



Universidad Nacional Autónoma de México
Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales

**Implicaciones de la termopolimerización de diinos
conjugados en las propiedades químicas y
optoelectrónicas de perovskitas bidimensionales**

Tesis para optar por el grado de:

Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

M. en C. Priscila Ivette Román Román

Tutor Principal:

Dr. Diego Solís Ibarra

Instituto de Investigaciones en Materiales

Comité Tutor:

Dr. Marcos Hernández Rodríguez

Instituto de Química

Dr. Juan Carlos Huitrón

Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad Universitaria, CDMX, Noviembre, 2022



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.

Dedicatoria

A mis padres y hermanos, que a pesar de los
obstáculos siempre me han apoyado
incondicionalmente.

A mis amigos que me acompañaron a lo largo de este
difícil camino y no dejaron que me rindiera en ningún
momento, sin ellos esto no hubiera sido posible.

Agradecimientos

Al finalizar un trabajo lleno de dificultades como es el desarrollo de una tesis, es inevitable que te asalte un muy humano egocentrismo que te lleva a concentrar la mayor parte del mérito en el aporte que uno ha realizado. Sin embargo, el análisis objetivo te muestra inmediatamente que la realización de tu trabajo no hubiese sido posible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para llegar a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justo y agradecer a todas aquellas personas e instituciones que tuvieron un aporte en esta tesis.

Financiamiento otorgado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) y el CONACYT proyectos IA203116/27 y CB-A1-S-8729 respectivamente.

Dr. Diego Solis Ibarra del Instituto de Materiales y Dr. Marcos Hernández Rodríguez del Instituto de Química por su asesoría y apoyo a lo largo del desarrollo de este trabajo.

Dra. Carmen Ortiz Cervantes del Instituto de Química por su asesoría y apoyo a lo largo del desarrollo de este trabajo.

M. en C. Adriana Tejeda Cruz de del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), por asesoría y apoyo en la obtención de difractogramas de RX.

QFB. Eriseth Reyes Morales del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por la realización de la caracterización mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Alejandro Pompa, del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por el apoyo brindado en el soporte técnico computacional.

Miguel Canseco y Gerardo Cedillo del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por su asesoría técnica en IR, RMN, UV-VIS.

M. en C. Ana Karla Bobadilla Valencia del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por el apoyo brindado del departamento de Materia Condensada y Criogenia.

M. en C. Salvador López Morales del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por el apoyo brindado en la caracterización de Materiales por Cromatografía.

A mis compañeros del Laboratorio Dulce Zugasti, Gerardo Hernández, Carina Pareja por sus consejos, enseñanzas y compañía a lo largo de este proceso.

Índice

Introducción	8
Antecedentes	10
Hipótesis	18
Objetivos	19
Resultados	20
Síntesis de los ligantes orgánicos	20
Síntesis del ligante de 3,5-decadiinilamina (DDA).....	20
Heteroacoplamiento de Eglinton.....	22
Síntesis de 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA)	24
Desprotección.....	24
Síntesis de Perovskitas Híbridas 2D	27
Perovskitas de Bromo.....	27
Análisis térmico de DSC	27
Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	28
Espectroscopia de absorción UV-vis.....	29
Perovskitas de Yodo.....	30
Análisis térmico de DSC	30
Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	31
Espectroscopia de absorción UV-vis	32
Polimerización topoquímica	33
Análisis de fragmento orgánicos polimerizados por cromatografía de permeación.....	35
Rendimiento de polimerización.....	36

Índice

Hidrofobicidad.....	37
Análisis de estabilidad.....	38
Conductividad en monocristal.....	39
Difracción de monocristal [DDA] ₂ PbBr ₄	40
Simulación de rayos X de polvos.....	41
Análisis de conductividad	42
Difracción de monocristal [FDA] ₂ PbI ₄	44
Simulación de rayos X de polvos.....	44
Análisis de conductividad	46
Cuantificación de portadores libres.....	47
Conclusiones.....	49
Sección Experimental.....	51
Técnicas de Caracterización.....	51
Espectroscopia de Infrarrojo.....	51
Espectroscopia de resonancia magnética (RMN).....	51
Espectrometría de masas.....	51
Cromatografía de permeación en gel de exclusión por tamaño de alto rendimiento.....	51
Calorimetría y Termogravimetría.....	52
Difracción de rayos X	52
Espectroscopia de UV visible.....	53
Consideraciones Generales.....	53
Síntesis de N-(3-butilil) ftalimida	55

Índice

Síntesis de 3,5-decadiinilamina (DDA)	56
Síntesis de 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA)	57
Síntesis de perovskitas	59
Perovskita de Bromo [DDA] ₂ PbBr ₄	59
Perovskita de Yodo [DDA] ₂ PbI ₄	60
Perovskita de Bromo [FDA] ₂ PbBr ₄	60
Perovskita de Yodo [FDA] ₂ PbI ₄	61
Tratamientos térmico post-sintéticos	61
Polimerización en estado sólido	62
Cromatografía de permeación.....	63
Rendimiento	63
Polimerización.....	64
Hidrofobicidad.....	64
Estudios de estabilidad	65
Conductividad en monocristal	65
Resonancia paramagnética de electrones (EPR)	66
Referencias	67
Anexos	71

Resumen

Las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas bidimensionales (2D) se han convertido rápidamente en una alternativa atractiva a las perovskitas tridimensionales (3D) como materiales absorbentes para dispositivos fotovoltaicos debido a su mayor estabilidad, versatilidad y facilidad de procesamiento. Sin embargo, la naturaleza aislante de los cationes orgánicos necesarios hace que estos materiales tengan propiedades absorbentes y conductoras disminuidas en comparación con sus congéneres 3D, lo que se traduce en menores eficiencias del dispositivo. Una forma de eludir estos problemas es la integración de moléculas funcionales como poliacetilenos conjugados que ayuden a mitigar estas limitaciones, con el propósito de obtener un material con características de estabilidad, facilidad de polimerización y conductividad mejoradas en comparación con los materiales ya reportados.

En un trabajo publicado con anterioridad, se demostró que la incorporación de diinos conjugados en este tipo de perovskitas y el posterior tratamiento térmico, da como resultado la formación de materiales que incluyen poliacetilenos en su estructura, con propiedades optoelectrónicas mejoradas en comparación con sus análogas sin tratamiento. Derivado de lo anterior, se propuso la incorporación de moléculas orgánicas altamente conjugadas en perovskitas híbridas 2D mediante la termo-polimerización postsintética de diinos.

Es así que el objetivo principal en este trabajo fue la obtención de perovskitas con compuestos polimerizables, que dieron como resultado materiales resistentes a condiciones ambientales, con anchos de banda prohibida más pequeños, en comparación con los materiales sin tratar, y por lo tanto con características más adecuadas para su uso en dispositivos fotovoltaicos. Dichas propiedades fueron moduladas con el tipo de ligante orgánico y halógeno que conformaron la estructura, lo que permitió la obtención de materiales con diversas cualidades y funcionalidades, facilitando el camino a la construcción de dispositivos optoelectrónicos con mayores eficiencias de conversión y resistencia a condiciones ambientales.

La confirmación de las características ya mencionadas se realizó con el estudio de los materiales obtenidos antes y después del tratamiento térmico. Se comprobó por medio de resonancia magnética nuclear (RMN) que el proceso de formación de polímeros se lleva a cabo dentro de la perovskita, los resultados obtenidos por UV-visible, conductividad y análisis de estabilidad, demostraron que los materiales propuestos en este trabajo son bastante prometedores para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, debido a que estos compuestos expresan gran reducción de la banda prohibida, buena estabilidad frente a condiciones ambientales y una conductividad mejorada hasta dos órdenes de magnitud en comparación con el material sin tratamiento térmico.

Introducción

La necesidad de aprovechar de manera eficiente y económica las fuentes de energías renovables ha impulsado la investigación de diversas tecnologías y materiales con este objetivo. A medida que la demanda energética mundial continúa en ascenso, se pronostica que la participación de la energía solar continuará por el mismo camino. Un ejemplo de ello son las celdas solares, las cuales tienen el potencial para contribuir significativamente la demanda energética en los próximos años. ^[1,2] Por lo tanto, la búsqueda y surgimiento de nuevas y más eficientes tecnologías para el aprovechamiento de la energía solar se han ido incrementando.

En la actualidad, la mayoría de los paneles solares comerciales están hechos a base de silicio, lo cual representa costos elevados de producción, debido a que su procesamiento requiere de grandes cantidades de energía, lo cual genera un impacto ambiental y económico directo. Es por esto por lo que el desarrollo de nuevos materiales más económicos y eficientes representa un área de mucho interés. Dentro de estos materiales, las perovskitas de haluro han llamado la atención mundial gracias a su gran versatilidad, facilidad de procesamiento y buena eficiencia de conversión energética. ^[3] Los dispositivos fotovoltaicos construidos con estos materiales que han dado mejores resultados son aquellos que tienen una estructura 3D como MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Sin embargo, estos dispositivos presentan algunos inconvenientes de toxicidad y estabilidad frente a condiciones ambientales, debido a la naturaleza higroscópica de los precursores orgánicos que comprometen el funcionamiento del dispositivo a largo plazo. ^[4,5]

Una de las propuestas para solucionar los problemas de estabilidad es emplear las perovskitas en estructura 2D, ya que la naturaleza hidrofóbica que ofrecen las moléculas orgánicas permite que los dispositivos obtenidos con estos materiales resistan con mayor eficacia las condiciones ambientales, en comparación con los dispositivos elaborados con perovskitas 3D. No obstante, al introducir moléculas de mayor tamaño las capas inorgánicas se separan, dando como resultado una disminución considerable en la conductividad de estos, por lo que la segunda propuesta para solucionar este problema es acoplar fragmentos orgánicos que generen polímeros conductores con un simple tratamiento postsintético, lo que nos permite abrir la posibilidad de incorporar una gran variedad de ligantes orgánicos. ^[6]

Introducción

La finalidad de la obtención de estructuras con este tipo de compuestos orgánicos es entender que factores afectan y promueven la polimerización de la parte orgánica dentro de la perovskita y a su vez, obtener materiales con características mejoradas de estabilidad frente a factores ambientales en comparación con los compuestos ya reportados. Sabiendo que dichas propiedades están directamente relacionadas con el tipo de ligante orgánico y el halógeno que conforman la estructura, modificando estos parámetros será posible la obtención de materiales con diversas cualidades y funcionalidades, facilitando la construcción de dispositivos optoelectrónicos con mayores eficiencias de conversión y resistencia a condiciones ambientales.

En un trabajo publicado con anterioridad, se demostró que la incorporación de diinos conjugados en estas perovskitas y el posterior tratamiento térmico da como resultado la formación de materiales que incorporan polidiacetilenos en su estructura, con propiedades optoelectrónicas mejoradas en comparación con sus análogas sin polimerizar. Derivado de lo anterior, el presente trabajo pretende obtener nuevos materiales con características optoelectrónicas mejoradas para su aplicación en celdas solares. En particular se propone la incorporación de moléculas orgánicas altamente conjugadas en perovskitas híbridas 2D, seguido de un tratamiento térmico postsintético, con la finalidad de promover la polimerización de manera eficiente. Obteniendo materiales con mayor resistencia a condiciones ambientales, con un ancho de banda prohibida más pequeño y, por lo tanto, con características más adecuadas para su uso en dispositivos fotovoltaicos.

