



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA Y AMBIENTAL DE PELÍCULAS DE POLÍMEROS
CONDUCTORES BASADOS EN 3,4 DIALCOXITIOFENO DEPOSITADAS
ELECTROQUÍMICAMENTE

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. FRANCISCO ALEXANDER BRAVO PLASCENCIA

Dr. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE
INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM, CCIQS UAEM-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 06 de junio de 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA Y AMBIENTAL DE PELÍCULAS DE
POLÍMEROS CONDUCTORES BASADOS EN 3,4 DIALCOXITIOFENO
DEPOSITADAS ELECTROQUÍMICAMENTE**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. FRANCISCO ALEXANDER BRAVO PLASCENCIA

ASESOR

**DR. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE
INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM, CCIQS UAEM-UNAM**



Ciudad de México, 06 de junio de 2023

AGRADECIMIENTO

- En primer lugar, agradezco a Dios y a mis padres Cesar y Carmen , de igual manera a mis hermanos Cristian, Cesar, Augusto, Andrés, Carlos y Vladimir por el inmenso apoyo incondicional y motivación que siempre me han mostrado.
- Al Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe por ser un ejemplo de tenacidad y entrega a la labor científica, que gracias a su guía fue posible desarrollar el presente proyecto de la mejor manera posible.
- A Paola Flores por ser mi compañera y apoyo, además le agradezco por todas las lindas experiencias vividas a su lado.
- Agradezco al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM por permitirme realizar mis estudios de maestría.
- Agradezco a todos los técnicos académicos del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM, por el apoyo otorgado al realizar los diversos análisis: a la M. en C. Melina Tapia Tapia, M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia, M. en C. Alejandra Núñez Pineda, M. en C. Lizbeth Triana Cruz, Dr. Diego Martínez Otero y L.I.A. María Citlalit Martínez Soto.
- A los integrantes del jurado por su atención y e invaluable correcciones realizadas durante la revisión de este documento: Dra. Patricia Guadarrama Acosta, Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar, Dr. Silvia Gutiérrez Granados, Dr. Martha Verónica Escárcega Bobadilla y Dra. Ana Sofía Varela Gasque.
- Al Dr. Emilio Bucio del laboratorio de química de Radiaciones en Macromoléculas, por permitirme realizar los ensayos de ángulo de contacto en su laboratorio.
- Al Ing. Adolfo López, gerente de la empresa SAIDE S.A DE C.V, por el prestamos del equipo con el cual se llevó a cabo los ensayos electroquímicos de este proyecto.
- Al CONACYT por la beca de maestría otorgada con número de CVU: 1138705.
- Agradecimiento al proyecto DGAPA-UNAM PAPIIT IN208919, por el financiamiento del proyecto.
- Al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (convocatoria PAEP-2022) por los recursos asignados para asistir al congreso de la Sociedad Polimérica de México A.C, realizado en Monterrey del 17 al 21 de octubre de 2022.
- A mis amigos del laboratorio de electrosíntesis y electroquímica por sus consejos y aportaciones en el área científica. Además del gran ambiente en el laboratorio lo que hizo más amenas las largas jornadas en el laboratorio.
- Agradecimiento al grupo de compañeros ecuatorianos que residen en México por toda la camaradería que permitió sentirme en casa.

DEDICATORIA

A mi abuelito Gilberto Bravo, por siempre creer que lograría grandes cosas en mi vida.

PRESENTACIÓN EN EVENTOS

Este trabajo fue realizado en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM, ubicado en Toluca, Estado de México, México, y fue presentado en los siguientes eventos:

- XXXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de electroquímica. 15° Meeting of the Mexican section of Electrochemical society. Puebla, Puebla, México, del 10 al 14 de octubre de 2022 (Presentación oral)
- XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C. Monterrey, Nuevo León, México, del 17 al 21 de octubre de 2022 (Presentación oral)
- XIII Simposio Interno CCIQS UAEM-UNAM. Toluca, Estado de México, México. 16 de enero de 2023 (Poster)

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Contenido	
AGRADECIMIENTO	III
DEDICATORIA	IV
PRESENTACIÓN EN EVENTOS	V
ÍNDICE DE CONTENIDOS	VI
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	VIII
RESUMEN	10
ABSTRACT	10
Planteamiento del problema	11
Hipótesis	12
Objetivo general:	12
Objetivos específicos:	12
1. ANTECEDENTES	14
1.1. Polímeros intrínsecamente conductores basados en poli(3,4-dialcoxitiófenos)	14
1.2. Síntesis de durentetraoxiditiófenos (DTODT)	16
1.3. Electrodeposición y caracterización de PDTODT	18
1.3.1. Electropolimerización de polímeros intrínsecamente conductores (PIC)	18
1.3.2. Proceso de carga y descarga de PIC	21
1.3.3. Caracterización electroquímica	25
1.4. Propiedades ópticas (estudio sobre ITO)	27
1.4.1. Estudio morfológico y de propiedades mecánicas (AFM)	27
1.5. Mojabilidad de películas de PDTODT	27
2. METODOLOGÍA	30
2.1. Síntesis de durentetraoxidi-(2,5-carboxitiófenos) (6)	30
2.2. Síntesis de tetra ácido durentetraoxidi-(2,5-carboxitiófenos) (7)	31
2.3. Síntesis de durentetraoxitiófenos (8)	31
2.3.1. Preparación del carbonato de plata	31
2.3.2. Obtención de durentetraoxitiófenos (8)	32
2.4. Difracción de monocristal	32
2.5. Electropolimerización de DTODT sobre electrodos de carbón vítreo y platino (Pt)	33
2.6. Caracterización electroquímica (adhesión y estabilidad) de PDTODT:PF₆, PDTODT:ClO₄ y PDTODT:BF₄	34

2.7.	Limpieza de ITO (previo uso y posterior uso).....	34
2.8.	Electropolimerización de DTODT sobre ITO	35
2.9.	Caracterización electroquímica (adhesión y estabilidad) de PDTODT:PF ₆ , PDTODT:ClO ₄ y PDTODT:BF ₄ sobre ITO	35
2.10.	Espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis de películas PDTODT:ClO ₄ y PDTODT:BF ₄ sobre ITO ₃₆	
2.11.	Medidas de rugosidad y espesor de películas de PDTODT:PF ₆ , PDTODT:ClO ₄ y PDTODT:BF ₄ mediante microscopia de fuerza atómica (AFM)	36
2.12.	Deposición de películas de PEDOT:PSS empleando depósito por centrifugación	36
2.13.	Medición de ángulo de contacto	37
3.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	38
3.1.	Síntesis de durentetraoxidi-(2,5-carboxitiofeno)	38
3.2.	Síntesis de ácido durentetraoxidi-(2,-carboxitiofeno) (7).....	40
3.3.	Síntesis de durentetraoxitiofeno (8).....	41
3.4.	Difracción de monocristal de compuesto (8)	43
3.5.	Optimización de polimerización de DTODT sobre electrodo de carbón vítreo.....	44
3.6.	Optimización de polimerización de DTODT sobre electrodo de platino	60
3.7.	Propiedades ópticas de PDTODT	65
3.8.	Ángulo de contacto	81
4.	CONCLUSIONES.....	84
5.	ANEXOS.....	86
5.1.	Síntesis y caracterización de (DTODT)	90
5.2.	Optimización de polimerización de DTODT sobre electrodo de carbón vitreo.....	102
5.3.	Optimización de polimerización de DTODT sobre electrodo de Platino	111
5.4.	Propiedades ópticas (estudio sobre ITO)	116
5.5.	Mojabilidad de películas de PDTODT	123
6.	REFERENCIAS	124

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Å	Ángstrom
A _g	Área geométrica
ACN	Acetonitrilo
AcOH	Ácido acético
ADDE	Azodicarboxilato de dietilo
ADDI	Azodicarboxilato de dialquilo
AE	Análisis elemental
CSO	Celdas solares orgánicas
DCM	Diclorometano
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
DTODT	Durentetraoxiditiofeno
E _g	Energía de banda prohibida
E _i	Potencial inicial, referido a voltamperometría cíclica
EM-DART	Espectrometría de masas -Análisis Directo en Tiempo Real
E _{ip/2}	Potencial de pico a media onda
E _{ip/4}	Potencial de pico a un cuarto de onda
E _λ	Potencial de inversión de la polaridad
E _{ip}	Potencial de pico de la onda
E _{fo}	Potencial de fin de la onda
E _{io}	Potencial de inicio de la onda
Et ₃ N	Trietilamina
EtOH	Alcohol etílico
IR	Espectroscopia vibracional infrarrojo de reflectancia total atenuada
ITO	Oxido de estaño e indio
I _p	Corriente de pico
PBu ₃	Tributilfosfina
PDTODT	Poli(durentetraoxiditiofeno)
PDTODT:BF ₄	Poli(durentetraoxiditiofeno) sintetizado usando tetrafluoroborato de tetrabutilamonio como electrolito soporte
PDTODT:ClO ₄	Poli(durentetraoxiditiofeno) sintetizado usando perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte
PDTODT:PF ₆	Poli(durentetraoxiditiofeno) sintetizado usando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio como electrolito soporte
PM	Peso molar
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PIC	Polímero intrínsecamente conductor
PPh ₃	Trifenilfosfina
PSI	libras por pulgada cuadrada
PSS	poliestireno sulfonato

Q _a	Carga anódica
Q _c	Carga catódica
RMN	Resonancia magnética nuclear
rpm	Revoluciones por minuto
RCM	Raíz cuadrática media (referido al desplazamiento en el eje z)
Scm ⁻¹	Siemens sobre centímetro
s	Segundos
TBABF ₄	Tetrafluoroborato de tetrabutil amonio (Siglas en ingles)
TBAClO ₄	Perclorato de tetrabutilamonio (Siglas en ingles)
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (siglas en ingles)
TMAD	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametilazo-dicarboxamida
THF	tetrahidrofurano
UV- Vis	Espectroscopia absorción electrónica ultravioleta visible
W	Vatios (potencia)

RESUMEN

En el presente documento se reporta la síntesis y caracterización de un nuevo monómero bifuncional de la familia de los 3,4-dialkoxitiofenos, denominado durentetraoxiditiofeno, mediante *O*-alquilación de Williamson y una protodescarboxilación catalizada por Ag_2CO_3 facilitada por microondas. Además, se efectuó la electropolimerización de DTODT y la posterior caracterización electroquímica de su polímero sobre electrodos de trabajo de carbón vitreo y platino, donde mostró alta estabilidad en el medio de deposición. Adicionalmente, se reporta la caracterización sobre ITO de las propiedades ópticas, morfológicas y de mojabilidad de dichas películas con el objetivo de emplearlas como sustituto del PEDOT:PSS en celdas solares orgánicas.

Palabras clave: durentetraoxiditiofeno (DTODT), Polímeros intrínsecamente conductores (ICP) y electropolimerización.

ABSTRACT

The current document reports the synthesis and characterization of a new bifunctional monomer of 3,4-dialkoxythiophene derivative named durentetraoxydithiophene by Williamson *O*-alkylation and microwave-facilitated protodecarboxylation catalyzed by Ag_2CO_3 . Besides, the electropolimerización of monomer DTODT and the electrochemical characterization of its polymers on vitreous carbon and platinum electrodes were carry out, where the polymer films showed high stability in the deposition medium. Furthermore, optical, morphological and wettability properties was evaluated using ITO as working electrodes to prove the viability of use these polymeric films as a substitute for PEDOT:PSS in organic solar cells.

Key words: durentetraoxydithiophene (DTODT), intrinsically conducting polymers (ICP) and electropolimerización.

Planteamiento del problema

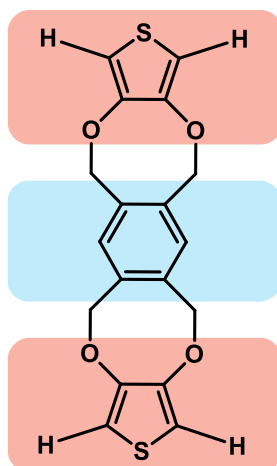
Las celdas solares orgánicas (OSC) y las celdas solares de perovskita de configuración inversa (PSC-i) que se encuentran en desarrollo, permiten vislumbrar un uso masivo de la fotovoltaica. En ambos casos, sobre el electrodo transparente (óxido de indio estaño, ITO), se coloca una capa de material activo para el transporte de huecos (hole transport o hole injection layer, HTL). El empleo de la HTL es fundamental para evitar la recombinación de cargas. Entre los compuestos más usados para generar la HTL se encuentra el polímero orgánico conductor poli(etilendioxitiofeno): poliestireno sulfonato (PEDOT:PSS). A pesar de las ventajas que presenta este compuesto, existen serios inconvenientes que complican la construcción y estabilidad de los dispositivos fabricados con el. En particular, la estabilidad de la mezcla PEDOT:PSS y su acidez e higroscopicidad, son dos factores que limitan la estabilidad de las celdas que lo emplean.^{1,2,3}

Estudios realizados en nuestro laboratorio han demostrado la posibilidad de generar los electro depósitos en electrodo de ITO empleando 3,4-alcoxitiofenos análogos al EDOT como monómeros.^{4,5} Estas películas se realizan electroquímicamente en medio no acuoso y sin la presencia del anión PSS como dopante. Además, se cumple con las características necesarias para su uso en celdas solares orgánicas. Sin embargo, el estudio de la estabilidad de estas películas en condiciones de temperatura, humedad y radiación UV (estándar ISOS) es necesario para determinar si son sustitutos factibles del PEDOT:PSS en celdas solares de nueva generación. Por ello en este proyecto se llevarán a cabo depósitos electroquímicos del DTODT en electrodos de ITO, se harán pruebas de degradación en una cámara climática controlando temperatura, humedad y radiación UV y haciendo un seguimiento de las propiedades ópticas. Este monómero es nuevo y fue desarrollado en el laboratorio de electroquímica y electrosíntesis del CCIQS UAEM-UNAM.

Estos resultados se contrastarán con los depósitos por centrifugación del PEDOT:PSS. Se espera que con las películas crecidas electroquímicamente que presenten mejor estabilidad y desempeño como HTL, se construyan celdas solares orgánicas y se compare su estabilidad versus las construidas con PEDOT:PSS.

Hipótesis

Los depósitos electroquímicos de polímeros conductores basados en DTODT serán más estables frente a la temperatura, humedad y radiación UV con relación a PEDOT:PSS. Dado que se espera que al tener cuatro puntos de unión pueda generar una red bidimensional, además que posee tres anillos conjugados capaces de generar apilamientos tipo π con las cadenas de polímeros aledañas, de tal manera que estas fuerzas intermoleculares logren estabilizar de manera eficiente las películas de PDTODT. Adicionalmente se espera que presente excelentes propiedades conductoras gracias a las dos unidades de 3,4-dialcoxitiofeno que poseen (mostradas en rojo). Estas películas presentarán al menos el mismo desempeño que el polímero comercial PEDOT:PSS, lo que permitirá construir celdas solares más eficientes y estables.



Esquema 1. Estructura de la molécula de DTODT.

Objetivo general:

Realizar depósitos electroquímicos en electrodos de ITO del monómero DTODT con la microestructura y grosor adecuados para ser usados en celdas solares emergentes y determinar su estabilidad frente a temperatura, humedad y radiación UV.

Objetivos específicos:

- Sintetizar y caracterizar el monómero DTODT.
- Electrosintetizar PDTODT.

- Caracterizar el PDTODT en electrodos de trabajo de carbón vitreo, platino e ITO.
- Realizar depósitos electroquímicos con rugosidad y grosor adecuados en electrodo de ITO del monómero DTODT.
- Realizar las pruebas de estabilidad en una cámara climática controlando condiciones de temperatura, humedad y radiación UV, determinando los cambios de las propiedades ópticas y conductoras.

1. ANTECEDENTES

1.1. Polímeros intrínsecamente conductores basados en poli(3,4-dialcoxitiofeno)

Actualmente, el uso de los plásticos generados a partir de polímeros orgánicos se encuentra muy extendido, por lo que es más común encontrarlo que incluso más que materiales como vidrio o metales.⁶ Por lo cual su estudio se ha convertido en el foco de interés de muchos investigadores. Tradicionalmente estos plásticos son aislantes, sin embargo, dentro este tipo de materiales se encuentran macromoléculas con propiedades conductoras. En este sentido existen distintos tipos de polímero; aquellos que posee una unidades o grupo funcionales con propiedades redox , también llamados polímeros redox.⁶ Además, también están los llamados polímeros iónicos, los cuales usan el flujo iónico como forma de conducir corriente⁷ y los conocidos como polímeros intrínsecamente conductores (PIC), que son el tema de estudio de este documento. Este tipo de polímero conductor cuenta con una conjugación a lo largo de su cadena principal, la cual es la responsable de la conductividad generada a lo largo del polímero. Esta conjugación está compuesta por enlaces simples (σ) intercalados con dobles (σ) y (π) (tal y como muestra la figura 1), los electrones localizados en los enlaces π se encuentran débilmente confinados, por lo cual pueden fácilmente deslocalizarse a lo largo de la conjugación, causando un movimiento electrónico que genera una corriente, lo que les confiere sus propiedades conductoras intrínsecas.⁸ Sin embargo, para que pueda mostrar valores de conductividad equiparables a semiconductores o incluso conductores (en el orden de 10^4 S cm^{-1}),⁹ es necesario generar trasportadores de carga dentro de la estructura del polímero por medio de oxidación (dopaje-p) o reducción (dopaje-n), ya sea de forma química o electroquímica, en un proceso denominado dopaje (término derivado de la física de la materia condensada).⁹

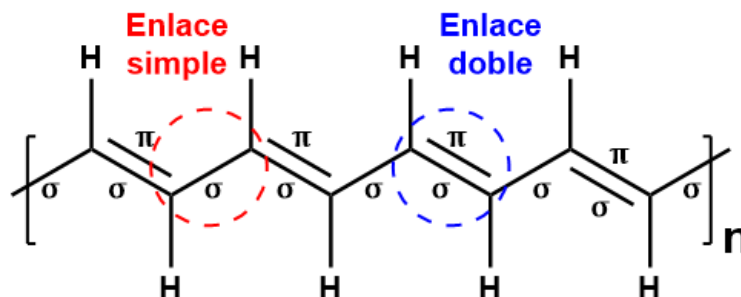


Figura 1. Conjugación tipo π en un polímero conductor.⁸

Actualmente estos materiales son ampliamente usados en la industria y su estudio se ha extendido desde su descubrimiento en la década de los 70, gracias al trabajo entre Shirakawa y el grupo de Heeger/MacDiarmid¹⁰ quienes al dopar el poli(acetileno) con vapor de Iodo incrementaron su conductividad en 8 órdenes de magnitud.^{11,12} A pesar de estos esfuerzos, el poli(acetileno) no mostró posibilidades de aplicaciones industriales dado que posee alta inestabilidad química al ser expuesto a la atmosfera.¹³ Por lo cual, la atención se redirigió a los polímeros basados en heterocíclicos aromáticos de cinco miembros con la intención de obtener compuestos más estables y escalables. El interés en estos materiales y el impacto que estos han tenido se vio reflejado cuando Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, and Hideki Shirakawa fueron reconocidos con el premio Nobel de química del año 2000, por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores.¹³

La figura 2 muestra las unidades repetitivas de los PIC basados en heterocíclicos aromáticos de cinco miembros, más relevantes en la actualidad tanto en la industria como en la academia.¹⁴ Este proyecto particularmente se enfocará en los sistemas 3,4-dialcoxitiofenos, dado que presentan propiedades excepcionales, dado que poseen alta conductividad eléctrica, incluso algunos llegan a tener en el orden de magnitud de ciertos conductores¹⁵ y poseen una gran estabilidad respecto a factores ambientales como temperatura, humedad y radiación.¹⁵⁻¹⁸ Por estas razones se han empleado en una larga lista de aplicaciones tales como termoeléctricos,¹⁹ supercapacitores,²⁰ sensores electroquímicos,²¹⁻²⁸ bioelectrónicos,²⁹ electrocrómicos³⁰⁻³² y particularmente en celdas solares.³³⁻³⁶

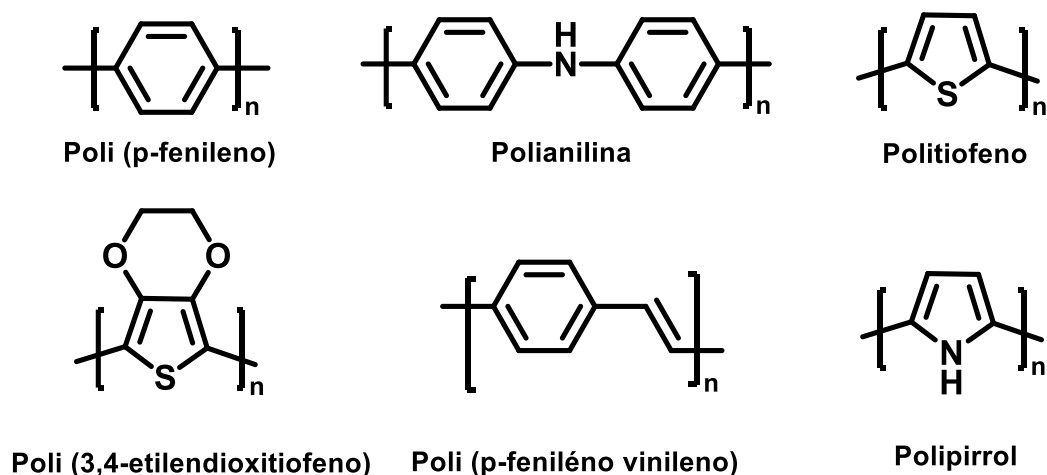
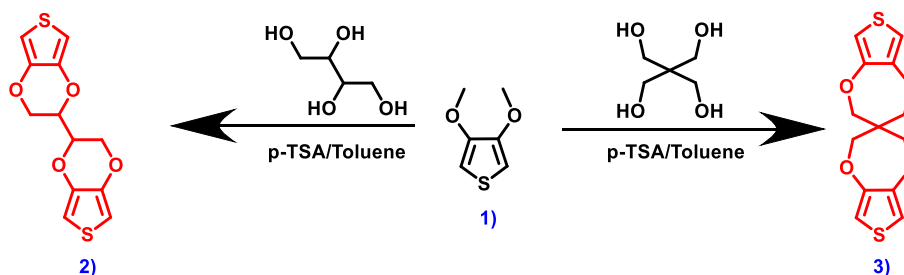


Figura 2. Unidades repetitivas de los PIC basados en heterociclos más relevantes a nivel académico e industrial

1.2. Síntesis de durentetraoxiditiofeno (DTODT)

La síntesis de derivados de 3,4-dialcoxitiofenos puede sintetizarse empleando diferentes rutas (esquema 2). Una de las más empleadas es la transesterificación del 3,4-dimetoxitiofeno (**1**). En medio ácido en presencia de diferentes tipos de dioles^{37,38} y catecoles.^{39,40} Particularmente los únicos sistemas bifuncionales reportados son el espiro bipropilendioxi tiofeno (**3**)⁴¹ y bis-EDOT (**2**)⁴² fueron sintetizados mediante esta ruta con rendimientos de bajos a moderados. Sin embargo, el uso del compuesto (**1**) presenta diversas desventajas debido a su inestabilidad al medio ambiente,^{43,44} más aún cuando este se encuentra contaminado con 3-metoxihidroxitiofeno, el cual es un subproducto de su síntesis.

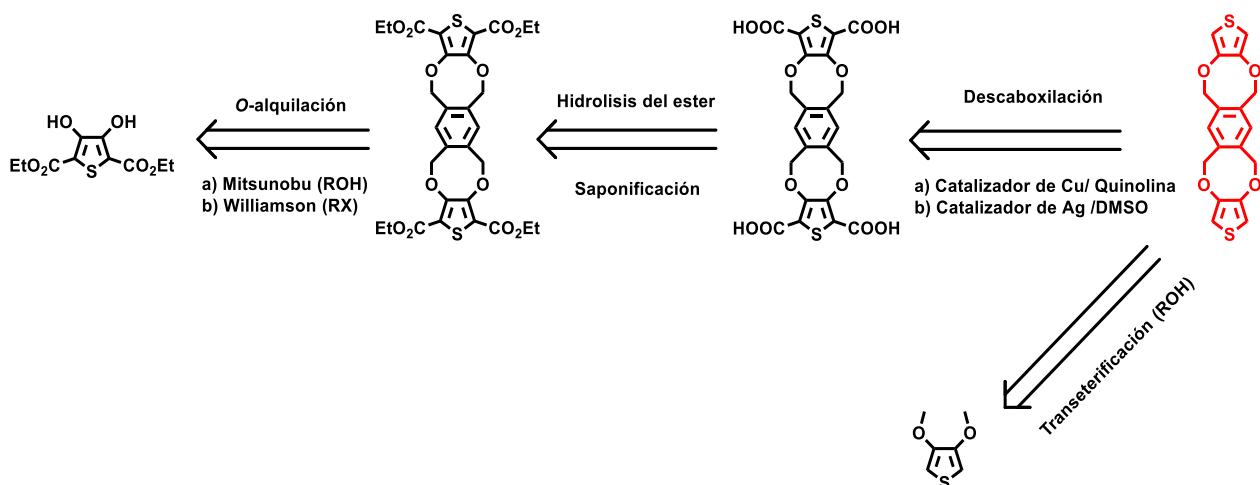


Esquema 2. Sistemas 3,4-dialcoxitiofenos bifuncionales reportados.

Otra ruta sintética alternativa incluye la *O*-alquilación del 3,4-dihidroxi di(2,5-carbetoxitiofeno) el cual se puede obtener mediante una condensación de Hinsberg.^{45,46} Para la generación del anillo tipo-dioxano se puede realizar mediante la reacción de Mitsunobu empleando el

compuesto **(5)** el cual reacciona con dioles,⁴⁷ alquiloxi dioles⁴⁸ o catecoles⁴⁸ en presencia de ADDE,⁴⁷ ADDI⁴⁹ o TMAD⁵⁰ en una disolución que contiene PPh₃ o PBU₃. Sin embargo, esta reacción presenta la desventaja de generar una cantidad importante de subproductos de reacción, lo que dificulta su separación. Otra opción para la *O*-alquilación es la reacción de Williamson, la cual es una reacción robusta que permite generar derivados del 3,4-dialcoxiofeno altamente voluminoso. Esta reacción se lleva a cabo en un medio aprótico que contiene una base que puede ser K₂CO₃, Et₃N⁵¹ o CsF.⁵² Por otro lado, esta reacción requiere el uso de haluros de alquilo y arilo del grupo que se desea añadir **(5)**. Dávila *et al.*,⁵³ reportó la síntesis del compuesto **(6)** mediante una doble reacción de eterificación de Williamson con K₂CO₃, DMF en una reacción facilitada por microondas, con un rendimiento del 70%.

Posterior a la reacción de *O*-alquilación se realiza la hidrólisis del éster protector en las posiciones 2 y 5, mediante una base fuerte (generalmente KOH) en medio alcohólico.¹⁶ Seguido de una protodecarboxilación múltiple del intermediario ácido **(7)**. Para lo cual se han reportado diversas rutas en la que se incluye el uso de ftalocianinas metálicas (Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Mg, Fe y Ag)⁵⁴ en medio acuoso empleado en derivados con pequeñas cadenas alquílicas en las posiciones 3 y 4. Además, Cisneros *et al.*,⁵⁵ reporta un método altamente eficiente y no tóxico de protodecarboxilación múltiple catalizada por Ag₂CO₃ facilitado por microondas, lo que permite reducir a minutos los tiempos de reacción y con alto rendimiento. Este método supera a métodos preexistentes donde se emplea Cu₂Cr₂O₇ usando como disolvente quinolina la cual ha mostrado ser cancerígena.



Esquema 3. Análisis retro- sintético para obtención de DTODT

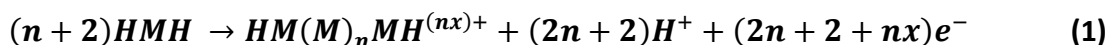
1.3. Electrodeposición y caracterización de PDTODT

1.3.1. Electropolimerización de polímeros intrínsecamente conductores (PIC)

La generación de PIC derivados de 3,4-dialcoxitiófenos a partir de sus monómeros ocurre mediante una polimerización oxidativa. Para lo cual se puede emplear métodos químicos, mediante el uso de oxidantes tales como diferentes sales de Fe (III),⁵⁶⁻⁵⁸ ácidos de orgánicos de Brønsted^{59,60} o incluso empleando catalizadores.⁶¹⁻⁶³ Sin embargo, para la obtención de películas finas para aplicación en sistema optoelectrónicos se emplea la polimerización electroquímica.⁶⁴ Para este tipo de síntesis se puede usar diferentes técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica o técnicas de corriente o potencial constante. Particularmente, estas últimas generan películas uniformes, compactas y poco rugosas.⁶⁵

La polimerización anódica oxidativa de un monómero se puede describir empleando la ecuación 1, donde **HMH** corresponde a las unidades monoméricas iniciales previo a la oxidación. Además, la ecuación 1, muestra que durante la polimerización existen dos procesos que requieren un consumo de electrones y que ocurren de manera simultánea. El primero corresponde a la oxidación del monómero y la subsecuente formación de oligómeros ($2n$) y el segundo es la carga de que los oligómeros depositados pueden almacenar (nx), por lo cual el requerimiento electrónico global de la polimerización se describe como $(2n + 2 + nx)e^- F \cdot \text{mol}^{-1}$. El mecanismo exacto de la electropolimerización no está del todo elucidado. Sin

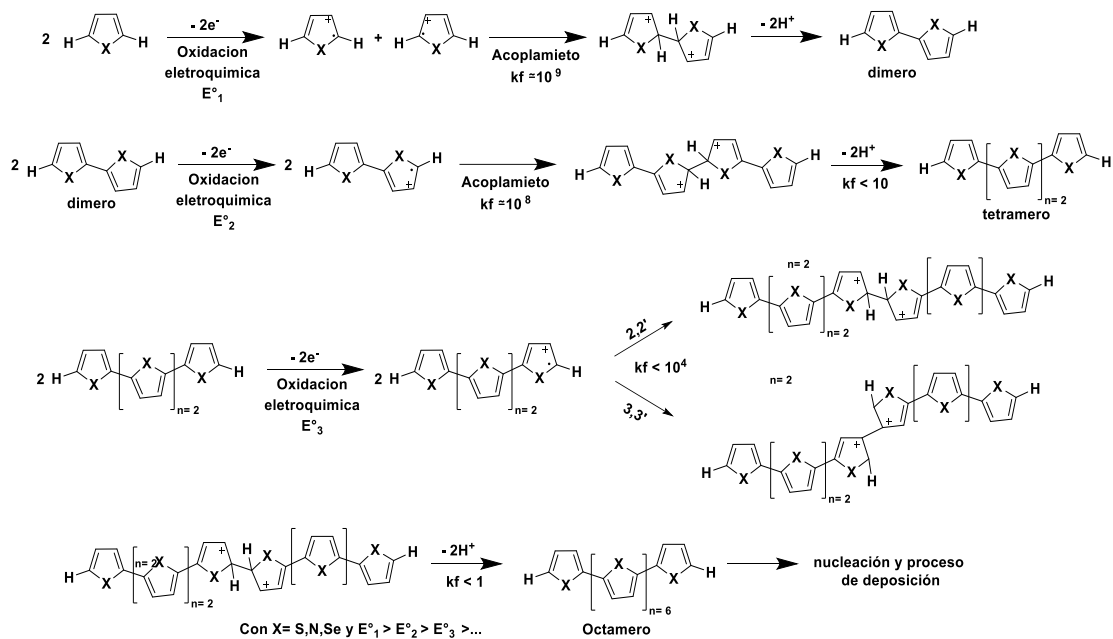
embargo, el más aceptado por la comunidad científica es el modelo propuesto por Díaz *et al.*,⁶⁶ el cual postula una secuencia de procesos E(CCE)_n (figura 3.a) para generar oligómeros. Este modelo propone que posterior a la oxidación anódica del monómero se produce el acoplamiento de los radicales cationes para formar el σ -dímero, el cual sufre una doble deprotonación donde regenera la aromaticidad y la electroneutralidad, luego se reinicia el ciclo E(CCE)_n.



Este proceso genera oligómeros de cadena corta, particularmente en tiofeno puede llegar a formar hasta octámeros. Esto se da como consecuencia de que a medida de que aumenta la longitud de la conjugación del σ -dímero,⁶⁷ sus protones pierden el carácter ácido, lo que causa que la especie di-catiónica sea muy estable y el crecimiento de oligómeros superiores sea más lento,⁶⁸ lo que se ve reflejado en un decremento del valor de la constante cinética de las reacciones posteriores. En el caso particular de los derivados de 3,4-dialcoxitiofenos el acoplamiento de los radicales catiónico es del tipo α - α' dado que las posiciones 3, 4 se encuentran bloqueadas por los oxígenos y evita otros acoplamientos como α - β y β - β , lo que permite obtener polímeros con ordenamiento más controlado.⁶⁴ Además, estudios realizados con tiofenos polimerizado por cronoamperometría,^{69,70} determinaron que los monómeros heterociclos de cinco miembros luego de oxidarse forman oligómeros solubles que se ubican frente al electrodo y cuando esta zona se satura se inicia un proceso de nucleación instantáneo de tipo 2D y 3D hasta formar la matriz polimérica.

Además, durante la polimerización realizada empleando voltamperometría cíclica, en el primer ciclo se observa un fenómeno conocido como bucle de nucleación el cual se suele atribuir al inicio de la nucleación o modificación superficial del electrodo (lo que causada el entrecruzamiento de la señal de corriente). Sin embargo, Henize *et al.*, en sus estudios encontró que este puede deberse también a la reacción auto-catalizada homogénea del oligómero⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ con el monómero⁺ para obtener oligómero⁽ⁿ⁾⁺, como se observa en la figura 3.b.⁷¹

(a)



(b)

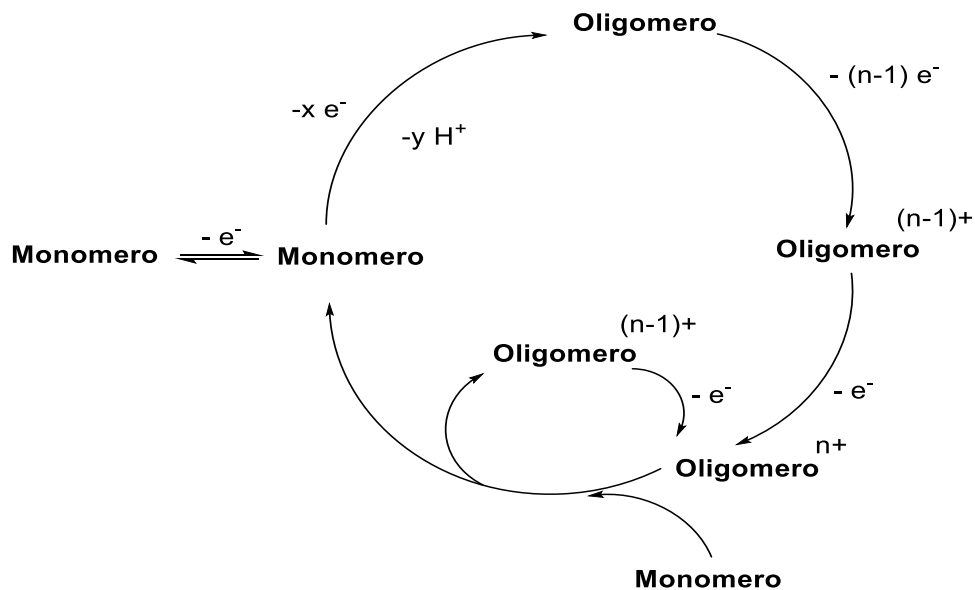


Figura 3. a) Mecanismo de formación de oligómeros por oxidación electroquímica, adaptado de⁶⁵ y b) Ciclo auto-catalítico o bucle de nucleación, adaptado de.⁷¹

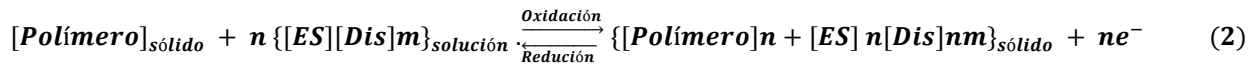
De forma general Ibanez *et al.*, resume la electropolimerización en tres pasos: 1) La acumulación de oligómeros en la capa de difusión, mediante el mecanismo mostrado previamente. 2) nucleación y crecimiento de estructuras poliméricas de cadena corta y 3) reacciones redox de estado sólido que generan cadenas más largas, conjugación expandida y una matriz porosa reticulada.⁷²

La polimerización implica un proceso complejo y las variables que mayor influencia muestran son: el potencial de oxidación (referido para potencial de inversión o al puseo de potencial), dado que estudios han demostrado que bajo potenciales de oxidación se generan oligómeros de cadena corta, las cuales pueden aumentar de su longitud en función del potencial aplicado hasta llegar a oligómeros de cadenas larga y entrecruzadas a potenciales de polimerización muy positivos.^{73,74} Por otro lado, existe una fuerte influencia por parte de la temperatura, dado que esta modifica la cinética de polimerización y la energía de activación asociada a los pasos de formación de oligómeros.⁷⁵ Adicionalmente la temperatura afecta la solubilidad de los oligómeros⁷⁶ lo que influye fuertemente en el proceso de deposición de estos sobre la superficie del electrodo. Otros parámetros para tener en cuenta es la basicidad del disolvente respecto a los σ -dímero, al igual que el tipo de electrolito soporte.⁷⁷

1.3.2. Proceso de carga y descarga de PIC

Los PIC en su estado neutro posee propiedades conductoras similares a un aislante dado que la conjugación extendida genera una conductividad del orden de 10^{-10} a 10^1 S cm^{-1} . Por lo cual los PIC requieren pasar por un proceso de generación de transportadores de carga o también llamado dopaje, en el cual se extraen electrones por oxidación (dopaje-p) o se añaden electrones por reducción (dopaje-n) a la matriz polimérica de esta manera alcanzado conductividades en el intervalo de 1 a 10^4 S cm^{-1} , lo cual es comparable con conductores metálicos. Respecto a los sistemas 3,4-dialcoxitiófenos, estos son más susceptibles a sufrir un tipo de dopaje-p que un n, dado que son moléculas electrónicamente ricas. Este proceso se puede realizar de manera química usando oxidantes como Fe^{3+} , Cu^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ o donadores de electrones como naftalida de potasio.⁷⁸

Adicionalmente también está la opción electroquímica, la cual además de generar los transportadores de carga, ya sea por oxidación o reducción, incluye un proceso de difusión de contraiones y disolvente hacia el interior de la matriz polimérica para mantener la electroneutralidad global, tal y como muestra la ecuación (2), donde $[ES]$ representa el electrolito soporte empleando y $[Dis]$ hace referencia al disolvente empleando en este proceso. Adicionalmente, es importante puntualizar que ha estos procesos de dopaje y de-dopaje también se los conoce como carga y descarga de los polímeros.



Por ende, los procesos de carga y descarga de los PIC de manera electroquímica implican dos fenómenos fuertemente relacionados: el primero es el cambio de la estructura electrónica del polímero y la segunda es un cambio estructural y volumétrico. Con la finalidad de explicar los cambios electrónicos de los PIC, Brédas *et al.*, desarrollaron un modelo basado en la teoría de bandas soportada por estudios de resonancia de espín electrónico (ESR). La cual propone la generación de polarones (especie radical catión) y bipolarones (di catión) a medida que se aplica un potencial mayor de oxidación (figura 4a), la formación de estos transportadores de carga generan un fuerte cambio en la estructura de bandas del polímero ya que como se muestra en la figura 4b, al aumentar el grado de dopaje de la película se produce la formación de un nivel energético o banda polarónica, lo que reduce el tamaño de la banda prohibida (E_g) y a medida que se aumenta aún más el dopaje se forma un segundo nivel energético o también llamado banda dipolarónica, lo que reduce aún más el valor de E_g . De esta manera una mayor población de electrones tendrá la energía para acceder a la banda conductora, lo que incrementa en algunos ordenes de magnitud la conductividad del PIC. La formación de estos polarones viene acompañada de un cambio en la cadena principal del polímero de un estado aromático a uno quinoide.^{8,79} Tal como se puede notar de esta manera también se modificarán las propiedades ópticas, de tal forma que se observa un desplazamiento batocrómico a medida que se aumenta el nivel de dopaje, pasando de un E_g en estado neutro que absorbe en el intervalo ultravioleta-visible a uno que absorbe la radiación infrarroja en estado dopado.

Sin embargo, esta teoría tiene sus limitaciones respecto al modelo usado, ya que considera un polimérico de longitud infinita, cuando se ha demostrado que la electropolimerización genera oligómeros de cadenas corta (menos de 100 unidades repetitivas). Además, otra de las críticas a la teoría de bandas es el decrecimiento de la conductividad observado en PIC a niveles muy altos de dopaje, ya que según la teoría polarónica, conductividad debería aumentar en función de dopaje.^{8,65,80}

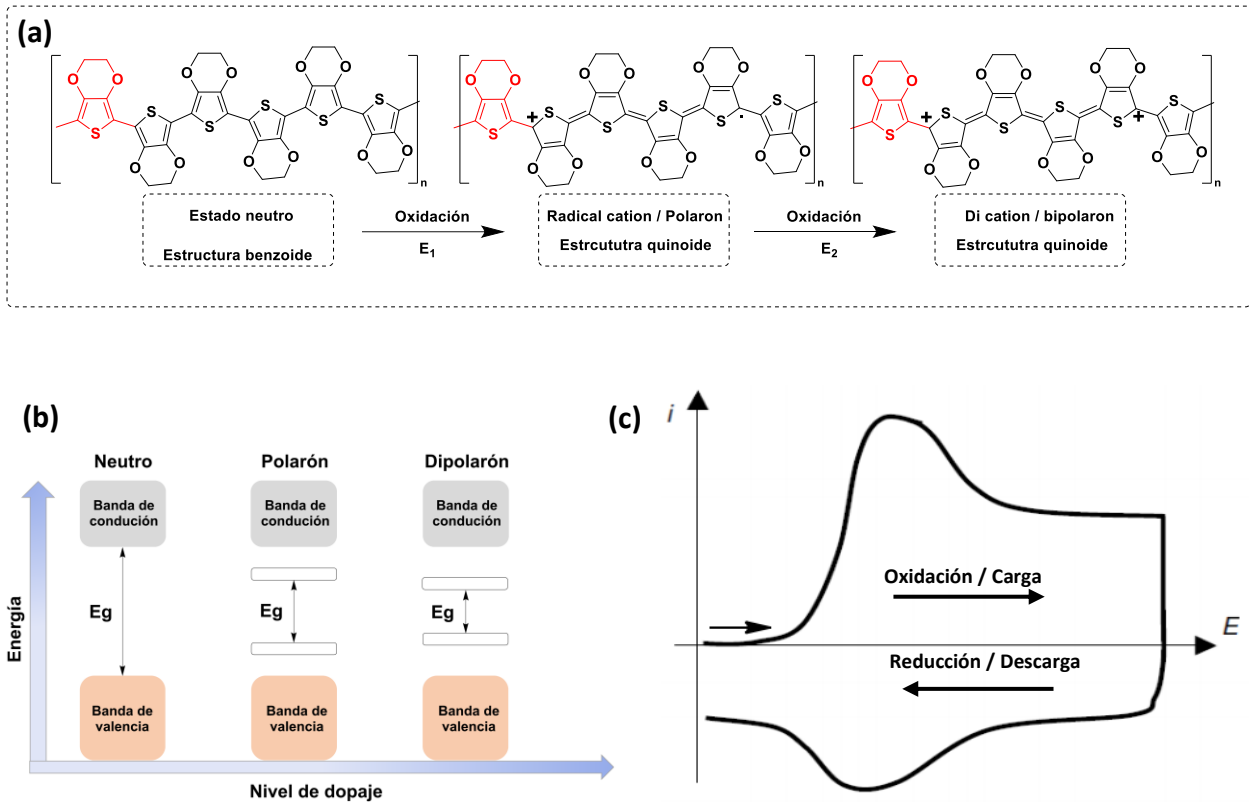


Figura 4. Procesos involucrados en dopaje -des dopaje de PIC. a) formación de polarones, b) cambios en estructura de bandas y c) respuesta voltamperométrica de proceso de carga y descarga

Los cambios en la estructura electrónica de los PIC se pueden estudiar empleando voltamperometría cíclica (figura 4c), en la cual en el sentido anódico se observa un proceso de carga inicial (aumento de pico de corriente), seguido de la formación de una meseta amplia, atribuida a la poli-dispersidad^{81,82} que existe en la película del PIC, de igual manera en el barrido catódico se observa el proceso inverso. Entre ambos barridos se observa una clara histéresis entre el proceso de carga y descarga. En este sentido dos modelos muestran una explicación viable. Vorotyntsev *et al.*, propone que durante el proceso de carga en algunas de las unidades

repetitivas la especie radical catión puede generar un acoplamiento σ con las cadenas de oligómeros cercanos, para generar un intermediario llamado σ -dímero (figura 5a), el cual en el barrido catódico se rompe lo que genera el proceso de descarga lento.⁸³

Por otro lado, Otero *et al.*, con su modelo relajación conformacional estimulada electroquímicamente (ESCR, por sus siglas en inglés) propone que los PIC durante la carga sufren un proceso de relajación y posterior hinchamiento por la difusión de contraiones para estabilizar las carga dentro del PIC y en la descarga se observa la contracción/empaquetamiento (figura 5b).⁸⁴ De esta manera el modelo ESCR explica la histéresis observada, mediante un proceso de reestructuración volumétrica lenta, lo que limita el flujo de material hacia y fuera de la matriz polimérica. Adicionalmente, estos dos modelos son capaces de explicar otro fenómeno constantemente observado de los PIC, como es el efecto memoria. El cual se manifiestan en la voltamperometría cíclica, cuando en el primer ciclo de carga y descarga muestra picos de corriente diferentes o desplazado respecto a los demás ciclos. Lo que da una señal de un proceso de reestructuración de la matriz luego del primer movimiento de masa.

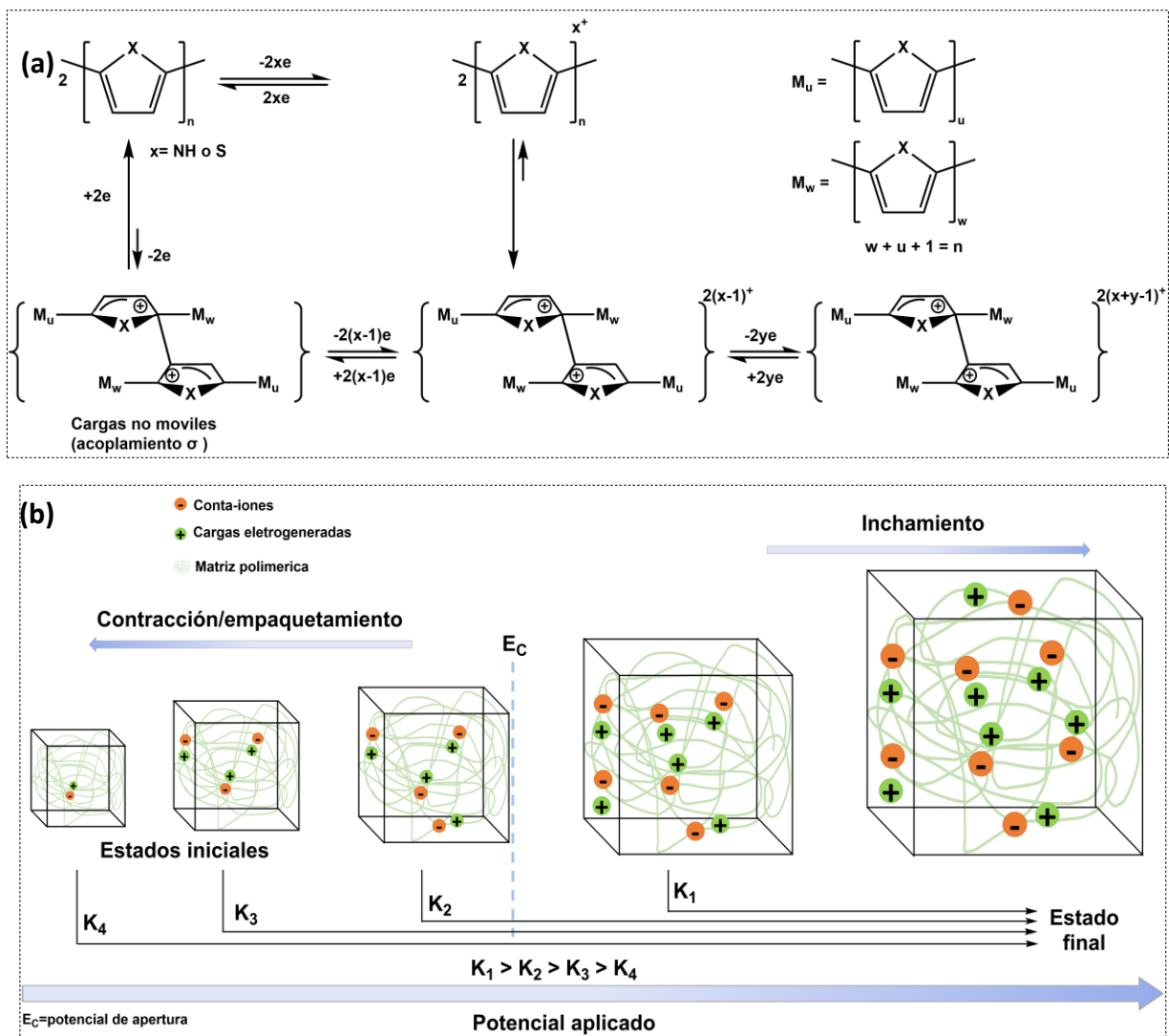


Figura 5. Cambios estructurales de PIC durante proceso de dopaje. a) Modelo σ -dímero y b) relajación conformacional estimulada electroquímicamente (ESCR), adaptado de.⁸⁴

Con base en los modelos antes mencionados, se puede establecer, los procesos de dopaje y desdopaje (o carga y descarga) estarán controlados por la cinética de transferencia de electrones (formación de trasportadores de carga) y la movilidad de los contraiones, la cual puede estar limitada a la tasa de hinchamiento y contracción de la matriz polimérica o ruptura y formación de σ -dímeros.

