



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

“Síntesis y caracterización de nuevos monómeros derivados de tiofeno: estudio de electropolimerización sobre una superficie de ITO y su potencial aplicación en celdas solares orgánicas y dispositivos OLEDs”

TESIS

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas

PRESENTA

Rosa María Sevillano Arredondo

Julio de 2020

“Síntesis y caracterización de nuevos monómeros derivados de tiofeno: estudio de electropolimerización sobre una superficie de ITO y su potencial aplicación en celdas solares orgánicas y dispositivos OLEDs”

Rosa María Sevillano Arredondo

Directores de tesis

Dra. Silvia Gutiérrez Granados
Universidad de Guanajuato

Dr. Oracio Serrano Torres
Universidad de Guanajuato



Guanajuato, Gto. Junio 2020

Miembros del jurado

Dr. Jorge Albino López Jiménez
Universidad de Guanajuato

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández
Universidad de Guanajuato

Dr. José Luis Maldonado Rivera
Centro de investigaciones en Óptica

Dr. Bernardo Frontana Uribe
Universidad Autónoma de México



Guanajuato, Gto. Junio 2020

Declaratoria

Por medio de la presente, me responsabilizo de la autenticidad y originalidad de este trabajo titulado ***“Síntesis y caracterización de nuevos monómeros derivados de tiofeno: Estudio de electropolimerización sobre una superficie de ITO y su potencial aplicación sobre celdas solares orgánicas”*** realizado en el laboratorio 14 del Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. y el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), León, Gto.

Todo este trabajo es mío a menos que se indique lo contrario y no ha sido presentado para obtener un grado ni en esta ni en otra universidad.

“En tiempos de cambio quienes estén abiertos al aprendizaje se adueñarán del futuro, mientras aquellos que creen saberlo todo estarán bien equipados para un mundo que ya no existe”.

Eric Hoffer

A la memoria de Manuel...



Agradecimientos

A mis padres, Ofelia y Raymundo quienes me han brindado su amor incondicional, porque me dieron la oportunidad de estudiar, por su apoyo y confianza en cada una de las etapas de mi vida, a quienes les debo todo lo que soy.

A mis hermanas y hermanos Chuya, Eliazar, Cristina, José, Carmen, Lupe, Mari, Gerardo, Ángeles, Marcela, Ofelia y Martha quienes han sido una parte muy importante en mi vida por su cariño y confianza y por cuidar de mi por ser la más pequeña de la familia.

A mis sobrinos con quienes he compartido momentos increíbles, de quienes continúo aprendiendo, por siempre sacarme una sonrisa con sus ocurrencias o sus travesuras.

A mis directores de tesis, la Dra. Silvia Gutiérrez Granados y el Dr. Oracio Serrano Torres por aceptarme en su grupo de trabajo y por todo su apoyo y motivación en la realización de este trabajo.

A los doctores Jorge Albino López Jiménez, José Luis Maldonado rivera, Juan Manuel Peralta Hernández y Bernardo Frontana Uribe por aceptar ser parte de mi jurado y por sus importantes sugerencias que ayudaron a pulir este trabajo.

Al grupo GEPOM (CIO) quienes son un claro ejemplo del trabajo en equipo, por hacer de mi estancia una experiencia llena de momentos increíbles donde siempre se aprende algo nuevo especialmente al Q. Martin Olmos quien fue un pilar para mi durante mi estancia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada CVU: 926297.

RESUMEN

En el presente trabajo, se reporta la síntesis y caracterización de nuevos monómeros derivados de tiofeno. Los compuestos fueron sintetizados mediante varias metodologías de síntesis obteniendo monómeros de tres familias diferentes. La primera familia de monómeros derivados de piridilbenz-(imida, oxa y othia)-zol los cuales contienen sustituyentes de naturaleza π -conjugada y heteroátomos como N, O y S, respectivamente, los cuales fueron obtenidos mediante una reacción de acoplamiento C-C siguiendo la metodología de Suzuki. La segunda familia de monómeros derivados de chalconas se obtiene mediante la reacción de condensación aldólica de Claisen-Schmidt. En tanto, la tercera familia de compuestos denominados pirazolininas fueron obtenidos mediante una reacción de condensación cicloadición entre la chalcona y un equivalente de hidracina. A partir de los monómeros se puede obtener sus especies poliméricas, mediante el uso de técnicas electroquímicas permitiendo generar depósitos sobre ITO, con una morfología y un grosor definido; una segunda opción es el método químico conocido como oxidativo. La caracterización óptica y morfológica de dichas películas permite conocer si los polímeros son candidatos potenciales para ser utilizados en una celda solar orgánica. Los monómeros derivados de piridilbenz-(imida, oxa y othia)-zol-tiofeno presentan propiedades luminiscentes tanto en solución como en estado sólido, en particular el derivado de oxazol (NO-3) resulta de gran interés ya que su emisión es blanca, convirtiéndolo en un excelente candidato para actuar como capa luminiscente en un dispositivo OLED. El prototipo del dispositivo OLED con la siguiente configuración: ITO/PEDOT:PSS/PVK:NO-3/TPBi/Ca-Ag presenta un potencial umbral de 11.5. Finalmente, las chalconas son precursores potenciales para reacciones de acoplamiento tipo Heck. Sin embargo, bajo nuestras condiciones experimentales, se recuperan los reactivos intactos, observado la formación de nanopartículas de paladio, además de manganeso, hierro, níquel y cobalto, las cuales presentan la propiedad de fluorescencia. Finalmente, a partir de las chalconas se pueden obtener pirazolininas las cuales podrían ser utilizadas como transporte de carga en una celda solar orgánica.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	3
HIPÓTESIS.....	4
JUSTIFICACIÓN.....	4
CAPÍTULO 1.....	5
1. POLÍMEROS CONDUCTORES.....	5
1.1 Definición y características generales.....	5
1.2 Síntesis de polímeros conductores.....	7
1.3 Modelo polarón-bipolarón.....	9
1.4 Síntesis de monómeros derivados de tiofeno.....	10
1. CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS.....	11
2.1 Celdas fotovoltaicas.....	11
2.1 Tipos de celdas fotovoltaicas.....	12
2.3 Celdas solares orgánicas.....	13
2.4 Elementos principales de una celda fotovoltaica orgánica.....	14
2.5 Caracterización de una celda solar orgánica.....	15
2. DIODOS ORGÁNICOS EMISORES DE LUZ (OLEDs).....	16
3.1 OLEDs, definición y estado del arte.....	16
3.2 Tipos de OLEDs.....	17
3.3 Elementos básicos de un OLED con configuración en multicapa.....	18
3.4 Mecanismo de emisión de luz de los OLEDs en multicapa.....	19
3.5 Diodos emisores de luz blanca (White OLEDs).....	20
3.6 Técnicas de fabricación de OLEDs.....	21
3.7 Fabricación de OLEDs a base de polímeros.....	21
3.8 Fabricación de OLEDs a base de moléculas pequeñas.....	22
3.9 Técnicas de caracterización de un dispositivo OLED.....	23
3.10 Caracterización de la capa emisora.....	23
3.11 Caracterización de electroluminiscencia.....	24
3.12 Caracterización mediante curvas J-V.....	24
CAPITULO 2.....	25
1. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	25
1.1 Síntesis de monómeros derivados de piridilbenzo-(imida, oxa ó tia)-zol.....	25

1.2 Síntesis de chalconas	26
1.3 Intentos para llevar a cabo la funcionalización de chalconas mediante la reacción de Mizoroki-Heck	29
1.4 Síntesis de pirazolinás	32
1.5 Experimentos de Electropolimerización	33
1.6 Fabricación de un dispositivo WOLED.....	34
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
2.1 Polimerización electroquímica.....	36
2.2 Análisis por Microscopia de Fuerza Atómica de los electrodepuestos.	40
2.3 Caracterización óptica de las películas obtenidas por electrodeposito.....	42
2.4 Caracterización de los monómeros derivados de piridilbenzo-(imida, oxa o tia)zol.....	43
2.5 Caracterización de un dispositivo OLED.....	48
2.6 Caracterización de chalconas.	51
8.6 Caracterización de pirazolinás.....	52
CONCLUSIONES.....	55
BIBLIOGRAFÍA.....	57
ANEXOS.....	62

INTRODUCCIÓN

Los polímeros conductores continúan siendo un tema de gran interés, debido a que combinan las propiedades propias de los polímeros, además de exhibir comportamiento conductor o semiconductor.

Existen varios métodos para la síntesis de polímeros conductores, uno de ellos es la polimerización electroquímica, la cual ha demostrado ser un método factible para la obtención de películas de polímeros con propiedades de espesor y rugosidad bien definidos. En ese sentido, se han reportado diversidad de monómeros, a partir de los cuales se pueden obtener sus especies poliméricas, la selección del monómero es muy importante ya que sus propiedades deben contener ciertas características que faciliten la movilidad electrónica una vez que se obtenga el polímero, diferentes metodologías de síntesis permite obtener especies monoméricas que pueden ser polimerizadas.

En los últimos años, las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVC) basadas en polímeros semiconductores han aumentado rápidamente su eficiencia y son potenciales competidores de las celdas fotovoltaicas elaboradas a base de silicio. En este sentido, algunos monómeros que se han utilizado para preparar la capa activa han sido a base de derivados del tiofeno, con el fin de encontrar el sistema fotoactivo más eficiente. Los polímeros utilizados como capa activa dentro de celda solar orgánica deben absorber en toda la región visible (Vis) y parte de la región del infrarrojo (IR) para asegurar una mayor eficiencia del dispositivo. La capa transportadora de huecos de las OPVC ha estado constituida por PEDOT:PSS sin embargo también podría ser sustituida por compuestos orgánicos de bajo peso molecular como las pirazolininas.

Por otro lado, en la búsqueda y el diseño de nuevos monómeros muchas veces conlleva a encontrar moléculas que además de ser polimerizadas, también exhiben propiedades ópticas lo que convierte a estas moléculas pequeñas en excelentes candidatas para la elaboración de diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs). Estos dispositivos han atraído mucho la atención sobre todo los diodos emisores de luz blanca (WOLEDs) por sus aplicaciones en iluminación y visualización, en general,

dichos dispositivos son elaborados a base de dos (azul y amarillo) o tres emisores (azul, verde y rojo) conformados en multicapa. Sin embargo, una mayor cantidad de capas implica en la mayoría de las veces, un aumento en el costo del dispositivo o procesos de manufactura más complicados. Por ello, encontramos opciones diferentes de generación de luz blanca, reportadas recientemente, en las cuales se encuentra el uso de moléculas orgánicas de multi emisión. Sin embargo, sigue siendo un gran desafío obtener moléculas orgánicas con electroluminiscencia blanca altamente eficientes, debido a lo anterior el desempeño de los WOLEDs basados en un solo compuesto emisor debe ser mejorado en términos de eficiencia.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nuevos monómeros derivados de tiofeno los cuales tienen potencial aplicación en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar nuevos monómeros derivados de tiofeno con posibles aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar nuevos monómeros derivados de tiofeno.
- Electropolimerizar monómeros derivados de tiofeno sobre ITO con espesores y rugosidades controlados.
- Caracterización de los electrodepósitos obtenidos.
- Elaboración de una celda solar orgánica y caracterización.
- Elaboración de un dispositivo OLED y caracterización.

HIPÓTESIS

Los nuevos monómeros derivados de tiofeno se convertirán en sus especies poliméricas, utilizando métodos electroquímicos como la voltametría cíclica. La caracterización óptica y morfología de dichos electrodepósitos permitirá proponer o descartar su uso dentro de la capa activa en una celda solar orgánica. En tanto, los monómeros con propiedades de fotoluminiscencia en estado sólido podrán ser candidatos en la elaboración de un dispositivo OLED.

JUSTIFICACIÓN

En estudios recientes, la capa activa de las OPVC se ha conformado de poli-3-hexil-tiofeno regioregular (P3HT). Sin embargo, la síntesis del P3HT altamente regioregular requiere de catalizadores metálicos costosos y condiciones de reacción rigurosas, provocando que el polímero tenga un costo elevado. Por ello, es deseable sustituirlo por especies con características electrónicas y ópticas similares o mejores, con un menor costo.

Por otro lado, la elaboración de diodos orgánicos emisores de luz blanca (WOLEDs) necesitan combinar dos o tres emisores en configuración multicapa para generar luz blanca, pero una mayor cantidad de capas la mayoría de las veces involucra un aumento en el costo del dispositivo, por esta razón resultan interesantes las moléculas multi emisoras que emiten luz blanca por sí mismas, ya que son excelentes candidatos como capa emisora dentro de un WOLED.

CAPÍTULO 1

1. POLÍMEROS CONDUCTORES

1.1 Definición y características generales

Un polímero conductor puede definirse como una estructura conformada por unidades repetitivas llamadas monómeros y tiene la propiedad de conducir corriente eléctrica.¹ Dichas especies conductoras, combinan las propiedades asociadas a los polímeros convencionales y de los conductores o semiconductores.

La conductividad asociada a polímeros neutros es relativamente baja, se puede localizar en un rango de 10^{-10} - 10^{-5} S cm^{-1} , este valor puede modificarse cuando el polímero es oxidado lo cual implica la formación de radical-cationes o dicationes y así se pueden alcanzar valores de 10^{-4} S cm^{-1} , lo anterior se conoce como dopaje (Figura 1).²

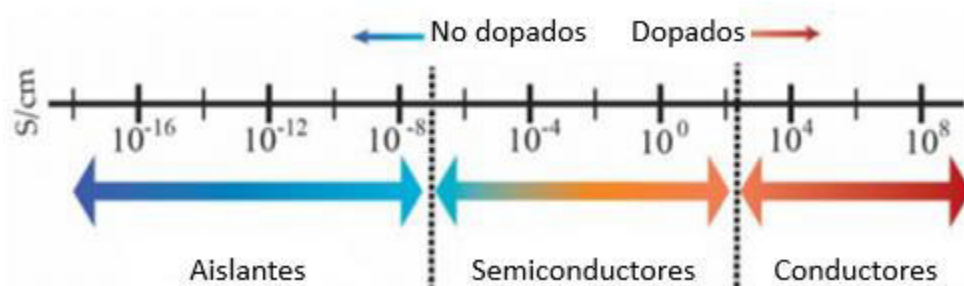


Figura 1. Valores de conductividad para polímeros dopados y no dopados.³

Un polímero puede ser dopado por medio de reacciones químicas o electroquímicas, la conductividad resultante depende de los dopantes utilizados o del grado de dopaje.⁴ El dopaje es un proceso reversible que provoca que el polímero presente a lo largo de su estructura portadores de carga positivas (p -dopado) o negativas (n -dopado) teniendo contraiones que pueden ser atrapados o

liberados durante los procesos de oxidación y reducción, permitiendo mantener la electroneutralidad del polímero (Figura 2).³

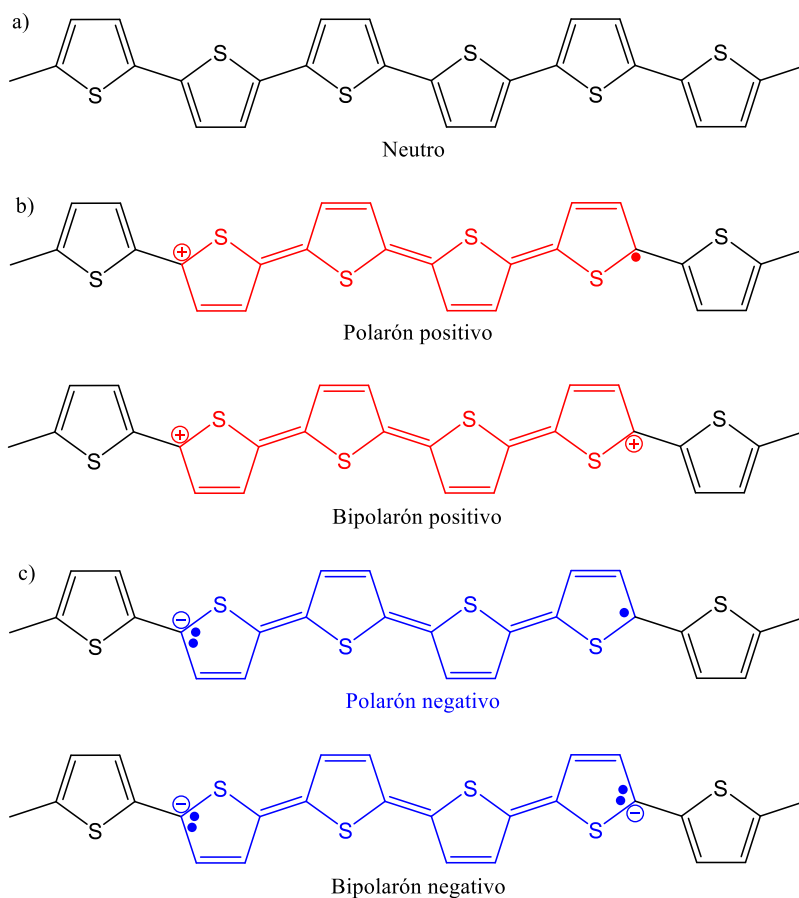


Figura 2. Estructura química de (a) politiofeno neutro, (b) p-dopado y (c) n-dopado.

La oxidación o dopaje de los polímeros además de cambiar sus propiedades de puede traer consigo cambios visibles. Esto es, un polímero en estado neutro puede presentar o no algún tipo de color, el cual cambia significativamente una vez que se lleva a cabo su oxidación o reducción (Figura 3).⁵ Así, cuando se lleva a cabo paso del estado oxidado al reducido, o el proceso reversible, conlleva un cambio de coloración, es decir, el estado oxidado de un polímero es de “color A” y en estado reducido adquiere un “color B”, dando lugar al electrocromismo,⁶ definiéndolo como un cambio óptico persistente reversible producido por un cambio de potencial eléctrico.

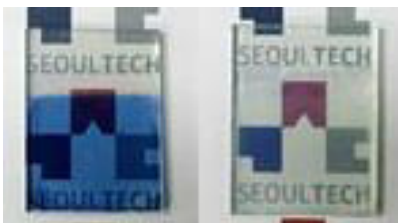


Figura 3. Representación de un polímero en estado oxidado (color azul) y reducido (incoloro).

1.2 Síntesis de polímeros conductores

Existe una gran cantidad de monómeros a partir de los cuales se puede obtener sus especies poliméricas entre los que destaca el pirrol, la anilina, el furano y tiofeno, o sus derivados, conduciendo a la formación de una gran cantidad de sus derivados porliméricos, respectivamente (Figura 4).⁷

Los polímeros derivados de tiofeno presentan un alto poder de absorción en la región UV-IR, lo anterior los hace excelentes candidatos como capa activa en celdas fotovoltaicas⁸, contienen átomos de azufre en un sistema anular rígido de cinco miembros lo cual facilita la conjugación e incrementa la interacción intermolecular entre los sistemas.

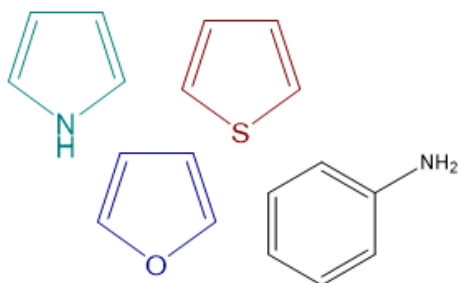


Figura 4. Estructura química general de monómeros utilizados en la obtención de polímeros conductores.

La conductividad eléctrica de un material está determinada principalmente por su estructura electrónica, de esta forma los polímeros conductores tienen la propiedad de conducir corriente eléctrica gracias a algunas de las siguientes características: *i*) ser altamente conjugados, *ii*) presentar heteroátomos con pares de electrones libres

como nitrógeno, oxígeno y azufre; e *iii*) idealmente deben ser sistemas planos.⁹ Todo lo anterior en función de facilitar la movilidad electrónica a lo largo de la estructura polimérica. Además, las características de un polímero conductor deben verse inicialmente reflejadas en los monómeros que los conformaran, en este sentido el diseño de dichos monómeros juega un papel importante en el desarrollo de nuevos polímeros conductores.

Atendiendo a las características estructurales de un polímero conductor, la selección del monómero resulta muy importante, debe cumplir con algunas características que le facilite la absorción de la energía solar,¹⁰ una de las características es que estos monómeros presenten a lo largo de sus estructuras enlaces sencillos y dobles de forma alternada lo cual genera un sistema π deslocalizado, esta deslocalización electrónica promueve que la movilidad de los electrones a través de todo el polímero. Otra característica importante es la presencia de algunos heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno y azufre.

Existen varios métodos para la síntesis de polímeros conductores,⁷ sin embargo, en este trabajo nos centramos en dos de ellos:

- Polimerización electroquímica
- Polimerización química.

La polimerización electroquímica ha demostrado ser un método factible para la obtención de películas de polímeros con propiedades de espesor y rugosidad bien definidos,^{6,11} las películas pueden ser generadas aplicando una corriente de forma constante (método galvanostático) o aplicando un barrido cíclico de potencial (voltametría cíclica). Este tipo de experimentos se llevan a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, en un medio conformado por un disolvente, un electrolito soporte y el monómero, correspondiente.

La polimerización química involucra la oxidación de los monómeros a radicales catiónicos seguida del acoplamiento de estos radicales para formar dicaciones, la repetición del proceso anterior da como resultado la formación de polímeros.¹² El

agente oxidante comúnmente utilizado en este tipo de síntesis es el tricloruro de hierro anhidro FeCl_3 en cloroformo.¹³

1.3 Modelo polarón-bipolarón.

Uno de los comportamientos de los polímeros conductores es su capacidad de cambiar entre estados conductores, semiconductores o aislantes, para explicar los fenómenos electrónicos en este tipo de polímeros se aplican conceptos físicos como polarones y bipolarones (Figura 5).¹⁴

Cuando un polímero es oxidado el electrón proveniente de la cadena polimérica se deslocaliza parcialmente sobre algunas unidades monoméricas dejando una vacante (hueco o radical catión) cuyo nivel de energía se encuentra entre la barrera de las bandas, este radical catión parcialmente deslocalizado se conoce como polarón.¹⁵ Si se extrae un segundo electrón pueden presentarse dos posibilidades:¹⁶

- Originarse otro polarón independiente.
- Formación de un bipolarón (dicatión).

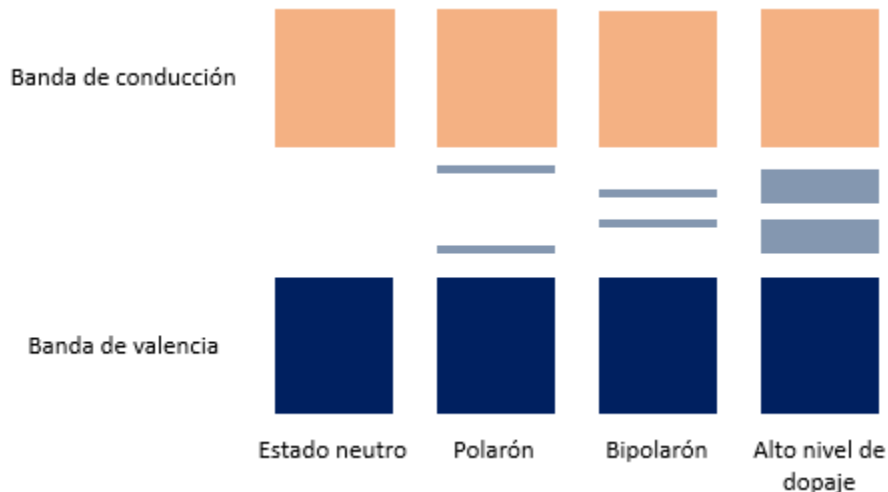


Figura 5. Modelo de formación de polarón y bipolarón en un polímero conductor.

La formación de un bipolarón implica que la energía ganada por el sistema debe ser mayor que la repulsión entre las dos cargas del mismo signo las cuales se encontraran confinadas en el mismo lugar.

1.4 Síntesis de monómeros derivados de tiofeno.

Existen diversas rutas descritas para la síntesis de monómeros, en este trabajo los nuevos monómeros derivados de tiofeno se sintetizaron mediante tres rutas diferentes:

- **Reacción de acoplamiento C-C de Suzuki.**

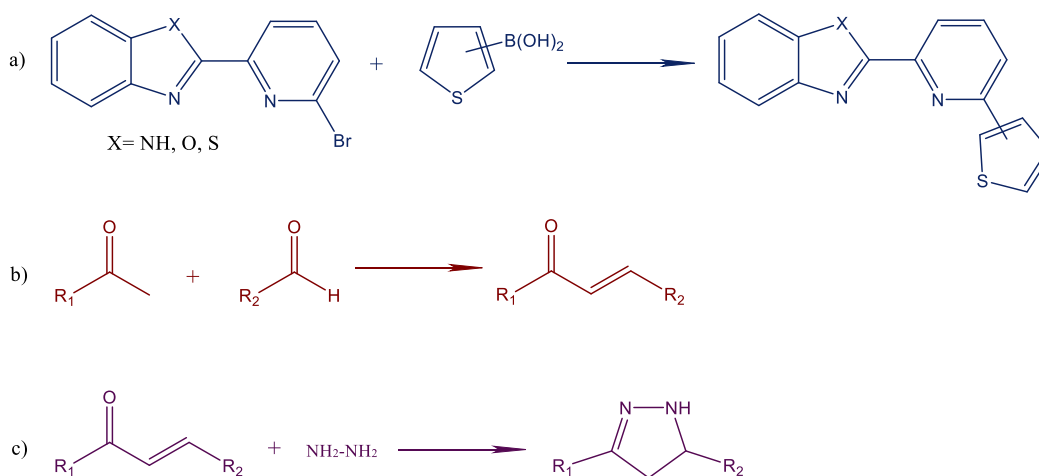
La reacción de acoplamiento C-C de Suzuki es una reacción de acoplamiento tipo cruzado que ocurre entre un compuesto haluro-orgánico y un ácido borónico en presencia de un catalizador metálico,¹⁷ requiere la presencia de una base para activar las composiciones del boro. La reacción de Suzuki es una de las reacciones más eficientes para la formación de enlaces C-C (esquema 1a).

