



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE MOLÉCULAS CON PROPIEDADES POTENCIALES
PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. GERALDYNE LIZBETH CASTRO HERRERA

**ASESOR: M EN C. BLAS FLORES PÉREZ
FACULTAD DE QUÍMICA**

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2018



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE MOLÉCULAS CON PROPIEDADES POTENCIALES
PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

P R E S E N T A

Q. GERALDYNE LIZBETH CASTRO HERRERA



Ciudad de México, 2018

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de estudiar en sus instalaciones.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por toda la atención brindada.

A la Profesora. Josefina Tenopala por todo su apoyo.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar mis estudios (No. Becario: 620007).

Al CONACYT por el apoyo para el PROYECTO No. 245754.

Al laboratorio 201 del Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado. En la Facultad de Química, UNAM, donde se llevó a cabo la realización de este proyecto.

A mi asesor Blas Flores Pérez por su tiempo y asesoría.

A la M. en C. Margarita Romero por su apoyo, enseñanzas y por siempre estar dispuesta a transmitir con paciencia un poco de sus valiosos conocimientos.

Al Dr. Vladimir A. Bassiouk Evdokimenko (I. Ciencias Nucleares-UNAM), a la Dra. María del Pilar Carreón Castro (I. Ciencias Nucleares-UNAM), Dr. José Gustavo Ávila Zárraga (FQ-UNAM), al Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde (UAM-Cuajimalpa) y al Dr. José Norberto Farfán García (FQ-UNAM), por el tiempo dedicado a la revisión de mi trabajo.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
2. ANTECEDENTES	6
3. OBJETIVOS	15
4. PROPUESTA GENERAL DE SÍNTESIS	15
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	16
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN	23
7. CONCLUSIONES	25
8. PERSPECTIVAS	25
9. REFERENCIAS	26

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia de la humanidad, gran cantidad de modificaciones se han llevado a cabo para transformar y reconstruir el modo en que se habita el planeta; sin embargo, en la actualidad se observa uno de los cambios más radicales. Desde el siglo XIX, particularmente en los inicios de la revolución industrial, y hasta nuestros días, esta novedosa forma de existir se ha dado gracias a procesos cuya principal característica se basa en avances científicos y tecnológicos, en conjunto de todas las desventajas y problemas que implica su desarrollo, así como la sobreexplotación de procesos y recursos a lo largo del tiempo.

Además de estos factores, y tomando en cuenta que en la actualidad los combustibles fósiles continúan dominando el mercado energético (los números muestran que se consumen cerca de 260 millones de barriles de petróleo al día),¹ es una realidad que la continua elevación en los precios debido a los limitados recursos y el impacto ambiental, junto con el rápido crecimiento de la población mundial, pone en duda la capacidad de satisfacer la demanda energética, (la cual se predice aumentará un 40% para el 2035),² siendo uno de los mayores retos tecnológicos en el presente.

La energía solar, eólica e hidráulica son tan solo algunas de las opciones más populares que han sido explotadas desde hace algunos años. Siendo la energía solar, la que mayores ventajas presenta hasta ahora, dado que es la más abundante en nuestro planeta y posee un gran potencial para su explotación gracias a su intensidad y abundancia. Suficiente energía solar se irradia a la superficie terrestre (1500 hexawatt-hora) como para cubrir un año de la demanda energética mundial.^{3,4}

Sin embargo, la generación de energía proveniente de fuentes no fósiles fue apenas del 3% en 2009, siendo la energía solar una pequeña fracción de este porcentaje. La razón principal es que el mercado actual está dominado por las celdas de silicio policristalino (>80%), que, si bien han alcanzado un impresionante 25% de conversión, su fabricación es lenta y tienen costos elevados, además de que requieren demasiado espacio, siendo poco atractivas hacia el consumidor.⁵⁻⁸

En comparación a los semiconductores inorgánicos, el enfoque orgánico de las celdas fotovoltaicas propone el uso de materiales de menor costo, flexibles, ligeros (gracias al uso de polímeros o moléculas pequeñas con mayores coeficientes de absorción) y que pueden integrarse con relativa facilidad a infraestructuras existentes, además de ser visualmente más agradables. En la última década, los esfuerzos realizados en esta área han llevado a la creación de materiales cuya eficiencia de conversión ha aumentado de 2.5% en 2001 hasta 9% en 2012.⁹

En el siguiente trabajo se presentan los resultados de la investigación bibliográfica minuciosa hecha para lograr el establecimiento de una ruta de síntesis para una serie de arquitecturas moleculares formadas a partir de 3 o 4 compuestos heterocíclicos, con prometedoras propiedades electrónicas en su arreglo molecular discreto, así como en las interfaces de heterounión de bulto. Se presentan los argumentos para el diseño racional de arquitecturas moleculares que permitan propiedades fotovoltaicas adecuadas en las moléculas objetivo. Finalmente se describe la caracterización de los compuestos obtenidos.

2. ANTECEDENTES

2.1. ¿Por qué energía solar?

Hoy en día la humanidad consume en promedio 13 terawatts (TW) anualmente, se estima que esta cifra podría elevarse a 30 TW en 2050.¹⁰ La energía solar parece ser la respuesta obvia ante la necesidad de encontrar la fuente que pueda satisfacer esta creciente demanda global de energía en un futuro, siendo además una de sus mayores ventajas que al tratarse de una fuente de energía limpia, la generación de electricidad no produce gases de efecto invernadero.

Otra de las más grandes e indiscutibles ventajas de la energía solar, es la tremenda cantidad de energía que el sol irradia a la Tierra cada segundo, siendo aproximadamente 1366 W/m^2 apenas en la superficie de la atmósfera.¹¹ Aunque algo de energía se pierde luego del proceso de reflexión y absorción, se estima que al menos 600 TW podrían ser completamente aprovechados para la producción de energía, siendo más que suficiente la existencia de celdas con una eficiencia de al menos el 10%, instaladas en el 0.16% de la superficie en la tierra, para cubrir las necesidades de la población mundial.

2.1.1. Dispositivos fotovoltaicos (CFVOs y CFVIs)

En 1839, Alexandre Edmond Becquerel observó por primera vez la aparición de una fotocorriente cuando unos electrodos de platino cubiertos con un haluro de plata se iluminaron en una disolución acuosa (celda electroquímica); esta observación se conoce desde entonces como el efecto fotovoltaico.¹² Se puede definir de forma simple como el proceso a través del cual se genera una diferencia de potencial cuando un material es expuesto a la luz o cualquier radiación ionizante;¹³ y ha sido la base de diversas investigaciones enfocadas a convertir la radiación solar en electricidad, dando paso a una nueva área para la generación de energía alterna.

La conversión fotovoltaica de energía es un proceso a través del cual la energía de la luz solar se transforma directamente en energía eléctrica. Desde que el inventor estadounidense Charles Fritts fabricó las primeras celdas (con una eficiencia del 1%) a partir de una capa de selenio cubierta con una película de oro en 1883,¹⁴ se han desarrollado diferentes enfoques de esta tecnología. Las celdas solares elaboradas de semiconductores inorgánicos se han estudiado desde la década de 1950 y se han utilizado como fuentes renovables de energía eléctrica, sus aplicaciones cubren desde instalaciones en satélites, hasta techos residenciales desde la década de 1960¹⁵. Recientemente, han aparecido varios tipos de celdas solares basadas en materiales orgánicos, planteando la intrigante posibilidad de la existencia de celdas solares baratas elaboradas con materiales flexibles.¹⁶⁻¹⁸

Existen algunas diferencias importantes entre los mecanismos de fotoconversión en las celdas fotovoltaicas inorgánicas (CFVIs) y en las celdas fotovoltaicas orgánicas (CFVOs); la más evidente es que la absorción de la luz en las celdas CFVOs conducen a la producción de excitones (estados móviles excitados),^{19,20} mientras que en las CFVIs se crean directamente pares libres de electrones y huecos.

2.2. Semiconductores orgánicos en una celda solar

Los semiconductores orgánicos están compuestos de moléculas o polímeros orgánicos formados por un sistema π -conjugado, en el cual los átomos de carbono tienen una hibridación sp^2 y los enlaces sp^2 forman tres enlaces tipo σ fuertes con átomos vecinos.²¹ Los orbitales p restantes de los átomos de carbono, forman una nube de electrones deslocalizada a través de la formación de enlaces π más débiles. Esta distribución de enlaces forma una estructura cuasi unidimensional para los semiconductores orgánicos conjugados. Existen en forma de cristales moleculares o películas delgadas amorfas y en general, son aislantes eléctricos, pues la separación entre la banda de valencia y la de conducción es de 2.5-4 eV, a diferencia de los semiconductores inorgánicos donde es de 1 a 2 eV. Sin embargo, es posible modular sus propiedades eléctricas hasta alcanzar valores de ente 1.7-3 eV.

Las celdas solares orgánicas en su mayoría se forman de un material donador y uno aceptor como capa activa. En la interfase donador-aceptor (D-A), las cargas se separan después de la transferencia de carga desde el donador de electrones al aceptor de electrones. En general, las celdas solares existentes se pueden clasificar en dos categorías distintas, en función de sus mecanismos de generación de carga: celdas solares convencionales y de excitones. En ésta última se incluyen las celdas solares sensibilizadas por colorantes; las celdas semiconductoras planas,²² y las celdas de heterounión de bulbo.²³

2.3. Panorama general del funcionamiento de celdas solares

La naturaleza de los semiconductores orgánicos puede tratarse de forma similar a los semiconductores inorgánicos. La banda de valencia normalmente está llena de electrones y la banda de conducción normalmente está vacía. En los semiconductores orgánicos, el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO por sus siglas en inglés) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO por sus siglas en inglés) pueden considerarse análogos a la banda de valencia y la banda de conducción respectivamente, sin embargo, la realidad es que los orbitales HOMO y LUMO representan la hibridación de un enlace y un anti-enlace en un sistema de electrones π conjugados.²⁴

Tras la absorción de un fotón, un electrón es excitado del orbital HOMO al LUMO, este proceso promueve la formación de pares electrón-hueco (éste par resultante se denomina excitón), que en general tienen una energía de asociación de 0.1-1 eV, a diferencia de las especies inorgánicas, los excitones están unidos por una fuerte interacción Coulómbica, debido a la baja constante dieléctrica de los materiales orgánicos.²⁴

Para producir un efecto fotovoltaico sustancial (generación de carga) se lleva a cabo la disociación del excitón en la interfase D-A generalmente a través de un proceso de difusión, dando como resultado un electrón en una fase y un agujero en la otra, así los portadores de carga ya separados dan como resultado un mecanismo de fotoconversión que es fundamentalmente diferente al de las celdas solares convencionales.²⁵ Por último, ocurre el transporte de carga dentro del semiconductor orgánico hacia los electrodos respectivos. Un resumen de este proceso se ilustra en la **Figura 1**.

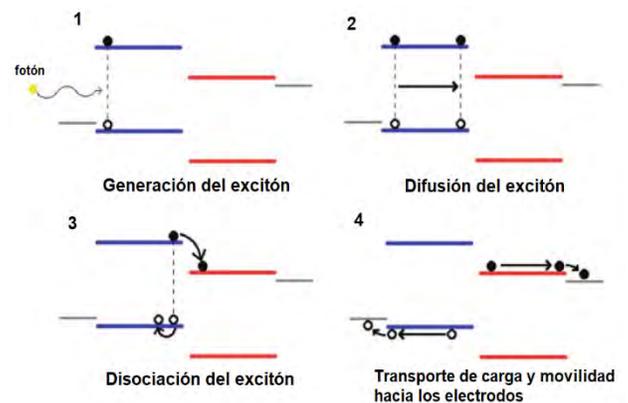


Figura 1. Ilustración del proceso general del funcionamiento de una celda.

2.3.1. Absorción de fotones: proceso fundamental en la formación del excitón

La mayor parte de la energía solar se concentra en la región del visible y en el infrarrojo cercano. Por lo que es indispensable para aprovechar eficientemente la energía solar, que los espectros de absorción de las celdas presenten una gran superposición con el intervalo del espectro electromagnético en esta región.²⁶

El flujo de fotones disponible proporcionado por el sol alcanza un máximo cerca de 600-700 nm y contiene un gran número de fotones, principalmente en el intervalo que comprende el IR. Por lo cual, los materiales que absorben en esta región son deseables para conseguir una mayor recolección de luz. Las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales orgánicos están determinadas por su band gap, que es la separación de energía entre los niveles de energía HOMO y LUMO (E_g). Estos materiales se basan principalmente en moléculas con valores de band gap pequeños.²⁷

En una celda solar orgánica de tipo donador-aceptor, la luz se absorbe generalmente en el material donante. Un band gap de 1.1 eV (1100 nm) es capaz de absorber el 77% de la irradiación solar en la tierra. Sin embargo, la mayoría de los semiconductores orgánicos tienen valores aproximados de band gap superiores a 2 eV (620 nm), lo que limita la recolección de fotones a solo un 30%.²⁸ Por otro lado, los semiconductores orgánicos, en analogía a muchos colorantes orgánicos, a menudo muestran coeficientes de absorción bastante altos, por arriba de 10^5 cm^{-1} . Esto representa una gran ventaja, ya que un grosor de película con un valor de entre 100-300 nm, es suficiente para obtener un buen rendimiento de absorción en los dispositivos.

