



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
DENDRIMÉRICOS FOTOVOLTAICOS.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO :

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA
I.Q. JOSE GERARDO TERAN ESCOBAR**

**TUTOR:
DRA. PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA**

MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo forma parte de la siguiente publicación:

E. Ramos, P. Guadarrama, G. Terán, S. Fomine, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2009, 22, 9-16. **Push-pull hyperbranched molecules. A theoretical study.**

INDICE

INTRODUCCION.....	1
ANTECEDENTES.....	2
OBJETIVO.....	25
HIPOTESIS.....	26
PARTE EXPERIMENTAL.....	27
RESULTADOS Y DISCUSION.....	37
CONCLUSIONES.....	47
BIBLIOGRAFIA.....	48
APENDICE 1.....	51
APENDICE 2.....	54
APENDICE 3.....	55
SECCION ESPECTROS.....	58

INDICE FIGURAS, ESQUEMAS Y TABLAS.

FIGURAS

Figura 1. Evolución de las celdas solares.....	4
Figura 2. Celda voltaica bajo iluminación.....	6
Figura 3. Mecanismo de conversión de energía.....	9
Figura 4. Dendrímero.....	13
Figura 5. Grupos aceptores (A) y donadores (D) comúnmente utilizados.....	18
Figura 6. Síntesis D- π -A.....	18
Figura 7. Síntesis Divergente de dendrones altamente conjugados.....	19
Figura 8. Mecanismo de Dexter.....	21
Figura 9. Transferencia de energía de acuerdo al mecanismo de Forster.....	22

ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis General de dendrones de 1 ^a gen (5 y 6) y 2 ^a gen (8 y 9)	28
Esquema 2. Síntesis de producto 4.....	28
Esquema 3. Ciclo catalítico de la reacción convencional de Heck.....	37
Esquema 4. Espectro de RMN ¹ H del dendrón de 1 ^a generación con terminales NH ₂ ...39	39
Esquema 5 Mecanismo propuesto para la reacción de heck en PEG	40
Esquema 6 Comparación de la arquitectura dendrítica vs arquitectura lineal	46

TABLAS

Tabla 1. Resultados máximos de Absorción/Emisión.....	42
Tabla 2. Grupos Terminales Nitro-Carbonilo (A-A).....	44
Tabla 3. Grupos Terminales Nitro-Anilina (A-D).....	44

INTRODUCCION

Recientemente se ha enfocado la atención en la búsqueda de formas alternativas de generación de energía. Uno de los esfuerzos ha sido la construcción de celdas solares fabricadas con semiconductores inorgánicos, aprovechando precisamente la gran potencialidad de la luz solar como fuente alternativa de energía, para la generación de electricidad mediante el efecto fotovoltaico.

En esta área, los materiales orgánicos presentan una serie de ventajas potenciales sobre los materiales inorgánicos para su posible uso en celdas solares. Una de ellas es la posibilidad de impartir propiedades específicas al material, a través del diseño inicial de su síntesis; sin embargo, para aprovechar tales ventajas es necesario establecer relaciones de tipo estructura-propiedades que permitan realizar diseños estructurales más racionales y eficientes.

Hoy en día los materiales orgánicos más prometedores para su uso en celdas solares son los llamados compositos, formados por un polímero conductor (donador) y un aceptor.

También existen materiales fotovoltaicos de un solo componente que generalmente están formados por un polímero conjugado en estado basal no degenerado.

Con la finalidad de obtener materiales orgánicos con capacidades de transferencia de energía, en el presente trabajo se describe la síntesis de nuevos compuestos con estructura dendrímica bien definida, funcionalizados con grupos donadores y aceptores, incluyendo esqueletos conjugados a lo largo de las moléculas para favorecer la deslocalización electrónica, confiriendo así la capacidad de absorber luz uv-vis ordinaria, sin olvidar las propiedades térmicas y de estabilidad. El diseño de estos compuestos presupone la formación de momentos dipolares altos tanto en estado basal como en estado excitado, lo cual estaría íntimamente relacionado con la capacidad de estos compuestos para llevar a cabo una eficiente separación de cargas que migren a electrodos y den lugar al fenómeno fotovoltaico. La determinación de momentos dipolares en estado excitado se llevó a cabo mediante un método solvatocrómico basado en el parámetro de polaridad del disolvente; E_T^N que se describe más adelante.

Así, además de la síntesis, este trabajo tiene el objetivo de demostrar si el fenómeno de transferencia de energía se ve mejorado en compuestos con estructura dendrímica en comparación con compuestos de estructura lineal.

Asimismo, se evalúa si el crecimiento generacional influye de manera directa en el desempeño de estos materiales.

Una aplicación potencial de estos materiales es la de participar en fenómenos de absorción-transmisión de energía en celdas solares.

En todo compuesto químico (molécula) encontramos diferentes propiedades y características debido a su composición, geometría, estado físico, etc.

Estas propiedades pueden ser aprovechadas para cubrir necesidades específicas requeridas en un material, para una aplicación en particular.

Una de las propiedades de interés en el presente trabajo es la capacidad de transferencia de energía (a nivel electrónico) en el estado excitado de moléculas orgánicas con una estructura bien definida, dando lugar a momentos dipolares significativos; lo cual se traduciría en una alta transferencia de electrones. Aquellos materiales orgánicos (normalmente llamados semiconductores orgánicos) capaces de mostrar movilidad de carga son candidatos muy atractivos para fabricar dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

Los materiales orgánicos con propiedades de semiconducción son, por excelencia, aquellos que poseen esqueletos altamente conjugados.

Es posible conferir cargas formales a un compuesto empleando distintas técnicas como: inducción eléctrica, reacción química (oxido-reducción), reacción electroquímica, o fotoeléctrica; siendo esta última la técnica de interés en esta tesis. A continuación se describen procesos electrónicos que pueden dar lugar a movilidad de carga para, posteriormente, describir el efecto fotovoltaico, que es el efecto electrónico de interés en los materiales preparados en el presente trabajo.

Efecto fotoeléctrico

Es la formación y liberación de partículas eléctricamente cargadas que se producen en la materia cuando es irradiada con luz u otra radiación electromagnética.^{1,4} El término *efecto fotoeléctrico* se asigna a varios tipos de interacciones similares. En el efecto fotoeléctrico externo se liberan electrones en la superficie de un conductor metálico al absorber energía de la luz que incide sobre dicha superficie. Este efecto se emplea en celdas fotoeléctricas, donde los electrones liberados por un polo de la celda fotocatódica, se mueven hacia el otro polo; el ánodo, bajo la influencia de un campo eléctrico.^{3,4}

El estudio del efecto fotoeléctrico externo desempeñó un papel importante en el desarrollo de la física moderna. Una serie de experimentos iniciados en 1887 demostró que el efecto fotoeléctrico externo tenía determinadas características que no podían explicarse por las teorías de aquella época, que consideraban que la luz y todas las demás clases de radiación electromagnética se comportaban como ondas.^{4,5} Por ejemplo, a medida que la luz que incide sobre un metal se hace más intensa, la teoría ondulatoria de la luz sugiere que en el metal se liberarán electrones con una energía cada vez mayor. Sin embargo,

los experimentos mostraron que la máxima energía posible de los electrones emitidos sólo depende de la frecuencia de la luz incidente, y no de su intensidad.^{5,6}

En 1905, para tratar de explicar el mecanismo del efecto fotoeléctrico externo, Albert Einstein sugirió que podría considerarse que la luz se comporta en determinados casos como una partícula, y que la energía de cada partícula luminosa, o fotón, sólo depende de la frecuencia de la luz. Para explicar el efecto fotoeléctrico externo^{5,6,7} Einstein consideró la luz como un conjunto de "proyectiles" que chocan contra el metal. Cuando un electrón libre del metal es golpeado por un fotón, absorbe la energía del mismo. Si el fotón tiene la suficiente energía, el electrón es expulsado del metal. La teoría de Einstein explicaba muchas características del efecto fotoeléctrico externo, como por ejemplo el hecho de que la energía máxima de los electrones expulsados sea independiente de la intensidad de la luz. Según la teoría de Einstein, esta energía máxima sólo depende de la energía del fotón que lo expulsa, que a su vez sólo depende de la frecuencia de la luz. La teoría de Einstein se verificó por experimentos posteriores. Su explicación del efecto fotoeléctrico, con la demostración de que la radiación electromagnética puede comportarse en algunos casos como un conjunto de partículas, contribuyó al desarrollo de la teoría cuántica.

El término *efecto fotoeléctrico* también puede referirse a otros tres procesos: la fotoionización, la fotoconducción y el efecto fotovoltaico. La fotoionización es la ionización de un gas por la luz u otra radiación electromagnética. Para ello, los fotones tienen que poseer la suficiente energía para separar uno o más electrones externos de los átomos de gas. En la fotoconducción, los electrones de materiales cristalinos absorben energía de los fotones y llegan así a la gama de niveles de energía en la que pueden desplazarse libremente y conducir electricidad. En el efecto fotovoltaico, los fotones crean pares electrón-hueco en materiales semiconductores. En un transistor, este efecto provoca la creación de un potencial eléctrico en la unión entre dos semiconductores diferentes.^{1,5,7}

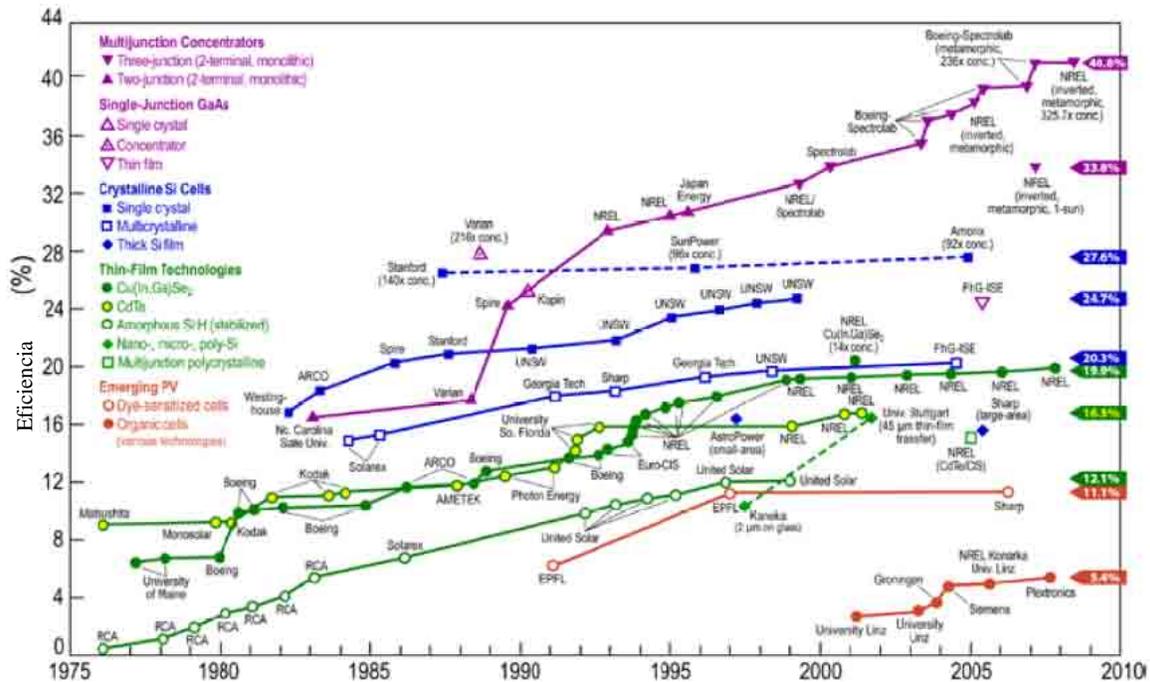
Efecto fotovoltaico

La electricidad es una de las formas de energía más versátil y que mejor se adapta a cada necesidad. Uno de los procedimientos para lograr la conversión de energía solar en eléctrica se denomina efecto fotovoltaico.⁸ Este fenómeno fue descubierto por Becquerel en 1839 cuando hizo incidir luz sobre un electrodo de AgCl en una solución de electrolito⁹ y fue hasta 1883 cuando Charles Fritts demostró la primera celda solar en estado sólido, depositando una película delgada de Au sobre un semiconductor de Se.¹⁰ Desde entonces se comenzaron a sentar las bases teóricas del efecto fotovoltaico. Las celdas solares modernas se patentaron en 1946 por Ohl¹¹ y se demostraron por Chapin, Fuller y Pearson en 1954 en los laboratorios Bell, con una eficiencia de 5%.¹²

En 1956 Loferski¹³ publicó tablas de rendimiento de conversión fotovoltaica para varios materiales semiconductores de InP, GaAs y CdTe y a principios de

los años setenta se obtuvieron experimentalmente rendimientos del 20 %, trabajando con celdas monocristalinas de arseniuro de galio (GaAs).

En la siguiente figura se muestra la evolución de celdas solares y su proyección a futuro: ¹⁴



Fuente: National Renewable Energy

Figura 1. Evolución de celdas solares obtenidas por diferentes tecnologías

Los materiales más utilizados en esta área de la electrónica han sido los inorgánicos, por sus tipos de enlace y su estructura cristalina bien definida.

Los materiales inorgánicos semiconductores usados en celdas fotovoltaicas pueden ser cristalinos, multicristalinos, amorfos y microcristalinos basados en silicio o aleaciones Cd-Te y mas recientemente en compuestos llamados calcopiritas de Cu-In-Ga y di-Selenio (CIGS) que han dado lugar a tecnologías diferentes. ¹⁵

El fenómeno en estos materiales ocurre de la siguiente forma: aquellos electrones que están más próximos al núcleo tienen una misma energía y están agrupados en la banda saturada (B.S.). Existe otra zona más separada del núcleo llamada banda de valencia (B.V.), en la que los electrones son semi-libres, y finalmente la zona más alejada, en la que los electrones tienen la energía suficiente para moverse por el cuerpo del material y formar la banda de conducción (B.C.).

Entre las bandas citadas hay unas zonas desprovistas de electrones llamadas bandas prohibidas (B.P.). ^{16,17}

Según la teoría de las bandas de energía y centrándonos en las de valencia y conducción, podemos hacer una clasificación de los materiales atendiendo a sus características eléctricas:

- Conductores: tienen solapada la Banda de Valencia y la banda de Conducción, por lo tanto los electrones pueden moverse por el material estando sometidos a la influencia de un campo eléctrico de intensidad discreta.
- Semiconductores: la separación entre las bandas es de 0.1 eV aproximadamente, consiguiendo los electrones con relativa facilidad pasar a la Banda de conducción.
- Aislante: la separación entre las bandas es tal que solamente alterando la estructura del material los electrones lograrían pasar la Banda Prohibida. (ver referencias 2 y 3).

Los semiconductores presentan enlace covalente y los electrones que forman parte de éste son los que pueden saltar a la banda de conducción. La ausencia de un electrón en un enlace se representa por un hueco y aunque no sea exactamente cierto, por contraposición con aquél, se le asigna carga positiva de igual magnitud que la del electrón (ver referencia 5).

Los electrones de valencia están fuertemente ligados al núcleo y el cristal presenta baja conductividad, comportándose como un aislante a bajas temperaturas. A temperatura ambiente, y debido a la energía térmica suministrada, se rompen algunos enlaces, por lo que es posible establecer la conducción ya que los electrones libres son capaces de moverse por el interior del cristal, si se aplica un campo eléctrico.

La ausencia del electrón en el enlace se representa por un hueco susceptible de ser ocupado o llenado por otro electrón, contribuyendo así a la conductividad o movilidad entre ellos.

Cuando se dopa un material; es decir, se añade algún elemento o compuesto que altera la pureza del material, se provoca una diferencia de huecos y electrones libres en la estructura. Cuando las impurezas donan electrones libres, que serán portadores disponibles de corriente capaces de vagar por el material, se da origen a los semiconductores de tipo N. Cuando las impurezas dan lugar a la aparición de huecos disponibles que aceptan electrones, es de tipo P.

Si a un mismo material se le dopa en diferentes regiones por agentes dopantes tipo n y p, y ambas regiones, la P y la N, se disponen adyacentes la una a la otra, algunos de los electrones libres de la región N podrán difundirse hasta la zona P, atravesando la frontera entre ambas y ocupando los huecos libres de la misma. Así, la zona inmediata a la frontera de separación queda ahora cargada negativamente en el semiconductor P y positivamente en el N. Se crea así una típica unión PN en la cual el campo eléctrico creado como consecuencia del paso de las cargas antes mencionadas, establece una barrera de potencial que impide que el proceso de paso de electrones continúe indefinidamente.¹⁸

En estas condiciones, si incide luz y los fotones transfieren energía a los electrones del semiconductor, algunos de estos electrones pueden atravesar la barrera de potencial, siendo expulsados fuera del semiconductor a través de un circuito exterior, y por tanto se produce una corriente eléctrica. Los electrones, tras recorrer el circuito externo, vuelven a entrar en el semiconductor por la cara opuesta.

No todos los fotones se comportan del mismo modo en la producción de electricidad por el efecto fotovoltaico. Unas frecuencias son más apropiadas que otras para producir el efecto, según los tipos de materiales semiconductores utilizados.

Como la luz solar que llega hasta nosotros está formada por una mezcla de fotones de frecuencias diferentes, dentro de un amplio intervalo, la eficiencia de conversión será la conjunción de la respuesta espectral para cada frecuencia, dando un resultado global para cada material utilizado.

Celdas fotovoltaicas

Una celda fotovoltaica es una unidad formada por materiales semiconductores capaces de producir, mediante una unión PN, una barrera de potencial que haga posible el efecto fotovoltaico (Figura 2):

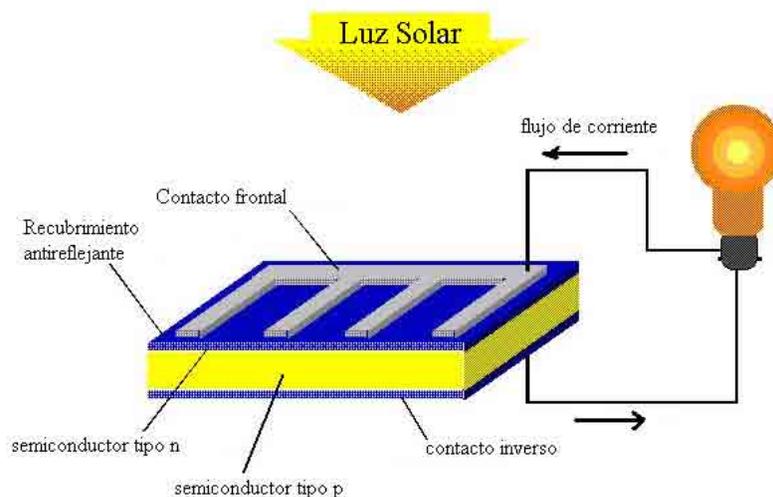


Figura 2. Celda fotovoltaica bajo iluminación

El tamaño de cada celda, que depende fundamentalmente del proceso de fabricación, varía normalmente desde unos pocos centímetros cuadrados hasta 100 centímetros cuadrados o más, y su forma es circular, cuadrada, o derivada de estas dos geometrías.¹⁹

Las celdas se interconectan en serie para que los electrones expulsados de una sean recogidos por la siguiente, confiriéndoles energía adicional, a fin de

lograr una diferencia de potencial para el circuito exterior que sea adecuada a efectos prácticos (normalmente entre 6 y 24 voltios; ver referencia 1).

La Física Cuántica predice una eficiencia máxima teórica para las celdas a base de silicio de un 23 %. El rendimiento en las celdas comerciales obtenidas en procesos industriales, en la actualidad, no supera el 15 %. Para otros materiales el rendimiento es incluso menor, aunque puede aumentarse elevando la intensidad de la radiación incidente por medio de algún dispositivo concentrador. Aunque en un futuro se rozasen los máximos rendimientos teóricos alcanzables, sólo una pequeña parte de la energía solar incidente podría ser convertida en energía eléctrica, a diferencia de lo que ocurre en los procesos térmicos directos en los que, si las condiciones son favorables, los colectores térmicos planos pueden trabajar con rendimiento de hasta el 80 % (ver referencia 4).

Materiales orgánicos con aplicaciones en transporte de energía

Los dispositivos electrónicos y opto electrónicos que usan materiales orgánicos como elementos activos, por ejemplo, diodos emisores de luz, dispositivos orgánicos fotovoltaicos, transistores orgánicos, dispositivos fotorefractores orgánicos, entre otros, han sido foco de atención debido a sus diferentes propiedades y características, principalmente en comparación con materiales inorgánicos, utilizados comúnmente en la fabricación de estos dispositivos.

Las ventajas son varias, entre las más sobresalientes tenemos el bajo peso en proporción peso-volumen, bajo costo potencial, capacidad de adaptarse como película delgada, fabricación flexible, entre las más importantes.

Los materiales orgánicos empleados en sistemas electrónicos y electro luminiscentes, llamados comúnmente semiconductores orgánicos, y que juegan el rol de portadores o transportadores de carga a nivel molecular en estos dispositivos, son esencialmente aislantes.

De acuerdo a su morfología, los semiconductores se dividen en materiales cristalinos y materiales amorfos.

Los materiales con estructura cristalina presentan propiedades de transporte de energía más eficientes, aunque son más difíciles de sintetizar.^{20,21} Por esta razón, los materiales amorfos han cobrado gran importancia, ya que presentan mejores propiedades de procesabilidad y la sustitución es más sencilla.

En la actualidad se estudian los materiales orgánicos con estructura cristalina, pero con morfología diferente, éstos son los líquidos cristalinos, aunque eso es otro campo de estudio.²²⁻²⁶

Un material orgánico con potencial aplicación en procesos de transferencia de energía debe ser un material fácil de manejar, con alta maleabilidad, debe ser estable a condiciones ambientales, debe tener resistencia a las temperaturas relativamente altas, debe presentar una síntesis sencilla, debe ser costeable en proporción con su fabricación a mayor escala, en estado dopado debe presentar propiedades de semiconductor, debe conservar un sistema conjugado para favorecer el transporte de carga a través de la molécula, específicamente para materiales fotovoltaicos, debe responder al fenómeno de

la generación de energía (a través de un desprendimiento de electrones de los orbitales de energía más bajos) con la excitación de la luz solar.

Para el transporte de carga en materiales orgánicos principalmente se consideran sistemas π -conjugados, caracterizados por propiedades como absorción y emisión en el intervalo del UV-visible.

Los sistemas moleculares que se utilizan son moléculas relativamente pequeñas, y polímeros que a su vez se clasifican en polímeros π -conjugados, y no conjugados, pero con grupos colgantes π -conjugados.

En particular, los compuestos orgánicos deben sufrir un proceso de dopado, debido a su naturaleza aislante.

Cuando se aplica un voltaje a un compuesto semiconductor, existe un intercambio de carga, esto es, huecos y electrones son transportados a lo largo del compuesto.

El mecanismo de transporte de carga en materiales orgánicos es diferente de los semiconductores inorgánicos. Mientras en los semiconductores inorgánicos se forman bandas de energía, llamadas bandas de valencia y banda de conducción, en los materiales orgánicos, en donde solo encontramos interacciones intermoleculares del tipo de van der Waals, no sucede lo mismo.

Los portadores de carga (hueco y electrón) para materiales orgánicos, corresponden al catión y al anión de la molécula. El transporte de carga en sistemas orgánicos desordenados ocurre mediante procesos de "salto".

Los dispositivos fotovoltaicos orgánicos en estado sólido consisten en dos delgadas películas de material fotoactivo orgánico colocadas entre dos electrodos de metal.

Los materiales orgánicos que transportan energía o carga, son clasificados como transportadores de huecos, o de electrones, dependiendo del tipo de carga que transporten.

Las celdas solares orgánicas pertenecen a una clase de celdas fotovoltaicas llamadas celdas solares excitónicas, caracterizadas por la formación de cuasipartículas llamadas excitones (pares hueco-electrón) como resultado de la excitación por la luz. En este tipo de celdas, la disociación de excitones ocurre predominantemente en la interfase entre dos materiales de diferente afinidad electrónica (y/o potencial de ionización): el donador de electrones y el aceptor de electrones.

El transporte de carga en sistemas orgánicos se entiende como un proceso de oxidación-reducción (redox) continuo a lo largo de las moléculas, en donde los electrones son transferidos secuencialmente desde el radical anión en la molécula, a la parte neutra de la molécula, pasando por el orbital molecular de más baja energía (LUMO), hasta el orbital molecular de más alto nivel de energía (HOMO).

En la siguiente figura se ilustran los cuatro pasos fundamentales involucrados en el mecanismo de conversión de energía en una celda orgánica fotovoltaica.²⁷

Estos pasos son: 1) Absorción de luz por el material orgánico semiconductor para formar excitones (especies frontera formadas por pares electrón-hueco); 2) Difusión de excitones; 3) Generación de acarreadores de carga y separación en la interfase orgánica-orgánica y 4) Transporte y colección de carga a través de las capas orgánicas.

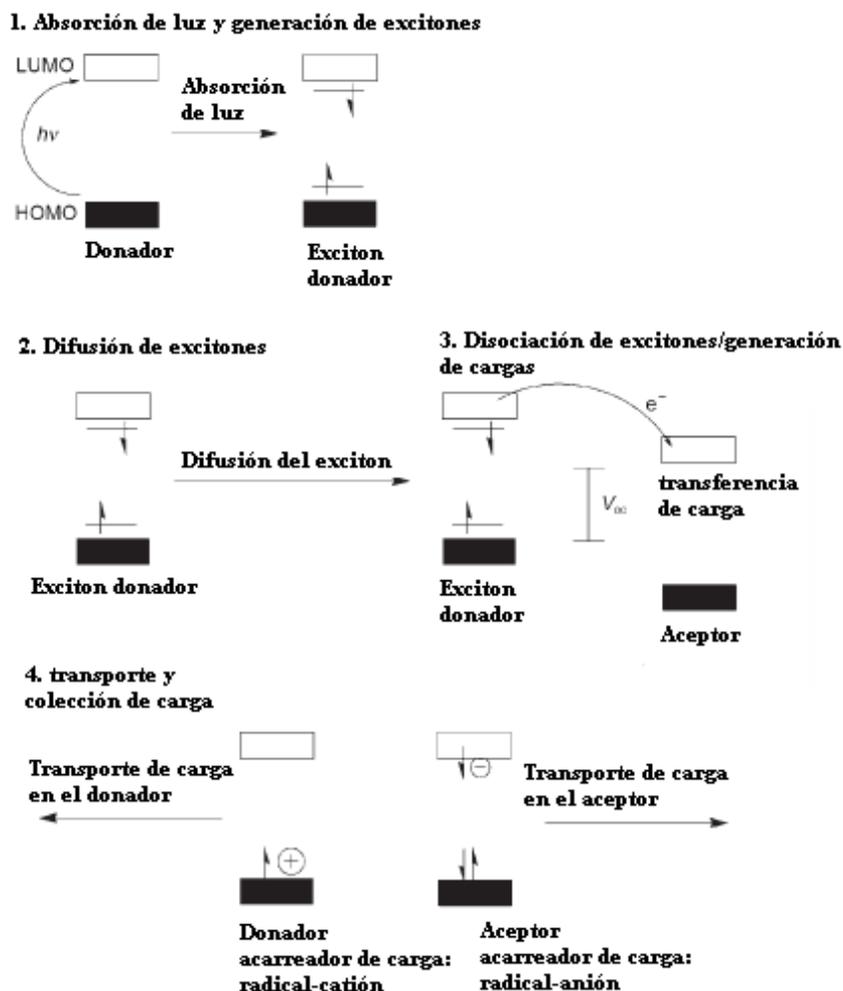


Figura 3. Mecanismo de conversión de energía

Al día de hoy se han investigado varias aproximaciones a materiales fotovoltaicos orgánicos. Estrategias basadas en transferencia fotoinducida de carga entre capas de compuestos orgánicos de bajo peso molecular (moléculas LMW)²⁸, o entre capas de polímeros conjugados y moléculas LMW²⁹, o bien materiales mezclados en una sola capa de un polímero conjugado y una molécula³⁰, son algunos ejemplos.