Antecedentes

La luz solar está compuesta por fotones de diferentes energías, correspondientes a las diferentes longitudes de onda del espectro solar. Cuando estos inciden sobre una celda fotovoltaica pueden ser reflejados, absorbidos o atravesados, si es absorbido su energía se transfiere a un electrón de un átomo de la celda, con esta nueva energía, el electrón podría ser capaz de escapar de su posición para formar parte de una corriente en un circuito eléctrico. [7]

En esencia, una celda solar consiste en un material semiconductor que absorbe fotones del espectro electromagnético cuando es expuesto a la luz solar. Esta exposición genera portadores de carga negativos (electrones) y positivos (huecos), provocando una diferencia de potencial eléctrico, lo cual da como resultado un flujo a través del material para cancelar dicho diferencial (Figura 1). La separación de los portadores se produce debido a gradientes electroquímicos establecidos por contactos selectivos de huecos y electrones adyacentes al material absorbente. [8,9]

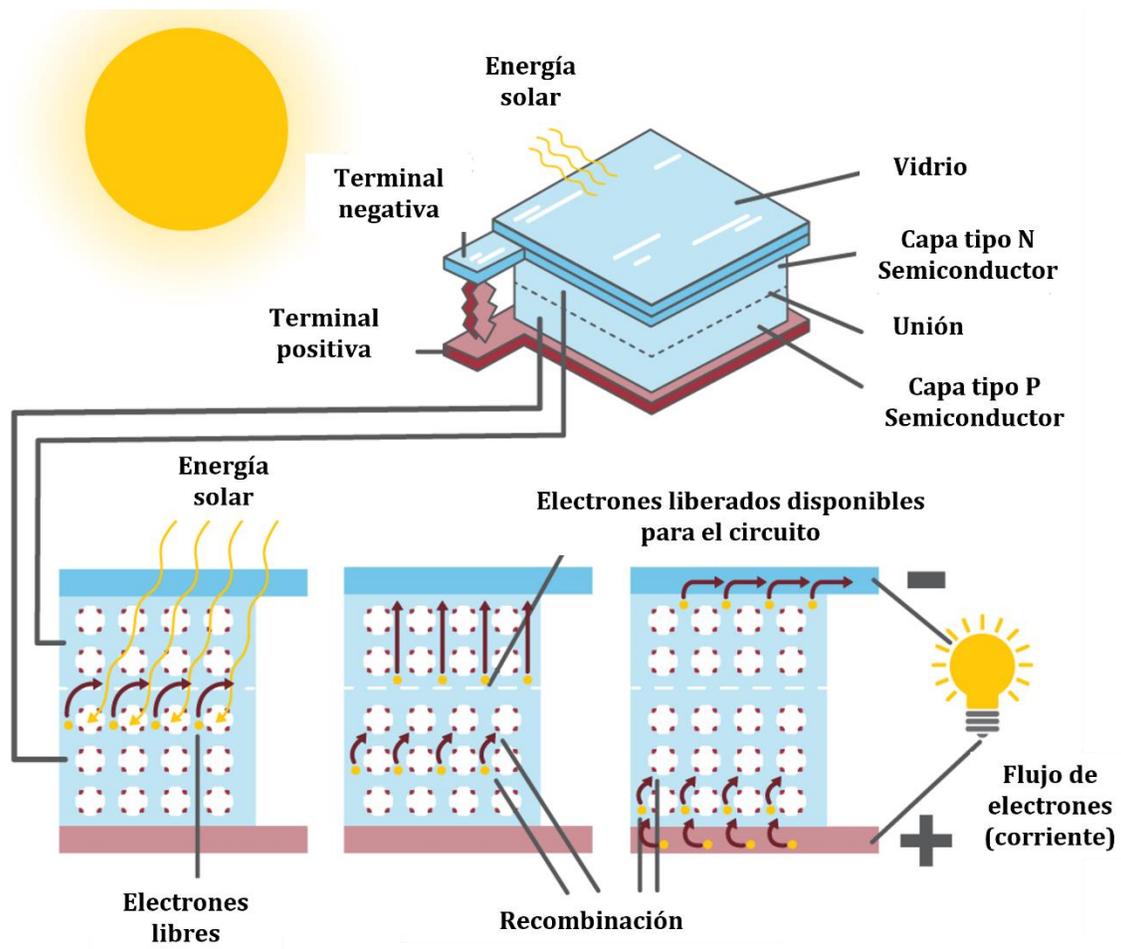


Figura 1. Flujo de electrones y huecos en una celda fotovoltaica.
<https://www.eia.gov/energyexplained/solar/photovoltaics-and-electricity.php>

Antecedentes

El propósito de los contactos selectivos es conducir preferentemente un tipo de portador mientras se bloquea el otro, es decir, cada portador se recolecta en electrodos metálicos opuestos (ánodo para huecos y cátodo para electrones), dado el caso que no se llegaran a recolectar dichos portadores, se produce una recombinación entre portadores de carga opuesta por diferentes mecanismos (radiativa, Shockley-Read-Hall y Auger), produciendo luz o calor, lo cual provoca una reducción del tiempo de vida del portador y el rendimiento de la celda solar. [7,10]

Aunque los semiconductores elementales han sido muy útiles para el desarrollo de la microelectrónica presentan, como gran inconveniente, una brecha prohibida indirecta que implica bajos coeficientes de absorción, así como una marcada tendencia a presentar fenómenos de recombinación no radiante. Por su parte, los semiconductores compuestos ofrecen las propiedades deseadas para aplicaciones optoelectrónicas y pueden ser sintetizados con relativa facilidad. Sin embargo, la producción de estos materiales es bastante costosa, por el equipamiento necesario para ser depositados y por el costo intrínseco de algunos elementos. [2] La próxima generación de celdas solares requiere de materiales y estructuras que combinen altas eficiencias a bajo costo. [11]

Los materiales más prometedores para estas últimas generaciones son los compuestos tipo perovskitas, debido a que este tipo de estructuras cristalinas poseen excelentes propiedades como separación de banda ajustable, alta tolerancia a defectos, alto coeficiente de absorción, amplio espectro de absorción, alta movilidad del portadores de carga, largas longitudes de difusión de carga, variabilidad en composición, facilidad de síntesis y de deposito en capas delgadas mediante procesos a temperaturas bajas. [10,12,13]

Las perovskitas de haluros metálicos se han convertido en una clase de materiales semiconductores con propiedades únicas, que nos permiten una amplia gama de aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas, como diodos emisores de luz y láseres. La fórmula general de estos compuestos es ABX_3 , donde A puede un catión metálico u orgánico, B típicamente es un catión metálico y X un anión (halogenuro, oxígenuro, sulfuro, etc.). Este tipo de estructuras pueden estar constituidas por una gran variedad de cationes y aniones (metálicos y orgánicos) y son consideradas como estructuras cristalinas de una perovskita, las cuales, consisten en una red tridimensional de octaedros que comparten esquinas $[BX_6]$ con un catión coordinado 12 veces que ocupa el sitio en el medio del cubo rodeado de 8 octaedros (Figura 2). [12,14]

Antecedentes

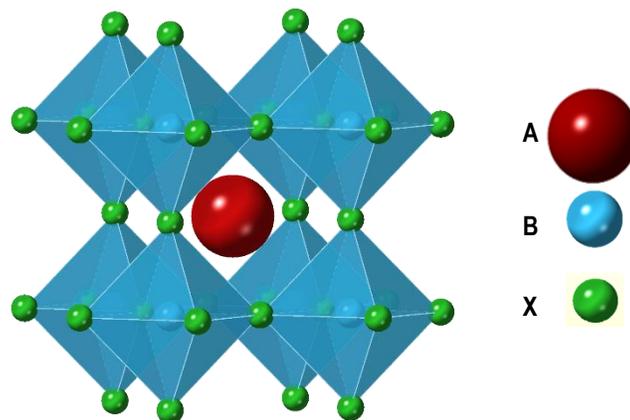


Figura 2. Representación gráfica de una estructura tipo perovskita, donde A y B son catión orgánico o metálico y X es un anión (halógeno, oxígeno, sulfuro).

La estructura de perovskita es capaz de adaptarse a un enorme número de combinaciones de cationes A^{n+} y B^{m+} mediante distorsiones tanto en la orientación de la red de octaedros como dentro de los mismos. [15] En particular, el catión A debe ser lo suficientemente pequeño para caber dentro de los vacíos de las unidades octaédricas para preservar la integridad estructural de la red 3D. Las dimensiones máximas para estos cationes están determinadas empíricamente por el denominado factor de tolerancia de Goldschmidt que limita el radio del catión. Por lo tanto, solo unos pocos cationes tienen las dimensiones adecuadas para insertarse en la estructura y formar una red 3D estable. [16]

Las perovskitas de haluro 3D tienen propiedades eléctricas y ópticas excepcionales, lo que ha permitido su uso generalizado como capa activa en dispositivos optoelectrónicos, principalmente en dispositivos fotovoltaicos. Una de las composiciones más utilizadas para la construcción de celdas fotovoltaicas, son de haluros de plomo (PbX_3) y metilamonio (MA). Este tipo de estructuras son denominadas perovskitas híbridas, debido a que combinan compuestos inorgánicos y orgánicos dentro de la misma red cristalina. El rendimiento de las celdas solares de estos materiales ha aumentado a un ritmo increíble, alcanzando eficiencias de conversión de energía comparables a las de muchas tecnologías establecidas. Sin embargo, uno de los principales desafíos para los dispositivos hechos de $MAPbX_3$ es la inestabilidad inherente de los materiales hacia la humedad, el aire y el calor. [12,16]

Un medio explorado para mejorar la estabilidad es reemplazar MA con formamidinio (FA), o bien una mezcla de ambos cationes. Otra ruta estudiada se basa en los materiales bidimensionales (2D) homólogos, donde las láminas de los octaedros de perovskita están separadas por capas de compuestos orgánicos más grandes. En relación con las perovskitas híbridas 3D, las perovskitas híbridas de baja dimensión, han demostrado una mayor estabilidad a la

Antecedentes

humedad y a la temperatura, lo que ofrece nuevos enfoques para estabilizar los dispositivos fotovoltaicos basados en estos materiales, a pesar de tener propiedades menos ideales para la generación de energía eléctrica. [12,16]

Las perovskitas híbridas 2D, o en capas, son una familia de materiales vasta, que permiten una mayor diversidad de composiciones, lo que permite un ajuste fino de sus propiedades optoelectrónicas a través de los cambios de composición. Esto puede verse como la reducción dimensional de la red de perovskita 3D, con la fórmula general $(A')_m A_{n-1} B_n X_{3n+1}$, donde A' es un catión espaciador que puede ser monovalente ($m=2$) o divalente ($m=1$) que se intercala entre las hojas inorgánicas $A_{n-1} B_n X_{3n+1}$. El ancho de este catión está restringido aproximadamente al área de un cuadrado con un lado equivalente a la distancia $A-X-A$ y la longitud está prácticamente libre de restricciones; por lo tanto, las moléculas largas y estrechas se ven favorecidas sobre los cationes con un área transversal grande. (Figura 3). [16,17]

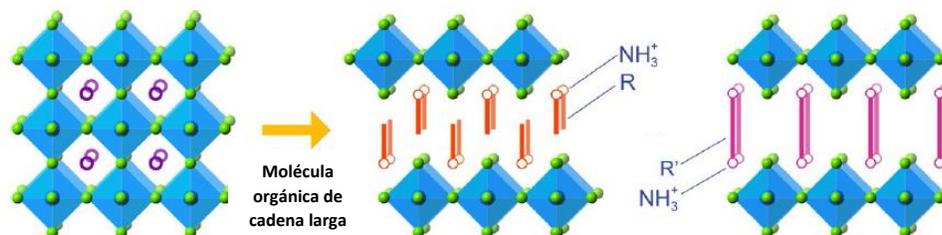


Figura 3. Estructuras cristalinas tipo perovskita híbrida 3D a estructura 2D, con cationes monovalentes y divalentes. [17]

Es importante señalar que la reducción dimensional tiene un impacto significativo sobre las propiedades físicas y químicas de los materiales. Por ejemplo, la banda prohibida de los compuestos aumenta típicamente a medida que disminuye la dimensionalidad de la estructura. En términos simples, esto puede ser racionalizado por el hecho de que la dimensionalidad de la estructura inorgánica se reduce al eliminar el metal, dando lugar a un incremento en las interacciones puramente iónicas entre el catión orgánico y el halogenuro. Es decir, la geometría de estos cationes, normalmente orgánicos, sintonizan la estructura electrónica de las perovskitas 2D a través de la tensión en el marco inorgánico, que depende de qué tan bien encaje la molécula orgánica en el espacio intersticial entre los octaedros inorgánicos. [18,19]

