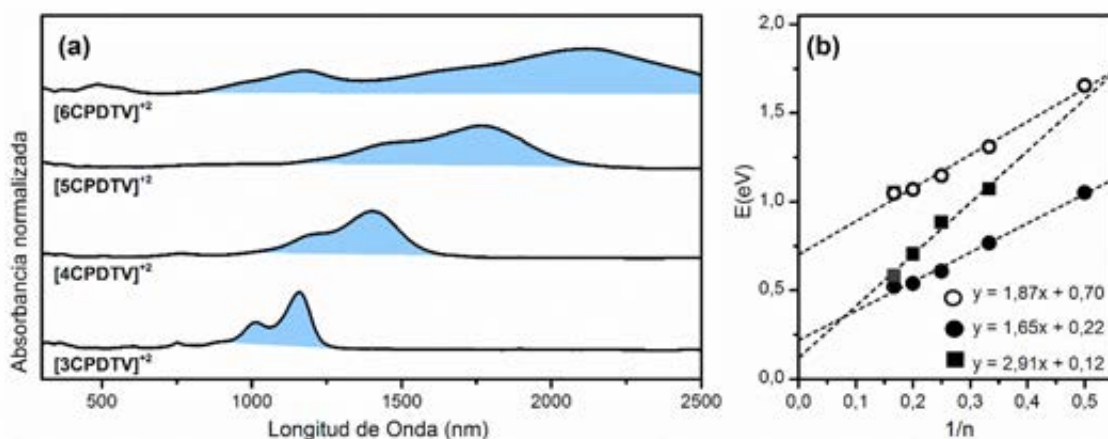
	5CPDTV	[5CPDTV] <sup>••</sup>	[5CPDTV] <sup>2+</sup>	[5CPDTV] <sup>3+</sup>	[5CPDTV] <sup>4+</sup>
(a)	581,621	1160, 2301	1761	1640	—
(b)	582,622	1146, (1736), 2284	1716	1423, 1664	1674



**Figura C.1- 12 6CPDTV:** Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR generados mediante oxidación química usando  $\text{FeCl}_3$  como oxidante. (b) Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR. 6CPDTV: negro, [6CPDTV]<sup>••</sup>: rojo, [6CPDTV]<sup>2+</sup>: celeste, [6CPDTV]<sup>3+</sup>: verde, [6CPDTV]<sup>4+</sup>: morado y [6CPDTV]<sup>5+</sup>: naranja.

**Tabla C.1- 9** Máximos de absorción (nm) de las especies cargadas de los procesos de oxidación (a) química y (b) electroquímica de 6CPDTV

	6CPDTV	[6CPDTV] <sup>••</sup>	[6CPDTV] <sup>2+</sup>	[6CPDTV] <sup>3+</sup>	[6CPDTV] <sup>4+</sup>	[6CPDTV] <sup>5+</sup>
(a)	594, 632	1184, 2382	1178, 2121	2016	1922	1800
(b)	593, 630	1170, 2000	1852	1652	1497	1227, 1527



**Figura C.1- 13** (a) Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR de  $[\text{nCPDTV}]^{2+}$  generados por oxidación química. (b) Máximos de absorción (eV) frente a  $1/n$ , junto con sus respectivos ajustes de regresión lineal relativos a la transiciones monoeléctricas  $\text{SOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  (círculos blancos), y  $\text{HOMO} \rightarrow \text{SOMO}$  (círculos negros) de los cationes radicales  $[\text{nCPDTV}]^{+}$  y al tránsito  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  (cuadrados)  $[\text{nCPDTV}]^{2+}$  para  $n=3-5$ , así como los asociados al doble tránsito monoeléctrico de  $[\text{6CPDTV}]^{+}$  (cuadrados grises).

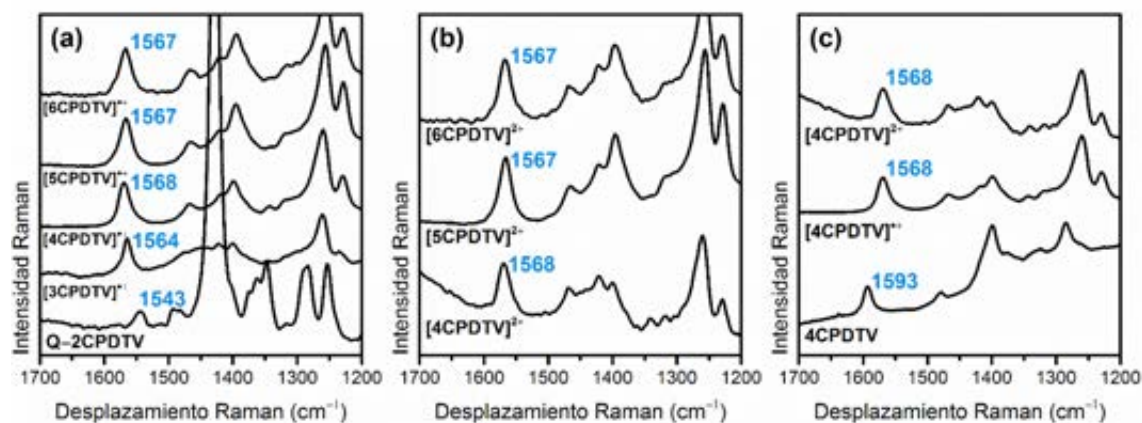
dando paso a dos bandas situadas a menor energía, correspondientes a los tránsitos monoeléctricos  $\text{SOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  y  $\text{HOMO} \rightarrow \text{SOMO}$  respectivamente<sup>8</sup> del catión radical ( $[\text{nCPDTV}]^{+}$ , rojo). En una segunda etapa, estas bandas desaparecen dando lugar a una única banda asignada a la especie dicación ( $[\text{nCPDTV}]^{2+}$ , celeste) en todos los casos salvo en  $[\text{6CPDTV}]^{2+}$ , tal y como la Figura C.1- 13 (a).

En el hexámero las bandas del catión radical, en lugar de desaparecer, evolucionan desplazándose hacia el azul, apareciendo una nueva especie definida a partir de claros puntos isobécticos. Así, mientras que en los oligómeros de menor tamaño, se supone para las especies  $[\text{nCPDTV}]^{2+}$  una estructura quinoide de estado electrónico fundamental capa cerrada (SCS, del inglés: *singlet closed shell*), a tenor del único tránsito monoeléctrico relevante en los espectros de absorción electrónica ( $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ ), en  $[\text{6CPDTV}]^{2+}$  la espectroscopia de absorción electrónica UV—Vis—NIR parece indicar la generación de una estructura de naturaleza birradicalaria<sup>9</sup>, favorecida por la longitud de su esqueleto conjugado. Sin embargo, será la espectroscopia Raman la que

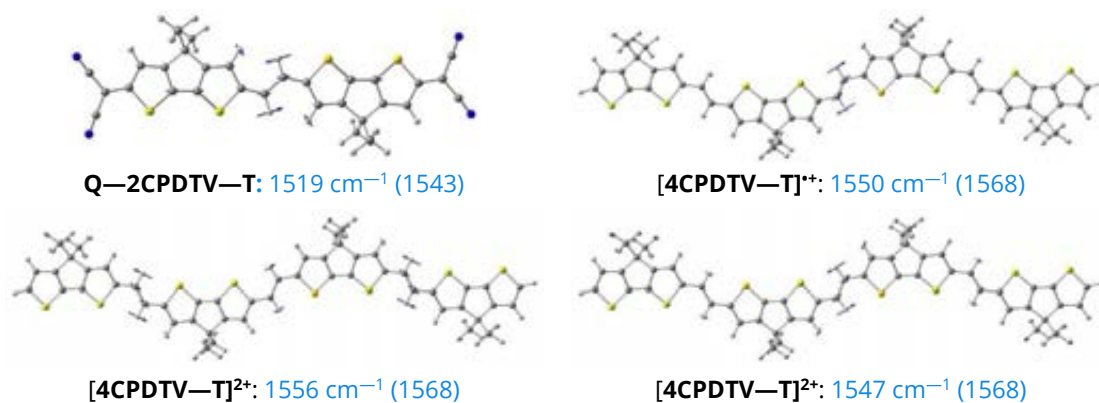
valide la estructura molecular de las especies cargadas de la serie, siendo ésta la técnica apropiada para la caracterización del estado fundamental de las mismas.

En la Figura C.1- 13 (b) se representan los máximos de absorción electrónica (eV) obtenidos mediante oxidación química de los cationes radicales relativos a los tránsitos monoeléctricos  $\text{SOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  y  $\text{HOMO} \rightarrow \text{SOMO}$  y  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  de dicaciones,  $[\text{nCPDTV}]^{2+}$   $n \leq 5$ , así como el doble tránsito de  $[\text{6CPDTV}]^{2+}$ . Las energías de los tránsitos de los cationes radicales presentan un buen ajuste en todos los casos ( $R^2$ :  $\text{SOMO} \rightarrow \text{LUMO} = 0.98778$ ,  $\text{HOMO} \rightarrow \text{SOMO} = 0.99022$  y, en dicaciones,  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} = 0.97665$ ), destacando el aumento drástico de la pendiente para el caso de  $[\text{nCPDTV}]^{2+}$  (pendiente:  $\text{SOMO} \rightarrow \text{LUMO} = 1.87$ ,  $\text{HOMO} \rightarrow \text{SOMO} = 1.65$  y, en dicaciones,  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} = 2.91$ ).

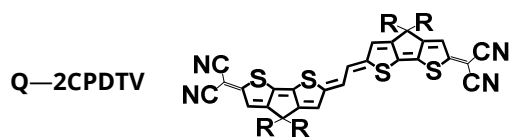
Retomando la descripción de los procesos de oxidación relativos a  $\text{5CPDTV}$  y  $\text{6CPDTV}$  (Figura C.1- 11 y Figura C.1- 12 respectivamente), se aprecia la estabilización de un número superior de cargas posibilitada por el aumento de la longitud del puente conjugado.



**Figura C.1- 14** (a) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$ ) normalizados de  $[\text{nCPDTV}]^+$  registrados en disolución de DCM, y **Q—2CPDTV** registrado en estado sólido. (b) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$ ) normalizados de  $[\text{nCPDTV}]^{2+}$  registrados en disolución de DCM. Tanto en (a) como en (b) se ha etiquetado en azul la frecuencia de la banda asociada al modo normal  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ . (c) Evolución de la banda asociada al modo normal de vibración  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul) en los espectros FT—Raman para las especies:  $4\text{CPDTV} \rightarrow [4\text{CPDTV}]^+ \rightarrow [4\text{CPDTV}]^{2+}$ . Todos los espectros han sido registrados a temperatura ambiente.



**Figura C.1- 15** Autovectores vibracionales asignados al modo normal de vibración  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  de los espectros Raman teóricos de **Q—2CPDTV—T**,  $[4\text{CPDTV—T}]^+$  y  $[4\text{CPDTV—T}]^{2+}$ , calculados con metodología DFT a nivel (U)B3LYP/6—31G(d,p) con sus respectivas frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$  (valores experimentales entre paréntesis).



**Figura C.1- 16** Estructura química de **Q—2CPDTV** con  $\text{R} = \text{hexilos}$

Así, para  $n \geq 5$  se resuelve un tercer proceso de oxidación asociado a la generación de un tricátion radical ( $[\text{nCPDTV}]^{3+}$ , verde), definido en todos los casos mediante claros puntos isosbesticos a partir de la especie dicatiónica.

Además, las medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR en **5CPDTV** y los dos procesos de **6CPDTV** presentan un tetracátion ( $[\text{nCPDTV}]^{4+}$ , morado), desplazado ligeramente al azul con respecto a la banda del  $[\text{nCPDTV}]^{3+}$ . Finalmente, en **6CPDTV** ambos procesos de oxidación culminan con la aparición del pentacátion radical ( $[\text{6CPDTV}]^{5+}$ , naranja, Figura C.1- 12), una especie de alto grado de oxidación estabilizada posiblemente alrededor de las cinco unidades de vinileno que constituyen el puente conjugado de la molécula.

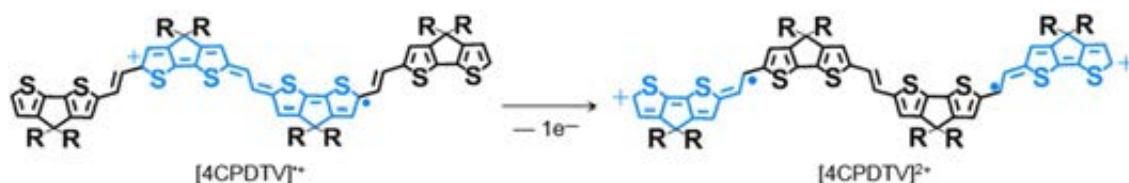


Figura C.1- 17 Representación esquemática de la evolución del estado electrónico fundamental de **4CPDTV** al pasar de la especie catión radical ( $[4CPDTV]^{\bullet+}$ ) a dicación ( $[4CPDTV]^{2+}$ ).

## ESTRUCTURA MOLECULAR

### Espectroscopia Raman de Cationes y Dicationes, $[nCPDTV]^{\bullet+}$ y $[nCPDTV]^{2+}$ .

Tomando en consideración la mayor sensibilidad del espaciador vinilénico al fenómeno de  $\pi$ -conjugación, demostrado durante el estudio molecular de la serie neutra, **nCPDTV**, el análisis de las especies cargadas de la familia se realizará en base a las bandas asociadas al modo normal relativo a este,  $\nu(C=C)_{\text{vinyl}}$ .

La Figura C.1- 14 (a) presenta los espectros FT-Raman de los cationes radicales de **nCPDTV**,  $[nCPDTV]^{\bullet+}$ , con  $n = 3-6$ , registrados en disolución de DCM a temperatura ambiente. Las bandas asociadas a  $\nu(C=C)_{\text{vinyl}}$  (azul) han sido asignadas de acuerdo a los cálculos de  $[nCPDTV-T]^{\bullet+}$  con metodología DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p). A modo de ejemplo la Figura C.1- 15 presenta el autovector vibracional vinculado a  $\nu(C=C)_{\text{vinyl}}$  para  $[4CPDTV-T]^{\bullet+}$ .

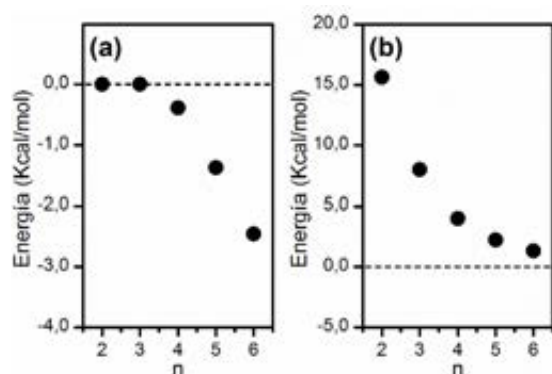
La generación de las especies  $[nCPDTV]^{\bullet+}$ , vinculada a la aparición de una sección quinoide central en la estructura aromática supone, a la vista de los espectros Raman obtenidos, la disminución de las frecuencia de las bandas principales asignadas. Concretamente, en las bandas asociadas a  $\nu(C=C)_{\text{vinyl}}$ , este desplazamiento queda cuantificado de la siguiente manera:  $1594 \rightarrow 1564 \text{ cm}^{-1}$  para **3CPDTV**  $\rightarrow$   $[3CPDTV]^{\bullet+}$ ,  $1593 \rightarrow 1568 \text{ cm}^{-1}$  para **4CPDTV**  $\rightarrow$   $[4CPDTV]^{\bullet+}$ ,  $1592 \rightarrow 1567 \text{ cm}^{-1}$  para **5CPDTV**  $\rightarrow$   $[5CPDTV]^{\bullet+}$  y  $1590 \rightarrow 1567 \text{ cm}^{-1}$  para **6CPDTV**  $\rightarrow$   $[6CPDTV]^{\bullet+}$ . Además, las frecuencias de las bandas asociadas a  $\nu(C=C)_{\text{vinyl}}$  permanecen

prácticamente constantes con independencia de la longitud de cadena del oligómero estudiado. Este hecho parece indicar que el segmento quinoide generado queda limitado a la zona central de la cadena ocupando una extensión similar en todos los casos, debido posiblemente a la libertad conformacional existente alrededor de los grupos vinilenos.

De forma conjunta y con objeto de facilitar el estudio de la estructura molecular de los cationes radicales de la serie, se muestra el espectro FT-Raman de **Q-2CPDTV**, oligómero de estructura quinoide capa cerrada (SCS) en su estado electrónico fundamental (Figura C.1- 16). En el caso de **Q-2CPDTV**, la banda asociada  $\nu(C=C)_{\text{vinyl}}$  aparece a  $1543 \text{ cm}^{-1}$ , como consecuencia de la elongación del mismo tras la generación de una estructura totalmente quinoide, gracias a la inclusión de los grupos dicianometileno en las posiciones terminales de la cadena de **2CPDTV**. La asignación de la banda experimental a  $\nu(C=C)_{\text{vinyl}}$  (azul) ha sido realizada con ayuda del cálculo teórico, con metodología DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p), del modelo **Q-2CPDTV-T** análogo a la estructura **Q-2CPDTV**. En ella las cadenas alquílicas laterales fueron reducidas a grupos metilos (Figura C.1- 15).

La diferencia de aproximadamente  $25 \text{ cm}^{-1}$  existente entre las bandas asignadas a  $\nu(C=C)_{\text{vinyl}}$  de **Q-2CPDTV** y  $[nCPDTV]^{\bullet+}$  parece confirmar la hipótesis del confinamiento a la zona central del defecto quinoide en los cationes radicales.

La Figura C.1- 14 (b) muestra los espectros FT-Raman de los dicationes de **nCPDTV**,  $[nCPDTV]^{2+}$ ,



**Figura C.1- 18** Representación gráfica de las diferencias de energías optimizadas para  $[\text{nCPDTV}-\text{T}]^{2+}$  a nivel (U)B3LYP/6—31G(d,p) frente al número de unidades de la cadena, n: (a) Singlete capa abierta (SOS) menos singlete capa cerrada (SCS) (b) Triplete (T) menos singlete capa abierta (SOS).

con  $n=4-6$ , registrados en disolución de DCM a temperatura ambiente. Como ha sido comentado en capítulos anteriores, se esperaba que la oxidación del catión radical a dicatión, representado en esta ocasión como  $[\text{nCPDTV}]^{+\bullet} \rightarrow [\text{nCPDTV}]^{2+}$ , conllevarse la extensión del segmento quinoide a un mayor número de unidades como consecuencia de la repulsión electrostática existente entre las dos cargas positivas, lo que en términos de espectroscopia Raman debería traducirse en una nueva disminución de las frecuencias de las bandas asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ . Sin embargo, de la comparación  $[\text{nCPDTV}]^{+\bullet}/[\text{nCPDTV}]^{2+}$  puede apreciarse la total similitud de las frecuencias asociadas a dichas bandas en todos los casos:  $1568 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{4CPDTV}]^{+\bullet}/[\text{4CPDTV}]^{2+}$  (ver autovectores teóricos en Figura C.1- 15),  $1567 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{5CPDTV}]^{+\bullet}/[\text{5CPDTV}]^{2+}$  y  $1567 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{6CPDTV}]^{+\bullet}/[\text{6CPDTV}]^{2+}$ .

Con el fin de mostrar de una forma más directa la evolución de la banda asociada al modo normal  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  la Figura C.1- 14 (c) resume los espectros FT—Raman de **4CPDTV** en los distintos estados de oxidación estudiados, es decir, **4CPDTV**  $\rightarrow$  **4CPDTV** $^{+\bullet}$   $\rightarrow$  **4CPDTV** $^{2+}$ . De este modo puede observarse, para **4CPDTV**  $\rightarrow$  **4CPDTV** $^{+\bullet}$ , la disminución de  $25 \text{ cm}^{-1}$  de dicha

banda, que posteriormente permanece constante en **4CPDTV** $^{+\bullet} \rightarrow$  **4CPDTV** $^{2+}$ .

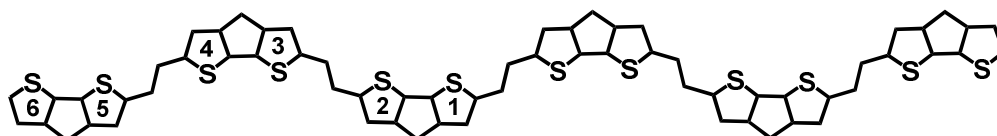
Para el caso  $[\text{nCPDTV}]^{+\bullet}$ , se dedujo una estructura molecular consistente con un segmento quinoide localizado en la zona central de la cadena aromática. Los espectros FT—Raman obtenidos para  $[\text{nCPDTV}]^{2+}$  parecen indicar la estabilización de un dicatión de estructura electrónica fundamental birradical singlete capa abierta (SOS) por la acción del mecanismo de *DSP*<sup>10</sup>. Éstos se definen en base a la aparición de una zona central aromática delimitada por dos secciones quinoides. La similitud de las frecuencias asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  puede explicarse de acuerdo a la contribución a un mismo número de enlaces C=C incluidos en la sección aromática y quinoide<sup>11</sup> para  $[\text{nCPDTV}]^{+\bullet}$  y  $[\text{nCPDTV}]^{2+}$ . La Figura C.1- 17 esquematiza esta hipótesis para el caso **4CPDTV** $^{+\bullet} \rightarrow$  **4CPDTV** $^{2+}$ .

**Cálculos Teóricos para  $[\text{nCPDTV}]^{2+}$ .** De forma complementaria al trabajo experimental sobre  $[\text{nCPDTV}]^{2+}$  presentado en los apartados anteriores, se decidió optimizar las estructuras de los modelos  $[\text{nCPDTV}-\text{T}]^{2+}$  en sus configuraciones: (i) capa cerrada (SCS), a nivel B3LYP/6—31G(d,p) y (ii) capa abierta, tanto singlete (SOS) como triplete (T), a nivel UB3LYP/6—31G(d,p). Tal y como se muestra en la Figura C.1- 18 (a), existe una transición en el estado electrónico fundamental de  $[\text{nCPDTV}-\text{T}]^{2+}$  con el aumento de la longitud de cadena. Así,  $[\text{2CPDTV}-\text{T}]^{2+}$  y  $[\text{3CPDTV}-\text{T}]^{2+}$  quedan definidos como estructuras quinoides SCS mientras que, a partir de  $[\text{4CPDTV}-\text{T}]^{2+}$  y de acuerdo con el análisis realizado mediante espectroscopia Raman, es la configuración SOS la más estable, con un estado triplete que se aproxima al estado fundamental a medida que aumenta el tamaño molecular (Figura C.1- 18 (b)).

Por ello, los cálculos teóricos permiten verificar la naturaleza birradicalaria del estado fundamental

III. (C.1) Oligómeros de Ciclopentaditiofenovinileno (nCPDTV)

Nº anillo	6	5	4	3	2	1
<b>6CPDTV—T</b>	-7.983	-6.184	-6.141	-6.093	-6.058	-6.043
<b>[6CPDTV—T]<sup>•+</sup></b>	-7.953	-6.128	-5.792	-5.707	-5.508	-5.482
<b>[6CPDTV—T]<sup>2+</sup></b>	-8.0539	-6.1503	-5.7485	-5.7141	-6.0197	-6.1368



**Figura C.1- 19** Valores de  $NICS_{zz}$  (ppm) calculados a nivel con metodología DFT a nivel de cálculo (U)B3LYP/6—311G+(2d,p) para los anillos de tiofeno de **6CPDTV—T** en los tres estados de oxidación estudiados. De forma conjunta se muestra la estructura analizada con la numeración de anillos empleada.

de **[nCPDTV—T]<sup>2+</sup>** deducido experimentalmente.

Para completar el estudio teórico, al igual que en los capítulos anteriores, se decidió comprobar el grado de aromaticidad (o quinoidización) de los anillos de tiofeno incluidos en las unidades de CPDT mediante el análisis de  $NICS_{zz}$ <sup>12</sup>. La Figura C.1- 19 resume los valores de  $NICS_{zz}$  obtenidos para el modelo **6CPDTV—T** en sus tres estados de oxidación, calculados con metodología DFT a nivel de cálculo (U)B3LYP/6—311G+(2d,p), con una distancia de  $\pm 1 \text{ \AA}$  sobre el plano  $\pi$ -conjugado, evitando así la contribución  $\sigma$ -. De forma complementaria se muestra la estructura estudiada etiquetando los anillos de tiofeno desde el centro de la cadena hacia los extremos (anillo 6  $\rightarrow$  anillo 1), respetando así la relevancia de los anillos interiores en la estabilización de los defectos.

Comenzando con la descripción de la cadena neutra **6CPDTV—T**, se observa que todas las unidades de tiofeno presentan valores inferiores a -6, como consecuencia de la aromaticidad del estado fundamental. Las diferencias encontradas para las 6 posiciones (-7.983 ppm  $\rightarrow$  -6.043 ppm para anillo 6  $\rightarrow$  anillo 1) están relacionadas con la quinoidización parcial de los anillos a consecuencia de la  $\pi$ -conjugación, un efecto que se diluye a medida que nos desplazamos hacia las posiciones terminales de la cadena. La transición **6CPDTV—T**  $\rightarrow$  **[6CPDTV—T]<sup>•+</sup>** ocurrida tras la extracción de un electrón del esqueleto  $\pi$ -

conjugado provoca la disminución del valor absoluto de los  $NICS_{zz}$  de todos los anillos, siendo ésta, desde anillo 6  $\rightarrow$  anillo 1: 0.03/ 0.056/ 0.349/ 0.386/ 0.55/ 0.561 ppm. La reducción generalizada de dichos valores está vinculada a la quinoidización de los anillos como consecuencia de la estabilización de la carga. A consecuencia de la simetría estructural que presenta la cadena en **6CPDTV—T**, el defecto de carga y estructura se localiza en la zona central, explicando así el incremento de la quinoidización observada en los anillos internos. Conforme se avanza hacia los anillos externos, el efecto va disminuyendo hasta ser prácticamente inexistente en el anillo 6 ( $\Delta NICS_{zz} = 0.03$  ppm). Este hecho concuerda con la limitación del segmento quinoide a la zona central en **[nCPDTV]<sup>•+</sup>**, deducido experimentalmente a partir de la espectroscopia Raman.

La estabilización del dicatión generado tras la extracción de un segundo electrón de la cadena conjugada, **[6CPDTV—T]<sup>•+</sup>**  $\rightarrow$  **[6CPDTV—T]<sup>2+</sup>**, ocurre a través de la aromatización de los anillos de tiofeno incluidos en la unidad central de CPDT ( $NICS_{zz} > 6$  ppm en valor absoluto) tal y como refleja la Figura C.1- 19. Por el contrario, aquellos anillos emplazados a partir de la segunda unidad mantienen su carácter quinoide ( $NICS_{zz} < 6$  ppm en valor absoluto).

## CONCLUSIONES

Las estructuras electrónicas y moleculares de la serie **nCPDTV**, con  $n = 2-6$ , en sus distintos estados de oxidación han sido caracterizadas, combinando técnicas experimentales y teóricas.

Se ha comprobado el incremento de la  $\pi$ -conjugación electrónica que aporta a una cadena de tienilenovinileno (**nTV**) la sustitución de los anillos de tiofeno por unidades de CPDT ( $\lambda_{\max}$ : **nCPDTV** = 615 nm y **nTV** = 601 nm). Además, se ha estimado un valor de  $n_{ECL} = 11$  unidades para esta serie, lo que supone hasta 54 enlaces C=C integrando el plano de conjugación, frente a  $n_{C=C} = 47$  calculados para la serie **nTV**.

La espectroscopia Raman, vinculada a la estructura molecular del estado fundamental de las cadenas, ha reflejado la gran sensibilidad de las bandas asignadas a  $\nu(C=C)_{\text{vinyl}}$  al aumento de electrones tipo  $\pi$  en el esqueleto conjugado.

Se han analizado las propiedades electroquímicas de la serie mediante la realización de medidas de CV. Los procesos de oxidación de cada uno de los oligómeros incluidos en la familia **nCPDTV** han sido evaluados a través de la combinación de la espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis-NIR con técnicas de oxidación químicas y electroquímicas. Así, se ha observado la estabilización de especies de alto estado de oxidación, favorecidas por el aumento de la longitud de la cadena conjugada.

El estudio de la estructura molecular de los cationes radicales y dicaciones de la serie, **[nCPDTV]<sup>•+</sup>** y **[nCPDTV]<sup>2+</sup>**, ha sido realizado mediante espectroscopia Raman en base a las bandas asociadas a  $\nu(C=C)_{\text{vinyl}}$ , deduciéndose (i) para **[nCPDTV]<sup>•+</sup>**, y con ayuda de la estructura quinoide capa cerrada **Q-2CPDTV**, la generación de un segmento quinoide localizado en la zona central de las cadenas aromáticas, constituido por un número similar de enlaces C=C en todos

los casos y (ii) para **[nCPDTV]<sup>2+</sup>**, la estabilización de dicaciones tipo birradical singlete capa abierta (SOS) por acción del mecanismo de DSP, definidos por la aparición de una zona aromática central delimitada por dos segmentos quinoides. En estos últimos parece mantenerse el balance de enlaces C=C incluidos en los segmentos aromáticos y quinoides de los cationes radicales.

Por último, se ha detectado, a través de cálculos teóricos, una transición en la naturaleza del estado electrónico fundamental de los dicaciones, pasando de estructuras capa cerrada (SCS) para los miembros de menor tamaño ( $n \leq 3$ ) a una configuración birradical capa abierta (SOS) para ( $n \geq 4$ ) verificando las hipótesis generadas a partir de los estudios experimentales.

## REFERENCIAS

- (a) Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinskiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Müllen, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2605; (b) Horie, M.; Majewski, L. A.; Fearn, M. J.; Yu, C.-Y.; Luo, Y.; Song, A. M.; Saunders, B. R.; Turner, M. L., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4347; (c) Reddy, J. S.; Kale, T.; Balaji, G.; Chandrasekaran, A.; Thayumanavan, S., *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 648; (d) Ie, Y.; Nitani, M.; Ishikawa, M.; Nakayama, K.; Tada, H.; Kaneda, T.; Aso, Y., *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2115; (e) Tseng, H.-R.; Ying, L.; Hsu, B. B. Y.; Perez, L. A.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A., *J. Nanosci. Lett.* **2012**, *12*, 6353; (f) Fei, Z. P.; Gao, X.; Smith, J.; Pattanasattayavong, P.; Domingo, E. B.; Stingelin, N.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; Kline, R. J.; Heeney, M., *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 59; (g) Pisula, W.; Tsao, H. N.; Dudenko, D.; Cho, D. M.; Puniredd, S. R.; Zhao, Y. F.; Mavrinskiy, A.; Shu, J.; Hansen, M. R.; Baumgarten, M.; Müllen, K., *Polymers* **2013**, *5*, 833.
- (a) Song, H.-Y.; Tong, H.; Xie, Z.-Y.; Wang, L.-X.; Wang, F.-S., *Chin. J. Polym. Sci.* **2013**, *31*, 1117; (b) Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C., *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 657; (c) Henson, Z. B.; Zhang, Y.; Nguyen, T.-Q.; Seo, J. H.; Bazan, G. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4163.
- (a) Schmittl, M.; Lin, H.-W., *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 333; (b) Sanniccolo, F.; Brenna, E.; Benincori, T.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Pilati, T., *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2167; (c) Zotti, G.; Vercelli, B.; Berlin, A., *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 397.



4. Kostyanovsky, V. A.; Susarova, D. K.; Adam, G.; Lyubovskaya, R. N.; Troshin, P. A., *Mendeleev Commun.* **2013**, *23*, 26.
5. (a) Stalmach, U.; Kolshorn, H.; Brehm, I.; Meier, H., *Liebigs Ann.* **1996**, 1449; (b) Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H., *Acta Polymer* **1997**, *48*, 379.
6. Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J., *Advanced Materials* **2007**, *19* (2), 173.
7. (a) Jestin, I.; Frère, P.; Blanchard, J.; Roncali, J., *Angew. Chem. Int. Ed* **1998**, *37*, 942; (b) Jestin, I.; Frère, P.; Mercier, N.; Levillain, E.; Stiévenard, D.; Roncali, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150.
8. (a) Bredas, J. L.; Street, G. B., *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309; (b) van Haare, J. A. E. H.; Havinga, E. E.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A., J.; Cornil, J.; Bredas, J. L., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509.
9. Nishinaga, T.; Tateno, M.; Fujii, M.; Fujita, W.; Takase, M.; Iyoda, M., *Org. Lett.* **2010**, *12* (23), 5374.
10. (a) Karafiloglou, P., *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 816; (b) Borden, W. T.; Iwamura, H.; Berson, J. A., *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 109; (c) Borden, W. T., *Diradicals*. Wiley: New York, 1982.
11. Ponce Ortiz, R.; Casado, J.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T.; Viruela, P. M.; Orti, E.; Takimiya, K.; Otsubo, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (47), 9057.
12. (a) Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317; (b) Schleyer, P. v. R.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669; (c) Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P. v. R.; Weber, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.



## C.2.— OLIGÓMEROS DE TIENILENOVINILENO FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS PERCLOROTRIFENILMETILOS (PTM•—nTV—•PTM)

INTRODUCCIÓN .....	145
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	146
Espectroscopia de Absorción UV—Vis—NIR. ....	146
ESTRUCTURA MOLECULAR.....	149
Espectroscopia Raman.....	149
CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS .....	150
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	150
Electroquímica. ....	150
Espectroelectroquímica UV—Vis—NIR.....	150
Espectroscopia de Absorción UV—Vis—NIR de [PTM—nTV—PTM] <sup>•-</sup> a Temperatura Variable. ....	154
ESTRUCTURA MOLECULAR.....	155
Espectroscopia Raman de Cationes Radicales y Dicationes.....	155
Espectroscopia Raman de Aniones Radicales y Dianiones.....	157
CONCLUSIONES .....	158
REFERENCIAS.....	159



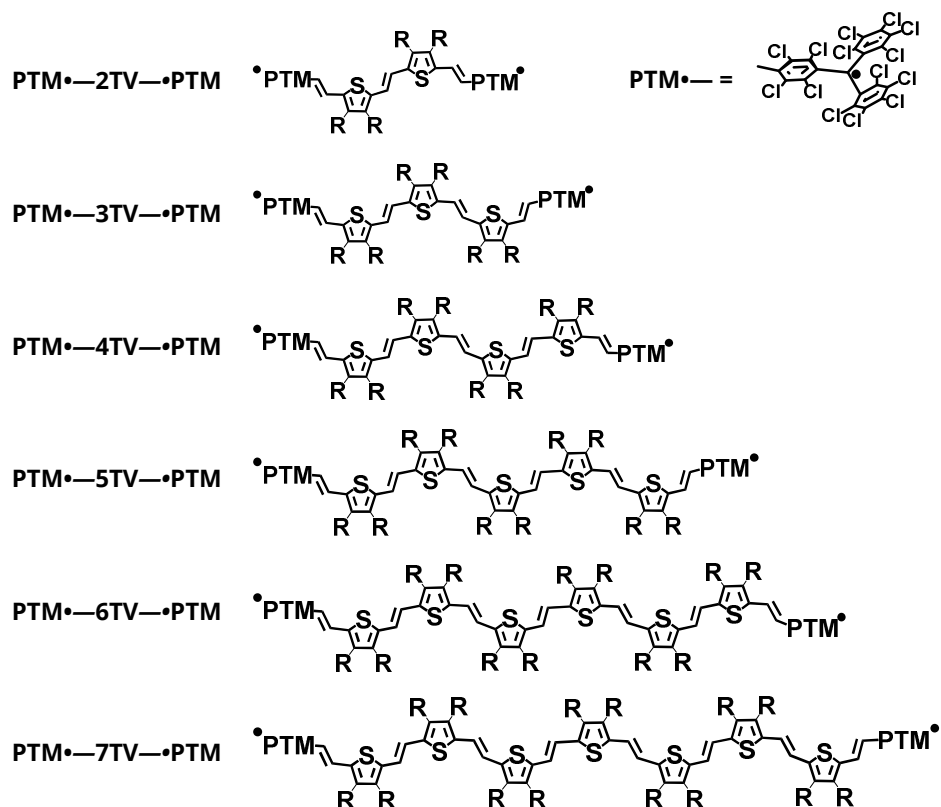


Figura C.2- 1 Estructuras químicas de la serie PTM•—nTV—•PTM, con R = hexilos.

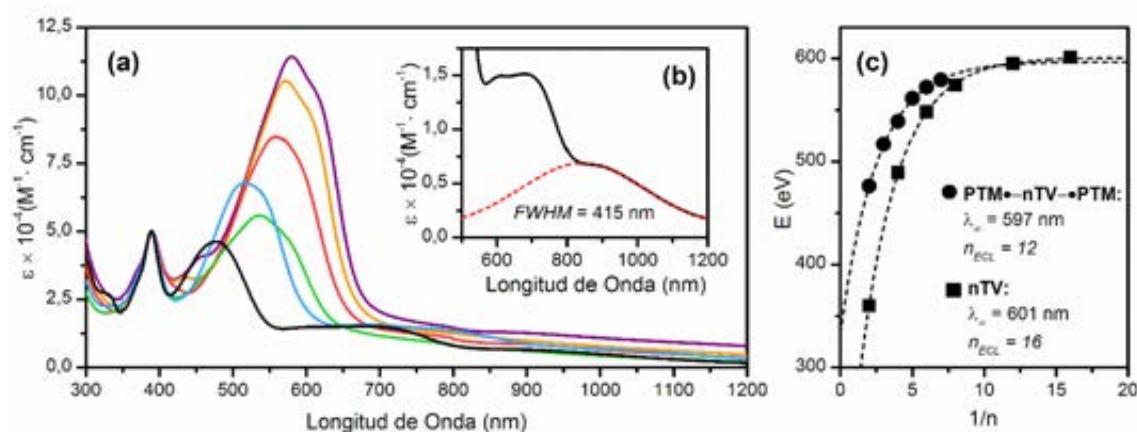
## INTRODUCCIÓN

La unidad de perclorotrifenilmetilo (•PTM, Figura C.2- 1) se define como un radical orgánico neutro de gran estabilidad térmica y química<sup>1</sup>. La repulsión estérica existente entre los átomos de Cl de las posiciones *orto*— de los tres anillos perclorados, le confiere a este voluminoso grupo una disposición en hélice, protegiendo al átomo de C ( $sp^2$ ) central, de alta densidad de espín. Los grupos •PTM han sido utilizados como grupos terminales en interruptores<sup>2</sup> e hilos moleculares<sup>3</sup>.

El último capítulo de la Sección C. Flexibilidad Estructural, está dedicado a la caracterización estructural de la serie PTM•—nTV—•PTM, como paso previo al estudio de fenómenos de valencia

mixta (MV), que serán desarrollados en la Sección D. La familia está constituida por oligómeros de tienilenovinileno (nTV), desde el dímero (dos anillos de tiofeno, seis enlaces C=C conjugados) hasta el heptámero (siete anillos de tiofeno y 22 enlaces C=C conjugados), cuyas posiciones  $\alpha$ ,  $\omega$ — han sido funcionalizadas con grupos •PTM, (Figura C.2- 1).

En primer lugar se valorará la incidencia de los grupos aceptores sobre el estado electrónico fundamental de los oligómeros de nTV en estado neutro. En segundo lugar se analizarán las estructuras, tanto electrónica como molecular, de las distintas especies cargadas, derivadas de la oxidación y la reducción de los oligómeros neutros.



**Figura C.2- 2** (a) Espectros de absorción UV—Vis—NIR en función de la absorptividad molar,  $\epsilon$  ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), de la serie **PTM•—nTV—•PTM** (**PTM•—2TV—•PTM**: negro, **PTM•—3TV—•PTM**: azul, **PTM•—4TV—•PTM**: verde, **PTM•—5TV—•PTM**: rojo, **PTM•—6TV—•PTM**: naranja y **PTM•—7TV—•PTM**: morado), registrados a temperatura ambiente en disolución de DCM. (b) Vista en detalle de la región NIR del espectro de absorción electrónica de **PTM•—2TV—•PTM**, junto al ajuste a una banda gaussiana de la banda IV—CT (línea discontinua roja) (c) Máximos de absorción electrónica (nm) de la serie **PTM•—nTV—•PTM** (círculos) y **nTV**<sup>4</sup> (cuadrados) frente al número de unidades que constituyen las cadenas (n) y su ajuste a la Ecuación de Meier<sup>5</sup> (línea discontinua) para el cálculo de  $n_{ECL}$ .

**Tabla C.2- 1** Máximos de absorción electrónica (nm) de la serie **PTM•—nTV—•PTM**, respetando la guía de colores asignada en la Figura C.2- 2. Entre paréntesis los máximos relativos a hombros.

<b>PTM•—2TV—•PTM</b>	389, 477, 615, 683, 843
<b>PTM•—3TV—•PTM</b>	389, 515, 685
<b>PTM•—4TV—•PTM</b>	389, 537
<b>PTM•—5TV—•PTM</b>	390, 558
<b>PTM•—6TV—•PTM</b>	390, 571, (602)
<b>PTM•—7TV—•PTM</b>	390, 580, (613)

**Tabla C.2- 2** Valores obtenidos de los ajustes a la Ecuación de Meier de las familias **PTM•—nTV—•PTM** y **nTV**<sup>4</sup>, así como el número de dobles enlaces ( $n(C=C)$ ) asociados a los valores de  $n_{ECL}$  obtenidos.

	<b>PTM•—nTV—•PTM</b>	<b>nTV</b>
$\lambda_{\infty}$ (nm)	597	601
$\Delta\lambda$ (nm)	120	241
$b$	0.39	0.38
$R^2$	0.99764	0.99979
$n_{ECL}$	12	16
$n_{(C=C)}$	37	47

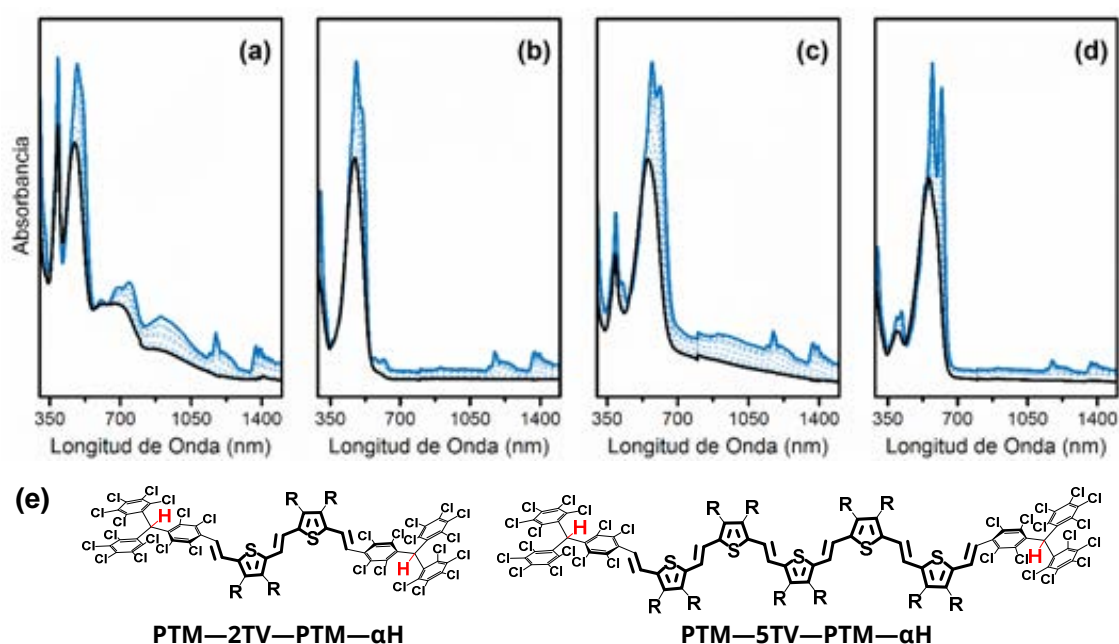
## ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

### Espectroscopia de Absorción UV—Vis—NIR.

La Figura C.2- 2 (a) presenta los espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR, en

disolución de DCM, de la serie **PTM•—nTV—•PTM** neutros en función de la absorptividad molar,  $\epsilon$ . Todos ellos están definidos principalmente por dos bandas. La más energética, de longitud de onda y absorptividad molar constante a lo largo de la serie ( $\lambda_{max} = 389\text{—}390$  nm,  $\epsilon \times 10^{-4} = 5.01 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), se asocia al **•PTM**<sup>3e, 6</sup>. La segunda banda, ligada al esqueleto  $\pi$ —conjugado de tienilenovinileno (TV), aparece a mayor longitud de onda que sus homólogos de la serie **nTV**<sup>4</sup>. Con el aumento de la longitud de la cadena, se observa un desplazamiento de los máximos de absorción de la banda asignada al esqueleto de TV hacia mayor longitud de onda (Tabla C.2- 1). Dicho desplazamiento, cuantificado en 103 nm ( $477 \rightarrow 580$  nm para **PTM•—2TV—•PTM**  $\rightarrow$  **PTM•—7TV—•PTM**), debe ser asociado al incremento del número de  $\pi$ —electrones en la cadena, de acuerdo a la ganancia de tres nuevos dobles enlaces que supone la adición de cada unidad de TV (Figura C.2- 1).

Los valores de absorptividad molar de la banda asociada al esqueleto de TV, a lo largo de la serie son  $\epsilon \times 10^{-4}$  ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ): **PTM•—2TV—•PTM**: 4.63, **PTM•—3TV—•PTM**: 6.78, **PTM•—4TV**



**Figura C.2- 3** Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR de: (a) **PTM•—2TV—•PTM**, (b) **PTM•—2TV—PTM—αH**, (c) **PTM•—5TV—•PTM** y (d) **PTM•—5TV—PTM—αH**, registrados en disolución de 2Me—THF desde temperatura ambiente (300 K, línea continua negra) a baja temperatura (78 K, línea continua azul) a intervalos de 50 K (líneas discontinuas). (e) Estructuras químicas de **PTM•—2TV—PTM—αH** y **PTM•—5TV—PTM—αH**, con los átomos de H sobre los grupos •PTM destacados en rojo.

**Tabla C.2- 3** Máximos de absorción (nm) de **PTM•—2TV—•PTM**, **PTM•—2TV—PTM—αH**, **PTM•—5TV—•PTM** y **PTM•—5TV—PTM—αH** a temperatura ambiente (300 K) y baja temperatura (78 K).

	<b>PTM•—2TV—•PTM</b>	<b>PTM•—2TV—PTM—αH</b>	<b>PTM•—5TV—•PTM</b>	<b>PTM•—5TV—PTM—αH</b>
<b>300 K</b>	389, 478, 615, 683	471	390, 553	397, 555
<b>78 K</b>	391, 487 (511), 690, 743, 900	480 (508)	390, 573, 613, 931	397, 418, 573, 620

—•PTM: 5.59, **PTM•—5TV—•PTM**: 8.48, **PTM•—6TV—•PTM**: 10.53 y **PTM•—7TV—•PTM**: 11.43.

Teniendo en cuenta que la variación entre un oligómero de la serie y su inmediatamente superior se reduce a la inclusión de una unidad de TV, era de esperar que las absorptividades molares de esta banda aumentaran de forma progresiva desde el dímero hasta el heptámero.

El análisis en detenimiento de los espectros de absorción electrónica revela que esta variación en la tendencia de absorptividades molares viene acompañada cambios en la región NIR del espectro.

En el caso de **PTM•—2TV—•PTM** pueden apreciarse dos nuevas bandas (Figura C.2- 2 (b)): la primera, con máximos de absorción a 615 y 683 nm y la segunda a 843 nm. Un ajuste con banda tipo gaussiana de ésta última refleja un valor de  $FWHM = 415$  nm. Considerando su perfil espectral, esta banda puede corresponderse a una excitación desde el dador a uno de los aceptores (TV → •PTM), pudiendo ser asociada a un proceso de transferencia de carga intramolecular fotoinducida (ICT, del inglés: *Intramolecular Charge Transfer*). Por ello, esta banda adquiere la denominación de banda IV—CT, (del inglés *Intervalence Charge Transfer*). Por su parte, **PTM•—3TV—•PTM** presenta el máximo de

absorción de la banda IV—CT a 685 nm mientras que en los oligómeros de mayor tamaño esta banda queda prácticamente embebida en la banda asignada al esqueleto de TV, impidiendo su observación.

En la Figura C.2- 2 (c) se representan los máximos de absorción electrónica (nm) de la banda asignada al esqueleto de TV de la serie **PTM•—nTV—•PTM**, frente al número de unidades que constituyen el esqueleto conjugado (n) y su ajuste a la Ecuación de Meier<sup>5, 7</sup>, para el cálculo de la longitud de conjugación efectiva, ( $n_{ECL}$  del inglés: *effective conjugation length*), definida en el Capítulo C.1 (Ecuación [C.1- 1]). Los valores obtenidos del ajuste quedan resumidos en la Tabla C.2- 2, donde se muestran, de forma complementaria, los datos del ajuste para la serie **nTV** hallados en el capítulo anterior (Tabla C1.-1).

De la Figura C.2- 2 puede deducirse que la inclusión de los aceptores de •PTM provoca un aumento de la deslocalización electrónica a través del esqueleto  $\pi$ —conjugado en los oligómeros de menor tamaño de la familia **PTM•—nTV—•PTM (2TV  $\rightarrow$  PTM•—2TV—•PTM: 360  $\rightarrow$  477 nm)**. Este efecto disminuye con el aumento de la longitud del puente conjugado hasta confluir las dos series prácticamente en el mismo valor de  $\lambda_{\infty}$  (597 y 601 nm). Sin embargo, la familia **PTM•—nTV—•PTM** alcanza dicho valor con una rapidez superior, de acuerdo a los valores de  $b$  obtenidos (0.39 > 0.38, Tabla C.2- 2) e implicando un menor número de enlaces C=C ( $n_{(C=C)} = 37$  y 47 para **PTM•—nTV—•PTM** y **nTV** respectivamente).

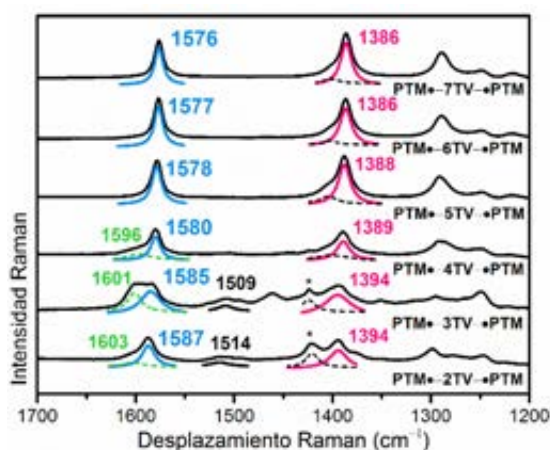
Con el fin de profundizar en el análisis de los espectros de absorción electrónica de la serie **PTM•—nTV—•PTM** se decidió realizar un estudio de los mismos a temperatura variable. La Figura C.2- 3 muestra los espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR de **PTM•—2TV—•PTM** y **PTM•—5TV—•PTM**, como ejemplos representativos de oligómeros de puente corto y

largo respectivamente, obtenidos de 300  $\rightarrow$  78 K, a intervalos de 50 K, en disolución de 2Me—THF. De forma complementaria se presentan los espectros absorción electrónica de **PTM•—2TV—PTM— $\alpha$ H** y **PTM•—5TV—PTM— $\alpha$ H** en los que el carácter radical de la unidad •PTM queda anulado por la adición de átomos de H (Figura C.2- 3 (e)). En la Tabla C.2- 3 se resumen los máximos de absorción electrónica de los espectros inicial y final de los cuatro oligómeros.

A temperatura ambiente la banda asignada al esqueleto de TV presenta en todos los casos un hombro a alta longitud de onda, que se resuelve en un nuevo máximo bien definido al disminuir la temperatura. La estructuración de la banda vinculada al del esqueleto de TV con la disminución de temperatura, tal y como se observó en la Sección B dedicada a la serie **nEDOTV**<sup>8</sup>, es una propiedad conocida en oligómeros de tienilenovinileno. Su explicación reside en la amplia distribución de conformeros moleculares existentes a temperatura ambiente como consecuencia de la posibilidad de torsión alrededor de los diedros de los grupos vinileno. A medida que desciende la temperatura, la distribución de conformeros varía, poblando mayoritariamente el conformero más bajo en energía, que se asocia a aquella estructura de mayor planaridad.

El enfriamiento provoca la resolución de la banda IV—CT de **PTM•—2TV—•PTM** y **PTM•—5TV—•PTM** permitiendo, en el último caso, la asignación de su máximo de absorción a 931 nm. Sin embargo, dada la intensidad de las fuerzas coulombicas que participan en este tipo de excitaciones de carácter ICT, la anchura de las bandas IV—CT no se ve afectada por la disminución de la temperatura. Además, las bandas de absorción asociadas al •PTM permanecen inalterables como consecuencia de la rigidez de la unidad, origen de su estabilidad cinética<sup>9</sup>.





**Figura C.2-4** Espectros Raman normalizados de la serie **PTM•—nTV—•PTM**, registrados en disoluciones de DCM a temperatura ambiente bajo condiciones de resonancia ( $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$  salvo para **PTM•—2TV—•PTM**, donde  $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ ). Los valores de frecuencias de los espectros experimentales han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl-PTM}}$  (verde),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{PTM}}$  (negro) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Th}}$  (rosa). (\*) hace referencia a bandas del disolvente.

Finalmente, en los oligómeros de **PTM•—nTV—•PTM— $\alpha$ H**, la supresión del carácter aceptor de carbono radicalario de •PTM supone la anulación de la *ICT*, tal y como se deduce de la desaparición de la banda *IV—CT* en la región NIR de los espectros de absorción electrónica (Figura C.2- 3 (b) y (d)).

