



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

Síntesis y caracterización de compuestos  
semiconductores orgánicos con aplicaciones  
optoelectrónicas

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**Beatriz Gómez Márquez**



**Ciudad Universitaria, CD. MX**

**2022**



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.

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** Margarita Romero Ávila

**VOCAL:** Reina García Sánchez

**SECRETARIO:** Violeta Álvarez Venicio

**1<sup>er</sup> SUPLENTE:** Mario Alberto Martínez Vitela

**2° SUPLENTE:** Arturo Antonio García Figueroa

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

Laboratorio de Nanopelículas del Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM

---

### **ASESORA DEL TEMA**

Dra. Violeta Álvarez Venicio

---

### **ASESORA TÉCNICA**

Dra. Ma. Del Pilar Carreón

---

### **SUSTENTANTE**

Beatriz Gómez Márquez

## **Agradecimientos**

---

---

A los proyectos DGAPA-PAPIIT IN-207421 por el apoyo económico para la realización de este proyecto.

## Índice general

---

---

Índice de figuras	7
Índice de tablas	9
Abreviaturas	10
Resumen	12
Introducción	13
<b>Capítulo I. Antecedentes</b>	<b>14</b>
1.1 Semiconductores	15
1.2 Semiconductores orgánicos	18
1.2.1 Orbitales moleculares	19
1.3 Moléculas orgánicas conjugadas	22
1.3.1 Derivados de indacenotiofeno IDT	23
1.3.2 Derivados de carbazol	26
1.4 Reacción de Suzuki	27
1.4.1 Mecanismo de reacción	28
1.5 Dispositivos de celdas fotovoltaicas orgánicas	30
1.6 Transporte de carga	32
1.7 Luminiscencia	35
1.7.1 Diagrama de Jablonski	36
1.8 Espectrometría	40
1.8.1 Espectrometría Ultravioleta-Visible	40
1.8.2 Método extrapolación directa del espectro UV-vis	43
1.8.3 Espectro de emisión	44

1.9 Desplazamiento de Stokes en disolución	44
1.10 Rendimiento cuántico en disolución	44
1.10.1 Tipo de transiciones en la fluorescencia	45
1.10.2 Determinación del rendimiento cuántico en disolución	45
<b>Capítulo II. Justificación del trabajo</b>	<b>48</b>
<b>Capítulo III. Hipótesis</b>	<b>50</b>
<b>Capítulo IV. Objetivo</b>	<b>51</b>
4.1 Objetivo generales	51
4.2 Objetivos particulares	51
<b>Capítulo V. Desarrollo experimental</b>	<b>52</b>
5.1 Material y equipo	52
5.2 Compuestos utilizados	52
5.3 Síntesis de IDT-CB	52
5.4 Rendimiento cuántico fluorescencia	54
<b>Capítulo VI. Análisis y discusión de los resultados</b>	<b>55</b>
6.1 Síntesis del IDT-CB	55
6.1.1 Ruta de síntesis del IDT-CB	55
6.2 Caracterización mediante espectroscopía infrarroja	60
6.3 Caracterización mediante espectroscopia de RMN $^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}$	64
6.3.1 Espectroscopia de resonancia magnética $^1\text{H}$	64
6.3.2 Espectroscopia de resonancia magnética $^{13}\text{C}$	66
6.3.1.1 Espectroscopia DEPT-135 $^{13}\text{C}$	67
6.4 Caracterización óptica en disolución	68
6.4.1 Espectroscopía de absorción	68

6.4.2 Espectroscopía de emisión	71
6.4.3 Desplazamiento de Stokes en disolución	72
6.3.4 Rendimiento cuántico en disolución	73
6.4.3 Cálculo del band gap óptico por el método de extrapolación directa del espectro UV-vis	75
<b>Capítulo VII. Conclusiones</b>	<b>78</b>
<b>Capítulo VIII. Referencias</b>	<b>80</b>
<b>Capítulo IX. Anexo</b>	<b>86</b>
9.1 Caracterización óptica en disolución	86
9.2 Desplazamiento de Stokes en disolución	87
9.3 Rendimiento cuántico en disolución	87
9.4 Cálculo del band gap óptico por el método de extrapolación directa del espectro UV-vis	97

## Índice de figuras

Figura	Título	Página
1.1	Esquema de la estructura de bandas de sólidos conductores, semiconductores y aislantes.	17
1.2	Representación de los orbitales $\sigma$ y $\pi$ de enlazantes y antienlazantes.	21
1.3	Tres ejemplos diferentes de moléculas conjugadas.	23
1.4	Estructura del IDT	24
1.5	Ejemplos de derivados del IDT con sus respectivas longitudes de onda máxima y la energía de band gap. IDT-DPA (a), IDT-IC (b), IDT-MeIC (c), <i>m</i> -IDTV-PhIC (d) y IDTV-ThIC (e).	25
1.6	Estructura del carbazol.	26
1.7	Ejemplos de derivados de CB con sus respectivas longitudes de onda máxima y la energía de band gap. CB-S (a), CBN-S (b), CBN,N-S (c), CB-CA (d), CB-SNO (e) y CB-NAPh (f).	27
1.8	Ciclo catalítico de la reacción de Suzuki	28
1.9	Proceso de adición oxidativa.	29
1.10	Reacción de transmetalación.	30
1.11	Mecanismo de reacción de la eliminación reductiva.	30
1.12	Estructura química de los materiales aceptores PC <sub>61</sub> BM y el PC <sub>71</sub> BM.	32
1.13	Esquema típico del funcionamiento de una celda solar donante-receptor.	32
1.14	Posibles vías de desexcitación de una molécula excitada.	35
1.15	Esquema del diagrama de Jablonski.	36
1.16	Posición relativa de las bandas de absorción, fluorescencia y fosforescencia.	39
1.17	Representación de la distribución energética de los OM y las posibles transiciones electrónicas.	42
1.18	Rangos de absorción de diferentes transiciones electrónicas.	43
5.1	Esquema del sistema montado para la reacción de Suzuki.	53



6.1	Reacción de acoplamiento efectuada.	55
6.2	Ciclo catalítico de Suzuki para la síntesis del IDT-CB.	56
6.3	Proceso de disociación de la trifenilfosfina del complejo de paladio.	56
6.4	Adición oxidativa del IDT sobre Pd[P(Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	57
6.5	Transmetalación entre el compuesto trans-Pd[RBr(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] y el compuesto organoborano.	58
6.6	Isomerización del complejo trans-Pd[RBr(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] al complejo cis-Pd[RBr(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	59
6.7	Eliminación reductiva IDT-CB del Pd[P(Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	59
6.8	Espectro infrarrojo de IDT-Br.	60
6.9	Espectro infrarrojo de CB-B.	61
6.10	Espectro infrarrojo de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	61
6.11	Espectro infrarrojo del IDT-CB.	62
6.12	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del IDT-CB.	63
6.13	Estructura resonante del 9H-carbazol.	64
6.14	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del IDT-CB.	65
6.15	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del IDT-CB (a) y espectro DEPT-135 del IDT-CB (b).	67
6.16	Espectro de absorción (a) y de emisión (b) en acetato de etilo para seis concentraciones distintas.	68
6.17	Espectro de absorción (a) y de emisión (b) en cloroformo para seis concentraciones distintas.	68
6.18	Espectro de absorción (a) y de emisión (b) en tolueno para seis concentraciones distintas.	68
6.19	Desplazamiento de Stokes y las transiciones vibracionales que ocurren en la molécula IDT-CB en acetato de etilo.	71
6.20	Cálculo de la banda gap óptica, E <sub>g</sub> en un espectro de absorción UV-vis en acetato de etilo.	74
6.21	Cálculo de la banda gap óptica "E <sub>g</sub> " en un espectro de absorción UV-vis en cloroformo.	74
6.22	Cálculo de la banda gap óptica "E <sub>g</sub> " en un espectro de absorción UV-vis en tolueno.	75

## Índice de tablas

---

<b>Tabla</b>	<b>Pies de tabla</b>	<b>Página</b>
1.10	Diferentes estándares con sus respectivos disolventes, su longitud de onda de absorción ( $\lambda_{exc}$ ), longitud de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ ) y el rendimiento cuántico de fluorescencia.	47
5.1	Compuestos utilizados para la síntesis del IDT-CB.	52
6.1	Absorción máxima y coeficiente de absortividad molar del IDT.	69
6.2	Desplazamiento de Stokes del IDT-CB obtenido para tres diferentes disolventes.	72
6.3	Propiedades fotofísicas del IDT-CB en tres distintos disolventes y energía del band gap óptico obtenido por el método de extrapolación directa del espectro UV-vis.	72

## Abreviaturas

---

---

<b>BC</b>	Banda de conducción.
<b>BV</b>	Banda de valencia.
<b>c</b>	Velocidad de la luz.
<b>CB-B</b>	9-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborolan-2-ilo)fenil)-9H-carbazol.
<b>CB</b>	9-fenil-9H-carbazol.
<b>CI</b>	Conversión interna.
<b>CIS</b>	Conversión entre sistemas.
<b>CLOA</b>	Combinación lineal de orbitales atómicos.
<b>E<sub>g</sub></b>	Energía de banda prohibida.
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrón.
<b>eV</b>	Electronvoltios.
<b>FET</b>	Transistores de efecto de campo.
<b>h</b>	Constante de Plank.
<b>h<sup>+</sup></b>	Hueco.
<b>HOMO</b>	Orbital molecular no ocupado de más baja energía.
<b>IDT</b>	5,5,10,10-tetrakis (4-hexilfenil) – 5,10 – dihidro-s-indaceno[1, 2- B: 5, 6- b ' ] ditiófenó.
<b>IDT-Br</b>	2, 7- dibromo- 4, 4, 9, 9- tetrakis (4- hexilfenil) - 4, 9- dihidro- s- indaceno[1, 2- B: 5, 6- b ' ] ditiófenó.
<b>LED</b>	Diodos emisores de luz.
<b>LUMO</b>	Orbital molecular ocupado de más alta energía.
<b>OA</b>	Orbital atómico.
<b>OFET</b>	Transistores de efecto de campo orgánico
<b>OLED</b>	Dispositivos emisores de luz orgánicos
<b>OM</b>	Orbital molecular.
<b>OPSC</b>	Celdas solares fotovoltaicas orgánicas.
<b>Pd [P (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub></b>	Tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0).

**PSC**

Celdas solares fotovoltaicas.

**TOM**

Teoría de orbitales moleculares.

$\lambda$

Longitud de onda.

$\phi_F$

Rendimiento cuántico de fluorescencia.

## Resumen

---

---

Un nuevo compuesto derivado del IDT se sintetizó, mediante la reacción de acoplamiento de Suzuki para acoplar unidades de carbazol con el fin de disminuir la energía de band gap que separan al orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y al orbital desocupado de menor energía (LUMO). Posteriormente se caracterizó mediante las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN- $^1\text{H}$ ), de carbono 13 (RMN- $^{13}\text{C}$ ) y DEPT-35, así como con espectroscopía infrarroja. Además, se realizó la caracterización óptica en solución obteniéndose los espectros de absorción y emisión. Se obtuvo un rendimiento cuántico de fluorescencia del 78% mediante un método relativo, utilizando a la fluoresceína como estándar y finalmente se calculó la energía de band gap con tres diferentes disolventes. Para el acetato de etilo se obtuvo una  $\lambda_{\text{máx}} = 461.85 \text{ nm}$  y  $\Delta E = 2.69 \text{ eV}$ , en cloroformo  $\lambda_{\text{máx}} = 467.18 \text{ nm}$  y  $\Delta E = 2.66 \text{ eV}$ , y finalmente en tolueno  $\lambda_{\text{máx}} = 466.21 \text{ nm}$  y  $\Delta E = 2.66 \text{ eV}$ .

## Introducción

---

---

El avance de la tecnología y la aparición de nuevos dispositivos avanza paralelamente con las necesidades de un mercado inmerso en una electrónica cada vez más exigente, esto ha provocado una creciente demanda en materiales semiconductores que satisfacen distintas necesidades. Los semiconductores orgánicos se han convertido en una alternativa atractiva para la industria electrónica, debido a que ofrece características muy competitivas respecto a los semiconductores inorgánicos, ya que ofrecen una mayor durabilidad, son baratos, versátiles y es posible tener diferentes rutas sintéticas que sirven para modular las propiedades de dichos materiales para su aplicación en diferentes tipos de dispositivos.

Durante mucho tiempo, los materiales de naturaleza inorgánica se han apropiado de la industria electrónica, sin embargo, la investigación de los semiconductores orgánicos se ha enfocado en aproximaciones al funcionamiento original del dispositivo fabricado con materiales inorgánicos, pero agregando las atractivas características ya mencionadas. Existe una amplia variedad de dispositivos, en lo referente a la utilización de materiales orgánicos destacan principalmente los OFET's, OLED's y OPSC's.

Sin embargo, todavía existe una fuerte demanda para mejorar significativamente el rendimiento y la durabilidad de los dispositivos fabricados con materiales orgánicos. La posibilidad de ajustar las propiedades optoelectrónicas y estructurales de los semiconductores orgánicos mediante el diseño molecular ha permitido explorar diversas moléculas que buscan disminuir la brecha energética HOMO/LUMO. Al insertar a entidades orgánicas discretas, moléculas altamente conjugadas como pueden ser, sistemas aromáticos heterocíclicos, representa una de las características más competitivas respecto a sus antagonistas.

# Capítulo I

## Antecedentes

---

En los últimos años se ha observado una creciente preocupación referente al cambio climático, que son derivados de la dependencia de combustibles fósiles. Cada año, la actividad humana produce 8 mil millones de toneladas métricas de carbono a la atmósfera, 6.5 mil millones de combustible fósil.<sup>1</sup> Dichos cambios ya son perceptibles y hay evidencia científica que lo demuestra<sup>2</sup>, como es la .temperatura media mundial ha aumentado ya 1.1 °C desde la época preindustrial, acidificación de los océanos por la presencia de bióxido de carbono que afecta a corales y organismos pequeños como el plancton, pérdida de la biodiversidad y cambios en el lugar donde habitan las especies, la tasa de subida del nivel del mar ha ascendido a 5 mm al año en el quinquenio 2014 -2019 y que el período 2015-2019, según la Organización Meteorológica Mundial, será probablemente el quinquenio más cálido jamás registrado. Además, dicho fenómeno comienza a tener severas implicaciones económicas y sociales como son daños en las cosechas y en la producción alimentaria, sequías, riesgos en la salud, fenómenos meteorológicos extremos, como sequías, tormentas y huracanes, e incendios severos. El cambio climático es un problema global que alcanza una perspectiva ambiental, política, económica y social en la que las peores previsiones también implican enormes pérdidas económicas. Según Eurostat estima que, en 2019, el año anterior a la implantación generalizada de las medidas de contención del COVID-19 por parte de los Estados miembros de la UE, las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) derivadas de la combustión de combustibles fósiles (principalmente petróleo y productos derivados del petróleo, carbón, turba y gas natural) disminuyeron significativamente en 4,3 % en la Unión Europea de 27 estados miembros, en comparación con el año anterior, y aun así las emisiones de CO<sub>2</sub> representan alrededor del 80% de todas las emisiones de gases de efecto invernadero generadas por el hombre en la UE.<sup>3</sup> En México el hecho es muy similar, según la secretaria de energía en el PRODESEN 2019-2033 describe que la mayor parte de

la generación de energía eléctrica proviene de combustibles fósiles, y éstas suman casi el 70% de la generación en todo el país mientras que las energías renovables como la fotovoltaica 2.6% y la eólica 6.8%.<sup>4</sup>

Por lo tanto, se han buscado alternativas que ayuden a frenar el cambio climático, en donde se han generado algunas alternativas basadas en energías renovables, es decir, energías que no se agotan debido a que estos recursos se renuevan rápidamente a través de procesos naturales. Existen diferentes tipos de energías renovables como es la solar, la eólica, la obtenida por biomasa, geotérmica y maremotriz.<sup>1</sup> La energía que nos interesará en el presente trabajo es la energía solar.

El funcionamiento de una celda solar es de forma simple, la adquisición de energía del sol mediante la energía fotovoltaica. La disponibilidad de energía solar supera con creces cualquier posible demanda energética futura. De hecho, la cantidad de energía solar que llega a la Tierra por hora ( $1.4 \times 10^{30}$  J) es mayor que la de la energía que necesita la humanidad por año. La industria de la electrónica se ha enfocado en la utilización de materiales que le permita satisfacer dicha necesidad, sin embargo, no ha resultado tan rentable como se esperaría, ya que las eficiencias de dichos dispositivos no son lo suficientemente buenas para poder satisfacer las necesidades de consumo energético de nuestra sociedad, por lo que los esfuerzos se han enfocado principalmente en el aumento de la eficiencia en las celdas fotovoltaicas.<sup>5</sup>

### **1.1 Semiconductores.**

Para poder hablar sobre celdas fotovoltaicas, hay que tener en cuenta el comportamiento eléctrico que presenten los materiales y dependiendo de su comportamiento, se puede encontrar una gran variedad de aplicaciones. Las propiedades eléctricas de los materiales dependen de su naturaleza, es decir, si son conductores, semiconductores o aislantes. Dicha diferencia de conductividad en los materiales se origina en sus diferentes estructuras de bandas de energía.



Los materiales conductores son aquellos que tienen una proporción significativa de sus electrones de la banda de valencia (BV), es decir los electrones más externos del material, se encuentran libres de moverse a través de la estructura y están completamente deslocalizados debido a que no existe una energía de band gap o energía de banda prohibida ( $E_g$ ). Las colisiones entre estos electrones y fotones (vibraciones reticulares) son responsables de la resistencia residual al flujo de corriente y las pérdidas de calor asociados. Mientras que los materiales aislantes son aquellos en el que todos los electrones de valencia están estrechamente unidos a átomos individuales o localizados en enlaces entre átomos.

Los semiconductores han despertado un gran interés en la industria de la electrónica ya que la mayoría de los dispositivos electrónicos están fabricados de semiconductores.<sup>6</sup> A los semiconductores se le asocia intrínsecamente con un grado limitado de conducción electrónica, el cual está descrito por su energía de band gap. Básicamente los semiconductores se encuentran en una conductividad electrónica intermedia entre los conductores y los aislantes. Los estímulos externos como la temperatura, la luz y la corriente eléctrica pueden permitir el "salto" de un electrón de la BV a BC (banda de conducción), y dicho salto sólo puede ocurrir cuando la energía de este electrón aumenta en un valor igual a  $E_g$ . El electrón ( $e^-$ ) es promovido de la BV a la BC dejando tras de sí una carga positiva, llamada hueco ( $h^+$ ), en la BV. Por lo que dicho estímulo crea un par electrón-hueco. Dicha promoción se producirá principalmente entre la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia. La energía perdida podría transferirse a un fotón (transición radiativa) y también es igual a  $E_g$ . Existen diferentes valores de  $E_g$  para los diferentes tipos de material, por ejemplo, los valores para los materiales conductores no deben existir un valor  $E_g$ , para los semiconductores debe ser menos a 3 eV y para los materiales aislantes el valor debe ser mayor al antes mencionado. Este fenómeno es la luminiscencia y se usa en dispositivos optoelectrónicos como los OLED's, OPSC's, OFET's.

En la figura 1.1 se muestra un esquema en cual resume los tres tipos de materiales descritos anteriormente.

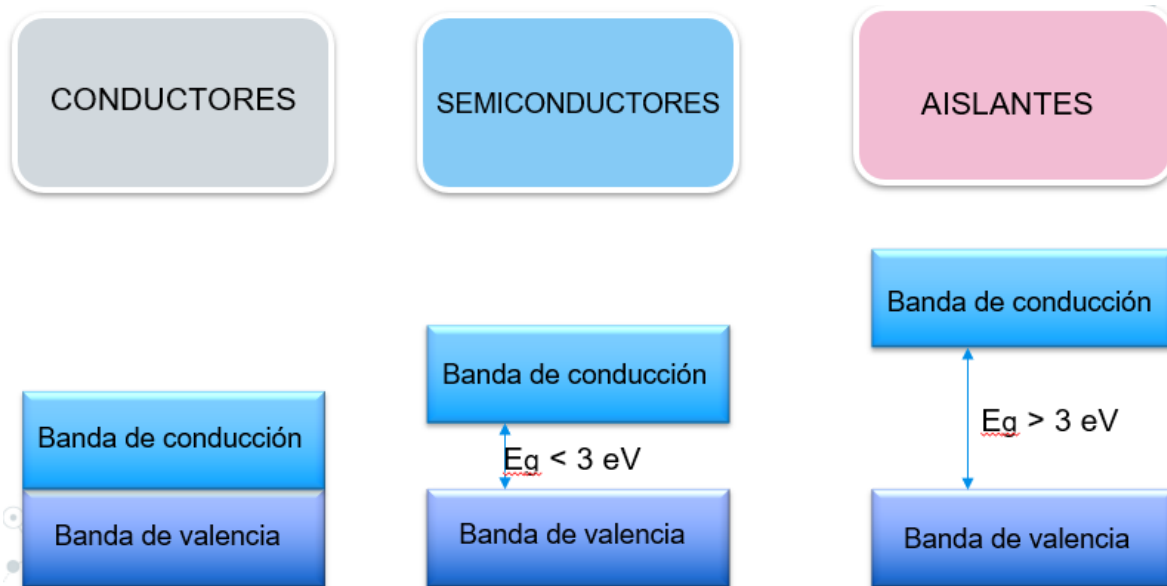


Figura 1.1. Esquema de la estructura de bandas de sólidos conductores, semiconductores y aislantes.

Para describir al comportamiento de los sólidos cristalinos inorgánicos, se emplea la mecánica cuántica de electrones en sólidos, a lo que se le conoce como la teoría de bandas, en donde básicamente se describe la estructura de banda de un sólido cristalino por su relación entre las energías de los electrones del sólido y su vector de onda  $k$  (momentum). En el caso de un cristal periódico el teorema de Bloch describe el movimiento de los electrones en un sólido. El teorema de Bloch es de gran utilidad porque permite simplificar enormemente el tratamiento de un sólido, ya que se tiene la hipótesis que todos los electrones se comportan igual.<sup>7</sup> De manera que, para tratar el movimiento de todos los electrones del sólido, basta con resolver la ecuación de Schrödinger para un único electrón, y de aquí resulta que hay dominios de energía  $E_k$  donde no existe solución alguna. Esto implica que esos dominios de energías están prohibidos y los electrones no pueden tener energías con valores que pertenezcan a estas regiones. Por encima y por debajo de este dominio de energías son regiones energéticas permitidas, las cuales son denominadas bandas. La banda superior es la banda de conducción y la banda inferior es la banda de valencia. La diferencia entre la energía límite inferior de la BC y la energía límite superior de la BV, dará como resultado el rango de la brecha de energía prohibida  $E_g$ , conocida como energía de "band gap". Dicha energía de

banda prohibida es uno de los parámetros más importantes en la física de semiconductores y cada material semiconductor tiene una banda prohibida específica. Es importante resaltar que un semiconductor tendrá esta característica intrínsecamente, si dicha  $E_g$  tiene un valor por arriba de los 3 eV, ya no será clasificado como semiconductor se clasificará, se tratará de un aislante. Por ejemplo, el silicio (Si) tiene un valor de banda prohibida de 1.12 eV y germanio 0.66 eV a temperatura ambiente (RT).<sup>7</sup>

## **1.2 Semiconductores orgánicos.**

El descubrimiento de los semiconductores orgánicos se remonta a la década de 1940, y pronto los experimentos revelaron que con los halógenos la mayoría de los compuestos aromáticos policíclicos pueden formar sales complejas semiconductoras de transferencia de carga. En 1970 se informó de alta conductividad en poliacetileno dopado, lo que posteriormente llevaría a ganar el Premio Nobel de Química en el 2000 por "El descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores". Dicho acontecimiento, mostró que los compuestos orgánicos son capaces de transportar corriente y un diseño molecular apropiado, puede dar como resultado un material conductor.<sup>8</sup>

Debido al inmaduro progreso en la investigación de los semiconductores orgánicos, la mayoría de los dispositivos basados en semiconductores son de naturaleza inorgánica, pero recientemente, las tecnologías de electrónica y fotónica han implementado materiales de naturaleza orgánicos, en particular moléculas de bajo peso molecular y polímeros con enlaces  $\pi$ -conjugados. El objetivo que se pretende alcanzar con dispositivos orgánicos no es necesariamente exceder el nivel de rendimiento de las tecnologías de semiconductores inorgánicos (el silicio sigue siendo el mejor en las muchas cosas que hace), sino beneficiarse de un conjunto único de características que combinan las propiedades eléctricas de semiconductores con las propiedades típicas de los plásticos, es decir, bajo costo, versatilidad de síntesis química, facilidad de procesamiento y flexibilidad.<sup>9</sup> A mediados de los años ochenta, se aumentó el interés de investigar en el campo de la orgánica, poniendo un gran interés en los compuestos orgánicos con enlaces  $\pi$ -

conjugados, debido a sus propiedades optoelectrónicas, allanando el camino hacia el surgimiento de los campos de la electrónica plástica y la fotónica. Algunos sistemas orgánicos de dos componentes en los que un componente es un donante de electrones  $\pi$  y el otro un receptor de electrones  $\pi$ , se comporta como metales sintéticos altamente conductores.

A diferencia de los semiconductores inorgánicos que tienen bandas de energía continuas, los semiconductores orgánicos poseen niveles de energía discretos, que consisten en orbitales moleculares. El transporte de carga depende de la capacidad de los portadores de carga para pasar de una molécula a otra.

### **1.2.1 Orbitales moleculares.**

Para hacer una descripción de la conducción eléctrica hay que tomar en cuenta la naturaleza molecular de los materiales orgánicos: en estado sólido, las moléculas orgánicas esencialmente conservan su identidad, interactuando solo débilmente a través de las fuerzas de Van der Waals. Es así que la descripción de la estructura molecular y que es de vital importancia en la química orgánica, se trata de la TOM. Dicho modelo propone que cuando dos átomos forman un enlace, se ven involucrados en él todos los orbitales atómicos de cada átomo, de forma que en la molécula no existen ya esos orbitales atómicos, sino que todos los electrones disponibles se distribuyen en orbitales moleculares que corresponden a los niveles energéticos de la molécula formada y es de gran importancia debido a que puede explicar el comportamiento magnético y las transiciones electrónicas. La TOM representa a los electrones distribuidos entre un conjunto de orbitales moleculares de energías discretas. La descripción de dicha teoría se basa en la ecuación de Schrödinger. Cada molécula tiene un grupo de orbitales moleculares, y matemáticamente se asume que la función de onda del orbital molecular está descrita de manera aproximada como una combinación lineal de los  $n$  OA constituyentes. Este método de representar la función de onda orbital molecular en términos de combinaciones de funciones de onda orbital atómica se conoce como la combinación lineal de aproximación de orbitales atómicos. Si los signos de las funciones de onda y los orbitales atómicos son los mismos en la región donde se

traslapan, es decir que la combinación de la función de onda sea constructiva, se producen regiones con alta probabilidad de densidad electrónicas conocidos como orbitales de enlace. Si son de signo opuesto, es decir que la combinación de la función de onda es destructiva, se generarán regiones con densidad electrónica nula (nodos), y se les denomina orbitales moleculares de antienlace. Es importante destacar que las energías de los OM de enlace son más bajas que las de los OA contribuyentes y que las energías de los OM de antienlace son más altas.

Tanto los orbitales enlazantes como los antienlazantes pueden dividirse en función de la distribución espacial de las zonas con alta probabilidad de encontrar a los electrones del enlace. Si extendemos los OM en los que la densidad electrónica se concentra en los espacios entre los átomos adyacente, son denominados orbitales  $\sigma$  y cuando se trata de orbitales de antienlace se denominan  $\sigma^*$ . Por otro lado, hay OM en donde las zonas de densidad electrónica se encuentran por encima y por debajo del plano que contienen a los núcleos de la molécula esto debido a la orientación paralela que conecta los núcleos atómicos, se denominan orbitales  $\pi$  de enlace y de  $\pi^*$  cuando se trata de orbitales de antienlace. El orbital híbrido  $\pi$ , es un orbital con una mayor debilidad en comparación con enlace  $\sigma$  y este hecho se explica por el traslape significativamente menor entre los componentes de los orbitales p, debido a la orientación paralela. Es decir que el traslape es efectivo para los orbitales  $\sigma$ , parcialmente efectivo para los orbitales  $\pi$  e ineficaz para los orbitales de antienlace.<sup>10</sup> En la figura 1.2 se ilustran las diferentes distribuciones espaciales de los OM, tanto enlazantes como antienlazante.