Desafortunadamente, muchos materiales orgánicos absorben en un intervalo bastante reducido y presentan valores de band gap grandes, teniendo como consecuencia, una baja eficiencia de absorción de los fotones en la región de longitud de onda larga.²⁹ Debido a esto, uno de los principales objetivos de las investigaciones actuales consiste en utilizar materiales que disminuyan el valor del band gap y que tengan un intervalo de absorción más amplio, para aumentar el número de fotones absorbidos y en consecuencia, obtener una mayor eficiencia para la formación de los excitones.

2.3.2. Difusión y disociación del excitón

Una vez formados los excitones, deben transportarse durante su vida útil a la interfaz donador-aceptor, donde pueden disociarse (generalmente a través de un proceso de transferencia de electrones) y formar los portadores de carga. Debido a que los excitones son especies neutras, su movimiento no se ve afectado por un campo eléctrico, por lo que difunden al azar.³⁰

A diferencia de los semiconductores inorgánicos (como el silicio), la energía de asociación del excitón en los semiconductores orgánicos es aproximadamente un orden de magnitud mayor; debido a que en los materiales inorgánicos las foto-excitaciones generalmente llevan a la formación directa de los portadores de carga libres a temperatura ambiente. Mientras la energía térmica a temperatura ambiente (~ 25 meV) no es suficiente en los materiales orgánicos para generar de forma eficiente portadores de carga, incluso en campos eléctricos internos normales ($\sim 10^6$ - 10^7 V / m).³¹

Para lograr una disociación eficiente del excitón, los materiales del donador y del aceptor deben estar muy cerca. Esta ingeniosa solución, fue proporcionada por Tang y colaboradores en 1986, quienes demostraron que el uso de dos materiales orgánicos con diferentes niveles energéticos alineados correctamente podía dar como resultado celdas solares eficientes.³² A esta unión entre dos materiales se le conoce como heterounión, como se muestra en la **Figura 2**.³³ Como la diferencia de potencial entre el LUMO del aceptor y el HOMO del donador es menor que la de la energía del excitón, la transferencia de un electrón del excitón al LUMO del aceptor es un proceso energéticamente favorable. Por lo tanto, mientras un electrón se transfiere del excitón al LUMO del aceptor, el hueco permanece en el HOMO del donador.

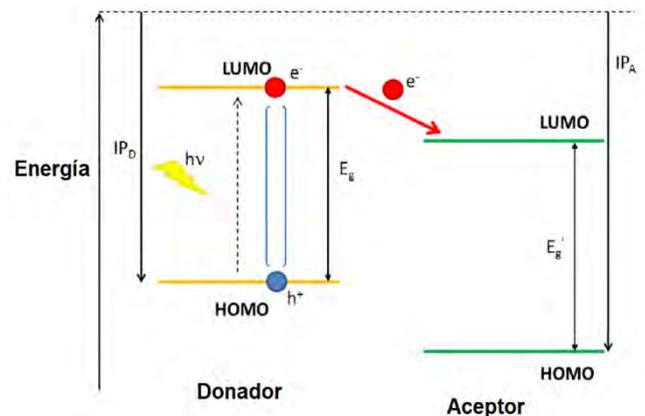


Figura 2. Diagrama de energía de un sistema D-A; donde IP es el potencial de ionización. La flecha entre los niveles LUMO indica la transferencia de e^- fotoinducida.

2.3.3. Transporte de carga y movilidad hacia los electrodos

Para obtener dispositivos fotovoltaicos eficientes, los portadores de carga deben transportarse a los electrodos apropiados durante su vida útil. Los portadores de carga libres y completamente separados necesitan una fuerza motriz para alcanzar los electrodos, por lo que se crea un gradiente de los potenciales químicos de los electrones y los huecos (campo eléctrico interno). Este transporte de carga normalmente depende de la capacidad de los portadores de carga para pasar de una molécula a otra, que a su vez depende de la brecha energética entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor.³⁴

Sin embargo, la corta vida útil de los excitones solo permite que éstos difundan cortas distancias (entre 5 y 14 nm), por lo que los excitones donadores creados lejos de la interfase D-A, decaen al estado fundamental a través de un proceso de recombinación (generalmente en forma de fotoluminiscencia), sin posibilidad de alcanzar al aceptor y disociarse. Esto lleva a la pérdida de fotones absorbidos y de eficiencia cuántica.³⁵

2.4. Celdas de heterounión planas o celdas de bicapa.

En una celda solar de bicapa, las capas donante y aceptora se depositan secuencialmente una encima de otra a través de diferentes técnicas. La bicapa ofrece la capacidad de ajustar las propiedades del donador y del aceptor para maximizar la separación de carga y obtener un buen transporte hacia la interfaz de los contactos.³⁶ Esto se demostró por primera vez por Tang y colaboradores en 1986.³² La estructura común de una celda solar de bicapa consiste en un ánodo, la capa colectora de huecos, la capa activa con el material donador y aceptor, la capa colectora de electrones y el cátodo (**Figura 3**). La capa de recolección de huecos y electrones se utilizan para modificar la función de trabajo de los electrodos y formar un contacto óhmico.²⁴

Uno de los mayores inconvenientes es que la eficiencia de la separación de las cargas está limitada por el tamaño del área interfacial, es decir, solo excitones creados en una distancia de 10-20 nm desde la interfase pueden alcanzar la interfase de heterounión, de lo contrario pueden recombinarse y dar como resultado bajas eficiencias cuánticas.³⁷ Esta limitación (propia en los materiales orgánicos) también restringe el espesor de las capas donante y aceptora, ya que el uso de películas más gruesas crea efectos de filtro óptico del material absorbente, antes de que la luz llegue a la interfase, dando como resultado una baja generación de corriente fotoeléctrica.³⁸

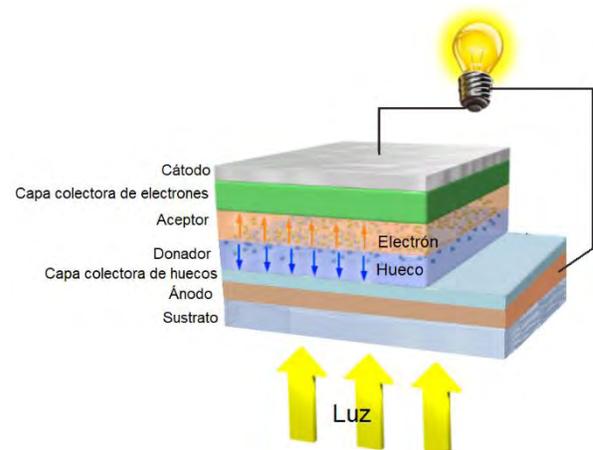


Figura 3. Estructura de una celda solar de bicapa

2.5. Celdas de Heterounión de bulto (HUB)

Para superar la limitación del grosor de los dispositivos debido a la corta longitud de difusión del excitón en materiales orgánicos, se creó el concepto de heterounión de bulto, el cual fue introducido por primera vez en el trabajo de Yu y colaboradores en 1995.³⁹ Este término ha sido ampliamente adoptado y quizá sea uno de los avances más importantes en el campo de las celdas solares orgánicas.

En este tipo de arquitectura, la unión se forma entremezclando los materiales donadores y aceptores en una disolución, formando una sola capa activa mediante el recubrimiento de la disolución mixta sobre un sustrato. La película resultante es una red interpenetrada a nanoescala de ambos materiales, con un área superficial mucho mayor en comparación con las celdas de bicapa²⁴ (**Figura 4**). La separación de fases dentro de la película es comúnmente de 10-20 nm, que está dentro de la longitud de difusión del excitón de muchos semiconductores orgánicos, lo cual asegura que los excitones se produzcan cerca de una interfase y puedan alcanzar la interfase D-A antes de recombinarse.³⁶ En consecuencia, casi todos los excitones fotogenerados se disocian, lo que significa un aumento significativo en la eficiencia cuántica de la celda.⁴⁰

Por otro lado, la formación de una red continua crea vías de filtración dentro de la capa activa, para que los huecos y los electrones ya separados puedan alcanzar sus electrodos correspondientes, lo que resulta en una recolección de carga eficiente.²⁴ Una de las ventajas del uso de películas más gruesas, es que se permite obtener una mayor recolección de luz. Sin embargo, una de las desventajas es que el entremezclado de las fases tiende a disminuir el orden en el empaquetamiento molecular.³⁶ Además, no existe una dirección de los campos internos que generan las cargas separadas, es decir, los electrones y los huecos creados dentro del volumen no tienen una dirección neta resultante a la cual deban moverse.⁴¹

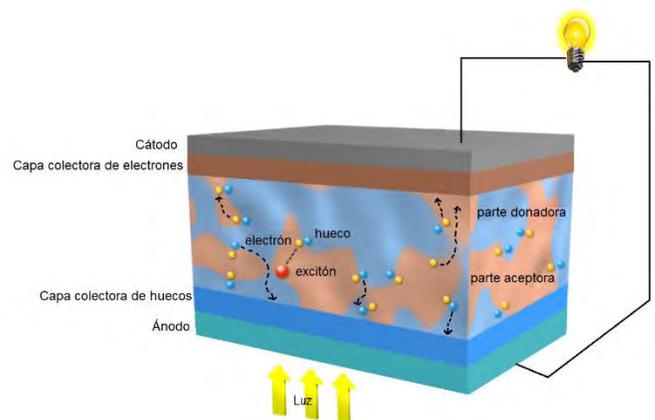


Figura 4. Estructura de una celda de heterounión de bulto

La combinación de estos factores provoca que puedan existir dominios aislados, teniendo como consecuencia que existan pérdidas por recombinación. Esto requiere la optimización de la microestructura de la película que conforma la mezcla.³⁶ En general, se ha demostrado que las celdas solares que incorporan fullereno⁴² conducen a una estructura interna más favorable para la disociación de pares de electrones y huecos y el posterior transporte de carga. Así, la eficiencia de conversión de energía es mucho mayor, alcanzando incluso valores de entre 6 y 8%.⁴³ Uno de los aspectos más atractivos de las celdas solares de heterounión de bulto es que pueden depositarse a partir de disoluciones como la tinta, lo cual permite la producción a gran escala mediante técnicas como la impresión.⁴⁴

2.6. Caracterización de una celda

Uno de los factores más importantes que describe el rendimiento de una celda solar, es la eficiencia de conversión de energía (η). Esta se expresa como el producto de tres parámetros clave: el Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la Corriente de Cortocircuito (J_{sc}) y factor de llenado (FF), donde P_{in} es la densidad de potencia de la luz incidente en la celda:

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (1)$$

A continuación, se describe brevemente cada uno de estos términos:

Voltaje de circuito abierto (V_{oc}): Dado que los semiconductores orgánicos muestran una concentración de portadores intrínseca muy baja, el modelo metal-aislante-metal (MIM por sus siglas en inglés)⁴⁵ parece ser el más adecuado para explicar esta característica. El voltaje de circuito abierto se define como el voltaje al cual la densidad de corriente de salida es igual a cero. Está determinado por la diferencia de las funciones de trabajo de los dos contactos metálicos. Es linealmente dependiente de los niveles de los portadores de carga, es decir, del orbital HOMO del donador y el LUMO del aceptor.^{46,47} Las pérdidas de los portadores de carga en los electrodos por recombinación disminuyen el V_{oc} .⁴⁸ Este también se ve afectado por la nanomorfología de la capa activa.⁴⁹ Para lograr una mejor correspondencia entre los niveles de energía del ánodo y el HOMO del material conductor de huecos, es comúnmente utilizado óxido de indio y estaño (ITO) como ánodo.⁵⁰ El cátodo generalmente se modifica al depositar una capa delgada de LiF entre el electrodo de metal y el semiconductor orgánico, lo que aumenta el V_{oc} .⁵¹

Corriente de cortocircuito (J_{sc}): Se define como la corriente a la cual el voltaje aplicado externamente es igual a cero.²⁴ Mide el número de cargas que salen de la celda por unidad de tiempo y área, es decir, el número de portadores de carga que se generan y se recogen en los electrodos en condiciones de cortocircuito.⁵² Algunos de los principales parámetros que la afectan son: la recolección de luz por la celda, el perfil de absorción de los materiales, el espesor de la película, la microestructura de la mezcla, y la eficiencia de generación de carga en la interfase D-A. La optimización de parámetros ópticos y electrónicos como un band gap pequeño, altos coeficientes de absorción, una menor separación de fases y una alta movilidad de los portadores de carga mejoran la J_{sc} .²⁴

Factor de llenado (FF): El factor de llenado describe la calidad de la celda solar y está determinado por los portadores de carga fotogenerados y la fracción de estos que llega a los electrodos, cuando el campo incorporado disminuye tendiendo hacia el valor del voltaje de circuito abierto. De hecho, la competencia que existe entre la recombinación y el transporte de los portadores de carga son un factor importante en el FF.³⁵ Está dado por la forma de la curva corriente-voltaje (J-V), y se define como:

$$FF = \frac{V_{mpp} J_{mpp}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (2)$$

Dado que la intensidad de luz está estandarizada a 1000 W/m^2 , J_{mpp} y V_{mpp} son la corriente y voltaje en el punto de máxima potencia.⁵³ El área máxima dentro de la curva J-V, es decir, la relación entre la potencia máxima de salida (P_{out}) de una celda solar y el producto de su V_{OC} y J_{SC} determina el FF. Las características de voltaje y corriente de una celda solar en la oscuridad y bajo iluminación se muestran en la **Figura 5**.⁵⁴ En la oscuridad, casi no fluye corriente, hasta que los contactos se polarizan y presentan voltajes que tienden hacia el valor del voltaje de circuito abierto como se había mencionado anteriormente.