## ESTRUCTURA MOLECULAR

**Espectroscopia Raman.** La Figura C.2- 4 presenta los espectros Raman de la serie **PTM•—nTV—•PTM**, registrados a temperatura ambiente en disolución de DCM bajo condiciones de resonancia ( $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$  salvo para **PTM•—2TV—•PTM** donde  $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ ). A la vista de la figura, el análisis de la estructura molecular de los oligómeros **PTM•—nTV—•PTM** puede realizarse en función de las bandas localizadas en las tres regiones espectrales relevantes: (i) 1610—1570  $\text{cm}^{-1}$ , (ii) alrededor de 1510  $\text{cm}^{-1}$  y (iii) 1395—1385  $\text{cm}^{-1}$ .

Entre 1610—1570  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda de

gran intensidad que se traslada 11  $\text{cm}^{-1}$  desde **PTM•—2TV—•PTM**  $\rightarrow$  **PTM•—7TV—•PTM** (1587  $\rightarrow$  1576  $\text{cm}^{-1}$ ). Ésta se asocia a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul) y su desplazamiento refleja el incremento progresivo de la  $\pi$ -conjugación en el estado fundamental, como consecuencia del aumento del número de  $\pi$ -electrones. En los miembros más cortos, esta banda presenta una segunda componente que también se desplaza hacia menor frecuencia con el aumento de la longitud esqueleto  $\pi$ -conjugado (1603  $\rightarrow$  1596  $\text{cm}^{-1}$  para **PTM•—2TV—•PTM**  $\rightarrow$  **PTM•—4TV—•PTM**) hasta desaparecer, embebida en la banda de  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ , a partir de **PTM•—5TV—•PTM**. Dicha componente debe corresponderse con la  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los grupos vinileno que enlazan las unidades de •PTM, con la cadena principal de TV,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl-PTM}}$  (verde).

Alrededor de 1510  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda en los espectros de **PTM•—2TV—•PTM** y **PTM•—3TV—•PTM**, concretamente a 1514 y 1509  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, vinculada a las unidades de •PTM,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{PTM}}$  (negro), de acuerdo con trabajos previos del grupo de investigación<sup>10</sup>. Al igual que ocurre con  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl-PTM}}$ , esta banda se detecta únicamente en los oligómeros más cortos.

Finalmente, entre 1395 y 1385  $\text{cm}^{-1}$  destaca la banda relativa a la vibración de tensión del enlace C=C de los anillos de tiofeno,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Th}}$  (rosa), que se desplaza 8  $\text{cm}^{-1}$  con el aumento del tamaño molecular: 1394  $\rightarrow$  1386  $\text{cm}^{-1}$  para **PTM•—2TV—•PTM**  $\rightarrow$  **PTM•—7TV—•PTM**.

De la comparación de las bandas asociadas a los modos normales  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Th}}$ , se deduce la mayor sensibilidad de las primeras al aumento de la  $\pi$ -conjugación, probablemente como consecuencia de la aromaticidad que caracteriza a los anillos de tiofeno. Comparando el espectro Raman de **PTM•—4TV—•PTM** con el de su análogo sin grupos aceptores, **4TV**<sup>8</sup>, puede observarse cómo las bandas asignadas a los

**Tabla C.2- 4** Potenciales electroquímicos (en V vs. Ag/AgCl) de la serie **PTM•—nTV—•PTM** obtenidos a partir de medidas de CV en DCM con 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> con velocidad de escaneo de 100 mV/s. <sup>(a)</sup> reducción del •PTM y <sup>(b)</sup> oxidación del •PTM

<b>PTM•—nTV—•PTM</b>	<b>E<sub>1</sub><sup>1</sup></b>	<b>E<sub>1/2</sub><sup>1</sup></b>	<b>E<sub>1/2</sub><sup>2</sup></b>	<b>E<sub>1/2</sub><sup>3</sup></b>	<b>E<sub>1/2</sub><sup>4</sup></b>
<b>2</b>	-0.21 <sup>(a)</sup>	+0.75	+1.35	+1.78 <sup>(b)</sup>	—
<b>3</b>	-0.23 <sup>(a)</sup>	+0.59	+1.01	—	—
<b>4</b>	-0.29 <sup>(a)</sup>	+0.45	+0.71	+1.23	—
<b>5</b>	-0.31 <sup>(a)</sup>	+0.47	+0.65	+1.10	—
<b>6</b>	-0.30 <sup>(a)</sup>	+0.39	+0.51	+0.87	+1.29
<b>7</b>	-0.43 <sup>(a)</sup>	+0.28	+0.39	+0.69	+0.92

a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{th}}$  sufren un desplazamiento generalizado hacia menores frecuencias como consecuencia de la incorporación de los grupos •PTM: 1593  $\rightarrow$  1580  $\text{cm}^{-1}$  (13  $\text{cm}^{-1}$ ) y 1418  $\rightarrow$  1389  $\text{cm}^{-1}$  (29  $\text{cm}^{-1}$ ) respectivamente. De este modo se pone de manifiesto el papel de los grupos aceptores en la mejora de la conjugación  $\pi$ —electrónica, más acusado en los anillos de tiofeno (13 vs. 29  $\text{cm}^{-1}$ ), probablemente debido a la mayor riqueza electrónica en ellos.

## CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Electroquímica.** Se realizaron medidas de voltametría cíclica (CV) en DCM, empleando como electrolito de fondo disoluciones 0.1 M de TBAPF<sub>6</sub>, con una velocidad de escaneo de 100 mV/s. Bajo estas condiciones, **PTM•—2TV—•PTM** presentó un proceso de reducción reversible a -0.21 V (vs. Ag/AgCl), correspondiente a la generación del anión de •PTM. También se observan tres procesos de oxidación, siendo dos de ellos reversibles, relativos a puente de TV y el último posiblemente a la generación del catión de •PTM a +1.78 V. Con el aumento de la longitud de la cadena, el valor del potencial relativo a la generación del anión del •PTM aumenta ligeramente: -0.21  $\rightarrow$  +0.43 V para **PTM•—2TV—•PTM**  $\rightarrow$  **PTM•—7TV—•PTM**. Con respecto al esqueleto conjugado de TV, la adición de unidades conduce al aumento de estados redox

accesibles, de acuerdo a los datos resumidos en la Tabla C.2- 4.

### Espectroelectroquímica UV—Vis—NIR.

Desde la Figura C.2- 5 hasta la Figura C.2- 10 se muestran los procesos de (a) oxidación y (b) reducción UV—Vis—NIR de los oligómeros de la serie **PTM•—nTV—•PTM**. Éstos fueron generados a temperatura ambiente, a partir de medidas de espectroelectroquímica UV—Vis—NIR, registrando los espectros a potenciales constantes en intervalos de  $\pm 15$  mV, en disoluciones  $10^{-3}$  M DCM/ 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. La Tabla C.2- 5 resume los máximos de las bandas de absorción (nm) de las especies obtenidas. (Ver *Anexo III* para los procesos en detalle).

Todos los procesos fueron repetidos químicamente mediante la adición controlada de una disolución  $10^{-3}$  M de FeCl<sub>3</sub>, en el caso de la oxidación, y disoluciones equimolares de TBAOH en la reducción, obteniendo idénticos resultados.

Para abordar esta sección es necesario recordar la asignación de las bandas de los espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR, realizada a partir de la Figura C.2- 2 (a) para la serie **PTM•—nTV—•PTM** neutros: (i) las bandas a 389—390 nm se asociaron al •PTM y (ii) las bandas de absorción con máximo a 477  $\rightarrow$  580 nm para **PTM•—2TV—•PTM**  $\rightarrow$  **PTM•—7TV—•PTM** fueron asignadas al esqueleto de TV. Según la naturaleza del proceso electroquímico que se realice, se verá afectada una u otra banda.

III. (C.2) Oligómeros de Tienilenovinileno Funcionalizados con Grupos Perclorotrifetilmetilo (PTM•—nTV—•PTM)

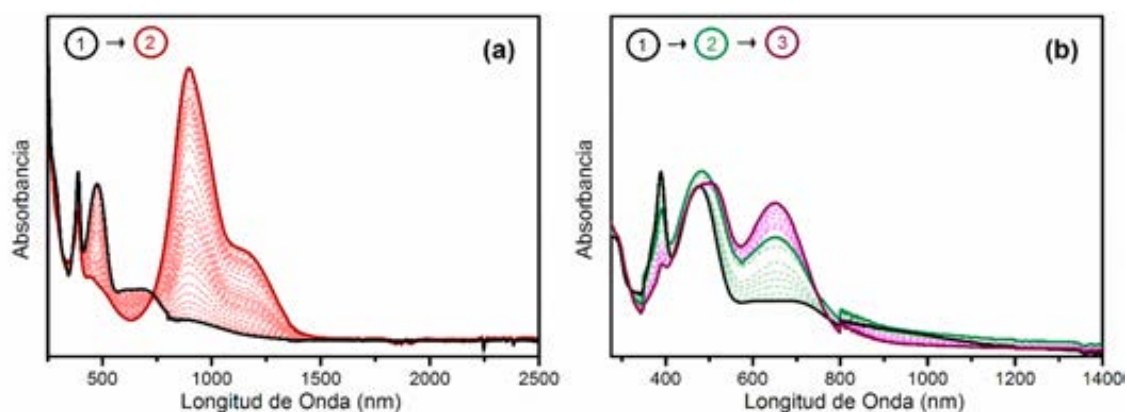


Figura C.2- 5 PTM•—2TV—•PTM: Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV-Vis-NIR: (a) oxidación y (b) reducción. PTM•—2TV—•PTM: negro, [PTM•—2TV—•PTM]•+: rojo, [PTM•—2TV—•PTM]•-: verde y [PTM•—2TV—•PTM]2-: morado.

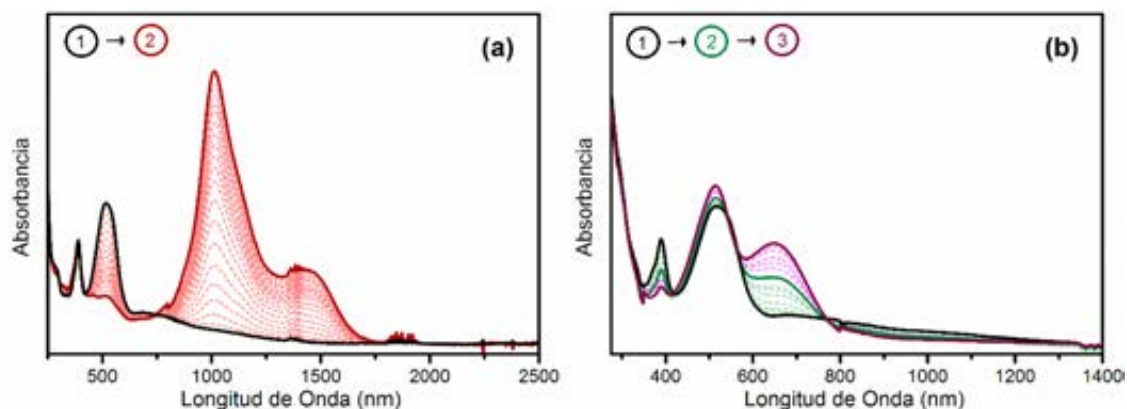


Figura C.2- 6 PTM•—3TV—•PTM: Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV-Vis-NIR: (a) oxidación y (b) reducción. PTM•—3TV—•PTM: negro, [PTM•—3TV—•PTM]•+: rojo, [PTM•—3TV—•PTM]•-: verde y [PTM•—3TV—•PTM]2-: morado.

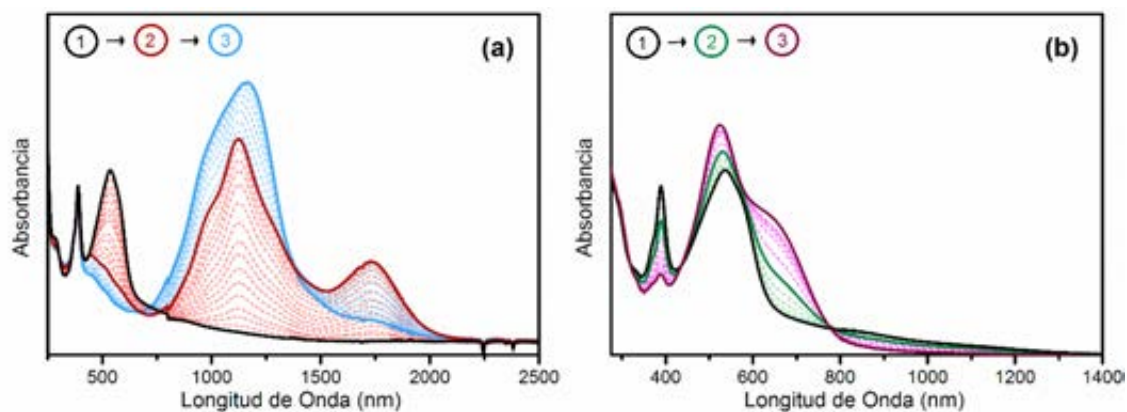
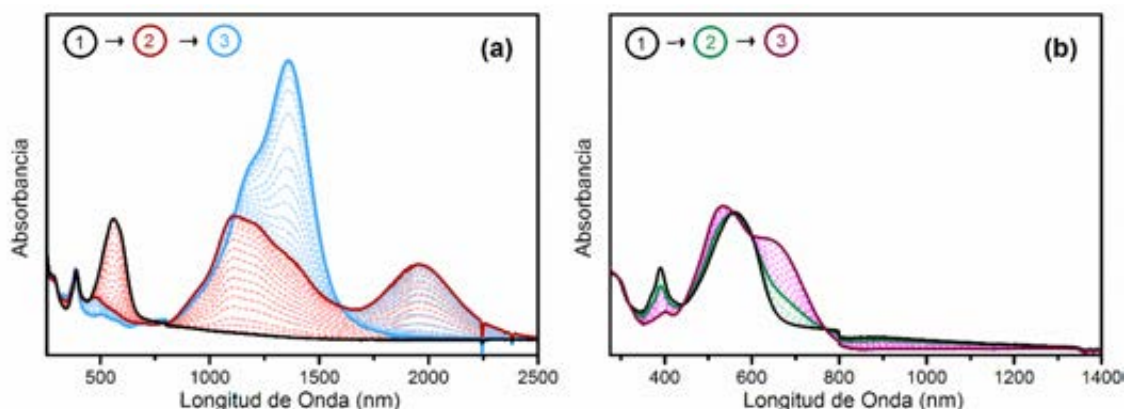
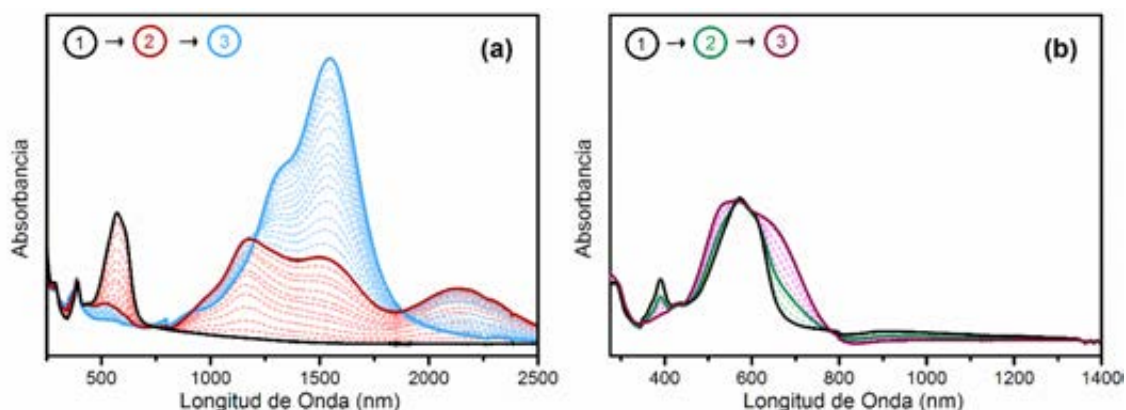


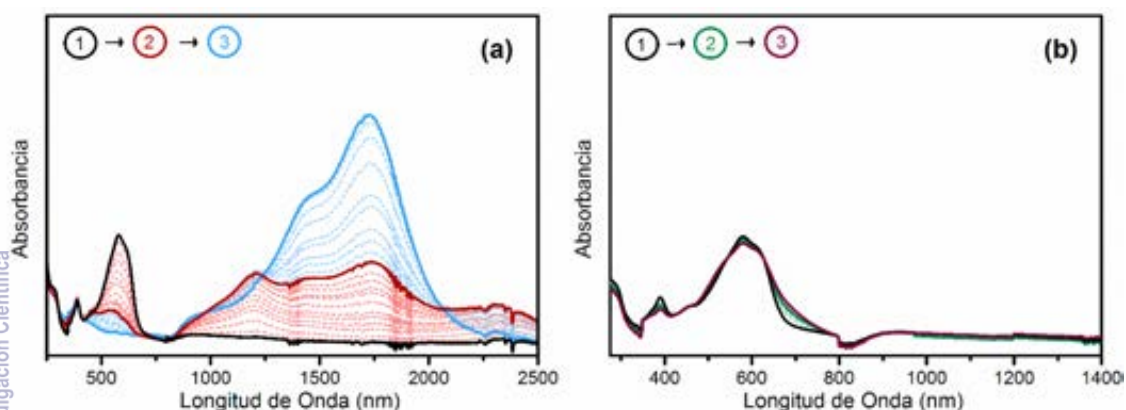
Figura C.2- 7 PTM•—4TV—•PTM: Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV-Vis-NIR: (a) oxidación y (b) reducción. PTM•—4TV—•PTM: negro, [PTM•—4TV—•PTM]•+: rojo, [PTM•—4TV—•PTM]•-: verde y [PTM•—4TV—•PTM]2-: morado.



**Figura C.2- 8** PTM•—5TV—•PTM: Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV-Vis-NIR: (a) oxidación y (b) reducción. PTM•—5TV—•PTM: negro, [PTM•—5TV—•PTM]•+: rojo, [PTM•—5TV—PTM]•-: verde y [PTM—5TV—PTM]2-•-: morado.



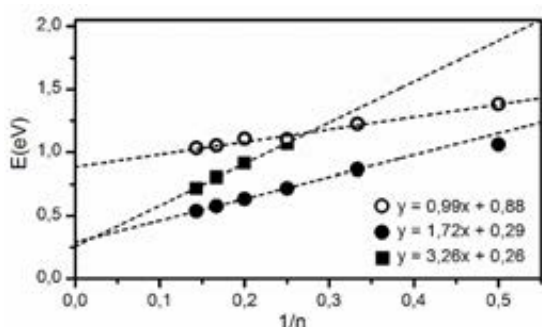
**Figura C.2- 9** PTM•—6TV—•PTM: Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV-Vis-NIR: (a) oxidación y (b) reducción. PTM•—6TV—•PTM: negro, [PTM•—6TV—•PTM]•+: rojo, [PTM•—6TV—PTM]•-: verde y [PTM—6TV—PTM]2-•-: morado.



**Figura C.2- 10** PTM•—7TV—•PTM: Espectros de absorción electrónica obtenidos a través de medidas de espectroelectroquímica UV-Vis-NIR: (a) oxidación y (b) reducción. PTM•—7TV—•PTM: negro, [PTM•—7TV—•PTM]•+: rojo, [PTM•—7TV—PTM]•-: verde y [PTM—7TV—PTM]2-•-: morado.

**Tabla C.2- 5** Máximos de absorción (nm) de las especies cargadas generadas a través de medidas de espectroelectroquímica UV-Vis-NIR de la serie PTM•—nTV—•PTM. Entre ( ) máximos de absorción correspondientes a hombros.

PTM•—nTV—•PTM	[PTM•—2TV—PTM] <sup>2+</sup> -	[PTM•—2TV—PTM] <sup>•+</sup> -	PTM•—2TV—•PTM	[PTM•—2TV—•PTM] <sup>•+</sup> +	[PTM•—2TV—•PTM] <sup>2+</sup> +
2	505, 652	485, 650	389, 478, 615, 683, 900	389, 898 (1171)	—
3	514, 649	514, 651	389, 517, 685	389, 1014, 1433	—
4	524, 643	530, 672	389, 538	389, 1125, 1729	390, 1161
5	528, 655	557	390, 561	390, 1121 (1225, 1388), 1955	390, (1171) 1358
6	540, 657	571	390, 571	390, 1178 (1517), 2146	390, (1311) 1547
7	581	580	390, 580	390, 1200 (1738), 2306	390, (1432) 1728



**Figura C.2- 11** Máximos de absorción (eV), frente a  $1/n$ , relativos a las bandas:  $R1$ , más energética (círculos blancos) y  $R2$ , menos energética (círculos negros) de los cationes radicales [PTM•—nTV—•PTM]<sup>•+</sup> y de los dicaciones (cuadrados) [PTM•—nTV—•PTM]<sup>2+</sup>, junto con sus respectivos ajustes de regresión lineal.

La oxidación de los compuestos birradicales neutros (PTM•—nTV—•PTM, negro) provoca la desaparición de la banda asignada al esqueleto de TV, dando paso a una nueva especie definida por dos bandas situadas en la región Vis—NIR del espectro, consistente con la especie catión radical, ([PTM•—nTV—•PTM]<sup>•+</sup>, rojo). Por su parte, la banda vinculada al •PTM permanece prácticamente inalterada, de acuerdo con la nomenclatura elegida para la especie, [PTM•—nTV—•PTM]<sup>•+</sup>, en la que se respeta el carácter radical de ambos centros redox.

Continuando con el proceso de oxidación, a partir del tetrámero ([PTM•—4TV—•PTM]<sup>•+</sup>), las bandas de relativas al catión radical evolucionan, a través de puntos isobésticos bien definidos, hasta una

única banda, consistente la generación de un dicación<sup>11</sup> ([PTM•—nTV—•PTM]<sup>2+</sup>, azul). En vista de los resultados obtenidos, la espectroscopia de absorción electrónica UV—Vis—NIR parece indicar la formación de una estructura quinoide típica para los dicaciones, con distinto tamaño dependiendo de la longitud del esqueleto conjugado de TV. Este hecho se explica en base al carácter aceptor de los grupos •PTM, que confina las cargas positivas hacia las zonas centrales de las cadenas. Tanto las bandas de los cationes radicales como las de los dicaciones se desplazan a mayor longitud de onda a medida que aumenta la longitud del puente  $\pi$ —conjugado.

La Figura C.2- 11 representa el ajuste de regresión lineal, frente a  $1/n$ , de los máximos de absorción de las bandas:  $R1$ , la más energética (círculos blancos) y  $R2$ , la menos energética (círculos negros) de los cationes radicales [PTM•—nTV—•PTM]<sup>•+</sup> y de los dicaciones (cuadrados) [PTM•—nTV—•PTM]<sup>2+</sup> ( $R^2 > 0,99$  en todos los casos). De acuerdo con las tendencias halladas:  $R1 = 0,99$  eV y  $R2 = 1,72$  eV de [PTM•—nTV—•PTM]<sup>•+</sup> y 3,26 eV de [PTM•—nTV—•PTM]<sup>2+</sup>, puede advertirse una mayor conjugación en las especies dicatónicas, debido a la acentuación del carácter quinoide en los tiofenos.

Concluido el estudio de las especies de carga positiva, se describen los procesos de reducción

para la serie **PTM•—nTV—•PTM**, mostrados Figura C.2- 5 (b) hasta la Figura C.2- 10 (b). Los máximos de absorción (nm) de las nuevas especies generadas se resumen en la Tabla C.2- 5. A diferencia de los procesos anteriores, en esta ocasión las bandas asignadas al •PTM (389 — 390 nm) son las afectadas principalmente por la inyección de carga negativa, mientras que las asociadas al esqueleto de TV permanecerán inalteradas.

En todos los casos, la familia **PTM•—nTV—•PTM** presenta dos procesos de reducción, como consecuencia de la estabilización de una carga negativa en cada uno de los grupos aceptores (•PTM). En el primer proceso se produce la reducción de uno de los centros redox. La forma más correcta de describir esta transición es: **PTM•—nTV—•PTM** → **PTM•—nTV—PTM<sup>-</sup>**. Sin embargo, una vez aclarada la contribución de los grupos aceptores con respecto a la carga negativa, los aniones radicales de la serie serán denominados como **[PTM—nTV—PTM]<sup>-</sup>** (verde), a fin de mantener la nomenclatura establecida a lo largo de la presente Tesis Doctoral. La localización/deslocalización de la carga en la cadena o entre los grupos aceptores de **[PTM—nTV—PTM]<sup>-</sup>** será analizada en términos de fenómenos de valencia mixta (MV) en la Sección D del Bloque III. *Discusión de Resultados*.

Ya en el segundo proceso, ambos centros quedarán cargados negativamente, dando lugar a la especie dianión (morado), **[PTM—nTV—PTM]<sup>2-</sup>** → **[PTM—nTV—PTM]<sup>2-</sup>**.

De los procesos de reducción de la serie **PTM•—nTV—•PTM** deben destacarse tres hechos:

(i) La generación de **[PTM—nTV—PTM]<sup>-</sup>** y **[PTM—nTV—PTM]<sup>2-</sup>** se asocia a la aparición de nuevas bandas de absorción, definidas a través de puntos isobéuticos, en la región Vis del espectro de absorción electrónica.

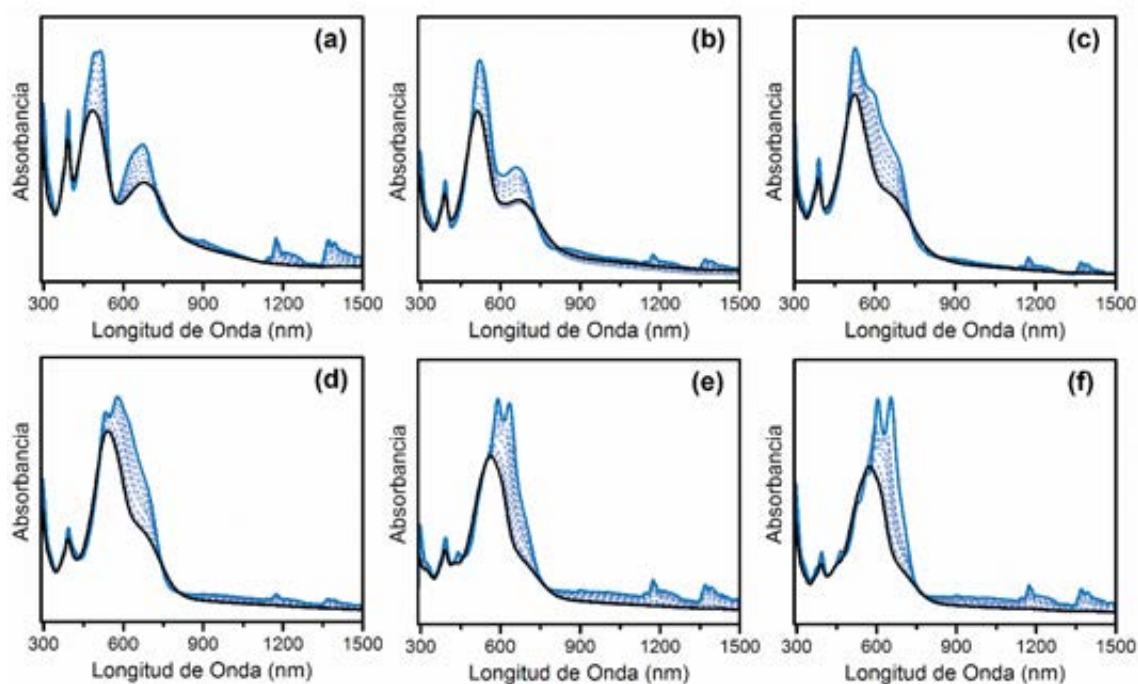
(ii) Se observa la completa desaparición de la banda asignada a la transición monoelectrónica *HOMO* → *SOMO* de •PTM neutro cuando los dos centros radicales han sido reducidos a aniones (**[PTM—nTV—PTM]<sup>2-</sup>**)<sup>3e</sup>.

(iii) La banda *IV—CT* asignada a la transferencia TV → •PTM, con máximo de absorción a 843 nm en el caso de **PTM•—2TV—•PTM** (Figura C.2- 2 (b)), también desaparece completamente con la formación del **[PTM—nTV—PTM]<sup>2-</sup>**, por lo que se prueba su vinculación a un fenómeno *ICT*.

**Espectroscopia de Absorción UV—Vis—NIR de [PTM—nTV—PTM]<sup>-</sup> a Temperatura Variable.** Dada la relevancia que adquirirán los aniones radicales de la serie **PTM•—nTV—•PTM**, **[PTM—nTV—PTM]<sup>-</sup>**, en la Sección D del Bloque III. *Discusión de Resultados*, donde se describirán los fenómenos de valencia mixta (MV), se quiso ahondar en la caracterización de la estructura electrónica de los mismos mediante su análisis en función, en este caso, de la temperatura.

La Figura C.2- 12 presenta los espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR de la serie **[PTM—nTV—PTM]<sup>-</sup>** registrados en disolución de 2Me—THF a temperatura variable (300 → 78 K a intervalos de 50 K). Las especies **[PTM—nTV—PTM]<sup>-</sup>** fueron generadas previamente por vía química, mediante la adición controlada de cantidades equimolares de TBAOH.

En los casos de **[PTM—2TV—PTM]<sup>-</sup>** y **[PTM—3TV—PTM]<sup>-</sup>** (Figura C.2- 12 (a) y (b) respectivamente) las bandas principales de los espectros permanecen prácticamente inalteradas con la variación de temperatura. Este hecho sugiere la total rigidificación del puente π—conjugado, a consecuencia de la configuración quinoida que adquiere una parte importante de los anillos de tiofeno del puente.



**Figura C.2- 12** Espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR de la serie  $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{\bullet-}$  en disolución de 2Me—THF, registrados a temperatura variable desde 300 K (línea continua negra) hasta 78 K (línea continua azul) a intervalos de 50 K (líneas discontinuas azules). (a)  $[\text{PTM}\bullet\text{—}2\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{\bullet-}$ , (b)  $[\text{PTM}\bullet\text{—}3\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{\bullet-}$  (c)  $[\text{PTM}\bullet\text{—}4\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{\bullet-}$  (d)  $[\text{PTM}\bullet\text{—}5\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{\bullet-}$  (e)  $[\text{PTM}\bullet\text{—}6\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{\bullet-}$  y (f)  $[\text{PTM}\bullet\text{—}7\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{\bullet-}$ .

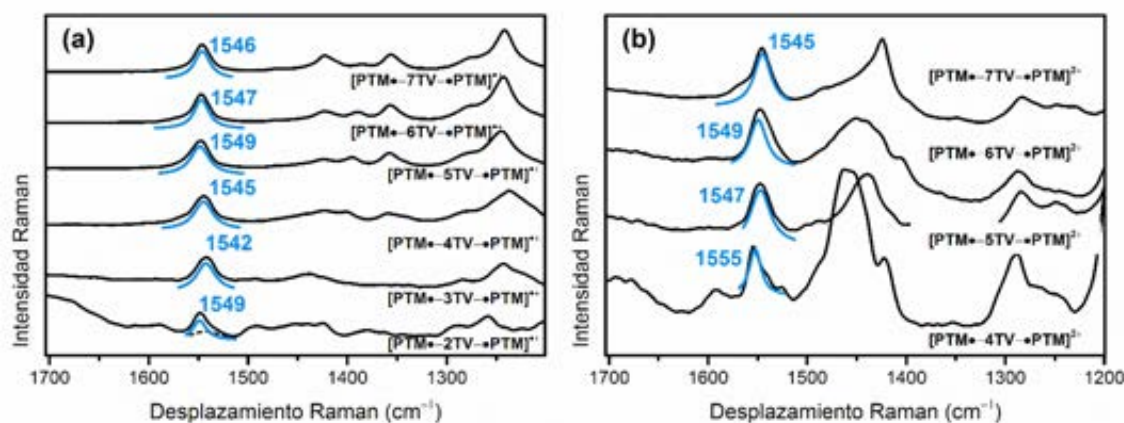
Sin embargo, en los oligómeros de mayor tamaño ( $n \geq 4$ , Figura C.2- 12 (c) — (d)) se observa la resolución de la estructura vibrónica asignada al esqueleto conjugado de TV. La estructuración de esta banda para los aniones radicales con  $n \geq 4$ , junto con la intensificación de la banda IV—CT, pone de manifiesto la gran relevancia del efecto conformacional del esqueleto en los fenómenos de MV de  $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{\bullet-}$ .

### ESTRUCTURA MOLECULAR

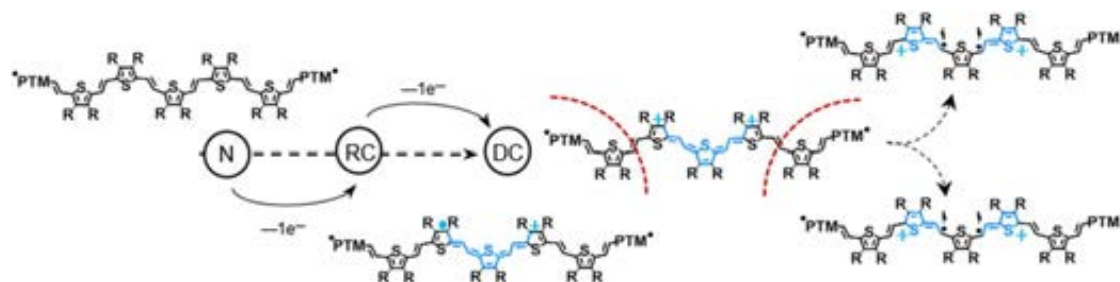
**Espectroscopia Raman de Cationes Radicales y Dicationes.** La Figura C.2- 13 presenta los espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm) de: (a) cationes radicales, ( $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+}$ ) y (b) dicationes ( $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+}$ ,  $n = 4\text{—}7$ ) registrados en disolución de DCM a temperatura ambiente. Las especies cargadas fueron generadas previamente mediante la

adición controlada de  $\text{FeCl}_3$ .

Los espectros de  $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+}$ , están dominados por una banda emplazada a  $1550\text{—}1540$   $\text{cm}^{-1}$ , asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ . De la comparación  $\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}$  vs.  $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+}$ , puede apreciarse cómo la generación de los cationes radicales implica un drástico desplazamiento de esta banda hacia menores frecuencias:  $\text{PTM}\bullet\text{—}2\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM} \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}2\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+} = 1587 \rightarrow 1549$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{PTM}\bullet\text{—}3\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM} \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}3\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+} = 1585 \rightarrow 1542$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{PTM}\bullet\text{—}4\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM} \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}4\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+} = 1580 \rightarrow 1545$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{PTM}\bullet\text{—}5\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM} \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}5\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+} = 1578 \rightarrow 1549$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{PTM}\bullet\text{—}6\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM} \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}6\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+} = 1577 \rightarrow 1547$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{PTM}\bullet\text{—}7\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM} \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}7\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+} = 1576 \rightarrow 1546$   $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura C.2- 13** (a) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$ ) de  $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^+$  registrados en disolución de DCM (b) Espectros FT—Raman ( $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$ ) de  $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+}$ . Todos los espectros fueron registrados a temperatura ambiente. Los valores de frecuencias han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul).



**Figura C.2- 14** Representación cualitativa de la evolución estructural de las especies oxidadas: neutro (N), catión radical (RC) y dicatión (DC), particularizado en el caso de  $[\text{PTM}\bullet\text{—}5\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]$ .

Este hecho resulta del debilitamiento del espaciador vinilénico ( $\text{C}=\text{C}=\text{C} \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ), debido a la generación del segmento de anillos quinoides de tiofeno (ver Figura C.2- 14).

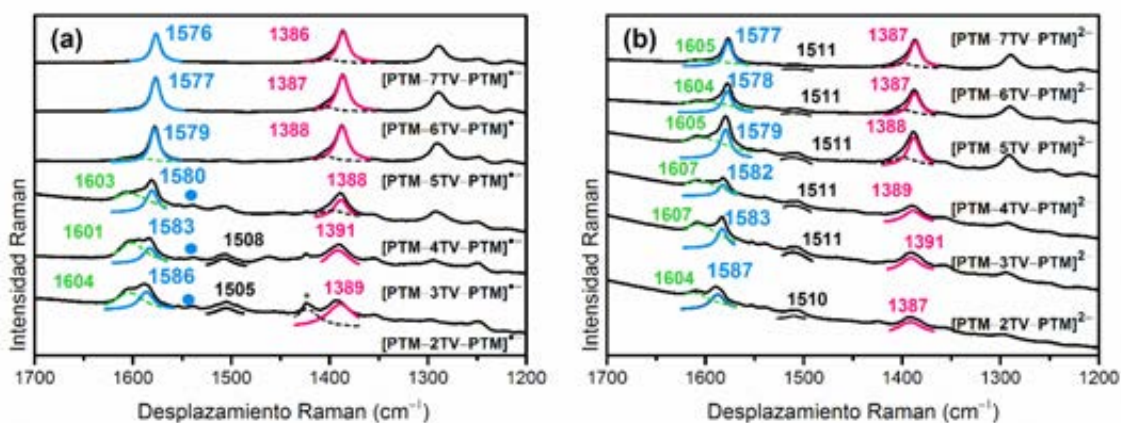
La Figura C.2- 13 (b) muestra los espectros FT—Raman de  $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+}$  ( $n = 4\text{—}7$ ) registrados en condiciones de resonancia de acuerdo a las bandas de absorción electrónica UV—Vis—NIR descritas anteriormente. La obtención de dichos espectros fue realizada tras completar totalmente la reacción  $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^+ \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+}$ .

En los cuatro oligómeros estudiados se detectó una banda de intensidad moderada en la región  $1570\text{—}1540 \text{ cm}^{-1}$  que fue asociada, al igual que en los ejemplos anteriores, a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ .

Así, de acuerdo a la tendencia de las bandas homologas, la oxidación de los cationes radicales a dicatiónes,  $[\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^+ \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}n\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+}$ , se describe como:  $[\text{PTM}\bullet\text{—}4\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^+ \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}4\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+} = 1545 \rightarrow 1555 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{PTM}\bullet\text{—}5\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^+ \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}5\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+} = 1549 \rightarrow 1547 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{PTM}\bullet\text{—}6\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^+ \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}6\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+} = 1547 \rightarrow 1549 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{PTM}\bullet\text{—}7\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^+ \rightarrow [\text{PTM}\bullet\text{—}7\text{TV}\text{—}\bullet\text{PTM}]^{2+} = 1546 \rightarrow 1545 \text{ cm}^{-1}$ .

Tras la segunda oxidación, el segmento de anillos quinoides, previamente generado para la especie catión radical, debe estabilizar una segunda carga positiva. El confinamiento de estas cargas en una sección reducida debe asociarse al carácter aceptor de los  $\bullet\text{PTM}$ , que impide la extensión del





**Figura C.2- 15** (a) Espectros Raman ( $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ ) de  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$ . (b) Espectros Raman ( $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ ) de  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{2-}$ . Todos los espectros fueron registrados en disolución de DCM a temperatura ambiente. Los valores de frecuencias han sido asignados mediante deconvolución con bandas tipo lorentziana.  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl-PTM}}$  (verde),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{PTM}}$  (negro) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TH}}$  (rosa). (\*) hace referencia a bandas de DCM.

segmento quinoide hacia los anillos terminales (ver Figura C.2- 14).

Para explicar que las frecuencias de las bandas Raman asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  de  $[\text{PTM}\bullet-n\text{TV}-\bullet\text{PTM}]^{\bullet+}$  y  $[\text{PTM}\bullet-n\text{TV}-\bullet\text{PTM}]^{2+}$  son muy similares, se propone la formación de una estructura pseudoaromática birradical. De entre las configuraciones posibles de este birradical, la configuración quintuplete (teniendo en cuenta los radicales de los •PTM y suponiendo la no interacción de estos últimos con los generados en el esqueleto de TV) que debe minimizar la energía de repulsión.

Tal y como ocurriese para la serie **nCPDTV** (Capítulo C.1), la aromatización de los anillos centrales del segmento quinoide conduce a un mismo balance de anillos quinoideos y aromáticos (Figura C.2- 14), explicando así el comportamiento de las bandas asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ . Sin embargo no se ha profundizado más en detalle en la naturaleza estructural de estos dicationes.

**Espectroscopia Raman de Aniones Radicales y Dianiones.** La Figura C.2- 15 (a) presenta los espectros Raman ( $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ ) de

$[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$  registrados a temperatura ambiente y en disolución de DCM. La elección de la línea excitatriz vino determinada por las condiciones de resonancia de ésta con la banda 630—720 nm presente en los espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR de los aniones radicales, garantizando así la obtención de espectros exclusivos de la especie cargada, sin aportaciones del porcentaje de muestra que pudiera quedar sin reducir.

En el caso de  $[\text{PTM}-2\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$ , la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul) aparece a  $1586 \text{ cm}^{-1}$ . De la comparación de ésta con sus homólogas en  $[\text{PTM}\bullet-2\text{TV}-\bullet\text{PTM}]$  y  $[\text{PTM}-2\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet+}$  ( $1587$  y  $1549 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente), puede deducirse que el proceso de oxidación, vinculado directamente del esqueleto  $\pi$ -conjugado, afecta de manera más acusada al espaciador vinilénico. Durante el proceso de reducción, el papel de la cadena de TV es menor respecto a los grupos aceptores. Por ello, podría decirse que, mientras que la oxidación es un defecto permanente sobre el esqueleto de TV, la reducción es permanente en el •PTM.

De la comparativa **PTM•—2TV—•PTM** vs. **[PTM—2TV—PTM]<sup>•-</sup>**, la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl-PTM}}$  (verde) permanece constante ( $1603 \rightarrow 1604 \text{ cm}^{-1}$ ), mientras que la banda asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{PTM}}$  (negro), ligada íntimamente a la estabilización de la carga, se desplaza  $9 \text{ cm}^{-1}$  ( $1514 \rightarrow 1505 \text{ cm}^{-1}$ ). Finalmente, la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Th}}$  (rosa), que aparece a  $1394 \text{ cm}^{-1}$  en la especie neutra, se desplaza hasta  $1389 \text{ cm}^{-1}$  **[PTM—2TV—PTM]<sup>•-</sup>**.

De forma complementaria en la Figura C.2- 15 (a) se ha destacado, mediante círculos azules, la presencia de una banda alrededor de  $1545 \text{ cm}^{-1}$  desde **[PTM—2TV—PTM]<sup>•-</sup>** a **[PTM—4TV—PTM]<sup>•-</sup>**. Teniendo en cuenta los espectros presentados en la Figura C.2- 13 (a), esta banda puede ser asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  de los vinileno embebidos en el segmento de tiofenos quinoides de la cadena de TV dada su correspondencia con dicha banda en los homólogos catiónicos **[PTM—nTV—PTM]<sup>•+</sup>**.

Por último, la Figura C.2- 15 (c) muestra los espectros Raman de **[PTM—nTV—PTM]<sup>2•-</sup>** en disolución de DCM, registrados bajo condiciones de resonancia ( $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ ) a temperatura ambiente. No se observan diferencias apreciables entre éstos y los obtenidos para **[PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>**, salvo en la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{PTM}}$ , que a diferencia del caso de los aniones radicales, donde sólo aparecía en los oligómeros de cadena corta, se resuelve en todas las cadenas, manteniéndose constante a  $1511 \text{ cm}^{-1}$ .

## CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio de caracterización estructural de la serie **PTM•—nTV—•PTM**, con el fin de determinar la influencia de los grupos aceptores de •PTM sobre el esqueleto  $\pi$ -conjugado de TV.

El análisis de la estructura electrónica de la serie ha revelado que la inclusión de las unidades de

•PTM provoca un aumento de la deslocalización electrónica a través del esqueleto  $\pi$ -conjugado, que va disminuyendo con el aumento del tamaño molecular.

La presencia de una banda *IV—CT* en **PTM•—2TV—•PTM** y **PTM•—3TV—•PTM**, originada por la *ICT* entre dador y aceptor ( $n\text{TV} \rightarrow \bullet\text{PTM}$ ), ha puesto de manifiesto la existencia de cambios en la estructura molecular de la serie a partir de **PTM•—3TV—•PTM**.

Por su parte, los espectros Raman de la serie están dominados por dos bandas principalmente, asociadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Th}}$ . Las bandas vinculadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  presenta una mayor sensibilidad al aumento de la  $\pi$ -conjugación reflejado con el incremento de la longitud de cadena. Sin embargo, son las bandas asignadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Th}}$ , las más afectadas por la inclusión de las unidades de •PTM, probablemente debido a la mayor riqueza electrónica de los anillos de tiofeno.

Los procesos de oxidación y reducción han sido caracterizados mediante espectroelectroquímica UV—Vis—NIR, identificando: (i) la tendencia de cada una de las especies generadas con el tamaño molecular y (ii) la participación del esqueleto de TV o la unidad •PTM en la estabilización de cada una de ellas.

Finalmente, la espectroscopia Raman sobre las especies cargadas ha permitido explicar el estado electrónico fundamental de los dicaciones de la serie, **[PTM•—nTV—•PTM]<sup>2•+</sup>**. Se ha propuesto como hipótesis de formación de una especie birradical de configuración quintuplete, debida a la recuperación de la aromaticidad de los anillos centrales en la cadena de TV. Además, confirmado la similitud de las estructuras moleculares de **[PTM—2TV—PTM]<sup>•-</sup>** y **[PTM—2TV—PTM]<sup>2•-</sup>**.

## REFERENCIAS

- Guasch, J.; Fontrodona, X.; Ratera, I.; Rovira, C.; Veciana, J., *Acta Crystallographica Section C* **2013**, *69* (3), 255.
- (a) Ratera, I.; Ruiz-Molina, D.; Renz, F.; Ensling, J.; Wurst, K.; Rovira, C.; Gütllich, P.; Veciana, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1462; (b) D'Avino, G.; Grisanti, L.; Painelli, A.; Guasch, J.; Ratera, I.; Veciana, J., *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 2040; (c) D'Avino, G.; Grisanti, L.; Guasch, J.; Ratera, I.; Veciana, J.; Painelli, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12064; (d) Grisanti, L.; D'Avino, G.; Painelli, A.; Guasch, J.; Ratera, I.; Veciana, J., *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4718; (e) Guasch, J.; Grisanti, L.; Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Souto, M.; Morales, D. C.; Vilaseca, M.; Sissa, C.; Painelli, A.; Ratera, I.; Rovira, C.; Veciana, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11024; (f) Souto, M.; Guasch, J.; Lloveras, V.; Mayorga Burrezo, P.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J.; Ratera, I.; Rovira, C.; Painelli, A.; Veciana, J., *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (16), 2721.
- (a) Bonvoisin, J.; Launay, J.-P.; Rovira, C.; Veciana, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2106; (b) Sedó, J.; Ruiz-Molina, D.; Vidal-Gancedo, J.; Rovira, C.; Bonvoisin, J.; Launay, J.-P.; Veciana, J., *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 748; (c) Rovira, C.; Ruiz-Molina, D.; Elsner, O.; Vidal-Gancedo, J.; Bonvoisin, J.; Launay, J.-P.; Veciana, J., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 240; (d) Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Ruiz-Molina, D.; Figueira-Duarte, T. M.; Nierengarten, J.-F.; Veciana, J.; Rovira, C., *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 291; (e) Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Figueira-Duarte, T. M.; Nierengarten, J. F.; Novoa, J. J.; Mota, F.; Ventosa, N.; Rovira, C.; Veciana, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (15), 5818.
- (a) Jestin, I.; Frère, P.; Blanchard, J.; Roncali, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 942; (b) Jestin, I.; Frère, P.; Mercier, N.; Levillain, E.; Stiévenard, D.; Roncali, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150.
- (a) Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H., *Acta Polymer* **1997**, *48*, 379; (b) Stalmach, U.; Kolshorn, H.; Brehm, I.; Meier, H., *Liebigs Ann.* **1996**, 1449.
- Ballester, M.; Riera, J.; Castaner, J.; Rodriguez, A.; Rovira, C.; Veciana, J., *J. Org. Chem.* **1982**, *47* (23), 4498.
- Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J., *Advanced Materials* **2007**, *19* (2), 173.
- Mayorga Burrezo, P.; Pelado, B.; Ponce Ortiz, R.; De la Cruz, P.; Lopez Navarrete, J. T.; Langa, F.; Casado, J., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (4), 1713.
- Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds. Hicks, R. G., Ed. 2010.
- Gonzalez, S. R.; Nieto-Ortega, B.; Gonzalez Cano, R. C.; Lloveras, V.; Novoa, J. J.; Mota, F.; Vidal-Gancedo, J.; Rovira, C.; Veciana, J.; del Corro, E.; Taravillo, M.; Baonza, V. G.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J., *J Chem Phys* **2014**, *140* (16), 164903.
- (a) Bredas, J. L.; Street, G. B., *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309; (b) van Haare, J. A. E. H.; Havinga, E. E.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A., J.; Cornil, J.; Bredas, J. L., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509.



**SECCIÓN D: FENÓMENOS DE VALENCIA MIXTA  
Y RIGIDEZ ESTRUCTURAL**

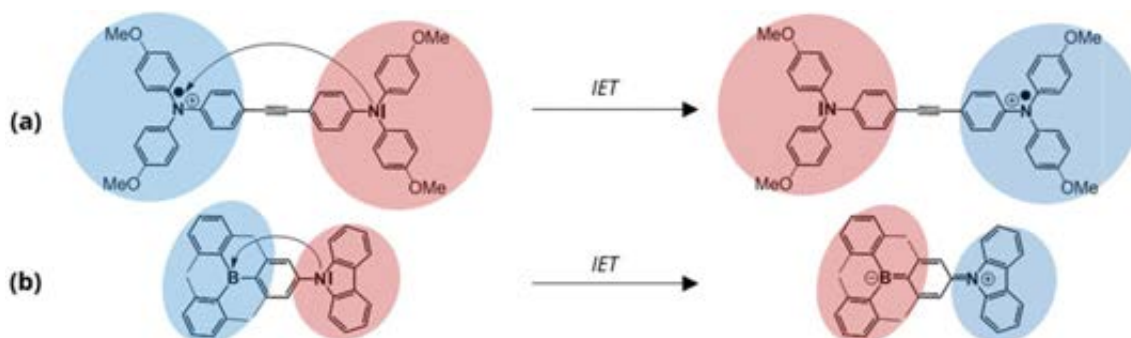


#### D.— FENÓMENOS DE VALENCIA MIXTA Y RIGIDEZ ESTRUCTURAL

INTRODUCCIÓN .....	165
¿QUÉ ES UN SISTEMA DE VALENCIA MIXTA? .....	165
ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LAS TEORÍAS DE <i>IV-CT</i> .....	165
Tratamiento No—Adiabático: Teoría de Marcus .....	165
Tratamiento Adiabático: Teorías de Marcus—Hush y Mulliken—Hush.....	168
Clasificación de Robin—Day para los Sistemas <i>MV</i> .....	171
Mecanismos de <i>IV-CT</i> : Influencia del Puente Conjugado .....	171
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	173
ArNCOPVn .....	173
Obtención de las Especies <i>MV</i> e Identificación de la Banda <i>IV-CT</i> .....	174
Cálculo de $V_{ab}$ a partir de la Banda <i>IV-CT</i> .....	175
Factor de atenuación ( $\beta$ ) para la serie [ArNCOPVn] <sup>+</sup> .....	178
PTM•—nTV—•PTM .....	178
Obtención de las Especies <i>MV</i> y Espectroscopia Raman .....	179
Medidas de <i>EPR</i> .....	180
Cálculo de $V_{ab}$ a partir de Datos Cinéticos .....	181
CONCLUSIONES .....	183
REFERENCIAS.....	184







**Figura D. 1** (a) Ejemplo de sistema  $MV^1$ , de naturaleza SOS. (b) Sistema dador—aceptor<sup>2</sup> de naturaleza SCS. El grupo aceptor se ha destacado en azul y el dador en rojo.

## INTRODUCCIÓN

### ¿QUÉ ES UN SISTEMA DE VALENCIA MIXTA?

Los sistemas orgánicos de valencia mixta (*MV*, del inglés *Mixed—Valence*), son compuestos de enorme aplicabilidad debido a sus propiedades ópticas (p. ej. en lunas electrocrómicas de automóviles<sup>3</sup>) o de transporte de carga<sup>4</sup> (como transportadores de huecos en *OLEDs*<sup>5</sup> u *OPVs*<sup>6</sup>). Sin embargo, la importancia de estos sistemas no debe asociarse sólo a dicha aplicabilidad, sino a también su capacidad de actuar como excelentes modelos para el estudio del fenómeno de transferencia electrónica intramolecular (*IET*, del inglés *Intramolecular Electron—Transfer*), de gran relevancia en procesos biofísicos, fotosintéticos o en circuitos a nanoescala basados en dispositivos monomoleculares<sup>7</sup>.