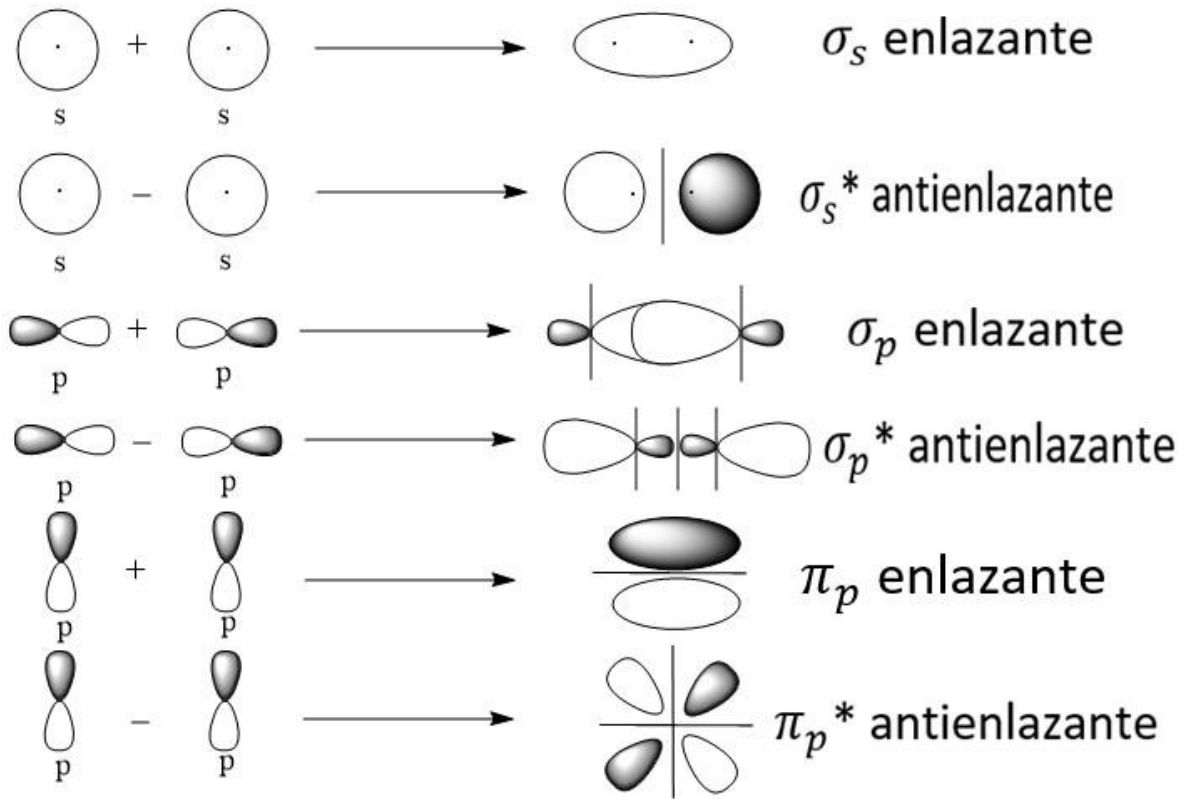


Figura 1.2. Representación de los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  de enlazantes y antienlazantes.

Los enlaces  $\pi$  se encuentran en los dobles enlaces entre átomos y es por esta razón que los electrones  $\pi$ , que son los que se encuentran en estos enlaces, son los más deslocalizados y los de mayor movilidad por lo que en procesos fotovoltaicos, serán los que participan.

Existen dos orbitales moleculares de extrema importancia para el tema en cuestión, éstos son: HOMO y LUMO. El orbital HOMO es el último orbital molecular que se encuentra doblemente ocupado, en dicho orbital se encuentra el par de electrones que más fácilmente puede perder o ceder la molécula, es decir, los electrones más externos del material. El orbital LUMO es el orbital de menor energía que se encuentra vacío, dicho orbital indica el lugar donde es más fácil que la molécula acepte un par de electrones. Es aquí en donde se puede encontrar algunas similitudes con la teoría de bandas, ya que se encuentra cierto paralelismo energético en donde la BV es equivalente energéticamente al orbital HOMO,

mientras que la BC tiene su homólogo energético con el orbital LUMO. La diferencia de energía entre el HOMO y LUMO es la energía de la banda prohibida,  $E_g$ .

### 1.3 Moléculas orgánicas conjugadas.

Existen compuestos insaturados que presentan una característica singular, y consiste en que los dobles enlaces estén cercanos entre sí para que puedan interactuar unas con otras. Los compuestos que tienen enlaces dobles y sencillos alternados son llamados compuestos conjugados.<sup>11</sup> Los enlaces conjugados presentan diferentes características como es la estabilidad.

De acuerdo con la teoría de enlace de valencia, un enlace dieno conjugado puede describirse de la siguiente manera: el enlace central C—C resulta del traslape  $\sigma$  de los orbitales  $sp^2$  de ambos carbonos. Dado que los orbitales  $sp^2$  tienen más carácter s que los orbitales  $sp^3$ , los electrones en los orbitales  $sp^2$  están más cercanos al núcleo y por esta razón los dobles enlaces son más fuertes y cortos. De acuerdo con la teoría de los orbitales moleculares la estabilidad de un dieno conjugado surge debido a una interacción entre los orbitales  $\pi$  de los dos dobles enlaces, debido a que cuando dos orbitales atómicos p se combinan para formar un enlace  $\pi$ , resultan dos orbitales moleculares  $\pi$ . Uno es menor en energía que los orbitales p iniciales, es decir que son de enlace; el otro es mayor en energía, tiene un nodo entre los núcleos y es de antienlace. Los dos electrones  $\pi$  ocupan el orbital de enlace de energía baja, resultando en la formación de un enlace estable entre los átomos. En un dieno conjugado existen dos orbitales moleculares  $\pi$  de enlace, el segundo siendo de mayor energía que el primero y teniendo un nodo. El tercer y cuarto orbitales moleculares  $\pi$  son de antienlace, en donde el tercero tiene dos nodos y el cuarto tiene tres nodos, siendo este último el de mayor energía.<sup>11</sup> En la figura 1.3 se muestra un ejemplo de tres moléculas conjugadas, y se puede observar que existen diferentes tipos de moléculas conjugadas, pero todas tienen en común enlaces alternados.

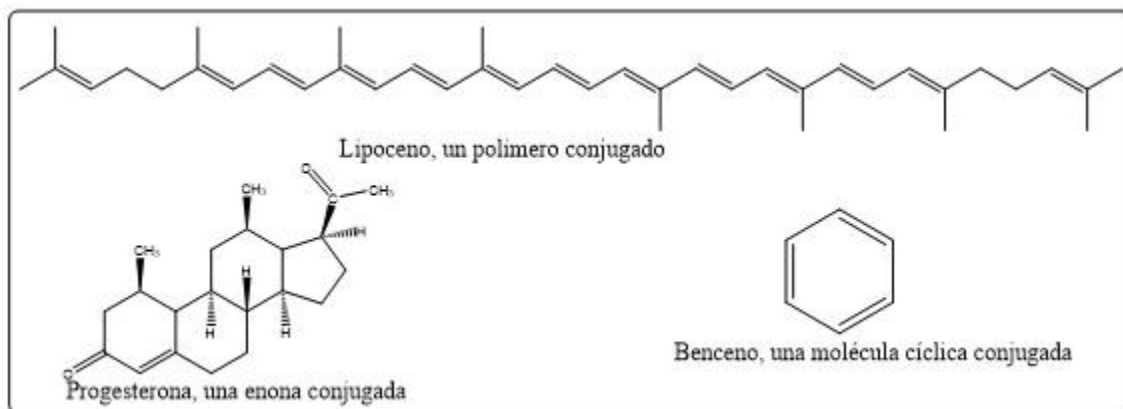


Figura 1.3. Tres ejemplos diferentes de moléculas conjugadas.

Un sistema  $\pi$ -conjugado se distingue por la deslocalización de electrones  $\pi$  en una molécula orgánica. La inserción de un sistema aromático heterocíclico proporciona un sistema más conjugado a una molécula ya conjugada. Aumentar la conjugación provocará que la brecha energética que separa al orbital HOMO del LUMO se reduzca a comparación de las moléculas menos conjugadas.<sup>12</sup> La ventaja de fabricar materiales orgánicos, es la posibilidad de planear una ruta sintética e introducir derivados conjugados a una molécula principal. La posibilidad de ajustar las propiedades optoelectrónicas y estructurales de los semiconductores orgánicos mediante el diseño molecular es una de las características únicas y valiosas de los semiconductores orgánicos.

### 1.3.1 Derivados de indacenotiofeno IDT.

Existe varios tipos de moléculas que en su esqueleto exhibe muchos dobles enlaces alternado, provocando que el sistema sea uno conjugado. El IDT es uno de los sistemas donantes conjugado, debido a su estructura aromática. La molécula IDT se ha usado ampliamente como bloque de construcción para el desarrollo de semiconductores orgánicos poliméricos tipo-p y orgánicos tipo-n.

La estructura del IDT (Figura 1.4), consiste en tres anillos aromáticos integrados en una misma molécula, un átomo de carbono funciona como puente fija la coplanaridad entre los anillos, maximizando la superposición de los orbitales  $\pi$ , reduciendo el desorden energético conformacional. Además, el fragmento de



tiofeno se trata de un sistema  $\pi$ -excedente, por lo que se convierte en un buen donador de electrones  $\pi$ . Su estructura rígida y coplanar facilita un buen empaquetamiento a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  fuertes.

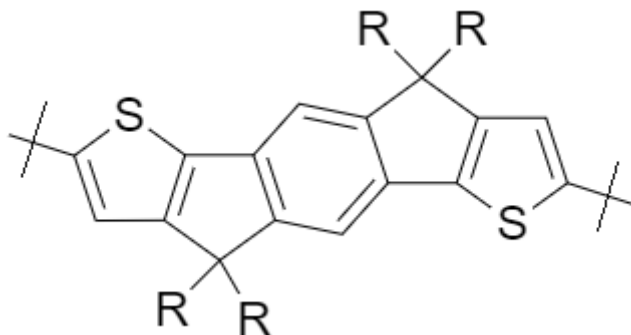


Figura 1.4. Estructura del IDT.

Otra característica fantástica de la unidad IDT es que tanto la elección del átomo puente como la planaridad de los sustituyentes que se proyectan desde el puente y / o mediante la donación de electrones o efectos inductivos influyen fuertemente en los niveles y distribución de energía orbital molecular de frontera. El IDT tiene la ventaja de absorber luz del UV cercano hasta la región de 700 nm, lo que ofrece una opción de poder ser utilizada como una unidad, que, mediante un ajuste sintético, pueda modificarse el perfil de absorción y, por lo tanto, buscar una menor energía de band gap.<sup>13</sup> En la figura 1.5 se muestran ejemplos de derivados de IDT que se han estudiado en los últimos años.

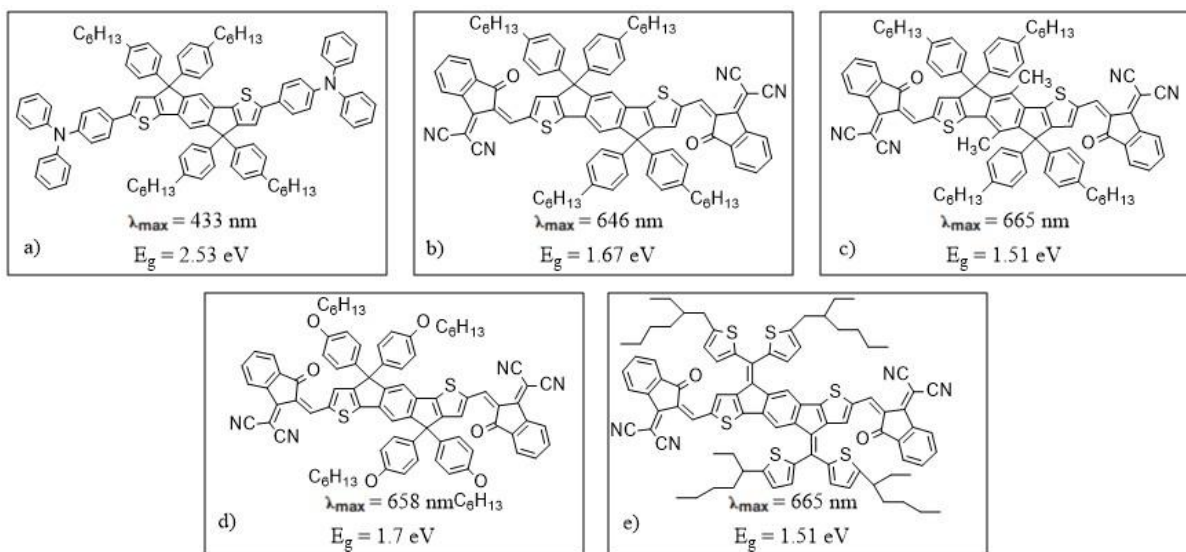


Figura 1.5. Ejemplos de derivados del IDT con sus respectivas longitudes de onda máxima y la energía de band gap. IDT-DPA (a), IDT-IC (b), IDT-MeIC (c), *m*-IDTV-PhIC (d) y IDTV-ThIC (e).

El compuesto (a) consistió en extender el sistema buscando una mayor conjugación en los extremos del IDT, obteniendo valores de  $\lambda_{\text{máx}} = 433 \text{ nm}$ ,  $E_g = 2.53 \text{ eV}$  y  $\epsilon = 62945 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  lo cual indica que corresponde a un semiconductor, pero se encuentra cercano a aislante, por lo que puede ser optimizado<sup>14</sup>. El compuesto (b) y (c) que fueron investigados por *Li, et al*, se buscó extender el sistema mediante la inserción de dos grupo cianuros, una cetona y un anillo aromático lo cual resultó en  $\lambda_{\text{máx}} = 646 \text{ nm}$ ,  $E_g = 1.67 \text{ eV}$  y  $\epsilon = 1.63 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  mostrando que el band gap óptico disminuyó de forma considerable, y para el compuesto (c) decidieron introducir dos grupos metilos en el núcleo del IDT mostrando unos valores de  $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$ ,  $E_g = 1.51 \text{ eV}$  y  $\epsilon = 2.61 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , en donde el pico de absorción muestra un comportamiento batocrómico más grande lo que se explicó porque existía una interacción de agregación intermolecular más fuerte al  $\text{CH}_3$ .<sup>15</sup> En los ejemplos (d) y (e) *Liang, et al*, decidieron variar las cadenas laterales del IDT para observar el efecto que tenía y si su carácter semiconductor se optimizaba, el compuesto (d) presentó los siguientes resultados  $\lambda_{\text{máx}} = 658 \text{ nm}$ ,  $E_g = 1.7 \text{ eV}$  y el compuesto (e)  $\lambda_{\text{máx}} = 669 \text{ nm}$ ,  $E_g = 1.66 \text{ eV}$  en donde la cadena principal IDT fue cambiada de un  $\text{Csp}^3$  a un  $\text{Csp}^2$  lo facilita una mayor deslocalización de electrones.<sup>16</sup>

### 1.3.2 Derivados de carbazol.

Los carbazoles son una de las familias de compuestos orgánicos heterocíclicos que han llamado la atención por sus interesantes propiedades físicas, incluida una buena inyección y transporte de carga, electroluminiscencia, mejor estabilidad térmica y morfológica, así como propiedades de formación de película (figura 1.6). El carbazol consiste en sistemas aromáticos policíclicos que consta de dos anillos de benceno de seis miembros fusionados a cada lado de un anillo que contiene nitrógeno de cinco miembros, con un sistema aromático grande y un átomo de nitrógeno central que muestra una extensa deslocalización de electrones. La estructura del compuesto se basa en la estructura del indol, pero en la que un segundo anillo de benceno se fusiona con el anillo de cinco miembros en la posición 2-3 del indol.<sup>17</sup>

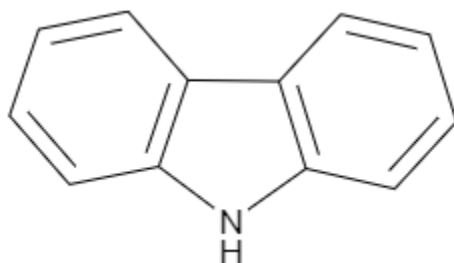


Figura 1.6. Estructura del carbazol.

La presencia del sistema de anillo pirrol aumenta la naturaleza rica en electrones del carbazol y es totalmente aromática, así como una propiedad de transporte de huecos, por lo tanto, puede funcionar como un puente  $\pi$ -conjugado donador de electrones— $\pi$ -aceptor de electrones (D— $\pi$ —A), donde dicho puente mejora la capacidad de aceptar huecos (eleva la energía HOMO).

En la figura 1.7 se muestran algunos ejemplos de energías de band gap de estructura derivadas del carbazol. Los primeros tres ejemplos se estudia el efecto que tiene la inserción de un átomo de nitrógeno a la estructura del carbazol donde el 9-(5-(9H-carbazol-9-il)tiofen-2-il)-9Hcarbazol es el que tiene una menor energía de band gap, seguido del 9-(5-(9H-carbazol-9-il)tiofen-2-il)-9Hpirido[2,3-b]índole (b) y por último el 9-(5-(9H-pirido[2,3-b]indol-9-il)tiofen-2-ill)-9H-pirido[2,3-b]índole (c)<sup>18</sup>,

en donde se observa que la inserción de nitrógeno a la estructura no tiene un efecto positivo en la energía de band gap. El ácido 3,3'-(5,5'-(9-(4-hexilfenil)-9H-carbazol-3,6-di)bis(tiofen-5,2-dil))bis(2-cianoacrilic) (d), el ácido (5E,5'E)-5,5-(5,5'-(9-(4-hexafenil)-9H-carbazol-3,6-dil)Bis(tiofen-5,2-dil))bis(meta-1-il-1-liden)bis(4-oxo-2-tioxotiazolidin-3-carboxylic) (e) y el ácido (E)-4-((5-(6-(5-((E)-(3-carboxil-1-phenil-1H-pirazol-4(5H)-ilideni)metil)tiofen-2-il)-9-(4-hexilfenil)-9H-carbazol-3-yl)tiofen-2-yl)metilen)-1-fenil-4,5-Dihidro-1H-pirazol-3-carboxylic) (f)<sup>19</sup>, se estudió el efecto que tenían diferentes sustituyentes en la unidad de carbazol.

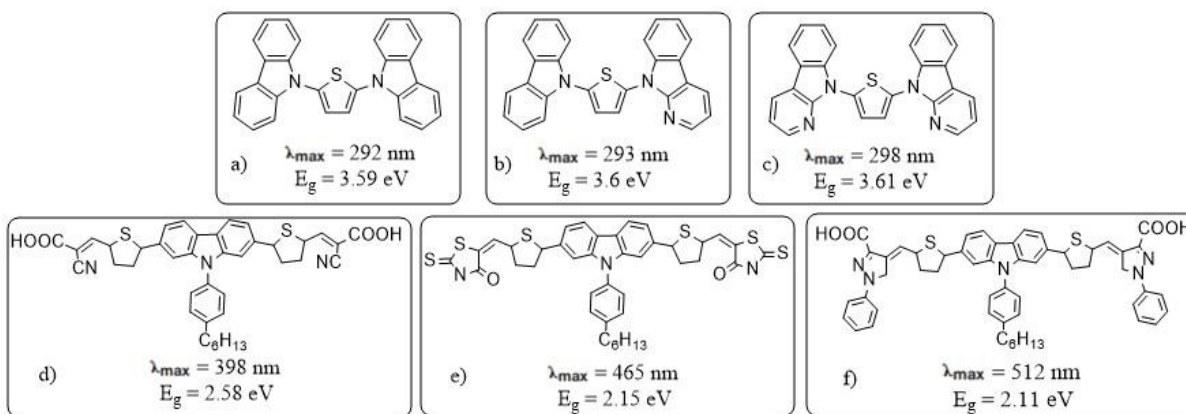


Figura 1.7. Ejemplos de derivados de CB con sus respectivas longitudes de onda máxima y la energía de band gap. CB-S (a), CBN-S (b), CBN,N-S (c), CB-CA (d), CB-SNO (e) y CB-NAPh (f).

#### 1.4 Reacción de Suzuki.

Las reacciones de acoplamiento carbono-carbono son de gran utilidad dentro de la síntesis orgánica. La reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki es un método muy eficiente y confiable para la introducción de nuevos enlaces carbono-carbono en las moléculas. Básicamente, la reacción de Suzuki consiste en un acoplamiento cruzado de haluros de alqueno y arilo con derivados de organoborano en presencia de un catalizador de paladio y una base.<sup>20</sup>

Se sabe que el paladio es particularmente eficaz en la activación de enlaces  $sp^2$ -carbono-halógeno incluso en medios acuoso. La reacción de Suzuki es un método muy atractivo ya que los reactivos organoboranos suelen ser más fáciles de

preparar en el laboratorio, y los procedimientos de evaluación son más simples que el uso de otros métodos de acoplamiento cruzado. La reacción de Suzuki se lleva a cabo mediante un ciclo catalítico como se muestra en la figura 1.8.

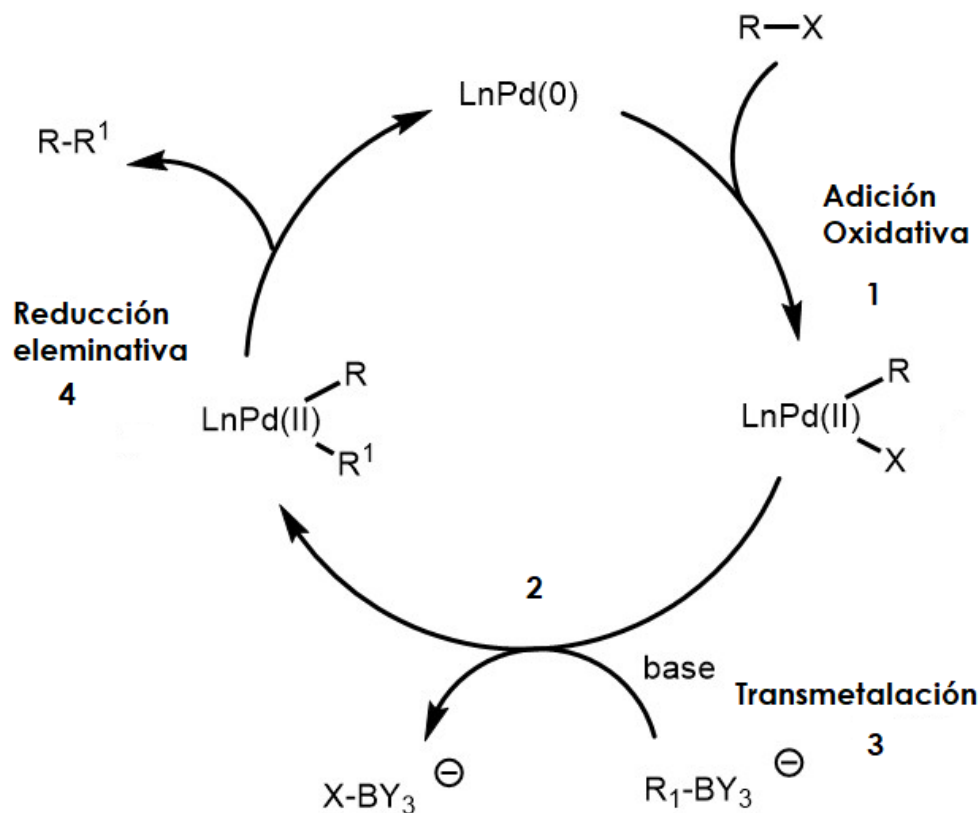


Figura 1.8. Ciclo catalítico de la reacción de Suzuki.

#### 1.4.1 Mecanismo de reacción de la reacción de Suzuki.

El mecanismo de la reacción de Suzuki es análogo a un ciclo catalítico y tiene 4 pasos principales para describir el ciclo. 1) Adición oxidativa de un de un haluro orgánico a la especie de  $\text{Pd}^0$  para formar  $\text{Pd}^{2+}$ ; 2) intercambio del anión unido al paladio por el anión de la base, fenómeno conocido como metátesis; 3) Transmetalación entre el  $\text{Pd}^{2+}$  y el complejo alquilborato, y por último 4) Eliminación reductiva para formar el enlace sigma C-C y la regeneración del  $\text{Pd}^0$ . En la figura 1.12 se muestra el ciclo catalítico de la reacción, para esquematizar los pasos de la reacción anteriormente descrita.

1) *Adición oxidativa*: Este proceso implica la adición de una molécula neutra a un sólo centro metálico. Lo que da como resultado la formación de nuevos enlaces, un aumento de dos unidades en el estado de oxidación del metal ( $\text{Pd}^0$  a  $\text{Pd}^{2+}$ ), el recuento de electrones y el número de electrones. Para que se lleve a cabo la adición oxidativa, se requiere que el complejo metálico sea insaturado electrónicamente y coordinativamente, y dicha condición se puede lograr mediante la disociación de los ligandos del complejo. Esto dejará que el metal del complejo tenga una densidad de electrones no enlazantes disponibles para la donación del ligando entrante.

Cuando se acopla con un haluro de alquilo para producir el complejo de organopaladio. La ruptura del enlace ocurre en el carbono-halógeno donde el paladio ahora está unido tanto al halógeno como al grupo R (véase la figura 1.9). Se ha establecido que el mecanismo de la adición oxidativa procede normalmente a través de una inserción concertada de especies altamente reactivas y coordinadamente insaturadas. Como se observa en la figura 1.13 el metal del complejo interactúa con el enlace R—X, y se forma una interacción de tres centros, donde los electrones del enlace R—X interactúan con un orbital híbrido  $\text{sp}^3$  vacío, y los orbitales moleculares de antienlace de R y de X, interactúan con el orbital d lleno del metal. Es importante destacar que en la mayoría de los casos la adición oxidativa es el paso que determina la velocidad del ciclo catalítico y que la adición oxidante requiere que el complejo metálico tenga un punto de coordinación vacante. La adición oxidativa da como resultado un complejo estable *trans*- $\delta$ -paladio (II).<sup>21</sup>

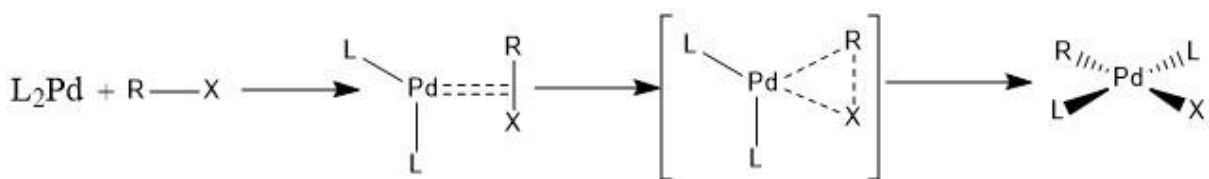


Figura 1.9. Proceso de adición oxidativa.

2) *Transmetalación*: En este paso de la reacción se hace uso de compuestos organoboranos, debido a que dichos compuestos son altamente electrófilos, y en particular los ácidos borónicos tienen suficiente reactividad para la

transmetalación a haluros de paladio (II). Dichos compuestos organoboranos se activan con bases adecuadas, debido a que la adición de un base provoca la caaternización del átomo de boro con la base aumenta la nucleofilia del grupo orgánico en el átomo de boro. <sup>22</sup>



Figura 1.10. Reacción de transmetalación.