- **Reacción de condensación aldólica de Claisen-Schmidt.**

La reacción de condensación aldólica de Claisen-Schmidt es la reacción más utilizada para la síntesis de chalconas en la que se hace reaccionar acetofenonas con aldehídos aromáticos en presencia de una base (esquema 1b).¹⁸

- **Reacción de ciclo-condensación de chalconas con hidracina.**

La reacción de ciclo-condensación de chalconas con hidracina y derivados es una de las rutas mas populares para la síntesis de pirazolinas (esquema 1c).



Esquema 1. Ruta de síntesis de los monómeros derivados de tiofeno.

1. CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS

2.1 Celdas fotovoltaicas

El rápido consumo de los combustibles fósiles y el incremento de la contaminación ambiental ha llevado hacia el desarrollo de energías renovables limpias,¹⁹ la energía solar representa una fuente alternativa para la conversión de luz en electricidad, es una excelente candidata puesto que la energía solar es limpia y no produce ningún tipo de efecto negativo como contaminación ni contribuye al calentamiento global, por esta razón, las celdas fotovoltaicas han despertado un gran interés en los últimos años.²⁰

Una celda fotovoltaica puede definirse como un dispositivo electrónico que capta la luz solar, convirtiéndola en energía eléctrica, sin generar ningún tipo de contaminación.²¹ El funcionamiento de una celda fotovoltaica está basado en el efecto fotoeléctrico (Figura 6). En ese sentido, en 1939, el físico francés Alexandre Edmond Becquerel fue el primero en advertir que la presencia o ausencia de luz produce un efecto eléctrico,²² realizando experimentos con pilas primarias encerradas y otras con los electrodos sumergidos en agua, observó que había un aumento en el voltaje de las pilas cuando estas se encontraban expuestas a una mayor intensidad de luz.

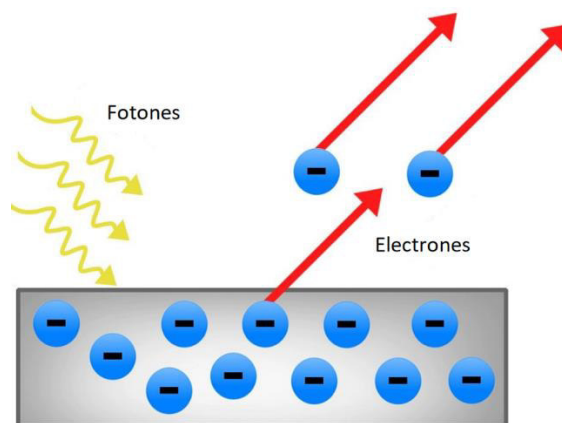


Figura 6. Esquema representativo del efecto fotoeléctrico.

De manera general, las celdas fotovoltaicas están conformadas por un ánodo, un material donador de electrones tipo N, un material receptor de electrones tipo P y el cátodo para cerrar el circuito (Figura 7).²³ En la mayoría de los dispositivos existe una interfase (unión N-P) entre el material donador y receptor cuya función es facilitar el flujo de electrones y de esta manera existe un funcionamiento adecuado del dispositivo.²⁴

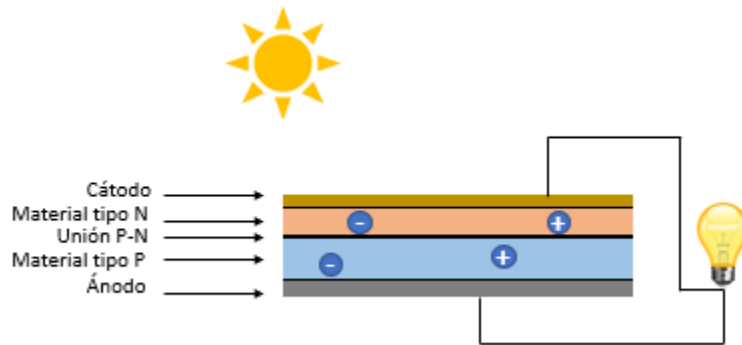


Figura 7. Esquema general de una celda fotovoltaica.

2.1 Tipos de celdas fotovoltaicas

Actualmente las celdas de silicio dominan los mercados y han alcanzado eficiencias elevadas. Sin embargo, sus métodos de elaboración han resultado bastante costosos y complejos,²⁵ por esta razón, se continúa investigando sobre nuevos materiales semiconductores con la finalidad de sustituir al silicio y elaborar dispositivos eficientes y económicos.

Las celdas fotovoltaicas pueden clasificarse en 5 grupos (Figura 8) de acuerdo con el tipo de materiales utilizados en su elaboración:²⁶ silicio, capa delgada, orgánicas a base de polímeros, celdas híbridas y celdas elaboradas a partir de colorantes.

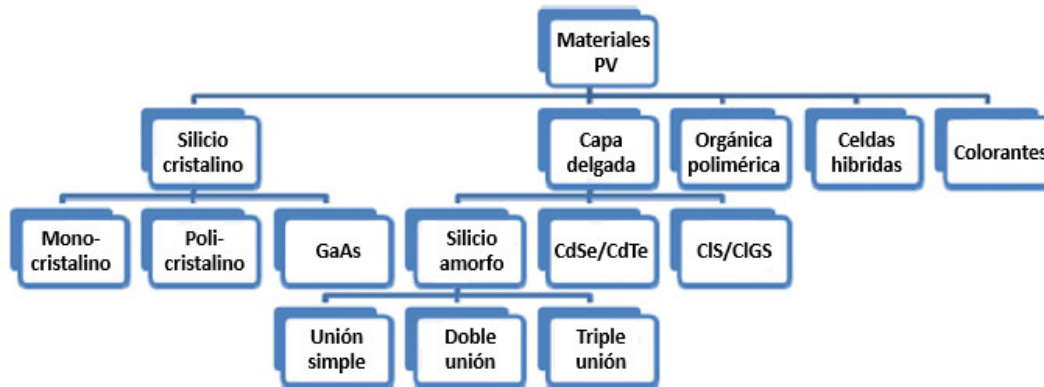


Figura 8. Clasificación de las celdas solares de acuerdo con el tipo de material²⁶.

2.3 Celdas solares orgánicas

La energía solar representa una fuente alternativa verde para la conversión de luz en electricidad, debido a que es un recurso renovable y libre de contaminantes. Además, de ser considerada suficiente e incluso se le podría calificar como infinita, puesto que pasarían millones de años para que el sol deje de existir.²⁰ Las celdas fotovoltaicas han atraído gran atención por su gran potencial para conversión de energía. Actualmente, las celdas de silicio dominan los mercados, estas celdas presentan eficiencias del 28%.²⁷ Sin embargo, presentan varias desventajas en cuanto a su producción, ya que los métodos de elaboración resultan bastante costosos y complicados, aunado a la contaminación que se genera al terminar su vida útil. Por esta razón, las celdas solares orgánicas representan nuevas fuentes de energía renovable, una de las principales razones por las que estas han despertado un gran interés en su desarrollo es su bajo costo tecnológico, fácil fabricación, transparencia y facilidad de cubrir superficies grandes. Digno de mencionarse, estas se encuentran en etapa de desarrollo, buscando de manera continua el incremento en su eficiencia y vida útil de sus dispositivos.²⁸

En ese sentido, dentro de las celdas solares orgánicas, la conversión fotovoltaica está basada en la transferencia de las cargas fotogeneradas en el interfaz entre los materiales donadores y aceptores de electrones que la conforman, de esta forma, la capa activa es quien restringe en buen funcionamiento del dispositivo.²⁹

2.4 Elementos principales de una celda fotovoltaica orgánica.

Una celda solar orgánica está conformada básicamente por seis elementos principales (Figura 9).³⁰ Sin embargo, la configuración o arquitectura del dispositivo pueden variar dependiendo de las aplicaciones o de la naturaleza de los materiales utilizados en su elaboración.

Componentes de una celda solar orgánica:

- Soporte de la celda o sustrato, comúnmente se utiliza vidrio.
- Ánodo transparente, una capa de óxido de indio-estaño (ITO).
- Capa colectora de huecos que facilita la movilidad de cargas, comúnmente se utiliza PEDOT: PSS.³¹
- Capa activa, compuesta por un material donador y un material aceptor, comúnmente un polímero y fullerenos.³²
- Capa colectora de electrones que facilita la movilidad de cargas, por lo general se utiliza PFN.
- Cátodo para cerrar el circuito (Aluminio, Field metal, entre otros).

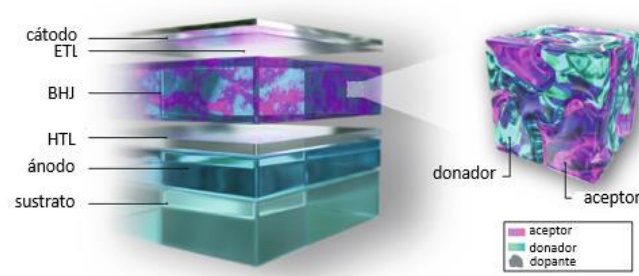


Figura 9. Estructura y principio de trabajo de una celda fotovoltaica orgánica.³²

Como se mencionó en párrafos previos, la capa activa es quien restringe el buen funcionamiento de la celda, siendo conformada por un donador y un aceptor de electrones. Además, puede adquirir diferentes arquitecturas dependiendo de los materiales que se utilizan, la mezcla del donador y aceptor en monocapa, bicapa o heterounión en bulto (BJH).³³ Las celdas fotovoltaicas orgánicas más estudiadas

son las de arquitectura de BJH, donde la capa fotoactiva está conformada por un donador y un aceptor.³⁴

2.5 Caracterización de una celda solar orgánica

Una vez fabricadas las celdas se procede a realizar su caracterización, para verificar que las cargas generadas lleguen hasta los electrodos se obtiene una curva J-V. (Figura 10).

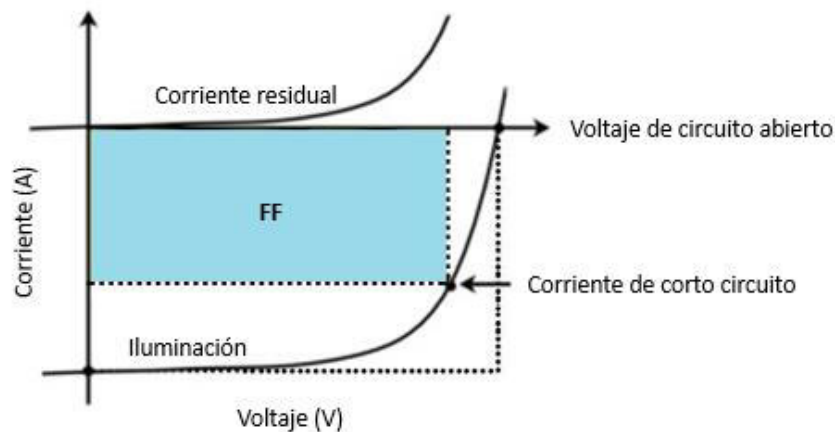


Figura 10. Principales elementos de una curva J-V.

Una curva J vs V provee los principales parámetros que ayudan a comprender el funcionamiento de la celda, además determinar el buen funcionamiento o no del dispositivo,³⁵ estos parámetros son:

- Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), que corresponde a la tensión de salida de la celda cuando no hay carga.
- Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), corresponde a la densidad de corriente desarrollada por la celda iluminada cuando ambas terminales de la celda se encuentran en corto circuito.
- Factor de llenado (FF), corresponde al producto del cociente (J_{sc}) del máximo voltaje (V_{oc}) y la máxima densidad de corriente desarrollada por la

celda entre la potencia real máxima de la celda y la eficiencia de conversión, los cuales se determinan a partir de la curva J vs V.

Dichos parámetros se calculan mediante la curva J-V de la celda, que es una gráfica de la corriente desarrollada por la celda solar para un cierto rango de voltajes mientras la celda se ilumina con una fuente de luz de espectro AM 1.5.

2. DIODOS ORGÁNICOS EMISORES DE LUZ (OLEDs)

3.1 OLEDs, definición y estado del arte.

Un diodo orgánico emisor de luz (OLED, por sus siglas en inglés) es un diodo en cuya estructura hay una capa electroluminiscente formada por películas de componentes orgánicos que generan y emiten luz por sí mismos como respuesta a un estímulo eléctrico.³⁶

La estructura prototipo de un OLED fue establecida en 1987 por el grupo de Tang, ellos reportaron un OLED con una estructura tipo sándwich que consistió en un ánodo transparente (ITO), una capa electroluminiscente orgánica y un cátodo metálico.³⁷ El interés en la investigación y desarrollo de los OLEDs creció de forma decisiva gracias a Burroughes, quien demostró la electroluminiscencia en polímeros conjugados.³⁸

Los OLEDs se ha convertido en excelentes candidatos para aplicaciones de iluminación y visualización (Figura 11).

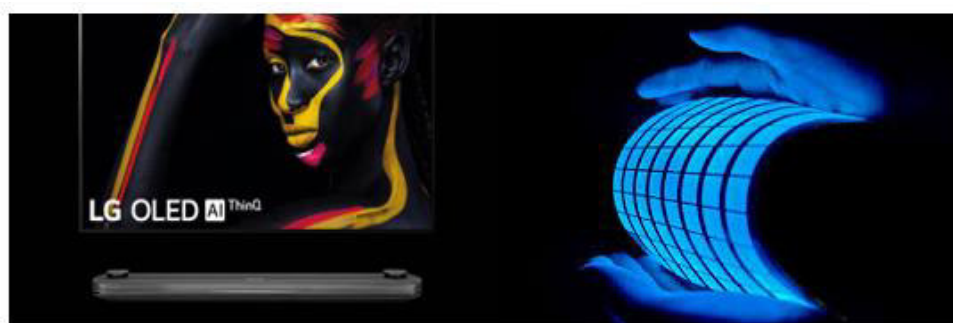


Figura 11. Aplicaciones de OLED's en (a) iluminación y (b) visualización.

3.2 Tipos de OLEDs

Los OLEDs pueden clasificarse de distintas formas, por ejemplo, de acuerdo con el material orgánico electroluminiscente que pueden ser polímeros (PLED, *polymer LED*), moléculas pequeñas (SMOLED, *small-molecule OLED*),³⁹ u OLEDs basados en dendrímeros,⁴⁰ como alternativa a los sistemas anteriores.

Otra forma de clasificarlos es por el tipo de aplicación en la que se utilizan,⁴¹ de esta forma encontramos a los AMOLED (matrices activas), PMOLED (matrices pasivas), OLEDs flexibles (FOLED), OLEDs transparentes (TOLED) y SOLEDs que contienen una arquitectura de pixeles novedosa.

Pueden clasificarse también por la estructura que adopta el dispositivo que puede ser en monocapa, bicapa, tricapa o multicapa (Figura 12).⁴²

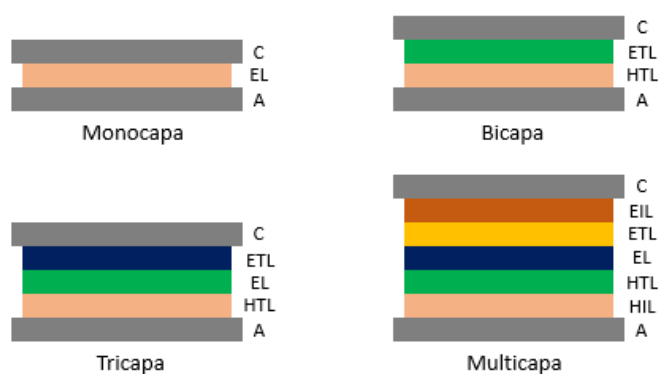


Figura 12. Diferentes estructuras que puede adoptar un OLED.

Los dispositivos con configuración en monocapa o sándwich están conformados por una sola capa entre el ánodo y el cátodo, esta monocapa debe presentar excelentes propiedades de transporte de electrones y huecos, además de poseer buena eficiencia cuántica. En un dispositivo con configuración en bicapa, se debe elegir adecuadamente una capa para el transporte de huecos y otra capa para el transporte de electrones dispuestas entre el ánodo y el cátodo, la fluorescencia ocurre en la interfase entre estas dos capas por recombinación de los portadores de carga. Dispositivos con configuración en tricapa, además de presentar capas para el transporte de carga de los portadores contienen una capa adicional donde

ocurre la recombinación electrón-hueco y por lo tanto la electroluminiscencia. En tanto, los OLEDs de configuración multicapa están conformados por diferentes capas, las cuales cumplen diferentes funciones como transporte e inyección de huecos y electrones; una capa de emisión entre un ánodo y un cátodo.

3.3 Elementos básicos de un OLED con configuración en multicapa.

Los dispositivos OLEDs más utilizados son los llamados multicapa,⁴³ cuya estructura compleja deriva de los dispositivos tipo sándwich. Los OLEDs multicapa están conformados por varias capas las cuales cumplen con diferentes funciones (Figura 13).

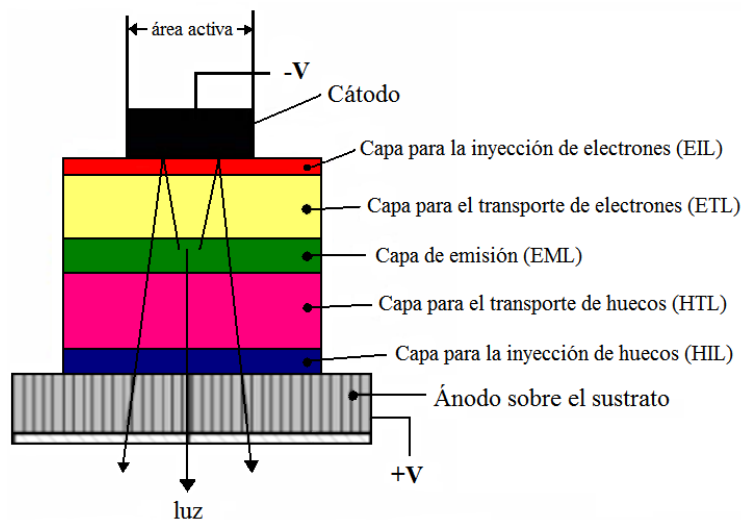


Figura 13. Estructura general de un OLED con configuración en multicapa.

Conviene mencionar, para obtener dispositivos con altas eficiencias, las capas que los conforman deben poseer ciertas características:⁴⁴

Sustrato: generalmente se utiliza vidrio o plástico recubierto de un electrodo transparente.

Ánodo: es un electrodo transparente con un potencial de ionización alto para inyectar huecos en el nivel molecular más alto ocupado (HOMO) de la HIL y bajas rugosidades, por lo general se utiliza ITO.

Capa de inyección de huecos (HIL): debe facilitar la inyección de huecos desde el ánodo a la capa de transporte de huecos.

Capa transportadora de huecos (HTL): debe tener una alta movilidad huecos y a su vez impedir el que los electrones procedentes del cátodo lleguen al ánodo.

Capa de emisión (EML): los niveles energéticos de los orbitales HOMO y nivel energético del orbital molecular más alto desocupado (LUMO) deben favorecer la inyección tanto de los huecos como de los electrones desde las capas de transporte vecinas. Por otro lado, la eficiencia cuántica del material emisor debe ser alta y la emisión debe estar desplazada hacia el rojo respecto a la absorción.

Capa transportadora de electrones (ETL): debe presentar una alta movilidad de electrones y al mismo tiempo debe impedir que los huecos procedentes del ánodo lleguen hasta el cátodo.

Capa de inyección de electrones (EIL): debe facilitar la inyección de electrones desde el cátodo a la capa de transporte de electrones, de forma análoga a la HIL el nivel energético del LUMO, debe encontrarse entre el LUMO de la ETL y el potencial de ionización del ánodo.

Cátodo: inyecta electrones al LUMO de la EIL, es un metal con una función de trabajo baja como el magnesio o el calcio, debe presentar estabilidad.

3.4 Mecanismo de emisión de luz de los OLEDs en multicapa

El mecanismo de luminiscencia en dispositivos multicapa ocurre de la siguiente manera: los electrones son inyectados desde el cátodo y los huecos desde el ánodo, a través de la capa inyectora de electrones (EIL) y la capa inyectora de huecos (HIL) respectivamente. Los electrones inyectados se mueven a través de la capa transportadora de electrones (ETL) y los huecos a través de la capa transportadora de huecos (HTL), después ambos portadores de carga son transferidos a la capa de emisión (EML) donde se forman excitones (estados excitados neutros o pares electrón-hueco enlazados), cuando los portadores de carga regresan del estado excitado al nivel fundamental se produce la luminiscencia (Figura 14).⁴⁵

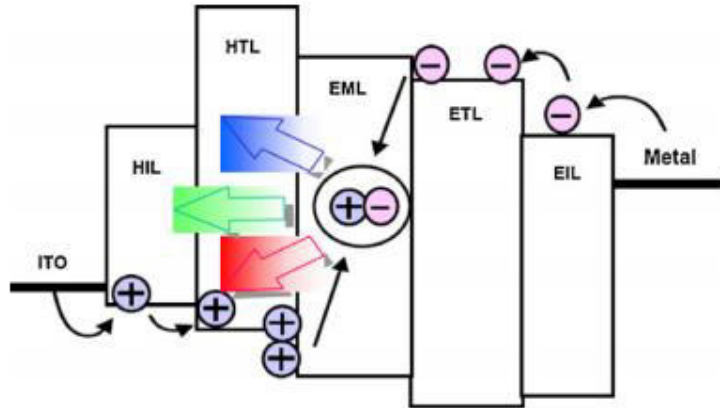


Figura 14. Esquema representativo del mecanismo de emisión de luz de un OLED con configuración en multicapa.⁴⁴

3.5 Diodos emisores de luz blanca (White OLEDs)

Los dispositivos emisores de luz blanca (WOLEDs) han atraído considerablemente la atención debido a su potencial aplicación en visualización e iluminación en estado sólido.⁴⁶ Los métodos de generación de luz blanca pueden clasificarse en dos tipos: i) conversión de longitudes de onda y ii) mezcla de colores.^{47,48} En ese sentido, la mezcla de colores es el método más común para la generación de luz blanca. La mezcla de colores involucra la combinación de dos emisores (azul y amarillo) o tres emisores (azul, verde y rojo) para obtener luz blanca (Figura 15).⁴⁹

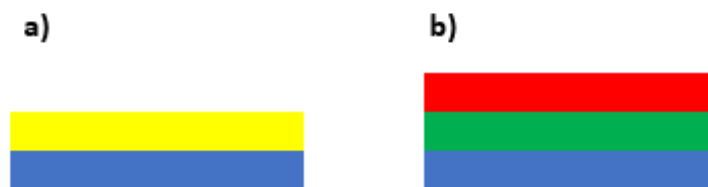


Figura 15. Representación de un WOLED con configuración a) dos emisores (azul y amarillos) y b) tres emisores (azul, verde y rojo).

La estructura en multicapa es la más común en este tipo de dispositivos,⁵⁰ sin embargo, una mayor cantidad de capas implica un aumento en el costo del dispositivo o procesos de manufactura más complicados y laboriosos. Por esta razón, entre las diferentes opciones de generación de luz blanca utilizadas recientemente, se encuentra el uso de moléculas orgánicas de doble emisión

(Figura 16).⁵¹ Sin embargo, sigue siendo un gran desafío obtener moléculas orgánicas con electroluminiscencia blanca altamente eficientes. Debido a lo anterior, el desempeño de los WOLEDs basados en un solo compuesto emisor debe ser mejorado en términos de eficiencia.⁵²

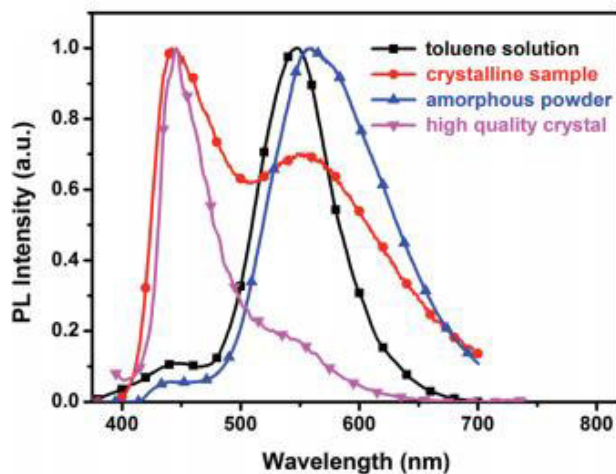


Figura 16. Espectro de fotoluminiscencia de una molécula de doble emisión (línea roja).⁵¹

Lo anterior implica el diseño y síntesis de moléculas orgánicas que presenten emisión blanca por sí solas, comprender el comportamiento de emisión de este tipo de moléculas permitirá establecer una estrategia para el diseño molecular de moléculas orgánicas de multi emisión.