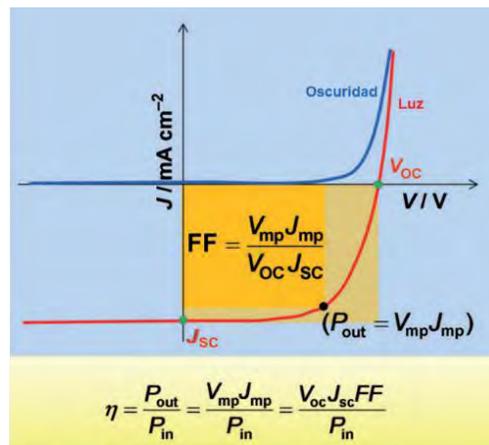


Figura 5. Curva corriente-voltaje (J-V), parámetros característicos de una celda solar

2.7. Modelos empíricos sobre la eficiencia en las celdas

En 2004 Coakley y McGehee⁵⁵ analizaron el rendimiento de las celdas solares de HUB, aplicando un modelo simple para estimar la eficiencia máxima, asumiendo que todos los fotones con una energía mayor que la energía del band gap son absorbidos y cada electrón fotogenerado almacena la energía del band gap, restando las pérdidas que ocurren durante la transferencia de carga (ΔLUMO), que es aproximadamente de 1 eV en un polímero conjugado. Con esta suposición, la máxima eficiencia de conversión de energía es de ~15 %, la cual se alcanza con un valor ideal de band gap de 1.75 eV. Basado en una relación empírica para el voltaje de circuito abierto, Scharber y colaboradores, proponen una serie de "Reglas de diseño para donadores en celdas solares de heterounión de bulto" y concluyen que se pueden lograr eficiencias de conversión de energía del 10% para celdas solares orgánicas de tipo D-A.⁴⁶

Un estudio sistemático sobre un conjunto de polímeros donadores combinados con PCBM (fullereno) como parte aceptora, reveló que el V_{oc} se puede calcular empíricamente mediante la siguiente relación:

$$V_{\text{oc}} = \frac{1}{e} \left(|E_{\text{HOMO}}^{\text{Donador}}| - |E_{\text{LUMO}}^{\text{Aceptor(PCBM)}}| \right) - 0.3 \text{ V} \quad (2)$$

Donde e es la carga elemental y 0.3 V es una pérdida típica en las células solares de heterounión de bulto. Las energías del nivel del donante y del nivel LUMO del aceptor se dan en electronvolts (eV).

Suponiendo eficiencias cuánticas externas (EQE's) y FF típicos, la ecuación 2 se puede usar para calcular la eficiencia de conversión de energía en función del band gap y la posición del orbital LUMO. En 2006, las EQEs y los FF más reportados estuvieron al rededor del 65%. La EQE se define como la probabilidad de que un fotón incidente se convierta en un portador de carga, que es colectado en un electrodo de la celda. Con un valor mínimo de LUMO de 0.3 V (para garantizar una transferencia de carga eficiente), se obtuvo una eficiencia máxima del 11% y se encontró que el band gap óptimo era de 1.45 eV.³³

En resumen, a pesar de que los modelos empíricos discutidos aquí sugieren que eficiencias en el intervalo de 10-15% pueden obtenerse optimizando el desplazamiento HOMO-LUMO del sistema D-A y el band gap de la celda solar, todavía no hay un acuerdo sobre el band gap ideal para las celdas solares de heterounión de bulto. Los avances publicados recientemente sobre celdas con arquitecturas de tipo D-A, reportan valores de band gap de 1.4-1.6 eV que alcanzan eficiencias arriba de 10%.³³

2.8. Celdas solares de heterounión de bulto hechas a partir de moléculas pequeñas

Los semiconductores de HUB se pueden clasificar en dos categorías por peso molecular: moléculas pequeñas y polímeros. La característica de ambas es que los átomos conjugados en el esqueleto de la molécula están hibridizados sp^2 , por lo tanto, siguen teniendo un orbital p; dando como resultado un sistema de orbitales moleculares π deslocalizados.

* De acuerdo con una distribución de la intensidad del espectro que coincide con la del sol en la superficie de la tierra en un ángulo de incidencia de 48.2° (llamado espectro AM 1.5).⁵³

Además, la superposición de diferentes funciones de onda de electrones de los átomos adyacentes define los niveles electrónicos de frontera (HOMO y LUMO), que pueden determinar las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales fotoactivos.^{56,57} Esta superposición de orbitales entre moléculas adyacentes demuestra la fuerza de los acoplamientos electrónicos intermoleculares, además rige la movilidad del portador de carga en los semiconductores orgánicos.^{58,59}

A pesar de recibir menos atención que los semiconductores orgánicos de polímeros, las CFVOs hechas a partir de moléculas pequeñas han mostrado un progreso rápido en los últimos años. Múltiples sistemas han alcanzado porcentajes de eficiencia del 10%,^{60,61} y su continuo desarrollo es vital porque ofrecen algunas ventajas claras sobre los materiales a base de polímeros. Por ejemplo, mientras que los polímeros contienen una distribución de pesos moleculares, las moléculas pequeñas son discretas y bien definidas, lo que permite una purificación más minuciosa y un mejor control sobre sus propiedades de un lote a otro. Las moléculas pequeñas también evitan ciertas características de las macromoléculas, como dobleces en la cadena y defectos al final de la misma, que pueden dar lugar a un desorden estructural y a estados energéticos subyacentes “trampa” que promueven la recombinación de las cargas.^{62,63} Incluso en comparación con polímeros que requieren menos pasos sintéticos o con los que obtienen mayores porcentajes de eficiencia, un protocolo simple de purificación y procesamiento para moléculas pequeñas ayuda a mantener competitivo el costo estimado del dispositivo.⁶⁴

2.9. Diseño estructural de moléculas donadoras

Algunas estrategias para el diseño de moléculas donadoras se basan en la adición de grupos que promueven la solubilidad, como la adición de cadenas no conjugadas a moléculas pequeñas. Otras estrategias adaptan estructuras push-pull usadas para tintes industriales y la preparación de oligómeros basados en polímeros conjugados ya existentes. Hasta 2009, las mejores eficiencias se mantuvieron por debajo del 2% debido a las pobres morfologías de la mezcla en las películas y la insuficiente absorción en la región del visible y en el IR.⁶⁵

Los primeros avances para aumentar el rendimiento de materiales donadores hechos a partir de moléculas pequeñas se lograron combinando restos conjugados ricos y deficientes en electrones, denominados unidades donadoras yceptoras, respectivamente, para crear estructuras alternadas de tipo donador-aceptor (D-A). Estas fueron inspiradas en copolímeros de tipo D-A con valores de band gaps bajos, que en ese momento habían alcanzado entre 5 y 6% de porcentaje de eficiencia cuando se mezclaban con derivados de fullereno.^{66,40}

Ejemplo de esto, es cuando se utilizó como núcleo aceptor al dicetopirrolopirrol en una molécula con arquitectura D-A-D, la cual mostró una eficiencia del 4.4 % (el mejor porcentaje de eficiencia para una molécula pequeña mezclada con fullereno en ese momento), siendo además la primera celda de HUB que demostró buena separación de fases a nanoescala, movilidad moderada del huecos dentro de la mezcla en una película y un valor de voltaje de circuito abierto relativamente alto, debido al bajo nivel HOMO del donador.⁶⁶ Una serie de características del diseño de esta molécula, como su simetría, alternar fracciones aceptoras y donadoras, cadenas laterales ramificadas, entre otras, influyó en el desarrollo de nuevas moléculas y todavía se usan en algunas de estas características en estructuras con altos rendimientos.⁶⁵

2.9.1. Diseño de materiales semiconductores eficientes basados en moléculas orgánicas pequeñas

Las tendencias actuales en las arquitecturas moleculares de las CFVOs, pueden examinarse considerando algunas de las características estructurales más comunes entre las moléculas que se han reportado con los más altos rendimientos. Una de estas características es el uso de marcos estructurales simétricos en un eje, es decir, arreglos de tipo D-A que son simétricos sobre una unidad central, por ejemplo, los patrones A-D-A, A-D¹-D²-D¹-A, D¹-A-D²-A-D¹ o A- π -D- π -A.⁶⁵

Para estas arquitecturas, entre los aceptores más comunes se encuentran: la tiadiazolo[3,4-*c*]piridina (PT)⁶⁷, el benzotiadiazol (BTD), la rodanina y algunos derivados de la misma (RH o RCN), o el dicetopirrolpirrol (DPP). Por otro lado, las unidades donadoras consisten principalmente en tiofenos u oligotiofenos y grupos de anillos fusionados tales como ditienosilol (DTS) (**Figura 6**). Varias moléculas con arreglos de tipo D-A-D-A-D que han logrado buenos rendimientos, están formadas con al menos una unidad de TP o BTD.⁶⁵

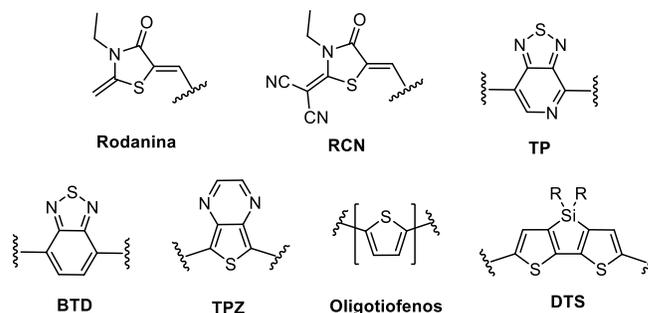


Figura 6. Unidades aceptoras y donadoras comúnmente utilizadas en la construcción de arquitecturas moleculares con altos rendimientos en CFVOs.

Como se ha mencionado, el mejorar la transferencia de carga intramolecular es útil para obtener bandas de valencia y de conducción más anchas. Asimismo, el band gap de moléculas con este tipo de arquitecturas puede reducirse aumentando el efecto de donación de electrones de las unidades donadoras, mediante el aumento del efecto de atracción de las unidades aceptoras. Otra estrategia muy utilizada, en el diseño de moléculas con bajos band gaps, consiste en construir una molécula conjugada con una estructura quinoide. Cuando se forma una estructura de este tipo la conjugación se mejora y los electrones π están más deslocalizados, por lo tanto, el band gap disminuye de manera considerable.²⁴

Por ejemplo, la estructura de la tieno[3,4-*b*]pirazina (TPZ) que es similar a la de 2,1,3-benzotiadiazol (BTD), influye de forma más relevante en el valor del band gap, dado que la formación de enlaces con otros bloques de construcción ocurre en las posiciones 5 y 7 del anillo de cinco miembros, a diferencia de las posiciones 4 y 7 del anillo de seis miembros del BTD, la estructura quinoide que forma la unidad de TPZ se puede estabilizar mediante el anillo de seis miembros y así formar una estructura electrónica aromática más estable, mientras que en la estructura del anillo de cinco miembros del BT este fenómeno no se observa (**Figura 7**). Dado que la forma quinoide de la TPZ tiene un band gap más pequeño que la forma aromática del BTD⁶⁸, el band gap de las moléculas que la incluyen en su arquitectura, tienden a tener un band gap menor que el de las arquitecturas que contienen fragmentos de BTD. Además de la unidad de TPZ, diferentes compuestos conjugados y sus derivados con fuertes características quinoideas también pueden ser utilizados como bloques de construcción.²⁴

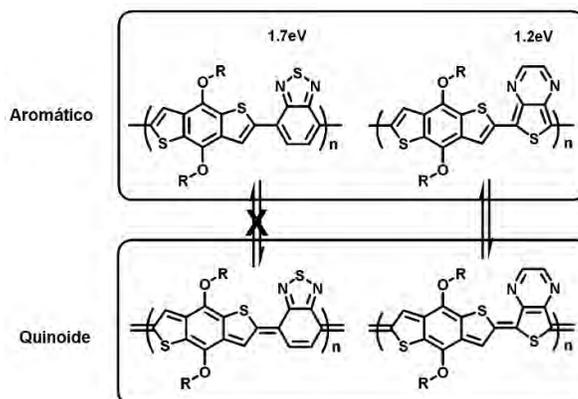


Figura 7. Ejemplo de formas aromática y quinoide de polímeros conjugados de BTD y TPZ.