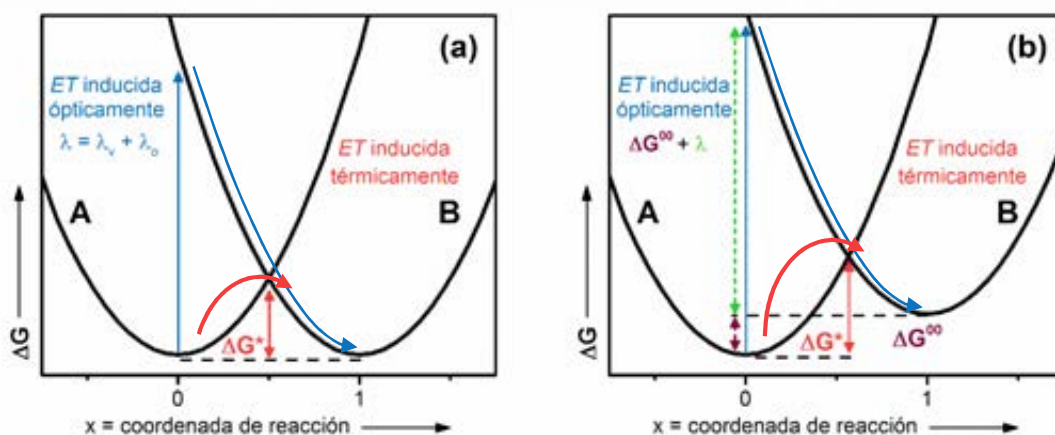
A pesar del gran interés que despiertan estos compuestos, resulta difícil encontrar una definición sencilla para el concepto de sistema de valencia mixta, así como su contextualización en el área de los compuestos dador-aceptor (*D—A*). De acuerdo con Heckmann y Lambert<sup>8</sup>, para resolver estas cuestiones es necesario considerar las similitudes entre las dos clases de sistemas (*MV* y *D—A*): (i) ambos están constituidos por dos o más centros redox, actuando uno como dador y otro como aceptor (destacados en rojo y azul respectivamente en la Figura D. 1) y (ii) entre ellos

puede ocurrir una transferencia electrónica (*IET*) o una transferencia de carga (*ICT*), que promueva la aparición de una banda de absorción, denominada de transferencia de carga (*IV—CT*, del inglés *Intervalence Charge—Transfer*), haciendo alusión al fenómeno al que responde. A lo largo de este capítulo se utilizará el término *IET* de forma general, reservando *ICT* para resaltar los casos en los que exista una transferencia de carga parcial, como consecuencia, por ejemplo, de un proceso ópticamente inducido.

Tal y como muestra la Figura D. 1, la *IET* origina, en el caso del sistema *MV*, un nuevo estado fundamental con distinta distribución de espín y de carga (Figura D. 1 (a)), mientras que para la estructura *D—A* supone un estado electrónicamente excitado (Figura D. 1 (b)). Mientras que los sistemas *MV* (englobando cationes / aniones radicales y sistemas neutros) se definen, en su mayoría, mediante una configuración capa abierta asociada tanto al estado fundamental como a cualquier estado electrónicamente excitado, los *D—A* poseen un estado fundamental de naturaleza capa cerrada en su estado neutro o cargado.

### ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LAS TEORÍAS DE *IET*

**Tratamiento No—Adiabático: Teoría de Marcus.** R. A. Marcus desarrolló en la década de los 50 del pasado siglo la primera descripción



**Figura D. 2** Curvas de energía libre no—adiabática de un sistema *MV* con (a) estados degenerados y (b) estados no degenerados, junto con las dos posibles vías de transferencia electrónica: *IET* inducida ópticamente (azul) y *IET* inducida térmicamente (rojo)<sup>8</sup>.

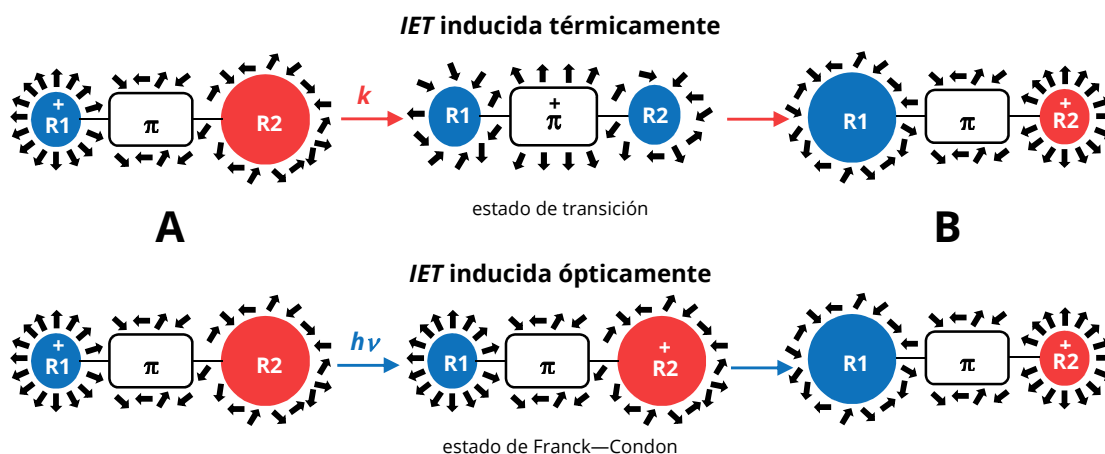
cuantitativa de las reacciones de *IET* en disolución<sup>9, 10</sup>. A pesar de que esta teoría surgió aplicada a iones metálicos en disolución<sup>11</sup>, las ideas principales son aplicables a procesos de *IET* en sistemas de base inorgánica y orgánica.

De acuerdo a la teoría de Marcus,<sup>7b, 12, 13, 14</sup> las curvas de energía libre de un sistema *MV* con dos centros redox pueden ser reducidas a dos perfiles parabólicos no—adiabáticos (o diabáticos) a lo largo del eje adimensional de coordenada de reacción  $x$ . Un potencial se corresponde con el reactivo (*A*) y el otro con el producto (*B*) que aparece tras la *IET*. Atendiendo a la naturaleza de los centros redox que lo constituyen, los sistemas *MV* pueden clasificarse en dos tipos: (i) *degenerados*, si los centros redox son idénticos y, por tanto, los estados de reactivo y producto son energéticamente equivalentes (degenerados) (Figura D. 2 (a)) y (ii) *no degenerados*, en el caso de que los centros redox sean diferentes y los dos estados no sean energéticamente equivalentes (no degenerados). En este último caso,  $\Delta G^{00}$  es la diferencia de energía libre entre los estados *A* y *B* (Figura D. 2 (b)).

Por su parte, la *IET* puede ocurrir, independientemente del tipo de sistema *MV*, tal y

como queda reflejado en la Figura D. 2, por dos vías: (i) *térmica*: desde el mínimo de energía libre de *A* hasta el mínimo de energía libre de *B*, superando una energía de activación ( $\Delta G^*$ ) y (ii) *óptica*: que ocurre a través de la excitación vertical, de acuerdo con el principio de Franck—Condon, desde el mínimo energético de *A* hasta la curva de potencial del producto *B*. En el caso de estados degenerados, a la energía necesaria para esta excitación se le conoce como energía de reorganización de Marcus,  $\lambda$  (Figura D. 2 (a)). A  $\lambda$  contribuyen dos factores: (i) la energía de reorganización del disolvente,  $\lambda_o$ , que considera la reorganización de las moléculas de disolvente después de que la *IET* tenga lugar y (ii) la propia energía de reorganización del compuesto,  $\lambda_v$ , asociada a los cambios en las distancias y ángulos de enlace de los centros redox y/o el puente conjugado que los une tras la *IET*. En el caso de sistemas *MV* con estados no degenerados, la energía necesaria para que la *IET* sea inducida ópticamente será la suma de  $\Delta G^{00}$  y  $\lambda$  (Figura D. 2 (b)).

La Figura D. 3 centra la atención en los dos caminos a través de los que puede desarrollarse la *IET* y las diferencias, a nivel molecular, entre ambas. Tal y como demuestra la situación *A*, con anterioridad a que la *IET* tenga lugar, la carga se,



**Figura D. 3** Vía térmica y óptica de *IET* en un sistema *MV* degenerado, donde *R1* y *R2* son los centros redox idénticos pero en distintos estados de oxidación y  $\pi$  es el puente conjugado entre ellos. Las flechas negras representan los dipolos de disolvente y las diferencias de tamaño de los centros redox se asocian a los cambios geométricos que estos sufren como consecuencia de la *IET*.

localiza en uno de los centros redox, por ejemplo *R1*, favoreciendo la orientación de los dipolos de disolvente a su alrededor. Mientras, en el otro centro redox, *R2*, que permanece neutro, dichos dipolos se disponen de forma desordenada como consecuencia de las interacciones, mucho más débiles, de éste con el disolvente. Las diferencias en color y tamaño entre *R1* y *R2* representan los cambios geométricos que sufren dichos centros debido a la *IET*. En la situación *B*, tras la *IET*, la carga se localiza en *R2*, intercambiando la configuración con la situación *A*, es decir, *R2* adquiere la geometría que poseía *R1* en el caso inicial, mientras que *R1* adopta la disposición neutra que presentaba *R2*. Como puede apreciarse, los estados inicial y final (*A* y *B* respectivamente) son comunes para los dos mecanismos, por lo que se hace evidente que las diferencias entre ambos residen en la etapa intermedia.

En el caso de la vía térmica, la transferencia de la carga ocurre inducida por la excitación térmica procedente del medio alrededor del centro redox, como consecuencia de las colisiones de las moléculas de disolvente<sup>15</sup>. De este modo, las geometrías de *R1* y *R2* cambian (de acuerdo a la propia energía de reorganización del compuesto,  $\lambda_v$ ) a la vez que los dipolos del disolvente se

reorientan (tal y como dicta la contribución  $\lambda_o$ ). La energía libre total del sistema se mantiene constante gracias al equilibrio térmico con el disolvente. Por el contrario, en la vía óptica la *IET* ocurre sin que los dipolos del disolvente y las geometrías de los dos centros se adapten a la nueva situación (de acuerdo con el principio de Franck—Condon). De este modo, el sistema necesita adquirir la energía libre relativa a  $\lambda_o + \lambda_v$  ( $+\Delta G^{00}$  si es un caso de estados no degenerados) para que tenga lugar la excitación (tránsito vertical), evitando así la vía lenta (o térmica) a través de  $\Delta G^*$ .

Bajo estas líneas se presentan las distintas ecuaciones desarrolladas en la teoría de Marcus para la explicación del fenómeno de *MV* para la vía térmica.

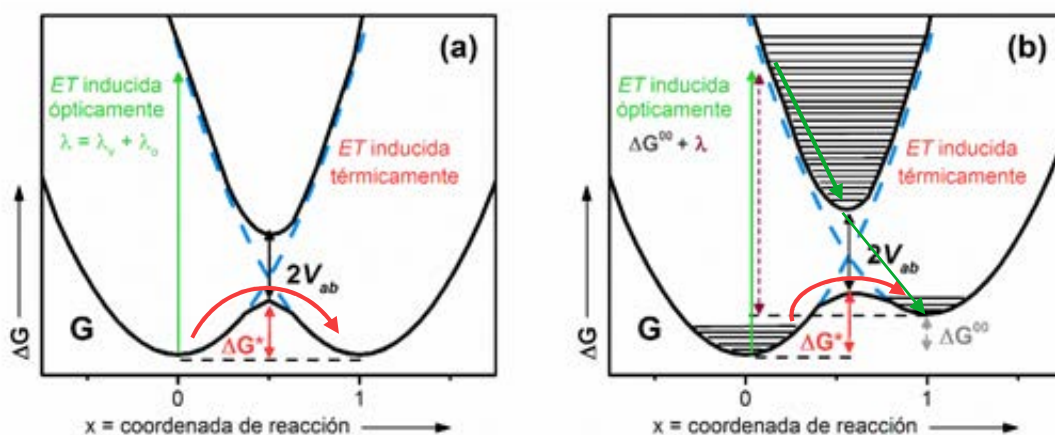
$$\lambda_o = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \left[ \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{R_{12}} \right] \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{D} \right] \quad [\text{D. 1}]$$

$$k_{IET} = A \exp\left(-\Delta G^*/k_B T\right) \quad [\text{D. 2}]$$

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda + \Delta G^{00})^2}{4\lambda} \quad [\text{D. 3 (a)}]$$

$$\Delta G^* = \lambda/4 \quad \text{si } \Delta G^{00} = 0 \quad [\text{D. 3 (b)}]$$

$$k_{IET} = A \exp\left(\frac{\lambda + \Delta G^{00}}{4\lambda k_B T}\right) \quad [\text{D. 4}]$$



**Figura D. 4** Curvas de energía libre adiabática de un sistema *MV* con (a) estados degenerados y (b) estados no degenerados, para  $0 < V_{ab} < \lambda/2$  (Clase II de acuerdo a la clasificación de Robin—Day). La diferencia de energía libre entre el estado fundamental (G, del inglés *ground state*) y el excitado (E, del inglés *excited state*), en la intersección de las dos curvas de energía no—adiabática (líneas discontinuas azules) equivale a  $2V_{ab}$ . Los niveles vibracionales se han omitido en el caso (a) para simplificar el diagrama.

En la Ecuación [D. 1] se describe el cálculo de la energía de reorganización del disolvente,  $\lambda_o$ , a través de un modelo dieléctrico continuo para el medio. En ésta se asume que los dos centros redox del sistema (*R1* y *R2*) presentan geometrías esféricas, descritas por los radios  $r_1$  y  $r_2$ , mientras que  $R_{12}$  se asocia a la distancia entre *R1* y *R2*. Finalmente,  $n$  y  $D$  responden al índice de refracción y la permitividad del medio respectivamente<sup>9,16</sup>. Es necesario recordar que el término  $\lambda_v$  depende exclusivamente de la naturaleza molecular del sistema *MV* y por tanto debe ser calculado de forma individual para cada caso, no existiendo una ecuación aplicable de forma general.

El cálculo de la constante de velocidad,  $k_{IET}$ , de la *IET* térmica viene dada por la Ecuación de Arrhenius [D. 2], donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta y  $\Delta G^*$  la energía de activación necesaria para que la transición vía térmica tenga lugar. El factor preexponencial,  $A$ , está asociado a la frecuencia de superación o paso de la barrera, definida a su vez en base a: (i) la contribución vibrónica,  $\nu_n$ , que da cuenta de las vibraciones moleculares y (ii) el coeficiente de transmisión electrónica  $k_{el}$ , de valor uno en el tratamiento clásico ( $A = \nu_n k_{el}$ ).

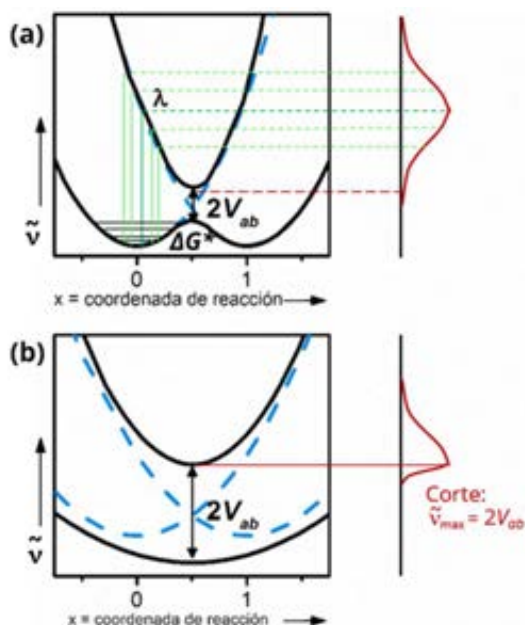
En sistemas *MV* degenerados o no degenerados el cálculo del término  $\Delta G^*$  se define según la

Ecuación [D. 3 (a)] o [D. 3 (b)] respectivamente. Combinando la Ecuación [D. 2] con la Ecuación [D. 3] se llega a la expresión conocida como la Ecuación de Marcus para la *IET* inducida térmicamente reflejada en la Ecuación [D. 4].

Dada la visión clásica de la teoría de Marcus (puramente no—adiabática), se considera que el acoplamiento electrónico entre los centros dador y aceptor,  $V_{ab}$ , es muy inferior a la energía térmica  $k_B T$ . Teniendo en cuenta que  $V_{ab}$  es un requisito fundamental en los sistemas *MV*, esta teoría se aplica sólo en estructuras de acoplamiento pequeño.

**Tratamiento Adiabático: Teorías de Marcus—Hush y Mulliken—Hush.** La teoría de Marcus—Hush<sup>17,18</sup> supone una modificación de la teoría clásica de Marcus, que permite su aplicación a sistemas *MV* en los que el  $V_{ab}$  es superior al valor de la energía térmica  $k_B T$  y requiere, por tanto, la introducción del efecto adiabático.

De acuerdo a la Figura D. 4, independientemente del tipo de sistema *MV* (degenerado (a) o no degenerado (b)), la combinación de dos potenciales armónicos no—adiabáticos de energía libre  $V_{aa}$  y  $V_{bb}$ , que interactúan a través del denominado acoplamiento electrónico  $V_{ab}$ , genera dos nuevas curvas de energía libre



**Figura D. 5** (a) Diagrama de energía potencial para el caso  $2V_{ab} < \lambda$ , con su correspondiente banda  $IV-CT$  estimada, de perfil prácticamente gaussiano. (b) Diagrama de energía potencial para el caso  $2V_{ab} = \lambda$ , con su correspondiente banda  $IV-CT$  asimétrica estimada, debido al corte a  $2V_{ab}$ . En ambos casos las curvas de energía no—adiabática y adiabática se corresponden con líneas discontinuas azules y continuas negras, respectivamente. Los niveles vibracionales se han omitido en (b) a fin de simplificar el diagrama<sup>19</sup>.

adiabáticas (estado fundamental ( $G$ ) y excitado ( $E$ )). La diferencia de energía libre (o separación) entre  $G$  y  $E$  en la intersección de las dos curvas de energía libre no—adiabáticas es equivalente a dos veces el valor del acoplamiento electrónico ( $2V_{ab}$ ). Si imponemos que  $2V_{ab} \ll \lambda$  (la energía de reorganización de Marcus) entonces, tal y como muestra la Figura D. 4,  $G$  presenta un doble mínimo, asociado a reactivo y producto.

En el tratamiento adiabático, la separación en la intersección de las dos curvas de energía libre no—adiabáticas disminuye la barrera de activación ( $\Delta G^*$ ) proporcionalmente a  $V_{ab}$ . Además, a medida que  $V_{ab}$  aumenta, los mínimos del estado  $G$  se acercan de acuerdo al factor de resonancia  $V_{ab}^2/\lambda$ , como consecuencia de la deslocalización resonante entre reactivo y

producto<sup>12</sup>.

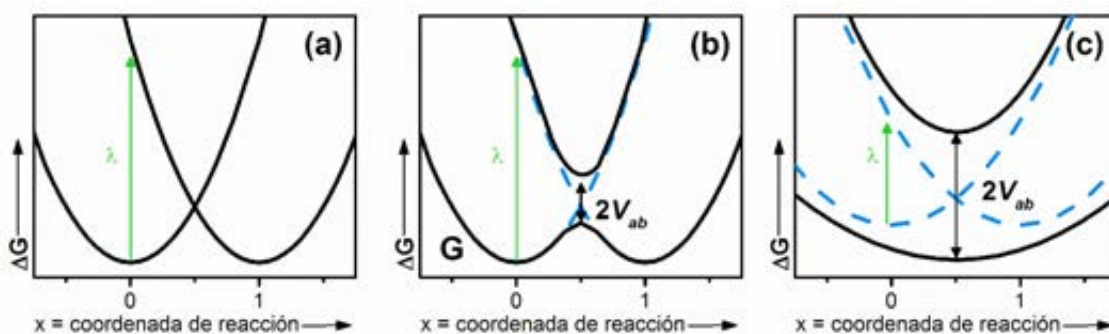
La  $\Delta G^*$  a superar para que la  $IET$  vía térmica tenga lugar depende principalmente, al igual que en la aproximación no—adiabática, del valor de  $\lambda$ . Teniendo en cuenta estos nuevos factores, su cálculo, considerando un sistema  $MV$  de estados degenerados, pasa a ser descrito por la Ecuación [D. 5a], que puede ser reordenada de acuerdo a la Ecuación [D. 5b]. De acuerdo con esta última expresión, un aumento del valor de  $V_{ab}$  hasta alcanzar la situación  $2V_{ab} \gg \lambda$  supone la anulación de la barrera energética. De este modo, al ser  $\Delta G^* = 0$ , la superficie de energía libre adiabática del estado fundamental ( $G$ ) queda reducida a un único mínimo, entendiéndose por tanto, que el acoplamiento electrónico entre los centros es tal que se imposibilita la distinción entre reactivo y producto, existiendo un único estado totalmente deslocalizado.

N. S. Hush desarrolló un conjunto de ecuaciones para el cálculo de  $V_{ab}$  a través del estudio del espectro de absorción electrónico UV—Vis—NIR de sistemas  $MV$ <sup>12, 20</sup>. Dichas ecuaciones tienen su origen en el análisis de la banda  $IV-CT$ , originada a partir de la  $ICT^{(*)}$  inducida por vía óptica y que suele aparecer en la región NIR del espectro de absorción electrónico UV—Vis—NIR. Según la teoría adiabática de Marcus—Hush, la  $ICT$  óptica ocurre a través de la excitación vertical, de acuerdo con el principio de Franck—Condon, desde los niveles vibracionales (ponderados según la distribución de Boltzmann<sup>21</sup>) de un mínimo del estado fundamental ( $G$ ) hasta el estado excitado ( $E$ ).

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} - V_{ab} + \frac{V_{ab}^2}{\lambda} \quad [D. 5a]$$

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda - 2V_{ab})^2}{4\lambda} \quad [D. 5b]$$

(\*) A partir de este punto se empleará el término de  $ICT$  en lugar de  $IET$ , para resaltar la existencia de una transferencia de carga parcial ópticamente inducida.



**Figura D. 6** Curvas de energía libre no—adiabáticas (líneas discontinuas azules) y adiabáticas (líneas continuas negras) calculadas para sistemas MV de estados degenerados para los tres casos diferenciados según Robin—Day: (a) Clase I:  $V_{ab} = 0$ , (b) Clase II:  $0 < 2V_{ab} < \lambda$  y (c) Clase III:  $2V_{ab} > \lambda$ . Los niveles vibracionales han sido omitidos para simplificar los diagramas.

La relajación desde  $E$  da como resultado el estado final, en el que la carga ha sido transferida entre los dos mínimos. La ponderación acorde a la distribución de Boltzmann de los estados vibracionales, necesaria para validar esta teoría, sólo se consigue en el límite de alta temperatura (HTL, del inglés: *High Temperature Limit*) donde  $h\tilde{\nu} \ll k_B T$ . En este caso, la separación energética de los estados vibracionales es lo suficientemente pequeña como para garantizar una población completa de todos. Cada excitación a partir de un nivel vibracional del estado fundamental hasta el estado excitado contribuye a la formación de la banda IV—CT.

Suponiendo un sistema MV de estados degenerados, el máximo de la banda IV—CT se encuentra a  $\tilde{\nu}_{max} = \lambda$ , al ser la transición de mayor probabilidad desde el estado fundamental. Tal y como se representa de forma cualitativa en la Figura D. 5 (a), cuando el valor de  $V_{ab}$  es pequeño, la banda IV—CT del sistema MV presenta un perfil prácticamente gaussiano o simétrico, como consecuencia de que, debido a la población promediada de los estados vibracionales, las transiciones electrónicas se igualan a ambos lados.

En el caso de alta temperatura (HTL), la anchura a media altura de la banda IV—CT,  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}]$  o  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{HTL}]$ , se calcula de acuerdo a la Ecuación [D. 6]. Este ancho de banda se utiliza comúnmente

para identificar una banda IV—CT, pero en la realidad suelen encontrarse valores superiores e inferiores a este parámetro.

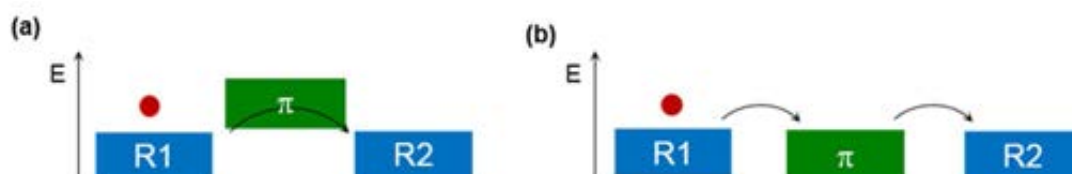
A medida que la barrera de activación ( $\Delta G^*$ ) disminuye, el tránsito  $2V_{ab}$  se hace más energético hasta alcanzar la situación  $\tilde{\nu}_{max} = 2V_{ab}$ . En este caso la banda IV—CT se vuelve asimétrica, con una caída brusca de la intensidad a partir de la transición de energía  $2V_{ab}$ , (Figura D. 5 (b))<sup>19, 21</sup>.

La teoría de Mulliken—Hush<sup>12, 20, 22</sup> es considerada una derivación de la teoría de Marcus—Hush, en la que se desarrolló el cálculo de  $V_{ab}$  a través de un tratamiento matemático riguroso. Así, empleando el formalismo de Mulliken, Hush<sup>23</sup> demostró que el  $V_{ab}$  estaba vinculado a la intensidad de la transición de la ICT, mediante la Ecuación [D. 7], conocida como Ecuación de Mulliken—Hush. Considerando un perfil gaussiano de la banda,  $\tilde{\nu}_{max}$  y  $\tilde{\nu}_{1/2}$  son la energía y la anchura a media altura de la banda IV—CT (ambos parámetros en  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\epsilon_{max}$  es la absorptividad molar máxima ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) y  $R$  es la separación efectiva entre los dos centros redox (Å).

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}] &= \sqrt{16 \ln(2k_B T) \tilde{\nu}_{max}} \\ &= 47.94 \sqrt{\tilde{\nu}_{max}} \end{aligned} \quad [\text{D. 6}]$$

$$V_{ab} = \frac{2.06 \times 10^{-2} \sqrt{\epsilon_{max} \tilde{\nu}_{max} \tilde{\nu}_{1/2}}}{R} \quad [\text{D. 7}]$$

$$V_{ab} = \tilde{\nu}_{max} / 2 \quad [\text{D. 8}]$$



**Figura D. 7** Representación esquemática de los mecanismos de transferencia de carga: (a) superexchange y (b) hopping, en un sistema MV degenerado, constituido por dos centros redox (R1 y R2) y unidos por un puente conjugado ( $\pi$ ). La carga está simbolizada mediante el círculo rojo.

Sin embargo, en aquellos casos en los que se aprecie una asimetría considerable en la banda  $IV-CT$ , como en el ejemplo Figura D. 5 (b), el valor de  $V_{ab}$  puede ser calculado directamente a partir de la energía de la transición máxima, de acuerdo a la Ecuación [D. 8].

**Clasificación de Robin—Day para los Sistemas MV.** Como se ha mencionado anteriormente, los perfiles adiabáticos de las curvas de energía libre dependen de  $V_{ab}$  o, más concretamente, de la correlación de éste con la energía de reorganización de Marcus,  $\lambda$ . Atendiendo a esta relación, Robin y Day propusieron una clasificación de los sistemas  $D-A$  (y por tanto los  $MV$ )<sup>24</sup> en la década de los años 60 del siglo anterior, distinguiendo tres clases, tal y como refleja la Figura D. 6.

La categoría denominada como Clase I (Figura D. 6 (a)), la única que responde a un tratamiento no—adiabático, engloba a todos aquellos sistemas  $MV$  en los que no existe acoplamiento electrónico alguno entre los centros redox ( $V_{ab} = 0$ ), o es lo suficientemente pequeño como para considerar que dichos centros son independientes entre sí. La justificación a este hecho puede estar relacionada con factores como: (i) que exista una distancia considerable entre los centros redox o (ii) que la interacción entre ambos sea prohibida<sup>12</sup>. Como consecuencia, las propiedades de los sistemas Clase I pueden ser consideradas esencialmente las de los centros redox por separado, y la  $ICT$  en el estado fundamental es muy lenta (como consecuencia de la no—adiabaticidad del

sistema) con una barrera de activación calculada según la Ecuación [D. 3 (b)].

Los sistemas Clase II, donde  $0 < V_{ab} < \lambda/2$  (Figura D. 6 (b)), presentan propiedades ópticas y electrónicas singulares respecto a las de Clase I (centros redox independientes). En ellos, las curvas de energía libre no—adiabáticas se dividen en dos nuevas curvas adiabáticas, correspondientes al estado excitado y al fundamental, apareciendo un doble mínimo en este último. Aunque la carga se localiza en uno de los centros, la  $ICT$  oscila desde una situación no—adiabática ( $V_{ab} < 10 \text{ cm}^{-1}$ ) hasta una fuertemente adiabática ( $V_{ab} > 200 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>12</sup> y el cálculo de la barrera de activación se realiza de acuerdo a la Ecuación [D. 5 (a)] o [D. 5 (b)].

En sistemas Clase III (Figura D. 6 (c)), la interacción entre los dos centros redox es tan fuerte que se hace imposible identificar el doble mínimo del estado fundamental, quedando reducido a un único mínimo. Este estado, asociado a la deslocalización total de la carga, requiere el cumplimiento de un doble requisito: (i)  $V_{ab} \geq \lambda/2$  y (ii) la barrera de activación de la Ecuación [D. 5 (a)] o [D. 5 (b)] se anula  $\Delta G^* = 0$ .

Con respecto al perfil de la banda  $IV-CT$ , los sistemas  $MV$  Clase II se corresponden con bandas tipo gaussianas (Figura D. 5 (a)), mientras que el sistema  $MV$  Clase III se vincula a una banda  $IV-CT$  asimétrica ((Figura D. 5 (b)).

**Mecanismos de ICT: Influencia del Puente Conjugado.** El mecanismo químico de interacción entre dos centros redox ocurre a

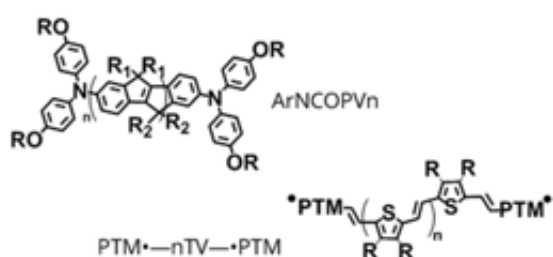


Figura D. 8 Estructuras químicas de las series  $\text{ArNCOPVn}$  y  $\text{PTM-nTV-PTM}$  ( $R = \text{hexilos}$ ), a partir de cuyas especies cargadas serán estudiados fenómenos de  $MV$ .

través del solapamiento entre los orbitales de éstos y los del puente que los comunica, por lo que  $V_{ab}$  depende significativamente de la naturaleza del puente conjugado. Así, en los sistemas  $MV$  en los que exista un fuerte acoplamiento electrónico con el puente, la energía de reorganización de este último jugará un papel destacado en el balance  $V_{ab}$  vs.  $\lambda$ .<sup>25</sup>

En primer lugar, es interesante examinar el acoplamiento electrónico entre los centros redox en el caso de que el proceso de transferencia tenga lugar a través del vacío y sin ningún puente entre ellos. En esta situación, el acoplamiento electrónico depende del solapamiento directo *a través del espacio* entre los orbitales moleculares del dador y del aceptor<sup>26</sup>. Como el solapamiento entre orbitales decae exponencialmente con la separación interorbital, se considera que el  $V_{ab}$  *a través del espacio*<sup>27</sup> y la constante de velocidad de la transferencia,  $k_{ICT}$ , decaen también exponencialmente con la separación entre los dos centros electroactivos, de acuerdo a la Ecuación [D. 9] y la Ecuación [D. 10] respectivamente. El factor  $\beta$ , denominado también "factor de atenuación beta", indica el mayor o menor decaimiento de la constante de velocidad o del acoplamiento electrónico, con la distancia ( $R$ ) entre centros electroactivos.

Cuando la  $ICT$  ocurre a través de un medio que conecte los dos centros redox (puente molecular), se distinguen dos mecanismos<sup>25, 27 28</sup>: "superexchange" y "hopping" (del inglés *hop*, salto).

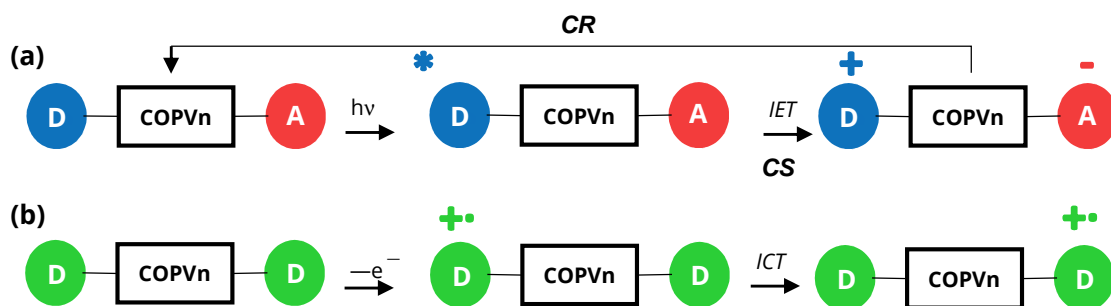
De forma general, ambos mecanismos suelen coexistir y la  $k_{ICT}$ , presenta contribución de ambos. En el mecanismo de *superexchange* (Figura D. 7 (a)), el puente, a través de sus orbitales, "ayuda" al acoplamiento indirecto entre los orbitales alineados de los centros dador y aceptor. En este mecanismo no existe tiempo de residencia de la carga en el puente, por lo que su papel queda definido a partir de su contribución a la corriente de túnel entre los dos grupos. Por este motivo, este mecanismo es conocido comúnmente también como *tunneling o tunnel—superexchange*. Analizando el mecanismo de *superexchange* desde el punto de vista de los orbitales de los grupos electroactivos y el puente, que participan por separado, la contribución de éste al  $V_{ab}$  será inversamente proporcional a la diferencia de energía entre el estado electrónico del dador y los estados "virtuales" del puente implicados en el proceso<sup>29</sup> y tanto  $V_{ab}$  como  $k_{ICT}$  decaerán exponencialmente con la distancia, de acuerdo a la Ecuación [D. 9] y la Ecuación [D. 10] respectivamente. La temperatura, sin embargo, es un factor irrelevante en este mecanismo, aunque esta afirmación es matizable debido a que la distribución de conformeros de una molécula dada sí que se ve afectada por la temperatura.

El mecanismo de *hopping* actúa cuando el acoplamiento dador—puente—aceptor es pequeño y, por este motivo, la carga puede impulsarse térmicamente a través del puente, existiendo tiempo de residencia de la carga en éste (Figura D. 7 (b)). A diferencia del mecanismo anterior, la dependencia de  $k_{ICT}$  con la distancia será pequeña (concretamente, varía inversamente con la longitud del puente), y será la temperatura la que influya de forma significativa.

$$k_{CT} = k_0 \exp[-\beta R] \quad [\text{D. 9}]$$

$$V_{ab} = V_0 \exp\left[-\left(\frac{\beta}{2}\right)R\right] \quad [\text{D. 10}]$$





**Figura D. 9** Representación esquemática de (a) *IET* partir del estado fotoexcitado de la serie **ZnP—COPVn—C<sub>60</sub>**, con cadenas de **COPV** actuando como hilos moleculares, desarrollada por Sukegawa et al.<sup>30</sup> (con D = dador = ZnP y A = aceptor = C<sub>60</sub>). CS, del inglés *charge separation* y CR, del inglés *charge recombination*. (b) *ICT* inducida vía óptica sobre sistemas *MV* degenerados, constituidos por los cationes radicales de la serie **ArNCOPVn** (**[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>**), con D = unidades de triarilamina.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura D. 8 recuerda las estructuras químicas de las series: **ArNCOPVn** y **PTM•—nTV—•PTM**. La caracterización estructural de ambas familias, realizada previamente (capítulos A.2 y C.1, respectivamente), puso de manifiesto el papel que la planarización y tensión de anillo (en el primer caso) o la flexibilidad y libertad conformacional (en el segundo) jugaban sobre la correlación  $\pi$ —electrónica. En esta ocasión, tras la generación de los cationes o aniones radicales (**[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>** o **[PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>** respectivamente), se analizarán los fenómenos de *MV*, prestando una especial atención al efecto que tiene sobre éstos la naturaleza del puente conjugado que conecta los centros redox.

### ArNCOPVn

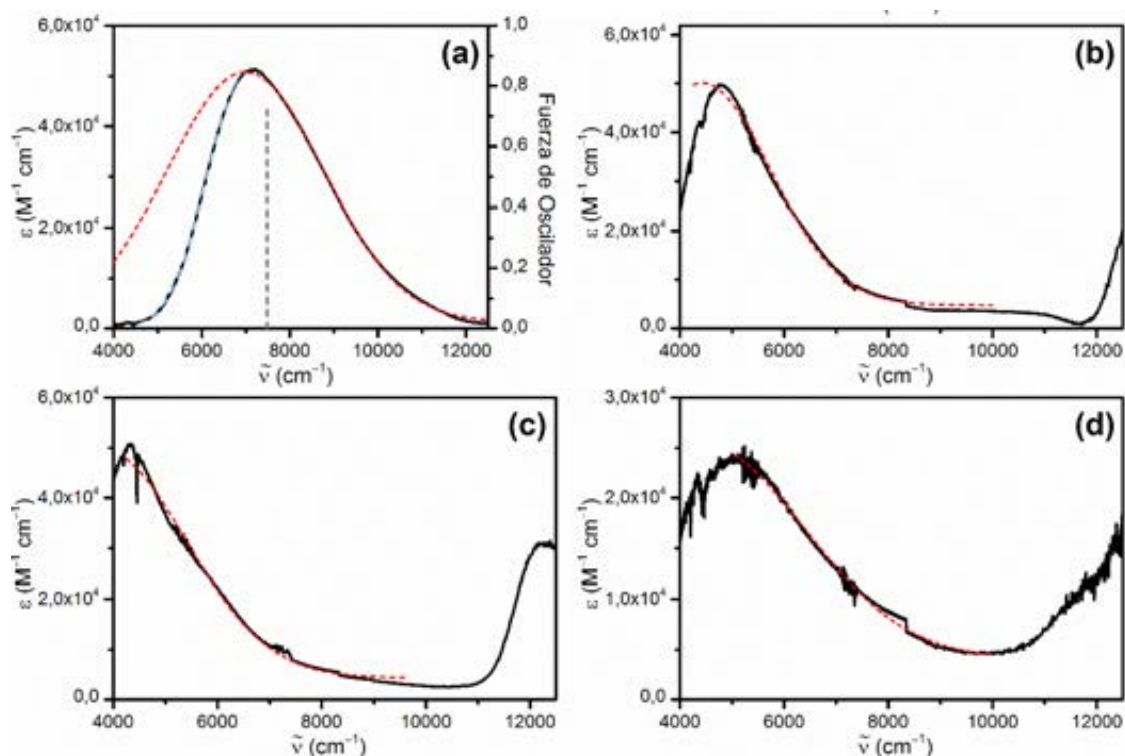
Como ha sido demostrado a lo largo de la presente Tesis Doctoral, la estructura molecular de la familia **COPVn**, fundamentada en los conceptos de planaridad, fusión y tensión anular, resulta en una excelente correlación  $\pi$ —electrónica o  $\pi$ —conjugación<sup>31</sup>, poniendo de manifiesto la idoneidad de estas cadenas para su actuación como hilos moleculares.

Sukegawa et al.<sup>30</sup>, en la búsqueda de puentes que permitiesen procesos de *ICT* eficientes a largas

distancias, implementaron los **COPVn** como puentes  $\pi$ —conjugados en sistemas dador—puente—aceptor, D— $\pi$ —A, para el estudio de *ICT* fotoinducidas, con porfirinas de zinc (ZnP) actuando como grupos dadores y fullerenos (C<sub>60</sub>) como aceptores.

La Figura D. 9 (a) ejemplifica el mecanismo de la *ICT* fotoinducida analizada por Sukegawa et al.<sup>30</sup>. En un primer paso, a través de un estímulo externo, concretamente óptico mediante la absorción de un fotón ( $h\nu$ ), se excita al grupo ZnP (indicado mediante el símbolo \*), aumentando su capacidad dadora de electrones. Una vez alcanzado el estado excitado del grupo dador ocurre la *ICT* a través del puente conjugado hacia el aceptor, obteniéndose un estado de separación de cargas (CS, del inglés *charge separation*) o D<sup>+</sup>— $\pi$ —A<sup>-</sup> donde la unidad ZnP queda cargada positivamente y el C<sub>60</sub> negativamente. Sin embargo, este estado CS es transitorio, por lo que a continuación se produce la inevitable recombinación de cargas (CR, del inglés *charge recombination*), para finalizar el proceso en la configuración del estado electrónico fundamental.

Teniendo en cuenta todas estas premisas, la investigación describió unos procesos de CR y CS a través de las cadenas de **COPVn** notablemente



**Figura D. 10** Bandas *IV—CT* de los espectros de absorción electrónica de los cationes radicales de la serie **ArNCOPVn**: (a) **[ArNCOPV1]<sup>•+</sup>**, (b) **[ArNCOPV2]<sup>•+</sup>**, (c) **[ArNCOPV3]<sup>•+</sup>** y (d) **[ArNCOPV4]<sup>•+</sup>**, generados por vía química (líneas continuas en negro) junto con el ajuste a una banda gaussiana de la zona de alta energía (líneas discontinuas rojas) para cada caso. De forma complementaria, en el apartado (a) se muestran: (i) el ajuste a una banda gaussiana de la zona de baja energía (líneas discontinua azul) de la banda *IV—CT* y (ii) el tránsito electrónico teórico asociado a la banda *IV—CT*, calculado con metodología TD—DFT a nivel UB3LYP/6—31G(d,p) para **[ArNCOPV1—T]<sup>•+</sup>** (línea discontinua gris).

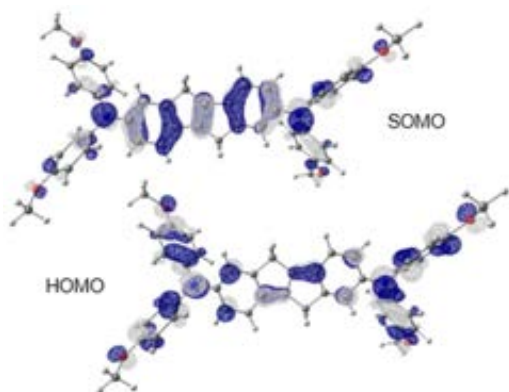
rápidos ocurridos mediante el mecanismo de *tunneling*, a diferencia del *hopping* activado térmicamente encontrado para sistemas constituidos por unidades de **OPVn** (**COPVn** sin fusión covalente de los anillos). Los excelentes resultados de los sistemas **ZnP—COPVn—C60** fueron asociados al buen acoplamiento electrónico ( $V_{ab}$ ) entre dador y aceptor y al acoplamiento entre la *ICT* y la vibración molecular asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}}$  del esqueleto  $\pi$ —conjugado.

A la vista de las conclusiones del trabajo anterior, en la presente Tesis Doctoral se plantea el estudio de la *ICT* a través de hilos moleculares de **COPVn**, incluidos, en esta ocasión, en sistemas *MV*. De

acuerdo con la Figura D. 9 (b), una vez generada la especie cargada, concretamente el catión radical, tendrá lugar la *ICT* inducida óptica o térmicamente. En el caso concreto de la *ICT* óptica, la absorción de un fotón de luz ( $h\nu$ ), provocará la transferencia de carga entre las dos unidades de *ArN*, asistida por la estructura del puente de **COPVn**.

#### Obtención de las Especies *MV* e Identificación de la Banda *IV—CT*.

Las especies *MV*, asociadas a los cationes radicales de la serie **ArNCOPVn**, **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>** fueron obtenidas, tal y como se describió en el capítulo A.2: (i) vía electroquímica, a partir de disoluciones  $10^{-3}$  M en DCM/ 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>, aplicando



**Figura D. 11** Topologías de los orbitales frontera (calculados con metodología DFT a nivel UB3LYP/6—31G(d,p)) implicados en la transición electrónica asociada a la banda IV—CT para [ArNCOPV1—T]<sup>•+</sup>.

potenciales constantes a intervalos de 15 mV y (ii) vía química, por medio de la adición progresiva de disoluciones 10<sup>-4</sup> M de tricloruro de hierro (FeCl<sub>3</sub>) en DCM. Independientemente de la vía empleada, y de acuerdo con el análisis previo realizado, en todos los casos se obtuvieron dos bandas, situadas a menor energía con respecto a la especie neutra, asignadas a los tránsitos monoeléctricos entre los orbitales frontera: HOMO → SOMO y SOMO → LUMO.

La Figura D. 10 presenta las bandas IV—CT de los espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR en función de la absorptividad molar (ε) para todos los [ArNCOPVn]<sup>•+</sup> generados químicamente. En el caso de [ArNCOPV1]<sup>•+</sup>, se muestra adicionalmente el tránsito monoeléctrico teórico asociado a dicha banda: HOMO → SOMO ( $\tilde{\nu} = 7484.46 \text{ cm}^{-1}$ ), calculado con metodología TD—DFT a nivel UB3LYP/6—31G(d,p) para [ArNCOPV1—T]<sup>•+</sup>. La Figura D. 11 recoge las topologías de los orbitales frontera implicados en el tránsito mostrado.

La asignación del carácter ICT<sup>8</sup> a las bandas asociadas al tránsito HOMO → SOMO se realizó en base al perfil espectral de la misma, presentando en todos los casos una anchura moderada, con  $\tilde{\nu}_{1/2}$  o FWHM (del inglés: Full Width at Half Maximum) superior a 2500 cm<sup>-1</sup> (Tabla D. 2).

**Tabla D. 1** Potenciales electroquímicos (en V) de la serie ArNCOPVn medidos en DCM con 0.1 M de TBAPF<sub>6</sub> con una velocidad de escaneo de 100 mV/s junto con los valores de  $K_{co}$  y el factor de corrección calculados a partir de la Ecuación [D. 12] y la Ecuación [D. 11] respectivamente.

ArNCOPVn	$E_{1/2^{+0}}$	$E_{1/2^{2+/+}}$	$K_{co}$	$\frac{\sqrt{K_{co}}}{2 + \sqrt{K_{co}}}$
1	-0.17	+0.07	11689	0.98
2	-0.06	+0.09	348.64	0.90
3	-0.05	+0.06	73.18	0.81
4	+0.08	+0.08	1.00	0.33

**Cálculo de  $V_{ob}$  a partir de la Banda IV—CT.** La identificación de la banda IV—CT en todos los casos se asocia a la existencia de un acoplamiento electrónico entre los dos centros redox, favorecido por el excelente grado de deslocalización electrónica relativo a la estructura de los puentes de COPVn, por lo que la asignación de los sistemas MV generados queda reducida a Clase II o Clase III.

Para una primera asignación, se realizó el cálculo de  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}]$  (o de alta temperatura), De este modo, el cociente  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{High}]/\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}]$  puede ser empleado para determinar la transición Clase II / Clase III, entendiéndose por  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{High}]$  la anchura a mitad de altura de la mitad de la banda IV—CT a alta energía. Si  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{High}]/\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}] \leq 1$  el sistema MV será Clase III y en el caso contrario, es decir  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{High}]/\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}] > 1$  será Clase II<sup>19</sup>.

Como puede apreciarse en la Figura D. 10, las bandas IV—CT se encuentran alejadas del tránsito SOMO → LUMO del catión radical, lo que nos permitió realizar los ajustes sin interferencias de otras absorciones. Los espectros mostrados en dicha figura y empleados para el ajuste fueron tomados en un punto de la valoración con oxidante anterior a la conversión completa a catión radical, con el fin de minimizar el

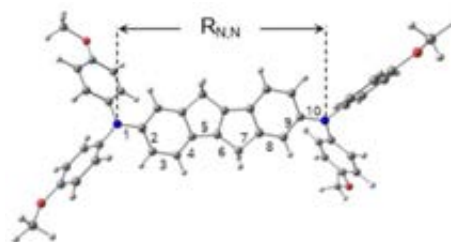
III. (D) Fenómenos de Valencia Mixta y Rigidez Estructural

**Tabla D. 2** Datos extraídos del tratamiento de las bandas *IV—CT* de la serie **[ArNCOPVn]<sup>++</sup>** mostradas en la Figura D. 10. <sup>(a)</sup>en  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>(b)</sup> $\times 10^4$  en  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ; <sup>(c)</sup>Calculado según la Ecuación [D. 6].

<b>[ArNCOPVn]<sup>++</sup></b>	$\tilde{\nu}_{max}^{(a)}$	$\epsilon_{max}^{(b)}$	$\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}]^{(a, c)}$	$\tilde{\nu}_{1/2} [\text{High}]^{(a)}$	$\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Low}]^{(a)}$	$\frac{\tilde{\nu}_{1/2} [\text{High}]}{\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Low}]}$	$\frac{\tilde{\nu}_{1/2} [\text{High}]}{\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}]}$
<b>1</b>	6991	4.61	4008	4178	2083	2.01	1.04
<b>2</b>	4419	7.92	3187	3109	—	—	0.98
<b>3</b>	3789	7.29	2951	3756	—	—	1.27
<b>4</b>	4406	2,97	3182	4659	—	—	1.46

**Tabla D. 3** Cálculo de  $V_{ab}$  y  $\Delta G^*$  para la serie **[ArNCOPVn]<sup>++</sup>**, junto con las distancias  $R_{N,N}$  calculadas con metodología DFT a nivel UB3LYP/6—31G(d,p) para la serie **[ArNCOPVn—T]<sup>++</sup>**, así como la clasificación de cada sistema MV de acuerdo a Robin—Day. <sup>(a)</sup>Calculado según la Ecuación [D. 8] para Clase III; <sup>(b)</sup>Calculado según la Ecuación [D. 7] para Clase II; <sup>(c)</sup>Calculado según la Ecuación [D. 5 (b)] para Clase II.

<b>n</b>	<b>Clase</b>	$V_{ab}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta G^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$R_{N,N}$ (Å)	<b>n—1</b>
<b>1<sup>++</sup></b>	III	3496 <sup>(a)</sup>	0.0	11.54	9
<b>2<sup>++</sup></b>	III	2210 <sup>(a)</sup>	0.0	17.59	14
<b>3<sup>++</sup></b>	II	698.5 <sup>(b)</sup>	377.56 <sup>(c)</sup>	23.67	19
<b>4<sup>++</sup></b>	II	458.0 <sup>(b)</sup>	691.02 <sup>(c)</sup>	29.76	24



**Figura D. 12** Para **[ArNCOPV1—T]<sup>++</sup>**: (i) la distancia  $R_{N,N}$  sobre la geometría optimizada, con metodología DFT a nivel UB3LYP/6—31G(d,p) y (ii) número de enlaces entre los átomos de N (n-1).

solapamiento con las bandas del dicatión.

Los valores de absorptividad molar, sin embargo, fueron tomados de la banda *IV—CT* de mayor intensidad y corregidos, de acuerdo al equilibrio de comproporción, mediante la Ecuación [D. 11]. En ésta la constante de comproporción,  $K_{co}$ , se calcula a través de la Ecuación [D. 12], siendo  $\Delta E$  la diferencia (en V) de los potenciales redox ( $E_{1/2}^{2+/+}$  y  $E_{1/2}^{2+/+}$ ). Los datos relativos al cálculo de  $K_{co}$ , así como el factor de corrección, están reflejados en la Tabla D. 1. El valor de absorptividad molar máxima ( $\epsilon_{max}$ ) corregido para cada **[ArNCOPVn]<sup>++</sup>**, empleado para el cálculo del  $V_{ab}$  en los sistemas Clase II, queda recogido en la Tabla D. 2.

Tal y como se muestra en la Figura D. 10, se realizó un ajuste gaussiano de las mitades de la banda *IV—CT* a alta energía ( $R^2 > 0.99$  en todos los casos), del que se extrajeron los valores de  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{High}]$  y  $\tilde{\nu}_{max}$  (de energía ligeramente menor

al observado en la banda *IV—CT*<sup>19</sup>) ambos mostrados en la Tabla D. 2.

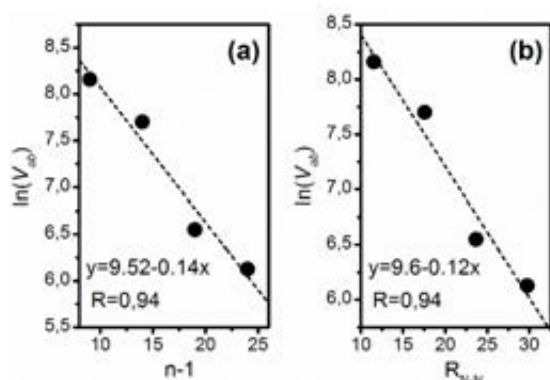
En el caso de **[ArNCOPV1]<sup>++</sup>**, el único en el que se observa la banda *IV—CT* en su totalidad, se llevó a cabo un ajuste gaussiano de la mitad de la banda a menor energía. El cociente entre las anchuras a mitad de altura,  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{High}]/\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Low}] = 2.01$ , reveló la asimetría de la banda.

La determinación de la Clase de cada sistema *MV* se realizó a través del cálculo de la relación  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{High}]/\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}]$ , con  $\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}]$  hallado a partir de la Ecuación [D. 6].

$$[[\text{ArNCOPVn}]^{++}] = [\text{ArNCOPVn}] \frac{\sqrt{K_{co}}}{2 + \sqrt{K_{co}}} \quad [\text{D. 11}]$$

$$K_{co} = 10^{(\Delta E/0.059)} \quad [\text{D. 12}]$$

$$\tilde{\nu}_{1/2} [\text{Hush}] = 47.94 \sqrt{\tilde{\nu}_{max}} \quad [\text{D. 6}]$$



**Figura D. 13**  $\ln(V_{ab})$  frente a: (a) el número de enlaces entre átomos de N ( $n-1$ ) y (b) la distancia  $R_{N,N}$  (ver Figura D. 12), de acuerdo con la Ecuación [D. 13] para el comportamiento de hilo molecular.

De este modo, **[ArNCOPV1]<sup>++</sup>** y **[ArNCOPV2]<sup>++</sup>**, con un cociente de 1.04 y 0.98 respectivamente se asignaron como Clase III, en los que la carga queda totalmente deslocalizada entre los dos centros, y Clase II para **[ArNCOPV3]<sup>++</sup>** y **[ArNCOPV4]<sup>++</sup>** (con cocientes de 1.27 y 1.46). A partir de esta clasificación, el cálculo de  $V_{ab}$  se realizó en base a la Ecuación [D. 7] (Clase II) y la Ecuación [D. 8] (Clase III).