- 3) *Eliminación reductiva*: El paso final del ciclo catalítico es la eliminación reductora donde el complejo de paladio (II) elimina el producto que se encuentren adyacentes entre sí, es decir cis, formando un nuevo enlace covalente C–C entre los dos ligandos y regenera el catalizador de paladio con la disminución en dos unidades en el estado de oxidación del paladio, recuento de electrones y el número de coordinación. El mecanismo es una vía concertada, el cual transcurre por un estado de transición de tres centros muy similar al postulado para la adición oxidativa. <sup>23, 24</sup>

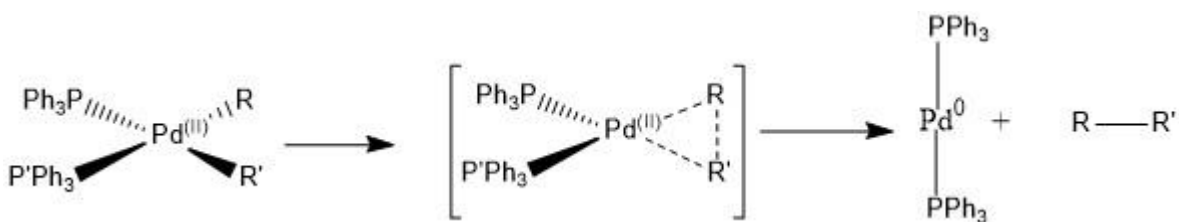


Figura 1.11. Mecanismo de reacción de la eliminación reductiva.

### 1.5 Dispositivos de celdas fotovoltaicas orgánicas.

Las celdas solares orgánicas funcionan según el principio general en el que la luz incide en una capa fotoactiva y los fotones son absorbidos por pequeñas moléculas en función de la longitud de onda en su región de absorción para generar excitones que es un par electrón-agujero, seguido de la difusión de excitones hacia la interfaz donador-aceptor. Los electrones se mueven al orbital LUMO del donante y los

agujeros se moverán hacia el orbital HOMO de un donante. Como resultado, los electrones y huecos se moverán a sus electrodos correspondientes.

Por lo tanto, es importante conocer la estructura de los dispositivos OPSC de heterounión, los cuales consisten en ITO / PEDOT: PSS / capa activa / Field metal. El ITO es una composición ternaria de indio, estaño y oxígeno en proporciones variables, el cual funciona como ánodo en nuestro circuito. El PEDOT:PSS o poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) es un polímero resultante de la mezcla de dos ionómeros y funciona como una capa transportadora de huecos. El field metal es una aleación de bismuto, indio y estaño, la cual funciona como cátodo y cierra el circuito. La capa activa debe consistir en un donador y un aceptor.<sup>25</sup>

Actualmente se conoce una amplia gama de moléculas semiconductoras orgánicas las cuales debido a su diseño y a sus propiedades estructurales y electrónicas llevan a cabo transiciones electrónicas capaces de transportar electrones en dispositivos fotovoltaicos orgánicos. Uno de los materiales aceptores de electrones más exitosos utilizados en celdas solares orgánicas procesadas en solución hasta ahora, son los basados en fullereno, como el éster metílico del ácido fenil-C<sub>61</sub>-butírico (PC<sub>61</sub>BM) y el éster metílico del ácido fenil-C<sub>71</sub>-butírico (PC<sub>71</sub>BM) (véase en la figura 1.12), son materiales de transporte de electrones ampliamente empleados en celdas solares procesadas en solución con polímero o materiales donantes de moléculas pequeñas y han alcanzado eficiencias de conversión de energía de más del 12%.<sup>26</sup> Existen diversos materiales poliméricos y moléculas pequeñas que funcionan como donadores, pero como ya se mencionó anteriormente, los derivados de IDT y de CB son los que serán estudiados.

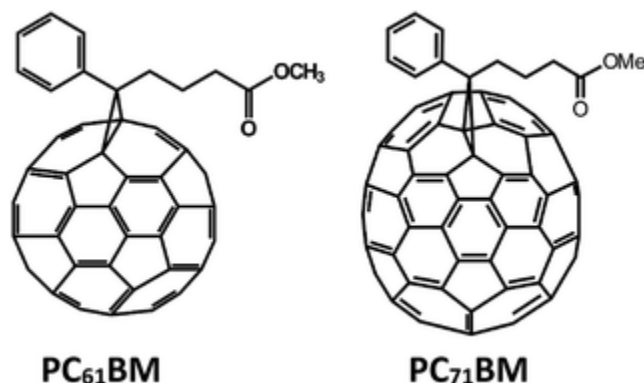




Figura 1.12. Estructura química de los materiales aceptores PC<sub>61</sub>BM y el PC<sub>71</sub>BM.

27

Por lo tanto, capas de donantes transfieren algo de carga a las capas de aceptadores, dando una banda de electrones  $\pi$  parcialmente ocupada. Para lograr una alta conductividad en la dirección de la capa, parece ser esencial que los donantes y los aceptadores formen capas separadas; con capas mixtas, la transferencia de electrones todavía ocurre localmente pero no hay un sistema de electrones  $\pi$  deslocalizados para soportar la conducción de largo alcance. También es necesario que la transferencia de electrones entre donantes y aceptores sea solo parcial ya que esto da lugar a sistemas de electrones  $\pi$  deslocalizados parcialmente ocupados.

En la figura 1.13 se muestra de manera esquemática cómo funciona una celda fotovoltaica orgánica. En dicho esquema se muestra los componentes principales para poder entender de forma sencilla como es que se genera una corriente eléctrica. El paso número 1 muestra la incidencia de un estímulo externo, como puede ser un fotón incidente del sol, lo que va a provocar que un electrón  $\pi$  del compuesto donador, sea promovido del orbital HOMO al orbital LUMO, el electrón va a dejar tras de sí una carga positiva (hueco), formando un par hueco-electrón llamado excitón. En el paso número 2, va a tener lugar la difusión del excitón hacia la interfase con el otro material orgánico que jugará el papel de especie electrón-aceptora en futuros procesos de transferencia electrónica. Cabe mencionar que la distancia máxima que puede recorrer el excitón, longitud de difusión máxima, es de unos 10 nm.<sup>28</sup> Por este motivo se recurre a películas muy finas para la absorción de luz ya que los excitones que sean generados a mayor distancia de la interfase podrían no alcanzar la misma ya que aumentaría la probabilidad de que el excitón se desactive por recombinación, impidiendo que el resto de procesos tuvieran lugar y por tanto, no contribuirían a la generación de la corriente eléctrica, como resultado de la transferencia del electrón excitado desde el LUMO del material donante al orbital LUMO del material aceptor y el hueco se va a mover a través del orbital

HOMO hacia el cátodo. Este movimiento de cargas genera una corriente eléctrica.

5,28

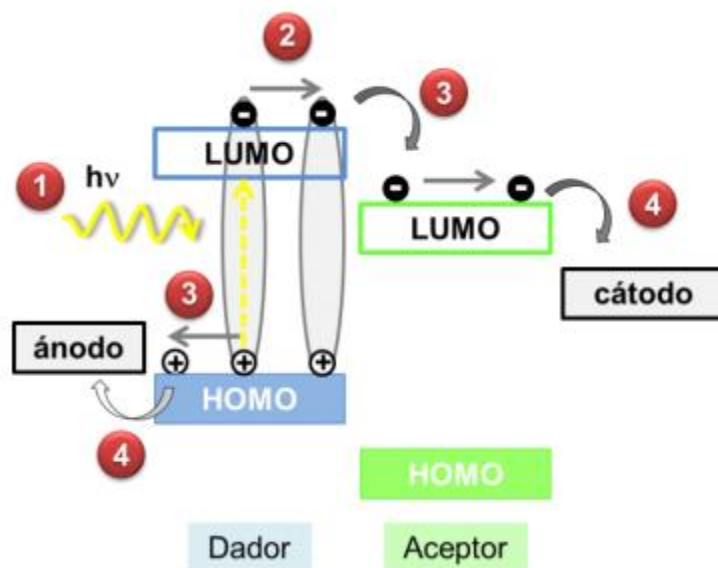


Figura 1.13. Esquema típico del funcionamiento de una celda solar donante-receptor.<sup>5</sup>

## 1.6 Transporte de carga.

Para que un semiconductor orgánico cumpla la función que se requiere, no sólo es importante que su  $E_g < 3$  eV, es decir que sea un semiconductor, si no que existe cierta dependencia del transporte de carga a través del material el cual está fuertemente condicionado por el orden de la estructura en estado sólido. Con anterioridad ya se había comentado anteriormente, los compuestos orgánicos tienen la capacidad de formar interacciones  $\pi-\pi$  debido a que la densidad  $\pi$ -electrónica (que se origina en la interacción de los orbitales atómicos de 2p) es perpendicular al plano de la molécula. Dicha propiedad afecta las propiedades ópticas y por ende las propiedades de transporte. La interacción entre orbitales HOMO y LUMO de moléculas adyacentes pueden llegar a conducir a la formación de una banda de conducción estrecha en la que se transporten electrones o huecos. El ancho de la banda está directamente asociado a la fuerza de interacción  $\pi-\pi$ .<sup>29</sup>

El funcionamiento de la celda solar orgánica, descrito anteriormente, en la que la formación del excitón, y el movimiento de electrones (portador de carga negativa) y huecos (portador de carga positiva) a través de los orbitales moleculares a los electrodos, generaba una corriente eléctrica. Por lo tanto, la dependencia de la estructura cristalina con el movimiento de los portadores de carga, son de vital importancia. Así, cuanto mayor sea el nivel de orden en el material sólido, más favorecido se encontrará el solapamiento de orbitales que, en última instancia, podrían definir orbitales moleculares y el espaciado entre los mismos determinando el grado en el que un material conducirá una corriente eléctrica.

Los sólidos cristalinos se caracterizan por poseer una estructura altamente ordenada en la que las unidades estructurales (átomos, iones o moléculas) forman una red periódica que se expande de forma regular en las tres direcciones del espacio. Los sólidos policristalinos resultan de la agregación de muchos pequeños fragmentos cristalinos. Cuando las unidades estructurales se orientan aleatoriamente, el estado sólido carece de orden y se denomina amorfo. Los materiales orgánicos, generalmente, son considerados sólidos amorfos. Aunque, mediante un adecuado diseño molecular y un metódico proceso de formación de la fase sólida, también se pueden obtener materiales policristalinos y cristalinos.<sup>30</sup>

La debilidad de las interacciones no covalentes en los materiales orgánicos dificulta la adopción de una estructura ordenada en la que se favorezca un solapamiento óptimo de orbitales pertenecientes a moléculas situadas a muy corta distancia. En consecuencia, la estructuración de orbitales moleculares no se encuentra favorecida y los niveles energéticos en el sólido, generalmente, quedarán definidos por niveles localizados sobre cada molécula.<sup>31</sup>

Así bien el empaquetamiento cristalino y un mal solapamiento genera una dificultad que presenta el transporte de carga en semiconductores orgánicos, la densidad de corriente que pueden llegar a conducir es suficiente para hacerlos aptos para la fabricación de dispositivos electrónicos, convirtiéndolos en una alternativa tecnológicamente interesante para la industria electrónica. Además, ofrece ventajas de que los materiales de naturaleza orgánica se encuentran los menores costes de

producción con respecto a los materiales semiconductores inorgánicos, especialmente aquellos con un elevado grado de cristalinidad, por lo que la obtención de materiales orgánicos puede resultar más rentable.<sup>30, 31, 32</sup>

### 1.7 Luminiscencia.

Cuando un fotón se acerca a una molécula se produce una perturbación, debida a la interacción entre dos campos eléctricos: uno asociado a la molécula y el otro al fotón. Éste fenómeno conduce a la absorción del fotón, el cual transfiere su energía a la molécula, promoviendo un cambio en la estructura electrónica de la misma, es decir, modificando el ordenamiento de los electrones en los orbitales moleculares de la configuración electrónica del estado basal. En la figura 1.14 se muestran algunos procesos que ocurren una vez que el fotón de una determinada longitud de onda en la región del UV-visible, interacciona con la molécula y lo absorbe. A estos procesos se les conoce como fotofísicos y pueden ser definidos como transiciones que convierten un estado fundamental en uno excitado.

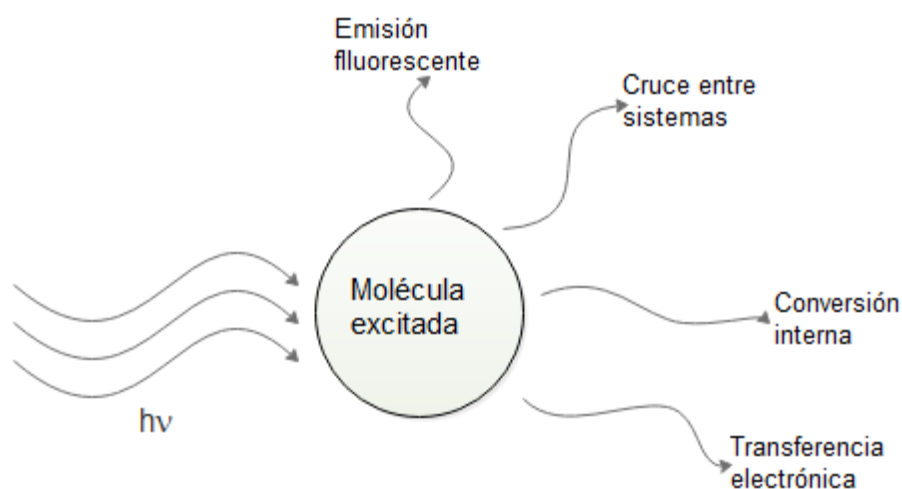


Figura 1.14. Posibles vías de desexcitación de una molécula excitada.

En la molécula el estado electrónicamente excitado ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ...) siempre será más inestable que el estado basal. Si no se cambia la estructura química de la molécula, ésta perderá su energía de excitación y volverá al estado fundamental, mediante un proceso fotofísico que son unimoleculares. Estos procesos de relajación suelen

ser muy rápidos y se pueden distinguir dos tipos: radiativas y no radiativas.<sup>32</sup> Dichos procesos son ilustrados por el diagrama de Jablonski de la figura 1.15.

La ruta que nos es de especial interés son las transiciones radiativas, ya que implica la absorción y emisión de radiación electromagnética desde el estado electrónicamente excitado para regresar al estado electrónico fundamental y viceversa. Dentro de las transiciones radiativas existen cuatro procesos: absorción S-S<sub>n</sub>, emisión de fluorescencia y emisión de fosforescencia.

Las transiciones no radiativas son transiciones entre estados excitados y dependiendo de la multiplicidad de spin se tratará de una conversión interna (CI) o un cruce entre sistemas (CIS).

### 1.7.1 Diagrama de Jablonski.

Los procesos que ocurren cuando un fotón interacciona con una molécula y lo absorbe, puede ser explicado mediante el diagrama de Jablonski, como se observa en la figura 1.8, los cuales a menudo se usan como punto de partida para discutir los procesos de desexcitación de la molécula.<sup>33</sup>

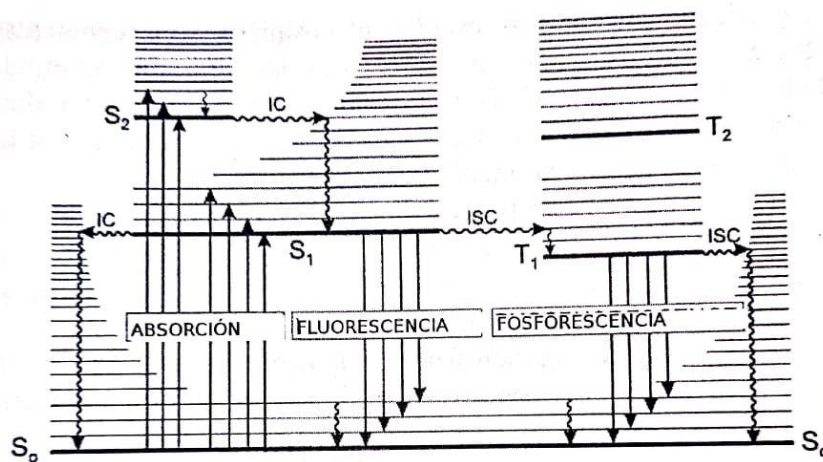


Figura 1.15. Esquema del diagrama de Jablonski.<sup>33</sup>

El diagrama consiste en una fácil representación que identifica los procesos foto-físicos más importantes. En esta representación la dirección vertical corresponde a un incremento de energía y la dirección horizontal no tiene ningún significado físico. Los estados electrónicos son representados por los símbolos S<sub>0</sub>,

$S_1, S_2 \dots S_n$  y corresponden a los estados singulete fundamental, primero excitado, segundo excitado y así sucesivamente.  $T_1$  y  $T_2$  representan los correspondientes estados tripletes de  $S_1$  y  $S_2$ , respectivamente. Los procesos radiativos están representado con líneas rectas y los no radiativos con líneas onduladas.

La absorción de un fotón provoca la promoción de un electrón en la molécula, como se observa en la figura 1.15, implica una transición del estado  $S_0$  a un estado de la misma multiplicidad, es decir singulete, pero excitado,  $S_0 \rightarrow S_1, S_0 \rightarrow S_2$ , etc. Las transiciones debidas a  $S_0 \rightarrow S_2$  ocurren tiempo aproximadamente de  $10^{-15}$  s según el principio de Frank-Condon.<sup>17</sup> Debido a que no se produce un cambio en la multiplicidad del estado, esta transición está permitida por el espín, de forma que, en ausencia de otros factores de simetría, la emisión fluorescente está permitida por lo que habitualmente se produce de manera rápida. Estas transiciones se caracterizan experimentalmente por el coeficiente de absorción molar  $\epsilon$ . Este proceso transcurre en un tiempo de aproximadamente  $10^{-15}$  s.

El fenómeno de la fluorescencia implica la emisión radiativa desde un estado excitado de igual multiplicidad que el estado inferior de la transición,  $S_1 \rightarrow S_0$ . Esto quiere decir que el retorno al estado fundamental está permitido por rotación porque no ocurre modificación en la multiplicidad de espín<sup>32</sup>. Las velocidades de emisión están en el rango de los nanosegundos y ocurre típicamente de moléculas aromáticas.

También existe otro fenómeno, y es que la molécula en el estado  $S_1$  pueden experimentar una conversión de rotación al primer estado triplete  $T_1$ . La conversión de  $S_1$  a  $T_1$  se llama cruce entre sistemas, en donde la transición de los estados excitados cambia de multiplicidad, por lo que al haber cambio de multiplicidad, la transición de  $T_1$  al estado fundamental singulete está prohibida y, como resultado, las constantes de velocidad para la emisión de triplete son varios órdenes de magnitud más pequeñas que las de fluorescencia, dicha emisión de  $T_1$  se denomina fosforescencia, y generalmente se desplaza a longitudes de onda más largas (menor energía) en relación con la fluorescencia. Las moléculas que contienen átomos pesados como el bromo y el yodo son frecuentemente fosforescentes,

debido a que los átomos pesados facilitan el cruce entre sistemas y, por lo tanto, mejoran los rendimientos cuánticos de fosforescencia.

Por el contrario, si la multiplicidad de espín del estado que emite es diferente a la del estado inferior se produce la fosforescencia. De este modo, en el proceso de fosforescencia el estado triplete de menor energía es poblado, a menudo por un cruce entre sistemas desde el estado  $S_1$ , y a continuación se puede observar la transición  $T_1 \rightarrow S_0$ , o la fosforescencia. Las transiciones al estado fundamental están prohibidas y las tasas de emisión son lentas ( $10^3$  a  $10^0 \text{ s}^{-1}$ ), por lo que la vida útil de la fosforescencia suele ser de milisegundos a segundos. Es así como la diferencia entre un fenómeno y otro es el tiempo de relajación. En la figura 1.16 se muestra un esquema en donde se puede observar la posición relativa de las bandas de absorción, fluorescencia y fosforescencia. De acuerdo con el diagrama de Jablonski, la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  es más energética que  $S_0 \rightarrow S_1$  debido a que la separación energética entre  $S_0$  y  $S_2$  es mayor que  $S_0$  y  $S_1$ , por lo tanto, la transición debida a  $S_0 \rightarrow S_2$  aparecerá a longitudes de onda menores que la debida a  $S_0 \rightarrow S_1$ . Para el caso de los procesos de emisión como la fluorescencia que corresponde a la transición  $S_1 \rightarrow S_0$ , sería de esperar que la transición fuera de la misma energía que la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ , sin embargo, existe un tipo de transiciones no radiativa que ocurre entre estados vibracionales de un mismo estado electrónico, este proceso se denomina relajación vibracional, y a temperatura ambiente, esta dispersión de energía se produce en un tiempo de  $10^{-12}$  s. Aunque este proceso es lento con respecto a la absorción, es más rápido con respecto al CI y CIS, por lo tanto, estos procesos provocan que las propiedades fluorescentes sean independientes de la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ , dicha disipación de la energía es la razón por la que el proceso de fluorescencia ocurre a longitudes de onda mayores. El proceso de la emisión fosforescente no está permitido por lo que habitualmente se produce de manera lenta y, por ende, con mayor disipación de energía y aparecerá a mayores longitudes de onda.

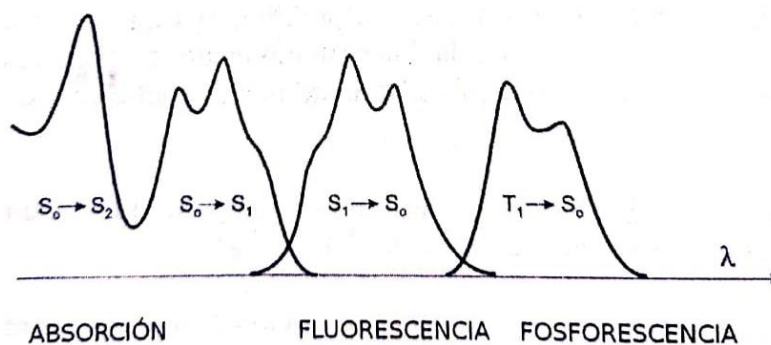


Figura 1.16. Posición relativa de las bandas de absorción, fluorescencia y fosforescencia.

Una de las ventajas de la fluorescencia es la detección de alta sensibilidad, por lo que se ha empleado la fluorescencia para construir espectros. Los datos espectrales de fluorescencia generalmente se presentan como espectros de emisión. Un espectro de emisión de fluorescencia es un gráfico de la intensidad de fluorescencia versus longitud de onda (nanómetros) o número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Los espectros de emisión varían ampliamente y dependen de la estructura química del fluoróforo y del disolvente en el que se encuentra. Los espectros de algunos compuestos, como el perileno, muestran una estructura significativa debido a los niveles de energía vibracional individuales del estado fundamental y los estados excitados.<sup>33</sup>

Otro aspecto importante para considerar sobre los espectros de emisión es que son independientes de la longitud de onda a la que se excite, es decir, que la fluorescencia se observa el mismo espectro de emisión de fluorescencia independientemente de la longitud de onda de excitación<sup>34</sup> ya que, aunque se excite con una energía excesiva, ésta se va a disipar de forma rápida, por lo que de estados vibratorios excitados más altos van a pasar rápidamente al estado excitado de menor energía  $S_1$ . Debido a esta rápida relajación, los espectros de emisión suelen ser independientes de la longitud de onda de excitación.



## 1.8 Espectrometría.

Existe un conjunto de técnicas de caracterización que se basan en la radiación electromagnética absorbida por un material. Se trata de la espectrometría de ultravioleta-visible (uv-vis), la cual nos proporciona información sobre la configuración electrónica de nuestro material y el tipo de transiciones presentes en nuestro material.

### 1.8.1 Espectrometría Ultravioleta-Visible.

Una de dichas técnicas es la espectrofotometría del ultravioleta-visible (UV-Vis), la cual utiliza radiación electromagnética en la región que corresponde a las transiciones que involucran a electrones de la capa de valencia se extiende por longitudes de onda que van desde 100 a 1000nm (regiones ultravioleta-visible e infrarroja cercana), sin embargo, la región ultravioleta cercano, de 200 a 400 nm, es la de interés, debido a que es práctico y eficaz en la determinación estructural de insaturación conjugada, aromaticidad o de ciertos grupos insaturados con pares de electrones libres (carbonilo, nitro, etc.). La radiación absorbida por las moléculas en la región del UV-Vis se dan debido a las transiciones electrónicas entre niveles de distintas energías por excitación y relajación. Las bandas de absorción presentes en la región de 400 hasta cerca de 800nm pertenecen a transiciones electrónicas de baja energía.<sup>35</sup>

Las moléculas con electrones absorben radiación en la región ultravioleta y el visible, provocando que los electrones sean excitados hacia niveles de antienlaces. Como ya se había mencionado, los electrones más accesibles, y por ende los más fáciles para excitar, son los que se encuentra en el nivel HOMO, por lo corresponderá a la mayor cantidad de fotones que puede absorber. La transición de la banda prohibida (HOMO a LUMO), es la que genera la mayor banda de absorción, por lo tanto, la obtención de la energía de band gap se puede con el espectro de UV-visible al identificar el despliegue de la banda con mayor intensidad.

Es así como la técnica de absorción y emisión de luz en la región UV-Visible se encuentran dentro de las técnicas de la espectroscopia electrónica. Es así como la

técnica de UV-Visible puede usar como una técnica fácil y directa para estimar con precisión la energía de banda prohibida de los materiales orgánicos con enlaces  $\pi$ -conjugados.<sup>30, 32, 36</sup>

Los electrones en los sistemas poliatómicos, esencialmente los electrones  $\delta$ ,  $\pi$  y  $n$  pueden ocupar OM enlazantes, antienlazantes o no enlazantes. De acuerdo con la notación OM, los electrones enlazantes se distinguen en electrones  $\delta$  o  $\pi$  si sus funciones de onda o densidades de carga son rotacionalmente simétricas con respecto o contienen un plano nodal a través del eje de valencia. Los electrones en los orbitales antienlazantes correspondientes están marcados con asteriscos y se indican como electrones  $\delta^*$  o  $\pi^*$ <sup>10</sup>, y finalmente los electrones no compartidos o no enlazados se denominan electrones  $n$ . Dependiendo del tipo de electrón la energía es diferente, según el aumento de la energía electrónica suele tener el siguiente orden:  $\delta < \pi < n < \delta^* < \pi^*$ . Estos últimos son estados muy excitados cerca del límite de ionización.

La transición de electrones de un OM a otro es expresada por una flecha. Normalmente las transiciones ocurren de los OM enlazantes o no enlazados a los OM no enlazantes vacíos. Las transiciones entre los orbitales  $\delta$  y  $\pi$  se excluyen por simetría, y las transiciones más usuales son  $\delta \rightarrow \delta^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \delta^*$ . Según la regla de selección, las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  prohibidas por simetría, es decir que son de baja probabilidad y esto se puede observar mediante el coeficiente de extinción molar, lo que da como resultado bandas de muy baja intensidad. En la figura 1.17 se representan las distribuciones energéticas de los OM y las transiciones electrónicas anteriormente explicadas. De acuerdo con dicho esquema, las transiciones siempre ocurren de los OM de menor energía a los de mayor energía, pero los orbitales más cercanos entre sí, serán los que necesiten una menor energía para que dicha transición pueda llevarse a cabo, mientras los OM más separados entre sí, necesitarán una mayor cantidad de energía.