3.6 Técnicas de fabricación de OLEDs.

A continuación, se describen las técnicas de fabricación de dispositivos OLEDs dependiendo del tipo de material con el que se forman las películas que lo constituyen que pueden ser polímeros o moléculas pequeñas.

3.7 Fabricación de OLEDs a base de polímeros.

Las películas que conforman un OLED a base de polímeros se fabrican por la técnica conocida como spin coating, esta técnica consiste en depositar gotas de una solución polimérica sobre el sustrato donde se desea formar la película y someter a una rotación controlada para conseguir un revestimiento homogéneo (Figura 17).⁵³ El equipo utilizado para esta técnica es conocido como spinner, este tipo de

instrumentos permite obtener películas con espesores determinados los cuales son controlados por la velocidad y el tiempo de rotación .

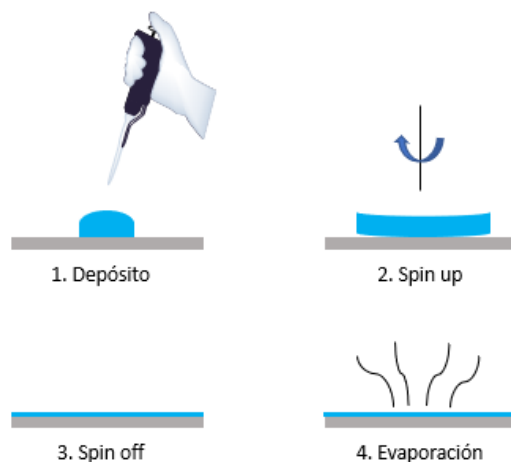


Figura 17. Proceso de fabricación de películas por el método spin coating.

3.8 Fabricación de OLEDs a base de moléculas pequeñas.

Las películas que conforman un OLED a base de moléculas pequeñas se fabrican evaporando el material y condensando los vapores sobre la superficie donde se formara la película,⁵⁴ para tener control sobre la pureza del material la evaporación debe realizarse a alto vacío. Los equipos instrumentales se clasifican de acuerdo con el orden de vacío con el que operan:

- Equipos de evaporación (10^{-7} a 10^{-8} mmHg).
- Equipos de epitaxia de haz molecular (10^{-10} a 10^{-11} mmHg).

Una de las técnicas de evaporación bien conocida es la deposición en fase vapor, en esta técnica el material es evaporado para posteriormente ser depositado en una capa o película delgada.⁵⁵ El material inicialmente en estado sólido es sometido a un proceso de calentamiento hasta la evaporación (evaporación térmica) (Figura 18) o es pulverizado mediante un bombardeo con partículas cargadas en forma de iones (bombardeo catódico).

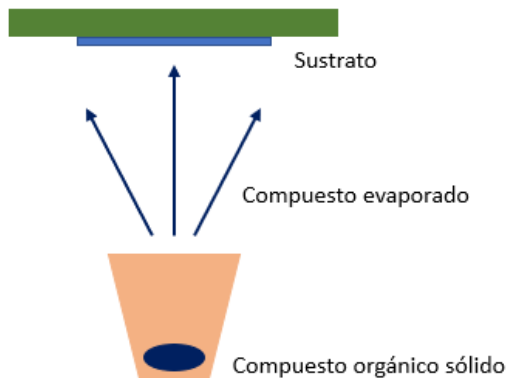


Figura 18. Formación de películas de moléculas orgánicas pequeñas por el método de evaporación térmica.

Los materiales orgánicos deben cumplir con ciertos requisitos para poder ser evaporados mediante la técnica de evaporación en fase vapor,⁵⁶ estos requisitos se describen a continuación:

- El material orgánico debe evaporarse sin llegar a descomponerse durante el proceso de fabricación.
- Una vez depositado el material orgánico debe formar películas de alta calidad con espesores controlados.
- Las películas deber presentar estabilidad durante periodos de tiempo largos.

Las películas tanto de polímeros como de moléculas pequeñas obtenidas por los métodos anteriores son caracterizadas mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Esta técnica permite realizar una caracterización morfológica de las películas, de esta forma se obtienen datos como espesores y rugosidades de las películas.

3.9 Técnicas de caracterización de un dispositivo OLED.

Una vez implementados los OLEDs se procede a realizar su caracterización, consiste fundamentalmente en caracterizar los constituyentes de la capa emisora previo a la caracterización del dispositivo emisor.

3.10 Caracterización de la capa emisora.

Corresponde a la caracterización química y estructural del o los compuestos que conforman la capa de emisión, involucra técnicas como Resonancia Magnética

Nuclear (RMN), Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Espectroscopía de Absorción Ultravioleta y Visible (UV/Vis), Fotoluminiscencia (FL), Análisis Termogravimétrico (TGA), caracterización electroquímica por Voltametría Cíclica (CV), entre otras.

3.11 Caracterización de electroluminiscencia.

La caracterización electroluminiscente involucra parámetros como voltaje de encendido, pico electroluminiscente y eficiencia de luminancia.

3.12 Caracterización mediante curvas J-V.

Las curvas J-V son fundamentales para caracterizar un dispositivo emisor, para obtener los gráficos se debe aplicar un voltaje constante al dispositivo y medir la corriente y la luz generada.⁵⁷ En una curva típica de un diodo se pueden distinguir tres regiones: i) una por debajo del umbral, ii) la de funcionamiento y iii) de saturación.⁵⁶ En la primera región, la corriente es completamente óhmica y por lo tanto no hay emisión, en la segunda región la densidad de carga es suficiente a través de todo el dispositivo que se puede generar densidad de corriente y luz, la corriente generada es proporcional al voltaje y la luminancia aumenta conforme aumenta el voltaje hasta que se satura (tercera región).

CAPITULO 2

1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

1.1 Síntesis de monómeros derivados de piridilbenzo-(imida, oxa ó tia)-zol.

Los monómeros derivados de piridilbenzo-(imida, oxa ó tia)-zol fueron obtenidos mediante una reacción de acoplamiento C-C siguiendo la metodología de Suzuki (Figura 19).

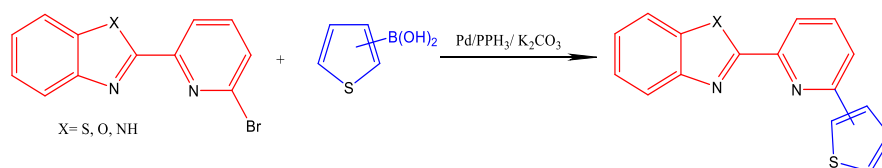


Figura 19. Reacción de acoplamiento para la obtención de los monómeros derivados de piridilbenzo-(imida, oxa y tia)-zole siguiendo la metodología de Suzuki.

De la reacción de acoplamiento de Suzuki se obtuvieron un total de 6 monómeros, la notación utilizada para cada monómero corresponde al heteroátomo X correspondiente (X= N, O ó S); en tanto, la posición del acoplamiento (2 o 3) con respecto al anillo del tiofeno, la tabla 1 muestra las estructuras de los monómeros, su notación y su respectivo rendimiento.

Tabla 1. Experimentos realizados para la síntesis de chalconas.

Notación	Compuesto	%R	Notación	Compuesto	%R
NN-2		67	NN-3		69
NO-2		85	NO-3		89
NS-2		77	NS-3		72

Síntesis de los monómeros NN-2 y NN-3: Se colocan todos los reactivos en una ampolla Young, bajo atmósfera de nitrógeno. Se adiciona una mezcla de disolventes DMF/H₂O, relación 2:1, previamente desoxigenada. La mezcla de reacción se lleva bajo agitación constante a una temperatura de 140 °C durante 24 h. Una vez terminado el tiempo de reacción, la mezcla es filtrada en caliente por gravedad. El filtrado (aguas madres) conduce de manera espontánea a la formación de cristales al alcanzar la temperatura ambiente. Los cristales son recuperados por decantación y son lavados con etanol (3 x 10 mL) conduciendo a la obtención del producto deseado (*F1*). Por otro lado, la fracción retenida en el papel filtro es tratada con acetona y filtrada en un segundo matraz. La solución se mantiene a temperatura ambiente hasta la evaporación de la acetona. El sólido cristalino obtenido es recuperado por decantación y lavado con etanol, obteniendo una segunda fracción (*F2*). El rendimiento de las dos fracciones es de 67 y 69 % para los monómeros NN-2 y NN-3 respectivamente.

Síntesis de los monómeros NO-2 y NO-3: Se sigue el mismo protocolo para la síntesis de los compuestos **NN-2**, teniendo por variante la temperatura a 160 °C. El rendimiento de las dos fracciones es de 85 y 89 % para los monómeros NO-2 y NO-3 respectivamente.

Síntesis de los monómeros NS-2 y NS-3: Se sigue el mismo protocolo para la síntesis de los compuestos **NN-2**, teniendo por variante la temperatura a 100 °C. El rendimiento de las dos fracciones es de 77 y 72 % para los monómeros NS-2 y NS-3 respectivamente.

1.2 Síntesis de chalconas

En la búsqueda de nuevos monómeros derivados de tiofeno, se sintetizó una familia de compuestos denominados chalconas, las chalconas fueron obtenidas mediante la reacción de condensación aldólica de Claisen-Schmidt (Figura 21).

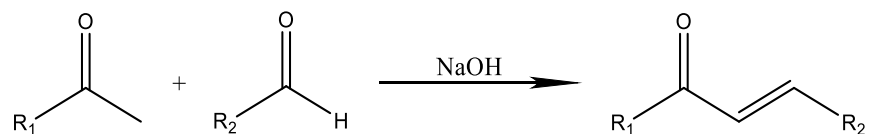


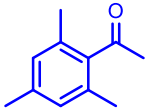
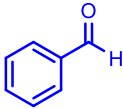
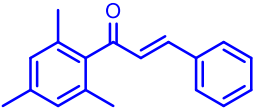
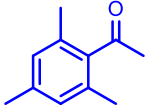
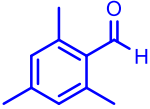
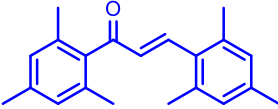
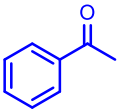
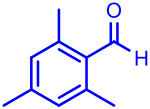
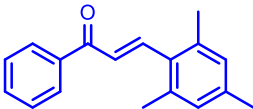
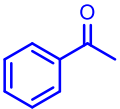
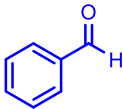
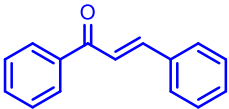
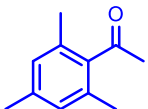
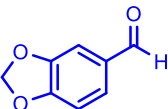
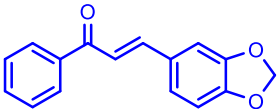
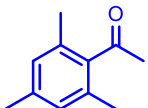
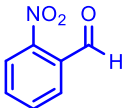
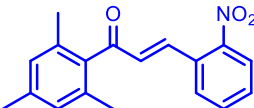
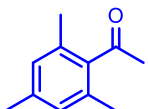
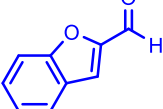
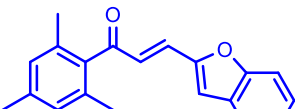
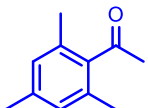
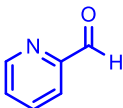
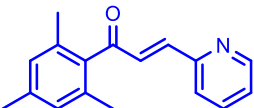
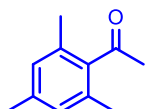
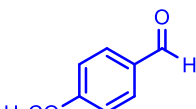
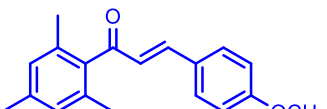
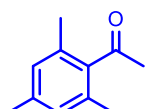
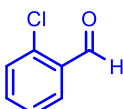
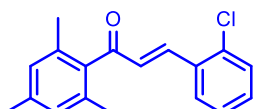
Figura 20. Reacción de condensación aldólica de Claisen-Schmidt para la obtención de monómeros derivados de chalconas.

Síntesis de los compuestos C1-C10: En un matraz bola se colocó el aldehído y la cetona, correspondiente, disueltos en 15 mL de etanol. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación constante a temperatura ambiente durante 10 min. Se adiciona una solución saturada de NaOH, gota a gota, la mezcla permaneció a temperatura ambiente durante 24 horas bajo agitación constante. Dependiendo de la naturaleza física del producto obtenido se eligió un método adecuado para su recuperación de las aguas madres.

- Si el compuesto obtenido es sólido, se filtra por gravedad y se lava con etanol frío (3 x 10 mL).
- Si el compuesto es líquido o aceitoso, se recupera por el método de extracción líquido-líquido con diclorometano (5 X 10 mL).

Conviene mencionar que se realizó la síntesis de diferentes chalconas con la finalidad de optimizar las condiciones de reacción y de esta manera obtener un mejor control sobre los parámetros involucrados. En la mayoría de los casos se utilizó como cetona la trimetilacetofenona por el impedimento estérico que esta representa, aunado a la excelente solubilidad que brindan los grupos metilo a los compuestos obtenidos, en solventes orgánicos comunes. Los diferentes experimentos realizados se recogen en la tabla 1, incluyendo su respectivo rendimiento.

Tabla 2. Experimentos realizados para la síntesis de chalconas.

Entrada	Cetona	Aldehído	Producto	% R
C1				80
C2				79
C3				78
C4				85
C5				79
C6				85
C7				88
C8				85
C9				85
C10				82

Una vez obtenidos los compuestos C1-C10 mediante la optimización de la reacción de condensación aldólica, se procedió a la síntesis de las chalconas conteniendo el anillo de tiofeno, **CT1** y **CT2**, de gran interés para nuestro proyecto de investigación (Figura 22).

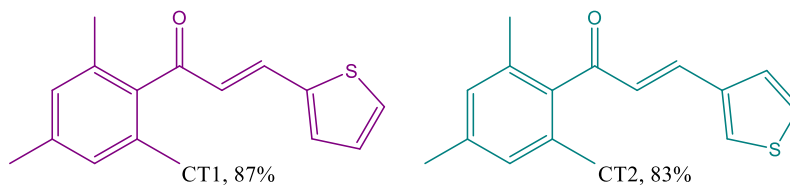


Figura 21. Estructura de las chalconas con tiofeno CT1 y CT2.

Estas chalconas contienen en su estructura tiofeno, convirtiendolos en nuevos monómeros derivados potencialmente polimerizables tanto química como electroquímicamente.

1.3 Intentos para llevar a cabo la funcionalización de chalconas mediante la reacción de Mizoroki-Heck

A partir de las chalconas sintetizadas, se intentó llevar a cabo una reacción tipo Mizoroki-Heck con la cual se buscó mediante una reacción de acoplamiento introducir un anillo aromático en el carbono β de la olefina (Figura 23).

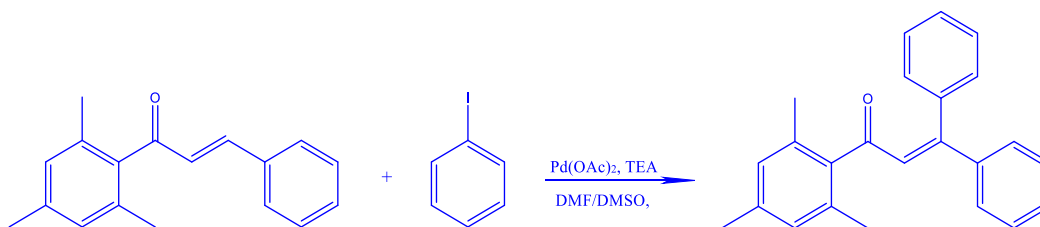


Figura 22. Intento de la reacción tipo Mizoroki Heck para la funcionalización de chalconas.

En una ampolla se colocan todos los reactivos, posteriormente se adicionan 3 ml de una mezcla DMF/DMSO en relación 1:1. La mezcla de reacción permanece bajo agitación constante a una temperatura de 140 °C durante un tiempo de 24 horas.

Se optó por utilizar iodo-benceno con la finalidad de optimizar la reacción, teniendo por objetivo final introducir el anillo de tiofeno a partir de 2-Iodotiofeno ó 3-Iodotiofeno, con la concomitante formación de nuevos monómeros derivados de tiofeno. Sin embargo, no se observó la formación del compuesto deseado, conduciendo a la formación de una mezcla intratable de productos y recuperación parcial del material de partida. Conviene mencionar, que al analizar las aguas madres se observó que presentan la propiedad de fluorescencia intensa de color azul, aunado a la formación de esferas metálicas.

Una vez observado dicho resultado se optó por realizar varios experimentos control para deducir la naturaleza de la fluorescencia presente en el crudo de reacción, los experimentos realizados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3. Experimentos control para deducir la naturaleza de la fluorescencia.

Entrada	Chalcona	I-Ph	TEA	Pd(OAc)₂	T °C	t(h)	Fluorescencia
1	✓	✓	✓	✓	140	24	✓
2	✓	X	✓	✓	140	24	✓
3	X	✓	✓	✓	140	24	✓
4	X	X	X	✓	140	24	✓
5	X	X	X	✓	60	24	X

Los resultados anteriores arrojaron que la fluorescencia está presente en el medio aun cuando solo se tienen el acetato de paladio en el medio. En este punto, haciendo una revisión bibliografía, en buen acuerdo con los resultados anteriores, nos permitió inferir que la fluorescencia presente en el medio es debida a la formación de nanopartículas de Pd el cual se reduce por efecto de la DMF⁵⁸ (Figura 24).

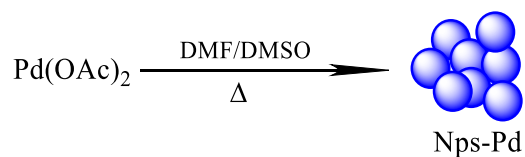


Figura 23. Reacción para la síntesis de nanopartículas de Paladio.

Para comprobar la presencia de nanopartículas de paladio se procedió a realizar un análisis por Microscopia Electrónica de Barrido, en la micrografía obtenida (Figura 25) se comprobó la presencia de nanopartículas con tamaños de 38-40 nm.

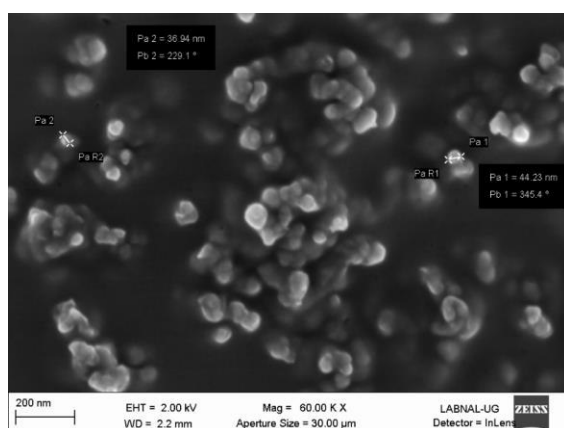


Figura 25. Micrografía de nanopartículas de Pd.

La reacción anterior se extendió para otros sistemas dando lugar a nanopartículas de Ni, Fe, Mn y Co, bajo las mismas condiciones, los resultados se recogen en la tabla 3.

Tabla 4. Precursores utilizados en la reacción de formación de nanopartículas que dan positivo a fluorescencia.

Entrada	Precursor	Fluorescencia
1	NiCl ₂	✓
2	MnCl ₂	✓
3	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂	✓
4	CoCl ₂	✓

1.4 Síntesis de pirazolinas

Los derivados de tipo chalconas son precursores en la síntesis de pirazoles y pirazolinas, estas últimas pueden presentar propiedades de transferencia de carga y actuar como donador de huecos en una OPVC.^{59,60} En ese sentido, en la búsqueda de nuevos derivados de pirazol, mediante la reacción de condensación y ciclación de la correspondiente chalcona y un equivalente de hidracina, de manera inesperada se obtuvo una familia de pirazolinas (Figura 26).

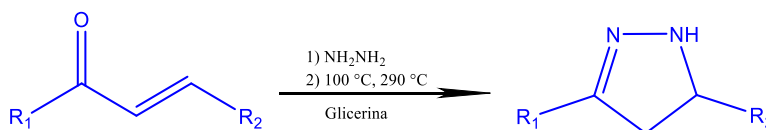


Figura 26. Reacción de condensación cicloadición para la obtención de pirazolinas.

Síntesis de las pirazolinas: En una ampolla Young, se coloca 1 mL de glicerina, posteriormente se adiciona la chalcona correspondiente y la hidracina. La reacción se lleva a una temperatura inicial de 100 °C, bajo agitación constante durante 1 h, posteriormente la mezcla de reacción se lleva a una temperatura de 290 °C, manteniendo la agitación. Al finalizar el tiempo de reacción se realizan tres lavados con agua desionizada para retirar la glicerina del medio. El producto se obtiene como un aceite viscoso en el fondo de la ampolla. El aceite se disuelve en diclorometano (DCM), secado con K₂CO₃ y filtrado por gravedad. La evaporación del DCM permite obtener una pasta correspondiente al producto de reacción.

De igual manera que los experimentos dirigidos a la obtención de las chalconas, primero se realizó la síntesis de pirazolinas a partir de las chalconas sin contener el anillo del tiofeno en su estructura. Una vez optimizados los detalles de la síntesis, posteriormente se procedió a realizar la reacción con las chalconas derivadas de tiofeno, conduciendo a una nueva familia de compuestos pirazolina, entre ellos dos nuevos monómeros derivados de tiofeno (Figura 27).

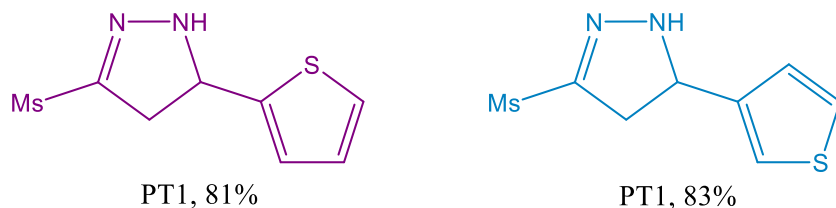


Figura 27. Reacción para la síntesis de pirazolinas con tiofeno en su estructura.

1.5 Experimentos de Electropolimerización

Los experimentos de polimerización electroquímica se realizaron empleando la técnica de Voltamperometría Cíclica en una celda convencional de tres electrodos (Figura 28):

- Electrodo de trabajo: ITO (1 x 1.5 cm).
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo: una placa de platino (1 cm x 1 cm)
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl.

El medio se conformó por un electrolito soporte, una sal de tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBAB) disuelto en acetonitrilo anhidro. Pevio a cada experimento las soluciones fueron burbujeadas con N₂ durante 15 min, con la finalidad de evitar interacciones con el O₂.



Figura 28. Celda convencional de tres electrodos en un medio conformado por TBAB en acetonitrilo.

Los depósitos se realizaron en un potenciosatato/galvanostato de la marca *Epsilon* Instrumentes modelo **BAS** los datos obtenidos fueron procesados en Origin 8.1.

1.6 Fabricación de un dispositivo WOLED.

La fabricación del dispositivo OLED se realizó en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) en la ciudad de León, Gto. en el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) bajo la supervisión del Dr. José Luis Maldonado y el M.C Wilson Esneider Bernal. La configuración propuesta para este dispositivo fue ITO/PEDOT:PSS/PVK:NO-3/TPBi/Ca-Ag (Figura 29).

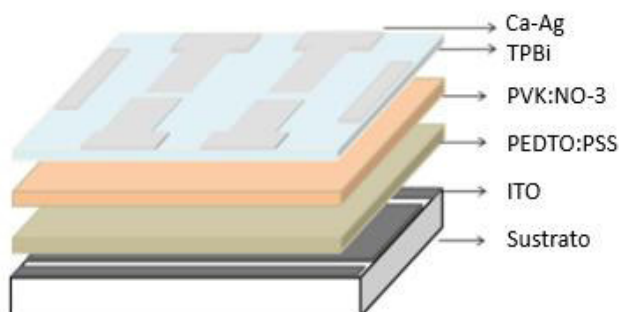


Figura 29. Estructura del WOLED fabricado con NO-3 como capa emisora.

Se utilizó ITO (Óxido de indio y estaño) como ánodo, su función de trabajo es alrededor de 4.7 eV. Además, este material es ópticamente transparente y ampliamente utilizado como electrodo debido a su alta eficiencia para la inyección de huecos.⁶¹ Previo a los depósitos de las capas, el sustrato con ITO es lavado con agua, acetona y etanol, sometido en un baño de ultrasonido durante 10 minutos, al finalizar los lavados los sustratos son secados con aire comprimido y permanecen en un horno a una temperatura de 85 °C durante dos h, con la finalidad de evaporar residuos de disolventes empleados durante el proceso de limpieza. Para delimitar el área activa de los sustratos se realizaron patrones sobre el ánodo (Figura 30).

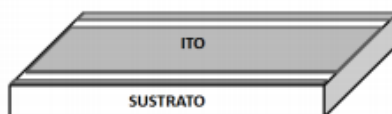


Figura 30. Patrón utilizado para delimitar el área activa sobre el ánodo.

En la parte que conforma el HTL se utilizó el poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poliestireno sulfonato comúnmente llamado PEDOT:PSS (Figura 31), su nivel energético HOMO se encuentra entre 4.9 y 5.2 eV. Digno de mencionar, es que posee una alta movilidad de carga, con valores superiores de 1000 S/cm.⁶² Este material se depositó por el método de spin coating a 2000 rpm empleando una cantidad de 35 μ L por cada sustrato, previo al depósito el polímero es filtrado para eliminar aglomerados del material.