1.3.3. Caracterización electroquímica

El mecanismo asociado a los procesos de carga/descargar implica la intervención de los fenómenos de: transferencia de carga asociada a un proceso faradaico, el cual suele ser

denominado como pseudocapacitancia y los procesos asociados al cargado de la doble capa.⁸⁵ Por lo cual tiene mucha relevancia el estudio de las contribuciones de estos fenómenos respecto a las limitaciones y aplicabilidad que se les puede dar a las películas. Para estudiar estos fenómenos se emplea voltamperometría cíclica, ya que se puede relacionar las corrientes de picos (I_p) con la velocidad de barrido de potencial (v) de acuerdo con la ecuación 3.^{86,87} Para lo cual se linealiza y se grafica $\log |I_p|$ versus $\log v$, para obtener el valor de b . Dado que, en dependencia de este, se puede determinar el fenómeno que predomina en la carga y descarga de polímeros. Para lo cual se consideran tres casos:

$$I_p = av^b \quad (3)$$

Con un valor de $b=0.5$, se tiene un sistema que está limitado por procesos difusivos, con procesos redox intercalados o en pasos. Para este caso particular se establece una relación lineal entre el pico de corriente y la raíz cuadrada de la velocidad, tal y como muestra la ecuación 4. Donde se puede ver que el valor de corriente es dependiente del valor del coeficiente de difusión química $D^{\frac{1}{2}}$.⁸⁵

$$I_p = nFAC^* D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\alpha n F}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} X^{bt} \quad (4)$$

El otro caso particular cuando el valor de $b=1$, considera que existe una transferencia electrónica rápida y sin limitaciones por difusión,⁸⁸ o también se considera que existen procesos capacitivos^{85,87} o comportamiento pseudocapacitivo.⁸⁵ En este caso se establece una relación lineal entre pico de corriente y la velocidad de barrido (ecuación 5), la cual es dependiente del valor de capacitancia C_d .

$$I_p = vC_dA \quad (5)$$

Adicionalmente se considera el caso intermedio, donde se observa un comportamiento mixto, los fenómenos de difusión y transferencia electrónica se afectan mutuamente. Por consiguiente, se considera que para valor de b de 0.8 a 1.0 se tiene un sistema predominantemente capacitivo o de transferencia electrónica rápida, pero en cierta medida limitado por procesos de difusión química.⁸⁹

1.4. Propiedades ópticas (estudio sobre ITO)

1.4.1. Estudio morfológico y de propiedades mecánicas (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que emplea la aplicación de fuerza mecánica o electrostática, para la obtención de una imagen de una muestra. Los equipos empleados para este fin presentan se componen de las partes mostradas en la figura 6.

Este equipo posee una punta afilada montada en un resorte en voladizo blando, una forma de detectar la deflexión del voladizo, un sistema de retroalimentación para monitorear y controlar la desviación (por lo tanto, la fuerza de interacción), un sistema de escaneo mecánico (generalmente piezoeléctrico) que mueve la muestra con respecto a la punta en un patrón de trama, un sistema de visualización que convierte los datos medidos en una imagen.⁹⁰ La detección óptica del movimiento del voladizo puede ser por interferometría o por deflexión del haz. Con el método de la deflexión de haz se obtiene la imagen especular de la deflexión de voladizo, para lo cual se emplea un fotodetector.⁹⁰ Gracias al trazado de la trayectoria del voladizo en los X,Y y Z ,es posible obtener el perfil topográfico del material que se está analizando, con una precisión de 1 Å.⁹¹

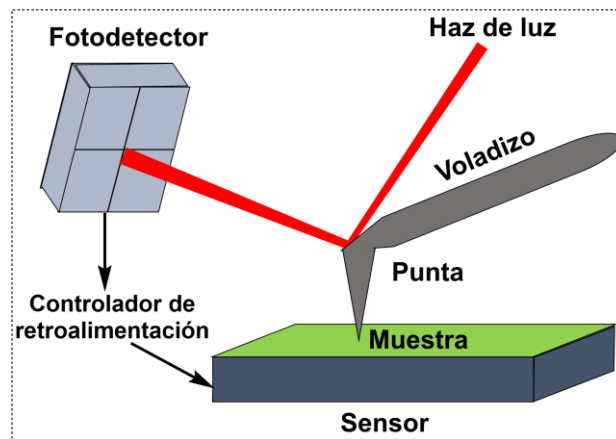


Figura 6. Descripción grafica del funcionamiento de AFM, adaptado de.⁹¹

1.5. Mojabilidad de películas de PDTODT

Las interacciones interfaciales de las películas de PIC son de vital importancia para su aplicabilidad particularmente en dispositivos multicapa, dado que las pequeñas interacción tipo

electrostática o van der Waals se pueden ver fuertemente afectadas por contaminantes o presencia de agua condensada en la superficie. Por lo cual evaluar la mojabilidad que poseen los PIC provee de información muy valiosa respecto a su procesamiento y usabilidad. El proceso de mojado ocurre cuando la superficie sólida interactúa con un líquido, el cual se esparce a lo largo de la superficie sólida o dado el caso entra en la porosidad del material estudiado. Este proceso de mojado dependerá de las interacciones que se puedan generar, más específicamente por la tensión interfacial (γ), la cual se refiere a la energía requerida para establecer interacción entre dos fases, en este caso tiene mayor relevancia la tensión de interfaces de sólido-vapor y sólido-líquido.⁹²

Estas tensiones se relacionan en un fenómeno denominado ángulo de contacto mediante la relación de Young⁹³ según la ecuación que se muestra a continuación.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (6)$$

Donde γ corresponde a las tensiones interfaciales sólido/gaseoso, sólido/líquido y líquido/gaseoso. La ecuación de Young considera un caso ideal donde la superficie debe ser rígida, plana, no reactiva, inerte, homogénea, insoluble, lisa y no porosa. Por lo cual al usarla se obtiene un ángulo de contacto aparente⁹⁴ el cuál es el promedio macroscópico de todos los micro contactos que se encuentran en diferentes estados termodinámicos.⁹⁵

Para obtener el valor de ángulo de contacto existen diversas técnicas, sin embargo, la más ampliamente usada por su versatilidad y rapidez es caída de gota sésil.⁹⁴ La cual consiste en la liberación de una gota de volumen conocido sobre una superficie plana que contenga el material a estudiar y se mide el ángulo que forma la línea el punto donde se une la línea interfacial líquido/sólido y sólido/gas y se genera una línea tangente a la interfase líquido /gas, tal y como muestra la figura 7a.

El carácter mojado de las superficies se puede evaluar con el ángulo del contacto (figura 7b) considerando que aquellos que posee un ángulo más pequeño establecen interacciones más fuertes con la fase líquida. Considerando, agua como fase líquida, se establecen tres tipos de materiales. El primero referido aquello que tiene un $\theta < 90^\circ$, se consideran hidrofílicos, en el

caso de tener un $\Theta > 90^\circ$ es un sistema hidrofóbico. Un caso extremo de estos últimos son aquellas superficies que repelen totalmente al agua, ya que no pueden establecer ningún tipo de interacción con el agua y se los denomina superhidrofóbicos con un $\Theta > 140^\circ$.⁹²

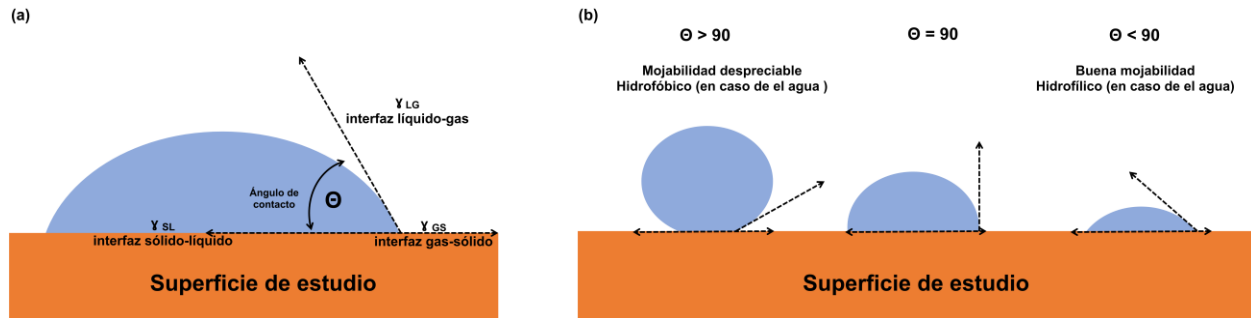


Figura 7. a) Ángulo de contacto formado por las diferentes tensiones interfaciales y b) clasificación en función del ángulo de contacto para $\Theta > 90^\circ$ material hidrofóbico y para $\Theta < 90^\circ$ hidrofílico. adaptado de.⁹²

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de durentetraoxidi-(2,5-carbetoxitiofeno) (6)

En un tubo de microondas de 10 mL con agitador magnético se pesó 1.04 mmol (250 mg) de (5), se añadió 0.51 mmol (240 mg) de 1,2,4,5-tetraquis(bromometil)benzeno (Sigma Aldrich, pureza 95%, PM = 449.80 g/mol) (4) y finalmente se añadió 2.24 mmol (339.13 mg) de K₂CO₃ (previamente secado por al menos 2 días en la estufa a 100 °C). Luego se añadió 4 mL de DMF (previamente destilado en alto vacío y guardado con malla molecular 3 Å), se agitó por 5 minutos, manteniendo la tapa del tubo de microondas puesta (se observa liberación de gas). Posteriormente se colocó en el reactor de microondas (CEM Focused Microwave) en atmósfera cerrada. Se programó al equipo con las siguientes condiciones: 125 °C, 75 W por 12:30 minutos y con presión máxima de 250 PSI, con una agitación previa de 90 s.

Terminada la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, luego el crudo de reacción (pasta amarilla) se filtró al vacío usando embudo de vidrio poroso y se lavó el tubo de microonda con 5 mL de DCM para evitar pérdidas del compuesto de interés. Se agregaron 10 mL de agua desionizada y 5 mL de HCl (0.1 mol L⁻¹) hasta pH ≈ 2. Se realizaron extracciones con DCM (25 mL x 3 veces) y luego se lavó la fase orgánica con salmuera de NaCl_{sat}. Posteriormente se trató con Na₂SO₄ (anhidro). Se concentró con presión reducida hasta obtener un sólido color amarillo-pálido. El cual se recristalizó empleado evaporación y utilizando co-disolventes (DCM/Hexano). Luego de filtración al vacío con embudo de vidrio poroso se obtuvo un sólido blanco (6), el cual se colocó en un vaso de precipitados y se dejó secar en estufa a 100 °C por 2 días, antes de pesar y caracterizar.

Nota 1: Se varió la cantidad de DMF (al doble) respecto a lo reportado,⁵³ dado que en las condiciones descritas se obtiene un crudo de reacción negro (la cromatografía de capa fina muestra una mancha tenue que se asocia con la presencia del producto en baja concentración, además de la formación de otros subproductos de reacción) el cual es un indicativo de degradación del producto y en consecuencia un menor rendimiento.

2.2. Síntesis de tetra ácido durentetraoxidi-(2,5-carboxitiofeno) (7)

Se colocó en un matraz de fondo redondo 0.5 mmol (1.3 g) de (6), luego se añadió 7.6 mmol (4.25 g) de KOH y se disolvió en 100 mL de EtOH absoluto mediante agitación magnética por 10 minutos. Luego se colocó en reflujo con trampa de CaCl₂ durante 7 horas empleando un baño de sal (NaCl). Posteriormente, el crudo de reacción se filtró al vacío usando un embudo de vidrio poroso y se obtuvo un sólido naranja (sal del compuesto (7)). El cual se colocó en un vaso de precipitados de 100 mL y se disolvió con agua destilada (50 mL), esta disolución se acidificó con adiciones gota a gota de HCl (2 mol L⁻¹) hasta pH ≈ 2, donde se observó la formación de un precipitado blanco (7). Luego se filtró al vacío con un embudo de vidrio poroso mientras se lava con agua destilada. Se dejó secar al vacío sobre el embudo de vidrio poroso por al menos 12 horas (o hasta que no tenga consistencia pastosa). Se obtuvo un sólido de color café-claro (7), el cual se pasó a un vaso de precipitado y se dejó en estufa a 100 °C por 2 días, antes de pesar y caracterizar.

2.3. Síntesis de durentetraoxitiofeno (8)

2.3.1. Preparación del carbonato de plata

En un tubo de ensayo con agitador magnético se añadieron 10 mmol (1.06 g) de Na₂CO₃ posteriormente 3 mL de agua destilada y se agitó por 15 minutos. En otro tubo de ensayo cubierto con papel aluminio se disolvió 17.6 mmol (3 g) de AgNO₃ en 2 mL de agua destilada.⁹⁶ En un vaso de precipitado de 50 mL cubierto con aluminio se colocó la disolución de Na₂CO₃, luego se añadió lentamente la disolución de AgNO₃ mientras se aplicaba agitación magnética. Se formó un precipitado amarillo verdoso que es el Ag₂CO₃, el cual se filtró usando un embudo de vidrio poroso cubierto con papel aluminio y se lavó con agua destilada hasta obtener pH ≈ 7 (igual al agua destilada). Luego se dejó secar en el embudo en vacío por al menos 12 horas y se trasvasó a un matraz de bola, cubierto con papel aluminio y se dejó en alto vacío por 4 días hasta de usar. En este punto se obtuvo un precipitado amarillo verdoso, el cual dio el mejor resultado durante la reacción de protodecarboxilación del compuesto (7).

2.3.2. Obtención de durentetraoxitiofeno (8)

Se colocó en un matraz de fondo redondo de 125 mL, 0.94 mmol (500 mg) de compuesto (7), luego se añadió 1.02 mmol (281.26 mg) de Ag_2CO_3 (0.4 equivalentes respecto a (7)⁵⁵) y se disolvió con 50 mL de DMSO (previamente secado con malla molecular 4 Å y mantenido en atmósfera de N_2) mediante agitación magnética durante 30 minutos hasta observar una solvatación total de los sólidos. Posterior a esto, usando una micropipeta se añadió 40.5 mmol (281 μL) de AcOH y se agitó por 5 minutos. Luego se colocó dentro del reactor de microondas en modalidad abierto a la atmósfera y acoplado un reflujo con trampa de CaCl_2 . Se programó al equipo con las siguientes condiciones: 150 °C, una potencia de 75 W por 35 minutos, con agitación previa intermedia por 90 s.

Terminada la reacción se trató el crudo (color negro) con HCl (2 mol L^{-1}) hasta obtener pH \approx 2. Se filtró por gravedad y se lavó con DCM. Posteriormente se realizó extracciones con DCM (25 mL x 4 veces), se trató la fase orgánica con salmuera de NaCl_{sat} y posteriormente se secó con Na_2SO_4 (anhidro). Se concentró con presión reducida usando un rotavapor hasta obtener un precipitado rojizo oscuro. El cual se soportó en celita (usando DCM) y se purificó usando una columna cromatográfica (sílica 70/230), empleando como fase 35% DCM/hexano (se puede usar 5% AcEt/hexano para reacciones menores a 200 mg de compuesto (7)). Obtenido el compuesto (8), el cual es un compuesto blanco granuloso, que se secó en alto vacío por al menos 12 horas antes de pesar y caracterizar.

2.4. Difracción de monocristal

Para la obtención del monocristal del monómero DTODT, se empleó un sistema de cristalización de difusión lenta. Para lo cual se disolvió 2 mg de monómero previamente verificado por ^1H RMN, en 4 mL de DCM (Sigma Aldrich, grado HPLC, pureza 99.9%). Además, se empleó como co-disolvente al hexano y se dejó cristalizar por 1 mes hasta observar un cristal alargado y delgado semitransparente. El cual se analizó mediante un difractómetro APEX II DUO de la marca Bruker.

2.5. Electropolimerización de DTODT sobre electrodos de carbón vítreo y platino (Pt)

La electropolimerización de DTODT sobre electrodo de carbón vítreo y platino se realizó mediante voltamperometría cíclica. Para lo cual se usó el siguiente arreglo experimental: potenciostato BioLogic / Princeton Applied Research VMP2 4-Channel, acoplado a una computadora personal y controlado por el software EC-Lab V 11.26. Además, se usó una celda de vidrio en forma de corazón acoplada a un baño térmico a 20 °C (anexo 13a). Adicionalmente se empleó un arreglo clásico de tres electrodos. Por separado se usó un electrodo de disco de carbón vítreo ($A_g = 0.1257 \text{ cm}^2$) y un electrodo disco de platino ($A_g = 0.0177 \text{ cm}^2$), adicionalmente se ocupó como electrodo auxiliar un alambre de platino ($A_g \approx 0.33 \text{ cm}^2$) y para la referencia un electrodo de $\text{Ag}^\circ/\text{AgNO}_3$ (0.01 mol L⁻¹ de AgNO_3 y 0.1 mol L⁻¹ TBAClO_4 en ACN; Finalmente, para purgar el O_2 del medio se utilizó una línea de $\text{N}_2(\text{g})$ (99.9999%, Infra).

Para los experimentos de electrodeposición de PDTODT se empleó una disolución de 5 mmol L⁻¹ DTODT, diclorometano (Sigma Aldrich, grado HPLC, pureza 99.9%). El cual se secó previamente usando columna de sílica en medio anhidro y almacenado en malla molecular 3 Å (20% p/v, por 48 h) en atmósfera de N_2 .⁹⁷ Además, se usó como electrolito soporte a las siguientes sales con una concentración de 0.1 mol L⁻¹, las cuales fueron: perclorato de tetrabutilamonio (TBAClO_4) (Sigma Aldrich, pureza $\geq 99\%$, $\text{PM} = 341.92 \text{ g mol}^{-1}$), hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) (Ak Scientific, pureza de 98%, $\text{PM} = 387.43 \text{ g mol}^{-1}$, cristalizado 3 veces) o tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF_4) (FLUKA, pureza $\geq 99\%$, $\text{PM} = 329.28 \text{ g mol}^{-1}$).

Previo a realizar las medidas se realizó limpieza mecánica de los electrodos de trabajo con alúmina de 0.5 μm y 0.06 μm , posteriormente se lavaron con agua destilada, seguido de ACN y se secó usando papel que no deja residuos.

Nota: Se considero 10 como el número de ciclos de crecimiento durante la polimerización en todas las condiciones de polimerización, dado que se pretendía obtener películas delgadas. Además, todas las disoluciones preparadas a partir de este punto se realizaron empleando matraces aforados.

2.6. Caracterización electroquímica (adhesión y estabilidad) de PDTODT:PF₆, PDTODT:ClO₄ y PDTODT:BF₄

La caracterización de la adhesión y estabilidad de las películas de PDTODT depositadas sobre electrodo de trabajo de carbón vítreo y platino se estudiaron mediante voltamperometría cíclica en una disolución libre de monómero considerando el mismo electrolito soporte usado en la polimerización. Primero se exploró el intervalo de trabajo para cada una de las condiciones de optimización de la polimerización, para lo cual se realizaron voltamperometrías a diferentes intervalos de potencial considerando $E_i = -1.4$ V y E_λ de -0.4 a 1.6 V versus Ag°/Ag^+ con incrementos de 200 mV. Posteriormente, se evaluó la estabilidad y adhesión de las películas depositadas empleando el intervalo de trabajo previamente determinado y considerando 50 ciclos con una velocidad de barrido de potencial de $\nu = 100$ mVs⁻¹.

2.7. Limpieza de ITO (previo uso y posterior uso)

Previo al uso de los electrodos de ITO (incluidos los nuevos), se efectúa una limpieza mecánica según lo reportado por Palma *et al.*⁹⁸ Se frota la superficie con un algodón empapado con disolución acuosa de tritón x-100 (1/100), se lava con abundante agua destilada y se colocan los electrodos en la disolución de tritón x-100 y deja en ultrasonido por 10 minutos, luego se enjuaga con abundante agua destilada y se repite el proceso usando de forma secuencial usando agua destilada, etanol absoluto y disolución de 0.1 mol L⁻¹ EDTA pH ≈ 12 . Finalmente se lava con ACN y se seca con paños.

Los electrodos de ITO se reusaron hasta 3 ocasiones, para lo cual se eliminó la película del PIC con limpieza mecánica usando acetonitrilo y un paño, el cual se froto sobre el ITO hasta observa la total eliminación de la película. Posteriormente, se realizó la limpieza con las diferentes disoluciones como se mencionó previamente. Además, para asegurar la reproducibilidad de la respuesta óptica se realizó medidas de control frente a un electrodo de ITO nuevo (tratado como se menciona previamente) mediante espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis. (anexo 28a y anexo 29).

2.8. Electropolimerización de DTODT sobre ITO

Las electropolimerizaciones de DTODT sobre electrodo de trabajo de ITO se realizaron mediante cronoamperometría usando un pulso correspondiente a potencial de media onda $E_{ip}/2$. Se empleó el potenciostato mencionado en la sección 2.5. Además de una celda de vidrio de forma de corazón acoplada a un baño térmico a 50 °C. Adicionalmente se usó un clásico arreglo de tres electrodos. Una placa de ITO ($A_g \approx 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) fungió como electrodo de trabajo, como auxiliar una placa de platino ($A_g \approx 1.2 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$) colocados de forma paralela con una distancia entre ambas placas de 1.2 cm, además se empleó como referencia al electrodo de $\text{Ag}^\circ/\text{AgNO}_3$ (0.01 mol L⁻¹ de AgNO_3 y 0.1 mol L⁻¹ TBAClO_4 en ACN. Finalmente, para purgar el O_2 del medio se utilizó una línea de N_2 (g) (99.9999%, Infra).

Para los experimentos de electrodeposición de PDTODT se empleó una disolución de 5 mmol L⁻¹ DTODT (verificado su pureza con RMN), en una mezcla de tolueno (Tecsiquim HPLC, pureza de 99.5%) y acetonitrilo (Tecsiquim, grado gradiente HPLC, pureza de 99.5%) en una proporción de 4 a 1. Estos disolventes se secaron previamente usando columna de sílica en medio anhidro y almacenado en malla molecular 3 Å (20% p/v, por 48 h) en atmósfera de N_2 ⁹⁷ Además, se usó como electrolito soporte a las siguientes sales con una concentración de 0.1 mol L⁻¹, las cuales fueron: perclorato de tetrabutilamonio (TBAClO_4) (Sigma Aldrich, pureza $\geq 99\%$, PM = 341.92 g mol⁻¹), hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) (Ak Scientific, pureza de 98%, PM = 387.43 g mol⁻¹, cristalizado 3 veces) o tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF_4) (FLUKA, pureza $\geq 99\%$, PM = 329.28 g mol⁻¹).

2.9. Caracterización electroquímica (adhesión y estabilidad) de PDTODT:PF₆, PDTODT:ClO₄ y PDTODT:BF₄ sobre ITO

La caracterización de la adhesión y estabilidad de las películas de PIC depositadas sobre ITO se estudiaron mediante voltamperometría cíclica. Para lo cual se realizó un estudio de intervalo de trabajo considerando $E_i = -1 \text{ V}$ y E_λ de -0.4 a 1.6 V versus $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$ con incrementos de 200 mV. Por otro lado, las pruebas de estabilidad se realizaron en el intervalo de trabajo de cada película del PIC y se consideraron 50 ciclos con una $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$. Además, para evaluar el

comportamiento electroquímico de las películas de PDTODT se realizó voltamperometría cíclica a velocidades de barrido de 5 a 1000 mVs⁻¹.

El arreglo experimental es similar al mencionado en la sección previo con las modificaciones que se empleó una disolución libre de DTODT a 25 °C.

2.10. Espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis de películas PDTODT:ClO₄ y PDTODT:BF₄ sobre ITO

Para analizar las propiedades ópticas de los polímeros generados se empleó la espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis en estado sólido, empleado el espectrofotómetro THERMO SCIENTIFIC GENESYS 10S UV-vis, conectado a una computadora personal y controlado mediante el software VISION Lite 4.0. Las películas generadas electroquímicamente se sumergieron en ACN luego de su fabricación y se dejaron secar antes de introducirlas al espectrofotómetro. Adicionalmente se empleó una celda de plástico modificada (anexo 28b) de tal manera que la distancia entre la fuente de radiación y las películas PIC se mantengan constantes.

2.11. Medidas de rugosidad y espesor de películas de PDTODT:PF₆, PDTODT:ClO₄ y PDTODT:BF₄ mediante microscopia de fuerza atómica (AFM)

El estudio de la rugosidad y grosor de las películas de PIC (generadas de acuerdo con la sección 2.8) se realizaron mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM) ASYLUM RESEARCH, modelo MFP-3D Origin. Para lo cual se empleó el modo oscilante con puntas (226 - 2 Nm⁻¹). Para las mediciones tanto del grosor como de la rugosidad se consideró con un número de puntos de análisis n=8. Para el estudio de grosor se realizó un escalón en las películas de PDTODT mediante un corte con una navaja de acero inoxidable. Además, se tomó como referencia una placa de ITO (anexo 33).

2.12. Deposición de películas de PEDOT:PSS empleando depósito por centrifugación

Para estos depósitos se empleó el reactivo comercial Clevios™ PH 1000 (1.3% m/m), el cual se mantenía en refrigeración. Previo a su uso se sometió a baño de ultrasonido por 15 minutos, posteriormente se filtró empleando una pipeta Pasteur con un algodón de su punta, esto con la finalidad de eliminar posibles aglomerados que pudiesen formarse durante el tiempo que

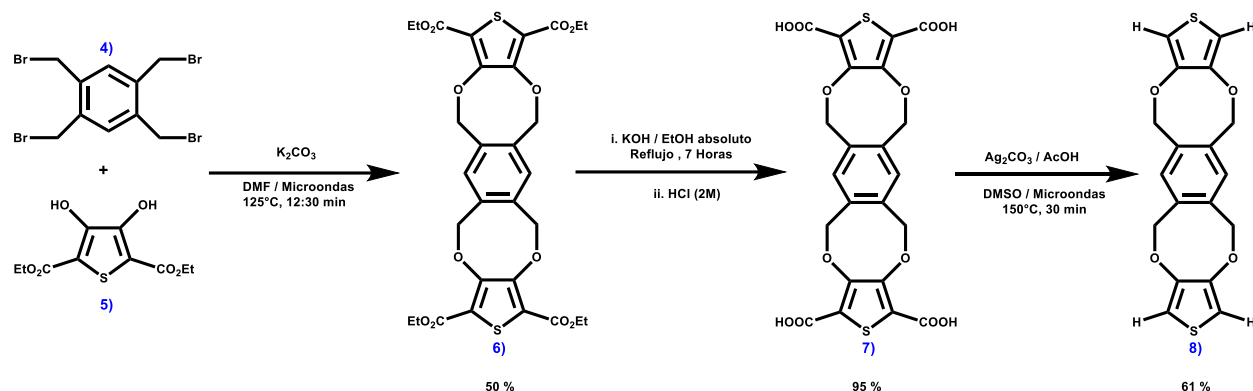
estuvo almacenado. Para el depósito se colocaron algunas gotas sobre un vidrio preparado previamente y se estableció para la primera etapa a una velocidad angular de 300 rpm durante 4 s y en la segunda etapa una velocidad de 2230 rpm por 60 s. Posteriormente se colocaron en la estufa a 80 °C durante 24 horas previo a utilizarse en la medición del ángulo de contacto.

2.13. Medición de ángulo de contacto

Las películas de PDTODT:BF₄ se depositaron según lo establecido en la sección 2.8. a diferentes tiempos de deposición. Posteriormente para obtener películas en estado neutro se realizó una cronoamperometría en una disolución de ACN y 0.1 mol L⁻¹ de TBABF₄ a -0.5 V y para el estado dopado se usó un pulso de potencial de polarización a 0.5 V. Luego se introdujeron una un vial con ACN para eliminar exceso de electrolito soporte y se colocaron en alto vacío por 24 h antes de realizar las mediciones. Para medir el ángulo de contacto se empleó un equipo KRUSS DSA 100 (Matthews NC.EE, UU), los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente de 22.9 ± 0.6 °C (medida por el equipo) y con una gota de 250 µL y por triplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

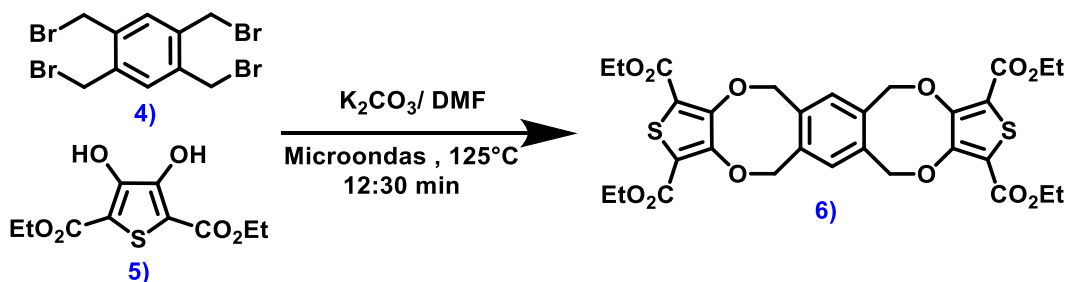
La ruta empleada para la síntesis de DTODT, se muestra en el esquema siguiente:



Esquema 4. Ruta de síntesis de monómero DTODT.

3.1. Síntesis de durentetraoxidi-(2,5-carbetoxitiofeno)

Tabla 1. Entradas de la reacción de O-alkilación de Williamson para generar el compuesto (6).



Nº	T / °C	Compuesto (5) / mmol	Potencia / W	Volumen DMF/ mL	Modo de trabajo	Tiempo / minutos	Rendimiento de (6) / %	Observaciones del crudo
1ª	125	1.92	120	4	Abierto	12:30	29	Pasta amarilla
2ª	125	0.38	120	0.8	Cerrado	12:30	NA	Pasta negra
3ª	125-130	1.92	120	4	Cerrado	12:30	31	Con agitación previa / Pasta amarilla-café
4ª	125-145	1.92	120	4	Cerrado-agitación rápida	12:30	20	Pasta amarilla café
5ª	125-155	2.88	120	6	Cerrado	12:30	10	Pasta negra
6ª	125	1.04	75	2	Cerrado	12:30	0	Li ₂ CO ₃ como base / Mezcla blanca
7 ^{bc}	125	1.04	120	4	Cerrado	4 + 4	30	Pasta amarilla-café
8 ^b	125	1.04	75	4	Cerrado	8	35	Pasta amarilla

9^b	125	1.04	75	4	Cerrado	10:30	43	Pasta amarilla
10^{bd}	125	1.04	75	4	Cerrado	12:30	50 ± 4	Pasta amarilla
11^b	125	1.92	75	8	Cerrado	8	10	Pasta negra

Nota: El valor de temperatura corresponde al observado en el equipo de microonda; Las entradas se considera con agitación media (a) Proporción de mL de DMF/ mmol (2) de 2.01 mL/mmol; (b) Proporción de mL de DMF / mmol (2) de 4.02 mL/mmol; (c) Síntesis en dos lapsos de tiempo donde se adiciono DMF y (d) Estada corresponde a 22 reacciones en serie

Primero se realizó la purificación del compuesto **(5)**, previamente sintetizado en el laboratorio.⁵³ Este se cristalizó con técnica de co-disolvente con AcEt /EtOH, para obtener un compuesto blanco-transparente en forma de agujas y con un punto de fusión de 130-135 °C. La estructura del compuesto se elucidó mediante RMN mostrando los siguientes desplazamientos químicos. ¹H RMN de **(300 MHz, CDCl₃)**: δ 9.35 ppm (singlete, 2H) -OH, 4.39 ppm (cuarteto, *J* = 7.1 Hz, 4H) -CH₂CH₃, 1.38 ppm (triplete, *J* = 7.1 Hz, 6H) -CH₂CH₃. Los cuales son coherentes con la bibliografía.⁹⁶

Respecto a la *O*-alquilación, se optó por usar una cuádruple eterificación de Williamson. Dado que la reacción de Mitsunobu presenta serias desventajas al usarla en escala de gramos, la primera está relacionada con la seguridad, dado que diazocompuestos como ADDE y ADDI son susceptibles a explotar al ser calentados, además de presentar dificultades en el momento de separar los productos ya que además de los subproductos propios de la reacción, se produce hidrazina y también está la PPh₃ que no reaccionó, lo que implica un proceso de separación cromatográfico más largo⁹⁹. Sin embargo, la eterificación de Williamson presenta el inconveniente referido al uso de fenóxidos, dado que estos en medio básico pueden preferentemente sufrir una reacción de *C*-alquilación, la cual está en competencia con la eterificación, por lo cual se requiere el uso de bases débiles como es el caso de K₂CO₃ o trietilamina.

Para la reacción de *O*-alquilación de Williamson se procedió como se describe en un trabajo previo del grupo de investigación.⁵³ Para la síntesis del compuesto **(6)** se usaron 2 equivalentes de **(5)**, 1.3 equivalentes de **(4)** y 6 equivalentes de la base. Sin embargo, no se logró obtener un rendimiento similar al reportado. Por lo cual se evaluaron algunas variables mostradas en la tabla 1, donde se observa que la presión posee cierto efecto en la formación de **(6)** dado que al

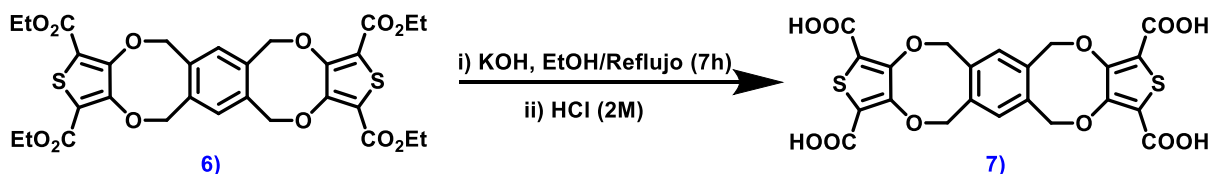
aumentar la presión desplazamos el equilibrio hacia los productos. Esto se evidenció en un aumento del 2% en sistema cerrado respecto al abierto a la atmósfera. Además, la reacción mostró problemas con la escalabilidad dado que al usar 2.88 mmol de **(5)** se obtienen un rendimiento del 10% como muestra la entrada 5, de la tabla 1. Este problema de escalabilidad viene de la mano de las limitaciones del reactor de microondas (capacidad máxima 35 mL) dado que de acuerdo con el mecanismo de reacción existe formación de 4 equivalentes de KBr, la cual se precipita en la disolución y generan puntos calientes que aparentemente favorecen otras reacciones laterales.

Con esto en mente se disminuyó la escala y se duplicó la proporción de disolvente con relación al compuesto **(5)** a una relación de 4.02 mL/mmol. Con este cambio se logró obtener un rendimiento $50 \pm 4\%$ de **(6)**. Estas condiciones se replicaron 22 veces con la intención de acumular compuesto **(3)** para futuras reacciones. Además, es importante puntualizar que al escalar a 1.92 mmol y usando la relación de 4.02 mL/mmol, se obtuvo nuevamente un 10%.

Luego de la síntesis y cristalización se obtuvo un polvo blanco con punto de fusión de 244-247 °C. Las señales espectroscópicas de **(6)** corresponden de forma exacta a lo reportado por.⁵³ ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.15 ppm (singlete, 2H) aromáticos, 5.56 ppm (singlete, 7H) $\text{C-CH}_2\text{-O}$, 4.32 ppm (cuadrupete, $J = 7.1$ Hz, 8H) CH_2CH_3 , 1.35 ppm (triplete, $J = 7.1$ Hz, 12H) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

3.2. Síntesis de ácido durentetraoxidi-(2,-carboxitiofeno) (7)

Tabla 2. Entradas de reacción de saponificación de esteres para obtener (7).



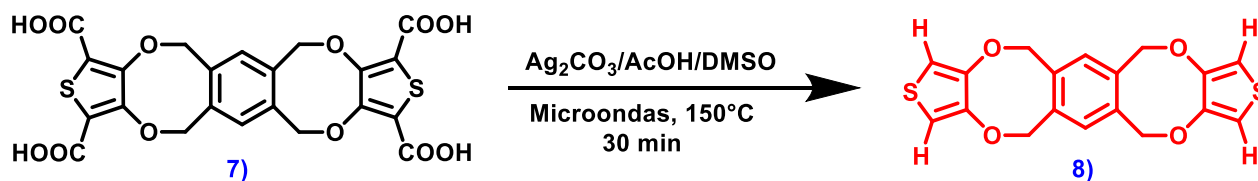
N°	Tiempo / Horas	Compuesto (6) / mmol	Volumen EtOH / mL	Rendimiento De (7) / %
1 ^a	6	0.2	7	95
2 ^a	11	0.7	30	91
3 ^a	7	2.0	100	89
4 ^a	7	1.5	60	89

Para la obtención del compuesto **(7)** se procedió mediante una hidrólisis cuádruple de los ésteres en las posiciones 2 y 5 mediante una clásica saponificación empleando un reflujo en EtOH y KOH como base. Para lo cual se usó 1 equivalente de **(6)** y 22 equivalentes de KOH. Dado que en la primera entrada se obtuvo un rendimiento excelente del 95%. Se mantuvieron las condiciones y se varió el tiempo de reacción (7 h tiempo óptimo) y se escaló la reacción hasta 1.5 mmol de **(6)** donde se observó un decaimiento del 6% respecto a la entrada 1, sin embargo, aún se mantiene un rendimiento excelente del 89%. El compuesto **(7)** se muestra como un sólido color beige con un punto de descomposición de 285 °C.

El compuesto **(7)** se reporta por primera vez, al igual que los resultados de la caracterización espectroscópica. ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ 13.32 ppm (singlete, 4H) O-H (carboxilo), 7.37 ppm (singlete, 2H) aromáticos, 5.53 ppm (singlete, 8H) -C-CH₂-O-. ¹³C RMN (75 MHz, DMSO-d₆) δ 161.47 – 161.29 ppm (m) C=O, 149.94 ppm, 135.89 ppm, 131.63 ppm (singlete), 118.47 ppm, 72.87 ppm. IR (ν cm⁻¹): 2974, 2864, 1675, 1440, 1270, 1038. AE: calculado para C₂₂H₁₄O₁₂S₂: C = 49.44%; H = 2.64%; S = 12%; observado C = 49.03%; H = 2.59%; S = 11.65%. Respecto a la espectrometría de masas de alta y baja resolución. No se logró obtener un espectro dado que antes de volatilizarse el compuesto **(7)** sufría degradación.

3.3. Síntesis de durentetraoxitiofeno (8)

Tabla 3. Entradas de reacción protodecarboxilación de intermediario ácido para obtener (8).



N°	T / °C	Compuesto (7) / mmol	Potencia / W	Volumen DMSO / mL	Modo de trabajo	Tiempo / minutos	Rendimiento De (8) / %
1 ^a	150	0.37	75	10	Abierto	40	33
2 ^a	150	0.33	75	10	Abierto	30	42
3 ^b	150	0.96	75	50	Abierto	30	45
4 ^{bc}	150	0.94	75	50	Abierto	30	61

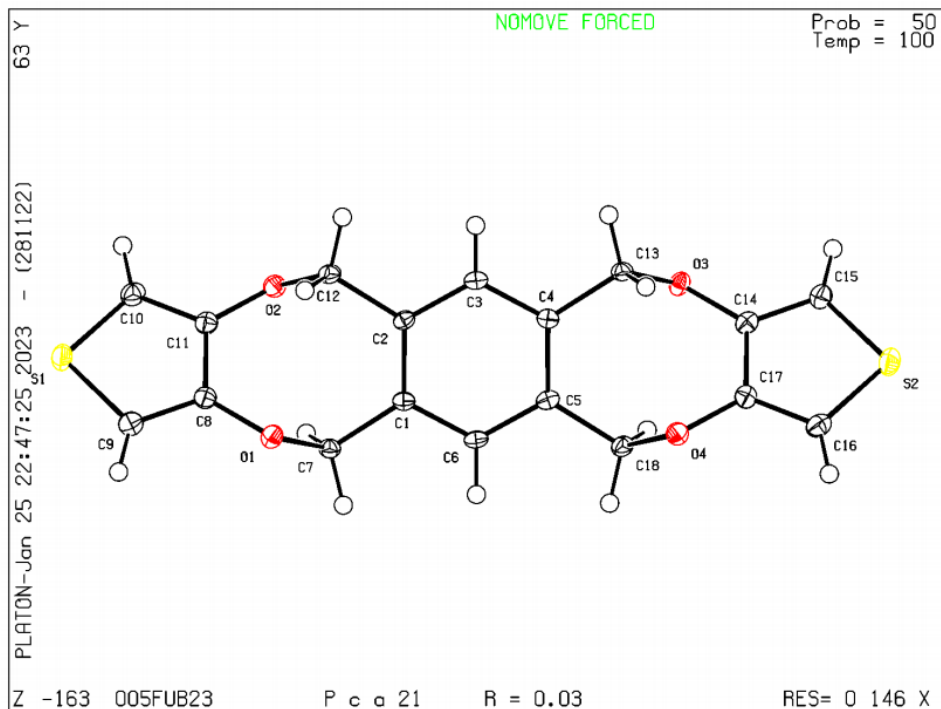
Nota: La cantidad de Ag₂CO₃ se mantuvo a 40% equivalentes respecto a compuesto (4); (a) Fase móvil AcEt/Hexano en columna cromatográfica; (b) Fase móvil DCM/Hexano en columna cromatográfica

Para el reacción de descarboxilación se optó por emplear la metodología propuesta por Cisneros *et al.*,¹⁰⁰ dado que además de evitar el uso de quinolina, es un proceso que solamente requiere unos minutos para llevarse a cabo. Se procedió a realizar la reacción empleando 1 equivalente de **(4)** y 0.4 equivalentes de Ag_2CO_3 . En primera instancia se ajustó el tiempo de reacción, quedando 30 minutos como lo óptimo (entrada 2 de tabla 3). Al momento de escalar la reacción hasta los 0.96 mmol de **(7)** fue necesario cambiar la fase móvil de la columna cromatográfica a 35% DCM/hexano, dado que el compuesto **(8)** presentaba problemas de solubilidad en la fase de 5% AcEt/hexano. Con esta metodología se obtuvo un 45%. Se debe recalcar que el estado óptimo para usar el Ag_2CO_3 es cuando posee un color verde claro, para obtener un mejor resultado ya que este cambio se realizó en la entrada 4 mostrando una mejorar considerable en el rendimiento (61%). Debido a que el Ag_2CO_3 cuando muestra un color grisáceo posee una gran cantidad proporción del compuesto Ag_2O , el cual no puede realizar la extracción de protón ácido que es la fuerza motriz de la reacción.¹⁰⁰

El compuesto **(8)** se presenta como un sólido de color blanco granulado con punto de fusión de 175-180 °C. $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.05 ppm (s, 2H) aromáticos, 6.52 ppm (s, 2H) tiofeno, 5.31 ppm (s, 8H) $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$. $^{13}\text{C RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 147.89 ppm, 136.43 ppm, 130.95 ppm, 106.95 ppm, 74.34 ppm. IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3105, 2932, 1479, 1370, 1170, 954, 769. AE: calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$: C = 60.32%; H = 3.94%; S = 17.98%; observado: C = 60.02%; H = 4.16%; S = 17.55% y. EM-DART IES⁺ m/z: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ $[\text{M}+1]^{1+}$ calculado 359.04117; observado 359.04126.

3.4. Difracción de monocristal de compuesto (8)

Tabla 4. Estructura refinada e información cristalográfica de monocristal de DTODT.



DTODT	
Formula empírica	C ₁₈ H ₁₄ O ₄ S ₂
Peso molecular	358.41
Temperatura	100(2) K
longitud de Onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pca2 ₁
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.7338(2) Å a = 90°. b = 6.23800(10) Å b = 90°. c = 27.5845(5) Å g = 90°.
Volumen	1502.84(5) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.584 mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.375 mm ⁻¹
F (000)	744

3.5. Optimización de polimerización de DTODT sobre electrodo de carbón vítreo

Una vez se obtuvo el monómero DTODT en una cantidad adecuada, se procedió a secar en la estufa por dos días y almacenar. Para evaluar la estabilidad electroquímica del PDTODT, se realizaron experimentos en diferentes materiales de electrodo de trabajo, iniciando por carbón vítreo. Para lo cual, se realizaron pruebas de solubilidad considerando los disolventes como THF, ACN y DCM, ya que poseen una ventana anódica amplia.¹⁰¹ Sin embargo, se optó por usar DCM, dado que por su alto poder de solvatación fue el único capaz de generar una disolución de concentración mayor a 1 mmol L^{-1} de DTODT.

El siguiente parámetro que se analizó fue la temperatura de polimerización, para lo cual se empleó como electrolito soporte a TBABF_4 , considerando que tiene el menor volumen en disolución¹⁰² de las tres sales que se usaron y por lo tanto una movilidad mayor. Para estos ensayos existió una fuerte limitación en el intervalo de temperaturas a evaluar a causa del bajo punto de ebullición del DCM ($39 \text{ }^\circ\text{C}$ a 1 atm), por lo que es propenso a volatilizarse rápidamente, generando una variación en la concentración del analito presente en la disolución y consecuentemente problemas de reproducibilidad. Por lo que se consideró a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ como valor máximo temperatura y como valor mínimo a $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto último, debido a que a dicha temperatura (y a valores inferiores) la polimerización no procede de manera eficiente, aun cuando se exploró 5 potenciales de polimerización (anexo 14a). El anexo 14, muestra los resultados de polimerización obtenidos a $15 \text{ }^\circ\text{C}$, donde se puede apreciar que a potenciales bajos de polimerización como $E_\lambda = E_{i0} = 1 \text{ V}$ y $E_\lambda = 1.1 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$ no se genera deposición sobre electrodo de trabajo, evidenciado en la invariancia en la respuesta de corriente del segundo ciclo respecto al primero (anexo 14b-c). Para valores de potencial más positivos, es decir $E_\lambda = E_{ip/2} = 1.25 \text{ V}$ y $E_\lambda = 1.33 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$ es posible observar deposición sobre el electrodo seguido del crecimiento del polímero, evidenciado en la formación del bucle de nucleación y posterior aumento de la señal de corriente en función de los ciclos de crecimiento (anexo 14d-e).⁶⁵ Sin embargo, este crecimiento ocurre por un máximo de 4 ciclos, esto podría deberse a una lenta difusión del monómero desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo. Esto se puede apreciar al comparar la voltamperometría del monómero realizada a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ (anexo 14a) y la efectuada a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (anexo 16a), donde la primera muestra un valor de $E_{f0} =$

1.64 V versus Ag^0/Ag^+ y la segunda a $E_{f0} = 1.95$ V versus Ag^0/Ag^+ . Considerando que, a 15 °C, la señal de corriente decae más rápidamente en la zona correspondiente a la transferencia de masa se presume que existe una difusión del monómero lo suficientemente lenta como para provocar un agotamiento en la superficie del electrodo de la materia prima para generar oligómeros. Esta afirmación se refuerza al observar el decaimiento de la corriente correspondiente a la oxidación del monómero a medida que pasan los ciclos, tal y como muestra el anexo 14d-e.