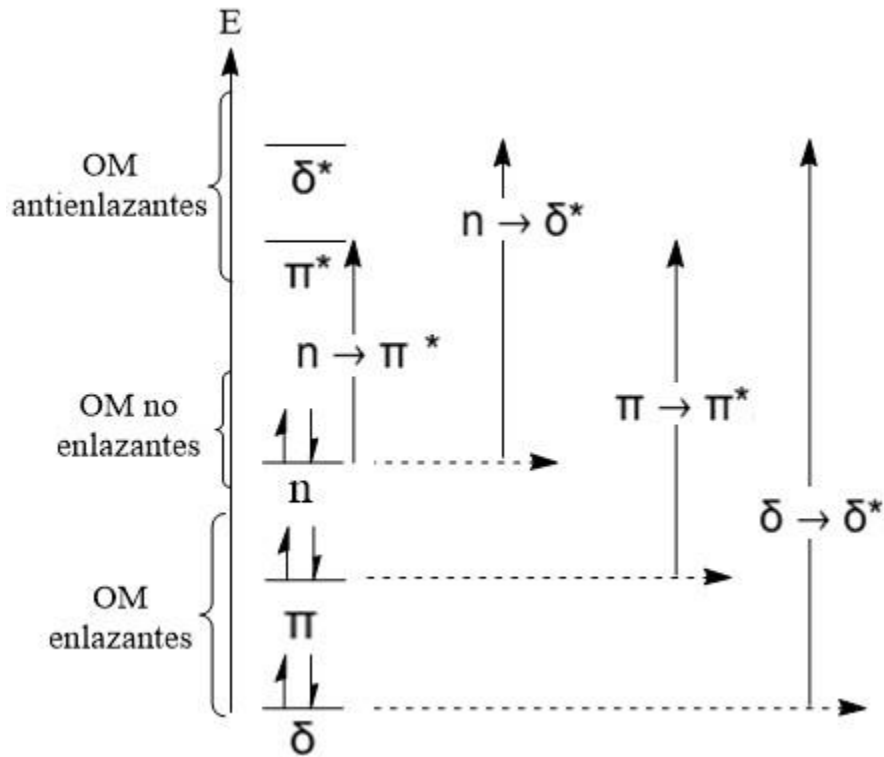


Figura 1.17. Representación de la distribución energética de los OM y las posibles transiciones electrónicas.

En la figura 1.18 se muestra una representación esquemática de los rangos de absorción para las transiciones, y como ya se había mencionado, las transiciones que requieren mayor energía para llevarse a cabo se observarán a longitudes de onda menores, mientras que las transiciones que necesitan menos energía serán observadas a mayores longitudes de onda.

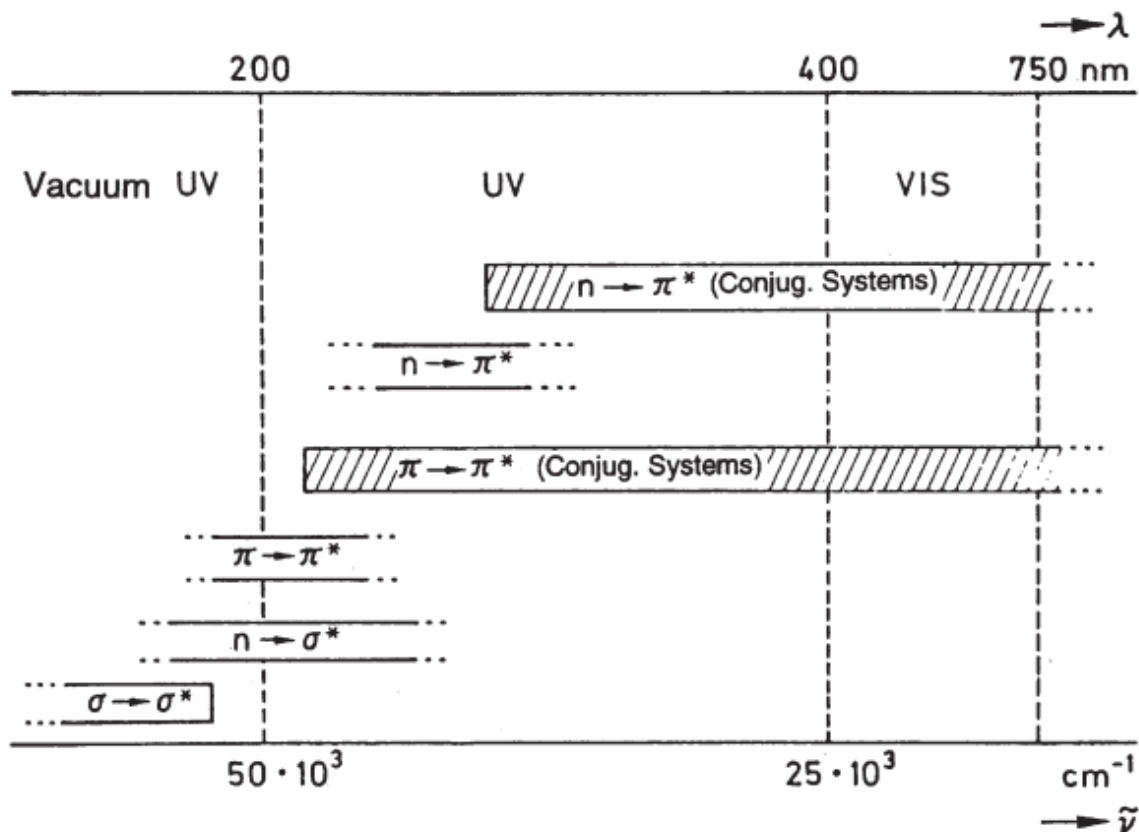


Figura 1.18. Rangos de absorción de diferentes transiciones electrónicas.

### 1.8.2 Método extrapolación directa del espectro UV-vis.

Del espectro de UV-vis se puede obtener la energía del band gap, mediante la relación de Planck–Einstein, como se muestra en la ecuación 1. Para ello se emplea la  $\lambda$  en nm,  $h$  la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz.

$$E_g = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \dots \text{ecuación 1}$$

En donde:

$E_g$ : representa la brecha de energía banda gap óptica (eV).

$h$ : constante de Planck ( $4.14 \times 10^{-15}$  eV·s).

$c$ : velocidad de la luz en el vacío ( $3 \times 10^{17}$  nm s<sup>-1</sup>).

$\lambda$ : Longitud de onda del primer estado energético (nm).

Se toma como  $\lambda$ , la longitud de onda donde la excitación comienza, ya que se trata de la transición al primer estado energético, se obtiene trazando una línea tangencial al inicio de la curva de absorción.<sup>37</sup>

### **1.8.3 Espectro de emisión.**

Del espectro de emisión se pueden obtener algunas características muy importantes de un fluorocromo como lo son el tiempo de vida de la fluorescencia y el rendimiento cuántico. El rendimiento cuántico es básicamente el número de fotones emitidos en relación con el número de fotones absorbidos, por lo que el valor del rendimiento nos puede proporcionar información sobre el fluorocromo, por ejemplo, las sustancias con los mayores rendimientos cuánticos, que se acercan a la unidad, como las rodaminas, muestran las emisiones más brillantes. El tiempo de vida de la fluorescencia determina el tiempo disponible para que el fluoróforo interactúe o se difunda en su entorno y, por lo tanto, la información disponible a partir de su emisión.

### **1.9 Desplazamiento de Stokes en solución.**

Cuando los electrones pasan del estado excitado al estado basal existe una pérdida de energía vibracional. Como consecuencia, el espectro de emisión es desplazado hacia longitudes de onda mayores respecto al espectro de excitación. A este desplazamiento se lo denomina corrimiento de Stokes. La distancia entre los picos de excitación y emisión de un fluoróforo depende de su estructura electrónica.

El desplazamiento de Stokes ocurre principalmente a que los fluoróforos generalmente decaen a niveles vibracionales elevados del estado fundamental (conversión interna), generando pérdidas de energía adicionales. Además de este efecto, los fluoróforos pueden exhibir desplazamientos Stokes debido a efectos del solvente, reacciones en el estado excitado, formación de complejos y por transferencia de energía.<sup>34</sup>

### **1.10 Rendimiento cuántico.**

La eficiencia con la que se mide que tan bien se reemite la luz es el rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\phi_F$ ), que corresponde a el número de fotones emitidos

( $\gamma$  emitidos) entre la de fotones absorbidos ( $\gamma$  absorbidos) a través de fluorescencia, es decir, la probabilidad de que el estado excitado sea desactivado mediante fluorescencia:

$$\phi_F = \frac{\gamma \text{ emitidos}}{\gamma \text{ absorbidos}} \dots (2)$$

Básicamente la información que nos proporciona este parámetro es sobre la fracción de moléculas excitadas que regresan a su estado basal debido a una reemisión de fotones de fluorescencia. Por lo que obtendremos información sobre las transiciones radiativas en un material como del tiempo de vida.

### 1.10.1 Tipo de transiciones en la fluorescencia.

Es importante resaltar que las transiciones que se observan en los espectros de fluorescencia no corresponden a transiciones del tipo  $\delta^* \rightarrow \delta$ , debido a que longitudes de onda inferiores a 250 nm, tienen energías capaces de romper alguno de los enlaces de la molécula que se excita, por lo tanto, no podría observarse el fenómeno de emisión. Por esta razón, este tipo de fluorescencia queda confinada a las transiciones menos energéticas como son  $\pi^* \rightarrow \pi$  y  $\pi^* \rightarrow n$ . La fluorescencia se relaciona más con el estado  $\pi$ ,  $\pi^*$  porque tales estados excitados manifiestan tiempos de vida relativamente cortos y porque es menos probable que tengan lugar los procesos de desactivación que compiten con la fluorescencia.

### 1.10.2 Determinación del rendimiento cuántico.

El rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\phi_F$ ) se puede medir utilizando dos métodos: el método absoluto y el método relativo. Las mediciones de  $\phi_F$  relativas se obtienen mediante el método comparativo. Aquí, el  $\phi_F$  de una muestra se calcula comparando su intensidad de fluorescencia con otra muestra de  $\phi_F$  conocida, es decir, mediante un estándar. A diferencia de las mediciones de rendimiento cuántico absoluto, que requieren una esfera integradora, el método relativo utiliza espectrómetros de fluorescencia convencionales con un soporte de celda única estándar. Sin embargo, el método relativo requiere conocimiento de la absorbancia tanto de la referencia como de la muestra.

Por lo tanto, es habitual medir el espectro de emisión de fluorescencia y comparar su intensidad integrada con la misma cantidad para un sistema de referencia con un rendimiento cuántico conocido. Una técnica empleada para conocer el rendimiento cuántico de una sustancia problema es mediante la comparación de un estándar con la de una sustancia fotoluminiscente en solución. El rendimiento cuántico puede ser calculado mediante la ecuación 3 <sup>38</sup>:

$$\phi_m = \phi_s \frac{F_m A_s n_m^2}{F_s A_m n_s^2} \dots (3)$$

Donde  $\phi_f^i$  es el rendimiento cuántico fotoluminiscente del compuesto que se quiere conocer,  $\phi_s^i$  es el rendimiento cuántico del estándar,  $F_s$  y  $F_m$  son las intensidades integradas de los espectros del estándar y la muestra, respectivamente.  $A_s$  es la absorción en solución del estándar y  $A_m$  es la absorción en solución de la muestra,  $n_m^2$  y  $n_s^2$  corresponden a los índices de refracción de la muestra y la solución de referencia <sup>38</sup>. El principio fundamental del método comparativo es que se puede suponer que dos soluciones (es decir, la referencia y la muestra de prueba) con absorbancia idéntica en la longitud de onda de excitación absorben el mismo número de fotones. Por lo tanto, siempre que las condiciones experimentales sigan siendo las mismas, la relación de las intensidades de fluorescencia integradas de las dos soluciones se puede relacionar con la relación de los valores de  $\phi_f$ .

La ecuación 4 puede ser simplificada si se combinan los términos de  $F_s$  con  $A_m$ , y los términos  $F_m$  y  $A_s$  ya que su relación es igual al gradiente de la línea de calibración producida al graficar la intensidad de fluorescencia integrada frente a la absorbancia de la solución. De este modo se obtiene la ecuación donde es el valor de la pendiente obtenida de los gráficos de intensidad de fluorescencia integrada frente a la absorbancia <sup>39</sup>:

$$\phi_f^i = \phi_s \frac{m_m n_m^2}{m_s n_s^2} \dots (4)$$

Para este método se debe de escoger un estándar adecuado y se debe de asegurar que absorba y emita en el rango de longitud de onda de la muestra a investigar.

Existe una gran variedad de estándares y algunos de ellos se enlistan en la tabla 1.10.

Tabla 1.10. *Diferentes estándares con sus respectivos disolventes, su longitud de onda de absorción ( $\lambda_{exc}$ ), longitud de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ ) y el rendimiento cuántico de fluorescencia.*

<b>Estándar</b>	<b>Disolvente</b>	<b><math>\lambda_{exc}</math> [nm]</b>	<b><math>\lambda_{em}</math> [nm]</b>	<b><math>\Phi</math></b>
Quinina	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	345	450	0.55
Fluoresceína	NaOH 0.1M	489	514	0.92
Rodamina 6-G	Etanol	529	554	0.95
Rodamina D	Etanol	555	580	0.70

Es importante que el compuesto estándar debe especificar el solvente, pH, concentración, temperatura y rango de longitud de onda de excitación que se puede usar <sup>36</sup>.



## Capítulo II

### Justificación del trabajo

---

---

El cambio climático es una de las grandes y más crecientes problemáticas de los últimos tiempos. El continuo uso de combustibles fósiles como única y principal fuente de energía, ha provocado graves estragos en nuestra sociedad que afecta desde el medio ambiente hasta aspectos socioeconómicos. Por lo tanto, la búsqueda de obtención de energía de una manera más sostenible ha sido una de las principales tareas. La obtención de energía eléctrica mediante energía solar, es decir, mediante un recurso renovable, se ha convertido en un componente esencial de la futura producción mundial de energía. Por décadas el principal componente de la capa activa de las celdas solares se ha tratado de los semiconductores inorgánicos, tales como el silicio. Sin embargo, los semiconductores inorgánicos no suponen una solución satisfactoria a dicho problema, por lo que se ha optado en buscar otras alternativas. En los últimos años los semiconductores orgánicos han despertado un gran interés como una mejor alternativa a los semiconductores inorgánicos, por lo que se ha comenzado a investigar y desarrollar nuevos materiales orgánicos. Para esto, se han buscado moléculas que cuenten con ciertas características atractivas para lograr dicho cometido.

La molécula de IDT ha resultado sumamente atractiva debido a su estructura rígida, coplanaridad y un carácter donador, razones por las que ha provocado que sea utilizada para desarrollar una gran variedad de semiconductores orgánicos. Para mejorar su capacidad de donación de electrones y la longitud de conjugación del núcleo del anillo fusionado, se han implementado distintas estrategias y entre ellas se encuentra la de formar arquitecturas moleculares aceptor-donador y esto se logra expandiendo el sistema por los extremos del IDT.

En el presente trabajo, se busca insertar una unidad receptora, con el fin de optimizar las propiedades eléctricas y semiconductoras de nuestro material. Para lograr dicho cometido, se plantea la inserción de un derivado de carbazol (CB) por

medio de la reacción de acoplamiento C-C de tipo Suzuki, debido a que dicha reacción ofrece atractivas condiciones de reacción que pudieron llevarse a cabo en el laboratorio de nanopelículas del instituto de ciencias nucleares.

Se espera que el comportamiento del IDT-CB sea de un material semiconductor, y que sus propiedades fotofísicas sean óptimas para que, en algún momento, dicho compuesto sea incorporado a la enorme lista de materiales semiconductores orgánicos con el que se busca dar una solución a los problemas ya mencionados.

## Capítulo III

### Hipótesis

---

---

#### 3.1 Hipótesis.

Si las moléculas altamente conjugadas presentan propiedades semiconductoras, incorporar un grupo carbazol al IDT mediante una reacción de Suzuki provocará que la absorción de la longitud de onda se aproxime a longitudes de ondas mayores, por lo tanto, la energía del band gap disminuirá, aumentando sus propiedades semiconductoras.

# Capítulo IV

## Objetivos

---

---

### 4.1 Objetivo general.

Diseñar, sintetizar y caracterizar un compuesto semiconductor orgánico que sea un candidato para su incorporación a una celda solar fotovoltaica.

### 4.2 Objetivo particular.

Realizar la síntesis de un compuesto semiconductor utilizando como molécula núcleo un derivado de indacenoditiofeno y como sustituyentes derivados de carbazol, la cual tendrá la función de ser una molécula donadora de electrones.

Realizar la caracterización del compuesto obtenido mediante FTIR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y DEPT-135.

Realizar el estudio de propiedades fotofísicas los compuestos sintetizados para determinar sus propiedades semiconductoras mediante espectrofotometría de UV-vis y de fluorescencia.

Determinar el rendimiento cuántico de la molécula sintetizada.

Obtener el valor de la energía de band gap óptico.

# Capítulo V

## Desarrollo experimental

---

---

### 5.1 Material y equipo.

Espectroscopía IR: espectrofotómetro Spectrum Two de Perkin Elmer

Propiedades ópticas (espectro UV-Visible): Espectrofotómetro Lamda 35 de Perkin Elmer.

Propiedades ópticas (fluorímetro): Fluorímetro LS-55. Fluorescence Spectrometer de Perkin Elmer.

### 5.2 Compuestos utilizados.

Los reactivos utilizados para el presente trabajo es la molécula 2, 7- dibromo- 4, 4, 9, 9- tetrakis (4- hexilfenil) - 4, 9- dihidro- s- indaceno [1, 2- B: 5, 6- b ' ] ditiofeno, denominada como IDT y 9-fenil-9H-carbazol (figura 1.5) el cual será abreviado como CB.

Tabla 5.1. *Compuestos utilizados para la síntesis del IDT-CB.*

Compuesto	Masa molar [g/mol]
IDT	1065.21
CB	289.14
Pd[P(Ph <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	1155.56
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.2

### 5.3 Síntesis de IDT-CB.

Se pesaron 250.3 mg (0.235 mmol, 1 equivalente) de IDT-Br, 154.6 mg (0.535 mmol, 2.2 equivalentes) de CB-B, 82.8 mg (0.072 mmol, 0.3 equivalentes) de el catalizador

de paladio y 83.2 mg (0.602 mmol, 2.5 equivalentes) de carbonato de potasio, y se agregaron a un matraz bola totalmente hermético. Se dejó un día a vacío con el fin de tener un medio lo más seco posible. Posteriormente se adaptó un sistema de reflujo totalmente sellado en atmósfera inerte de argón, y a la mezcla de reacción se le agregó gota a gota 18 mL de tolueno y 0.2 mL de agua. Dicha mezcla se dejó a reflujo con agitación constante durante 24 horas. En la Figura 7, se muestra el sistema que se montó durante la reacción.

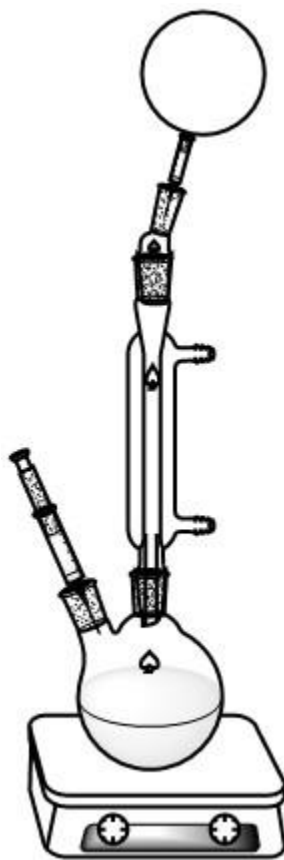


Figura 5.1. Esquema del sistema montado para la reacción de Suzuki.

Una vez terminado dicho periodo, se realizó la extracción del producto con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (tres veces), y posteriormente se lavó la fase orgánica con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna de sílice, con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### **5.4 Rendimiento cuántico fluorescencia.**

El rendimiento cuántico de fluorescencia para el IDT-CB fue obtenido mediante el método relativo y para ello se prepararon 6 disoluciones del estándar de fluoresceína ( $1 \times 10^{-7}$  M –  $6 \times 10^{-7}$  M) en una disolución 0.1 M de NaOH y 6 disoluciones del IDT-CB ( $1 \times 10^{-7}$  M –  $6 \times 10^{-7}$  M) en cloroformo. Las condiciones de temperatura, presión y equipo en el que se midieron fueran las mismas. Se realizaron el barrido para la obtención del espectro de absorción y posteriormente se realizó las mediciones para obtener el espectro de emisión con una longitud de excitación de 441 nm.

# Capítulo VI

## Análisis y discusión de los resultados

### 6.1 Síntesis del IDT-CB.

La reacción llevada a cabo para sintetizar el IDT-CB se puede observar en la figura 4.1. Se obtuvo un rendimiento del 42.4%.

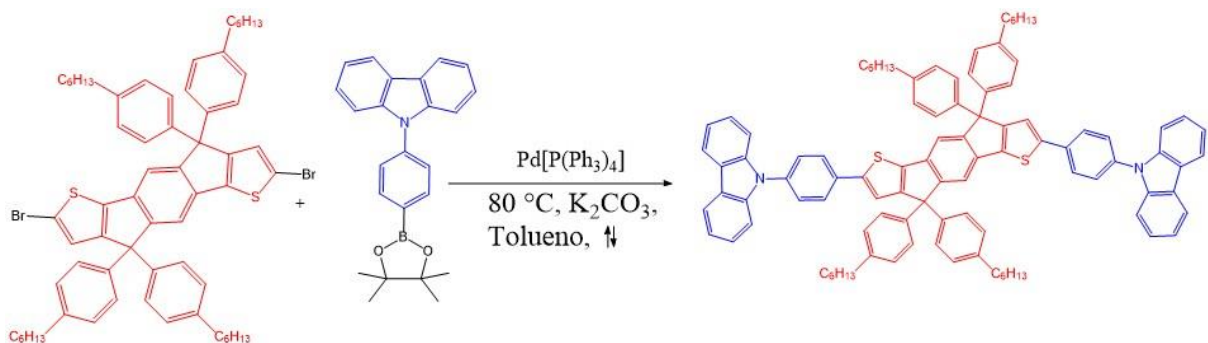


Figura 6.1. Reacción de acoplamiento efectuada.

#### 6.1.1 Ruta de síntesis del IDT-CB.

En la figura 6.2 se muestra el ciclo catalítico de la reacción de Suzuki que se efectuó para la síntesis del compuesto IDT-CB. Posteriormente se revisará de manera más exhaustiva el mecanismo de reacción de dicha reacción.



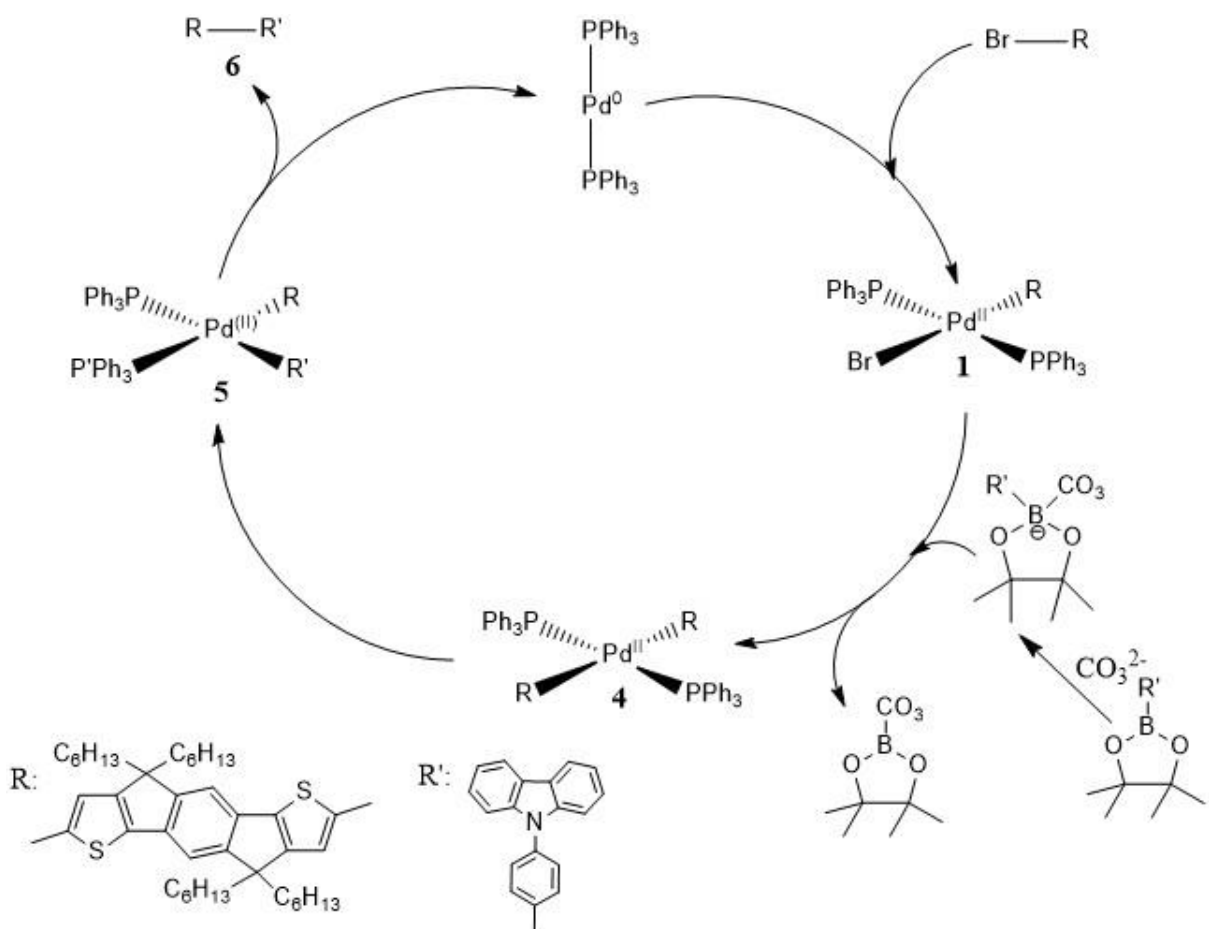


Figura 6.2. Ciclo catalítico de Suzuki para la síntesis del IDT-CB.

En la figura 6.2 se muestra de manera general el ciclo catalítico de la síntesis del IDT-CB, que consiste en la reacción de Suzuki, durante dicho ciclo existe diferentes etapas determinantes en la reacción y que pueden regir el rendimiento de la reacción, por lo tanto, es importante revisar el mecanismo de dicha reacción para identificar dichas etapas determinantes.

La primera reacción que ocurre es la de la disociación de 2 ligandos de trifenilfosfina del complejo metálico, como se muestra en la figura 6.3. Dicha disociación consiste en que sucesivamente se aparta un ligando del metal llevándose su par de electrones y dejando vacío un orbital híbrido  $sp^3$  en el metal, por tanto, este proceso no cambia el estado de oxidación del metal, pero cambia el conteo de electrones.

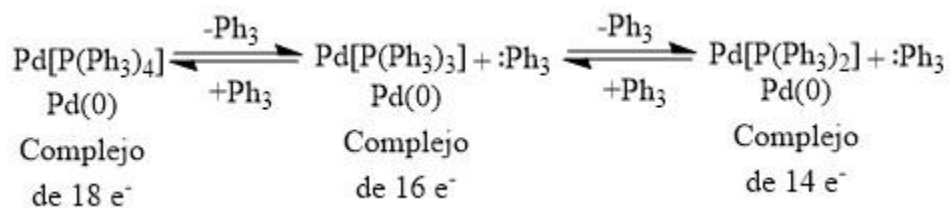


Figura 6.3. Proceso de disociación de la trifenilfosfina del complejo de paladio.

La especie Pd [P (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> es altamente reactiva para el proceso de adición oxidativa, debido a que se encuentra coordinadamente insaturado y tiene una densidad electrónica no enlazante disponible para la formación de nuevos enlaces. Con lo anterior considerado el rol del catalizador y sus ligandos tiene un impacto en el rendimiento de la reacción, si se utiliza un complejo de paladio que se necesite disociar se podría buscar alternativas donde los ligandos sean más voluminosos ya que entre más voluminoso es más sencillo que la reacción de disociación se lleve a cabo y con ello que el complejo de paladio sea más reactivo. También la búsqueda de alternativas de complejos de paladio con diferente geometría, como puede ser octaédrica o utilizando otro complejo de níquel, pueden ser opciones que tengan como fin de aumentar la eficiencia de la reacción.