Normalmente, los dispositivos fotovoltaicos basados en compuestos orgánicos consisten en películas delgadas de material orgánico fotoactivo “prensadas”

entre dos electrodos metálicos. Se conocen dos tipos de celdas: tipo Schottky y heterounión tipo *pn*. En general, la fotogeneración de acarreadores de carga en el caso de celdas de heterounión tipo *pn* ha mostrado rendimientos cuánticos más altos, lo cual es atribuible al tipo de interacción donador-aceptor de electrones entre los dos tipos de semiconductores orgánicos; el tipo p y el tipo n. Los semiconductores orgánicos tipo p y tipo n se traducen como compuestos orgánicos donadores y aceptores de electrones respectivamente. La principal fuerza motriz para la fotogeneración de acarreadores de carga en este tipo de dispositivos es el potencial químico en la interfase donador/aceptor.

Las celdas solares orgánicas han evolucionado y desde hace más de 20 años, con el trabajo de Tang (referencia 28), a la fecha se han explorado y desarrollado una gran variedad de dispositivos viables.³¹

La contraparte de las celdas fotovoltaicas son los diodos de emisión de luz (referencia 27), que se caracterizan por funcionar a bajo voltaje, dando como resultado la emisión de color, con una respuesta rápida y de fácil fabricación en dispositivos tipo película. La operación de los diodos de emisión de luz implica la inyección de carga desde el ánodo hasta el cátodo pasando por las capas orgánicas adyacentes, transportando la carga a través de las películas orgánicas, dando pie a una recombinación exotérmica de huecos y electrones para generar estados electrónicos excitados, llamados excitones, seguido por la desactivación en forma de emisión fluorescente o fosforescente según sea el caso.

Para el caso de las celdas fotovoltaicas ocurre lo contrario, ya que el excitón una vez formado es conducido a través del material, provocando un movimiento de cargas y, por consiguiente, de huecos.

Además de las celdas solares fotovoltaicas, existen otros dispositivos que también transforman la energía solar en eléctrica; las celdas fotoelectroquímicas.^{32,33}

Las celdas fotoelectroquímicas consisten en dos electrodos inmersos en una solución electrolítica que contiene una pareja redox. La sensibilidad de las especies a la luz solar da como resultado la oxidación-reducción de ambas, y al existir una diferencia de potencial, o campo eléctrico, los electrones se moverán a través de la solución electrolítica, provocando un flujo de energía a través de los electrodos.

Son muchas las cualidades o características que debe cumplir un material con estructura orgánica para ser usado en campos de la fotoelectrónica u óptica, además de que existen muchas limitantes para este tipo de estructuras, como pueden ser: baja difusión del excitón, baja generación de carga proveniente del fenómeno fotovoltaico, baja movilidad de la carga sobre la estructura amorfa, y alta resistencia de bulo, entre las más importantes.

Todos estos factores unidos inciden en la baja eficiencia de estos dispositivos, que actualmente se encuentra en 5% o menos, utilizando sistemas de multicapas, tipo p-n, que han resultado ser las más eficientes hasta ahora.³⁴

Una de las ramas, en esta área de la investigación son las moléculas pequeñas, con morfología bien definida, grupos colgantes equidistantes, que

colaboren en la movilidad de la carga, creando un momento dipolar significativo.

Transistores orgánicos, diodos electroluminiscentes y celdas fotovoltaicas

Los últimos diez años han sido testigos del uso de materiales orgánicos aplicados como transistores orgánicos.^{35,36} Por ejemplo, en un transistor de efecto de campo (FET), el voltaje aplicado al electrodo de salida determina la conductividad de un canal semiconductor que conecta otros dos electrodos. Aunque los compuestos de naturaleza orgánica todavía no son apropiados para reemplazar al silicio en microelectrónica de alta velocidad, son muy prometedores para la elaboración de dispositivos microelectrónicos baratos de alto volumen tales como etiquetas de identificación y tarjetas inteligentes.

Otra aplicación de vanguardia es el desarrollo de electrodos electroluminiscentes.³⁷ Una importante fuerza motriz para este campo de estudio fue el propósito de fabricar pantallas flexibles y ultradelgadas para computadoras y televisiones. La estructura básica de un diodo electroluminiscente a base de un material orgánico (OLED), contiene un electrodo inyector de huecos o cargas positivas (por lo regular transparente para ver la luz emitida a través de él) con una alta función trabajo, tal como In-SnO₂ (ITO) o un material conductor; un electrodo inyector de electrones o cargas negativas con una baja función trabajo tal como Al, In, Mg, Ca, y la película de material orgánico emisor de luz, conductora de electrones y huecos, dispuesta entre los dos electrodos.

En esta estructura a base de capas, los huecos y los electrones inyectados migran a través del material orgánico, se combinan para formar excitones, los cuales se desactivan con la emisión de un fotón. Dependiendo de la estructura química del emisor (material orgánico) pueden obtenerse diferentes colores.³⁸ Uno de los problemas de los OLED's es el de la eficiencia. Al respecto, se debe saber que debe existir un balance en la inyección de cargas (igual número de huecos y electrones) y transportarlas. Se debe capturar todas las cargas inyectadas y transformarlas en excitones. Por esta razón se han diseñado diodos más complejos.³⁹

Ahora es posible fabricar arreglos de diodos electroluminiscentes multicolor que tienen una brillantez de 100 cd/m² (la brillantez de una pantalla de televisión) con un voltaje de encendido de solo unos cuantos volts. No obstante, el problema de la estabilidad permanece y debe ser resuelto para una utilización industrial a mayor escala de estos nuevos dispositivos opto-electrónicos.

El tercer caso, el que nos interesa más, ya que esta investigación gira alrededor de esta aplicación, son las celdas fotovoltaicas.⁴⁰

Desde el descubrimiento de la transferencia fotoinducida de carga entre grupos donadores y aceptores orgánicos, mucha investigación se ha hecho para explorar dispositivos fotovoltaicos basados en polímeros.⁴¹⁻⁴⁶

Para aumentar la eficiencia de los dispositivos, recientemente se han propuesto arreglos apilados múltiples con celdas fotovoltaicas unitarias separadas para incrementar la cantidad de fotones, lo cual duplica el poder de eficiencia de conversión, en comparación con celdas solitarias.⁴⁷

Otros materiales orgánicos que recientemente se exploran macromoléculas bien definidas, conocidas como dendrímeros.⁴⁸⁻⁵⁵

La ventaja de emplear materiales orgánicos amorfos como los dendrímeros es que muestran propiedades isotrópicas y homogéneas sin problemas de frontera de grano, además de las ventajas de procesabilidad para formar recubrimientos y películas delgadas.

Otro ejemplo es el propuesto por Gratzel (referencia 40), en donde el dispositivo consta de un material orgánico y uno inorgánico para aumentar la eficiencia en el transporte de las cargas, esto es, que aumenta la energía potencial del dispositivo.^{56,57}

Las eficiencias más altas encontradas hasta este momento en celdas orgánicas están entre el 5 y el 11%, dependiendo del método de medición.

El efecto fotovoltaico y sus aplicaciones

El rendimiento de conversión es fundamental en la aplicación de los dispositivos fotovoltaicos, ya que el aumento del rendimiento hace de la energía solar FV una energía más competitiva en comparación con otras fuentes (por ejemplo la energía de origen fósil).

Estas celdas, conectadas unas con otras, encapsuladas y montadas sobre una estructura soporte o marco, conforman un módulo fotovoltaico. Los módulos están diseñados para suministrar electricidad a un determinado voltaje (normalmente 12 ó 24 V).

La principal aplicación del efecto fotovoltaico es proveer de electricidad a lugares remotos; desde localidades aisladas en países en desarrollo hasta vehículos y satélites espaciales.

Una aplicación de mucho interés es el uso de celdas fotovoltaicas para recargar baterías de radios, lentes de visión nocturna, sistemas de navegación y posicionamiento (GPS) para uso militar ya que la gran desventaja de las baterías convencionales es su peso y la necesidad de reemplazarse regularmente.

Dendrímeros: Macromoléculas para uso en celdas solares

Hoy en día, las macromoléculas hiper-ramificadas o dendrímeros han alcanzado una importancia a nivel mundial en áreas de investigación tales como diodos de emisión de luz, celdas solares, materiales dieléctricos, templetas para el crecimiento de nanotubos de carbono, catálisis, aplicaciones biológicas, biosensores, resonancia magnética, y en la industria farmacéutica.

La exploración de estas macromoléculas desde el punto de vista de propiedades electrónicas y optoelectrónicas ha sido relativamente reciente. Se ha mostrado que los dendrímeros pueden transportar carga de manera eficiente, formando además películas delgadas de alta calidad.^{58,59}

Tradicionalmente, los semiconductores orgánicos se separaron en dos clases: Las moléculas pequeñas y los polímeros.

Las moléculas pequeñas son generalmente procesadas por técnicas de evaporación. Los polímeros por otro lado son procesados vía solución y tienen una distribución de pesos moleculares (polidispersidad). Estas variaciones dan diferentes propiedades mecánicas.

Los dendrímeros son una clase especial de material que poseen propiedades tanto de materiales moleculares como de polímeros.

Son moléculas altamente ramificadas que parten de un centro molecular (core). Esta geometría definida da propiedades diferentes al material. Esto es posible gracias al control que se tiene en la síntesis del material, ya que es un material con pesos moleculares altos (como el polímero) pero con estructura bien definida, la cual es diseñada durante la etapa de formación del material (síntesis), con lo que controlamos el crecimiento, la dirección del crecimiento, los grupos orgánicos que la conforman, y el acomodo entre ellos.

Esto abre la posibilidad de utilizar el material en aplicaciones avanzadas como LEDs orgánicos y celdas solares.

Dendrímeros

Un dendrímero es una macromolécula tridimensional de construcción arborescente. También son conocidos como árboles moleculares, polímeros en cascada, starburst o coliflores (ver referencias 48-55).

Las primeras síntesis de estos compuestos fueron desarrolladas a partir de mediados de los años ochenta. El método de síntesis de los dendrímeros permite un alto control de las ramas y la obtención de materiales monodispersos, es decir, con todas las moléculas de exactamente el mismo peso molecular, estructura y dimensiones. Estas características los diferencian de los polímeros convencionales.

En un dendrímero típico (Figura 4), se pueden distinguir el núcleo, del cual emergen las ramas; cuatro en la figura, el nudo en el cual se separan las ramas, tres en cada nudo de la figura, y los grupos terminales.

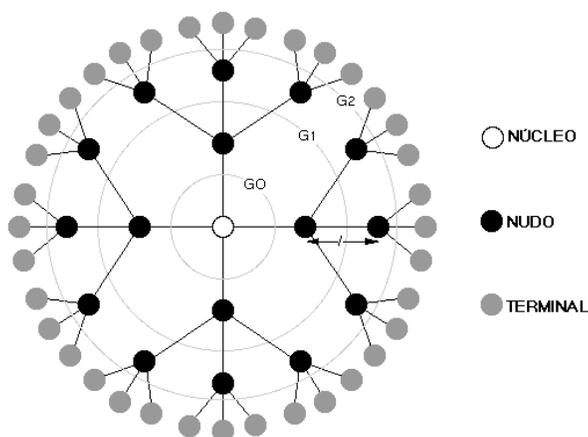


Figura 4. Dendrímero

Parámetros esenciales de un dendrímero son:

- el número de ramas que surgen del núcleo,
- el número de ramas que surgen en cada nudo,
- a longitud l de cada rama y
- el número de capas de ramas nacidas en los nudos

A cada capa de crecimiento de un dendrímero se le llama **generación**.

Estos parámetros están relacionados entre sí en el sentido que ramas demasiado cortas o un excesivo número de ramificaciones en cada nudo puede llevar a una congestión de la superficie que impida el posterior crecimiento de todas las ramas, produciendo un dendrímero que ya no es monodisperso.

Tradicionalmente la química de los polímeros se ha concentrado en el desarrollo de polímeros lineales que tienen diversas aplicaciones. Estas macromoléculas lineales a veces contienen algunas ramificaciones como parte de su estructura. En los últimos años se ha descubierto que las propiedades de las macromoléculas altamente ramificadas pueden diferir mucho de las de los polímeros convencionales. La estructura de estos materiales tiene gran importancia desde el punto de vista de las aplicaciones.

En los años ochenta uno de los pioneros en el estudio de síntesis de estas moléculas ramificadas fue Donald Tomalia, quien llamó a estos compuestos dendrímeros (referencia 50). La palabra dendrímero proviene del griego dendrón, que significa árbol, y se emplea debido a su forma, pues su patrón estructural es semejante al de las copas de los árboles, lo que describe gráficamente la arquitectura de esta nueva clase de compuestos.

Los dendrímeros, debido a su arquitectura, muestran una gran mejoría en sus propiedades físicas y químicas cuando se comparan con sus análogos lineales. Algunas de estas propiedades son:

- a) baja temperatura de transición vítrea.
- b) baja viscosidad intrínseca,
- c) alta solubilidad y
- d) capacidad de formar sistemas huésped-anfitrión (debido a sus cavidades).

Los dendrímeros poseen una geometría que nos resulta muy familiar, ya que presentan el mismo patrón estructural que se observa en varios sistemas en la naturaleza. A dicho patrón se le conoce también como patrón fractal, que viene del latín fractus, que significa irregular. Los fractales poseen longitud infinita, no son diferenciables y exhiben una dimensión fraccional. Una forma intuitiva de ver lo que es un fractal es mediante la autosimilitud que presenta, es decir si ampliamos o disminuimos la escala tanto como queramos, la estructura será similar y presentará el mismo detalle.

Podemos encontrar efectos de este patrón en fenómenos tales como los rayos producidos durante una tormenta eléctrica o en sistemas biológicos; en estos últimos, el patrón dendrítico puede encontrarse en distintas escalas.

También la localización geográfica de los epicentros de los temblores muestra un patrón fractal. La razón de la existencia de estas topologías dendriméricas en todos los tamaños es aún desconocida; sin embargo, existe una teoría que concibe estas estructuras como arquitecturas evolucionadas que han sido optimizadas con el paso de varios millones de años para lograr el máximo aprovechamiento de energía.

Síntesis

Los dendrímeros se construyen por etapas mediante la repetición de una secuencia de reacciones, lo que también se conoce como síntesis en cascada, que permite la multiplicación del número de unidades repetitivas y de grupos funcionales terminales. Existen dos métodos constructivos básicos: divergente y convergente.

En el método divergente (referencia 50) el dendrímero crece hacia fuera desde un centro multifuncional. El centro de la molécula posee funcionalidades que reaccionan con moléculas de un monómero que contiene un grupo reactivo y dos o más grupos inactivos, el resultado es la primera generación dendrimérica. La nueva periferia formada vuelve a activarse y está lista para reaccionar con otras moléculas de monómero. El proceso se repite y se obtienen varias generaciones dendriméricas, capa tras capa.

El método divergente es exitoso en la producción de grandes cantidades de dendrímeros.

Los problemas que presenta esta síntesis se deben a reacciones incompletas y a reacciones colaterales de los grupos funcionales terminales, que ocasionan defectos estructurales. Para prevenir dichas reacciones y obtener buenos resultados es necesario usar una gran cantidad de reactivos, lo cual resuelve en parte el problema pero dificulta mucho los procesos de purificación.

El método convergente (referencia 53) fue desarrollado como una respuesta a la debilidad de la síntesis divergente. En este método, el dendrímero se construye mediante el acoplamiento de entidades dendriméricas, llamadas dendrones, en un núcleo multifuncional y precisamente este método se llama convergente porque dichos dendrones convergen en un punto común llamado punto focal.

Este tipo de síntesis disminuye los defectos estructurales y facilita la purificación, en comparación con la síntesis divergente. No obstante, el método convergente no permite la formación de generaciones superiores debido a que ocurren problemas estéricos (falta de espacio) que dificultan las reacciones entre los dendrones y el núcleo.

Mientras que en el método divergente se hace crecer el dendrímero desde dentro hacia fuera, en el método convergente el dendrímero crece desde fuera hacia dentro.

En la práctica se emplean ambas aproximaciones sintéticas o bien alguna otra que resulta de ciertas modificaciones a dichos métodos.

Dendrímeros Conjugados

Arilacetilenos.

La unidad de arilacetileno comúnmente utilizada en la construcción de dendrímeros es el fenilacetileno. Existen diversas rutas de síntesis reportadas en donde interviene este grupo orgánico, basadas generalmente en los métodos de Sonogashira y rutas convergentes.^{60,61,62} Un problema serio en la síntesis de dendrímeros altamente conjugados (sobre todo para generaciones altas) es la falta de solubilidad. La síntesis convergente permite sortear este problema en cierta medida ya que es posible incorporar ciertos grupos en la superficie de los dendrones para aumentar la solubilidad.

Es importante notar que las moléculas con grupos fenilacetilenos a escalas menores (bajas generaciones), mantienen una planaridad, lo cual no sucede a generaciones mayores, debido principalmente a impedimentos estéricos.

El acetileno, conocido como uno de los mejores semiconductores, es un compuesto que por si solo es muy inestable, así que la incorporación del grupo aromático le confiere la estabilidad que requiere en condiciones ambientales; es por eso que se usa este compuesto para aplicaciones de transferencia de energía.^{63,64} Así, la incorporación del grupo fenilacetileno en una estructura dendrímica ofrece mayor estabilidad, sin perder la conjugación a lo largo de toda la molécula.

En general, el dendrímero es excitado en los grupos superficiales, y debido a que presenta una banda HOMO-LUMO pequeña, la transferencia llega hasta el "core" o centro de forma sencilla, haciendo las veces de antena molecular.^{65,66,67} La disposición espacial también es muy importante ya que la posición *orto*, *meta* o *para* determinará el grado de conjugación, siendo la conformación *para* la que resulta en una mayor conjugación, debido principalmente a la estereoquímica de la molécula que involucra a los grupos aromáticos presentes.

Dendrímeros con grupos donadores-aceptores (D-A)

La arquitectura dendrímica, que semeja la de una antena molecular, ha sido extensamente utilizada para llevar a cabo funcionalizaciones que resulten en la transferencia de energía desde la periferia al núcleo o core del dendrímero.⁶⁸

Para generar transferencia de energía mas eficiente en procesos propios de celdas fotovoltaicas, la incorporación de grupos donadores y aceptores de electrones ha sido la estrategia a seguir. Uno de los grupos aceptores por excelencia ha sido el fulereno (C60)⁶⁹ y su incorporación en arquitecturas dendrímicas conjugadas, en presencia de diversos grupos donadores, ha resultado en sistemas de transferencia de carga eficientes, con un aumento de solubilidad del fulereno como resultado paralelo.

Así, se han reportado arreglos dendrímicos en donde grupos donadores de dibutilanilina o dodeciloxinaftaleno fueron colocados en la periferia de dendrones de fenilvinileno que convergen en un núcleo o core de fulereno como grupo aceptor (referencia 59). En este caso se observa la separación de cargas pero no se reporta el desempeño de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos.

Un ensamble interesante fue reportado recientemente,⁷⁰ en donde se propone una arquitectura híbrida que combina las ventajas de la estructura dendrímica en el proceso de transferencia electrónica fotoinducida, con la naturaleza relativamente abierta de polímeros lineales para el transporte de cargas separadas. En este arreglo, la parte dendrímica contiene los grupos donadores de electrones (diarilaminopireno) y la parte polimérica contiene los grupos aceptores (naftalendiimida).

No obstante que la disposición del grupo aceptor en el núcleo del dendrímero y el donador en la periferia ha sido la más estudiada, la disposición inversa, donador en el núcleo y aceptor en la periferia, también ha sido reportada. En ese caso, la triarilamina en el núcleo y grupos triazina o estilbeno en la periferia dieron lugar a materiales covalentemente construidos cuyas propiedades de conductividad se catalogaron como útiles en procesos de escritura en un dispositivo de memoria.⁷¹

El carbazol ha sido incluido como unidad repetitiva en estructuras dendrímicas, mostrando un efecto inductivo electroattractor y en presencia de grupos donadores como fenilazometino se tiene como resultado un gradiente de potencial, asociado a procesos de transferencia electrónica.⁷²

El par carbazol-fenantrolina fue incluido en estructuras dendrímicas de hasta segunda generación, observándose procesos de transferencia de carga entre el core (fenantrolina) como aceptor y los dendrones de carbazol como donadores.⁷³

Otros grupos donadores y aceptores han sido incluidos en esqueletos dendrímicos; por ejemplo, butoxibenceno (D) y s-triazina como núcleo aceptor, a través de espaciadores de fenilazometino.⁷⁴ Estos materiales mostraron un comportamiento redox amfotérico debido a la habilidad donadora del butoxibenceno conjugado.

Por otro lado, las interacciones D-A en sistemas de benzotiadiazol como núcleo de dendrímeros de tienilbenceno con grupos de naftilamina en la periferia mostraron un comportamiento tipo antena, dando lugar a materiales emisores de luz roja.⁷⁵ La eficiente transferencia a lo largo de la antena molecular se atribuyó a la estructura rígida de estos dendrímeros.

Otras combinaciones de grupos donador-aceptor que han resultado en una eficiente transferencia de carga son 3-hexiltiofeno (D) y N,N'-bis(1-etilpropil)-3,4:9,10-perilen-bis(dicarboximida) (A) cuyas películas fueron absorbidas en una matriz de SiOx.⁷⁶

En la siguiente figura se muestra una pequeña compilación de grupos D-A mas utilizados sobre estructuras dendrímicas:

Aceptores

Donadores

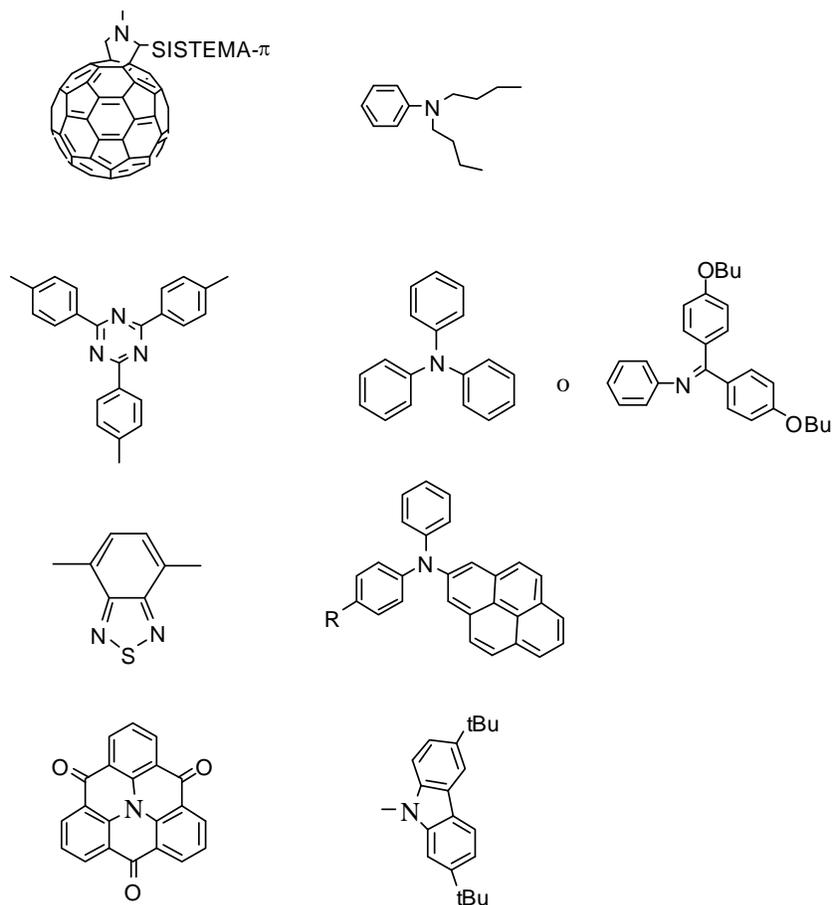


Figura 5. Grupos aceptores (A) y donadores (D) comúnmente utilizados.

Recientemente se publicó una revisión de sistemas moleculares D-esqueleto conjugado-A (Figura 6) en donde se muestran arreglos novedosos que han dado lugar a eficientes procesos de transferencia de carga intramolecular.⁷⁷

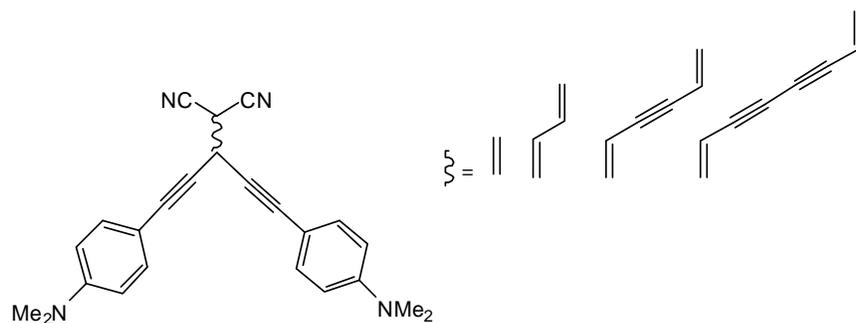


Figura 6. Sistemas D- π -A

Es importante mencionar que aunque los métodos de síntesis utilizados en mayor proporción son convergentes porque en gran medida mejoran las propiedades de solubilidad, resultan a la vez más complejos cuando se utilizan moléculas aromáticas, ya que aumentan los problemas estéricos.

En este sentido, un ejemplo de preparación de esqueletos dendriméricos conjugados mediante síntesis divergente fue reportado previamente⁷⁸ y es uno de los trabajos que anteceden directamente a la presente tesis.