Considerando, el comportamiento observado a 15 °C y con base en volatilidad del DCM, se evaluó la polimerización de DTODT a temperaturas de 20 °C y 25 °C, las cuales se muestran en la figura 8 literal a y b, respectivamente. Estas polimerizaciones se realizaron considerando como potencial de polimerización $E_{\lambda} = E_{p/2} = 1.25$ V versus Ag^0/Ag^+ , ya que a 15 °C este potencial mostro el mejor crecimiento del PDTODT. Tal y como se observa en la figura 8, en ambas temperaturas existe crecimiento de la película polimérica sobre electrodo. Además, los valores de corriente al igual que el potencial asociado a I_p no presentan una diferencia significativa. Por lo cual, para evaluar la temperatura a la cual se genera la película más estable de PDTODT se realizaron estudios de ciclos de carga/descarga de los polímeros electrogeneradas a 20 °C y 25 °C por voltamperometría cíclica. Para lo cual, se empleó como intervalo de potenciales a $E_i = -1.2$ V y $E_{\lambda} = 0.75$ V versus Ag^0/Ag^+ , con una $v = 100$ mVs^{-1} y durante 15 ciclos, tal y como muestra el anexo 15a-b. Donde se observa que medida que avanzan los ciclos de carga/descarga se aprecia una pérdida en la señal de corriente, tanto en la parte anódica como catódica (anexo 15a-b), debido a que existe un desprendimiento de material polimérico de la superficie del electrodo, ya sea por degradación o por pérdida de oligómeros de cadena corta que no están fuertemente adheridos a la matriz polimérica.¹⁶ Además se detecta un ligero desplazamiento del valor de E correspondiente al I_p de la onda durante el proceso de carga, pasando de 0.33 V del primer ciclo a 0.30 V en el último ciclo. Por otro lado, en el proceso de descarga no se aprecia esta variación, permaneciendo prácticamente constante en 0.31 V. Estos resultados dan información sobre que existen cambios estructurales y de longitud de cadena de oligómeros dentro de la película de PDTODT, durante el ciclo carga/descarga (lo cual se explica más adelante).

Para la determinación cuantitativa de las condiciones de polimerización que generan películas de PDTODT con mayor estabilidad electroquímica, se calculó la carga total acumulada tanto para el proceso anódico (Q_a), como para el catódico (Q_c) de cada uno de los ciclos de carga/descarga del polímero mostrado en anexo 15a-b. Esto con la finalidad de evaluar la pérdida de carga en función de los ciclos y como esta decrece como consecuencia de la pérdida del material depositado en la superficie del electrodo. Para este fin, se empleó la relación de carga-corriente, que se muestra en la ecuación 7 y la gráfica de I versus t . Además, los valores de Q_a y Q_c fueron normalizados en relación con el primer ciclo, con la finalidad de poder comprar polímeros generados en diferentes condiciones. Por otro lado, para evaluar la reversibilidad de los ciclos de carga/descarga se consideró el cociente de la carga catódica sobre la anódica (Q_c/Q_a)¹⁰³ como parámetro de esta propiedad. Los resultados obtenidos a partir de la información contenida en anexo 15a-b, se muestran en la figura 8c.

$$Q = \int_{t_i}^t I dt \quad (7)$$

La figura 8c, muestra que las películas depositadas a 20 °C (línea negra), poseen una mayor estabilidad respecto a las de 25 °C (líneas rojas), dado que luego de 15 ciclos de carga/descarga se mantiene un 65% de Q_a y 75% de Q_c , lo que representa un 3% más respecto a las películas generadas a 25 °C. Este resultado aunque inesperado, no es sorprendente, dado que se ha reportado que en algunos casos al disminuir la temperatura aumenta el rendimiento de la deposición de material a causa de reducir la solubilidad de los oligómeros concentrados en la superficie del polímero lo que favorece la deposición de los mismos sobre el electrodo de trabajo.⁷⁶ De igual manera, las temperaturas bajas favorecen un cinética de polimerización más lenta y lo que deriva en generación de polímeros con un mayor grado de orden ordenados y mayor estabilidad.¹⁰⁴

Adicionalmente, se realizaron pruebas para asegurar la reproducibilidad de los polímeros obtenidos a 20 °C, para lo cual se efectuó una polimerización en las condiciones mostradas en la figura 8. Posteriormente se dejó abierto a la atmósfera por dos horas y se realizó nuevamente la polimerización, obteniendo la misma respuesta en la voltamperometría tal y

como muestra el anexo 14b), de esta manera se aseguró la reproducibilidad aun usando un disolvente volátil como es el DCM.

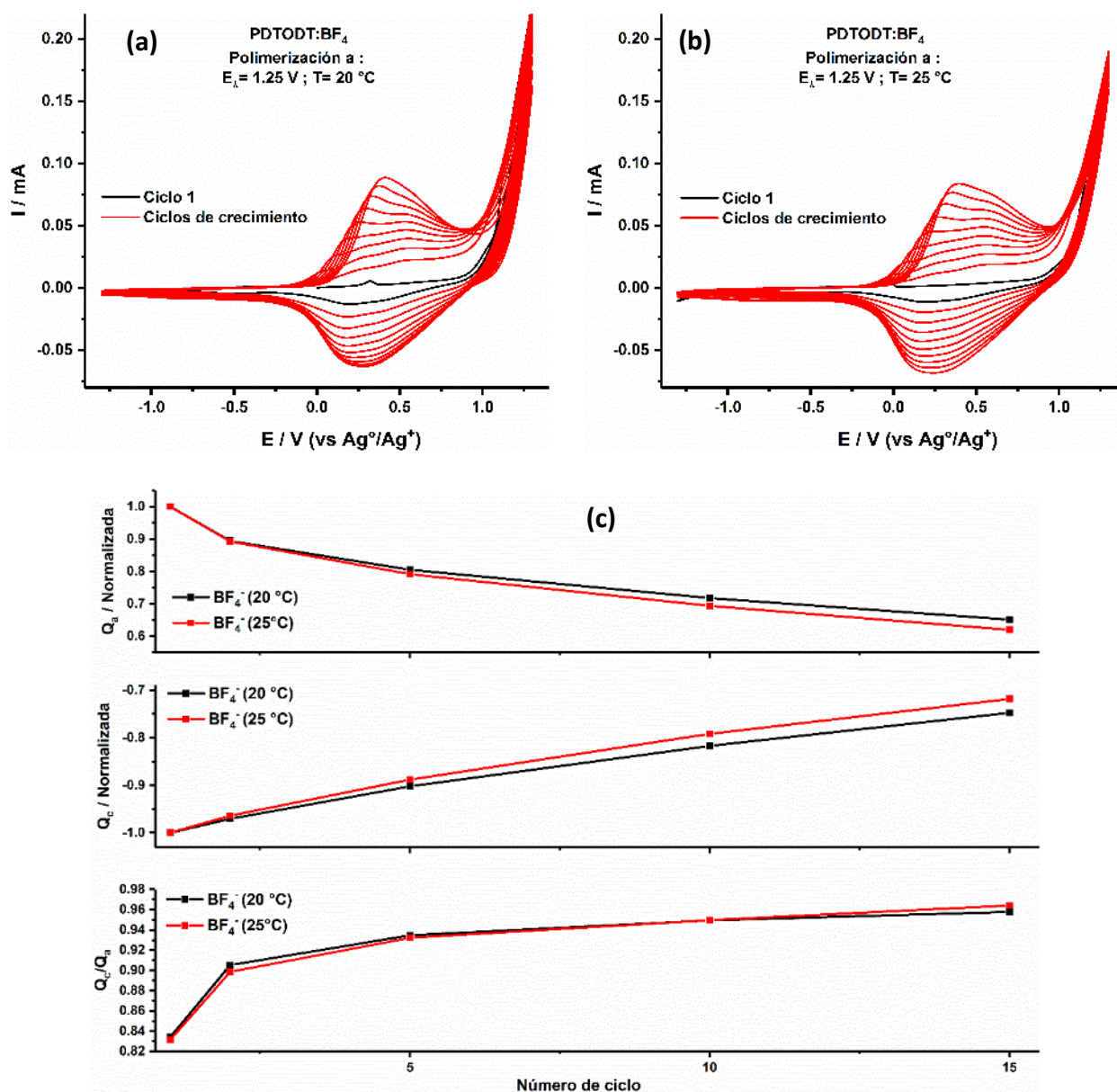


Figura 8. Respuesta de voltamperometría sobre carbón vitreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBABF_4 en DCM a 100 mVs^{-1} y valor de potencial de polimerización de $E_\lambda = 1.25 \text{ V}$. Considerando temperaturas de (a) 20°C , (b) 25°C y (c) gráfica de resumen de pruebas de estabilidad de PDTODT sobre carbón vitreo de las películas generadas según las condiciones de (a) y (b). La grafica muestra variación de la carga acumulada normalizada vs el número de ciclos donde se varió el electrolito soporte y los potenciales de deposición.

Luego de determinar una temperatura que permite depósitos poliméricos reproducibles, se evaluó el efecto del potencial sobre la polimerización, el cual se considera la variable que más influencia tiene sobre la electrodeposición de polímeros conductores. Para esto, se consideró tres sales de tetrabutilamonio con aniones de PF_6^- , BF_4^- , y ClO_4^- como electrolito soporte. En cada una de estas disoluciones se estudiaron 4 potenciales de inversión (figura 9a), los cuales corresponden a: el inicio de la onda de la señal de oxidación del monómero (E_{i0}), el potencial de pico a la mitad de la onda ($E_{ip/2}$), el máximo o pico de la onda (E_{ip}) y en la región controlada por transferencia de masa de la señal de oxidación del monómero (E_{fo}). Los primeros experimentos se desarrollaron con TBABF_4 , ya que fue la sal previamente usada. Tal y como muestra el anexo 16a, los valores que se emplearon fueron $E_{i0} = 1 \text{ V}$, $E_{ip/2} = 1.25 \text{ V}$, $E_{ip} = 1.60 \text{ V}$ y $E_{fo} = 1.95 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$. Al aplicar el potencial más bajo (E_{i0}) no se observó polimerización (anexo 16b), esto debido a que no generó una modificación de la superficie del electrodo y un posterior crecimiento, evidenciado en la ausencia de crecimiento de la corriente a medida que pasan los ciclos de crecimiento. Esto podría deberse a que los oligómeros electrogenerados a potenciales de polimerización bajos, poseen una longitud de cadena corta, la cual está por debajo de la longitud crítica para que se efectúe la deposición,¹⁰⁵ lo cual se debe a que solamente un número reducido de monómeros sufren oxidación a dicho potencial, por lo que la formación de los σ -dímeros es muy limitada.¹⁰⁶ De tal manera que, estos oligómeros de cadena corta al no depositarse en el electrodo quedan en la disolución y son reducidos en el barrido de potencial catódico, mostrando un pico de reducción localizado en -1 V versus $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$ (anexo 16b).

Por otro lado, a potenciales correspondiente a $E_{ip} = 1.64 \text{ V}$ y $E_{fo} = 1.95 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$, se produce un proceso de sobreoxidación y pasivación del electrodo de trabajo (por lo cual no se continuo con los demás ciclos de crecimiento). Esto se puede apreciar en la voltamperograma mostrado en el anexo 16d-e, donde en el primer ciclo se observa una deposición normal sobre electrodo, seguida de un aumento de corriente en el segundo ciclo (crecimiento del polímero). Sin embargo luego del segundo ciclo de crecimiento del polímero, se observa una caída de corriente de tal manera que la señal del tercer ciclo es inferior al segundo ciclo, lo que permite inferir una pérdida de material depositado sobre la superficie del electrodo o reacciones

químicas acopladas subsecuentes, que pueden generar nuevas especies sobre el electrodo, ya que a potenciales muy positivos se pueden generar especies radicalarias muy reactivas, ya sea dentro del polímero o en la disolución.¹⁰⁷

Finalmente, se notó que al aplicar un potencial de $E_{\lambda} = E_{Ip/2} = 1.23 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$ (anexo 16c) se logra una polimerización exitosa sobre el electrodo de carbón vitreo. Ya que, al ejecutar una voltamperometría en dichas condiciones, es posible observar la formación del bucle de nucleación asociado a una primera modificación superficial del electrodo por oligómeros insolubles generados posterior a la oxidación del monómero. Además, se evidencia un aumento de corriente a medida que avanzan los ciclos de crecimiento, el cual es atribuido a aumento de la cantidad de material polimérico depositado.⁶⁵

La polimerización realizada con TBAClO_4 (anexo 18) exhibió un comportamiento similar al previamente obtenidos con TBABF_4 . Aunque se observa una ligera variación en los valores de potencial en las cuatro zonas de la señal de oxidación del monómero estudiadas: $E_{i0} = 1 \text{ V}$, $E_{Ip/2} = 1.18 \text{ V}$, $E_{Ip} = 1.53 \text{ V}$ y $E_{fo} = 2 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$ (anexo 19a). De igual forma, que en el caso anterior cuando se aplica el potencial $E_{\lambda} = E_{i0}$ no se genera modificación de la superficie (anexo 18b) y a potenciales de polimerización de E_{Ip} y E_{fo} (anexo 18d-e) se tiene el régimen de sobreoxidación de la película. Por lo cual, el único potencial donde se observó polimerización usando TBAClO_4 , fue al aplicar un $E_{\lambda} = E_{Ip/2} = 1.18 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$. Finalmente, en este estudio se empleó el electrolito soporte TBAPF_6 (figura 9a), el cual resultó generar películas con la mayor estabilidad, tal y como se muestra más adelante. Para esta sal se establecieron los siguientes valores de E_{λ} para las polimerizaciones: $E_{i0} = 0.9 \text{ V}$, $E_{Ip/2} = 1.33 \text{ V}$, $E_{Ip} = 1.85 \text{ V}$ y $E_{fo} = 2.1 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$. Además, con base a los resultados previos se consideró un nuevo potencial intermedio entre E_{i0} y $E_{Ip/2}$, el cual para este caso particular fue $E_{Ip/4} = 1.14 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$ (figura 9c). Respecto a los potenciales E_{i0} (figura 9b), E_{Ip} y E_{fo} (figura 9e-f) se observó un comportamiento similar al descrito previamente para los otros electrolitos soporte. Los resultados más relevantes se dieron a $E_{Ip/4} = 1.14 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$ (figura 9c) donde se aprecia una polimerización con un paso de nucleación lenta. Esto se evidencia en la ausencia del bucle de nucleación en el primer el primer ciclo de la voltamperometría, además se observa una señal de reducción a valores de -1 V asociado a la presencia de oligómeros de cadena corta

electrogenerados que no se depositaron sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, a medida que avanzan los ciclos de crecimiento, existe una reducción del valor de corriente asociado a dicha reducción. A la vez que se observa un incremento en la señal de corriente anódica y catódica en el intervalo de potenciales de 0 a 1 V, a medida que aumentan los ciclos de crecimiento. Este tipo de comportamiento se justifica por la generación de oligómeros de cadena corta, los cuales al ser ligeramente solubles se les dificulta la deposición¹⁰⁷ sobre la superficie del electrodo, esta hipótesis se refuerza al observar que el valor de I_p de la señal predominante mostrada por el polímero generado a $E_\lambda = E_{I_p/2} = 1.14$ V (figura 9b) se localiza en 0.66 V, este valor es más positivo respecto al observado en el polímero generado a $E_\lambda = E_{I_p/2} = 1.33$ V (figura 9d) cuyo valor de I_p se muestra en 0.35 V y que además muestra un proceso de nucleación rápido. Esta diferencia en los potenciales en los que parece el I_p está asociado con la energía que se requiere para oxidar un oligómero en función de la longitud de la conjugación que poseen, ya que aquellos con una cadena más larga serán más fáciles de oxidar (I_p en 0.35 V) y los de cadena corta requieren una mayor energía (I_p en 0.66 V).¹⁰⁶

Además, para establecer de forma numérica la calidad de la polimerización con los distintos electrolitos usados, se calculó el incremento de corriente promedio por ciclo, el cual es un parámetro para evaluar la eficiencia de la polimerización, siempre y cuando se establezcan condiciones experimentales constantes y se modifique una variable^{108,109,110} (en este caso particular el electrolito soporte). Para este análisis se consideró solamente los valores de I_p correspondiente a la parte catódica, dado que esta muestra solamente la descarga del material depositado y no tiene presente la interferencia asociada a la oxidación del monómero, como si ocurre en el barrido anódico. Además, para calcular la densidad de corriente se empleó el área geométrica del electrodo de trabajo. En la tabla 5, se muestra tanto el TBAClO₄ y TBABF₄ tienen una eficiencia igual con un valor de 0.049 mA cm⁻², sin embargo, la sal de TBAPF₆ muestra un incremento de corriente promedio por ciclo de 0.059 mA cm⁻², por lo cual este electrolito soporte muestra ser el más favorable para polimerizar DTODT sobre carbón vítreo. Esto muestra que el electrolito soporte empleado durante la electrosíntesis del PDTODT, posee una fuerte influencia en la velocidad de polimerización del DTODT, principalmente porque en las sales usadas se varió el anión, el cual durante el proceso de polimerización sirve como

contraición para equilibrar las cargas generadas, por lo cual dependiendo su tamaño y movilidad afectar el proceso de deposición.¹⁰⁸ Sin embargo, no muestran una influencia notable en la resistencia a la transferencia de carga asociado a la oxidación del monómero, dado que los potenciales de E_{i0} , poseen valores muy similares para las tres aniones usados (tabla 5).

Tabla 5. Resumen de los valores de E_{λ} empleados, así como el incremento de la corriente promedio por ciclo.

Electrolito soporte	Onda de oxidación de monómero (v)						Onda catódica (v)	Incremento de corriente promedio por ciclo (mA cm ⁻²)
	E_i	E_{f0}	$E_{ip/4}$	$E_{ip/2}$	E_{ip}	E_{fo}	E_{ipc}	$E_{ip/2}$
TBAClO ₄	-1,2	1	-	1.18	1.53	2	0.34	-0.049
TBAPF ₆	-1,2	0.9	1.14	1.33	1.85	2.1	0.15	-0.059
TBABF ₄	-1,2	1	-	1.23	1.64	1.95	0.26	-0.049

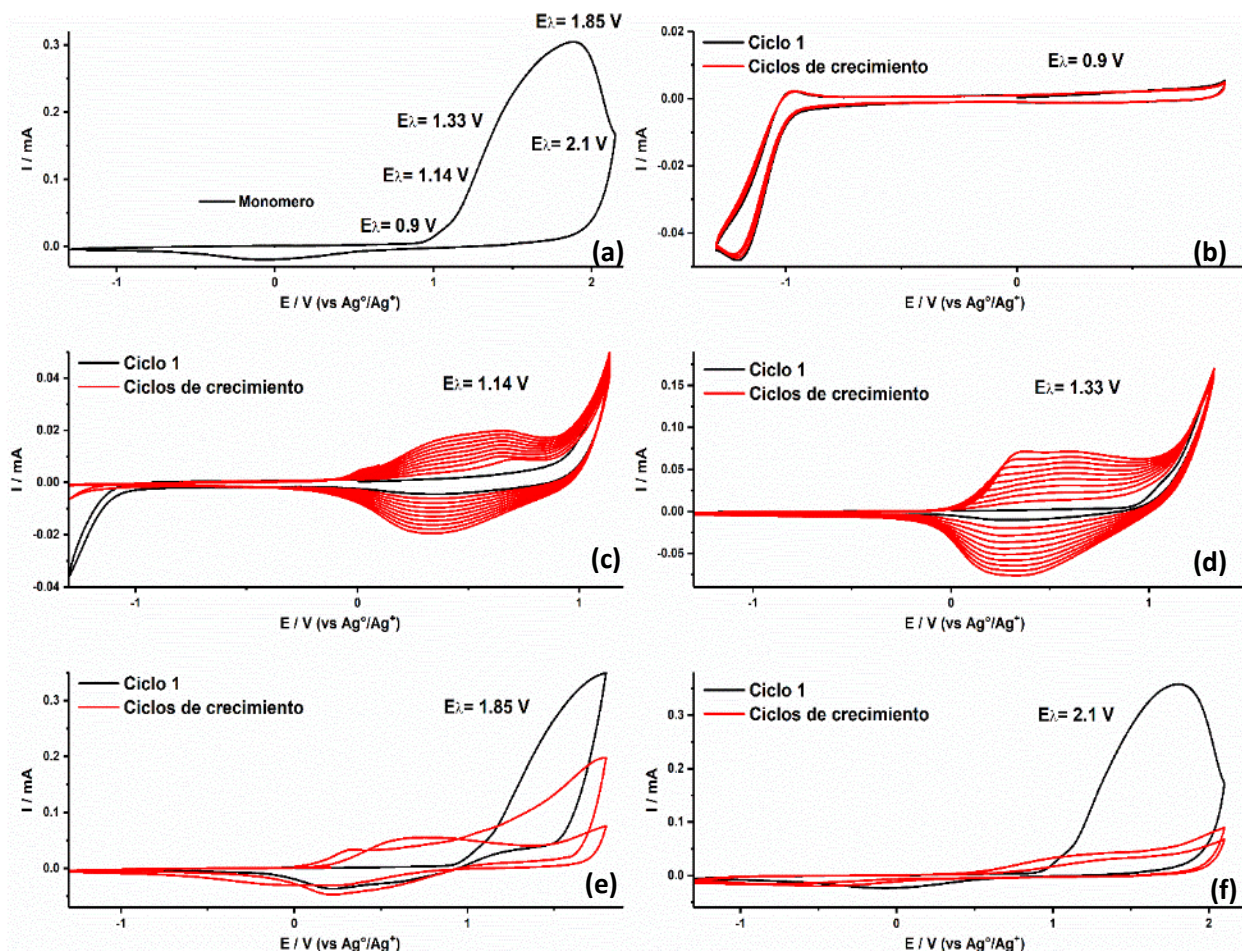


Figura 9. Respuesta de voltamperometría sobre carbón vitreo, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBAPF_6 en DCM a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_{\lambda} = 0.9 \text{ V}$; (c) $E_{\lambda} = 1.14 \text{ V}$; (d) $E_{\lambda} = 1.33 \text{ V}$; (e) $E_{\lambda} = 1.85 \text{ V}$ y (f) $E_{\lambda} = 2.1 \text{ V}$.

Tal y como se menciona previamente en este documento, para evaluar la estabilidad de las películas, se realizaron ciclos de carga/descarga de los polímeros, mediante voltamperometría cíclica. Para lo cual se generaron películas de PDTODT usando las condiciones del anexo17c (TBABF_4), anexo19c (TBAClO_4), figura 9c-d (TBAPF_6). Este estudio se inició evaluando el intervalo de trabajo del polímero, más específicamente establecer los potenciales en los cuales solamente se observa carga/descarga y el potencial a partir del cual se genera sobreoxidación de la película para evitar degradación del polímero a causa de reacciones químicas posteriores al proceso de carga o dopaje. Este estudio se realizó con voltamperometría cíclica, considerando $E_i = -1.2 \text{ V}$ y E_{λ} de -0.4 V hasta 1.6 V versus $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$ con aumentos sucesivos de 200 mV y las gráficas corrientes versus potencial mostradas en esta sección se realizaron luego

5 ciclos de carga/descarga para cada valor de E_λ . Para el caso de la película de PDTODT:BF₄, (anexo 17a), se aprecia estabilidad hasta $E_\lambda = 1.2$ V ya que posterior a este potencial ($E_\lambda = 1.4$ V) se observa que el pico anódico se desplaza hacia valores más positivos (0.1 V), de igual manera se aprecia un proceso redox posterior a la señal correspondiente a la carga del polímero. Además, el voltamperograma muestra que tanto el pico de oxidación como el de reducción del polímero pierden intensidad, lo cual es un indicativo de que película se está comenzado a degradar. Este efecto de sobreoxidación se aprecia más claramente al aplicar $E_\lambda = 1.6$ V, dado que en estas condiciones se pierde totalmente las señales de corriente asociadas al ciclo de carga/descarga del polímero. Considerando que a medida que la corriente asociada al proceso redox posterior a la carga del polímero aumenta, la degradación del polímero es más evidente, se consideró un intervalo de trabajo para el ensayo de estabilidad de $E_i = -1.2$ V hasta $E_\lambda = 0.85$ V versus Ag⁰/Ag⁺. De tal manera que se pueda observar solamente las pérdidas de señal de corriente asociado únicamente a los procesos de carga/descarga y no por degradación causada por sobreoxidación. El anexo 17b, muestra el resultado de estas pruebas de estabilidad sobre PDTODT:BF₄, en la parte del barrido anódico del primer ciclo se observa una señal ancha con un máximo a 0.48 V y en la parte de reducción una señal ancha a 0.22 V, luego de 5 ciclos el pico de carga o dopaje del polímero muestra dos señales una a 0.33 V (máximo) y otra menos intensa a 0.57 V. Sin embargo, a medida que pasan los ciclos, la señal del máximo muestra un incremento en su valor y un desplazamiento hacia valores más positivos, de tal manera que luego de 50 ciclos la señal a 0.57 V ha desaparecido y solamente se aprecia un pico muy definido a 0.425 V. Este comportamiento posiblemente se debe a que las especies radical-cación generadas durante el proceso de dopaje o carga del polímero muestran reactividad, lo que causa la formación de oligómeros de cadena más larga a partir de oligómero de más cadena corta presente en la película de PDTODT, por lo que se observa la desaparición de la señal de 0.57 V y el aumento de la señal en 0.425 V.⁶⁷

Respecto a el intervalo de trabajo de la película de PDTODT:ClO₄ (anexo 19a), estas muestran una menor tolerancia a la sobreoxidación, considerando que en $E_\lambda = 1.2$ V, ya se observa una variación en la forma de las señales características del polímero. Por el contrario, la película de PDTODT:PF₆ (figura 10a) muestra estabilidad hasta $E_\lambda = 1.2$ V, incluso a potenciales muy

positivos como a $E_{\lambda} = 1.6$ V. Dado que, a este potencial de inversión, aunque se logra observar reacciones acopladas que generan nuevas especies químicas y por ende nuevos picos, no se aprecia la destrucción total de la película. Finalmente, se determinó como intervalo para todas las pruebas de estabilidad a $E_i = -1.2$ V hasta $E_{\lambda} = 0.85$ V versus Ag°/Ag^+ . Al observar el anexo 19b, se percibe que el comportamiento mostrado durante los ciclos de carga/descarga de las películas de PDTODT:ClO₄ es similar a las de PDTODT:BF₄, mostrando una señal ancha con máximo en 0.50 V, en el primer ciclo, pasando a un máximo de 0.31 V y una señal menor a 0.52 V en el 5 ciclo, para finalmente observar una señal delgada en 0.36V luego de 50 ciclos de carga/descarga. Sin embargo, se debe recalcar que la deformación de la onda característica del proceso de carga de PDTODT:ClO₄ es menor a la observada para las películas de PDTODT:BF₄, por lo que se puede considerar que la pérdida de la señal ubicada en 0.52 V se debe también a pérdida de oligómeros de cadena corta.

En el caso de la película de PDTODT:PF₆, generada a $E_{\lambda} = 1.33$ V versus Ag°/Ag^+ (figura 10b), muestra una señal con un máximo en 0.64 V, luego de 5 ciclos genera un máximo en 0.43 V con una señal de menor intensidad en 0.60 V. A diferencia de los casos anteriores a medida que desaparece la señal de 0.60 V no se observa un aumento en corriente del pico ubicado en 0.43 V, sumado a que luego de 50 ciclos el valor de potencial asociado a I_p permanece prácticamente en la misma ubicación, por lo que se puede inferir que este fenómeno no es causado principalmente por reacciones acopladas. Por lo que se presume la presencia del efecto memoria,¹¹¹ el cual ya se ha observado en análogo mono funcional de este compuesto.⁸⁸ Ya que se observa una menor requerimiento energético para la oxidación del sistema (desplazamiento de I_p a potenciales más negativos) a medida que avanzan los ciclo de carga/descargar, el cual podría estar asociado al cambio a una de la matriz del PIC. Dado que luego de la primera carga, se generan canales para la difusión de los iones hacia la matriz y al ser un matriz polimérica rígida ya que esta unidad como una red bidimensional puede generar un tipo de porosidad permanente. Adicionalmente, presume que otra posible contribución a la desaparición del pico ubicado en 0.60 V es el desprendimiento de oligómeros de cadena corta. Esto se observa con mayor claridad en la película de PDTODT:PF₆ polimerizada a $E_{\lambda} = 1.14$ V, (figura 10c), ya que a medida que avanzan los ciclos se observa un fuerte decaimiento en la señal de corriente del

pico ubicado a 0.64 V (primer ciclo) para finalmente luego de 50 ciclos solo observar el I_p en 0.43 V. Además, estas películas muestran la formación de un pico 0.1 V conforme avanzan los ciclos de carga/descarga, posiblemente causado por la generación de nuevos oligómeros de cadena muy larga.

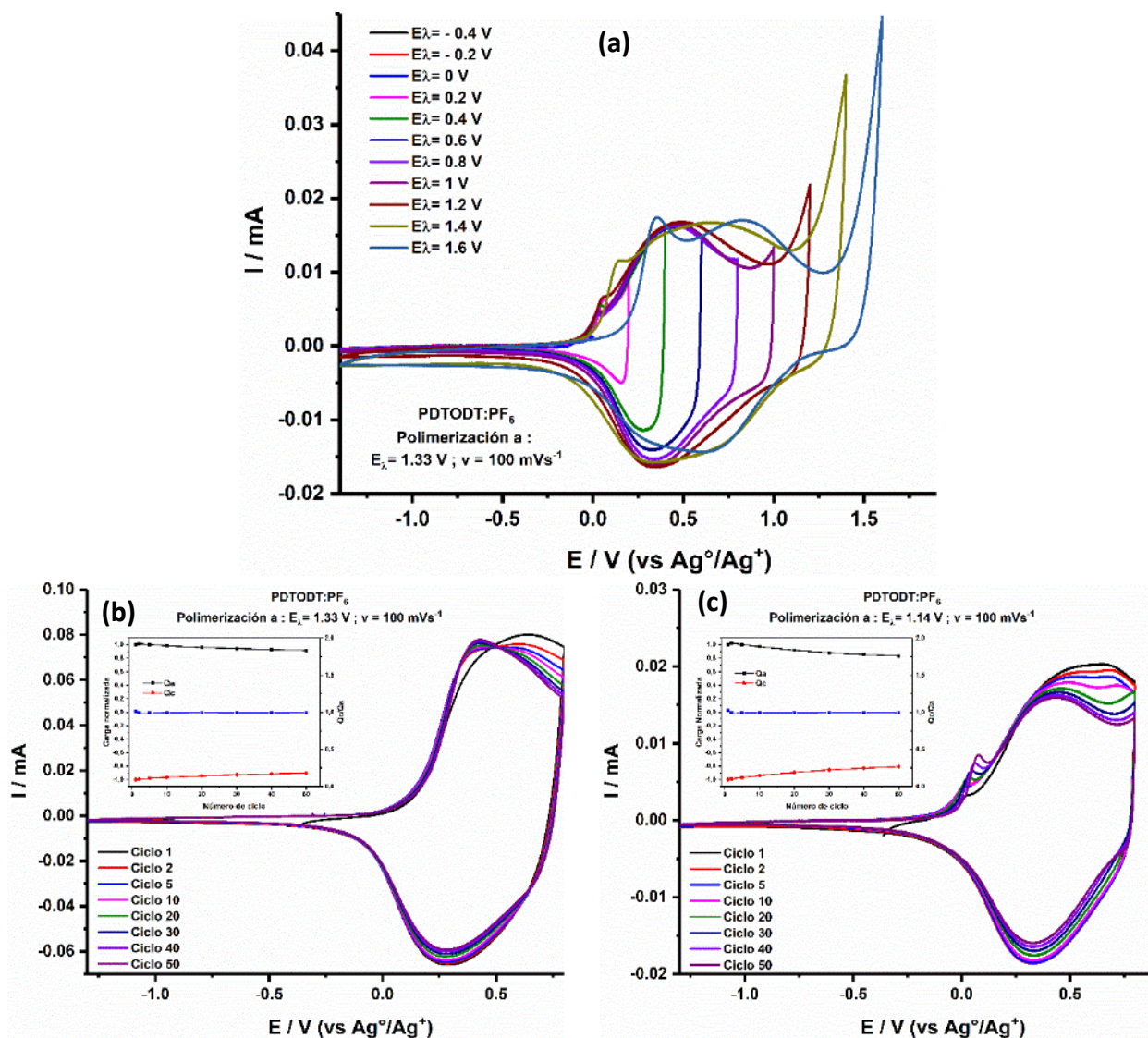


Figura 10. Respuesta voltamperométrica sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^+/Ag^+ . Todo en disolución de $0.1 mol L^{-1}$ TBAPF₆ en DCM a $20^\circ C$ con una velocidad de barrio de $100 mVs^{-1}$. (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:PF₆ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4 V$ y E_λ de -0.4 a $1.6 V$ con incrementos de $200 mV$ y estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2 V$ y $E_\lambda = 0.85 V$, de PDTODT:PF₆ sintetizado a (b) $E_\lambda = 1.33 V$ y (c) a $E_\lambda = 1.14 V$. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.

Para determinar de forma precisa y comparativa la estabilidad de las películas generadas en diferentes condiciones, se realizó el tratamiento de datos empleado para la figura 8c, con los resultados mostrados en anexo 17b, anexo 19b y figura 10b-c. Estos resultados se muestran de

manera grafica en la figura 11, mediante la cual se realizó análisis respecto al porcentaje de Q_a y Q_c que se mantiene en función de los ciclos de carga/descarga como parámetro de estabilidad, considerando como un caso idealmente estable una conservación del 100% de Q_a y Q_c al finalizar el experimento. En la figura 11 se puede apreciar en la gráfica de Q_c Normalizada, que la película de PDTODT:BF₄ (línea negra) muestra un incremento luego del primer ciclo, lo que estaría asociado con las reacciones químicas acopladas al proceso de carga, que pueden generar oligómeros de cadena más largo, reflejado en un aumento de la superficie expuesta y como consecuencia una mayor corriente y carga anódica.⁶⁵ Este fenómeno también es apreciable en la gráfica de Q_c/Q_a , ya que se observa como su valor fluctúa fuertemente a lo largo de los ciclos (línea negra y roja). Lo que implica que energéticamente existe una fuerte diferencia entre procesos de carga y descarga, ya una parte de los electrones consumidos durante la oxidación del polímero están siendo destinados en reacciones colaterales.⁷² Por otro lado, películas que poseen degradación principalmente asociada a la pérdida de material, muestran una caída asintótica en función de los ciclos, de igual manera la relación Q_c/Q_a muestra un primer decaimiento en los primeros ciclos y luego se estabiliza a lo largo del experimento, como se observa en la línea verde y azul correspondiente a los polímeros generados con el anión PF₆⁻.

Adicionalmente, puede apreciarse que la película polimerizada a 20 °C, usando PF₆⁻ como anión y con $E_\lambda = 1.33$ V (línea verde) presentan la mejor estabilidad, ya que luego de 20 ciclos muestra una pérdida de únicamente un 4% para Q_a y un 6% para Q_c , más aún luego de 50 ciclos solamente se pierde un 9% y 10%, respectivamente. De igual manera muestra la mejor relación de Q_c/Q_a (más cercana a 1), lo que es un indicativo de la simetría del ciclo de carga/descarga, respecto a la energía necesaria para llevar a cabo dicho proceso. Por lo que se puede concluir en este punto, que las películas de PDTODT se pueden obtener solamente con potenciales correspondientes a E_{i0} y $E_{ip/2}$ y que las películas generadas con PF₆⁻ muestran una mayor estabilidad electroquímica sobre carbón vitreo, dado que su degradación es por procesos asociados a la pérdida de material poliméricos y no a reacciones acopladas asociadas a la formación de especies radical-catión reactivas generadas en el proceso de carga.

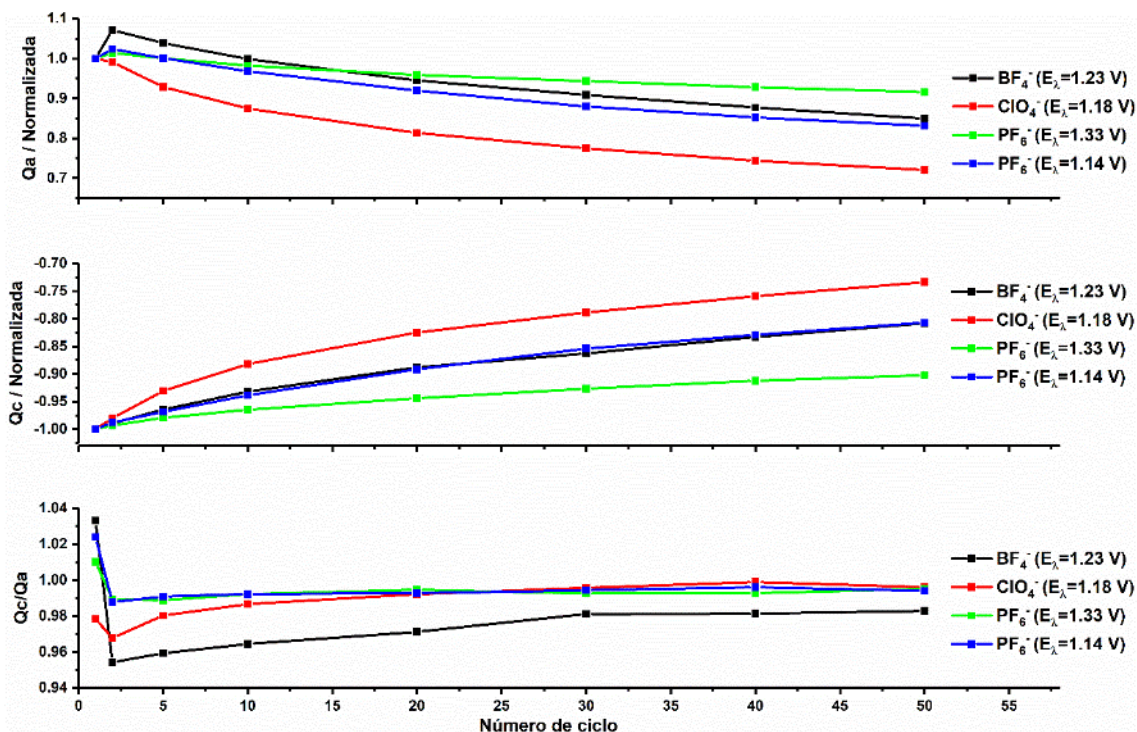


Figura 11. Gráficas resumen de pruebas de estabilidad de PDTODT sobre carbón vítreo. Muestra la variación de la carga acumulada normalizada (Q_a y Q_c) y parámetro de reversibilidad (Q_c/Q_a) vs el número de ciclos de carga/descarga aplicados a las películas de PDTODT. Para esos estudios se varió el electrolito soporte usado y el potencial de polimerización aplicado (E_λ).

Con base a los resultados previos, evaluó la influencia la velocidad de barrido en el proceso de polimerización. Por lo cual, mantuvo constante el electrolito soporte PF_6^- , temperatura de 20°C y el potencial de $E_\lambda = E_{\text{Ip}}/2 = 1.33\text{ V}$ y se varió la velocidad de barrido considerando valores de $\nu = 100, 50$ y 25 mVs^{-1} (anexo 20), donde se observa que la polimerización fue exitosa en las tres condiciones estudiadas y además los voltamperograma muestran una tendencia a disminuir el valor de la corriente de manera proporcional a la velocidad de barrido empleada. Por otro lado, la tabla 6 muestra que a 100 mVs^{-1} se obtiene la mayor eficiencia de polimerización ya que posee un incremento de corriente promedio por ciclo de -0.059 mA cm^{-2} (anexo 20a), similar al valor obtenido a 50 mVs^{-1} el cual es de 0.058 mA cm^{-2} (anexo 20b). Estos resultados son congruentes con la estabilidad mostrada por las películas (figura 12).

El anexo 21a-c, muestra el resultado del análisis de intervalo de potenciales de trabajo de las películas sintetizadas a diferente ν . Estos experimentos se realizaron empleando una velocidad de 100 mVs^{-1} para todas las películas, con el objetivo de comprar los resultados. Por otro lado observó que las películas de PDTODT: PF_6^- sintetizadas a 25 y 50 mVs^{-1} presentan un potencial se

sobreoxidación de 1.4 V versus $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$ el cual es 200 mV mayor que el determinado para la película sintetizada a 100 mVs^{-1} . Por otro lado durante los experimentos de evaluación de estabilidad por ciclos de carga/descarga se observó que la velocidad de barrido influye en el tipo de matriz generada (anexo 21d-f), dado que se observa un desplazamiento hacia potenciales más positivos el valor de I_p a medida que se disminuye el valor de ν usado para polimerizar. Pasando de 0.64 V con la película polimerizada a 100 mVs^{-1} , a 0.72 V con 50 mVs^{-1} y 0.89 V al usar 5 mVs^{-1} (valores referidos al primer ciclo de carga/descarga). Esto está relacionado con la longitud de las cadenas generadas, dado que la velocidad de barrido está involucrada con la cinética de los procesos de deposición de la polimerización sobre la superficie.¹⁰⁸

El estudio cuantitativo para evaluar la influencia de la velocidad de barrido en la polimerización considerando la pérdida de carga, se realizó según lo mencionado previamente en este documento. De acuerdo con los resultados observado en la figura 12, la película polimerizada a 25 mVs^{-1} (línea verde) muestra la mayor pérdida de corriente en función de los ciclos y por lo tanto es más inestable. Este resultado es inesperado considerando que para un sistema como el DTODT, una velocidad baja teóricamente favorecería la formación de un sistema polimérico más ordenado (entrópicamente desfavorecido)¹¹² y estable. Por otro lado, la película generada a 50 mVs^{-1} (línea roja) mostro tener la mayor estabilidad respecto a la parte catódica, con una pérdida máxima de Q_c del 9%, la cual es ligeramente superior a la mostrada por la película polimerizada a 100 mVs^{-1} (línea negra), la cual tiene una pérdida en el valor de Q_c del 10% luego de 50 ciclos. Sin embargo, la película generada a 50 mVs^{-1} (línea roja) pierde su estabilidad en el proceso anódico ya que al finalizar el experimento mostro una pérdida de Q_a del 12% comprado con el 9% mostrado por la película generada a 100 mVs^{-1} (línea negra). Además, la figura 12, muestra que el parámetro Q_c/Q_a de la línea negra esta más cercano a 1, respecto a las otras y se mantiene más estable a largo del experimento (oscila entre 0.990 y 0.995). Por lo cual se determinó que las películas que muestran mejor estabilidad son las polimerizadas con TBAPF_6 con potencial de polimerización de $E_\lambda = E_{I_p/2} = 1.33 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$ y con $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$. Este resultado es congruente con los resultados obtenidos empleando como parámetro de eficiencia de polimerización a el incremento de corriente promedio por ciclo, mostrados en la tabla 5 y 6.

Tabla 6. Resumen de los valores de incremento de la corriente promedio por ciclo para películas de PDTODT:PF₆ polimerizadas a diferentes velocidades de barrido.

Velocidad de barrido (mVs ⁻¹)	Incremento de corriente promedio por ciclo (mA cm ⁻²)
100	-0.059
50	-0.058
25	-0.036

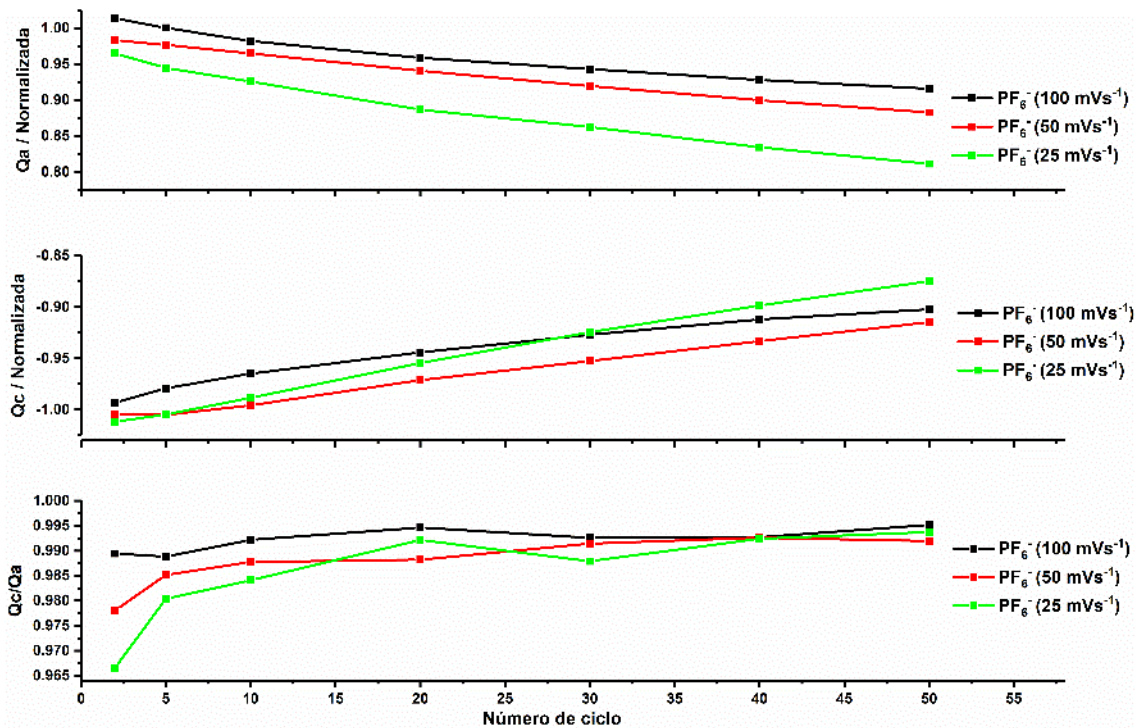


Figura 12. Gráfica de resumen de pruebas de estabilidad de PDTODT sobre carbón vítreo. Muestra la variación de la carga acumulada normalizada (Q_a y Q_c) y parámetro de reversibilidad (Q_c/Q_a) vs el número de ciclos de carga/descarga aplicados a las películas de PDTODT. Para esos estudios se usó TBAPF₆ como electrolito y aplicando un potencial de polimerización de $E_{\lambda} = 1.33$ V y se varió la velocidad de barrido de la polimerización.

Una vez establecidas las mejores condiciones de polimerización basados en la estabilidad. Se procedió a evaluar las propiedades electroquímicas de las películas de PDTODT:PF₆. Para lo cual se corrieron un conjunto de voltamperometrías cíclicas con diferentes velocidades de barrido, en una disolución de DCM y 0.1 mol L⁻¹ de TBAPF₆. Donde se observa un cambio fuerte en el valor de potencial donde aparece I_p en el barrido anódico y catódico en función del aumento del valor de la velocidad de barrido, lo que se podría interpretar como un sistema de carga/descarga irreversible¹⁰³ o cinéticamente lento como consecuencia de la reorganización

estructural asociado al hinchamiento del polímero.⁸⁴ La figura 13b muestra la gráfica $\text{Log } |I_p|$ versus $\text{Log } \nu$, en la cual es posible apreciar que en el proceso de carga del polímero (línea negra), el ajuste de la curva posee una pendiente $m= 0.94$ y para el caso de la descarga o proceso catódico (línea roja) el valor de la pendiente es $m= 0.87$, para el intervalo de valores de $\nu = 5$ a 250 mVs^{-1} (inserto figura 13a). De acuerdo con la ecuación 3, para valores de $m= 1$ se tiene un sistema con transferencia electrónica rápido y no limitado por difusión y en el caso de $m= 0.5$, es un sistema limitado por procesos de difusión de contraiones hacia la matriz polimérica. Sin embargo, se observa que tanto para la parte anódica como catódica los valores de m son intermedio (entre 0.5 y 1), por lo cual se considera un sistema mixto, en el cual se tiene un proceso de carga y descarga con transferencia electrónica rápida y mayoritariamente capacitivo, pero aun limitado por procesos difusivos rápidos.^{87,86,113}

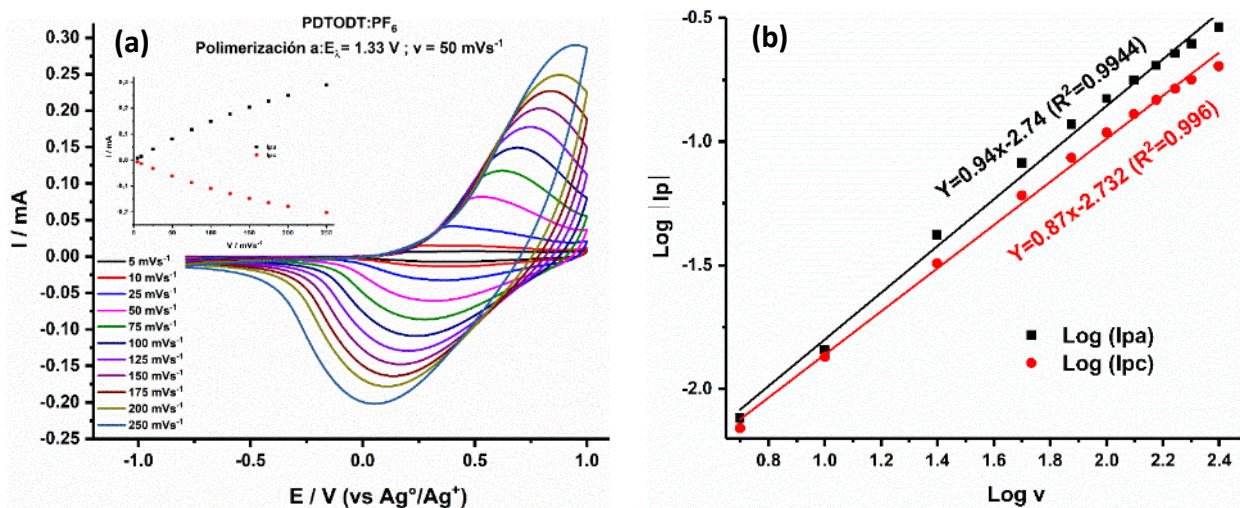


Figura 13. Estudio de comportamiento redox de película de PDTODT:PF₆, depositada sobre carbón vítreo (a) Respuesta voltamperométrica al cambio de velocidad de barrido, el inserto muestra la gráfica I_p versus $f(\nu)$ y (b) Gráfica $\text{Log } |I_p|$ vs $\text{Log } \nu$ construida con la información de inserto de (a).