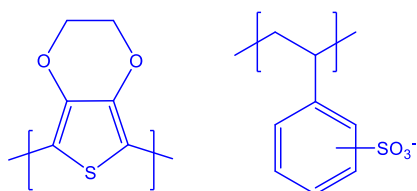


Figura 31. Estructura del poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poliestireno sulfonato, PEDOT:PSS.

El monómero **NO-3** utilizado como capa emisora es un compuesto nuevo (Figura 32). Dicha especie, presenta emisión de luz blanca, posee un rendimiento cuántico de 0.81 respecto a 2,5-Difeniloxazole (PPO), sus niveles de HOMO (-6.0 eV) y LUMO (-2.4 eV) fueron determinados por Voltametría Cíclica. El monómero forma películas de calidad pobre, por ello, se requirió utilizar una matriz polimérica ópticamente inerte. Tomando en cuenta la experiencia del GOPM, se optó por el polímero PVK en una relación PVK:**NO-3** de 1:1, con una concentración de 12 mg/mL, en clorobenceno, realizando el depósito por spin coating a 2000 rpm.

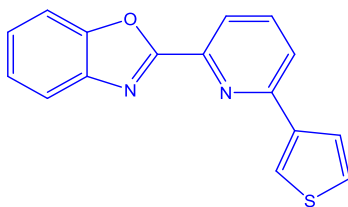


Figura 32. Estructura química del monómero NO-3.

Como ETL se utilizó 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol), TPBi (Figura 33). Conviene mencionar que dicho compuesto generalmente se utiliza

como capa transportadora de electrones en dispositivos optoelectrónicos por su excelente transporte de electrones, posee un nivel de LUMO de -2.7 eV.⁶³ Así, el TPBi fue depositado por spin coating a 5000 rpm usando una concentración de 15 mg/mL en metanol.

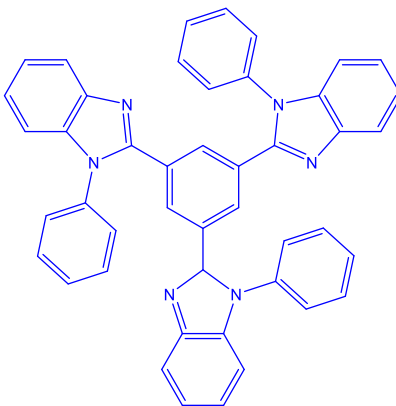


Figura 33. Estructura química de 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol), TPBi.

Finalmente se depositó el cátodo, se utilizó un cátodo de Ca-Ag el cual fue depositado por evaporación térmica a alto vacío. También se utilizó un patrón en el cátodo para delimitar el área activa (Figura 34).



Figura 34. Patrón utilizado para delimitar el área activa en el cátodo.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Polimerización electroquímica

Antes de realizar un estudio electroquímico es necesario conocer cómo se comporta el medio con los electrodos limpios para delimitar la ventana de potencial en la que se podrá trabajar sin interferencia alguna del mismo. De acuerdo con el voltamperograma obtenido, el cual se muestra en la figura 35, se puede determinar

que la ventana de potencial en la que se trabajará en los experimentos de polimerización es de -1.0 a 2.5 V utilizando una velocidad de barrido de 100 mV/s.

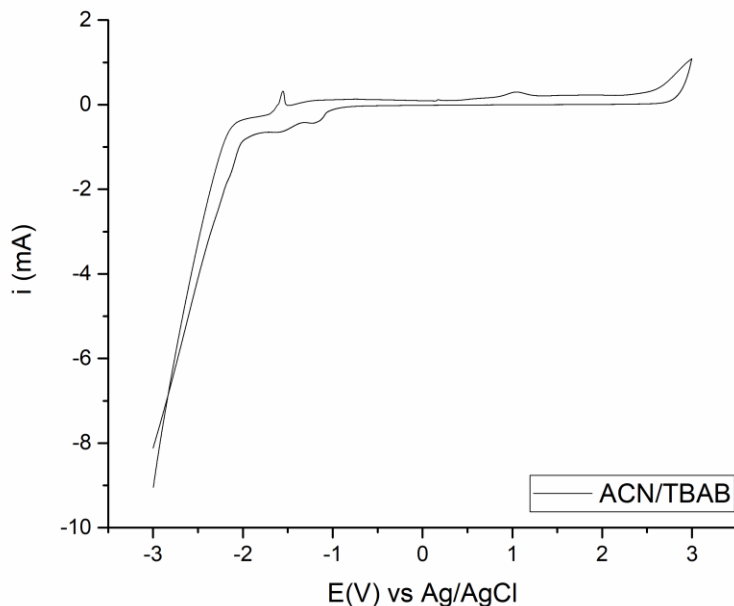


Figura 35. Voltamperograma de electroactividad de ACN, TBAB 0.1 M, 100 mV/s.

Una vez que se dedujo la ventana de potencial adecuada, se procede a estudiar el comportamiento de la molécula de interés, en este caso para cada monómero correspondiente se pueden observar diferentes señales de oxidación.

Los voltamperogramas de los monómeros **NN-2** y **NN-3** (Figura 36) muestran un entrecruzamiento del voltamperograma conocido como *loop* de nucleación. Sin embargo, no se observó un aumento en la intensidad de corriente con cada ciclo de polimerización, lo anterior puede deberse a la pasivación del electrodo durante el primer ciclo. Las películas de los electrodepositos obtenidos son de color amarillo (Figura 37) lo cual puede atribuirse al efecto de electrocromismo presente en polímeros conductores.

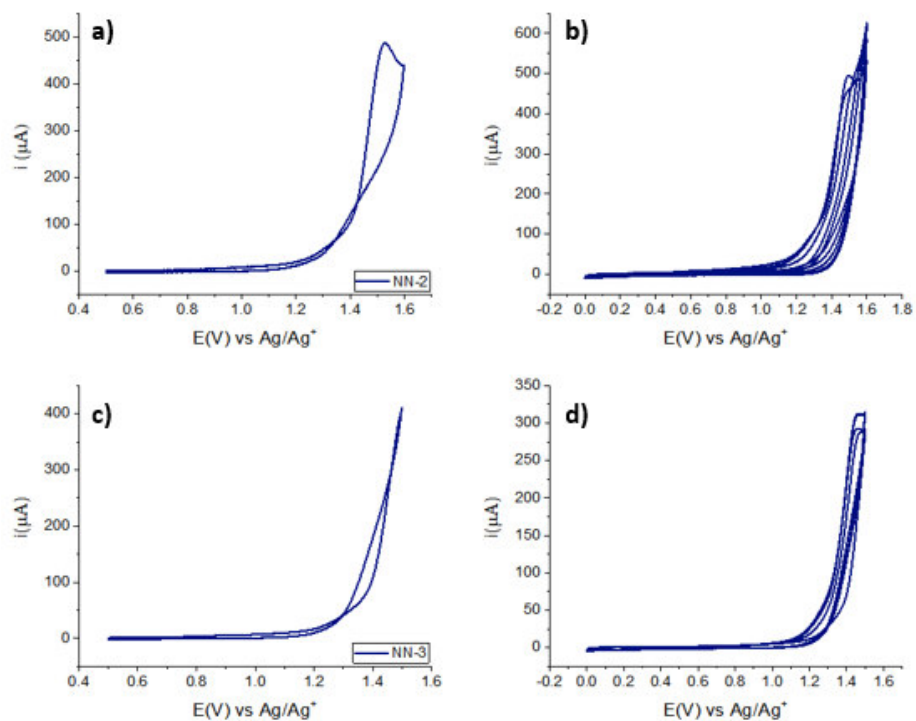


Figura 36. Voltamogramas de los monómeros **NN-2** y **NN-3** de 1 (a y c) y 5 (b y d) ciclos de polimerización, concentración de los monómeros 5 Mm y velocidad de barrido de 100 mV/s.

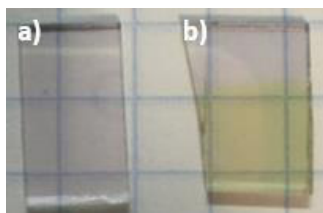


Figura 37. Fotografía de (a) un sustrato (ITO) limpio y (b) electrodeposición obtenida a partir del monómero **NN-3** después de 5 ciclos de polimerización.

Los voltamperogramas correspondientes a los monómeros **NS-2** y **NS-3** (Figura 38) no muestran un *loop* de nucleación, al igual que los monómeros **NN** tampoco se observó un aumento en la intensidad de corriente con cada ciclo de polimerización. Lo anterior puede significar dos cosas, el electrodo se pasiva desde el primer ciclo o no está ocurriendo polimerización del monómero y solo se está absorbiendo sobre la superficie del electrodo.

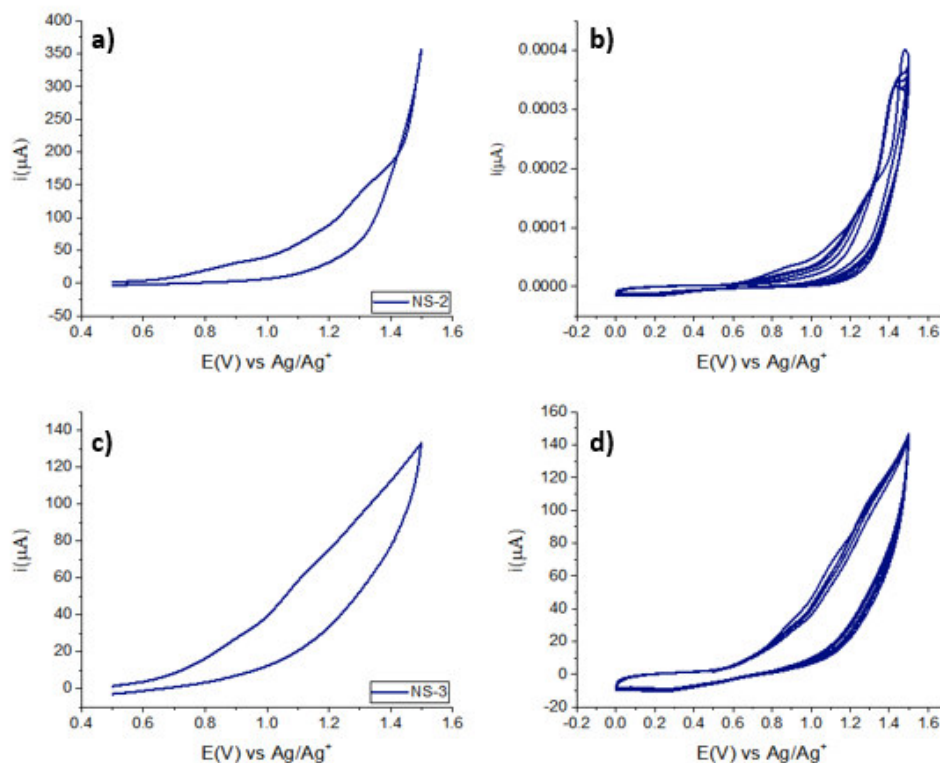


Figura 38. Voltamogramas de los monómeros **NS-2** y **NS-3** de 1 (a y c) y 5 (b y d) ciclos de polimerización, concentración de los monómeros 5 Mm y velocidad de barrido de 100 mV/s.

Los voltamperogramas correspondientes a los monómeros **NO-2** y **NO-3** (Figura 39) no muestran *loop* de nucleación, al igual que los monómeros NN, tampoco se observa un aumento en la intensidad de la corriente con cada ciclo de polimerización, lo anterior puede deberse a las razones expuestas para los monómeros **NS**.

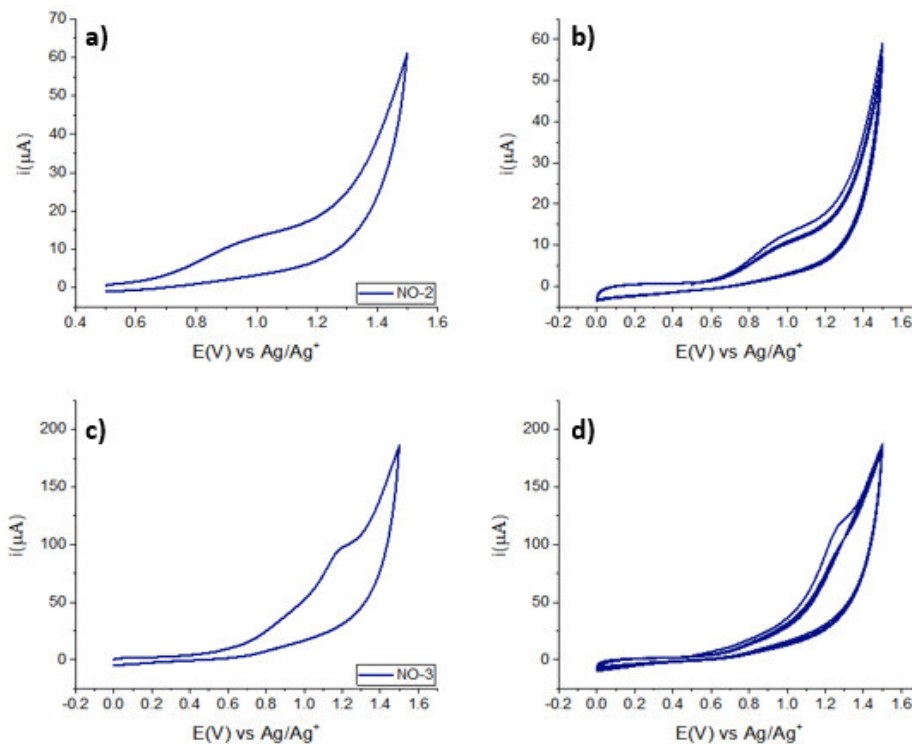


Figura 39. Voltamogramas de los monómeros NO-2 y NO-3 de 1 (a y c) y 5 (b y d) ciclos de polimerización, concentración de los monómeros 5 Mm y velocidad de barrido de 100 mV/s.

Conviene mencionar, que los experimentos de Espectrometría de Masas (MALDI-TOF) podría dar información útil sobre los electrodepósitos para saber si los monómeros polimerizan o solo se adsorben sobre la superficie del electrodo, dicha actividad queda pendiente por razones fuera de nuestro alcance.

2.2 Análisis por Microscopia de Fuerza Atómica de los electrodepósitos.

La caracterización morfológica de los electrodepósitos se llevó a cabo en un Microscopio de Fuerza Atómica (Modelo MultiView 2000, fabricante Nanonics). La rugosidad de los depósitos aumenta conforme aumenta el número de ciclos de polimerización (Figura 40), este comportamiento se observa en todos los casos (Figura 41).

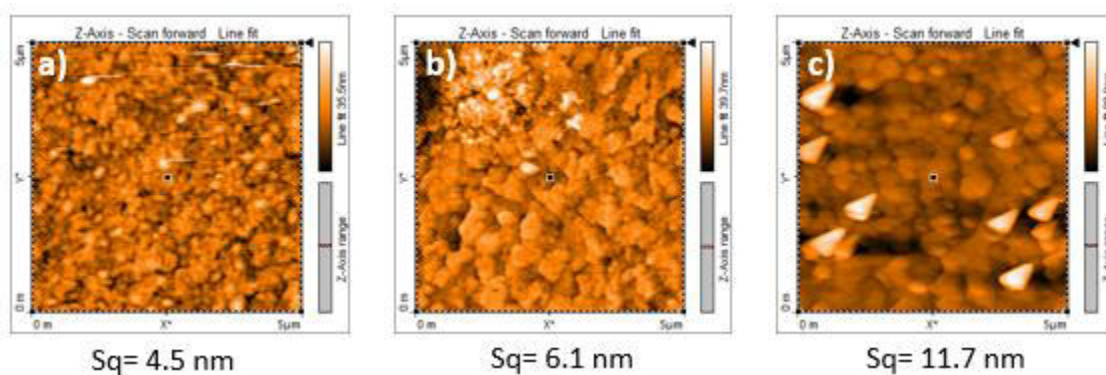


Figura 40. Imágenes de Microscopia de Fuerza Atómica de los electrodepósitos obtenidos a partir del monómero NN-3 para (a) 1 ciclo, (b) 5 ciclos y (c) 10 ciclos de polimerización.

Las imágenes muestran que los electrodepósitos son granulares, los valores de rugosidad obtenidos son relativamente bajos para tratarse de un método electroquímico ya que por lo general obtener películas con rugosidades bajas se logran con otro tipo de técnicas como spin coating.

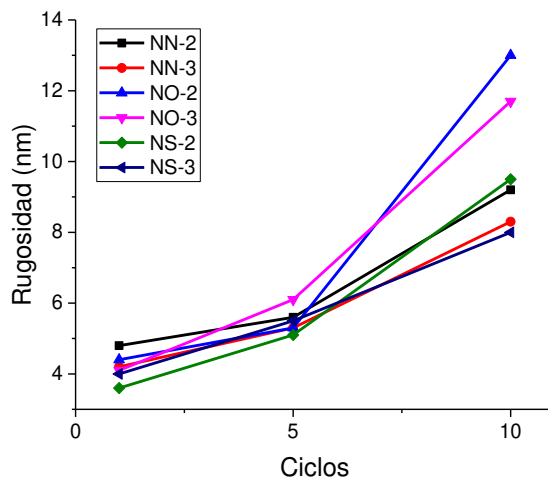
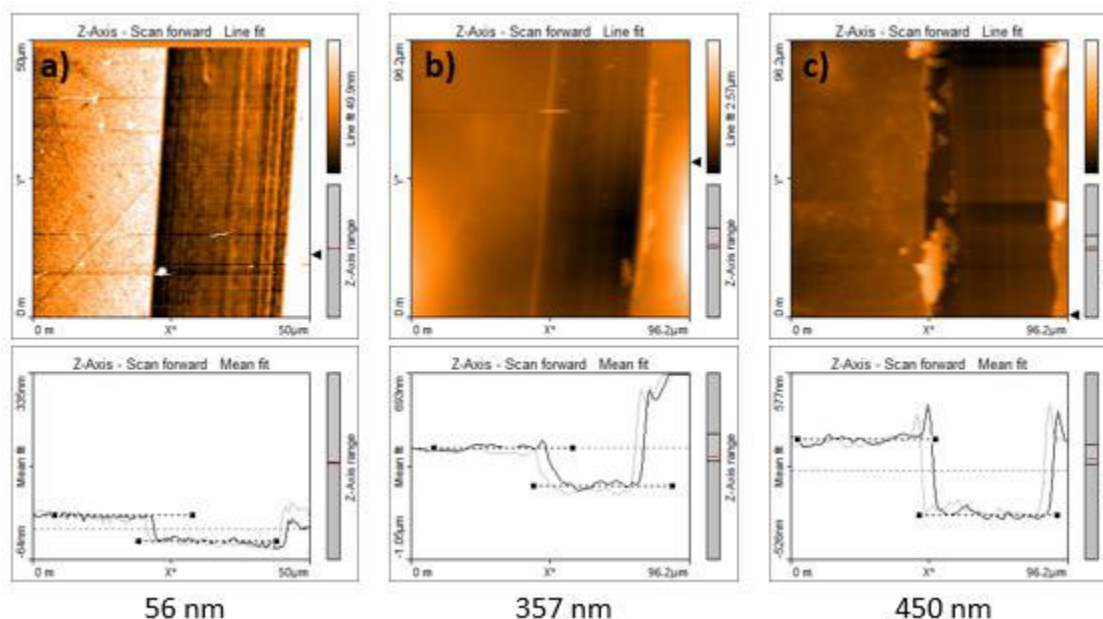


Figura 41. Variación de la rugosidad en función de los ciclos de polimerización.

El espesor de los electrodepósitos también aumenta conforme aumenta el número de ciclos de polimerización, este comportamiento era esperado puesto que con cada ciclo de polimerización existe una mayor cantidad de polímero sobre los sustratos.

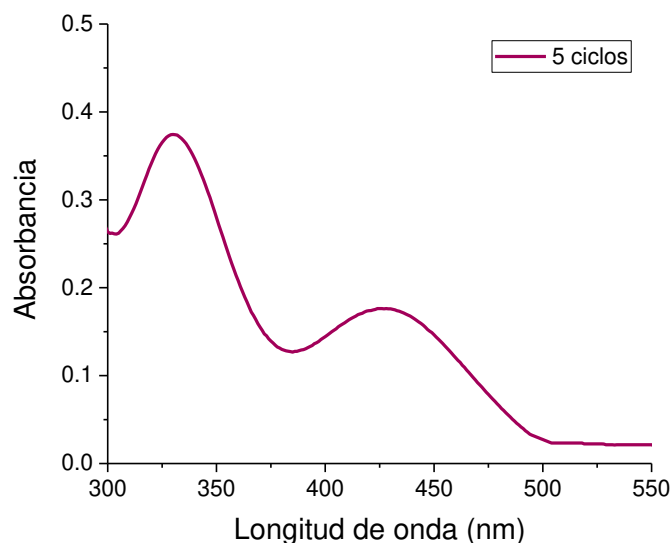
El espesor adecuado para una capa activa es de 40 nm, ya que de esta manera se asegura que los electrones pueden fluir libremente sin que existan pérdidas por recombinación, en este caso para el polímero **NN-3** sobrepasa este valor aún con solo un ciclo de polimerización (figura 42).



*Figura 42. Imágenes de AFM y el cálculo de espesores de los electrodepósitos obtenidos a partir del monómero **NN-3** para (a) 1 ciclo, (b) 5 ciclos y (c) 10 ciclos de polimerización.*

2.3 Caracterización óptica de las películas obtenidas por electrodepósito.

Las películas obtenidas por electropolimerización muestran absorción en la región ultravioleta y la región visible, hasta 500 nm. En los polímeros utilizados como capa activa, en una celda solar orgánica, absorben en toda la región ultravioleta y visible para maximizar la eficiencia del dispositivo, el espectro de absorción para el monómero **NO-3** (Figura 43) muestra que el polímero no es apto para ser utilizado como capa activa en una celda solar orgánica.



*Figura 43. Espectro de absorción UV-Vis de las películas obtenidas por electrodeposición del monómero **NN-3** a diferentes ciclos de polimerización.*

2.4 Caracterización de los monómeros derivados de piridilbenzo-(imida, oxa o tia)zol.

Caracterización estructural por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H .

Se muestra y se discute únicamente el espectro de ^1H del monómero **NS-2** (Figura 43). Entanto, los espectros de ^1H correspondientes al resto de los monómeros se muestran en anexos, las asignaciones se realizaron mediante Resonancia Magnética Nuclear de 1 y 2D.

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de **NS-3** (Figura 44) muestra señales propias del monómero, los protones a, b y c presentes en el anillo de tiofeno aparecen a 7.30, 6.98 y 7.35 ppm como doblete, triplete y multiplete respectivamente, los protones d, e y f presentes en el anillo de piridina aparecen a 7.26, 7.63 y 0.03 ppm como doblete, triplete y doblete, respectivamente. Finalmente, los protones presentes en el anillo de benzotiazol g, h, i y j aparecen a 7.81, 7.52, 7.50 y 7.95 ppm como doblete, multiplete, multiplete y doblete.

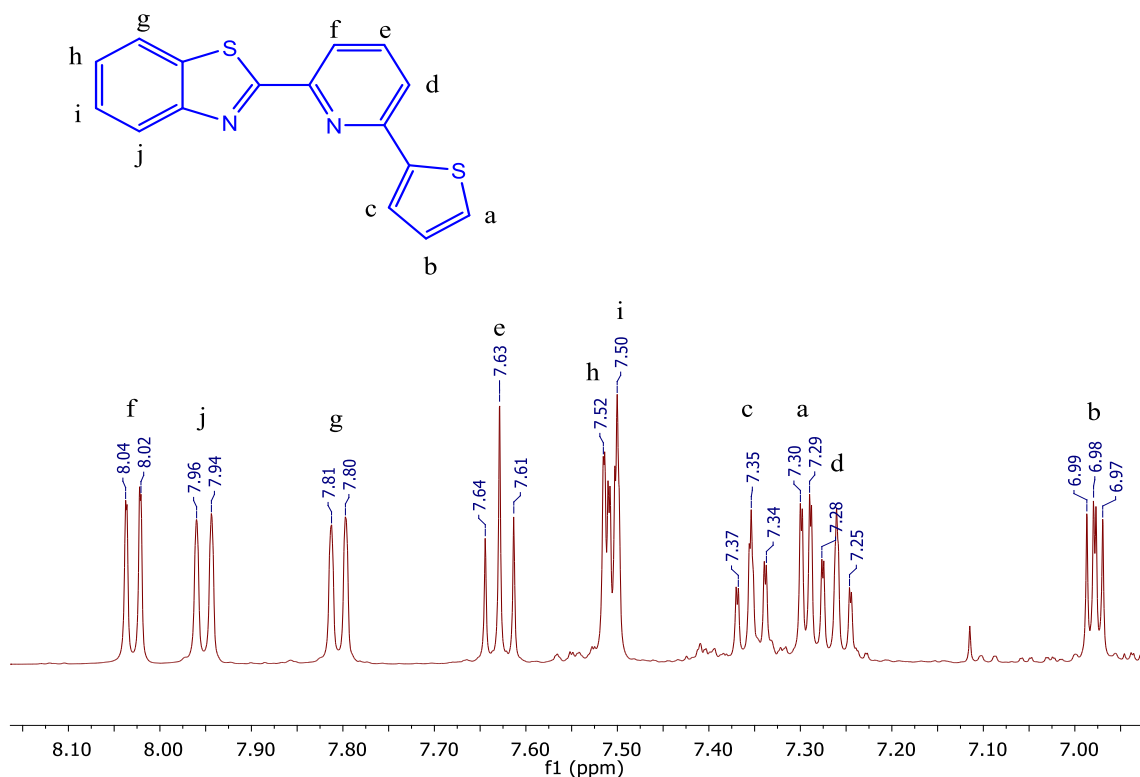


Figura 44. Espectro de RMN del ¹H del monómero NS-3, en CDCl₃.