Posteriormente se lleva a cabo la etapa de adición oxidativa, este proceso se puede explicar de la siguiente forma: el enlace C—Br del IDT tiene un orbital molecular de enlace ocupado por los dos electrones que conforman el enlace y un orbital molecular de antienlace desocupado de mayor energía. Los electrones que se encuentran en el orbital molecular de enlace pueden donar densidad electrónica a los orbitales híbridos del metal (orbitales híbridos desocupados debido a la disociación previa de los ligandos), por lo que se comienza a dar una superposición electrónica entre el enlace C—Br y el orbital híbrido del paladio, por lo tanto, se dona densidad electrónica de dicho enlace hacia el metal. Al mismo tiempo, un orbital d lleno del metal dona electrones a un OM de antienlace del C—Br debido a que se traslapa los orbitales d llenos del metal con los orbitales moleculares de antienlace del enlace C—Br. Esta interacción electrónica provocará que el orbital molecular de antienlace del carbono sea poblado por los electrones que conformaban el enlace C—Br, por lo tanto, el enlace C—Br se debilita y finalmente se rompe. Para formar el enlace

Pd—Br, un par de electrones del orbital d lleno del paladio son transferidos al orbital de antienlace del bromo. Dicho proceso, es un proceso concertado y se puede observar en la figura 6.4.

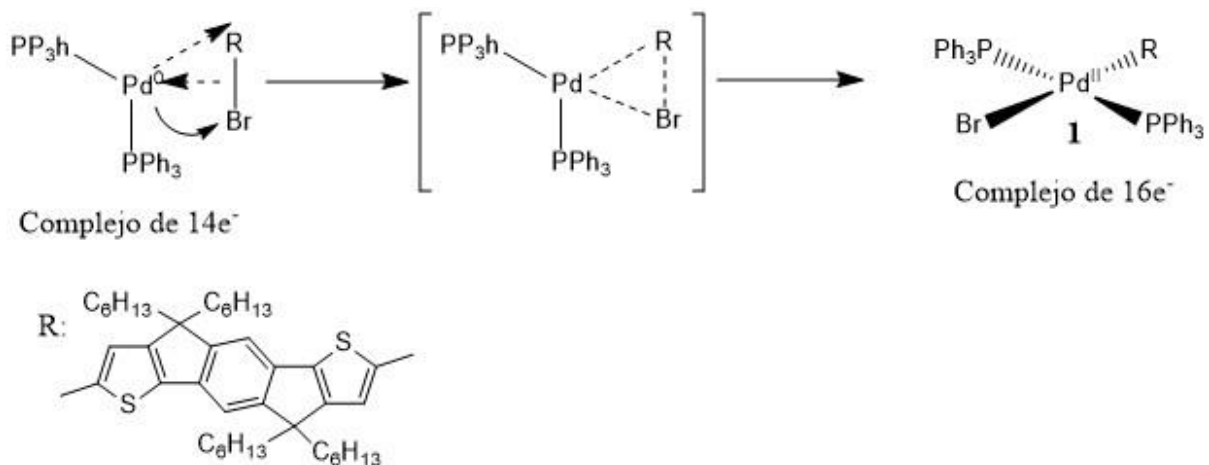


Figura 6.4. Adición oxidativa del IDT sobre  $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph}_3)_2]$ .

Una vez formado el complejo *trans*- $\text{Pd}[\text{RBr}(\text{PPh}_3)_2]$  (producto 1 de la figura 6.4) producto de la adición oxidativa, in situ se genera una sustitución del ligando entre dicho complejo y la base carbonato (corresponde al compuesto 2) que se encuentra en el medio como se puede observar en la figura 6.5. De igual modo se genera la formación la especie cuaternaria del boro (corresponde al compuesto 3) con el carbonato, esto con el fin de aumentar el carácter nucleófilo del grupo orgánico en el átomo del boro. Este proceso es un paso determinante en el que depende la cantidad y el tipo de base empleada, por lo que este parámetro es una de las razones en la obtención de un rendimiento de reacción del 42.4%.

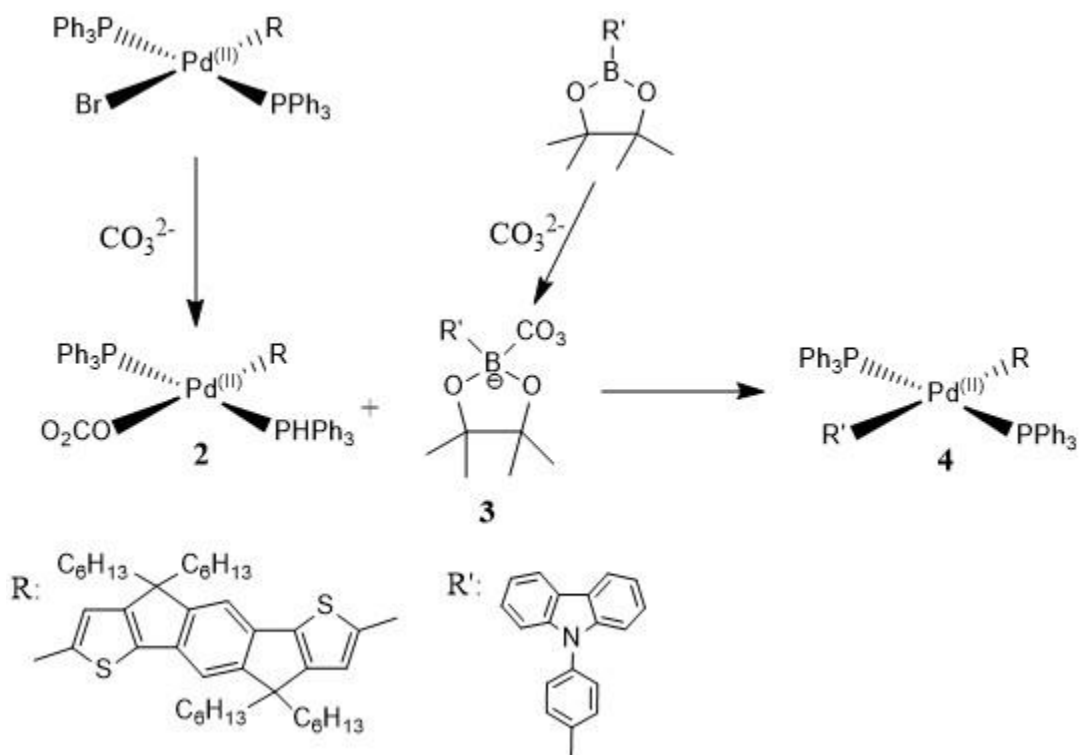


Figura 6.5. Transmetalación entre el compuesto *trans*-Pd[RBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y el compuesto organoborano.

El siguiente proceso que ocurre es la eliminación reductiva, sin embargo, dicha reacción tiene lugar con el complejo *cis*-Pd[RBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], por lo tanto, el complejo tendrá que pasar por un proceso de isomerización como se observa en la figura 6.6. Es importante mencionar que el complejo debe de estar en *cis* para que el producto de interés se elimine más fácilmente, debido a interacciones entre el anillo aromático del CB y el heterociclo del IDT.

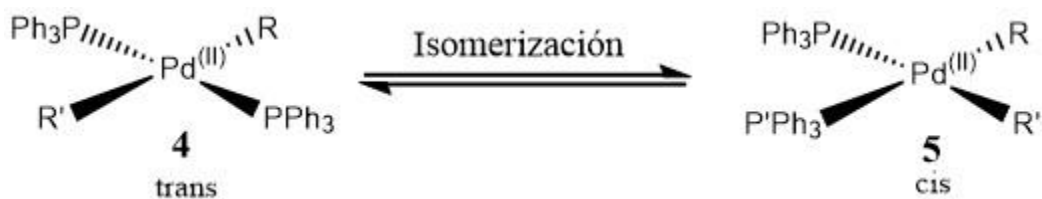


Figura 6.6. Isomerización del complejo *trans*-Pd[RBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] al complejo *cis*-Pd[RBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

El paso final de la reacción consiste en una eliminación reductiva, en donde las interacciones orbitales involucradas son las mismas, sólo que al revés. El carbono del heterociclo del IDT y el carbono del anillo aromático del CB, comenzarán a interactuar con los orbitales sigma de enlace que son de menor energía, por lo que los enlaces con el paladio se romperán, los electrones del metal regresarán a los orbitales d y los ligandos formarán su enlace como se muestra en la figura 6.7. El proceso de eliminación reductiva ocurre por medio de un mecanismo concertado, similar a la adición oxidativa.

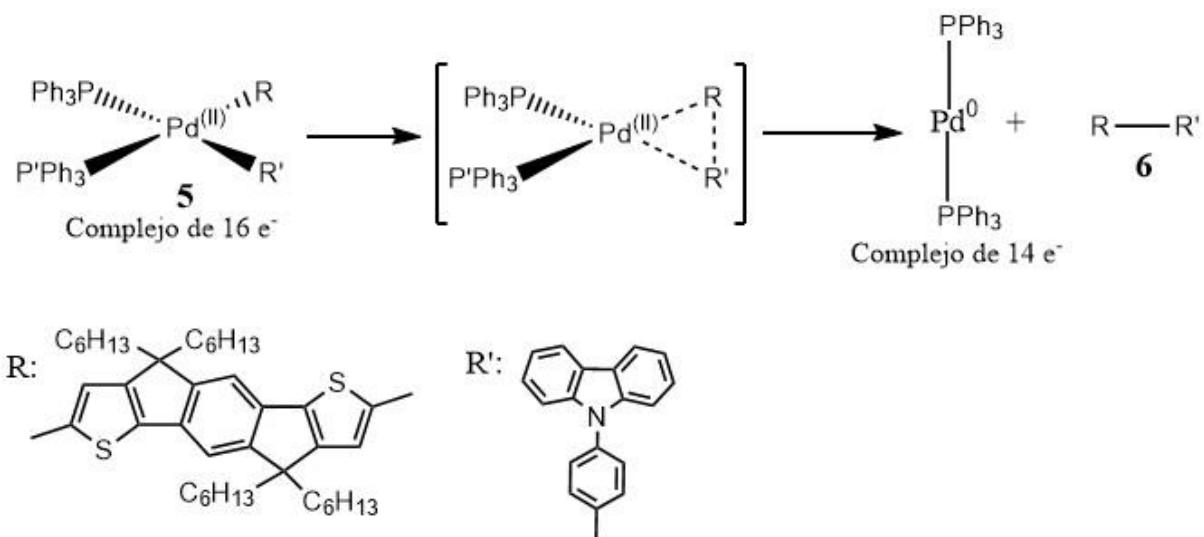


Figura 6.7. Eliminación reductiva IDT-CB del Pd[P(Ph<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

## 6.2 Caracterización mediante espectroscopía infrarroja.

A continuación, se muestran tres espectros infrarrojos correspondientes a los reactantes de la reacción de Suzuki. El espectro de la figura 6.8 es el que corresponde al compuesto IDT-Br, el espectro de la figura 6.9 es del compuesto CB y finalmente, el compuesto en la figura 1.10 a la base K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

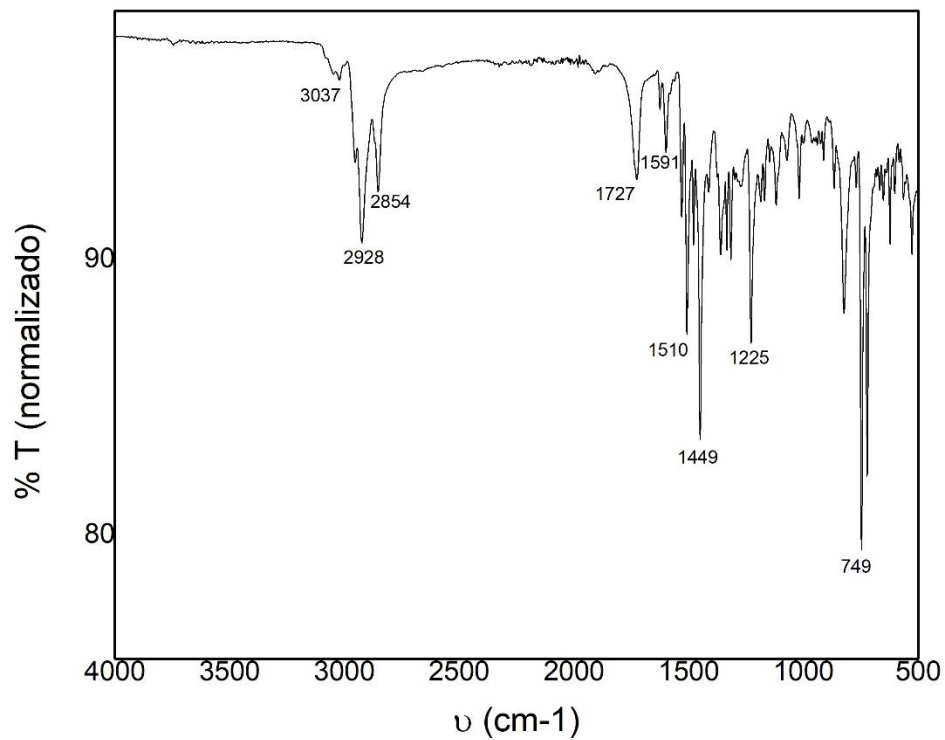


Figura 6.8. Espectro infrarrojo del IDT-Br.

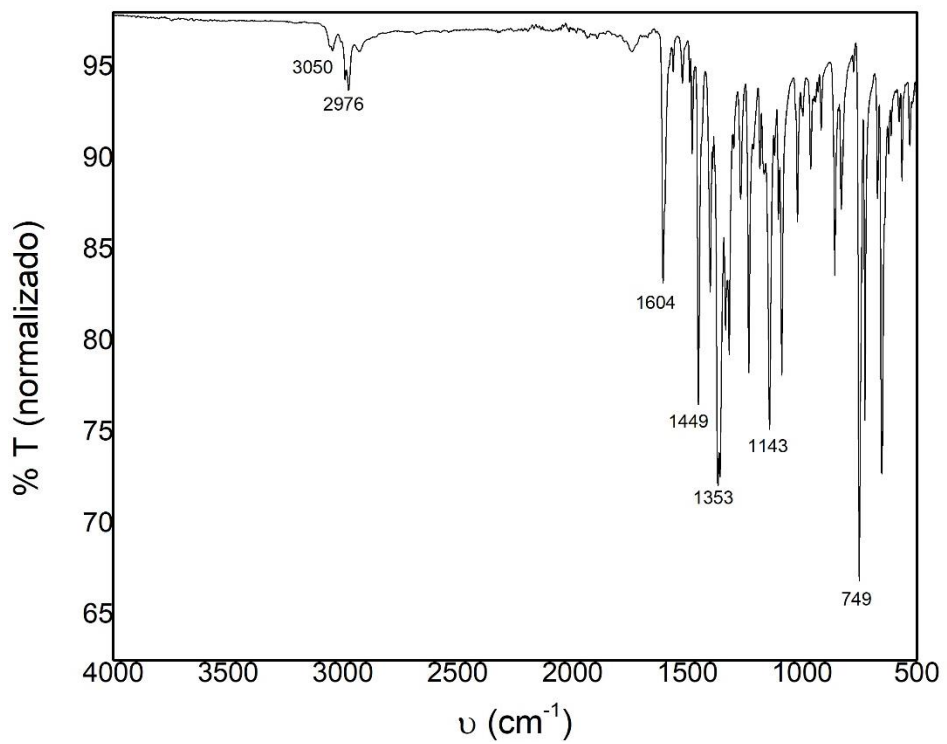


Figura 6.9. Espectro infrarrojo del CB-B.

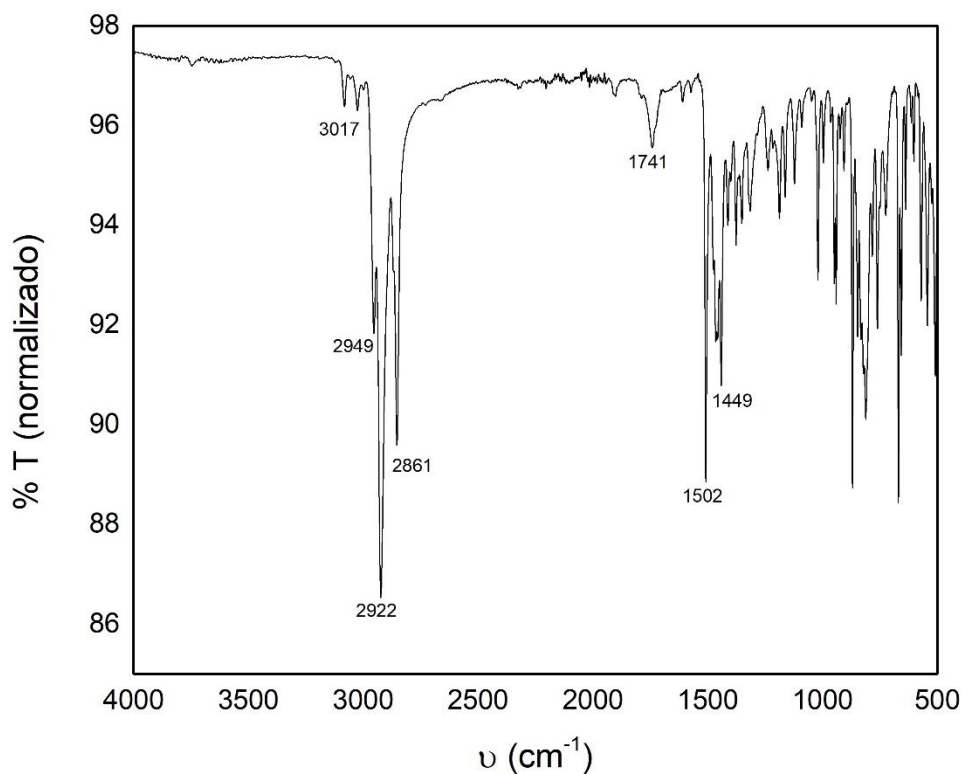


Figura 6.10. Espectro infrarrojo del  $K_2CO_3$ .

El espectro de IDT-Br se muestra dos señales  $\sim 2928\text{ cm}^{-1}$  y en  $\sim 2854\text{ cm}^{-1}$  las cuales corresponden a tensiones  $C(sp^3)\text{-H}$  debidas a la cadena alifática de la unidad del IDT, la primera correspondiendo a los  $CH_3$  y la segunda a los  $CH_2$ . Por arriba de los  $3000\text{ cm}^{-1}$ , se encuentra una señal cercana a los  $3037\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a la tensión  $C(sp^2)\text{-H}$  de los anillos aromáticos de la unidad IDT. Las siguientes señales características en  $1727\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1449\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las tensiones  $C=C$  de los fragmentos aromáticos. La señal  $1225\text{ cm}^{-1}$  podría deberse a la vibración de  $C\text{-S}$ .

El espectro IR del CB-B muestra dos primeras señales muy débiles en  $3050\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la tensión  $C(sp^2)\text{-H}$  de los anillos aromáticos, y la señal en  $2976\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los metilos. Las señales en  $1604\text{ cm}^{-1}$  y  $1449\text{ cm}^{-1}$  son debidas a la tensión de los dobles enlaces aromáticos  $C=C$ . Por último, la señal  $1353\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la flexión  $C\text{-O}$  y la señal  $1143\text{ cm}^{-1}$  a la flexión  $C\text{-N}$ , ambas señales se pueden diferenciar debido a la diferencia de polaridades en ambos enlaces. Al

ser más polar el enlace C—O, la señal se verá desplazada a número de onda más altos que la señal debida a el enlace C—N.

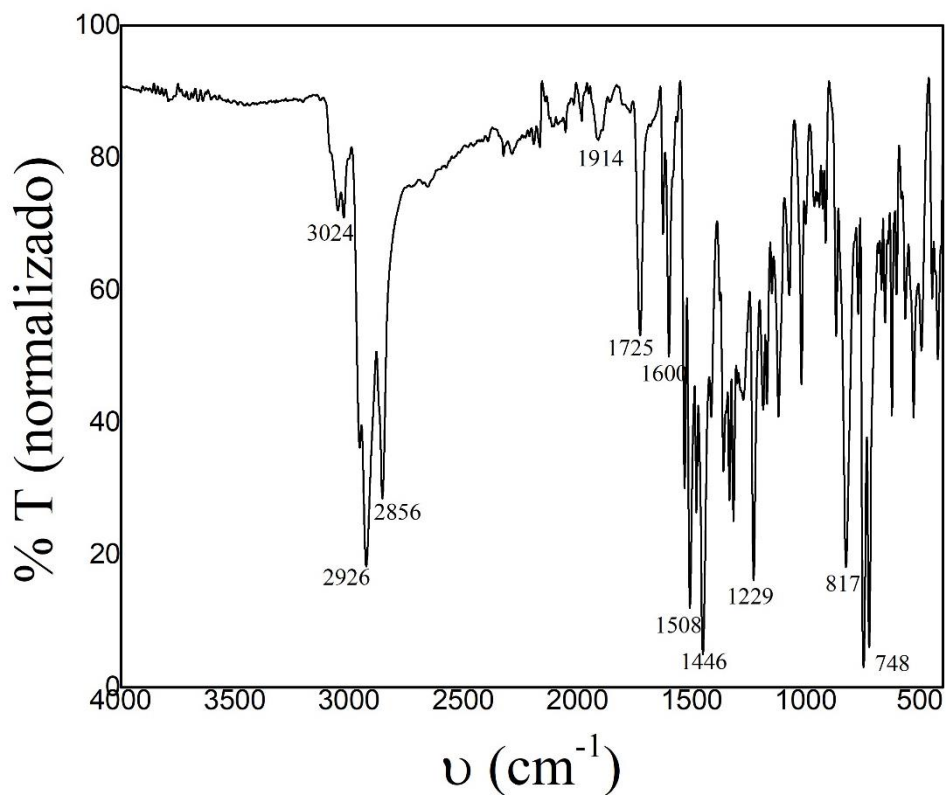


Figura 6.11. Espectro infrarrojo del IDT-CB.

En la figura 6.11 se muestra el espectro IR del IDT-CB. Comparando los espectros IR de los reactivos mostrados anteriormente, podemos observar que las señales descritas anteriormente se conservan, por lo que fue posible obtener el compuesto deseado.



## 6.3 Caracterización mediante espectroscopia de resonancia magnética $^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}$ .

### 6.3.1 Espectroscopia de resonancia magnética $^1\text{H}$ .

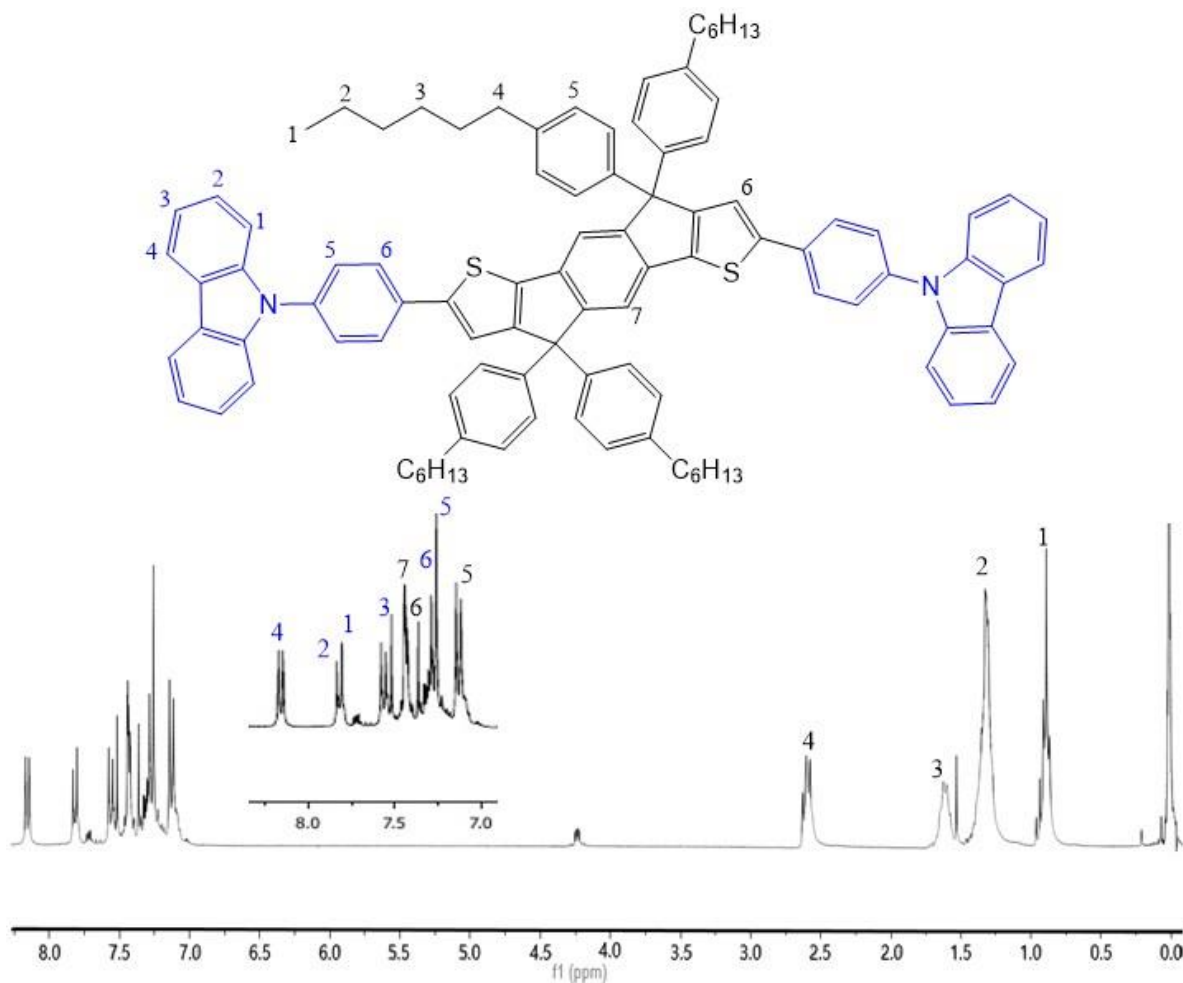


Figura 6.12. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del IDT-CB.

En la figura 6.12 se muestra el espectro de resonancia del IDT-CB. El primer grupo de señales corresponde a la parte alifática del IDT:  $\delta = 0.8$  ( $-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.3$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $\delta = 1.6$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $\delta = 2.5$  (fenilo- $\text{CH}_2-$ ).

El siguiente grupo de señales se encuentran dentro de la zona de hidrógenos aromáticos. La señal en 7.1 ppm, que se encuentra marcando con el número 5 en color negro, corresponde a los protones de la cadena lateral del fenilo los cuales se ven menos desplazados de las posiciones normales de los protones aromáticos

debido a que los sustituyentes que tienen no modifican de manera notable el desplazamiento. Marcada con los números 6 y 5 en color azul, se encuentra una señal en 7.27 ppm la cual es debida al anillo aromático de la unidad de carbazol, dicha señal se ve más desplazada que la anterior debido a que está unida a un fragmento de carbazol el cual es un sistema  $\pi$ -deficiente, pero en posición para está unido al fragmento de tiofeno, el cual es un sistema  $\pi$ -aceptor, por lo que los protones no se ven demasiado desprotegidos. En 7.35 ppm, marcado con el número 6 en color negro, se observa un singulete el cual se atribuye al protón del fragmento de tiofeno que aparece en la zona aromática, y esto es consistente con el comportamiento aromático del tiofeno y que al ser un sistema  $\pi$ -excedente el protón no está tan desprotegido para aparecer a mayores desplazamientos.

El siguiente grupo de señales corresponde a protones del fragmento del carbazol, la señal observada en marcada con el número 4 en azul, corresponde al protón del sistema 9H-carbazol, el cual aparece desplazado hasta 8.2 ppm debido a efectos de resonancia, como se puede apreciar en la figura 6.13, dicho protón es el más desprotegido debido a que al introducirse el par libre del nitrógeno, la carga negativa no se concentra en el carbono en la posición meta al nitrógeno.

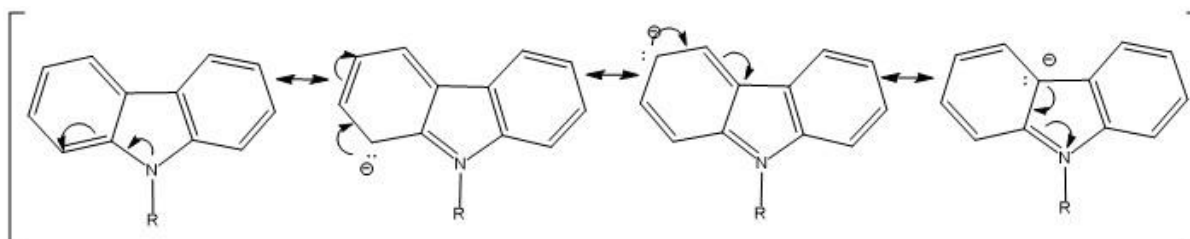


Figura 6.13. Estructura resonante del 9H-carbazol.