3.6. Optimización de polimerización de DTODT sobre electrodo de platino

Posteriormente evaluó el comportamiento del DTODT sobre electrodo de platino. Para lo cual se procedió de manera similar a la sección anterior. Se consideró la temperatura de 20°C , la cual permite reproducibilidad. Además de una disolución de DCM y 0.1 mol L^{-1} de electrolito soporte, que podría ser TBABF₄, TBAClO₄ o TBAPF₆, para estos tres casos se evaluó cuatro valores de potencial de polimerización, los cuales se muestran en la tabla 7. El anexo 24a, muestra los resultados al usar TBABF₄ como electrolito soporte. Donde se observa que para

valores de potencial iguales a E_{i0} no se modifica la superficie y a E_{ip} y E_{f0} la película sufre sobreoxidación. Los únicos potenciales a los que se observa deposición del PDTODT es a $E_{\lambda} = E_{ip/4} = 1.16$ V y $E_{\lambda} = E_{ip/2} = 1.22$ V versus Ag°/Ag^{+} , dado que se observa la formación de un claro bucle de nucleación, seguido de aumento de la señal de corriente en función de los ciclos de crecimiento. Este mismo comportamiento se apreció al usar $TBAClO_4$, aun que aquí se aprecia una variación en los valores de los potenciales aplicados ($E_{ip/4} = 1.13$ V y $E_{ip/2} = 1.20$ V versus Ag°/Ag^{+}). Por otro lado, los experimentos llevados a cabo con $TBAPF_6$, sufrieron una modificación, dado que como muestra en anexo 22a, se observan dos picos de corriente, uno a $E = 1.55$ V y otro a $E_{ip} = 1.74$ V. Al ensayar la polimerización a $E_{\lambda} = 1.55$ V versus Ag°/Ag^{+} se observa un crecimiento por 5 ciclos, luego se genera un entrecruzamiento de las señales del polímero en la parte anódica (anexo 22e) acompañado de un detenimiento en el crecimiento de la señal de corriente, por lo que se puede inferir que se paró el crecimiento en estado sólido del polímero. Este fenómeno podría estar causado por un agotamiento de material para generar oligómeros en la superficie del electrodo, debido a una intensa deposición en los primeros ciclos, sumado a una difusión lenta del analito. Por otro lado, fue posible una polimerización exitosa con potenciales de inversión de $E_{ip/4} = 1.23$ V y $E_{ip/2} = 1.30$ V versus Ag°/Ag^{+} , tal y como muestra el anexo 22c-d.

Tabla 7. Resumen de los valores de E_{λ} empleados, así como el incremento de la corriente promedio por ciclo.

Electrolito soporte	Onda de oxidación de monómero (v)						Onda catódica (v)		Incremento de corriente promedio por ciclo ($mA\ cm^{-2}$)	
	E_i	E_{i0}	$E_{ip/4}$	$E_{ip/2}$	E_{ip}	E_{f0}	$E_{ip/4}$	$E_{ip/2}$	$E_{ip/4}$	$E_{ip/2}$
$TBAClO_4$	-1,2	1	1.13	1.20	1.45	1.8	0.22	0.22	-0.061	-0.074
$TBAPF_6$	-1,2	1.1	1.23	1.30	1.74	1.55*	0.37	0.36	-0.032	-0.051
$TBABF_4$	-1,2	1	1.16	1.22	1.50	2	0.31	0.31	-0.038	-0.044

La tabla 7 muestra que tanto para potenciales $E_{ip/4}$ y $E_{ip/2}$ las películas generadas con $TBAClO_4$ muestran un mayor incremento de corriente promedio por ciclo, lo que permite considerar que la polimerización es más al emplear ese electrolito soporte. Sin embargo, en esta ocasión estos valores no fueron un indicativo de la estabilidad que mostrarían las películas para los ciclos de carga/descarga.

Respecto al estudio de intervalos de potenciales de trabajo, se denoto que las películas generadas sobre electrodo de trabajo de platino, presentar una menor resistencia a la sobreoxidación que los generados sobre carbón vítreo. Dado que a valores de E_{λ} mayores a 1 V versus Ag°/Ag^{+} , se observa la generación de nuevos picos, presumiblemente a causa de nuevas especies electrogeneradas dentro de la matriz del polímero. Este comportamiento se mostró al emplear $TBABF_4$ (anexo 24a), $TBAClO_4$ (anexo 26a) y $TBAPF_6$ (figura 14a), por consiguiente, se definió un intervalo de potenciales de trabajo para las pruebas de estabilidad basada en ciclos de carga/descarga de $E_i = -1.2$ V y $E_{\lambda} = 0.75$ V versus Ag°/Ag^{+} .

Respecto los ciclos de carga/descarga se observó un comportamiento similar los polímeros depositados sobre carbón vítreo. La película de $PDTODT:PF_6$ polimerizada a $E_{Ip/4} = 1.23$ V muestra un pico a 0.55 V, el cual decae de manera progresiva, a la vez que se genera un pico en 0.24 V que crece en función de los ciclos de carga/descarga. De igual manera la película generada a $E_{Ip/2} = 1.30$ V muestra un pico máximo a 0.58 V y a medida que pasan los ciclos este decrece y se genera un nuevo pico a valores de potencial de 0.40 V. De manera análoga a lo observado en el electrodo de carbón vitreo se presumen existencia de reacciones acopladas a la oxidación del polímero durante el barrido anódico.¹⁰⁷ Esto sería a causada de que el monómero $DTODT$ posee cuatro puntos que deben acoplarse para generar los oligómeros, lo cual no está favorecido entrópicamente¹¹² generando la formación muchos oligómeros con posiciones activas (posición 2 y 5 del anillo del tiofeno) que se oxidan a potenciales bajos y que pueden reaccionar en el proceso de carga del polímero, generando oligómeros de cadena larga a partir de otros de menor longitud (desplazamiento de picos de corriente a potenciales más negativos).

Este comportamiento se observa más fuertemente en el caso $TBAClO_4$ (anexo 26b-c) donde se aprecia que el pico del primer ciclo (0.58 V) desaparece de a poco y se genera otro a 0.40 V, el cual crece a medida pasan los ciclos y el anterior desaparece. El caso de las películas generadas con $TBABF_4$ (anexo 24 b-c) muestran un comportamiento más complejo, dado que en el primer ciclo se genera un I_p a 0.38, el cual se desplaza a ligeramente a valores más negativos y luego a potenciales más positivos, llegando a moverse hasta 400 mV. Estos fenómenos pueden ser a causa de diferentes factores como es el cambio conformacional de 2D a 3D. Considerando que

el proceso de carga e hinchamiento del polímero no es estable, se requiere más energía para lograr este cambio configuracional.^{114,115} Además, puede existir un efecto memoria, referido a la formación de estructuras o canales durante el proceso de descarga. Las cuales deben sufrir un cambio estructural fuerte para realizar en proceso inverso, causando un coste adicional de energía.^{84,116} Finalmente se presume que podría deberse a la formación y ruptura de los σ -dímeros pero de manera irreversible, lo que deriva en una matriz polimérica estructuralmente diferente en cada ciclo.⁶⁵

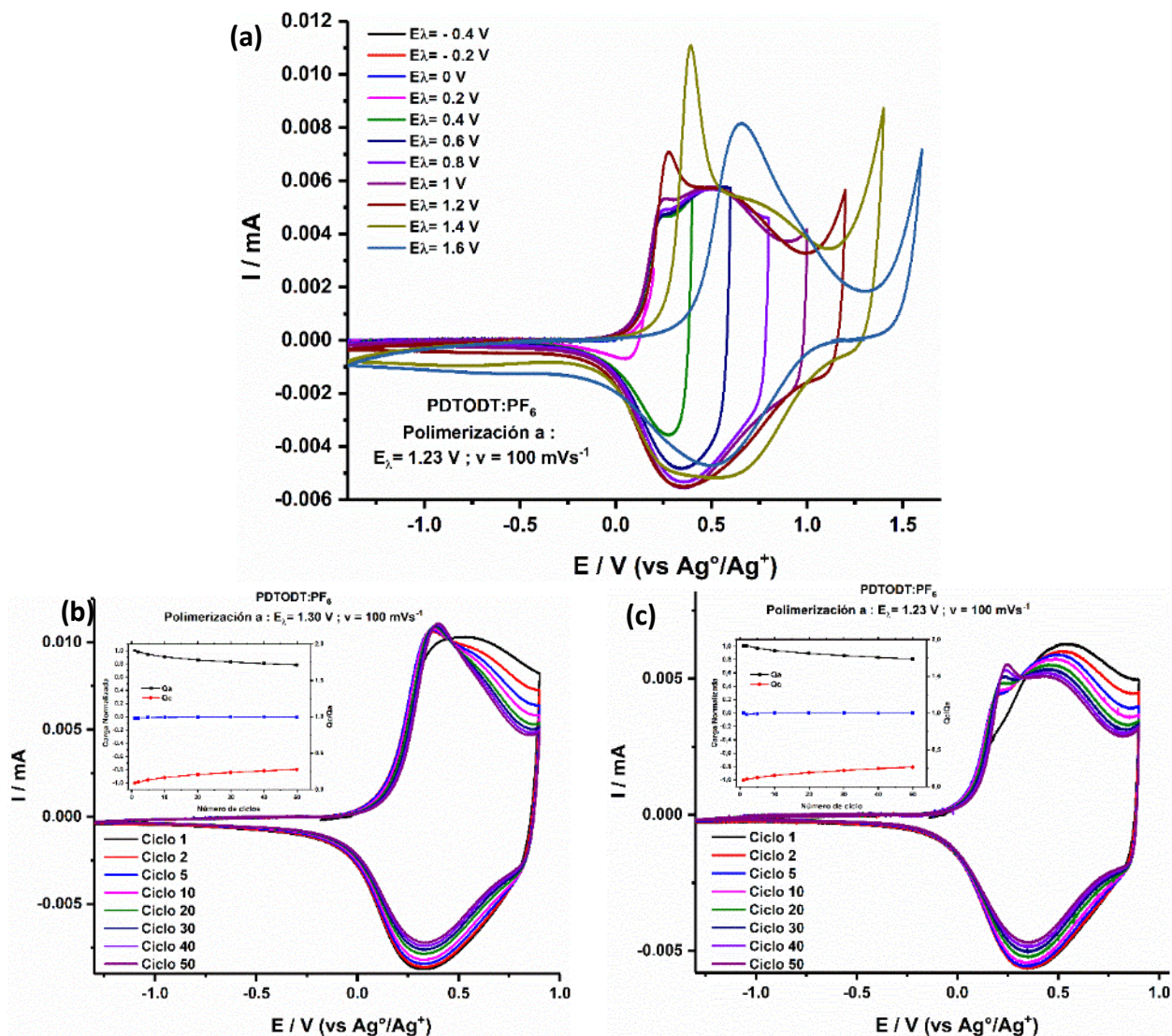


Figura 14. Respuesta voltamperométrica sobre platino, CE: alambre de platino y referencia Ag^+/Ag^+ . Todo en disolución de $0.1 mol L^{-1}$ TBAPF₆ en DCM a $20 ^\circ C$ con una velocidad de barrido de $100 mVs^{-1}$. (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:PF₆ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4 V$ y E_{λ} de -0.4 a $1.6 V$ con incrementos de $200 mV$ y estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2 V$ y $E_{\lambda} = 0.75 V$, de PDTODT: PF₆ sintetizado a (b) $E_{\lambda} = 1.30 V$ y (c) $E_{\lambda} = 1.23 V$. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.

Finalmente, la figura 15 muestra una gráfica resumen de los valores de carga y relación Q_c/Q_a correspondientes a las diferentes condiciones de polimerización usadas para depositar al DTODT sobre platino. Donde se observa que la película generada con TBAPF₆ y $E_\lambda = 1.23$ V versus Ag^0/Ag^+ (línea azul) presenta la mayor conservación de carga con una pérdida del 11% en la parte anódica como catódica a los 20 ciclos y un 19% a los 50 ciclos Además de mostrar una alta simetría respecto a la energía requerida para realiza el proceso de carga y descarga, evidenciado en valores de Q_c/Q_a . que oscilan entre 0.984 y 1. Este comportamiento al contrastarlo con las demás películas muestra una clara diferencia, donde las películas crecidas con TBAClO₄ muestran una variación fuerte en los primeros ciclos hasta lograr estabilizarse, esto estaría relacionado con las reacciones acopladas que presumiblemente existen durante la carga del polímero. Respecto a las películas de PDTODT:BF₄, se observa una variación de Q_c/Q_a a lo largo de todos los ciclos de carga/descarga, lo que muestra que la matriz polimérica estuvo variando constantemente. Este comportamiento es indeseado dado que genera películas altamente inestables mostrando una pérdida de 32-36% en la parte anódica (Q_a) y 30-34% en la parte catódica (Q_c) al finalizar el experimento.

La estabilidad de las películas generadas sobre platino es menor, comparadas con la generadas sobre carbón vítreo. Por lo cual, para aplicaciones relacionadas a modificación del electrodo de trabajo como es el caso de sensores electroquímicos, se recomendaría usar carbón vítreo preferentemente.

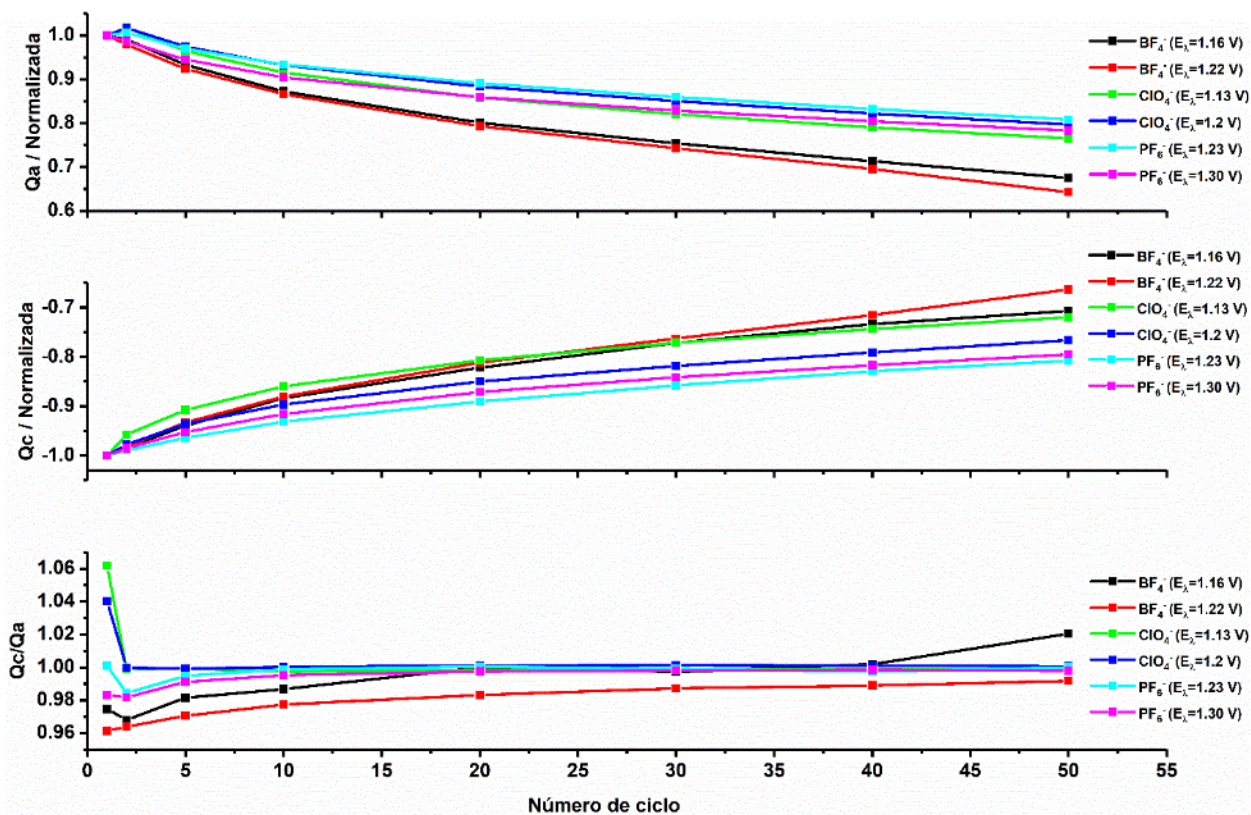


Figura 15. Gráficas resumen de pruebas de estabilidad de PDTODT sobre platino. Muestra la variación de la carga acumulada normalizada (Q_a y Q_c) y parámetro de reversibilidad (Q_c/Q_a) vs el número de ciclos de carga/descarga aplicados a las películas de PDTODT. Para esos estudios se varió el electrolito soporte usado y el potencial de polimerización aplicado (E_p).

3.7. Propiedades ópticas de PDTODT

Considerado que unos de los objetivos del presente trabajo de investigación implican mostrar la aplicabilidad del polímero PDTODT en celdas fotovoltaicas, se realizó el estudio de sus propiedades óptica, para lo cual fue necesario emplear placas de electrodo transparente de vidrio cubierto con oxido de indio y estaño (ITO). Las cuales presentaron el inconveniente de la inestabilidad del ITO en medios halogenados como es el caso de DCM¹⁰¹, el cual fue usado como disolvente en los experimentos de las secciones anteriores.

Por lo que se optó por explorar mezclas de disolvente, finalmente se encontró que al mezclar tolueno/ACN en proporción de 80%:20% (4:1) se lograba solubilizar al monómero, de tal manera que no se observara un precipitado en la disolución (lo que si ocurría en otras mezclas). Sin embargo, la solubilidad no fue la adecuada para polimerizar, por lo que se optó por realizar un estudio de solubilidad en función de la temperatura (anexo 28) hasta obtener una solubilidad similar a la observada en DCM. Para este fin se realizaron voltamperometrías cíclicas

del monómero a diferentes temperaturas y empleando electrodo de platino para poder comprar los resultados de los dos disolventes. Se partió de 25 °C hasta llegar a 50 °C, en esta última se observó una señal de corriente con un valor similar a la obtenida en DCM. Por lo cual se definió 50 °C. como la temperatura optima.

Por otro lado, la aplicación en celdas fotovoltaicas requiere el uso de películas ordenadas y compactas, por lo que fue necesario cambiar la metodología de polimerización. Ya que la que la voltamperometría cíclica genera películas gruesas y rugosas, por lo cual se decidió optar por la cronoamperometría, considerando que se ha reportado como una técnica que puede generar películas compactas y poco rugosas⁶⁵ Adicionalmente, se observó que las películas de PDTODT depositadas por método potenciodinámico generaron una cobertura no uniforme y total de la superficie de las placas de ITO.

Para poder definir el potencial de polarización de la polimerización se realizó una exploración de las señales de oxidación de DTODT, sobre ITO y en disolución de mezcla de tolueno/ACN (4:1) y 0.1 mol L⁻¹ de electrolito soporte, considerando las sales de TBAClO₄, TBABF₄ y TBAPF₆. Las voltamperometrías correspondientes se muestran en figura 16a, donde se aprecia que la onda de oxidación del monómero aparece como una señal ancha y poco definida, asociada a la cinética lenta que se ha reportado al usar tolueno (disolvente apolar).⁵ De estas voltamperometrías se determinó el valor de $E_{ip/2}$, los cuales fueron de 1.41 V, 1.42 V y 1.44 V versus Ag⁰/Ag⁺ para TBAPF₆, TBAClO₄ y TBABF₄ respectivamente. Se consideró como potencial de polarización a $E_{ip/2}$ observado en la voltamperometría cíclica, con base a lo previamente observado al depositar sobre platino y carbón vítreo. Este potencial se usó como punto de partida para los experimentos para analizar las propiedades ópticas, así como la rugosidad y grosor de las películas. Este potencial se estableció a 1.4 V Ag⁰/Ag⁺, dado que era representativo para los tres electrolitos soporte, pero tratando de evitar la sobreoxidación, la cual es muy propensa a ocurrir sobre las películas de PDTODT a potenciales muy positivos.

Posteriormente, se exploró la absorbancia de las películas de PDTODT en función del tiempo de deposición. Para lo cual se empleó el potencial de polarización antes mencionado y como electrolito soporte modelo a la sal de TBAClO₄ (figura 17a), esto considerando que en estudios

preliminares con TBAPF₆ las películas mostraron una pobre adhesión sobre ITO (se desprendían al sumergir en ACN). Además, la sal de TBABF₄ mostró un pobre desempeño sobre platino y carbón vítreo. Posterior a la deposición y sin un tratamiento adicional, las películas se analizaron mediante espectroscopia UV-Vis. Tal y como muestra figura b, el valor de absorbancia obtenido es proporcional al tiempo de deposición, lo que permite inferir que esta relación está dada por el aumento del grosor de la película depositada.⁴ De estos resultados, se determinó el tiempo de deposición de 20 s como el más adecuado para analizar el efecto de los electrolitos soporte en las transiciones electrónicas, así como en la rugosidad y el grosor de la película. Esto considerando que a tiempo más bajos de deposición como 5 o 10 s (figura 16b) no se aprecian los picos relacionados a transiciones electrónicas a valores mayores de 700 nm (línea roja y negra), lo cuales si se observan en películas con una mayor absorbancia. Por otro lado, las películas generadas a 50 s (línea azul) a pesar de mostrar de manera definidas los picos asociados a las transiciones electrónicas, posee una transmitancia del 34% medida a 700 nm (figura 16c), lo que presenta un inconveniente dado que para aplicaciones fotovoltaicas se busca materiales con alta transmitancia, incluso llegando a requerir materiales con valores de transmitancia mayores al 90% para celdas solares transparentes.^{117,118} Por lo cual se determinó a 20 s, como el tiempo de deposición para estudios posteriores dado que al menos posee un valor al 50 de transmitancia (56.6%).

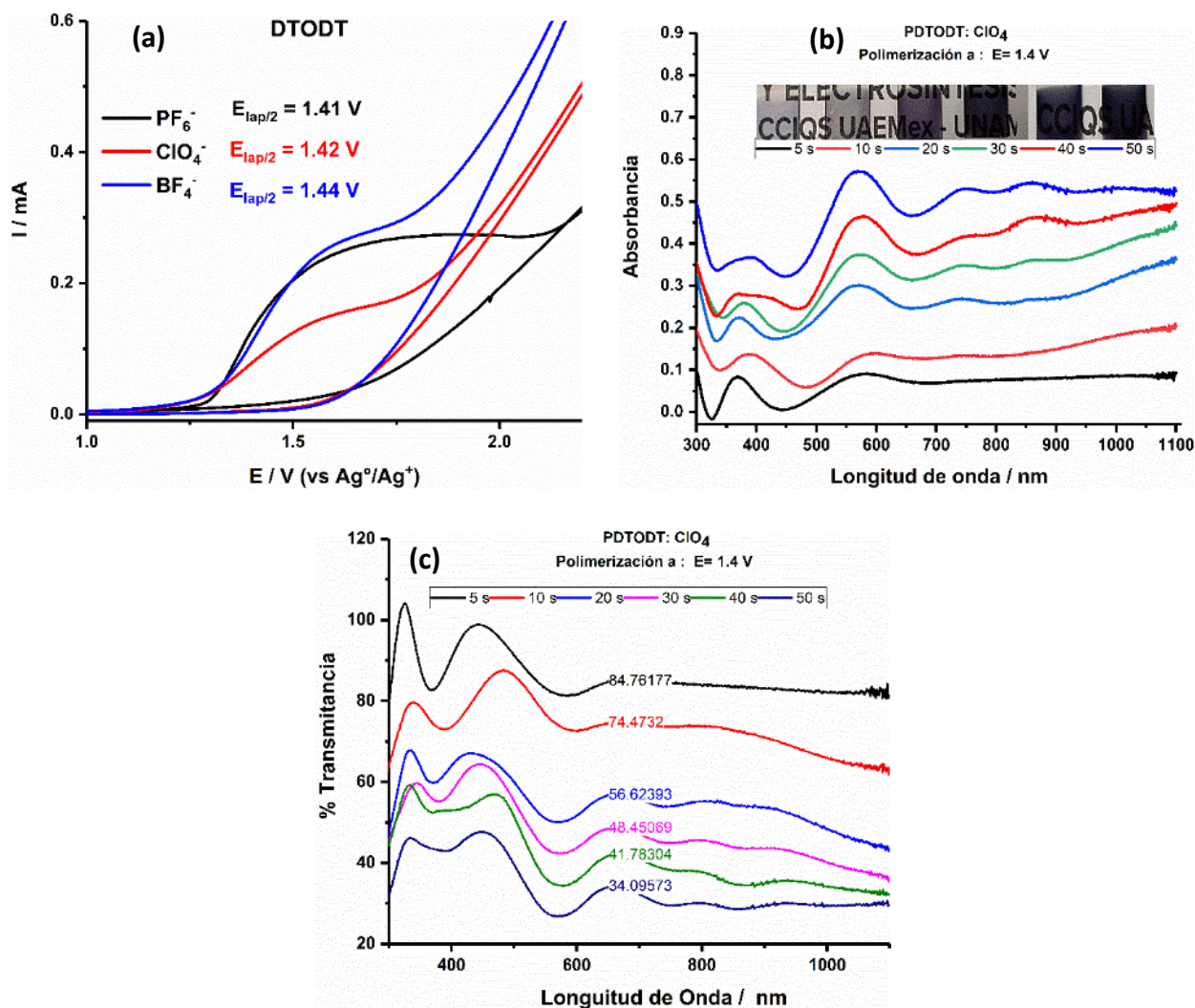


Figura 16. a) Respuesta voltamperométrica sobre ITO, CE: placa de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, mezcla de tolueno/ACN (4:1) y 0.1 mol L^{-1} de electrolito soporte a 50°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} (b) espectros UV-Vis de películas de PDTODT: ClO_4 polimerizado mediante cronoamperometría con $E=1.4 \text{ V}$ (vs Ag^0/Ag^+) generadas a diferentes tiempos de deposición y sin dopaje posterior a la síntesis y (c) espectro de transmitancia de las películas de mostradas en (b).

Para analizar el efecto del electrolito soporte se generaron películas de DTODT mediante cronoamperometría considerando 20 s como tiempo deposición y $E = 1.40 \text{ V}$ versus Ag^0/Ag^+ como muestra la figura 17a, donde se puede apreciar las señales visuales asociadas a una polimerización por métodos potencioestáticos, que implica un primer aumento de la corriente y un decaimiento posterior de la señal de la corriente por efectos de fenómenos de difusión.¹⁰⁷ Además, se puede apreciar que la carga acumulada al usar $TBAPF_6$ y $TBABF_4$ es muy similar con valores de 22.72 y 22.48 mC, respectivamente. Pero en el caso de $TBAClO_4$ el valor de la carga tiene el valor de 16.28 mC, el cual es considerablemente más bajo. De esta se manera se

observa un primer indicio de la fuerte influencia del electrolito soporte usado en la polimerización, respecto a tipo de películas de PDTODT generadas. Posteriormente, las películas depositadas según se muestra en la figura 17a, se sumergieron en ACN para eliminar cualquier residuo de electrolito soporte y se analizaron mediante espectroscopia UV-Vis. Los espectros resultantes se muestran en la figura 17b, donde se puede apreciar que dependiendo del electrolito soporte empelado, se muestra mayoritariamente uno de los picos. En el caso del anión PF_6^- (línea negra) se observan tres picos con una intensidad similar a partir de 570 nm, sin embargo, al usar ClO_4^- se observa un pico mayoritario en 570 nm seguido de dos picos de igual intensidad en 740 nm y 865 nm. Un caso diferente se tiene al emplear BF_4^- el cual muestra un pico muy pronunciado en aproximadamente 740 nm acompañado de dos señales poco resueltas en 570 nm y 865 nm. Este comportamiento muestra la versatilidad de las películas de DTODT ya que en función del electrolito soporte empelado, se puede acceder a polímeros con propiedades ópticas diferenciadas. La relevancia de este hallazgo radica en la posibilidad de controlar las condiciones de síntesis para modular las propiedades ópticas de los polímeros, evidenciado en la variación de la tonalidad de los polímeros generados (figura 17b).

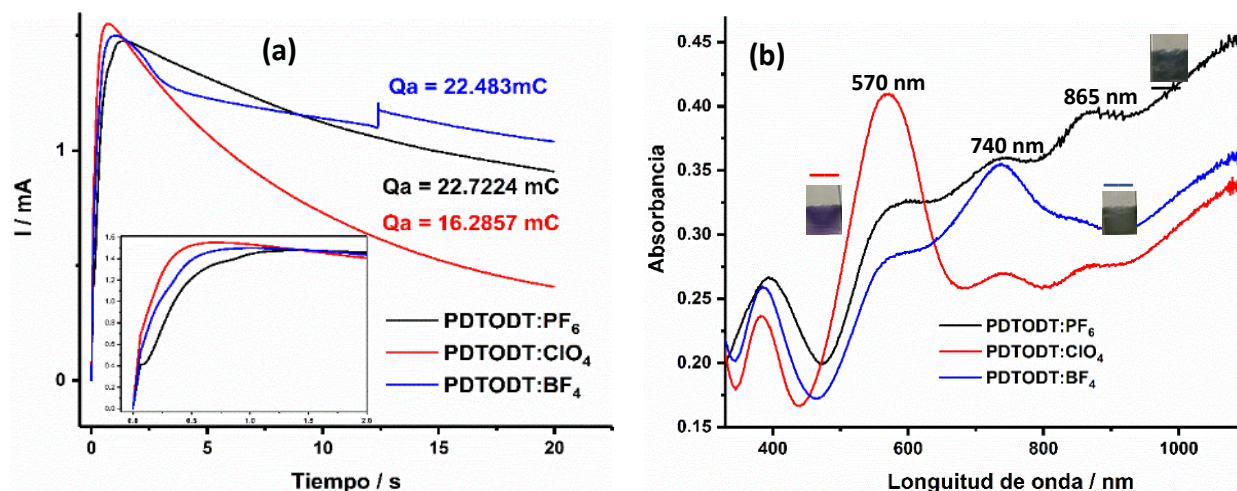


Figura 17. (a) Respuesta cronoamperométrica y carga acumulada de la polimerización sobre ITO de DTODT con $E = 1.4 \text{ V}$ y tiempo de deposición de 20 s en una disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT en mezcla de tolueno/ACN (4:1) y 0.1 mol L^{-1} a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} y usando diferente electrolitos soporte (b) Espectro de absorbanza de películas de PDTODT polimerizadas con distintos electrolitos soporte generadas en (a).

Por otro lado, se analizó el cambio de las propiedades ópticas (transiciones electrónicas) en dependencia del nivel de dopaje. Para lo cual se generaron películas con los tres electrolitos soportes en las condiciones mostrada en la figura 17a, a las cuales se les varió su nivel de

dopaje o carga empleando cronoamperometría, más específicamente empleando pulsos con diferentes valores de potencial de polarización. Por lo cual fue necesario realizar una voltamperometría cíclica de cada película de PDTODT, para evaluar los potenciales donde se encuentran en un estado dopado (señal de proceso de carga del polímero en barrido anódico) y en cuales se encuentra en el estado neutro (región sin corriente faradaicas). Por consiguiente, se realizó un estudio de intervalo de trabajo, para el caso de TBAClO₄ (anexo 30a) se observa que a potenciales de $E_{\lambda} = 1$ V versus Ag⁰/Ag⁺ la forma característica de las señales comienza a distorsionarse, lo que es un indicativo de inicio del proceso de sobreoxidación. Además, se observó que la señal de carga u oxidación del polímero comienza en $E_{\lambda} = 0$ V y termina en $E_{\lambda} = 0.8$ V versus Ag⁰/Ag⁺, por lo cual se estableció realizar los pulsos de polarización del dopaje iniciando en $E = 0$ con incrementos de 100 mV hasta los 0.8 V. Además, se consideró los valores de $E = -0.5$ V, $E = -0.2$ V y $E = -0.1$ V, los cuales corresponden al intervalo donde el polímero se encuentra en estado neutro (figura 18a). Para el caso en el que se empleo TBABF₄ el comportamiento fue similar por lo que se consideraron las mismas condiciones con una ligera modificación (0.7 V en lugar de 0.8 V) como se muestra en la figura (figura 19a). Por otro lado, al momento de realizar este estudio usando TBAPF₆ (anexo 31a) se observó que la película generada era muy inestable por lo que no fue posible continuar con el estudio con este electrolito soporte.

En la figura 18a muestra el cambio de las transiciones electrónicas respecto al potencial de polarización usado para controlar el nivel de dopaje para las películas de PDTODT:ClO₄. Para valores de potencial de -0.5 V versus Ag⁰/Ag⁺ se considera que el polímero se encuentra en estado neutro o no dopado, es decir no posee cargas electrogeneradas, por lo que las transiciones que muestra son correspondientes a $\pi-\pi^*$ asociado a la conjugación del polímero. Esta transición se observa a valores altos de energía ya que se muestra un pico en 470 nm. A medida que los potenciales de dopaje se hacen más positivos la intensidad de este pico disminuye y se observa la aparición de otro pico a menor energía (770 nm) cuando se aplica un $E = 0.1$ V (cambio de color de rojo a negro). Este comportamiento se debe a la formación de una nueva banda entre la banda de valencia y conductividad (ver figura 4b), a la cual los electrones pueden acceder, de tal manera que el requerimiento energético para realizar la

transición a la banda de conductividad se reduce, esta banda se la conoce como polarónica⁹⁸ Y está asociada a la formación de transportadores de carga (radical-catión) generados durante la carga u oxidación del polímero. A valores más positivos de dopaje de $E = 0.5$ V, se observa que el pico ubicado en 470 nm ha disminuido, pero no desaparece, presumiblemente a causa de ciertos dominios de la película de PDTODT, que no están accesibles para el ingreso de contraiones que difunden desde la solución, por lo que no se puede formar un transportador de carga que sea estable, lo que causa que esos dominios permanezcan sin dopar y solamente presenten transiciones tipo π - π^* . Además, se observa la formación predominante de un pico a valor mayores de 850 nm, asociado a la formación de un segundo tipo de transportador de carga denominado bipolarón, el cual a su vez genera otra banda, lo que reduce aún más la brecha de energía que deben superar los electrones para acceder a la banda de conducción.^{65,80}

Por otro lado, las películas de PDTODT:BF₄ (figura 19a) a niveles bajo de dopaje, es decir a potenciales de $E = -1$ V hasta 0 V, se observa un pico compuesto de dos señales, una a 400 nm y otra a 500 nm. Este pico está asociado a las transiciones tipo π - π^* , presumiblemente como consecuencia que la película generada con TBABF₄ posee una distribución de tamaño con dos picos, ya que transiciones tipo π - π^* a diferente valor implicar una longitud de conjugación diferente. Por otro lado, a valores de $E = 0.2$ V (cambio de color de rojo a negro) comienza a aparecer un pico a 753 nm asociado a la banda de polarónica y de igual manera a potenciales aún mayores se aprecia la banda dipolarónica (más de 850 nm). Estos resultados ponen en evidencia la versatilidad que posee el PDTODT para modificar sus propiedades, lo que amplía las posibles aplicaciones, dado que las películas de PDTODT:ClO₄ pueden cambiar de estado (cambio de color a $E = 0.1$ V) más fácilmente lo convierte en un excelente candidato para aplicaciones electrocromáticas,¹¹⁹ por el contrario, las películas de PDTODT:BF₄ pueden mantener sus propiedades ópticas en un estado determinado (cambio de color a $E = 0.2$ V) de manera más eficiente.

Adicionalmente, con la información espectroscópica obtenida, fue posible calcular los valores de la banda prohibida (E_g) para las películas de PDTODT generadas con diferente electrolitos soporte, para este fin se empleó relación de Tauc (ecuación 8):

$$ahv = (hv - E_g)^n \quad (8)$$

Para esto se consideró las películas en el estado neutro, es decir con un potencial de dopaje de $E = -0.5$ V de tal manera que se puede obtener la diferencia de energía entre el LUMO y HOMO intrínseca del material¹²⁰ o en estado basal. Dado que gracias al dopaje se puede reducir el valor de la banda prohibida (como se mostró previamente), el E_g del estado neutro proporciona información sobre las limitaciones del polímero. Dado que el estudio se realizó en el estado neutro, el valor de E_g , está asociado a la única señal que se observa en la figura 18a y 19a para potenciales de -0.5 V y está atribuida a una transición tipo $\pi-\pi^*$, por lo cual en la relación de Tauc se considera $n = 0.5$. Además, esta relación involucra a la constante de Planck denotada por h , la frecuencia de la radiación incidente (ν) y para el cálculo de α se empleó el grosor de película, descritos en la tabla 5, determinados por AFM. Este análisis permitió determinar para las películas de PDTODT:BF₄ un valor de $E_g = 1.93$ eV (figura 19.b) y para PDTODT:CIO₄ un valor de $E_g = 1.96$ eV (figura 18.b). Estos resultados muestra la viabilidad de las películas de PDTODT para ser usadas en celdas solares, más específicamente como unidad donadora en la capa activa, dado que al poseer un $E_g = 1.96$ eV tiene un máximo de absorción en 500 nm, el cual se solapa como el máximo de la distribución de radiación solar disponible en la atmosfera terrestre, la cual presenta un máximo en 515 nm,¹²¹ lo que asegura la absorción de la mayor parte de la radiación disponible. Para ejemplificar de mejor manera, el PIC P3TH posee un $E_g = 1.90$ eV¹²² (muy similar al PDTODT) y en la actualidad es uno de sistemas donadores de electrones de la capa activa, más empleados en celdas solares orgánica.¹²³

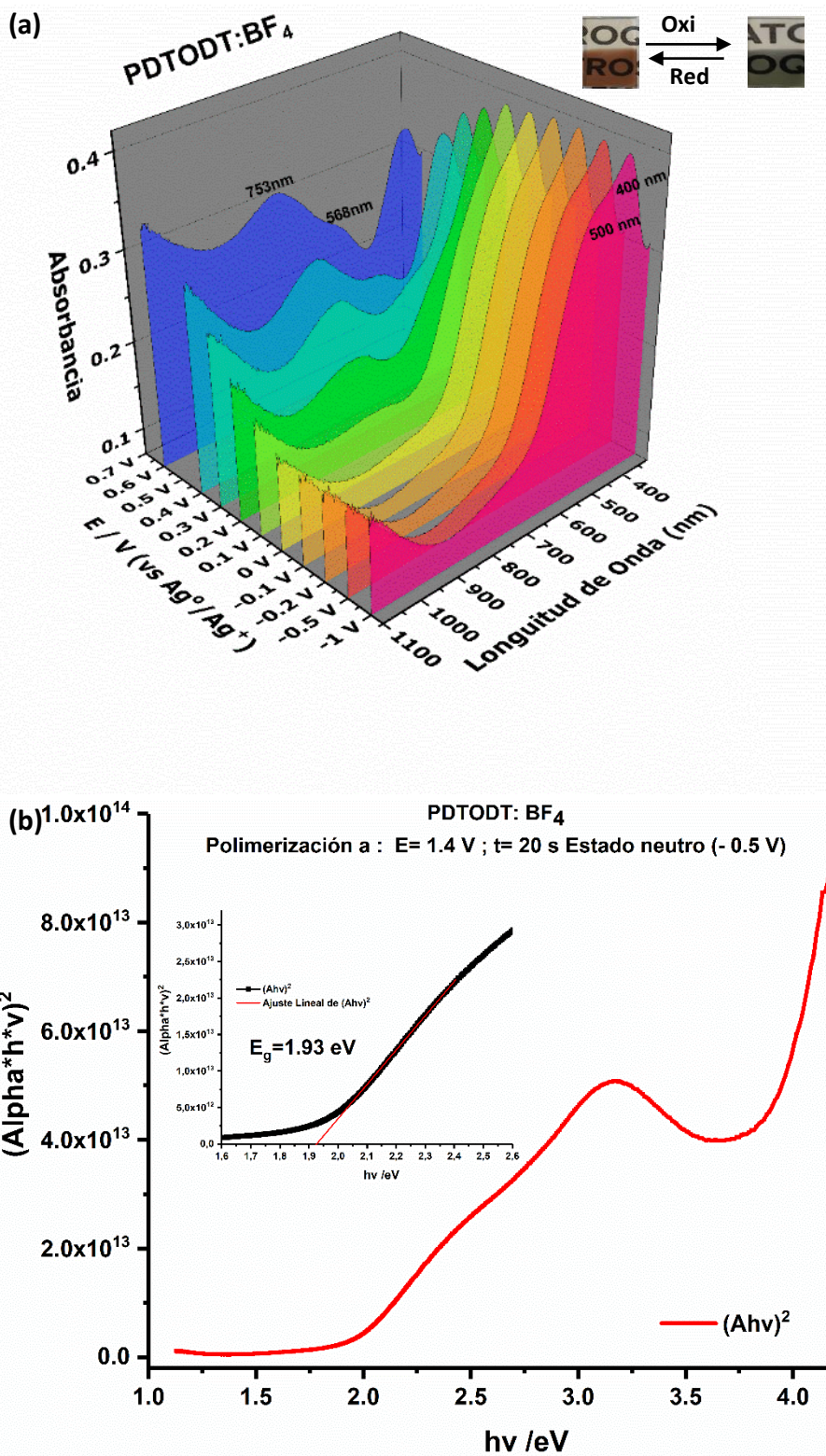


Figura 19. Espectro UV-Vis de absorbanca de (a) PDTODT:BF₄ a diferentes niveles de dopaje controlado por pulsos de potencial. Inserto muestra cambio de color asociado a cambio de estado de dopaje y (b) Gráfica de Tauc de PDTODT:BF₄ obtenida a valores de dopaje de -0.5 V, para obtener el valor de la banda prohibida.

Otro de los parámetros más relevantes para aplicaciones fotovoltaicas es la rugosidad de las películas, dado que esto va a influir en la inter-unión entre las capas, ya que una película muy rugosa puede presentar nano-valles o salientes que causan falsos contactos en los dispositivos multicapa como es el caso de celdas solares. Con la finalidad de ajustar la rugosidad de las películas de PDTODT se analizó el efecto del electrolito. Para este fin, se realizaron depósitos de PDTODT empleando las condiciones de la figura 17a. Las cuales luego de polimerizar se sumergieron en ACN para eliminar cualquier residuo de la polimerización y se dejaron secar en el vacío por 24 horas para eliminar disolventes. También se les aplicó un corte con una navaja de acero (posee un valor de dureza menor al ITO) para evaluar el grosor de la película. Las micrografías mostradas en la figura 20, 21 y 22, muestran desde la parte superior izquierda, la imagen reconstruida desde una vista superior de los depósitos y la imagen reconstruida del escalón, de igual manera en la parte inferior de la micrografía se observa el perfil de la película y el escalón generado para determinar el grosor de dichas películas, donde se nota las películas de PDTODT se muestran como superficies poco rugosas con aglomeraciones o depósitos, presumiblemente corresponden a restos de electrolito soporte insoluble remanente de la síntesis de las películas.

Las películas de PDTODT:PF₆ mostraron tener el valor más bajo de RCM (parámetro de rugosidad) el cual fue de 7 ± 1 nm a pesar de ser la película con mayor grosor (270 ± 23 nm). Sin embargo, esta película muestra inestabilidad y poca adhesión sobre el electrodo de ITO. Por lo cual al comparar las películas restantes se estableció como la mejor alternativa para potenciales aplicaciones en celdas solares a las películas de PDTODT:BF₄ ya que presentó el segundo valor de rugosidad más bajo, con un valor de RCM de tan solo 11 ± 2 nm con grosor de 191 ± 12 nm. El cual es considerablemente menor comparado con la rugosidad de PDTODT:ClO₄, el cual mostro un valor de RCM de 18 ± 8 nm con un grosor de 192 ± 16 nm. Cabe recalcar que estas medidas son el promedio de un muestreo de $n = 8$, para cada una de las películas. Además, se determinó que no existe una tendencia respecto al tamaño del contraíón empelado y la rugosidad obtenida. Una observación importante es que las películas mostraban una altura máxima alarmante (tabla 8) que incluso en el caso PDTODT:ClO₄ y PDTODT:BF₄ es superior al grosor de la película. Lo que podría interpretarse como salientes y valles indeseados, sin

embargo se presume que estas corresponden a la presencia de sales residuales de la polimerización (el modo fase de AFM muestra que son materiales no poliméricos), dado que estas presentan poca solubilidad en tolueno como consecuencia de la baja polaridad de este disolvente (parámetro de polaridad de Rohrschneider del tolueno = 2.4 y ACN = 5.8).⁵⁵

PDTODT: BF₄

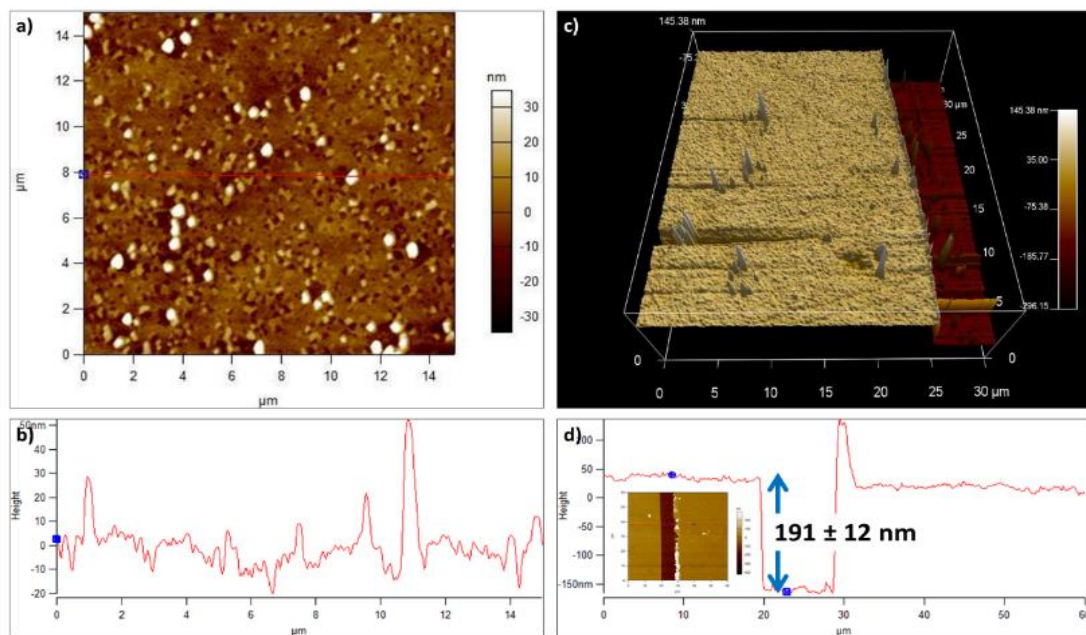


Figura 20. Imágenes de AFM en modo oscilante medida de escalones de PDTODT: BF₄ depositados por cronoamperometría a $E=1.4$ V (vs Ag⁰/Ag⁺) y tiempo de deposición de 20 s. (a) vista superior de la película, (b) perfil topográfico, (c) vista superior de la película con el corte para el estudio de escalón y (d) perfil topográfico del estudio de escalón.

PDTODT: ClO₄

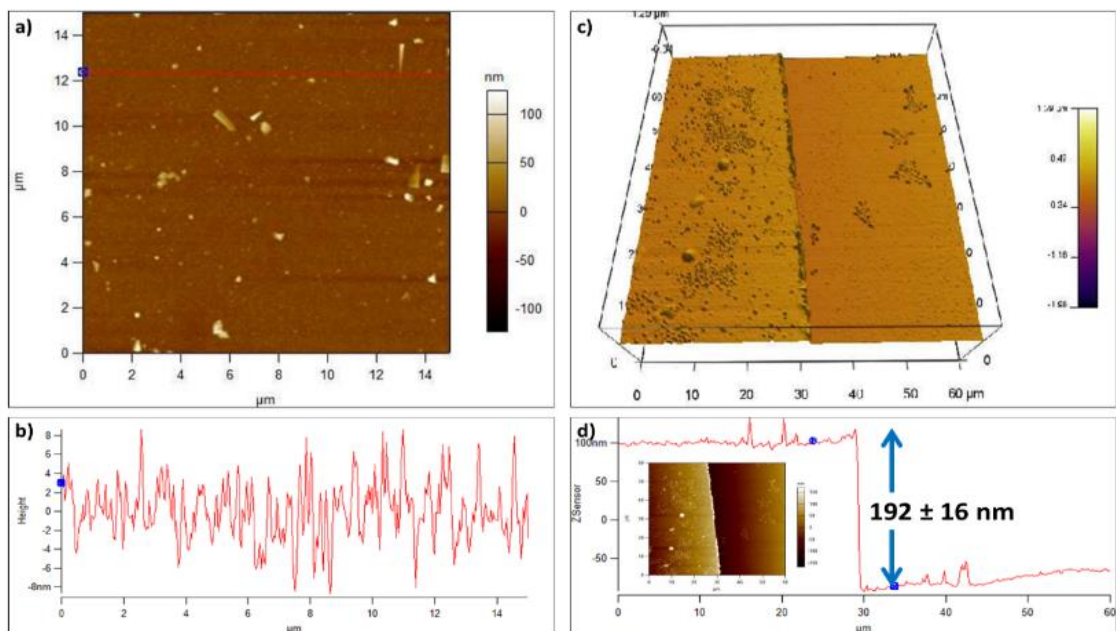


Figura 21. Imágenes de AFM en modo oscilante medida de escalones de PDTODT: ClO₄ depositados por cronoamperometría a E=1.4 V (vs Ag⁰/Ag⁺) y tiempo de deposición de 20 s. (a) vista superior de la película, (b) perfil topográfico, (c) vista superior de la película con el corte para el estudio de escalón y (d) perfil topográfico del estudio de escalón.