Caracterización óptica por Espectroscopia Ultravioleta y Visible.

Los monómeros absorben en la región ultravioleta cuando se encuentran en solución (Figura 45, a), estas longitudes de onda de absorción son deformadas y ligeramente desplazadas hacia el rojo cuando los monómeros se encuentran en película (Figura 45, b).

Algunas de las películas no son transparentes como es el caso de los monómeros **NN-3** y **NO-3**, por esta razón su absorción no comienza en cero, el resto de las películas absorben ligeramente encima de cero, este comportamiento es típico por tratarse de películas.

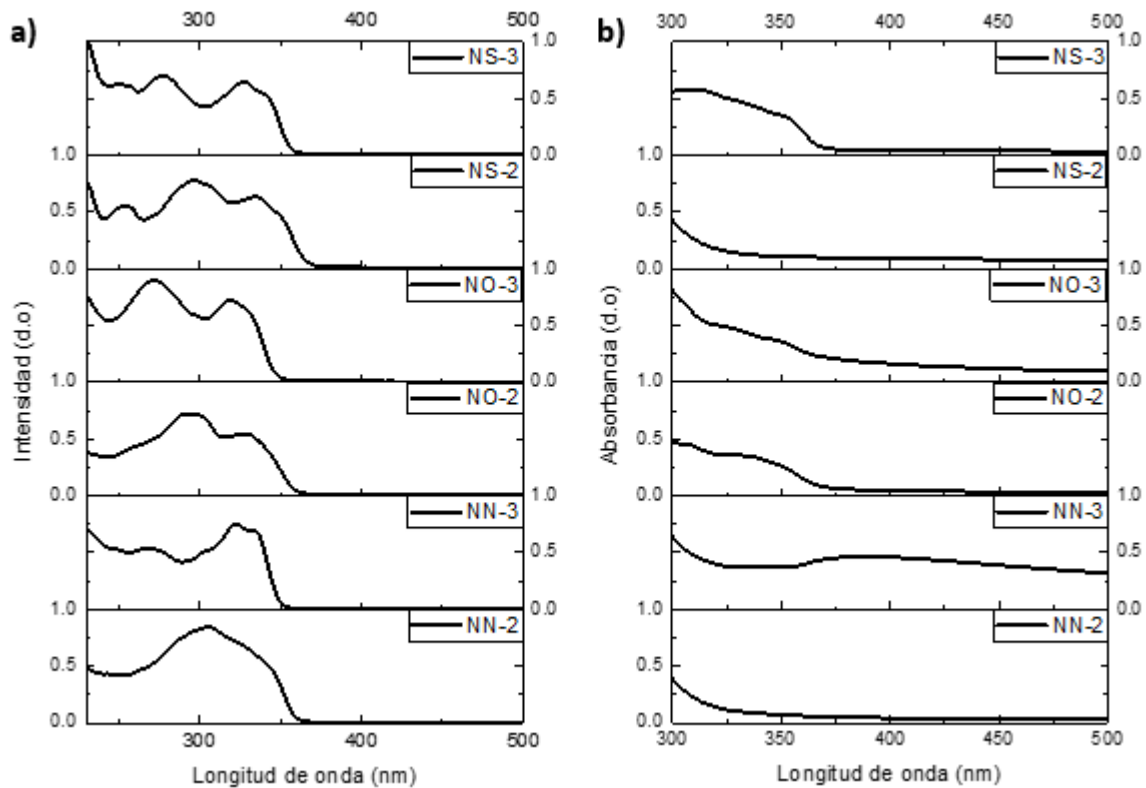


Figura 45. Espectros de absorción de los monómeros (a) en solución 0.1 mg/ml en DCM y (b) en película por spin coating 10 mg/ml, 2000 rpm.

Caracterización óptica por Fotoluminiscencia

Los monómeros derivados de piridilbenzo-(imida, oxa o tia)-zol presentan fluorescencia cuando se encuentran tanto en estado sólido (figura 46, a) como en solución (figura 46, b).

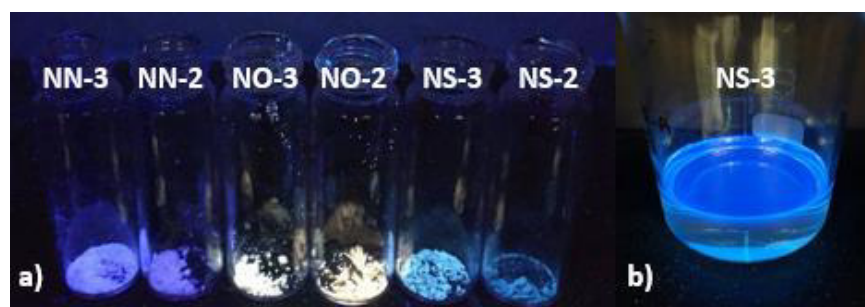


Figura 46. Fotografías de los monómeros irradiados con una lámpara UV a) en estado sólido y (b) monómero NS-3 en solución.

Los espectros de emisión (Figura 47) muestran que las longitudes de onda de emisión de los compuestos corresponden a los colores observados al ser irradiados bajo luz UV.

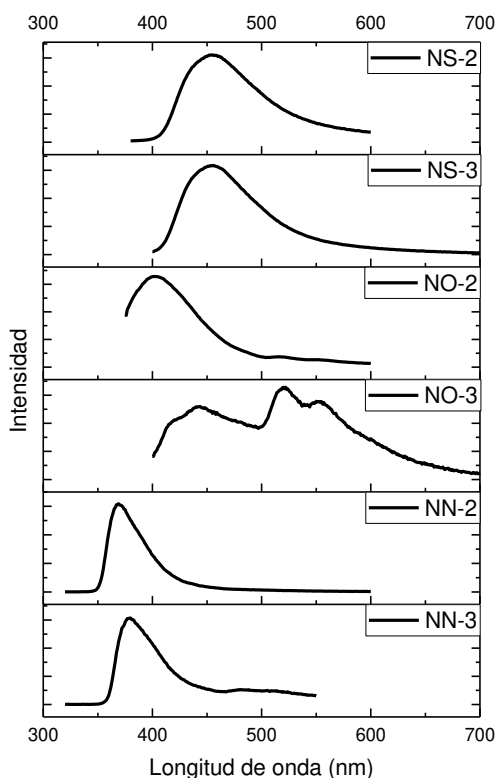


Figura 47. Espectros de fotoluminiscencia de los monómeros en solución, 1 mg/ml en DCM.

La longitud de onda de emisión difiere en cada monómero, lo que podría estar relacionado con el heteroátomo X (tabla 4) y la presencia de tiofeno dentro de la estructura.

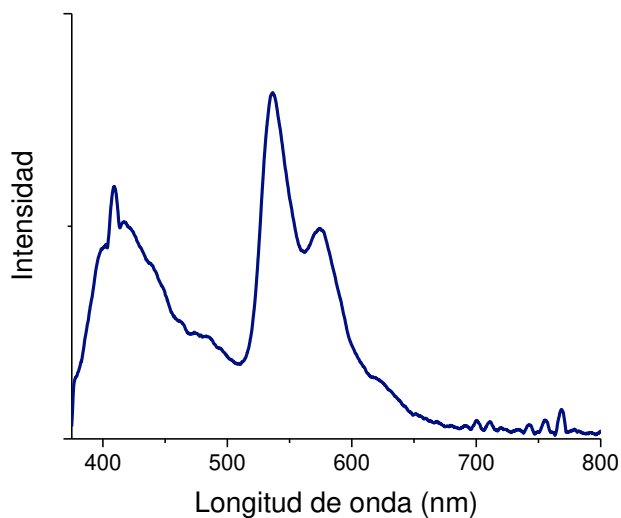
Tabla 4. Emisiones reportadas para 2-piridilbenzo(imida, oxa o tia)zol.

Compuesto	Estructura	λ de emisión	Referencia
2-piridilbenzoimidazol		390,450 nm	Inorganica. Chim. Acta. 2011, 371, 27-35.
2-piridilbenzoxazol		420 nm	J. Lumin. 2019, 208, 453-462.
2-piridilbenzotiazol		450 nm	Inorganica. Chim. Acta. 2005, 358, 2701-2710.

Propiedades de monómeros **NO-3**.

La caracterización óptica de películas de compuestos fluorescentes es de gran importancia sobre todo si resultan prometedores para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como los OLEDs, las emisiones en películas de los compuestos derivados de piridilbenzo-(imida, oxa o tia)-zol, evidencian al monómero **NO-3** por su emisión blanca convirtiéndolo en un excelente candidato como capa emisora en la fabricación de un diodo orgánico emisor de luz blanca (WOLED).

El espectro de fotoluminiscencia del monómero **NO-3** en película comprueba que se trata de luz blanca (Figura 48), se observan tres bandas de emisión, la primera banda alrededor de 420 nm (azul), la segunda en 540 nm (verde) y la tercera 580 nm (amarillo), la combinación de estas bandas es el resultado del blanco percibido.



*Figura 48. Espectro de fotoluminiscencia de una película del monómero **NO-3**, 10 mg/mL, 2000 rpm.*

2.5 Caracterización de un dispositivo OLED

El diagrama de niveles correspondiente al dispositivo OLED fabricado con configuración ITO/PEDOT:PSS/PVK:NO-3/TPBi/Ca-Ag (Figura 49) muestra que los electrones y huecos pueden ser inyectados desde sus respectivos electrodos (ITO y Ca-Ag), los huecos pasan del ITO hacia el HOMO del PEDOT:PSS debido a la diferencia de energía, esta reportado que existe una inyección eficiente de huecos entre estos materiales y los electrones pasan del Ca-Ag al LUMO del TPBi.

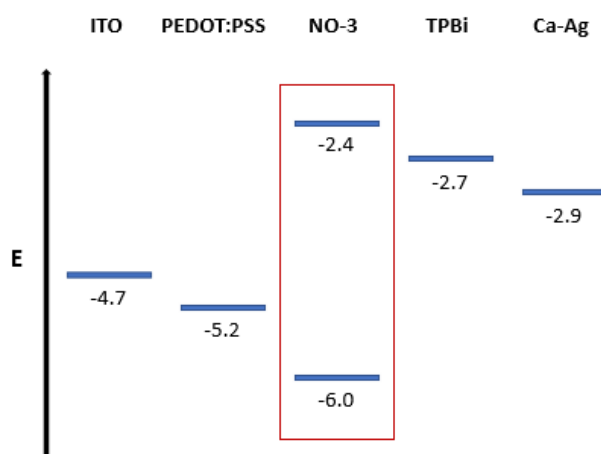


Figura 49. Diagrama de los niveles energéticos del WOLED con estructura ITO/PEDOT:PSS/PVK:NO-3/TPBi/Ca-Ag.

El dispositivo OLED presenta una curva J-V típica para un diodo (Figura 50), a partir de este grafico se puede determinar el voltaje umbral que permite el funcionamiento del dispositivo. Dicho valor de potencial corresponde al voltaje a partir del cual la corriente comienza a incrementarse rápidamente, para este WOLED el potencial umbral es de aproximadamente de 12.5 V. Se trata de un valor alto, este valor puede disminuir al reducir el espesor de la capa de PEDOT:PSS o variando los espesores de las diferentes capas que conforman el dispositivo.

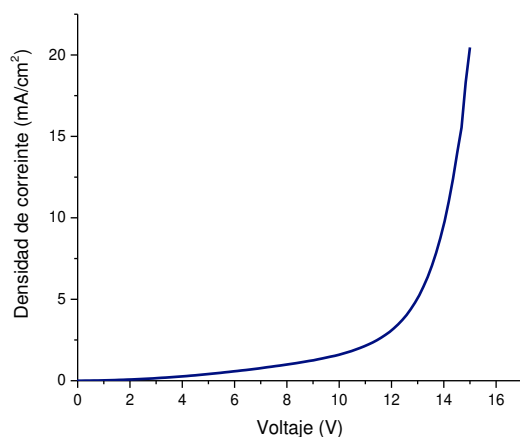
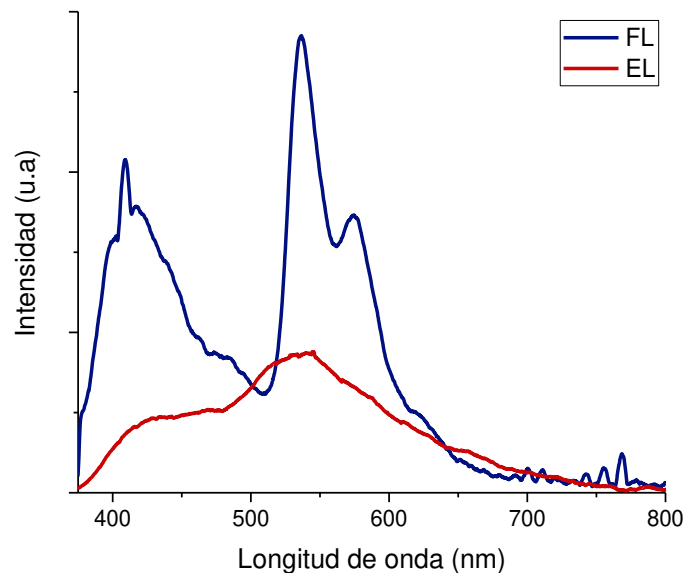


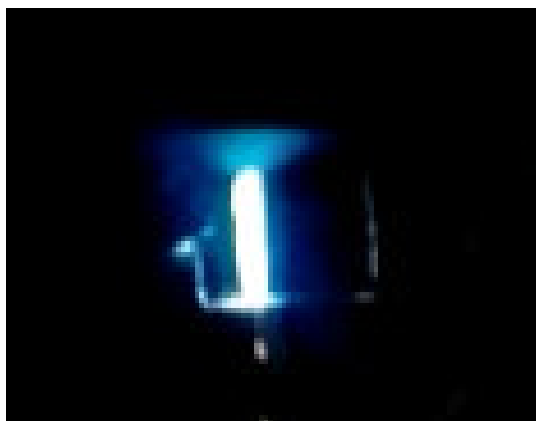
Figura 50. Curva J-V del dispositivo WOLED con configuración ITO/PEDOT:PSS/PVK:NO-3/TPBi/Ca-Ag.

Las bandas de emisión presentes en el espectro de electroluminiscencia se asemejan a las bandas de emisión del espectro de fotoluminiscencia (Figura 51), como ambos espectros coinciden, se asume que la emisión en este dispositivo se debe principalmente a la capa activa, es decir, en este WOLED la mayor parte de los electrones y huecos inyectados desde los electrodos se recombinan dentro de la capa de emisión constituida por el monómero **NO-3**.



*Figura 51. Espectros de Fotoluminiscencia de una película de monómero **NO-3** por spin coating, 10 mg/ml, 2000 rpm y Electroluminiscencia del dispositivo WOLED con configuración ITO/PEDOT:PSS/PVK:**NO-3**/TPBi/Ca-Ag.*

En ambos espectros se muestran bandas de emisión de un material que emite luz blanca, esto concuerda con el color emitido por el dispositivo al aplicarle un voltaje de encendido (Figura 52).



*Figura 52. Fotografía de electroluminiscencia de dispositivo WOLED con configuración ITO/PEDOT:PSS/PVK:**NO-3**/TPBi/Ca-Ag, voltaje de encendido de 11 V.*

2.6 Caracterización de chalconas.

Caracterización estructural por resonancia Magnético Nuclear.

Se muestra y se discute el espectro de RMN de ^1H correspondiente a la chalcona denotada como CT-2 (Figura 53), los espectros correspondientes a las chalconas restantes se muestran en anexos, la asignación se realizó mediante experimentos de RMN de 1 y 2D.

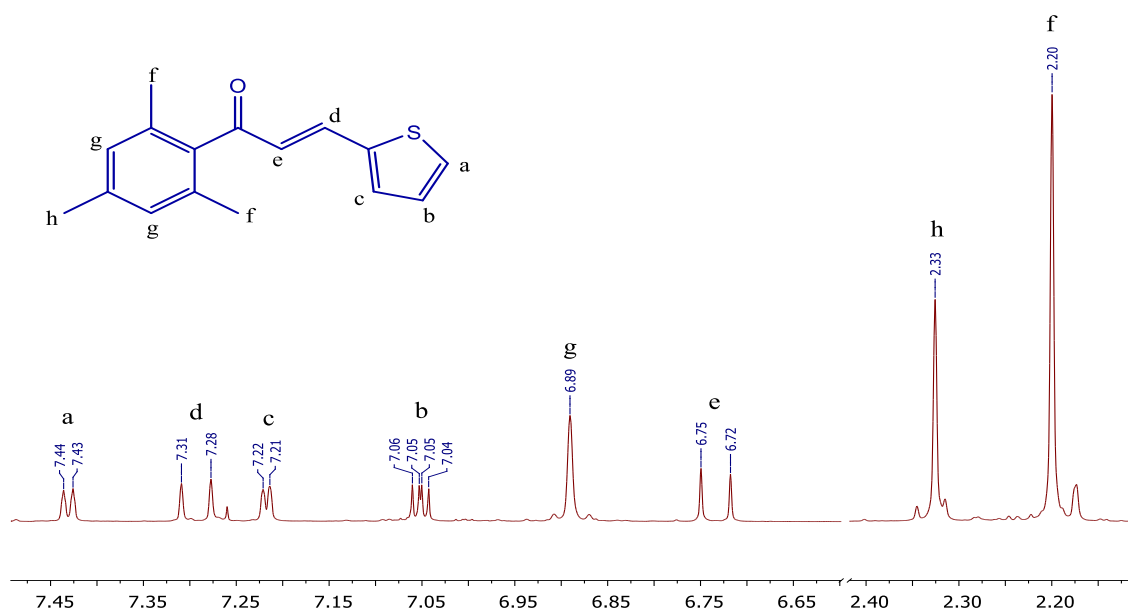


Figura 53. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H del monómero CT-2, en CDCl_3 .

Dentro del espectro podemos encontrar las señales correspondientes a los protones a, b y c del anillo de tiofeno que aparecen a 7.43, 7.05 y 7.21 ppm como doblete, multiplete y doblete respectivamente. En tanto, los protones olefínicos d y e aparecen a 7.29 y 6.73 ppm como dobletes bien definidos con constantes de acoplamiento de 16 Hz para ambos. Además, los protones metílicos f y h aparecen como singulete a 2.2 y 2.33 ppm, con valores de integrales para 6 y 3 protones respectivamente. Finalmente, los protones bencénicos aparecen como un singulete integrable para dos protones a 6.89 ppm.

8.6 Caracterización de pirazolinas

Caracterización estructural por Resonancia Magnético Nuclear.

En el espectro de RMN de ^1H correspondiente a la pirazolina denotada como **PT-3** (Figura 54) se observan señales características del compuesto las cuales fueron asignadas mediante experimentos de 1 y 2D.

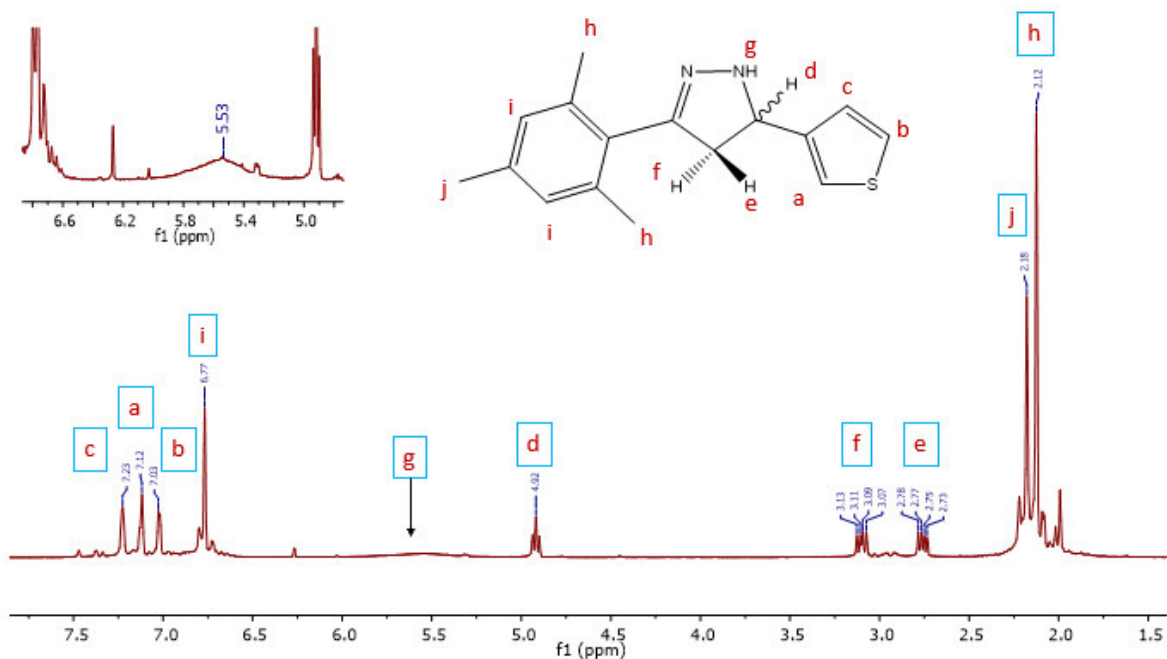


Figura 54. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H del monómero PT-3, 15 mg/ml en CDCl_3 .

En el espectro se pueden observar los protones del anillo de tiofeno a, b y c que aparecen a 7.12, 7.03 y 7.23 ppm como singulete, doblete y doblete respectivamente. Dentro del anillo de la pirazolina, el protón metínico d aparece a 4.92 ppm como un multiplete, los protones metilénicos e y f aparecen a 2.76 y 3.10 ppm como dobles de dobles y el protón g aparece a 5.53 ppm como un singulete ancho. Los protones metílicos d y j aparecen a 2.12 y 2.18 ppm como un singulete integrable para 6 y 3 protones, respectivamente. Finalmente, los protones i bencénicos aparecen 6.77 ppm como un singulete integrable para dos protones.

Caracterización óptica por espectroscopia Ultravioleta y Visible.

Las pirazolinas presentan absorción en el ultravioleta, todas absorben debajo de 400 nm a excepción de la pirazolina 6 (Figura 55), la región de absorción de estos compuestos les permite ser utilizados como transportadores de carga dentro de una celda solar orgánica ya que no interfiere con la absorción del donador el cual debe presentar absorción en la región Vis-IR.

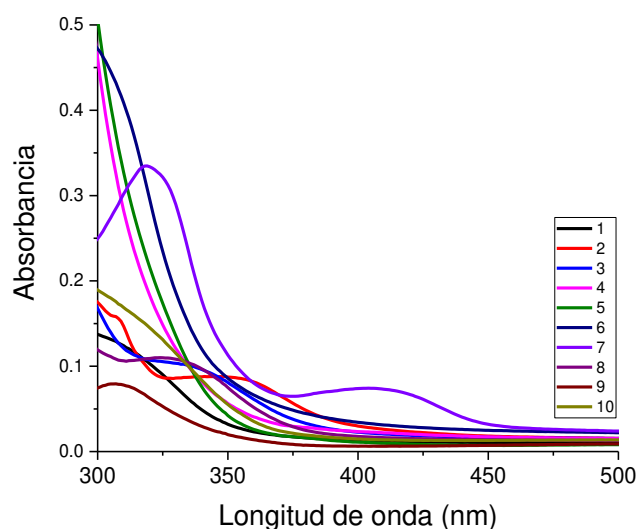


Figura 55. Espectros de absorción UV-Vis de pirazolinas, 1 mg/ml en cloroformo.

Las pirazolinas presentan fluorescencia tanto en solución como en película (Figura 56), al ser irradiadas bajo una lámpara ultravioleta.

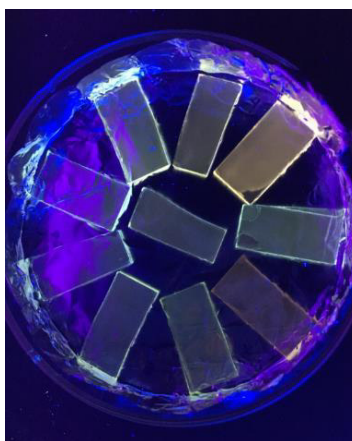


Figura 56. Fotografía de películas de pirazolinas por spin coating, 10 mg/ml, 2000 rpm irradiadas con una lámpara ultravioleta.

Las películas de pirazolinas son transparentes, algunas tienen valores de rugosidad bajos (2.2 nm) y otras películas lucen heterogéneas e incluso se observan poros provocando un incremento en la rugosidad (Figura 57). La formación de películas de calidad con rugosidades bajas son características de suma importancia en la elaboración de celdas solares orgánicas.