Mediante la reacción convencional de Heck y la reacción de Wittig aplicadas de manera iterativa se prepararon los siguientes dendrones bien definidos totalmente conjugados (Figura 7) y se realizó su estudio mediante uv-vis.

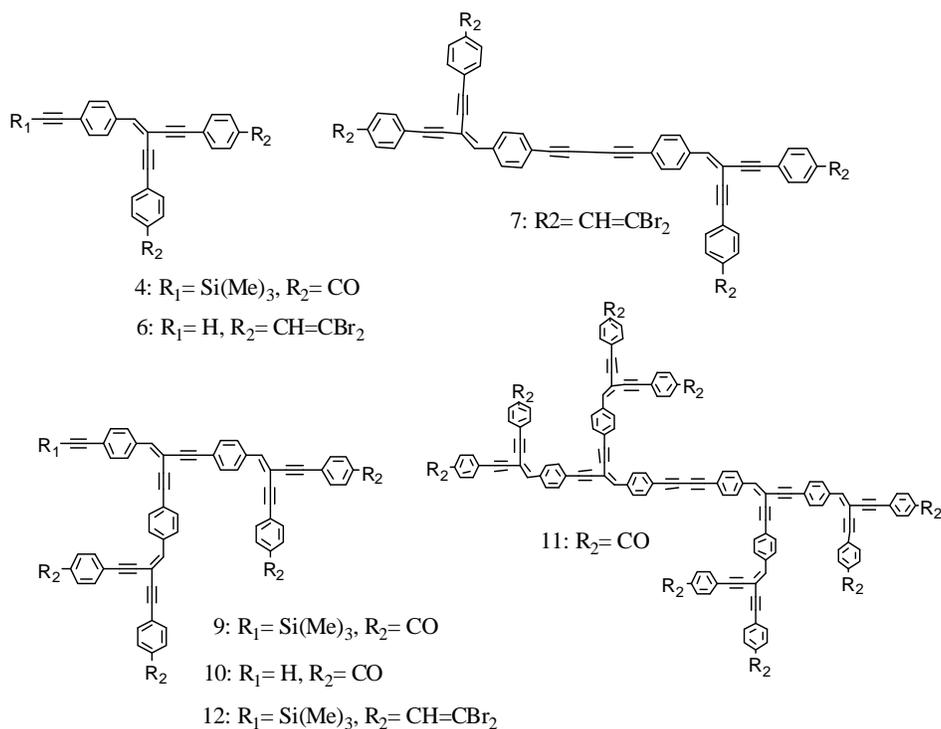


Figura 7. Síntesis divergente de dendrones altamente conjugados.

Tanto en la serie de dendrones con terminales formil o dibromovinil, se observó un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción al aumentar el peso molecular debido a la expansión de la conjugación, lo cual habla de sistemas rígidos que permiten la deslocalización electrónica. Todos los compuestos resultaron fluorescentes en la región del azul, con máximos de emisión entre 440 y 500 nm.

Así que siguiendo esta directriz, en la presente tesis se empleó la metodología divergente de síntesis.

Las principales variantes de síntesis serán, por un lado, una adecuación a la reacción de Heck para llevar a cabo el acoplamiento C-C y, por otro lado la incorporación de grupos donadores y aceptores como estrategia para favorecer la transferencia de carga.

Excitación Molecular⁷⁹

La absorción de luz UV se da a través de los diferentes grupos que posea la molécula. Si en una molécula se suministra energía del exterior, los electrones pueden migrar desde un nivel de energía en su estado basal, a un nivel más alto (un orbital desocupado). En un proceso fotoquímico, esta energía se suministra en forma de luz. La luz de cualquier longitud de onda tiene un valor de energía dado por $E = h\nu$, donde ν es la frecuencia de la luz y h es la constante de Planck. A su vez, $\nu = c/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda de luz empleada. Los niveles de energía están cuantizados; es decir, la energía requerida para llevar un electrón de un nivel a otro posee un valor determinado.

La energía de las transiciones electrónicas se encuentra en la región del visible y en el ultravioleta lejano del espectro electromagnético. La absorción se expresan comúnmente en unidades de longitud de onda (nm).

Una banda de absorción en el UV o en el visible se debe a estas transiciones y normalmente la cantidad de energía necesaria para llevarlas a cabo depende en su mayoría de los orbitales involucrados y no del resto de la molécula. Así, un grupo funcional simple como C=C absorbe siempre en un mismo rango de longitud de onda. Un grupo que absorbe se conoce como cromóforo.

Tipos de transiciones.

En la mayoría de las moléculas, todos los electrones están apareados en el estado basal, donde cada miembro del par posee un spin opuesto al del otro electrón. Cuando uno de éstos se promueve a un orbital de mayor energía, ambos electrones ya no comparten el mismo orbital y el electrón promovido puede tener el mismo spin que antes o bien que el opuesto.

Cuando en una molécula dos electrones desapareados en diferentes orbitales tienen el mismo spin se conoce como triplete y cuando poseen spines contrarios se conoce como estado singulete. En principio, para cada estado excitado singulete existe un correspondiente estado de triplete. En la mayoría de los casos, un estado de triplete posee menor energía que su correspondiente estado de singulete según la regla de Hund.

Tipos de excitación.

Cuando un electrón en una molécula se promueve, generalmente va al orbital vacante disponible más próximo de menor energía, aunque puede promoverse a orbitales más altos. Para las moléculas orgánicas existen cuatro tipos de excitaciones, que en orden decreciente de energía son:

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Alcanos que no tienen electrones η o π .
2. $\eta \rightarrow \sigma^*$ Alcoholes, aminas, etc.
3. $\pi \rightarrow \pi^*$ Alquenos, aldehídos, ésteres, etc.
4. $\eta \rightarrow \pi^*$ Aldehídos, cetonas, ésteres, etc.

De los cuatro tipos de excitación, los dos últimos son los más importantes en fotoquímica orgánica. Así, se necesita luz de mayor energía (UV lejano) para una excitación $\sigma \rightarrow \sigma^*$, mientras que basta luz UV ordinaria para una excitación $\eta \rightarrow \sigma^*$.

A partir de estos principios básicos de absorción, se puede predecir el comportamiento de algunas moléculas de acuerdo a sus grupos funcionales.

Al diseñar un compuesto que cumpla con las diferentes propiedades y características necesarias, se deben tomar en cuenta todos y cada uno de los conceptos o principios de absorción y fotoconducción, sin olvidar las propiedades básicas de la molécula que deben ser solubilidad, tener un momento dipolar significativo, estabilidad térmica, conjugación para favorecer la conducción, etc.

Transferencia de energía

Mecanismo de Dexter: Transferencia de energía por emisión radiativa⁸⁰

El mecanismo de Dexter describe un intercambio electrónico del estado excitado del donador al estado excitado del aceptor, acompañado por un intercambio simultáneo de un electrón del estado basal del aceptor al donador (Figura 8). Este intercambio de electrón requiere de un traslape de orbitales del donador y el aceptor. Este tipo de interacción es de corto alcance (menos de 10 Å) y decrece exponencialmente con el incremento de la distancia.

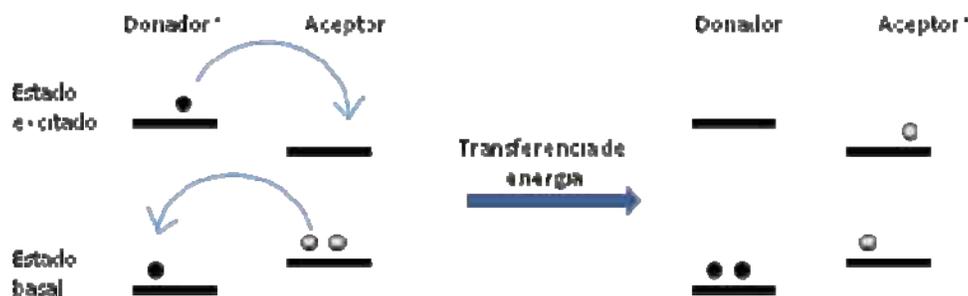


Figura 8. Mecanismo de Dexter de transferencia de energía.

Mecanismo de Förster: Transferencia de energía vía interacciones dipolo-dipolo⁸¹

La transferencia de energía no-radiativa, producida solo por interacciones dipolo-dipolo, de un donador a un aceptor, sin recurrir al intercambio electrónico, se describe por el mecanismo de Förster (Figura 9).

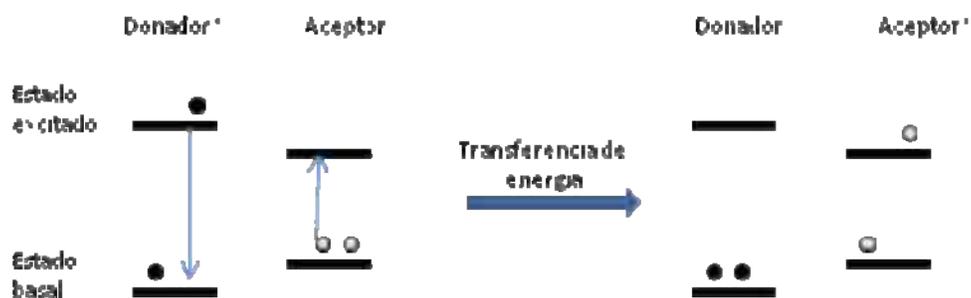


Figura 9. Transferencia de energía de acuerdo al mecanismo de Förster.

Una condición importante para transferir energía de esta manera es el traslape del espectro de emisión (fluorescencia) del donador con el espectro de absorción del aceptor. Una distancia corta (menos de 10 nm) entre el donador y el aceptor es igualmente importante ya que, de acuerdo con el mecanismo de Förster, la eficiencia de la transferencia de energía disminuye con el inverso a la sexta potencia de la distancia entre el donador y el aceptor:

$$E = 1/[1 + (r/R_0)^6]$$

Donde r es la distancia entre el donador y el aceptor y R_0 es el radio de Förster. En este caso los cromóforos pueden estar relativamente alejados (10-100 Å) ya que este mecanismo no requiere ningún traslape de orbitales; es decir, la interacción que se describe es de largo alcance.⁸²

Momentos dipolares en estado excitado a partir de métodos solvatocrómicos

El conocimiento de la distribución de carga y momentos dipolares en estado excitado es muy importante en el entendimiento de procesos fotoquímicos. El conocimiento y comprensión de los momentos dipolares en estado excitado está íntimamente relacionado con el diseño adecuado de moléculas orgánicas con altas hiperpolarizabilidades que den lugar a materiales con propiedades ópticas eficientes. En los procesos de transferencia de carga también aparece como algo relevante la naturaleza y características del estado excitado.

Aun cuando técnicas sofisticadas como fluorescencia polarizada,⁸³ dicroísmo eléctrico⁸⁴ o conductividad por microondas⁸⁵ son altamente precisas, el método más popular para la determinación experimental de momentos dipolares en estado excitado se basa en el análisis del solvatocromismo de los máximos de absorción y fluorescencia; con base en los experimentos realizados por Lippert⁸⁶ y Mataga,⁸⁷ en donde se siguen las variaciones en el desplazamiento de Stokes de las bandas de absorción y emisión.

El término "solvatocromismo" se emplea para describir el cambio pronunciado en la posición (y en ocasiones en la intensidad) de una banda de absorción en el espectro UV-Vis (p. Ej. Una banda de TC (transferencia de carga)) al variar la polaridad del medio (disolvente). Un desplazamiento hipsocrómico (hacia el azul) de la banda, al aumentar la polaridad del disolvente, recibe el nombre de

solvatocromismo negativo. En cambio un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) de la banda, corresponde a un solvatocromismo positivo.

El solvatocromismo es una propiedad indirecta de las moléculas, ya que tiene que ver con el disolvente que se utiliza, la solvatación de la molécula y las interacciones entre ambos. La dependencia de los desplazamientos de Stokes se puede correlacionar con propiedades macroscópicas del disolvente como las constantes dieléctricas y ángulo de refracción del disolvente, entre otras; sin embargo, se ha observado que los desplazamientos solvatocrómicos correlacionan mucho mejor con parámetros microscópicos del disolvente.^{88, 89} Tal es el caso del parámetro E_T^N de polaridad del disolvente, basado en un estándar de betaína,⁹⁰ que está definido en una escala normalizada adimensional como:

$$E_T^N(\text{disolvente}) = [E_T(\text{disolvente}) - E_T(\text{TMS})] / [E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})]$$

Donde E_T = energía de transición y TMS = tetrametilsilano

Esta escala fue publicada por la IUPAC en 1999.⁹¹

Para emplear métodos solvatocrómicos se deben utilizar diferentes disolventes, cada uno con parámetros diferentes, para poder determinar el valor del momento dipolar en estado excitado, en conjunción con algunas estimaciones teóricas, de acuerdo al modelo de Koutek⁹² empleado en la presente tesis:

$$Y(m,s) = B(m) X(s) + Y^0(m,g)$$

Tomamos $Y(m,s)$ como $\nu_a - \nu_f$ (ν_a = banda de absorción, ν_f = banda de fluorescencia) y $Y^0(m,g)$ es una constante independiente del disolvente. $B(m)$ es el coeficiente de regresión y está dado por:

$$B(m) = 2(\Delta\mu)^2 / hca^3$$

$$X(s) = \left[\frac{(D-1)}{(D+2)} - \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \right] \left[\frac{(2n^2+1)}{(n^2+2)} \right]$$

Donde:

$\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$ (μ_g y μ_e son el momento dipolar en estado basal y en estado excitado), h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, D y n son la constante dieléctrica y el índice de refracción del disolvente, respectivamente, y a es el radio de Onsager del soluto de la molécula.

Adecuando este modelo al uso de parámetros de disolvente como E_T^N se tiene lo siguiente:

$$\Delta\nu_{\text{abs-em}} = 11307.6 [(\Delta\mu/\Delta\mu_B)^2 (a_B/a)^3] E_T^N + \text{constante}$$

Donde $\Delta\nu_{\text{abs-em}}$ = desplazamiento de Stokes; $\Delta\mu_B = 9$ Debye y $a_B = 6.2 \text{ \AA}$ (a = radio de Onsager determinado teóricamente).

En el apéndice 3 se muestra con un ejemplo la determinación de momentos dipolares en estado excitado empleando este método solvatocrómico.

Con base en los antecedentes mostrados en las secciones anteriores, se plantearon los objetivos que se enlistan a continuación.

OBJETIVO PRINCIPAL

Sintetizar moléculas con estructura dendrímica, funcionalizadas con grupos donador-aceptor en sus terminales, para su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos

Se plantean también los siguientes objetivos particulares:

OBJETIVOS PARTICULARES

-Explorar nuevos protocolos de síntesis que involucren la reacción de Heck.

-Llevar a cabo la determinación indirecta de momentos dipolares en estado excitado mediante un método solvatocrómico con base en datos experimentales (bandas de absorción-emisión y parámetros de polaridad de disolventes).

-Comparar valores de momentos dipolares de moléculas con estructura dendrímica con su contraparte lineal.

Para alcanzar los objetivos planteados, se realizarán estudios de caracterización como son FT-IR, UV-vis, RMN ^1H y espectroscopia de emisión.

-En una estructura lineal se sabe que grupos donadores y aceptores separados por mas de 4 carbonos propician una separación de cargas y una mejor transferencia de energía.

La transferencia de energía en una molécula lineal se da a través del salto de los electrones sobre los huecos que se van encontrando a su paso, dirigiéndose a un estado energético menor (diferencia de potencial). Esta diferencia de potencial a lo largo de la molécula es consecuencia del momento dipolar provocado por los diferentes grupos terminales (amino-nitro, carbonil-nitro).

-Se espera que en una estructura dendrímica, donde la relación donador-aceptor es 1-2 o 1-4, se magnifique el efecto vía procesos colectivos.

El paso de electrones a través de una molécula lineal, se da de forma organizada, en donde una de las limitantes es que solo encuentra un "camino" por el cual realizarse. En una molécula con más "caminos" posibles o direcciones que puedan tomar dichos electrones, se debe encontrar una mejoría en la capacidad de transportar dichos electrones.

-Se espera que con el aumento generacional (aumentar el número de terminales en cada una de las ramificaciones mediante síntesis química), el momento dipolar en estado excitado sea más alto.

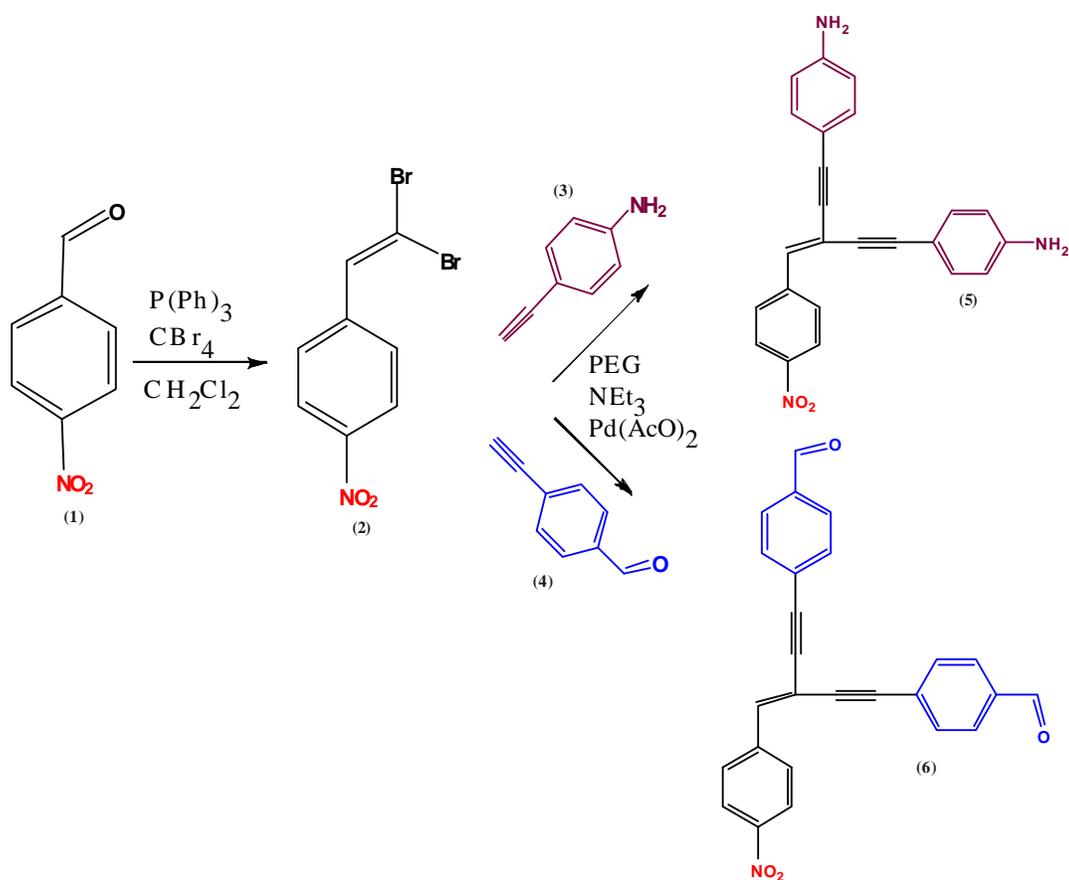
Esta aseveración es consecuencia de la anterior, ya que las generaciones se pueden traducir en posibles "caminos de tránsito" de electrones a través de la molécula. Al existir más posibilidades de movimiento, se incrementa el flujo de electrones a través de la molécula. Cabe mencionar que a generaciones altas se presentan impedimentos estéricos importantes, lo cual suele ir en detrimento de la deslocalización electrónica.

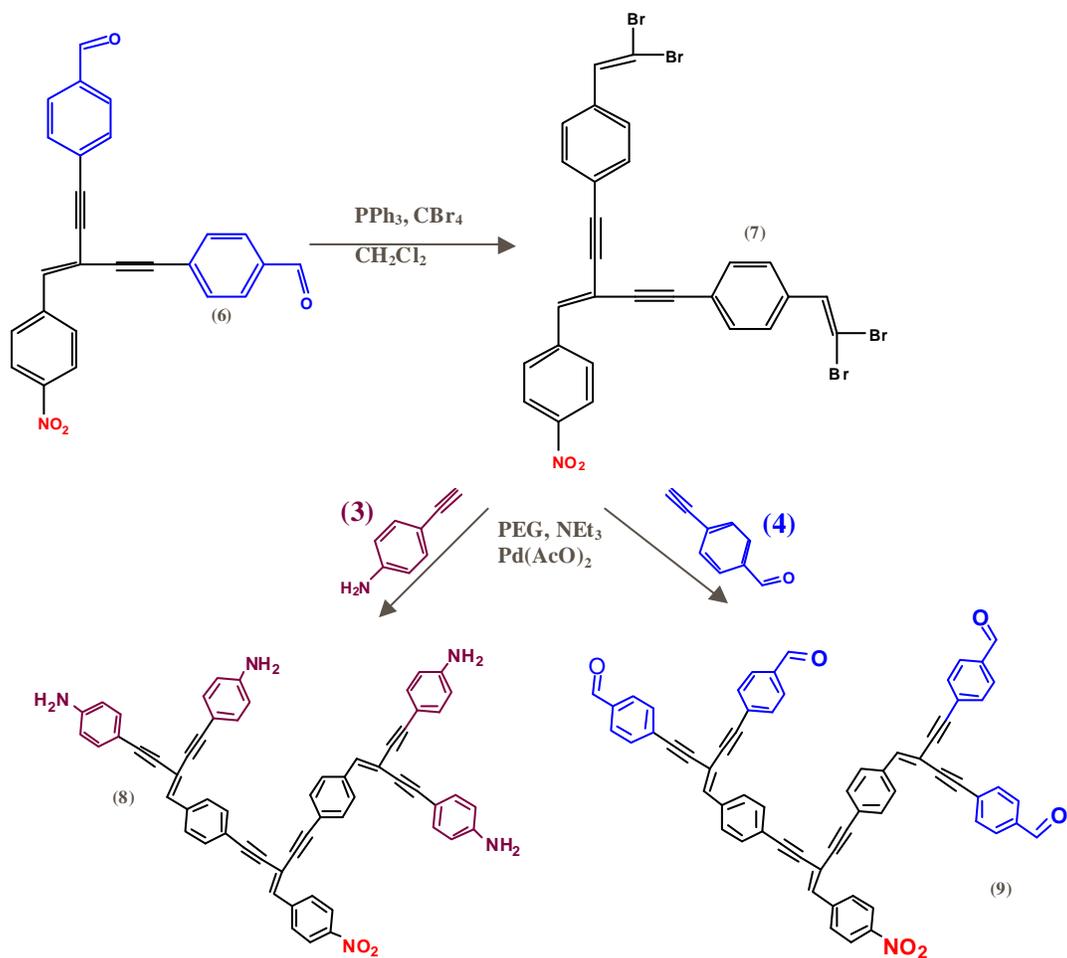
PARTE EXPERIMENTAL.

La síntesis se llevó a cabo en el laboratorio L-102 del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), UNAM. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por técnicas espectroscópicas comunes como RMN (espectrómetro de RMN Bruker Avance 400 MHz), FT-IR (Espectrómetro Nicolet 510p), UV-Vis (Espectrómetro unicam doble haz), y emisión (Espectrofotómetro Cary-Eclipse Varian).

Síntesis.

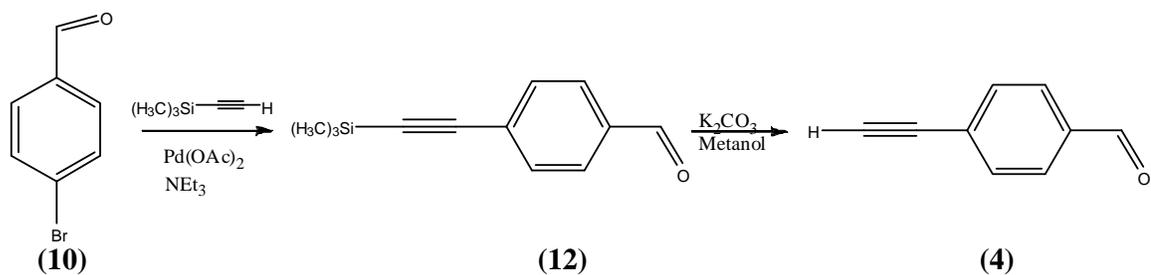
En el esquema I se muestra el procedimiento general de síntesis.





Esquema I. Síntesis de dendrones de primera (5 y 6) y segunda generaciones (8 y 9).

El producto 4 se sintetizó como se ilustra en el Esquema 2:

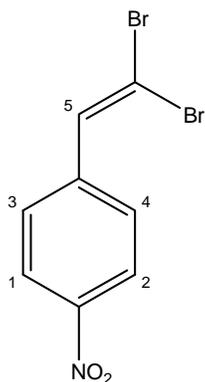


Esquema 2. Síntesis del producto (4).

Los monómeros (1) y (3), obtenidos de Sigma-Aldrich, se usaron como se recibieron.

Las reacciones que se emplearon de manera iterativa fueron: la reacción de Wittig (formación de un grupo vinildibromo, Apéndice 2) y la Reacción de Heck (formación de enlaces C-C, Apéndice 1) modificada.

Síntesis de dibromo-etinil-nitrobenceno (2)



En un matraz de tres bocas se colocan 2 g de CBr_4 y se disuelven en aproximadamente 60 ml de CH_2Cl_2 . Se añaden 3.5 g de PPh_3 a la solución bajo atmósfera inerte (N_2). La solución toma un color naranja, lo que indica la formación del iluro correspondiente. El nitrobenzaldehído (1 g) se añade a la solución en un periodo de 15 minutos aproximadamente, y la reacción se sigue por cromatografía en capa fina. Al paso de 6 h la mezcla de reacción se lava con una solución al 5% de bicarbonato de sodio, el disolvente se evapora a vacío y el residuo se extrae 3 tres veces con hexano caliente (30 ml de hexano cada vez).

Se juntan las fracciones orgánicas y se añade sulfato de magnesio anhidro como agente desecante. Después de filtrar, el extracto se concentra por evaporación y se pasa por una columna cromatográfica empacada con SiO_2 utilizando una mezcla 50-50 de hexano-acetato de etilo. El producto se evapora, y se caracteriza, obteniéndose los siguientes resultados.