Los componentes orgánicos dentro de las estructuras de las perovskitas 2D introducen funcionalidades adicionales y flexibilidad estructural que no se pueden lograr en perovskitas puramente inorgánicas, lo que nos ofrece oportunidades sustanciales para ajustar y modular sus propiedades físicas mediante una fácil modificación química. En consecuencia, es posible modular la banda prohibida electrónica y la energía de unión entre un electrón y un hueco (excitón) del material formado, por lo tanto, esta propiedad se puede utilizar para modificar el comportamiento optoelectrónico y dirigir la aplicación hacia dispositivos fácilmente manipulables. Entre las propiedades directamente

Antecedentes

influenciadas por la parte orgánica del material se encuentra la solubilidad, la estabilidad térmica, hidrofobicidad y cristalinidad. Por el contrario, la parte inorgánica dictamina las propiedades ópticas y electrónicas de la perovskita, como el ancho de banda prohibida, el coeficiente de absorción y la masa efectiva del excitón, la cual se puede definir como la masa que parece tener una partícula cuando responde a fuerzas o a interacciones con otras partículas. [14,16-20]

Otra característica que define las propiedades de las perovskitas 2D es la orientación de las capas inorgánicas y la separación entre los cristales o fronteras de grano. La orientación conduce a una fuerte anisotropía óptica donde el momento dipolar de transición está polarizado dentro del marco inorgánico y la frontera de grano de los cristales de perovskita 2D facilitan la disociación de excitones en portadores libres. [19] Esta disociación se puede convertir fácilmente en un flujo de electrones y huecos que se recogen en los bordes de la perovskita, dando lugar a la corriente eléctrica, por lo tanto, estos materiales poseen cualidades apropiadas para la construcción de dispositivos fotovoltaicos. [17,21]

Estos materiales también se han utilizado para fabricar estructuras que combinan perovskitas 2D y 3D, las cuales poseen la fórmula general $(A')_2A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$, donde A' es un catión de cadena larga de alquilo o arilo de amonio y A es un catión orgánico pequeño como metilamonio o formamidinio. Cuando se utiliza un catión A' monovalente, la perovskita 2D se denomina fase Ruddlesden-Popper (RP), mientras que las formadas con cationes A' divalentes se denominan fase Dion-Jacobson (DJ)-2D. Este tipo de estructuras se pueden divisar como losas 2D cortadas a lo largo del plano cristalográfico ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ o $\langle 111 \rangle$) de una perovskita 3D (Figura 4). Cada losa o capa inorgánica se confina entre bicapas de cationes voluminosos de amonio. Estas capas consisten en octaedros de halogenuros metálicos que comparten esquinas y el número de capas apiladas se conoce como n . [14,17,22-24]

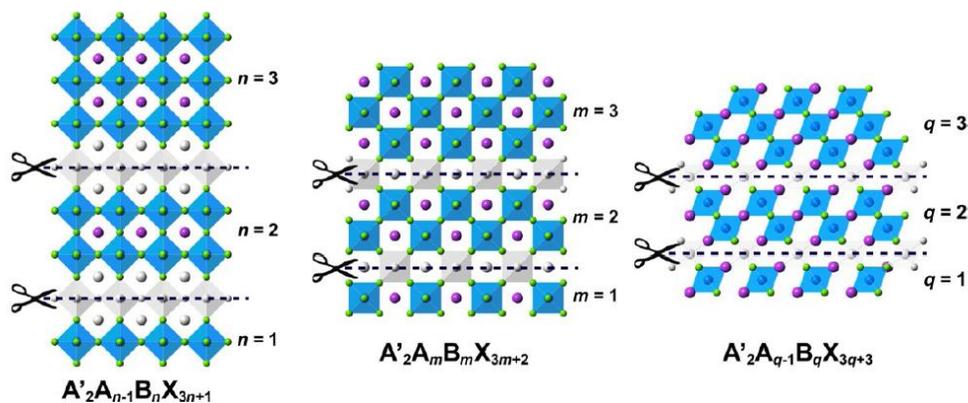


Figura 4. Cortes en los planos $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ [17]

Antecedentes

La estructura en capas de las perovskitas que ensamblan ambos materiales (orgánicos e inorgánicos), ofrece una mayor capacidad de sintonización en la banda prohibida, debido a que, con el aumento de n , las propiedades de las perovskitas 2D se aproximan a las de sus contrapartes 3D. A pesar de que la eficiencia y la estabilidad de los dispositivos se ve aumentada considerablemente, la síntesis de este tipo de perovskitas de fase pura con n superior a 1 no es trivial, debido a la compleja interacción de la termodinámica y la cinética entre fases con valores de n similares. Independientemente del tipo de capa, a medida que aumenta n , la estequiometría se acerca asintóticamente a la de una perovskita 3D y, por lo tanto, se hace más difícil obtener fases puras. [14,17,22–24]

Al mismo tiempo, la estabilidad de las perovskitas 2D también disminuye asintóticamente hacia la de las perovskitas 3D con un aumento de n . Para delinear y diferenciar las dos clases de materiales, especialmente para aplicaciones fotovoltaicas, las perovskitas 2D se han referido generalmente a sistemas de materiales en los que $n \leq 5$. [24] Cabe mencionar que las perovskitas 2D y las 3D poseen algunas propiedades similares, como su banda de valencia (BV), la energía y sus altos coeficientes de absorción, mientras que otras son drásticamente diferentes, como la movilidad del portador de carga y su versatilidad química (Tabla 1). [17]

Tabla 1. Comparación de propiedades de celdas solares de perovskitas 3D y 2D [17,23]

Propiedades	3D	2D
Eficiencia máxima (%)	25.7	19.8
Resistencia a la humedad	Baja	Alta
Versatilidad química	Limitada	Alta
Banda prohibida (eV)	1.9-3.2	1.9-3.8
Coefficiente de absorción (cm ⁻¹)	≈10 ³ -10 ⁵	≈10 ² -10 ⁵
Masa reducida del excitón (unidades de m ₀)	0.1-0.25	0.1
Movilidad de portador de carga (cm ² /Vs)	8-35	1-11
Energía de unión a excitones (eV)	<0.5	<50

El diseño estructural en capas único de las perovskitas 2D, las propiedades hidrofóbicas de los espaciadores orgánicos y la fuerza de Van der Waals que existe entre ellos, permite flexibilidad en la estructura y otorga materiales funcionales para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, a pesar de que se ha demostrado que las celdas solares de este tipo de perovskitas poseen mejor estabilidad, el problema del transporte de carga asociado principalmente con el espaciador de cationes orgánicos voluminosos sigue estando presente, por lo tanto la elección de cationes y haluros metálicos, las variaciones en el espesor de las capas de la perovskita e incluso el estrés externo son útiles para ajustar las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas 2D. [25–27]

Antecedentes

Los diferentes cationes espaciadores y las estructuras de construcción de los dispositivos son cruciales para lograr celdas solares de alto rendimiento junto con una estabilidad altamente mejorada. [25] Las estrategias para abordar los problemas que presentan los dispositivos fabricados con perovskitas 2D, incluyen controlar el crecimiento del material con una orientación vertical preferencial o mejorar el transporte fuera del plano con un nuevo diseño de separador orgánico, pero es difícil lograr simultáneamente un crecimiento epitaxial libre de defectos mientras se ajusta la composición química, el grosor de la capa y la estructura de banda de cada capa para lograr el rendimiento deseado. [33,34]

Se cree que los principios de la química orgánica podrían desempeñar un papel importante en el diseño de estructuras de pozos cuánticos híbridos de alta calidad con propiedades personalizadas. Tomando en cuenta la longitud del ancho total de enlace X-A-X de la red de perovskita, se pueden usar grupos estéricos más grandes, pero sin exceder el ancho de la estructura. [34] No obstante, también es importante mencionar que las perovskitas 2D tienden a tener capas inorgánicas en las que los octaedros están distorsionados. Esta distorsión proviene de las interacciones entre los haluros en el octaedro y los extremos de protones de los grupos funcionales de amonio presentes en algunos ligandos orgánicos. En consecuencia, las interacciones entre los ligandos orgánicos y los octaedros tienen un gran efecto en el grado de inclinación octaédrica, en las propiedades optoelectrónicas y el rendimiento del dispositivo. [24]

En consecuencia, es necesario tener en cuenta cómo la elección del ligante y las interacciones químicas que lo acompañan alteran los detalles estructurales en las perovskitas híbridas resultantes. [24] Además de que la incorporación de grandes grupos orgánicos conjugados en las perovskitas híbridas no es trivial, debido a que la gama de cationes orgánicos que se han integrado a la red cristalina sigue siendo limitada y todavía falta comprensión fundamental sobre cómo las estructuras orgánicas influyen en la morfología general y las propiedades de las perovskitas. [29]

En un trabajo realizado en el 2018 por Passarelli y colaboradores, se sugiere que los orbitales de los fragmentos orgánicos, particularmente aquellos que contienen anillos aromáticos, pueden contribuir a la estructura de bandas de la parte inorgánica. Demostraron que el carácter electrónico del catión orgánico afecta la conductividad fuera del plano. En general, encontraron que las perovskitas 2D que contienen cationes alifáticos tienen la conductividad más baja, seguidas de las perovskitas que contienen anillos aromáticos. [30]

En ese mismo año, Cheng *et al.*, encontraron que al reducir el confinamiento dieléctrico mediante el uso de un componente orgánico con una constante dieléctrica grande, la eficiencia de separación del portador se mejora en

Antecedentes

gran medida. Descubrieron que el efecto de confinamiento dieléctrico se puede ajustar significativamente mediante la inserción de diferentes moléculas orgánicas con constantes dieléctricas grandes entre las unidades inorgánicas, demostrando que en las perovskitas 2D de bajo contenido dieléctrico, la energía de unión al excitón es 20 veces menor que la de las perovskitas 2D de alto contenido dieléctrico. [31] Los resultados anteriores nos indican que el carácter electrónico de los fragmentos aromáticos dentro de los ligantes orgánicos, así como el valor de la constante dieléctrica de la molécula, pueden utilizarse para mejorar la conductividad, lo cual mejora la movilidad del portador de carga.

En un trabajo anterior se encontró que la incorporación de diinos conjugados y el posterior tratamiento térmico a temperaturas mayores a 150 °C, da como resultado la formación topoquímica de polidiacetilenos y una reducción del ancho de banda hasta 1.6 eV, y con ello la conductividad mejora hasta tres órdenes de magnitud, por lo que es posible obtener propiedades optoelectrónicas deseadas mediante el ajuste de la red inorgánica y la modificación postsintética del material (Figura 5). [30-32]

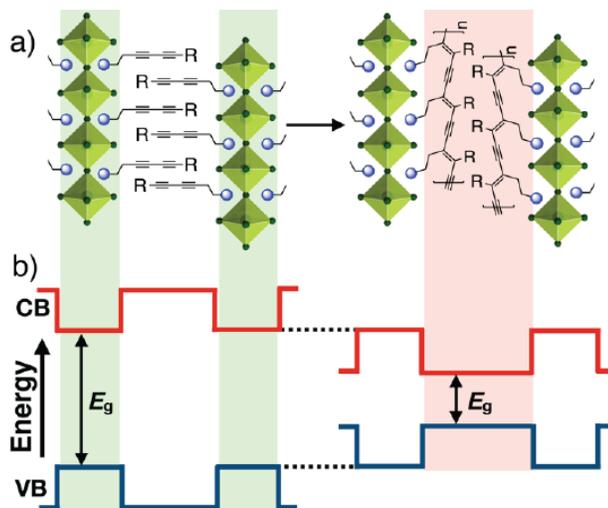


Figura 5. a) Representación esquemática de termopolimerización y b) estructura de pozos cuánticos antes y después del tratamiento térmico. [32]

Debido a la naturaleza aislante de los cationes orgánicos, las perovskitas 2D resultantes exhiben una estructura de banda de "pozo cuántico" con capas orgánicas aislantes que separan las capas inorgánicas eléctricamente activas y, por lo tanto, destruyen cualquier superposición orbital entre las capas inorgánicas adyacentes. Por esta razón han surgido nuevas investigaciones para desarrollar materiales en los que el ligante orgánico sea eléctricamente activo, por ejemplo, la incorporación de cationes orgánicos conjugados dentro de la estructura de la perovskita y la variabilidad de n de las capas inorgánicas, por lo que la probabilidad de mejorar las propiedades optoelectrónicas de los materiales aumentarán, en lugar de verse disminuidas debido al aislamiento electrónico que normalmente presentan en este tipo de materiales. [24,25]

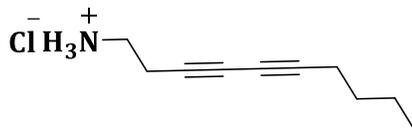
Hipótesis

La incorporación de moléculas orgánicas altamente conjugadas y polimerizables en la estructura de perovskitas híbridas, conformadas por grupos funcionales aromáticos y acetilénicos, nos permitirá obtener materiales con eficiencia de polimerización mayores en menos tiempo, lo que hará viable obtener perovskitas termopolimerizables y en consecuencia obtener un material con una conductividad y estabilidad mejorada.