### 6.3.1 Espectroscopia de resonancia magnética $^{13}\text{C}$ .

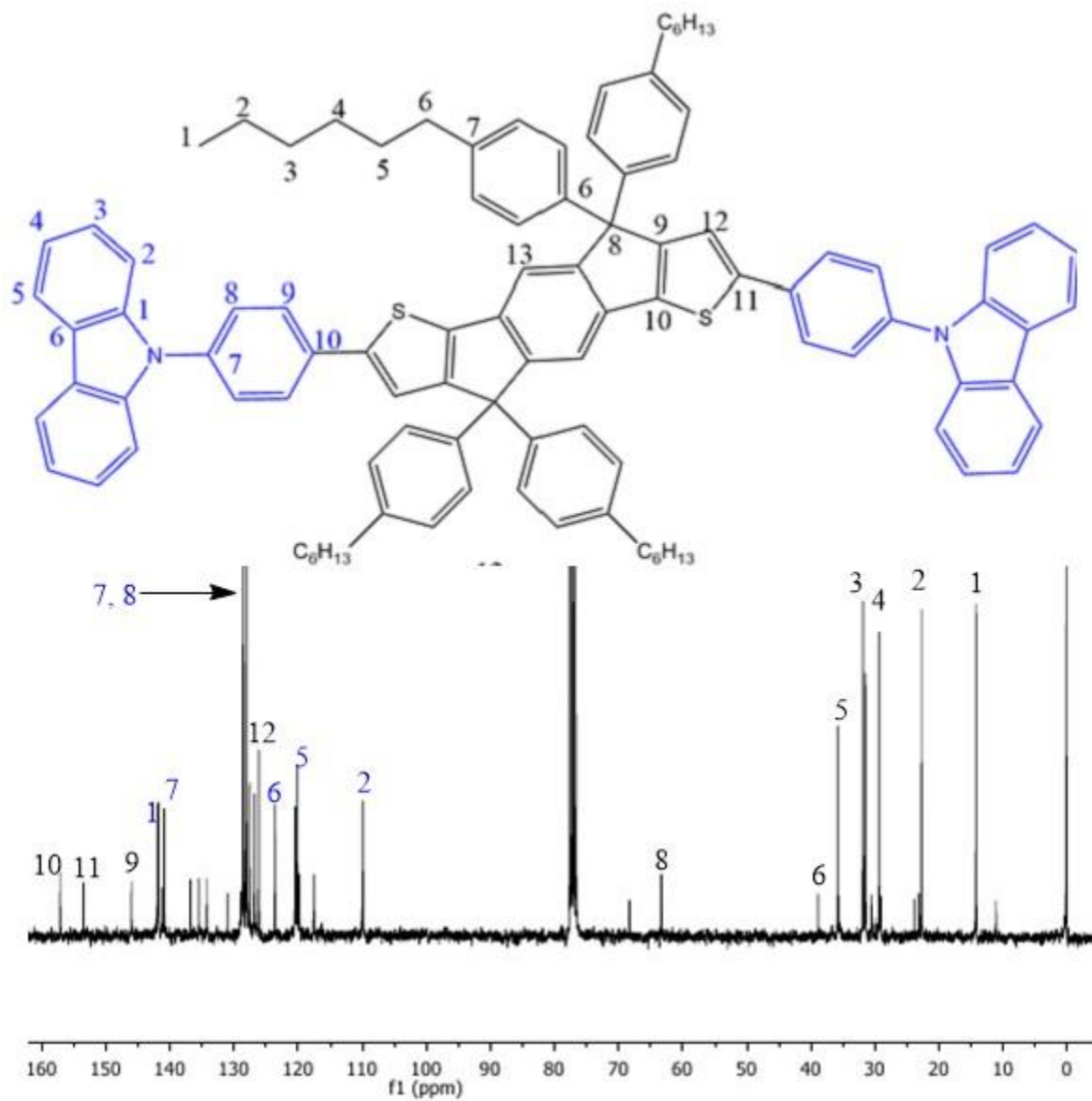


Figura 6.14. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del IDT-CB.

El primer grupo de señales corresponde al fragmento aromático del IDT, los cuales se encuentran numerados del 1 al 6 en color negro en la figura 6.12. La señal en 63.5 ppm corresponde al carbono marcado con el número 8 en color negro, debido a que dicho carbono cuaternario se encuentra unido a 4 sustituyentes aromáticos que provoca que esté desprotegido y aparezca a desplazamientos muy altos. El siguiente grupo de señales son carbonos en la zona aromática. Algunas señales en

dicha zona se encuentran traslapadas, sin embargo, se asignaron las señales considerando los grupos a los que se encuentran unidos. Las señales 146, 154.8 y 157 ppm, marcadas con los números 10, 11 y 9 respectivamente, corresponden a los carbonos cuaternarios del fragmento de tiofeno, los cuales se encuentran desprotegidos ya que, aunque sea un sistema  $\pi$ -excedente, los anillos aromáticos a los que se encuentran unidos retiran densidad electrónica. Hay algunas señales que no pudieron ser identificadas, por lo que podría corresponder a impurezas dentro de la muestra.

#### **6.3.1.1 Espectroscopia DEPT-135 $^{13}\text{C}$ .**

En la figura 6.15 se muestra el espectro DEPT-135 (a) y el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (b). El espectro DEPT-135 muestra las mismas señales que el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  únicamente de los grupos CH y CH<sub>3</sub> y opuesto los grupos CH<sub>2</sub>. Dicho espectro nos permite comparar con el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ . De dicha comparación podemos tener más claridad en la zona aromática, debido a que las señales que no aparezcan en el espectro DEPT, pero sí en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  se consideran como carbonos cuaternarios. Los carbonos que aparezcan en la zona aromática, únicamente pueden corresponder a CH. De este modo se asignaron las señales en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  y considerando el desplazamiento químico.

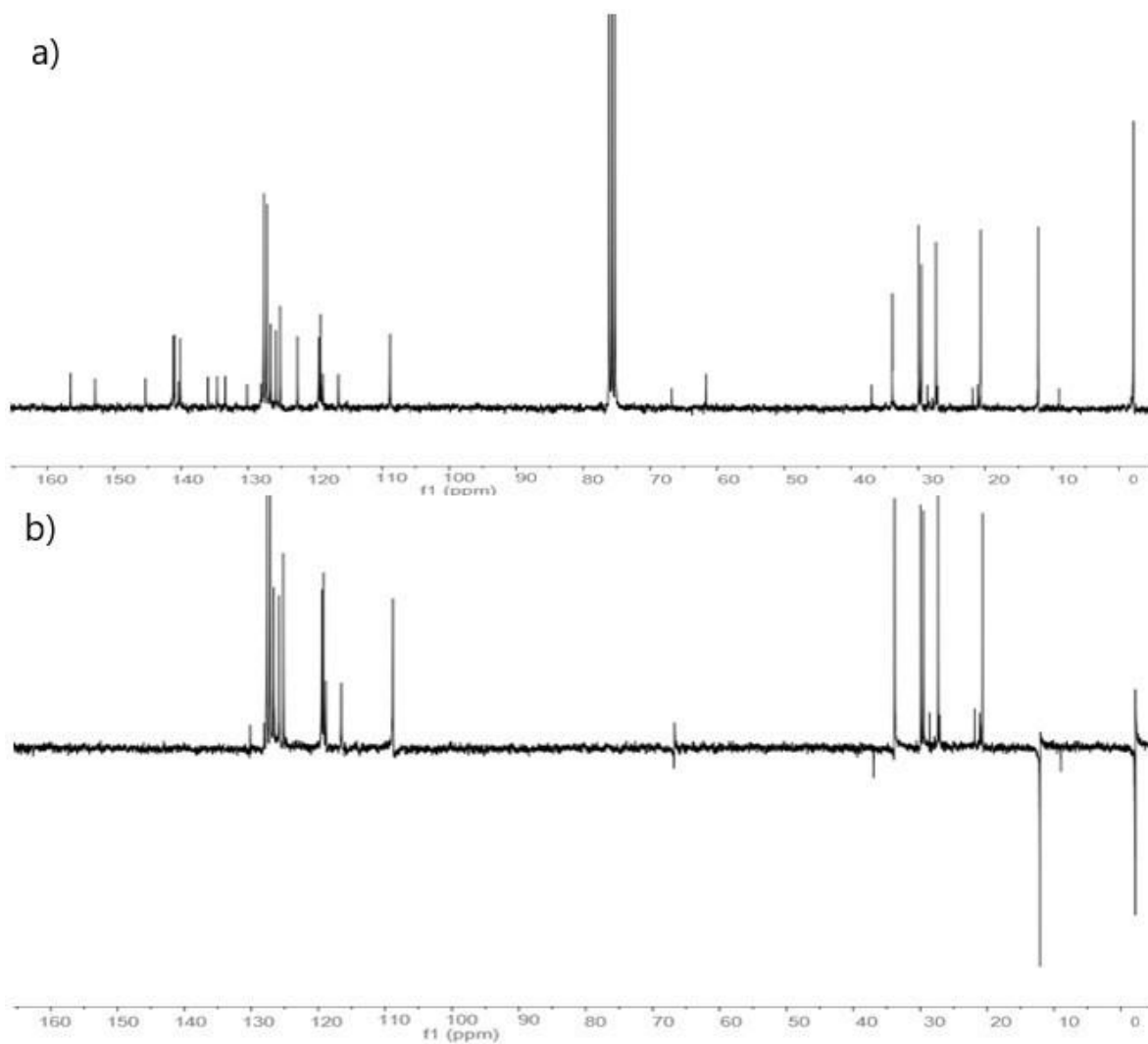


Figura 6.15. Espectro espectro de RMN-<sup>13</sup>C del IDT-CB (a) y DEPT-135 del IDT-CB (b).

## 6.4 Caracterización óptica en solución.

### 6.4.1 Espectroscopía de absorción.

En las figuras 6.16, 6.17 y 6.18, se observa el espectro de absorción, en el cual se puede identificar un pico de absorción potente ( $\lambda_{\max}$ ) y una banda de absorción más débil ( $\lambda_2$ ).

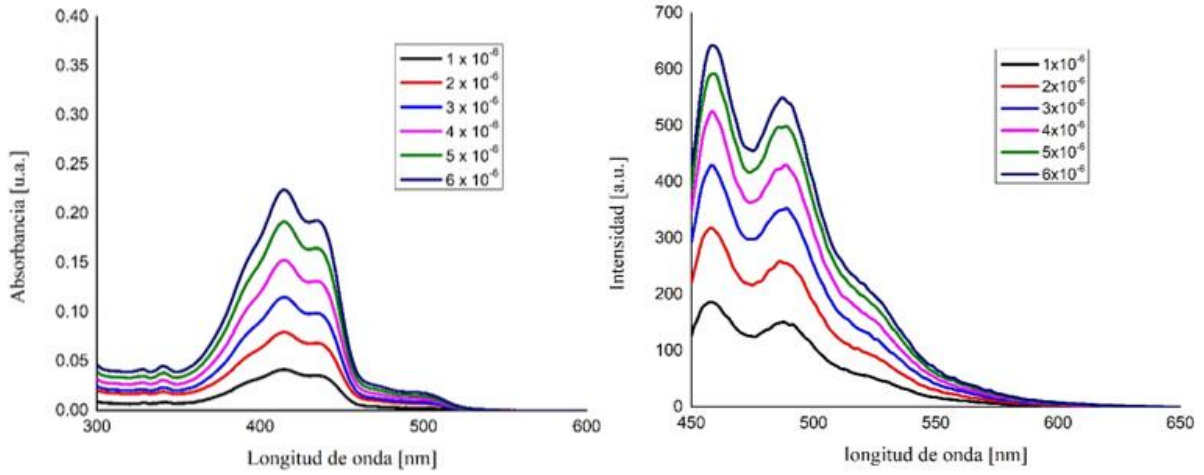


Figura 6.16. Espectro de absorción (a) y de emisión  $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$  (b) en acetato de etilo para seis concentraciones distintas.

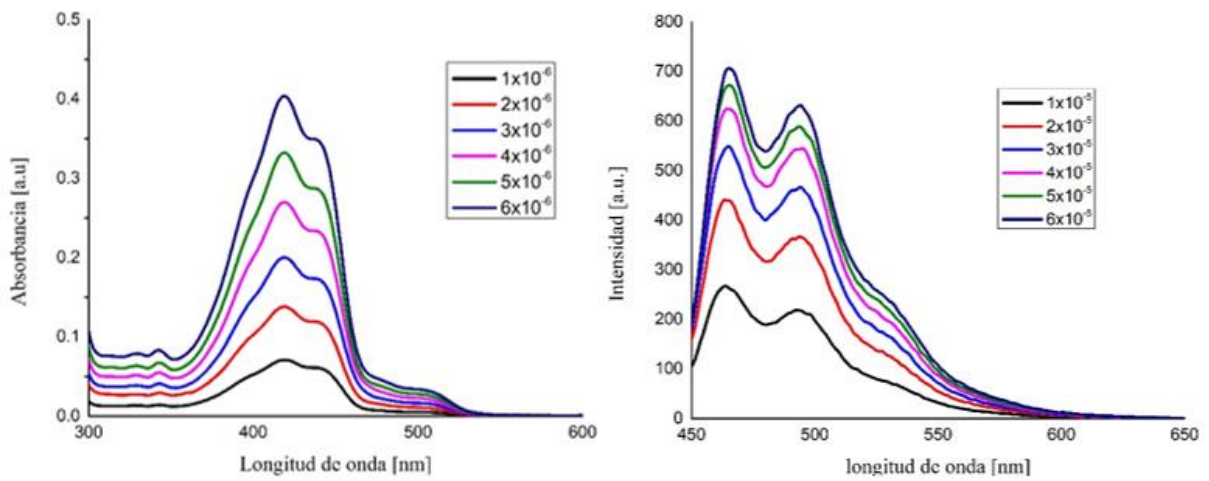


Figura 6.17. Espectro de absorción (a) y de emisión  $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$  (b) en cloroformo para seis concentraciones distintas.

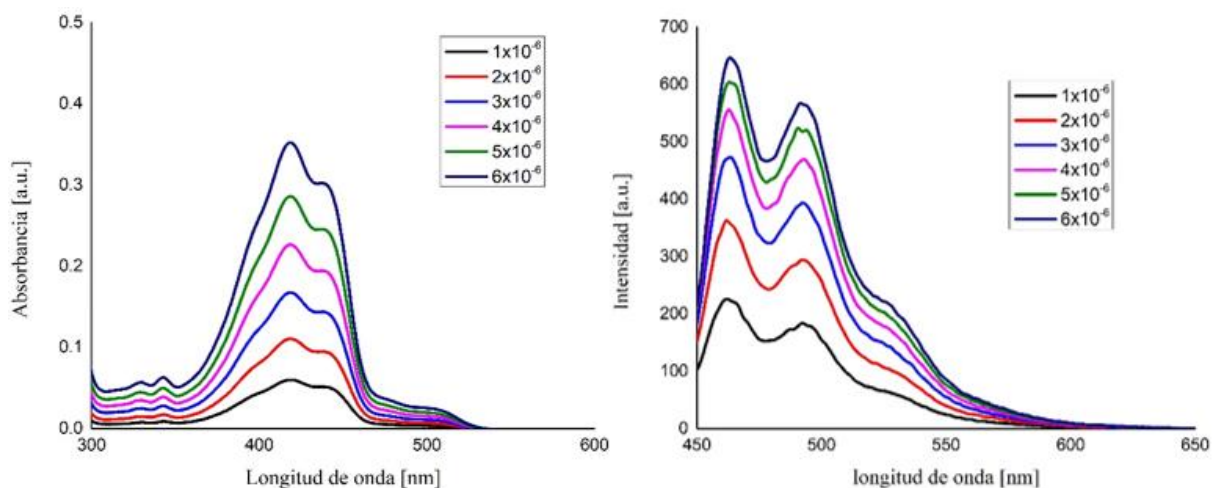


Figura 6.18. Espectro de absorción (a) y de emisión  $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$  (b) en tolueno para seis concentraciones distintas.

En la tabla 6.1 se muestra los valores de dichas longitudes de onda y también, se muestran los valores del coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ).

Tabla 6.1. Absorción máxima y coeficiente de absortividad molar del IDT.

Disolvente	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\log \epsilon_{max}$	$\lambda_2$ (nm)	$\epsilon_2$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\log \epsilon_2$
Acetato de etilo	414.8	36971.4	4.6	434.7	31742.8	4.5
Cloroformo	418.5	66057.1	4.8	437.7	57171.4	4.8
Tolueno	418.7	58371.4	4.8	439.5	50257.1	4.7

Según la tabla 6.1, podemos observar dos bandas principales, el  $\lambda_{max}$  que corresponde al más intenso, pero también el más energético de los dos. La siguiente banda, denominada  $\lambda_2$ , es menos intensa y aparece a longitudes de onda mayores, por lo que es menos energética. Los valores de coeficiente de extinción molar en ambos casos para un mismo disolvente son muy similares, por lo que podemos decir que dichas bandas corresponden a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Por otro lado, es posible observar que el coeficiente de absortividad molar en el cloroformo y el tolueno son similar a diferencia del acetato de etilo que es mucho menor. El coeficiente de extinción molar define qué tan fuerte una sustancia absorbe

luz a una longitud de onda dada, por lo tanto podemos identificar que entre menos polar es el disolvente el coeficiente de absorptividad molar es más grande, y por ende, absorbe mayor cantidad de fotones, mientras que con el acetato de etilo el coeficiente de absorptividad molar es menor, por lo que la cantidad de fotones que absorbe es menor y esto se puede deber a que exista una interacción más fuerte entre el compuesto IDT-CB y el acetato de etilo, que evita que absorba mayor cantidad de fotones.

#### **6.4.2 Espectroscopía de emisión.**

En la figura 6.18, se muestra el espectro de absorción y emisión del IDT-CB, y es evidente una de las características principales de la emisión de fluorescencia, es la imagen especular en donde es posible observar que el espectro de emisión aparece a longitudes de onda menores en comparación con el proceso de absorción. Dicho fenómeno es una consecuencia interesante del regreso a niveles vibracionales elevados del estado electrónico fundamental en la fluorescencia, y aunque son procesos contrarios, la misma cantidad de fotones que se absorbe no es la misma cantidad de fotones que se emiten, debido a que hay muchas formas en la que una molécula disipa la energía que absorbe y no toda es disipada por vías radiativas.

El principio de Frank-Condon explica que, durante una transición electrónica, un cambio desde un nivel energético vibracional a otro será más probable que ocurra si las dos funciones de onda vibracionales se solapan de manera significativa, y en el caso del espectro de absorción del IDT-CB, la absorción de los niveles vibracionales 0 y 2 es la más probables, la transición recíproca es también la más probables en emisión. Los valores del coeficiente de extinción molar en la tabla 6.1 reafirman lo anterior mencionado en donde  $\epsilon_{\max} > \epsilon_2$ , indicando que la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  es mucho más probable que  $S_0 \rightarrow S_1$ , y de la misma forma en el proceso de emisión, la transición  $S_2 \rightarrow S_0$  es más probables que la transición  $S_1 \rightarrow S_0$ . Las líneas rojas representan las transiciones que se llevan a cabo en el proceso de absorción y las transiciones correspondientes al proceso de relajación del IDT-CB.



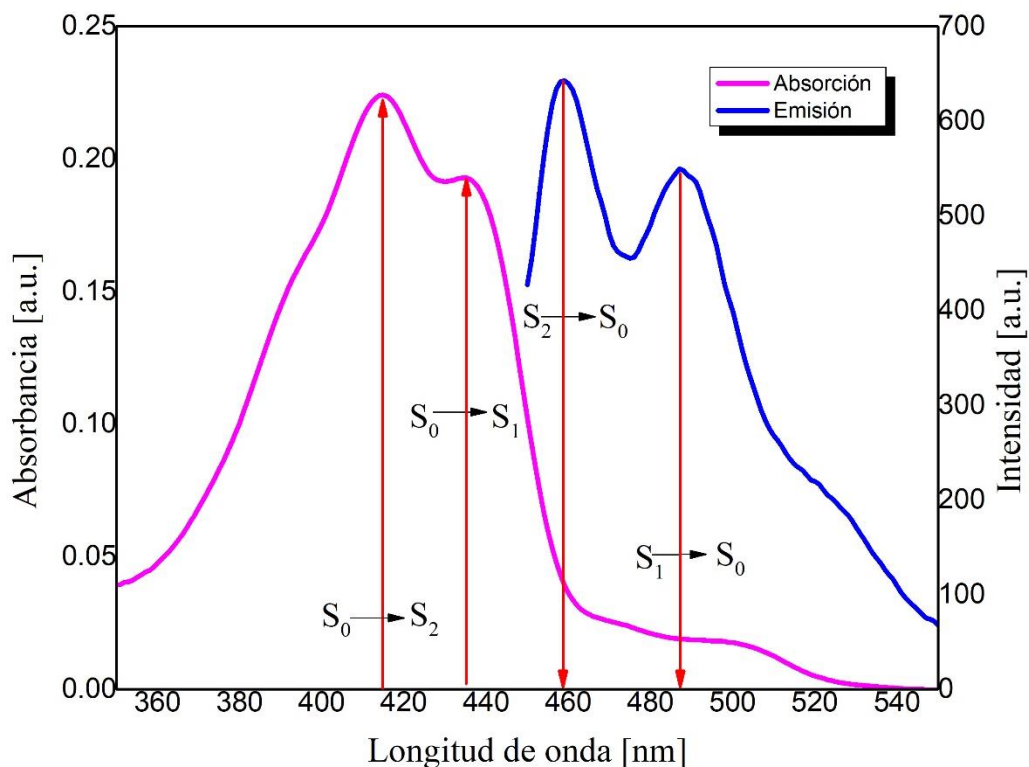


Figura 6.18. Espectro de absorción (línea rosa), espectro de emisión (línea azul) y transiciones vibracionales que ocurren en la molécula IDT-CB en acetato de etilo (líneas rojas).

#### 6.4.3 Desplazamiento de Stokes en disolución.

Como se puede observar en la figura 6.18, el espectro de emisión se encuentra a longitudes de onda mayores, lo que indica la energía de emisión es menor que la energía de absorción, y esto debido en mayor medida a la rápida relajación vibracional en donde la transferencia del exceso de energía vibracional al disolvente, provoca que pase de un estado excitado vibracional y electrónicamente a uno excitado electrónicamente, pero relajado vibracionalmente. Por lo tanto, el desplazamiento de Stokes es una buena herramienta que nos ayuda a identificar dicho proceso.

Para el análisis sobre el efecto que tiene el solvente en dicho desplazamiento de Stokes, se varió entre tres distintos disolventes. En la tabla 6.2, se muestran los

desplazamientos de Stokes obtenidos de los espectros de absorción y emisión del IDT-CB.

Tabla 6.2. *Desplazamiento de Stokes del IDT-CB obtenido para tres diferentes disolventes.*

<b>Disolvente</b>	<b>Desplazamiento de Stokes (nm)</b>
Acetato de etilo	46.83
Cloroformo	46.47
Tolueno	44.61

Como se puede observar en la tabla 6.2, el acetato de etilo y el cloroformo presentan un desplazamiento de Stokes muy similar y mayor que el desplazamiento obtenido por el tolueno, esto se debe a que los dos primeros disolventes tienen una mayor polaridad que el tercero, y da como resultado que la conversión externa, es decir, la interacción de las moléculas excitadas del IDT-CB con el disolvente sean mayores y por ende dichas transiciones no radiativas desde los estados excitados hasta el estado fundamental aumenten y no se perciban en el espectro de emisión, es decir un desplazamiento de Stokes mayor.

#### **6.3.4 Rendimiento cuántico en disolución.**

El cálculo detallado del rendimiento cuántico de fluorescencia del IDT-CB mediante el método relativo, empleando la fluoresceína como estándar es descrito en el **Anexo 7.3**. En la tabla se recopilan los datos más importantes para la obtención del rendimiento cuántico de fluorescencia del IDT-CB.

Tabla. *Gradientes de la curva de calibración (m) de fluoresceína y el DT-CB, índice de refracción de los solventes empleado (n) y rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\phi_F$ ) de fluoresceína y del IDT-CB calculados utilizando el software Origin Pro.*

<b>Sustancia</b>	<b>m</b>	<b>n</b>	<b><math>\phi_F</math></b>
Estándar Fluoresceína	570 515.63	1.433	0.95

Muestra	475 611.97	1.446	0.78
IDT-CB			

El rendimiento cuántico de fluorescencia nos proporciona una idea sobre los procesos de desexcitación de la molécula IDT-CB. El valor de  $\phi_F$  nos indica que existe un 78% de probabilidad de que la forma en que el IDT-CB pierda energía, será mediante emisión de fluorescencia. Mientras que existe un 22% de probabilidad que la forma de desexcitación del IDT-CB, sea mediante cualquier proceso no radiativo.

Existe cierta tendencia entre el rendimiento cuántico de fluorescencia y el tipo de transición que presenta el IDT-CB, en el que un mayor rendimiento cuántico está asociado a transiciones del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que como se habló en la sección 6.4.1 es la transición que presenta el IDT, además la fluorescencia se presentan en moléculas aromáticas o que contengan varios enlaces dobles conjugados con un alto grado de estabilidad de resonancia, por lo que un alto valor de rendimiento cuántico nos habla de un alto grado de resonancia.

Podemos saber gracias al valor de  $\phi_F$ , que la unidad de IDT-CB presenta una estructura rígida porque si se tratara de una molécula no rígida los procesos de conversión interna causadas por vibraciones o rotaciones de baja frecuencia, resultarían en pérdidas de energía de forma no radiativa.

### 6.4.3 Cálculo del band gap óptico por el método de extrapolación directa del espectro UV-vis.

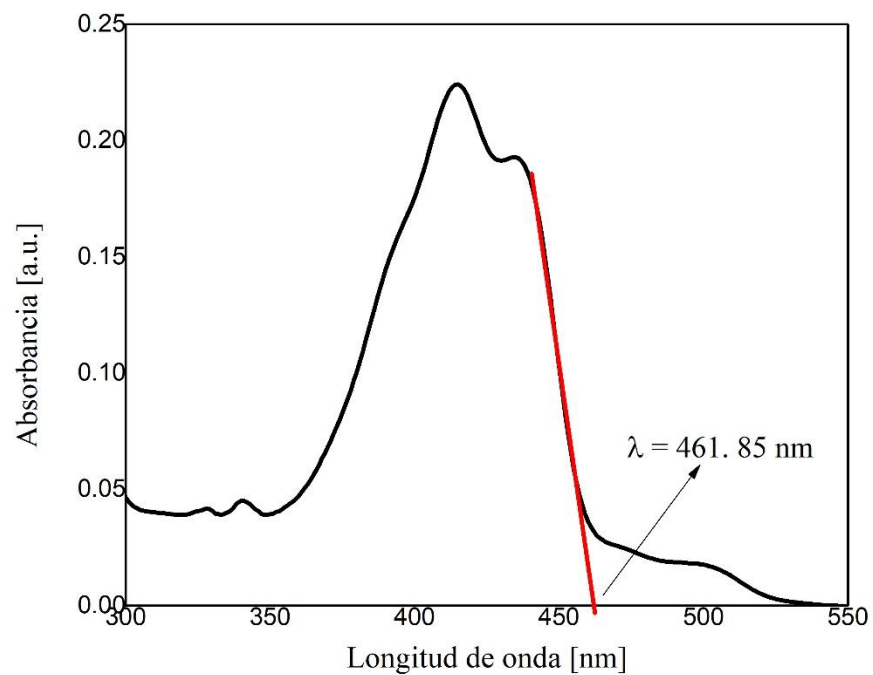


Figura 6.19. Cálculo de la banda gap óptica,  $E_g$  en un espectro de absorción UV-vis en acetato de etilo.