RMN ^1H (CDCl_3): 8.20 ($\text{H}_{1,2}$, 2H aromático), 7.70 ($\text{H}_{3,4}$, 2H aromático), 7.45 (H_5 , H-CR=C)

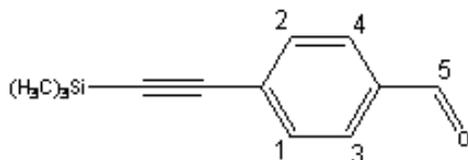
$J(\text{Hz})(1,2) = 8.85$, $J(3,4) = 8.90$

IR: 3056 (CH aromático), 1590 (C=C aromático), 1189 y 1120 (C-N), 696 (C-Br), 1484 (NO_2)

Rendimiento: 65 % (sólido amarillo)

Pf. 50-52 °

Síntesis de trimetilsilil 4-etinil benzaldehído (12)



En un matraz de tres bocas se colocan 4.5 g de bromobenzaldehído (10) en polietilenglicol-200 (50 ml) en atmósfera de argón. Se añaden 0.607 g de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y 2 ml de NEt_3 . Después de 5 minutos se agrega el trimetilsilano (5 ml) y se calienta hasta 80°C por 8 horas. La mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se diluye con 20 ml de éter, enfriando con N_2 líquido para precipitar al polietilenglicol.

La capa etérea se evapora y el residuo se lava con hexano caliente (reflujo) durante 30 minutos con agitación.

El hexano se separa y se hacen de 3 a 5 lavados con agua (20 ml cada vez). Se añade cloruro de calcio y se agita por espacio de 30 a 40 minutos. Se filtra y el residuo se enfría en hielo (0°C). Se evapora a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido amarillo que se caracteriza obteniéndose los siguientes resultados.

RMN ^1H (CDCl_3): 0.25 (s, 9H, SiMe_3), 10.00 (H_5 , CHO), 7.80 ($\text{H}_{1,2}$, 2H aromático), 7.61 ($\text{H}_{3,4}$, 2H aromático).

$J(\text{Hz})(1,2) = 8.10$, $J(3,4) = 8.29$.

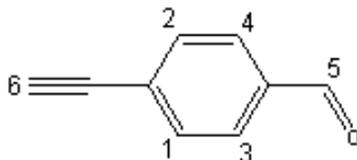
IR (cm^{-1}): 2890 (CH aromático), 2150 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1700 ($\text{C}=\text{O}$), 1600 ($\text{C}=\text{C}$ aromático), 1250 (SiMe_3), 850 (SiMe_3).

Rendimiento: 75% (sólido amarillo)

Pf: $66-67^\circ\text{C}$

Posteriormente se realiza la desprotección mediante el siguiente procedimiento:

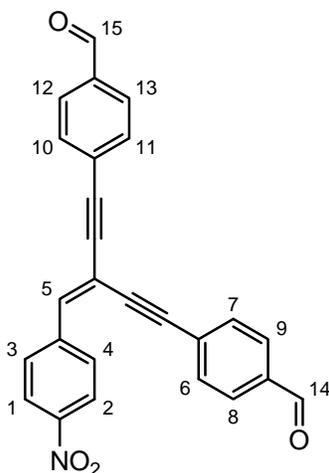
Síntesis de 4-etinilbenzaldehído (4)



Se colocan 1.2 g de $(\text{Me})_3\text{SiC}_9\text{H}_5\text{O}$ (12) y 0.075 g de K_2CO_3 anhidro en 50 ml de metanol bajo agitación a temperatura ambiente. Luego de tres horas de reacción, se añade 1 ml de HCl concentrado a la disolución y posteriormente se vierte la mezcla en 200 ml de agua, precipitando inmediatamente el producto. Se extrae el producto con CH_2Cl_2 y se recristaliza con hexano.

RMN-H (CDCl_3): 3.30(H_6 , 1H $\text{HC}\equiv\text{C}$), 7.80 ($\text{H}_{1,2}$, 2H aromático), 7.60 ($\text{H}_{3,4}$, 2H aromático), 10.02 (H_5 , 1H, CHO)
J(Hz) (1,2)=8.12, (3,4)=8.19
Rendimiento: 80 % (sólido amarillo)
Pf. 64-65°C

Síntesis de β,β - (4'-formilfeniletinil)-4-(nitro)estireno (6)

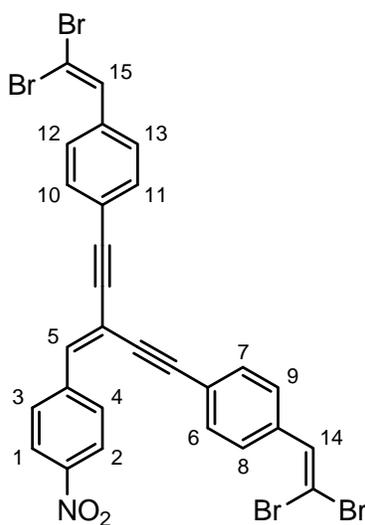


Se coloca 950 mg de β,β -Dibromo-4-(nitro)estireno (2) en 100 ml de polietilenglicol-200 y se añaden 1.3 g de 4-etinilbenzaldehído (4) previamente sintetizado (50% de exceso). Se añaden 0.067 g de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3% en mol) y 0.5 ml de NEt_3 (1 equivalente) y la mezcla se calienta a 80° C por 8 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se diluye con éter, enfriando con nitrógeno líquido con la finalidad de precipitar al polietilenglicol. La capa etérea se evapora, el residuo obtenido se purifica por columna flash

utilizando una mezcla de hexano-acetato de etilo como eluyente, en proporción 3-1. El producto obtenido se caracteriza.

RMN ^1H (CDCl_3): 10.06 ($\text{H}_{14,15}$, 2H CHO), 8.28 ($\text{H}_{1,2}$, 2H, aromático), 7.89 ($\text{H}_{6,7,10,11}$, 4H aromático), 7.71 ($\text{H}_{8,9,12,13}$, 4H aromático), 7.53 (H_5 1H HC=C)
J(Hz) (1,2)=8.82, (3,4)= 8.89, (6,7)=8.45, (8,9)=8.02, (10,11)=8.50, (12,13)=8.32
IR(cm^{-1}): 3061 (CH aromático), 2920(CH alifático) 2207 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1695 ($\text{C}=\text{O}$) 1513, 1339 (NO_2), 1596 ($\text{C}=\text{C}$ aromático)
Rendimiento 53% (sólido anaranjado ladrillo).
P.f. 150-152 °C

Síntesis de β,β - Bis(β',β' -dibromoestiril-4'-etinil)-4-(nitro)estireno (7)



En un matraz de tres bocas se colocan 1.3 g (4 mmol) de CBr_4 y se disuelve en 60 ml de CH_2Cl_2 . Se añaden 2 g de PPh_3 (8 mmol) a la solución bajo atmósfera inerte (N_2). El β,β -(4'-formilfeniletinil)-4-(nitro)estireno (500 mg) previamente formado se añade a la solución naranja (iluro) en un periodo de 10 a 20 minutos y la reacción se sigue por cromatografía.

Después de aproximadamente 6 horas, la mezcla de reacción se lava con una solución al 5% de bicarbonato de sodio, el disolvente se evapora a vacío y el residuo se extrae 3 veces con 30 ml de hexano caliente. El extracto se concentra y se pasa por una columna cromatográfica empacada con SiO_2 , utilizando una mezcla de hexano-acetato de etilo (3:1) como eluyente.

Después de 6 horas, la mezcla de reacción se evapora y el concentrado obtenido se pasa por columna flash con hexano-acetato de etilo como eluyente con proporción 3:1 (el producto corresponde a la primera fracción obtenida de la columna).

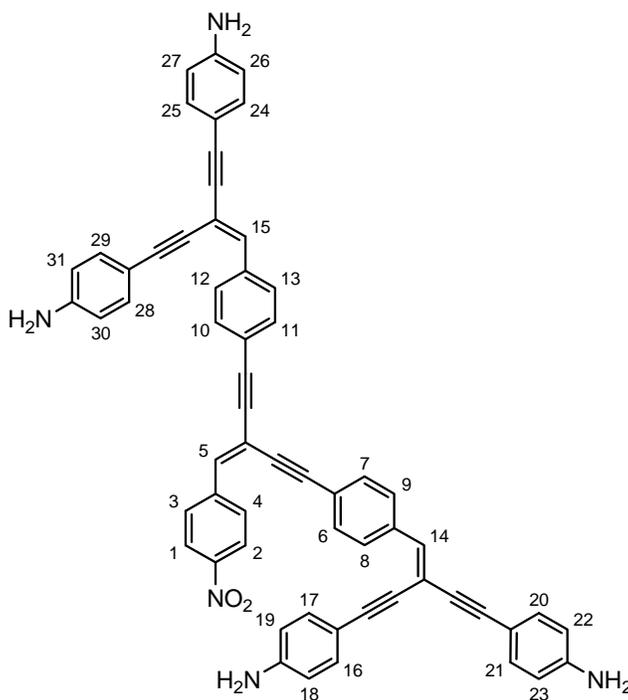
RMN ^1H (CDCl_3): 8.25 ($\text{H}_{1,2}$, 2H aromático), 8.07 ($\text{H}_{3,4}$, 2H aromático), 7.71 ($\text{H}_{6,7,10,11}$, 4H aromático), 7.56 ($\text{H}_{8,9,12,13}$, 4H aromático), 7.53 ($\text{H}_{14,15}$, 2H CHO), 7.47 (H HC=C).
J(Hz) (1,2)=8.96, (3,4)=8.707, (6,7)=8.51, (8,9)=7.91, (10,11)=8.93, (12,13)=8.29.

IR (cm⁻¹): 3056 (CH aromático), 2200 (C≡C), 1600 (C=C aromático), 1484 (NO₂), 1185 y 1120 (C-N), 696 (C-Br).

Rendimiento :45% (compuesto sólido rojizo)

Pf: 85-87 °C

Síntesis de bis[β,β-di(β', β'-dianilinfeniletinil-4-estiril-4'-etinil) -4-estiril] nitroestireno (8)



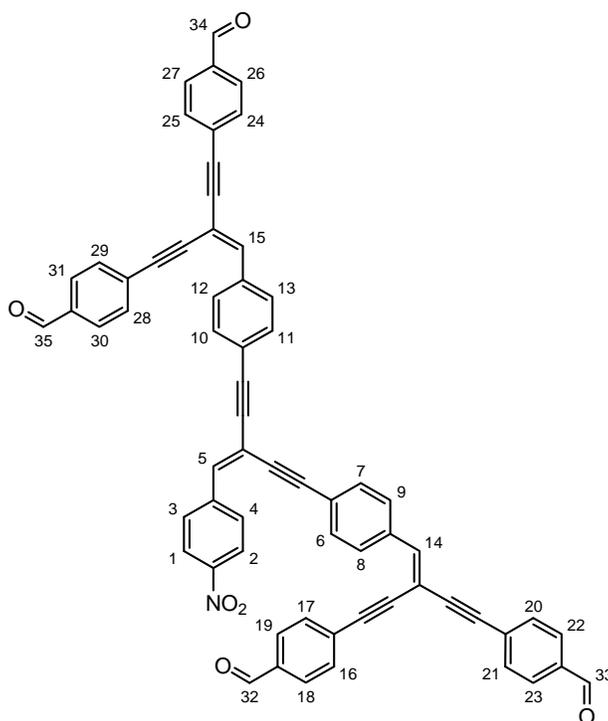
En un matraz de tres bocas se colocan 80 mg de β,β-Bis(β',β'-dibromoestiril-4'etinil)-4-(nitro)estireno (7) previamente sintetizado en 40 ml. de polietilenglicol 200 en atmósfera inerte (N₂). Después que se solubiliza gran parte del compuesto (15 minutos) se agregan 0.004 g de Pd(OAc)₂ (3% en mol) y 0.03 ml de NEt₃ (1 equivalente). Inmediatamente después se agregan 0.115 g de 4-etinilanilina (3) (65% exceso) y la mezcla se calienta a 80 °C por 8 horas. Al finalizar, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se diluye con éter. La capa etérea se evapora y el compuesto resultante se disuelve en HCl al 10% (30 ml). Una vez realizada esta acción, se realizan separaciones con el embudo de separación utilizando acetato de etilo como disolvente orgánico. Esto con la finalidad de retirar el polietilenglicol que aún se encuentre en la mezcla. Una vez realizados los lavados (3 con 30 ml cada uno) se toma la parte acuosa y se titula con NaOH al 10 % (30 ml) hasta alcanzar un pH neutro, En ese momento el producto precipita y se separa por filtración a vacío.

RMN ¹H (CDCl₃): 8.35(H_{1,2}, 2H aromático), 8.08 (H_{3,4}, 2H aromático), 7.95 (H_{6,7,10,11},4H aromático), 7.52 (H_{8,9,12,13}, 4H aromático), 7.64(H_{16,17,20,21,24,25,28,29}, 8H aromático), 7.49 (H_{18,19,22,23,26,27,30,31}, 8H aromático), 7.12 (H₁₄, 1H HC=C), 7.13 (H₁₅, 1H HC=C),7.00 (H₅, HC=C), 3.95 (8H ,NH₂).

J(Hz) (1,2)=8.83, (3,4)=8.79, (6,7)=8.69,(8,9)=8.33,(16,17)=8.42, (18,19)=8.73

IR:3402 (N-H), sobretonos >3402 (N-H), 2865 (C-H), 2367 (C≡C), 1643 (C=C aromático), 1452 (NO₂), 1348 (NO₂), 883,834 (benceno para sustituido).
Rendimiento:30 % (sólido rojo ladrillo)
P.f. 189-192°C

Síntesis de bis[β,β-di(β', β'-diformilfeniletinil-4-estiril-4'-etinil)- 4-estiril] nitroestireno (9)



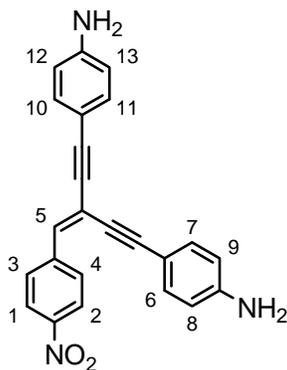
En un matraz de tres bocas se colocan 160 mg de β,β-Bis(β',β'-dibromoestiril-4'etinil)-4-(nitro)estireno (7) previamente sintetizado en 40 ml. de polietilenglicol 200 en atmósfera inerte (N₂). Después que se solubiliza gran parte del compuesto (15 minutos) se agregan 0.01 gr de Pd(OAc)₂ (3% en mol) y 0.05 ml de NEt₃ (1 equivalente). Inmediatamente después se agregan 0.300 g de etinilbenzaldehido (4) previamente sintetizado (50% exceso) y la mezcla se calienta a 80 °C por 8 horas. Al finalizar la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se diluye con éter hasta 0°C para precipitar al polietilenglicol. La capa etérea se evapora y el producto se pasa por una columna de cromatografía utilizando una mezcla de hexano-acetato de etilo (3:1) como eluyente (La primera fracción corresponde al producto).

RMN ¹H (CDCl₃): 10.10 (H_{32,33,34,35}, 4H HCO), 8.40 (H_{1,2}, 2H aromático), 8.08 (H_{3,4}, 2H aromático), 7.83 (H_{6,7,10,11}, 4H aromático), 7.54(H_{8,9,12,13}, 4H aromático), 7.68(H_{16,17,20,21,24,25,28,29}, 8H aromático), 7.48 (H_{18,19,22,23,2,27,30,31}, 8H aromático), 7.00 (3H, HC=C).

J(Hz) (1,2)=8.31, (3,4)=8.08, (6,7)=8.36, (8,9)=8.06, (16,17)=8.69, (18,19)=8.71

IR (cm⁻¹): 3020 (CH aromático), 2200 (C≡C), 1695 (C=O), 1590 (C=C), 1510 (NO₂ aromático), 1320 (NO₂)
Rendimiento: 30% (sólido anaranjado-rojo)
Pf: 202-204 °C

Síntesis de β,β-(4-anilinetinil)4-nitroestireno (5)



Se colocaron 400 mg de β,β-Dibromo-4-(nitro)estireno (2) en 200 ml de polietilenglicol 200 en atmósfera inerte de N₂. Se añaden 0.005 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ y 0.2 ml de NEt₃. Se agregan 300 mg de 4-etinilanilina (3) y se calienta la reacción a 80° C por 8 horas.

Al finalizar, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se diluye con éter. La capa etérea se evapora y el compuesto resultante se disuelve en HCl al 10% (30 ml). Una vez realizada esta acción, se realizan separaciones con el embudo de separación utilizando acetato de etilo como disolvente orgánico; esto con la finalidad de retirar el polietilenglicol que aún se encuentre en la mezcla. Una vez realizados los lavados (3 con 30 ml cada uno) se toma la parte acuosa y se titula con NaOH al 10 % (30 ml) hasta alcanzar un pH neutro, En ese momento el producto precipita y se separa por filtración a vacío.

RMN ¹H (CDCl₃):8.20 (H_{1,2}, 2H, aromático), 7.65 (H_{3,4}, 2H aromático), 7.36 (H_{6,7,10,11} 4H, aromático), 6.61 (H_{8,9,12,13}, 4H, aromático), 4.14 (4H, NH₂), 7.006 (1H, HC=C).

J(Hz) (1,2)=8.98, (3,4)=8.9, (6,7)=8.65, (8,9)=8.7

IR (cm⁻¹):2949 (CH, aromático), 3430 (NH), 2357 (C≡C), 1600 (C=C aromático),1208 (C-N) , 1454 (NO₂).

Rendimiento: 51% (Compuesto sólido color anaranjado oscuro)

Pf.140-142°C

Caracterización

UV-vis

Absorción.

Se disuelven 0.05 g de cada uno de los compuestos en 5 ml. de disolvente (diclorometano, acetato de etilo, cloroformo).

Se realiza la espectroscopia de UV-vis en un Espectrómetro UV-VIS unicam doble haz.

Emisión.

Se disuelven 0.05 g de cada uno de los compuestos en 5 ml. de disolvente (diclorometano, acetato de etilo, cloroformo).

Se utiliza un espectrofotómetro de fluorescencia Varian Mod. Eclipse, con filtro de emisión abierto en todas las pruebas.

IR

Se utiliza un FT-IR Nicolete Mod. PCIR, con muestras en polvo-KBr

RMN-¹H

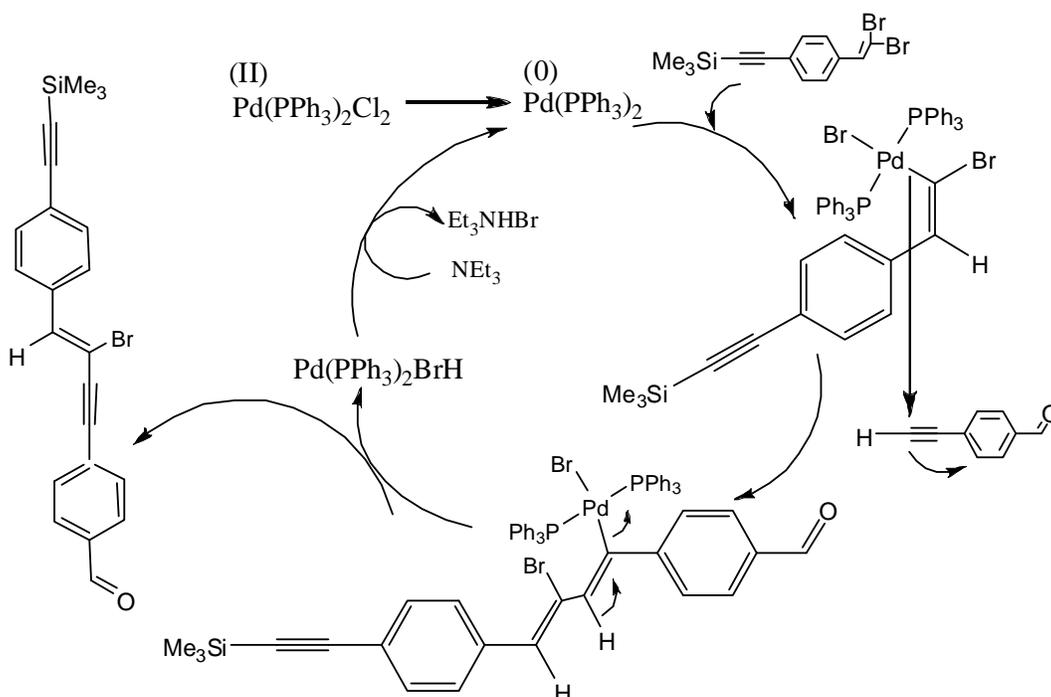
Los espectros se realizan en un equipo Bruker 400 MHz .Las muestras se disuelven en cloroformo deuterado.

En la "Sección de espectros" (página 58) se muestran los espectros de todos los compuestos sintetizados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Uno de los objetivos del presente trabajo fue probar protocolos alternos de la reacción de Heck ampliamente utilizada para llevar a cabo el acoplamiento C-C (ver apéndice 1).

En trabajos que anteceden a éste, se empleó el protocolo convencional de Heck cuyo ciclo catalítico se ilustra en el siguiente esquema, en donde se obtienen esqueletos dendríticos muy similares a los sintetizados en nuestro caso:



Esquema 3. Ciclo catalítico de la reacción convencional de Heck.

En estas condiciones se obtienen rendimientos desde el 90% a generaciones pequeñas y cayendo hasta 50 % o menos a generaciones altas [ver referencia 78].

De acuerdo a protocolos mas recientes⁹³ es posible usar como disolvente un medio reutilizable como el polietilenglicol (PEG) para llevar a cabo reacciones como la de Heck. Bajo estas condiciones se reportan rendimientos de alrededor del 90%.

Con el propósito de mejorar el rendimiento de la reacción convencional de Heck, que sería utilizada de manera reiterada como reacción de acoplamiento en la construcción de los dendrones sintetizados en esta tesis, se adoptó el protocolo en PEG, aparentemente mas sencillo por evitar purificaciones posteriores por columna cromatográfica, y químicamente mas limpio.

En general lo que se observó fue que el uso de polietilenglicol como disolvente en las reacciones, dificulta la purificación de los compuestos, ya que debido a la estructura de las moléculas y los grupos funcionales presentes, existe un aumento en polaridad conforme aumentan las generaciones, con lo cual es difícil separar los productos de la mezcla de reacción.

Así, el método de purificación fue la principal complicación al seguir esta metodología, y no así la solubilización de las materias primas que suele ser un problema en los protocolos convencionales.

Hablando del PEG como medio de reacción, se sugería en el protocolo original que al enfriar la mezcla de reacción, el PEG se solidificaría, permitiendo así una fácil separación de fases con respecto al éter con el cual se extraería el producto; sin embargo, la polaridad del éter no fue adecuada para los compuestos sintetizados, observándose una baja o nula extracción. Por lo anterior se decidió buscar un disolvente más polar para la extracción de productos. Se probó cloroformo, cloruro de metileno y acetato de etilo, siendo este último el de mayor capacidad de extracción; no obstante, se observaron trazas de PEG por lo que fue necesario purificar por cromatografía en columna.

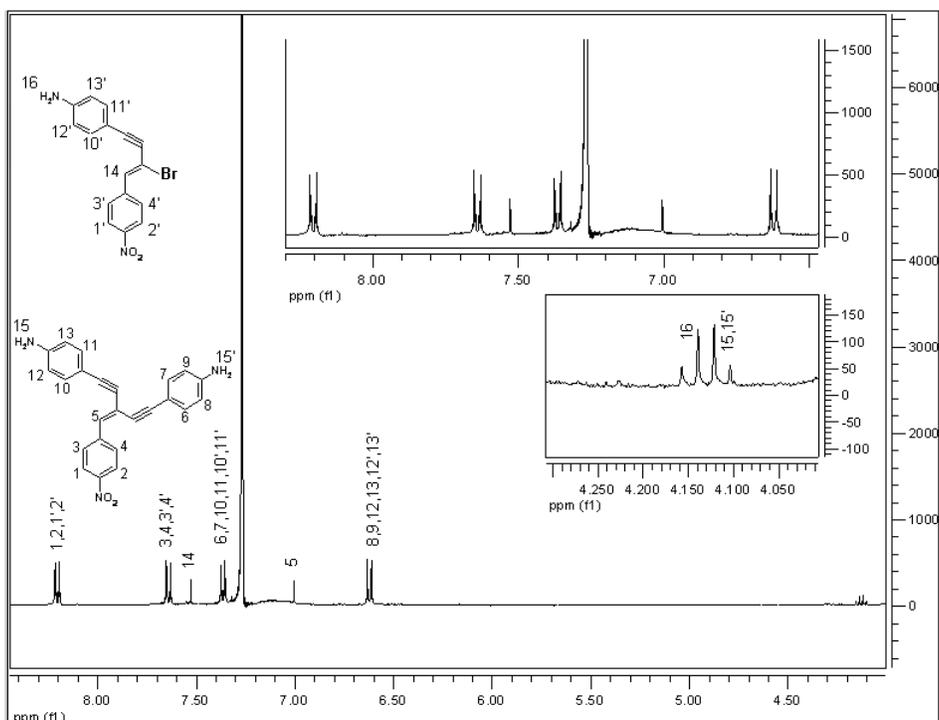
Para el caso de dendrones con terminales NH_2 se recurrió a extracciones selectivas con HCl al 10% como disolvente activo, recuperando posteriormente el producto con NaOH al 10%.

Dadas las dificultades en la reacción de Heck en PEG, se obtuvieron rendimientos de 50 a 30% correspondientes a la primera y segunda generaciones respectivamente.

Por otro lado, para la reacción de Wittig, que fue la reacción de activación, el paso fundamental es la formación del iluro (ver apéndice 2) como intermediario reactivo. Esta reacción se repitió en varias ocasiones con la finalidad de encontrar condiciones óptimas experimentales.

Esta reacción, que da pie a la sustitución de grupos terminales carbonilos, por el grupo dibromovinil, tiene su directriz en el control de la temperatura, la agitación constante, la buena homogenización de la solución, en donde el mejor procedimiento es la adición del material de forma lenta, para evitar la sustitución incompleta. El tiempo a su vez, es un factor importante.

Analizando los productos obtenidos, en el caso de la reacción entre el compuesto (2) y (3), encontramos una relación de productos 1-1 en di-sustituidos y mono- sustituidos, según el espectro de RMN ^1H ; no obstante que en cromatografía en capa fina se obtenía un solo punto, aun cambiando de eluyente.