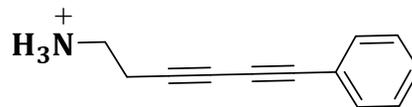
Objetivos

❖ General

- Incorporar los ligantes orgánicos 3,5-decadiinilamina (DDA) y 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA), para obtener materiales de perovskitas híbridas termopolimerizables con propiedades optoelectrónicas mejoradas.



3,5-decadiinilamina (DDA)



6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA)

❖ Particulares

- Sintetizar y caracterizar los ligantes DDA y FDA.
- Sintetizar y caracterizar las perovskitas de plomo de yodo y bromo que incorporen los ligantes DDA y FDA.
- Caracterizar las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales antes y después de los tratamientos postsintéticos.
- Seleccionar cuál de los ligantes da mejores resultados para incorporarlo en perovskitas 2DRP con $n > 1$.
- Determinar cuál o cuáles son los mejores candidatos para ser incorporados en celdas solares.

Resultados

Síntesis de los ligantes orgánicos

La selección y diseño de las moléculas orgánicas se realizó haciendo las consideraciones necesarias para la obtención de estructuras cristalinas lo suficientemente reactivas, y con alta tendencia a una polimerización en estado sólido. En particular, se buscaron compuestos con dos triples enlaces conjugados, debido a que se ha demostrado que este arreglo ofrece la posibilidad de generar polímeros conjugados dentro de la estructura, aumentando la probabilidad de mejorar las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales obtenidos.

De acuerdo con las características que deben cumplir los fragmentos orgánicos para que pueda ser incorporados en una estructura tipo perovskita bidimensional (descritas anteriormente), se eligieron diferentes moléculas orgánicas para trabajar. En específico, los dos compuestos seleccionados son el deca-3,5-diin-1-amina (DDA) y el de 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA). La síntesis de dos de los compuestos seleccionados se reporta en este trabajo.

♦ Síntesis del ligante de Deca-3,5-diin-1-amina (DDA)

La obtención de deca-3,5-diin-1-amina (DDA) se realizó en colaboración con el Dr. Josué Chávez Vázquez en el Instituto de Química. Esta síntesis se realizó en 4 pasos.

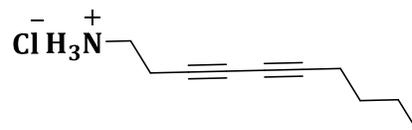


Figura 6. Deca-3,5-diin-1-amina (DDA)

1. Sustitución nucleofílica

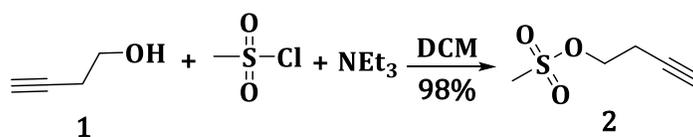


Figura 7. Formación de mesitato

2. Síntesis de Gabriel

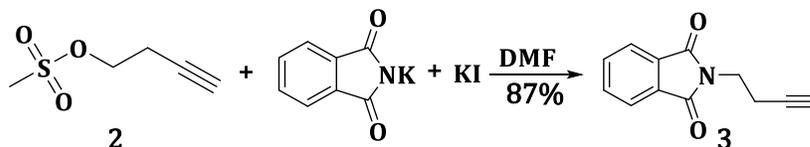


Figura 8. Formación de N-(3-butinil) ftalimida

Resultados

Los primeros dos pasos de la síntesis consistieron en la formación del mesilato del alcohol homopropargílico [2] y la formación de la ftalimida [3] del producto anterior. Estos compuestos se identificaron por medio de resonancia magnética nuclear (RMN). El espectro de resonancia de protón (^1H) y carbono (^{13}C) del compuesto [3] (*N*-(3-butinil) ftalimida) se observa en la Figura 9. En el espectro de resonancia de protón (^1H) (Figura 9a), podemos observar claramente las señales características del anillo aromático y alquino terminal ubicadas en 7.89 ppm y 1.2 ppm respectivamente, además de los dos metilenos como señales triples en 3.6 ppm y 2.4 ppm. En la Figura 9b, podemos observar el espectro de ^{13}C , donde las señales correspondientes a los carbonos aromáticos se encuentran entre 135 ppm a 120 ppm, 80.3 ppm y 70.3 ppm pertenecen a los carbonos *sp* del alquino y las que encontramos a campo bajo son las de los carbonos alifáticos de la molécula.

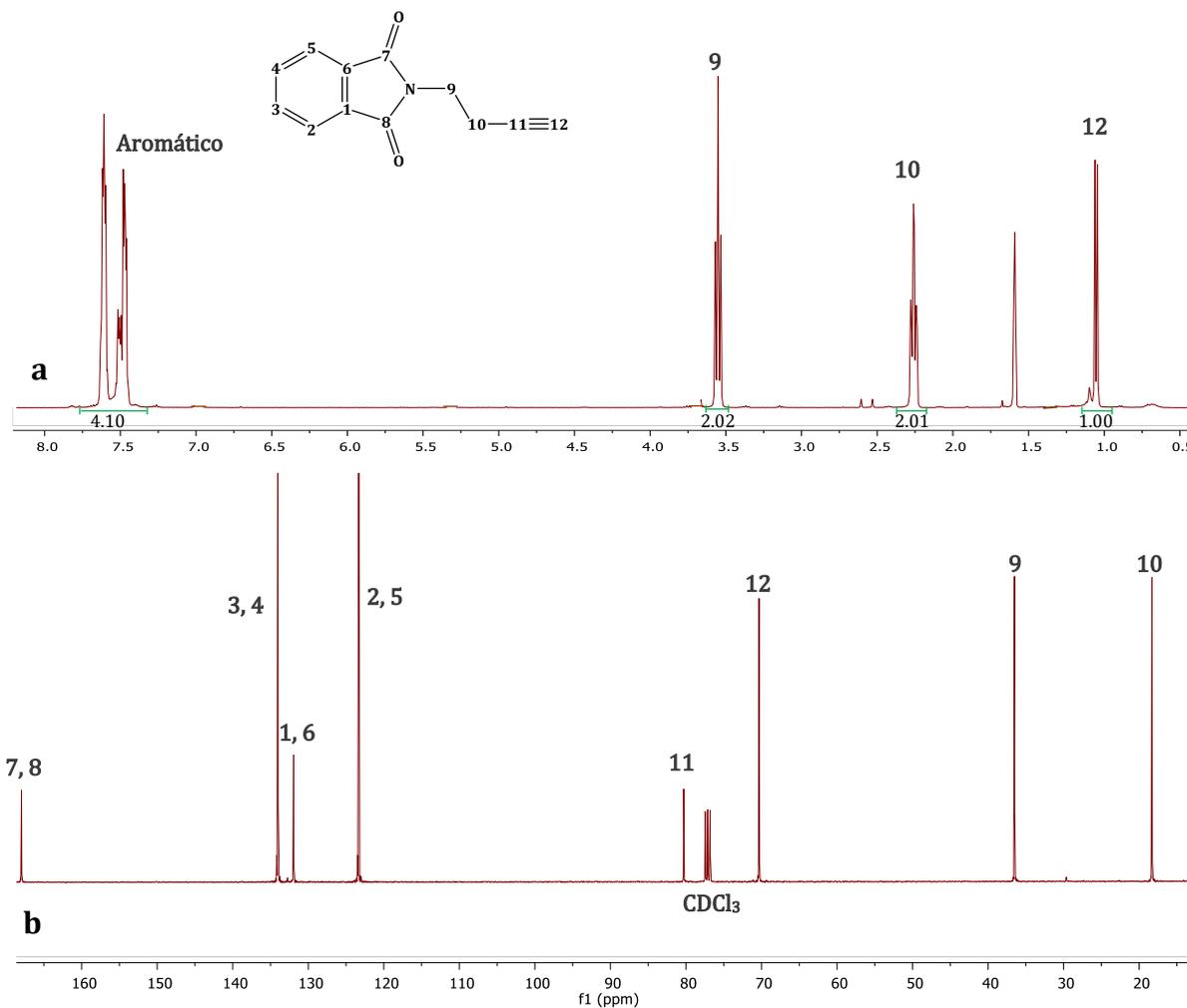


Figura 9. Espectros de RMN de *N*-(3-butinil) ftalimida en CDCl_3 a) ^1H y b) ^{13}C

Resultados

3. Heteroacoplamiento de Eglinton

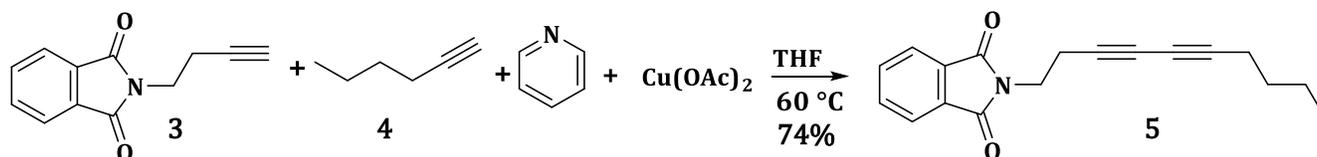


Figura 10. Reacción de heteroacoplamiento para la formación de DDA protegido

Los siguientes pasos para obtener el ligante DDA consisten en un acoplamiento y la remoción del grupo protector. La reacción de Eglinton es una modificación a la reacción de Glaser, en el cual se da un acoplamiento oxidativo de dos alquinos terminales, empleando una sal de cobre (II) como catalizador y una base relativamente débil, esta modificación ocurre con mayor rapidez ya que se lleva a cabo a temperaturas más altas y para garantizar un porcentaje alto del heteroacoplamiento se adicionan 5:1 equivalentes de los precursores [4] y [3] respectivamente.^[33] El espectro de resonancia obtenido (¹H y ¹³C) del compuesto [5] se puede observar en el anexo 1, donde las señales más características para esta molécula se encuentran en 7.8-7.7 ppm, que representan los grupos aromáticos en el espectro de protón, y los carbonos cuaternarios se son difíciles de ver, pero se observan en 70.3 ppm y 70.2 ppm en el espectro de ¹³C, de esta manera se confirma la obtención del ligante DDA protegido [5].