Los tiofenos en este tipo de arquitecturas son más importantes para la conjugación de la estructura general de la molécula como grupos " π " que como donadores que participan en la transferencia de carga intramolecular. Una ventaja de estos grupos es que permiten un enfoque modular conveniente para la síntesis, donde las propiedades electrónicas y estructurales se pueden ajustar variando los componentes individuales, sin cambiar significativamente la estructura general. Al mismo tiempo, la simetría de estos marcos también influye en las propiedades físicas que afectan a la morfología de la mezcla que forma la película.⁶⁵

2.9.2. Planteamiento, modelado y evaluación de arquitecturas mediante métodos computacionales

Dado el papel crítico que desempeñan algunas unidades estructurales en la determinación de las propiedades generales de las mezclas de heterounión de bulto, es importante que el desarrollo de estas arquitecturas continúe ampliando el repertorio de unidades conjugadas tanto donadoras como aceptoras. Con este fin, diversos métodos computacionales han sido desarrollados como una ruta alterna para explorar nuevos materiales mucho más allá de los datos experimentales.^{65,69}

En la mayoría de estos análisis computacionales, luego de realizar los cálculos, son incorporados en modelos de descriptores empíricos para evaluar el potencial del material de estudio. El modelo descriptor comúnmente utilizado dentro de la comunidad de CFVOs, es el propuesto por Scharber,⁴⁶ un modelo de un parámetro basado en el E_g calculado, en el que se asume que el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) es una reducción de E_g , como la diferencia entre el orbital HOMO y el LUMO. La corriente de cortocircuito (J_{sc}) se estima como una fracción de la corriente resultante tras la absorción de todos los fotones incidentes por encima del E_g , mientras que el factor de llenado (FF) se establece en un valor fijo.⁶⁹

Normalmente, el FF y el parámetro de escala para J_{sc} se establecen en un valor fijo de 0.65. A pesar de que estas aproximaciones ignoran la falta de homogeneidad del espectro de absorción además de suponer que el transporte es altamente eficiente y la longitud de difusión es mucho mayor que la longitud de absorción, estas aproximaciones para V_{oc} y FF parecen razonables para una primera estimación del funcionamiento de la celda.⁶⁹

Una de las más notables iniciativas en esta rama es el “Clean Energy Project” que se desarrolla en la Universidad de Harvard.^{70,71} El cual consiste en un programa de alto rendimiento sobre el diseño de moléculas para la próxima generación de semiconductores orgánicos. En el 2013, se analizaron 2.3 millones de moléculas y polímeros orgánicos utilizando 4,150 millones de cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad, los cuales sirvieron para construir computacionalmente las estructuras candidatas para materiales electrónicos orgánicos, así como CFVOs.⁷¹

Se predijo que los CFVOs con los compuestos teóricos, ejemplificados en la **Figura 8**, como componentes donadores producirían eficiencias de conversión de energía de hasta 10%.⁷² Inspirados por estos resultados, se analizó la posibilidad de investigar y sintetizar análogos cercanos de estos compuestos. El plan para la ruta sintética de las moléculas propuestas se presenta más adelante en la sección 3. La arquitectura de las moléculas objetivo se planeó de modo que estos puedan ser sintetizados a partir de bloques de construcción disponibles comercialmente o fácilmente sintetizables, conectándolos usando reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio.

Las reacciones de acoplamiento cruzado son herramientas eficientes en la síntesis de materiales semiconductores orgánicos que tienen una estructura modular. Stille y Suzuki-Miyaura han sido los métodos más ampliamente utilizados para conectar diferentes bloques de construcción, pero recientemente ha surgido una inclinación por las reacciones de heteroarilación directa. El principal inconveniente de los métodos de Stille y Suzuki-Miyaura es la necesidad de preparar el organoestano o el reactivo de boro, lo que aumenta el número de pasos de reacción y, por lo tanto, en la mayoría de los casos, eleva el costo del método.⁷³

La reacción de Suzuki-Miyaura tiene algunas ventajas importantes en comparación con el acoplamiento de Stille, en primer lugar, los reactivos de boro son más seguros de usar en comparación con los organoestanos que suelen ser más tóxicos, además existe una amplia variedad de reactivos de boro disponibles comercialmente. Por otro lado, el acoplamiento directo catalizado por Pd se parece mecanísticamente a otras reacciones de acoplamiento cruzado. La principal ventaja de este método es que el enlace C-H se convierte directamente en el enlace C-C sin halogenación previa u otras conversiones, reduciendo así el número de pasos antes de la reacción de acoplamiento real. Sin embargo, también tiene desventajas propias. En algunos casos, los rendimientos más altos del compuesto objetivo solo se han logrado mediante el uso de un gran exceso de alguno de los dos reactivos por acoplar.⁷³

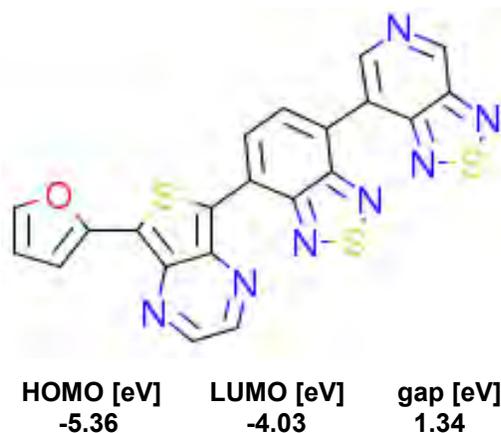


Figura 8. Molécula teórica propuesta por el “Clean Energy Project”

3. OBJETIVOS

Objetivo General:

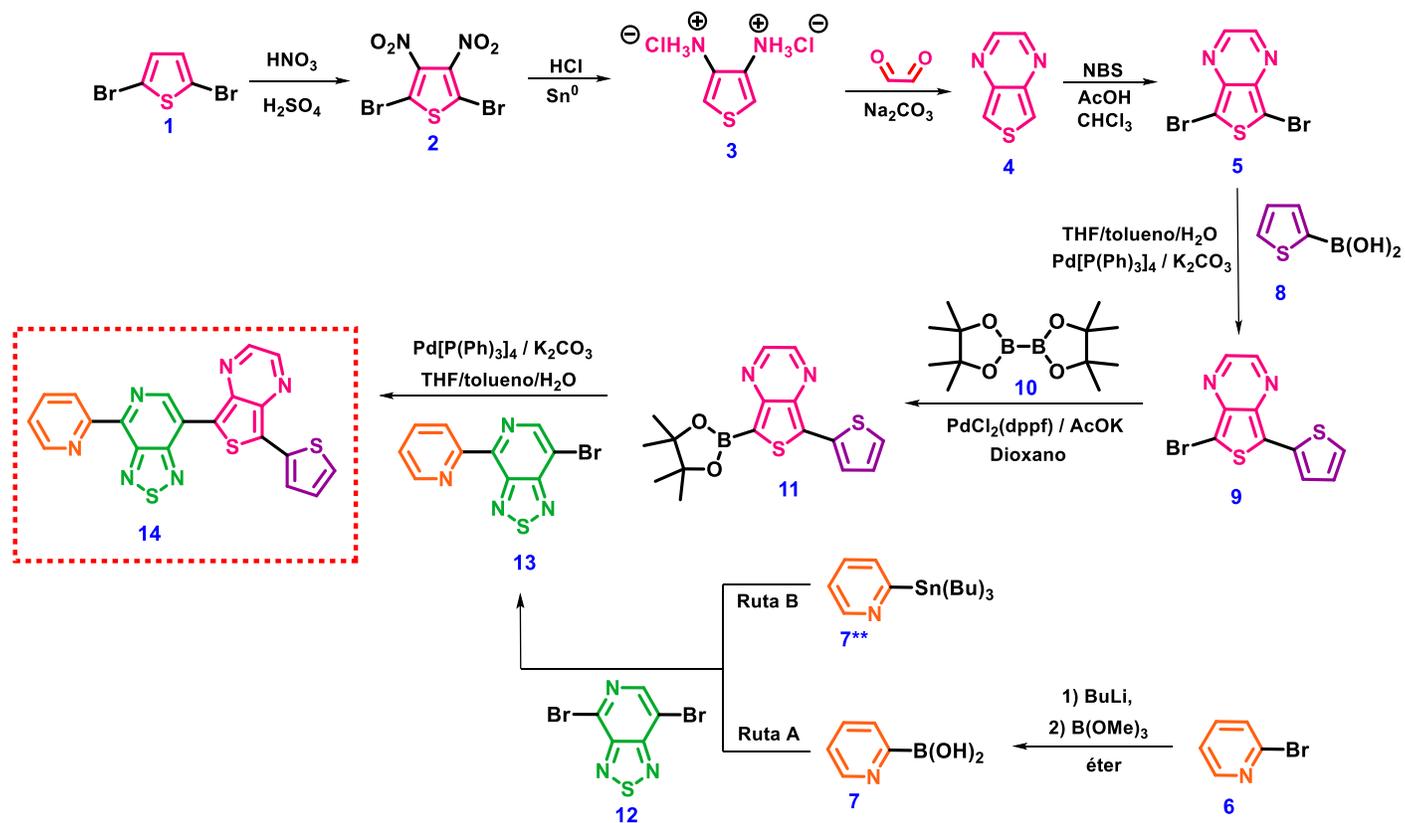
- Síntesis de moléculas propuestas por la iniciativa "The Clean Energy Project" con potencial aplicación para su uso en celdas solares orgánicas.

Objetivos particulares:

- Diseñar rutas de síntesis para una de las arquitecturas moleculares objetivo seleccionada.
- Evaluar la viabilidad sintética de dicha molécula a través de la ruta propuesta inicialmente, así como alternativas que se generen de acuerdo con los resultados obtenidos durante su construcción.
- Caracterización de los intermediarios y productos finales obtenidos.
- Análisis del perfil de absorción de las moléculas finales a través de espectroscopia UV-visible.

4. PROPUESTA GENERAL DE SÍNTESIS

En colaboración con la iniciativa "The clean energy project", de la base de datos compuesta por 1000 moléculas candidatas para ser estudiadas, elegimos una de las que presentó un elevado porcentaje de eficiencia (11.05 %), con el objeto de explorar su viabilidad sintética. A continuación, se describe la ruta de síntesis propuesta para tal objetivo:



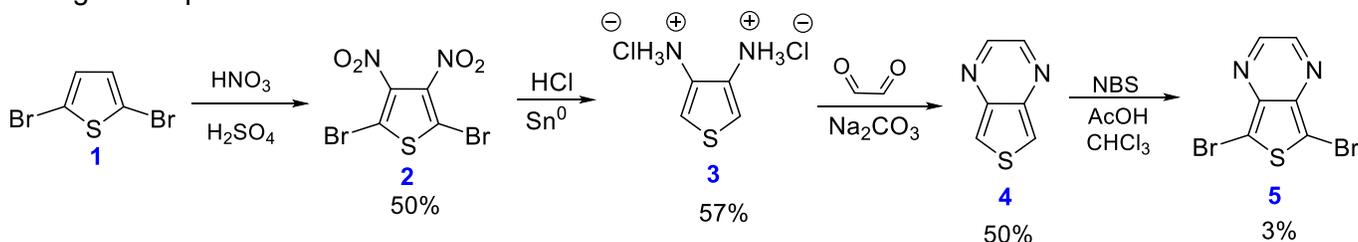
Ruta A: $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]_4 / \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{THF} / \text{H}_2\text{O}$

Ruta B: $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]_4 / \text{toluene}$

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

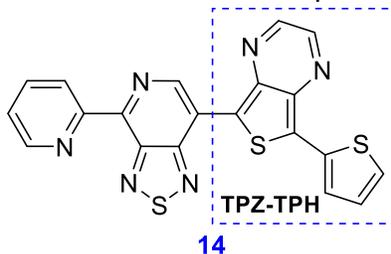
5.1. Exploración de metodologías de síntesis y caracterización de los compuestos intermediarios/finales

El derivado **5** se elaboró a partir de una modificación a la síntesis reportada por Kenning y colaboradores,⁷⁴ (esquema 1). Como primer paso, se realizó la nitración del 2,5-dibromotiofeno (**1**) para formar **2**, el cual se obtuvo en 50 % de rendimiento, mientras que con el 30 % de rendimiento se obtuvo el derivado mononitrado. La subsecuente reacción de reducción permitió obtener el derivado **3** en forma de hidroclorato en 57 % de rendimiento. Posteriormente, la ciclación con glicoxal dio lugar al derivado **4** (TPZ) en 50 % de rendimiento. Finalmente, la bromación de este último para obtener el derivado **5** se llevó a cabo en bajos rendimientos sin conseguir su optimización.

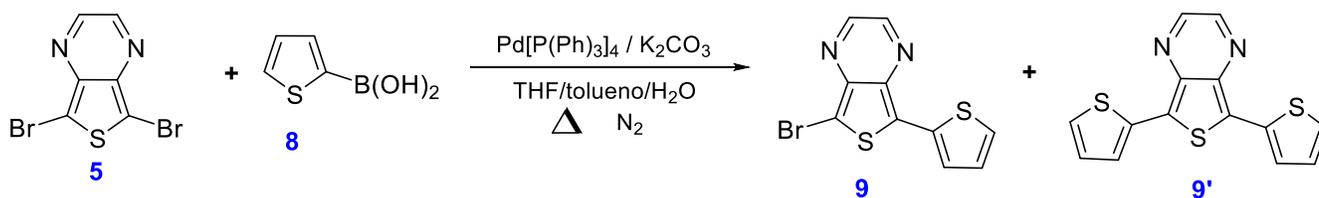


Esquema 1. Ruta de síntesis correspondiente a la obtención del fragmento **5**.