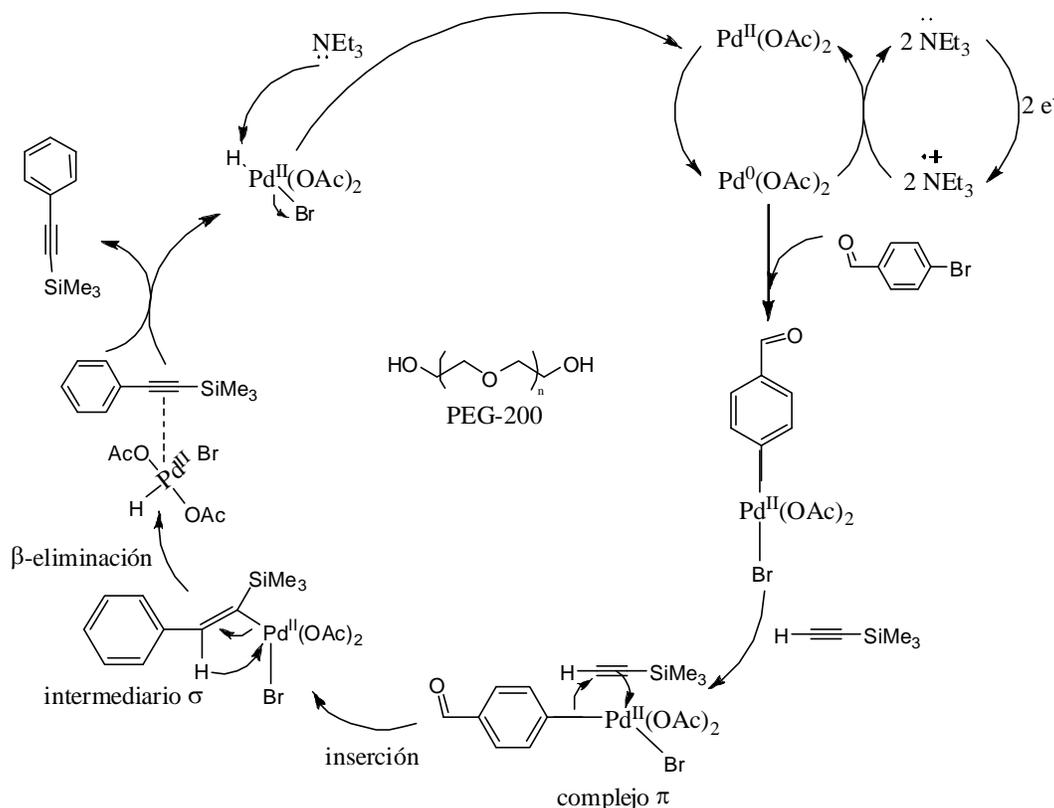


Esquema 4. Espectro de RMN ^1H del dendrón de primera generación con terminales NH_2 .

La formación de productos mono sustituidos, además de los di sustituidos, puede deberse a impedimentos estéricos, ya que los esqueletos moleculares son bastante rígidos y una vez que una cadena se incorpora, se vuelve mas compleja la sustitución en la otra ramificación, ya que el espacio de interacción se reduce. Esto limita el acercamiento entre la ramificación y el grupo terminal que se quiere. Otro factor podría ser la falta de reactividad del sistema catalítico en PEG y no de los compuestos involucrados ya que, en principio, la presencia del NO_2 como sustituyente electroatrayente en el compuesto halogenado (2) debería ser favorable para la reacción de Heck, considerando que el primer paso del ciclo catalítico involucra una adición oxidativa del paladio del catalizador.

Ambos protocolos, tanto el convencional como el alternativo que utilizamos con PEG como medio, son catalizados por compuestos de Pd; sin embargo éstos poseen diferentes ligantes en su esfera de coordinación. En el protocolo convencional, el sistema catalítico está formado por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , y una mezcla de disolventes que son Et_3N y $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. En el sistema alternativo solo se emplea el catalizador $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y el medio es PEG en presencia de trietilamina como base. De acuerdo al ciclo catalítico presente en la reacción de Heck, el Pd^{2+} busca la estabilización de sus cargas interactuando con PPh_3 , con lo que su carga formal se vuelve cero. La diferencia en sustitución del paladio ofrece como ventaja importante una mejor solubilidad del catalizador en el medio, al estar sustituido con grupos acetatos polares; sin embargo, la reactividad podría no ser la óptima.

El mecanismo que se propone para el catalizador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ se muestra en el siguiente esquema, en donde la trietilamina jugaría el papel de par redox^{94,95} en la reducción inicial del paladio para pasar de $\text{Pd}(\text{II})$ a $\text{Pd}(0)$.



Esquema 5. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck en PEG.

El compuesto (6) (primera generación con grupos terminales formil) se obtuvo en un rendimiento del 53%. En general, los grupos terminales de tipo carbonilo facilitan la purificación de los compuestos por cromatografía.

En este sistema, la sustitución incompleta también se observa por RMN, aunque existe una diferencia en cuanto a las relaciones entre ambos sistemas.

En la obtención de (5), la relación entre compuestos di sustituidos y mono sustituidos es de 1:1. En el caso de (6), la relación es 2:1. Como vemos, en el segundo sistema encontramos un mejor desempeño de la reacción, otorgándonos mayor cantidad de compuestos di sustituidos; esto es, a las mismas condiciones de reacción en ambos sistemas.

Por lo tanto, además de las posibles razones ya expresadas en el desempeño de la reacción, se podrían analizar estos resultados en términos de la estabilidad de los compuestos mono sustituidos si suponemos que primero se sustituye una ramificación y después la otra, debido a los espacios moleculares que debe disponer el catalizador con grupos voluminosos. La molécula mono sustituida con terminales amino-nitro puede presentar mayor estabilidad electrónica, debido a la combinación donador-aceptor, por lo que no requiere

una segunda sustitución, cosa que no ocurre en el mismo grado en el caso de los compuestos con terminales nitro-carbonil en donde dos grupos aceptores están presentes y podría estar menos estabilizada y mas propensa a una segunda sustitución.

Debido a estas posibilidades de mayor estabilidad, la eficiencia se ve mermada en reacciones amino-nitro, tanto de primera como segunda generación, en comparación con las reacciones con compuestos funcionalizados con grupos nitro-carbonil.

La reacción de Wittig para obtener el compuesto (7) procedió de manera eficiente, tal y como ocurrió en la obtención del compuesto (2), lo cual nos hace concluir que la relación de las cantidades utilizadas son extrapolables. En ambos casos se obtienen compuestos puros.

Para la obtención de los compuestos (8) y (9) de segunda generación, donde nuevamente se lleva a cabo la reacción de Heck, encontramos de nuevo el fenómeno de la sustitución incompleta, manteniéndose una relación de 2-1 en el caso de (9), y de 1-1 en el caso de (8).

Así, conforme avanza el proceso de síntesis se ve disminuida la eficiencia del mismo, conforme aumenta la generación de los dendrones. Los rendimientos son de 35 a 40% para las primeras generaciones y de alrededor del 10% para la segunda generación.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la polaridad de los productos obtenidos fue un factor determinante para la baja eficiencia de los procesos en presencia de PEG, así como los impedimentos estéricos inherentes en estructuras dendríticas, y que se vuelven más críticos cuando los esqueletos son totalmente conjugado y rígidos, propios de materiales con potenciales aplicaciones en óptica y electrónica.

El siguiente objetivo de la tesis consistió en determinar de manera indirecta los momentos dipolares en estado excitado (μ^*) de los productos obtenidos, mediante un método solvatocrómico, a partir de los espectros experimentales de absorción y emisión, en conjunción con algunos datos teóricos (ver apéndice 3).

El conocimiento de los valores de μ^* de moléculas con grupos donador-aceptor se vuelve muy importante en el diseño de celdas fotovoltaicas ya que, si se recuerda el funcionamiento de una celda fotovoltaica, una vez que se absorbe un fotón en dicha celda, se crea un excitón (cuasi partícula formada por un electrón y un hueco, ligados por interacciones coulómbicas), el cual puede formar eventualmente un estado con separación de cargas que, al migrar a sendos electrodos, puede producir corriente eléctrica. En el caso de moléculas aisladas (y no polímeros), la eficiencia de disociación de un excitón depende íntimamente del momento dipolar de la molécula, no en estado basal sino en estado excitado. En esta tesis se seleccionaron grupos nitro (NO_2) y amino (NH_2) como típicos grupos aceptores y donadores fuertes, respectivamente, para estudiar las propiedades de transferencia de carga en arquitecturas altamente ramificadas. De manera comparativa se estudiaron también aquellos sistemas con dos grupos aceptores (NO_2 y $-\text{HCO}$).

Analizaremos entonces los espectros de absorción y emisión, así como los valores de μ^* obtenidos.

De los espectros de absorción para el compuesto (6), se observan 2 bandas correspondientes a los dos productos obtenidos de la síntesis.

Así encontramos una primera banda entre 310-320 nm (refiriéndonos a la variabilidad que expresan los distintos disolventes utilizados), correspondiente al producto mono sustituido, ya que por regla general, los compuestos aumentan su banda de absorción, conforme aumenta la conjugación en la molécula. La segunda banda se ubica en el rango de 360-370 nm, el cuál corresponde al producto di sustituido.

Tal es el caso para los otros compuestos. Para el caso del compuesto (5), encontramos la primera banda de productos alrededor de los 310 nm, la cuál corresponde de igual forma al producto mono sustituido, así encontramos entonces una segunda banda en el rango de 350-375 nm, que corresponde al producto di sustituido.

En el caso de los espectros de los dendrímeros de segunda generación, encontramos más bandas que anteceden a la banda del producto di sustituido.

Estas bandas corresponden a toda la serie de compuestos que pueden existir en las sustituciones incompletas, que se pueden derivar desde un primer paso en el que teníamos producto mono sustituido. Y es por esta razón que los productos incompletos aparecen en mayor abundancia. Así, el compuesto de interés para nosotros; (9), que como ya mencionamos corresponde a la banda con más desplazamiento, se encuentra en el intervalo de 360-365 nm.

Para el caso del último compuesto, correspondiente al dendrímero de segunda generación con terminales nitro-anilina, encontramos la banda más desplazada en los valores de 365-375nm.

Tabla 1. Resultados Máximos de Absorción y Emisión

compuesto	Máximo de Absorción			Máximo de Emisión		
	acetato de etilo	cloroformo	diclorometano	acetato de etilo	cloroformo	diclorometano
No.6	358	363.5	365	512	511.9	518.95
No.9	357.5	362.5	361	525	529.55	553
No.5	376	374	351	521	522	527.2
No.8	377	372.5	366	514	547	574

Como vemos, el máximo de absorción para compuestos de diferente generación, con los mismos grupos terminales, no varía, ya que este valor es determinado por los grupos que conforman la molécula, y no por la cantidad de ellos incluidos en la molécula.

En el caso de los espectros de emisión es donde se pueden observar notables diferencias.

Así, para el caso del compuesto (6), tenemos una banda de emisión que oscila entre los valores de 500 a 520 nm. Este valor, que corresponde a la primera banda de emisión que registran los espectros, se debe a que los espectros más

sustituidos desplazan su banda de emisión hacia bandas menores, todo lo contrario con los espectros de absorción.

Para el caso del dendrímero de segunda generación con los mismos grupos terminales; (9), encontramos un desplazamiento de la banda de emisión con respecto al compuesto de primera generación. La banda de emisión se ubica entre 525-555 nm, esto es, un promedio de 20-30 nm de diferencia con la banda de emisión del compuesto de primera generación.

De igual forma ocurre con las bandas de emisión en los compuestos funcionalizados con grupos nitro-anilina.

Para el compuesto de primera generación (5), encontramos la banda de emisión en el intervalo de 500 a 520 nm; y para su homólogo de segunda generación; (8), el valor oscila entre 545-575 nm, lo cuál nos da una diferencia de hasta 75 nm.

La razón de este desplazamiento se debe al concepto de las pérdidas por desplazamiento de Stokes.

El desplazamiento de Stokes nos da la diferencia de energía que existe entre las absorciones y emisiones entre dos mismos niveles. Cuando existe un desplazamiento entre la banda de absorción y la de emisión, tenemos una pérdida energética que se produce por procesos no-radiantes (pérdida de Stokes). Estos procesos son por lo general térmicos, y cambian entre cada material debido a la manera en que los activadores y co activadores de los centros activos se sitúan en la red cristalina y de la interacción de éstos con cualquier otra imperfección presente en el material.

Bajo estos términos podemos ver que el aumento generacional trae consigo una disminución en la energía de emisión del material.

Esto es debido, como se ha mencionado, a las pérdidas de energía no radiante, que va de la mano con la interacción de la energía con la molécula. La molécula con el aumento generacional, trae consigo mayores interacciones electrónicas además de más posiciones en donde se pueda “acomodar” o perder la energía dentro de la molécula. Lo podríamos comparar con el paso de corriente a través de un cable conductor, en el que con la distancia en la que pasa la corriente, aumenta también la resistencia.

Por regla general, en un proceso luminiscente siempre existe una cierta pérdida energética que se cede a la red en forma vibracional (térmica), incluso en procesos con eficiencia luminiscente alta.

Así, en nuestras moléculas, en el paso generacional (1^a generación a 2^a generación) tenemos una diferencia en el resultado neto del desplazamiento de Stokes, encontrando una diferencia de alrededor de 50-75 nm (dependiendo de cada par de moléculas). Esto es, la longitud de onda del espectro de emisión ocurre a valores más altos o a energías más pequeñas.

Otro aspecto notable en los espectros de emisión de nuestros productos, es la aparición de bandas con intensidad mucho menor, y desplazadas a longitud de onda mayor. Estas bandas se encuentran con mayor intensidad en los espectros de los productos (5) y (8), que son los productos sustituidos con grupos nitro-amino 1a y 2a generación respectivamente. Estas bandas,

corresponden a los excímeros correspondientes para cada caso. Como vemos, y es de esperarse, las interacciones entre moléculas con terminales amino-nitro son más intensas, ya que los grupos terminales pueden interactuar con más facilidad con grupos terminales con carga o densidad de carga opuesta. Para el caso de los compuestos (6) y (9) es menor la intensidad de estas bandas de interacción, pues ambos grupos son electroattractores.

Con los resultados obtenidos, procedemos a realizar los cálculos pertinentes, correspondientes a cada compuesto y señalados con detalle en el apéndice 3.

A partir de los espectros de UV obtenidos, y con la parte consecutiva de cálculos, llegamos a los siguientes resultados en cuestión de propiedades de transferencia de energía, que es la razón principal de este trabajo.

Así, para los cuatro compuestos, y tomando en cuenta las especificaciones del método de obtención de momentos polares en estado excitado para cada molécula, encontramos los siguientes resultados.

Tabla 2. Grupos terminales nitro-carbonilo (A-A)

	1a gen	2a. Gen
μ	1.77	4.88
μ^*	9.00	19.99
$\Delta\mu$	7.236	15.114

Tabla 3. Grupos terminales nitro-anilina (A-D)

	1a gen	2a. Gen
μ	9.43	12.11
μ^*	24.83	29.89
$\Delta\mu$	15.40	17.78

Podemos observar que los compuestos con terminales nitro-carbonilo, presentan valores de momento dipolar más pequeño en comparación con las moléculas con terminales nitro-anilina.

La diferencia en valores de momento dipolar en estado basal es muy grande, esto es debido a la localización de cargas. En el caso de los compuestos nitro-anilina, al ser sustituidos por grupos aceptor-donador fuertes, respectivamente, puede existir una localización de cargas, es decir, una polaridad intrínseca que hace que las cargas a lo largo de la molécula se agrupen o "intenten agruparse" en los extremos. Para el caso de los compuestos con terminales nitro-carbonilo, ambos grupos terminales poseen capacidades electroattractoras, por lo que la localización de las cargas es más difícil.

Como vemos en las moléculas con terminales nitro-anilina, la localización de las cargas al calcular el momento dipolar en estado excitado es tal que crece

casi 3 veces el valor. Estas moléculas reflejan una buena separación de cargas, capacidad necesaria para poder transportar energía.

Para el caso de las moléculas con terminales nitro-carbonilo, el crecimiento de estado basal a estado excitado es casi 5 veces más, aunque la localización de las cargas sigue siendo menor, comparado con las moléculas con terminales nitro-anilina en estado basal.

Esta menor relación de crecimiento entre el estado basal y el estado excitado de las moléculas con terminales nitro-anilina, puede ser debido a la “buena separación” que presenta desde el estado basal, esto es, las cargas en estado basal ya presentan un grado importante de polarización, así que al momento de excitar la molécula, la separación de cargas sólo se completa.

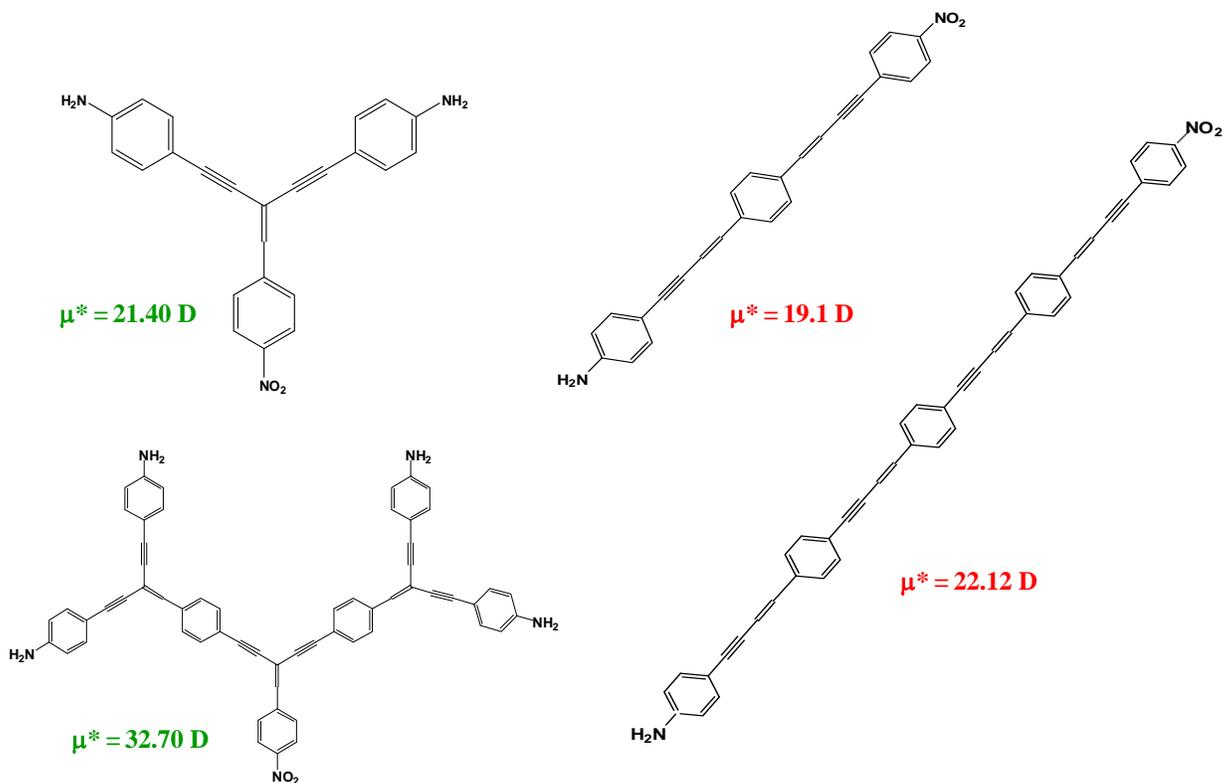
De igual forma, podemos ver la relación que existe en el aumento generacional de las moléculas con respecto al momento dipolar en estado basal y en estado excitado.

La tendencia es positiva, como se había planteado en la hipótesis; podemos observar que con el aumento generacional tenemos una pendiente positiva en cuanto al momento dipolar, tanto en estado basal como en estado excitado, esto quiere decir, que la localización de las cargas tiene relación con la cantidad de grupos donadores-aceptores presentes en la molécula.

Comparación hipotética con estructuras lineales

Como parte de un trabajo teórico realizado con algunas de las moléculas sintetizadas en esta tesis⁹⁶, se optimizaron los dendrones de primera y segunda generación con grupos donadores (NH_2) y aceptores (NO_2) y se calcularon sus momentos dipolares en estado excitado. Se observa una coincidencia muy aceptable entre los datos teóricos y los experimentales obtenidos, observándose una diferencia de alrededor de 3 debye.

Con la finalidad de comparar las arquitecturas moleculares dendríticas y lineales en procesos de separación de cargas, se construyeron análogos lineales, como se muestra en el esquema 4, y se calcularon sus momentos dipolares en estado excitado, empleando el mismo nivel de teoría:



Esquema 6. Comparación de la arquitectura dendrítica versus la arquitectura lineal.

Como se observa, tanto para la primera como para la segunda generación, la arquitectura dendrítica muestra un mayor valor de momento dipolar en estado excitado, lo cual indica una mayor eficiencia en el proceso de separación de cargas que presumiblemente se traduciría en una mejor opción para la construcción de dispositivos fotovoltaicos.

CONCLUSIONES.

- El uso del PEG 200 como alternativa de disolvente dificulta la purificación de las moléculas sintetizadas (Moléculas 5,6,8,9)
- Se obtienen bajos porcentajes de rendimiento en el proceso de purificación de las 4 moléculas sustituidas, debido a la alta polaridad de los compuestos.
- La alternativa de purificar los compuestos funcionalizados con terminales nitro-amino (5,8) por medio de reacciones ácido-base ayuda a mejorar la eficiencia, y disminuye el tiempo del proceso.
- Se obtienen mejores rendimientos en la obtención de compuestos funcionalizados con grupos nitro-carbonilo (6,9), en comparación con la obtención de compuestos funcionalizados con grupos nitro-amino (5,8), presumiblemente por factores electrónicos.
- El rendimiento de reacción y la eficiencia de la purificación disminuye con el aumento generacional en las 4 moléculas sustituidas.
- Como se esperaba, las moléculas funcionalizadas con terminales nitro-amino (5,8) presentan valores de momento dipolar en estado excitado más altos que las moléculas con terminales nitro-carbonilo (6,8), debido a una mejor separación de cargas.
- Entre más alto sea el momento dipolar en estado excitado en una molécula, mejor será su desempeño en procesos de transferencia de carga.
- Un compuesto con estructura dendrítica posee mayor capacidad de transferencia de energía que un compuesto de estructura lineal, ambos del mismo peso molecular. Esto se corroboró con los dendrones de primera y segunda generación con grupos D y A y sus análogos lineales, mediante cálculos teóricos de momento dipolar en estado excitado

BIBLIOGRAFIA

1. M.A. Green, Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NY, 1982.
2. H.J. Havel, Solar Cells of semiconductors and semimetals series, 11, Academic Press, NY, 1975.
3. J.P. Mc Kelvey, Solid state and Semiconductor Physics, Harper and Row, NY, 1966.
4. J. Aguilera, Aplicación de la energía solar fotovoltaica, Comunidad de Madrid, 1993.
5. R.B. Adler, A.C. Smith, R.L. Longini, Introducción a la física de los semiconductores, I, SEEC Ed. Reverté, 1972.
6. H.S. Malwa, Handbook of organic conductive molecules and polymers, vol. 4 conductive polymers: Transport, photophysical and applications, John Wiley and sons LTD, 1970.
7. M. Schur, Physics of semiconductor devices, prentice Hill, 1990.
8. K. Yoshino, K. Tada, A. Fuji, E.M. Conwell, A.A. Zakhidov, IEEE Trans. Electrón Devices 44, 1315-1324 ,1997.
9. E. Becquerel, Comptes Rendus, 9, 561, 1839.
10. en.wikipedia.org/wiki/Charles_Fritts
11. R. Ohl, U.S. Patent 2 402,662, 1946.
12. D. Chapin, C. Fuller, G. Pearson, J. Appl. Phys. 25, 676, 1954.
13. J.J. Loferski, J. Appl. Phys. 27, 777, 1956.
14. Meng Tao, The Electrochemical Society Interface 30-35, 2008.
15. R.W. Miles, G. Zoppi, I. Forbes, Materials Today 10, 20-27, 2007.
16. Jerry Nelson, The physics of solar cells, Imperial College Press, 2003.
17. S.M. Sze, Physics of semiconductors devices, Wiley, New York, 1981.
18. E.S. Yang, Microelectronic Devices, Mc Graw Hill, 1987.
19. A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion, Academic Press, U.S. 1983.
20. G. Horowitz , F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, F. Kouki, Adv. Mater. 8, 52, 1996.

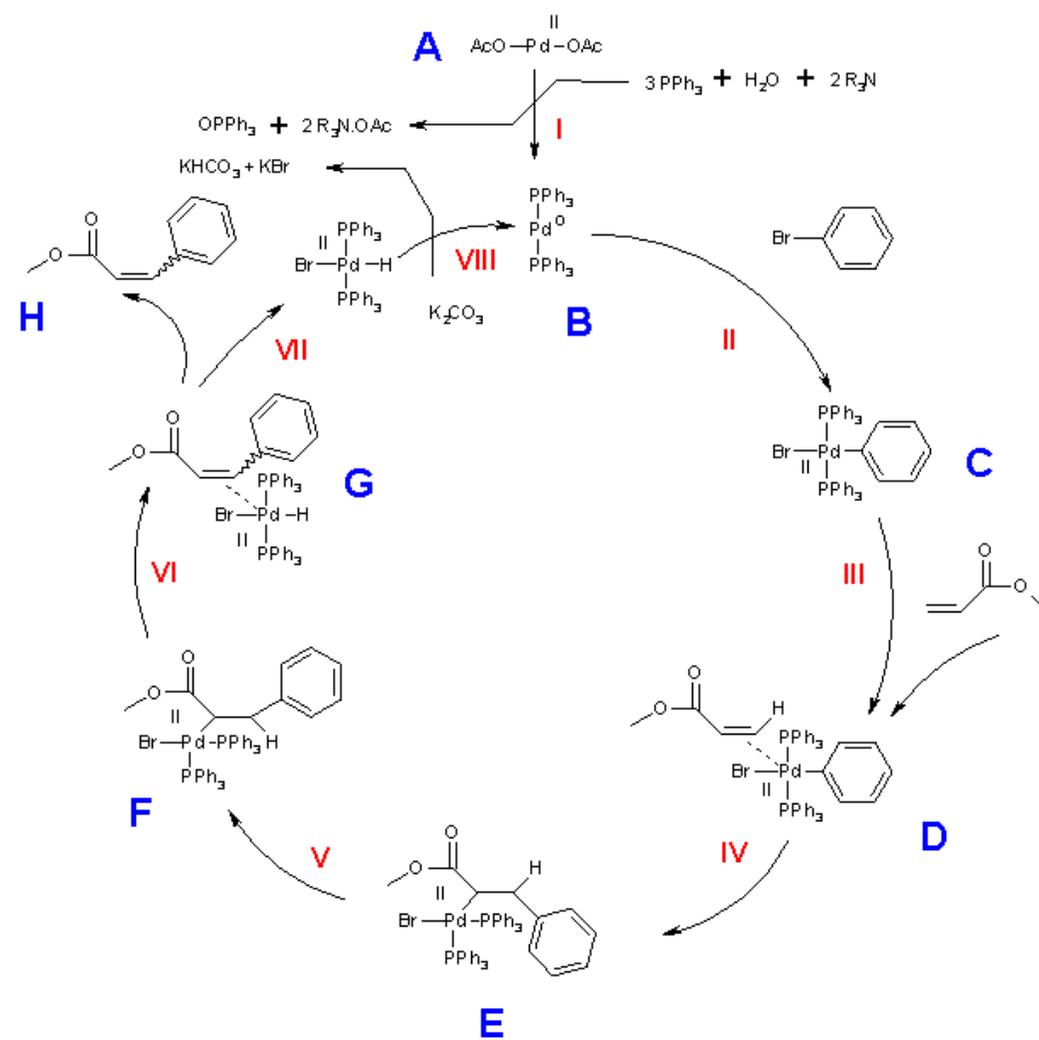
21. V. Podzorov, V.M. Pudalov, M.E. Gershenson, *Appl.Phys.Lett.* 82,1739, 2003.
22. H. Mochizuki, T. Hasui, T. Shiono, T. Ikeda, C. Adachi, Y. Taniguchi, Y. Shirota, *Appl.Phys.Lett.* 77,1587,2000.
23. H. Mochizuki, T. Hasui, M. Kawamoto, T. Shiono, T. Ikeda, C. Adachi, Y. Taniguchi, Y. Shirota, *Chem. Commun.* 1923, 2000.
24. H. Mochizuki, T. Hasui, M. Kawamoto, T. Ikeda, C. Adachi, Y. Taniguchi, Y. Shirota, *Macromolecules* 36, 3457, 2003.
25. M. Kawamoto, H. Mochizuki, A. Shishido, O. Tsutsumi, T. Ikeda, B. Lee, Y. Shirota, *J. Phys. Chem. B* 107,4887,2003.
26. M. Kawamoto, H. Mochizuki, T. Ikeda, B. Lee, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* 94, 6442, 2003.
27. Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* 107, 953, 2007.
28. C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48,183,1986.
29. P. Peumans, V. Bulovic, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2650, 2000.
30. B. O'Reagan, M. Gratzel, *Nature* 353,737,1991.
31. B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 58, 2008.
32. A. Heller, B. Miller. *Photoelectrochemical Solar Cells. Chemistry of the Semiconductor-liquid junction*, Chapter 12, 215, 1980.
33. N.K. Subbaiyan, C.A. Wijesinghe, F. D'Souza, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 14646, 2009.
34. T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *J. Mater. Chem.* 19, 2298, 2009.
35. T.A. Skoteim, *Handbook of conducting polymers*, 1, 2, Dekker, New York, 1989.
36. J.M. Margolis, *Conductive polymers and plastics* , Chapman and Hall, New York, 1989.
37. J. Kido, *Bull. Electrochem.* 10, 1, 1994.
38. D.Y. Kim, H.N. Cho, C.Y. Kim, *Pol. Sci.* 25, 1089, 2000.
39. S.C. Lo, P.L. Burn, *Chem. Rev.* 107,1097, 2007.