4. Desprotección y formación de clorhidrato

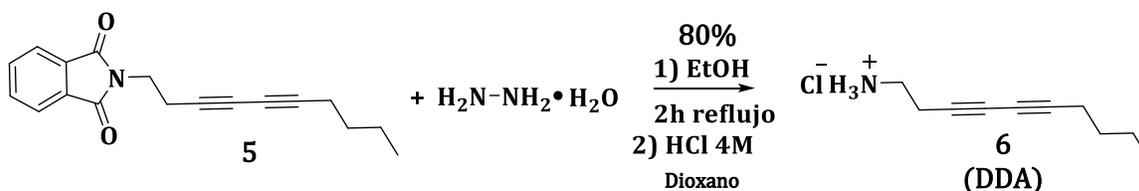


Figura 11. Reacción con hidrazina, para la eliminación de la ftalimida

Para la remoción del grupo protector se llevó a cabo una reacción de eliminación con hidrazina, seguida de la adición de ácido clorhídrico en dioxano para la formación del clorhidrato correspondiente [6] (Figura 11). La identificación de los productos obtenidos en las reacciones anteriores se realizó por medio de RMN (¹H y ¹³C) disolviendo el clorhidrato de deca-3,5-diin-1-amonio (DDA Cl) en metanol-d₄ los espectros los podemos observar en la Figura 12. En el espectro de protón (Figura 12a) observamos que las señales más representativas para este fragmento orgánico son el singulete en 4.87 ppm, el cual corresponde al grupo amino, los tripletes en 3.1 ppm, 2.7 ppm y 0.94 ppm, son de los CH₂ (1, 2) y CH₃ (10) respectivamente.

Resultados

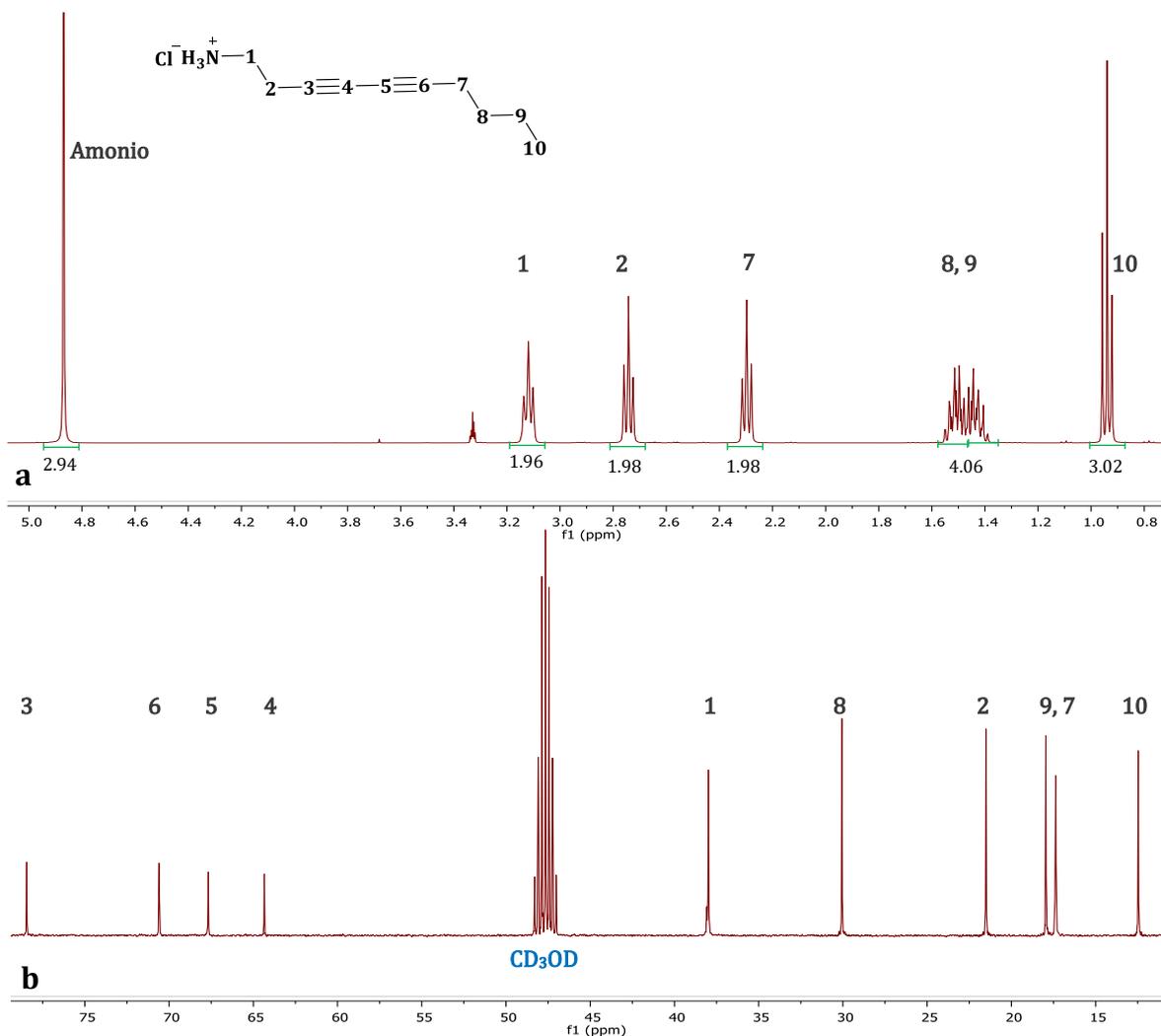


Figura 12. Espectros de RMN de clorhidrato de deca-3,5-diin-1-amina (DDA Cl) en CD₃OD a) ¹H (400MHz) y b) ¹³C (101 MHz)

La espectroscopía de RMN de ¹³C se muestra en la Figura 12b. Las señales de los carbonos *sp* que pertenecen al diino conjugado los podemos encontrar en 65 ppm a 75 ppm, el metileno del amonio en 38 ppm y las demás 5 señales alifáticas a menor desplazamiento químico. La espectrometría de masas para el compuesto protegido [5] mostró que el M+1 para el ligante protegido es de 280 m/z (Anexo 2) y para el clorhidrato [6] 150 m/z (Anexo 4), por lo que se puede comprobar que la desprotección de la amina para esta molécula se realizó exitosamente. Por otro lado, el espectro de infrarrojo (IR-ATR) (Anexo 3) de esta misma sal [6] mostró que la banda correspondiente a la vibración del triple enlace se observa en 2262 cm⁻¹ y la de N-H en 3100 - 2900 cm⁻¹, esta última se traslapa con las señales de las vibraciones C-H, lo cual da como resultado la forma característica de una sal cuaternaria de amonio.

Resultados

♦ Síntesis de 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA)

Para la síntesis de FDA se utilizó el mismo precursor de la molécula anterior, DDA, para la adición del grupo amino y uno de los triples enlaces. Este fragmento se acopló con fenilacetileno, con la finalidad de adicionar un anillo aromático a la estructura que aportara densidad electrónica al diino conjugado y facilitara la polimerización en estado sólido.

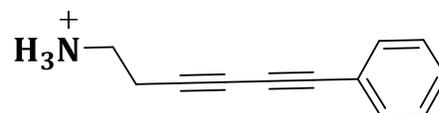


Figura 13. 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA)

Los pasos a seguir para la obtención de este ligante, fueron la formación de N-(3-butinil) ftalimida [3] (Figura 8), seguida de un heteroacoplamiento de Eglinton con acetato de cobre y piridina (Figura 14). La reacción de eliminación del grupo protector ftalimida se realizó con hidrazina a altas temperaturas (Figura 15) finalizando con la formación del clorhidrato, por medio de HCl en dioxano.

3. Formación del compuesto protegido

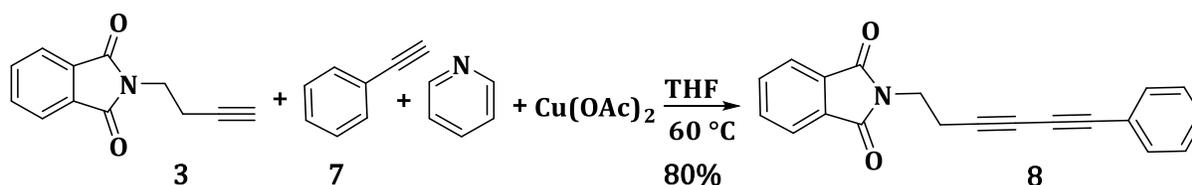


Figura 14. Reacción de heteroacoplamiento para la síntesis de FDA protegido

4. Desprotección

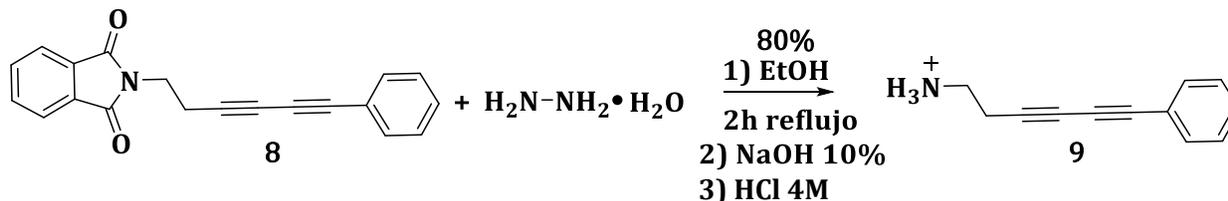


Figura 15. Obtención de clorhidrato de FDA

Los espectros de resonancia de ^1H y ^{13}C para el compuesto protegido con ftalimida [8] se muestran en el Anexo 6, donde las señales más representativas para esta molécula (Anexo 6a) se observa en 7.9-7.4 ppm para los fragmentos aromáticos, 3.8 ppm y 2.8 ppm para los CH_2 alifáticos que conforman el compuesto orgánico. En el Anexo 6b encontramos el APT del compuesto, donde se observa que los singuletes de los carbonos cuaternarios pertenecientes a los triples enlaces los podemos encontrar entre 82-67 ppm y las señales que corresponden al grupo ftalimida las observamos por encima de los 115 ppm. El análisis de masas (Anexo 7) nos muestra que el fragmento

Resultados

M+1 se encuentra en 300.1 m/z y la fórmula mínima calculada es $C_{20}H_{13}NO_2$, la cual coincide con la molécula propuesta, adicional a esto los grupos funcionales como los triples enlaces, amino y carbonilos se identificaron por medio de espectroscopía infrarroja (Anexo 5), donde observamos que las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces de dichos grupos las encontramos en 2240 ($C\equiv C$), 1714 ($C=O$) y 1388 ($C-N$), por lo que podemos corroborar que la síntesis de FDA protegido **[8]** se realizó exitosamente por medio de la síntesis de heteroacoplamiento de Eglinton.

La molécula **[8]** fue reportada por primera vez por Jiawang Liu en 2019, el método de síntesis realizado por el autor fue una carbonilación de alquinos selectiva catalizada por paladio, con una presión de 40 atm y una temperatura de 23°C en aproximadamente 20 h obteniendo un rendimiento de 35%.^[34] Si hacemos una comparación con la técnica reportada en este trabajo, el rendimiento obtenido para este compuesto fue de 72%, las condiciones de presión son ambientales y la temperatura de 60 °C en 18 horas. La comparativa anterior nos permite concluir que el método presentado en este trabajo es más eficiente en cuanto a rendimiento, facilidad de proceso, tiempo e inversión.

Una vez obtenido el compuesto **[8]** se realizó una reacción con hidrazina, para retirar el grupo ftalimida. Una vez obtenida la amina desprotegida, dependiendo de la perovskita que se deseara sintetizar se decidió utilizar la amina libre para el compuesto de yoduro y para el de bromuro se empleó el clorhidrato **[9]**. En el anexo 9 encontramos los espectros de resonancia para la molécula con la amina libre, donde observamos las señales correspondientes al anillo aromático en 7.5-7.3 ppm en el espectro de protón (1H) y 133-128 ppm en el espectro de carbono(^{13}C); para los CH_2 en 2.9 ppm, 2.54 ppm (1H), 40.9 ppm y 24.9 ppm (^{13}C). Por su parte, la Figura 16 presenta los espectros de resonancia para el clorhidrato de FDA **[9]**. En esta imagen observamos que las señales que aparecen en el espectro 1H (Figura 16a), son muy parecidas a las del compuesto protegido **[8]**, debido a que las señales de los anillos aromáticos se traslapan, por lo que el único cambio observable por este método es un singulete en 8.2 ppm, el cual corresponde al hidrógeno unido al nitrógeno. En la figura 16b vemos el espectro de ^{13}C APT, las señales para los carbonos sp de los triples enlaces se encuentran en la misma posición (82.5 ppm, 75.1 ppm, 74.1 ppm, 66.5 ppm) y las que pertenecen a los CH (135.1 ppm, 123.7 ppm) y cuaternarios (167.8 ppm, 132.0 ppm) del grupo ftalimida han desaparecido, lo que significa que la eliminación del grupo protector ftalimida se completó.