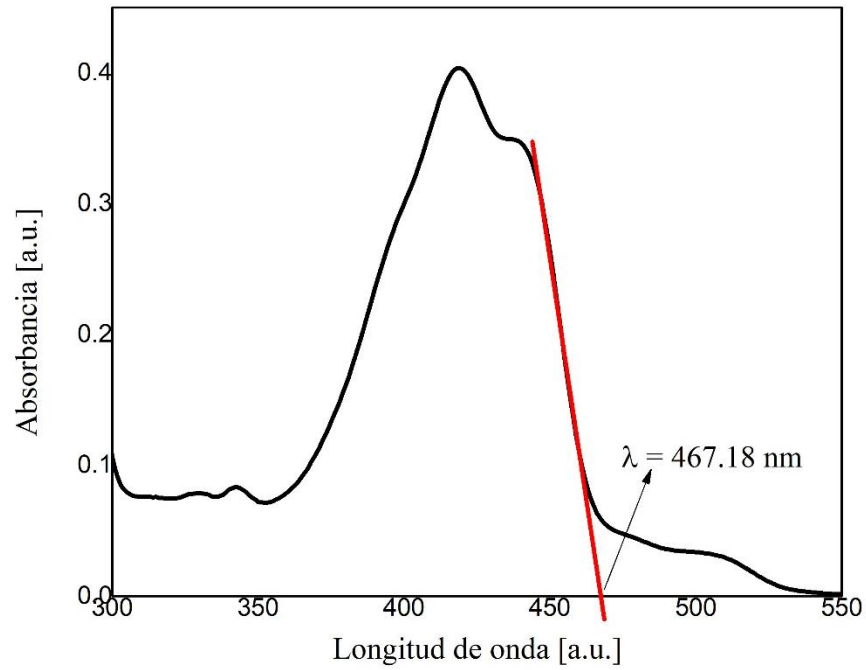


Figura 6.20. Cálculo de la banda gap óptica “Eg” en un espectro de absorción UV-vis en cloroformo.

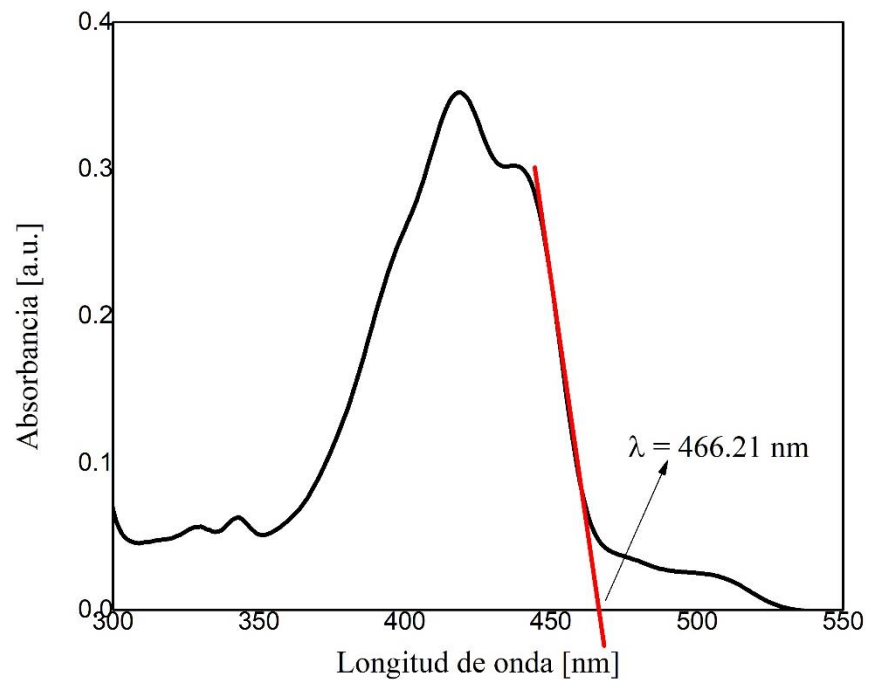


Figura 6.21. Cálculo de la banda gap óptica “Eg” en un espectro de absorción UV-vis en tolueno.

Tabla 6.3. *Propiedades fotofísicas del IDT-CB en tres distintos disolventes y energía del band gap óptico obtenido por el método de extrapolación directa del espectro UV-vis.*

<b>Disolvente</b>	<b><math>\lambda_{\text{Abs}}</math> [nm]</b>	<b><math>\Delta E</math> [eV]</b>
Acetato de etilo	461.85	2.69
Cloroformo	467.18	2.66
Tolueno	466.21	2.66

El cálculo de los valores de energía de band gap óptico de la tabla 6.3 es descrito a mayor detalle en el **Anexo 7.4**, y revela que nuestro compuesto es un semiconductor, sin embargo, el valor se acerca más a 3 eV que a 2 eV, por lo que el valor obtenido no es el valor óptimo buscado.  $\Delta E$  fue calculado con tres disolventes distintos y no existe un cambio significativo en el valor.

## Capítulo VII

### Conclusiones.

---

---

✓ De la síntesis del IDT-CB.

Se obtuvo un rendimiento de reacción del 42.4% y en una descripción detallada del mecanismo de reacción de la “reacción de Suzuki” se identificaron dos pasos determinantes que explican el valor de dicho rendimiento de reacción. En la adición oxidativa se forman enlaces que requieren energía, por lo tanto, un adecuado suministro de energía en forma de calor aseguraría que la reacción se lleve a cabo de una manera más eficiente. Otro proceso determinante durante la reacción es la transmetalación, en la cual, una buena elección y cantidad estequiométrica de la base, es de suma importancia. Por lo tanto, un monitoreo adecuado de la temperatura, el cambio de la base o una mayor cantidad de la base ayudaría a mejorar el rendimiento obtenido en el presente trabajo.

✓ De la caracterización del IDT-CB.

Utilizando los espectros de IR de los reactivos y del IDT-CB, se lograron comparar las señales y se encontró que se obtuvo el IDT-CB, pero había presencia de impurezas. En los espectros de RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C y DEPT-135 se identificó la estructura del IDT-CB, sin embargo, se encontraron señales que no pudieron asignarse a la estructura y que correspondía a impurezas dentro de la muestra.

✓ Caracterización del estudio fotofísico del IDT-CB.

El rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\phi_F = 78\%$ ) nos indica que el IDT-CB presenta cierto grado de rigidez y estabilidad de resonancia al contar con varios enlaces dobles conjugados, provocando que en el momento que se excita el IDT-CB la mayoría de las transiciones presentes corresponden a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de menor energía. La energía de band gap obtenida en el presente trabajo indica que tiene un comportamiento semiconductor, lo que lo hace un material atractivo y

competitivo con otro tipo de materiales semiconductores utilizados para la construcción de celdas solares.

- ✓ Conclusiones generales y perspectivas de la tesis.

Los objetivos del presente trabajo fueron cumplidos. Se realizó la caracterización del IDT-CB mediante técnicas espectroscópicas para discernir su estructura y las posibles impurezas presentes en el compuesto. También se realizó el estudio fotofísico de las propiedades optoelectrónicas del IDT-CB, las cuales revelaron que presenta una alta fluorescencia lo que nos indica que existen características deseables en el material que nos interesa para la incorporación en celdas solares orgánicas. Los valores calculados de energía de band gap óptico, son evidencias que sirven para afirmar que el IDT-CB es un semiconductor atractivo para la incorporación a dispositivos optoelectrónicos.

Por lo tanto, los resultados obtenidos del IDT-CB lo hacen un candidato para la incorporación en celdas solares orgánicas. Aún falta realizar películas delgadas mediante spin coating o Langmuir-Blodgett, estudiar las propiedades del IDT-CB en la película y finalmente evaluar las propiedades optoelectrónicas del dispositivo para saber si es un semiconductor orgánico óptimo para incorporarlo en una celda solar orgánica. Es importante mencionar que los derivados del IDT presentan un gran potencial como compuesto optoelectrónico y la búsqueda de diferentes sustituyentes que potencien dichas características, podrían provocar un avance significativo para el desarrollo de las celdas orgánicas solares.



## Capítulo VIII

### Referencias.

---

- [1] Nada Kh. M. A. Alrikabi. (2014). *Renewable Energy Types*, Journal of Clean Energy Technologies vol. 2, no. 1, 61-64.
- [2] Dash, S.K., Jenamani, R.K., Kalsi, S.R. et al. (2007). *Some evidence of climate change in twentieth-century India*. Climatic Change 85, 299–321.
- [3] Eurostat (6 de mayo 2020). *In 2019, CO<sub>2</sub> emissions from energy use in the EU estimated to have decreased*. Recuperado el 31/05/2021 de: [https://ec.europa.eu/eurostat/web/main/search?p\\_p\\_id=estatsearchportlet\\_WAR\\_estatsearchportlet&p\\_p\\_lifecycle=1&p\\_p\\_state=maximized&p\\_p\\_mode=view&estatsearchportlet\\_WAR\\_estatsearchportlet\\_action=search&estatsearchportlet\\_WAR\\_estatsearchportlet\\_theme=empty&estatsearchportlet\\_WAR\\_estatsearchportlet\\_collection=empty&p\\_auth=WeTXIArD&text=greenhouse+gas+emissions+in+the+European+Union](https://ec.europa.eu/eurostat/web/main/search?p_p_id=estatsearchportlet_WAR_estatsearchportlet&p_p_lifecycle=1&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&estatsearchportlet_WAR_estatsearchportlet_action=search&estatsearchportlet_WAR_estatsearchportlet_theme=empty&estatsearchportlet_WAR_estatsearchportlet_collection=empty&p_auth=WeTXIArD&text=greenhouse+gas+emissions+in+the+European+Union).
- [4] Secretaría de Energía (14 de junio de 2019). *En cumplimiento con lo establecido en el Marco Jurídico, la Secretaría de Energía emite el Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional 2019-2033*. Recuperado el 31/05/2021 de: <https://www.gob.mx/sener/articulos/prodesen-2019-2033-221654>.
- [5] Mishra, A., & Bäuerle, P. (2017). *Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology*. Angewandte Chemie International Edition, 51(9), 2020–2067.
- [6] Jenkins, T. (2005). *A brief history of semiconductors*. Physics Education, 40(5), 430–439.
- [7] Petit, M., Michez, L., Raimundo, J.-M., & Dumas, P. (2016). *Electrical and optical measurements of the bandgap energy of a light-emitting diode*. Physics Education, 51(2), 025003.

- [8] Wang, C., Dong, H., Jiang, L., & Hu, W. (2018). *Organic semiconductor crystals*. Chemical Society Reviews, 47(2), 422–500.
- [9] Brédas, J. L., Beljonne, D., Coropceanu, V., & Cornil, J. (2004). *Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture*. Chemical Reviews, 104(11), 4971–5004.
- [10] Förster H. (2004). *UV/VIS Spectroscopy*. En Mol. Sieves. Germany: Institute of Physical Chemistry. 337-426.
- [11] McMurry J. (2008). *Química orgánica*. 7ª edición, México, Cengage Learning, 483-507.
- [12] Loudon M., Parise J. (1976). *Organic Chemistry*. 6ta edición. EEUU. Edit. w.h. Freeman.
- [13] Li, Y., Gu, M., Pan, Z., Zhang, B., Yang, X., Gu, J., & Chen, Y. (2017). *Indacenodithiophene: a promising building block for high performance polymer solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 5(22), 2017, 10798–10814.
- [14] Alvarez-Venicio, V.; Arcos-Ramos, R.; Hernández-Rojas, J.; Guerra-Pulido, J.; Basiuk, Vladimir A.; Rivera, M.; Carreón-Castro, M. (2019). *Preparation and Characterization of a Novel Organic Semiconductor Indacenedithiophene Derivative and the Corresponding Langmuir-Blodgett Thin Films*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 19(11), 7244–7250.
- [15] Li Y., Wang M., Wu F., Gao X., Huettner S., Tao Y., Jiang Z. (2019). *Short-Axis Methyl Substitution Approach on Indacenodithiophene: A New Multi-Fused Ladder-Type Arene for Organic Solar Cells*. Front. Chem. 7, 372.
- [16] Liang J., Yin O., Zheng T., Wang G., Zeng X., Cui C., Shen P., Mater J. (2019). *Conjugated side-chain optimization of indacenodithiophene-based nonfullerene acceptors for efficient polymer solar cells*. Chem. C,7, 10028-10038.
- [17] Ziarani, G. M., Moradi, R., Lashgari, N., & Kruger, H. G. (2018). *Carbazole Dyes. Metal-Free Synthetic Organic Dyes*, 109–116.

- [18] Jaeuk H., Bodakuntla T., Guhyun K., Choongik K., SungYong S. (2015). *Synthesis and characterization of carbazole- and  $\alpha$ -carboline-based thiophene derivatives as organic semiconductors for organic thin-film transistors*. *Dyes and Pigments*, 114, 78–84.
- [19] Jung Min C., Suresh T., Rajesh C., Do Kyung L., Kwang-Soon A., Hong J. (2017). *Influence of Different Electron Acceptors in Carbazole-Based Organic Sensitizers on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(5), 3316–3322.
- [20] Franzén, R., & Xu, Y. (2005). *Review on green chemistry — Suzuki cross coupling in aqueous media*. *Canadian Journal of Chemistry*, 83(3), 266–272.
- [21] Loudon M., Parise J. (1976). *Organic Chemistry*. 6ta edición. EEUU. Edit. w.h. Freeman.
- [22] Miyaura, Norio.; Suzuki, Akira. (1995). *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*. 95(7), 2457–2483.
- [23] Ozawa, Fumiyouki. (2003). *Current Methods in Inorganic Chemistry Fundamentals of Molecular Catalysis Volume, Reductive Elimination*,3, 479–512.
- [24] Milstein, D. (1982). *The first isolated, stable cis-hydridoalkylrhodium complexes and their reductive elimination reaction*. *Journal of the American Chemical Society*, 104(19), 5227–5228.
- [25] Sathiyar, G., Sivakumar, E.K.T., Ganesamoorthy, R., Thangamuthu, R., Sakthivel, P. (2015). *Review of carbazole based conjugated molecules for highly efficient organic solar cell application*, *Tetrahedron Letters*.
- [26] Suman, Suman; Siddiqui, Afzal; Keshtov, M. L.; Sharma, Ganesh D.; Singh, Surya Prakash. (2019). *New indolo carbazole-based non-fullerene n-type semiconductors for organic solar cell applications*. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(3), 543–552.

- [27] Bernardo G., Melle-Franco M., Washington A., Dalgliesh R., Li F. y Parnell S. (2019). *Different agglomeration properties of PC61BM and PC71BM in photovoltaic inks – a spin-echo SANS study*. 10, 4512–4520.
- [28] Lin, J. D. A., Mikhnenko, O. V., Chen, J., Masri, Z., Ruseckas, A., Mikhailovsky, A., Nguyen, T.-Q. (2014). *Systematic study of exciton diffusion length in organic semiconductors by six experimental methods*. Mater. Horiz., 1(2), 280–285.
- [29] Fahlman, Mats; Fabiano, Simone; Gueskine, Viktor; Simon, Daniel; Berggren, Magnus; Crispin, Xavier. (2019). *Interfaces in organic electronics*. Nature Reviews Materials.
- [30] Brédas, J.-L., Beljonne, D., Coropceanu, V., & Cornil, J. (2004). *Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture*. Chemical Reviews, 104(11), 4971–5004.
- [31] Dong, H., Fu, X., Liu, J., Wang, Z., & Hu, W. (2013). *Key Points for High-Mobility Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, 25(43), 6158–6183.
- [32] Montoya, M. (2015). *Síntesis de Nuevos Sistemas Heteroacénicos y Estudio de sus Propiedades como Semiconductores Orgánicos para su Aplicación en Electrónica Molecular (tesis doctoral)*. Universidad de Murcia. España.
- [32] Lakowicz J.R. (1999). *Introduction to Fluorescence. In: Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, Boston, 1–26.
- [33] Berlman, I. B. (1971). *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd ed., Academic Press, New York. 1-10.
- [34] Kasha M. (1950). *Characterization of electronic transitions in complex molecules*. Disc Faraday Soc. 9, 14–19.
- [35] Picollo M., Aceto M., Vitorino T. (2018). *UV-Vis spectroscopy*. Physical Sciences Reviews.
- [36] R.F. Kubin, A.N. Fletcher. (1982). *Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes*. 27(4), 455–462.

- [37] Costa J., Taveira R., Lima, C., Mendes, A., & Santos, L. (2016). *Optical band gaps of organic semiconductor materials*. *Optical Materials*, 58, 51–60.
- [38] Brouwer, Albert M. (2011). *Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 83(12).
- [39] A. T. R. Williams, S. A. Winfield and J. N. Miller, (1983). *Relative fluorescence quantum yields using a computer controlled luminescence spectrometer*, *Analyst*, 108, 1067-1071.
- [40] Tellis, J. C.; Primer, D. N.; Molander, G. A. (2014). *Single-electron transmetalation in organoboron cross-coupling by photoredox/nickel dual catalysis*. *Science*, 345(6195), 433–436.
- [41] Miyaura N. (2002). *Cross-coupling reaction of organoboron compounds via base-assisted transmetalation to palladium(II) complexes*. 653(1-2), 54–57.
- [42] Pasveer, W. F., Cottaar, J., Tanase, C., Coehoorn, R., Bobbert, P. A., Blom, P. W. M., Michels, M. A. J. (2005). *Unified Description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers*. *Physical Review Letters*, 94(20).
- [43] Lu, L., Zheng, T., Wu, Q., Schneider, A. M., Zhao, D., & Yu, L. (2015). *Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells*. *Chemical Reviews*, 115(23), 12666–12731.
- [44] Costa, J. C. S., Taveira, R. J. S., Lima, C. F. R. A. C., Mendes, A., & Santos, L. (2016). *Optical band gaps of organic semiconductor materials*. *Optical Materials*, 58, 51–60.
- [45] Ostroverkhova, O. (2016). *Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications*. *Chemical Reviews*, 116(22), 13279–13412.
- [46] Marshall, J. L., Uchida, K., Frederickson, C. K., Schütt, C., Zeidell, A. M., Goetz, K. P., Haley, M. M. (2016). *Indacenodibenzothiophenes: synthesis, optoelectronic properties and materials applications of molecules with strong antiaromatic character*. *Chemical Science*, 7(8), 5547–5558.

- [47] Gao, T., Petter, J. (2016). *Nanoelectrochromics for Smart Windows: Materials and Methodologies*. *Material for Energy*, 279-282.
- [48] Furukawa, T., Nakanotani, H., Inoue, M., & Adachi, C. (2015). *Dual enhancement of electroluminescence efficiency and operational stability by rapid upconversion of triplet excitons in OLEDs*. *Scientific Reports*, 5(1).
- [49] Van Duren, J. K. J., Yang, X., Loos, J., Bulle-Lieuwma, C. W. T., Sieval, A. B., Hummelen, J. C., & Janssen, R. A. J. (2014). *Relating the Morphology of Poly(p-phenylene vinylene)/Methanofullerene Blends to Solar-Cell Performance*. *Advanced Functional Materials*, 14(5), 425–434.
- [50] Chan, S.-H., Chen, C.-P., Chao, T.-C., Ting, C., Lin, C.-S., & Ko, B.-T. (2008). *Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of Novel Semiconducting Polymers with Thiophene-Phenylene-Thiophene (TPT) as Coplanar Units*. *Macromolecules*, 41(15), 5519–5526.
- [51] Matos, Karl; Soderquist, John A. (1998). *Alkylboranes in the Suzuki-Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies*. 63(3), 461–470.
- [52] Abbott, Julia K.C. (2011). *Modern Inorganic Synthetic Chemistry || Synthesis of Organometallic Compounds*, 269–293.

# Capítulo IX

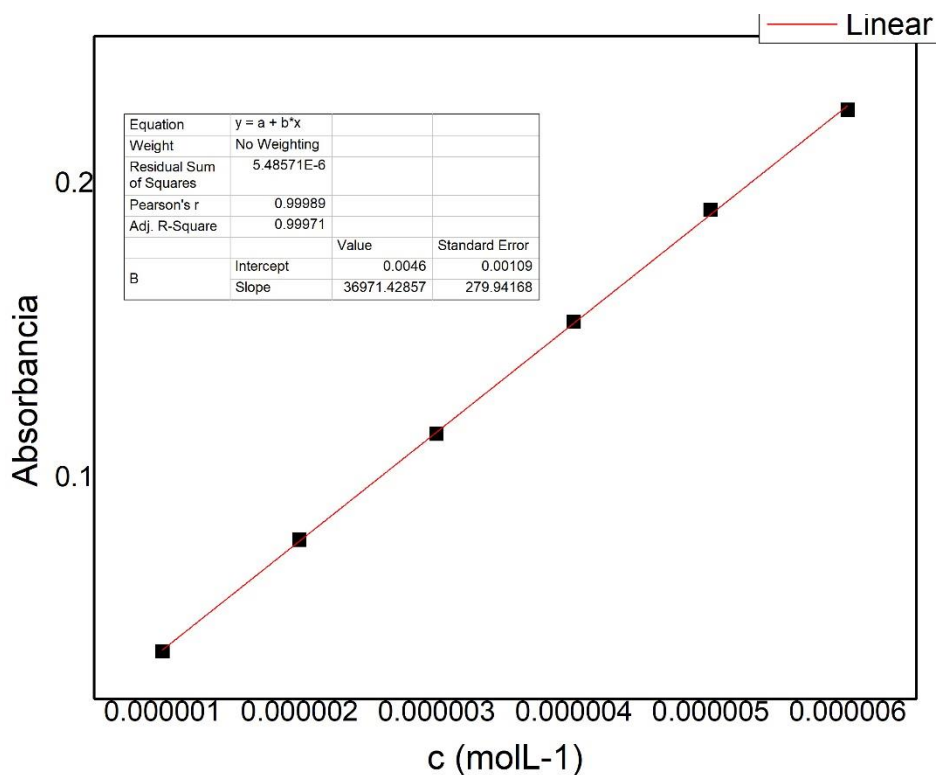
## Anexo.

### 7.1 Caracterización óptica en solución.

Para el cálculo de  $\epsilon$ , se hizo uso de ley de Beer-Lambert, la cual expresa que:

$$A = cl\epsilon$$

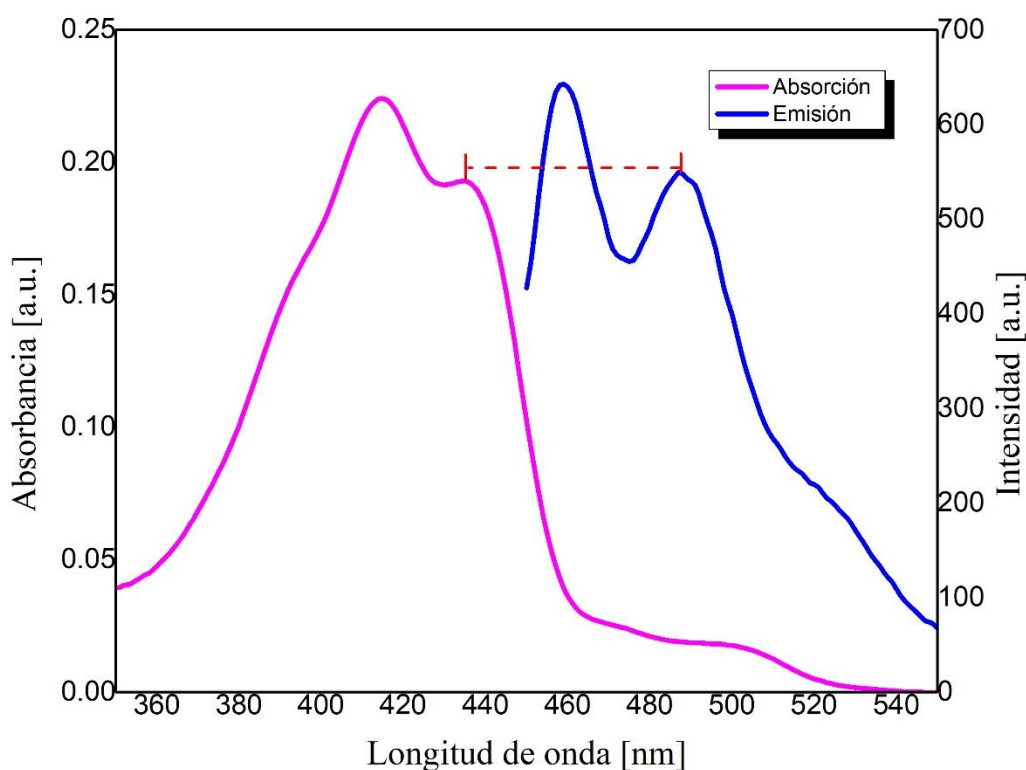
Donde la  $A$  es absorbancia,  $c$  es la concentración del absorbente en el medio ( $\text{mol}^{-1}$ ) y  $l$  es la longitud atravesada por la luz en el medio, el cual tiene un valor de 1 cm. Por lo tanto, puede obtenerse el valor de  $\epsilon$  construyendo una gráfica de absorbancia frente a concentración, donde la pendiente correspondería a dicho valor. Los máximos que se tomaron de absorbancia corresponden a  $\lambda = 434.68 \text{ nm}$ , debido a que es la transición que no interesa analizar.



## 7.2 Desplazamiento de Stokes en solución.

El desplazamiento de Stokes fue calculado mediante la resta del segundo pico de emisión más intenso menos el segundo pico de absorción más intenso, debido a que el segundo pico representa la transición de interés, por lo tanto, resulta en lo siguiente:

$$486.85 - 435.84 = 51.01 \text{ nm}$$



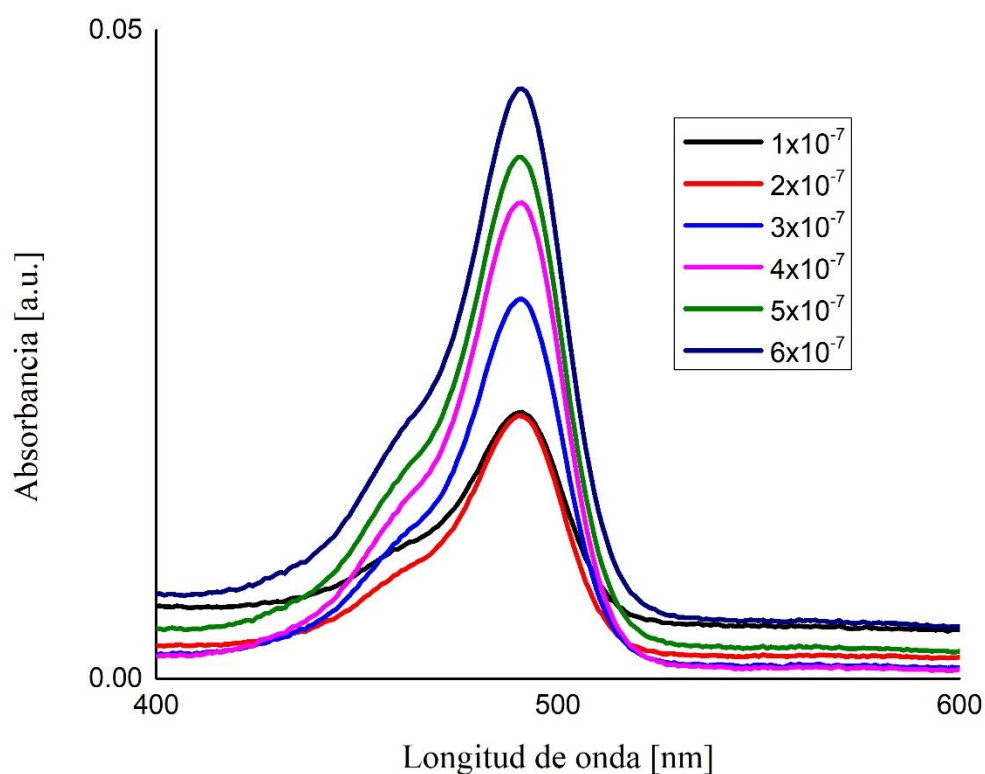
## 7.3 Rendimiento cuántico en solución.