40. M. Gratzel, Prog. Photovoltaics 8,171,2000.
41. K. M. Coakley, M. D. McGehee, Chem. Mater. 16, 4533, 2004.
42. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, Appl. Phys. Lett. 78, 841, 2001.
43. F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, Adv. Funct. Mater. 13, 85, 2003.
44. C. Walduf, P. Schilinsky, J. Hauch, C. J. Brabec, Thin Solid Films 451, 503, 2004.
45. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, Nat. Mater. 4, 864, 2005.
46. M. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, Adv. Funct. Mater. 15, 1617, 2005.
47. V. Shrotriya, E. Hsing-En Wu, G. Li, Y. Yao, Y. Yanga, Appl. Phys Lett. 88, 064104, 2006.
48. P. Guadarrama*; S. Fomine; L. Fomina, *Boletín de la SPM* 2, 3, 2003.
49. J. A. Cruz Morales, P. Guadarrama*, *Materiales Avanzados* 3, 19, 2004.
50. D.A. Tomalia, et. al. Polym. J. 17, 117, 1985.
51. D.A. Tomalia, P.R. Divornic, Nature 342, 617, 1994.
52. E. Buhleier, W. Werner, F. Woglte, Synthesis 2, 155, 1978.
53. M. Sayaraman, J.M.J. Fréchet, J. Am. Chem. Soc, 120, 12996, 1998.
54. .D.A. Tomalia, J.M. J. Fréchet, Introduction to the dendritic state, Dendrimers and other dendritic polymers, John Wiley and Sons LTD, 2001.
55. N.J. Turro, W. Chen, M.F. Ottaviani, Characterization of dendrimer structures by spectroscopy techniques, Dendrimers and other dendritic polymers, John Wiley and Sons LTD, 2001.
56. C.J Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Adv. Funct. Mater. 11, 15, 2001.
57. J.C. Brabec, Sol energy Matter, Solar Cells, 83, 273, 2004.
58. W.J. Mitchell, N. Kopidakis, G. Rumbles, D.S. Ginley, S.E. Shaheen, J. Mater. Chem. 15, 4518, 2005.

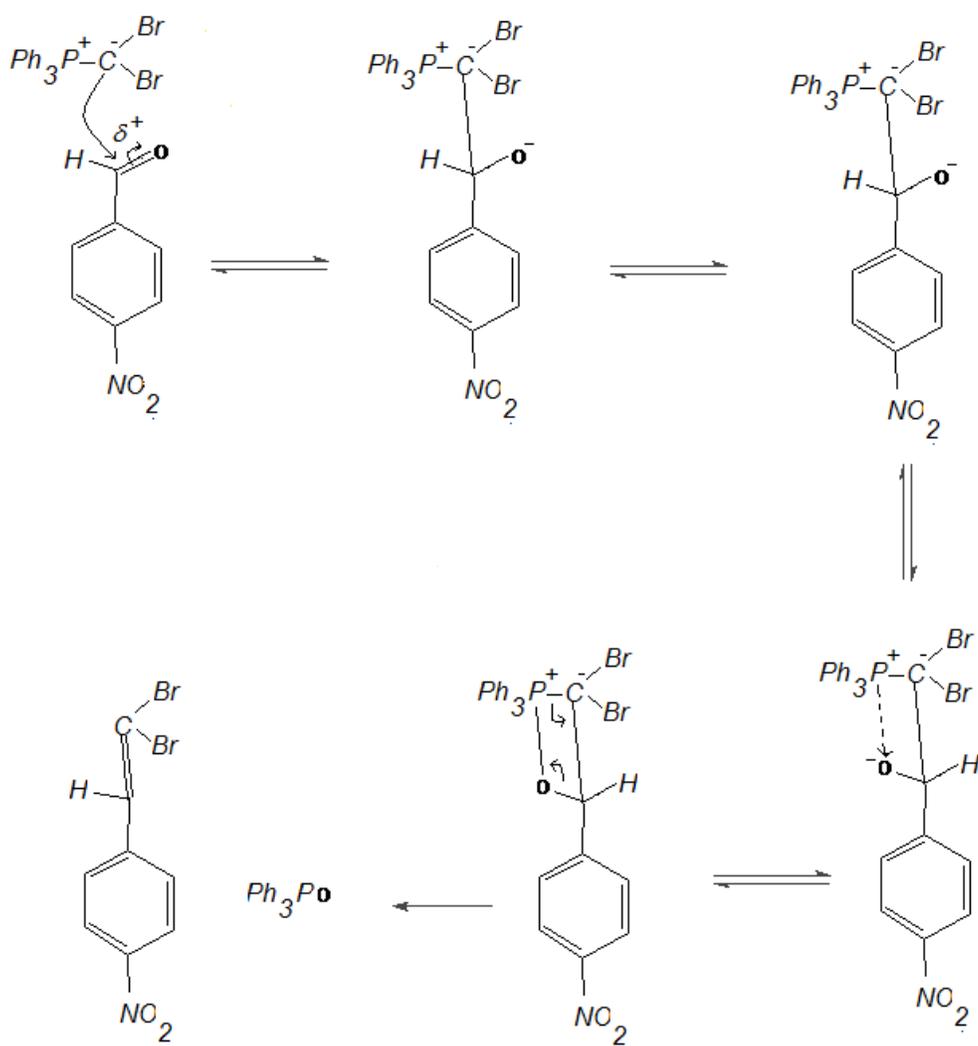
59. J. L. Segura, F. Giacalone, R. Gómez, N. Martín, D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, I. Riedel, D. Chirvase, J. Parisi, V. Dyakonov, N. S. Sariciftci, F. Padinger, *Mater. Sci. Eng. C* 25 , 835, 2005.
60. J.S. Moore, Z. Xu, *Macromolecules* 24, 5893, 1991.
61. Z. Xu, J.S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 246, 1993.
62. Z. Xu, M. Kahr, K.L. Walker, C.L. Wilkins, J.S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 4537, 1994.
63. M. I. Ranasinghe, M. W. Hager, C. B. Gorman, T. Goodson III, *J. Phys. Chem. B* 108, 8543, 2004.
64. S. F. Swallen, R. Kopelman, J. S. Moore, C. Devadoss, *J. Mol. Struct.* 485-486 , 585, 1999.
65. A. Adronov, J.M.J. Fréchet, *Chem. Commun.* 1701, 2000.
66. V. Balzani, P. Ceroni, C. Giansante, V. Vicinelli, F.G. Klärner, C. Verhaelen, F. Vogtle, U. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44, 4574, 2005.
67. M.Z. Yin, J. Shen, R. Gropeanu, G.O. Pflugfelder, T. Weil, K. Mullen, *Small* 4, 894, 2008.
68. V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* 31, 26, 1998.
69. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318, 162, 1985.
70. A. Nantalaksakul, A. Mueller, A. Kläikherd, C.J. Bardeen, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2727, 2009.
71. C.K. Kim, H.J. Kim, E.S. Song, C. Park, K.H. Kim, C. Kim, *Macromol. Res.* 17, 203, 2009.
72. K. Albrecht, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2244, 2009.
73. H. Zhang, S. Wang, Y. Li, B. Zhang, C. Du, X. Weng, Y. Chen, *Tetrahedron* 65, 4455, 2009.
74. R. Juárez, R. Gómez, J.L. Segura, C. Seoane, *Tet. Lett.* 46, 8861, 2005.
75. K.R.J. Thomas, T.H. Huang, J.T. Lin, S.C. Pu, Y.M. Cheng, C.C. Hsieh, C.P. Tai, *Chem. Eur. J.* 14, 11231, 2008.
76. A. Liscio, G. De Luca, F. Nolde, V. Palermo, K. Müllen, P. Samorì, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 780, 2008.

77. M. Kivala, F. Diederich, *Acc. Chem. Res.* 42, 235, 2009.
78. L. Fomina, P. Guadarrama, S. Fomine, R. Salcedo, T. Ogawa, *Polymer* 39, 2629, 1998.
79. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4 Ed, John Wiley and Sons, 231-240, 2000.
80. D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, 836, 1953.
81. Th. Förster, *Ann. Physik (Leipzig)* 2, 55, 1948.
82. C.B. Murphy, Y. Zhang, T. Troxler, V. Ferry, J.J. Martin, W.E. Jones, Jr., *J. Phys. Chem. B* 108, 1537, 2004.
83. J. Czekalla, *Z. Electrochem.* 64, 121, 1960.
84. J. Czekalla, *Chimia* 15, 26, 1961.
85. M.P. Haas, J.M. Warman, *Chem. Phys.* 73, 35, 1982.
86. E. Z. Lippert, *Naturforsch.* 10A, 541, 1955.
87. N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 29, 465, 1956.
88. M. Ravi, A. Samanta, T.P. Radhakrishnan, *J. Phys. Chem.* 98, 9133, 1994.
89. Kumar, S.K. Jain, R.C. Rastogi, *Spectrochimica Acta Part A* 57, 291, 2001.
90. C. Reichardt, P. Schaffer, *Liebigs. Ann.* 1579, 1995.
91. *Pure Appl. Chem.* 71, 645, 1999.
92. Koutek, *Pure Appl. Chem.* 71, 645, 1999.
93. S. Chandrasekhar, Ch. Narsihmulu, S. S. Sultana, N. R. Reddy, *Org. Lett.* 4, 4399, 2002.
94. J.R. Wang, Y. Fu, B.B. Zhang, X. Cui, L. Liu, Q. X. Guo, *Tet. Lett.* 47, 8293, 2006.
95. G. A. Kovtun, G. V. Ponomarev, A. L. Aleksandrov, *Russ. Chem. Bull.* 26, 283, 1977.
96. E. Ramos, P. Guadarrama, G. Terán, Serguei Fomine, *J. Phys. Org. Chem.* 22, 9, 2009.

REACCION DE HECK



REACCION DE WITTIG



Método para el cálculo del momento dipolar.

El conocimiento del momento dipolar en estado excitado de una molécula, y la distribución de cargas, es importante para aplicaciones optoelectrónicas. Como se mencionó antes, es importante tener un momento dipolar con un valor significativo para obtener buenos resultados en la aplicación del material. Existe una relación de interés entre el momento dipolar en estado excitado, y el diseño de moléculas orgánicas con largas hiperpolarizaciones para fabricar materiales ópticos no lineales.

El creciente interés en el fenómeno de transferencia de energía tiene relevancia en la predicción de características en el estado excitado, mediante métodos experimentales.

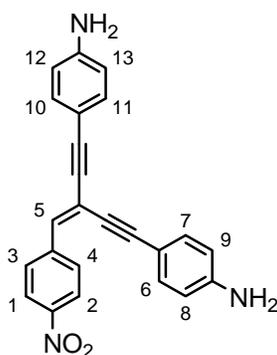
Como se mencionó en los antecedentes, en la presente tesis se empleó un método solvatocrómico para estimar los momentos dipolares en estado excitado.

Retomando la información, se emplea el modelo de Koutek, adecuando este modelo al uso de parámetros de disolvente como E_T^N :

$$\Delta v_{\text{abs-em}} = 11307.6[(\Delta\mu/\Delta\mu_B)^2(a_B/a)^3]E_T^N + \text{constante}$$

Donde $\Delta v_{\text{abs-em}}$ = desplazamiento de Stokes; $\Delta\mu_B = 9$ Debye y $a_B = 6.2 \text{ \AA}$ (a =radio de Onsager determinado teóricamente).

Así, a continuación se ilustra la determinación del momento dipolar en estado excitado, tomando como ejemplo el compuesto (5):



- i) Primero hay que ubicar los máximos de absorción y de emisión en los espectros hechos en CHCl₃ y CH₂Cl₂.
- ii) Una vez determinados los máximos, hay que cambiar de unidades de energía, de nanómetros a cm⁻¹.

Así, para el compuesto (5) tenemos:

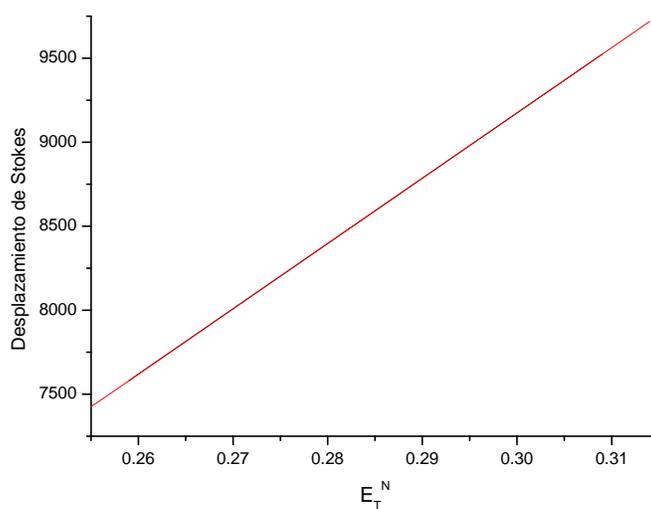
	Absorción	Emisión
CHCl ₃	374nm (26737.96 cm ⁻¹)	522nm (19157.08 cm ⁻¹)
CH ₂ Cl ₂	351nm (28490.02 cm ⁻¹)	527.2 nm (18965.61 cm ⁻¹)

iii) Después se calcula el desplazamiento de Stokes en esos disolventes:

CHCl₃: (absorción-emisión) = 7580.88

CH₂Cl₂: (absorción- emisión)= 9524.41

iv) Recordando que los parámetros de disolvente; E_T^N para CHCl₃ y para CH₂Cl₂ son respectivamente 0.259 y 0.309, se traza la gráfica de desplazamiento de Stokes vs. E_T^N :



y se obtiene, mediante regresión lineal, la ecuación de la recta. En este caso fue:

$$y = 38870.6x - 2486.6054$$

NOTA: La razón por la que se escogieron esos dos disolventes fue debido a que de esa manera se obtiene una pendiente positiva, necesaria para el cálculo siguiente.

v) Conociendo la pendiente, m , así como μ (en edo. basal, determinado teóricamente) y a_0 (también determinada teóricamente), se sustituyen los valores en la fórmula:

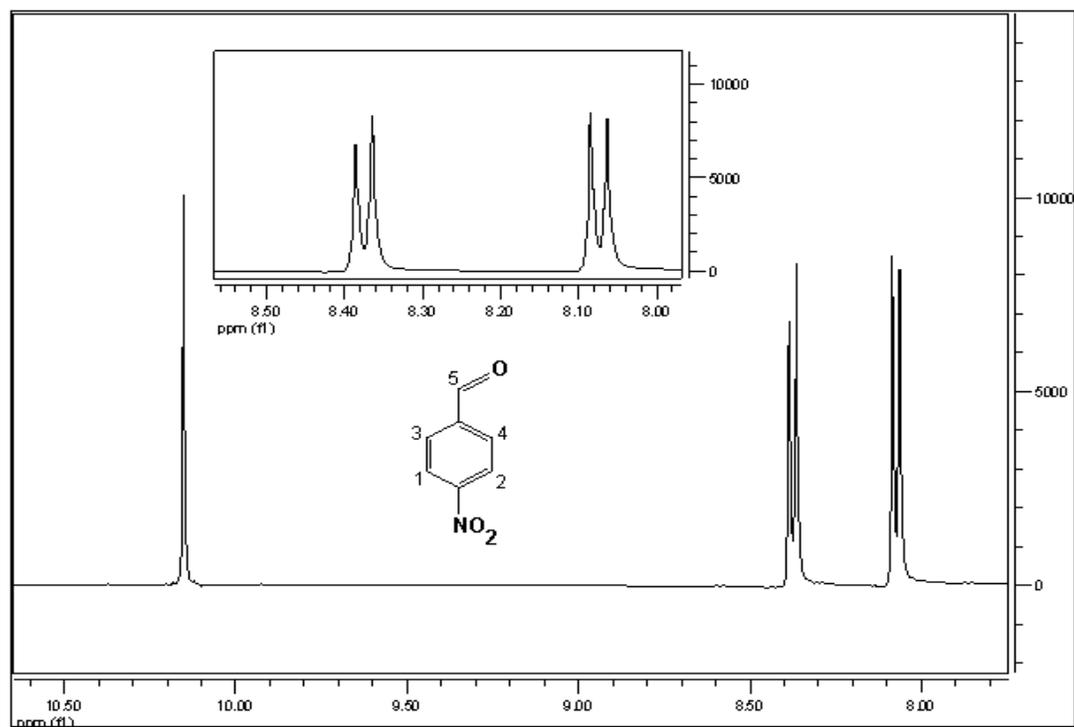
$$(\mu^* - \mu) = \Delta\mu = \sqrt{\frac{38870.6 \times 81}{(6.2/5.88)^3 \times 11307.6}}$$

En este caso, $\Delta\mu$ resultó 15.41. El μ en edo. basal es 9.43, así que despejando μ^* (en estado excitado) se obtiene:

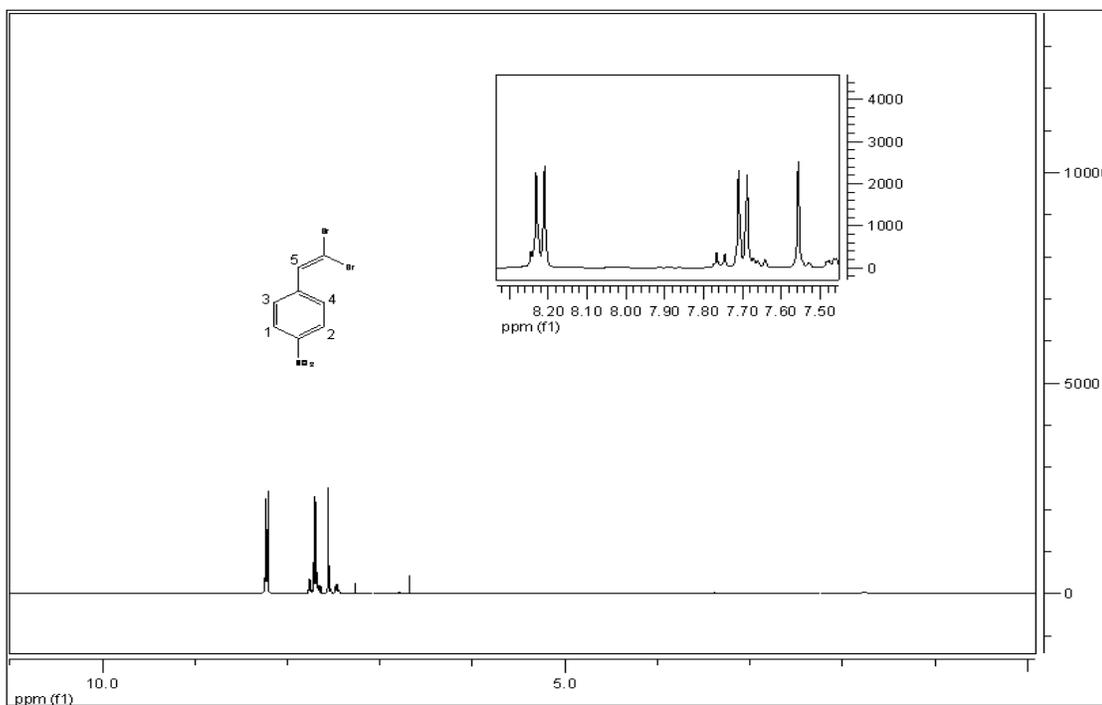
$$\mu^* = 24.8 \text{ Debyes}$$

Sección de Espectros

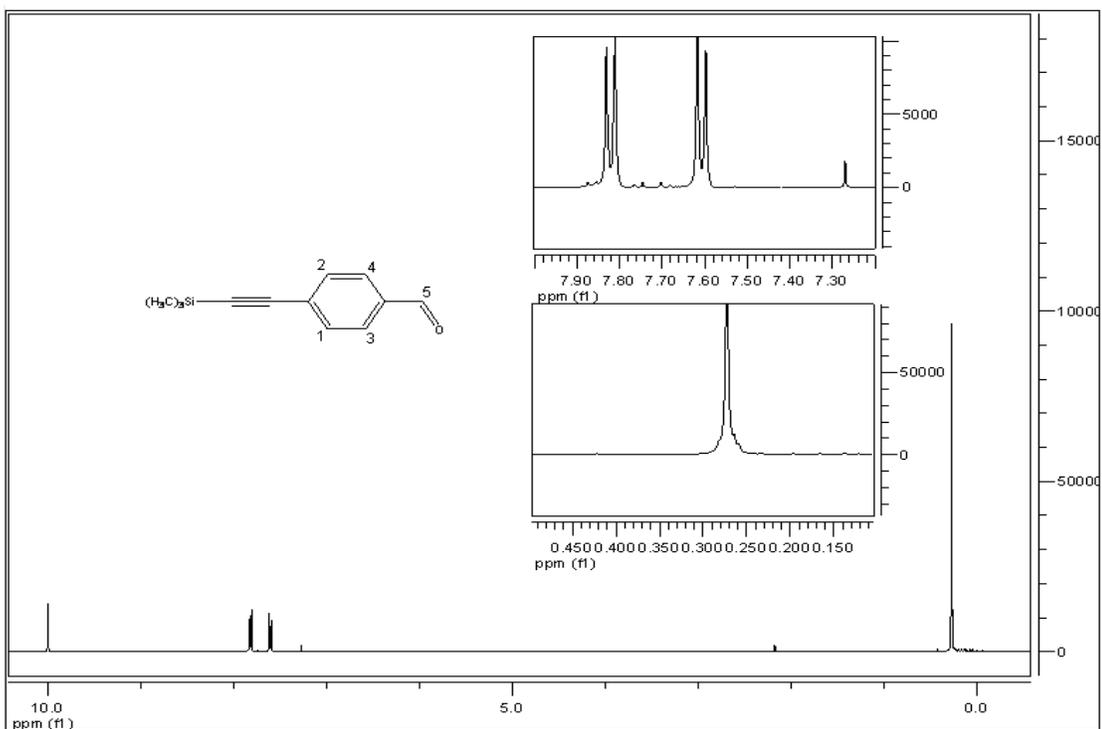
H-RMN



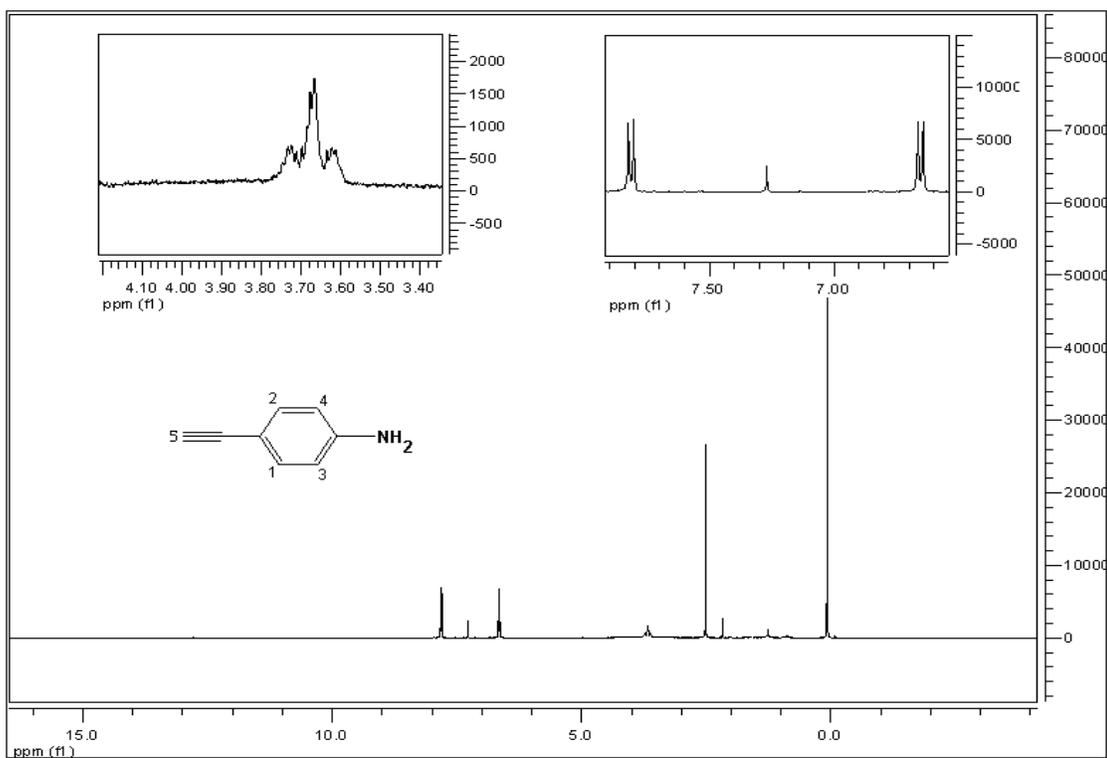
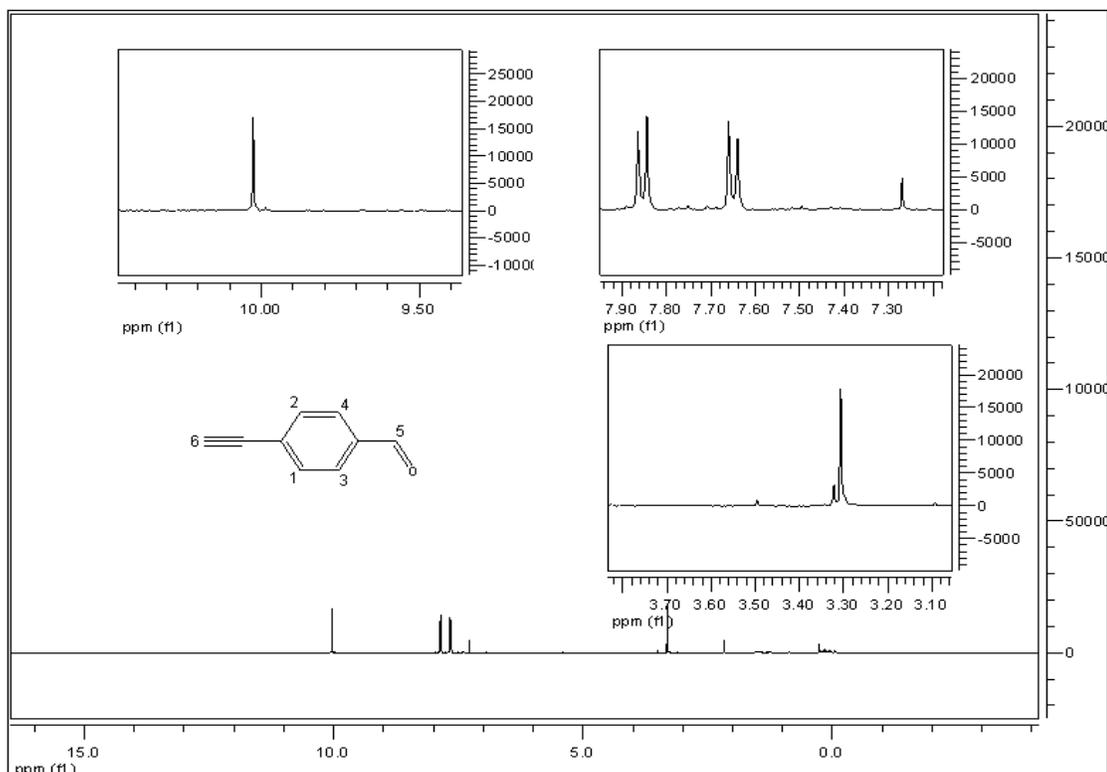
1.RMN-H (CDCl₃) de nitrobenzaldehido.