Uno de los principales problemas para la aplicación de Ecuación [D. 7] es la determinación del parámetro  $R$ , dada la dificultad que presenta la identificación de la posición de la carga, pues ésta se encuentra parcialmente deslocalizada alrededor de los grupos amino ( $ArN$ ). Por este motivo, se decidió aceptar algunas aproximaciones: (i) se consideró un modelo esférico para los grupos redox, con centro geométrico en los átomos de N y (ii) se estimó la distancia  $R$  como la distancia geométrica entre los dos centros de los grupos dadores,  $R_{N,N}$ , a partir de las geometrías optimizadas de los modelos teóricos **[ArNCOPVn—T]<sup>++</sup>**, con metodología DFT a nivel UB3LYP/6—31G(d,p) (Figura D. 12).

Al aceptar este valor como la máxima separación efectiva se asume que este nos conducirá al valor mínimo de  $V_{ab}$ , pues estamos empleando el mayor denominador posible en la Ecuación [D. 7].

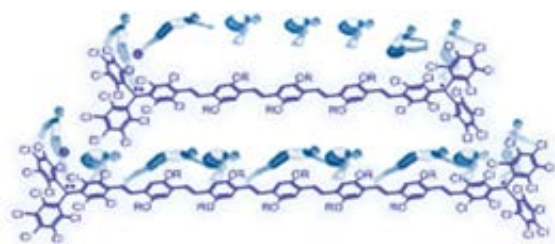
La Tabla D. 3 resume los valores de  $R_{N,N}$  calculados, así como los  $V_{ab}$  obtenidos a partir de las distintas ecuaciones. A pesar de disminuir considerablemente con el aumento de  $R_{N,N}$ , los sistemas de mayor tamaño, **[ArNCOPV3]<sup>++</sup>** y **[ArNCOPV4]<sup>++</sup>** ( $R_{N,N} > 20$  Å), en los que existe localización de la carga (Clase II), presentan valores de  $V_{ab} > 450$  cm<sup>-1</sup>, a diferencia de sus homólogos **[ArN—OPVn]<sup>++</sup>** (con puente sin rigidificación covalente) en los que no existe banda  $IV-CT$  debido a la eliminación del  $V_{ab}$ <sup>32</sup>. El valor de  $V_{ab} = 3496$  cm<sup>-1</sup> calculado para **[ArNCOPV1]<sup>++</sup>** es superior al del mismo compuesto con el puente de **COPV** sustituido por: (i) un único anillo de benceno ( $V_{ab} = 3240$  cm<sup>-1</sup>), (ii) un puente de naftaleno ( $V_{ab} = 2240$  cm<sup>-1</sup>), (iii) una unidad de bifenilo ( $V_{ab} = 1550$  cm<sup>-1</sup>)<sup>19</sup> o (iv) su homólogo sin fusionar **[ArN—OPV1]<sup>++</sup>** ( $V_{ab} = 3140$  cm<sup>-1</sup>)<sup>32</sup>. Quizá, de todas las comparaciones sea esta última la más relevante, al conservar el mismo número de electrones  $\pi$  en ambos sistemas. Por su parte, **[ArNCOPV2]<sup>++</sup>**, con un puente conjugado constituido por tres anillos de benceno y dos espaciadores vinilénicos, es el sistema  $MV$  Clase III de mayor extensión integrado por bencenos. De este modo, puede verificarse cómo el alineamiento de los orbitales  $\pi$  del esqueleto de **COPVn**, forzado por la planarización de la estructura, así como la deslocalización promovida por la tensión de los anillos, provoca un incremento drástico en el valor de  $V_{ab}$ .

La Tabla D. 3 también recoge los valores de barrera de activación ( $\Delta G^*$ ) para los sistemas  $MV$  Clase II ( $\Delta G^* = 0$  en Clase III), calculados de acuerdo a la Ecuación [D. 5 (b)].

$$V_{ab} = \frac{2.06 \times 10^{-2} \sqrt{\epsilon_{max} \bar{\nu}_{max} \bar{\nu}_{1/2}}}{R} \quad [D. 7]$$

$$V_{ab} = \bar{\nu}_{max} / 2 \quad [D. 8]$$

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda - 2V_{ab})^2}{4\lambda} \quad [D. 5b]$$

Figura D. 14 TOC de la ref.<sup>33</sup>

Los valores obtenidos para **[ArNCOPV3]<sup>••</sup>** (1.08 Kcal/mol) y **[ArNCOPV4]<sup>••</sup>** (1.98 Kcal/mol) ponen de manifiesto, a pesar de la tendencia creciente con el aumento de tamaño molecular, la facilidad con la que la carga debe poder ser transferida desde un centro redox a otro, consecuencia de la excelente correlación  $\pi$ —electrónica que caracteriza a las estructuras de **COPVn** que actúan como puente.

**Factor de atenuación ( $\beta$ ) para la serie **[ArNCOPVn]<sup>••</sup>**.** Finalmente la Figura D. 13 presenta los ajustes de  $\ln(V_{ab})$  frente al número de enlaces entre átomos de N ( $n-1$ ) o la distancia ( $R_{N,N}$ ) (Tabla D. 3 y Figura D. 12), de acuerdo a la Ecuación [D. 13] (versión logarítmica de la Ecuación [D. 10], para la estimación del comportamiento como hilo molecular.

$$\ln(V_{ab}) = \ln(V_0) - \left(\frac{\beta}{2}\right)R \quad [\text{D. 13}]$$

Los valores de  $\beta$  obtenidos son:  $0.28 \text{ \AA}^{-1}$  (vs.  $n-1$ ) y  $0.24 \text{ \AA}^{-1}$  (vs.  $R_{N,N}$ ), teniendo en cuenta que la pendiente de dicha recta equivale a  $\beta/2$ .

En el trabajo de Sukegawa *et al.*<sup>30</sup>, se obtuvieron  $\beta = 0.056 \text{ \AA}^{-1}$  para el estado excitado de separación de cargas (CS) y  $\beta = 0.078 \text{ \AA}^{-1}$  en la recombinación de cargas (CR), relativos ambos a un mecanismo de *tunneling*, asistido en el caso de la CR por el acoplamiento vibrónico, ocurriendo en los estados electrónicos excitados moleculares.

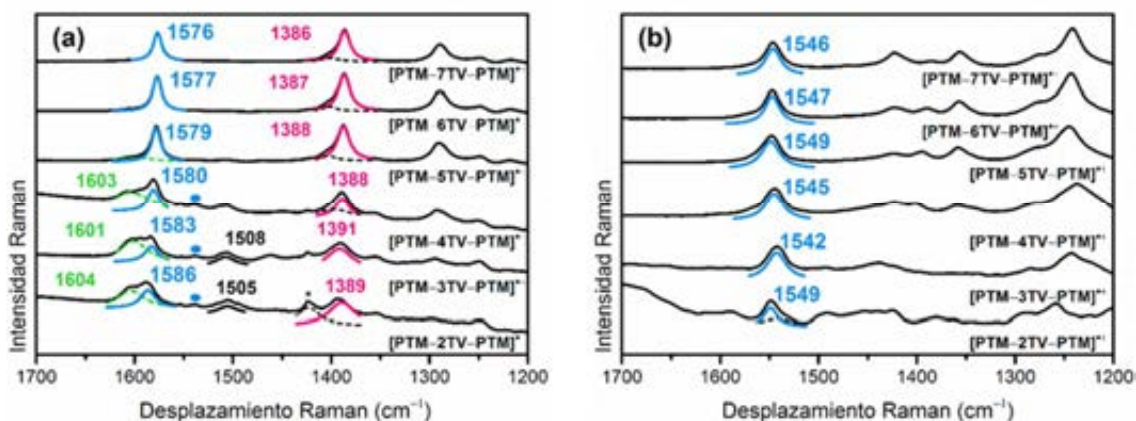
El valor de  $\beta = 0.24 \text{ \AA}^{-1}$  hallado para la ICT en la serie **[ArNCOPVn]<sup>••</sup>** es superior a los relativos a la

ICT fotoinducida en los sistemas D—**COPVn**—A, pero sigue la tendencia de  $\beta$  creciente establecida por éstos, aumentando desde: estados electrónicos excitados, energéticos e inestables (CS,  $\beta = 0.056 \text{ \AA}^{-1}$ )  $\rightarrow$  estados electrónicos excitados de menor energía (CR,  $\beta = 0.078 \text{ \AA}^{-1}$ )  $\rightarrow$  estado fundamental ( $\beta = 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ ). Además, es evidente que los puentes de **COPVn** en la serie **[ArNCOPVn]<sup>••</sup>** siempre contribuyen a la estabilización de la carga, sea de una forma parcial en los sistemas Clase II, en los que favorece la transferencia entre los centros redox, o constituyendo la zona de mayor estabilización en los sistemas Clase III.

#### PTM•—nTV—•PTM

El grupo de investigación del Prof. Veciana, encargado de la síntesis de los birradicales **PTM•—nTV—•PTM** (a partir de cadenas de tienilenovinileno sintetizadas por el grupo de investigación del Prof. Langa) publicó un estudio sobre la ICT sobre el estado fundamental en sistemas MV aniones radicales basados en oligo—*p*—fenilenovinilenos (**OPVn**,  $n = 1-5$ ) con unidades de •PTM como grupos aceptores, (**[PTM—OPVn—PTM]<sup>•-</sup>**)<sup>33</sup> (Figura D. 14).

Considerados como Clase II, dada la libertad conformacional de las cadena  $\pi$ —conjugadas de **OPVn**, para **[PTM—OPVn—PTM]<sup>•-</sup>** se analizaron las características de la ICT inducida: (i) vía óptica (en el caso de los oligómeros más cortos:  $n \leq 2$ ), a través del análisis de la banda IV—CT detectada en los espectros de absorción electrónica UV—Vis—NIR y (ii) vía térmica, mediante la evaluación de las constantes de velocidad,  $k_{ICT}$ , obtenidas a partir de medidas de EPR. La dependencia de  $k_{ICT}$  con la temperatura reveló la presencia de dos regímenes: a alta temperatura se encontró la supremacía del mecanismo de *hopping*, mientras que la ICT a baja temperatura ocurría principalmente mediante el mecanismo de *tunnel-superexchange*.



**Figura D. 15** (a) Espectros Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ ) de  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{-}$  registrados en disolución de DCM a temperatura. (b) Espectros FT-Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ) de  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{+}$  registrados en disolución de DCM temperatura ambiente. Los valores de frecuencias han sido asignados mediante deconvolución con banda tipo lorentziana  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  (azul),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl-PTM}}$  (verde),  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{PTM}}$  (negro) y  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Th}}$  (rosa). (\*) hace referencia a bandas del disolvente.

A la vista de las conclusiones del trabajo anterior, en la presente Tesis Doctoral se plantea el estudio de la ICT a través de sistemas de MV de la serie  $\text{PTM}\cdot-n\text{TV}\cdot\text{PTM}$ ,  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{-}$  ( $n = 2-7$ ) con hilos moleculares constituidos, en esta ocasión, por anillos de tiofeno y espaciadores vinilénicos. Así, gracias a esta nueva geometría molecular, se evaluará cómo afecta la aromaticidad de los anillos a la ICT a través de cadenas flexibles.

**Obtención de las Especies MV y Espectroscopia Raman.** Los sistemas MV anión radical de la serie  $\text{PTM}\cdot-n\text{TV}\cdot\text{PTM}$ ,  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{-}$  fueron obtenidos por vía química, tal y como se describió en el capítulo C.2, a partir de disoluciones  $10^{-3} \text{ M}$  en DCM y mediante la adición progresiva de disoluciones equimolares de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH). La caracterización estructural de los aniones radicales, así como del resto de especies de la serie fue realizada anteriormente en el capítulo C.2 de la presente Tesis Doctoral.

Durante el análisis de los espectros Raman de  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{-}$  se destacó la presencia de una banda alrededor de  $1545 \text{ cm}^{-1}$  (ver círculo

azul en la Figura D. 15 (a)). En aquel momento esta banda fue asignada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  de los vinilenos embebidos en el segmento de tiofenos quinoide de la cadena  $n\text{TV}$ , dada su correspondencia con la banda asociada a  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ , característica de los espectros de los homólogos catiónicos  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{+}$ , tal y como se aprecia en la Figura D. 15 (b). Sin embargo, no se profundizó en las circunstancias que daban lugar a la presencia de dicha banda en los espectros de  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{-}$ . ¿Cómo es posible explicar la generación de una estructura tipo catión radical en un sistema MV anión radical? La respuesta a esta cuestión vendrá dada por el mecanismo de ICT que se propone en la presente Tesis Doctoral para la serie  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{-}$ .

De acuerdo a: (i) los estudios previos realizados para la familia  $[\text{PTM}-\text{OPVn}-\text{PTM}]^{-}$ <sup>33</sup>, (ii) la libertad conformacional que caracteriza a las estructuras de  $n\text{TV}$  que constituyen los puentes en la serie  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{-}$  y (iii) la desaparición de la banda  $IV-CT$  en los espectros de absorción UV-Vis-NIR de los oligómeros más largos, como consecuencia de la coalescencia de  $V_{ab}$ , puede deducirse que los

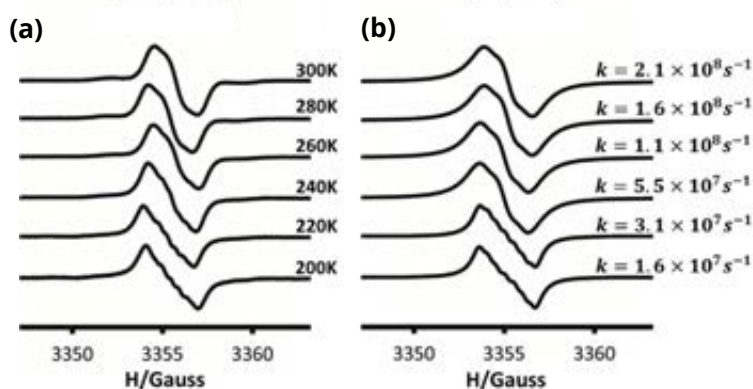


Figura D. 16 (a) Espectros de EPR de  $[\text{PTM-3TV-PTM}]^{\bullet-}$  registrados a temperatura variable (200  $\rightarrow$  300 K) en disolución de DCM. (b) Espectros de EPR simulados para  $[\text{PTM-3TV-PTM}]^{\bullet-}$  con los distintos valores de  $k_{ICT}$ .

Tabla D. 4 Valores de  $k_{ICT}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) obtenidos para la serie  $[\text{PTM-nTV-PTM}]^{\bullet-}$  a las distintas temperaturas.

	$k_{ICT}$ ( $\text{s}^{-1}$ )				
	T = 300 K	T = 280 K	T = 260 K	T = 240 K	T = 220 K
$[\text{PTM-2TV-PTM}]^{\bullet-}$	$3,28 \times 10^8$	$2,41 \times 10^8$	$1,60 \times 10^8$	$6,12 \times 10^7$	$3,79 \times 10^7$
$[\text{PTM-3TV-PTM}]^{\bullet-}$	$2,09 \times 10^8$	$1,60 \times 10^8$	$1,10 \times 10^8$	$5,48 \times 10^7$	$3,10 \times 10^7$
$[\text{PTM-4TV-PTM}]^{\bullet-}$	$6,50 \times 10^7$	$4,82 \times 10^7$	$3,53 \times 10^7$	$2,39 \times 10^7$	$1,60 \times 10^7$
$[\text{PTM-5TV-PTM}]^{\bullet-}$	$4,19 \times 10^7$	$3,20 \times 10^7$	$2,59 \times 10^7$	$1,51 \times 10^7$	$1,20 \times 10^7$
$[\text{PTM-6TV-PTM}]^{\bullet-}$	$3,53 \times 10^7$	$2,81 \times 10^7$	$1,90 \times 10^7$	$1,07 \times 10^7$	$8,20 \times 10^6$
$[\text{PTM-7TV-PTM}]^{\bullet-}$	$1,30 \times 10^7$	$1,10 \times 10^7$	$8,98 \times 10^6$	$7,57 \times 10^6$	$5,61 \times 10^6$

sistemas *MV* que se analizan en esta sección se corresponden a Clase II/I según Robin—Day<sup>24</sup>. De este modo, la carga, localizada en uno de los centros redox, puede pasar al otro centro, mediante un proceso de *ICT* térmica, superando una determinada barrera de activación ( $\Delta G^*$ ).

**Medidas de EPR.** Una vez generados los aniones radicales de la serie y ante la ausencia de bandas intensas de carácter *IV-CT* en los espectros electrónicos de absorción UV—Vis—NIR, se decidió analizar la *ICT* mediante medidas de EPR a temperatura variable (200  $\rightarrow$  300 K).

En todos los compuestos se observó una variación del perfil espectral con el aumento de la temperatura, pasando de cuatro a dos líneas solapadas. Así, se comprobó la sensibilidad del perfil de los espectros de EPR a la temperatura, lo que justificó la elección de la técnica para la

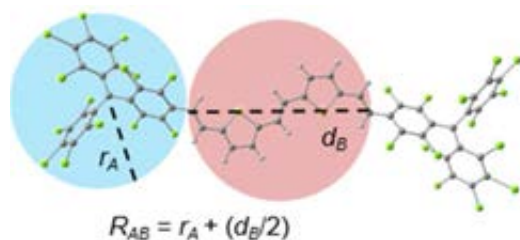
medida de la constante de velocidad  $k_{ICT}$ . Dicho cambio se asocia a la variación del acoplamiento con los diferentes núcleos de H, debido a la presencia de distintas estructuras vinculadas a la transferencia de carga o espín. Además, se realizaron simulaciones de los espectros de EPR mediante el programa computacional denominado *ESR-EXN*<sup>34</sup> obteniendo de este modo los valores de  $k_{ICT}$ . A modo de ejemplo, la Figura D. 16 muestra los espectros de EPR, (a) experimentales y (b) simulados, de  $[\text{PTM-3TV-PTM}]^{\bullet-}$ .

La Tabla D. 4 resume los datos de  $k_{ICT}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) de la serie  $[\text{PTM-nTV-PTM}]^{\bullet-}$  para las diferentes temperaturas. De la comparación de dichas constantes de velocidad para una temperatura concreta, por ejemplo 300 K, puede apreciarse cómo el valor de ésta disminuye con el aumento



**Tabla D. 5** Datos para el cálculo de  $\Delta G_{CT}^0$  según la Ecuación de Weller (Ecuación [D. 16]). (a) Calculado a partir de la geometría optimizada de **PTM—nTV—PTM**, con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p) (Figura D. 17).

	$E_{red}$ (eV)	$E_{ox}$ (eV)	$R_{AB}$ (Å) <sup>(a)</sup>	$\Delta G_{CT}^0$ (eV)
<b>[PTM—2TV—PTM]</b>	-0.21	0.75	12.3	0.83
<b>[PTM—3TV—PTM]</b>	-0.23	0.59	15.2	0.71
<b>[PTM—4TV—PTM]</b>	-0.29	0.45	18.1	0.65
<b>[PTM—5TV—PTM]</b>	-0.31	0.47	21.1	0.70
<b>[PTM—6TV—PTM]</b>	-0.3	0.39	24.0	0.62
<b>[PTM—7TV—PTM]</b>	-0.43	0.28	27.0	0.65



**Figura D. 17** Cálculo de la distancia  $R_{AB}$  sobre la geometría optimizada, con metodología DFT a nivel B3LYP/6—31G(d,p) de **PTM—2TV—PTM—T**.

de la longitud de los puentes  $\pi$ -conjugados de **nTV**, pasando de  $3.28 \times 10^8$  a  $1.30 \times 10^7$  s<sup>-1</sup> para **[PTM—2TV—PTM]<sup>-</sup> → [PTM—7TV—PTM]<sup>-</sup>**. La temperatura también influye de forma notable en los valores de  $k_{ICT}$  para todos los aniones radicales, ya que en la variación 200 → 300 K se produce un cambio desde regímenes de intercambio lento al rápido en la escala temporal del *EPR*.

**Cálculo de  $V_{ab}$  a partir de Datos Cinéticos.** A partir de los valores de  $k_{ICT}$  obtenidos, se procedió al cálculo de  $V_{ab}$  entre los grupos aceptores (**•PTM**) mediante la Ecuación [D. 15], siendo esta la expresión lineal de la Ecuación [D. 14]. De acuerdo a la Teoría de Marcus, la barrera de activación para la *ICT*,  $\Delta G^*$ , se estima del segundo término de la derecha de la Ecuación [D. 15] (Ecuación [D. 3]), donde  $\lambda$  es la energía de reorganización de Marcus,  $\hbar$  es la constante de Dirac ( $\hbar = 6.58 \times 10^{-16}$  eV · s),  $k_B$  es la constante de Boltzman ( $k_B = 8.62 \times 10^{-5}$  eV/K) y  $\Delta G_{ICT}^0$  se define como la barrera energética a la inyección de la carga, desde el puente hasta un centro redox,

calculada según la Ecuación de Weller<sup>35</sup> (Ecuación [D. 16]). En ella  $E_{ox}$  y  $E_{red}$  responden a los potenciales de oxidación y reducción respectivamente,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío,  $e$  es la carga del electrón,  $R_{AB}$  es la distancia entre el aceptor (A) y el puente (B, del inglés *bridge*) (Figura D. 17),  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica del disolvente en el que se realizaron las medidas de *EPR*,  $\epsilon'_s$  es la constante dieléctrica del disolvente en el que se realizaron las medidas de CV y  $r_A$  y  $r_B$  son los radios del aceptor y el puente considerando modelos esféricos. En este caso, al ser DCM el disolvente utilizado tanto para las medidas de *EPR* como para las de CV,  $\epsilon'_s$  y  $\epsilon_s$  se igualan, anulando el cuarto término de la derecha de la Ecuación [D. 16].

En la Tabla D. 5 se muestran los datos empleados para la aplicación de la Ecuación [D. 16], así como los valores de  $\Delta G_{CT}^0$  obtenidos.

$$k_{ICT} = \sqrt{\frac{\pi}{\hbar \lambda k_B}} V_{ab}^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G_{CT}^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad [D. 14]$$

$$\ln(k_{ICT} \sqrt{T}) = \ln\left(\sqrt{\frac{\pi}{\hbar \lambda k_B}} V^2\right) - \frac{(\Delta G_{CT}^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \quad [D. 15]$$

$$\Delta G^* = \frac{(\Delta G_{CT}^0 + \lambda)^2}{4\lambda T} \quad [D. 3]$$

$$\Delta G_{ICT}^0 = E_{ox} - E_{red} - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \left(\frac{e^2}{R_{AB}\epsilon_s}\right) + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \left(\frac{1}{2r_B} - \frac{1}{2r_A}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon'_s}\right) \quad [D. 16]$$

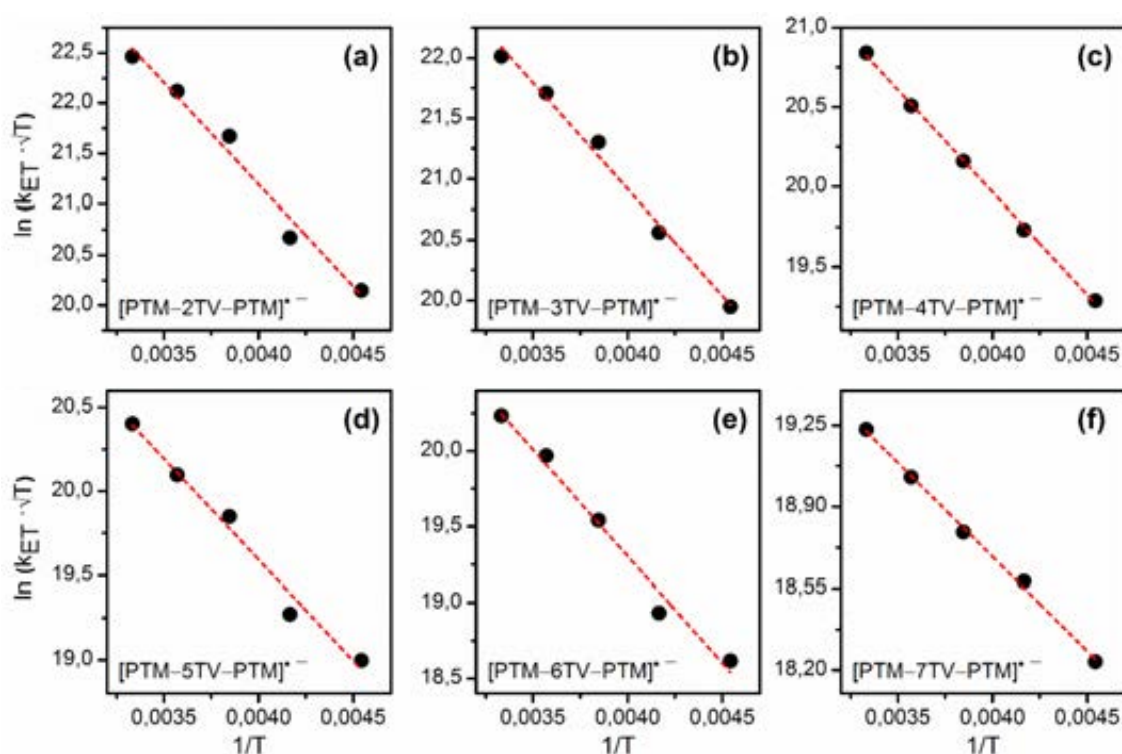


Figura D. 18 Ajuste de los datos de constante de velocidad,  $k_{CT}$  ( $s^{-1}$ ) y  $T$  (K) de las medidas de EPR a la Ecuación [D. 15] para la serie  $[PTM-nTV-PTM]^{-}$ .

Tabla D. 6 Parámetros obtenidos del ajuste de la Ecuación [D. 15] para la serie  $[PTM-nTV-PTM]^{-}$ .

	$R^2$	$\sqrt{\frac{\pi}{\hbar \lambda k_B}} v^2$	$\frac{(\Delta G_{CT}^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B}$
$[PTM-2TV-PTM]^{-}$	0.974	$5.12855 \times 10^{12}$	2017.39
$[PTM-3TV-PTM]^{-}$	0.989	$1.36517 \times 10^{12}$	1756.49
$[PTM-4TV-PTM]^{-}$	0.999	$7.98634 \times 10^{10}$	1284.10
$[PTM-5TV-PTM]^{-}$	0.977	$3.93932 \times 10^{10}$	1200.67
$[PTM-6TV-PTM]^{-}$	0.979	$6.74994 \times 10^{10}$	1407.37
$[PTM-7TV-PTM]^{-}$	0.997	$3.29011 \times 10^9$	806.91

La Figura D. 18 y la Tabla D. 6 presentan el ajuste de los datos de  $k_{CT}$  ( $s^{-1}$ ) y  $T$  (K) de la serie  $[PTM-nTV-PTM]^{-}$  a la Ecuación [D. 15] y los parámetros obtenidos de dicho ajuste ( $R^2 > 0.97$ ), respectivamente. A partir de estos valores fueron calculados los datos finales de  $V_{ab}$  ( $cm^{-1}$ ),  $\lambda$  (eV) y  $\Delta G^*$  (Kcal/mol) resumidos en la Tabla D. 7.

Como puede observarse en dicha tabla, el  $V_{ab}$  disminuye considerablemente desde  $[PTM-$

$2TV-PTM]^{-}$  a  $[PTM-7TV-PTM]^{-}$ , pasando de  $30.97 \text{ cm}^{-1}$  a  $0.62 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, esta reducción no es progresiva, sino que la adición de una unidad más de TV de  $[PTM-3TV-PTM]^{-}$  a  $[PTM-4TV-PTM]^{-}$ , supone una pérdida de casi el 80%, pasando de  $15.43 \text{ cm}^{-1}$  a  $3.45 \text{ cm}^{-1}$ . Así, puede decirse que es esta longitud de puente la que determina la transición entre Clase II y Clase I de acuerdo a la clasificación de Robin-Day<sup>24</sup>.

Tabla D. 7 Valores de  $\lambda$ ,  $V_{ab}$  y  $\Delta G^*$  obtenidos para la serie  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$ .

	$\lambda$ (eV)	$V_{ab}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta G^*$ (Kcal/mol)
$[\text{PTM}-2\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$	0.70	30.97	4.01
$[\text{PTM}-3\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$	0.61	15.43	3.49
$[\text{PTM}-4\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$	0.44	3.45	2.55
$[\text{PTM}-5\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$	0.41	2.38	2.39
$[\text{PTM}-6\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$	0.49	3.25	2.80
$[\text{PTM}-7\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$	0.28	0.62	1.60

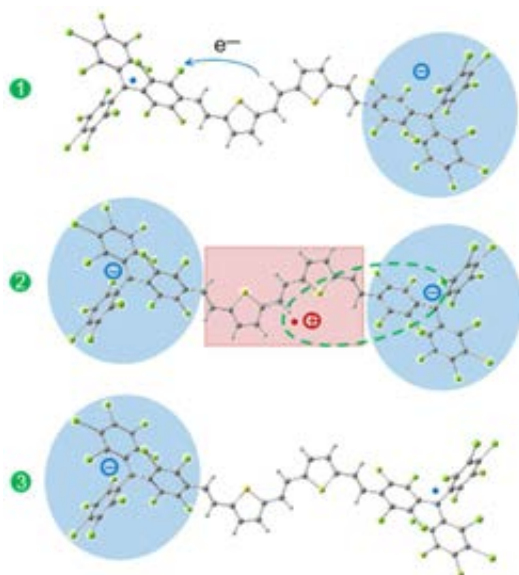


Figura D. 19 Representación esquemática del mecanismo propuesto para la ICT para la serie  $[\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$ , tomando como ejemplo  $[\text{PTM}-2\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$ .

Es interesante resaltar que el incremento del tamaño de la cadena supone una reducción de la barrera de activación ( $\Delta G^*$ ) y de la energía de reorganización ( $\lambda$ ). Intuitivamente este hecho se relaciona con un aumento de la constante de velocidad para la ICT ( $k_{ICT}$ ). Sin embargo, para  $[\text{PTM}-2\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-} \rightarrow [\text{PTM}-7\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$ , tal y como refleja la Tabla D. 4, experimentalmente se observó una disminución de este valor. La explicación a este hecho debe ser vinculada a la reducción acusada de  $V_{ab}$ , que origina la disminución de  $k_{ICT}$ .

Si se compara el valor de  $V_{ab}$  de  $[\text{PTM}-2\text{TV}-\text{PTM}]^{\bullet-}$  ( $15.43 \text{ cm}^{-1}$ ) con el de su homólogo  $[\text{PTM}-\text{OPV2}-\text{PTM}]^{\bullet-}$  ( $52 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>33</sup>, asombra el

hecho de que un reemplazo de los anillos de tiofeno por anillos de benceno suponga triplicar el acoplamiento electrónico pues los bencenos, de aromaticidad superior a los tiofenos, deben presentar un bloqueo mayor a la deslocalización de la carga a través del puente conjugado.

Los resultados obtenidos parecen indicar que un factor determinante en el proceso de la ICT en este caso está asociado a la  $\Delta G^*$  y, de forma más concreta, al valor de  $\Delta G_{ICT}^0$ , incluido en la definición de  $\Delta G^*$ , relativo a la barrera energética a la inyección de la carga hacia el dador. Teniendo en cuenta que  $\Delta G_{ICT}^0$  se corresponde en esencia con  $\Delta E = E_{ox} - E_{red}$  (Ecuación [D. 16]), entonces puede suponerse como la energía requerida para producir el estado intermedio  $\text{PTM}^{\bullet-}-n\text{TV}-\text{PTM}^{\bullet+} \rightarrow \text{PTM}^{\bullet-}-n\text{TV}^{\bullet+}-\text{PTM}^{\bullet-}$  (Figura D. 19 (2)).

En consecuencia, para la ICT de esta serie se ha planteado un mecanismo de *hopping* en el que el defecto de carga reside en el puente durante un intervalo de tiempo, antes de recombinarse. Durante ese lapso de tiempo el catión radical situado en la cadena de  $n\text{TV}$  ( $n\text{TV}^{\bullet+}$ ) es el responsable de la banda Raman a  $1545 \text{ cm}^{-1}$  encontrada en la Figura D. 15 (a).

## CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio sobre los fenómenos de MV de las series  $\text{ArNCOPVn}$  y  $\text{PTM}-n\text{TV}-\text{PTM}$ , caracterizando la ICT establecida: (i) por vía óptica, en los cationes radicales de puente rígido de  $\text{ArNCOPVn}$  ( $[\text{ArNCOPVn}]^{\bullet+}$ ) y (ii) vía térmica,

en los aniones radicales de puente flexible de **PTM—nTV—PTM** ([PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>).

Se ha establecido una clasificación de los sistemas de acuerdo a Robin—Day encontrando, para el caso **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>**, una transición Clase III/Clase II con el aumento del tamaño del puente  $\pi$ —conjugado, mientras que en el caso de la serie **[PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>** la transición encontrada fue entre las Clases II y I, debido a la desaparición del acoplamiento electrónico con el aumento de la longitud del puente conjugado.

Se ha verificado cómo la arquitectura de las cadenas  $\pi$ —conjugadas que conectan las unidades electroactivas puede determinar en gran medida la ICT, variando el tipo de mecanismo implicado (**[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>**: *superexchange* y **[PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>**: *hopping* térmico asistido por la generación de un catión radical en el puente conjugado), así como la fortaleza de la transición (**[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>**:  $V_{ab} > 450 \text{ cm}^{-1}$  y **[PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>**:  $V_{ab} < 31 \text{ cm}^{-1}$ ).

## REFERENCIAS

- Lambert, C.; Nöll, G., *Angew Chem Int Ed* **1998**, *37*, 2107.
- Stahl, R.; Lambert, C.; Kaiser, C.; Wortmann, R.; Jakober, R., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (8), 2358.
- (a) Mortimer, R. J., *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2971; (b) Rosseinsky, D. R.; Mortimer, R. J., *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 783; (c) Green, M., *Chem. Ind.* **1996**, 641.
- (a) *Chem. Rev.* **2004**, *104* (11), 4887; (b) Saito, G.; Yoshida, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1; (c) Gomar-Nadal, E.; Mugica, L.; Vidal-Gancedo, J.; Casado, J.; Lopez Navarrete, J. T.; Veciana, J.; Rovira, C.; Amabilino, D., *Macromolecules* **2007**, *40*, 7521.
- (a) Tao, Y. T.; Chuen, C. H.; Ko, C. W.; Peng, J. W., *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4256; (b) Schols, S.; Verlaak, S.; Rolin, C.; Cheyns, D.; Genoe, J.; Heremans, P., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *18* (1), 136.
- Mohamed, S.; Demeter, D.; Laffitte, J.-A.; Blanchard, P.; Roncali, J., *Scientific Reports* **2015**, *5*, 9031.
- (a) Isied, S. S.; Ogawa, M. Y.; Wishart, J. F., *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 381; (b) Marcus, R. A.; Sutin, N., *Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265; (c) Adams, D. M.; Brus, L.; Chidsey, C. E. D.; Creager, S.; Creutz, C.; Kagan, R.; Kamat, P. V.; Lieberman, M.; Lindsay, S.; Marcus, R. A.; Metzger, R. M.; Michel-Beyerle, M. E.; Miller, J. R.; Newton, M. D.; Rolison, D. R.; Sankey, O.; Schanze, K. S.; Yardley, J.; Zhu, X., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6668.
- Heckmann, A.; Lambert, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (2), 326.
- Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
- Marcus, R. A., *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599.
- Wieghardt, K., *Chem. Unserer Zeit* **1979**, *13*, 118.
- Brunschwig, B. S.; Sutin, N., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 233.
- Marcus, R. A., *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 21.
- Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679.
- Meyer, T. J., *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11* (3), 94.
- Brunschwig, B. S.; Ehrenson, S.; Sutin, N., *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3657.
- (a) Hush, N. S., *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135; (b) Hush, N. S., *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005.
- Creutz, C.; Newton, M. D.; Sutin, N., *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *82*, 47.
- Lambert, C.; Nöll, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434.
- Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N., *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168.
- Nelsen, S. F.; Ismagilov, R. F.; Trieber, D. A., *Science* **1997**, *278*, 846.
- (a) Cave, R. J.; Newton, M. D., *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 15; (b) Nelsen, S. F.; Newton, M. D., *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10023.
- Hush, N. S., *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391.
- Robin, M. B.; Day, P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *9*, 247.
- Newton, M. D., *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767.
- Electron Transfer in Chemistry*. Wiley: Weinheim, 2001.
- McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 508.
- May, Y.; Kuhn, O., *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. 3 ed.; Wiley: 2011.
- Won, Y.; Friesner, R. A., *Biochim. Biophys. Acta* **1988**, *935*, 9.
- Sukegawa, J.; Schubert, C.; Zhu, X.; Tsuji, H.; Guldi, D. M.; Nakamura, E., *Nat. Chem.* **2014**, *6* (10), 899.
- (a) Zhu, X.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13596; (b) Zhu, X.; Tsuji, H.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (46), 19254; (c) Mayorga Burrezo, P.; Zhu, X.; Zhu, S. F.; Yan, Q.; Lopez Navarrete, J. T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Casado, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3834.
- Barlow, S.; Riski, C.; Chung, S.-J.; Tucker, N. M.; Coropceanu, V.; Jones, S. C.; Levi, Z.; Bredas, J. L.; Marder, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16900.
- Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Figueira-Duarte, T. M.; Nierengarten, J. F.; Novoa, J. J.; Mota, F.; Ventosa, N.;

III. (D) Fenómenos de Valencia Mixta y Rigidez Estructural

---

Rovira, C.; Veciana, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (15), 5818.

**34.** Heinzer, J., *Mol. Phys.* **1971**, 22, 167.

**35.** Weller, A., *Z. Phys. Chem.* **1982**, 133, 93.



## **BLOQUE IV.- SUMMARY AND CONCLUSIONS**





## SUMMARY AND CONCLUSIONS

INTRODUCTION .....	191
AIM OF THE RESEARCH .....	192
RESULTS AND DISCUSSION .....	193
SECTION A: COVALENT RIGIDIFICATION.....	193
SECTION B: NON—COVALENT INTRAMOLECULAR RIGIDIFICATION.....	194
SECTION C: FLEXIBLE STRUCTURES.....	194
SECTION D: MIXED—VALENCE PHENOMENA AND STRUCTURAL RIGIDIFICATION.....	195
FINAL REMARKS .....	195
REFERENCES .....	196



In this final chapter, the main ideas that support the PhD Thesis will be briefly summarized by disclosing the interest of the project, as well as the most relevant conclusions achieved. With this purpose in mind, the following sections will be presented: Introduction, Aim of the research, Main results and discussion and Final remarks.

## INTRODUCTION

The XXIst century can be considered as a technology—dependent era where the use of new technologies is part of every single activity in the so—called “developed countries”. The satisfaction of the society’s needs is the driving force for industrial and economy progress, however, this requests have to be fulfilled keeping an environmental and economic sustainability<sup>1</sup>.

*Organic Electronics*, also named as *Plastic Electronics*, represents an alternative to the silicon—based technology. Two main characteristics can be ascribed to it: (i) the use of more “eco—friendly” manufacturing methods and (ii) the possibility of a vast range of new properties impossible to replicate with silicon (i.e., miniaturization) thus expanding the world of electronics to unimaginable limits. Additionally, the low—prize of devices based on organic semiconductors might allow the access to these technologies for people in non—developed countries, making it more “democratic” in opposition to expensive technologies only available to social elites.

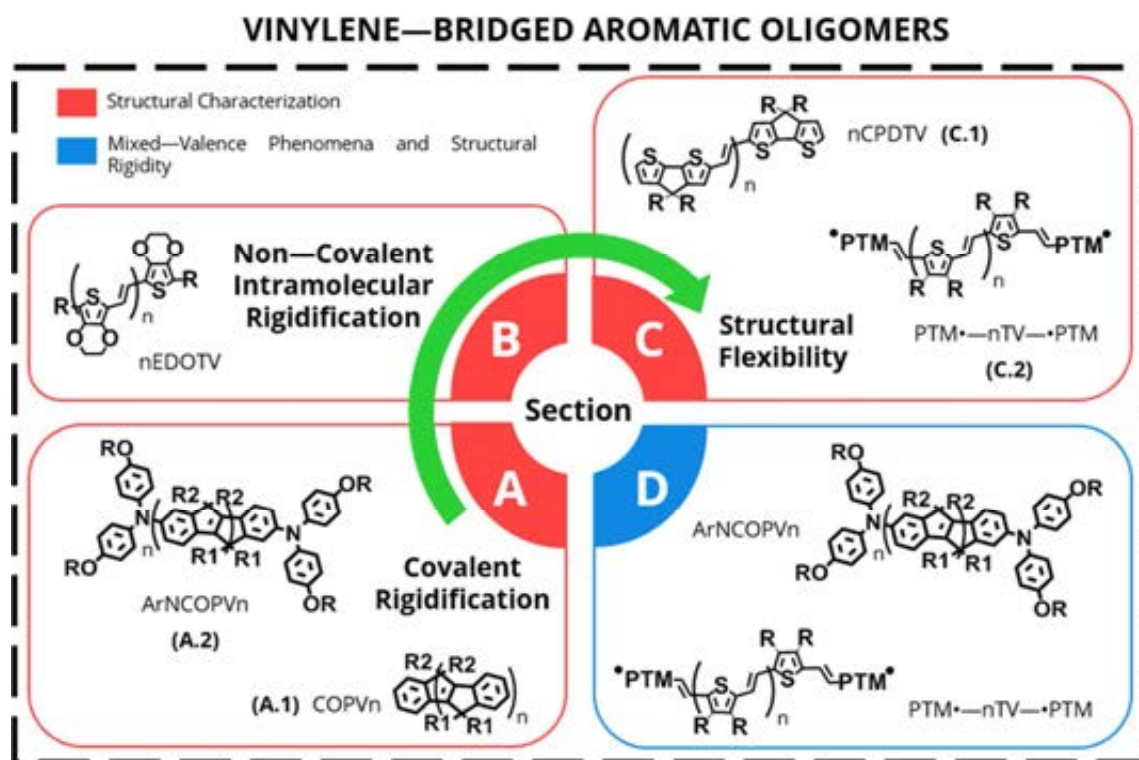
This relatively new technology is mainly based on  $\pi$ —conjugated materials, including polymers and oligomers, described as carbon—based molecular entities. By definition,  $\pi$ —conjugated molecules always display an alternating sequence of single and double (triple) bonds. In such systems, non—hybrid atomic orbitals of carbon ( $sp^2$ ),  $p_z$ —orbitals, spread out the electronic delocalization through the conjugated pathway<sup>2</sup>.

According to this description,  $\pi$ —molecular orbitals<sup>3</sup> constitute the so—called “electrically active  $\pi$ —orbitals” where charges can be injected to or removed from and which are responsible for the main optical excitations. This way, tailoring the *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*) and *LUMO* (*Lowest Occupied Molecular Orbital*), energetic values and structure is a key point for enhancing the  $\pi$ —conjugation in molecules: the smaller the energetic difference between them (known as *HOMO—LUMO gap*), the better electrical and optical properties the molecular semiconductors will show<sup>4</sup>.

Nowadays, the research on new aromatic—based molecules, that is,  $\pi$ —conjugated molecules made of aromatic rings in their repetitive unit, has become the main topic of synthetic chemistry in *Organic Electronics*. The explanation for this fact lies in: (i) the improved chemical stability achieved by the aromatic rings<sup>5</sup> and (ii) the appearance of quinoid resonance forms, featuring lower *HOMO—LUMO gaps*<sup>6</sup>.

There are two main synthetic strategies that can be implemented in order to achieve narrow *HOMO—LUMO gaps* in aromatic oligomers: rigidification/planarization of the molecular structures and functionalization with electron donor/withdrawing groups.

The introduction of vinylene spacers<sup>7</sup> in between aromatic rings in new oligomers adds  $\pi$ —electrons to the conjugated system. However, another effects are beneficial for  $\pi$ —conjugation in terms of planarization/rigidification: (i) decreasing of the torsional angle between aromatic rings<sup>6</sup> (among  $p_z$  adjacent orbitals) and (ii) depending on the nature of the aromatic unit, appearance of non—covalent intramolecular interactions between them with vinylene bridge. Therefore, the resulting vinylene—bridged oligomers will show lower *HOMO—LUMO gaps* as a result of the confluence of several favorable factors.



**Figure IV.- 1** Schematic diagram showing the main families of aromatic oligomers studied throughout the PhD Thesis. Ar—= aryl, Ph—= phenyl, Me—= methyl and R—= hexyl. In parentheses, the chapters related to each one.

Covalent blockade of elemental units of  $\pi$ -conjugated skeletons leads to the reduction of the *HOMO*—*LUMO* gap value in comparison to the homologous flexible chains, due to the enhancement of the  $p_z$ -orbitals overlapping. One of the main consequences of this full planarization is, for instance, the increase of photoluminescence efficiencies<sup>8</sup>, making these type of structures suitable for *OLEDs*.

Functionalization with electron donor/withdrawing groups represents an immediate way to tune the *HOMO* and *LUMO* energy levels of a  $\pi$ -conjugated system. The combination of two groups with different electronegativity produces the redistribution of the electronic density, from the less electronegative side (donor) to the most electronegative side (acceptor), leading to a decreased *HOMO*—*LUMO* gap<sup>9</sup>. After tailoring the

*HOMO* and *LUMO* energy levels in the neutral (uncharged) molecules, these oligomers need to be charged (doped<sup>10</sup>) in order to produce excess of charge that could be mobile along the substrate under the application of an electrical field in electrical devices. In redox (cations and anions) species of  $\pi$ -conjugated molecules  $\pi$ -conjugation is commonly enhanced. Furthermore, chemical or electrochemical redox treatments lead to the appearance of available molecular orbitals at intermediate energies regarding the neutral *HOMO*—*LUMO* gap. This new *subgap* states facilitate the charge migration or conduction process.<sup>11</sup>

## AIM OF THE RESEARCH

The main objective of this PhD Thesis is the study on the affectation of  $\pi$ -conjugation of new vinylene-bridged aromatic oligomers. With this

purpose in mind, five families of conjugated compounds, containing the common vinylene—aromatic pattern in their repeating units, were studied (Figure IV.- 1).

Each family is composed of oligomers which differ in the number of repeating units, that is, they are designed with different chain lengths and number of  $\pi$ -electrons.

Another key structural effect taken into account in the molecular design is the systematic change of the planarity of the  $\pi$ -conjugated molecules, attained either by covalent or supramolecular designs. According to the nature of the repeating unit, these are organized in three sections, going from fully—rigidified to fully—flexible structures.

The methodology of study consisted on using electronic UV—Vis—NIR absorption spectroscopy to analyze the variation of the *HOMO—LUMO gap* and Raman spectroscopy to examine the change in the molecular structures as an indication of  $\pi$ -conjugation. All these aspects were studied in the neutral molecules as well as in their redox species. Particular emphasis was done in the analysis of these charged species.

## RESULTS AND DISCUSSION

### SECTION A: COVALENT RIGIDIFICATION

**A.1 Carbon—Bridged Oligo(*para*—phenylenevinylene)s (COPVn).** This first chapter is devoted to the study of **COPVn** oligomers, going from monomer to hexamer ( $n=1—6$ ). The repetitive unit of the family is based on phenyl rings linked by vinylene spacers and fully rigidified by covalent fastening between the vinylene carbons and aromatic unit. Thus, vinylene spacers remain included in the resulting bicyclo[3.3.0]octene unit<sup>12</sup>.

The study of the destabilization on these vinylenes due to strain (ring strain) as well as planarization and its consequences on

$\pi$ -conjugation and overall molecular properties were considered<sup>13</sup>. All the experimental details were supported by quantum—chemical calculations.

Compared to their non—rigidified homologues (**OPVn**), Raman spectroscopy of **COPVn** revealed the exceptional  $\pi$ -conjugation of these species deriving from the synergistic effects of ring planarization, fusion and strain.

The analysis of the radical cations showed that a central benzo—quinoidal structure was promoted by the release of ring strain on the bicyclo[3.3.0]octene moiety limited by the rupture of benzene aromaticity of the surrounding groups. The dications, in contrast, displayed a recovery of aromaticity at the molecular center and developed a biradical character, which did not cover the whole molecule. This situation was deduced to be the result of the competition between *DSP* mechanism and ring strain.

The quinoidal cations, as a model of polarons, and the aromatic dications, as an example of polaron pairs, represent unprecedented forms for the charge defects in this class of  $\pi$ -conjugated *p*-phenylenevinylene compounds. The open/closed—shell character of the ground state of charged species has been studied with the help of quinoidal derivatives, **Q—COPVn**<sup>14</sup>.

**A.2 Carbon—Bridged Oligo(*para*—phenylenevinylene)s Functionalized with Triarylamine Units (ArNCOPVn).** Once described the main features of **COPVn** oligomers, in this second chapter, bystriarylamine structures with **COPVn** units acting as conjugated bridges were studied (**ArNCOPVn**,  $n=1—4$ ).

Influence of terminal functionalization with donor triarylamine groups on the **COPVn** bridge and the effect of including fully—planar, rigid and strained bridges in architecture were taken into account.

The *HOMO*—*LUMO* gap reduction in this family, compared to **COPVn** chains, was related to the influence of electron—donor amine groups in *HOMO* orbitals. Planarization, fusion and ring strain concepts were also used in order to explain the enhanced  $\pi$ —electron delocalization in this series in comparison with a non—rigidified family, **ArN—OPVn**<sup>15</sup>.

The structure of the electronic ground state of the charged species was also studied, verifying the benzo—quinoidal structures of the radical cations and the stabilization of the singlet open—shell configurations in the dications with the larger size. Smaller dications bore closed—shell structures.

Quinoidal structures in **[ArNCOPV1]<sup>+</sup>** and **[ArNCOPV4]<sup>+</sup>** were recognized, playing a critical role in the elucidation of charge mixed—valence transfer phenomena.

## SECTION B: NON—COVALENT INTRAMOLECULAR RIGIDIFICATION

**Ethylenedioxythienylenevinylene Oligomers (EDOTVn)**. In this section a lower level of rigidification was analyzed in the **nEDOTV** family<sup>16</sup>.

**nEDOTV** oligomers (n = 2—4) are described as thienylenevinylene chains where thiophene ring are substituted by EDOT groups. Non—covalent intramolecular interactions between vinylene bridge's hydrogens and adjacent EDOT's oxygens were analyzed.

The inclusion of the EDO groups into the thiophenes connected to vinylene groups as the repeating unit resulted in robust electronic ground states compared to the much more flexible **nTV** (non—EDO) homologues.

The shorter member of the series (**2EDOTV**) showed the ability to form a mixed—valence charge—transfer complex between a neutral

molecule and a radical cation species and a  $\pi$ —dimer of radical cations.

These species in high oxidization states showed massive aggregation which was in the origin of the large spectral absorbance and broadening in the UV—Vis—NIR range.

## SECTION C: FLEXIBLE STRUCTURES

**C.1 Cyclopentadithiophenevinylene Oligomers (nCPDTV)**. In **nCPDTV** family (n = 2—6), the rigidification motive concerns the aromatic units while the vinylene linker remains free. The aromatic unit is extended from a thiophene to a bithiophene, which is covalently fastened by a methylene. A comparison with the simple **nTV** chains was addressed in this chapter.

The molecular structures of the neutral and oxidized species, **[nCPDTV]<sup>+</sup>** and **[nCPDTV]<sup>2+</sup>**, were studied. The following was deduced: (i) Larger conjugation length in **nCPDTV** than in **nTV** (ii) appearance of a central quinoidal defect with a similar extension in all molecules irrespective of the molecular size for **[nCPDTV]<sup>+</sup>**; (iii) stabilization of singlet open—shell biradical electronic ground states for **[nCPDTV]<sup>2+</sup>** with large chain length. (iv) taking both series of radical cations and dications, in general, while **[nCPDTV]<sup>+</sup>** cations had the quinoidal segment in the molecular center (and aromatic at the terminal sites), **[nCPDTV]<sup>2+</sup>** dications disclosed the opposite structural arrangement, with quinoidal structure at the terminal sites and aromatic in the middle. Both here were balanced in contrast to **COPVn**.

**C.2 Thienylenevinylene Oligomers Functionalized with Perchlorotri—phenylmethyl Groups (PTM•—nTV—•PTM)**. In this final chapter of structural characterization, a fully flexible family was considered.

**PTM•—nTV—•PTM** oligomers (n = 2—7) consisting on thienylenevinylene chains with

terminal perchlorotriphenylmethyl ( $\bullet$ PTM) acceptor groups were studied. The influence of radical units ( $\bullet$ PTM) through TV bridges was analyzed.

In the neutral molecules, UV—Vis electronic absorption and Raman spectra showed the presence of a TV  $\rightarrow$   $\bullet$ PTM donor—acceptor interaction. Electronic and molecular structures of oxidized and reduced species of the **PTM $\bullet$ —nTV— $\bullet$ PTM** oligomers were also studied. The main role of the  $\bullet$ PTM and TV chains, depending on the oxidized or reduced species, and as a function of the molecular dimension, was identified.

Among the most significant findings, Raman spectroscopy showed a quinoidal structure placed in TV chains in radical anions, related to the formation of a positive charge defect on it. This was a hint to understand the conduction mechanism in these molecular wires in *section D*: a positive-polaron assisted the negative charge transmission.

Regarding dicationic species, the stabilization of quintuplet (triplet in the TV core) open—shell electronic ground state was hypothesized. This was developed in order to minimize the electronic repulsion of the positive charges in this particular dication surrounded by electron-acceptor groups. A recovery of the aromaticity at the molecular center was the additional driving force for it.