El rendimiento cuántico de fluorescencia es la fracción de fotones absorbidos que se emiten como fluorescencia, es decir la probabilidad de que el estado excitado de una molécula se desactive al estado fundamental con la emisión de un fotón, y es denotado como la relación del número de fotones emitidos a través de la fluorescencia, al número de fotones absorbidos por el fluoróforo. Dicho parámetro nos permite estimar las vías de desactivación de la molécula que se analiza debido a que nos proporcionando la probabilidad de que el estado excitado se desactive por fluorescencia más que por otros procesos de relajación competidores. Uno de

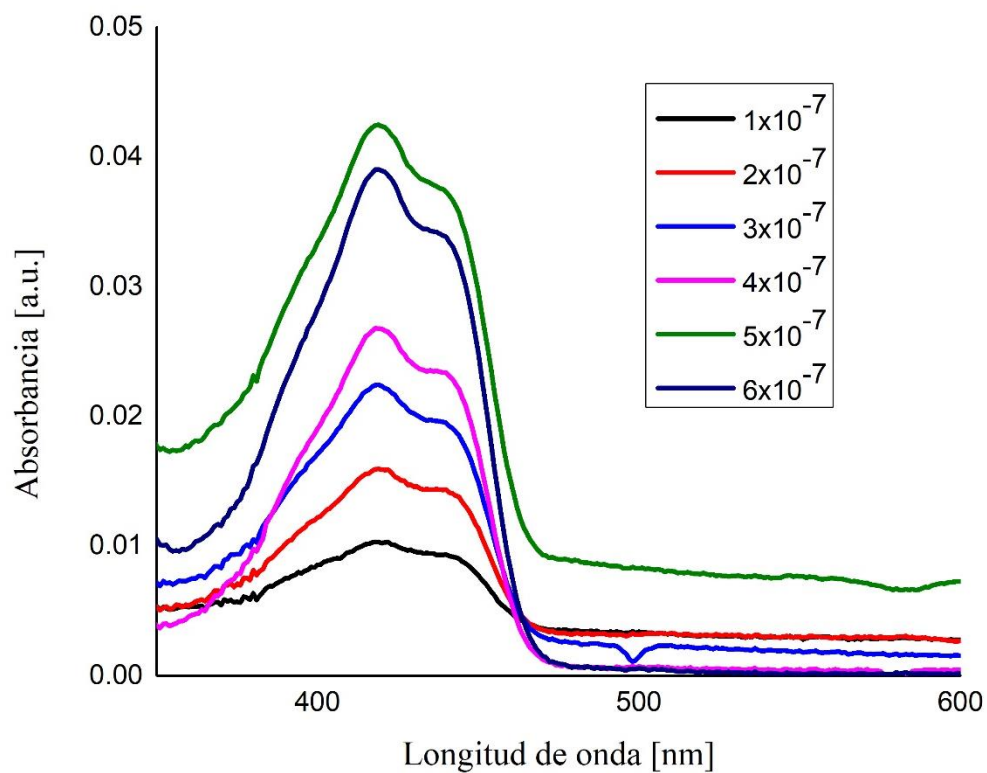


los métodos más sencillos y efectivos para el cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia es el método relativo, el cual consiste en la comparación de los espectros de emisión integral de la muestra y de un estándar obtenidos en condiciones idénticas.

Por lo tanto, debe de buscarse un estándar adecuado y se debe de asegurar que el estándar de fluorescencia que absorba y emita en el rango de longitud de onda del compuesto IDT-CB, por lo tanto, el estándar que cumplía con dicho requisito es la fluoresceína. A continuación, se presentan los espectros de absorción de la fluoresceína, denominada como Flu, y del compuesto IDT-CB en las mismas condiciones.

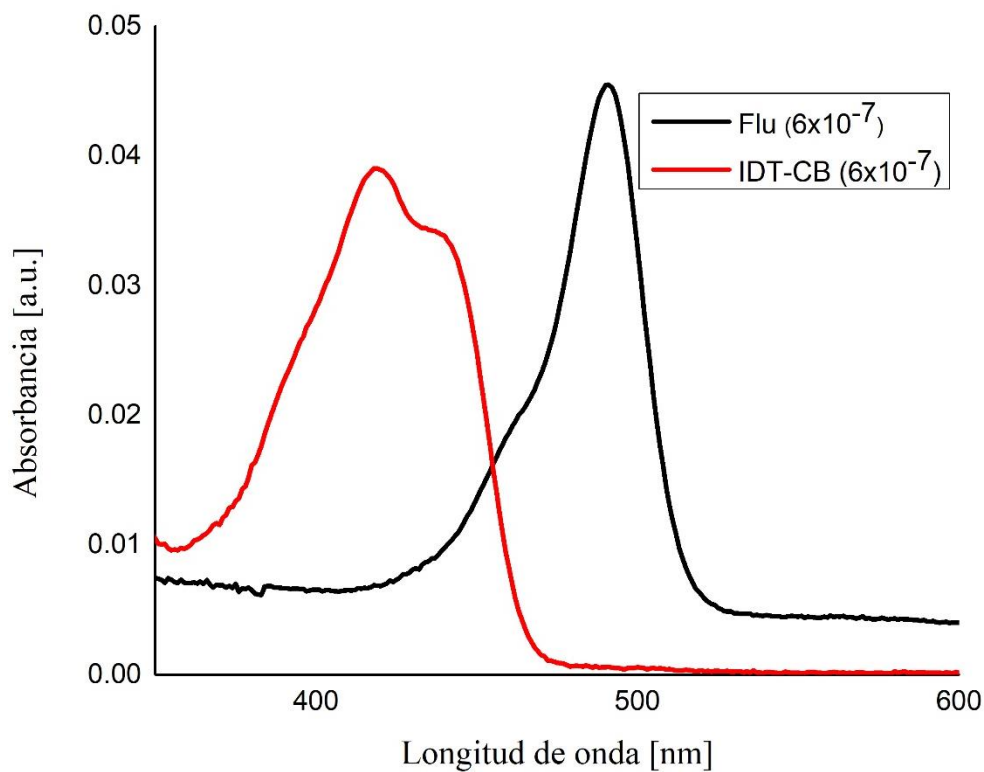


Espectro de absorción para la estándar fluoresceína en 0.1 M NaOH.



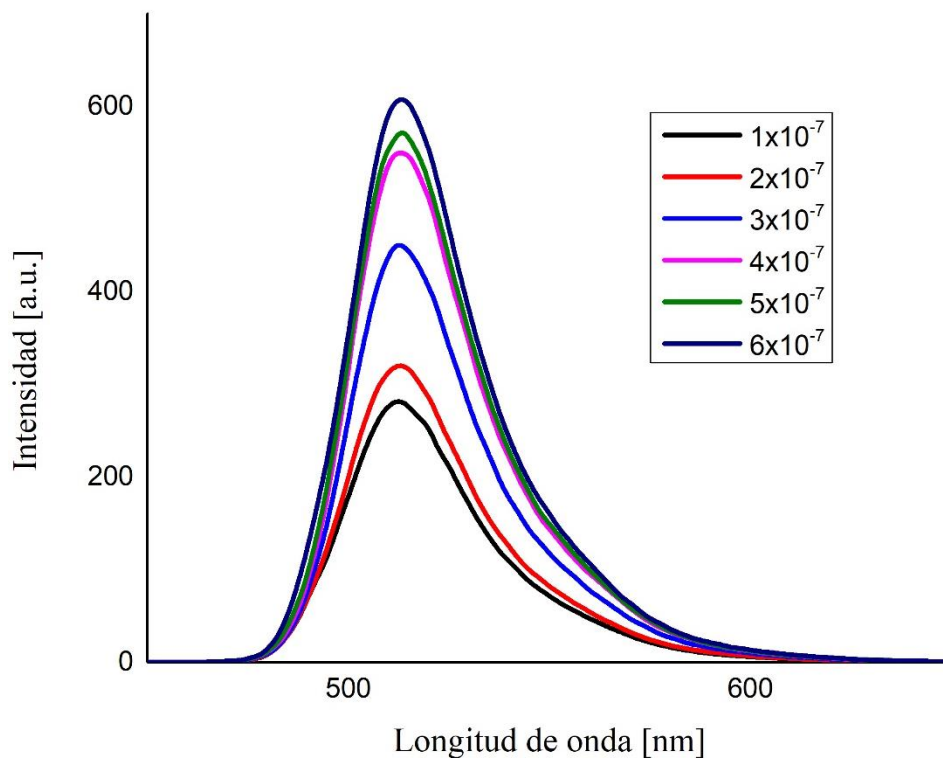
Espectro de absorción para la muestra IDT-CB en cloroformo.

Para elegir la longitud de onda de excitación para que el estándar y la muestra se excite en una región casi parecida en sus espectros de absorción.

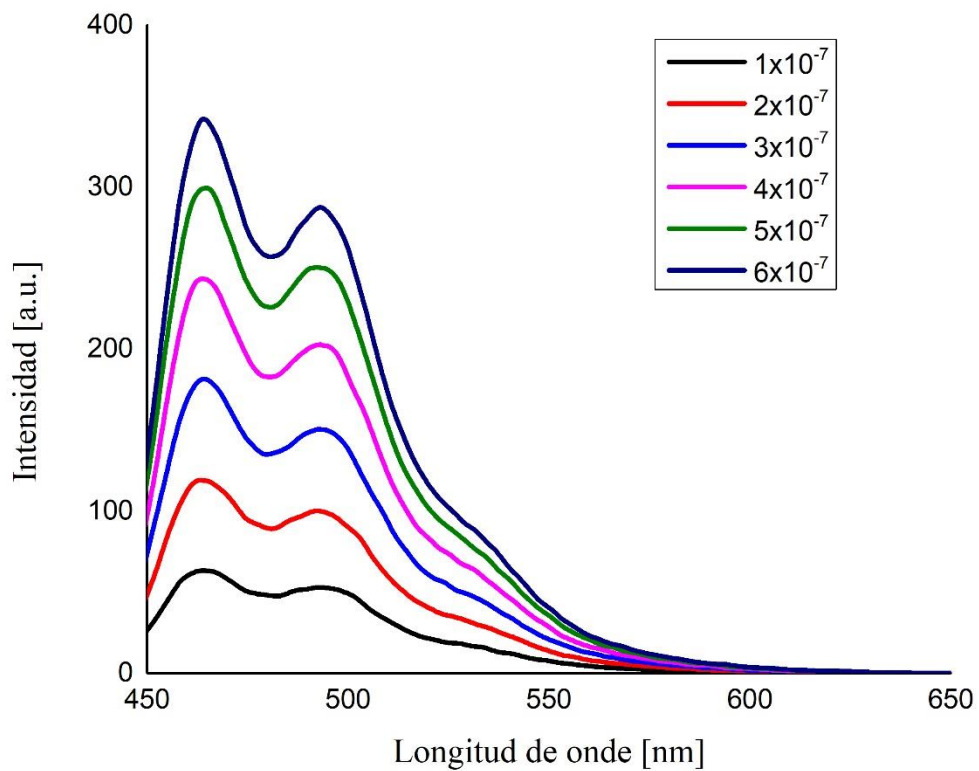


Espectro de absorción del estándar fluoresceína (línea negra) y de la muestra IDT-CB (línea roja).

Como se puede observar entre la región de 400 nm y la región 500 nm, por lo tanto, la longitud de onda de excitación se debe de encontrar en dicha región, por lo que se escogió una  $\lambda_{exc} = 441$  nm. A continuación, se presentan los espectros de emisión para el estándar y para el IDT-CB.

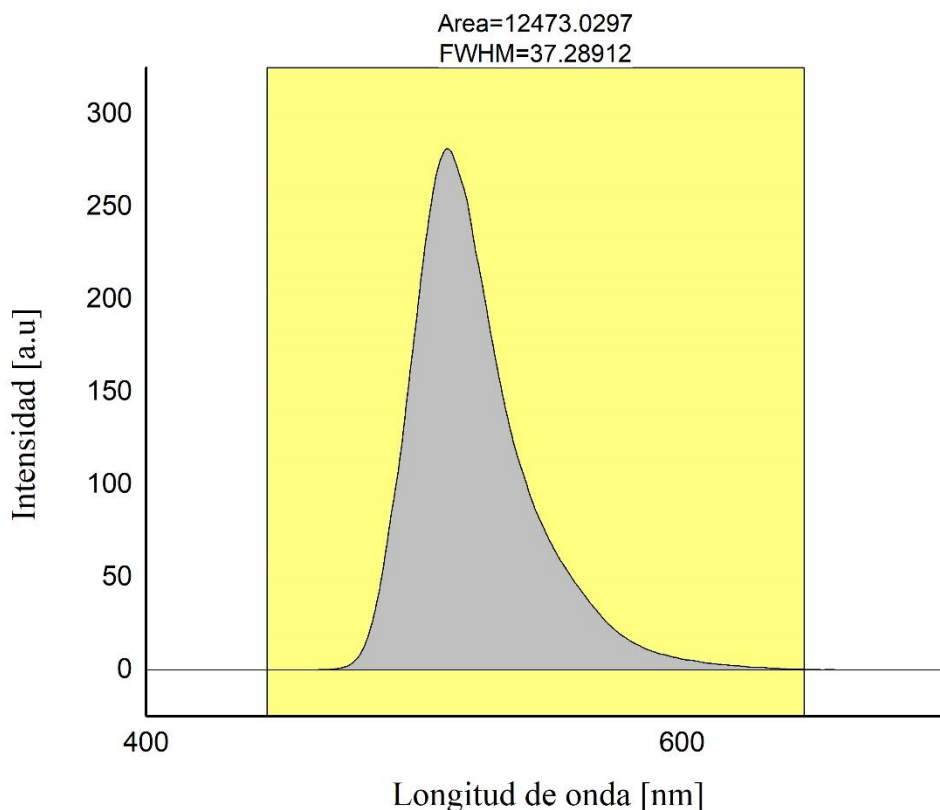


Espectro de emisión para el estándar fluoresceína en 0.1 M NaOH ( $\lambda_{exc} = 441$  nm).



Espectro de emisión para la muestra IDT-CB en cloroformo ( $\lambda_{exc} = 441$  nm)

El espectro de emisión nos proporciona los fotones emitidos como fluorescencia con diferente distribución de energía (y por lo tanto de longitud de onda) que reflejan la probabilidad de las diversas transiciones desde el nivel vibratorio más bajo del primer estado electrónico excitado a diferentes niveles vibratorios del estado fundamental, por lo tanto, cuando se busca obtener la intensidad de fluorescencia es necesario obtener la integral del espectro medido,  $\int_0^{\infty} I_f(\lambda_{Exc}, \lambda_{Em}) d\lambda_{Em}$  donde representa el número total de fotones detectados incluyendo todas las longitudes de onda del espectro. La integración se realiza en un rango de longitud finito, por lo que el límite superior e inferior de la integración de los espectros de emisión del estándar y del IDT-CB, deben elegirse para cubrir la banda de absorción del fluoróforo. A continuación, se presenta un ejemplo para la integración del espectro de emisión del estándar ( $1 \times 10^{-7}$  M) y el IDT-CB ( $1 \times 10^{-7}$  M) utilizando las herramientas de integración de Origin Pro. Primero se harán los cálculos correspondientes para el estándar y posteriormente para el IDT-CB.



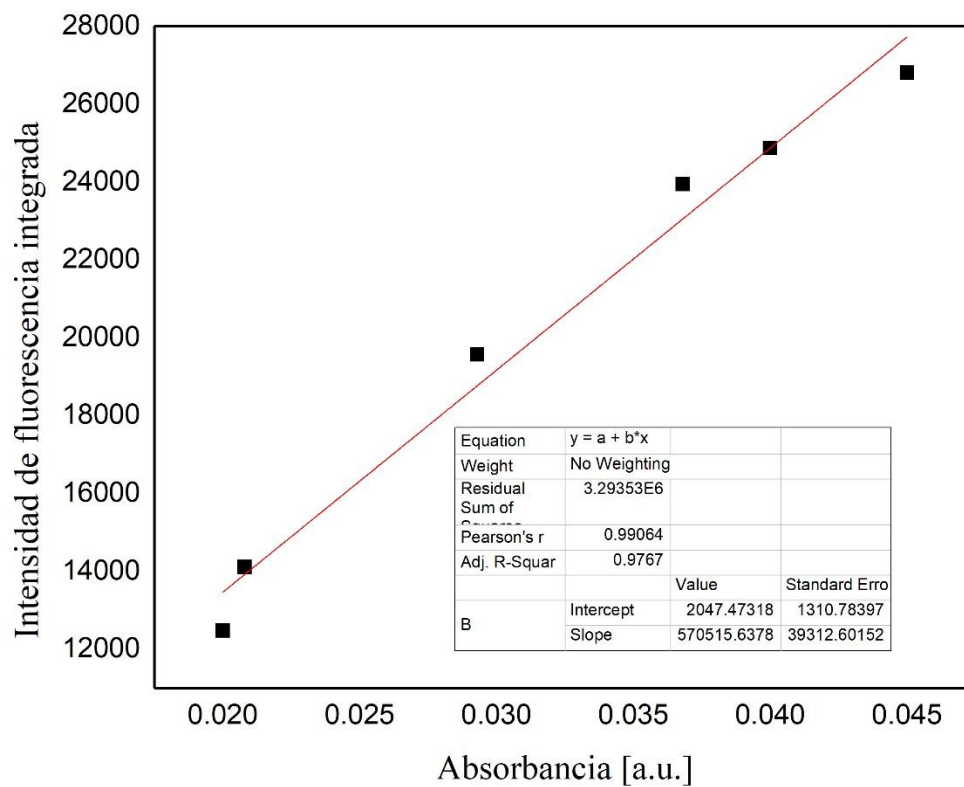
Integración de la intensidad de fluorescencia del espectro de emisión del estándar.

A continuación, se presenta una tabla con la concentración de fluoresceína, absorción máxima y área bajo la curva de la intensidad del estándar excitando a 441 nm.

Tabla con valores de fluoresceína, absorción máxima y área bajo la curva de la intensidad de fluorescencia excitando a 441 nm.

<b>Concentración</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Intensidad de fluorescencia integrada</b>
$1 \times 10^{-7}$	0.02	12473.03
$2 \times 10^{-7}$	0.021	14105.62
$3 \times 10^{-7}$	0.029	19564.37
$4 \times 10^{-7}$	0.037	23942.34
$5 \times 10^{-7}$	0.04	24875.1
$6 \times 10^{-7}$	0.045	26806.33

Con los siguientes datos se realiza una gráfica de intensidad de fluorescencia integrada contra absorbancia, donde el gradiente de la curva de calibración será empleado en la ecuación 4 descrita en los antecedentes.

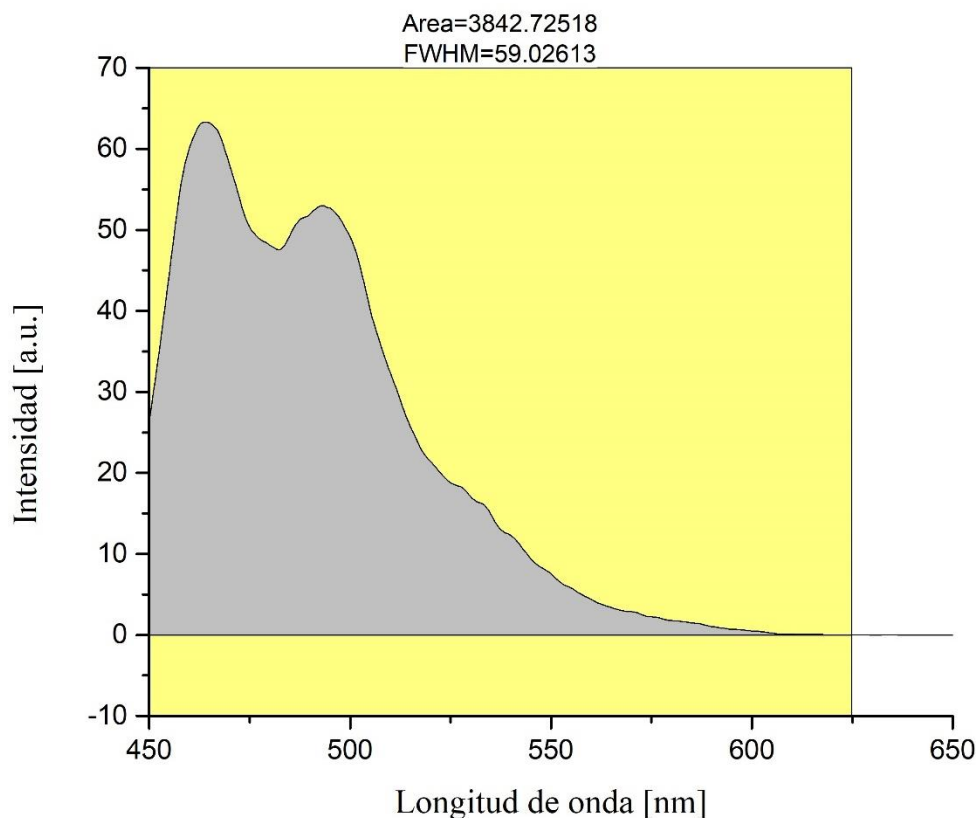


Regresión lineal y con su respectiva ecuación de la recta.

De la regresión lineal se obtiene la ecuación de la recta que es la siguiente:

$$y = 570\,515.63x + 2047.47$$

En donde el gradiente corresponde a  $m_s = 570\,515.63$ .



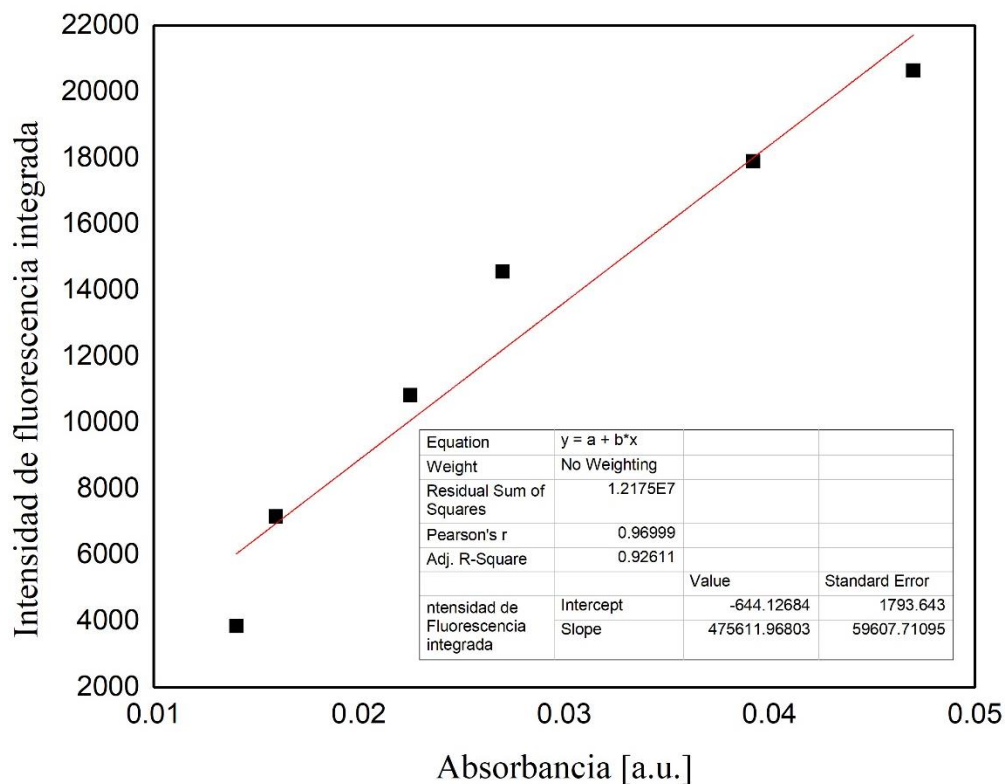
Integración de la intensidad de fluorescencia del espectro de emisión del estándar.

De la misma forma se presenta la tabla con la concentración del IDT-CB, absorción máxima y área bajo la curva de la intensidad del estándar excitando a 441 nm.

<b>Concentración</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Intensidad de fluorescencia integrada</b>
$1 \times 10^{-7}$	0.014	3842.73
$2 \times 10^{-7}$	0.016	7164.06
$3 \times 10^{-7}$	0.0225	10831.86
$4 \times 10^{-7}$	0.027	14561.50
$5 \times 10^{-7}$	0.039	17896.71
$6 \times 10^{-7}$	0.047	20647.28

De acuerdo con la ecuación 4 expuesta en los antecedentes del presente trabajo, obteniendo el gradiente de la gráfica de intensidad de fluorescencia integrada frente a la absorbancia es posible obtener el rendimiento cuántico para el IDT-CB.





Regresión lineal y con su respectiva ecuación de la recta.

De la regresión lineal se obtiene la ecuación de la recta que es la siguiente:

$$y = 475\,611.97 - 644.13$$

En donde el gradiente corresponde a  $m_m = 475\,611.97$ .

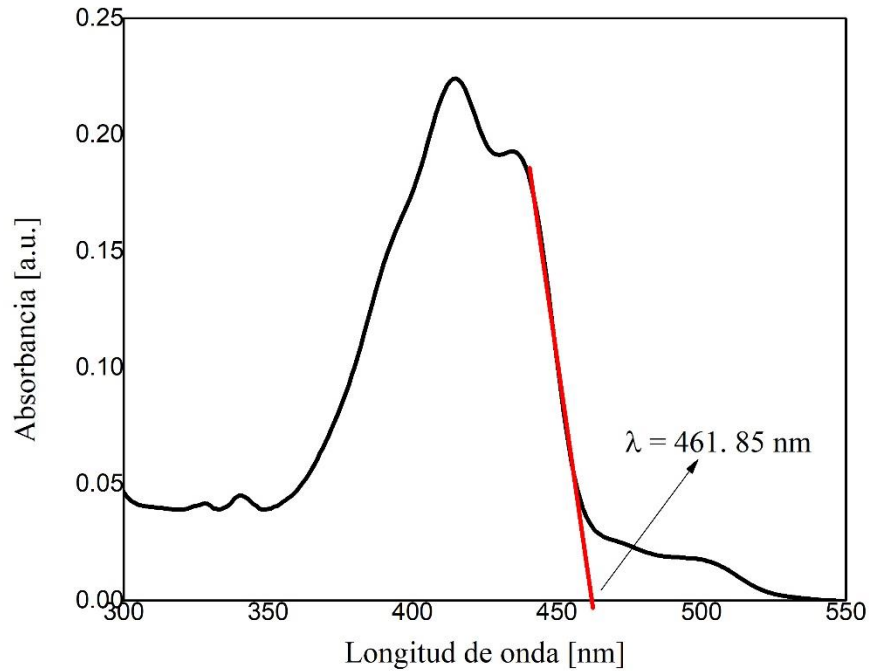
De acuerdo con la tabla 1.10 descrita en los antecedentes,  $\phi_{F,s} = 0.95$  y el índice de refracción  $n_{NaOH,0.1M} = 1.433$  y  $n_{CHCl_3} = 1.446$ . Por lo que el cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia para el IDT-CB es el siguiente:

$$\phi_{F,m} = \phi_{F,s} \left( \frac{m_m}{m_s} \right) \left( \frac{n_m}{n_s} \right)^2 = 0.95 \left( \frac{475\,611.97}{570\,515.63} \right) \left( \frac{1.446}{1.433} \right)^2$$

$$\phi_{F,m} = 0.78 * 100 = 78\%$$

#### 7.4 Cálculo del band gap óptico por el método de extrapolación directa del espectro UV-vis.

A continuación, se presenta el ejemplo del cálculo de la energía de band gap óptico Para el IDT-CB.



Del espectro de emisión del IDT-CB se identifica el máximo de absorción de la transición menos energética que corresponde a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Posteriormente se saca una línea tangente y se toma el valor que intercepta en la longitud de onda. Una vez recuperado dicho valor ( $\lambda = 461.85 \text{ nm}$ ) es insertado en la relación de Planck–Einstein, mostrada en la ecuación 1 de la sección 1.8.2 de los antecedentes

$$E_g = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV} \times \text{nm}}{461.85 \text{ nm}} = 2.69 \text{ eV}$$