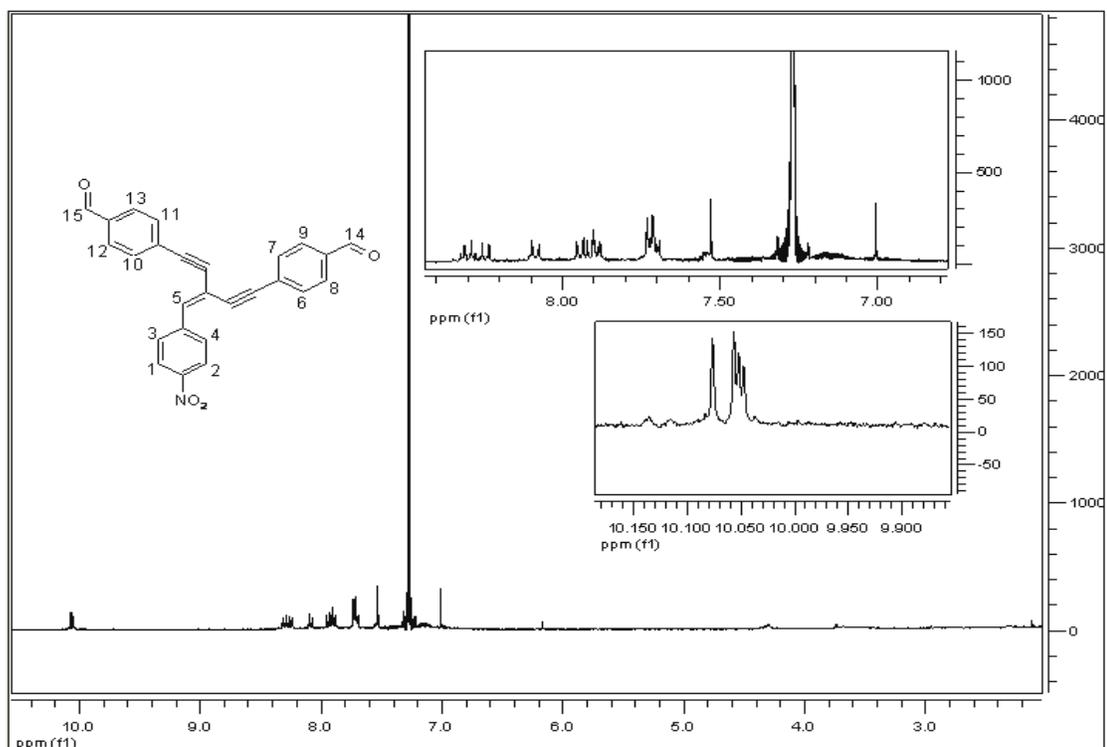


2.RMN-H (CDCl₃) de dibromo-etinil-nitrobenceno

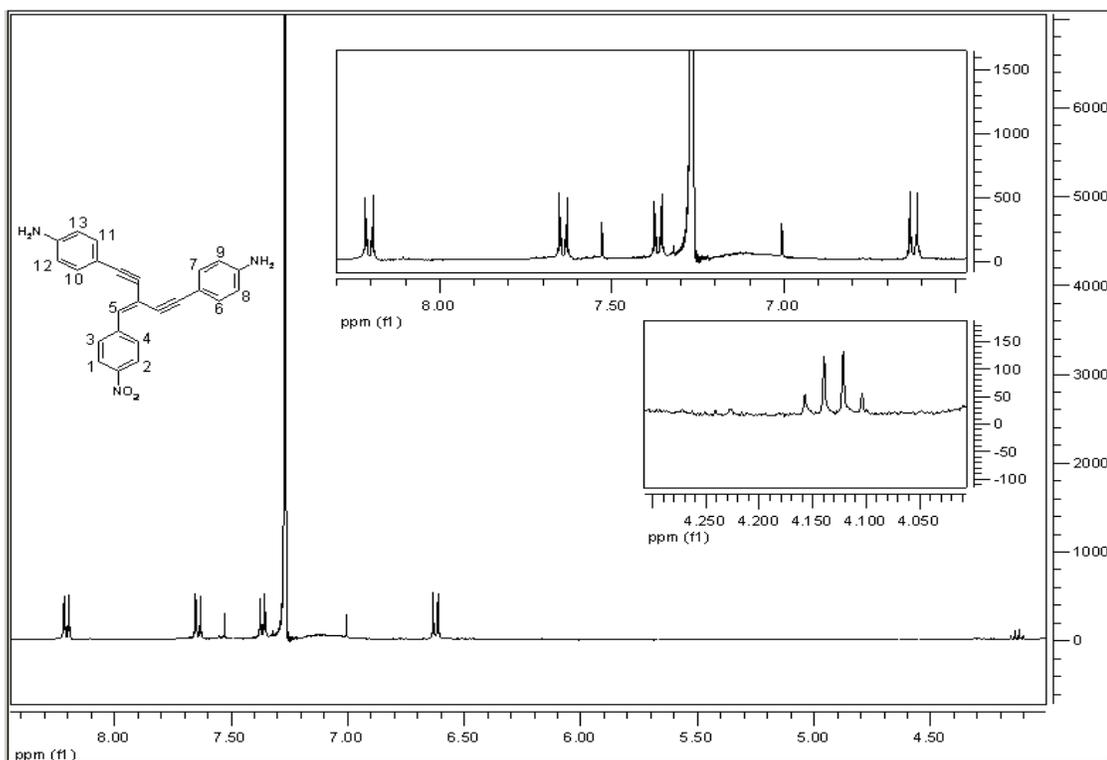


3.RMN-H (CDCl₃) de trimetilsilil 4-etinilbenzalhído.

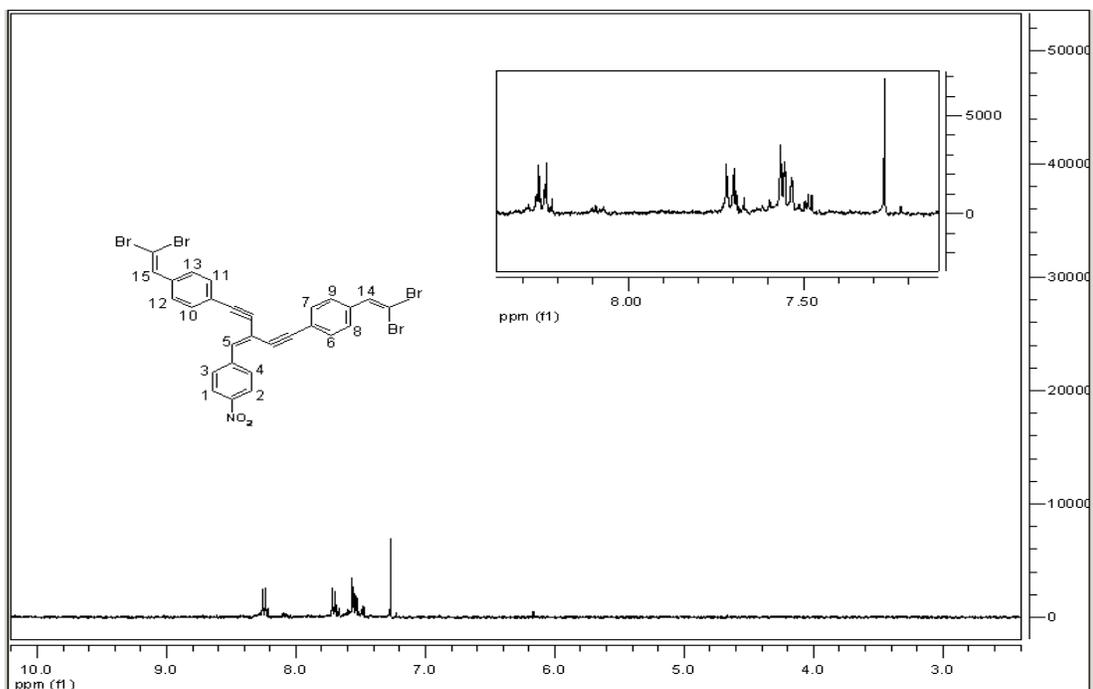




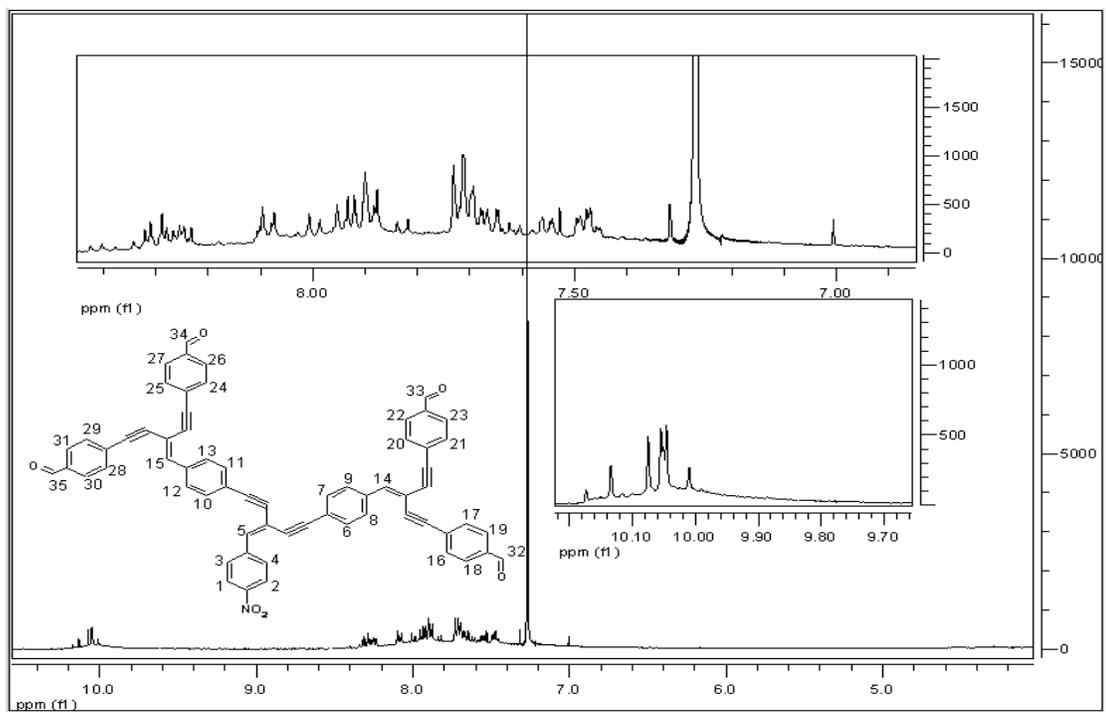
6. .RMN-H (CDCl₃) de β,β, - (4'-formilfeniletinil)-4-(nitro)estireno



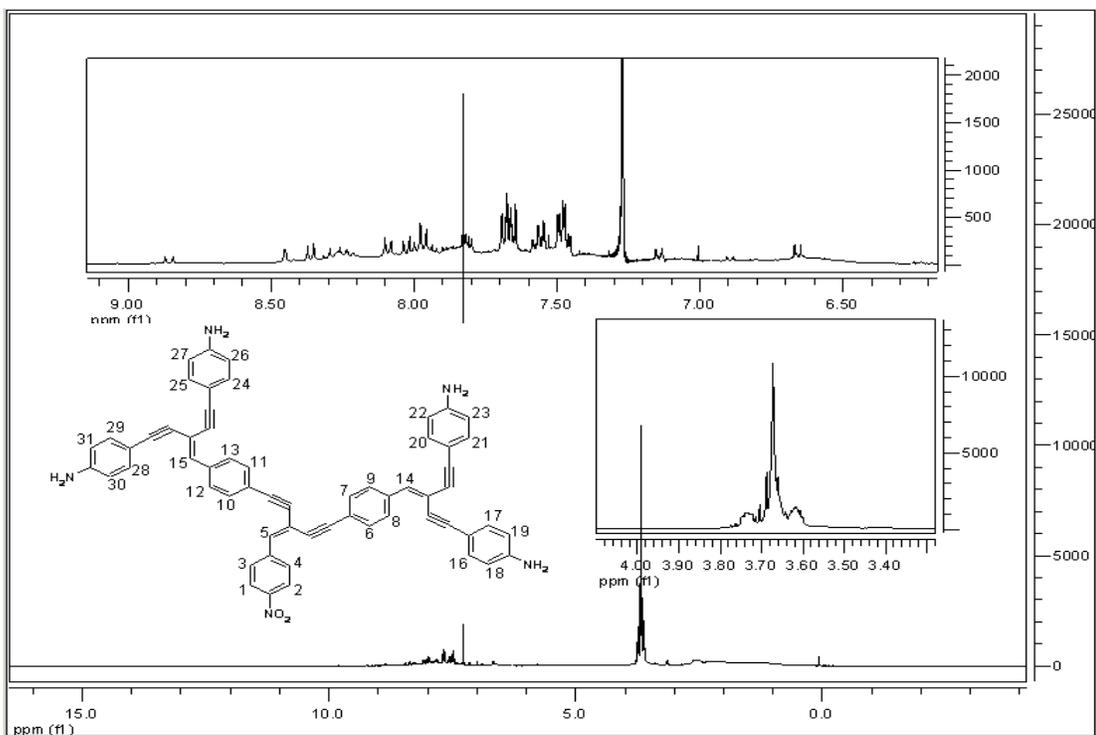
7. RMN-H (CDCl₃) de β,β-(4-anilinetinil)4-nitroestireno



8. RMN-H (CDCl₃) de β,β -bis(β,β -dibromoetil)-4-(nitro)estireno

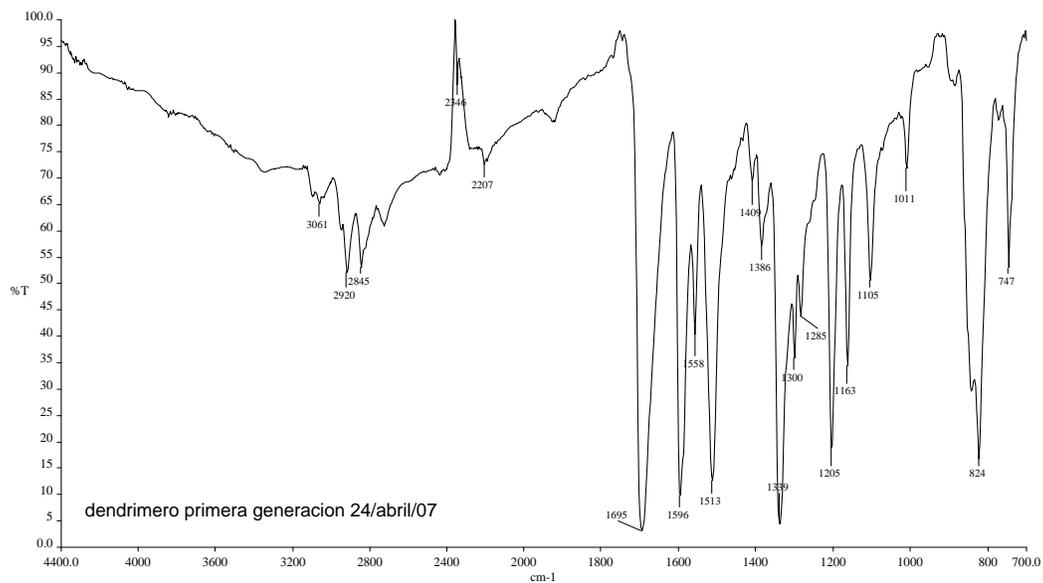


9. RMN-H (CDCl₃) de bis[β,β -di(β,β -diformilfeniletinil)-4-estiril-4'-etinil]-4-estiril]nitroestireno

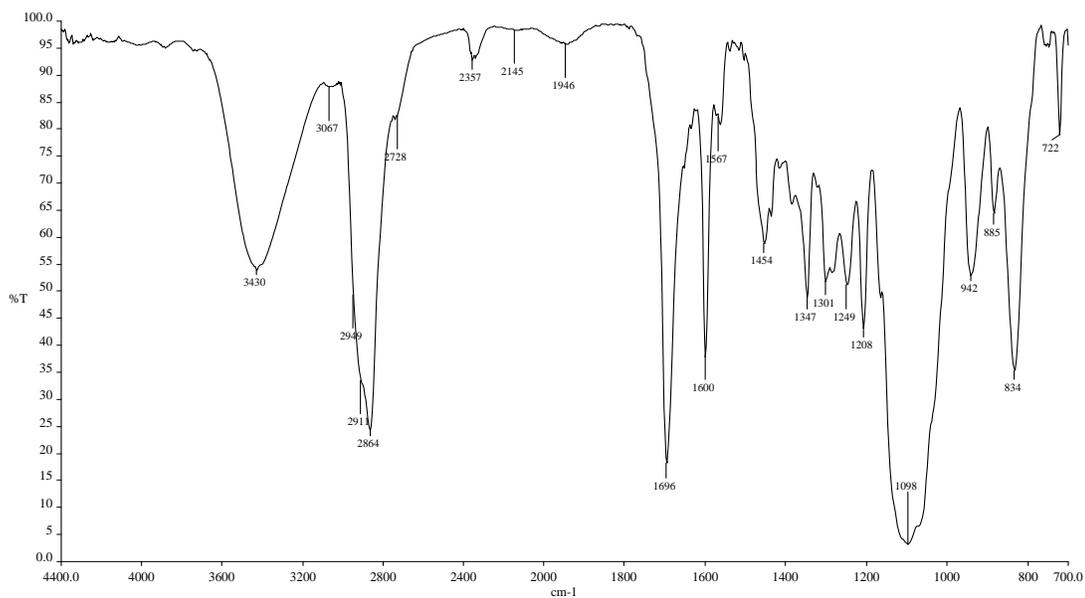


10. RMN-H (CD-Cl₃) de bis[β,β-di(β', β'-dianilfeniletinil-4-estiril-4'-etinil)-4-estiril]nitroestireno

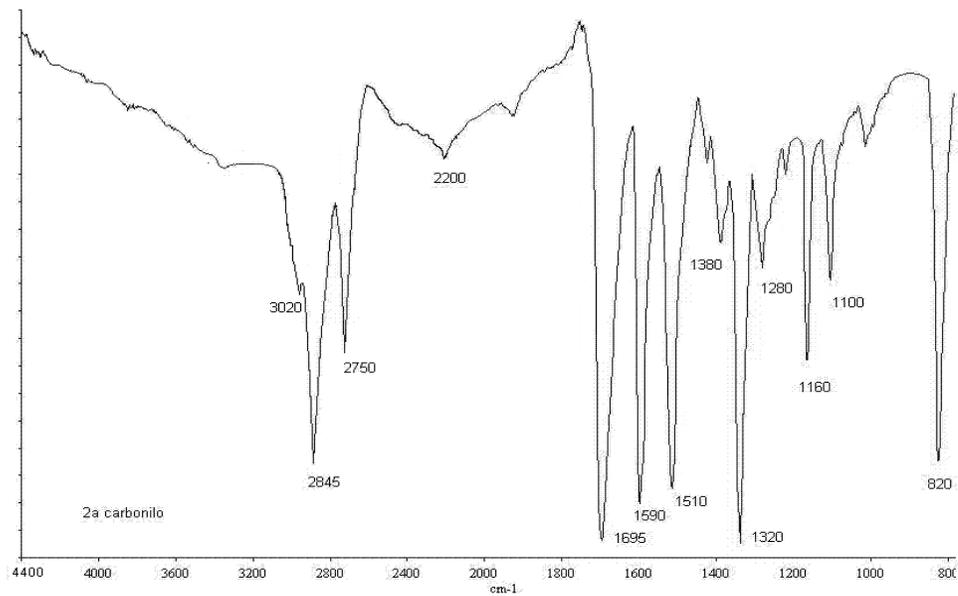
IR



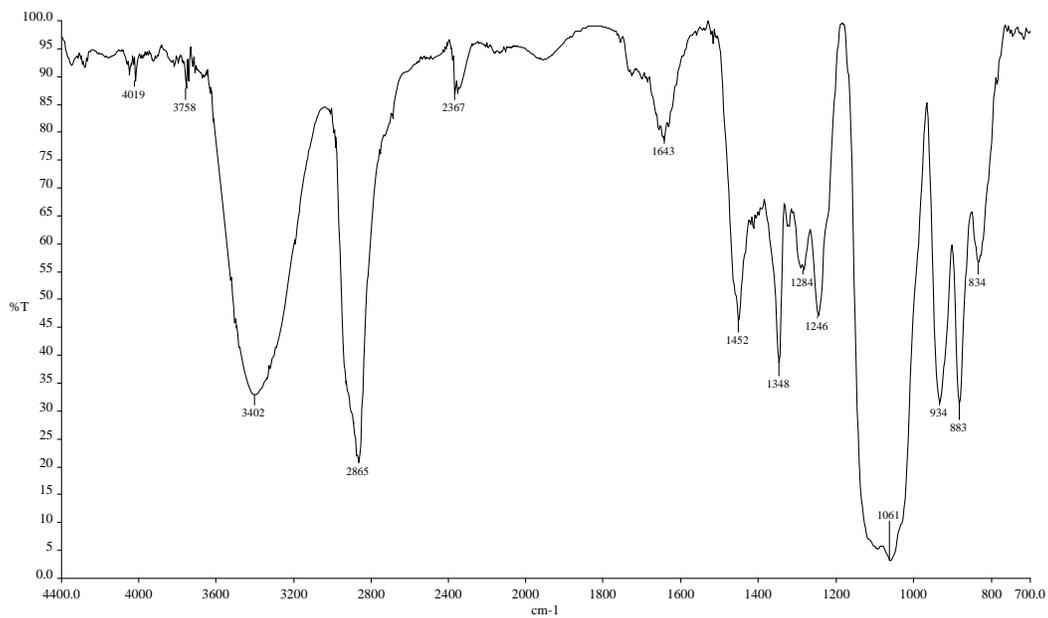
1. β,β, - (4'-formilfeniletinil)-4-(nitro)estireno



2. β,β -(4-anilinetinil)4-nitroestireno

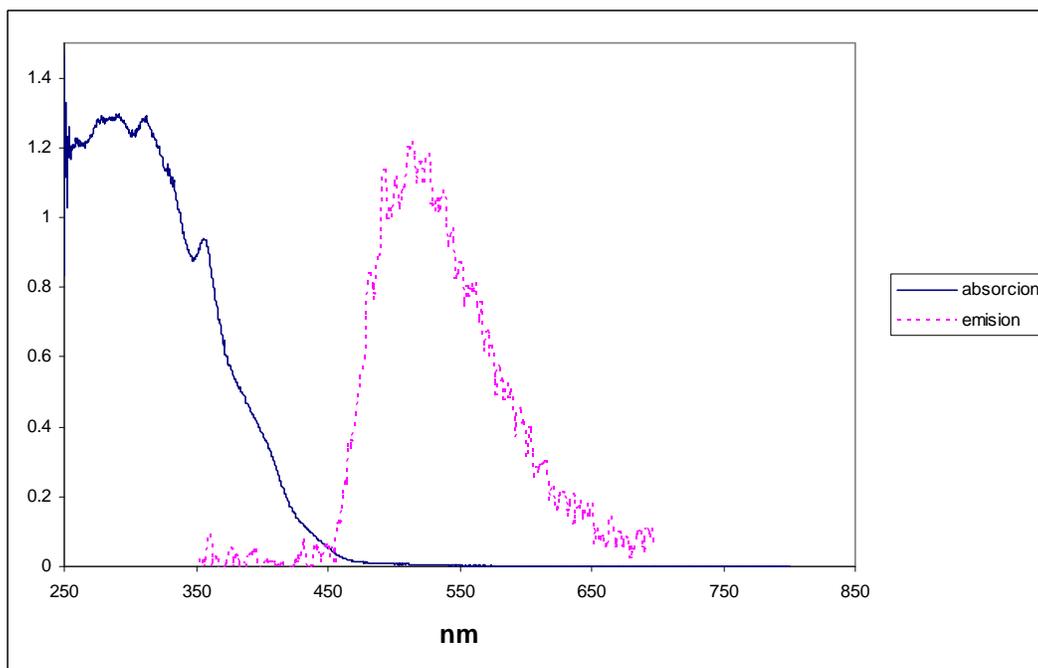


3. bis[β,β -di(β' , β' -diformilfeniletinil-4-estiril-4'-etinil)-4-estiril]nitroestireno