PDTODT: PF₆

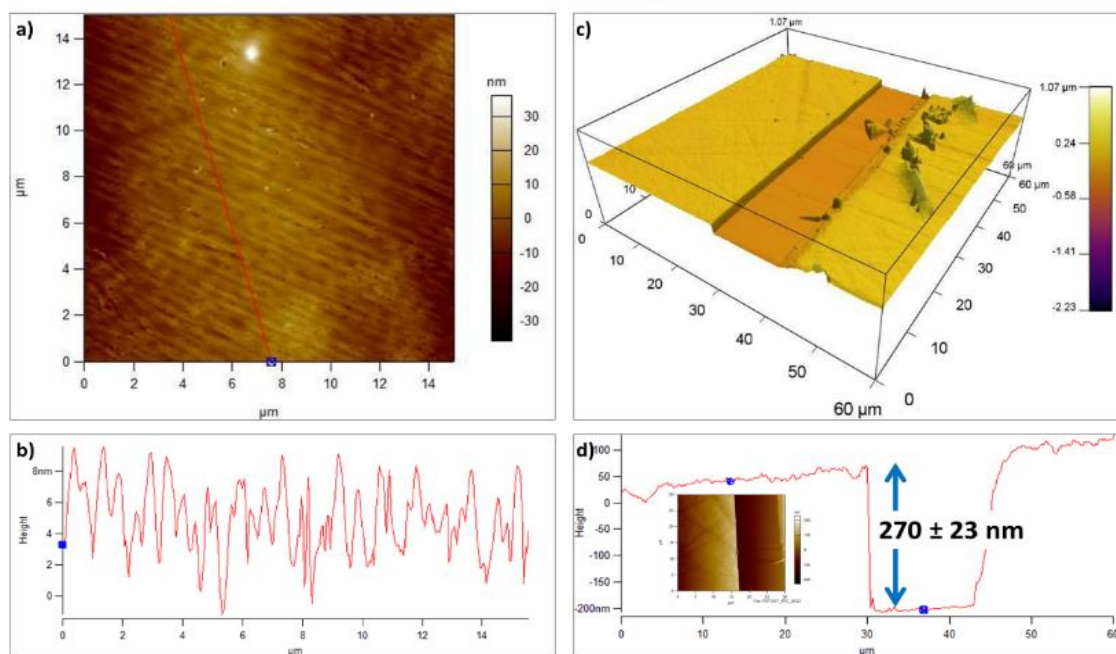


Figura 22. Imágenes de AFM en modo oscilante medida de escalones de PDTODT: PF₆ depositados por cronoamperometría a E=1.4 V (vs Ag⁰/Ag⁺) y tiempo de deposición de 20 s. (a) vista superior de la película, (b) perfil topográfico, (c) vista superior de la película con el corte para el estudio de escalón y (d) perfil topográfico del estudio de escalón.

Tabla 8 Valores de rugosidad (RCM) y espesores medidos con AFM de películas de PDTODT polimerizado sobre ITO con diferentes electrolitos soporte

N°	Electrolito soporte	RCM (nm)	Altura máxima (nm)	Espesor (nm)
1	TBABF ₄	11 ± 2	219 ± 212	191 ± 12
2	TBAClO ₄	18 ± 8	223 ± 174	192 ± 16
3	TBAPF ₆	7 ± 1	83 ± 46	270 ± 23
4	ITO (control)	2 ± 0.3	38 ± 23	ND

Nota: Se considera promedio de muestreo con n= 8, para medidas en diferentes puntos de las películas

Finalmente, se evaluó la estabilidad electroquímica de las películas de PDTODT depositadas sobre ITO. Para este fin se generaron las películas usando la metodología descrita para la figura 17a, adicionalmente se realizaron depósitos con TBAPF₆ a tiempos de 15 y 10 s, con la intención de obtener películas de menor grosor con el propósito de que exhiban una mejor estabilidad y adhesión sobre ITO pero que gocen de una baja rugosidad obtenida con este electrolito soporte. Esto considerando que para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos es deseable tener películas con grosor entre 40 y 60 nm,⁴ por lo cual al reducir el tiempo de deposiciones se lograría obtener películas de menor grosor dado que con 20 s se tienen películas de 270 nm. Para analizar la estabilidad se procedió como antes, es decir se realizaron 50 ciclos de carga y descarga a $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, en un intervalo de $E_i = -1\text{V}$ y $E_\lambda = 0.55 \text{ V}$ versus $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$. La película de PDTODT:ClO₄ (anexo 30b) muestra un pico a ancho con máximo en 0.24 V en el primer ciclo, pero a medida que los ciclos avanzan este pico se mantiene, crece y define (otras señales desaparecen). Además, conforme avanzan los ciclos el potencial al que aparece el I_p se desplaza ligeramente hasta valores de 0.28 V en el ciclo 50. En el caso de PDTODT:BF₄ (anexo 31b), se aprecian dos señales anódicas en el primer ciclo a 0.28 V y 0.49 V y a medida que avanzan los ciclos de carga/descarga se observa el decrecimiento de la señal a valores más positivos y el aumento de la señal a valores más negativo. Lo que da un indicio que en estas películas se está generando reacciones químicas acopladas a causa de las especies reactivas electrogeneradas durante la oxidación del monómero. Respecto a las películas de PDTODT:PF₆ (anexo 32 c-e) estas muestran un comportamiento diferente, en el primer ciclo se muestran dos señales anódicas poco definidas a valores de 0.25 V y 0.50 V, sin embargo a los 5 ciclos se aprecia que la señal de 0.50 V se comienza a reducir a medida que la señal de 0.25 V aumenta. Sin embargo, a partir de ese ciclo se observa un decaimiento paulatino de toda la onda anódica,

pero más evidente para el pico ubicado en 0.5 V, asociado al desprendimiento de material polimérico propio del ciclo de carga/descarga, pero principalmente por la eliminación de oligómeros de cadena corta.¹⁰⁷

El análisis cuantitativo de estabilidad se muestra en la figura 23, donde se observa que para la parte de Q_a Normalizada, todas las películas muestran un pico a los 2 ciclos y luego decaen asintóticamente, este comportamiento podría estar asociado a una restructuración de la matriz polimérica luego de un primer ciclo de carga, lo cual explicaría la caída de valor de Q_c/Q_a . Esto muestra que la carga usada en el proceso de oxidación es significativamente mayor que la usada en reducción. Por otro lado, la figura 23, muestra que la película de PDTODT:BF₄ (línea negra) presenta una estabilidad mayor que las demás películas electrogeneradas sobre ITO, con una pérdida del 13% para Q_a y 15% para Q_c luego de 20 ciclos y 25% luego de 50 ciclos en el proceso anódica y catódico. Además, esta película posee un valor de Q_c/Q_a que oscila entre 0.93 y 0.98. Respecto a las películas de PDTODT:PF₆, se observó una mejora en la estabilidad a medida que se disminuye el tiempo de deposición, lo que se puede observar al comparar la línea azul claro (20 s) con la línea azul (15 s) y verde (10s s). A pesar de esta mejora en la estabilidad, las películas de PDTODT:BF₄ mostraron poseer una mayor estabilidad, por lo que se optó por ese electrolito soporte para posteriores análisis.

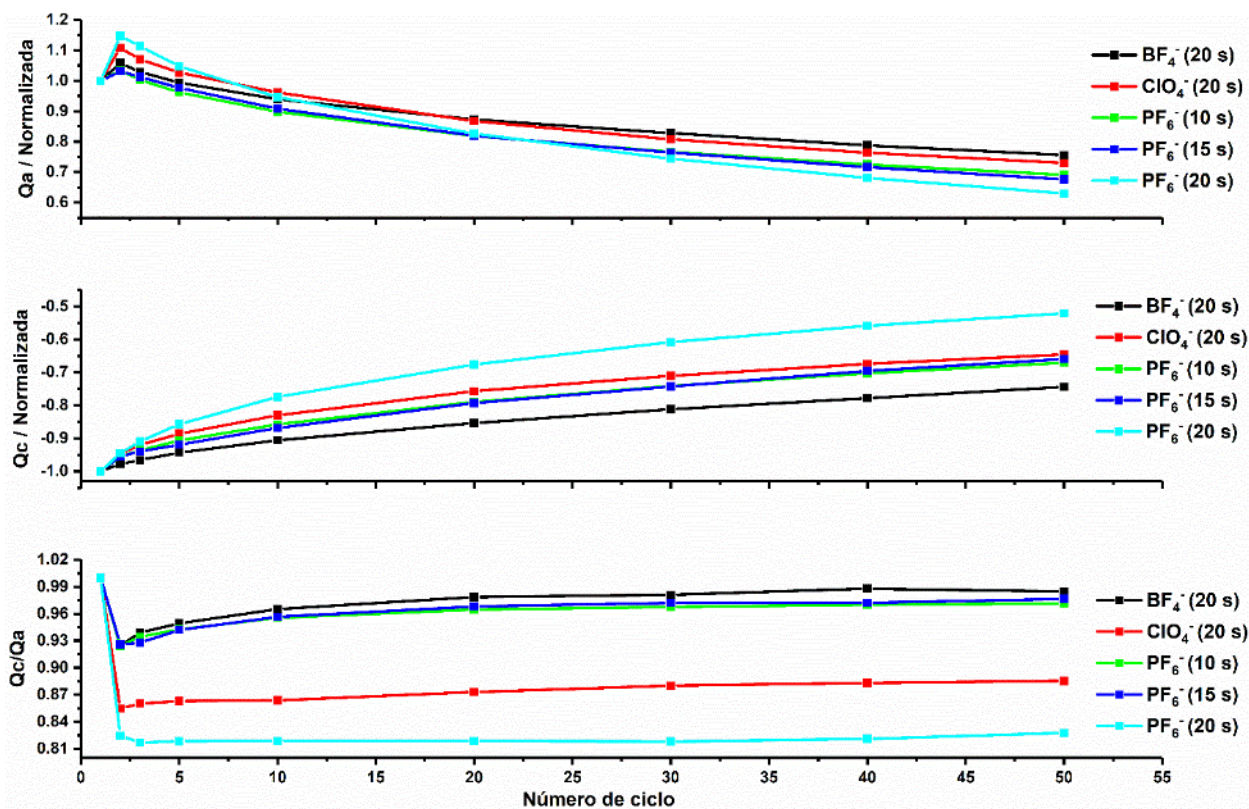


Figura 23. Gráfica de resumen de pruebas de estabilidad de PDTODT sobre carbón vítreo. Muestra la variación de la carga acumulada normalizada (Q_a y Q_c) y parámetro de reversibilidad (Q_c/Q_a) vs el número de ciclos de carga/descarga aplicados a las películas de PDTODT. Para estos estudios se usó un potencial de polimerización de $E = 1.4$ V y se varió el tipo de electrolito soporte. También, para el caso de la sal de TBAPF₆ se varió el tiempo de deposición.

Posteriormente, se analizó los fenómenos que controlan el ciclo de carga/descarga PDTODT:BF₄ depositadas sobre ITO, para este estudio se varió la velocidad de barrido de la voltamperometría cíclica mostrada en a la figura 24a. Por otro lado, al realizar la gráfica $\text{Log } |I_p|$ versus $\text{Log } \nu$ se observa que el ajuste lineal para la parte anódica muestra un valor de $m = 0.97$ y para la parte catódica (valor absoluto de las corrientes de pico) una pendiente de $m = 0.84$. Estos valores muestran que el ciclo carga/descarga posee un control mixto (valor de m entre 0.5 y 1). Es decir, una transferencia electrónica rápida y mayoritariamente capacitivo, pero aun limitado por procesos difusivos^{87,86,113} asociados a los tiempo de relajación y cambio estructural de la matriz polimérica.¹¹⁴ Estos valores obtenidos son coherentes con los resultados obtenidos para carbón vítreo, lo que permite inferir que este comportamiento es inherente PDTODT y no depende de las condiciones de polimerización.

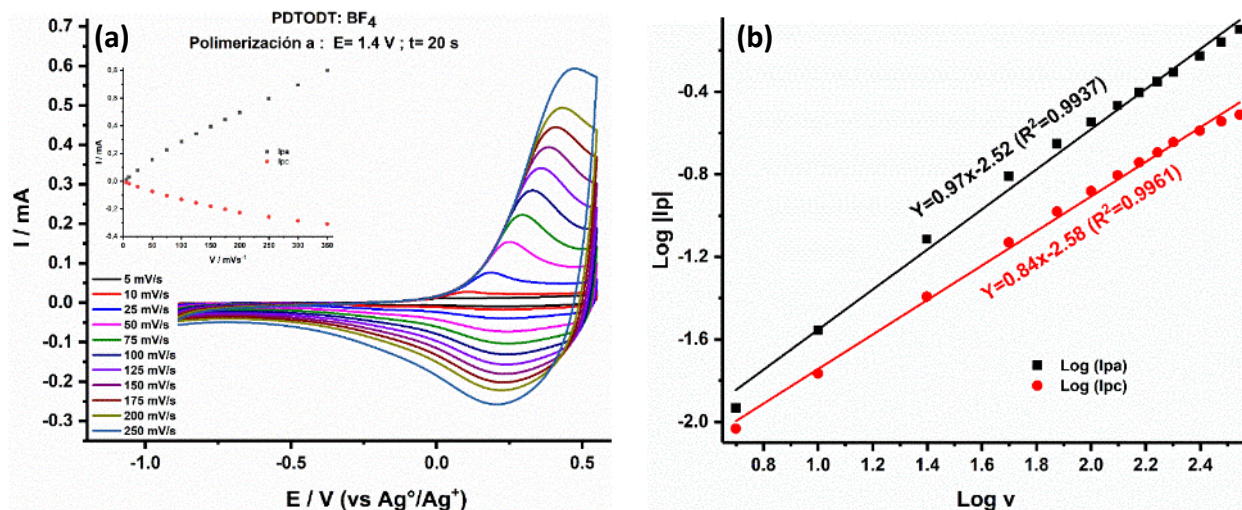


Figura 24. Estudio de comportamiento redox de película de PDTODT:BF₄ depositada sobre ITO (a) Respuesta voltamperométrica al cambio de velocidad de barrido, el inserto muestra la gráfica I_p versus f (v) y (b) Gráfica Log |I_p| vs Log v construida con la información de inserto de (a).

3.8. Ángulo de contacto

Los experimentos de ángulo de contacto se realizaron empleando películas de PDTODT:BF₄, con las condiciones mostradas en la figura 17a, pero además de las películas generadas con tiempo de deposición de 20 s, también se depositaron a tiempos menores de 10 y 5 s. Con la finalidad de observar el efecto del estado del dopaje en la mojabilidad del polímero PDTODT:BF₄, la mitad de las películas, se sometieron a un pulso de polarización de -0.5V (estado neutro) por 25 s y la otra mitad a uno de 0.5V (estado dopado) por 30 s en ambos casos 5 s. Posteriormente, estas películas se sumergieron en ACN y se secaron en alto vacío por 24 horas, antes de iniciar las pruebas con la finalidad de eliminar cualquier solvente o electrolito soporte que pueda alterar las medidas. Además se consideró una gota de 250 μL, dado que gracias a estos volúmenes alto se consigue una medida macroscópica más representativa de los diferentes estados de los contactos a microescala.⁹⁵ Además, las medidas se tomaron posterior a observar un ángulo de contacto en régimen estático, para lo cual fue necesario esperar 5 minutos antes de realizar dichas mediciones en las películas de PDTODT y un minuto para la película de PEDOT:PSS. Este polímero se empleó como punto de comparación dado que actualmente es el reactivo comercial más empleado como capa transportadora de huecos (HTL) en celdas solares orgánicas.¹²⁴

Tal y como se puede observar en la figura 25a, el PEDOT:PSS muestra un valor de $3.7 \pm 0.05^\circ$, después de un minuto, dado que este material es conocido por su hidrofobicidad, la cual es generada por el grupo sulfonato que posee dentro del poli-anión. Por lo cual, luego de pocos segundos la gota de agua se desplaza en la superficie de PEDOT:PSS y aplana hasta obtener valores muy cercanos al mojado total,¹²⁵ esto lo convierte en un sistema muy susceptible a condensar agua del ambiente lo que puede llegar a dificultar su procesabilidad.¹²⁶

Respecto a los resultados obtenidos con las películas de PDTODT:BF₄ se observa una velocidad de mojado menor respecto al PEDOT:PSS, ya que fue necesario esperar 5 minutos hasta llegar a un régimen de ángulo de contacto estático. Además, las películas de PDTODT dopadas mostraron el mayor ángulo de contacto fueron las depositadas a 5s con un $\Theta = 46.4 \pm 2.0$, seguido de los depósitos a 10 s con un $\Theta = 41.8 \pm 3.3$ y finalmente las películas depositadas a 20 s con un $\Theta = 40.6 \pm 2.2$. Este es un efecto atribuido por la variación de rugosidad, dado que según el modelo de Wenzel para superficies rugosas homogéneas, si el valor de ángulo de contacto es menor a 90° (modelo de Young), al aumentar valor del factor de rugosidad, se observa una reducción en el valor del ángulo de contacto¹²⁷ a estos materiales también se los denota como parahidrofílico⁹⁵. Esto es congruente con lo observado en la figura 16a, donde se observa que las películas electrogeneradas con mayores tiempos de deposición poseen un mayor grosor y presumiblemente una mayor rugosidad. Además, se observa que las películas de PDTODT:BF₄ en estado neutro presentan valores de ángulos de contacto considerablemente menor, ya que las películas depositadas a 20 s mostraron un valor de $\Theta = 37.90 \pm 0.4$, las generadas a 10 s un valor de $\Theta = 36.60 \pm 2.0$ y las de 5 s un valor de $\Theta = 43.7 \pm 0.4$. En este caso se manejó la hipótesis de que esta reducción del ángulo de contacto, está relacionada al estado estructural comprimido del polímero en el estado neutro.¹²⁸

Al realizar una comparativa, respecto a PEDOT:PSS, se establece que las películas de PDTODT:BF₄, tanto su estado dopado como en el neutro, presenta un grado de hidrofiliidad significativamente menor, dado que el ángulo de contacto aparente oscila entre 35.6 y 46.4° comparado con los 3.7° del PEDOT:PSS, lo que es una muestra de una mejor estabilidad frente a la humedad y una menor capacidad de condensar agua en su superficie.¹²⁹

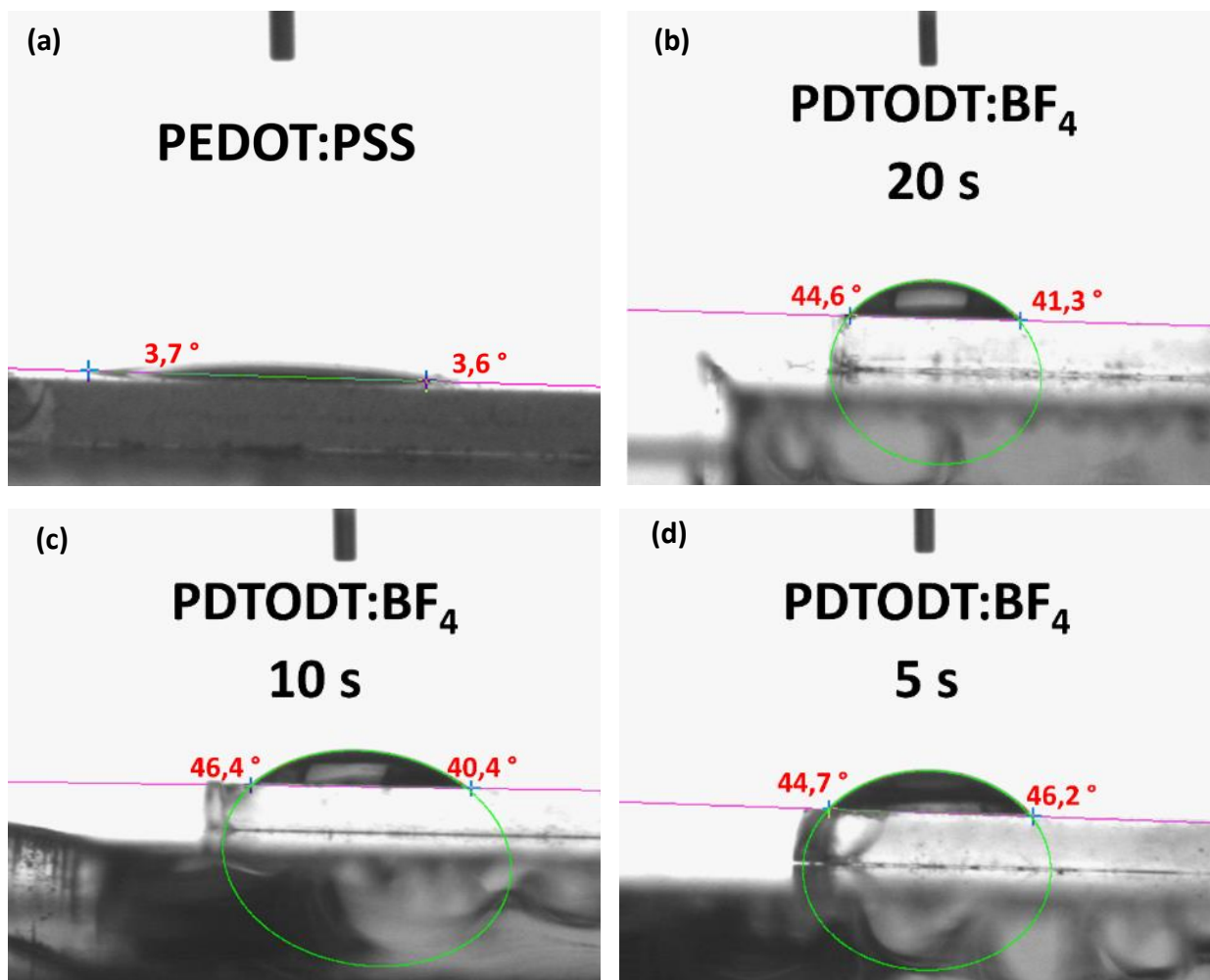


Figura 25. Ángulos de contacto medidos en estado de ángulo estacionario para (a) PEDOT:PSS, (b) PDTODT:BF₄ depositado a 20 s (dopado), (c) depositado a 10 s (dopado) y (d) depositado a 5 s (dopado) usando gota de agua de 250 μ L.

Tabla 9. Resumen de valores de ángulos de contacto obtenido de las diferentes películas mostradas en la figura 25.

N°	Muestra	Estado	Angulo de contacto
1 ^a	20 s	dopado	40.6 \pm 2.2
2 ^a	20 s	neutro	37.9 \pm 0.4
3 ^a	10 s	dopado	41.8 \pm 3.3
4 ^a	10 s	neutro	35.6 \pm 2.0
5 ^a	5 s	dopado	46.4 \pm 2.0
6 ^a	5 s	neutro	43.7 \pm 0.4
7 ^b	ITO	(secado)	66.2 \pm 0.1
8 ^c	PEDOT:PSS	(secado)	3.7 \pm 0.1

4. CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar exitosamente el monómero DTDO mediante una ruta sintética de 4 pasos con un rendimiento global del del 29%, además se comprobó su identidad por medio de RMN, IR ATR, EM DART, AE y XRD.
- La polimerización de DTODT sobre carbón vitreo se ve fuertemente afectada por el tipo de electrolito soporte usado siendo TBAPF₆ el que mostro un mejor desempeño (estabilidad). Además, el potencial de polimerización juega un papel crucial en la deposición y crecimiento del polímero en la superficie del electrodo, dado que la electropolimerización únicamente es eficiente en el intervalo de potenciales de $E_{Ip/4}$ y $E_{Ip/2}$. De tal manera, que se determinó como las condiciones de polimerización que generan las películas con la mejor estabilidad, adherencia y reversibilidad sobre el electrodo de carbón vitreo a 20 °C con un E_{λ} de 1.33 V versus Ag⁰/Ag⁺, 100 mVs⁻¹ y usando TBAPF₆ como electrolito soporte. Ya que en estas condiciones se genera una película de PDTODT, capaz de mantener un 96% de Q_a y un 94% de Q_c luego de 20 ciclos de carga/descargar y un 91% y 90% luego de 20 ciclos, además de que su valor de Q_c/Q_a se mantiene entre 0.990 y 0.995 durante todos los ciclos.
- Otro de los factores que influyen en la estabilidad de las películas de PDTODT electrogeneradas es el material del electrodo de trabajo, dado que sobre platino la película con la mejor estabilidad mostro una conservación de carga luego de 20 ciclos de 89% tanto para Q_a como para Q_c y a los 50 ciclos una carga del 81% para Q_a y Q_c . Además, mostro un valor de Q_c/Q_a que oscila entre 0.984 y 1. Estos resultados fueron obtenidos con películas generadas a 20 °C con un E_{λ} de 1.23 V versus Ag⁰/Ag⁺, 100 mVs⁻¹ y usando TBAPF₆ como electrolito soporte
- Las películas de PDTODT muestran un ciclo de carga/descarga con una transferencia electrónica rápida y mayoritariamente capacitivo, pero aun limitado por procesos difusivos. Dado que el ajuste de la gráfica Log $|I_p|$ versus Log ν muestra un valor de $m=0.94$ para el proceso anódico y $m=0.87$ para la parte catódica al emplear electrodo de carbón vítreo. Estos valores se mantienen al emplear electrodo de ITO, tanto para la parte anódica ($m=0.97$) como para la catódica ($m=0.84$).

- Las propiedades ópticas de las películas de PDTODT se ven influenciadas por el electrolito soporte usado en la polimerización, esto se ve evidenciado en el valor de la banda prohibida calculada para las películas de PDTODT en estado neutro, cuyo valor oscila entre 1.90 -1.93 eV, la cual es dependiente del electrolito soporte. Este valor implica que estos polímeros poseen un pico de absorción que se solapa con el máximo de la distribución de la radiación electromagnética presente en la atmosfera terrestre, lo que convierte al PDTODT en un excelente candidato para ser empelado como unidad donadora en la capa activa de una celda solar orgánica.
- La rugosidad de las películas de PDTODT es fuertemente dependiente del electrolito soporte empleado, ya que al usar la sal de TBAPF₆ se obtienen un valor de RCM de 7 ± 1 nm. Este valor aumenta hasta 11 ± 2 al emplear TBABF₄ y a 18 ± 8 con TBAClO₄. Sin embargo por la baja estabilidad y adhesión de los polímeros generados con TBAPF₆ sobre ITO, determina a la película de PDTODT:BF₄ como la mejor película para emplearse en celdas solares, ya que muestra alta estabilidad electroquímica ya que mantiene un 87% de Q_a y un 85% de Q_c luego de 20 ciclos, más aún mantienen un 75% de la carga catódica y anódica luego de 50 ciclos.
- La película de PDTODT muestra un menor hidrofiliidad respecto a PEDOT:PSS. Ya que presentan valores de Θ entre 40.6 a 46.4° en su estado dopado y entre Θ 35.6 a 43.7° en su estado neutro, comparado con los observado en PEDOT:PSS el cual tienen un valor de $\Theta = 3.7^\circ$. Lo que muestra una mayor estabilidad frente la humedad y menor facilidad para condensar agua en su superficie, lo que lo hace un buen candidato para ser usado en sistema multicapa como celdas solares orgánicas.

5. ANEXOS

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Espectro de ^1H a 300 Mhz del 3,4-dihidroxi (2,5 dicarboxitiofeno) (5) en CDCl_3 ...	90
Anexo 2. Espectro de ^1H a 300 Mhz de durentetraoxidi-(2,5-carboxitiofeno) (6) en CDCl_3 .	91
Anexo 3. Espectro de ^1H a 300 Mhz de tetra ácido durentetraoxidi- (2,5- carboxitiofeno) (7) en DMSO-d_6	92
Anexo 4. Espectro de ^{13}C a 300 Mhz de tetra ácido durentetraoxidi- (2,5- carboxitiofeno) (7) en DMSO-d_6	93
Anexo 5. Espectro IR ATR de tetra ácido durentetraoxidi- (2,5- carboxitiofeno) (7).	94
Anexo 6. Resultados de análisis elemental del tetra ácido durentetraoxidi- (2,5- carboxitiofeno) (7).....	95
Anexo 7. Espectro de ^1H a 300 Mhz del DTODT (8) en CDCl_3	96
Anexo 8. Espectro de ^{13}C a 300 Mhz del DTODT (8) en CDCl_3	97
Anexo 9. Espectro IR ATR de DTODT (8).....	98
Anexo 10. Resultados de análisis elemental de DTODT (8).....	99
Anexo 11. Espectro de masas de alta resolución por el método DART de DTODT (8).	100
Anexo 12. Espectro de masas de baja resolución por el método IE de DTODT (8).	101
Anexo 13. a) Arreglo de celda electroquímica empleada durante las pruebas de optimización de polimerización y propiedades ópticas y B) Respuesta voltamperometría sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBAB en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} y con potencial de polimerización de $E_\lambda = 1.23 \text{ V}$. Donde se observa la polimerización luego de dejar la disolución durante 2 horas expuesto a la atmosfera.	102
Anexo 14. Respuesta de voltamperometría sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBABF ₄ en DCM a 15°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_\lambda = 1 \text{ V}$; (c) $E_\lambda = 1.1 \text{ V}$; (d) $E_\lambda = 1.25 \text{ V}$; (e) $E_\lambda = 1.30 \text{ V}$ y (f) $E_\lambda = 1.64 \text{ V}$	103
Anexo 15. Respuesta voltamperometría sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBABF ₄ en DCM con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . Estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2 \text{ V}$ y $E_\lambda = 0.75 \text{ V}$, de PDTODT:BF ₄ sintetizado empleando (a) 20°C y (b) 25°C . El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 15 ciclos.	104
Anexo 16: Respuesta de voltamperometría sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBABF ₄ en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_\lambda = 1 \text{ V}$; (c) $E_\lambda = 1.23 \text{ V}$; (d) $E_\lambda = 1.60 \text{ V}$; y (e) $E_\lambda = 1.95 \text{ V}$	105

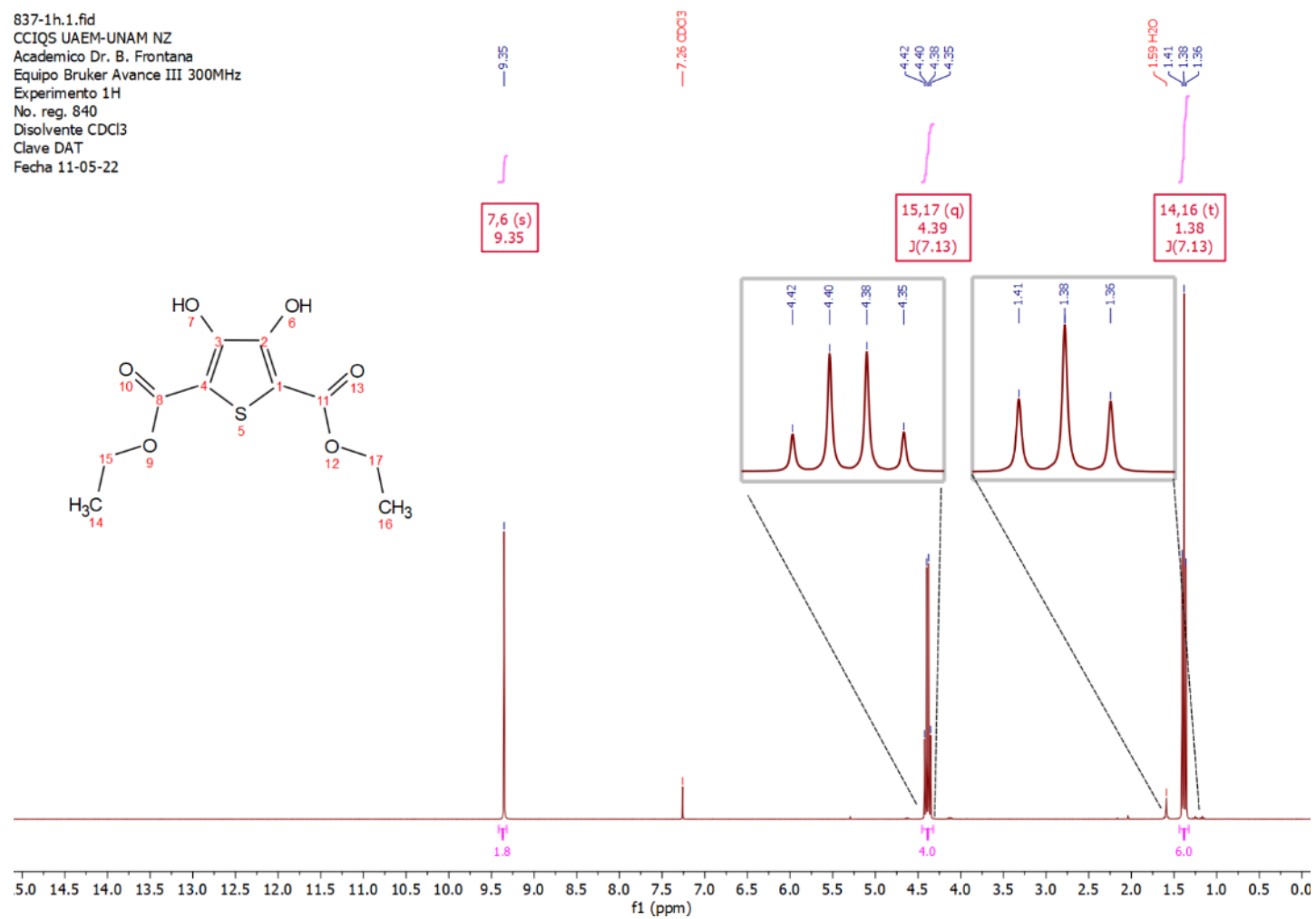
- Anexo 17.** Respuesta voltamperométrica sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBABF_4 en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT: BF_4 mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4 \text{ V}$ y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y (b) estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2 \text{ V}$ y $E_\lambda = 0.85 \text{ V}$, de PDTODT: BF_4 sintetizado a $E_\lambda = 1.23 \text{ V}$. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos. 106
- Anexo 18.** Respuesta de voltamperométrica sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBAClO_4 en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_\lambda = 1 \text{ V}$; (c) $E_\lambda = 1.18 \text{ V}$; (d) $E_\lambda = 1.53 \text{ V}$ y (e) $E_\lambda = 1.2 \text{ V}$ 107
- Anexo 19.** Respuesta voltamperométrica sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBAClO_4 en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT: ClO_4 mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4 \text{ V}$ y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y (b) estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2 \text{ V}$ y $E_\lambda = 0.85 \text{ V}$, de PDTODT: ClO_4 sintetizado a $E_\lambda = 1.18 \text{ V}$. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos..... 108
- Anexo 20.** Respuesta voltamperométrica sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT y 0.1 mol L^{-1} de TBAPF_6 en DCM a 20°C empleando como potencial de polimerización a $E_\lambda = 1.33 \text{ V}$ y usando una velocidad de barrido de a) 100 mVs^{-1} , b) 50 mVs^{-1} y c) 25 mVs^{-1} 109
- Anexo 21.** Respuesta voltamperométrica sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBAPF_6 en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT: PF_6 mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4 \text{ V}$ y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV , considerando películas sintetizadas con una velocidad de barrido de a) 100 mVs^{-1} , b) 50 mVs^{-1} y c) 25 mVs^{-1} y estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2 \text{ V}$ y $E_\lambda = 0.85 \text{ V}$, de PDTODT: PF_6 considerando películas sintetizadas con una velocidad de barrido de a) 100 mVs^{-1} , b) 50 mVs^{-1} y c) 25 mVs^{-1} . El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos. 110
- Anexo 22.** Respuesta de voltamperométrica sobre platino, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBAPF_6 en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_\lambda = 1.1 \text{ V}$; (c) $E_\lambda = 1.23 \text{ V}$; (d) $E_\lambda = 1.30 \text{ V}$; (e) $E_\lambda = 1.55 \text{ V}$ y (f) $E_\lambda = 1.74 \text{ V}$ 111
- Anexo 23.** Respuesta de voltamperométrica sobre platino, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBABF_4 en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los

potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_{\lambda} = 1 \text{ V}$; (c) $E_{\lambda} = 1.16 \text{ V}$; (d) $E_{\lambda} = 1.22 \text{ V}$; (e) $E_{\lambda} = 1.5 \text{ V}$ y (f) $E_{\lambda} = 2 \text{ V}$	112
Anexo 24. Respuesta voltamperométrica sobre platino, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBABF ₄ en DCM a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:BF ₄ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4 \text{ V}$ y E_{λ} de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo $E_i = -1.2 \text{ V}$ y $E_{\lambda} = 0.75 \text{ V}$, de PDTODT:BF ₄ sintetizado a (b) $E_{\lambda} = 1.22 \text{ V}$ y (c) $E_{\lambda} = 1.16 \text{ V}$. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.	113
Anexo 25. Respuesta de voltamperometría sobre platino, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBAClO ₄ en DCM a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_{\lambda} = 1 \text{ V}$; (c) $E_{\lambda} = 1.13 \text{ V}$; (d) $E_{\lambda} = 1.20 \text{ V}$; (e) $E_{\lambda} = 1.45 \text{ V}$ y (f) $E_{\lambda} = 1.8 \text{ V}$	114
Anexo 26. Respuesta voltamperométrica sobre platino, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBAClO ₄ en DCM a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:ClO ₄ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4 \text{ V}$ y E_{λ} de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo $E_i = -1.2 \text{ V}$ y $E_{\lambda} = 0.75 \text{ V}$, de PDTODT: ClO ₄ sintetizado a (b) $E_{\lambda} = 1.20 \text{ V}$ y (c) $E_{\lambda} = 1.13 \text{ V}$. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.	115
Anexo 27. a) Espectro de absorbancia de ITO reutilizados antes de emplearse en otros experimentos b) Dispositivo porta placas de ITO para medidas de espectrometría UV-Vis y c) Porta electrodos con separación estable entre electrodos.....	116
Anexo 28. Respuesta voltamperométrica sobre platino, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBABF ₄ y 5 mmol L^{-1} de DTODT usando como disolvente al DCM (línea punteada) a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y mezcla tolueno/ACN (4:1) (línea solida) a diferentes temperatura.	117
Anexo 29. Estudio de efecto de ITO nuevo y usado en las transiciones electrónicas de PDTODT observadas mediante espectroscopia UV-Vis.....	118
Anexo 30. Respuesta voltamperométrica sobre ITO, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBAClO ₄ en ACN a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:ClO ₄ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1 \text{ V}$ y E_{λ} de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y (b) estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo $E_i = -1 \text{ V}$ y $E_{\lambda} = 0.55 \text{ V}$, de PDTODT:ClO ₄ sintetizado por medios potencioestáticos a $E = 1.40 \text{ V}$ y 20 s . El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.	119
Anexo 31. Respuesta voltamperométrica sobre ITO, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBABF ₄ en ACN a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:BF ₄ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1 \text{ V}$ y E_{λ} de -0.4 a 1.6 V con incrementos de	

200 mV y (b) estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo $E_i = -1$ V y $E_\lambda = 0.55$ V, de PDTODT: BF_4 sintetizado por medios potencioestáticos a $E = 1.40$ V y tiempo de deposición de 20 s. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.	120
Anexo 32. Respuesta voltamperometría sobre ITO, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBAPF ₆ en ACN a 25 °C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:PF ₆ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1$ V y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV, considerando películas sintetizadas por medios potencioestáticos a $E = 1.40$ V y tiempos de deposición de (a) 20 s y (b) 10s y estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2$ V y $E_\lambda = 0.55$ V, de PDTODT:PF ₆ considerando películas sintetizadas por medios potencioestáticos a $E = 1.40$ V y tiempos de deposición de (c) 20 s, (d) 15 s y (e) 10 s. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.....	121
Anexo 33. Micrografía de AFM en modo oscilatorio sobre referencia de ITO. (a) vista superior de la película, (b) perfil topográfico, (c) vista superior de la película con el corte para el estudio de escalón y (d) perfil topográfico del estudio de escalón.	122
Anexo 34. Ángulos de contacto medidos en estado de ángulo estacionario para (a) Referencia de ITO, (b) PDTODT con tiempo de deposición de 5 s en estado neutro, (c) PDTODT con tiempo de deposición de 10 s en estado neutro y (d) PDTODT con tiempo de deposición de 20 s en estado neutro, usando gota de agua de 250 μL	123

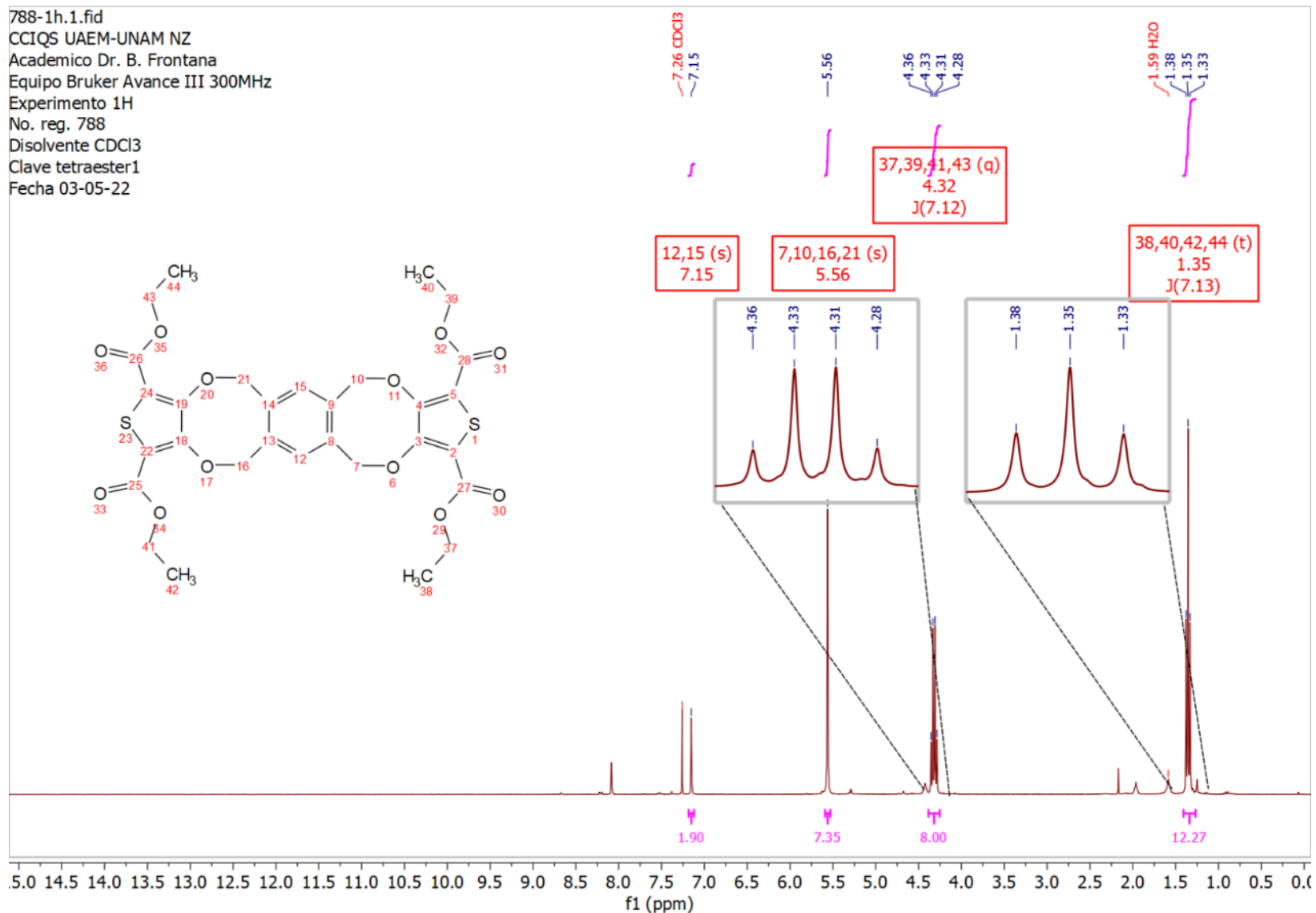
5.1. Síntesis y caracterización de (DTODT)

837-1h.1.fid
CCIQS UAEM-UNAM NZ
Academico Dr. B. Frontana
Equipo Bruker Avance III 300MHz
Experimento 1H
No. reg. 840
Disolvente CDCl₃
Clave DAT
Fecha 11-05-22



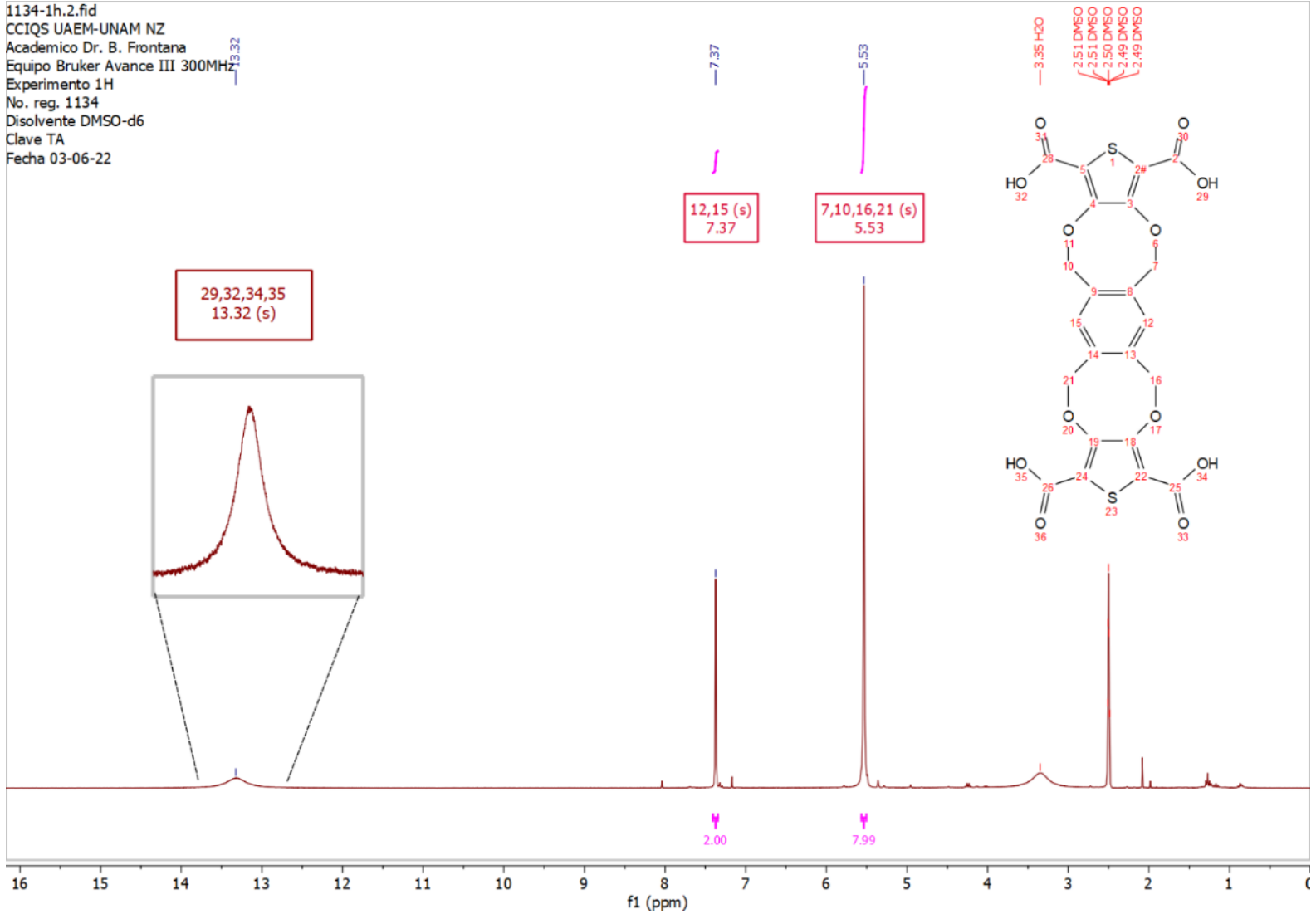
Anexo 1. Espectro de ¹H a 300 Mhz del 3,4-dihidroxi (2,5 dicarboxitiofeno) (5) en CDCl₃.