#### SECTION D: MIXED—VALENCE PHENOMENA AND STRUCTURAL RIGIDIFICATION

According to the main principles of electron transfer Marcus Theory<sup>17</sup>, mixed—valence (*MV*) active radical cations and anions (**[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>** and **[PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>**, respectively) of the two functionalized families were studied. The role of covalent rigidification and flexibility were

considered in order to elucidate: (i) Robin—Day classification<sup>18</sup> of each *MV* system and (ii) the nature of the *ICT*.

Optically induced *ICT* processes through fully—planar and rigid bridges of **ArNCOPVn** radical cations (**[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>**) and thermally induced *ICT* processes through the flexible bridges of **PTM $\bullet$ —nTV— $\bullet$ PTM** radical anions (**[PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>**) were analyzed.

Mixed—valence systems were studied according to Robin—Day classification. **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>** showed a Class III to Class II transition with the increase of the molecular length, while in **[PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>** the transition found was Class II to Class I, as a consequence of the decrease of the electronic coupling ( $V_{ab}$ ) with the increase chain length in the conjugated TV bridge.

Finally, the relevance of conformational freedom of  $\pi$ —conjugated bridges connecting electroactive units, determining the strength of the electronic coupling, was concluded. To just describe the smaller limits electronic coupling<sup>1</sup> of  $V_{ab} > 900 \text{ cm}^{-1}$  in **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>** and  $V_{ab} < 31 \text{ cm}^{-1}$  in **[PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>** were found. Regarding the intramolecular charge migration mechanism, in **[ArNCOPVn]<sup>•+</sup>** a superexchange mechanism was deduced, while in **[PTM—nTV—PTM]<sup>•-</sup>** a thermal hopping assisted by a radical cation structure in the conjugated **nTV** chains was found to be the main property of the *ICT*.

#### FINAL REMARKS

A spectroscopic study of the main strategies for the achievement of an enhanced electronic delocalization or  $\pi$ —conjugation was developed during this PhD Thesis. Spectroscopic techniques (mainly UV—Vis—NIR electronic absorption and Raman) together with electrochemical and spectroelectrochemical measurements were used in order to determine the nature of  $\pi$ —

conjugation in the neutral molecules as well as in the oxidized/reduced species.

The introduction of vinylene spacers in aromatic oligomers of variable rigidity, going from fully—rigid/planar chains to completely flexible oligomers, was addressed. This rigidification strategy proved as a good protocol to reduce the HOMO—LUMO gap, a conclusion based on the comparisons with the non—vinylene parents. The great sensitivity to enhanced  $\pi$ —conjugation of Raman bands ascribed to  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  vibration was the spectroscopic marker for these studies.

Molecular structures of radical cations were described in terms of the formation of quinoidal moieties, mainly located in the central part of the conjugated chains.

Regarding dications, increasing the chain length allowed the stabilization of open—shell electronic ground states, of singlet nature according to DSP mechanism, in almost all cases. The molecular dimension at which the transition from a closed—shell to an open-shell structure took place were detected. DFT/ (U)B3LYP/6—31G(d,p) calculations on the neutral, radical cations and dication species were performed to support the experimental findings.

Finally, mixed—valence phenomena is affected by conformational structure of  $\pi$ —conjugated bridges, which determines the nature of the ICT mechanism and the value of electronic coupling ( $V_{ab}$ ).

## REFERENCES

1. (a) *Realizing the Future We Want for All*; United Nations. Department of Economic and Social Affairs (DESA). Development Policy and Analysis Division. : New York, 2012; (b) *Organic Electronic for a Better Tomorrow: Innovation, Accesibility, Sustainability*; Chemical Science and Society Summit (CS3): San Francisco, California, United States,, 2012.
2. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*. 2 ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.
3. Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*. John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2013; Vol. 2.
4. Bredas, J. L.; Street, G. B.; Themans, B.; Andre, J. M., *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1323.
5. Garratt, P. J., *Aromaticity*. John Wiley & Sons: New York, 1986.
6. Bredas, J. L., *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808.
7. Roncali, J., *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, .
8. (a) Brisset, H.; Thobie-Gautier, C.; Gorgues, A.; Jubault, M.; Roncali, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1305; (b) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C.; Elandaloussi, E.; Frère, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2249; (c) Blanchard, P.; Brisset, H.; Riou, A.; Roncali, J., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2401; (d) Brisset, H.; Blanchard, P.; Illien, B.; Riou, A.; Roncali, J., *Chem. Commun.* **1997**, 569; (e) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C., *Adv. Mater.* **1994**, *6* 846; (f) Blanchard, P.; Brisset, H.; Riou, A.; Hierle, R.; Roncali, J., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8310; (g) Zhu, X.; Tsuji, H.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (46), 19254.
9. (a) Cheng, Y. J.; Yang, S. H.; Hsu, C. S., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868; (b) Zhou, Z. H.; Maruyama, T.; Kanbara, T.; Ikeda, T.; Ichimura, K.; Yamamoto, T.; Tokuda, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1210; (c) Havinga, E. E.; Hoeve, W.; Wynberg, H., *Synth. Met.* **1993**, *55*, 299; (d) Shirakawa, H.; Ikeda, S., *Synthetic Metals* **1980**, *1*, 175.
10. Kar, P., *Doping in Conjugated Polymers*. Scrivener Publishing Wiley: Beverly, MA, 2013.
11. Bredas, J. L.; Street, G. B., *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309.
12. Zhu, X.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13596.
13. Mayorga Burrezo, P.; Zhu, X.; Zhu, S. F.; Yan, Q.; Lopez Navarrete, J. T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Casado, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3834.
14. Zhu, X.; Tsuji, H.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (41), 16342.
15. Barlow, S.; Riski, C.; Chung, S.-J.; Tucker, N. M.; Coropceanu, V.; Jones, S. C.; Levi, Z.; Bredas, J. L.; Marder, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16900.
16. Mayorga Burrezo, P.; Pelado, B.; Ponce Ortiz, R.; De la Cruz, P.; Lopez Navarrete, J. T.; Langa, F.; Casado, J., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (4), 1713.
17. (a) Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966; (b) Marcus, R. A., *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599.
18. Robin, M. B.; Day, P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *9*, 247.



## **ANEXOS**



## ANEXO I: Abreviaturas

(En orden de aparición)

<i>HOMO</i>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
<i>LUMO</i>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
DCV	Dicianovinileno
•PTM	Radical perclorotriifenilmetilo
EDO	Etilendioxi—
CPDT	Ciclopentaditiofeno
ArN	Triarilamina
<i>SOMO</i>	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>
<i>p—</i>	<i>para—</i>
<i>DSP</i>	<i>Double Spin Polarization</i>
SCS	<i>Singlet Closed Shell</i>
SOS	<i>Singlet Open Shell</i>
<i>T</i>	<i>Triplet</i>
<i>ICT</i>	<i>Intramolecular Charge Transfer</i>
$V_{ab}$	Acoplamiento electrónico
$\lambda$	Energía de reorganización de Marcus
<i>OFET</i>	<i>Organic Field—Effect Transistors</i>
<i>OLED</i>	<i>Organic Light Emitting Diode</i>
<i>OPV</i>	<i>Organic Photovoltaics</i>
<i>NICS</i>	<i>Nucleus—Independent Chemical Shift</i>
<b>OPV</b>	<i>Oligo—p—phenylenevinylene</i>
<b>COPVn</b>	Oligómeros de <i>p—fenileno</i> vinileno rigidificados con puente de carbono
<i>Ar—</i>	4—octilfenilo
<i>Ph—</i>	fenilo
<b>ArNCOPVn</b>	Oligómeros de <i>p—fenileno</i> vinileno rigidificados con puente de carbono funcionalizados con grupos triarilamina
<b>nEDOTV</b>	Oligómeros de etilendioxitienileno
<b>nTV</b>	Oligómeros de tienileno
<b>nCPDTV</b>	Oligómeros de ciclopentaditiofenileno
<b>PTM•—nTV—•PTM</b>	Oligómeros de tienileno funcionalizados con grupos perclorotriifenilmetilos

Anexo I

MV	Valencia Mixta ( <i>Mixed—Valence</i> )
UV—Vis—NIR	Ultravioleta—Visible—Infrarrojo cercano
$\Phi_f$	Rendimiento cuántico de fluorescencia
2Me—THF	2—metiltetrahidrofurano
DCM	Diclorometano
eV	Electronvoltio
nm	nanómetro
$n_{ECL}$	Número de oligómeros determinantes de la longitud efectiva de conjugación
$\nu(C=C)$	Vibración de tensión del doble enlace de carbonos
$\lambda_{exc}$	Línea excitatriz
FeCl <sub>3</sub>	Tricloruro de hierro
TBAOH	Hidróxido de tetrabutilamonio
CV	Voltametría cíclica
TBAPF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
HF	<i>Hartree Fock</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
BS	<i>Broken symmetry</i>
U	<i>Unrestricted</i>
TD—DFT	<i>Time—Dependent Density Functional Theory</i>
$NICS_{zz}$	Valor de $NICS$ calculado a 1 Å sobre el plano del anillo en la dirección z
Å	Angstrom
IET	<i>Intramolecular Electron—Transfer</i>
Fc/Fc <sup>+</sup>	Par ferroceno/ ferrocinio
N	Neutro
RC	Catión radical
DC	Dicación
IV—CT	<i>Intervalence Charge—Transfer</i>
D	Dador
A	Aceptor
$\Delta G^*$	Barrera de activación
$\lambda_o$	Energía de reorganización del disolvente
$\lambda_v$	Energía de reorganización del compuesto
$k_B$	Constante de Boltzmann

Anexo I

$T$	Temperatura
$k_{CT}$	Constante de velocidad de la transferencia
$\bar{\nu}_{max}$	Energía de la banda $IV-CT$
$\bar{\nu}_{1/2}$	Anchura a media altura de la banda $IV-CT$
$\epsilon_{max}$	Absortividad molar máxima
$\beta$	Factor de atenuación beta



## ANEXO II: NOMENCLATURA IUPAC

(Oligómeros más cortos de cada serie)

<b>COPV1</b>	<i>5,5,10,10-tetrakis(4-octylphenyl)-5,10-dihydroindeno[2,1-a]indene</i>
<b>ArNCOPV1</b>	<i>N2,N2,N7,N7-tetrakis(4-(hexyloxy)phenyl)-5,5,10,10-tetramethyl-5,10-dihydroindeno[2,1-a]indene-2,7-diamine</i>
<b>2EDOTV</b>	<i>(E)-1,2-bis(7-hexyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)ethene</i>
<b>2CPDTV</b>	<i>(E)-1,2-bis(4,4-dihexyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl)ethene</i>
<b>PTM•—2TV—•PTM</b>	<i>2-((E)-4-(bis(perchlorophenyl)methyl)-2,3,5,6-tetrachlorostyryl)-5-((E)-2-(3,4-dihexyl-5-((E)-2,3,5,6-tetrachloro-4-(perchlorophenyl)(2,3,4,6-tetrachlorophenyl)methyl)styryl)thiophen-2-yl)vinyl)-3,4-dihexylthiophene biradical</i>

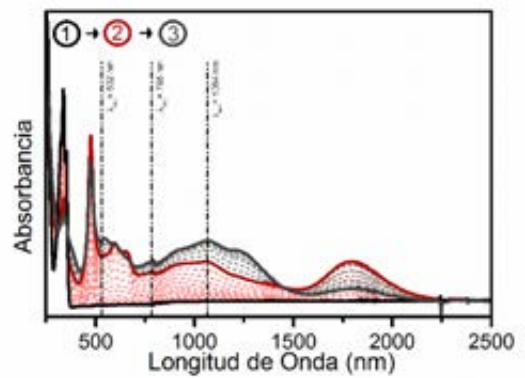
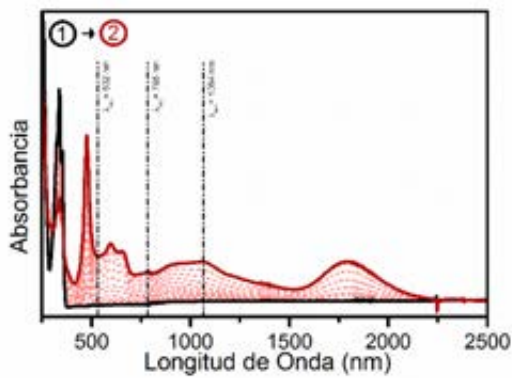




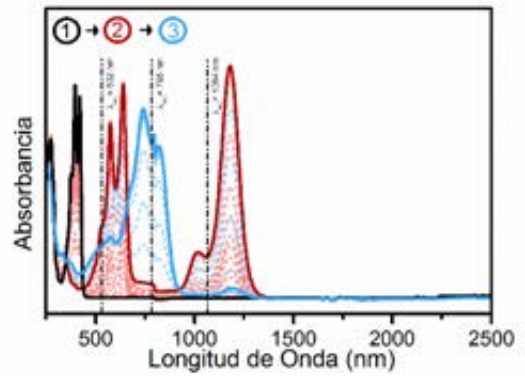
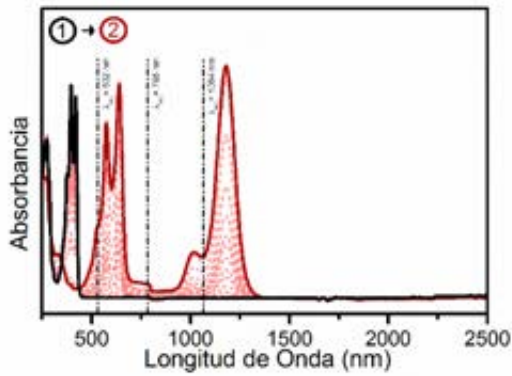
## ANEXO III: Procesos de Oxidación/Reducción en Detalle

### CAPÍTULO A1

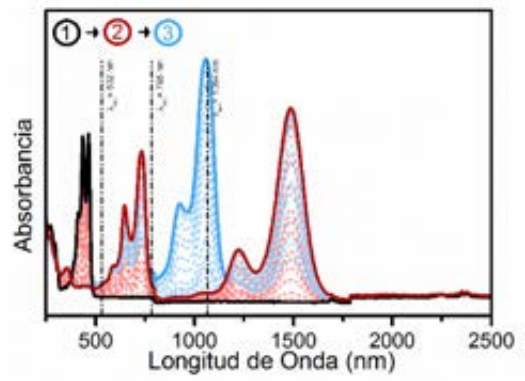
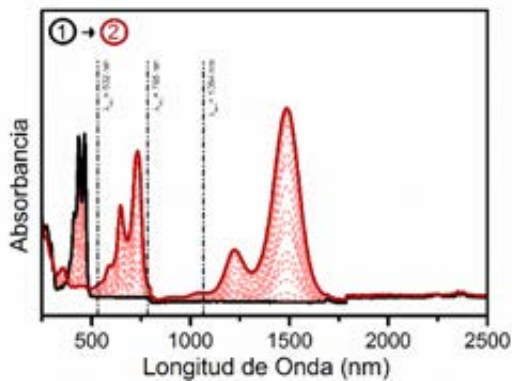
#### COPV1



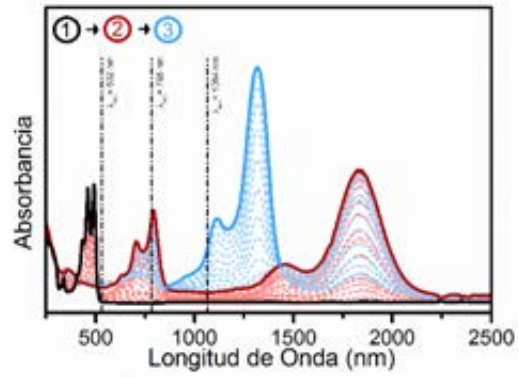
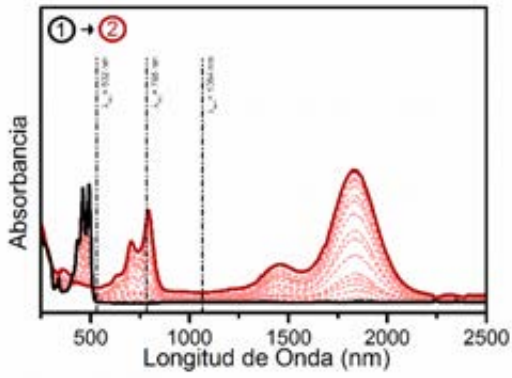
#### COPV2



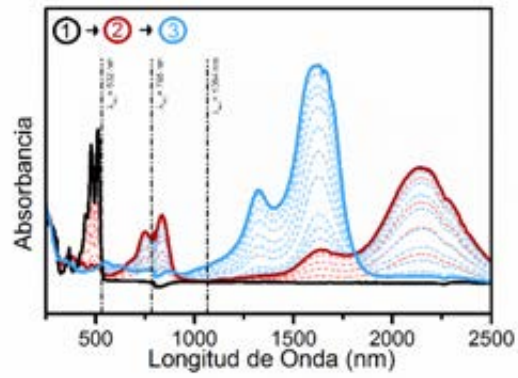
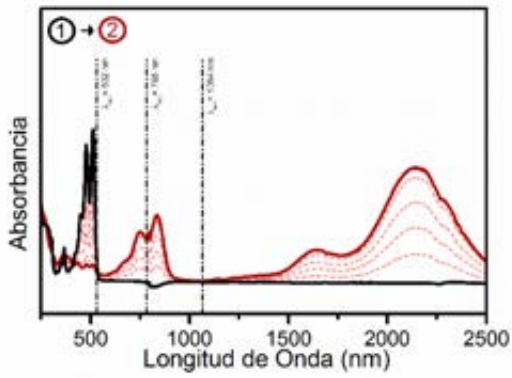
#### COPV3



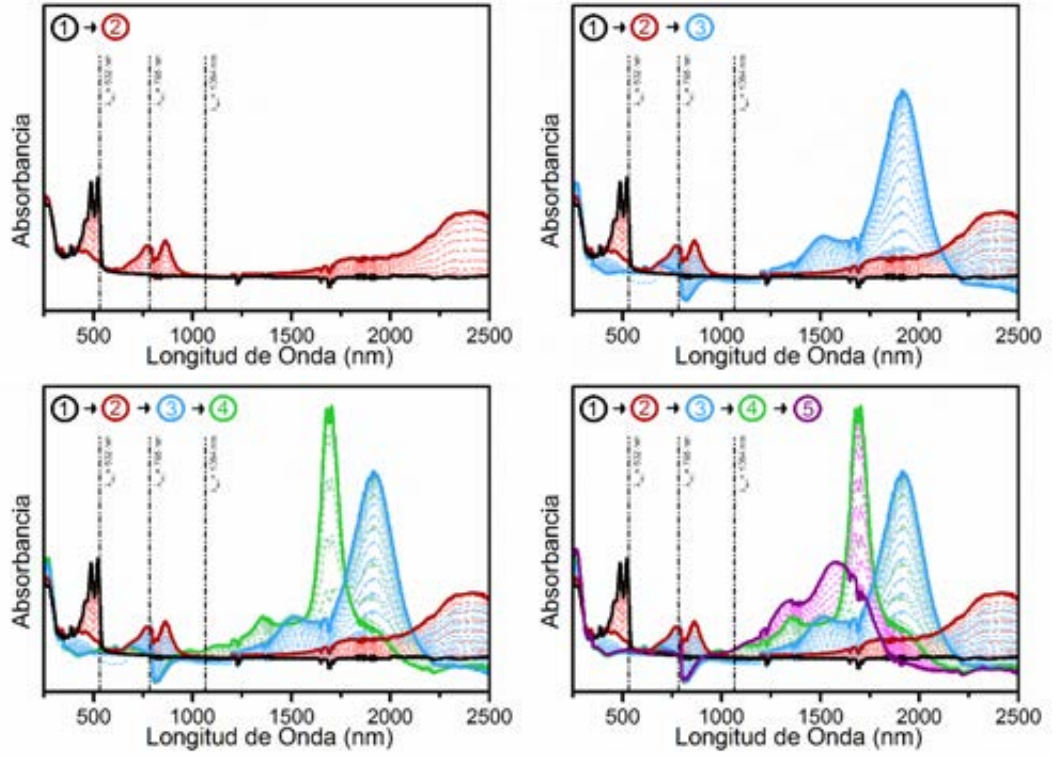
COPV4



COPV5

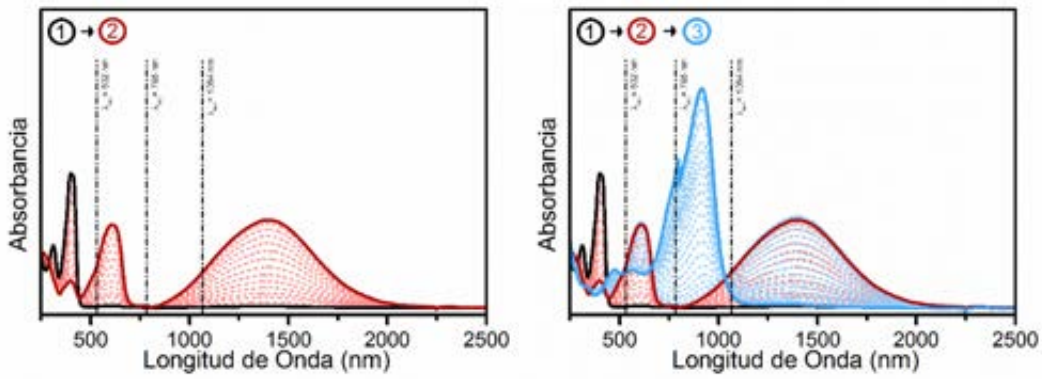


COPV6

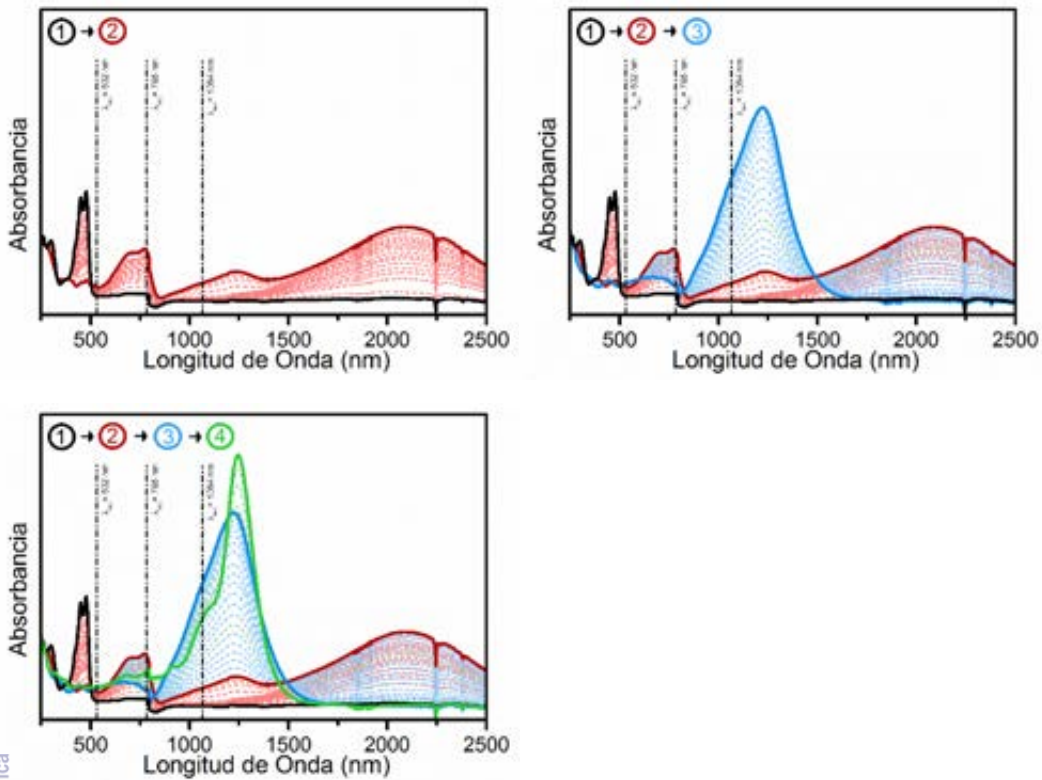


CAPÍTULO A2

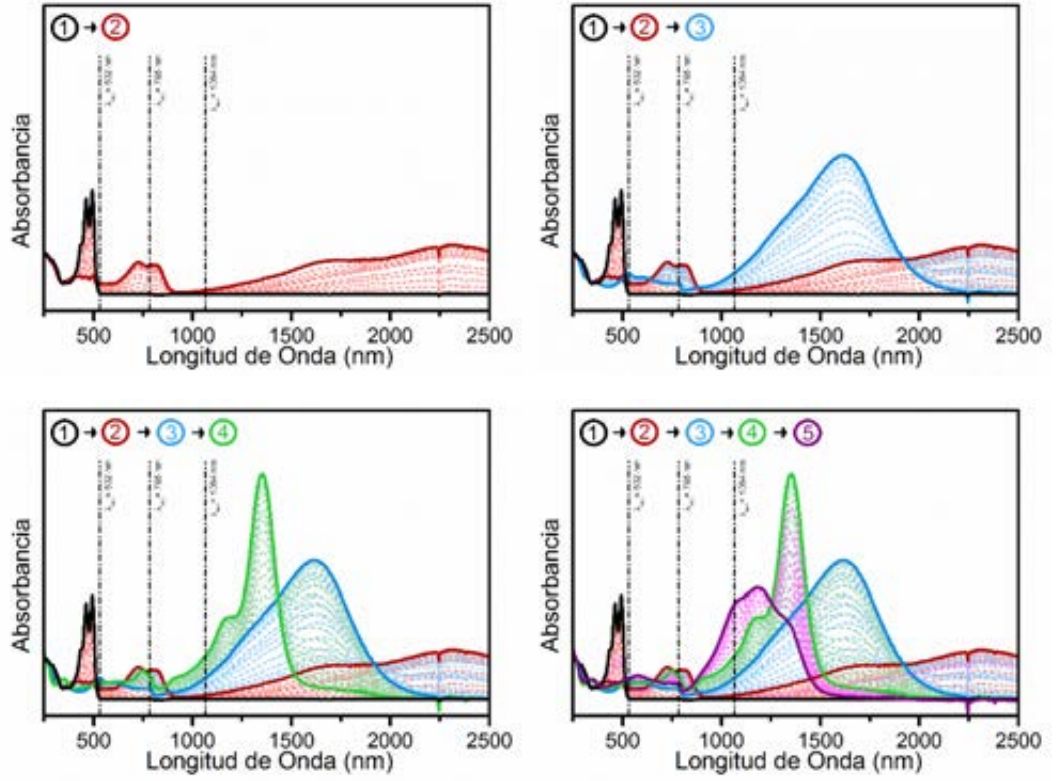
ArNCOPV1



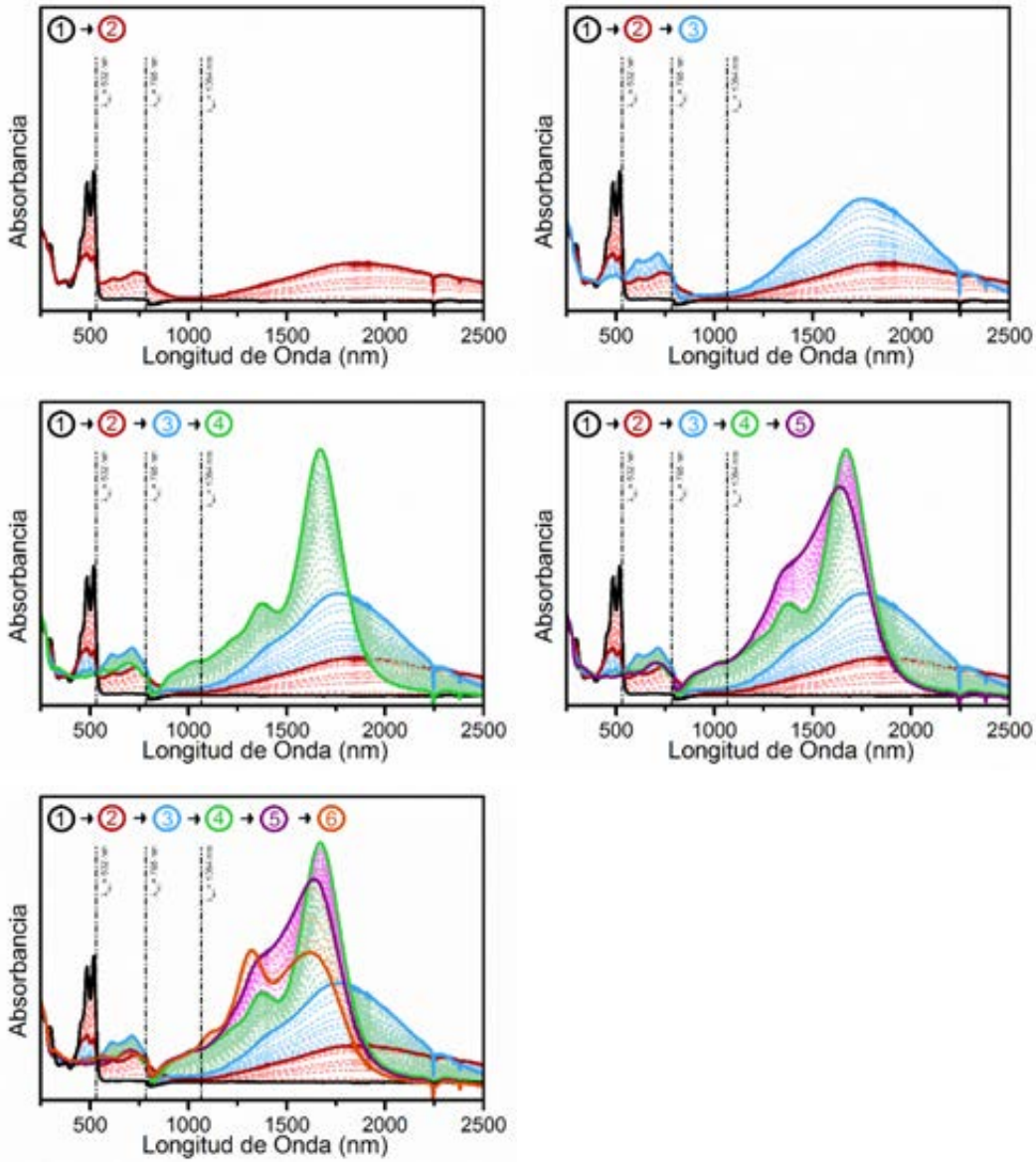
ArNCOPV2



ArNCOPV3



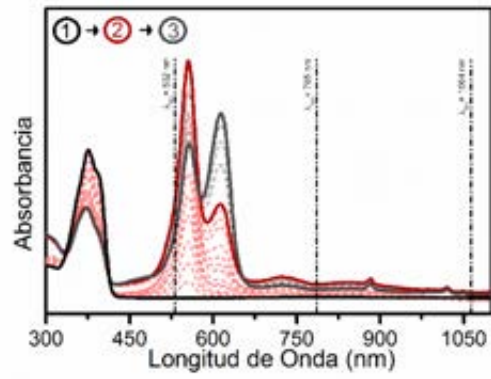
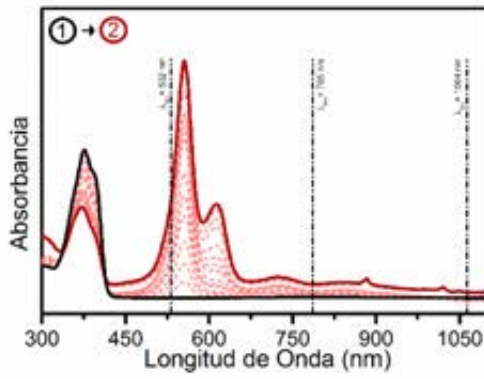
ArNCOPV4



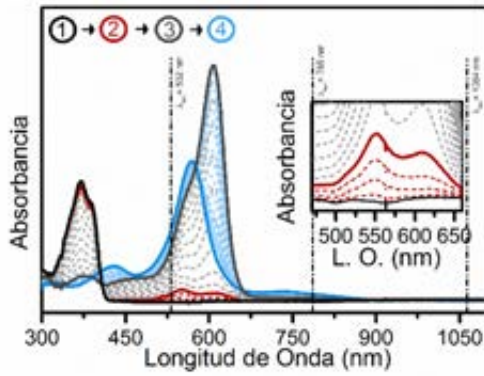
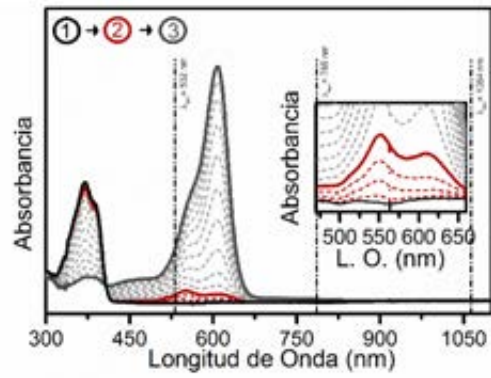
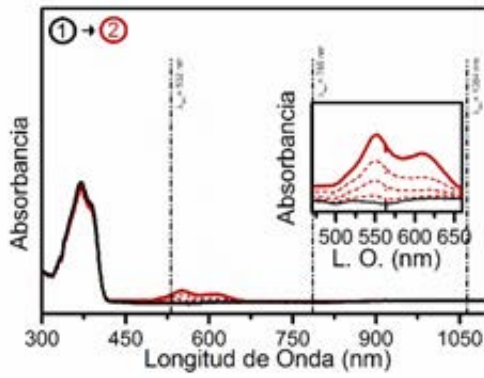
CAPÍTULO B

**2EDOTV**

Oxidación Química

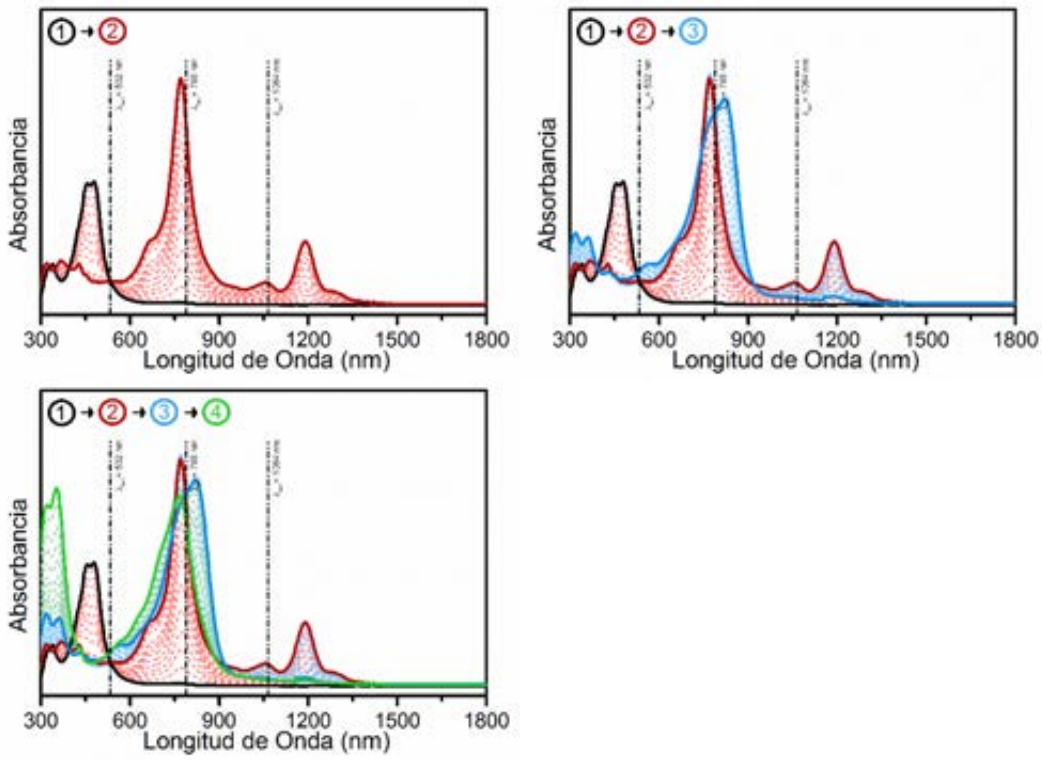


Oxidación Electroquímica



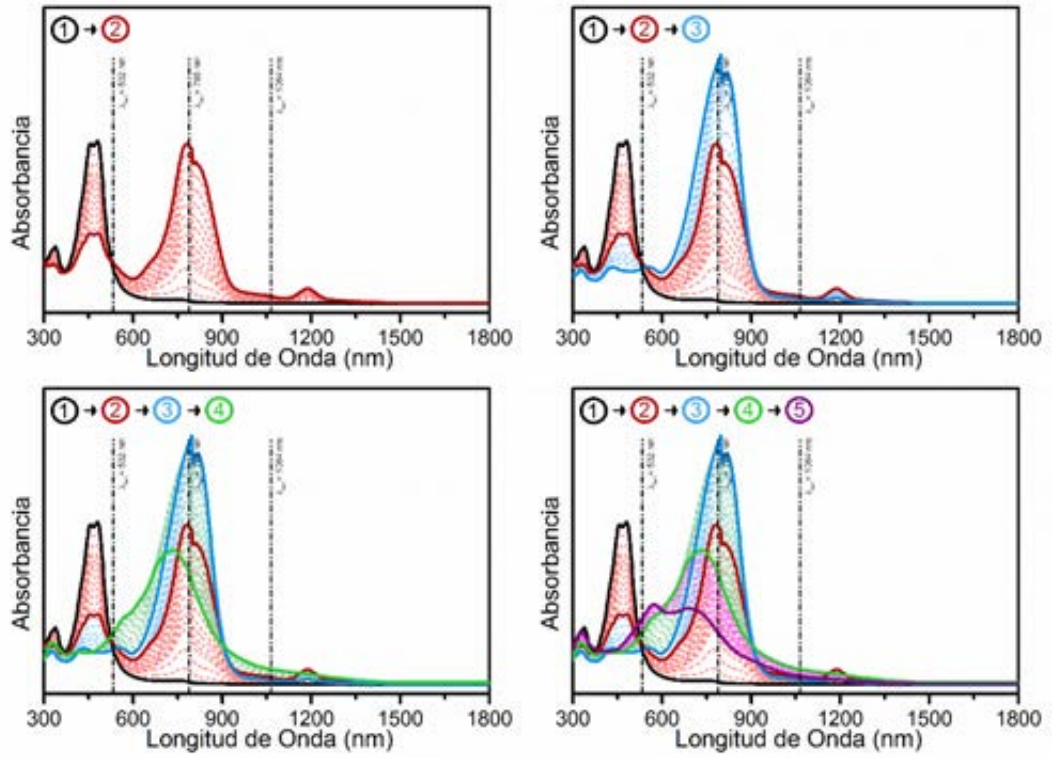
### 3EDOTV

#### Oxidación Química



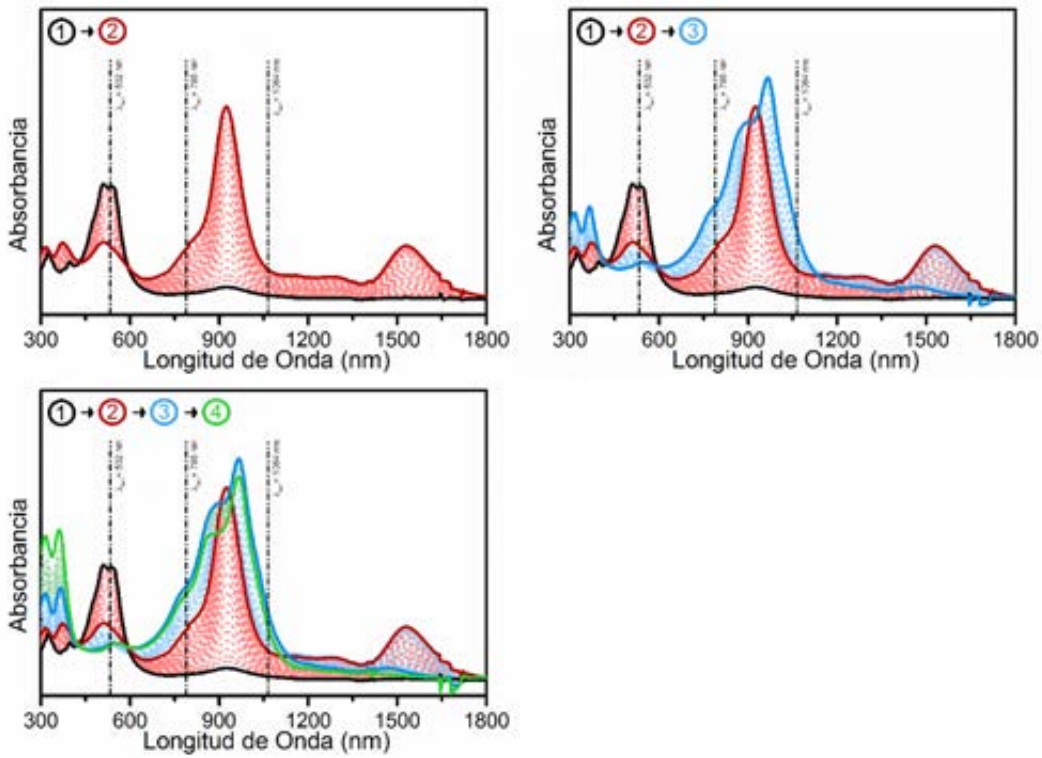


Oxidación Electroquímica

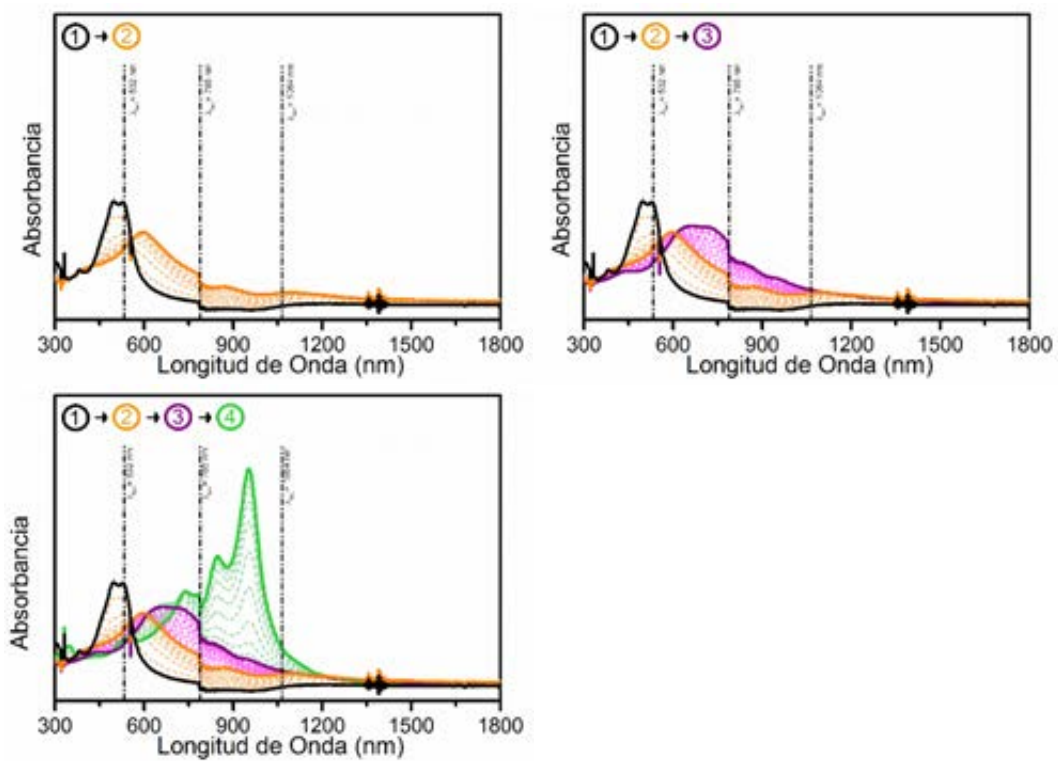


### 4EDOTV

Oxidación Química



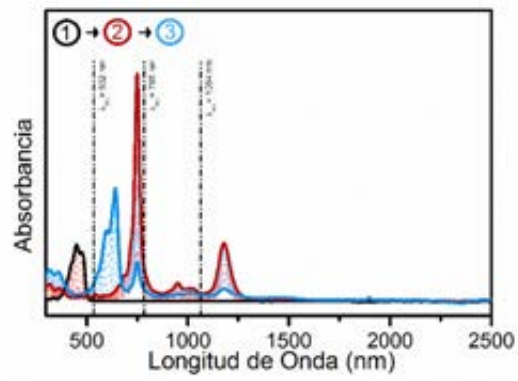
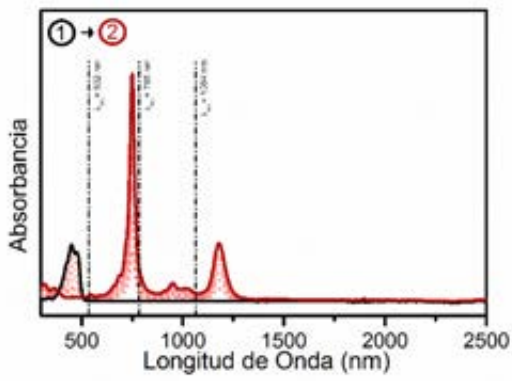
Oxidación Electroquímica



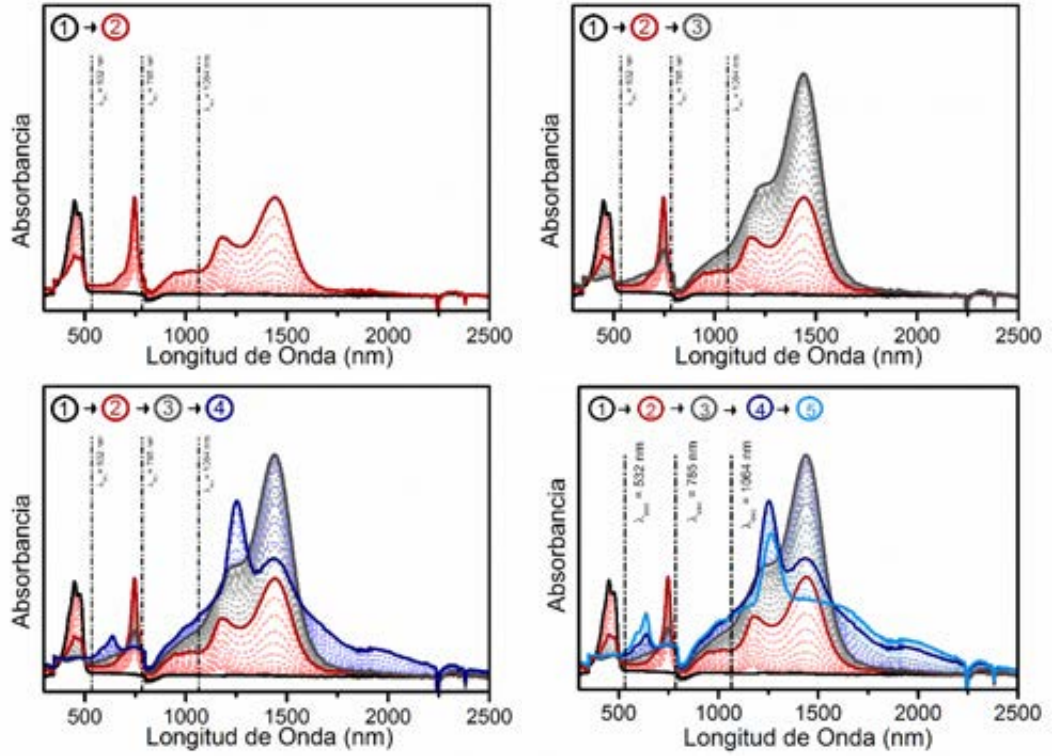
CAPÍTULO C1

**2CPDTV**

Oxidación Química

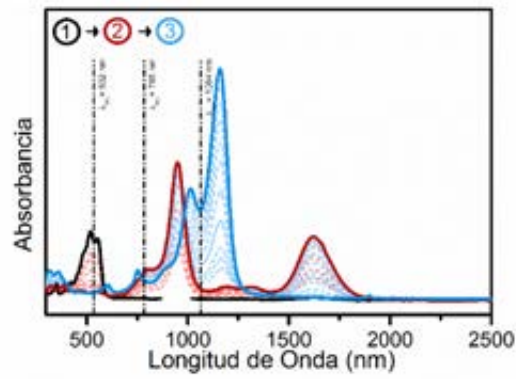
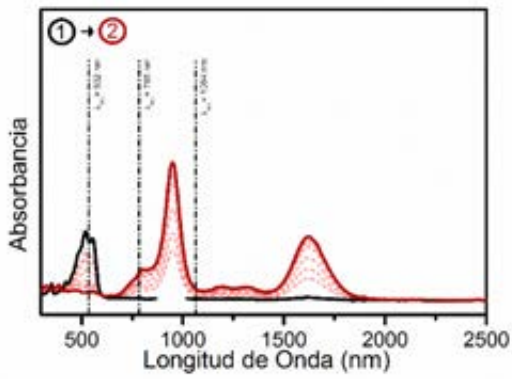


Oxidación Electroquímica

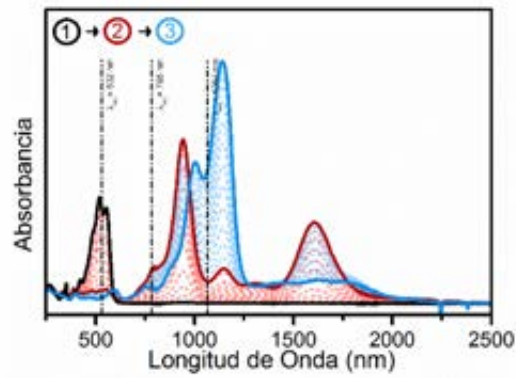
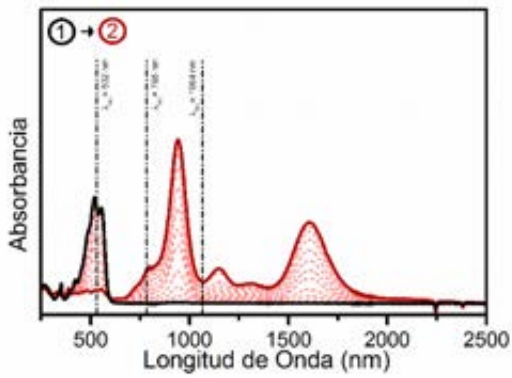


### 3CPDTV

#### Oxidación Química

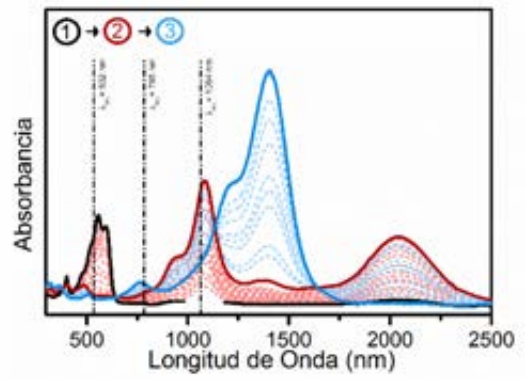
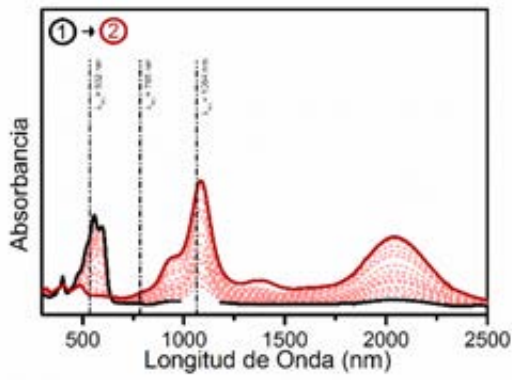


#### Oxidación Electroquímica

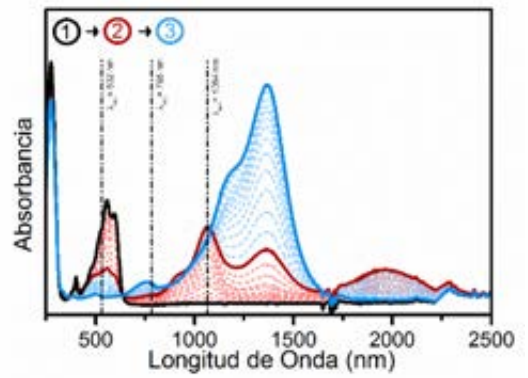
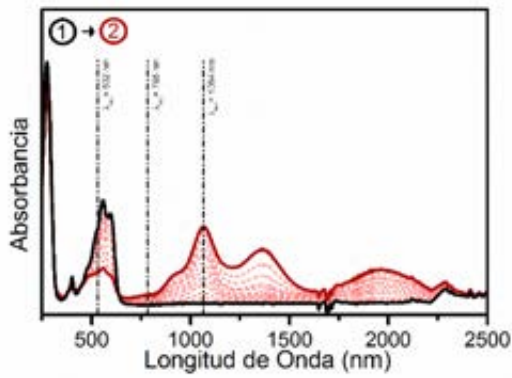