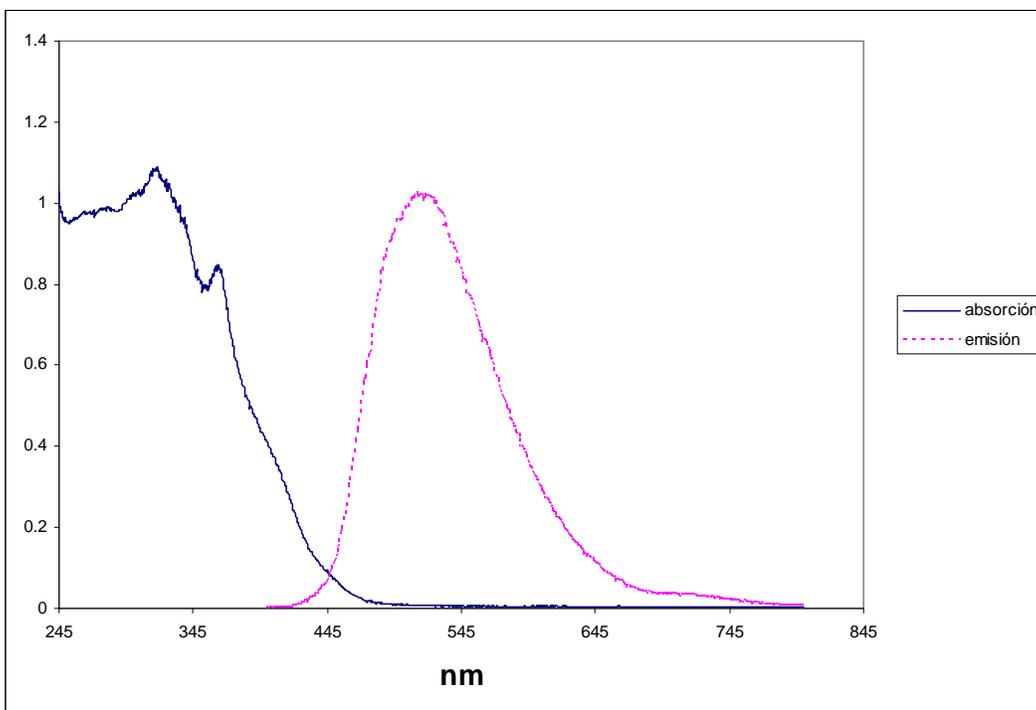


3. bis[β,β -di(β' , β' -dianilifeniletinil-4-estiril-4'-etinil)-4-estiril]nitroestireno

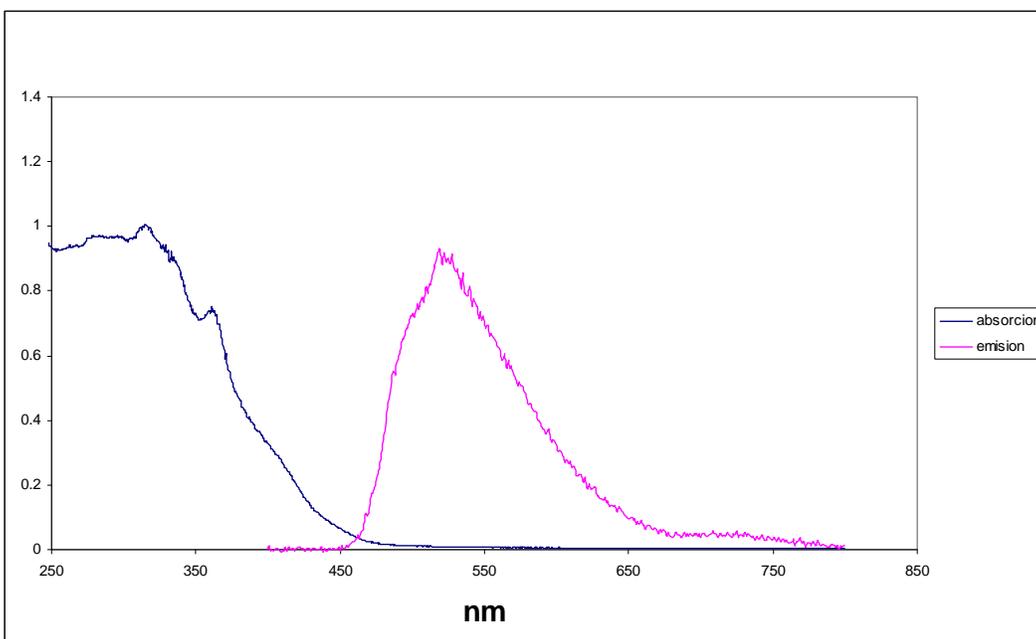
UV-vis



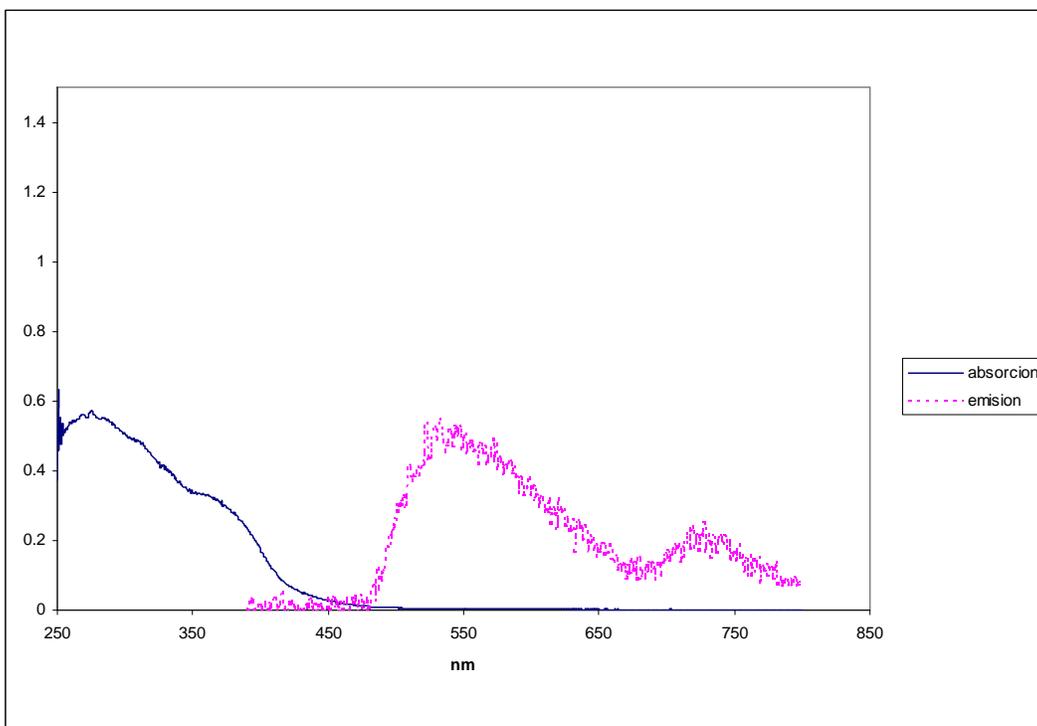
1A. β,β , - (4'-formilfeniletinil)-4-(nitro)estireno (acetato de etilo)



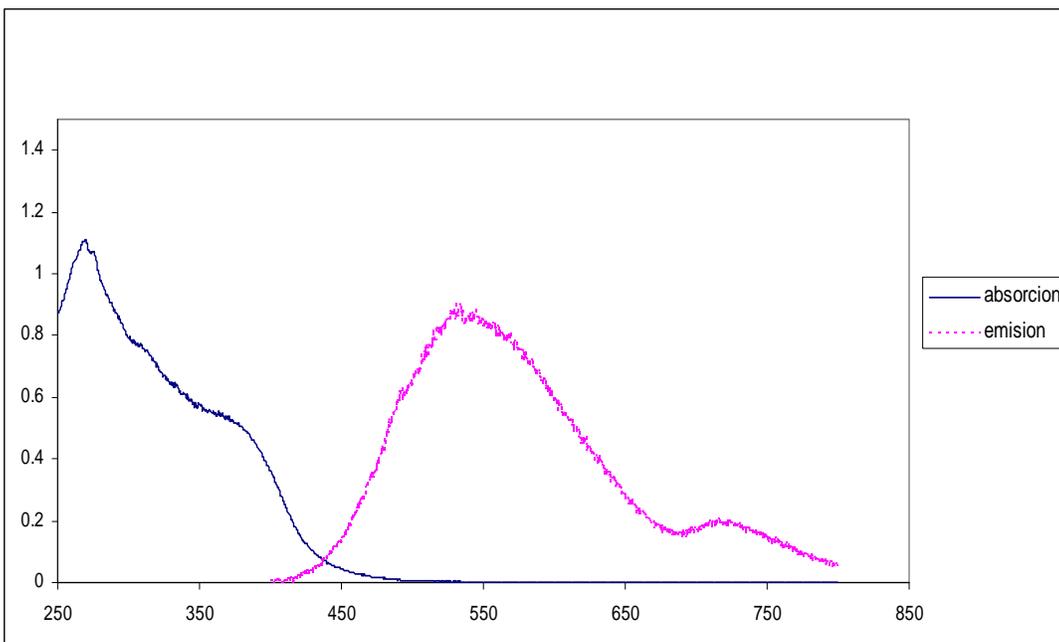
1B. β,β - (4'-formilfeniletinil)-4-(nitro)estireno (cloroformo)



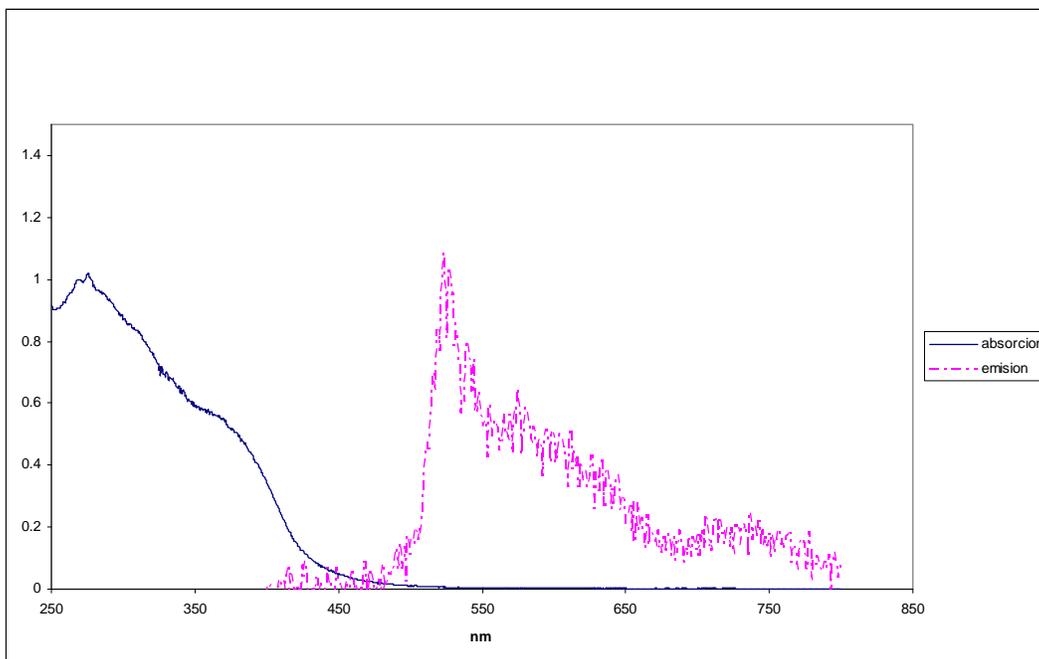
1C. β,β - (4'-formilfeniletinil)-4-(nitro)estireno (diclorometano)



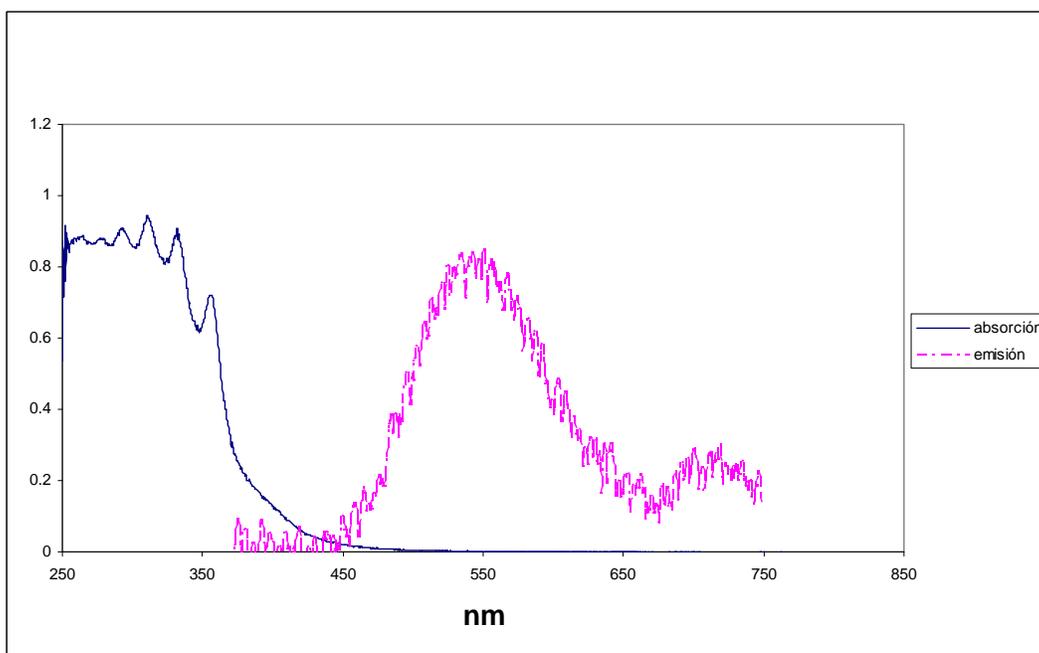
2A. β,β -(4-anilinetinil)4-nitroestireno (acetato)



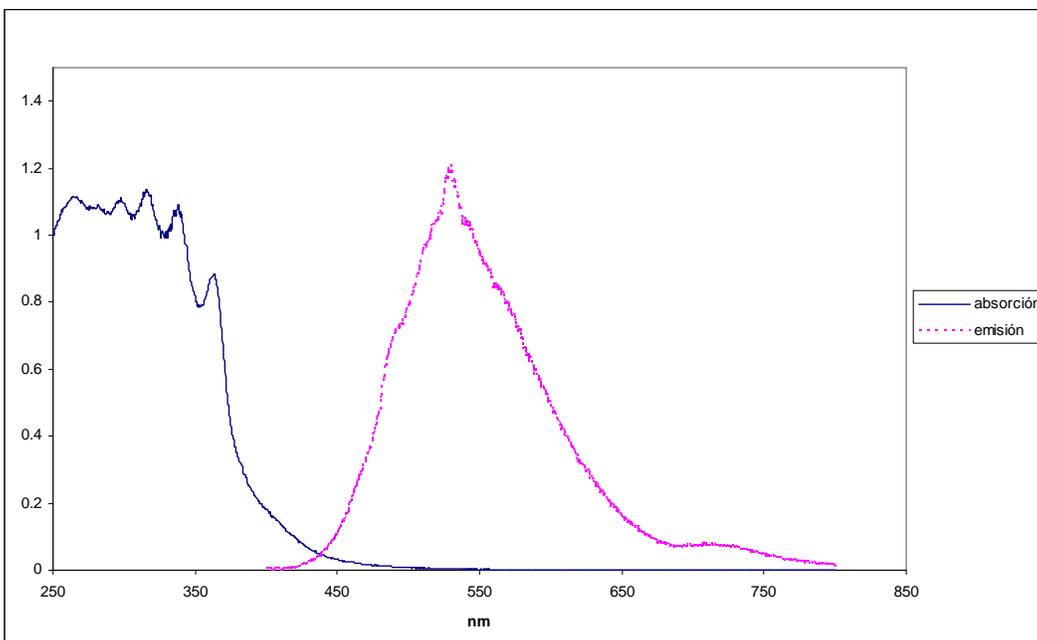
2B. β,β -(4-anilinetinil)4-nitroestireno (cloroformo)



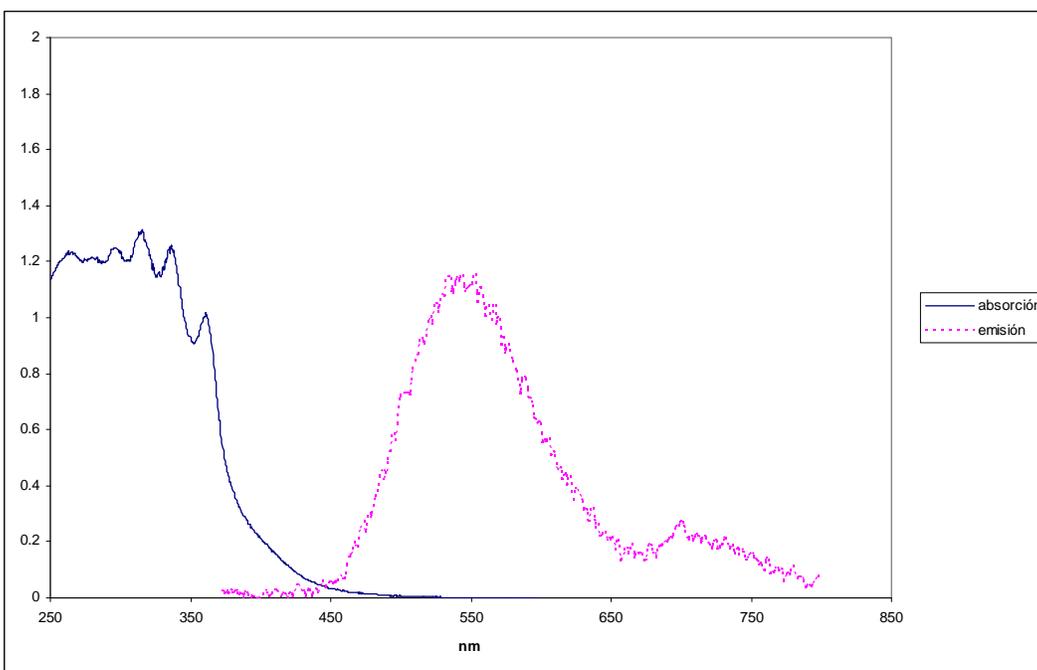
2C. β,β -(4-anilinetinil)4-nitroestireno (diclorometano)



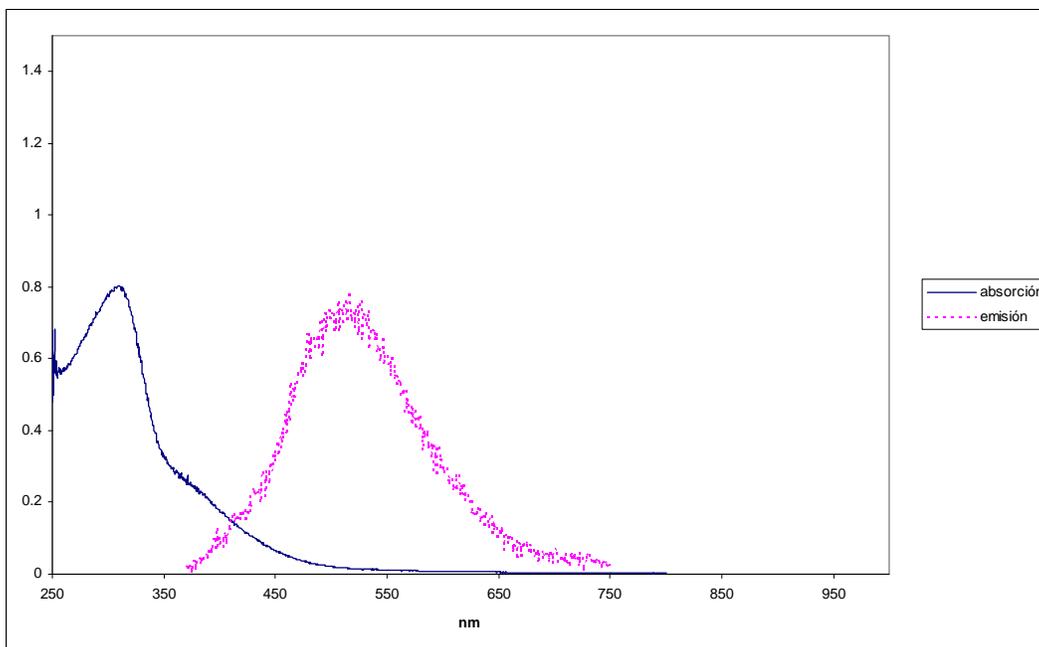
3A . bis[β,β -di(β' , β' -diformilfeniletinil-4-estiril-4'-etinil)-4-estiril]nitroestireno (acetato)



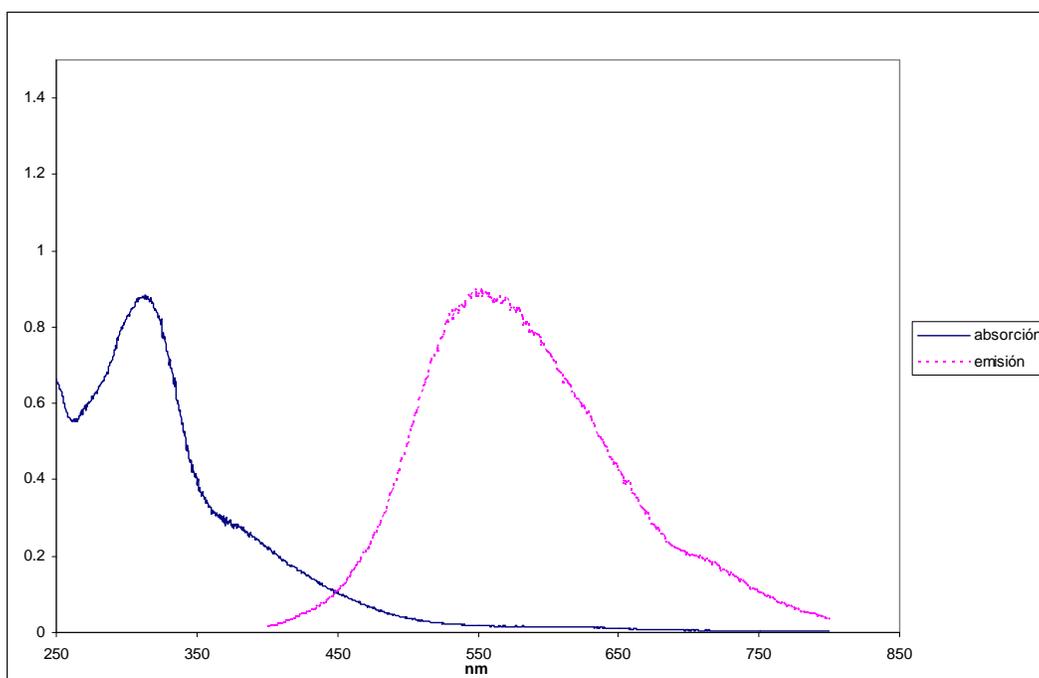
3B. bis[β,β -di(β' , β' -diformilfeniletinil-4-estiril-4'-etinil)-4-estiril]nitroestireno (cloroformo)



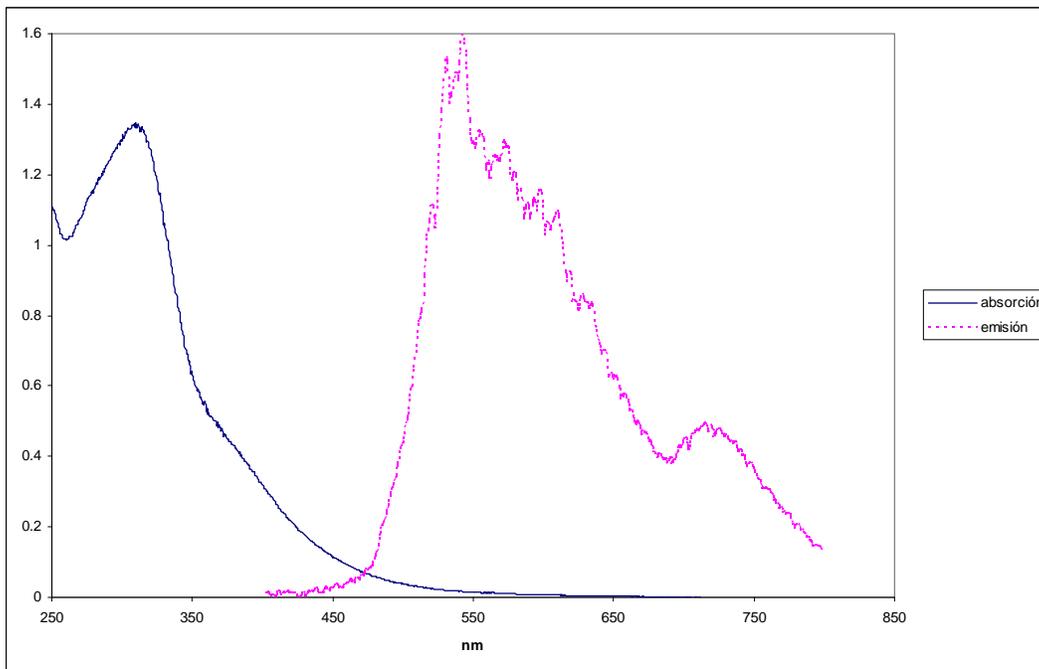
3C. bis[β,β -di(β' , β' -diformilfeniletinil-4-estiril-4'-etinil)-4-estiril]nitroestireno (diclorometano)



4A . bis[β,β -di(β' , β' -dianilifeniletinil-4-estiril-4'-etinil)-4-estiril]nitroestireno (acetato)



4B . bis[β,β -di(β' , β' -dianilifeniletinil-4-estiril-4'-etinil)-4-estiril]nitroestireno (cloroformo)



4C . bis[β,β -di(β' , β' -dianilinenitroetil)-4-estiril-4'-etil)]nitroestireno
(diclorometano)