Resultados

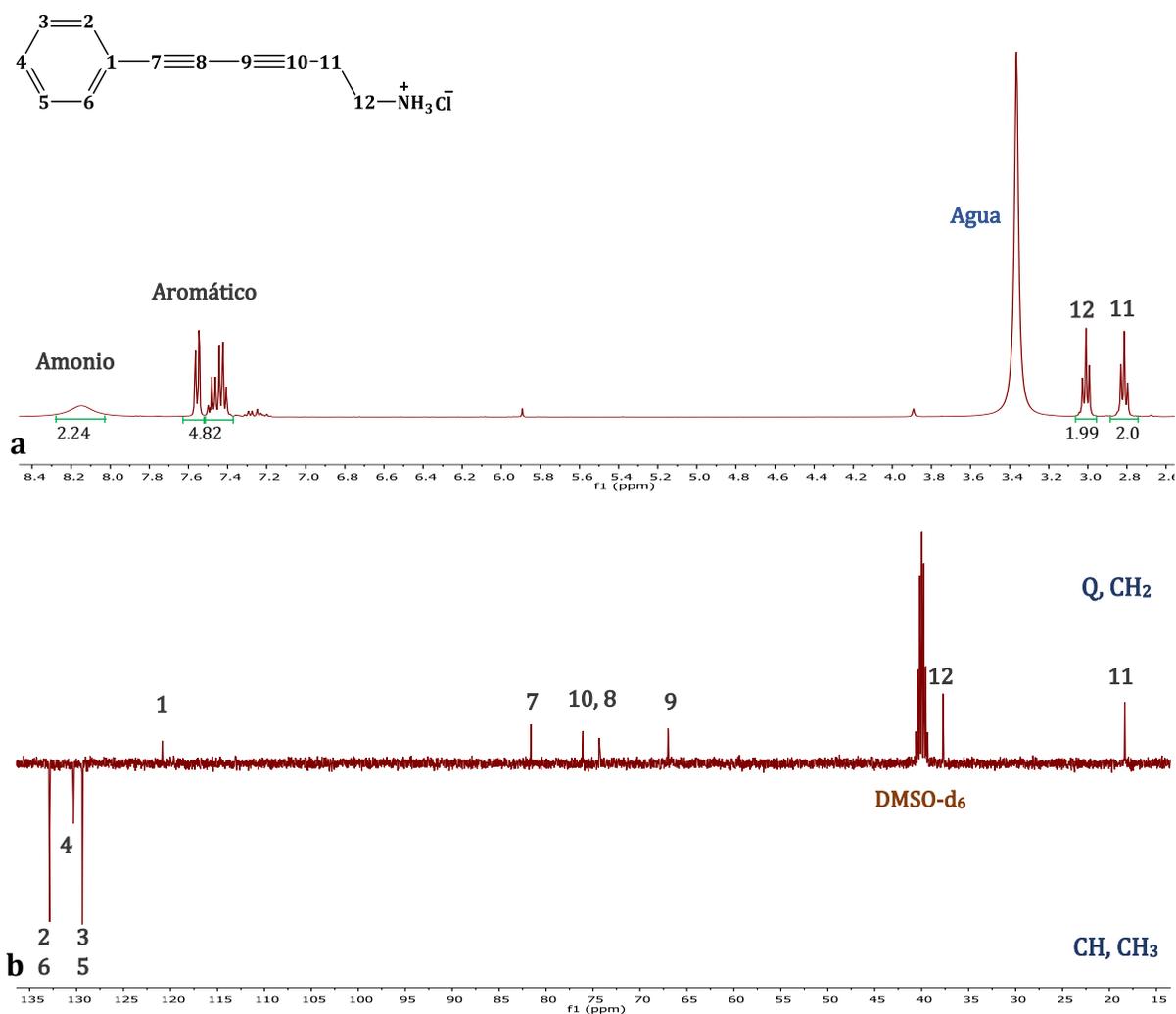


Figura 16. Espectros de RMN de clorhidrato de 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA Cl) en DMSO-d₆ a) ¹H (300 MHz) y b) ¹³C APT (75 MHz)

La aseveración anterior se puede confirmar usando espectrometría de masas de alta resolución, ya que para el compuesto con la amina protegida (Anexo 7) el fragmento M+1 es de 300.10 m/z, con una fórmula mínima calculada de C₂₀H₁₃NO₂, mientras que para la molécula desprotegida (Anexo 11) se tiene M+1 de 170.09 m/z y su fórmula mínima es de C₁₂H₁₂N, teniendo como diferencia 8 carbonos y un peso de 130 m/z, los cuales corresponden al grupo ftalimida. Adicional a esto, los espectros de infrarrojo muestran que la banda característica de las vibraciones C=O que se encuentra en 1605 cm⁻¹ (Anexo 5), correspondiente a los grupos cetonas de la ftalimida, desaparecen en el espectro del clorhidrato (Anexo 10) y en este mismo aparece la banda correspondiente a la vibración N-H alrededor de 3124 cm⁻¹ lo cual confirma la desprotección de la amina.

Resultados

Síntesis de Perovskitas Híbridas 2D

De acuerdo con lo encontrado en un trabajo anterior y lo reportado por la Q. Jessica Matías ^[35], los materiales que dieron mejores resultados en cuestión de características optoelectrónicas fueron aquellos que se sintetizaron con halógenos de bromo y yodo, por lo tanto, las perovskitas propuestas en este trabajo se centran en dichos halógenos con los ligantes orgánicos deca-3,5-diin-1-amina (DDA) y 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA). Con la finalidad de obtener materiales con una mayor capacidad de polimerización dentro del cristal, teniendo como resultado anchos de banda más reducidos y mejores conductividades. A continuación, se describen los resultados obtenidos de cuatro perovskitas, cuya caracterización y tratamiento postsintético se realizó de acuerdo con las características de cada material.

◆ Perovskitas de Bromo

La síntesis y caracterización de los materiales $[\text{DDA}]_2\text{PbBr}_4$ (**1-PbBr**) y $[\text{FDA}]_2\text{PbBr}_4$ (**2-PbBr**) se llevó a cabo en colaboración con la Dra. Carmen Ortiz Cervantes en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM). El método de formación cambia para cada material, en el caso de la perovskita de **1-PbBr** se utilizó metanol y en la de **2-PbBr** etanol para la solvatación del clorhidrato correspondiente. La caracterización se realizó antes y después del tratamiento térmico y fue la misma para ambos materiales.

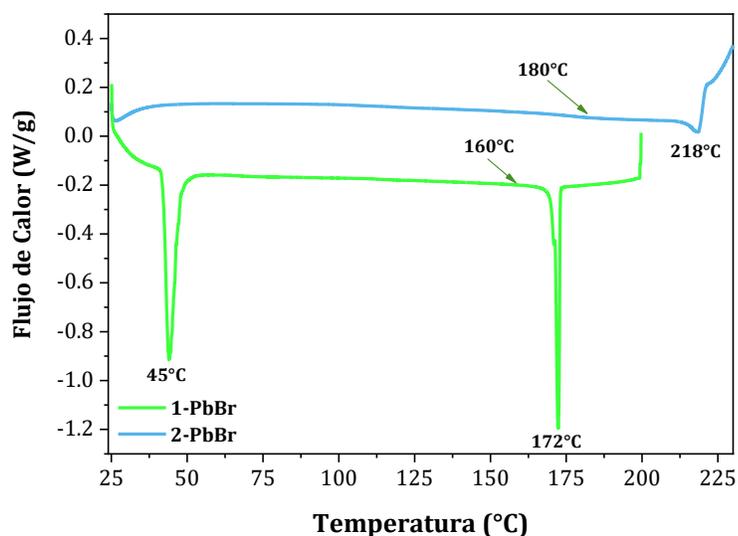


Figura 17. Análisis térmico de DSC para las perovskitas **1-PbBr** y **2-PbBr**

En la figura 17 podemos observar el análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) para ambas perovskitas, donde las temperaturas de transición cristalina para el compuesto de **1-PbBr** se encuentran en 45°C y en 172 °C. La primera se determinó como un reajuste cristalino y la segunda como temperatura de polimerización, no obstante, durante el tratamiento térmico a 172 °C, parte del material se degradaba, por lo que la temperatura para este procedimiento se estableció en 160 °C y se extendió el tiempo hasta 24 horas. Bajo estas condiciones fue posible realizar la polimerización topoquímica sin llegar a la descomposición del compuesto.

Resultados

El caso de la perovskita **2-PbBr** podemos encontrar una transición a 218 °C, sin embargo, en el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), se observa que la temperatura de descomposición inicia alrededor de 209°C (Anexo 12), lo que significa que la temperatura necesaria para que la polimerización se lleve a cabo, debe proponerse por debajo de esta temperatura, por lo tanto, se propuso que la temperatura para este compuesto fuera de 180 °C, debido a que en esta temperatura se da un cambio de color sin afectar la estructura cristalina en un tiempo de 4 horas.

Para ambos materiales las temperaturas de polimerización se consideraron menores a las que se observan en el termograma de DSC, debido a que los materiales mostraban signos de descomposición y pérdida de cristalinidad a las temperaturas de transición encontradas. El tiempo requerido para que dicho proceso finalizara, se determinó haciendo pruebas de absorción de UV-Vis y difracción de rayos X de polvos cada determinado tiempo, hasta observar que el material sufría un cambio de color considerable sin cambios importantes en su cristalinidad.

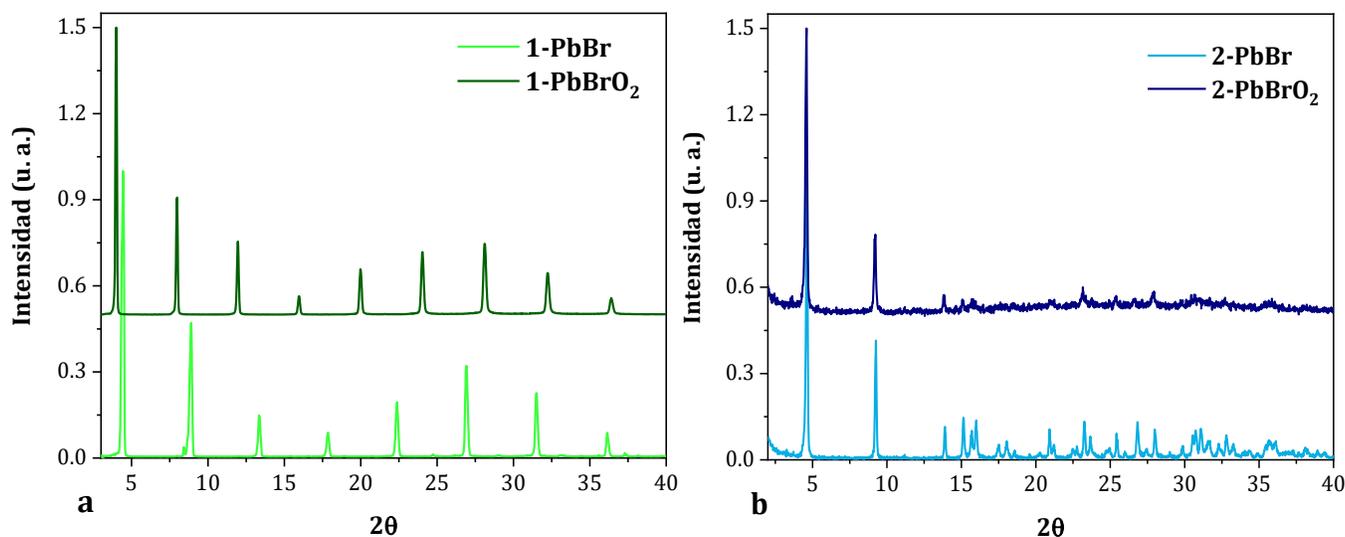


Figura 18. Difracción de rayos X de polvos (XRD) a) 1-PbBr y 1-PbBrO₂ a 160°C y b) 2-PbBr y 2-PbBrO₂ a 180°C

En la Figura 18 se presentan las comparaciones de las difracciones de polvos para ambas perovskitas antes y después del tratamiento térmico. En la Figura 18a se muestra la difracción de los materiales **1-PbBr** (antes del tratamiento térmico) y **1-PbBrO₂** (después del tratamiento térmico), donde se puede observar que hay un pequeño desplazamiento en las señales, lo que indica un incremento en la distancia interplanar de 2.14 Å. La Figura 18b corresponde a las perovskitas **2-PbBr** (antes del tratamiento térmico) y **2-PbBrO₂** (después del tratamiento térmico), donde observamos que hay una disminución en la cristalinidad y el cambio de la distancia interplanar es aproximadamente de 0.5 Å. La mayoría de las características cristalinas para ambas perovskitas se conservaron después del tratamiento térmico, por lo que podemos suponer, que la transformación se lleva a cabo principalmente

Resultados

en la parte orgánica de la que están conformados los materiales, debido a que hay un cambio de color sin cambios importantes en la estructura cristalina.