#### 4CPDTV

Oxidación Química

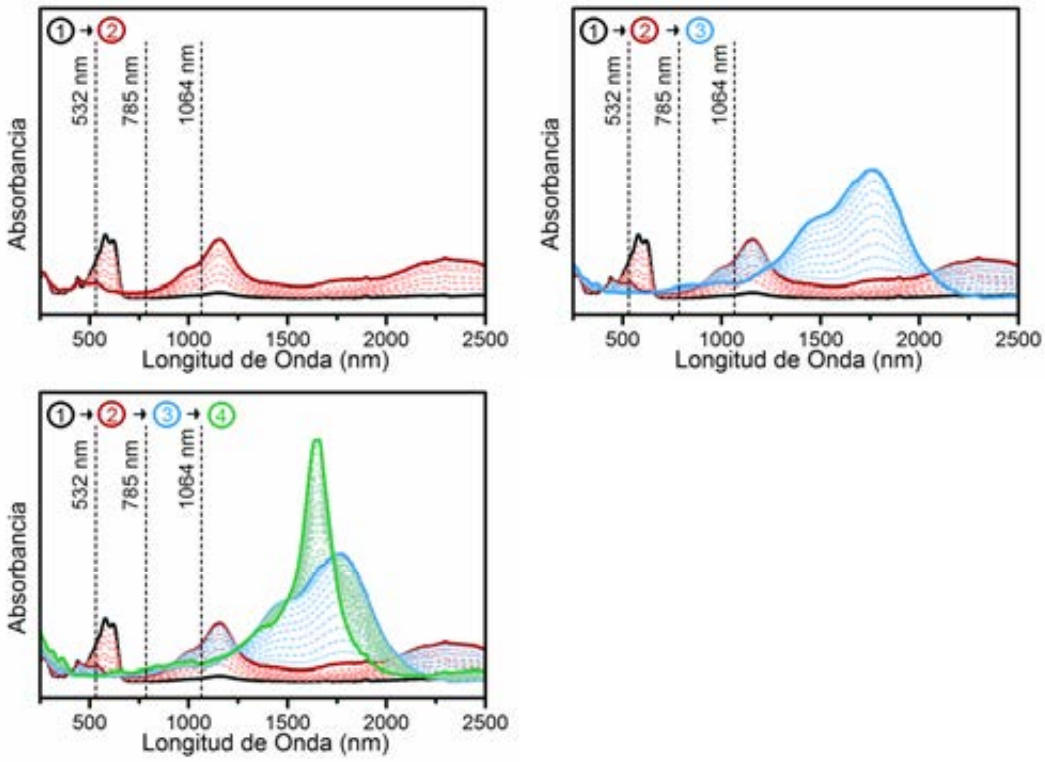


Oxidación Electroquímica



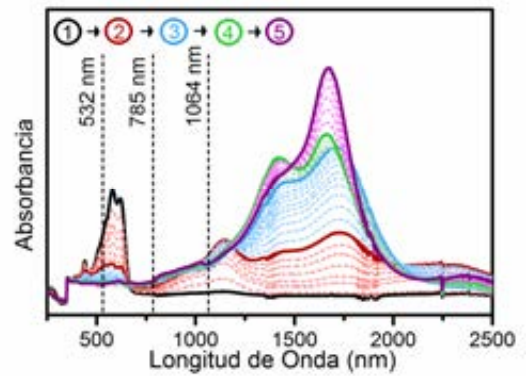
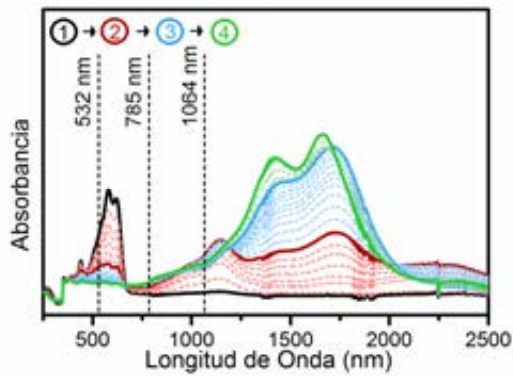
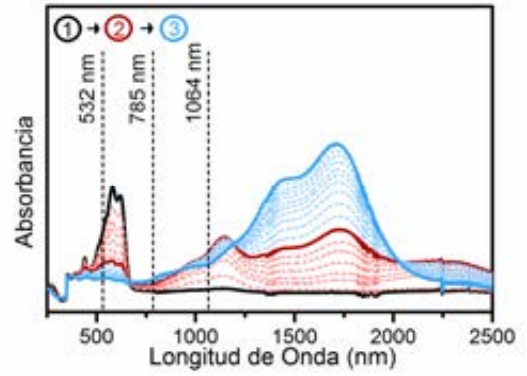
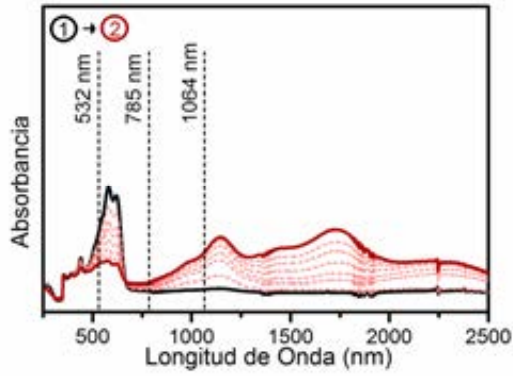
## 5CPDTV

### Oxidación Química



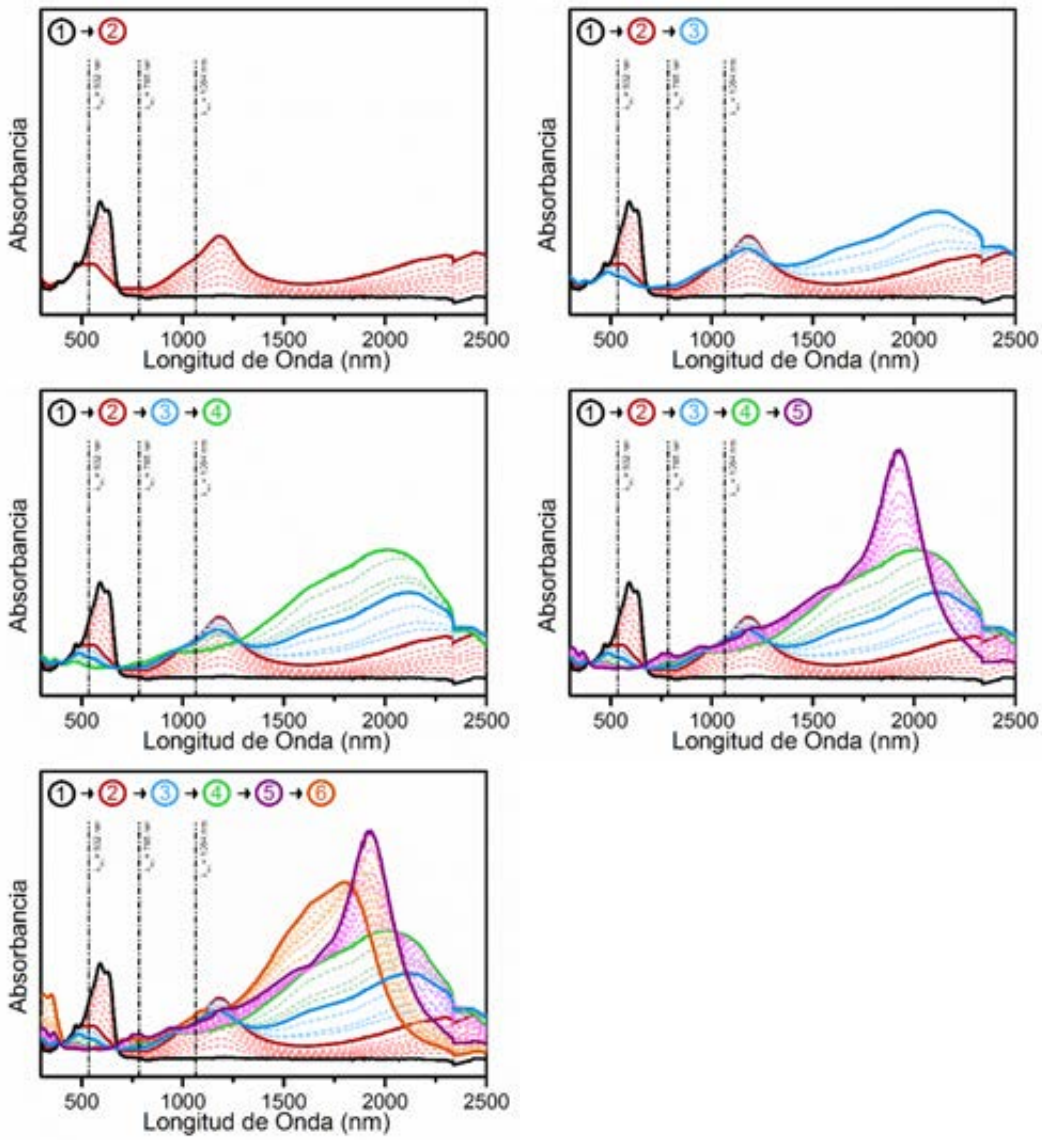


Oxidación Electroquímica

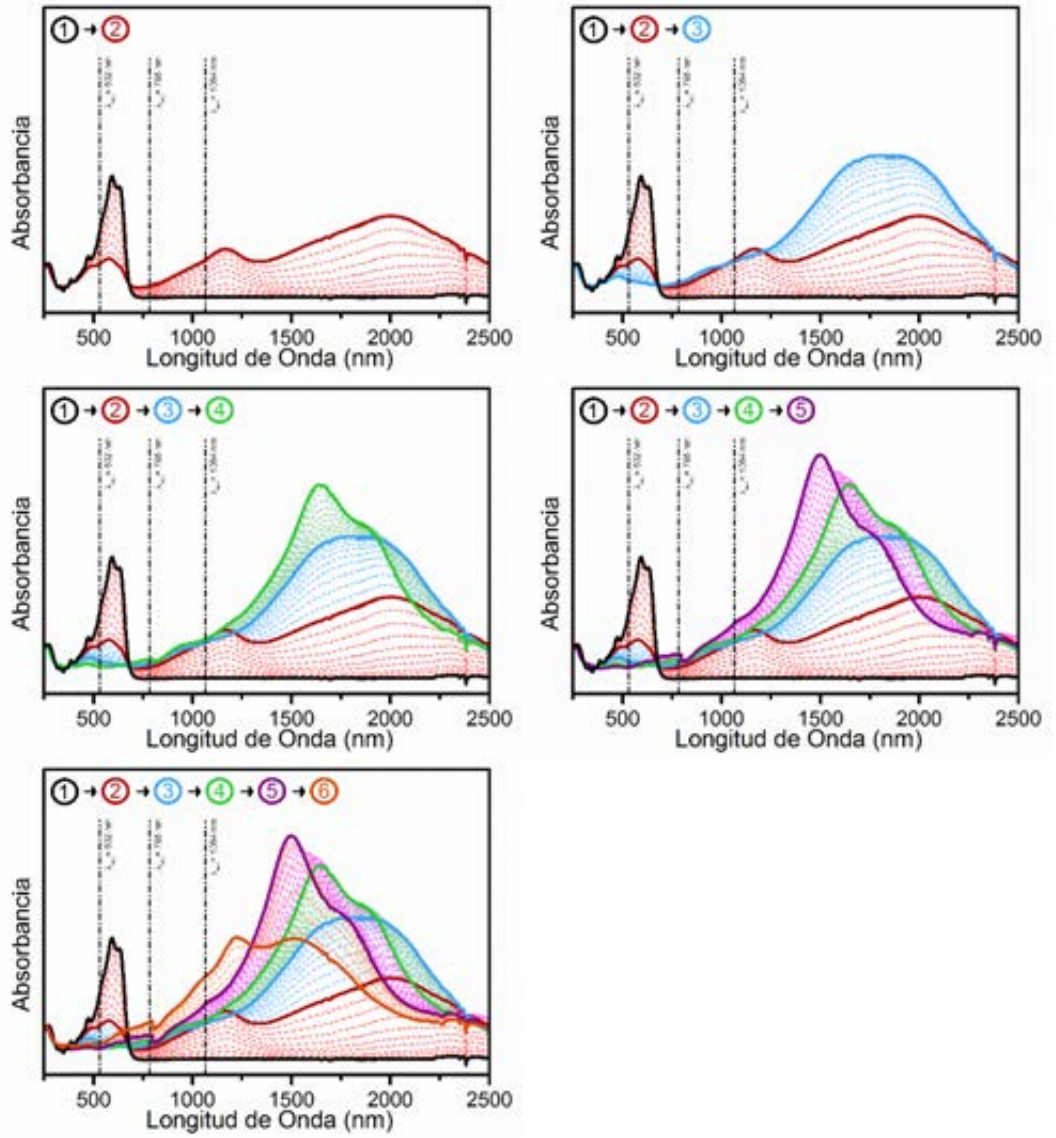


**6CPDTV**

Oxidación Química



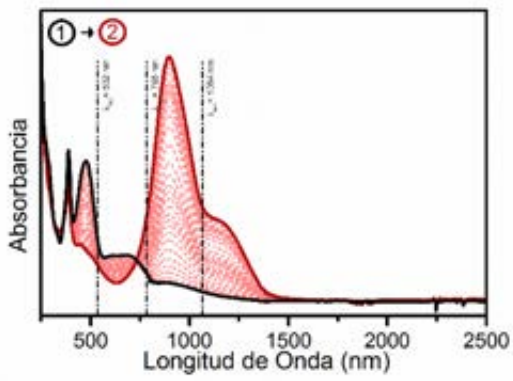
Oxidación Electroquímica



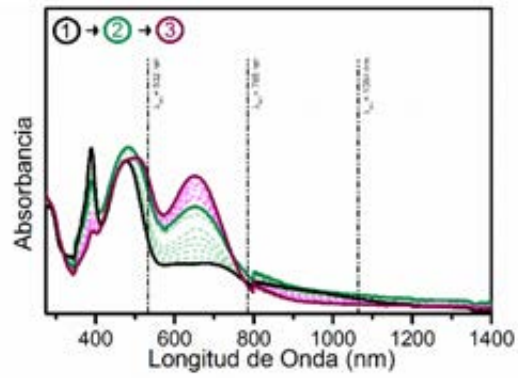
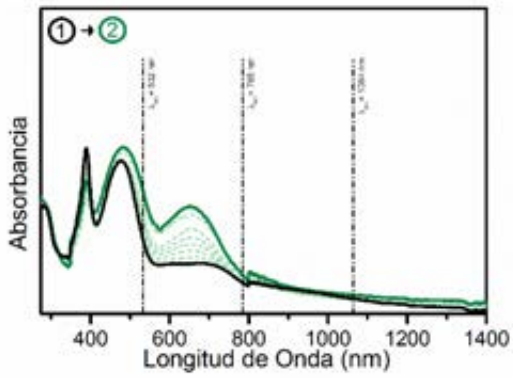
CAPÍTULO C2

**PTM•—2TV—•PTM**

Oxidación Electroquímica

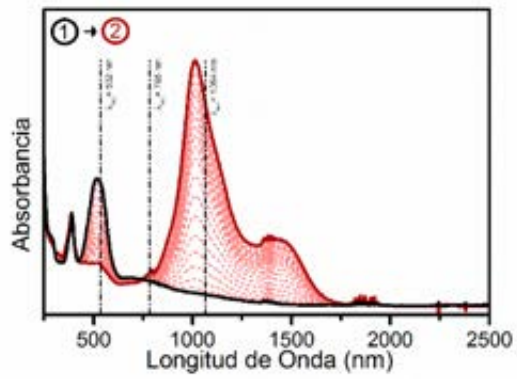


Reducción Electroquímica

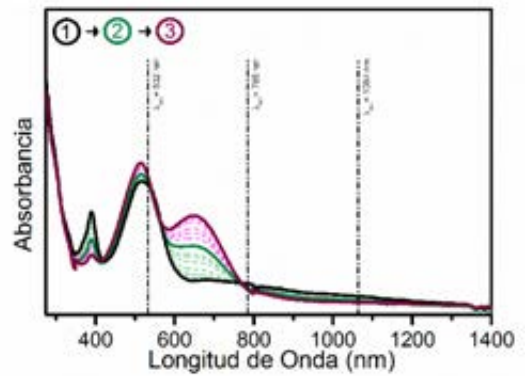
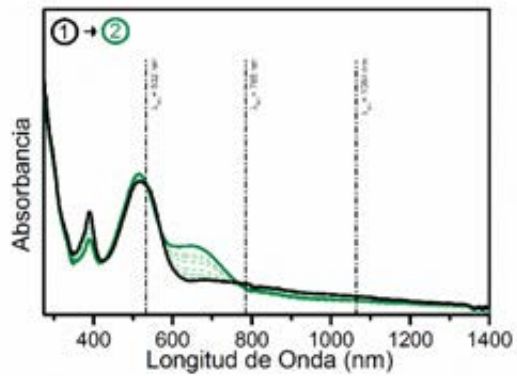


**PTM•—3TV—•PTM**

Oxidación Electroquímica

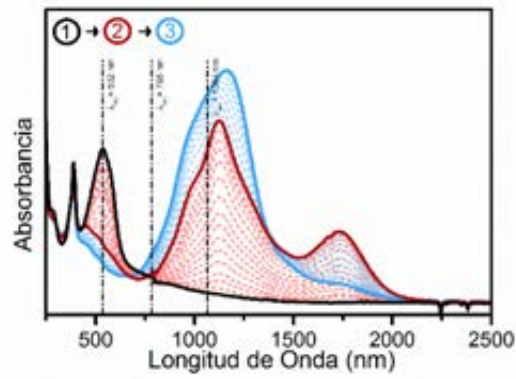
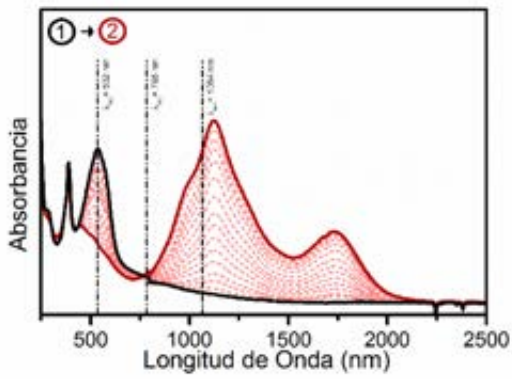


Reducción Electroquímica

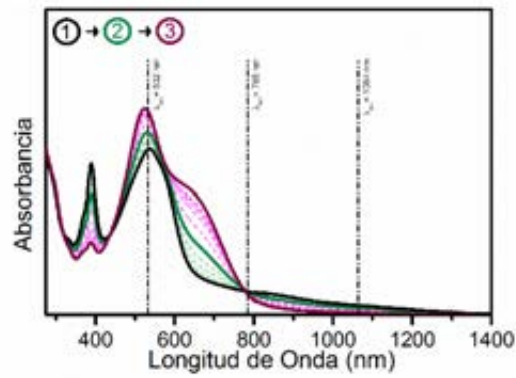
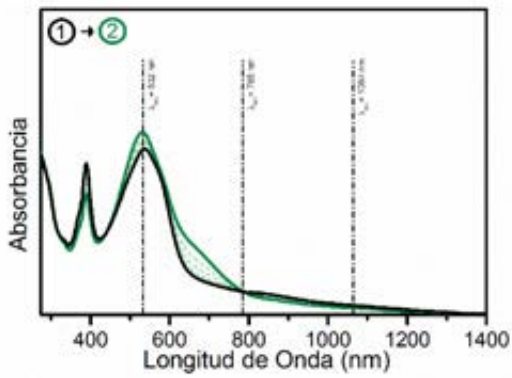


**PTM•—4TV—•PTM**

Oxidación Electroquímica

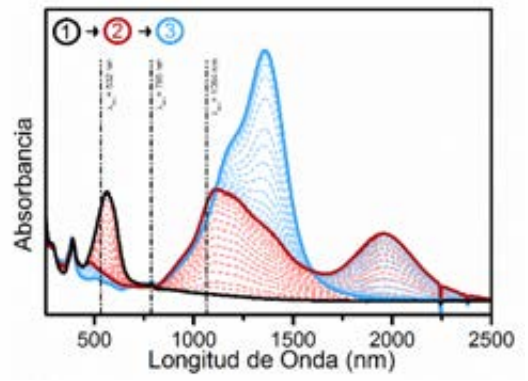
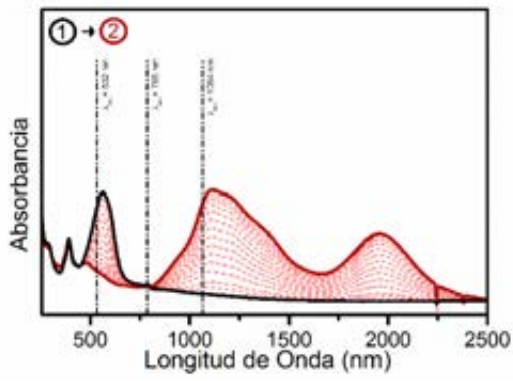


Reducción Electroquímica

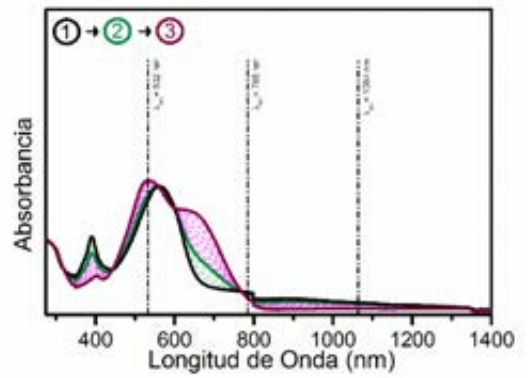
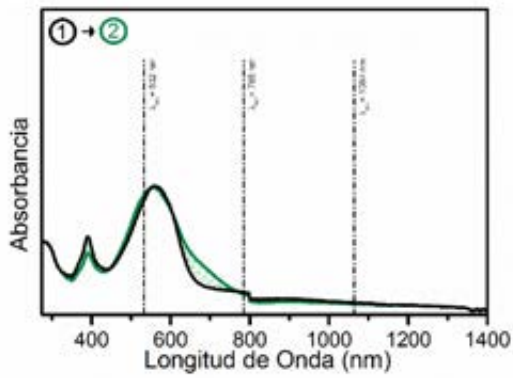


**PTM•—5TV—•PTM**

Oxidación Electroquímica

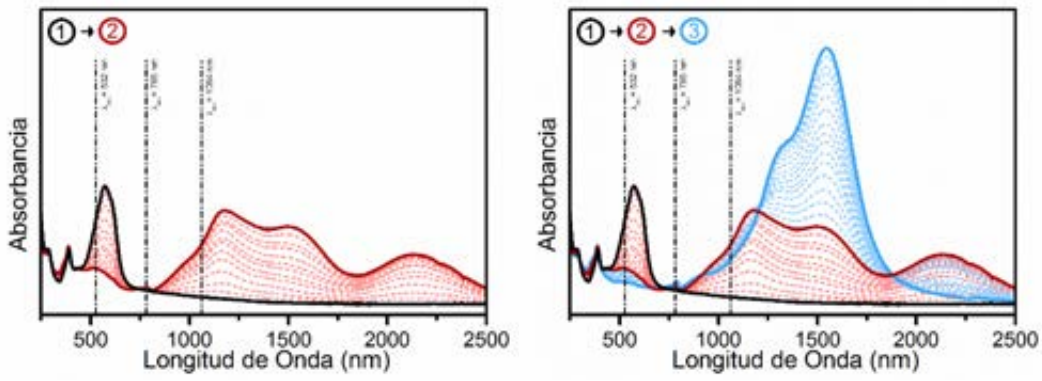


Reducción Electroquímica

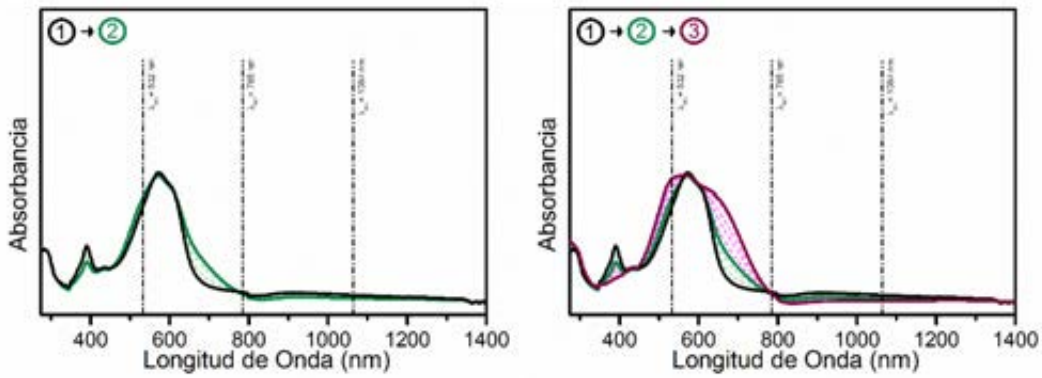


**PTM•—6TV—•PTM**

Oxidación Electroquímica



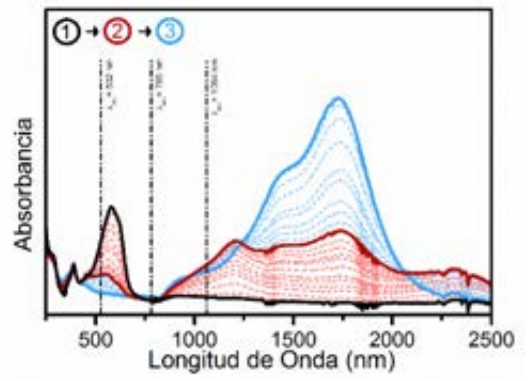
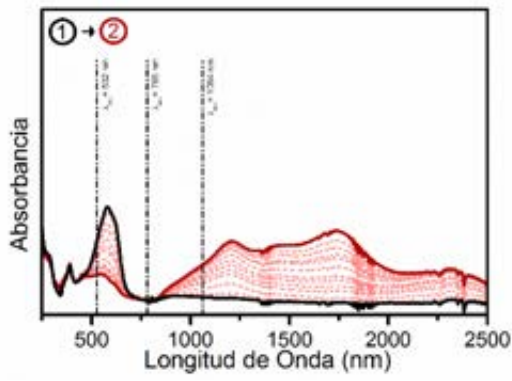
Reducción Electroquímica



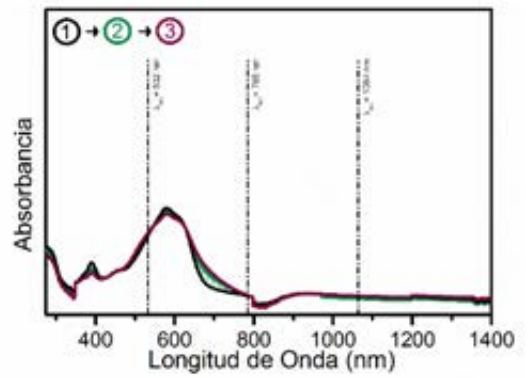
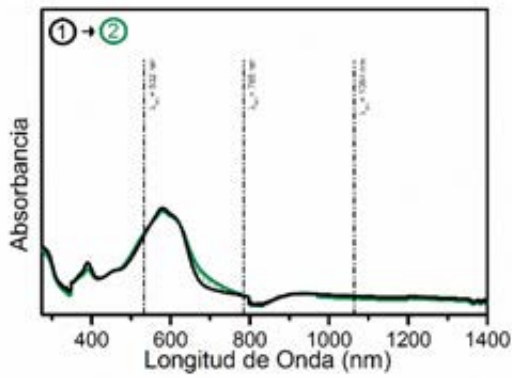


**PTM•—7TV—•PTM**

Oxidación Electroquímica



Reducción Electroquímica





## ANEXO IV: COMPENDIO DE ARTÍCULOS

### Artículo I:

**Planarization, Fusion, and Strain of Carbon-Bridged Phenylenevinylene Oligomers Enhance  $\pi$ -Electron and Charge Conjugation: A Dissectional Vibrational Raman Study**

Mayorga Burrezo, P.; Zhu, X.; Zhu, S. F.; Yan, Q.; Lopez Navarrete, J. T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Casado, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3834

### Artículo II:

**Robust Ethylenedioxythiophene-Vinylene Oligomers from Fragile Thiophene-Vinylene Cores: Synthesis and Optical, Chemical and Electrochemical Properties of Multicharged Shapes**

Mayorga Burrezo, P.; Pelado, B.; Ponce Ortiz, R.; De la Cruz, P.; Lopez Navarrete, J. T.; Langa, F.; Casado, J., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (4), 1713



## Planarization, Fusion, and Strain of Carbon-Bridged Phenylenevinylene Oligomers Enhance $\pi$ -Electron and Charge Conjugation: A Dissectional Vibrational Raman Study

Paula Mayorga Burrezo,<sup>†</sup> Xiaozhang Zhu,<sup>‡</sup> Shou-Fei Zhu,<sup>‡</sup> Qifan Yan,<sup>‡</sup> Juan T. López Navarrete,<sup>\*,†</sup> Hayato Tsuji,<sup>\*,§</sup> Eiichi Nakamura,<sup>\*,‡</sup> and Juan Casado<sup>\*,†</sup>

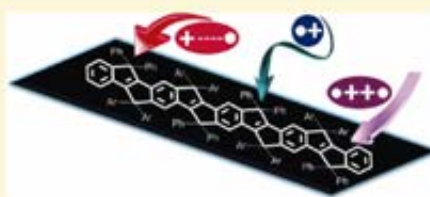
<sup>†</sup>Department of Physical Chemistry, University of Málaga, Campus de Teatinos s/n, Málaga 29071, Spain

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033 Japan

<sup>§</sup>JST-PRESTO, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

Supporting Information

**ABSTRACT:** We have used Raman spectroscopy to study the molecular and electronic structures of the radical cations and dications of carbon-bridged oligo(*para*-phenylenevinylene)s (COPVn,  $n = 1-6$ ) possessing consecutive fused pentagons and hexagons, up to 19, along with COPV derivatives having electron-donating and -withdrawing groups. This study was made possible by the outstanding stability of the charged states of COPVs. We could untangle the effects of  $\pi$ -conjugation in the planar structure on the Raman frequency by distinguishing it from other structural effects, such as strain in the vinylene groups shared by the two pentagons. The analyses showed that the radical cations have benzo-quinoidal structures confined in the center of the molecule, as well as benzo-aromatic rings at the terminal sites. In contrast, dications of COPVn longer than  $n = 3$  exhibit a biradicaloid character because of the recovery of aromaticity in the central rings and quinoidal rings at the terminal positions. These biradicaloids favor a singlet nature in their ground electronic states because of the double spin polarization. The introduction of electron-donating and -withdrawing groups on the termini of a COPV core affords, upon oxidation or reduction, a fully delocalized class III mixed valence system because of the high degree of conjugation of the COPV platform, which favors extensive charge delocalization.



### INTRODUCTION

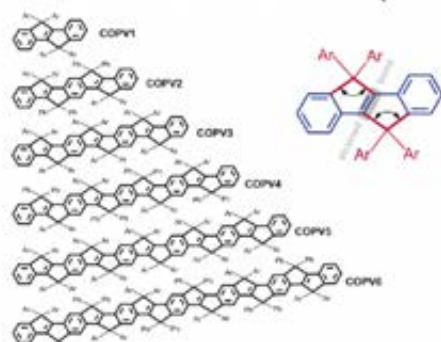
Phenylenevinylene oligomers (OPVs) and polymers (PPVs) have been widely used in organic electronics since the discovery at an early stage of organic light-emitting diodes (OLEDs), bulk heterojunction solar cells,<sup>1,2</sup> and molecular wires,<sup>3</sup> where the torsional flexibility of the C–C bonds between phenylene and vinylene groups has been recognized as a cause of inefficient photonic performance and chemical instability.<sup>1–4</sup> The torsional motions also hamper in-depth studies on the electronic structure of these conjugated systems in their ground state and, in particular, of their charged species (i.e., polaronic radical cations, bipolaronic dications, polaron-pair dications, and higher oxidation states), which are necessary for gaining insights into such important effects as electron–electron correlation, spin–spin interactions, and electron–vibration couplings in this class of organic conducting materials.

We recently developed a general synthesis of the series of carbon-bridged oligo(*para*-phenylenevinylene)s illustrated in Scheme 1 (denoted as COPVn). These molecules represent a family of OPV oligomers featuring fusion of consecutive six- and five-membered carbocycles, from four in COPV1 up to 19 in COPV6,<sup>5,6</sup> and, consequently, a fully planar  $\pi$ -electron framework that allows a delocalized wave function free of

conformational (electronic) disruptions.<sup>7</sup> They also feature a built-in ring strain caused by the presence of a vinylene group shared by two five-membered rings within a bicyclo[3.3.0]octene skeleton. The strain activates the ground state and facilitates the formation of charged and excited states (see Scheme 1). The synergy of the planarity and the strain in the  $\pi$ -system have brought about some useful and unusual photo-physical and electronic properties, such as intense light absorption, photoluminescence with a quantum yield of unity, and high photoinduced electron transfer rate from donor to acceptor when acting as molecular wires,<sup>8</sup> as well as high stability of the charged species, such as radical cations and dications. The 4-octylphenyl/phenyl groups standing orthogonal to the  $\pi$ -system keep the molecules away from each other in solution and in the solid state<sup>9</sup> and hence are also responsible for some of the above properties. Because the charged OPV/PPV systems are rarely available in stable forms, we considered that a Raman study of the charged states of the flat COPV molecules would provide fundamental information on the

Received: December 10, 2014

Published: March 2, 2015

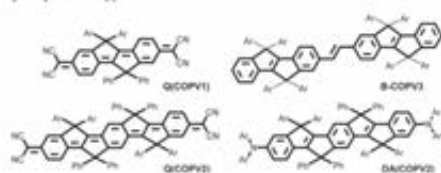
Scheme 1. Chemical Structures of the COPV Compounds<sup>a</sup>

<sup>a</sup>COPV1 to COPV6 from the top to the bottom. Ar = 4-octylphenyl, Ph = phenyl.

electronic structure of  $n$ -conjugated systems in their polaronic and bipolaronic forms and related states.

In this article, we report on the electron and charge conjugation/delocalization properties of charged COPVs and their model compounds, as studied by Raman spectroscopy complemented by UV–vis–NIR spectroscopy, EPR spectroscopy, and quantum-chemical calculations. In addition to already reported COPV1–6, we studied the quinoidal molecules Q(COPV $n$ ) ( $n = 1, 2$ ), which also have been prepared previously. The Q(COPV $n$ )s serve not only as isoelectronic models of dicationic COPV $n$  (Schemes 1 and 2) in their

Scheme 2. Chemical Structures of Quinoidal COPV Derivatives Possessing Electron-Accepting Groups (Q(COPV1) and Q(COPV2)) as Models of Dicationic Species, Together with the Partially Unbridged COPV3 (B-COPV3) and the Symmetrically Substituted COPVs Possessing Electron-Donating Diphenyl Amino Groups (DA(COPV2))<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Ar = 4-octylphenyl, Ph = phenyl.

neutral states, but also as those of monocationic COPVs upon reduction, allowing delocalization of the extra negative charge to afford a mixed valence system. We newly synthesized DA(COPV2) (Scheme 2) to study the electronic communication between two end amino substituents, which also afforded a mixed valence system in its stable radical cationic state, similar to the radical anion of Q(COPV2). We also synthesized a partially unbridged B-COPV3 to evaluate the ring strain effect.

Raman spectroscopy has long served as an invaluable tool for studies of conducting and conjugated polymers.<sup>9,10</sup> The changes in the band frequencies for the few Raman active normal modes in the vibrational spectrum of a conjugated system contain information relevant to electron–electron correlation and electron–nuclear couplings in a given molecular geometry.<sup>11,12</sup> The study on neutral COPV $n$  reported previously is an example:<sup>5</sup> Raman frequencies of the  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{int}}$  mode (red in Figure 1) and the coupled  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ext}}$  +  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phenyl}}$  mode (blue in Figure 1) in the COPVs are sensitive to the molecular length, unlike those of the ordinary (unbridged) OPV (see Figure S1, Supporting Information for the Raman spectra of two OPV compounds of equivalent size to COPV2 and COPV4) suggesting electron delocalization over the rigid planar COPV. On the other hand, strong electron pinning is suggested by the dihedral angle motions around the single bonds in OPVs.<sup>11–13</sup> Noteworthy is that the progressive frequency change of these stretching Raman bands is not continuous over the whole range of COPV1 to COPV6 but shows a gap upon going from COPV2 to COPV3 (Figure 1 right panel, red and blue marks), which is attributed to the significant release of the bicyclo[3.3.0]octene strain together with the concomitant relaxation of the bond length alternation pattern (Figure S2, Supporting Information).

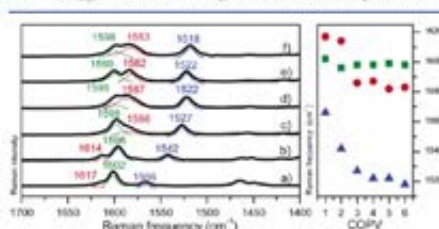


Figure 1. FT-Raman spectra of COPV $n$ . (left) Solid-state 1064 nm FT-Raman spectra of neutral COPV $n$ : (a) COPV1, (b) COPV2, (c) COPV3, (d) COPV4, (e) COPV5, and (f) COPV6. (right) COPV-size dependence of the frequency for the three most relevant Raman bands:  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{int}}$  in red,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phenyl}}$  in green, and  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{int}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phenyl}}$  in blue. The frequencies of the experimental spectra have been assigned by deconvolution. See Figure S3 and Table S1 of Supporting Information for vibrational eigenvectors of 1470–1440  $\text{cm}^{-1}$  bands in COPV1.

$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{int}}$  +  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phenyl}}$  mode (blue in Figure 1) in the COPVs are sensitive to the molecular length, unlike those of the ordinary (unbridged) OPV (see Figure S1, Supporting Information for the Raman spectra of two OPV compounds of equivalent size to COPV2 and COPV4) suggesting electron delocalization over the rigid planar COPV. On the other hand, strong electron pinning is suggested by the dihedral angle motions around the single bonds in OPVs.<sup>11–13</sup> Noteworthy is that the progressive frequency change of these stretching Raman bands is not continuous over the whole range of COPV1 to COPV6 but shows a gap upon going from COPV2 to COPV3 (Figure 1 right panel, red and blue marks), which is attributed to the significant release of the bicyclo[3.3.0]octene strain together with the concomitant relaxation of the bond length alternation pattern (Figure S2, Supporting Information).

## EXPERIMENTAL AND THEORETICAL DETAILS

**Synthesis.** The preparation of the COPV $n$  compounds and Q(COPV1) and Q(COPV2) has been reported previously.<sup>14</sup> The synthesis and characterization of DA(COPV2) and B-COPV3 are described in detail in the Supporting Information. Chemical oxidations were carried out using  $10^{-3}$  M solutions of the compounds in dry freshly distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  by stepwise addition of  $10^{-3}$  M  $\text{FeCl}_3$  or  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Chemical oxidations were monitored in situ by UV–vis–NIR electronic absorption spectroscopy using a Cary 5000 UV–vis–NIR spectrometer from Varian. See Figures S4 and S5 in Supporting Information.

**Raman Spectroscopy.** The Raman spectra were recorded in resonance conditions by using the 1064, 785, or 532 nm excitations. In the UV–vis–NIR spectra of the oxidized compounds in Figures S4 and S5, Supporting Information, we show the Raman excitation used for their detection. The 1064 nm FT-Raman spectra were obtained with an FT-Raman accessory kit (FRA/106-S) of a Bruker Equinox 55 FT-IR interferometer. A continuous-wave Nd–YAG laser operating at

1064 nm was employed for excitation. A germanium detector operating at liquid nitrogen temperature was used. Raman scattering radiation was collected in a backscattering configuration with a standard spectral resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . A total of 1000–3000 scans were averaged for each spectrum. Raman spectra with 785 nm excitation were collected using the 1  $\times$  1 camera of a Bruker Senterra Raman microscope by averaging spectra during 50 min with a resolution of 3–5  $\text{cm}^{-1}$ . A CCD camera operating at  $-50^\circ\text{C}$  was used. All spectra have been deconvoluted into Lorentzian shape bands to assign all of the components. Numerical data for each deconvoluted spectrum are shown at the end of the Supporting Information file.

**Theoretical Calculations.** Quantum-chemical calculations were performed in the framework of density functional theory<sup>15</sup> as implemented in the Gaussian 09 package.<sup>16</sup> Simulations were performed in the gas phase. The B3LYP exchange-correlation functional<sup>17</sup> and the 6-31G\*\* basis set<sup>18</sup> were used in all calculations, except for NICS calculations, where 6-311+G(2d,p) basis set was used. Instead of the real molecules, we studied model molecules lacking the aryl substituents (denoted by -T as for COPV3-T in Scheme 3) for

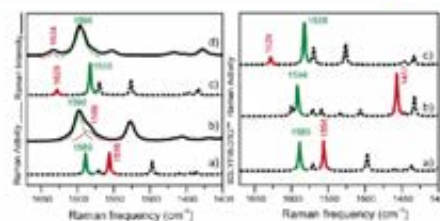
**Scheme 3. Chemical Structures of the Three Model Compounds of COPV3 Together with the Relevant Theoretical Parameters from the DFT/UB3LYP/6-31G\*\* Calculations**



theoretical simplicity (See section 6 of Supporting Information for a detailed explanation). The optimized structure of B-COPV3-T was planar at the B3LYP/6-31G\*\* level. In addition, Me<sub>2</sub>-B-COPV3-T was built as a model of B-COPV3-T with the central vinylic bond dimethylated to evaluate the substitutional effect on the central vinylic bond regarding the theoretical Raman frequencies. Theoretical frequencies were scaled uniformly by a scale factor of 0.96. All vibrational normal modes associated with the relevant theoretical frequencies are provided in the Supporting Information. The unrestricted (U)B3LYP/6-31G\*\* approach was used for the open-shell radical cation and dication. To simulate the open-shell ground-state structures of the dication, we used the broken-symmetry option with the guess=mix keyword along with unrestricted wave functions at the (U)B3LYP level.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Neutral COPVn Compounds: Ring Strain and Raman Frequencies.** We start by describing the neutral species to first assess the effects of ring strain of the bicyclo[3.3.0]octene group. Figure 2 shows the theoretical Raman spectra of model compounds (COPV3-T and B-COPV3-T for the left panel of Figure 2a,c) and the experimental Raman spectra of COPV3 and B-COPV3 (left panel of Figure 2b,d). The C–C stretching of the phenyl rings ( $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$ ) and that of the vinyl C=C bonds ( $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ ) are colored in green and red, respectively. The spectra show good correlation between experimental and theoretical data. Thus, the theoretical band at 1589 and 1585  $\text{cm}^{-1}$  (green) in COPV3-T and B-COPV3-T, respectively, can be assigned to the  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$  mode (see Table S2, Supporting Information, for the vibrational eigenvector) and correspond to the experimental band at 1598 and 1596  $\text{cm}^{-1}$  in COPV3 and B-COPV3, respectively. On the other hand, the theoretical band at 1556  $\text{cm}^{-1}$  in COPV3-T (red) is assigned to the  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  mode, mostly of the central one (Table S2, Supporting



**Figure 2.** Experimental Raman spectra of COPV3 and B-COPV3, together with theoretical B3LYP/6-31G\*\* predictions of their model compounds COPV3-T and B-COPV3-T.  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  and  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phenyl}}$  bands are colored in red and green, respectively. (left) Theoretical spectra of (a) COPV3-T and (c) B-COPV3-T and experimental FT-Raman spectra of (b) COPV3 and (d) B-COPV3. (right) Theoretical spectra of (a) COPV3-T (b) Me<sub>2</sub>-B-COPV3-T, and (c) B-COPV3-T. The experimental frequencies have been assigned by deconvolution.

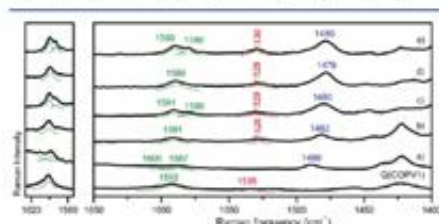
Information), that upshifts to 1629  $\text{cm}^{-1}$  in B-COPV3-T and that are observed in the experimental spectra at 1586  $\text{cm}^{-1}$  in COPV3 and at 1634  $\text{cm}^{-1}$  in B-COPV3.

This upshift of the vinylic mode frequency (1585  $\rightarrow$  1634  $\text{cm}^{-1}$ ) upon removal of the bridge from COPV3 to B-COPV3, and hence the ring strain, may appear counterintuitive at a first glance and might be understood as due to the increase of the *s*-character of the vinylic bond in the partially unstrained compound as a result of releasing it from the bicyclo[3.3.0]octene framework (the C=C–C(H) angle changes from 110.57° in COPV3-T to 118.53° in B-COPV3-T in Scheme 3). The absence of  $\sigma$ – $\pi$  hyperconjugation between the vinylic and the C(bridging)–C(ipso Ar)  $\sigma$  bonds on COPV3  $\rightarrow$  B-COPV3 can also contribute to the frequency upshift.

However, from COPV3-T to B-COPV3-T, the substitution pattern of the central vinylic is altered from tetra-substituted to disubstituted, and this might have an influence on the Raman frequencies. To clarify this, we have calculated the Raman spectrum in a Me<sub>2</sub>-B-COPV3-T tetra-substituted unstrained model, and now the  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  band appears downshifted to 1457  $\text{cm}^{-1}$  (right panel Figure 2b, see Table S2, Supporting Information, for the vibrational eigenvector). This indicates that although the *s*-character of the C=C of Me<sub>2</sub>-B-COPV3-T presumably increases, its liberation from the bicyclo[3.3.0]octene strain provokes an overall downshift of the associated Raman band frequency, which is much more physically intuitive because a more released bond needs less energy to be stretched. Note that the  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$  mode in this model compound, again, remains almost unchanged (predicted at 1594  $\text{cm}^{-1}$ ) (See Figure S9, Supporting Information, for a detailed explanation). A similar trend was also observed for the Raman spectra of *trans*-stilbene (OPV1) in comparison with the smallest COPV1 in Figure S10 and Table S3, Supporting Information.

**Radical Cations of COPVn.** This section describes the Raman spectra of the radical cations of the parent COPVs, [COPVn]<sup>•+</sup>, and the isolectronic monovalent species of substituted COPVs ([DA(COPV2)]<sup>•+</sup> and [Q(COPV2)]<sup>•+</sup>). The former were found to possess confined radical cation character, whereas the latter show fully delocalized mixed valence systems. The difference between the parent and the substituted COPVs is discussed below.

**Raman Spectra of the COPV Radical Cations.** The spectra of the radical cations  $[\text{COPV}_n]^{\bullet+}$  in Figure 3 present important



**Figure 3.** Resonant Raman spectra of the radical cation species of COPVs: (a)  $[\text{COPV2}]^{\bullet+}$ , (b)  $[\text{COPV3}]^{\bullet+}$ , (c)  $[\text{COPV4}]^{\bullet+}$ , (d)  $[\text{COPV5}]^{\bullet+}$ , and (e)  $[\text{COPV6}]^{\bullet+}$  together with the Raman spectrum of  $\text{Q}[\text{COPV1}]$ .  $\nu(\text{C=C})_{\text{phanyl}}$  and  $\nu(\text{C=C})_{\text{vinyl}}$  bands in green and red, respectively. The experimental frequencies have been assigned by deconvolution.

trends: (1) The Raman spectra of the radical cations show significant downshifts upon oxidation regarding the neutrals. (2) The Raman peak positions of these monocationic species are almost insensitive to the molecular length of the COPV molecule, in contrast to those of the neutral molecules. With the help of the DFT/UB3LYP/6-31G\*\* calculations, we can assign the main peaks to  $\nu(\text{C=C})_{\text{phanyl}}$  ( $1580\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ , green),  $\nu(\text{C=C})_{\text{vinyl}}$  (ca.  $1530\text{ cm}^{-1}$ , red), and the coupled  $\nu(\text{C=C})_{\text{vinyl}} + \nu(\text{C=C})_{\text{phanyl}}$  (blue) (see Table S4, Figure S11, Supporting Information).

The first trend can be readily seen in the  $\nu(\text{C=C})_{\text{vinyl}}$  and the coupled  $\nu(\text{C=C})_{\text{vinyl}} + \nu(\text{C=C})_{\text{phanyl}}$  bands, which show significant downshifts by  $50\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ , while the  $\nu(\text{C=C})_{\text{phanyl}}$  bands shift down only by  $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ . We also noticed the similarity between  $[\text{COPV}_n]^{\bullet+}$  and  $\text{Q}[\text{COPV1}]$  (Scheme 2, bottom, for the chemical structure and Figure S12 and Table S5, Supporting Information, for the assignment of the main Raman bands).<sup>39</sup> The latter has a well-defined quinoidal structure for the benzene rings and a vinylene moiety with a much reduced double-bond character.<sup>14</sup> The resemblance between the  $[\text{COPV}_n]^{\bullet+}$  spectra and that of  $\text{Q}[\text{COPV1}]$  supports the quinoidization of the benzenes and the  $\text{C=C} \rightarrow \text{C-C}$  vinylene transformation upon one-electron oxidation of  $\text{COPV}_n$  and corroborates the greater sensitivity of the vinylene bonds to the strain and the overall  $\pi$ -conjugation. This agrees well with the trend in the neutral species, as discussed already for  $\text{COPV3-T}$ ,  $\text{B-COPV3-T}$ , and  $\text{Me}_2\text{-B-COPV3-T}$ . The increase in the overall  $\pi$ -conjugation within the oxidized segment also contributes to the frequency change in the  $\nu(\text{C=C})_{\text{vinyl}}$  band, as shown by the changes in the benzene frequencies as a result of quinoidization (see the change from  $\text{COPV1}$  to  $\text{Q}[\text{COPV1}]$ ). According to the convention in the physics of conducting polymers, we see this as the formation of a polaron-like charge defect in the phenylene–vinylene skeleton.

The second trend suggests that structural relaxation is maximal in the quinoidal segments, although the charge defect does not cover the whole  $\pi$ -electron framework because of the cost of breaking the aromaticity of all rings. This cost results in the confinement of the radical cation within the central part of the molecule. Particular insights can be drawn from the aspect of the  $\nu(\text{C=C})_{\text{phanyl}}$  bands at  $1580\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ : they appear as single peaks in  $[\text{COPV3}]^{\bullet+}$  and  $[\text{COPV5}]^{\bullet+}$ , while they can be

described as double peaks for  $[\text{COPV4}]^{\bullet+}$  and  $[\text{COPV6}]^{\bullet+}$ . Assuming confined polaron character, this even–odd effect can be addressed by considering that  $[\text{COPV3}]^{\bullet+}$  and  $[\text{COPV5}]^{\bullet+}$  have a vinylene bond in the center of the molecule flanked by two symmetrically equivalent benzene rings on which the radical cation is delocalized. In the case of  $[\text{COPV4}]^{\bullet+}$  and  $[\text{COPV6}]^{\bullet+}$ , a strongly quinoidized benzene ring occupies the center of the molecule and is responsible for the large downshifted band at  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ , while the band at  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$  is due to the two symmetric phenyl rings next to the central ring. These two benzene rings obviously have less pronounced quinoidal character. Thus, the radical cation in  $[\text{COPV6}]^{\bullet+}$  extends over three phenyl moieties, including seven consecutive fused planar rings (see Figure S13, Supporting Information, for the chemical structures). Such extraordinarily large extension of a charge defect (charge delocalization) is impossible in conventional flexible phenylene–vinylene compounds.<sup>11,12</sup> The structural and electronic uniqueness of the planar constrained COPVs is amply illustrated here for  $[\text{COPV6}]^{\bullet+}$ .

**Radical Cations of COPV and Mixed Valence Systems of COPV2.** The radical cation and the anion species of  $[\text{DA}(\text{COPV2})]^{\bullet+}$  and  $[\text{Q}(\text{COPV2})]^{\bullet-}$ , having electron-donating and -accepting diphenylamino and dicyanomethylene groups, respectively, represent systems where a positive and a negative charge is fully delocalized between the two terminal groups to form class III mixed valence states (see discussion of the intervalence charge transfer bands in Figure S14, Supporting Information). Thus, they are different from unsubstituted  $[\text{COPV}_n]^{\bullet+}$ , where the radical cation is confined within the molecular center.

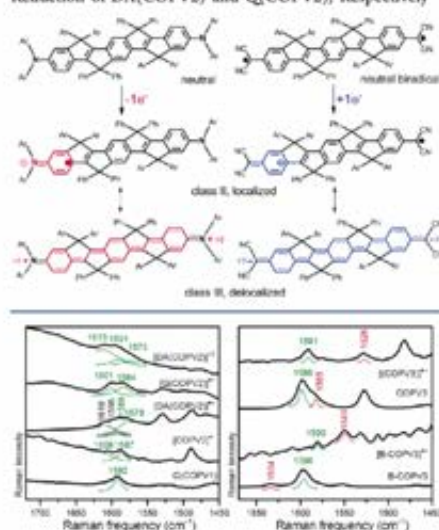
This section of the present study is therefore related to the electron transfer (ET) through the COPV molecular wire; the ET occurs exclusively by a tunneling mechanism.<sup>8</sup> Note that the ET through a molecular wire may occur via either tunneling or hopping depending on the structure of the wire,<sup>7,20</sup> the ET through OPV occurs by a hopping mechanism mediated by low-frequency conformational torsional modes.<sup>9</sup> In light of the charge confinement in the parent COPV discussed above, the presence or absence of electronic communication between the two terminal substituents via the COPV bridge in  $\text{DA}(\text{COPV2})$  and  $\text{Q}(\text{COPV2})$  emerges as an intriguing subject of the present study. The Raman fingerprints of these substituted COPVs were found to play an important role.<sup>21</sup>

In the radical cation state,  $[\text{DA}(\text{COPV2})]^{\bullet+}$  can behave as a mixed valence system<sup>22</sup> because it possesses two identical electron-donating groups that stabilize the positive charge on the COPV2 moiety (see Scheme 4). Given the large electron-donating capacity of the amino groups, in the radical cation state, one would expect the positive charge to be placed either in or around one of the two amino groups (localized or class II mixed valence system<sup>22</sup>) or fully delocalized between the two amino groups through the COPV2 bridge (delocalized or class III mixed valence system<sup>22</sup>). The same consideration is valid for the distribution of the negative charge of the radical anion  $[\text{Q}(\text{COPV2})]^{\bullet-}$ .