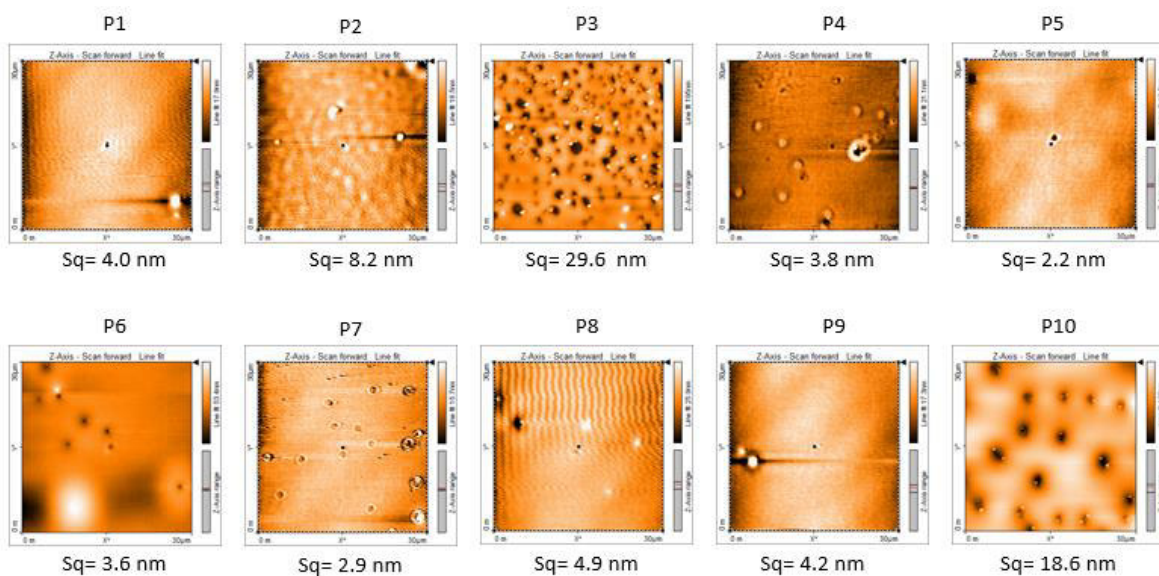


Figura 57. Imágenes de Microscopia de Fuerza Atómica de películas de pirazolinas, 10 mg/ml, 2000 rpm.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron diez nuevos monómeros derivados de tiofeno, con excelentes rendimientos y pureza (Figura 57).

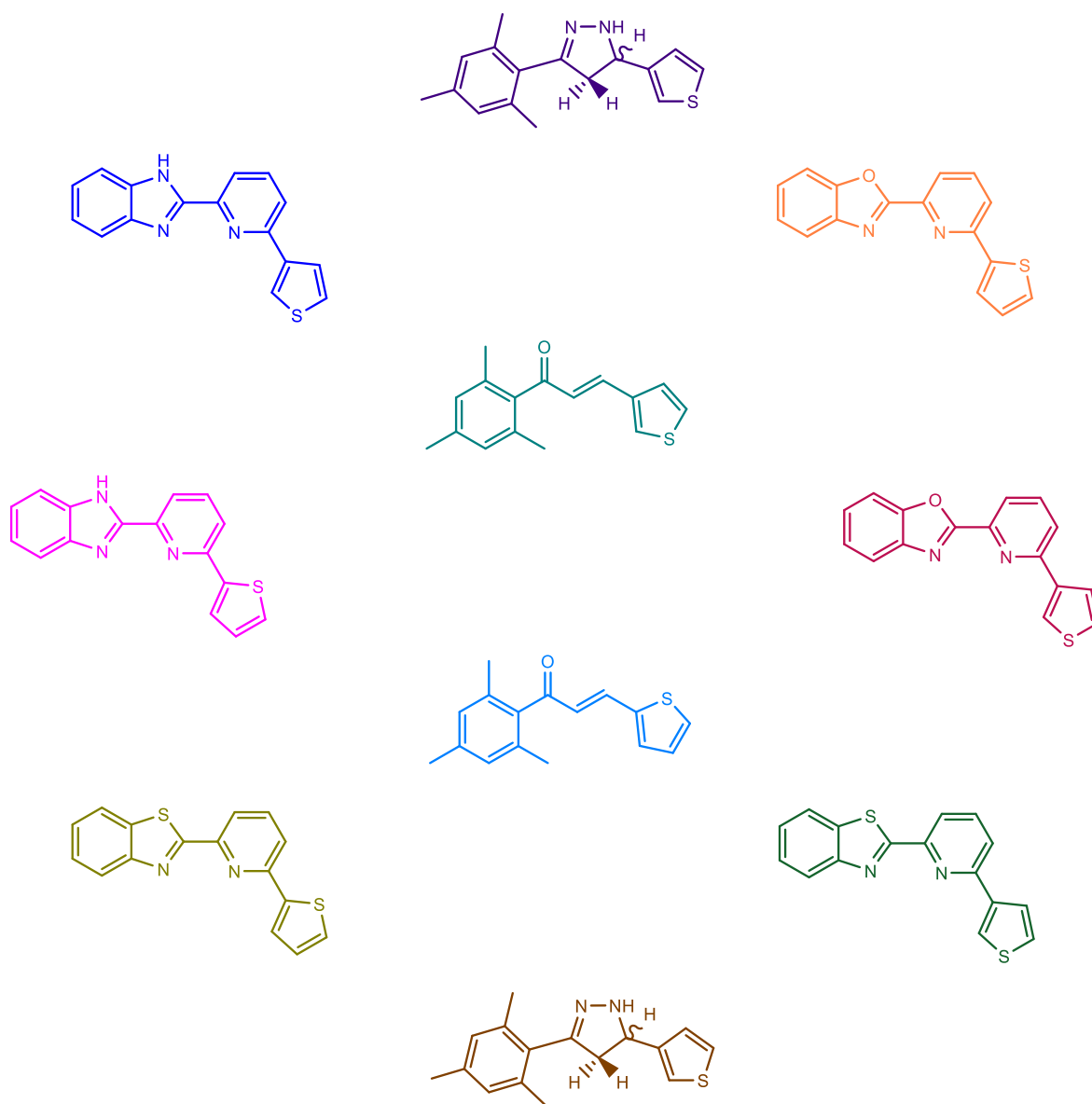


Figura 57. Estructuras de los nuevos compuestos derivados de tiofeno.

Los polímeros obtenidos por el método de electro-polimerización, a partir de los nuevos **NN**, **NO** y **NS-**, independientemente de la posición del anillo de tiofeno, carecen de las propiedades ópticas adecuadas para ser utilizados como capa activa en una celda solar orgánica, bajo las condiciones experimentales estudiadas. Digno de mencionar, las técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica permitieron generar películas con rugosidades bajas y espesores controlados (3-5 nm).

El monómero **NO-3** es una molécula emisora de luz blanca que al igual que las moléculas de doble emisión puede utilizarse como capa emisora dentro de un WOLED. Dicho dispositivo, posee una configuración de tipo ITO/PEDOT:PSS/PVK:**NO-3**/TPBi/Ca-Ag, teniendo un voltaje de encendido alto que puede ser modificado variando el espesor de las capas que lo conforman.

BIBLIOGRAFÍA

1. Elschner, A. *et al.* *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*; Taylor and Francis Group: London, 2011.
2. Li, C.; Bai, H.; Shi, G. Conducting Polymer Nanomaterials: Electrosynthesis and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2397–2409.
3. Hai, T.; Kim, Y.; Yoon, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers (Basel)*. **2017**, *9*.
4. Shi, Y.; Peng, L.; Ding, Y.; Zhao, Y.; Yu, G. Nanostructured Conductive Polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6684–6696.
5. Soyleyici, H. C. Electrochromic Properties of Multifunctional Conductive Polymer Based on Naphthalene. *Opt. Mater.* **2019**, *90*, 208–214.
6. Yan, S.; Dong, Y.; Li, W.; Chen, L.; Dai, Y.; Ren, N.; Wu, Y.; Zhang, Y.; Zhang, C. Electrochemical and Electrochromic Properties of Bilayer Polymer Films Prepared by Electrochemical Polymerization Based on Star-Shaped. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 9566–9573.
7. Kumar, D.; Sharma, R. C. Advances in Conductive Polymers. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 1053–1060.
8. Costa, C.; Farinhas, J.; Avó, J.; Jorge Morgado, J.; Galvão, A. M.; Charas, A. Structural Dependence of the Optical Properties of Narrow Band Gap Thiophene-thiadiazoloquinoxaline Derivatives and their Application in Organic Photovoltaic Cells. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 5202–5213.
9. Amborski, L. E.; Pon, E. I. Structural Dependence of the Electrical Conductivity of Polyethylene Terephthalate ". *J. Polym. Sci.* **1962**, *62*, 331–346.
10. Miillen, K.; Street, P. The Desing and Synthesis of a Novel TTF-Thiophene Monomer. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 345–346.
11. Son, H.; Han, W.; Lee, K.; Jung, H.; Lee, C.; Ko, J.; Kang, S. Electrochemical Deposition of End-Capped Triarylamine and Carbazole Dendrimers: Alternate Technique for the Manufacture of Multilayer Films. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5811–5813.
12. Jiang, C.; Chen, G.; Wang, X. High-Conversion Synthesis of Poly (3 , 4-ethylenedioxythiophene) by Chemical Oxidative Polymerization. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 1968–1971.
13. Laforgue, A.; Simon, P.; Fauvarque, É. Chemical Synthesis and Characterization of Fluorinated Polyphenylthiophenes: Application to Energy Etorage. *Synth. Met.* **2001**, *123*, 311–319.

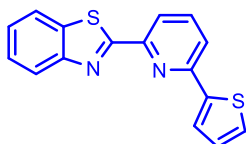
14. Maricela, C. <http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/publicados/choy.pdf>.
15. Fazzi, D.; Fabiano, S. Polarons in p-Conjugated Ladder-Type Polymers: a Broken Symmetry Density Functional Description. *J. Mater. Chem. C*. **2019**, *7*, 12876-12885.
16. Gregory, M. Spectroscopy of Polarons, Bipolarons, and Excitons in Semiconducting Polymers. Los Angeles, California, 2020.
17. Suzuki, A. Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147–168.
18. Arafa, W.; Arafa, A. Sustainable Catalytic Process with a High Eco-scale Score for the Synthesis of Novel Series of Bischalcones through Claisen – Schmidt Condensation. *J. Heterocyclic.Chem.* **2017**, *55*, 456–464.
19. Lior, N. Energy Resources and Use: The Present Situation and Possible Paths to the Future. *Energy*. **2008**, *33*, 842–857.
20. Cerdán, A.; López, T.; Esparza, D.; Zarazúa, I.; De la Rosa, E.; Fuentes, R.; Alatorre, A.; Sánchez, A.; Torres, A.; Jin Z. Photovoltaic Properties of Multilayered Quantum Dot/Quantum Rod-Sensitized TiO₂ Solar Cells Fabricated by SILAR and Electrophoresis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18590–18599.
21. Fahrenbruch, A.; Bube, R. *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion*. New York, London, 1983.
22. Estela, F. N.; Enrique, F. J. *Física Moderna*. 2007.
23. Green, M. A. Thin-Film Solar Cells : Review of Materials, Technologies and Commercial Status. *J. Mater. Sci.* **2007**, *18*, 15–19.
24. Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. Organic Solar Cells : An Overview. *J. Mater. Res. Soc.* **2004**, *7*, 1924–1945.
25. Mithil, Z.; Rishabh, K.; Hansika, G.; Madhulika, K.; Goswami, P.; Kerawalla, M. Recent Developments in Organic Polymers Based- Photovoltaic Cells Recent Developments in Organic Polymers Based- Photovoltaic Cells. *Int. J. Eng. Sci.* **2016**, *4*, 1–14.
26. Tyagi, V. V.; Rahim, N. A.; Rahim, N. A.; Selvaraj, J. A. Progress in Solar PV Technology : Research and Achievement. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *20*, 443–461.
27. Nayak, P. K.; Mahesh, S.; Snaith, H. J.; Cahen, D. Photovoltaic Solar Cell Technologies: Analysing the State of the Art. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 269–285.
28. Reza, A.; Hassan, M.; Jamsab, S. Classification and Comparison of Maximum Power Point Tracking Techniques for Photovoltaic System : A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *19*, 433–443.

29. Ratier, B.; Nunzi, M. Organic Solar Cell Materials and Active Layer Designs-Improvements with Carbon Nanotubes : A review. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 342-354.
30. Wright, M.; Uddin, A. Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells: A Comparative Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2012**, *107*, 87–111.
31. Kim, Y.; Sachse, C.; Machala, M.; May, C.; Meskamp, L.; Leo, K. Highly Conductive PEDOT : PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1076–1081.
32. Gasparini, N. The Role of the Third Component in Ternary Organic Solar Cells. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 229–242.
33. Kumavata P.; Sonarb, P.; Dalala, D. An Overview on Basics of Organic and Dyes Sensitized Solar Cells, Their Mechanism and Recent Improvement. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *78*, 1262–1287.
34. Ramki, K.; Venkatesh, N.; Sathiyam, G.; Thangamuthu, R.; Sakthivel, P. A Comprehensive Review on the Reasons Behind Low Power Conversion Efficiency of Dibenzo Derivatives Based Donors in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Org. Electron.* **2019**, *73*, 182–204.
35. Servaites, J. D.; Ratner, A.; Marks, T. J. Organic Solar Cells: A New Look at Traditional Models. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4410–4422.
36. Wilson, E. *Fabricación y Caracterización de Diodo Emisor de Luz Blanca Orgánico*. Tesis de maestría, Centro de Investigaciones en Óptica, Leon, Gto., 2016.
37. Tang, C.; Vanslyke, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
38. Friend, R.; Gymer, R.; Holmes, A.; Burroughes, J.; Marks, R.; Taliani, C.; Bradley, D.; Dos Santos, D.; Bredas, J.; Logdlund, M.; Salaneck, W. Electroluminescence in Conjugated Polymers. *Nature.* **1999**, *397*, 121–128.
39. Yeo, Y. W.; Cho, K. H.; Kim, J. Y.; Choi, K. C. Simulation of Surface Plasmon Coupled Conjugate Polymer for Polymer Light-Emitting Diodes. *J. Disp. Technol.* **2012**, *8*, 65–69.
40. Kima, C.; Yoona, J.; Choia, S.; Jeonga, C.; Kima, H.; Jeonga, J.; Kimb, S.; Leeb, H.; Wooa, H.; Kwonb, J.; Choa, M.; Choia, D. Blue-Emitting Dendritic Molecule with Dual Functionality as Host and Dopant for Solution-Processed white OLEDs with Red-Emitting Material. *Synth. Met.* **2019**, *258*, 116–198.
41. Borrego, A. Tecnologia OLED. <http://oledjuniostr2012.blogspot.com/p/tipos-de-oled.html> (2012).
42. Mostafa, O. & Hanady, H. *Electrical and Optical Characterization of SMOLED and PLED*,

- 2016.
43. Chen, Y. Review of Recent Progress in Multilayer Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes. *J. Photonics Energy*. **2015**, *5*, 57611–57628.
 44. Kalyani, N. T.; Dhoble, S. J. Organic Light Emitting Diodes : Energy Saving Lighting Technology: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 2696–2723.
 45. Huo, J.; Wang, H.; Li, S.; Shi, H.; Tang, Y. Design and Development of Highly Efficient Light-Emitting Layers in OLEDs with Dimesitylboranes : An Updated Review. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1–15.
 46. Leo, K. White Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescent Tube Efficiency. *Nature*. **2009**, *459*, 234–239.
 47. Duggal, A.; Shiang, J.; Heller, C.; Foust, D. Organic Light-Emitting Devices for Illumination Quality White Light. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *80*, 3470–3472.
 48. Chang, C.; Chen, C.; Wua, C.; Chang, S.; Hung, J.; Chi, Y. High Color Rendering Pure White Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices Employing Only two Complementary Colors. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 266–272.
 49. Wang, K.; Shi, Y.; Zheng, C.; Liu, W.; Liang, K.; Li, X.; Zhang, M.; Lin, H.; Tao, S.; Lee, C.; Ou, X.; Zhang, X. Control of Dual Conformations : Developing TADF Emitters for Highly Efficient Single-Emitter White Organic-Light Emitting Diodes. *Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10*, 31515–31525.
 50. Quirino, W.; Teixeira, K.; Legnani, C.; Calil, V.; Messer, B.; Neto, O.P.; Pacheco, M.; Cremona, M. Improved Multilayer OLED Architecture Using Evolutionary Genetic Algorithm. *Thin Solid Films.* **2009**, *518*, 1382–1385.
 51. Li, C.; Liang, J.; Liang, B.; Li, Z.; Cheng, Z.; Yang, G.; Wang, Y. An Organic Emitter Displaying Dual Emissions and Efficient Delayed Fluorescence White OLEDs. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *1801667*, 1–7.
 52. Zhang, Z.; Chen, Y.; Hung, W.; Tang, W.; Hsu, Y.; Chen, C.; Meng, F.; Chou, P. Control of the Reversibility of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Reaction : Host-Polarity Tuning White Organic Light Emitting Diode on a New Thiazolo [5 , 4 - d] thiazole ESIPT System. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8815–8824.
 53. Hamanaka, V. N.; Salsberg, E.; Fonseca, F. J.; Aziz, H. Investigating the Influence of the Solution-Processing Method on the Morphological Properties of Organic Semiconductor Films and their Impact on OLED Performance and Lifetime. *Org. Electron.* **2019**, *78*, 105509.
 54. Ong, T.; Ong, G.; Kee, Y.; Yap, S.; Tou, T. Optimisation of Graded-Mixed Transport

- Organic Light Emitting Diode Via Mixed-Source Thermal Evaporation Technique. *Microelectron. Eng.* **2019**, *213*, 62–68.
55. Tam, B. S. T.; Dong, S.; Tang, C. W. Blue OLEDs Fabricated by Close-Space Sublimation. *Symp. Dig. Tech. Pap.* **2019**, *50*, 153–156.
56. Posada, P. C.; Gil, J. M. *Fundamentos de la tecnología OLED*, 2008.
57. Lozano, L. A. *Development of efficient OLEDs based on low molecular weight molecules by using evaporated cathodes under 2 atmosphere*. Tesis de maestría, 2016.
58. Zhang, L.; Li, Z.; Zhang, Y.; Paau, M.C.; Hu, Q.; Gong, X.; Shuang, S.; Dong, C.; Peng, X.; Choi, M. *Talanta.* **2015**, *131*, 632-639.
59. Ajantha, J.; Varathan, E.; Bharti, V.; Subramanian, V., Easwaramoorthi, S.; Chandbcd, S. Photophysical and Charge Transport Properties of Pyrazolines. *RSC. Adv.* **2015**, *6*, 786–795.
60. Ramkumar, V.; Kannan, P. Highly Fluorescent Semiconducting Pyrazoline Materials for Optoelectronics. *Opt. Mater. (Amst).* **46**, 605–613 (2015).
61. Kalinowski, J. Optical Materials for Organic Light-Emitting Devices. *Opt. Mater.* **2008**, *30*, 792–799.
62. Kayser, L. V.; Lipomi, D. J. Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT : PSS. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1006133.
63. Yu, J.; Wang, N.; Zang, Y.; Jiang, Y. Organic Photovoltaic Cells Based on TPBi as a cathode buffer layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2011**, *95*, 664–668.

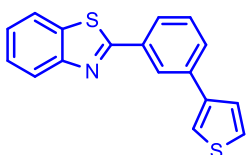
ANEXOS



Compuesto NS-2.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 6.9(t, 1¹H); 7.26(d, 1¹H); 7.30(d, 1¹H); 7.35(m, 1¹H); 7.50(m, 1¹H); 7.52(m, 1¹H); 7.63(t, 1¹H); 7.80(d, 1¹H); 7.95(d, 1¹H); 8.03(d, 1¹H) ppm.

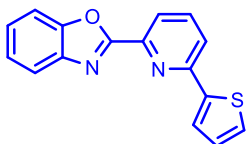
RMN ¹³C (CDCl₃) δ= 118.6, 120.1, 122.1, 123.7, 125.4, 125.7, 126.3, 128.2, 128.4, 136.5, 137.8, 144.0, 151.0, 152.5, 154.4, 169.7 ppm.



Compuesto NS-3.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 7.16(t, 1¹H); 7.43(m, 1¹H); 7.47(d, 1¹H); 7.51(m, 1¹H); 7.70(m, 1¹H); 7.73(s, 1¹H); 7.84(t, 1¹H); 7.97(d, 1¹H); 8.10(d, 1¹H); 8.20(d, 1¹H) ppm.

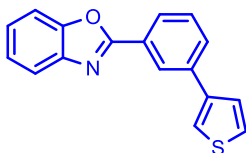
RMN ¹³C (CDCl₃) δ= 118.7, 121.8, 122.4, 123.8, 124.5, 125.8, 126.4, 126.5, 126.7, 132.4, 138.0, 141.6, 151.2, 153.5, 154.6, 170.3 ppm.



Compuesto NO-2.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 7.16(t, 1¹H); 7.41(m, 2¹H); 7.47(d, 1¹H); 7.70(d, 1¹H); 7.74(d, 1¹H); 7.29(d, 1¹H); 7.85(d, 1¹H); 7.88(d, 1¹H); 7.22(d, 1¹H) ppm.

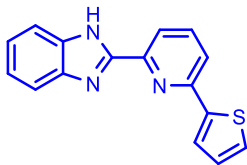
RMN ¹³C (CDCl₃) δ= 111.6, 120.9, 121.0, 121.9, 125.1, 125.9, 126.2, 128.4, 128.6, 137.9, 142.1, 144.1, 146.2, 151.4, 153.5, 161.7 ppm.



Compuesto NO-3.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 7.41(m, 1¹H); 7.44(m, 1¹H); 7.68(m, 1¹H); 7.75(d, 1¹H); 7.79(m, 1¹H); 7.85(m, 1¹H); 7.89(s, 1¹H); 7.91(d, 1¹H); 7.10(m, 1¹H); 8.23(d, 1¹H) ppm.

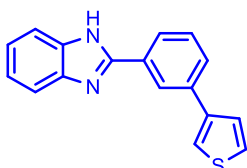
RMN ¹³C (CDCl₃) δ= 111.5, 120.9, 121.8, 122.4, 125.0, 125.1, 126.2, 126.6, 126.7, 138.0, 141.6, 142.1, 146.2, 151.3, 154.4, 162.0 ppm.



Compuesto NN-2.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 7.15(t, 1¹H); 7.32(m, 2¹H); 7.46(d, 1¹H); 7.56(m, 1¹H); 7.67(m, 1¹H); 7.70(d, 1¹H); 7.84(d, 1¹H); 7.84(d, 1¹H); 7.86(d, 1¹H); 7.27(d, 1¹H); 10.41(s, 1¹H) ppm.

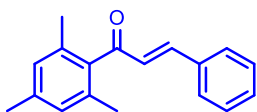
RMN ¹³C (CDCl₃) δ= 111.5, 119.8, 120.5, 123.0, 125.3, 125.5, 128.2, 128.5, 132.3, 133.9, 138.2, 144.4, 144.7, 148.0, 150.7, 152.4 ppm.



Compuesto NN-3.

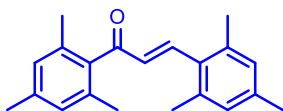
RMN ¹H (CDCl₃) δ= 7.30(m, 1¹H); 7.32(m, 1¹H); 7.44(dd, 1¹H); 7.52(m, 1¹H); 7.67(d, 1¹H); 7.76(m, 1¹H); 7.85(d, 1¹H); 7.86(s, 1¹H); 8.0(m, 1¹H); 8.32(d, 1¹H); 10.65(s, 1¹H) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃) δ= 111.5, 119.8, 121.4, 124.4, 126.5, 126.8, 128.7, 128.4, 132.2, 132.3, 132.4, 138.2, 141.8, 148.1, 151.6, 153.3 ppm.



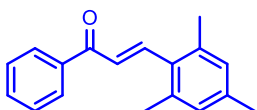
Compuesto C1.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 2.21(s, 6¹H); 2.34(s, 3¹H) ppm; 6.90(s, 2¹H); 6.95(d, J= 16.2, 1¹H); 7.20(d, J= 16.2, 1¹H); 7.38(s, 1¹H); 7.40(m, 2¹H); 7.51(m, 2¹H) ppm.



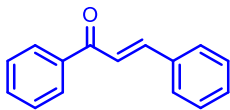
Compuesto C2.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 2.24(s, 6¹H); 2.26(s, 6¹H); 2.27(s, 3¹H); 3.31(s, 3¹H); 6.55(d, J=16.6, 1¹H); 6.88(m, 2¹H); 7.39(d, J=16.6, 1¹H) ppm.



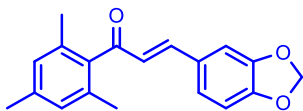
Compuesto C3.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 7.42(m, 2¹H); 7.43(m, 1¹H); 7.50(m, 2¹H); 7.54(d, J=15.7 Hz, 1¹H); 7.59(m, 2¹H); 7.65(m, 2¹H); 7.83(d, J= 15.7, 2¹H); 8.03 (m, 2¹H) ppm.



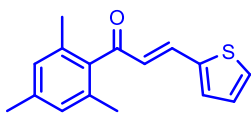
Compuesto C4.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 7.42(m, 2¹H); 7.50(s, 1¹H); 7.51(s, 1¹H); 7.59(m, 2¹H); 7.54(d, J=15.7 Hz, 1¹H).7.59(m, 2¹H); 7.65(m, 2¹H); 7.83(d, J= 15.7, 2¹H) ppm.



Compuesto C5.