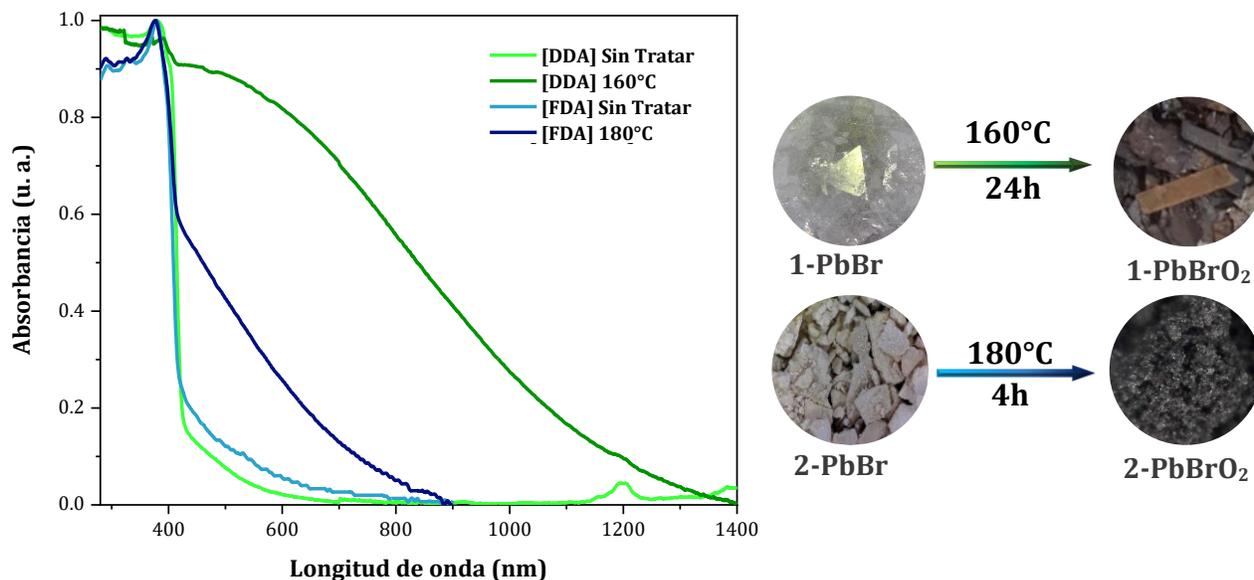


Figura 19. Absorción UV-vis de los compuestos de bromo, **1-PbBr**, **1-PbBrO₂** a 160°C y **2-PbBr**, **2-PbBrO₂** a 180°C

El color de los compuestos se evaluó antes y después del tratamiento térmico por medio de espectroscopía UV-visible. En la Figura 19 se encuentran los espectros para los materiales **1-PbBr** y **2-PbBr**, donde se muestra que ambas perovskitas antes del tratamiento prácticamente dejan de absorber alrededor de 410 nm, lo cual es consistente con el color inicial del material (blanco casi transparente), como se observa en las fotografías de la misma Figura. Una vez que se realizó el tratamiento térmico (**1-PbBrO₂** y **2-PbBrO₂**) el cambio de color y la absorción de ambos materiales fue drástico, pasando de cristales incoloros con absorciones por debajo de 410 nm a un color café oscuro con absorción de casi todo el espectro visible.

El cálculo de la brecha prohibida para cada material antes y después del tratamiento térmico se realizó utilizando el método de Tauc asumiendo que son semiconductores de banda directa (Anexo 12).^[36] Los valores obtenidos para ambas perovskitas se reportan en la Tabla 1. Para **1-PbBr** y **2-PbBr** mostraron que sus brechas prohibidas están alrededor de 3.0 eV, considerándose por este motivo como materiales aislantes,^[37] debido a que los anchos de banda son mayores a 3.0 eV tienen conductividades muy pobres o nulas. Por otro lado **1-PbBrO₂** y **2-PbBrO₂** las brechas de estos materiales disminuyeron 1.6 eV y 0.8 eV respectivamente, posicionando a estos compuestos como materiales semiconductores.

Resultados

Tabla 1. Brecha de banda de las perovskitas **1-PbBr**, **1-PbBrO₂** a 160°C y **2-PbBr**, **2-PbBrO₂** a 180°C

Brecha de banda		
Material	Sin Tratar (eV)	Tratada (eV)
1-PbBr	3.0	1.4
2-PbBr	3.2	2.4

◆ Perovskitas de Yodo

La síntesis de las perovskitas híbridas 2D con halógeno de yodo se realizó con una metodología modificada basada en la tesis de licenciatura de la Q. Jessica Matías Vásquez. [35] El método para la obtención de [DDA]₂PbI₄ (**1-PbI**) consistió en la solvatación del clorhidrato de DDA en metanol y en el caso de [FDA]₂PbI₄ (**2-PbI**) la mejor opción fue la amina libre de FDA disuelta en etanol a una concentración de 0.2 M, condiciones bajo las cuales se observó la formación de cristales se dio con mejor calidad. La caracterización de estas perovskitas se inició con los análisis térmicos (Figura 20), para determinar las temperaturas de transición cristalina.

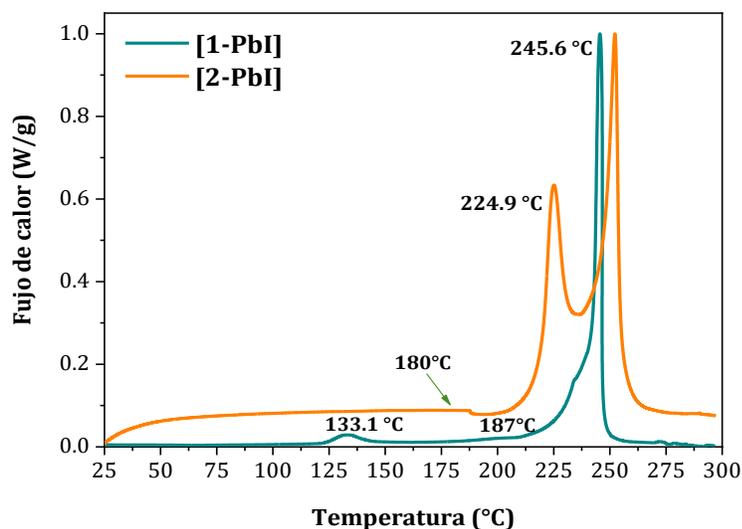


Figura 20. Análisis térmico de DSC para las perovskitas **1-PbI** y **2-PbI**

En la Figura 20 encontramos que la primera transición cristalina para el material **1-PbI** se observa en 133 °C, la cual se atribuye a un reacomodo cristalino, como en caso de la perovskita de bromo, debido a que a esta temperatura no se obtuvo un cambio de color evidente, y al no tener otra transición observable antes de la temperatura del inicio de la descomposición, 204 °C (Anexo 14), se propuso que el calentamiento se llevará a cabo a 160°C por 24 horas (**1-PbIO₂**), de

manera análogo a lo realizado para el **1-PbBr**, una vez finalizado el tratamiento térmico, esta perovskita presentó un cambio de color evidente, sin otros cambios físicos observables.

Resultados

En el caso de **2-PbI** se presentó una situación similar al material anterior, ya que las transiciones observables están a 187 °C y 224 °C, pero al llevar el material a la primera temperatura, este presentaba cambios cristalinos y estructurales lo que sugería una descomposición. Debido a lo anterior, nuevamente se utilizaron condiciones de tratamiento postsintéticos análogos a **2-PbBr** (180 °C por 4 horas), y de la misma manera que la perovskita de bromo, este compuesto (**2-PbIO₂**) presentó cambio de color preservando sus propiedades cristalinas, como se puede observar en los análisis de rayos X de polvos que se presentarán a continuación.

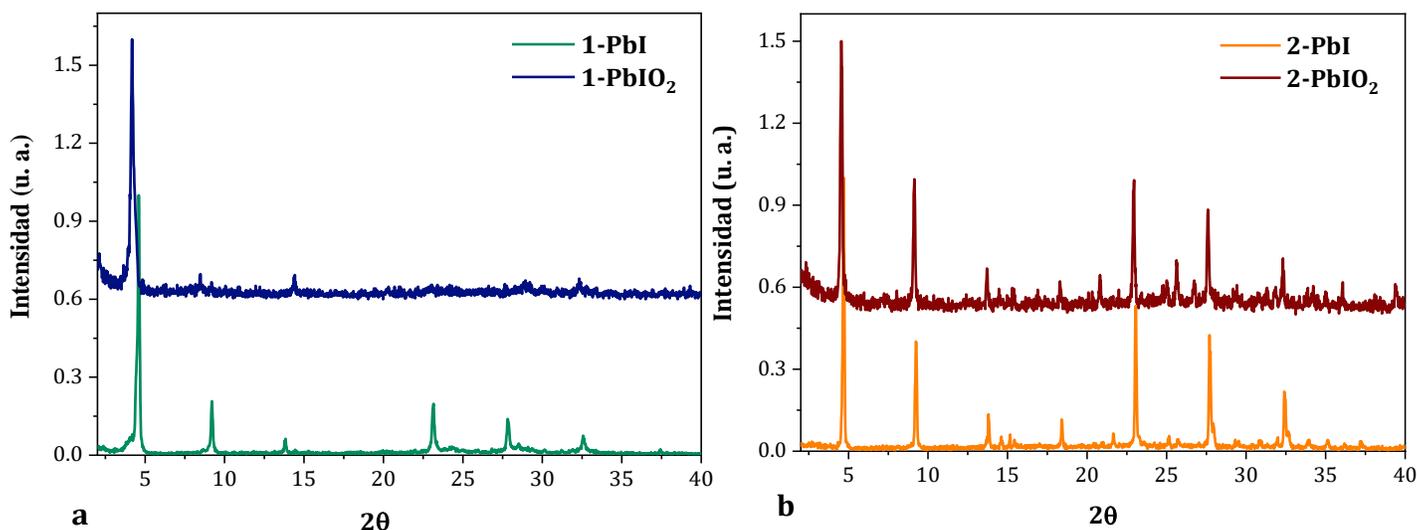


Figura 21. Difracción de rayos X de polvos (XRD) a) **1-PbI** y **1-PbIO₂** a 160 °C y b) **2-PbI** y **1-PbIO₂** a 180 °C

En la Figura 21 presentamos los rayos X de polvos de los materiales **1-PbI** y **2-PbI**, antes del tratamiento térmico. Este patrón muestra que ambos materiales tienen una alta cristalinidad y se orientan preferencialmente en el plano <100>, es decir las láminas inorgánicas se depositan preferencialmente de manera paralela al sustrato (en este caso, al portamuestras). Este comportamiento es habitual y hasta cierto punto esperado para perovskitas 2D y en general para materiales bidimensionales.