The deconvoluted Raman spectrum of  $[\text{DA}(\text{COPV2})]^{\bullet+}$  suggests the presence of two types of quinoidal rings in  $[\text{DA}(\text{COPV2})]^{\bullet+}$ , which is different from that of  $[\text{COPV2}]^{\bullet+}$  in that the main band is at a lower frequency ( $1578\text{ cm}^{-1}$ ) and is accompanied by an additional weaker peak at  $1589\text{ cm}^{-1}$  (Figure 4). The Raman profile of the  $[\text{Q}(\text{COPV2})]^{\bullet-}$  radical anion also has two main bands at  $1584$  and  $1601\text{ cm}^{-1}$ , which,



**Scheme 4. Chemical Structures after Oxidation and Reduction of DA(COPV2) and Q(COPV2), Respectively**



**Figure 4. Resonant Raman spectra of the radical cation and dication species of DA(COPV2), radical anion of Q(COPV2), and radical cation of [B-COPV3]<sup>•+</sup>.  $\nu(\text{CC})_{\text{phenol}}$  and  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  are shown in green and red, respectively. The frequencies of the experimental spectra have been assigned by deconvolution.**

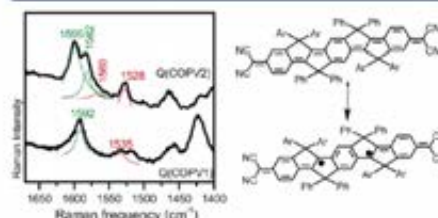
interestingly, appear in a region similar to the region found in the neutral Q(COPV2) compound (Figure 3, bottom). Given that the structure of neutral Q(COPV2) is only partially quinoidal (see the next section), it seems that the structure of its anion also remains partially quinoidal, which explains the similarity to the spectrum of [DA(COPV2)]<sup>•+</sup>, which has a pseudoquinoidal structure. The resemblance of the vibrational Raman spectra of [DA(COPV2)]<sup>•+</sup> and [Q(COPV2)]<sup>•-</sup> in terms of a double band pattern for their  $\nu(\text{CC})_{\text{phenol}}$  modes suggests the presence of two different benzene rings mainly involved in the stabilization of the injected charge, which stands in contrast to the simpler Raman pattern of the unsubstituted [COPV2]<sup>•+</sup> (Figure 4a).

The formation of class III mixed valence states in these substituted COPVs has been unknown for a fully organic phenylenevinylene system and is fully consistent with the charge stabilization of the strongly electron-donating and -accepting ability of diphenylamino and dicyanomethylene groups. That is, a driving force originated from the electronic coupling between the two diphenylamino or dicyanomethylene groups can surpass the aromaticity stabilization to yield fully charge-delocalized monovalent structures, as opposed to the confined character of the charge defect in [COPV2]<sup>•+</sup>. One may argue that the electronic coupling between the external donors or acceptors is enhanced by the planarity of the bridge and by the ring strain, which produces small reorganization energies toward the formation of extended fully delocalized quinoidal structures.

The carbon-bridging effect in COPVs was also shown by the Raman spectrum of the radical cation of [B-COPV3]<sup>•+</sup>, which displays a very strong Raman band at 1549 cm<sup>-1</sup> (Figure 4). In accordance with previous studies on unbridged (nonfused) thiophene–vinylene compounds,<sup>23</sup> this band can be assigned to the unbridged  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  mode, which undergoes a significant frequency downshift upon oxidation. From a structural point of view, this suggests that the charge defect is centered largely at the vinylene moiety with a moderate influence of the lateral COPV1 units. This shows the significance of the COPV bridging and planarization of the conjugated backbone for the stabilization and  $\pi$ -electron delocalization of the injected charges. Pinning or confinement of the extra charge in OPV oligomers has been well described elsewhere.<sup>6,8</sup>

**Dications of COPVn.** Raman spectroscopy of the dicationic species provided interesting insight on the spin–spin coupling (double spin polarization) within the fully  $\pi$ -conjugated framework. First, for the sake of comparison, we describe the properties of the neutral tetracyano-substituted quinoidal COPV compounds, Q(COPV1) and Q(COPV2) in Scheme 2, with the latter having the same core as COPV2. We then analyze the Raman spectra of the divalent dications in terms of their biradicaloid character. This kind of Kekulé-type biradicals is now being intensively studied given their relevant electronic and photonic properties with potential applications in areas such as spintronics, photovoltaics, and energy storage.<sup>24–27</sup>

**Raman Spectra of Tetracyano-Substituted COPV Compounds.** Figure 5 shows the Raman spectra of the tetracyano-



**Figure 5. (left) Resonant Raman spectra of Q(COPV1) and Q(COPV2).  $\nu(\text{CC})_{\text{phenol}}$  and  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$  bands are shown in green and red, respectively. The frequencies of the experimental spectra have been assigned by deconvolution. (right) Biradical transformation of Q(COPV2) according to (U)B3LYP/6-31G<sup>••</sup>.**

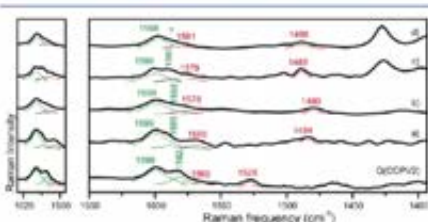
methylene-substituted Q(COPV1) and Q(COPV2) compounds. Q(COPV1) has a closed-shell quinoidal structure,<sup>14</sup> and as such it was discussed in the above radical cation section. In contrast, the ground electronic state of Q(COPV2) is an open-shell aromatic shape in accordance with a Kekulé-type biradical representation.<sup>14</sup> Such biradicals can be seen as a ground electronic state of singlet multiplicity (see Scheme 4 and Figure 5) with the parent triplet state at a slightly higher energy, a situation that violates Hund's rule and that arises as a result of the mechanism of double-spin polarization (DSP)<sup>28,29</sup> (see the following sections). Now, we discuss the process of formation of the aromatic biradical species from the starting quinoidal structures going from Q(COPV1) to Q(COPV2); whereas Q(COPV1) keeps the two benzene rings mostly quinoidal, the energy gained by total or partial aromatization of the rings in Q(COPV2) exceeds the energy required to break a

double bond, allowing the formation of a biradical. In addition, part of the energy gained by aromatization in the formation of the biradical is consumed by the recovery of bicyclo[3.3.0]octene strain in the aromatic form, which is an intrinsic property of the COPV cores.

The difference between the closed- and open-shell characters of Q(COPV1) and Q(COPV2) are next clarified by Raman spectra. As already seen in the radical cations, the band at 1592  $\text{cm}^{-1}$  of Q(COPV1) is due to the  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$  modes of the two symmetric quinoidal benzenes, which together with the bands around 1530  $\text{cm}^{-1}$  of the  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{outer}}$  mode produce the pair of relevant vibrational bands of a full quinoidal pattern (Figure S14 and Table S5, Supporting Information). In Q(COPV2), the  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$  mode evolves into the 1599 and 1582  $\text{cm}^{-1}$  doublet, the former associated with the central benzene ring that displays an aromatic-like structure embodying the biradical species and the latter due to the other  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$  mode from the outermost quinoidal-like rings (see scheme in Figure 5). A new signal is detected on the low-frequency side of this  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$  doublet, at 1569  $\text{cm}^{-1}$ , which together with the 1528  $\text{cm}^{-1}$  band represent the two related  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{outer}}$  modes of the aromatic and quinoidal parts, respectively.

Therefore, being similar to the case of neutral COPVs, the bands are grouped in pairs, 1599/1569  $\text{cm}^{-1}$  and 1582/1528  $\text{cm}^{-1}$  for the  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}/\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{outer}}$  bands of the aromatic-like and quinoidal-like parts of the biradical, respectively. In terms of the most intense Raman bands, the fingerprint of the formation of the biradical species from a quinoidal structure is easily detected by the change of the single  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$  peak at 1592  $\text{cm}^{-1}$  in Q(COPV1) into the double peaks at 1599/1582  $\text{cm}^{-1}$  in Q(COPV2).

**Raman Spectra of COPV Dications.** Figure 6 shows the Raman spectra of the dicationic species of the COPV compounds.



**Figure 6.** Resonant Raman spectra of the stable dicationic species of the COPV compounds: (a) [COPV3]<sup>2+</sup>, (b) [COPV4]<sup>2+</sup>, (c) [COPV5]<sup>2+</sup>, and (d) [COPV6]<sup>2+</sup> together with that of the neutral biradical Q(COPV2).  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$  and  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{outer}}$  bands are shown in green and red, respectively. The frequencies of the experimental spectra have been assigned by deconvolution.

The notable resemblance between the spectra of the COPV dications and that of Q(COPV2) provides an important insight into the electronic structure of the dications. We noticed that the peak positions of the 1580–1600  $\text{cm}^{-1}$  bands are rather insensitive to the size of the oligomer. One therefore expects that one-electron oxidation of the radical cations to the dications produces a further increment in the quinoidal structure from the center of the molecule toward the molecular ends as a result of electrostatic repulsion between the two positive charges. In this way, a superbenzoquinoidal sequence

from one extreme to the other forms, or alternatively a bipolaron-like structure with a characteristic closed-shell singlet ground electronic state (see Scheme 5).

**Scheme 5. Closed-Shell Quinoidal and Open-Shell Aromatic Singlet Resonance forms of [COPV6]<sup>2+</sup>**



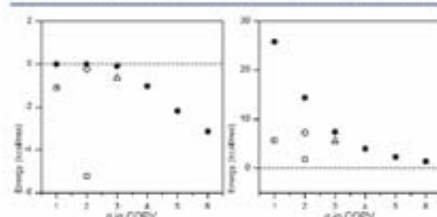
According to that described for Q(COPV2), at a given chain size, this full quinoidal bipolaron form is inherently unstable and will eventually undergo an aromatization recovery by breaking one of the highly conjugated double bonds to afford a dicationic biradical species, or biradical psaron-pair (see Scheme 5). An identical situation has been described in oligothiophene dications.<sup>23</sup> The formation of this biradical dicationic species would nicely justify the resemblance between the Raman spectra of neutral Q(COPV2) and of the divalent dications and the evolution of the Raman spectra from the COPV radical cations to the COPV dications, which follows the same tendency as was described in Q(COPV1) → Q(COPV2) and is assigned as the Raman spectroscopic fingerprint of the quinoidal → biradical transformation, in such ways as 1591 → (1599, 1589)  $\text{cm}^{-1}$  for [COPV3]<sup>•+</sup> → [COPV3]<sup>2+</sup>, 1591 (1580) → (1599, 1588)  $\text{cm}^{-1}$  for [COPV4]<sup>•+</sup> → [COPV4]<sup>2+</sup>, 1589 → (1599, 1590)  $\text{cm}^{-1}$  for [COPV5]<sup>•+</sup> → [COPV5]<sup>2+</sup>, and 1590 (1580) → (1597, 1585–1590)  $\text{cm}^{-1}$  for [COPV6]<sup>•+</sup> → [COPV6]<sup>2+</sup>. The  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{outer}}$  modes of the innermost biradical aromatic parts might be associated with the bands at 1569, 1578, 1579, and 1581  $\text{cm}^{-1}$  for [COPV3]<sup>2+</sup>, [COPV4]<sup>2+</sup>, [COPV5]<sup>2+</sup>, and [COPV6]<sup>2+</sup>, respectively. Those  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{outer}}$  modes of the external biradical quinoidal parts appear as broad bands below 1500  $\text{cm}^{-1}$ : 1484, 1480, 1488, and 1488  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, from [COPV3]<sup>2+</sup> to [COPV6]<sup>2+</sup>. These assignments are also supported by the theoretical calculations on [COPV4]<sup>2+</sup> and [COPV6]<sup>2+</sup> as representative examples (see Figure S15, Supporting Information).

The most intense bands around 1600  $\text{cm}^{-1}$  emerging from  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$  of the aromatic benzenes placed in the central part of the molecules between the radical centers of the open-shell singlet (see Scheme 4) are now discussed in more detail. These peaks scarcely change in their frequencies, in accordance with the strong electron pinning in the benzene rings because of their aromaticity, an effect that is reinforced in the dications by their strongly electron-deficient nature. The frequencies of the weak bands between 1570 and 1585  $\text{cm}^{-1}$  already assigned to the  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{outer}}$  modes are typical of bicyclo[3.3.0]octene moieties, which to a large extent have recovered their strain character revealing their placement in the molecular fragment between the aromatic benzenes in the interradical moiety.<sup>5</sup>

Between these  $\nu(\text{CC})_{\text{phenyl}}$  and  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{outer}}$  aromatic features, additional bands around 1590  $\text{cm}^{-1}$  are detected, largely overlapped with the two above but resolved by spectral deconvolution. On the basis of their frequency values and in

connection with the assignment in  $Q(COPV2)$ , these new bands might be associated with  $\nu(CC)_{phenol}$  modes of benzoquinoidal structures ascribed to those rings at the outermost molecular parts. Finally, below  $1500\text{ cm}^{-1}$ , we observe the  $\nu(C=C)_{arom}$  modes of these quinoidal outermost sites. This spectroscopic description provides a full picture of the dication biradicals consisting of the coexistence of a strained aromatic fragment in the middle, placed between the two unpaired electrons, flanked by two quinoidal structures between the unpaired electrons and the positive charges at the termini.

Theoretical calculations at the (U)B3LYP/6-31G\*\* level also suggest a crossover from closed-shell character of dicationic COPVs to open-shell upon elongation of the molecular length. Figure 7 shows the energy differences



**Figure 7.** DFT (U)B3LYP/6-31G\*\* energy differences for the COPV dications: Singlet open-shell minus the singlet closed-shell energies (left) and triplet minus singlet open-shell energies (right). Black circles for  $[COPVn-T]^{2+}$ , squares for  $[Q(COPV1-T)]$  and  $[Q(COPV2-T)]$ , rhombus for  $[DA(COPV2-T)]^{2+}$ , and triangles for  $[B-COPV3-T]^{2+}$ .

between the open-shell and closed-shell singlet and triplet configurations of the COPV dications calculated at the (U)B3LYP/6-31G\*\* level of theory. For the shorter dications,  $[COPV1-T]^{2+}$  and  $[COPV2-T]^{2+}$ , the closed-shell singlet quinoidal form is the most stable. In  $[COPV3-T]^{2+}$ , however, the open-shell biradical singlet becomes slightly preferred, a stabilization that continuously increases for the longer dications. These theoretical data are in excellent agreement with the titration experiments for  $COPV6$  that have been conducted up to the dication and followed by EPR spectroscopy (see Figure S16, Supporting Information). Once the  $[COPV6]^{2+}$  is generated by a stoichiometric amount of  $THI^+ClO_4^-$ , the EPR signal does not completely disappear at room temperature, suggesting the persistence of a magnetically active species inherently associated with the dication. Upon heating the solution of the dication, the intensity of the EPR signal increases and then decreases upon cooling.

The temperature-dependent EPR data were fitted to the Bleaney–Bowers equation from which the singlet–triplet gap is experimentally deduced to be  $1.7\text{ kcal/mol}$ , which nicely coincides with that theoretically predicted from the (U)B3LYP/6-31G\*\* calculations for the singlet–triplet gap of  $[COPV6-T]^{2+}$  of  $1.4\text{ kcal/mol}$  (Figure 7). The theoretical analysis also supports the fact that the Raman spectroscopic behaviors of  $[COPV3-T]^{2+}$  and longer represent the biradical aromatic form in the ground electronic state. While EPR spectroscopy shows the formation of the triplet biradical species, Raman spectroscopy is unique in providing complementary information on molecular structure.

**Raman Spectra and DSP.** The stabilization of these quinoidal extremities in the COPV biradical dications can be

explained by DSP,<sup>28</sup> which accounts for the  $\pi$ -conjugation or  $\pi$ -delocalization of the two paired electrons in the highest doubly occupied molecular orbital (HOMO) over the two singly occupied molecular orbitals (SOMOs).<sup>29</sup> In Kekulé biradicals, DSP is additive for the singlet and competitive for the triplet, meaning that the singlet biradical has two possible stabilizing contributions because there is no restriction for the spin delocalization (Scheme 6a, see ref 30). However, for the triplet, because both unpaired electrons have the same spin sign, only one stabilization contribution is possible (see red arrow in Scheme 6).

#### Scheme 6. Theoretical Pictures of the Dication of COPV2<sup>2+</sup>



**(a)** Molecular orbital visualization of the DSP effect with double conjugation in the singlet biradical and single conjugation in the triplet (see ref 30). **(b)** Valence bond visualization of the conjugation effect of the unpaired electrons of the biradical.

This interpretation is in good agreement with the previous energy calculations, which always place the triplet dicationic state at higher energies than the singlet biradical dication (see Figure 7), with the singlet–triplet energy gap,  $\Delta E_{ST}$ , being a measure of the magnitude of the DSP effect. In fact,  $\Delta E_{ST}$  decreases as the molecular size increases, which provides information on the specific DSP action at the terminal moieties (see red rings in Scheme 6b). In such, the delocalization of the unpaired electrons with the bridge by DSP produces a partial quinoidization at the terminal sites, as revealed by the Raman assignment of the “benzoquinoidal” bands around  $1590\text{ cm}^{-1}$ , in addition to the built-in ring strain within the COPV structure that stabilizes the quinoidal form as well.

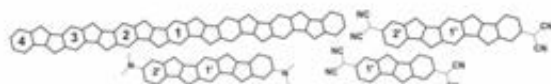
Electronic and structural effects on DSP were clarified by the measurements on the COPV derivatives  $[DA(COPV2)]^{2+}$  and  $[B-COPV3]^{2+}$ . The Raman spectrum of  $[DA(COPV2)]^{2+}$  shows the two characteristic bands at  $1613$  and  $1591\text{ cm}^{-1}$  that evolve from those at  $1589$  and  $1578\text{ cm}^{-1}$  in  $[DA(COPV2)]^{2+}$ . The frequency upshift can be an indication of the generation of a biradical for this dication in accordance with the (U)B3LYP/6-31G\*\* calculations in Figure 7, which predict that the open-shell form of  $[DA(COPV2-T)]^{2+}$  is slightly more stable than the closed-shell form.

The same (U)B3LYP/6-31G\*\* calculations show that the ground electronic state of the dication species of  $[B-COPV3-T]^{2+}$  is also a singlet open shell (see Figure 7). However, in this dication, rotations around the central C–C bond are not restricted by which conjugation can be eventually broken allowing the collapse of DSP and consequently the stabilization of the triplet. Unfortunately, oxidation of the radical cation of  $B-COPV3$  up to its dication ( $[B-COPV3]^{2+} \rightarrow [B-COPV3]^{3+}$ ) affords an unstable species that could not be characterized by Raman spectroscopy, in agreement with the propensity to stabilize the more reactive triplet.

**A Unified NICS View of the Electronic Structure.** The electronic structures and in particular the degree of aromaticity

Table 1. DFT (U)B3LYP/6-311+G(2d,p) NICS Values of Neutrals, Radical Cations, and Dications of COPV6-T and Neutral COPV2-T and Q(COPVn)-T as Well as the Radical Cation and Anion of DA(COPV2)-T and Q(COPV2)-T, Respectively, in Their Ground Electronic States

	ring number <sup>a</sup>					ring number <sup>a</sup>	
	4	3	2	1		2'	1'
COPV2-T			-8.955	-8.117	Q(COPV1)-T		-3.825
COPV6-T	-8.936	-7.958	-7.862	-7.856	Q(COPV2)-T	-5.791	-6.988
[COPV6-T] <sup>•+</sup>	-8.921	-7.121	-6.577	-6.465	[DA(COPV2)-T] <sup>•+</sup>	-6.644	-5.645
[TCOPV6-T] <sup>2+</sup>	-8.211	-5.472	-6.075	-6.206	[Q(COPV2)-T] <sup>•+</sup>	-5.990	-6.374



(quinoidization) of the phenyl rings can be complementarily evaluated with the aid of nucleus-independent chemical shift (NICS) analysis.<sup>31</sup> Table 1 summarizes the NICS values obtained at the DFT (U)B3LYP/6-311+G(2d,p) level of calculation for the phenyl rings of the COPV6-T model compound in the different oxidation levels and in the Q(COPVn)-T oligomers as well. Supporting Information provides all NICS data and discussion.

For the neutral molecules, NICS values of the benzene rings in the parent represent aromatic structure. For instance, in COPV2-T, these values are -8 and -9. For Q(COPV1)-T, the benzene ring has a NICS value of -3.8, representative of a well-defined quinoidal shape. In neutral Q(COPV2)-T, however, the NICS values are -6.9 in the central benzene ring and -5.7 in those at the terminals; hence the innermost ring is more aromatic than those connected to the dicyanomethylenes, revealing the formation of an open shell pseudoaromatic structure in the molecular center with the peripheral rings more quinoidized due to the effect of double spin polarization, which is consistent with the previous experimental study.<sup>14</sup>

For the radical cations, rings in the center have less negative NICS values characteristic of a quinoidal form whereas those at the outermost sites have aromatic character (i.e., -8.9 in [COPV6-T]<sup>•+</sup>). This shows that oxidation induces quinoidization in the molecular center and that the quinoidal character decreases as it goes to the external sites, which is in agreement with the Raman description of the polaron-like charge defect confined in the molecular center.

For the dications of COPV2, [COPV2-T]<sup>2+</sup> shows a NICS pattern characteristic of a well-defined quinoidal shape in the three rings, in accordance with a singlet closed shell structure similar to Q(COPV1)-T. In the largest molecule, [COPV6-T]<sup>2+</sup>, the central ring has the more aromatic character (NICS value of -6.8), while the values increase toward the extremities (-6.07 and -5.4 for rings 2 and 3 in Table 1), highlighting a progressive quinoidization at the outermost sites. This trend is similar to the neutral Q(COPV2)-T and in agreement with the electronic configuration based on double spin polarization. The NICS value of ring number 4 in [COPV6-T]<sup>2+</sup> deviates from this tendency because of the absence of the coefficients in the terminal benzene rings in the relevant frontier orbitals (Kohn-Sham orbitals are shown in Figure S17, Supporting Information).

Finally, NICS values for the radical anion and cation of Q(COPV2)-T and DA(COPV2)-T, respectively, have been also included in Table 1. For [DA(COPV2)-T]<sup>•+</sup>, the NICS

values of the two phenyl rings, -6.6 and -5.6, are much more similar than those in [COPV2-T]<sup>•+</sup>, -7.8 and -4.7, indicating the much more delocalized character of the charge structural defect on the whole COPV framework in line with a class III mixed valence species described in the previous sections. For [Q(COPV2)-T]<sup>•+</sup>, the two NICS values, -5.9 and -6.3, are similar to those of the neutral Q(COPV2)-T species, -5.7 and -6.9, revealing that injection of one additional electron does not affect much the original electronic structure, which already has a pseudoaromatic biradical character.

## CONCLUSIONS

Raman spectroscopy of stable charged COPVs revealed the exceptional  $\pi$ -conjugation of these species deriving from the synergetic effects of ring planarization, fusion, and strain. The structures of their radical cations are benzo-quinoidal, and their formation is promoted by the release of ring strain of the bicyclo[3.3.0]octene moiety and impeded by the rupture of benzene aromaticity, resulting in charge defects confined in the molecular centers. The dications, in contrast, display recovery of aromaticity at the molecular center and the development of biradical character, which does not cover the whole molecule, either, because of the DSP and ring strain. COPV compounds possessing electron acceptors and electron donors afforded monovalent mixed-valence character that displays quite similar spectra and structures, in line with the fully delocalized electronic structure within the COPV moiety with fully quinoidal structure. These quinoidal cations, as a model of polarons, and these aromatic dications, as a model of polaron pairs, represent unprecedented forms for the charge defects in this class of  $\pi$ -conjugated *para*-phenylenevinylene compounds. Detailed studies of molecular phenomena occurring in these molecular systems are forthcoming to better understand more complex situations, such as charge and energy transport in organic-based devices based on single molecules or bulk materials.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Synthetic procedures, chemical characterizations, EPR characterization of the dications, and details of the quantum-chemical calculations, together with a complete list of authors for some references. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

## Corresponding Authors

\*casado@uma.es

\*teodomiro@uma.es

\*tsuji@chem.s.u-tokyo.ac.jp

\*nakamura@chem.s.u-tokyo.ac.jp

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The work at the University of Málaga was supported by MINECO through project reference CTQ2012-33733 and by the Junta de Andalucía through research project P09-FQM-4708, and the work in Tokyo was supported by a Specially Promoted Research Grant (KAKENHI 22000008 to E.N.) and by JST-PRESTO "New Materials Science and Element Strategy" (for H.T.).

## REFERENCES

- (1) (a) Berroughs, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539–541. (b) Yu, G.; Gao, J.; Hummel, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789–1791. (c) Hide, F.; Diaz-Garcia, M. A.; Schwartz, B. J.; Anderson, M. R.; Pei, Q.; Heeger, A. J. *Science* **1996**, *273*, 1833–1836. (d) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A.; Wudl, F. *J. Science* **1992**, *258*, 1474–1476.
- (2) *Handbook of Carbon Nano Materials: Electron Transfer and Applications*; D'Souza, F.; Kadish, K. M., Eds.; World Scientific Publishing: Singapore, 2011.
- (3) de la Torre, G.; Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Galdí, D. M. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *11*, 1267–1280.
- (4) See, for example: Wlepiński, M.; Molina Ontoria, A.; Schubert, C.; Margraf, J. T.; Kvikos, E.; Kirschner, J.; Gouloumis, A.; Clark, T.; Gold, D. M.; Martín, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10372–10381 and references therein.
- (5) (a) Zhu, X.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13596–13597. (b) Zhu, X.; Tsuji, H.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19254–19259.
- (6) For heteroatom-containing planar PVs: (a) Yamaguchi, S.; Xu, C.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13662–13663. (b) Xu, C.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1638–1639.
- (7) (a) Huang, H.; Chen, Z.; Ponce Ortiz, R.; Newman, C.; Usta, H.; Lou, S.; Youn, J.; Noh, Y.-Y.; Baeg, K.-J.; Chen, L. X.; Facchetti, A.; Marks, T. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10966–10973. (b) Ponce Ortiz, R.; Herrera, H.; Seoane, C.; Segura, J. L.; Facchetti, A.; Marks, T. N. *Chem.—Eur. J.* **2013**, *19*, 532–543.
- (8) (a) Sekigawa, J.; Schubert, C.; Zhu, X.; Tsuji, H.; Gold, D. M.; Nakamura, E. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 899–905. (b) Sekigawa, J.; Tsuji, H.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 699–701.
- (9) (a) Horowitz, B. *Solid State Commun.* **1982**, *41*, 729–734. (b) Kuzmany, H. *Phys. Status Solidi B* **1980**, *97*, 521–531. (c) Ehrenfreund, E.; Vardeny, Z.; Bealman, O.; Horowitz, B. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 3535.
- (10) (a) *Vibrational Spectroscopy of New Materials*; Goussoni, M.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; Clark, R. J. H.; Hester, R. E., Eds.; Wiley: New York, 1991. (b) Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24*, 485–494. (c) Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 13319–13325.
- (11) For Raman spectroscopic studies of PPV and OPV, see: (a) Zerbi, G.; Galazzi, E.; Galazzi, M. C.; Castiglioni, C.; del Zoppo, M.; Schenk, R.; Müllen, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2509–2516. (b) Tian, B.; Zerbi, G.; Schenk, R.; Müllen, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3191–3197. (c) Tian, B.; Zerbi, G.; Müllen, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3198–3206. (d) Geahani, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Spangler, C. *Synth. Met.* **1991**, *41–43*, 1277–1280.
- (12) For Raman spectroscopic studies of doped PPV and OPV, see: (a) Orion, I.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 7050–7064. (b) Sakamoto, A.; Furukawa, Y.; Tamami, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1726–1732. (c) Sakamoto, A.; Furukawa, Y.; Tamami, M. *J. Phys. Chem. B* **1992**, *96*, 3870–3874.
- (13) Llovetas, V.; Vidal-Gancedo, J.; Figueira-Duarte, T. M.; Nierengarten, J.-F.; Novoa, J. J.; Mota, F.; Ventura, N.; Rovira, C.; Veciana, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5818–5833.
- (14) Zhu, X.; Tsuji, H.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16342–16345.
- (15) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (16) Frisch, M. J., et al. *Gaussian 09, revision A.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (17) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (18) Frascl, M. M.; Pietro, W. J.; Heiser, W. J.; Buckley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- (19) A complete assignment of the Raman spectrum of Q(COPV1) in terms of its theoretical spectrum and vibrational normal modes is provided in Supporting Information (Figure S5 and Table S4).
- (20) (a) Choi, S. H.; Kim, B.; Frisbie, D. C. *Science* **2008**, *320*, 1482–1486. (b) Ratner, M. A.; Jortner, J. In *Molecular Electronics*; Ratner, M. A.; Jortner, J., Eds.; Blackwell: Oxford, 1997. (c) Davis, W. B.; Wasielewski, M. R.; Ratner, M. A.; Mujica, V.; Nitzan, A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6158–6164. (d) James, D. K.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4423–4435. (e) Klauk, H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2643–2666.
- (21) (a) Rodríguez González, S.; Ruiz Delgado, M. C.; Caballero, R.; De la Cruz, P.; Langa, F.; López Navarrete, J. T.; Casado, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5675–5681. (b) Hoekstra, R. M.; Telo, J. P.; Wu, Q.; Stephenson, R. M.; Nielsen, S. F.; Zink, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8825–8827.
- (22) (a) Hush, N. S. *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391–444. (e) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265–322. (b) Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247–422. (c) Harkache, J.; Wenger, O. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5138–5178. (d) Heckmann, A.; Lambert, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 326–392.
- (23) González, S. R.; Je, Y.; Aso, Y.; López Navarrete, J. T.; Casado, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16350–16353.
- (24) (a) Kubo, T. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 111–122. (b) Sun, Z.; Ye, Q.; Chi, C.; Wu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7857. (c) Abo, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011. (d) Sun, Z.; Zeng, Z.; Wu, J. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2582. (e) Lambert, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1756.
- (25) (a) Zheng, X.; Wang, X.; Qiu, Y.; Li, Y.; Zhou, C.; Su, Y.; Li, Y.; Ma, J.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14912. (b) Su, Y.; Wang, X.; Zheng, X.; Zhang, Z.; Song, Y.; Su, Y.; Li, Y.; Wang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2857.
- (26) (a) Shimizu, A.; Kubo, T.; Uruchi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shioiri, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Morita, Y.; Nakatsuiji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14421. (b) Shimizu, A.; Uruchi, M.; Yakushi, K.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H.; Nakano, M.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5482. (c) Konishi, A.; Hirao, Y.; Nakano, M.; Shimizu, A.; Botek, E.; Champagne, B.; Shioiri, D.; Sato, K.; Takui, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021.
- (27) (a) Wu, T. C.; Chen, C. H.; Hbi, D.; Shimizu, A.; Tobe, Y.; Wu, Y. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7059. (b) Shimizu, A.; Tobe, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6906. (c) Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shioiri, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076.
- (28) (a) Karafoglou, P. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 816–818. (b) Borden, W. T.; Iwamura, H.; Berson, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 109–116. (c) Borden, W. T. *Diradicals*; Wiley: New York, 1982.
- (29) (a) Ortiz, R. P.; Casado, J.; Hernandez, V.; Ortiz, R. P.; Casado, J.; Hernandez, V.; Navarrete, J. T.; L.; Viruela, P. M.; Ott, E.; Takimiya, K.; Otsubo, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 9057–9061. (b) Zeng, Z.; Sung, Y. M.; Ibo, N.; Tan, D.; Lee, R.; Zafra, J. L.; Lee,

B. S.; Iñhida, M.; Ding, J.; López Navarrete, J. T.; Li, Y.; Zeng, W.; Kim, D.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; Casado, J.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14513–14525. (c) Zeng, Z.; Lee, S.; Zafra, J. L.; Iñhida, M.; Zhu, X.; Sun, Z.; Ni, Y.; Webster, R. D.; Li, R.-W.; López Navarrete, J. T.; Chi, C.; Ding, J.; Casado, J.; Kim, D.; Wu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8561–8565. (d) Casado, J.; Patchkovski, S.; Zgierski, M. Z.; Hermosilla, L.; Sieto, C.; Moreno Ojeda, M.; López Navarrete, J. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1443–1446.

(30) In Scheme 6a, the relevant molecular orbitals (MOs) involved in double spin polarization are considered: the two singly occupied MOs (degenerate by molecular symmetry) and the highest doubly occupied MO, the HOMO (to a first approach this is enough, but the same can happen with the HOMO – 1, etc.). In the HOMO the two electrons are paired so with spins up and down. If we consider an overall singlet configuration, the two electrons in the two SOMOs must have opposite spins. Spin polarization in the singlet can be seen such that the electron with spin up in the HOMO can be delocalized or occupy the SOMO having the electron with spin down (opposite spin, Pauli's exclusion principle), and this delocalization effect can be equally done for the other electron with spin down in the HOMO over the other SOMO with the spin up. In the triplet, delocalization only applies once. Because electron delocalization decreases electronic repulsion energy, the singlet is stabilized twice over the triplet.

(31) Schleyer, P. v. R.; Markler, C.; Drauzfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.

## Oligomers

## Robust Ethylenedioxythiophene–Vinylene Oligomers from Fragile Thiophene–Vinylene Cores: Synthesis and Optical, Chemical and Electrochemical Properties of Multicharged Shapes

Paula Mayorga Burrezo,<sup>[a]</sup> Beatriz Pelado,<sup>[b]</sup> Rocío Ponce Ortiz,<sup>[a]</sup> Pilar De la Cruz,<sup>[b]</sup> Juan T. López Navarrete,<sup>\*,[a]</sup> Fernando Langa,<sup>\*,[b]</sup> and Juan Casado<sup>\*,[a]</sup>

**Abstract:** Oligomers of ethylenedioxythiophene–vinylene have been prepared. Their optical, electrochemical and chemical properties have been studied in detail by absorption and emission spectroscopy as well as cyclic voltammetry, Raman techniques and spectroelectrochemistry complemented with quantum chemical calculations. A comparison with their non-ethylenedioxy and non-vinylene parents has been done. The inclusion of the EDO plus the vinylene function generates more robust electronic ground states regarding the largely flexible thiophene–vinylene (*n*TV) oligomeric homologues. The redox features of the new compounds are also rich of oxidative processes arising as an in-

teresting stabilising balance effect between the oxygen fragment in the EDO groups (mesomeric effect) and the linear  $\pi$ -conjugated structure. The oxidised species have been characterised, which show the ability for the formation of mixed valence charge-transfer complexes and  $\pi$  dimers of different oxidation states, in particular, in the electrochemical medium, resulting that the electrochemical response is accounted for a succession of aggregation and electron-transfer steps. With this work, a full understanding of the optical and electronic properties of these new oligomers in the context of the oligomer approach has been proposed.

## Introduction

Organic  $\pi$ -conjugated molecules are of tremendous interest due to their applications as semiconducting substrates in the field of plastic electronics.<sup>[1]</sup> Polythiophene (PT) was one of the first alternative conducting polymers to polyacetylene (PA) envisaged to improve the low chemical stability of the pioneering PA polymer.<sup>[2]</sup> Oligothiophenes represent the low-weight molecular materials inspired in PT, produced in an attempt to solve the structural and electronic in-homogeneity of the poly-disperse and amorphous PT.<sup>[3]</sup> Since the 1980 decade, oligothiophenes have been prepared in multiple forms and implemented in all classes of organic electronic devices.<sup>[4]</sup> The draw-

back effect of the replacement of PA by PT was the sacrifice of the excellent conjugative properties along the C=C–C array of the former perturbed by the incorporation of the aromatic thiophenes. In an effort to attain stable molecules expressing PA- and PT-like properties, polythiophenes and oligothiophenes have been prepared by including vinylene groups or thiophene–vinylene (TV) hetero-oligomers and hetero-polymers.<sup>[5]</sup> The most renowned work in the field of thiophene–vinylene oligomers has been done in the group of Jean Roncali and many good papers from this group can be consulted by the reader.<sup>[6]</sup>

Good dopability of conducting polymers was a central topic at the initial stage of their research related with the redox chemical property of the molecule/polymer (electron-donor or -acceptor ability). Dopability is crucial for properties like charge injection from the electrodes, device durability and charge mobility.<sup>[7]</sup> Electron richness of conjugated backbones has been improved by increasing the number of  $p_z$  electrons in conjugation, however, this is often a highly demanding task from the point of view of the chemical synthesis. The functionalisation of polythiophenes with ethylenedioxy groups produced the well-known polyethylenedioxythiophene (PEDOT) characterised by a great facility for oxidative doping and good stability, thus broadly used in many applications.<sup>[8]</sup>

Oligothiophenes have also been functionalised with EDO groups yielding oligoethylenedioxythiophenes.<sup>[9]</sup> In addition to the enhanced electron richness by including EDOs, their oxygen lone electron pairs promote through space O–S intra-

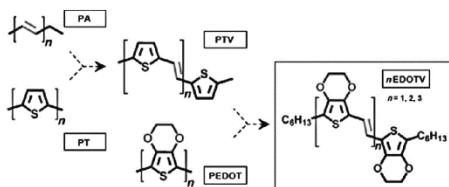
[a] P. Mayorga Burrezo, Dr. R. Ponce Ortiz, Prof. J. T. López Navarrete, Dr. J. Casado  
Department of Physical Chemistry, Faculty of Science  
University of Málaga, ANDALUCIA TECH  
Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga (Spain)  
E-mail: casado@uma.es

[b] B. Pelado, Dr. P. De la Cruz, Prof. F. Langa  
Instituto de Nanociencia, Nanotecnología y  
Materiales Moleculares (INAMOL), University of Castilla-La Mancha  
Campus de la Fábrica de Armas, 45072 Toledo (Spain)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201404838> (chemical characterisation of the new samples, electrochemical OSVW plots, step-by-step UV/Vis/NIR spectroelectrochemical processes of 2EDOTV, 3EDOTV and 4EDOTV as well as quantum chemical data (vibrational eigenvectors and dimer calculation energetics)).

molecular interactions producing co-planarity and rigidity of the backbone,<sup>[10]</sup> which are suitable ingredients for material performance.<sup>[11]</sup>

In this paper, we prepare a series of new oligothiophene-vinylene oligomers with the  $\beta$  positions of the thiophene fully functionalised with ethylenedioxy groups, or *n*EDOTV as shown in Scheme 1. We pursue to reinforce the stability of the



**Scheme 1.** Chemical structures of polyacetylene (PA), polythiophene (PT), polythiophene-vinylene (PTV), polyethylenedioxythiophene (PEDOT) and the ethylenedioxythiophene-vinylene oligomers (*n*EDOTV).

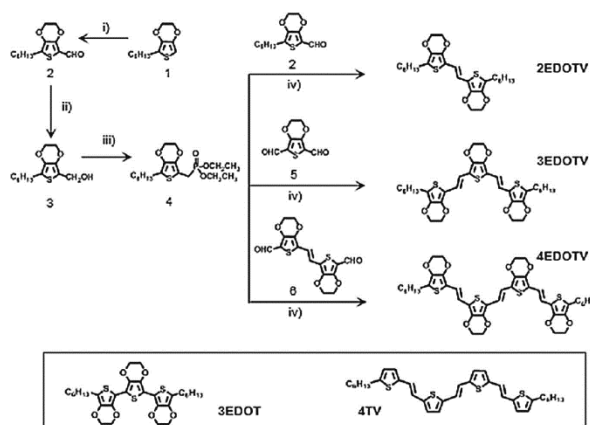
thiophene-vinylene cores by action of O–H and/or O–S intramolecular interactions imparted by the EDO groups, at the same time that enhancing the oxidation capability by the mesomeric effect towards the  $\pi$ -conjugated array. The establishment of these new O–H interaction blocks conformational flexibility resulting in TV oligomers with more robust (less fragile) structures. Expected enhanced properties for these new series of compounds regarding the *n*EDOT and *n*TV parents are all related with their improved conjugation and therefore with a better electron donor capacity, as already mentioned, greater chemical stability, further modulation of their absorption and emission colours towards the blue part of the visible spectrum and photonic activity in this region, etc. With these samples in hands, we will complete a spectroscopic study with the aim of analysing the changes in the molecular and electronic (conjugative) properties of these *n*EDOTV compounds in reference to the well-known oligothiophene-vinylene (4TV) and oligoethylenedioxythiophene (3EDOT) oligomers given in Scheme 2. To this end, we will perform exhaustive measurements by using absorption and emission spectroscopy to evaluate the excited state properties, Raman spectroscopic measurement to evaluate the effects in the electronic ground state as a function of the length of the

oligomer, cyclic voltammetry studies and UV/Vis/NIR spectro-electrochemical measures to discern on the nature of the charge species related with p-doping. In general the inclusion of EDO groups with a TV-conjugated backbone is an interesting venue to get new molecules with new particular properties for future organic electronic materials. To our surprise, these *n*EDOTVs have not been systematically studied until now despite the proliferation of *n*TVs and *n*EDOTs.

## Synthesis

The synthetic approach for the preparation of *n*EDOTVs ( $n=2-4$ ), shown in Scheme 2, started by a Vilsmeier–Haack reaction of 3,4-ethylenedioxy-5-hexyl-thiophene<sup>[12]</sup> affording aldehyde **2** in 84% yield. Next, compound **2** was quantitatively reduced to the corresponding alcohol **3** with NaBH<sub>4</sub>, followed, without further purification, by reaction with triethylphosphite and iodine to yield diethyl-(3,4-ethylenedioxy-5-hexyl-2-thienyl)methylphosphonate (**4**) in 61% yield (from compound **2**). This procedure to prepare compound **4** from aldehyde **2** improves significantly the yield respecting to the method previously described.<sup>[13]</sup>

The *n*EDOTV oligomers were obtained by Horner–Wadsworth–Emmons olefination. Reaction of phosphonate **4** and aldehyde **2** in the presence of NaH afforded 2EDOTV in 53%. On the other hand, reaction of phosphonate **4** with aldehydes **5**<sup>[14]</sup> or **6**<sup>[15]</sup> (stoichiometry 2:1) by using the same base, gave rise to oligomers 3EDOTV and 4EDOTV in 26 and 20%, respectively. All new compounds were fully characterised by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR and FTIR spectroscopy as well as MALDI mass spectrometry (see Figures S1–17 in the Supporting Information). In compounds **2** and **3**, the *E* character of the newly formed



**Scheme 2.** Synthesis of *n*EDOTV oligomers: i) POCl<sub>3</sub>, DMF, dichloroethane, RT; ii) NaBH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, RT; iii) triethylphosphite, I<sub>2</sub>; iv) NaH, DMF, RT. In the box the structures of the reference compounds 3EDOT and 4TV are shown.



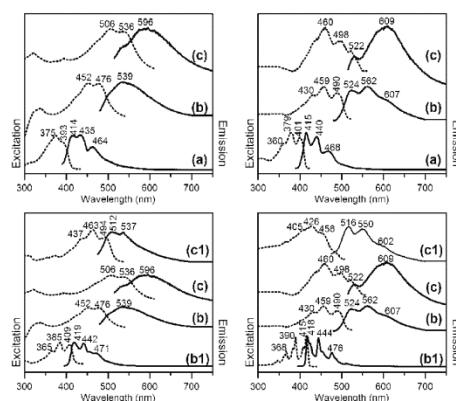
double bonds was evidenced by the  $J$  value ( $\approx 16$  Hz). The low solubility of compound **3** not permitted to record a good quality  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum.

## Results and Discussion

### Structural, optical and vibrational properties of the neutral compounds

#### Absorption and emission spectra

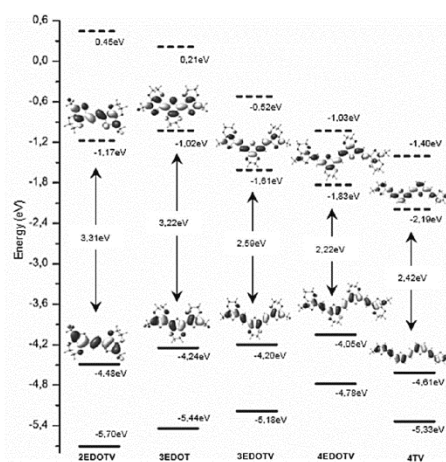
Figure 1 displays the electronic absorption (excitation) and emission spectra of the three  $n$ EDOTV samples and Table 1 summarises the main optical data. The absorption/excitation spectra are characterised by a main band that corresponds to



**Figure 1.** Top left: Excitation (dotted lines) and emission (solid lines) spectra of a) 2EDOTV, b) 3EDOTV and c) 4EDOTV at room temperature. Top-right: Spectra at 100 K. Bottom left: Spectra of b) 3EDOTV and c) 4EDOTV together with their respective homologues b1) 3EDOT and c1) 4TV at room temperature. Bottom right: Spectra at 100 K.

	$\lambda_{\text{abs,max}}$ [nm]	$\epsilon$ [ $\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm]	$\Phi_{\text{flu}}$ [%]	$\tau$ [ns]
2EDOTV	375 (393)	2.04	414 (535)	3.6	< 1
3EDOTV	452 (476)	5.39	539	1.6	< 1
4EDOTV	506 (536)	6.80	596	0.1	< 1

an electronic promotion from the occupied HOMO to the empty LUMO, or a HOMO→LUMO excitation, which progressively shifts towards longer wavelengths from 2EDOTV to 4EDOTV. This low-lying band shows a well-defined vibronic structure at 100 K indicative of the rigidified thienylene-vinylene backbone. The fluorescence emission spectra also display a significant red shift from 2EDOTV to 4EDOTV accompanied by a progressive lack of the vibronic resolution together with



**Figure 2.** DFT/B3LYP/6-31G\*\* calculated energies and frontier molecular orbital topologies for the studied compounds.

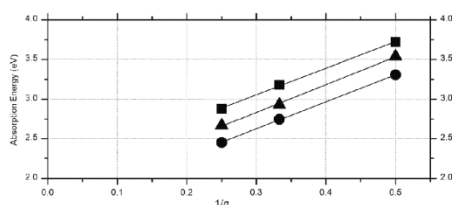
a progressive decrease of the fluorescence quantum yield (Table 1).

Figure 2 depicts the energies and topologies of the optically relevant HOMO and LUMO frontier molecular orbitals obtained at the DFT/B3LYP/6-31G\*\* level where a progressive narrowing of the HOMO–LUMO orbital energy gap with the chain enlargement is observed at the origin of the optical red shift of the absorption/excitation and emission bands. This HOMO–LUMO gap behaviour is the result of the destabilisation of the HOMOs and the stabilisation of the LUMOs, which is a typical sign of the increment of linear  $\pi$  conjugation. The EDO groups participate in the HOMO and LUMO frontier orbitals with a more or less constant portion, which is independent of the chain length, emphasising the local character of their contribution through an inductive and a mesomeric effect. Another indirect impact in the electronic structure after inclusion of the oxygen fragments is imparted by means of through space O–H interactions, in analogy with those O–S interactions described in  $n$ EDOT oligomers, which help planarisation and therefore  $\pi$  conjugation (see below).

Figure 1 also shows the absorption/excitation and emission spectra of the trimer parent without vinylene bridges (i.e., 3EDOT) and the tetramer parent without EDO groups (i.e., 4TV). In the two cases the addition of vinylene or EDO groups, respectively, red shifts the main HOMO–LUMO band, by 58 nm on 3EDOT→3EDOTV (addition of two vinylene groups) and by 32 nm on 4TV→4EDOTV (addition of four EDO groups) highlighting the additive effect of the two towards linear  $\pi$  conjugation, much more significant in the former given the direct inclusion of  $p_z$  electrons in the backbone compared with the lateral mesomeric contribution of the oxygen lone pair electrons. Of the total 58 nm shift on 3EDOT→

3 EDOTV, there is an implicit contribution from the planarisation effect exerted by the O–H interactions, as it will be discussed later.

Figure 3 plots the energies of the main absorption maxima for the three *n*EDOTV compounds together with their analogues of the *n*EDOT and *n*TV series (without vinylene and

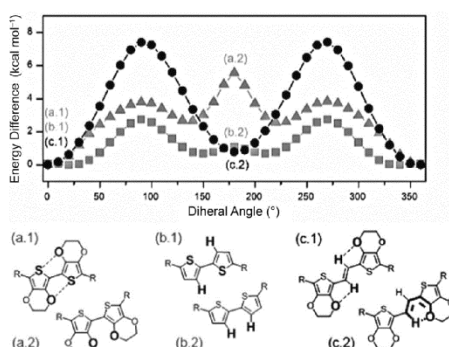


**Figure 3.** Plots of the absorption maxima energies (in [eV]) versus the reciprocal number of thiophene rings for neutral *n*EDOTV oligomers (circles,  $y = 3.42x + 1.60$ ,  $R^2 = 1.000$ ), the *n*EDOT oligomers (triangles,  $y = 3.34x + 2.05$ ,  $R^2 = 0.999$ ) and the *n*TV oligomers (squares,  $y = 3.51x + 1.78$ ,  $R^2 = 0.997$ ) with their linear fitting. For the *n*EDOT oligomers and the *n*TV oligomers the values are taken from references [5, 6, 9] and [10].

ethylenedioxy groups, respectively, taken from the literature)<sup>[5,6,9,10]</sup> as a function of the reciprocal of the molecular length. We observe a similar tendency (slope) in the three families with the *n*EDOTV series having smaller optical gaps, which can be viewed as taking the double benefit of enhanced  $\pi$  conjugation within the thiophene–vinylene units (as in the *n*TV series) and of planarisation (as in the *n*EDOT series) where the O–H coplanar interactions substitute the O–S interactions (see below). The realisation of the new O–H interactions through space effect has a significant impact in terms of conformational flexibility.

#### Structural properties

Figure 4 displays the energy barriers for the rotation around the thiophene–thiophene dihedral angle in dimethyl(bithiophene) (2T), 2EDOT (with methyl groups at the terminal ends) and around the thiophene–vinylene dihedral angle in the thiophene–vinylene compound (2EDOTV, with methyl groups). At 90 and 270° the three compounds display the energy maxima due to the complete rupture of linear  $\pi$  conjugation, with the height of the energy barriers always increasing with inclusion of EDO groups: 1) the increment of the energy barrier on 2T → 2EDOT is due to the through-space interaction between the electron lone pairs of the oxygen atoms of the EDO groups and the positive charge of the adjacent sulphur atom in 2EDOT (see Figure 4a.1) and 2) on 2EDOT → 2EDOTV, the rupture of the interaction between the oxygen atom and the hydrogen atom of the vicinal vinylene gives rise to a further enlargement of the barrier (O–H interactions instead of O–S interactions, Figure 4c.1). We have estimated these O–H bonding energies to be 6.65 and 7.51 kcal mol<sup>−1</sup> for the *cis* and *trans* conformers, respectively. At 180° rotation (*cis*-planar con-



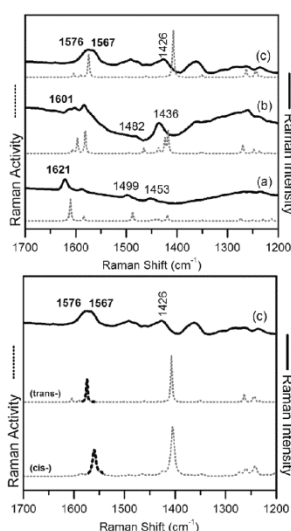
**Figure 4.** Top: DFT/B3LYP/6-31G\*\* energy rotation barriers for a) 2EDOT (grey triangles), b) 2T (grey squares) and c) 2EDOTV (black circles). Bottom: Chemical structures of 2EDOT, 2T and 2EDOTV at 0° (a.1, b.1, c.1) and at 180° (a.2, b.2, c.2).

figuration), 2T and 2EDOT display a steric instability, which is much higher in 2EDOT (repulsion of the oxygen atoms, see Figure 4a.2) than in 2T (repulsion of hydrogen atoms, see Figure 4b.2). Interestingly in 2EDOTV there is a local minimum at 180°, which is the result of the recovery of one O–H interaction forming a six-membered cycle with the distal hydrogen atom of the vinylene group (see Figure 4c.2). The positive energy of this minimum over the absolute minimum results from: 1) the balance between the rupture of two O–H five-membered couplings at 360° and the generation of only one at 180° from which we deduce that the O–H six-membered interaction is stronger than the five-membered arrangement and 2) the *cis* disposition of the consecutive C=C double bond of the rotated thiophene and that of the vinylene at 180°, which is less stable than the corresponding *trans* conformation.

The formation of these through-space couplings in the *n*EDOTV compounds confers additional rigidity to their electronic ground state resulting in the emergence of vibronic resolution in the optical absorption/excitation spectra. The case of the emission spectra is different. For 2EDOT the absorption/excitation and emission are perfect mirror-like images with very small Stokes shifts revealing that the rigidity in the absorbing and emitting states are equivalent: planarisation imparted by the O–H coupling in the absorbing electronic ground state and by the quinoidisation in the emitting S<sub>1</sub> state. In going to 2EDOTV, however, the rigidity imposed by the quinoidal feature in the emitting S<sub>1</sub> state of 2EDOT partially disappears given that the C–C bonds connecting the thiophene moieties with the central vinylene acquire double bond character but the central vinylene gets simple, thus rotational freedom still persists on the excited state of 2EDOTV, which ultimately provokes the lack of vibronic resolution especially noticeable in the largest compounds (Figure 1 at 100 K) provided the increasing number of torsional modes.