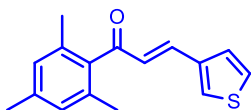
RMN ¹H (CDCl₃) δ= 2.18(s, 6¹H); 2.32(s, 3¹H); 6.0(s, 2¹H); 6.76(m, 2¹H); 6.79(d, J= 16.1 Hz, 1¹H); 6.88(s, 2¹H); 6.94(d, 1¹H); 7.04(s, 1¹H); 7.09(d, J= 16.1 Hz, 1¹H) ppm.



Compuesto CT2.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 2.18(s, 6¹H); 2.32(s, 3¹H); 6.0(s, 2¹H); 6.76(m, 2¹H); 6.79(d, J= 16.1 Hz, 1¹H); 6.88(s, 2¹H); 6.94(d, 1¹H); 7.04(s, 1¹H); 7.09(d, J= 16.1 Hz, 1¹H) ppm.

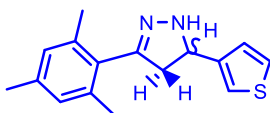
RMN ¹H (CDCl₃) δ= 19.5, 21.3, 127.5, 128.6, 129.8, 132.9, 134.5, 137.2, 138.6, 139.1, 140.0, 200.9 ppm.



Compuesto CT3.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 7.33(s, 1¹H); 7.46(d, 1¹H); 7.35(d, 1¹H); 6.75(d, J= 16, 1¹H); 7.16(d, J= 16, 1¹H); 2.19(s, 6¹H); 6.89(s, 2¹H); 2.32(s, 3¹H) ppm.

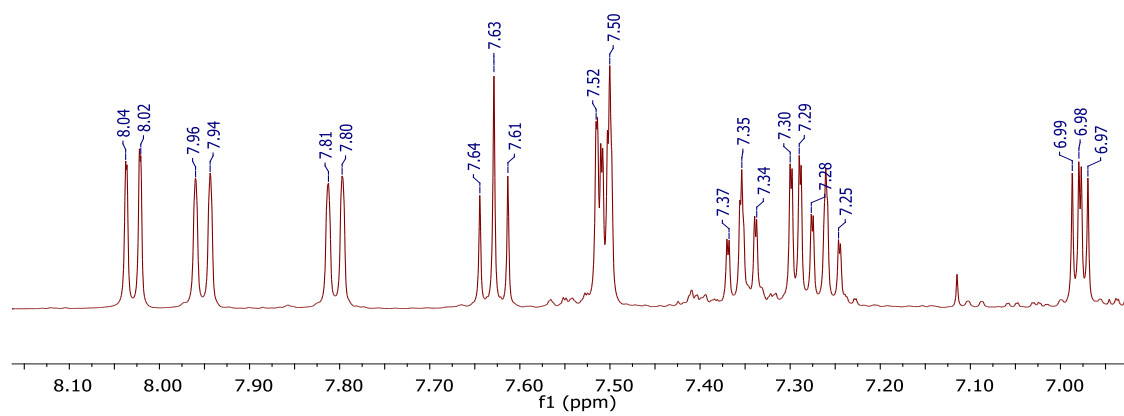
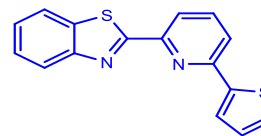
RMN ¹H (CDCl₃) δ= 19.5, 21.4, 125.5, 127.4, 128.6, 129.4, 134.4, 137.3, 138.9, 138.6, 140.3, 201.9 ppm.



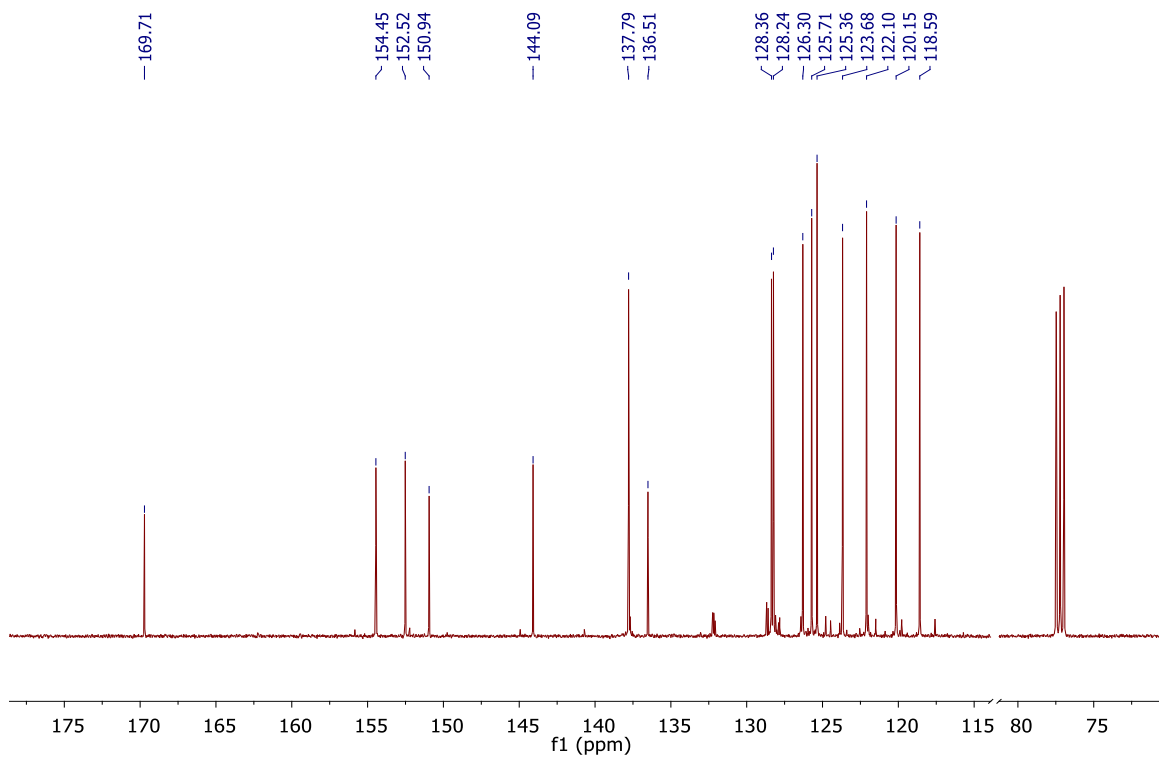
Compuesto PT2.

RMN ¹H (CDCl₃) δ= 2.12(s, 6¹H); 2.18(s, 3¹H); 2.76(m, 1¹H); 3.01(m, 1¹H); 4.92(m, 1¹H); 5.53(s, 1¹H); 6.77(s, 2¹H); 7.03(d, 1¹H); 7.12(s, 1¹H); 7.23(d, 1¹H) ppm.

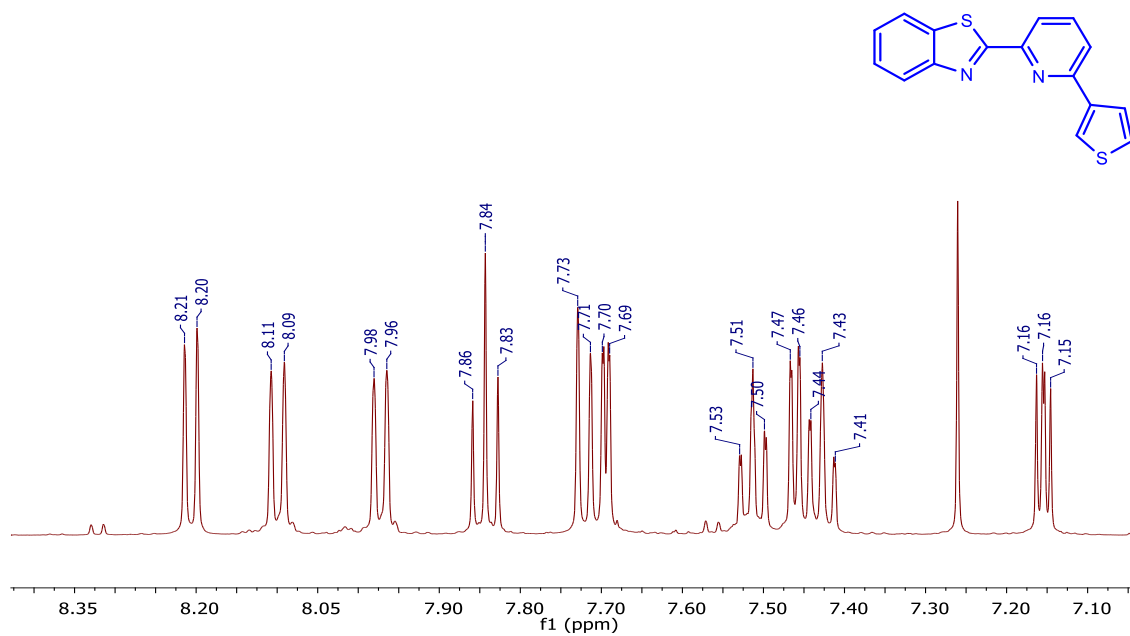
RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto NS-2.



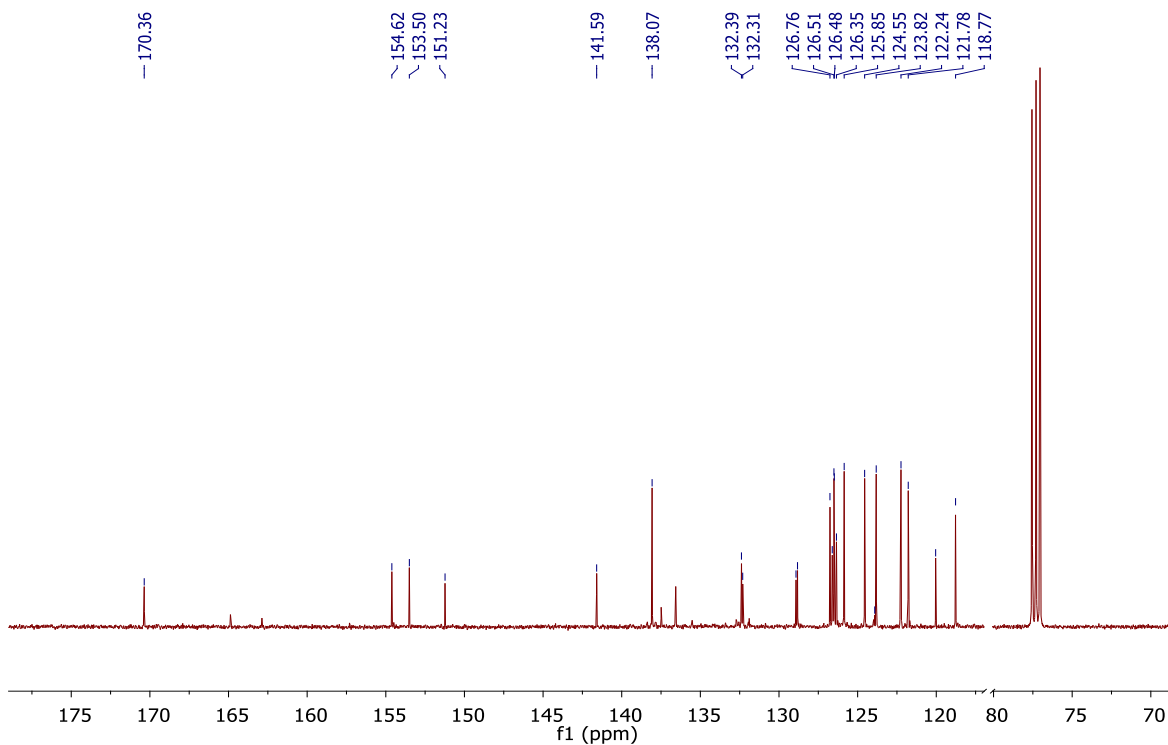
RMN de ^{13}C (CDCl_3), compuesto NS-2.



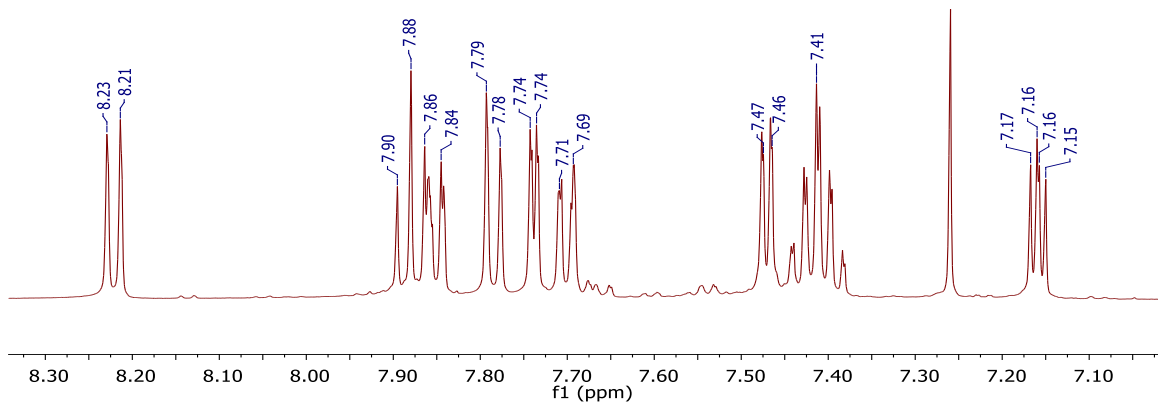
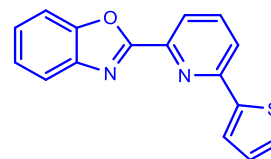
RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto **NS-3**.



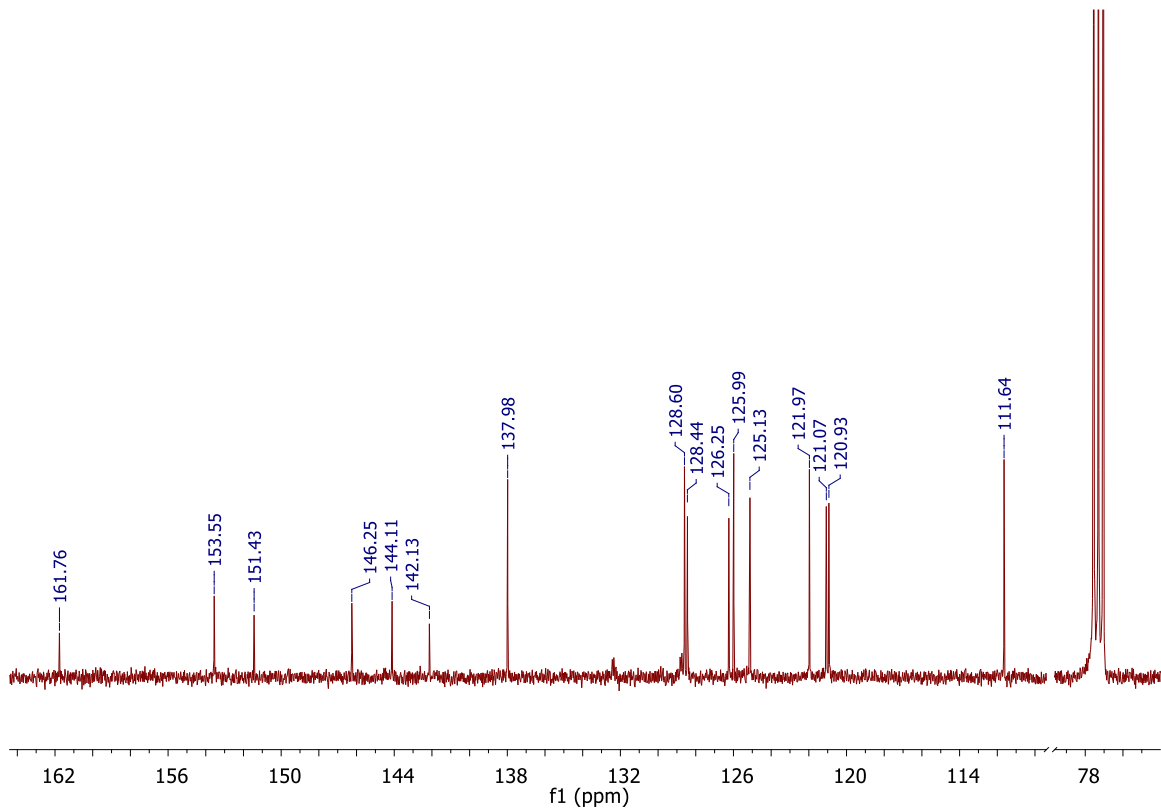
RMN de ^{13}C (CDCl_3), compuesto **NS-3**.



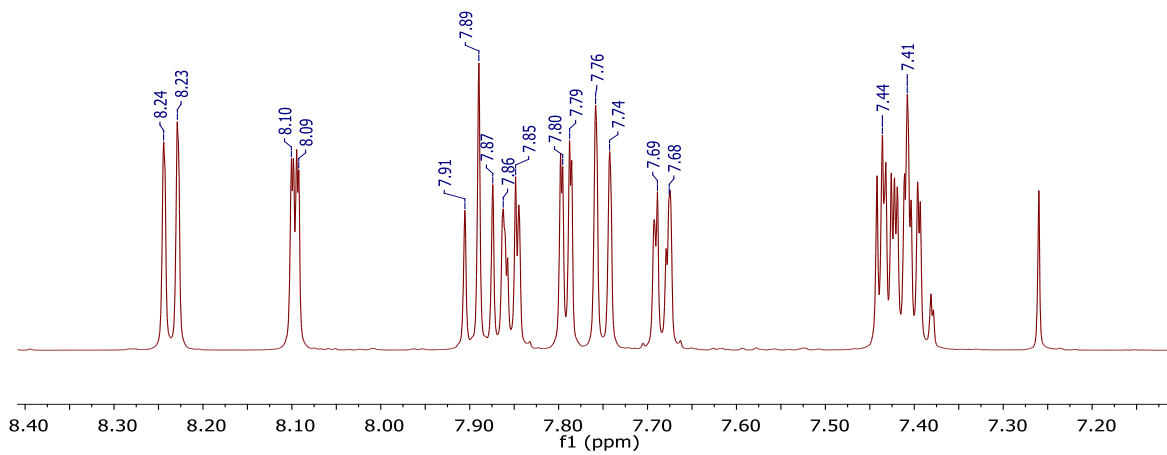
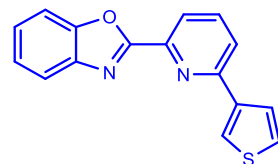
RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto **NO-2**.



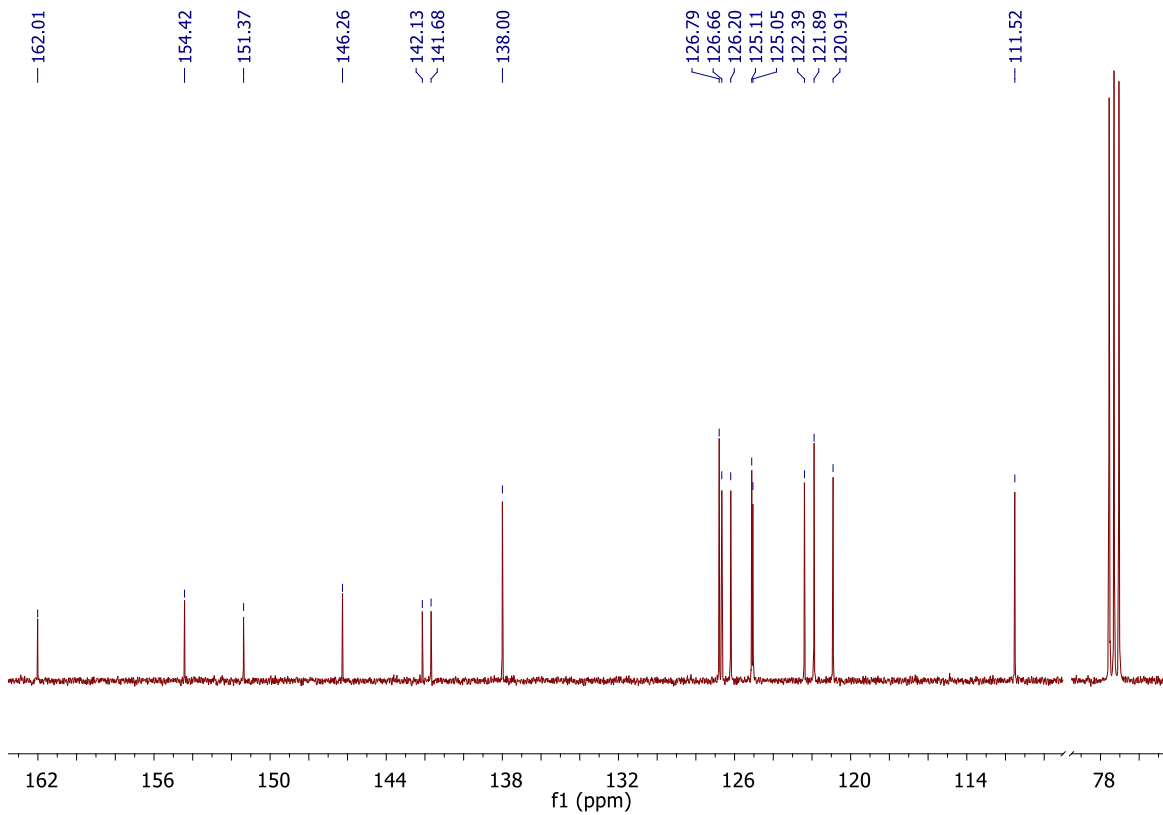
RMN de ^{13}C (CDCl_3), compuesto **NO-2**.



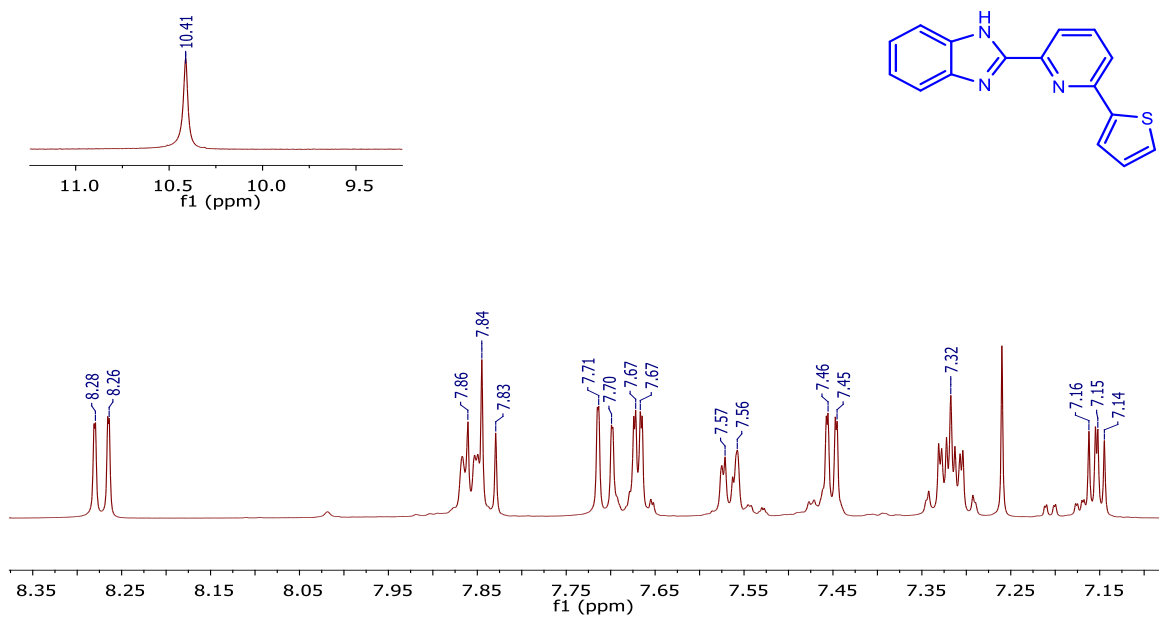
RMN de ¹H (CDCl₃), compuesto NO-3.



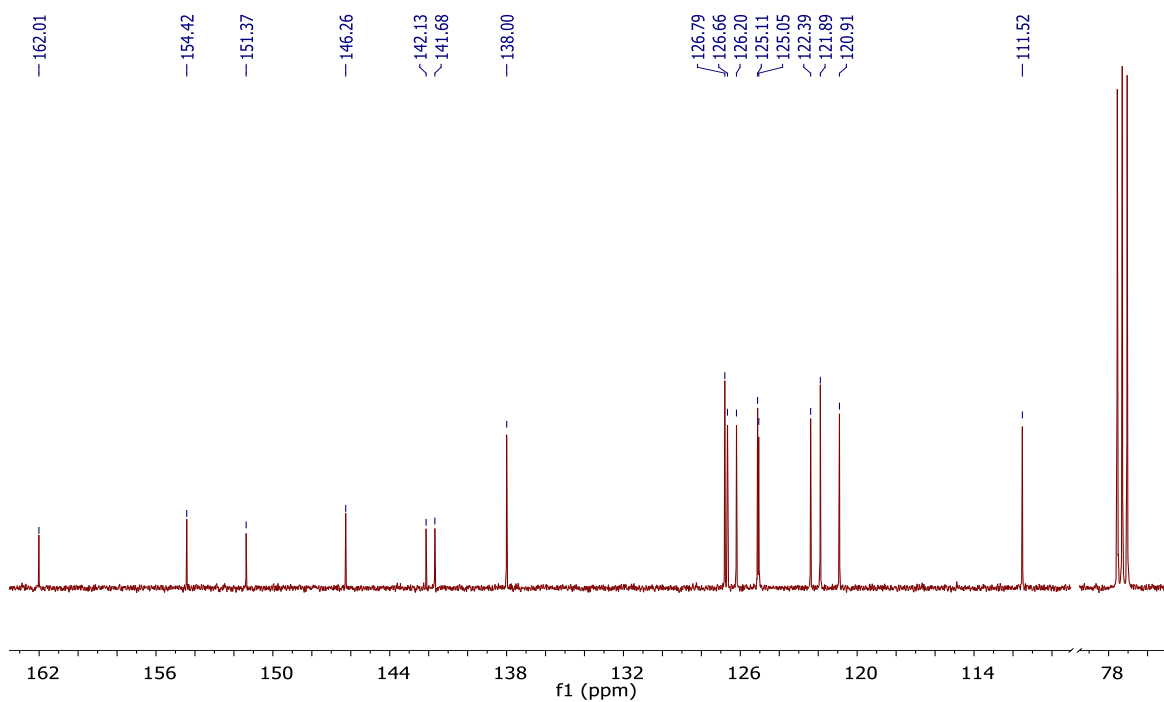
RMN de ¹³C (CDCl₃), compuesto NO-3.