Para el acoplamiento que da lugar a la mitad de la molécula **14** (fragmento TPZ-TPH), el derivado **5** se hizo reaccionar con ácido 2-tiofenborónico **8** en condiciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura.⁷⁵



Los resultados de la optimización de las condiciones de reacción de acoplamiento descrita en el esquema 2 se muestran en la tabla 1; en la mayoría de los experimentos se obtienen mezclas de los productos de mono- (**9**) y diacoplamiento (**9'**).



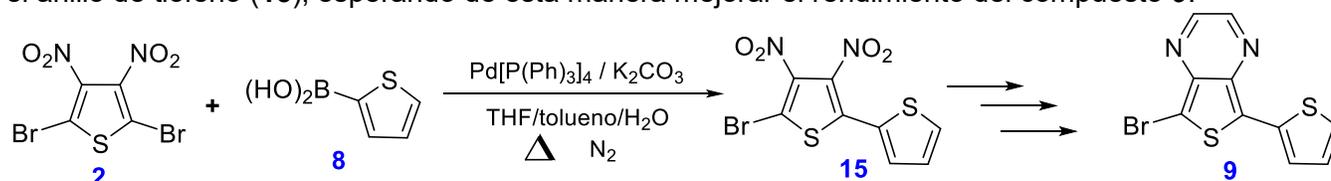
Esquema 2. Reacción correspondiente a la obtención del acoplamiento de TPZ-TPH.

Experimento	Proporción (5:8)	Disolvente THF/tolueno/H ₂ O	Temp. (°C)	Tiempo	Rendimiento	
					9	9'
1	1:3	3:3:1	90	6 h	5%	20%
2	1:3	3:3:1	90	4 h	-	32%
3	1:0.9	5:5:2	90	4 h	18%	25%
4	1:3	3:3:1	110	6 h	-	48%
5	1:0.9 (adición lenta)	5:5:2	110	4 h	16%	32%
6	1:0.8	3:3:2	110	2 h	8%	20%

Tabla 1. Resultados de la reacción de acoplamiento para la obtención del fragmento TPZ-TPH.

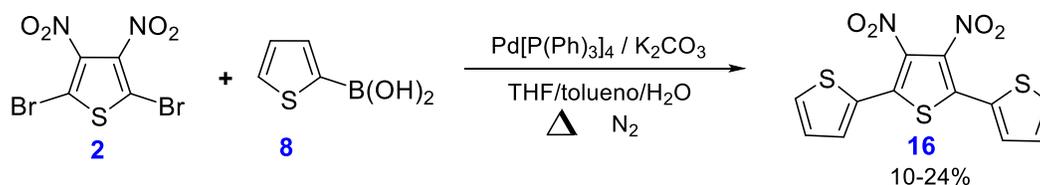
En el caso del Experimento 1 se adicionó en una relación molar 1:2 (compuestos **5** y **8**, respectivamente) calentando a 90 °C durante 4 h, sin embargo, al no observarse el consumo total de la materia prima, se adicionó un equivalente más del ácido borónico **8** así como una mayor cantidad de catalizador por otras 2 h, esto con la intención de incrementar la proporción del compuesto monoacoplado, obteniéndose únicamente en 5 % de rendimiento, mientras que el compuesto diacoplado se obtuvo en 20 % de rendimiento. Dado lo anterior, en el experimento 2 se incrementó la cantidad de ácido borónico, lo que resultó únicamente en la obtención del producto diacoplado. El incremento del tiempo de reacción (experimento 4) utilizando una mayor proporción del ácido borónico resultó en un aumento del rendimiento del producto de diacoplamiento. En los experimentos 3 y 6, ambas materias primas se adicionaron casi en las mismas proporciones, sin embargo, desde la primera hora de reacción se observó la presencia del compuesto **9'**, lo cual nos indicó que una vez formado el compuesto **9** ese resulta ser una especie más activa hacia el acoplamiento, compitiendo directamente con nuestra materia prima **5**. La adición lenta del ácido borónico (experimento 5), no produce diferencia significativa en comparación con las otras condiciones de reacción.

Como alternativa para la obtención del fragmento TPZ-TPH, se llevó a cabo el acoplamiento en condiciones de Suzuki-Miyaura entre el derivado bromado de tiofeno **2** y el derivado de boro **8**, según lo reportado por Zhang⁷⁶ (esquema 3), con el objetivo de obtener un intermediario que ya contuviera el anillo de tiofeno (**15**), esperando de esta manera mejorar el rendimiento del compuesto **9**.



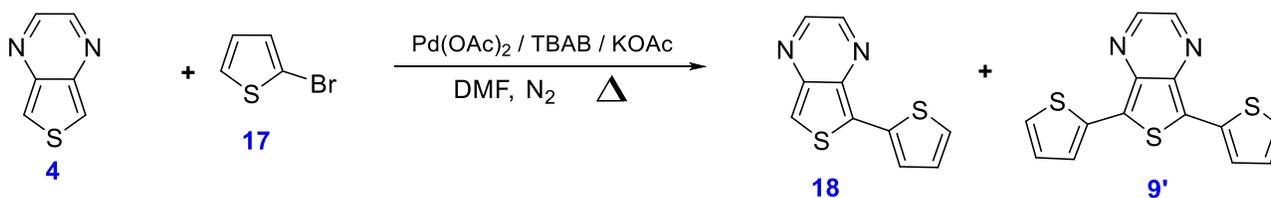
Esquema 3. Reacción alternativa correspondiente a la obtención de un intermediario del fragmento TPZ-TPH.

Sin embargo, de la misma manera que sucedió para el derivado **5**, únicamente se logró obtener el producto de diacoplamiento **16** (esquema 4). Estos resultados confirman nuestra observación inicial, respecto a que existe una competencia entre las materias primas (**2** y **5**) y el producto de monoacoplamiento correspondiente, los cuales al encontrarse en el medio de reacción una vez formados resultan ser más reactivos hacia la segunda reacción de acoplamiento. Lo anterior, nos llevó a descartar el realizar los pasos posteriores hacia la formación de la **TPZ**.



Esquema 4. Reacción de acoplamiento para obtención del derivado **16**.

Debido a los resultados anteriores, se planteó la posibilidad de realizar una reacción de heteroarilación directa entre los derivados **4** y **17** bajo condiciones de acoplamiento tipo Heck⁷⁷ (esquema 5). Utilizando calentamiento convencional y por microondas⁷⁸ y colaboradores. Los resultados obtenidos con mayor relevancia se encuentran condensados en la tabla 2.

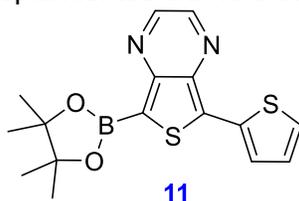


Esquema 5. Heteroarilación directa para la obtención del fragmento TPZ-TPH.

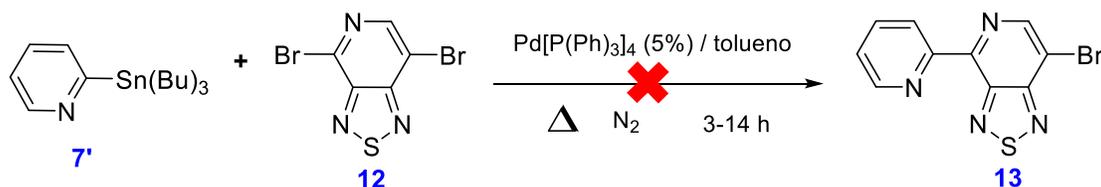
Experimento	Proporción (4:17)	Calentamiento	Tiempo	Rendimiento	
				18	9'
1	1:0.6	MW / 80°C	5 min x2	3%	-
2	1:0.75	MW / 80°C	10 min	3.5%	5%
3	1:1	Convencional / 80°C	1 h	12%	23%

Tabla 2. Resultados de la síntesis alternativa correspondiente a la obtención del fragmento TPZ-TPH.

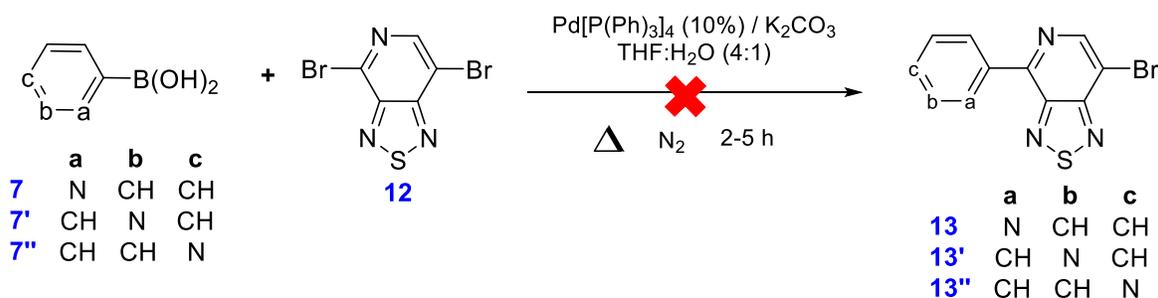
De acuerdo con los resultados obtenidos, el rendimiento del compuesto de monoacoplamiento es notablemente mayor utilizando calentamiento convencional en comparación con calentamiento por microondas,⁷⁸ particularmente en el experimento 3 donde se aisló **9'** con un rendimiento considerable. De nueva cuenta, se puede observar la competencia que existe entre la materia prima **4** y el producto monoacoplado **18**. Por lo anterior, mientras que el rendimiento hacia la formación del par TPZ-TPH fue similar vía Suzuki y heteroarilación directa, dado que los rendimientos para la formación de **4** resultaron notablemente superiores en comparación con los rendimientos para la formación de **5**, se decidió omitir la síntesis del derivado **11** y continuar los acoplamientos vía heteroarilación directa.



Por otro lado, para la obtención del compuesto **13** se realizó una reacción de acoplamiento tipo Stille entre los derivados **7'** y **12**, de acuerdo con lo representado en el esquema 6. De acuerdo con los resultados analizados de RMN-¹H de las fracciones aisladas, no es posible determinar si se llevó a cabo la formación del derivado **13**.



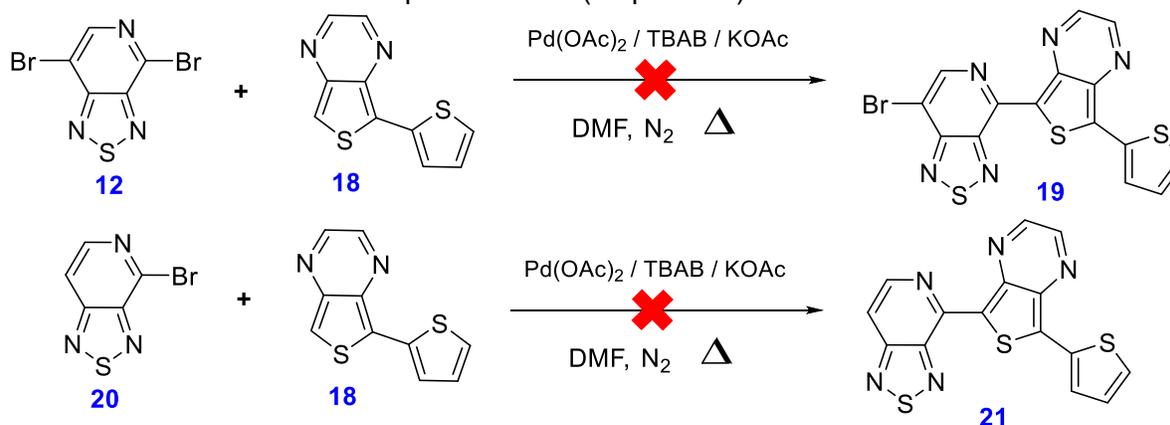
Como alternativa a la metodología de Stille, se optó por utilizar el ácido borónico **7** como materia prima para realizar un acoplamiento del tipo Suzuki-Miyaura, debido a que este estaba disponible comercialmente, no fue necesario sintetizarlo (esquema 7). Nuevamente, a partir de los datos de RMN-¹H no se pudo confirmar la obtención del producto deseado. Por lo anterior, se decidió explorar la reactividad del compuesto **12** utilizando los isómeros disponibles de los ácidos borónicos de la piridina (**7'** y **7''**) bajo las mismas condiciones de reacción; sin embargo, en ningún caso se observó la formación de algún producto de acoplamiento.



Esquema 7. Exploración de la reactividad de **12** bajo condiciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura con diferentes ácidos borónicos.