788-1h.1.fid
 CCIQS UAEM-UNAM NZ
 Academico Dr. B. Frontana
 Equipo Bruker Avance III 300MHz
 Experimento 1H
 No. reg. 788
 Disolvente CDCl₃
 Clave tetraester1
 Fecha 03-05-22



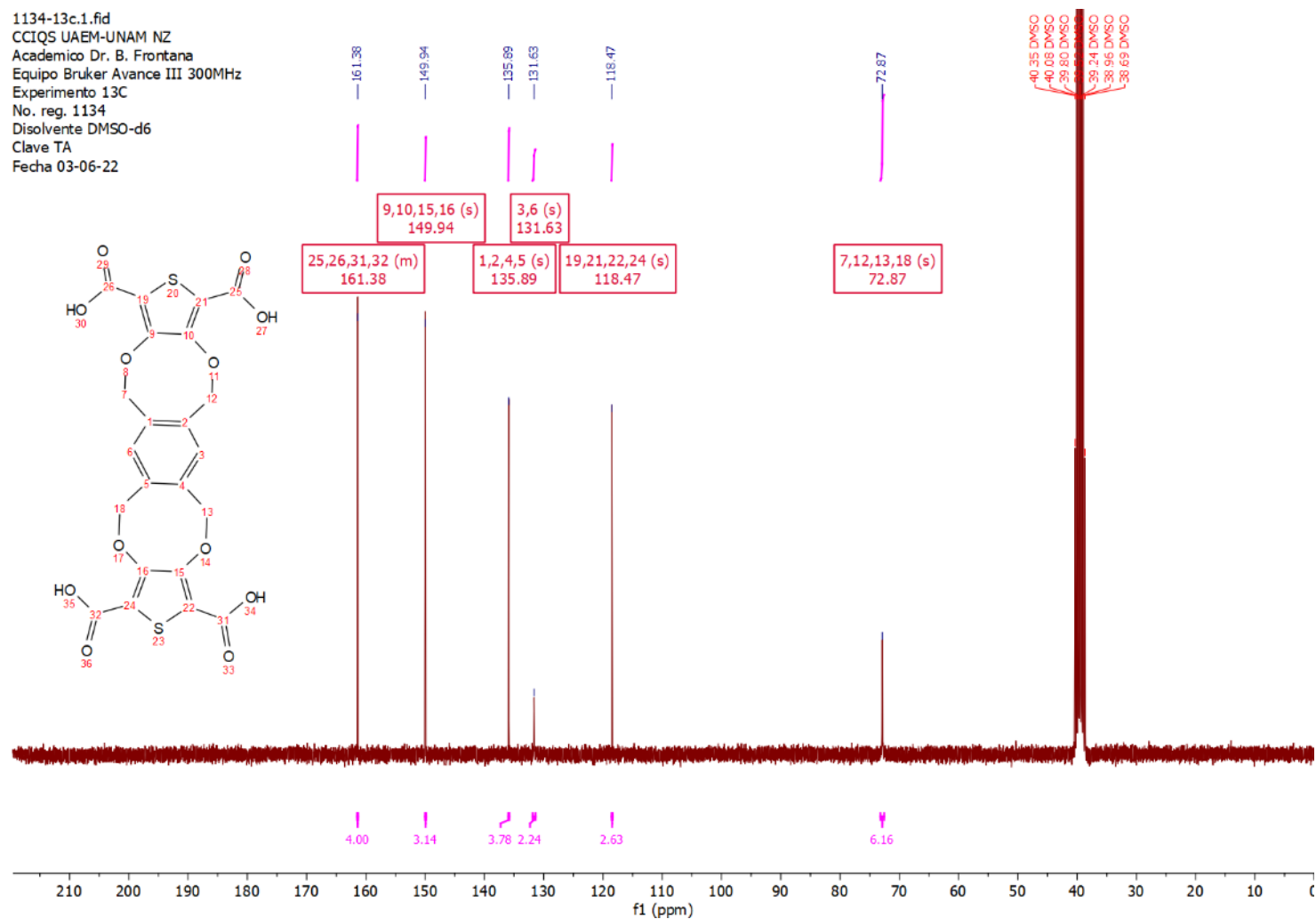
Anexo 2. Espectro de ¹H a 300 Mhz de durentetraoxidi-(2,5-carbetoxitiofeno) (6) en CDCl₃.

1134-1h.2.fid
 CCIQS UAEM-UNAM NZ
 Academico Dr. B. Frontana
 Equipo Bruker Avance III 300MHZ
 Experimento 1H
 No. reg. 1134
 Disolvente DMSO-d6
 Clave TA
 Fecha 03-06-22

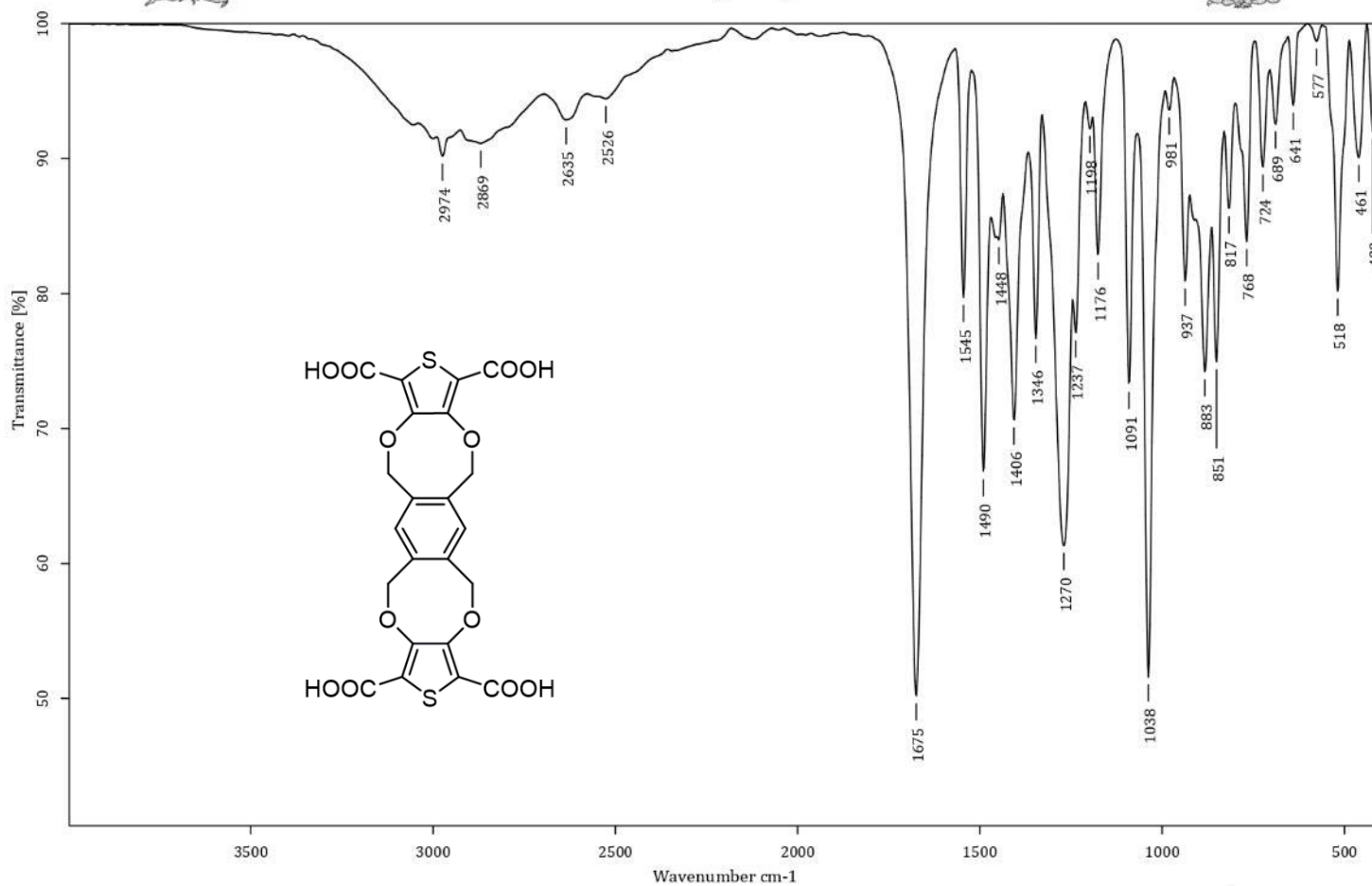


Anexo 3. Espectro de ¹H a 300 Mhz de tetra ácido durentetraoxidi- (2,5- carboxitiofeno) (7) en DMSO-d₆.

1134-13c.1.fid
 CCIQS UAEM-UNAM NZ
 Academico Dr. B. Frontana
 Equipo Bruker Avance III 300MHz
 Experimento 13C
 No. reg. 1134
 Disolvente DMSO-d6
 Clave TA
 Fecha 03-06-22



Anexo 4. Espectro de ^{13}C a 300 Mhz de tetra ácido durentetraoxidi- (2,5- carboxiofeno) (7) en DMSO-d₆.



C:\OPUS_7.0.122\USUARIOS\Dr. Frontana\Francisco Bravo\3144-TA_LTC.0

TA

Sólido

30-05-2022

Equipo de Infrarrojo marca Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR

Realizó: M. en C. Lizbeth Triana Cruz

Anexo 5. Espectro IR ATR de tetra ácido durentetraoxidi- (2,5- carboxitiofeno) (7).

Document: 06-12-2022 (VarioMICRO) from: 06/12/2022 05:27:34 p.m.

Lab. Analisis Elemental por Combustion CCIQS UAEM-UNAM

Estándar Sulanlamida, Elementar, lote 109K0086

Teóricos: 16.25%N 41.81%C 4.65%H 18.62%S

Text report

No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
21	STD verificacion_B	2.0340	16.23	41.80	4.62	18.63

Document: 06-12-2022 (VarioMICRO) from: 06/12/2022 05:27:34 p.m.

Lab. Analisis Elemental por Combustion CCIQS UAEM-UNAM

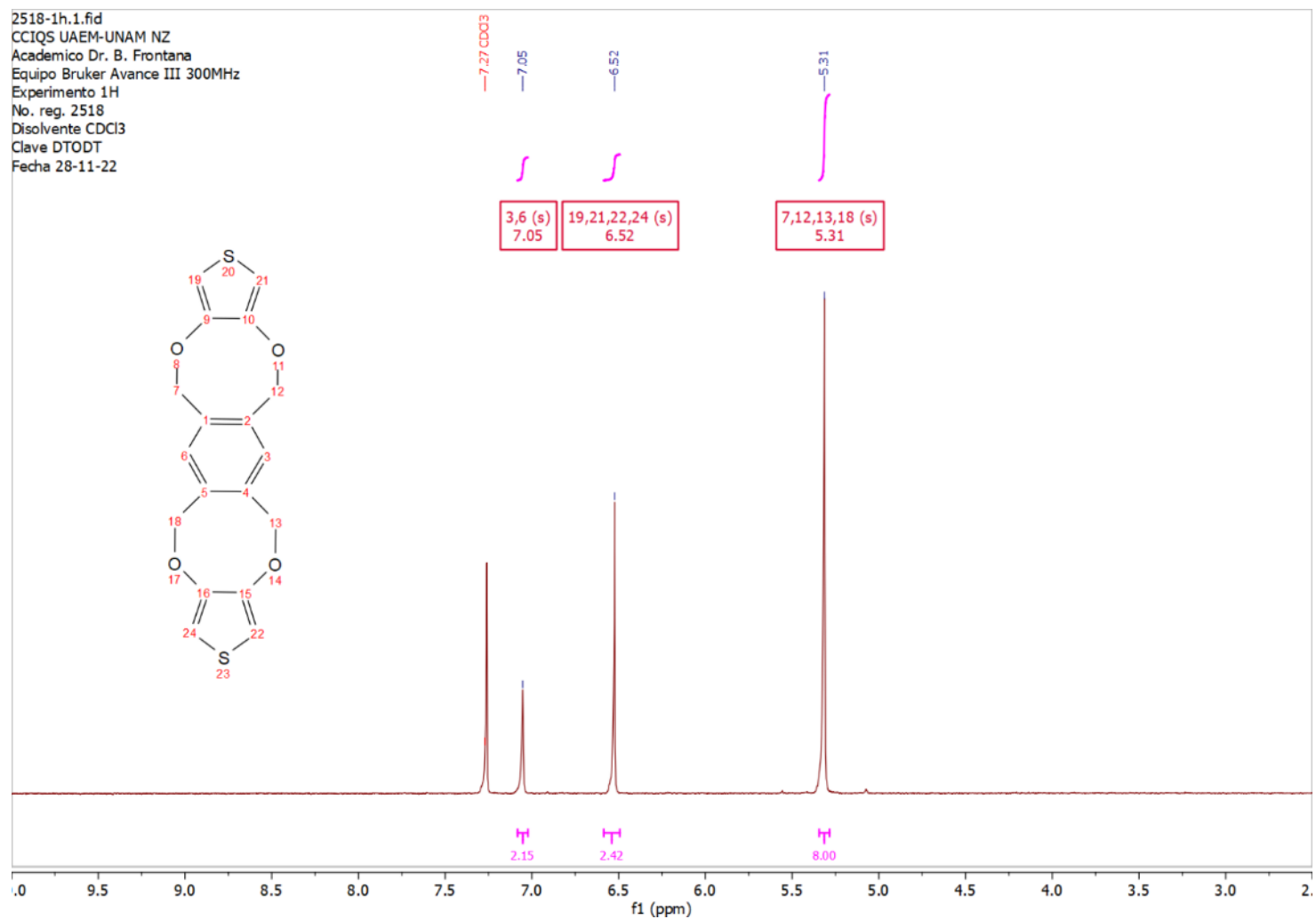
TA No.Reg.111 Dr. B.Frontana/Franclsco Bravo

Teóricos: 0.00%N 49.44%C 2.64%H 12.00%S

Text report

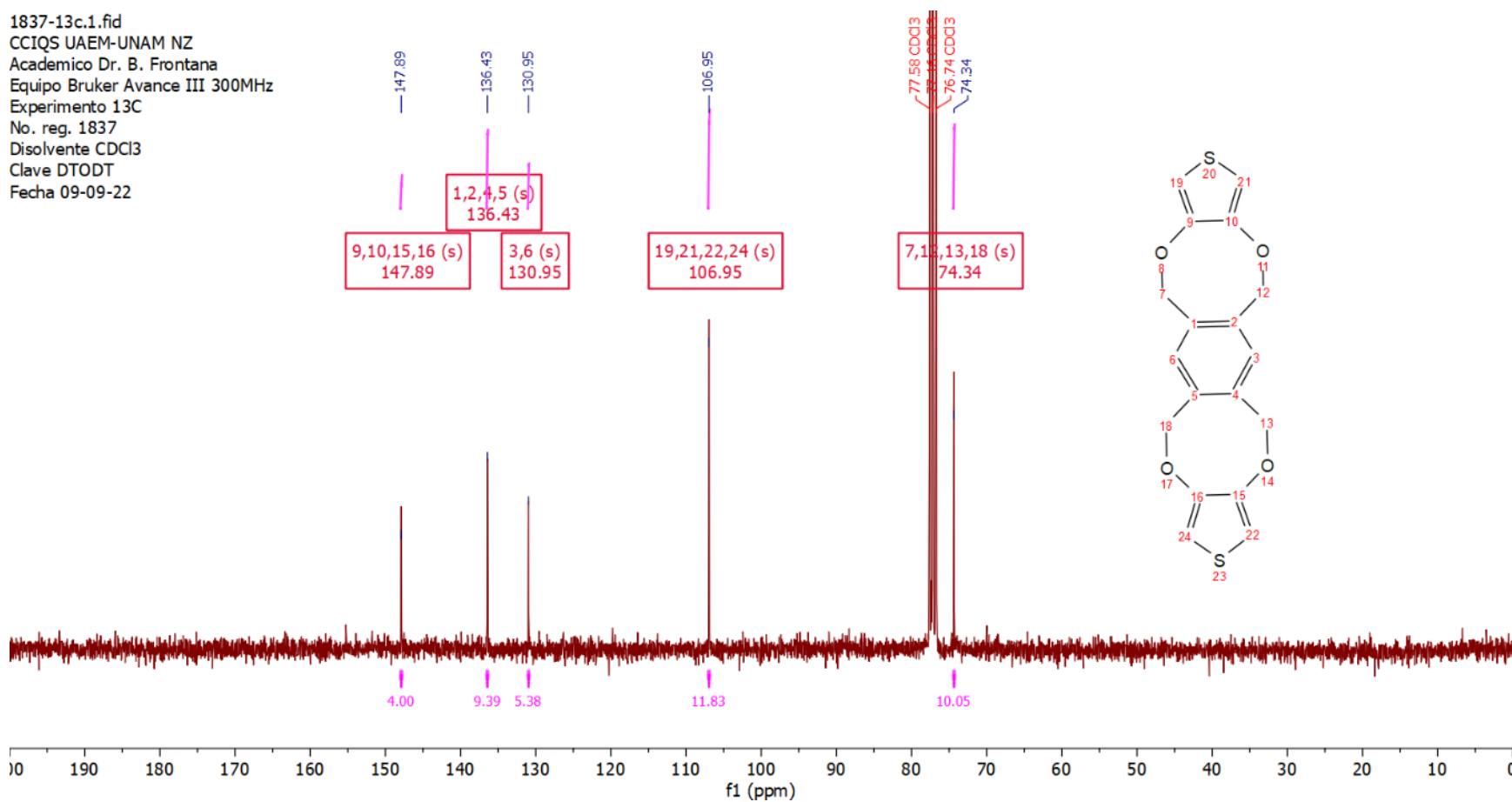
No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
24	TA	1.0990	0.00	49.03	2.59	11.65

Anexo 6. Resultados de análisis elemental del tetra ácido durentetraoxidi- (2,5- carboxitiofeno) (7).



Anexo 7. Espectro de ^1H a 300 Mhz del DTODT (8) en CDCl_3 .

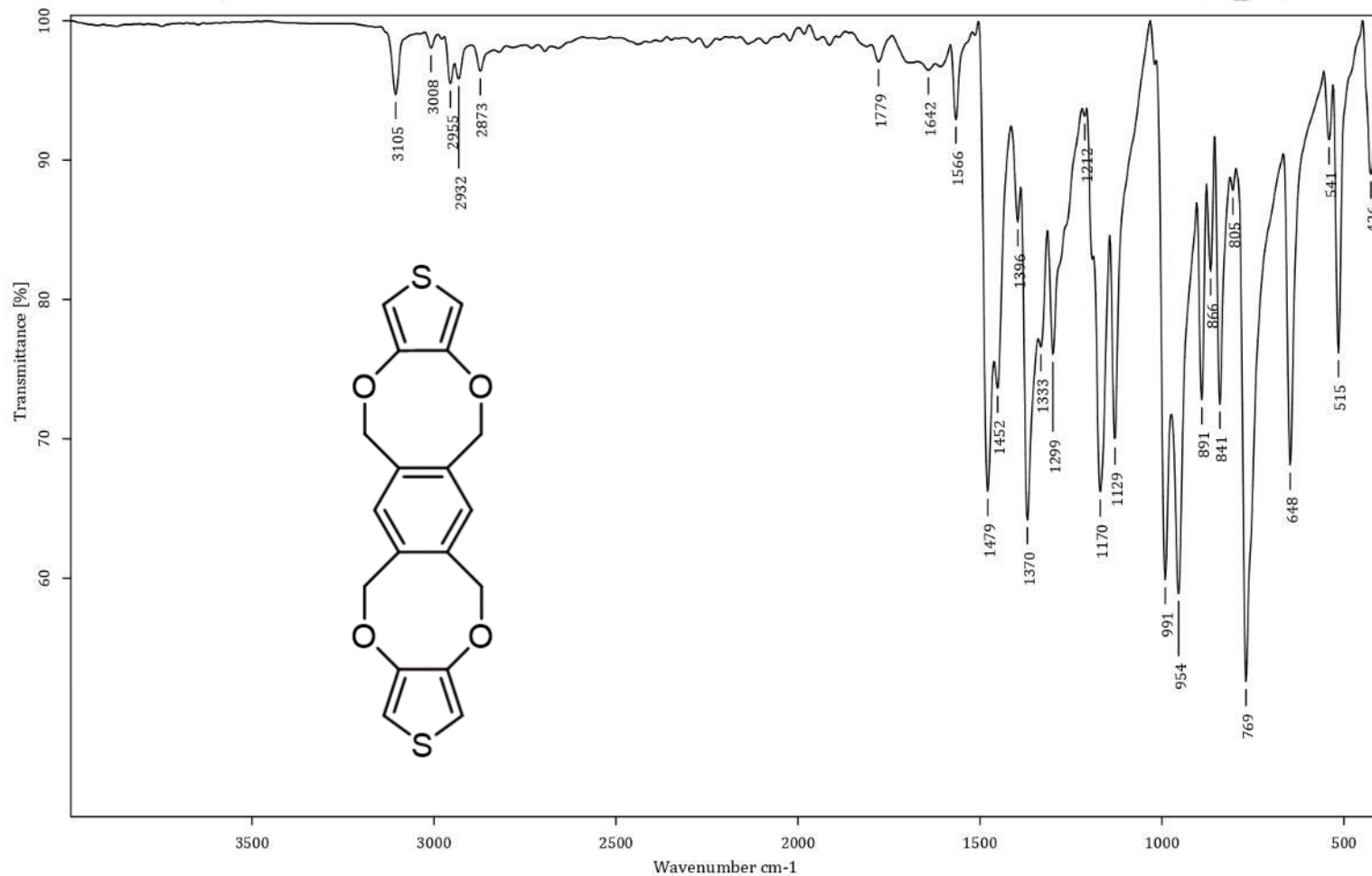
1837-13c.1.fid
 CCIQS UAEM-UNAM NZ
 Academico Dr. B. Frontana
 Equipo Bruker Avance III 300MHz
 Experimento 13C
 No. reg. 1837
 Disolvente CDCl3
 Clave DTODT
 Fecha 09-09-22



Anexo 8. Espectro de ^{13}C a 300 Mhz del DTODT (8) en CDCl_3 .



Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM
Laboratorio de Infrarrojo



C:\OPUS_7.0.122\USUARIOS\Dr. Frontana\Francisco Bravo\3689-DTODT_LTC.0 Sólido

07-03-2023

Equipo de Infrarrojo marca Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR

Realizó: M. en C. Lizbeth Triana Cruz

Anexo 9. Espectro IR ATR de DTODT (8).

Document: 06-12-2022 (VarioMICRO) from: 06/12/2022 05:27:34 p.m.

Lab. Analisis Elemental por Combustion CCIQS UAEM-UNAM

Estándar Sulanlamida, Elementar, lote 109K0086

Teóricos: 16.25%N 41.81%C 4.65%H 18.62%S

Text report

No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
25	STD verificacion_C	2.0640	16.26	41.80	4.65	18.63

Document: 06-12-2022 (VarioMICRO) from: 06/12/2022 05:27:34 p.m.

Lab. Analisis Elemental por Combustion CCIQS UAEM-UNAM

DTODT No.Reg.110 Dr. B.Frontana/Francisco Bravo

Teóricos: 0.00%N 60.32%C 3.94%H 17.89%S

Text report

No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
23	DTODT	1.1630	0.00	60.02	4.16	17.55

Anexo 10. Resultados de análisis elemental de DTODT (8).

Data:18 STA-3727 DTODT

Sample Name:Dr Frontana Bernardo / Operador Javier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[];Smooth[5]];Correct Base[5.0%];Average(MS[...

Acquired:2/2/2023 5:31:34 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:24enero2023

Created:2/7/2023 4:44:58 PM

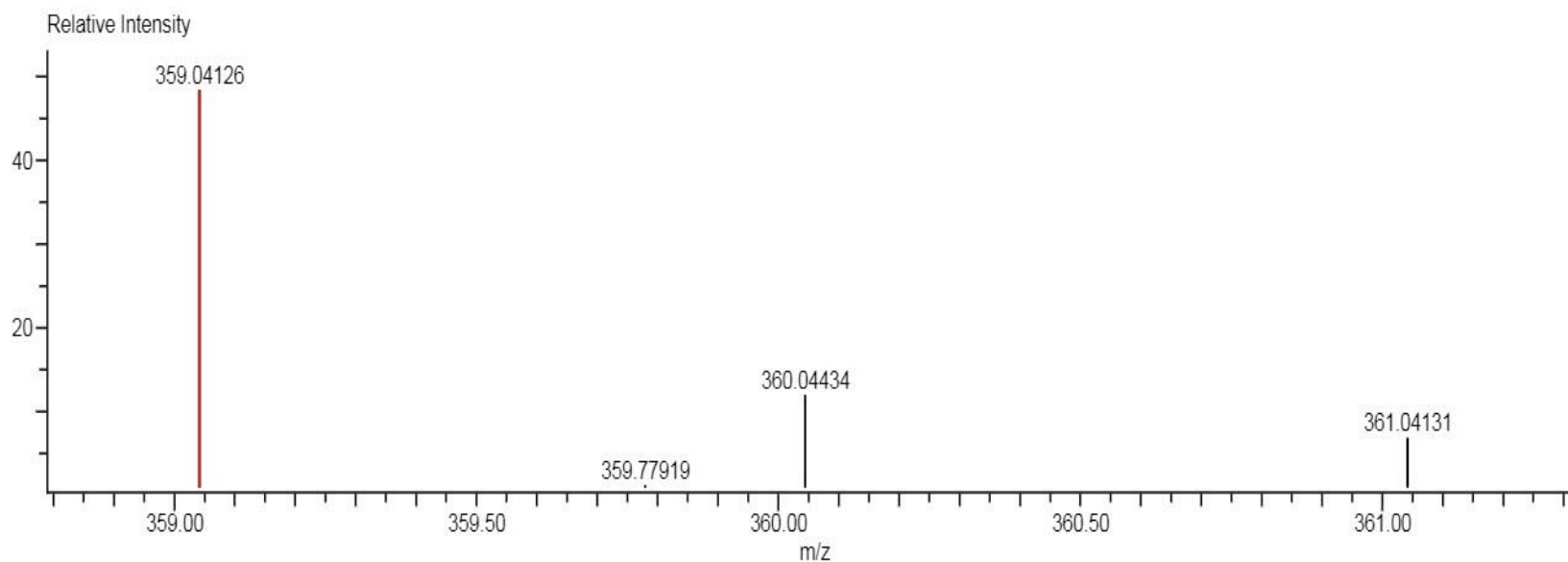
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 50.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 30, ¹H:0 .. 50, ¹⁶O:2 .. 5, ³²S:2 .. 2



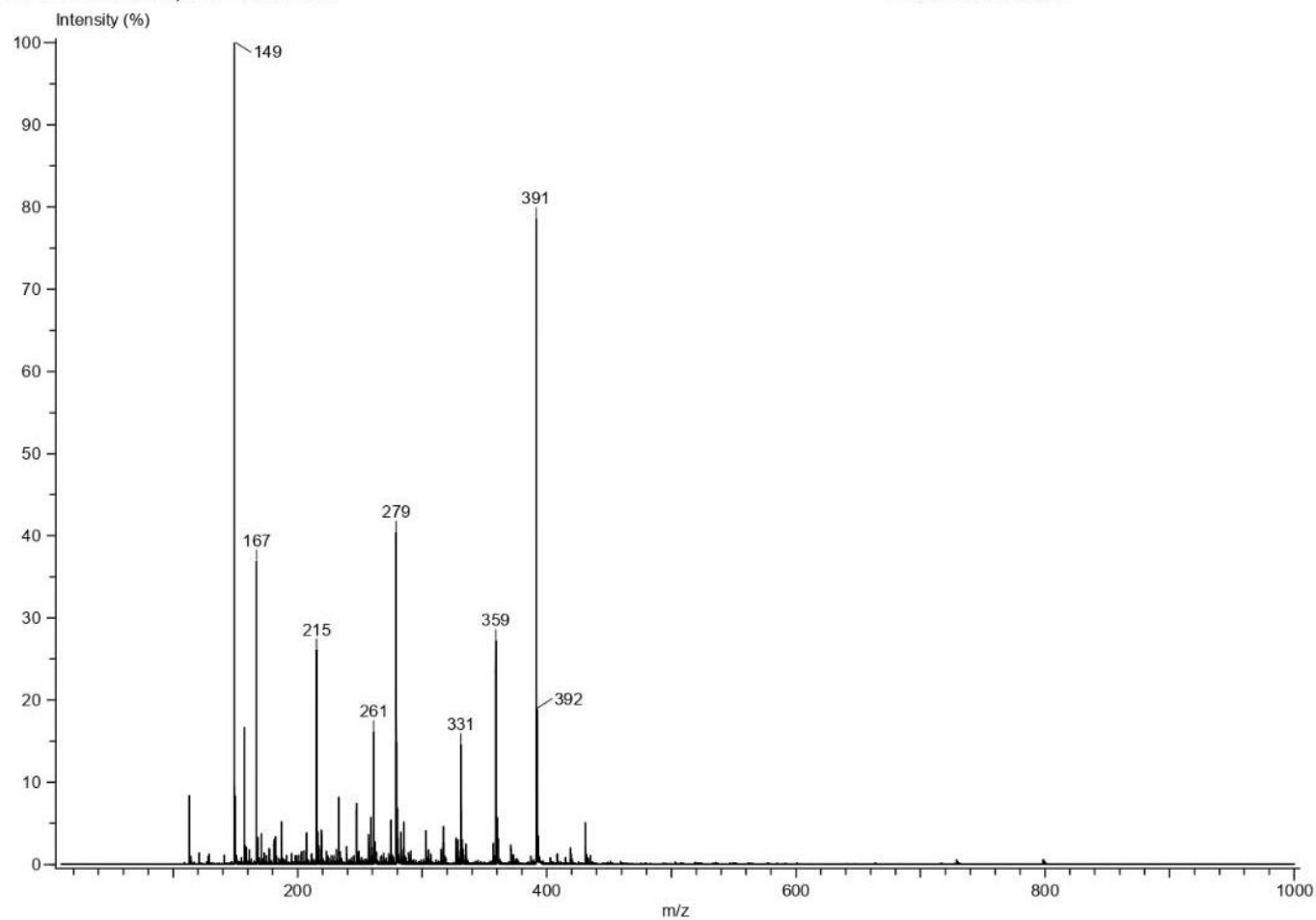
Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
359.04126	44001.12	359.04117	0.09	0.25	¹² C ₁₈ ¹ H ₁₅ ¹⁶ O ₄ ³² S ₂	11.5

Anexo 11. Espectro de masas de alta resolución por el método DART de DTODT (8).

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

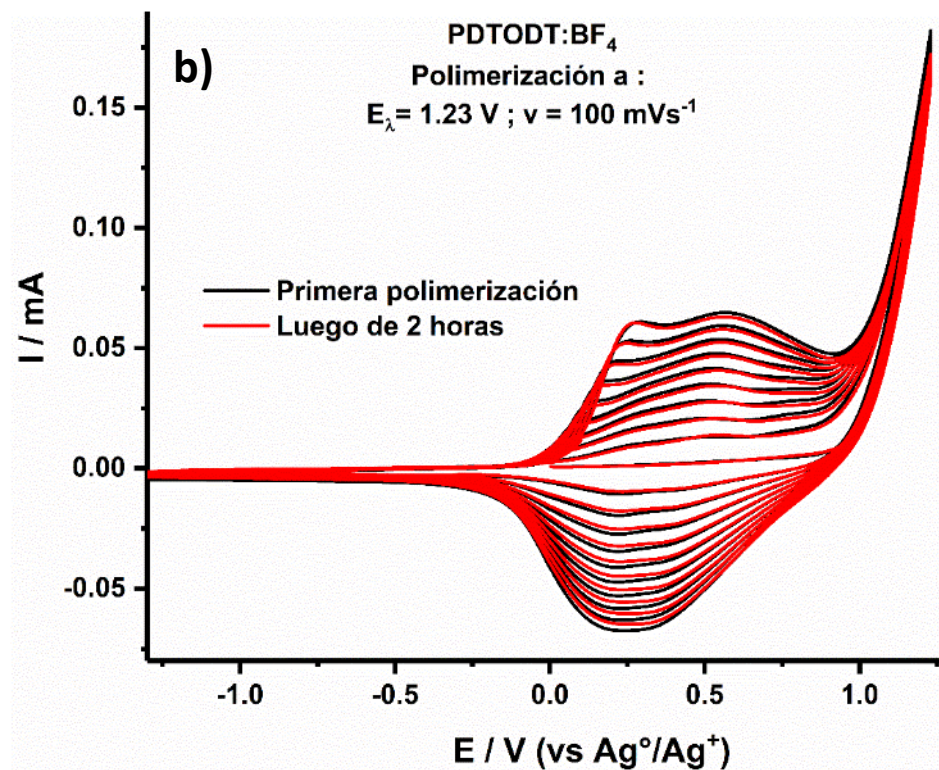
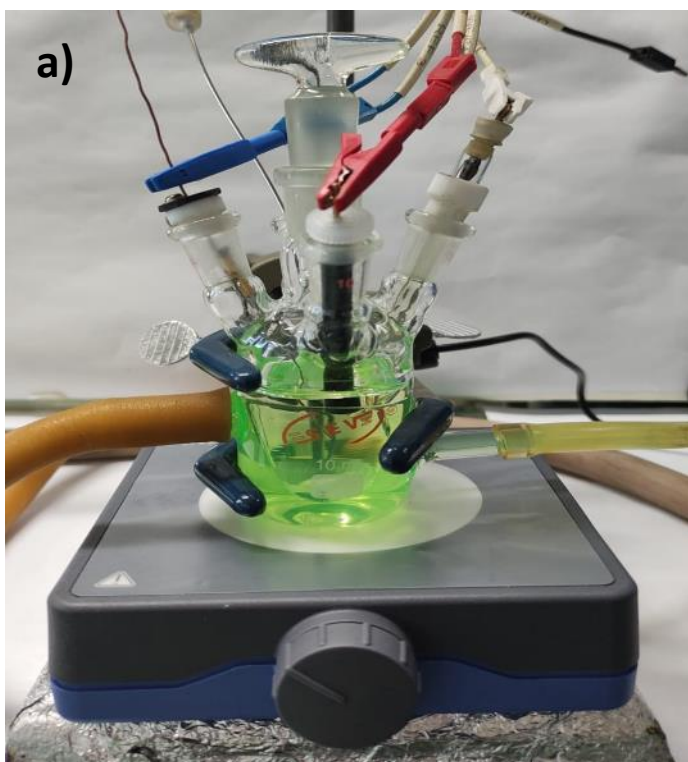
Acq. Data Name: 18_STA-3727_DTODT
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:1..1)
Dr Frontana Bernardo / Operador Javier Perez

Experiment Date/Time: 2/2/2023 5:31:34 PM
Instrument : JEOL The AccuTOF : JMS-T100LC
Ionization Mode: DART+

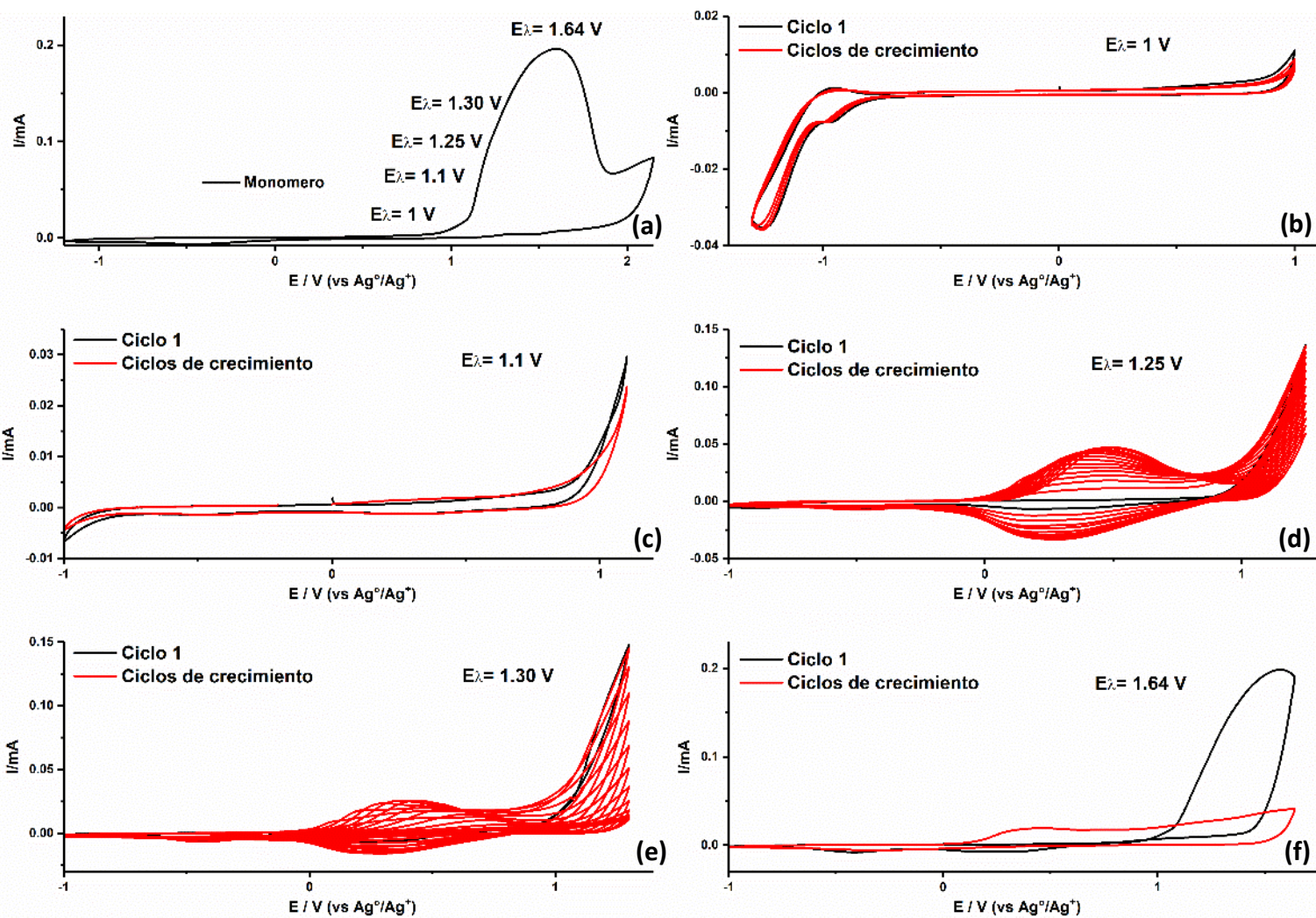


Anexo 12. Espectro de masas de baja resolución por el método IE de DTODT (8).

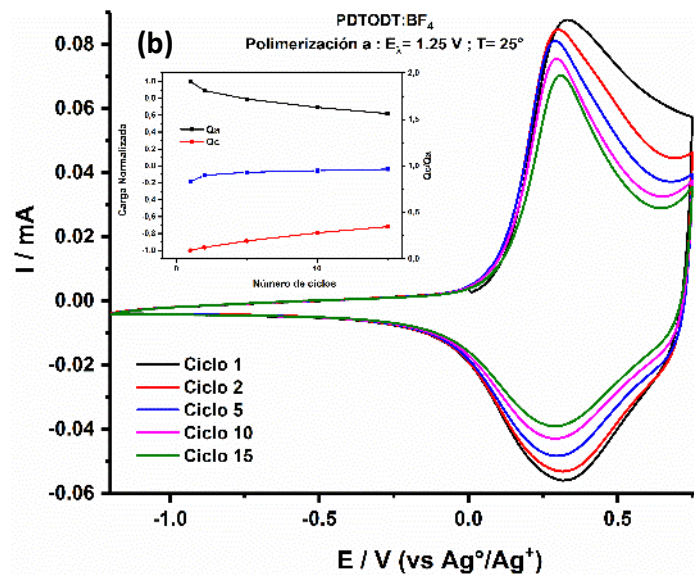
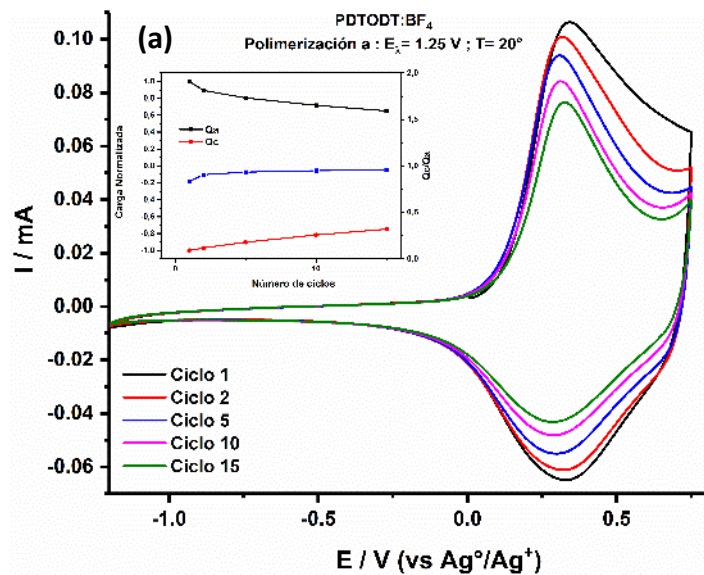
5.2. Optimización de polimerización de DTODT sobre electrodo de carbón vitreo



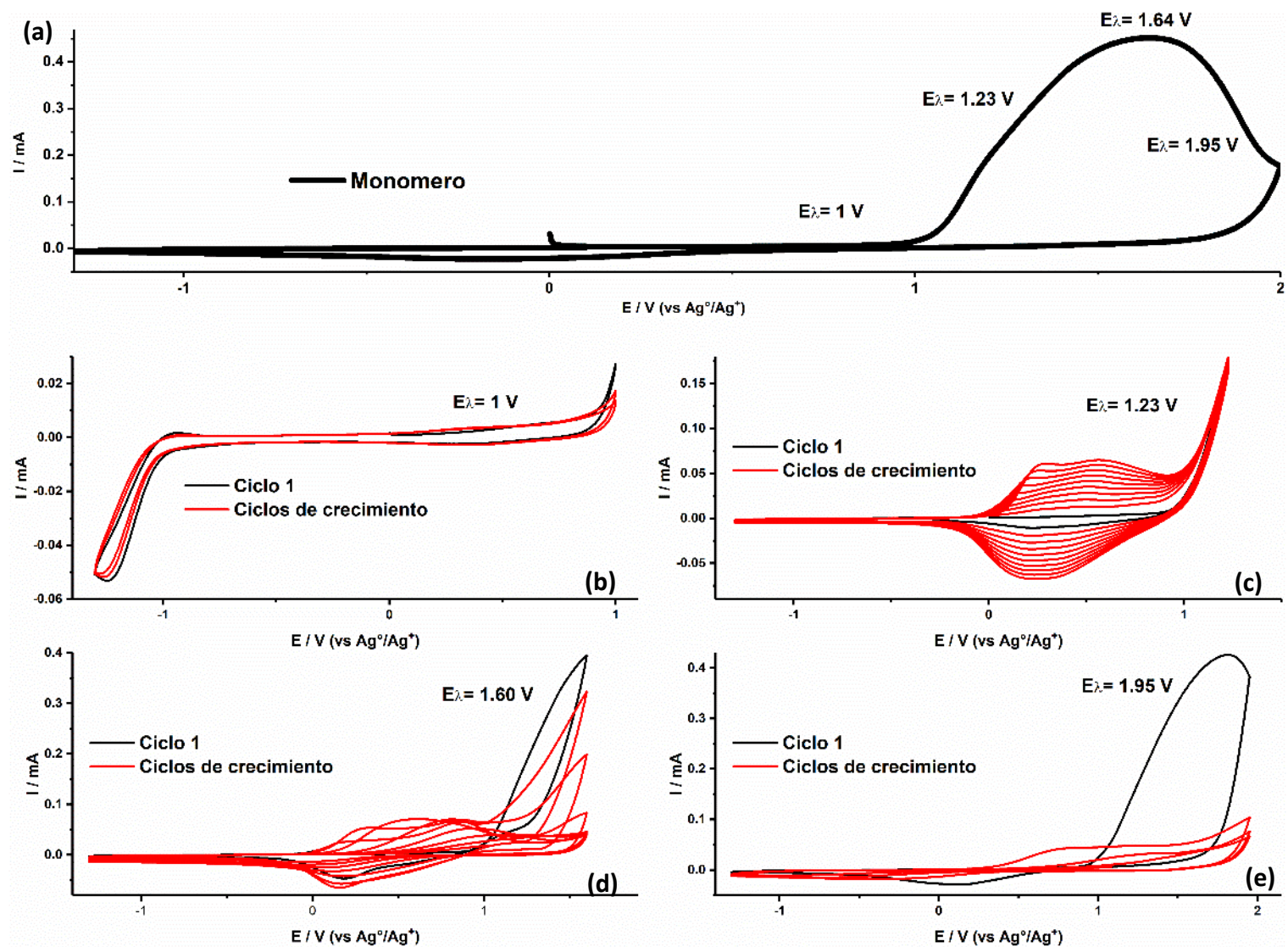
Anexo 13. a) Arreglo de celda electroquímica empleada durante las pruebas de optimización de polimerización y propiedades ópticas y B) Respuesta voltamperométrica sobre carbón vitreo, CE: alambre de platino y referencia Ag°/Ag+. Todo en disolución de 5 mmol L⁻¹ de DTODT, 0.1 mol L⁻¹ TBAB en DCM a 20 °C con una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹ y con potencial de polimerización de $E_{\lambda} = 1.23 \text{ V}$. Donde se observa la polimerización luego de dejar la disolución durante 2 horas expuesto a la atmosfera.



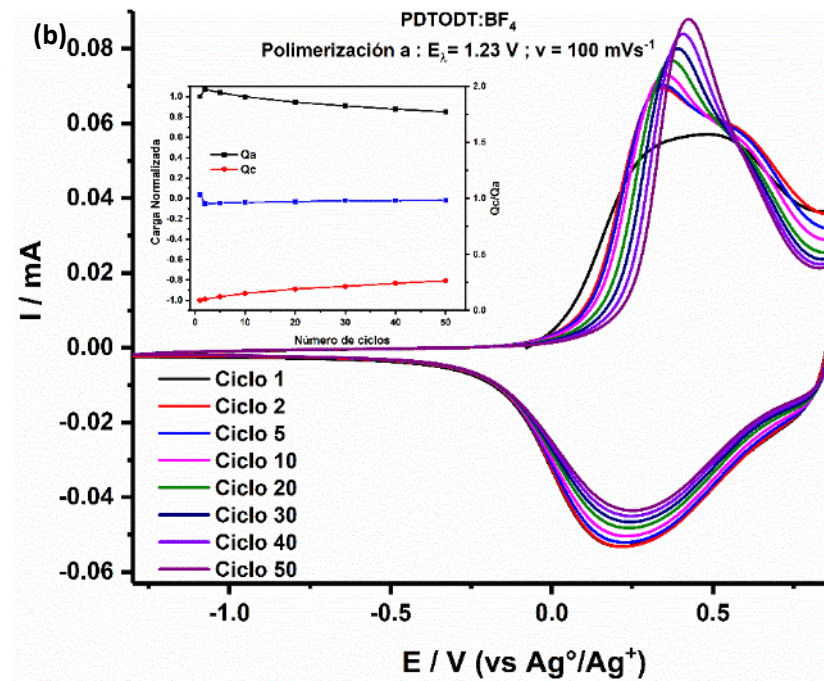
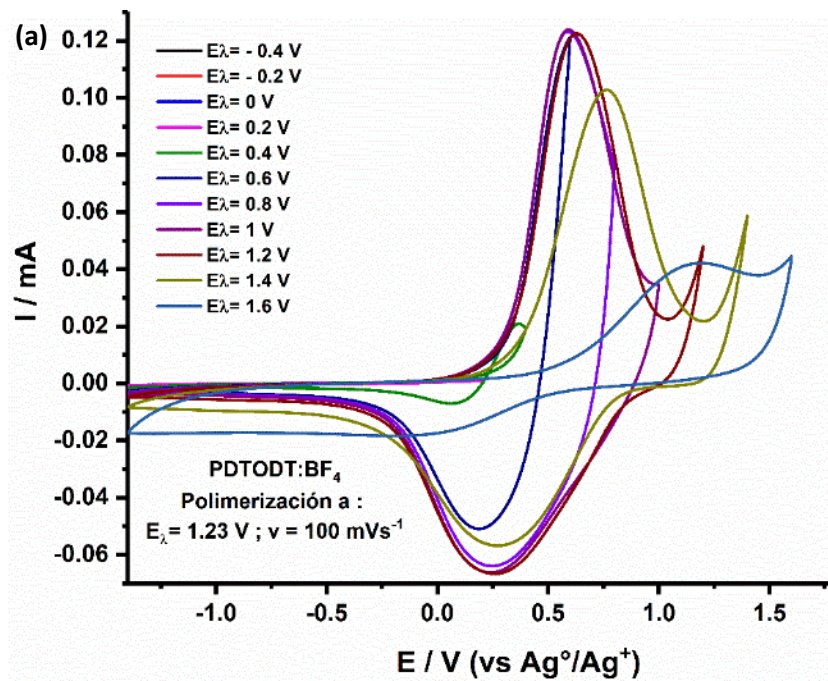
Anexo 14. Respuesta de voltamperometría sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^+/Ag^+ . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBABF₄ en DCM a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_\lambda = 1 \text{ V}$; (c) $E_\lambda = 1.1 \text{ V}$; (d) $E_\lambda = 1.25 \text{ V}$; (e) $E_\lambda = 1.30 \text{ V}$ y (f) $E_\lambda = 1.64 \text{ V}$.