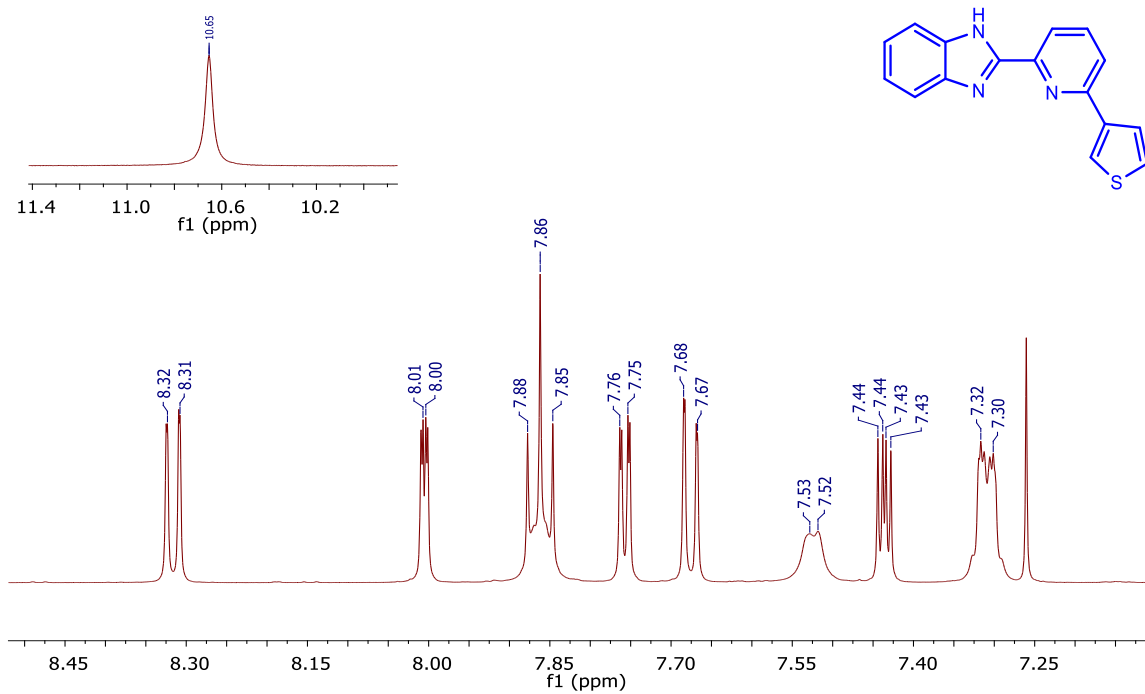
RMN de ¹H (CDCl₃), compuesto NN-2.



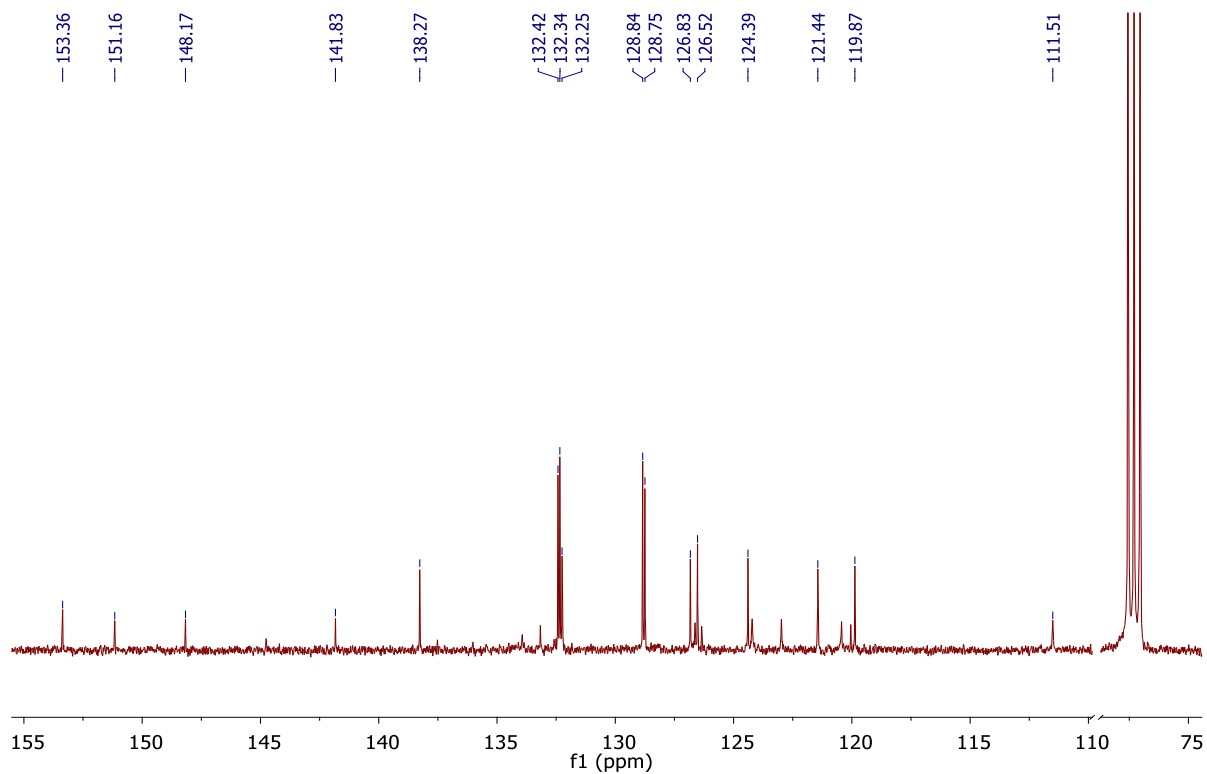
RMN de ^{13}C (CDCl_3), compuesto NN-2.



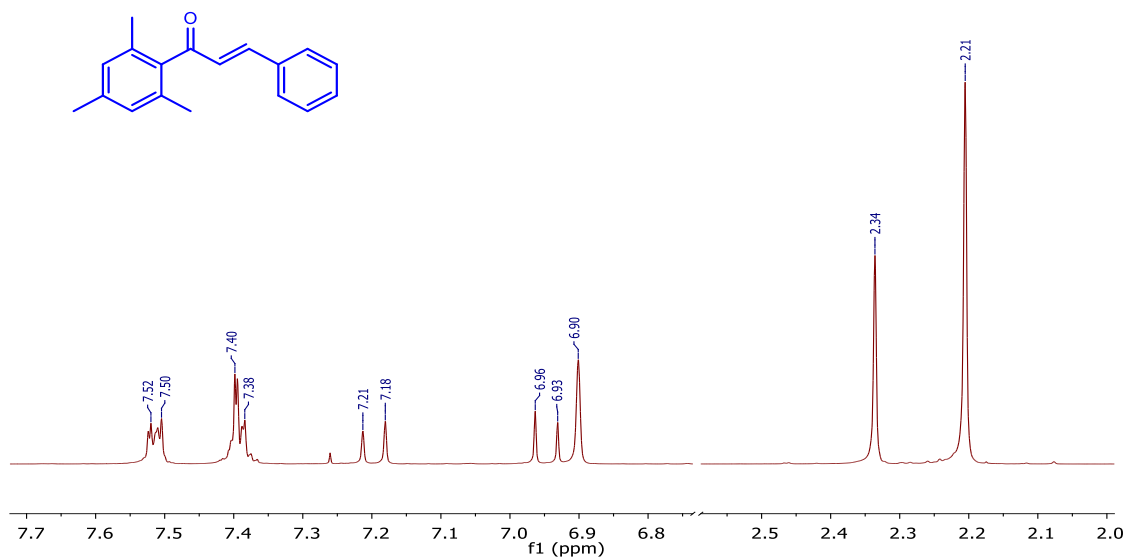
RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto NN-3.



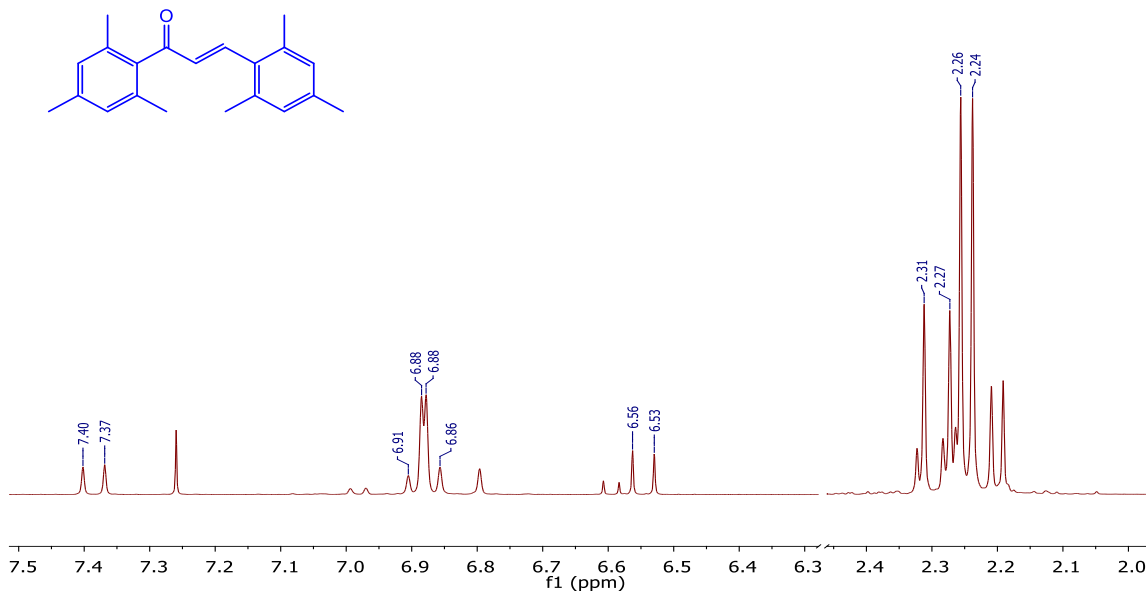
RMN de ^{13}C (CDCl_3), compuesto NN-3.



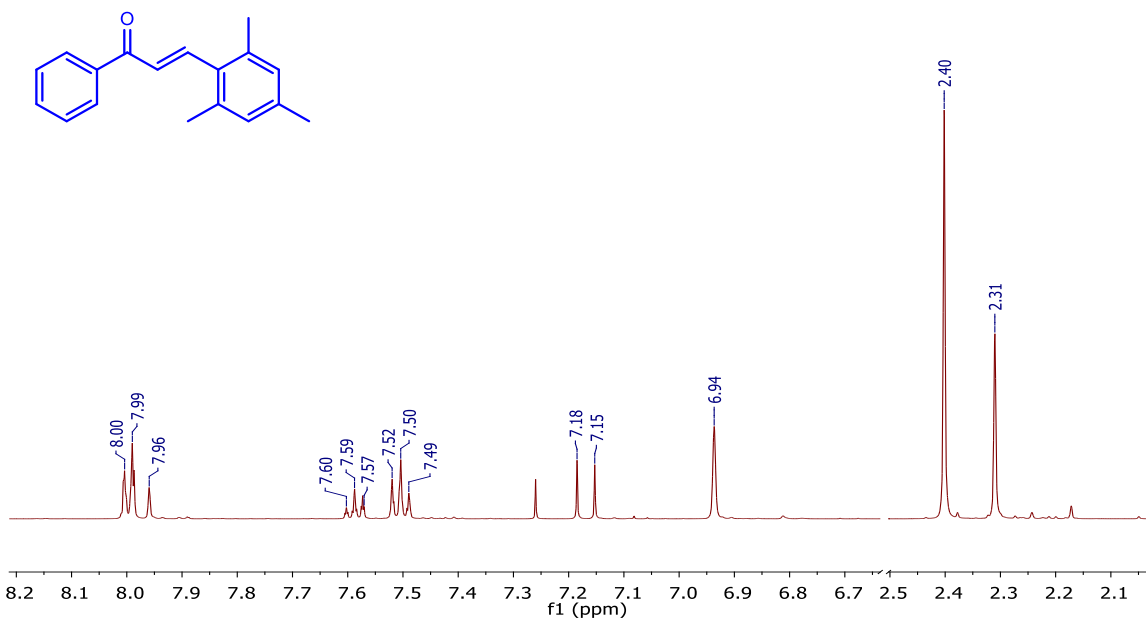
RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto C1.



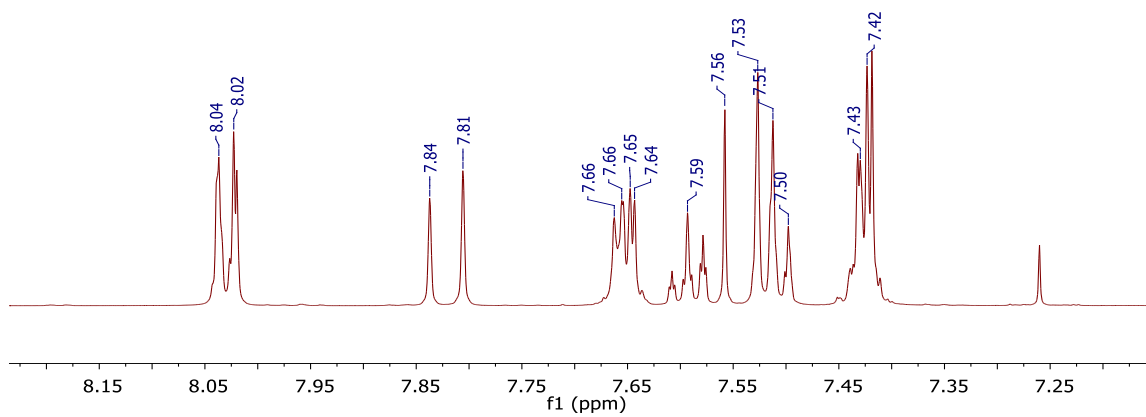
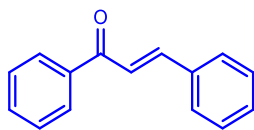
RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto **C2**.



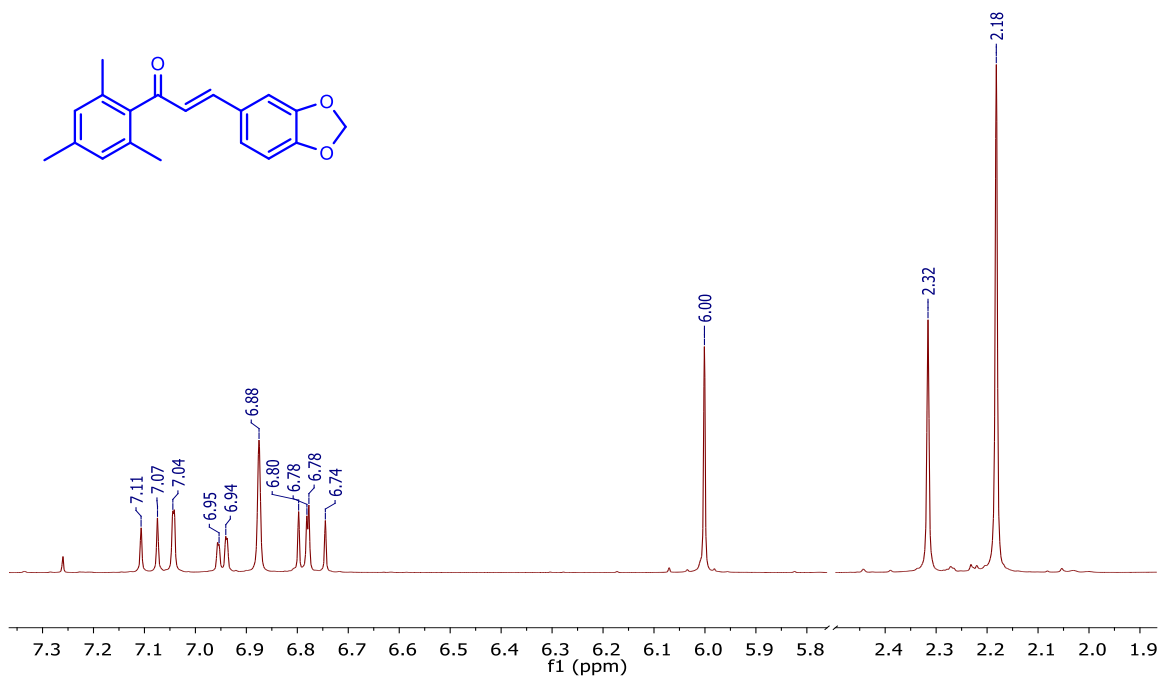
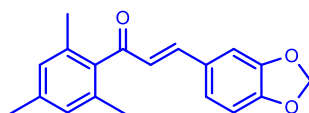
RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto **C3**.



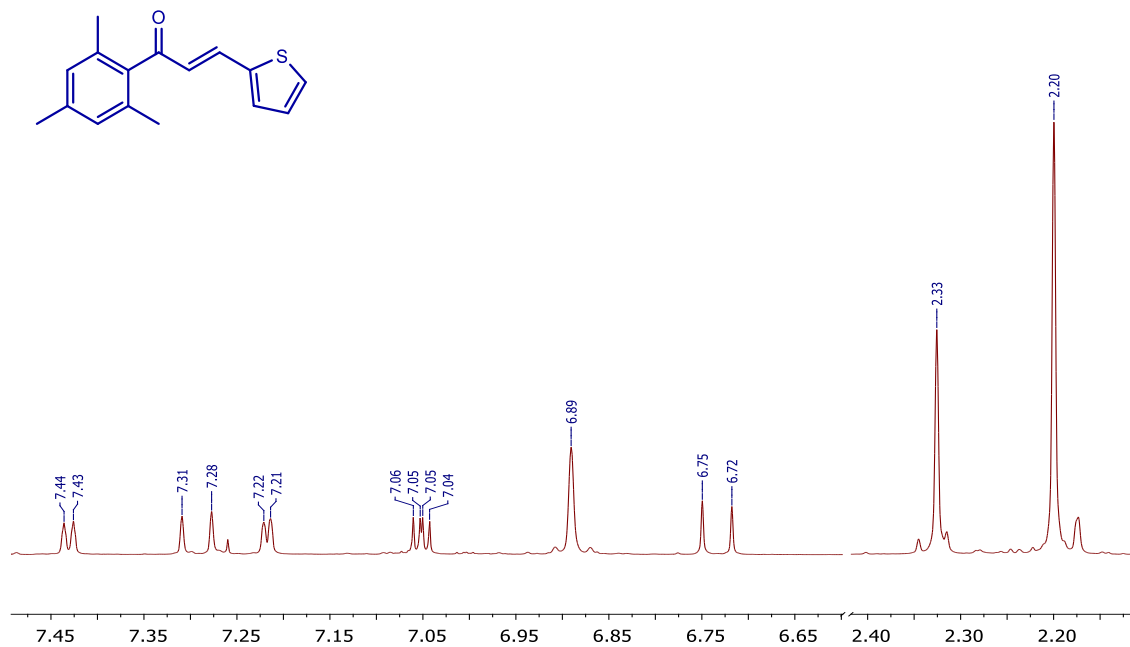
RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto **C4**.



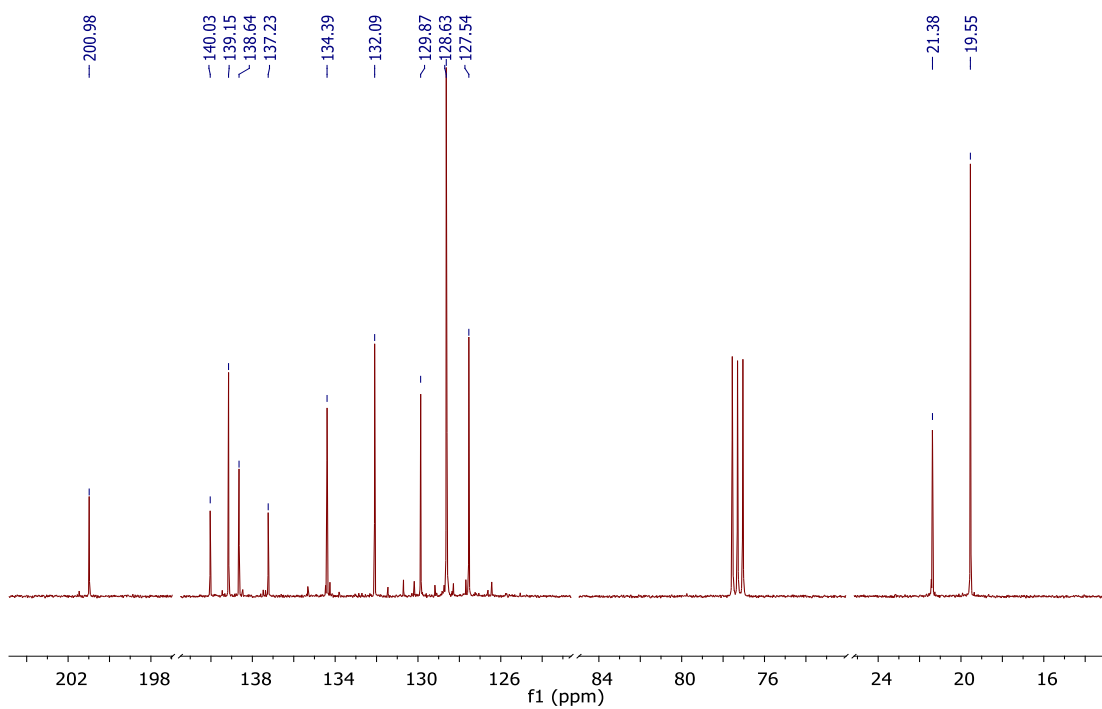
RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto **C5**.



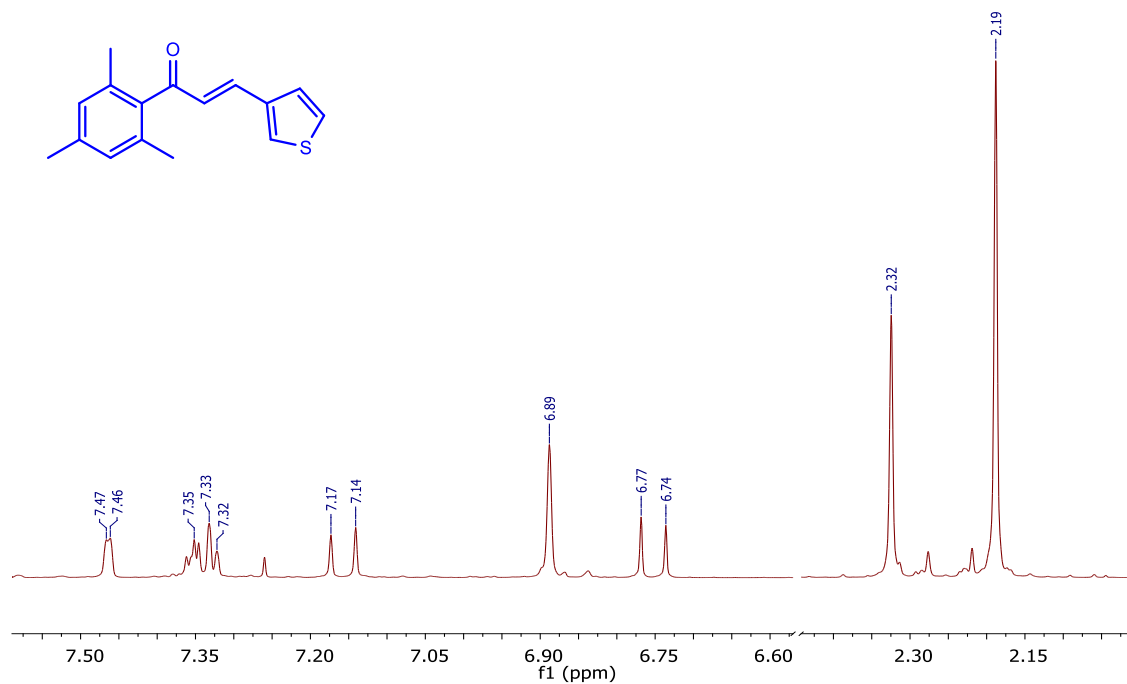
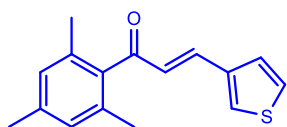
RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto CT1.



RMN de ^{13}C (CDCl_3), compuesto CT1.



RMN de ^1H (CDCl_3), compuesto CT2.



RMN de ^{13}C (CDCl_3), compuesto CT2.