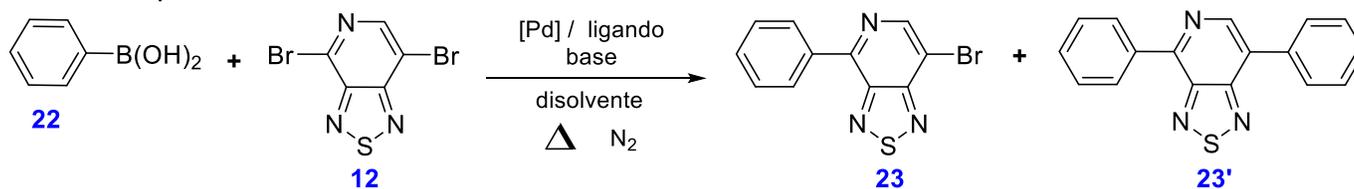
Debido a las dificultades presentadas para la síntesis del fragmento **13**, se planteó una modificación a la ruta de síntesis original, proponiendo ahora realizar la reacción de heteroarilación entre las moléculas **12** y **18**

como primera alternativa y entre la 4-bromo-[1,2,5]tiadiazolo[3,4-c]piridina (**20**) y **18** como segunda alternativa. A pesar de que para ambos casos esto llevaría a la formación de un isómero de la arquitectura objetivo **14** (dada la reactividad de la posición 2 de la piridina en la molécula **12** y la posición del bromo en **20**), no se descartó como alternativa, ya que ambos se encontraban disponibles comercialmente. Sin embargo, en ninguno de los casos la reacción procedió hacia la formación de los productos deseados (**19** y **21**), descartando la viabilidad de estas posibilidades (esquema 8).



Esquema 8. Modificación a la ruta de síntesis hacia la obtención de la molécula objetivo **14**.

Debido a los resultados obtenidos anteriormente, se planteó una nueva modificación a la estructura objetivo original, sustituyendo el fragmento de piridina por fenilo, con el fin de introducir una molécula estructuralmente similar a la piridina. La reacción procedió con el ácido fenilborónico (**22**), bajo diferentes condiciones de reacción que se describen de forma general en el esquema 9. Los resultados obtenidos para cada uno de los casos se presentan en la tabla 3.



Esquema 9. Síntesis del derivado **23** en condiciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura

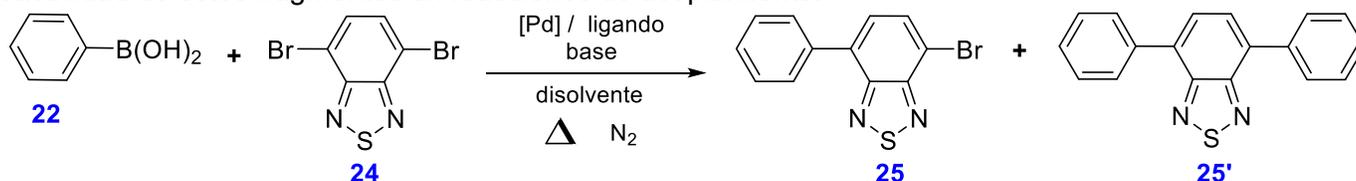
Exp.	Proporción (22:12)	Catalizador (eq)	Ligando (eq)	Base (eq)	Disolvente (mL/mmol)	Tiempo (h)	Temp. (°C)	Rendimiento	
								23	23'
1	1:1.25	Pd[P(Ph ₃) ₄] (0.1)	-	Cs ₂ CO ₃ (2.5)	Tolueno/H ₂ O (4:1, 25)	20	80	16	42
2	1:1.25	Pd[P(Ph ₃) ₄] (0.1)	-	K ₂ CO ₃ (7.5)	THF/H ₂ O (4:1, 25)	15	76	34	39
3	1:1.25	Pd[P(Ph ₃) ₄] (0.1)	-	K ₂ CO ₃ (7.5)	THF/H ₂ O (5:1, 6)	15	76	25	59
4	1:1.25	Pd[P(Ph ₃) ₄] (0.1)	-	K ₂ CO ₃ (7.5)	THF/H ₂ O (5:1, 150)	15	76	0	99
5	1:1.25	Pd(OAc) ₂ (0.035)	Xantphos (0.035)	K ₃ PO ₄ (3.0)	THF (0, 20)	20	80	*	*
6	1:1.25	Pd(OAc) ₂ (0.1)	Xantphos (0.1)	Cs ₂ CO ₃ (2.5)	Tolueno/H ₂ O (4:1, 25)	4	80	62	33
7	1:1.25	Pd(OAc) ₂ (0.1)	Xantphos (0.1)	Cs ₂ CO ₃ (2.5)	1,4-dioxano (0, 25)	16	80	*	*
8	1:1.25	Pd(OAc) ₂ (0.1)	Xantphos (0.1)	Cs ₂ CO ₃ (2.5)	Tolueno/DMA/H ₂ O (2:2:1, 25)	24	80	*	*

Tabla 3. Condiciones experimentales utilizadas para la obtención del fragmento **23**

*No se observó la formación de **23** ni de **24'**, pese a que se consumió por completo **12**, según lo observado por la CCF.

Utilizando condiciones típicas para la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura (experimento 1) se aisló el derivado monoacoplado **23** en 16% de rendimiento, además del compuesto diacoplado **23'** en 42% de rendimiento. La obtención de **23** se logró mejorar (34%) al modificar el sistema de disolventes y la base utilizada (experimento 2). De igual manera, se observó que tanto el aumento como la disminución de la concentración de los reactivos en el medio, favoreció la formación del producto diacoplado **23'** (experimentos 3 y 4). No obstante, el cambio del sistema catalítico (experimento 6) favoreció la formación del derivado monoacoplado esperado hasta 62% de rendimiento. El uso de este sistema catalítico en diferentes disolventes provocó la degradación de las materias primas a compuestos que no fueron caracterizados (experimentos 5, 7, 8). Estos resultados nos indicaron que el uso de un ligante bidentado (Xantphos) resultó efectivo al disminuir la competencia entre la materia prima y el compuesto monoacoplado en reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura; lo cual coincide con reportes descritos en la literatura para la obtención de bloques de tipo TPH-tiazol, TPB-BTD y tiazol-BTD.⁷³

Con el propósito de evaluar si el ligante utilizado afecta de forma significativa la reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura, se decidió realizar la reacción entre los derivados **22** y **24** bajo las mismas condiciones de reacción utilizadas con anterioridad (esquema 10). Los resultados obtenidos (tabla 4) nos indican que la presencia de ligantes bidentados (Xphos, Xantphos) favorece la obtención de los compuestos monoacoplados (experimentos 3, 4), lo cual es un motivo de exploración más profunda en cuanto a la reactividad de estos fragmentos en reacciones de acoplamiento.



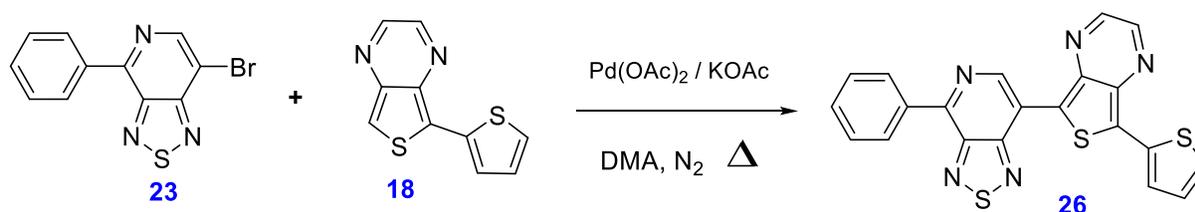
Esquema 10 Condiciones experimentales utilizadas para la obtención del fragmento **25**.

Exp.	Proporción (22:24)	Catalizador (eq)	Ligando (eq)	Base (eq)	Disolvente (prop, mL/mmol)	Tiempo MW (min)	Temp. (°C)	Rendimiento	
								25	25'
1	1:1.25	Pd[P(Ph ₃) ₄] (0.1)	-	Cs ₂ CO ₃ (2.5)	Tolueno:H ₂ O (4:1, 25)	60	80	-	80
2	1:1.25	Pd[P(Ph ₃) ₄] (0.1)	-	K ₂ CO ₃ (7.5)	THF/H ₂ O (4:1, 25)	60	80	-	70
3	0.8:1	Pd(OAc) ₂ (0.08)	Xphos (0.1)	Cs ₂ CO ₃ (1.8)	Tolueno:H ₂ O (5:1, 25)	60x2	80	41	32
4	0.8:1	Pd(OAc) ₂ (0.1)	Xantphos (0.1)	Cs ₂ CO ₃ (1.8)	Tolueno:H ₂ O (5:1, 25)	60x2	80	48	25

Tabla 4. Resultados de la síntesis alternativa correspondiente a la obtención del fragmento TPZ-TPH.

En los exp. **1** y **2**, haciendo uso de Pd[P(Ph₃)₄] y diferentes bases, no fue posible obtener el compuesto de interés **25**. Sin embargo, el cambio del sistema catalítico por Pd(OAc)₂-Xantphos o Xphos favoreció tanto la formación de **25** como de **25'** logrando obtenerlos hasta con un 48% y 32% de rendimiento, respectivamente.

Retomando el objetivo llevar a cabo la síntesis de la nueva molécula **26** (resultado de la modificación a la estructura objetivo original **14**, sustituyendo el fragmento de piridina por fenilo), se realizó la reacción de acoplamiento entre **23** y **18** bajo las condiciones de heteroarilación directa descritas en el esquema 11.



Esquema 11. Reacción de heteroarilación directa para la obtención de la nueva molécula objetivo **26**.

Desafortunadamente, solo fue posible realizar un intento de esta reacción, en la cual se observó la formación de un compuesto de color morado, sin embargo, el análisis por RMN-¹H de este compuesto obtenido tras la purificación, no fue totalmente concluyente hacia la formación de la molécula objetivo, sin embargo, no se descarta por completo y se planea realizar un análisis más profundo hasta obtener resultados contundentes sobre la obtención del producto.

5.2. Estabilidad térmica y exploración de las propiedades de absorción de los compuestos finales

Debido a los resultados que se obtuvieron para la síntesis de los fragmentos **9**, **18**, **23** y **25**, y al prometedor rendimiento de algunos sus derivados diacoplados, **9'**, **23'** y **25'**, se decidió estudiar como compuestos finales a estos últimos como una primera aproximación de una molécula pequeña; ya que al contar con una arquitectura de tipo D-A-D podría presentar características interesantes para funcionar en la construcción de un dispositivo fotovoltaico orgánico. El análisis de estos compuestos consistió primero en la obtención del espectro de UV-visible para estudiar sus perfiles de absorción, además de determinar su estabilidad térmica a través de calorimetría diferencial de barrido. A continuación, se describen brevemente los resultados obtenidos para cada una de las moléculas.

En el perfil de absorción del derivado **9'** se observó una $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$ y un coeficiente de extinción molar $\epsilon = 8787.4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Su análisis térmico nos indicó un primer evento termodinámico en 99.3°C asociado a la pérdida de disolvente, y otro segundo evento a 153.3°C asignado a la fusión del compuesto; su descomposición se observó posterior a los 240°C (figura 9).

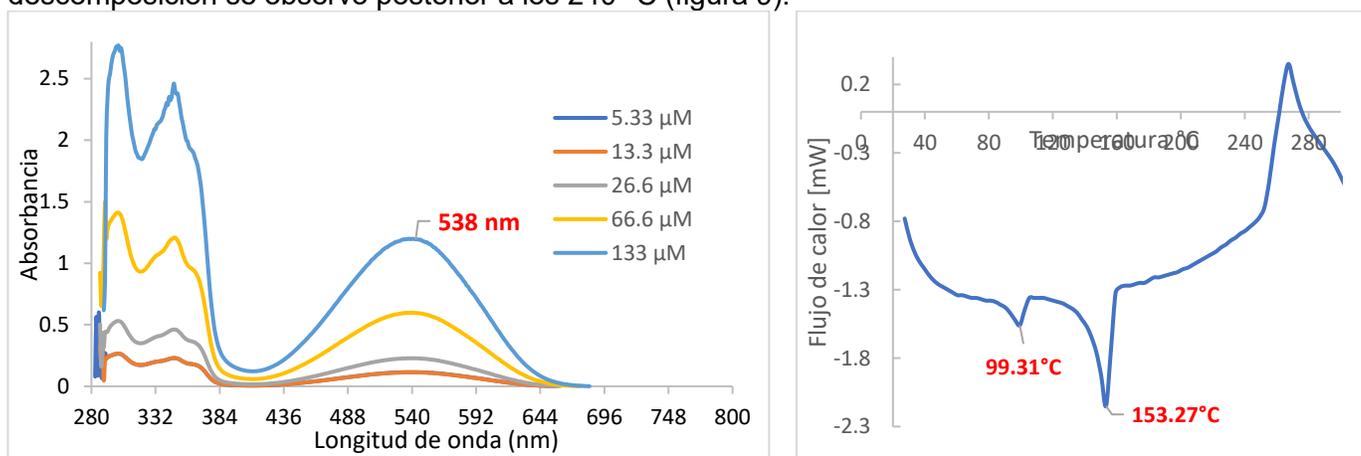


Figura 9. Espectro de UV-vis (en *o*-diclorobenceno) y DSC para **9'**

En el perfil de absorción del derivado **23'** se observó una $\lambda_{\text{max}} = 404 \text{ nm}$ y un coeficiente de extinción molar $\epsilon = 13284 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Su análisis térmico nos indicó al menos tres eventos endotérmicos, de los cuales uno corresponde a un cambio de fase (fusión) del compuesto a 167.7°C y la temperatura de descomposición a 320.7°C (figura 10).