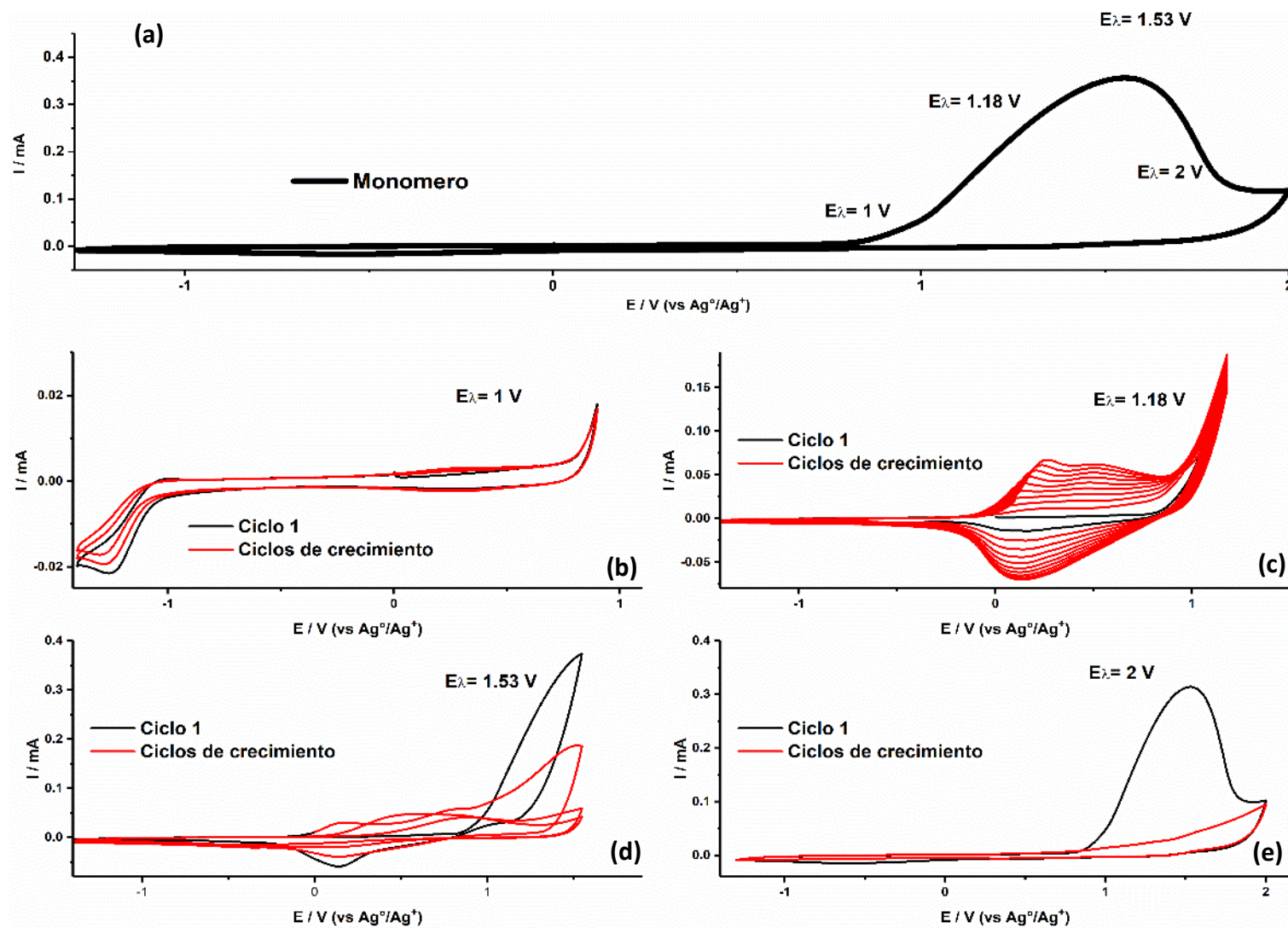
Anexo 15. Respuesta voltamperométrica sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag⁰/Ag⁺. Todo en disolución de 0.1 mol L⁻¹ TBABF₄ en DCM con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. Estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de E_i = -1.2 V y E_λ = 0.75 V, de PDTODT:BF₄ sintetizado empleando (a) 20°C y (b) 25°C. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 15 ciclos.



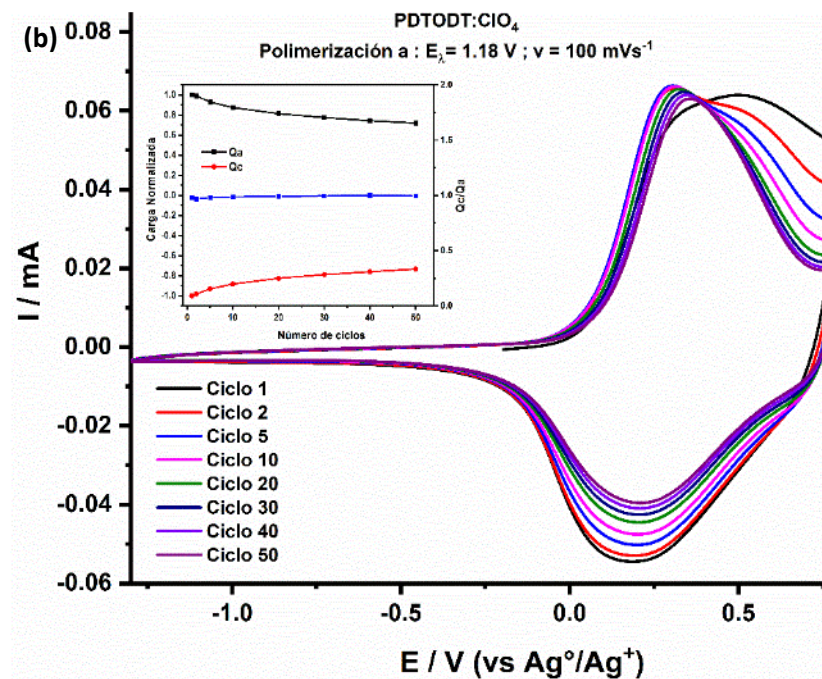
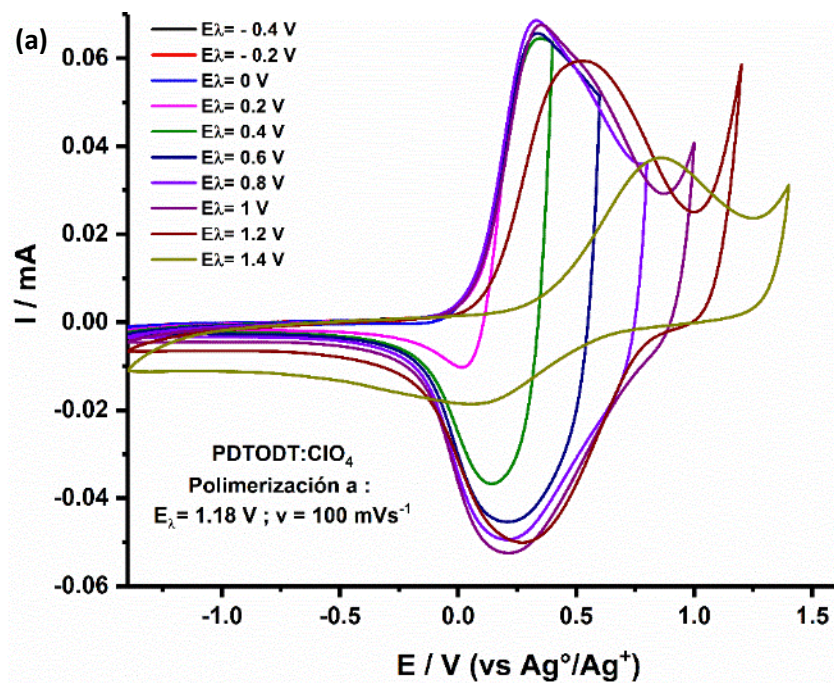
Anexo 16: Respuesta de voltamperometría sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^+/Ag^0 . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBABF₄ en DCM a $20^\circ C$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_\lambda = 1 V$; (c) $E_\lambda = 1.23 V$; (d) $E_\lambda = 1.60 V$; y (e) $E_\lambda = 1.95 V$.



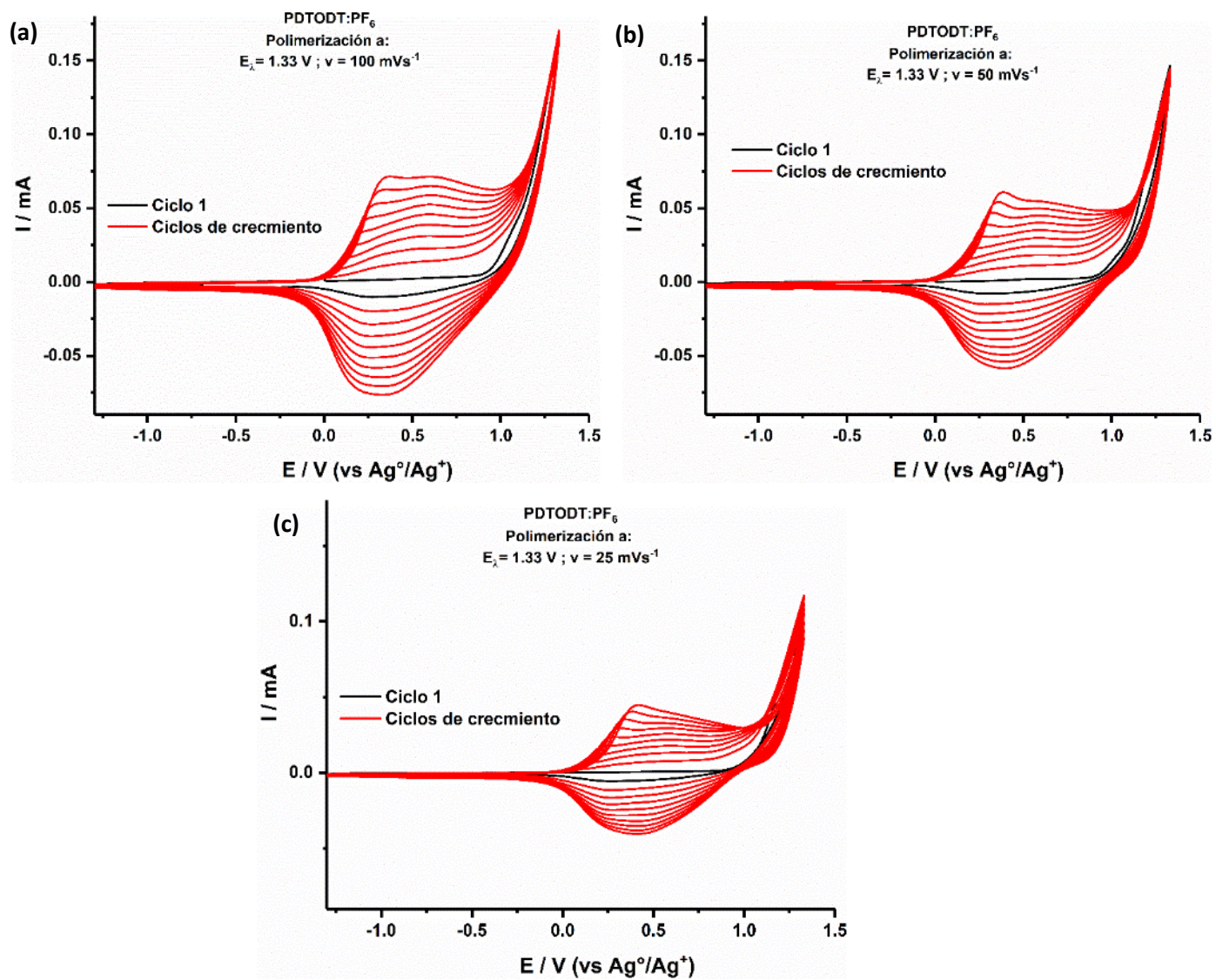
Anexo 17. Respuesta voltamperométrica sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBABF₄ en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:BF₄ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4 \text{ V}$ y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y (b) estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2 \text{ V}$ y $E_\lambda = 0.85 \text{ V}$, de PDTODT:BF₄ sintetizado a $E_\lambda = 1.23 \text{ V}$. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.



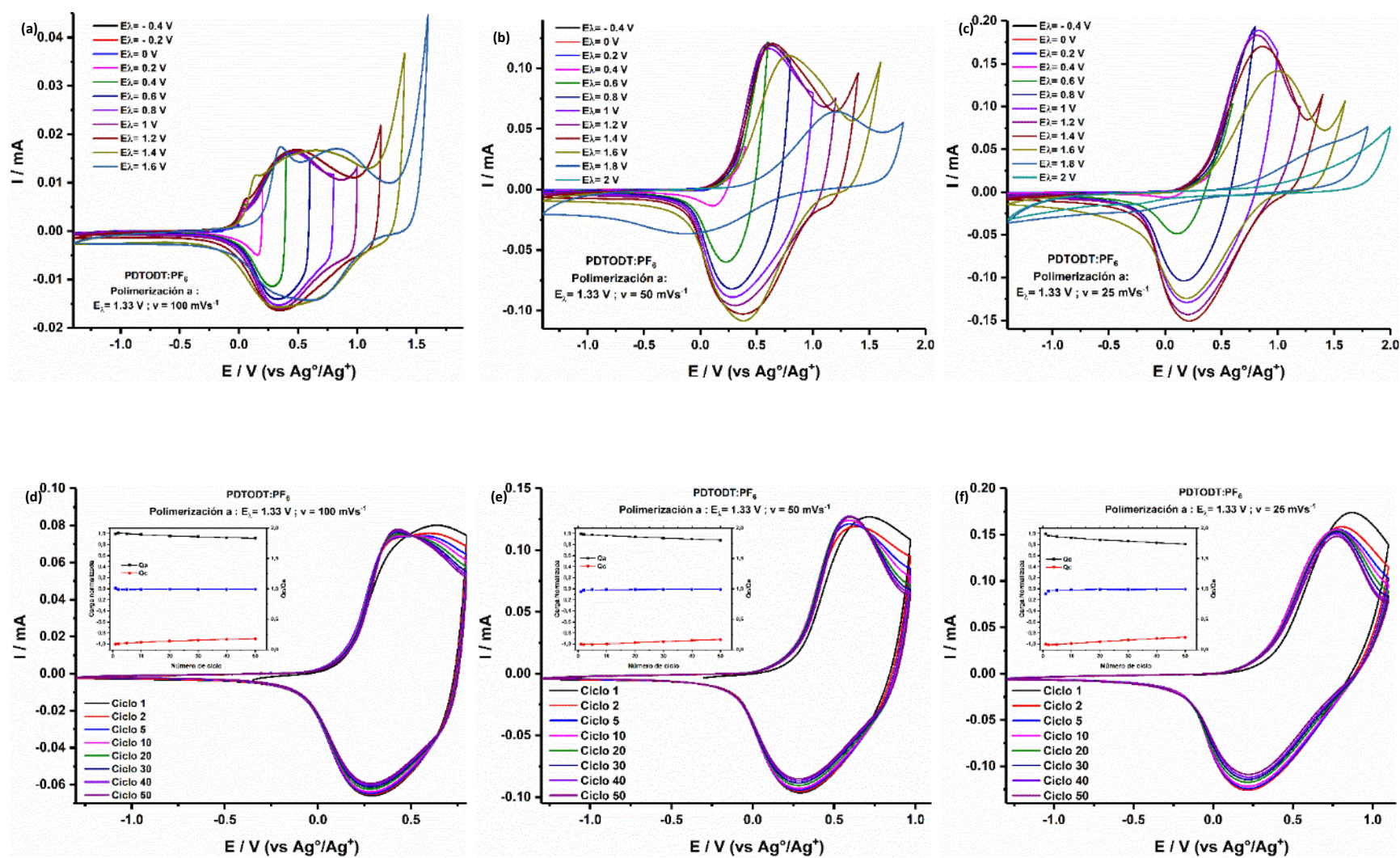
Anexo 18. Respuesta de voltamperometría sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^+/Ag^0 . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBAClO_4 en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_{\lambda} = 1 \text{ V}$; (c) $E_{\lambda} = 1.18 \text{ V}$; (d) $E_{\lambda} = 1.53 \text{ V}$ y (e) $E_{\lambda} = 1.2 \text{ V}$.



Anexo 19. Respuesta voltamperométrica sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} $TBAClO_4$ en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) Estudio de intervalo de trabajo de $PDTODT:ClO_4$ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4 \text{ V}$ y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y (b) estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2 \text{ V}$ y $E_\lambda = 0.85 \text{ V}$, de $PDTODT:ClO_4$ sintetizado a $E_\lambda = 1.18 \text{ V}$. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.

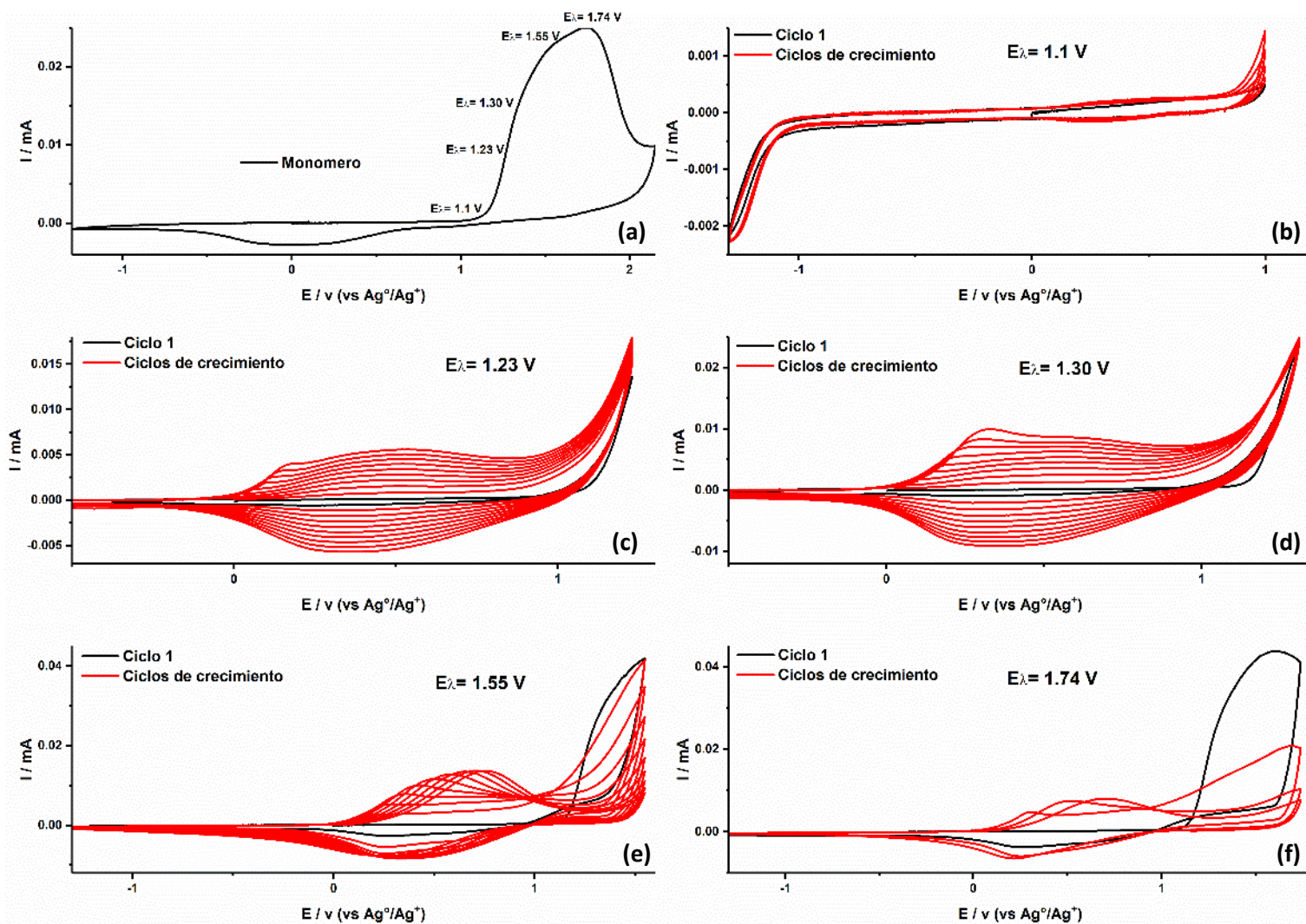


Anexo 20. Respuesta voltamperométrica sobre carbón vitreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT y 0.1 mol L^{-1} de TBAPF_6 en DCM a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ empleando como potencial de polimerización a $E_{\lambda} = 1.33 \text{ V}$ y usando una velocidad de barrido de a) 100 mVs^{-1} , b) 50 mVs^{-1} y c) 25 mVs^{-1} .

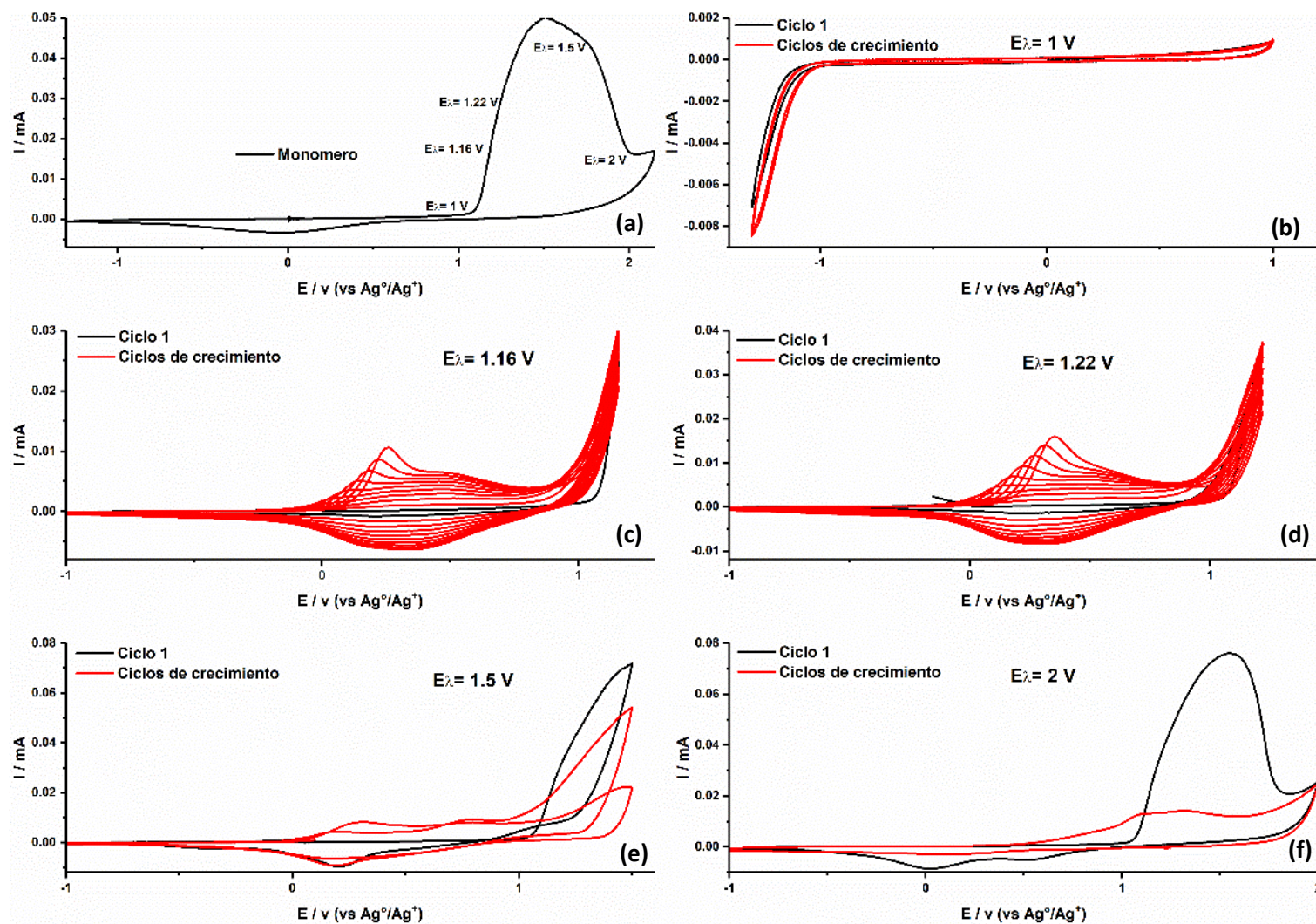


Anexo 21. Respuesta voltamperométrica sobre carbón vítreo, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBAPF₆ en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:PF₆ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4 \text{ V}$ y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV , considerando películas sintetizadas con una velocidad de barrido de a) 100 mVs^{-1} , b) 50 mVs^{-1} y c) 25 mVs^{-1} y estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2 \text{ V}$ y $E_\lambda = 0.85 \text{ V}$, de PDTODT:PF₆ considerando películas sintetizadas con una velocidad de barrido de a) 100 mVs^{-1} , b) 50 mVs^{-1} y c) 25 mVs^{-1} . El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.

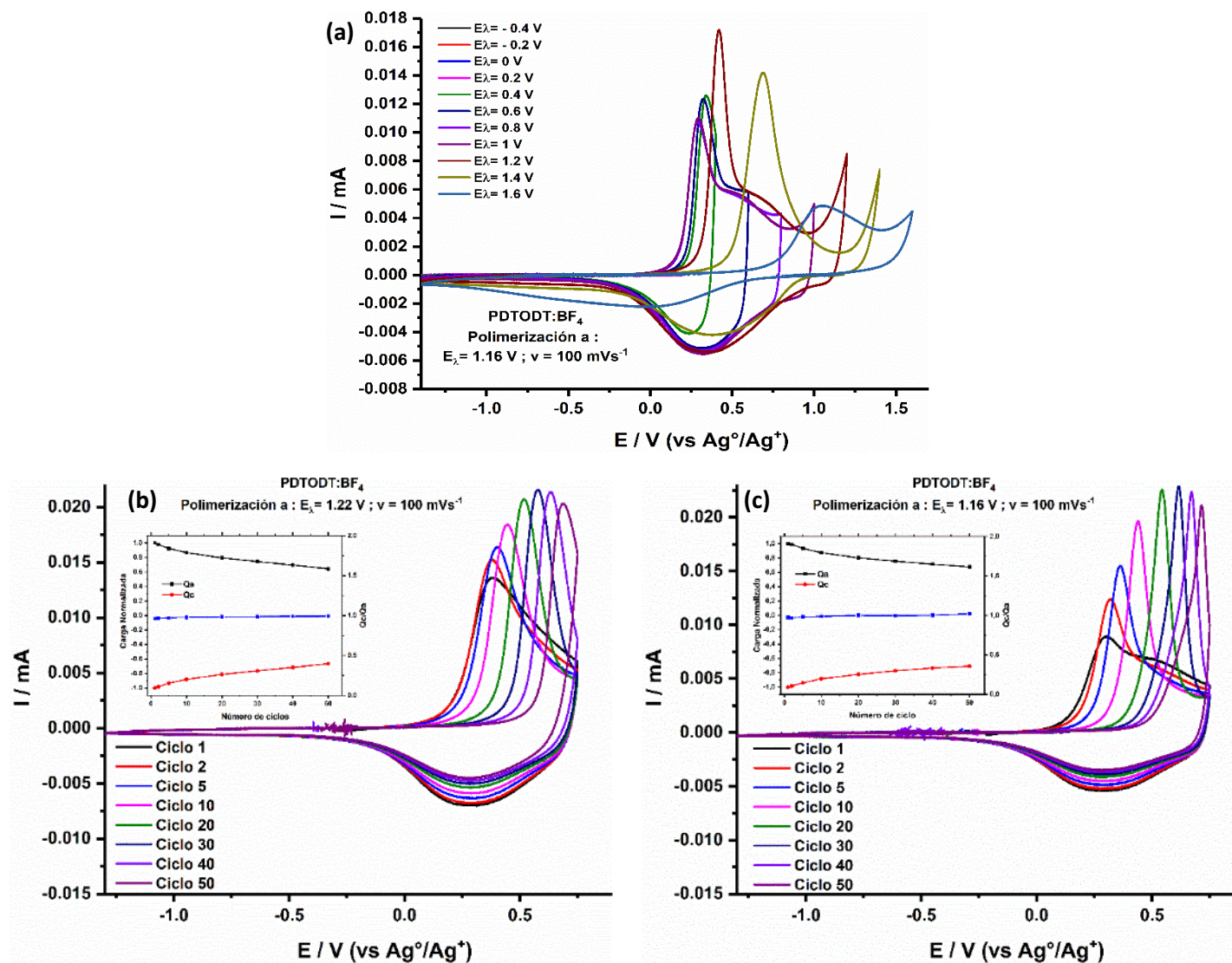
5.3. Optimización de polimerización de DTODT sobre electrodo de Platino



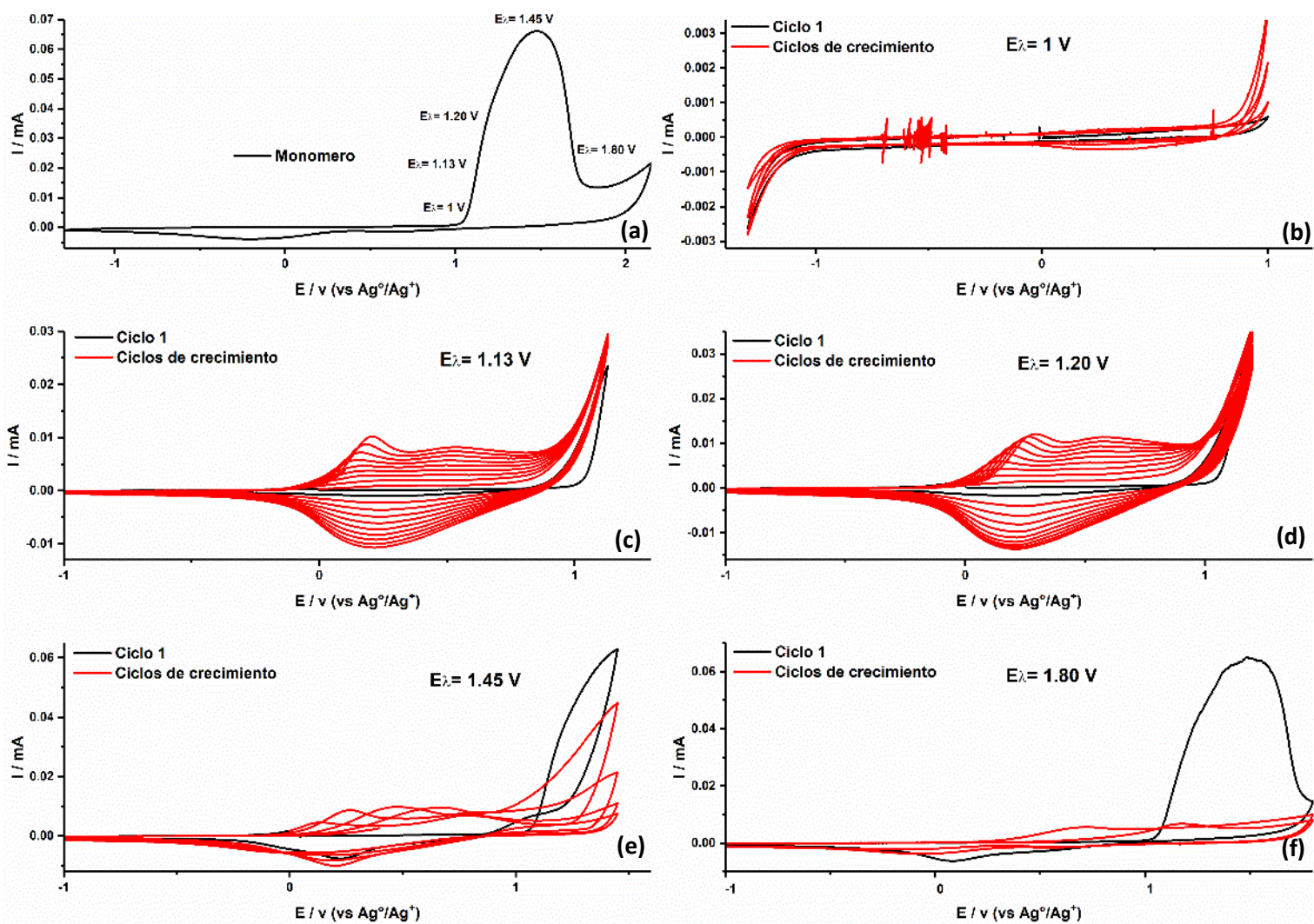
Anexo 22. Respuesta de voltamperometría sobre platino, CE: alambre de platino y referencia Ag^+/Ag^0 . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBAPF₆ en DCM a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_{\lambda} = 1.1 \text{ V}$; (c) $E_{\lambda} = 1.23 \text{ V}$; (d) $E_{\lambda} = 1.30 \text{ V}$; (e) $E_{\lambda} = 1.55 \text{ V}$ y (f) $E_{\lambda} = 1.74 \text{ V}$.



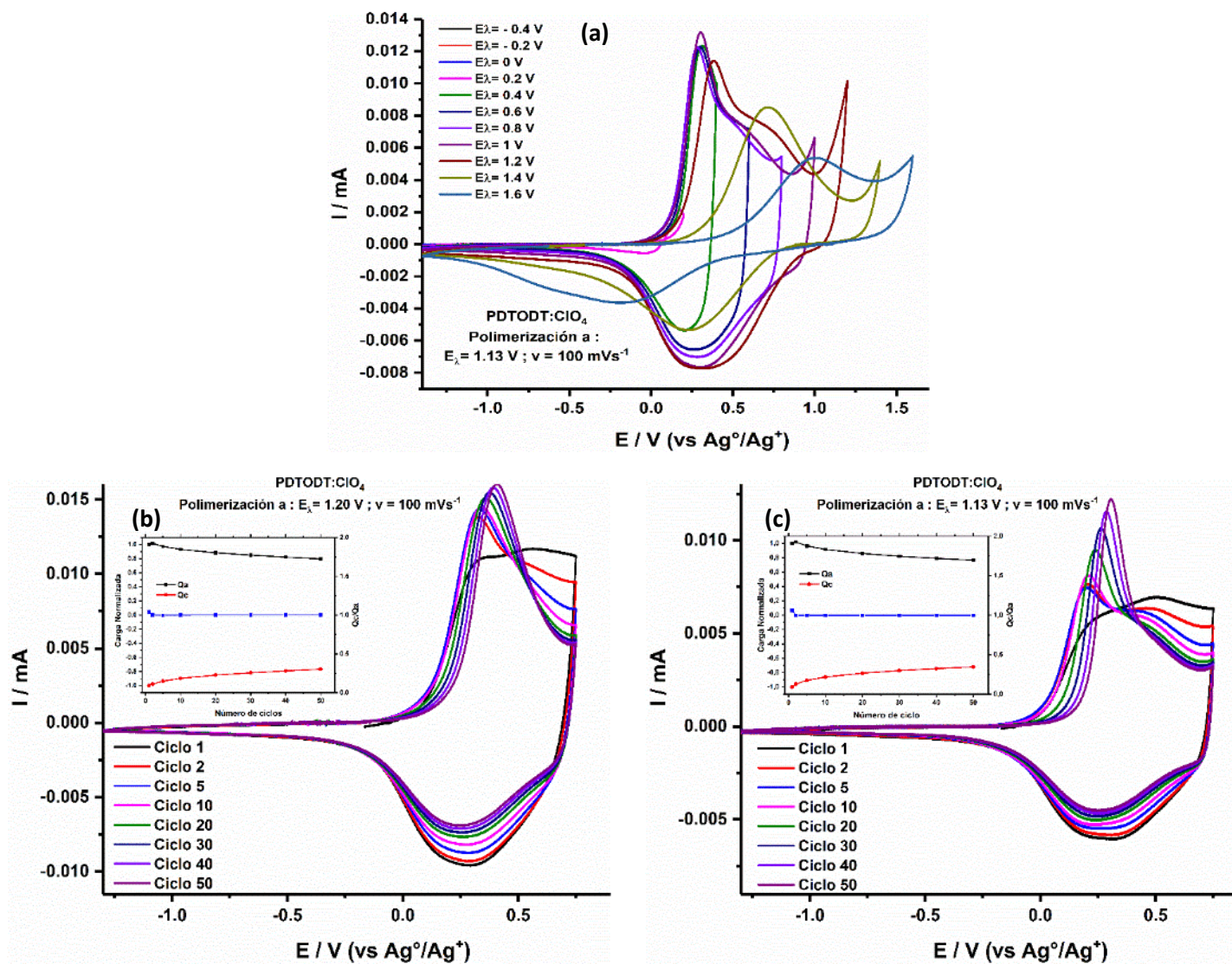
Anexo 23. Respuesta de voltamperometría sobre platino, CE: alambre de platino y referencia Ag^+/Ag^+ . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} TBABF_4 en DCM a 20°C con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_\lambda = 1 \text{ V}$; (c) $E_\lambda = 1.16 \text{ V}$; (d) $E_\lambda = 1.22 \text{ V}$; (e) $E_\lambda = 1.5 \text{ V}$ y (f) $E_\lambda = 2 \text{ V}$.



Anexo 24. Respuesta voltamperométrica sobre platino, CE: alambre de platino y referencia Ag⁰/Ag⁺. Todo en disolución de 0.1 mol L⁻¹ TBABF₄ en DCM a 20 °C con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:BF₄ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4$ V y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo $E_i = -1.2$ V y $E_\lambda = 0.75$ V, de PDTODT:BF₄ sintetizado a (b) $E_\lambda = 1.22$ V y (c) $E_\lambda = 1.16$ V. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.

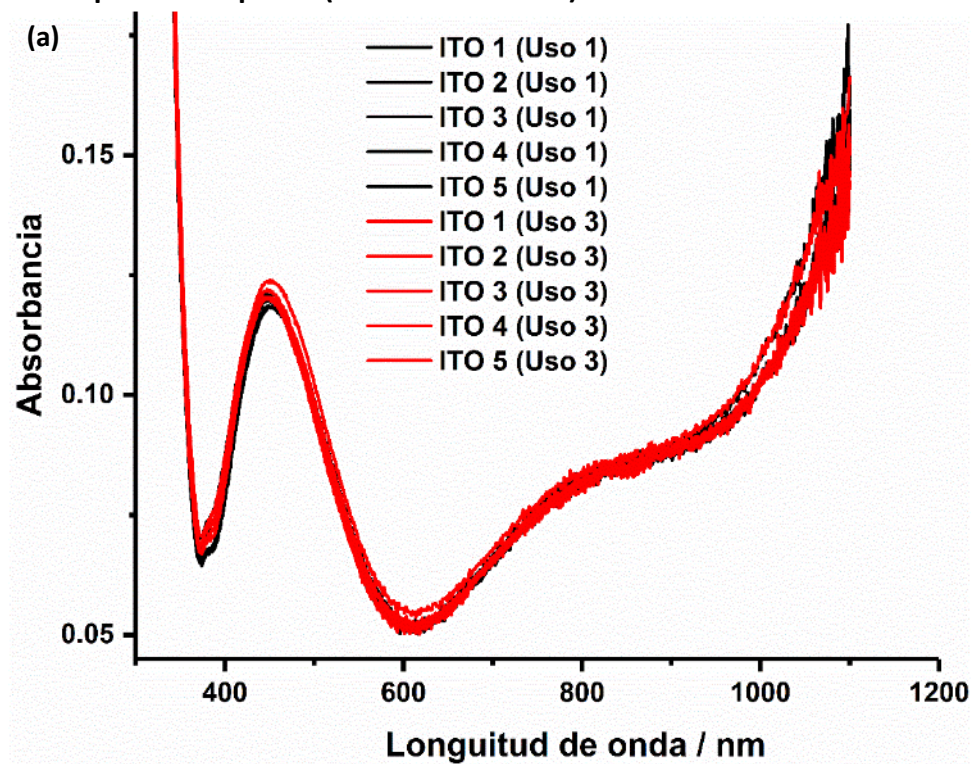


Anexo 25. Respuesta de voltamperometría sobre platino, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de 5 mmol L^{-1} de DTODT, 0.1 mol L^{-1} $TBAClO_4$ en DCM a $20^\circ C$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) señal del monómero DTODT y con los potenciales de inversión a evaluar. Polimerizaciones realizadas a (b) $E_\lambda = 1 V$; (c) $E_\lambda = 1.13 V$; (d) $E_\lambda = 1.20 V$; (e) $E_\lambda = 1.45 V$ y (f) $E_\lambda = 1.8 V$.

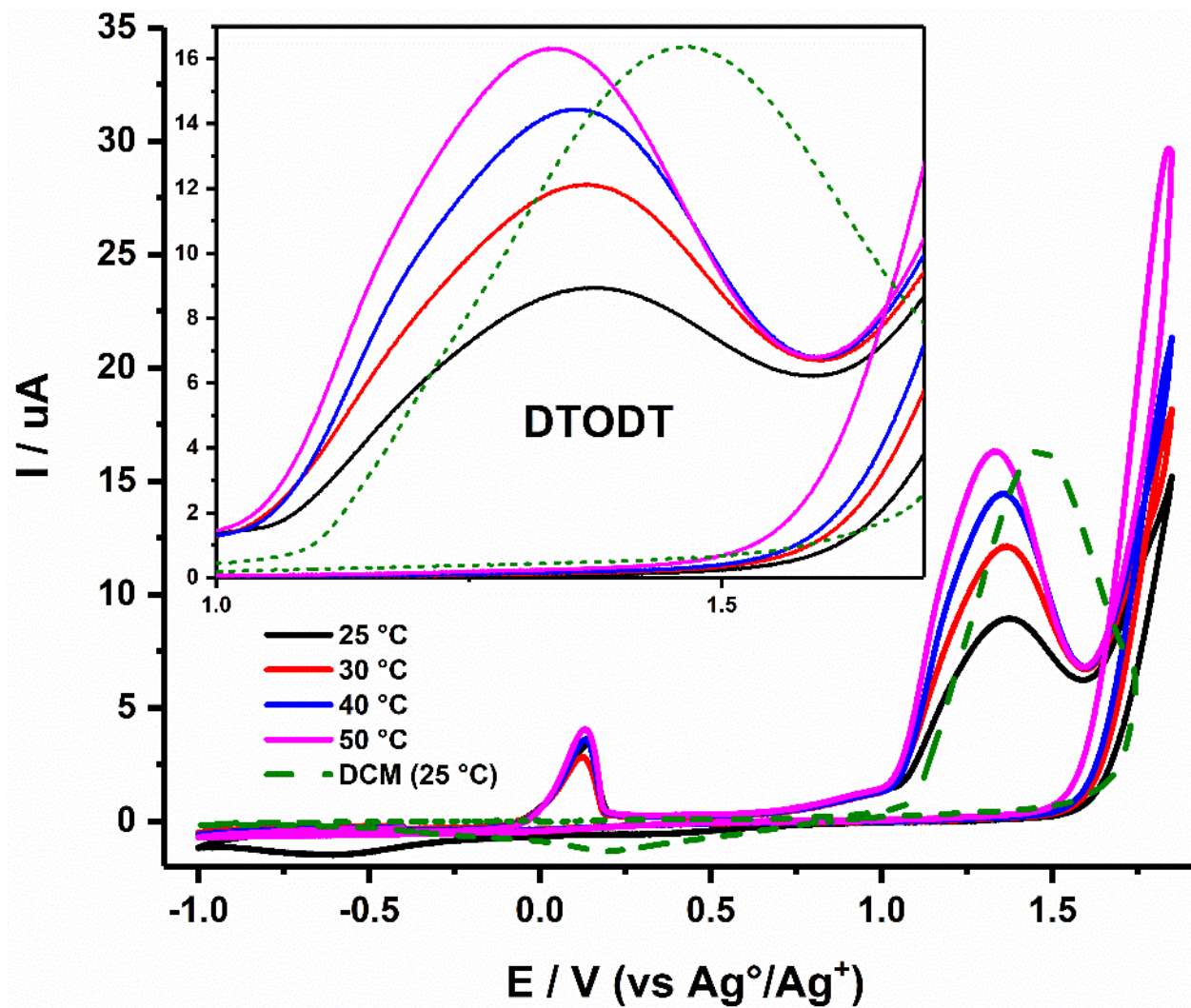


Anexo 26. Respuesta voltamperométrica sobre platino, CE: alambre de platino y referencia Ag⁰/Ag⁺. Todo en disolución de 0.1 mol L⁻¹ TBAClO₄ en DCM a 20 °C con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:ClO₄ mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1.4$ V y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo $E_i = -1.2$ V y $E_\lambda = 0.75$ V, de PDTODT:ClO₄ sintetizado a (b) $E_\lambda = 1.20$ V y (c) $E_\lambda = 1.13$ V. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.

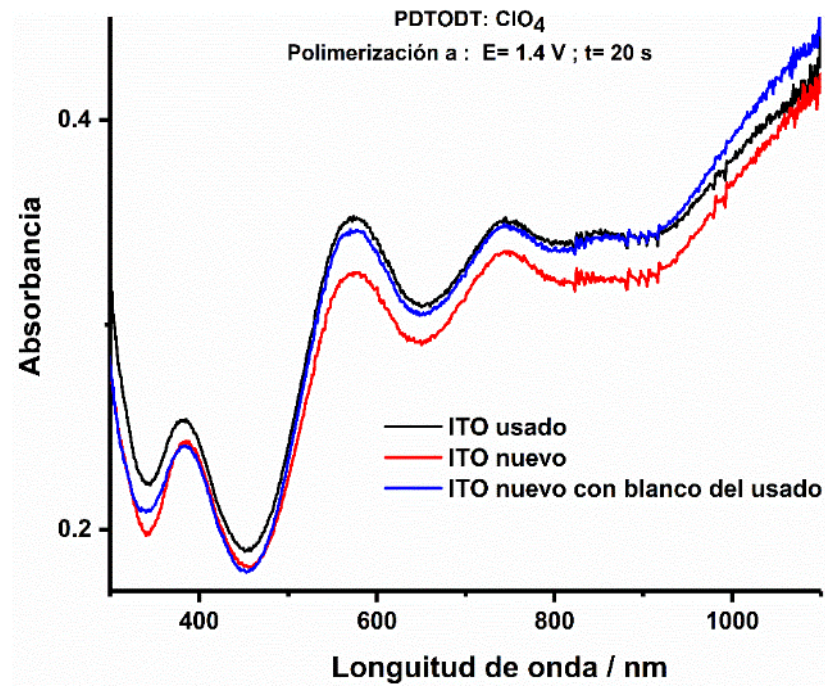
5.4. Propiedades ópticas (estudio sobre ITO)



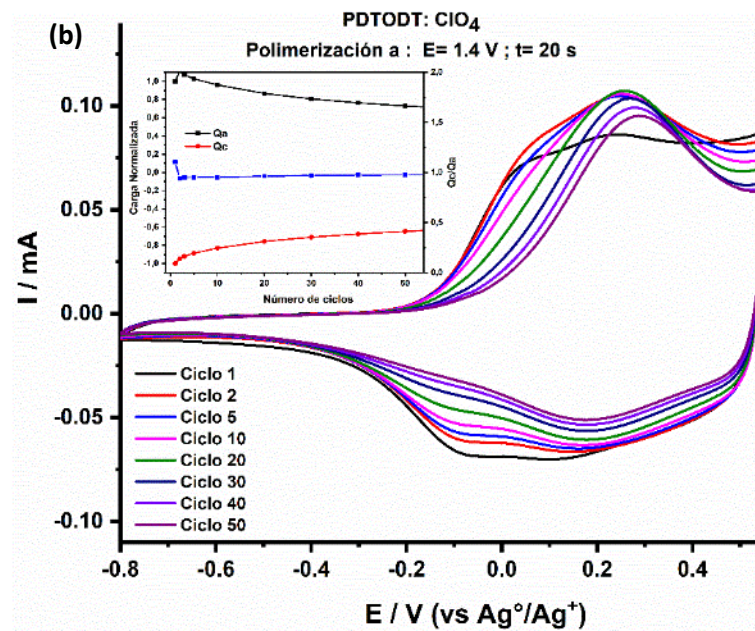
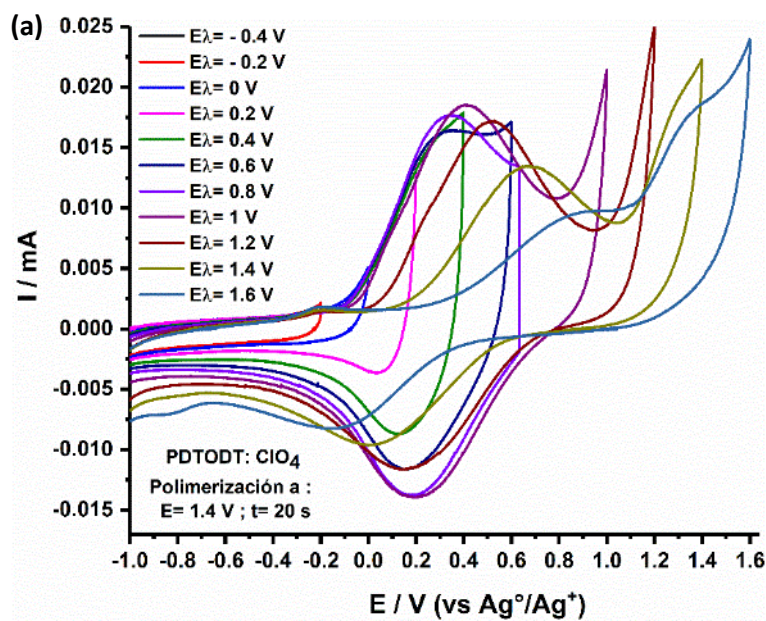
Anexo 27. a) Espectro de absorción de ITO reutilizados antes de emplearse en otros experimentos b) Dispositivo porta placas de ITO para medidas de espectrometría UV-Vis y c) Porta electrodos con separación estable entre electrodos.