### Vibrational Raman properties

Raman spectroscopy is useful to explore the efficiency of linear  $\pi$ -electron conjugation in the electronic ground state by evaluating the changes on the vibrational Raman frequencies of the strongest Raman bands among the series of EDOTV compounds.<sup>16</sup> Figure 5 displays the FT-Raman spectra of the three samples together with their DFT/B3LYP/6-31G\*\* spectra calculated in the absolute minima of the energy curve of the electronic ground state.



**Figure 5.** Top: Experimental ( $\lambda = 1064$  nm) (solid bold black lines) and theoretical (calculated at the B3LYP/6-31G\*\* level) (dotted grey lines) Raman spectra of a) 2EDOTV, b) 3EDOTV and c) 4EDOTV. Bottom: Experimental ( $\lambda = 1064$  nm) Raman spectrum of c) 4EDOTV (solid black line) together with its theoretical spectra (calculated at the B3LYP/6-31G\*\* level) (dotted lines) with the  $\nu_{\text{vinyl}}(\text{C}=\text{C})$  bands marked in black.

The comparison reveals a good experiment versus theory matching. In 2EDOTV the most intense Raman band is measured at  $\tilde{\nu} = 1621$   $\text{cm}^{-1}$ , which corresponds to the C=C stretching vibration of the vinylene bridge,  $\nu_{\text{vinyl}}(\text{C}=\text{C})$  (see Figures S21–23 in Supporting Information for the vibrational assignments). This band moves to  $\tilde{\nu} = 1601$  and  $1576/1567$   $\text{cm}^{-1}$  in 3EDOTV and 4EDOTV, respectively, revealing a total downshift of  $45$   $\text{cm}^{-1}$  in the three compounds. The Raman bands corresponding to the C=C ethylenedioxy-thiophene stretches, or  $\nu_{\text{edot}}(\text{C}=\text{C})$ , are those at  $\tilde{\nu} = 1499$  and  $1453$   $\text{cm}^{-1}$  in 2EDOTV. Similarly to the vinylene modes, the two bands experience a frequency downshift to  $\tilde{\nu} = 1482$  and  $1436$   $\text{cm}^{-1}$  in 3EDOTV and clearly to  $\tilde{\nu} = 1426$   $\text{cm}^{-1}$  in 4EDOTV, which is in accordance with the increase in  $\pi$ -electron conjugation, which relaxes the

bond length alternation path (weakening/strengthening the C=C/C–C bonds) and originates the shift to lower frequency values. This Raman behaviour reflects the impact of  $\pi$  conjugation in the molecular geometries of the electronic ground state, which is another indirect observable property of  $\pi$  conjugation together with the reduction of the optical gap as measured from the electronic absorption/emission spectra.

The DFT/B3LYP/6-31G\*\* theoretical Raman spectrum of 4EDOTV calculated at the lowest energy point of the energy profile of Figure 4 (close to  $0^\circ$  or *trans* disposition) together with that calculated at  $180^\circ$  between every thiophene–vinylene units, or *cis* disposition, are shown in Figure 5. The main point in this comparison is the existence in the experimental spectrum of a double peak at  $\tilde{\nu} = 1576$  and  $1567$   $\text{cm}^{-1}$ , whereas only one peak is reproduced for both  $360^\circ$  and  $180^\circ$  conformations. The  $180^\circ$  spectrum predicts the appearance of the main  $\nu_{\text{vinyl}}(\text{C}=\text{C})$  peak  $12$   $\text{cm}^{-1}$  at lower wavenumbers. So the consideration of both conformers being present in the solid 4EDOTV would nicely account for the two peak pattern of the experimental Raman spectrum. A possible explanation is related with the largest *cis*–*trans* energy barrier for 4EDOTV, which would impede easy rotation around these dihedral angles. This could mean that along the formation reaction path once a given conformer is statistically formed it cannot easily convert to the most stable conformation and persist “frozen” in the local minima. This effect should be diminished in the shorter compounds due to the smaller *cis*–*trans* energy barriers. Unfortunately, the materials are amorphous and no X-ray diffraction data are available to fully discern this aspect.

### Electrochemical properties

The electrochemical properties of the *n*EDOTV oligomers have been studied by cyclic voltammetry (CV) and Osteryoung square wave voltammetry (OSWV) in *o*-dichlorobenzene (*o*-DCB)/acetonitrile (4:1) solutions at room temperature at concentrations around  $10^{-3}$  M (Figure S20 in the Supporting Information). The relevant oxidation potentials are collected in Table 2.

	$E_{\text{ox}}^1$	$E_{\text{ox}}^2$	$E_{\text{ox}}^3$	$E_{\text{ox}}^4$	$\Delta E = E_{\text{ox}}^2 - E_{\text{ox}}^1$
2EDOTV	0.18	0.48	–	–	0.30
3EDOTV	–0.03	0.24	0.46	–	0.27
4EDOTV	–0.23	–0.06	0.21	0.39	0.17

These compounds show a quite different behaviour compared to the *n*EDOT oligomers. Compound 2EDOTV shows two quasi-reversible oxidation peaks at 0.18 and 0.48 V attributed to the successive formation of the cationic and of the dicationic species. Passing to 3EDOTV, a third stable oxidation process likely associated with the formation of the radical tricationic species appears. In addition, the two first oxidations in 3EDOTV take place at lower potentials, approximately 0.2 V,

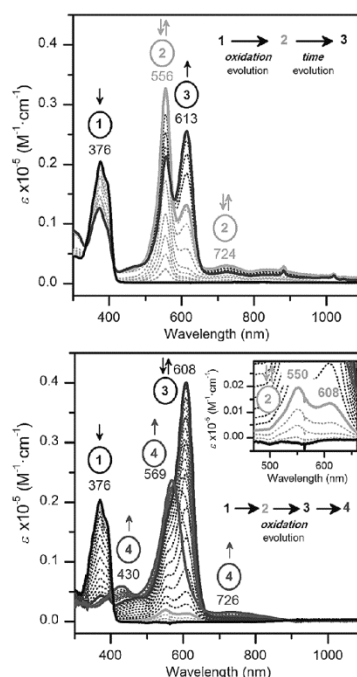
than in 2EDOTV. The same tendency is found for 4EDOTV, where a fourth oxidation (a tetracationic species is formed) is measured and the three initial processes are shifted to lower anodic potentials regarding the shorter compounds. For 3EDOT, only two stable oxidation potentials were measured,<sup>[12]</sup> which appear at higher potentials than the ones for 3EDOTV, which is in line with the greater  $\pi$  space of the later imparted by the intercalation of vinylene bonds (see  $\Delta E$  values in Table 2). For 4TV,<sup>[5,17]</sup> the  $\Delta E$  value between the dicationic and the cationic oxidation potentials was measured to be 0.2 V, which is larger than 0.17 V, which was measured for our 4EDOTV sample, revealing the stabilising effect of the EDO groups for the oxidised species. There is a good linear fit of the first two oxidation potentials with the reciprocal of the chain length (see Figure S25 in the Supporting Information) for the three *n*EDOTV compounds indicating that the major role in the stabilisation of the positive charge is imparted by the conjugated C=C–C bond sequence.

#### Optical and vibrational properties of the oxidised compounds

##### Optical properties of the radical cations

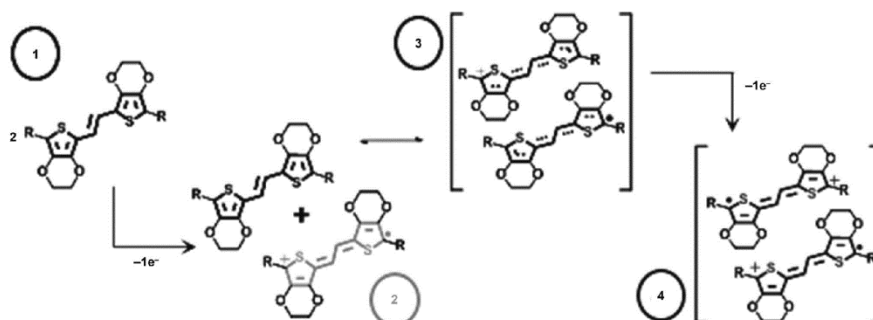
Figure 6 displays the UV/vis/NIR absorption spectra of 2EDOTV recorded during the chemical titration with  $\text{FeCl}_3$  in dichloromethane.

Stepwise addition of the oxidant produces the progressive disappearance of the absorption band of the neutral compound followed by the growth of an intense feature with two components at  $\lambda = 556$  and  $613$  nm, which interconvert one into the other with time, disclosing a clear isosbestic point. There is in addition a weak absorption at  $\lambda = 724$  nm, which only appears associated with the  $\lambda = 556$  nm band. A common characteristic of the radical cations of oligothiophenes and oligoethylenedioxythiophenes is that their absorption spectra always contain two bands originating from transitions from and to the open-shell SOMO orbital.<sup>[18]</sup> Therefore the double band  $\lambda = 556/724$  nm could represent the electronic absorption spectrum of  $2\text{EDOTV}^{\cdot+}$ , whereas that at  $\lambda = 613$  nm would belong to a new species formed from the radical cation and when the neutral compound is in excess (initial stages of the oxidation). In addition, the band of this new species is red displaced regarding that of the radical cation. These two characteristics are indicative of the formation of a mixed dimer of the neutral and of the radical cation,  $[\text{2EDOTV}]_2^{\cdot+}$ , becoming the most stable species at low regime of chemical oxidation (Scheme 3). Supporting this assignment is: 1) we have recently addressed very similar mixed-valence species in oligothiophenes being characterised by a red shift of the electronic absorptions with respect to the radical cation (better through-space  $\pi$  delocalisation of the charge in the dimeric complex),<sup>[19]</sup> 2) quantum chemical calculations reveals that the  $[\text{2EDOTV}]_2^{\cdot+}$  form (cofacial antiparallel disposition) is more stable by  $13 \text{ kcal mol}^{-1}$  than the sum of the formation energies of individual  $2\text{EDOTV}^{\cdot+}$  and  $2\text{EDOTV}$  (see more information in Figure S29 in the Supporting Information) and 3) the Raman data, discussed below.



**Figure 6.** Top: UV/vis/NIR absorption spectra of the 2EDOTV oxidised species [neutral in black (1), radical cation in grey (2) and the mixed dimer in black (3)] obtained by chemical titration with  $\text{FeCl}_3$ . Bottom: UV/vis/NIR absorption spectra of the 2EDOTV electrochemically oxidised species [neutral in black (1), radical cation in grey (2), the mixed dimer in black (3) and heimer dication in grey (4)].

Figure 6 also shows the UV/vis/NIR spectra obtained by the progressive electrochemical oxidation of 2EDOTV into its radical cation (spectroelectrochemical experiment). At the initial oxidation stages, at constant low potential, the two  $\lambda = 608$  and  $550$  nm bands coexist with that of the free radical cation being stronger at the very earlier stages of the oxidation (short reaction times, see inset of Figure 6). With the passing of time, the situation reverts leading to the major formation of the mixed cation dimer  $[\text{2EDOTV}]_2^{\cdot+}$  with the dominant band at  $\lambda = 608$  nm. By progressive elevation of the oxidation potential, further oxidation of  $[\text{2EDOTV}]_2^{\cdot+}$  would produce the dimer of two radical cations, that is,  $[\text{2EDOTV}]_2^{2+}$ , which might give rise to the bands at  $\lambda = 430$  nm, the strongest at  $\lambda = 569$  nm and a weak band at  $\lambda = 726$  nm. Three arguments are in favour of the assignment of this spectrum to the  $\pi$ -dimer dication: 1) at this high potential the neutral compound has completely disappeared ( $[\text{2EDOTV}]_2^{\cdot+}$  does no longer exist), 2) the polar electrochemical medium always favours the formation of the



Scheme 3. Dimerisation mechanisms during the full anodic electrolysis of 2 EDOTV. Numbering corresponds to species invoked in Figure 6.

charge accumulated species  $[2\text{EDOTV}]_2^{2+}$ , due to mitigation of repulsion by the ionic atmosphere. In this regard, calculations made for the interaction energy of the dimer dication with the counter ion  $\text{PF}_6^-$  provides a value of  $-15 \text{ kcal mol}^{-1}$  (see Figure S30 in the Supporting Information), and 3) the band on the dimer dication is blue shifted regarding that of the mixed dimer cation due to the inherent destabilisation by increased electrostatic repulsion in  $[2\text{EDOTV}]_2^{2+}$ .<sup>[20]</sup> Further oxidation of this species to the radical trication (or  $[2\text{EDOTV}]_2^{2+} \rightarrow [2\text{EDOTV}]_2^{3+}$ ) could not be observed spectrophotometrically (see Figure S26 in the Supporting Information for the individual processes). Dimerisation processes in the larger compounds 3EDOTV<sup>+</sup> and 4EDOTV<sup>+</sup> were not observed in the chemical oxidation experiments (see below) although particular dimerisations of highly positively charged forms of the longer compounds will be described in a later section. The reason for this is the mandatory requirement of highly polar media for the mitigation of the charge repulsion given that the main stabilisation driving force for dimerisation, which  $\pi$ -through-space delocalised bonding, is smaller in larger conjugated systems due to the greater stabilisation of their intramolecularly embedded charges, which thus minimises the intermolecular  $\pi$ -bonding energy gaining.<sup>[21,22]</sup>

Chemical oxidation of 3EDOTV and 4EDOTV already produces the typical pattern of radical cations with two well-resolved bands, one more intense in the visible region and another broader absorption in the NIR region, at  $\lambda = 770$  and  $1187 \text{ nm}$  for 3EDOTV<sup>+</sup> and at  $\lambda = 924$  and  $1529 \text{ nm}$  for 4EDOTV<sup>+</sup>, as shown in Figure 7.<sup>[18]</sup> Figure 7 also displays the UV/Vis/NIR spectra of the radical cations of 3EDOT and 4TV formed by  $\text{FeCl}_3$  titration where red shifts of the two absorption bands on  $3\text{EDOT}^{+\bullet} \rightarrow 3\text{EDOTV}^{+\bullet}$  and on  $4\text{TV}^{+\bullet} \rightarrow 4\text{EDOTV}^{+\bullet}$  were observed. Figure 8 plots the energies of the main absorption maxima of the radical cations of the *n*EDOTV oligomers as a function of the molecular length. The slope of the straight line that adjusts the three energy values is rather similar ( $3.58 \text{ eV per unit}$ ) compared to that of the neutral molecules ( $3.42 \text{ eV per unit}$  in Figure 3) highlighting that both structures are equally good for  $\pi$ -electron conjugation, an effect that

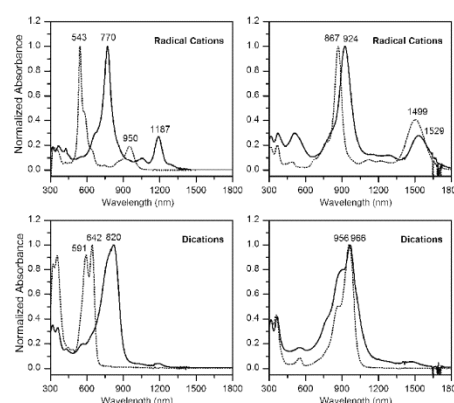
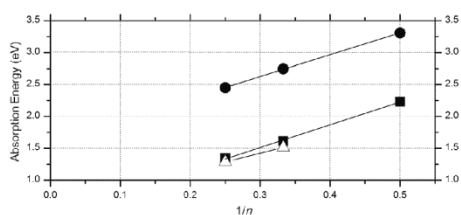


Figure 7. Top left: Normalised UV/Vis/NIR absorption spectra of 3EDOTV (solid bold lines) and 3EDOT (dotted lines) as radical cations. Bottom left: Normalised UV/Vis/NIR absorption spectra of 3EDOTV (solid bold lines) and 3EDOT (dotted lines) as dications. Top right: Normalised UV/Vis/NIR absorption spectra of 4EDOTV (solid bold lines) and 4TV (dotted lines) as radical cations. Bottom right: Normalised UV/Vis/NIR absorption spectra of 4EDOTV (solid bold lines) and 4TV (dotted lines) as dications. All oxidised species have been generated by chemical titration with  $\text{FeCl}_3$ .

might indicate that the molecular rigidity imparted by the thiophene quinoidisation and the transformation of the vinylene segments with oxidation ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  sequence in the neutral by a  $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$  sequence in the cation) facilitates charge delocalisation in a similar way that the rigidifying O-H couplings do in the neutrals (note that these O-H interactions disappear in the cations because with oxidation the oxygen atoms get slightly positively charged due to the mesomeric effect thus repelling the positive charge on the hydrogen atoms).

A comparison between the spectra of the radical cations of 3EDOTV and 3EDOT, shown in Figure 7, highlights that in the



**Figure 8.** Plots of the absorption maxima [eV] versus the reciprocal number of thiophene rings for *n*EDOTV as neutral oligomers (circles,  $y = 3.42 + 1.60x$ ,  $R^2 = 1.000$ ), as radical cations (squares  $y = 3.58 + 0.44x$ ,  $R^2 = 0.998$ ) and as dication (triangles).

latter the bands are clearly shifted at higher energies by 0.67 eV indicating the impact of the inclusion of two additional vinylene groups. In contrast the comparison of the spectra of the radical cations of 4EDOTV and 4TV discloses much smaller differences (i.e., 0.09 eV), indicating the secondary effect of the EDO groups in the radical cations as their main effect is dictated by the O–H interactions that partially disappear in the cations.

#### Optical properties of the dications

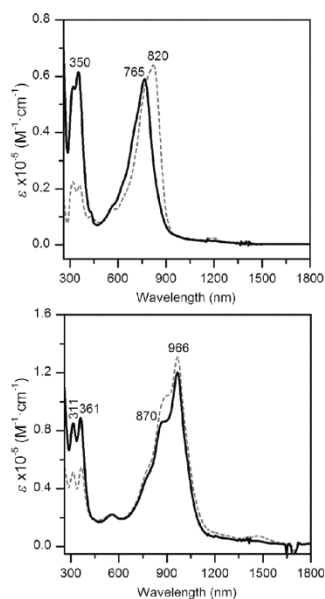
The electrochemical properties of 3EDOTV and 4EDOTV indicate that they are able to stabilise dications, whereas 2EDOTV<sup>2+</sup> is unstable under our experimental conditions. We have generated the dicationic species by further chemical titration with FeCl<sub>3</sub> of the radical cations of 3EDOTV and 4EDOTV in dichloromethane, processes that were followed by UV/Vis/NIR spectroscopy (see Figure 7). Stepwise addition of the oxidant produces the progressive disappearance of the two bands of the radical cation and the growing of an intense broad band due to the formation of the divalent species.<sup>[18]</sup> The strong UV/Vis/NIR band of 3EDOTV<sup>2+</sup> is located at  $\lambda = 820$  nm, whereas for 4EDOTV<sup>2+</sup> it is red shifted to  $\lambda = 966$  nm and both have a well-defined vibronic structure. The trend of the variation of the energies of the main bands of the dications with the chain length regarding that of the radical cations (Figure 8) is smaller, indicating the diminished dependence of the properties of these dications with the chain length as their structures are mainly dictated by electrostatic repulsion between the positive charges, whereas in the cations the exclusive factor is the delocalisation length of the quinoidal form bearing the positive charge.

Compounds 3EDOT and 4TV also stabilise dications and their spectra, which are given in Figure 7, show the existence of a strong band in both at  $\lambda = 642(591)$  nm in 3EDOT<sup>2+</sup> and at  $\lambda = 956$  nm in 4TV<sup>2+</sup>. There is a pronounced red shift (0.42 eV) of the dicationic band in 3EDOT<sup>2+</sup> → 3EDOTV<sup>2+</sup> due to the enlargement of the  $\pi$  path by two vinylene bonds more. For 4TV<sup>2+</sup> with an equal conjugated path as 4EDOTV<sup>2+</sup>, the difference between the wavelength maxima of the dications is significantly small,  $\lambda = 956$  nm in 4TV<sup>2+</sup> and  $\lambda = 966$  nm in 4EDOTV<sup>2+</sup>, what contrasts with the larger difference (57 nm)

between the main bands in the radical cations. This corroborates that the dication charge defect is mainly located in the  $\pi$ -conjugated spine with certainly small participation of the ethylenedioxy groups and is in agreement with this  $\pi$ -conjugated size being optimal for minimising repulsion at the origin of the saturation effect described above.

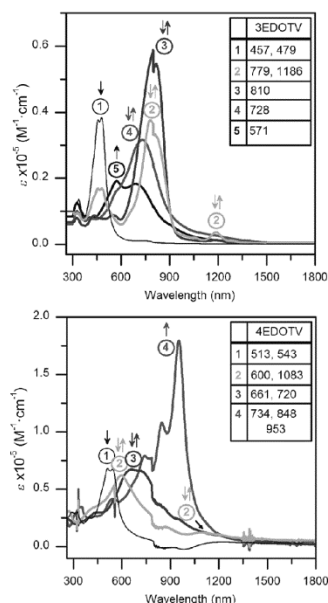
#### Optical properties of the radical trications

Compounds 3EDOTV and 4EDOTV display a third oxidation potential in the electrochemical properties. We have been able to further oxidise 4EDOTV<sup>2+</sup> to 4EDOTV<sup>3+</sup> and to follow the oxidation process by UV/Vis/NIR spectroscopy, as given in Figure 9. The absorption spectrum of this new species is char-



**Figure 9.** Top: UV/Vis/NIR absorption spectra of 3EDOTV as dication (grey dashed lines) and radical trication (black solid bold lines). Bottom: UV/Vis/NIR absorption spectra of 4EDOTV as dication (grey dashed lines) and radical trication (black solid bold lines). All spectra have been generated by chemical titration with FeCl<sub>3</sub>.

acterised by a strong band at  $\lambda = 966$  (870) nm accompanied by a double peak band around  $\lambda = 311/361$  nm. Interestingly, the intense band of this triply oxidised species appears very close in wavelength to those of the previous radical cation and dication, that is,  $\lambda = 924$  and 966 nm, respectively. The radical trication species in 3EDOTV<sup>3+</sup> has also been detected, which shows a very similar spectral pattern with a very strong band at  $\lambda = 765$  nm together with the double band at  $\lambda = 350$  nm.



**Figure 10.** Top: UV/Vis/NIR absorption spectra of the oxidised species of 3EDOTV and their maximum absorption values in the inset. Bottom: UV/Vis/NIR absorption spectra of the oxidised species of 4EDOTV and their maximum absorption values in the inset. All spectra have been obtained by electrochemical oxidation.

#### UV/Vis/NIR spectroelectrochemistry

We have also followed the oxidation processes of 3EDOTV and 4EDOTV spectroelectrochemically in a 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate solution in dichloromethane at room temperature. The spectra in Figure 10 show the absorbance evolution with the increment of the anodic potential. The processes interconvert by well-defined isosbestic points (see Figures S27 and S28 in the Supporting Information for the individual processes) and are fully reversible, which is in agreement with the cyclic voltammetry data.

Initial electrochemical oxidation of 3EDOTV produces a spectrum with bands at  $\lambda = 779$  and 1186 nm clearly due to its radical cation 3EDOTV<sup>•+</sup>, which is in agreement with the discussion in the chemical oxidation section (Figure 7, bands at  $\lambda = 770$  and 1187 nm), which further evolves with oxidation into the spectrum with the dominant band at  $\lambda \approx 810$  nm, which compared with the data obtained in the chemical titration section is due to the formation of the dication species 3EDOTV<sup>2+</sup> (Figure 7, band at  $\lambda = 820$  nm). Posterior oxidation of this species gives rise to a blue-shifted main band at  $\lambda = 728$  nm, which could be related with the radical trication formed in the

chemical experiment (Figure 9, band at  $\lambda = 765$  nm). In contrast with the chemical experiment, however, we electrochemically generate another multicharged species upon oxidation of the trication, which is featured by a main band at  $\lambda = 571$  nm, which blue shifts from the trication ( $\lambda = 810 \rightarrow 728$  nm).

Such as described in the spectroelectrochemical experiment of 2EDOTV with the formation of the dimer dication as a way to stabilise the multicharged species (which further produce a blue shift of the absorption bands), we tentatively assign the particular electrochemical oxidation of the radical trication to the generation of a dimerised species although a clear insight on its nature from the optical spectra is not feasible. Although electrochemical oxidations in 2EDOTV and in 3EDOTV are well understood by the coexistence of isolated charged species and some dimerised forms, in the case of 4EDOTV the main species generated electrochemically turn out to be of aggregated nature such as it will be described below.

The spectroelectrochemical UV/Vis/NIR experiment of 4EDOTV given in Figure 10 is different to the previous cases. Here, first oxidation directly produces a spectrum with a main band at  $\lambda = 600$  nm with another weaker feature at  $\lambda = 1083$  nm, which differs from the spectrum of the radical cation described chemically (Figure 7, bands at  $\lambda = 924$  and 1529 nm). We can assign this electrochemical species directly to the formation of the  $\pi$ -dimer dication [4EDOTV]<sub>2</sub><sup>2+</sup>, thus justifying the blue shift of the bands regarding those of the isolated radical cations. Further oxidation of it generates a red shifted spectrum with a main broad band at  $\lambda = 661/720$  nm, which, such as in the first oxidation step, largely differs from the dication spectrum analysed by chemical titration (Figure 7, band at  $\lambda = 966$  nm). This new species can be described again as a dimerised form, generated by oxidation of [4EDOTV]<sub>2</sub><sup>2+</sup> giving rise to a mixed dimer trication or [4EDOTV]<sub>2</sub><sup>3+</sup> what well accounts for the red shift of the bands regarding that of the dimer dication (see explanation in above on the formation of [2EDOTV]<sub>2</sub><sup>2+</sup> from 2EDOTV+2EDOTV<sup>•+</sup>). The last step on the oxidation of 4EDOTV detected by UV/Vis/NIR spectroscopy consists on the appearance of a strong band at  $\lambda = 953$  nm, which now coincides well with the formation of a radical trication by chemical titration with FeCl<sub>3</sub> with the main band at  $\lambda = 966$  nm (Figure 9). In consequence, this last reaction goes by electron extraction on [4EDOTV]<sub>2</sub><sup>3+</sup>, which might generate [4EDOTV]<sub>2</sub><sup>4+</sup> (undetected) that given the strong repulsion of four charges would dissociate into two dications whose further oxidation produces the observed isolated trications with the band at  $\lambda = 953$  nm (note that 4EDOTV<sup>2+</sup> and 4EDOTV<sup>3+</sup> in the chemical experiments show similar spectra in Figure 9 and are therefore difficult to distinguish).

In agreement with this interpretation where chemical aggregation phenomena are combined with electrode oxidation processes is the complexity (broad unresolved aspect) of the cyclic voltammetry of 3EDOTV and in particular 4EDOTV, which shows a broad oxidation response without well-resolved peaks, responding to the electron transfer events involving all these aggregated species in a multiple cascade of consecutive electrochemical processes.

A direct consequence of this UV/Vis/NIR spectroscopic analysis is that electrochemical oxidation gives rise to overlapped absorption bands, which more or less fall in the same spectral region well differentiated from the uncharged neutral form, which could be a result of interest in electrochromism. This behaviour is ultimately viewed in the case of the oxidation of PTV and PEDOT polymers,<sup>[23]</sup> especially in the latter, where oxidation gives rise to broad unresolved bands from the visible part of the spectrum falling into the near-IR region such as described in the case of the electrochemical oxidation of 4EDOTV and compatible with the simultaneous formation of the polymer material of similar species as those described for 4EDOTV.

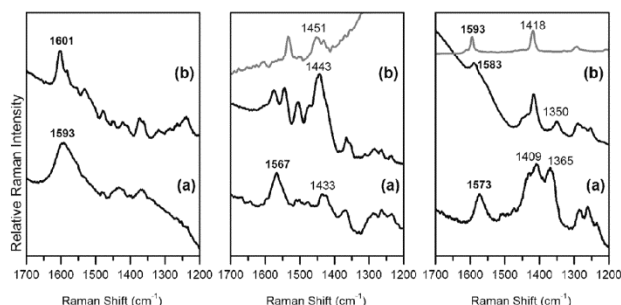
#### Raman spectrochemistry

We have also recorded the Raman spectra associated with the most relevant oxidised species of the three derivatives obtained by oxidation of thin films with I<sub>2</sub>. For oxidised 2EDOTV, two species are possible and their Raman spectra given in Figure 11 were obtained by selective excitation of the particu-

proximately 30 cm<sup>-1</sup> as a result of the weakening of the central vinyene group on oxidation. The  $\lambda = 532$  nm spectrum of the isolated cation, 2EDOTV<sup>+</sup>, shows its  $\nu_{\text{viny}}(\text{C}=\text{C})$  band at  $\tilde{\nu} = 1593$  cm<sup>-1</sup>, whereas in the  $\lambda = 633$  nm spectrum of the mixed dimer, [2EDOTV]<sub>2</sub><sup>+</sup>, the same band up shifts to  $\tilde{\nu} = 1601$  cm<sup>-1</sup>. The up shift of +8 cm<sup>-1</sup> on 2EDOTV<sup>+</sup> → [2EDOTV]<sub>2</sub><sup>+</sup> can be due to the effect of delocalising the positive charge over a larger conjugated domain (the dimer) as a similar result has been already reported by us in a similar mixed valence system.<sup>[19]</sup>

The Raman spectrum of 3EDOTV<sup>+</sup> was obtained with the  $\lambda = 1064$  nm Raman excitation in resonance with the absorption band at  $\lambda = 1187$  nm (Figure 11). The two main Raman bands of the neutral sample at  $\tilde{\nu} = 1584$  ( $\nu_{\text{viny}}(\text{C}=\text{C})$ ) and 1436 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{edot}}(\text{C}=\text{C})$ ) shift to lower wavenumbers to  $\tilde{\nu} = 1567$  and 1433 cm<sup>-1</sup>, respectively, indicating that both types of groups share the structural defect imparted by the positive charge and that these wavenumber changes are much smaller than those observed in the oxidised 2EDOTV. The radical cation of 3EDOT is also given in Figure 11, which shows a larger alteration of the  $\nu_{\text{edot}}(\text{C}=\text{C})$  band from  $\tilde{\nu} = 1451$  cm<sup>-1</sup> in 3EDOT to  $\tilde{\nu} = 1443$  cm<sup>-1</sup> in 3EDOT<sup>+</sup> as the thiophene rings are exclusively involved in the stabilisation of the charge. The strong absorbance of the dication band in the Vis/NIR absorption impedes the measure of its Raman spectrum with any Raman excitation due to strong re-absorption of the scattered light.

Finally, also in Figure 11, the Raman spectrum of 4EDOTV<sup>+</sup> was obtained with the Raman excitation wavelength  $\lambda = 785$  nm in resonance with the  $\lambda = 924$  nm absorption (note the long tail in the high energy side). In contrast with the previous cations, oxidation produces smaller alterations in the  $\nu_{\text{viny}}(\text{C}=\text{C})$  bands ( $\tilde{\nu} = 1576 \rightarrow 1573$  cm<sup>-1</sup> on 4EDOTV → 4EDOTV<sup>+</sup>) than in the  $\nu_{\text{edot}}(\text{C}=\text{C})$  ones ( $\tilde{\nu} = 1492/1426 \rightarrow 1409/1365$  cm<sup>-1</sup> on 4EDOTV → 4EDOTV<sup>+</sup>). Oxidation of 4TV to 4TV<sup>+</sup> also produces smaller changes in the vinyene stretching modes than in the thiophene Raman bands:  $\tilde{\nu} = 1593/1418 \rightarrow 1583/1350$  cm<sup>-1</sup>, respectively. The parallel behaviour of the spectral changes in the Raman spectra of the ethylenedioxy derivative and its parent system without EDO groups is reflecting the increasing role of the linear conjugated path as the chain length is increased in contraposition with the stabilisation effect of the ethylenedioxy groups, which is in further agreement with the larger resemblance between the absorption spectra of 4EDOTV<sup>+</sup> and 4TV<sup>+</sup>. Again the Raman spectra of the dicat-



**Figure 11.** Raman spectra of the oxidised species of the three compounds obtained by exposition of thin films to I<sub>2</sub> vapours and excitation with selected laser wavelengths. Left: a) Spectrum of 2EDOTV<sup>+</sup> measured with a  $\lambda = 532$  nm laser and b) spectrum of [2EDOTV]<sub>2</sub><sup>+</sup> measured with a  $\lambda = 633$  nm laser. Middle: a) Spectrum of 3EDOTV<sup>+</sup> measured with a  $\lambda = 1064$  nm laser and b) spectrum of 3EDOT<sup>+</sup> measured with a  $\lambda = 532$  nm laser together with the spectrum of solid-state 3EDOT (grey) measured with a  $\lambda = 1064$  nm laser. Right: a) Spectrum of 4EDOTV<sup>+</sup> measured with a  $\lambda = 785$  nm laser and b) spectrum of 4TV<sup>+</sup> measured with a  $\lambda = 633$  nm laser together with the spectrum of solid-state 4TV spectrum (grey) measured with a  $\lambda = 1064$  nm laser. The  $\nu_{\text{viny}}(\text{C}=\text{C})$  bands have been labelled bold.

lar absorption bands of each species: for 2EDOTV<sup>+</sup> by excitation with the laser Raman wavelength at  $\lambda = 532$  nm (in resonance with the  $\lambda = 556$  nm absorption band), whereas for [2EDOTV]<sub>2</sub><sup>+</sup> by exciting with the  $\lambda = 633$  nm Raman laser (in resonance with the  $\lambda = 613$  nm band). Selective Raman excitation of the chromophore absorption bands results in a Raman spectrum unequivocally due to the excited species thanks to the Raman enhancement of the signal originated by resonance Raman effects.<sup>[24]</sup>

On oxidation of 2EDOTV, the main  $\nu_{\text{viny}}(\text{C}=\text{C})$  Raman band at  $\tilde{\nu} = 1621$  cm<sup>-1</sup> in the neutral molecule moves down by ap-

proximately 30 cm<sup>-1</sup> as a result of the weakening of the central vinyene group on oxidation. The  $\lambda = 532$  nm spectrum of the isolated cation, 2EDOTV<sup>+</sup>, shows its  $\nu_{\text{viny}}(\text{C}=\text{C})$  band at  $\tilde{\nu} = 1593$  cm<sup>-1</sup>, whereas in the  $\lambda = 633$  nm spectrum of the mixed dimer, [2EDOTV]<sub>2</sub><sup>+</sup>, the same band up shifts to  $\tilde{\nu} = 1601$  cm<sup>-1</sup>. The up shift of +8 cm<sup>-1</sup> on 2EDOTV<sup>+</sup> → [2EDOTV]<sub>2</sub><sup>+</sup> can be due to the effect of delocalising the positive charge over a larger conjugated domain (the dimer) as a similar result has been already reported by us in a similar mixed valence system.<sup>[19]</sup>



ionic species, due to the strong absorbance of their Vis/NIR bands, could not be recorded possibly as a result of light re-absorption.

### Conclusion

Ethylendioxythiophene derivatives are key players in organic electronics, however, their thiophene–vinylene oligomer derivatives have received scarce attention. We have prepared the first series of three ethylendioxythiophene–vinylene oligomers of increasing size. Their optical, electrochemical and chemical properties have been studied in detail and in comparison with their non-EDO and non-vinylene parents. It turns out that the inclusion of the EDO plus vinylene functions generates most robust electronic ground states regarding the much flexible *n*TV homologues. This has an impact on the emission, the solid-state and the electrochemical properties. The redox features of the new compounds are also rich of oxidative processes, such as the *n*TV compounds, giving rise to an interesting joint stabilisation of the positive charges between the oxygen fragment in the EDO groups (mesomeric effect) and the linear  $\pi$ -conjugated structure. The oxidised species have been characterised: the shorter member of the series shows the ability of forming a mixed valence charge-transfer complex between a neutral molecule and an oxidised species. II-dimerisation and further massive aggregation seem to be the causes of the strong absorption broadening of the spectra of the electrochemically oxidised species in similitude to the electrochemically obtained UV/Vis/NIR spectra of the parent polymers. To discern this, chemical and electrochemical UV/Vis/NIR titration experiments have been conducted and compared. With this work a first initiative to explore the new properties of ethylendioxythiophene–vinylene oligomers has been conducted with the aim of offering these compounds in complementary applications with their *n*EDOT and *n*TV parent oligomers in the field of organic electronics.

### Experimental Section

**Synthesis:** Synthetic procedures were carried out under an inert argon atmosphere, in dry solvents unless otherwise noted. All reagents and solvents were of reagent grade and were used without further purification. Chromatographic purifications were performed by using silica gel 60 SD5 (particle size 0.040–0.063 mm). Analytical thin-layer chromatography was performed by using Merck TLC silica gel 60 F254. <sup>1</sup>H NMR spectra were obtained on Bruker TopSpin AV-400 (400 MHz) spectrometer. Chemical shifts are reported in parts per million (ppm) relative to the solvent residual peak (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7.27 ppm). <sup>13</sup>C NMR chemical shifts are reported relative to the solvent residual peak (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 77.00 ppm). Mass spectra (MALDI-TOF) were recorded on a VOYAGER DETM STR mass spectrometer by using dithranol as matrix.

**Absorption and emission spectroscopy and time-resolved emission measurements:** Absorption spectra were recorded with a Cary 5000 spectrophotometer from Varian operating in a range  $\lambda$  = 175–3300 nm. Emission and excitation spectra were measured by using a spectrofluorometer from Edinburgh Analytical Instrument (FLS920P) equipped with a pulsed xenon flash-lamp, Xe900,

of 400 mW. 2 Me-THF solutions were prepared to obtain the spectra at different temperatures from room conditions to 100 K in a cryostat OPTISTAT from Oxford instruments. Fluorescence quantum yields were calculated by using quinine sulfate 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution as the standard and by using the well-established procedure.

**Electrochemistry and spectroelectrochemical measurements:** Electrochemical experiments have been conducted in *o*-DCB/acetone nitrile (4:1) at room temperature by using 0.1 M tetrabutyl ammonium perchlorate, Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, as the supporting electrolyte. A glassy carbon was used as the working electrode and a Pt wire as the auxiliary electrode against a pseudo-reference electrode of Ag/0.001 M AgNO<sub>3</sub>, 0.1 M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>. All redox potentials provided are referred to the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) pair. In-situ UV/Vis/NIR spectroelectrochemical studies were conducted on the Cary 5000 spectrophotometer. A C3 epsilon potentiostat from BASi was used for the electrolysis by using a thin-layer cell from a demountable omni cell from Specac. In this cell, a three electrode system was coupled to conduct in-situ spectroelectrochemistry. A Pt gauze was used as the working electrode, a Pt wire was used as the counter electrode and an Ag wire was used as the pseudo-reference electrode. The spectra were collected at constant potential electrolysis and the potentials were changed in interval of 15 mV. The electrochemical medium used was 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in fresh distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, at room temperature with sample concentrations of 10–3 M.

**Chemical oxidation:** Oxidised species were generated in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions by progressive addition of FeCl<sub>3</sub>. UV/Vis/NIR spectrochemical measurements were conducted in the Cary 5000 spectrophotometer, whereas Raman measurements of the radical cations were obtained by oxidation with I<sub>2</sub>.

**Raman spectroscopy:** The  $\lambda$  = 1064 nm FT-Raman spectra were obtained with an FT-Raman accessory kit (FRA/106-S) of a Bruker Equinox 55 FTIR interferometer. A continuous-wave Nd-YAG laser working at  $\lambda$  = 1064 nm was employed for excitation. A germanium detector operating at liquid nitrogen temperature was used. Raman scattering radiation was collected in a back-scattering configuration with a standard spectral resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. Around 1000–3000 scans were averaged for each spectrum. The spectra with excitation wavelengths at  $\lambda$  = 532, 633 and 785 nm were collected by using the 1 × 1 camera of a Bruker Senterra Raman microscope equipped with a CCD camera operating at –50 °C by averaging spectra during 50 min with a resolution of 3–5 cm<sup>-1</sup>.

**Theoretical details:** Quantum chemical calculations were done in the framework of the density functional theory as implemented in the Gaussian 09 package.<sup>29,31</sup> Simulations were performed in the gas phase. The B3LYP exchange-correlation functional and the 6-31G\*\* basis set were used in all calculations. Hexyl groups substitutions of the terminal thiophene rings were replaced by methyl groups to reduce the computational cost. In order to analyse the stability of different conformers in 2EDOTV and the impact of intramolecular interactions, rotational energy barriers through the vinylene bond were calculated, at the same level of calculation, for the 2EDOTV molecule and compared with the energies associated to the rotation of the central bond of 2T and 2EDOT. Theoretical frequencies were scaled down by a uniform scale factor of 0.96. Vibrational normal modes associated with the theoretical frequencies are provided in Figures S21–24 in the Supporting Information.

**3,4-Ethylendioxy-5-hexyl-thiophenecarbaldehyde (2):** In a round-bottomed flask kept under an argon atmosphere, POCl<sub>3</sub> (217 mg, 14 mmol) was added to a solution of 2-hexyl-3,4-ethylendioxy-thiophene (1)<sup>12</sup> (500 mg, 2.2 mmol) and fresh DMF (786 mg, 9.9 mmol) in dried 1,2-dichloroethane (50 mL). The reaction mixture was stirred, overnight, at room temperature and neu-

tralised with sodium acetate (1 M). The organic phase was cleaned with water, dried over  $MgSO_4$  and the solvent was removed under vacuum. The obtained solid was purified by centrifuging several times with pentane. Thus, compound **2** was obtained in 84% yield (470 mg, 1.85 mmol).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.84 (s, 1H), 4.36–4.34 (m, 2H), 4.27–4.25 (m, 2H), 2.68 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 1.70–1.59 (m, 2H), 1.38–1.28 (m, 6H), 0.89 ppm (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 179.4, 148.7, 137.8, 132.4, 114.9, 65.4, 64.3, 31.4, 29.7, 28.8, 26.6, 22.5, 14.1 ppm; FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2918, 2846, 1643, 1496, 1454, 1265, 1060  $cm^{-1}$ ; MS (MALDI-TOF):  $m/z$  calcd for  $C_{11}H_{16}O_5S$ : 254.09; found 253.80 [ $M^+$ ].

**Diethyl (3,4-ethylenedioxy-5-hexyl-2-thienyl)methylphosphonate (4)**: Under an argon atmosphere,  $NaBH_4$  (34 mg, 0.87 mmol) was added to a solution of 3,4-ethylenedioxy-5-hexyl-thiophenecarbaldehyde (**2**) (185 mg, 0.73 mmol) in a mixture of  $CH_2Cl_2/MeOH$  (1:1) (20 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for one hour, hydrolysed with water and the solution was extracted with  $CHCl_3$ . The organic phase was dried over  $MgSO_4$ , and the solvent was removed under vacuum. The intermediated obtained alcohol **3** (200 mg, 0.78 mmol), without purification, was added to a mixture of triethyl phosphite (5 mL mmol $^{-1}$ ) and iodine (198 mg, 0.78 mmol) at  $-20^\circ C$ . The reaction was kept stirring for 2 h at this temperature and overnight at room temperature. The excess of triethyl phosphite was eliminated under vacuum and the solid was purified by column chromatography (silica gel, *n*-hexane/ $AcOEt$  1:1) to give phosphonate **4** as yellow oil in 61% yield (180 mg, 0.48 mmol).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.15–4.12 (m, 4H), 4.11–4.04 (m, 4H), 3.14 (d,  $J$  = 19.9 Hz, 2H), 2.56 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 1.56–1.52 (m, 2H), 1.35–1.23 (m, 6H), 0.86 ppm (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3H).

**2EDOTV**: Under an argon atmosphere, diethyl (3,4-ethylenedioxy-5-hexyl-2-thienyl)methylphosphonate (**4**) (222 mg, 0.59 mmol) was added to a stirred suspension of NaH (47 mg, 1.18 mmol) in dry DMF (10 mL) at  $0^\circ C$ . After 15 min, a solution of 3,4-ethylenedioxy-5-hexyl-thiophenecarbaldehyde (**2**) (150 mg, 0.59 mmol) in DMF (5 mL) was added and stirred at room temperature for 24 h. The yellow solution was extracted with methylene chloride and the organic phase was dried over  $MgSO_4$ . After evaporation of the solvent, the product was purified by column chromatography (silica flash, hexane/ $CH_2Cl_2$  7:3) to give 2EDOTV as a yellow solid in 53% yield (150 mg, 0.31 mmol).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.76 (s, 2H), 4.23 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 4H), 4.18 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 4H), 2.62 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 1.59 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 1.83–1.27 (m, 12H), 0.89 ppm (t,  $J$  = 6.5 Hz, 6H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 138.2, 137.6, 116.1, 114.6, 113.4, 64.8, 64.6, 31.5, 30.3, 28.8, 25.9, 22.6, 14.1 ppm; FTIR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 27, 2848, 1523, 1438, 1064, 929  $cm^{-1}$ ; UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 315 (3.95), 374 nm (4.31  $dm^3 m^{-1} cm^{-1}$ ); MS (MALDI-TOF):  $m/z$  calcd for  $C_{24}H_{36}O_4S_2$ : 476.20; found: 476.26 [ $M^+$ ].

**3EDOTV**: Under an argon atmosphere, diethyl (3,4-ethylenedioxy-5-hexyl-2-thienyl)methylphosphonate (**4**) (475 mg, 1.26 mmol) was added to a stirred suspension of NaH (161 mg, 4 mmol) in dry DMF (10 mL) at  $0^\circ C$ . After 15 min, a solution of 3,4-ethylenedioxythiophene-2,5-dicarboxaldehyde (**5**) (100 mg, 0.50 mmol) in DMF (5 mL) was added and stirred at room temperature for 18 h. The yellow solution was pure into a water/ice mixture and the obtained solid was filtered and washed with water. The dried solid was purified by column chromatography (silica gel, hexane/ $CHCl_3$  5:5) to give 3EDOTV as an orange solid in 26% yield (85 mg, 0.13 mmol).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.80 (d,  $J$  = 16.3 Hz, 2H), 6.76 (d,  $J$  = 16.3 Hz, 2H), 4.26 (s, 4H), 4.24 (s, 4H), 4.19 (s, 4H), 2.62 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 4H), 1.59 (q,  $J$  = 6.8 Hz, 4H), 1.40–1.20 (m, 12H), 0.90 ppm (brs, 6H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 138.7, 138.6, 137.7, 116.9, 115.7, 115.3, 114.2, 113.4, 64.9, 64.8, 64.6, 31.5, 30.3, 28.8, 25.9, 22.5, 14.1 ppm; UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 453 (4.58),

479 nm (4.54  $dm^3 m^{-1} cm^{-1}$ ); FTIR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2921, 2854, 1519, 1435, 1361, 1072, 916  $cm^{-1}$ ; MS (MALDI-TOF):  $m/z$  calcd for  $C_{34}H_{42}O_6S_3$ : 642.21; found 642.34 [ $M^+$ ].

**4EDOTV**: Under an argon atmosphere, diethyl (3,4-ethylenedioxy-5-hexyl-2-thienyl)methylphosphonate (**4**) (192 mg, 0.51 mmol) was added to a stirred suspension of NaH (24 mg, 0.58 mmol) in dry DMF (30 mL) at  $0^\circ C$ . After 15 min, a solution of *trans*-bis(3,4-ethylenedioxythiophene)vinylene biscaldehyde (**6**) (84 mg, 0.23 mmol) in DMF (30 mL) was added and the resulting solution was stirred at room temperature for 3 h. The organic phase was washed, dried over  $MgSO_4$  and evaporated under reduced pressure. The solid was purified by column chromatography (silica gel, hexane/ethyl acetate 6:4) affording 4EDOTV as a red solid in 20% yield (40 mg, 0.05 mmol).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.83 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.77 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 2H), 4.27 (s, 8H), 4.26 (s, 4H), 4.20 (s, 4H), 2.63 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 1.60 (brs, 4H), 1.40–1.22 (m, 12H), 0.90 ppm (t,  $J$  = 6.0 Hz, 6H); UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 510 (4.83), 540 nm (4.81  $dm^3 m^{-1} cm^{-1}$ ); FTIR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2922, 2852, 1741, 1456, 1361, 1074  $cm^{-1}$ ; MS (MALDI-TOF):  $m/z$  calcd for  $C_{42}H_{48}O_8S_4$ : 808.22; found: 808.31 [ $M^+$ ].

## Acknowledgements

Financial support from MINECO (Project references CTQ2012-33733 and CTQ2013-48252-P) and Junta de Andalucía (Project P09-FQM-4708) are gratefully acknowledged. B.P. thanks to the Ministry of Science and Innovation of Spain for a grant. R.P.O. acknowledges MINECO for a "Ramon y Cajal" research contract. We thank Professor Pierre Frère and Professor Jean Roncali from the Groupe Systèmes Conjugués Linéaires of the University of Angers (France) for their generous supply of the 3EDOT and 4TV samples.

**Keywords:** charged species • conjugational properties • electronic structure • Raman spectroscopy • spectroelectrochemistry

- [1] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Electronics and Photonics*, Vol. 3, American Scientific Publishers, New York, 2008.
- [2] a) M. Petty, *Molecular Electronics: From Principles to Practice*, Wiley, New York, 2008; b) T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [3] a) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* 2009, 109, 1141; b) K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, *Adv. Mater.* 2011, 23, 4347; c) J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mater.* 2014, 26, 3821.
- [4] a) D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999; b) I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2281; c) I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [5] a) J. Nakayama, T. Fujimori, *Heterocycles* 1991, 32, 991; b) F. C. Grozema, P. T. van Duijnen, L. D. A. Siebbeles, A. Goossens, S. W. de Leeuw, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 16139; c) S. Prasanthkumar, A. Gopal, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 13206; d) S. Prasanthkumar, A. Saeki, S. Seki, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 8866; e) S. Santhosh Babu, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh, *Chem. Rev.* 2014, 114, 1973; f) R. Ponce Ortiz, S. R. González, J. Casado, J. T. López Navarrete, D. L. Officer, P. Wagner, J. C. Earles, K. C. Gordon, *ChemPhysChem* 2009, 10, 1901; g) S. Rodríguez González, M. C. Ruiz Delgado, R. Caballero, P. De La Cruz, F. Langa, J. T. López Navarrete, J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 5675.
- [6] a) E. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10774; b) J. Jestin, P. Frère, P. Blanchard, *J.*

- Roncali, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 942; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 990; c) C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, V. Haguët, D. Stievenard, P. Frère, E. Levillain, J. Roncali, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6643; d) J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 147.
- [7] H. Klauk, *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [8] a) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481; b) L. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybright, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 855; c) J. L. Segura, R. Gómez, R. Blanco, E. Reinold, P. Bäuerle, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2834.
- [9] a) G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P. J. Steel, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 882; b) G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P. J. Steel, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 795; c) S. Akoudad, J. Roncali, *Synth. Met.* **1998**, *93*, 111; d) S. S. Zhu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12568; e) R. G. Hicks, M. B. Nodwell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6746; f) J. J. Apperloo, L. B. Groenendaal, H. Verheyen, M. Jayakannan, R. A. J. Janssen, A. Dkhissi, D. Beljonne, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2384; g) J. Roncali, P. Blanchard, P. Frère, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1589; h) D. Wasserberg, P. Marsal, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, D. Beljonne, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4410; i) M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, N. Gallego-Planas, J. Roncali, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6806; j) J. Casado, R. Ponce Ortiz, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernandez, J. T. López Navarrete, J. M. Raimundo, P. Blanchard, M. Allain, J. Roncali, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16616; k) B. Jousset, P. Blanchard, M. Allain, E. Levillain, M. Dias, J. Roncali, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3488; l) D. Wasserberg, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17007.
- [10] B. M. Medina, D. Wasserberg, S. C. J. Meskers, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, J. Gierschner, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13282.
- [11] a) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028; b) J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460.
- [12] M. Turbiez, P. Frère, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5357.
- [13] M. Turbiez, P. Frère, J. Roncali, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 3045.
- [14] S. Akoudad, P. Frère, N. Mercier, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4267.
- [15] B. Pelado, P. de La Cruz, V. González-Pedro, E. M. Barea, F. Langa, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6665.
- [16] a) C. Castiglioni, M. Tommasini, G. Zerbi, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **2004**, *362*, 2425; b) G. Zerbi, C. Castiglioni, M. Gussoni, *Synth. Met.* **1991**, *43*, 3407.
- [17] J. Casado, S. Rodríguez González, M. C. Ruiz Delgado, M. Moreno Oliva, J. T. López Navarrete, R. Caballero, P. De La Cruz, F. Langa, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2548.
- [18] a) J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309; b) J. A. E. H. van Haare, E. E. Havinga, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, J. Cornil, J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509.
- [19] J. Casado, K. Takimiya, T. Otsubo, F. J. Ramírez, J. J. Quirante, R. Ponce Ortiz, S. R. González, M. Moreno Oliva, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14028.
- [20] a) D. D. Graf, R. G. Duan, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5888; b) D. D. Graf, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5480; c) L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417.
- [21] a) M. Fumanal, M. Capdevila-Cortada, J. S. Miller, J. J. Novoa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13814; b) I. Garcia-Yoldi, J. S. Miller, J. J. Novoa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4106.
- [22] a) D. Yamazaki, T. Nishinaga, N. Tanino, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14470; b) M. Tateno, M. Takase, M. Iyoda, K. Komatsu, T. Nishinaga, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5457.
- [23] a) A. L. Dyer, C. R. G. Grenier, J. R. Reynolds, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1480; b) C. A. Cutler, M. Bouguettaya, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 684.
- [24] A. D. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, Wiley, New York, **2002**.
- [25] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Menucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [26] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [27] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [28] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.

Received: August 13, 2014

Published online on November 19, 2014