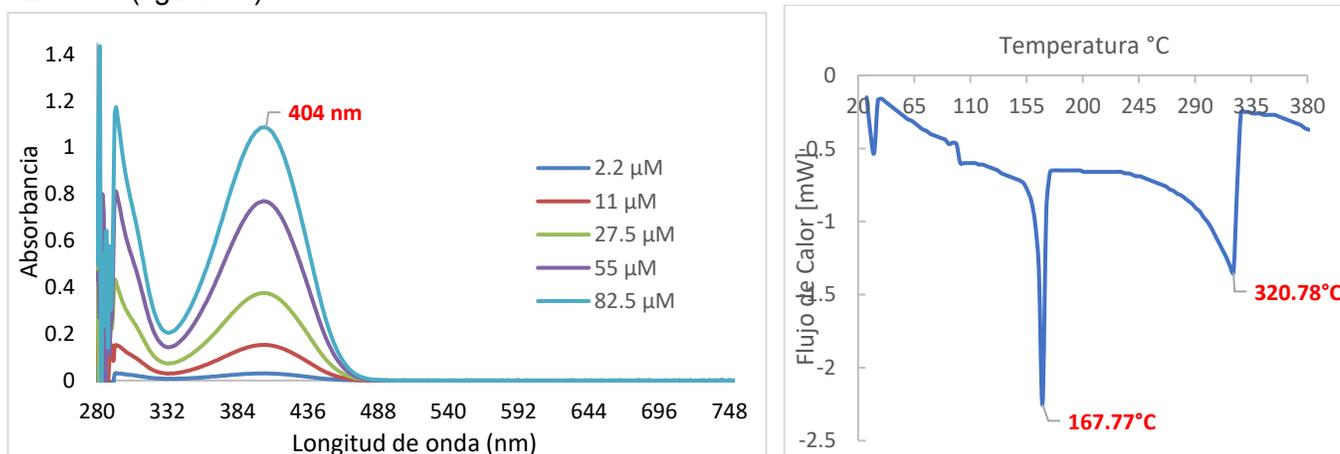


Figura 10. Espectro de UV-vis (en *o*-diclorobenceno) y DSC para **23'**

Por último, en el perfil de absorción del derivado **25'** se observó una $\lambda_{\max} = 386$ nm, y un coeficiente de extinción molar $\epsilon = 15435$ M⁻¹ cm⁻¹. Su análisis térmico indicó un primer evento termodinámico en 137.8 °C asociado a la fusión del compuesto; y un segundo evento a 332 °C, referente a la temperatura de descomposición (figura 11).

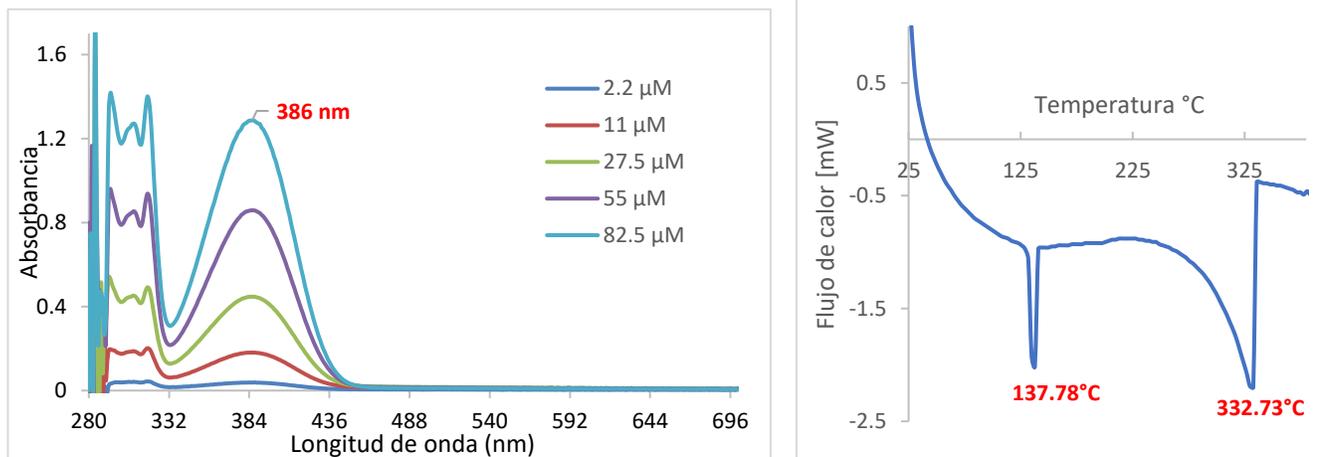


Figura 11. Espectro de UV-vis (en *o*-diclorobenceno) y DSC para **25'**

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN

2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (2): Se vertieron 5 mL de H₂SO₄ concentrado y 1.6 mL de HNO₃ fumante a un matraz bola y se puso en agitación con baño de hielo. Se adicionó gota a gota 0.5 mL (4.43 mmol) de **1**, manteniendo una temperatura menor a 15 °C. Al terminar de adicionar se dejó en agitación a temperatura ambiente por 3 h. Posteriormente se vertió a 20 g de hielo hasta que éste se derritió. El sólido obtenido se filtró al vacío y se lavó con H₂O y se recristalizó de MeOH. Se obtuvo un sólido ligeramente amarillo. Comparando con un estándar comercial de **2** a través de cromatografía en capa fina, se observó que se trataba de una mezcla del producto deseado y el compuesto mononitrado. Se purificó por cromatografía flash obteniendo un 50% de rendimiento. RMN-¹³C (100 MHz, DMSO): δ = 139.62, 116.66 ppm.

3,4-diaminotiofeno (3): En un matraz bola se agregó 0.2 g (0.6 mmol) de **2** y 3.6 mL de HCl concentrado en agitación en un baño de hielo. Se agregó lentamente 0.5 g (4.2 mmol) de Sn en un periodo de 1 h para mantener la temperatura por debajo de los 25°C. Una vez que no se observaron restos de Sn, se dejó en el refrigerador toda la noche. El sólido obtenido se filtró al vacío y se lavó con acetonitrilo y éter etílico. Se obtuvo un 57% de rendimiento. RMN-¹H (301 MHz, DMSO-d): δ 7.20 (s, 1H).

Tieno[3,4-*b*]pirazina (4): En un matraz se colocó bajo atmósfera inerte un agitador magnético y 5 eq. de Na₂CO₃. Se añadió 20 mL de agua destilada y desgasificada, seguido de 0.46 mL (3.17 mmol) de la disolución de glioxal al 40%. Se puso en agitación y con un embudo para líquidos se agregó 0.5 g (2.67 mmol) de **3** disueltos en 10 mL de H₂O destilada, después de 5 minutos se agregó 1 mL (6.89 mmol) extra de glioxal al 40% en 1 mL de H₂O destilada. Se dejó en agitación por 3 h. Para trabajar la reacción se realizaron repetidas extracciones con acOEt, manteniendo las fases colectadas en atmósfera inerte y vacío. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se evaporó hasta obtener un sólido blanquecino mezclado con un aceite de color café, al dejar conectado al vacío se logra un sólido "blanco" manchado con los restos del aceite. Se obtuvo un rendimiento de 50%. RMN-¹H (301 MHz, CDCl₃) δ 8.49 (s, 1H), 8.02 (s, 1H).

5,7-dibromotieno[3,4-*b*]pirazina (5): Para evitar la descomposición de **4**, se trabajó la reacción de forma inmediata después de su purificación. En el mismo matraz que contenía 0.2 g (1.4 mmol) de **4** bajo atmósfera inerte, se colocaron 2 eq. de NBS y 6 mL de una mezcla 1:1 de CHCl₃:AcOH. Se dejó en agitación toda la noche. Se realizaron repetidas extracciones con CH₂Cl₂, la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se evaporó, se obtuvo un sólido café-verde. Se soportó en celita y se purificó por cromatografía flash, usando como eluyente hex:acOEt (8:2). Se obtuvieron 3 fracciones, una de ellas el producto, el cual se recuperó como un sólido amarillo con un rendimiento global del 3%. RMN-¹H (500 MHz, CDCl₃) δ 8.54 (s, 1H).

Metodología general de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura para la obtención de **9** y **9'**:

5-bromo-7-(tiofen-2-il)tieno[3,4-*b*]pirazina (9). En un matraz se agregaron 40% mol de tetrakis, 4 eq. de KOAc y se purgó con vacío y N₂, posteriormente se adicionó una mezcla previamente desgasificada y purgada de THF, tolueno y H₂O destilada en proporciones 3:3:1, respectivamente. Se adicionó 0.9 eq. de **8** y 1 eq. de **5** y se dejó calentando a reflujo por 4 horas. Se trabajó la reacción únicamente evaporando la mezcla de reacción. Se obtuvo un sólido negro, el cual se soportó en celita para purificarlo vía cromatografía flash, usando como eluyente hex:acOEt (95:5). Se obtuvieron 4 fracciones, una de ellas correspondiente a **9** el cual se obtuvo como un sólido naranja-rojo con un rendimiento de 18%. RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8.55 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 8.49 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.59 (dd, J = 3.7, 0.9 Hz, 1H), 7.43 (dd, J = 5.2, 0.9 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 5.2, 3.7 Hz, 1H).

En otra de las fracciones se aisló al producto diacoplado **5,7-di(tiofen-2-il)tieno[3,4-*b*]pirazina (9')**, éste se obtuvo como un sólido morado oscuro en un 25%. RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8.53 (s, 1H), 7.65 (dd, J = 3.7, 0.8 Hz, 1H), 7.41 (dd, J = 5.1, 0.8 Hz, 1H), 7.13 (dd, J = 5.1, 3.7 Hz, 1H).

3',4'-dinitro-2,2':5',2''-tertiofeno (16). En un matraz se agregaron 1 eq. de **2**, 5 eq. de K_2CO_3 , 1 eq. de **8** y 10% mol del $Pd[P(Ph)_3]_4$, la mezcla se purgó con vacío y N_2 , posteriormente se adicionó una mezcla previamente desgasificada y purgada de THF/ H_2O . La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 5 h. Se evaporó el disolvente y se realizaron repetidas extracciones con CH_2Cl_2 , la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se evaporó, se obtuvo un sólido verde muy oscuro el cual se soportó en celita para purificarlo vía cromatografía flash, usando como eluyente hex:acetona (9:1) a gradiente. Se obtuvo **16** como un sólido amarillo con un rendimiento del 24%. RMN- 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.61 (dd, J = 5.2, 1.2 Hz, 1H), 7.55 (dd, J = 3.8, 1.2 Hz, 1H), 7.18 (dd, J = 5.1, 3.8 Hz, 1H).

Metodología general de heteroarilación directa para la obtención de 18 y 9':

5-(tiofen-2-il)tieno[3,4-b]pirazina (18). En un tubo de teflón, se colocaron 1 eq. de **4**, 3 eq. de TBAB, 3 eq. de KOAc, 30% mol de $Pd(OAc)_2$ y 0.7 eq. de **17**. Se purgó con vacío y N_2 , posteriormente se adicionó DMF previamente desgasificada. Se cerró el tubo y se establecieron las siguientes condiciones: 50 watts, 80 °C, tiempo de rampa: 2 min, tiempo de reacción: 5 min. Se realizaron en total 2 ciclos. Se realizaron repetidas extracciones con acOEt y CH_2Cl_2 , las fases orgánicas se combinaron y se secaron con Na_2SO_4 . El disolvente se evaporó y se obtuvo un sólido negro el cual se soportó en celita para purificarlo vía cromatografía flash, usando como eluyente una mezcla de hex:acOEt (95:5), se eluyó a gradiente. Se obtuvieron 4 fracciones, una de ellas correspondiente a **18**, el cual se obtuvo como un sólido naranja con un rendimiento de 3.5%. RMN- 1H (301 MHz, $CDCl_3$): δ 8.53 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.65 (dd, J = 3.7, 1.2 Hz, 1H), 7.41 (dd, J = 5.2, 1.1 Hz, 1H), 7.13 (dd, J = 5.1, 3.7 Hz, 1H).

En otra de las fracciones se aisló el producto diacoplado (**9'**) (descrito anteriormente) en un 5%.

Para la reacción en calentamiento convencional, se colocó todo en un matraz bola y se dejó a reflujo durante 1h. En este caso, el trabajo de reacción consistió en filtrar sobre celita y realizar lavados con acOEt. Se evaporó el filtrado y posteriormente, se soportó en celita para purificarlo vía cromatografía flash, usando como eluyente hex:acOEt (85:15) a gradiente.

Metodología general de acoplamiento tipo Suzyuki-Miyaura para la obtención de 23, 23', 25 y 25':

En un matraz se agregó el derivado dibromado (**12** o **24**) en las cantidades reportadas en la **tabla 3** o **4** según sea el caso, también se adicionó **22**, el catalizador de Pd, la base y el ligante para algunos casos y por último la mezcla de disolventes. La reacción se llevó a una temperatura de 80°C aproximadamente. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido negro el cual se soportó en celita para purificarlo vía cromatografía flash, usando Hexano: CH_2Cl_2 (7:3) como eluyente. De las fracciones que fueron aisladas para cada uno de los casos reportados, se tiene lo siguiente:

La **7-bromo-4-fenil[1,2,5]tiadiazolo[3,4-c]piridina (23)** se obtuvo como un sólido verde claro; RMN- 1H (301 MHz, $CDCl_3$): δ 8.76 (s, 1H), 8.51 – 8.44 (m, 2H), 7.55 – 7.47 (m, 3H).