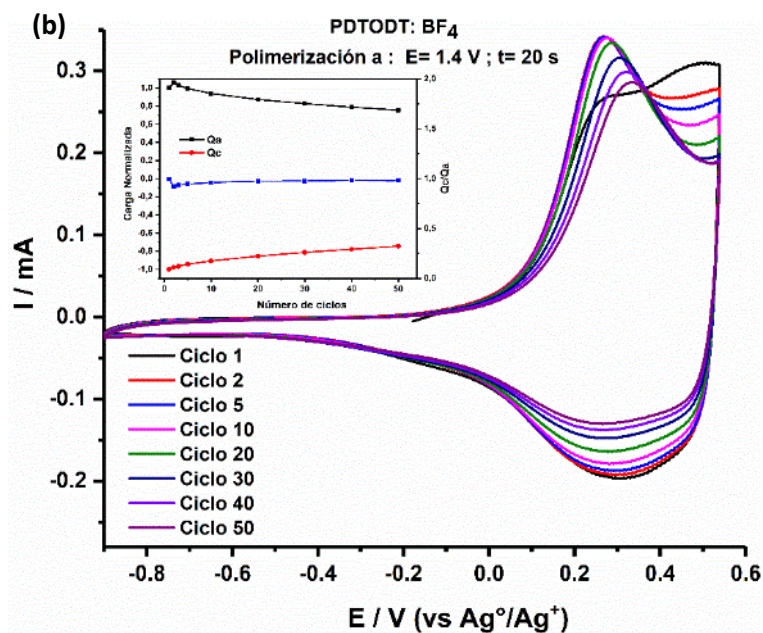
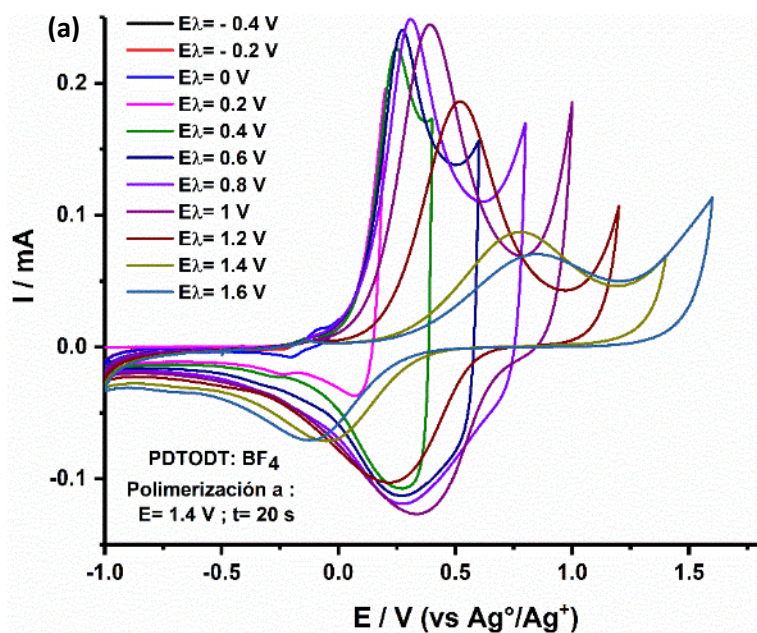
Anexo 28. Respuesta voltamperométrica sobre platino, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBABF_4 y 5 mmol L^{-1} de DTODT usando como disolvente al DCM (línea punteada) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y mezcla tolueno/ACN (4:1) (línea sólida) a diferentes temperaturas.



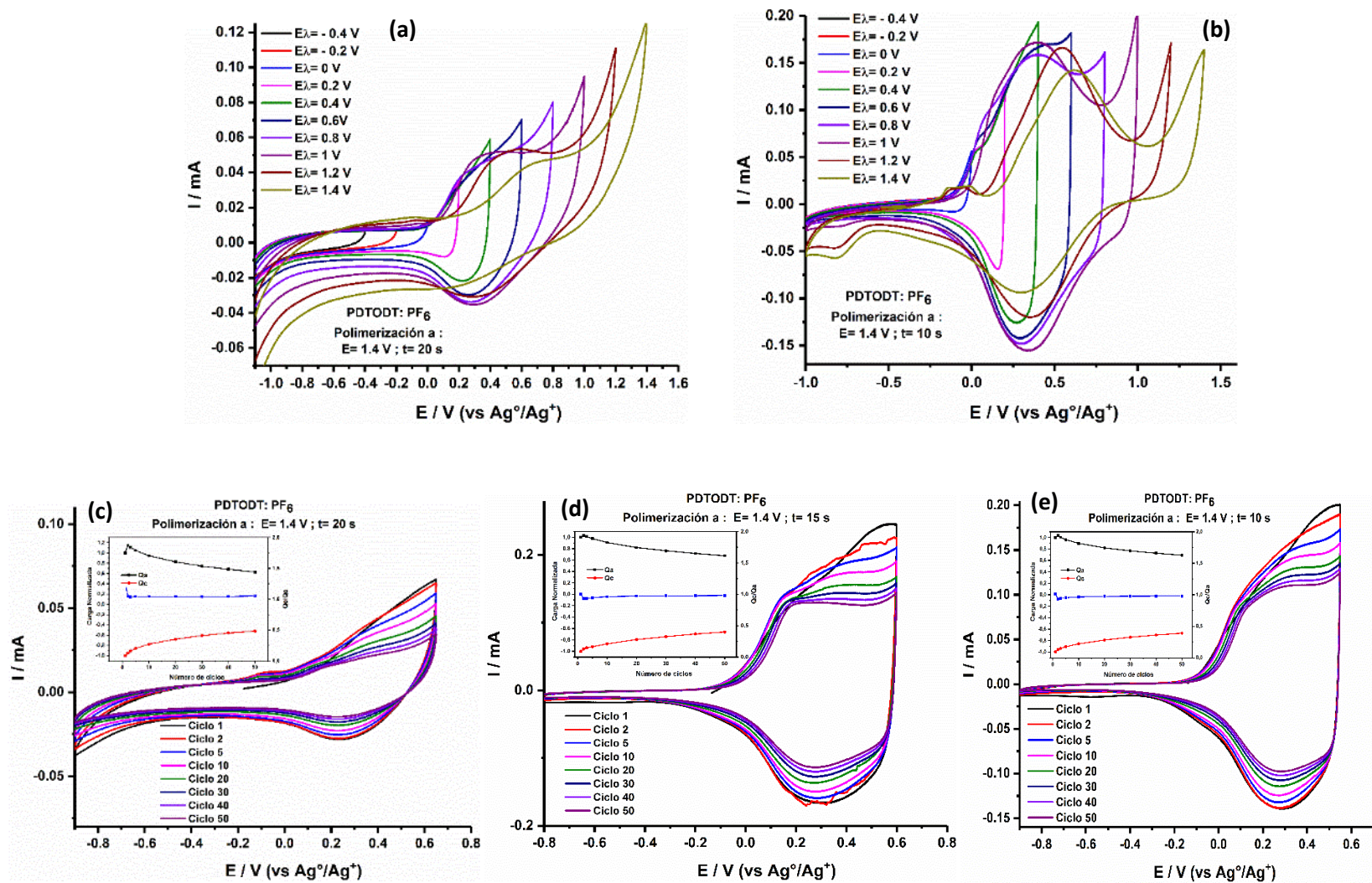
Anexo 29. Estudio de efecto del electrodo de ITO empleado una placa nueva y reutilizada, en las transiciones electrónicas de PDTODT observadas mediante espectroscopia UV-Vis.



Anexo 30. Respuesta voltamperométrica sobre ITO, CE: alambre de platino y referencia Ag^0/Ag^+ . Todo en disolución de $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TBAClO}_4$ en ACN a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT: ClO_4 mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1 \text{ V}$ y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y (b) estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo $E_i = -1 \text{ V}$ y $E_\lambda = 0.55 \text{ V}$, de PDTODT: ClO_4 sintetizado por medios potencioestáticos a $E = 1.40 \text{ V}$ y 20 s . El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.

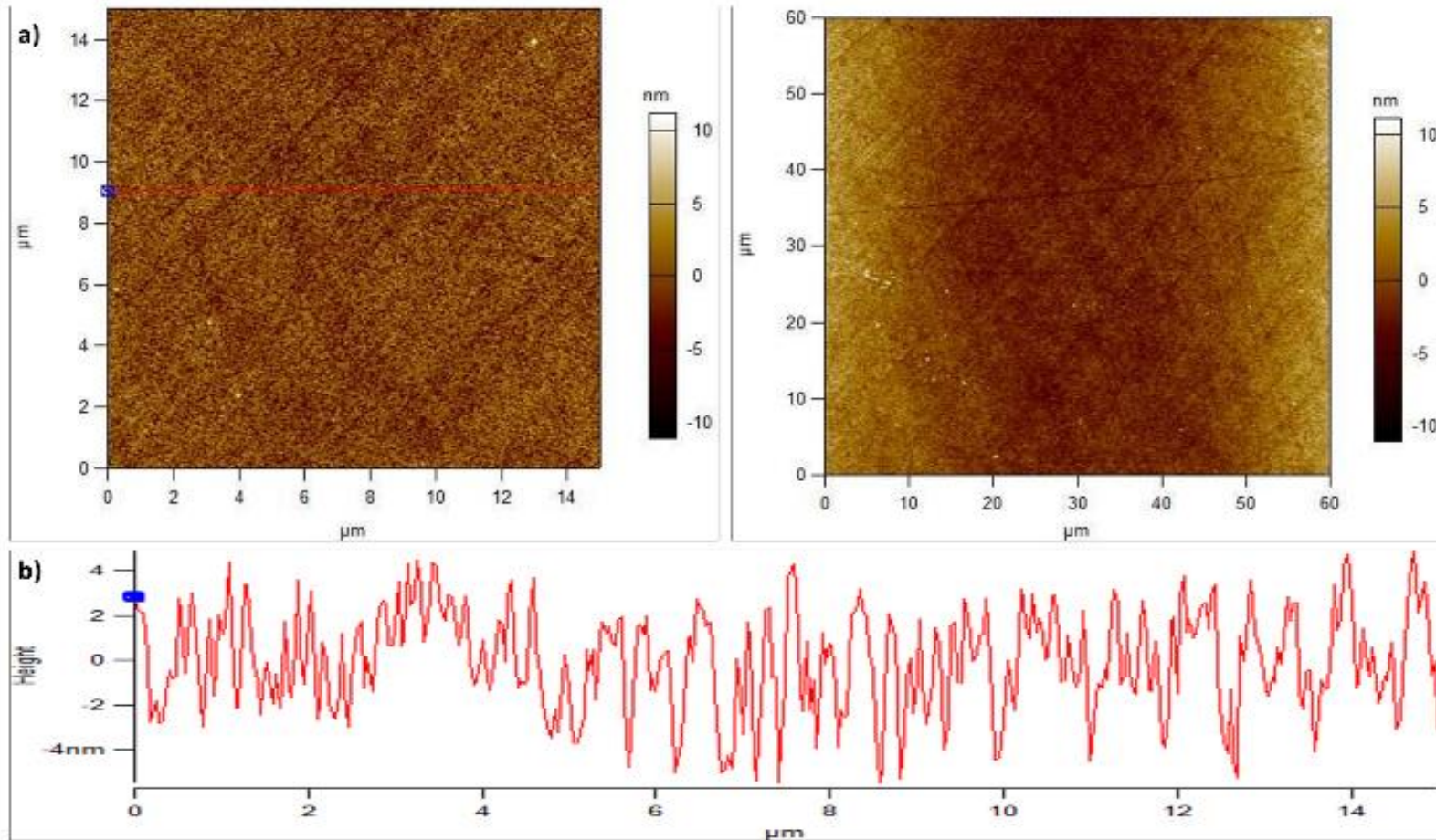


Anexo 31. Respuesta voltamperometría sobre ITO, CE: alambre de platino y referencia Ag⁰/Ag⁺. Todo en disolución de 0.1 mol L⁻¹ TBABF₄ en ACN a 25 °C con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. (a) Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT:BF₄ mediante evaluación de potenciales de inversión con E_i=-1 V y E_λ de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV y (b) estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo E_i=-1 V y E_λ = 0.55 V, de PDTODT: BF₄ sintetizado por medios potencioestáticos a E = 1.40 V y tiempo de deposición de 20 s. El inserto muestra variación de Q_a (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_a durante los 50 ciclos.



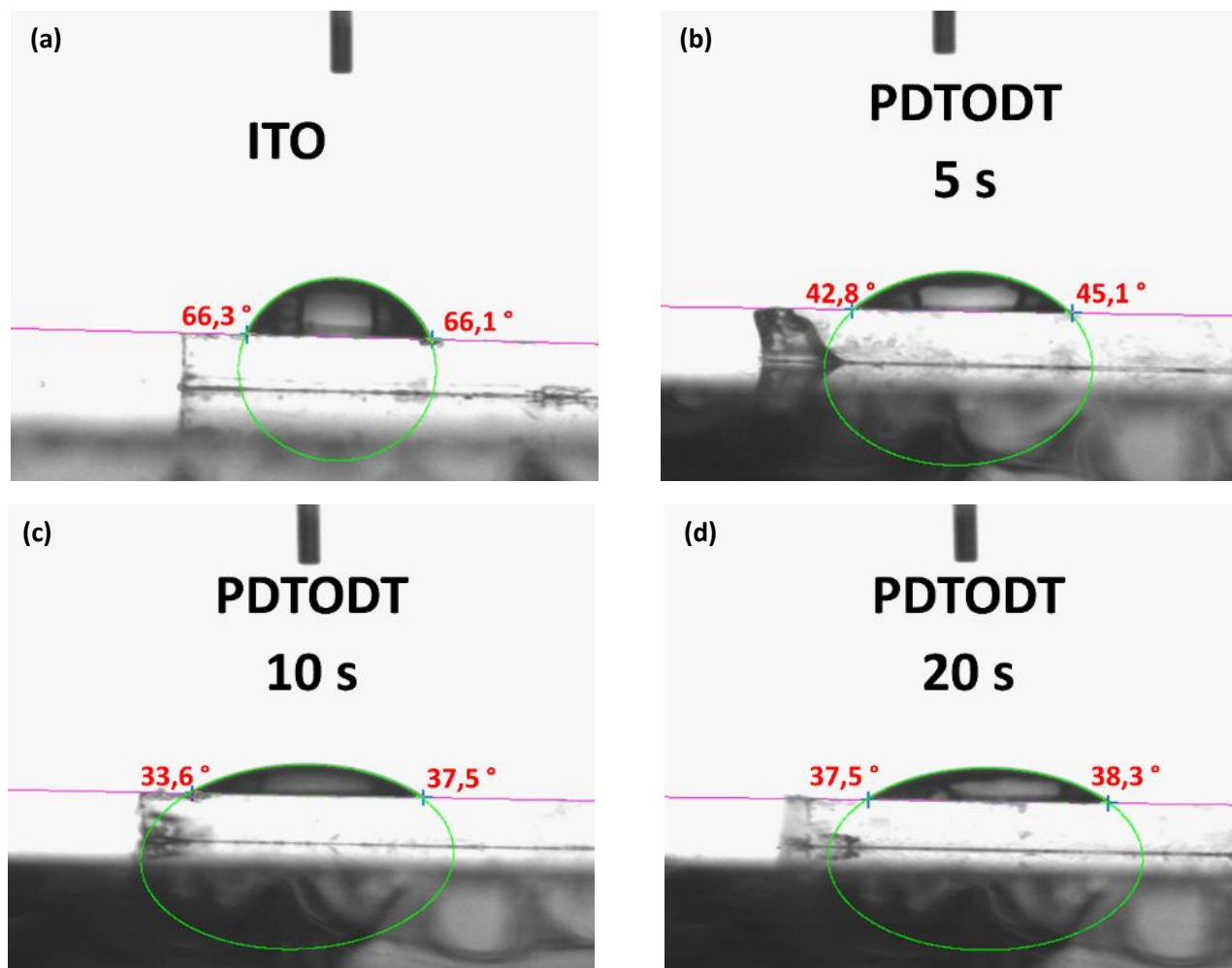
Anexo 32. Respuesta voltamperometría sobre ITO, CE: alambre de platino y referencia $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$. Todo en disolución de 0.1 mol L^{-1} TBAPF_6 en ACN a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . Estudio de intervalo de trabajo de PDTODT: PF_6 mediante evaluación de potenciales de inversión con $E_i = -1 \text{ V}$ y E_{λ} de -0.4 a 1.6 V con incrementos de 200 mV , considerando películas sintetizadas por medios potencioestáticos a $E = 1.40 \text{ V}$ y tiempos de deposición de (a) 20 s y (b) 10 s y estudio de estabilidad y adhesión, considerando un intervalo de trabajo de $E_i = -1.2 \text{ V}$ y $E_{\lambda} = 0.55 \text{ V}$, de PDTODT: PF_6 considerando películas sintetizadas por medios potencioestáticos a $E = 1.40 \text{ V}$ y tiempos de deposición de (c) 20 s , (d) 15 s y (e) 10 s . El inserto muestra variación de Q_o (negro), Q_c (rojo) y Q_c/Q_o durante los 50 ciclos.

Placa de ITO



Anexo 33. Micrografía de AFM en modo oscilatorio sobre referencia de ITO. (a) vista superior de la película, (b) perfil topográfico, (c) vista superior de la película con el corte para el estudio de escalón y (d) perfil topográfico del estudio de escalón.

5.5. Mojabilidad de películas de PDTODT



Anexo 34. Ángulos de contacto medidos en estado de ángulo estacionario para (a) Referencia de ITO, (b) PDTODT con tiempo de deposición de 5 s en estado neutro, (c) PDTODT con tiempo de deposición de 10 s en estado neutro y (d) PDTODT con tiempo de deposición de 20 s en estado neutro, usando gota de agua de $250 \mu\text{L}$.

6. REFERENCIAS

1. Jeng JY, Chiang YF, Lee MH, et al. CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Adv Mater*. 2013;25(27):3727-3732. doi:10.1002/adma.201301327
2. Raza E, Aziz F, Ahmad Z. Stability of organometal halide perovskite solar cells and role of HTMs: Recent developments and future directions. *RSC Adv*. 2018;8(37). doi:10.1039/c8ra03477j
3. Greczynski G, Kugler T, Salaneck WR. Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*. 1999;354(1). doi:10.1016/S0040-6090(99)00422-8
4. Palma-Cando AU, Frontana-Urbe BA, Maldonado JL, Hernández MR. Control of Thickness of PEDOT Electrodeposits on Glass/ITO Electrodes from Organic Solutions and its Use as Anode in Organic Solar Cells. *Procedia Chem*. 2014;12. doi:10.1016/j.proche.2014.12.046
5. Del-Oso JA, Frontana-Urbe BA, Maldonado JL, Rivera M, Tapia-Tapia M, Roa-Morales G. Electrochemical deposition of poly[ethylene-dioxythiophene] (PEDOT) films on ITO electrodes for organic photovoltaic cells: control of morphology, thickness, and electronic properties. *J Solid State Electrochem*. 2018;22(7). doi:10.1007/s10008-018-3909-z
6. *Handbook of Conducting Polymers, Fourth Edition - 2 Volume Set.*; 2019. doi:10.1201/b22233
7. Potaufoux JE, Odent J, Notta-Cuvier D, Lauro F, Raquez JM. A comprehensive review of the structures and properties of ionic polymeric materials. *Polym Chem*. 2020;11(37). doi:10.1039/d0py00770f
8. Le TH, Kim Y, Yoon H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers (Basel)*. 2017;9(4). doi:10.3390/polym9040150
9. Chandrasekhar P. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*. Springer International Publishing; 2018. doi:10.1007/978-3-319-69378-1
10. Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J Chem Soc Chem Commun*. 1977;(16):578-580. doi:10.1039/C39770000578
11. Ito T, Shirakawa H, Ikeda S. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 1974;34(13):2533-2542. doi:10.1002/pola.1996.854
12. Chiang CK, Fincher CR, Park YW, et al. Electrical conductivity of I₂-doped polyacetylene. *Phys Rev B*. 1981;24(12):7380-7382. doi:10.1103/PhysRevB.24.7380
13. Chandrasekhar P. *Electro-Optic and Optical Devices. Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: Including Carbon Nanotubes and Graphene*. Springer, Cham; 2018. doi:10.1007/978-3-319-69378-1_41
14. Namsheer K, Rout CS. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Adv*. 2021;11(10):5659-5697. doi:10.1039/d0ra07800j
15. Kim N, Lee BH, Choi D, et al. Role of interchain coupling in the metallic state of conducting polymers. *Phys Rev Lett*. 2012;109(10):1-5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.106405

16. Salinas G, Del-Oso JA, Espinoza-Montero PJ, Heinze J, Frontana-Urbe BA. Electrochemical polymerization, characterization and in-situ conductivity studies of poly-3,4-ortho-xylendioxythiophene (PXDOT). *Synth Met.* 2018;245(August):135-143. doi:10.1016/j.synthmet.2018.08.020
17. Schmode P, Hochgesang A, Goel M, et al. A Solution-Processable Pristine PEDOT Exhibiting Excellent Conductivity, Charge Carrier Mobility, and Thermal Stability in the Doped State. *Macromol Chem Phys.* 2021;222(20):1-9. doi:10.1002/macp.202100123
18. Yano H, Kudo K, Marumo K, Okuzaki H. Fully soluble self-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with an electrical conductivity greater than 1000 S cm⁻¹. *Sci Adv.* 2019;5(4):1-10. doi:10.1126/sciadv.aav9492
19. Zhang L, Goto T, Imae I, Sakurai Y, Harima Y. Thermoelectric properties of PEDOT films prepared by electrochemical polymerization. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2017;55(6):524-531. doi:10.1002/polb.24299
20. Dicarmine PM, Schon TB, McCormick TM, Klein PP, Seferos DS. Donor-Acceptor Polymers for Electrochemical Supercapacitors: Synthesis, Testing, and Theory. *J Phys Chem C.* 2014;118:8295-8307. doi:10.1021/jp5016214
21. Sulaiman Y, Katakly R. Chiral acid selectivity displayed by PEDOT electropolymerised in the presence of chiral molecules. *Analyst.* 2012;137(10):2386-2393. doi:10.1039/c2an15854j
22. Dong L, Lu B, Duan X, et al. Novel chiral PEDOTs for selective recognition of 3,4-dihydroxyphenylalanine enantiomers: Synthesis and characterization. *J Polym Sci Part A Polym Chem.* 2015;53(19):2238-2251. doi:10.1002/pola.27695
23. Prathish KP, Carvalho RC, Brett CMA. Highly sensitive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified electrodes by electropolymerisation in deep eutectic solvents. *Electrochem Commun.* 2014;44:8-11. doi:10.1016/j.elecom.2014.03.026
24. Hu D, Zhang L, Zhang K, et al. Synthesis and characterization of PEDOT derivative with carboxyl group and its chemo sensing application as enhanced optical materials. *J Appl Polym Sci.* 2015;132(9):1-9. doi:10.1002/app.41559
25. Piro B, Mattana G, Zrig S, et al. Fabrication and use of organic electrochemical transistors for sensing of metabolites in aqueous media. *Appl Sci.* 2018;8(6). doi:10.3390/app8060928
26. Salinas G, Frontana-Urbe BA, Reculosa S, Garrigue P, Kuhn A. Highly Ordered Macroporous Poly-3,4-ortho-xylendioxythiophene Electrodes as a Sensitive Analytical Tool for Heavy Metal Quantification. *Anal Chem.* 2018;90(20):11770-11774. doi:10.1021/acs.analchem.8b03779
27. Salinas G, Villarroel Marquez A, Idir M, et al. Sodium-Ion Selectivity Study of a Crown-Ether-Functionalized PEDOT Analog. *ChemElectroChem.* 2020;7(13):2826-2830. doi:10.1002/celec.202000693
28. Terán-Alcocer Á, Bravo-Plascencia F, Cevallos-Morillo C, Palma-Cando A. Electrochemical sensors based on conducting polymers for the aqueous detection of biologically relevant molecules. *Nanomaterials.* 2021;11(1):1-62. doi:10.3390/nano11010252
29. Mantione D, del Agua I, Sanchez-Sanchez A, Mecerreyes D. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) derivatives: Innovative conductive polymers for bioelectronics. *Polymers (Basel).*

- 2017;9(8). doi:10.3390/polym9080354
30. Walczak RM, Cowart JS, Abboud KA, Reynolds JR. Conformational locking for band gap control in 3,4-propylenedioxythiophene based electrochromic polymers. *Chem Commun.* 2006;(15):1604-1606. doi:10.1039/b517819c
 31. Gunbas GE, Durmus A, Toppare L. Could green be greener? Novel donor-acceptor-type electrochromic polymers: Towards excellent neutral green materials with exceptional transmissive oxidized states for completion of RGB color space. *Adv Mater.* 2008;20(4):691-695. doi:10.1002/adma.200701979
 32. Qin L, Ding Z, Hanif M, et al. Poly(3,4-dioxythiophene) soft nano-network with a compatible ion transporting channel for improved electrochromic performance. *Polym Chem.* 2016;7(45):6954-6963. doi:10.1039/c6py01642a
 33. Xia Y, Dai S. Review on applications of PEDOTs and PEDOT:PSS in perovskite solar cells. *J Mater Sci Mater Electron.* 2021;32(10):12746-12757. doi:10.1007/s10854-020-03473-w
 34. Fagiolari L, Varaia E, Mariotti N, Bonomo M, Barolo C, Bella F. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in Dye-Sensitized Solar Cells: Toward Solid-State and Platinum-Free Photovoltaics. *Adv Sustain Syst.* 2021;5(11). doi:10.1002/adsu.202100025
 35. Xu H, Yuan F, Zhou D, et al. Hole transport layers for organic solar cells: Recent progress and prospects. *J Mater Chem A.* 2020;8(23):11478-11492. doi:10.1039/d0ta03511d
 36. Murad AR, Iraqi A, Aziz SB, Abdullah SN, Brza MA. Conducting polymers for optoelectronic devices and organic solar cells: A review. *Polymers (Basel).* 2020;12(11):1-47. doi:10.3390/polym12112627
 37. Krishnamoorthy K, Ambade A V., Kanungo M, Contractor AQ, Kumar A. Rational design of an electrochromic polymer with high contrast in the visible region: Dibenzyl substituted poly(3,4-propylenedioxythiophene). *J Mater Chem.* 2001;11(12):2909-2911. doi:10.1039/b108654e
 38. Caras-Quintero D, Bäuerle P. Synthesis of the first enantiomerically pure and chiral, disubstituted 3,4-ethylenedioxythiophenes (EDOTs) and corresponding stereo- and regioregular PEDOTs. *Chem Commun.* 2004;4(8):926-927. doi:10.1039/b400965g
 39. Darmanin T, Klimareva EL, Schewtschenko I, Guittard F, Perepichka IF. Exceptionally Strong Effect of Small Structural Variations in Functionalized 3,4-Phenylenedioxythiophenes on the Surface Nanostructure and Parahydrophobic Properties of Their Electropolymerized Films. *Macromolecules.* 2019;52(21):8088-8102. doi:10.1021/acs.macromol.9b00778
 40. Roquet S, Leriche P, Perepichka I, et al. 3,4-Phenylenedioxythiophene (PheDOT): A novel platform for the synthesis of planar substituted π -donor conjugated systems. *J Mater Chem.* 2004;14(9):1396-1400. doi:10.1039/b400491d
 41. Zotti G, Marin RA, Gallazzi MC. Electrochemical Polymerization of Mixed Alkyl - Alkoxybithiophenes and -terthiophenes. Substitution-Driven Polymerization from Thiophene Hexamers to Long-Chain Polymers. *Chem Mater.* 1997;9(12):2945-2950. doi:10.1021/cm970295o
 42. Arias-Pardilla J, Giménez-Gómez PA, De La Peña A, Segura JL, Otero TF. Synthesis, electropolymerization and characterization of a cross-linked PEDOT derivative. *J Mater Chem.* 2012;22(11):4944-4952. doi:10.1039/c2jm14909e

43. Merz A, Rehm C. Improved preparation of 3,4-dimethoxythiophene. *J fur Prakt Chemie - Chem - Zeitung*. 1996;338(7):672-674. doi:10.1002/prac.199633801128
44. Von Kieseritzky F, Allared F, Dahlstedt E, Hellberg J. Simple one-step synthesis of 3,4-dimethoxythiophene and its conversion into 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). *Tetrahedron Lett*. 2004;45(31):6049-6050. doi:10.1016/j.tetlet.2004.06.016
45. Hinsberg O. Synthetische Versuche mit Thiodiglykolsäureester. *Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft*. 1910;43(1):901-906. doi:10.1002/cber.191004301153
46. Hinsberg O. Über Thiophen- und Furan-Derivate. *Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft*. 1912;45(2):2413-2418. doi:10.1002/cber.191204502134
47. Zong K, Madrigal L, Reynolds J. 3, 4-Alkylendioxy ring formation via double Mitsunobu reactions: an efficient route for the synthesis of 3, 4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and 3, 4-. *Chem Commun*. Published online 2002:2498-2499. doi:10.1039/b205907j
48. Xu Z, Kang JH, Wang F, et al. Synthesis of large ring 3,4-alkylendioxythiophenes (ADOT) derivatives via Mitsunobu reaction. *Tetrahedron Lett*. 2011;52(22):2823-2825. doi:10.1016/j.tetlet.2011.03.062
49. Caras-Quintero D, Bauerle P. Efficient synthesis of 3, 4-ethylenedioxythiophenes (EDOT) by Mitsunobu reaction. *Chem Commun*. Published online 2002:2690-2691. doi:10.1039/B207640C
50. Tsunoda T, Yamamiya Y, Kawamura Y, Itô S. Mitsunobu acylation of sterically congested secondary alcohols by N,N,N',N'-tetramethylazodicarboxamide-tributylphosphine reagents. *Tetrahedron Lett*. 1995;36(14). doi:10.1016/0040-4039(95)00299-R
51. Frontana-Urbe BA, Heinze J. Efficient route for the synthesis of 3,4-cycloalkoxy-2,5-diethoxycarbonyl-thiophenes obtained with bulky alkyl dibromides using trialkylamines as base-solvent. *Tetrahedron Lett*. 2006;47(27):4635-4640. doi:10.1016/j.tetlet.2006.04.134
52. Ganin E V., Basok SS, Yavolovskii AA, Botoshansky MM, Fonari MS. From chains to ladders in co-crystals with 2,3-thiophene-15-crown-5, 2,3-naphtho-15-crown-5, and bis-(18-crown-6)-stilbene constructed by weak hydrogen bonding. *CrystEngComm*. 2011;13(2):674-683. doi:10.1039/c005284c
53. Dávila A. Aportaciones hacia la síntesis del duren-tetraoxiditiofeno (DTODT) como monómero en la electrosíntesis de polímeros conductores. [Tesis]. Published online 2022.
54. Zhao J, Gou X, Hua C, Wang L. A facile synthesis of 3,4-dialkoxythiophenes through decarboxylation catalyzed by metal phthalocyanines. *Chinese J Catal*. 2012;33(7-8):1262-1265. doi:10.1016/S1872-2067(11)60419-1
55. Cisneros-Pérez PA, Martínez-Otero D, Cuevas-Yáñez E, Uribe-Frontana BA. Diprotodecarboxylation reactions of 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylic acids mediated by AG2CO3 and microwaves. *Synth Commun*. 2014;44(2):222-230. doi:10.1080/00397911.2013.800212
56. Kraakman P a., Klaassen DBM, Mutsaers CMJ, de Leeuw DM, Bongaerts PFG. Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators. *Synth Met*. 1994;66(3):263-273. doi:10.1016/0379-6779(94)90076-0

57. Winther-Jensen B, West K. Vapor-phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene: A route to highly conducting polymer surface layers. *Macromolecules*. 2004;37(12):4538-4543. doi:10.1021/ma049864l
58. Jiang C, Chen G, Wang X. High-conversion synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) by chemical oxidative polymerization. *Synth Met*. 2012;162(21-22):1968-1971. doi:10.1016/j.synthmet.2012.09.008
59. Zhang S, Zhang W, Zhang G, et al. p-Toluenesulfonic acid catalytic polymerization of EDOT without oxidants. *Mater Lett*. 2018;222:105-108. doi:10.1016/j.matlet.2018.03.135
60. Sadekar AG, Mohite D, Mulik S, Chandrasekaran N, Sotiriou-Leventis C, Leventis N. Robust PEDOT films by covalent bonding to substrates using in tandem sol-gel, surface initiated free-radical and redox polymerization. *J Mater Chem*. 2012;22(1):100-108. doi:10.1039/c1jm12563j
61. Thompson BC, Kim YG, McCarley TD, Reynolds JR. Soluble narrow band gap and blue propylenedioxythiophene-cyanovinylene polymers as multifunctional materials for photovoltaic and electrochromic applications. *J Am Chem Soc*. 2006;128(39):12714-12725. doi:10.1021/ja061274a
62. Gulprasertrat N, Chapromma J, Aree T, Sritana-Anant Y. Synthesis of functionalizable derivatives of 3,4-ethylenedioxythiophene and their solid-state polymerizations. *J Appl Polym Sci*. 2015;132(28):1-7. doi:10.1002/app.42233
63. Ponder JF, Schmatz B, Hernandez JL, Reynolds JR. Soluble phenylenedioxythiophene copolymers: Via direct (hetero)arylation polymerization: A revived monomer for organic electronics. *J Mater Chem C*. 2018;6(5):1064-1070. doi:10.1039/c7tc05293f
64. Groenendaal L, Zotti G, Aubert PH, Waybright SM, Reynolds JR. Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives. *Adv Mater*. 2003;15(11):855-879. doi:10.1002/adma.200300376
65. Heinze J, Frontana-Urbe BA, Ludwigs S. Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts. *Chem Rev*. 2010;110(8):4724-4771. doi:10.1021/cr900226k
66. Genies EM, Bidan G, Diaz AF. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *J Electroanal Chem*. 1983;149(1-2). doi:10.1016/S0022-0728(83)80561-0
67. Meerholz K, Heinze J. Electrochemical solution and solid-state investigations on conjugated oligomers and polymers of the α -thiophene and the p-phenylene series. *Electrochim Acta*. 1996;41(11-12):1839-1854. doi:10.1016/0013-4686(95)00503-X
68. Bufon CCB, Vollmer J, Heinzl T, Espindola P, John H, Heinze J. Relationship between chain length, disorder, and resistivity in polypyrrole films. *J Phys Chem B*. 2005;109(41):19191-19199. doi:10.1021/jp053516j
69. Ruiz V, Colina Á, Heras A, López-Palacios J, Seeber R. Bidimensional spectroelectrochemistry applied to the electrosynthesis and characterization of conducting polymers: Study of poly[4,4'-bis(butylthio)-2,2'-bithiophene]. *Helv Chim Acta*. 2001;84(12):3628-3642. doi:10.1002/1522-2675(20011219)84:12<3628::AID-HLCA3628>3.0.CO;2-0
70. Kokkinidis G, Papoutsis A, Poullos I. Electropolymerization of 2-hydroxy-3-aminophenazine (HAPh): properties of pHAPh films and kinetics of oxidation and incorporation of

- dihydroxybenzenes at Pt/pHAPh electrodes. *J Electroanal Chem.* 1994;379(1-2):379-387. doi:10.1016/0022-0728(94)87161-2
71. Heinze J, Rasche A, Pagels M, Geschke B. On the origin of the so-called nucleation loop during electropolymerization of conducting polymers. *J Phys Chem B.* 2007;111(5):989-997. doi:10.1021/jp066413p
 72. Ibanez JG, Rincón ME, Gutierrez-Granados S, Chahma M, Jaramillo-Quintero OA, Frontana-Urbe BA. Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical-Chiral Sensors. *Chem Rev.* 2018;118(9):4731-4816. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00482
 73. Meerholz K, Heinze J. Influence of chain length and defects on the electrical conductivity of conducting polymers. *Synth Met.* 1993;57(2-3):5040-5045. doi:10.1016/0379-6779(93)90859-U
 74. Hillman AR, Mallen EF, Hamnett A. Comparison of visible transmission spectroscopic and ellipsometric data obtained during the deposition of thin films on electrodes. *J Electroanal Chem.* 1988;244(1-2). doi:10.1016/0022-0728(88)80120-7
 75. Smie A, Heinze J. Reversible Dimerization of Diphenylpolyene Radical Cations: An Alternative to the Bipolaron Model. *Angew Chemie (International Ed English).* 1997;36(4). doi:10.1002/anie.199703631
 76. Kvarnström C, Bilger R, Ivaska A, Heinze J. An electrochemical quartz crystal microbalance study on polymerization of oligo-p-phenylenes. *Electrochim Acta.* 1998;43(3-4). doi:10.1016/S0013-4686(97)00069-8
 77. Poverenov E, Li M, Bitler A, Bendikov M. Major effect of electropolymerization solvent on morphology and electrochromic properties of PEDOT films. *Chem Mater.* 2010;22(13). doi:10.1021/cm100561d
 78. Mishra AK. Conducting Polymers: Concepts and Applications. *J At Mol Condens Nano Phys.* 2018;5(2):159-193. doi:10.26713/jamcnp.v5i2.842
 79. Roncali J. Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. *Chem Rev.* 1997;97(1). doi:10.1021/cr950257t
 80. Salinas G, Frontana-Urbe BA. Analysis of Conjugated Polymers Conductivity by in situ Electrochemical-Conductance Method. *ChemElectroChem.* 2019;6(16):4105-4117. doi:10.1002/celec.201801488
 81. Lisowska-Oleksiak A, Kupniewska A. Transport of alkali metal cations in poly(3,4-ethylenethiophene) films. In: *Solid State Ionics.* Vol 157. ; 2003. doi:10.1016/S0167-2738(02)00216-3
 82. Lisowska-Oleksiak A, Kazubowska K, Kupniewska A. Ionic transport of Li⁺ in polymer films consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(4-styrenesulphonate). *J Electroanal Chem.* 2001;501(1-2). doi:10.1016/S0022-0728(00)00480-0
 83. Vorotyntsev MA, Heinze J. Charging process in electron conducting polymers: Dimerization model. *Electrochim Acta.* 2001;46(20-21):3309-3324. doi:10.1016/S0013-4686(01)00623-5
 84. Otero TF, Abadías R. Poly(3-methylthiophene) oxidation under chemical control. Rate coefficients change with prepolarization potentials of reduction. *J Electroanal Chem.* 2007;610(1).

doi:10.1016/j.jelechem.2007.06.019

85. Li S, Xie L, Hou H, et al. Alternating voltage induced ordered anatase TiO₂ nanopores: An electrochemical investigation of sodium storage. *J Power Sources*. 2016;336:196-202. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.10.072
86. Wang J, Polleux J, Lim J, Dunn B. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *J Phys Chem C*. 2007;111(40). doi:10.1021/jp074464w
87. Li K, Zhang J, Lin D, et al. Author Correction: Evolution of the electrochemical interface in sodium ion batteries with ether electrolytes (Nature Communications, (2019), 10, 1, (725), 10.1038/s41467-019-08506-5). *Nat Commun*. 2019;10(1). doi:10.1038/s41467-019-09129-6
88. Salinas G, Del-Oso JA, Espinoza-Montero PJ, Heinze J, Frontana-Urbe BA. Electrochemical polymerization, characterization and in-situ conductivity studies of poly-3,4-ortho-xylendioxythiophene (PXDOT). *Synth Met*. 2018;245:135-143. doi:10.1016/j.synthmet.2018.08.020
89. Lindström H, Södergren S, Solbrand A, et al. Li⁺ ion insertion in TiO₂ (anatase). 2. Voltammetry on nanoporous films. *J Phys Chem B*. 1997;101(39). doi:10.1021/jp970490q
90. Rugar D, Hansma P. Atomic force microscopy. *Handb Adhes Second Ed*. 1990;(October):50-52. doi:10.1002/0470014229.ch1
91. Cappella B. *Mechanical Properties of Polymers Measured through AFM Force-Distance Curves*. Springer International Publishing Switzerland; 2016. doi:10.1007/978-3-319-29459-9
92. Hebbar RS, Isloor AM, Ismail AF. Contact Angle Measurements. In: *Membrane Characterization*. ; 2017:219-255. doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00012-7
93. Young T. An essay on the cohesion of fluids. *Philos Trans R Soc London*. 1832;1. doi:10.1098/rspl.1800.0095
94. Grundke K. Characterization of polymer surfaces by wetting and electrokinetic measurements - Contact angle, interfacial tension, zeta potential. In: *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*. ; 2008. doi:10.1007/978-3-540-73865-7_6
95. Marmur A, Volpe C Della, Siboni S, Amirfazli A, Drelich JW. Contact angles and wettability: Towards common and accurate terminology. *Surf Innov*. 2017;5(1). doi:10.1680/jsuin.17.00002
96. Cisneros P. Desarrollo de una reacción de protodescarboxilación aromática y su aplicación en la síntesis de tertiofenos 3,4-dialcoxisustituidos. [Tesis]. Published online 2014.
97. Williams DBG, Lawton M. Drying of organic solvents: Quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. *J Org Chem*. 2010;75(24). doi:10.1021/jo101589h
98. Palma A. Electrodepósitos de poli-3,4-etilendioxitiofeno (pedot) sobre electrodos transparentes de óxido de indio y estaño como ánodos en celdas fotovoltaicas orgánicas de heterounión en el bulto. [Tesis]. Published online 2013.
99. Swamy KCK, Kumar NNB, Balaraman E, Kumar KVPP. Mitsunobu and Related Reactions: Advances and Applications. *Chem Rev*. 2009;109(6). doi:10.1021/cr800278z
100. Cisneros-Pérez PA, Martínez-Otero D, Cuevas-Yáñez E, Uribe-Frontana BA.

- Diprotodecarboxylation reactions of 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylic acids mediated by Ag₂CO₃ and microwaves. *Synth Commun.* 2014;44(2):222-230. doi:10.1080/00397911.2013.800212
101. Zoski CG. *Handbook of Electrochemistry.*; 2007. doi:10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9
 102. Ue M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone. *J Electrochem Soc.* 1994;141(12). doi:10.1149/1.2059336
 103. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition.*; 2001.
 104. Heinze J, John H, Dietrich M, Tschuncky P. σ -"dimers" - Key intermediates and products during generation and redox switching of conjugated oligomers and polymers. *Synth Met.* 2001;119(1-3):49-52. doi:10.1016/S0379-6779(00)00676-7
 105. Lukkari J, Alanko M, Pitkänen V, Kleemola K, Kankare J. Photocurrent spectroscopic study of the initiation and growth of poly(3-methylthiophene) films on electrode surfaces with different adsorption properties. *J Phys Chem.* 1994;98(34). doi:10.1021/j100085a036
 106. Zhou M, Heinze J. Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: 1. Evidence for structural diversity of polypyrrole. *Electrochim Acta.* 1999;44(11). doi:10.1016/S0013-4686(98)00293-X
 107. Hammerich O, Speiser B. *Organic Electrochemistry, Fifth Edition: Revised and Expanded.*; 2015. doi:10.1201/b19122
 108. Sarac SS, Evans U, Serantoni M, Clohessy J, Cunnane VJ. Electrochemical and morphological study of the effect of polymerization conditions on poly(terthiophene). *Surf Coatings Technol.* 2004;182(1). doi:10.1016/j.surfcoat.2003.08.002
 109. Melato AI, Mendonça MH, Abrantes LM. Effect of the electropolymerisation conditions on the electrochemical, morphological and structural properties of PEDOT_h films. *J Solid State Electrochem.* 2009;13(3). doi:10.1007/s10008-008-0522-6
 110. Yadav P, Naqvi S, Patra A. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Effect of solvent and electrolyte on electrodeposition, optoelectronic and electrochromic properties. *RSC Adv.* 2020;10(21). doi:10.1039/d0ra01436b
 111. Villeret B, Nechtschein M. Memory effects in conducting polymers. *Phys Rev Lett.* 1989;63(12):1285-1287. doi:10.1103/PhysRevLett.63.1285
 112. Steed JW, Turner DR, Wallace K. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry: From Supramolecules to Nanotechnology.* Vol 1.; 2007.
 113. Salinas G, Villarroel Marquez A, Idir M, et al. Sodium-Ion Selectivity Study of a Crown-Ether-Functionalized PEDOT Analog. *ChemElectroChem.* 2020;7(13):2826-2830. doi:10.1002/celec.202000693
 114. Otero TF, Grande H, Rodríguez J. Role of conformational relaxation on the voltammetric behavior of polypyrrole. Experiments and mathematical model. *J Phys Chem B.* 1997;101(42). doi:10.1021/jp9714633
 115. Otero TF, Grande H, Rodríguez J. Conformational relaxation during polypyrrole oxidation: From

- experiment to theory. *Electrochim Acta*. 1996;41(11-12):1863-1869. doi:10.1016/0013-4686(96)86826-5
116. Odin C, Nechtschein M, Hapiot P. Kinetics of the charge-discharge process in conducting polymers: slow relaxation and hysteresis effects. Investigations on polyaniline by millimetric and ultramicroelectrodes. *Synth Met*. 1992;47(3):329-350. doi:10.1016/0379-6779(92)90373-Q
 117. Husain AAF, Hasan WZW, Shafie S, Hamidon MN, Pandey SS. A review of transparent solar photovoltaic technologies. *Renew Sustain Energy Rev*. 2018;94. doi:10.1016/j.rser.2018.06.031
 118. Fernández-Arteaga Y, Maldonado JL, Nicasio-Collazo J, et al. Solution processable graphene derivative used in a bilayer anode with conductive PEDOT:PSS on the non-fullerene PBDB-T:ITIC based organic solar cells. *Sol Energy*. 2021;225. doi:10.1016/j.solener.2021.07.049
 119. Gomes L, Branco A, Moreira T, Feliciano F, Pinheiro C, Costa C. Increasing the electrical conductivity of electrochromic PEDOT:PSS films - A comparative study. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2016;144. doi:10.1016/j.solmat.2015.10.001
 120. Bredas JL. Mind the gap! *Mater Horizons*. 2014;1(1). doi:10.1039/c3mh00098b
 121. Khlyabich PP, Burkhart B, Rudenko AE, Thompson BC. Optimization and simplification of polymer-fullerene solar cells through polymer and active layer design. *Polymer (Guildf)*. 2013;54(20). doi:10.1016/j.polymer.2013.07.053
 122. Yang X, Niu M, Bi P, Chen Z, Liu J, Hao X. Suppressing Thermally Induced Fullerene Aggregation in Organic Solar Cells by Employing Plastic Network. *J Phys Chem C*. 2018;122(18). doi:10.1021/acs.jpcc.8b02447
 123. Ho NT, Tien HN, Jang SJ, et al. Enhancement of recombination process using silver and graphene quantum dot embedded intermediate layer for efficient organic tandem cells. *Sci Rep*. 2016;6. doi:10.1038/srep30327
 124. Hu Z, Zhang J, Hao Z, Zhao Y. Influence of doped PEDOT:PSS on the performance of polymer solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2011;95(10). doi:10.1016/j.solmat.2011.04.040
 125. Amruth C, Szymański MZ, Łuszczynska B, Ulański J. Inkjet Printing of Super Yellow: Ink Formulation, Film Optimization, OLEDs Fabrication, and Transient Electroluminescence. *Sci Rep*. 2019;9(1). doi:10.1038/s41598-019-44824-w
 126. Stamm M. *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*.; 2008. doi:10.1007/978-3-540-73865-7
 127. Jung YC, Bhushan B. Contact angle, adhesion and friction properties of micro-and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. *Nanotechnology*. 2006;17(19). doi:10.1088/0957-4484/17/19/033
 128. Grande H, Otero TF. Conformational movements explain logarithmic relaxation in conducting polymers. *Electrochim Acta*. 1999;44(12):1893-1900. doi:10.1016/S0013-4686(98)00298-9
 129. Zhang Y, Chen L, Hu X, Zhang L, Chen Y. Low Work-function Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrene sulfonate) as Electron-transport Layer for High-efficient and Stable Polymer Solar Cells. *Sci Rep*. 2015;5. doi:10.1038/srep12839