La **4,7-difenil[1,2,5]tiadiazolo[3,4-c]piridina (23')** se aisló como un sólido amarillo-verdoso; RMN- 1H (301 MHz, $CDCl_3$): δ 8.84 (s, 1H), 8.61 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 2H), 8.01 (dd, J = 7.4, 1.4 Hz, 2H), 7.65 – 7.46 (m, 6H).

El **4-bromo-7-fenil-2,1,3-benzotiadiazol (25)** logró obtenerse como un sólido amarillo neón claro; RMN- 1H (301 MHz, $CDCl_3$): δ 7.93 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.91 – 7.86 (m, 2H), 7.58 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.56 – 7.43 (m, 3H).

Por último, también se aisló el **4-7-difenil-2,1,3-benzotiadiazol (25')** como un sólido amarillo-verde neón. RMN- 1H (301 MHz, $CDCl_3$): δ 8.02 – 7.92 (m, 4H), 7.80 (s, 2H), 7.62 – 7.50 (m, 4H), 7.53 – 7.41 (m, 2H).

7. CONCLUSIONES

- Se exploró a través de diversas metodologías la viabilidad de las propuestas sintéticas para la formación de los fragmentos precursores de la molécula objetivo **14**, así como las rutas para la nueva molécula objetivo **26**.
- Se logró sintetizar y aislar derivados de **TPZ** no reportados en la literatura (**9** y **18**) que resultan de interés para la formación de arquitecturas moleculares con potencial aplicación en celdas solares orgánicas.
- Se logró optimizar la síntesis de los fragmentos monoacoplados **23** (no descrito en la literatura) y **25** tras la introducción de sistema catalítico mediado por Pd(OAc)₂ y los ligantes Xhantphos y Xphos como una efectiva alternativa en las reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura.
- Se analizaron a través de espectroscopía de UV-vis y calorimetría diferencial de barrido a los derivados **9'**, **23'** y **25'** como compuestos finales, como una primera aproximación de una molécula pequeña.
- La molécula con el perfil de absorción más prometedor es **9'** al ser el que presenta una banda de absorción más ancha, así como un mayor desplazamiento a una mayor longitud de onda (538 nm).

8. PERSPECTIVAS

Se planea en un futuro optimizar las rutas de síntesis de los fragmentos que fueron obtenidos con bajo rendimiento, así como la optimización de las reacciones de acoplamiento, principalmente hacia la obtención de tetradas, prestando especial atención en las reacciones de Suzuki-Miyaura y heteroarilación directa, al ser las que mejores resultados han presentado hasta ahora para la formación de estas arquitecturas moleculares, para posteriormente realizar un estudio más completo sobre las características y propiedades que pueden presentar este tipo de moléculas.

9. REFERENCIAS

- ¹ Annual Energy Outlook 2010, National Energy Information Center, U.S. Energy Information Administration, **2010**
- ² J. Abad, N. Espinosa, R. García-Valverde, J. Colchero, A. Urbina. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2011**, 95, 1326–1332
- ³ J. Ondraczek, N. Komendantova, A. Patt. *Renewable Energy*. **2015**, 75, 888–898
- ⁴ W.A. Hermann. *Energy*. **2006**, 31, 1685–1702.
- ⁵ A. Aguirre, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, H.-J. Egelhaaf. *Org. Electron*. **2011**, 12, 1657–1662.
- ⁶ F. De Angelis, M. Gaspari, A. Procopio, G. Cuda, E. Di Fabrizio. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 468, 193–196.
- ⁷ H. Aziz, Z. D. Popovic. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4522–4532.
- ⁸ J. Zhao, A. Wang, M.A. Green. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 1991–1993.
- ⁹ B.P. Rand, H. Richter (Eds). *Organic Solar Cells: Fundamentals, Devices, and Upscaling*, CRC Press, **2014**. pp. 4.
- ¹⁰ R.F. Service. *Science*. **2005**, 309, 548–551.
- ¹¹ N. Armadori, V. Balzani. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 52–66.
- ¹² A.E. Becquerel. *C. R. Acad. Sci.* **1839**, 9, 561–567.
- ¹³ A. Rothwarf, K.W. Böer. *Progress in Solid-State Chemistry*. **1975**, 10, 71–102.
- ¹⁴ C.E. Fritts. *Am. J. Sci.* **1883**, 26, 465–472
- ¹⁵ A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Academic Press, **1983**.
- ¹⁶ A. Hagfeldt, M. Grätzel. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269–277.
- ¹⁷ P. Peumans, V. Bulović, S.R. Forrest. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2650–2652.
- ¹⁸ S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841–843.
- ¹⁹ J. Simon, J.-J. Andre. *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag, **1985**
- ²⁰ M. Pope, C.E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers (2nd ed.)*, Oxford University Press, **1999**.
- ²¹ I. Kymissis. *Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization*, Springer, **2009**. pp. 1–12.
- ²² B.A. Gregg. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 258, 376–380.
- ²³ (a) J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes. *Nature*. **1995**, 376, 498–500; (b) W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos. *Science*. **2002**, 295, 2425–2427.
- ²⁴ W.C.H. Choy (Ed). *Organic Solar Cells: Materials and Device Physics*, Springer-Verlag, **2013**.
- ²⁵ A. Gregg. *Molecules as Components in Electronic Devices. Chapter 18. ACS Symposium Series*. **2003**, 844, 243–257.
- ²⁶ L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A.M. Schneider, D. Zhao, L. Yu. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 12666–12731.
- ²⁷ M.A. Baldo, D.F. O’Brian, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest. *Nature*, **1998**, 395, 151–154.
- ²⁸ J.-M. Nunzi. *C. R. Physique*. **2002**, 3, 523–542.
- ²⁹ C. Deibel, V. Dyakonov. *Rep. Prog. Phys.* **2010**, 73, 1–39.
- ³⁰ J.-L. Brédas, J.E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1691–1699.
- ³¹ B.A. Gregg, M.C. Hanna. *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 3605–3614.
- ³² C.W. Tang. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183–185.
- ³³ M.C. Scharber, N.S. Sariciftci. *Progress in Polymer Science*. **2013**, 38, 1929–1940.
- ³⁴ S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324–1338.
- ³⁵ I.D. Brown. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6858–6919.
- ³⁶ A. McEvoy, T. Markvart, L. Castaner. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications (2nd ed.)*, Academic Press, **2012**.
- ³⁷ C. Winder, N.S. Sariciftci. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1077–1086.
- ³⁸ M.G. Harrison, J. Grüner, G.C.W. Spencer. *Phys. Rev. B*. **1997**, 55, 7831–7849.
- ³⁹ G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger. *Science*. **1995**, 270, 1789–1791.
- ⁴⁰ S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger. *Nat. Photon*. **2009**, 3, 297–302.
- ⁴¹ H. Hoppe, N.S. Sariciftci. *J. Mater. Chem.* **2004**, 19, 1924–1945.
- ⁴² F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 85–88.
- ⁴³ M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta. *Prog. Photovolt.* **2010**, 18, 144–150.
- ⁴⁴ B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 470–482.
- ⁴⁵ S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, **1981**.
- ⁴⁶ M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789–794.
- ⁴⁷ C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 374–380.
- ⁴⁸ G.G. Malliaras, J.R. Salem, P.J. Brock, J.C. Scott. *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, 1583–1587.
- ⁴⁹ J. Liu, Y. Shi, Y. Yang. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 420–424.
- ⁵⁰ C. Ganzorig, M. Fujihira. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, 708, 83–88.
- ⁵¹ C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1288–1290.
- ⁵² T.M. Clarke, A. Ballantyne, S. Shoaee, Y.W. Soon, W. Duffy, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson, J.R. Durrant. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 5287–5291.
- ⁵³ J. Rostalski, D. Meissner. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2000**, 61, 87–95.
- ⁵⁴ A. Mishra, P. Bäuerle. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2020–2067
- ⁵⁵ K.M. Coakley, M.D. McGehee. *Chem Mater*. **2004**, 16, 4533–4542.
- ⁵⁶ M. Wang, M. Ford, H. Phan, J. Coughlin, T.-Q. Nguyen, G.C. Bazan. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 3207–3210.

-
- ⁵⁷ a) H. Jinno, T. Yokota, N. Matsuhisa, M. Kaltenbrunner, Y. Tachibana, T. Someya. *Org. Electron.* **2017**, 40, 58–64; b) J. Han, J. Qi, X. Zheng, Y. Wang, L. Hu, C. Guo, Y. Wang, Y. Li, D. Ma, W. Qiao, Z.Y. Wang, *J. Mater. Chem. C.* **2017**, 5, 159–165; c) M. Li, W. Ni, H. Feng, X. Wan, Y. Liu, Y. Zuo, B. Kan, Q. Zhang, Y. Chen. *Org. Electron.* **2015**, 24, 89–95; d) J. Yu, X. Yin, Z. Xu, P. Deng, Y. Han, B. Zhou, W. Tang. *Dyes Pigm.* **2017**, 136, 312–320.
- ⁵⁸ Z. Zhao, Z. Yin, H. Chen, L. Zheng, C. Zhu, L. Zhang, S. Tan, H. Wang, Y. Guo, Q. Tang, Y. Liu. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1602410–1602415.
- ⁵⁹ C. Zhang, Y. Zang, F. Zhang, Y. Diao, C.R. McNeill, C.A. Di, X. Zhu, D. Zhu. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 8456–8462.
- ⁶⁰ B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G. Long, X. Yang, H. Feng, Y. Zuo, M. Zhang, F. Huang, Y. Cao, T.P. Russell, Y. Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3886–3893.
- ⁶¹ B. Kan, Q. Zhang, M. Li, X. Wan, W. Ni, G. Long, Y. Wang, X. Yang, H. Feng, Y. Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15529–15532.
- ⁶² S.M. Tuladhar, M. Azzouzi, F. Delval, J. Yao, A.A. Y. Guilbert, T. Kirchartz, N.F. Montcada, R. Dominguez, F. Langa, E. Palomares, J. Nelson. *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 302–308.
- ⁶³ D. Venkateshvaran, M. Nikolka, A. Sadhanala, V. Lemaure, M. Zelazny, M. Kepa, M. Hurhangee, A.J. Kronemeijer, V. Pecunia, I. Nasrallah, I. Romanov, K. Broch, I. McCulloch, D. Emin, Y. Olivier, J. Cornil, D. Beljonne, H. Sirringhaus. *Nature*, **2014**, 515, 384–388.
- ⁶⁴ T.P. Osedach, T.L. Andrew, V. Bulović. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 711–718.
- ⁶⁵ S.D. Collins, N.A. Ran, M.C. Heiber, T.-Q. Nguyen. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1602242–1602287.
- ⁶⁶ J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, G.C. Bazan. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 497–500.
- ⁶⁷ C.J. Takacs, Y. Sun, G.C. Welch, L.A. Perez, X. Liu, W. Wen, G.C. Bazan, A.J. Heeger. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16597–16606.
- ⁶⁸ J.L. Bredas. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 3808–3811.
- ⁶⁹ F.H. Alharbi, S.N. Rashkeev, F. El-Mellouhi, H.P. Lüthi, N. Tabet, S. Kais. *NPJ. Comp. Mat.* **2015**, 1, 15003–15011.
- ⁷⁰ a) J. Hachmann, R. Olivares-Amaya, S. Atahan-Evrenk, C. Amador-Bedolla, R.S. Sánchez-Carrera, A. Gold-Parker, L. Vogt, A.M. Brockway, A. Aspuru-Guzik. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2241–2251; b) R. Olivares-Amaya, C. Amador-Bedolla, J. Hachmann, S. Atahan-Evrenk, R.S. Sánchez-Carrera, L. Vogta, A. Aspuru-Guzik. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 4849–4861.
- ⁷¹ J. Hachmann, R. Olivares-Amaya, A. Jinich, A.L. Appleton, M.A. Blood-Forsythe, L.R. Seress, C. Román-Salgado, K. Treppe, S. Atahan-Evrenk, S. Er, S. Shrestha, R. Mondal, A. Sokolov, Z. Bao, A. Aspuru-Guzik. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 698–704.
- ⁷² *Molecular Space*, Research Computing Harvard University, **2013**. <http://www.molecularspace.org/> consultado el 25/05/2018.
- ⁷³ J.P. Heiskanen, P. Vivo, N.M. Saari, T.I. Hukka, T. Kastinen, K. Kaunisto, H.J. Lemmetyinen, O.E.O. Hormi. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 1535–1546.
- ⁷⁴ D.D. Kenning, K.A. Mitchell, T.R. Calhoun, M.R. Funfar, D.J. Sattler, S.C. Rasmussen. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9073–9076.
- ⁷⁵ N. Miyaura, A. Suzuki. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483.
- ⁷⁶ Y. Zhang, S.A. Autry, L.E. McNamara, S.T. Nguyen, N. Le, P. Brogdon, D.L. Watkins, N.I. Hammer, J.H. Delcamp. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 5597–5606.
- ⁷⁷ T. Jeffery. *Tetrahedron.* **1996**, 52, 10113–10130.
- ⁷⁸ N.I. Abdo, A.A. El-Shehawey, A.A. El-Barbary, J.-S. Lee. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 5540–5551.