Una vez realizado el tratamiento térmico (**1-PbIO₂** y **2-PbIO₂**) se observó que la calidad de los cristales de ambos compuestos disminuyó considerablemente, esto se logró concluir debido a que la intensidad de las señales disminuyeron después del tratamiento térmico. Adicionalmente, la distancia interplanar aumentó 1.7 Å para la perovskita de **1-PbIO₂** y 0.8 Å para **2-PbIO₂**. Por su parte, la orientación preferencial y las demás características cristalinas se conservaron. Esto sugiere que los cambios se dan en la parte orgánica, ya que las modificaciones en esta zona no generarían cambios importantes en la estructura inorgánica de la perovskita, la cual se observa por medio del difractograma. Sin embargo, el cambio de color, el ancho de banda y la conductividad, se da notablemente.

Resultados

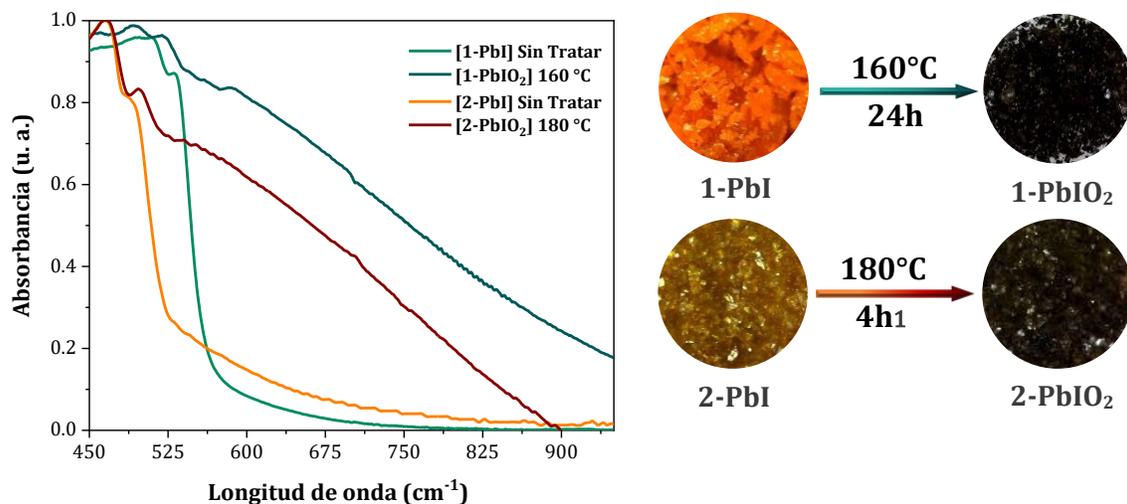


Figura 22. Absorción UV-vis de los compuestos de bromo, **1-PbI**, **1-PbIO₂** a 160°C y **2-PbI**, **2-PbIO₂** a 180°C

La variación de color se analizó por medio de absorción de luz UV-visible (Figura 22). La perovskita **1-PbI** inicialmente tiene un color anaranjado y su absorción no va más allá de 540 nm, en el caso de **2-PbI** muestra un color amarillo brillante y una absorción hasta 500 nm. Una vez finalizado el tratamiento térmico a la temperatura y tiempo correspondiente de cada material, el cambio de color fue radical, para el material sintetizado con DDA (**1-PbIO₂**) se torna de color negro y el compuesto con FDA (**1-PbIO₂**) es café oscuro, dando como resultado absorciones que abarcan casi todo el espectro visible y parte del ultravioleta para ambas perovskitas. Lo anterior sugiere que estos materiales son potenciales opciones para ser utilizados como materiales absorbentes.

El cambio de color es congruente con las brechas calculadas por Tauc (Anexo 15), ya que antes del calentamiento (**1-PbI** y **2-PbI**) los anchos de banda no superaron los 2.6 eV, como se muestra en la tabla 2. A pesar de que estas perovskitas ya pueden clasificarse como compuestos semiconductores por el tamaño de su brecha, no es suficiente como para que sean consideradas como materiales absorbentes para celdas solares. En contraste, las perovskitas resultantes del tratamiento térmico (**1-PbIO₂** y **2-PbIO₂**) tuvieron una reducción de ancho de banda de alrededor de 0.8 eV en comparación con sus análogos sin tratar, por lo que el ancho resultante de la brecha de estos materiales se acerca al valor considerado como ideal para este tipo de materiales (≈ 1.5 eV), debido a que en este valor de ancho de banda las perovskitas son capaces de absorber todo el espectro visible.^[38] Con estos datos y lo discutido con anterioridad podemos deducir que estos compuestos podrían ser considerados para la construcción de dispositivos fotovoltaicos.

Tabla 2. Brecha de banda de las perovskitas **1-PbI**, **1-PbIO₂** a 160°C y **2-PbI**, **2-PbIO₂** a 180°C

Brecha de banda prohibida		
Material	Sin Tratar (eV)	Tratada (eV)
1-PbI	2.4	1.6
2-PbI	2.6	1.8

Resultados

Polimerización topoquímica

Para analizar la parte orgánica y comprobar que la polimerización se estaba efectuando dentro de los cristales, se realizaron pruebas de IR-ATR (Anexo 16), donde podemos observar la disminución de las intensidades de algunas bandas y la aparición de otras. Para las perovskitas de DDA (**1-PbBr**, **1-PbI**) la banda que corresponde a la vibración sp del triple enlace carbono-carbono (2255 cm^{-1}), ha disminuido considerablemente en el material tratado (**1-PbBrO₂**, **1-PbI O₂**), por otro lado, ha aparecido una nueva señal alrededor de 1617 cm^{-1} , la cual se le puede atribuir a la vibración sp^2 de C=C, la cual no está presente en el espectro del compuesto sin tratamiento térmico (Anexo 16a). En el anexo 16b corresponde a los espectros de los materiales conformados con FDA (**2-PbBr**, **2-PbI**, **2-PbBrO₂** y **2-PbI O₂**), en este caso es difícil ver algún cambio debido a la presencia del anillo aromático, ya que la banda que corresponde a las vibraciones del doble enlace está presente antes y después del tratamiento térmico, lo que a su vez dificulta ver modificaciones en la parte orgánica en estos materiales por medio de esta técnica.

Para la obtención de resultados más específicos se realizó resonancia magnética (^{13}C APT) después del tratamiento térmico. Para este experimento, se disolvió la perovskita correspondiente en DMSO deuterado y se tomó un espectro de RMN de ^{13}C APT. En la Figura 23 podemos encontrar el espectro ^{13}C APT de **1-PbBrO₂**, donde se visualizan 5 señales adicionales (resaltadas en verde), que no se observan en el espectro del ligante sin tratamiento térmico.

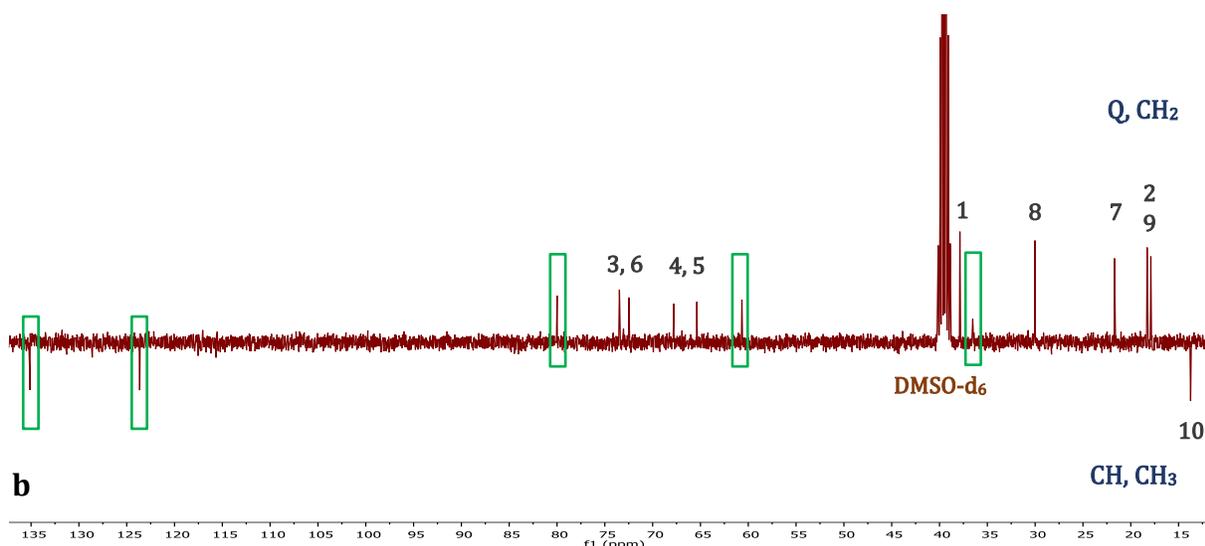
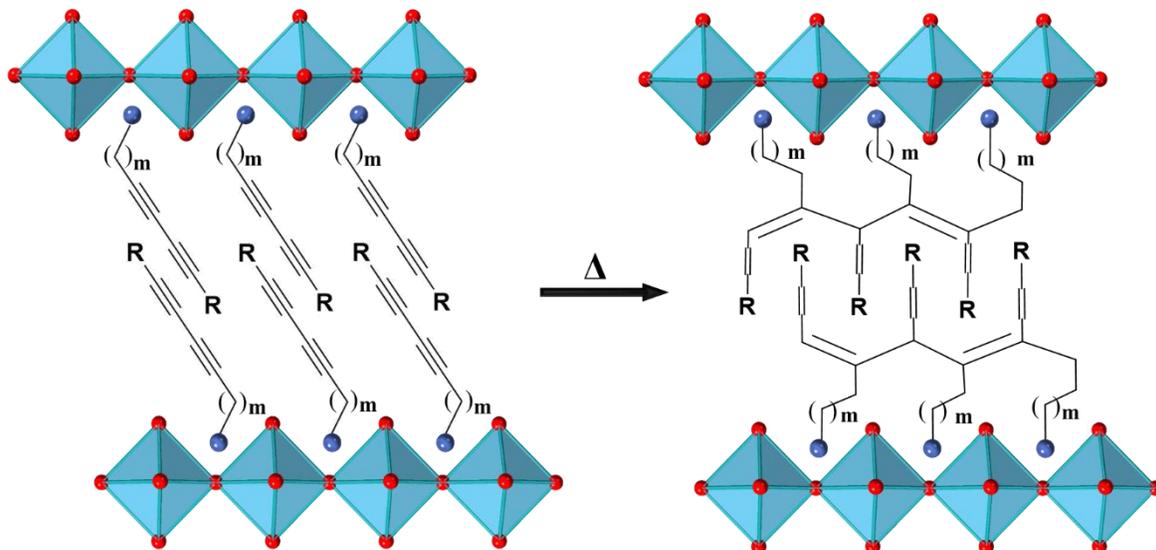


Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C APT de **1-PbBrO₂**

Las señales que observamos en 135.1 ppm y 123.6 ppm corresponden a carbonos CH y aquellas que se pueden atribuir a carbonos cuaternarios, que no pertenecen a los carbonos de triple enlace iniciales, se encuentran en 80.0, 60.7 y 36.5 ppm, por lo que podemos concluir que se formaron enlaces sp^2 y sp nuevos. La aparición de estas

Resultados

nuevas señales es consistente con la presencia de una reacción de polimerización dentro del cristal donde se esperarían ver este tipo de señales como se muestra en el esquema 1.



Esquema 1. Representación esquemática de polimerización en estado sólido

En la Figura 24 observamos el ^{13}C APT de **2-PbBr**. En este espectro se visualizan 7 señales adicionales (resaltadas en rectángulos verdes) que no se observan en el espectro de resonancia del ligante FDA. Estas señales diferentes que se encuentran en 131.9-131.7 ppm, 129.0-128.8 ppm, 126.7 ppm, 103.4 ppm se pueden atribuir a carbonos del tipo CH y el singulete que vemos en 38.6 ppm podría ser un nuevo carbono cuaternario o CH_2 . Estas señales más lo ya discutido en la difracción de rayos X y UV-vis del material, nuevamente, estas señales son consistentes con una reacción de polimerización topoquímica del ligante FDA.

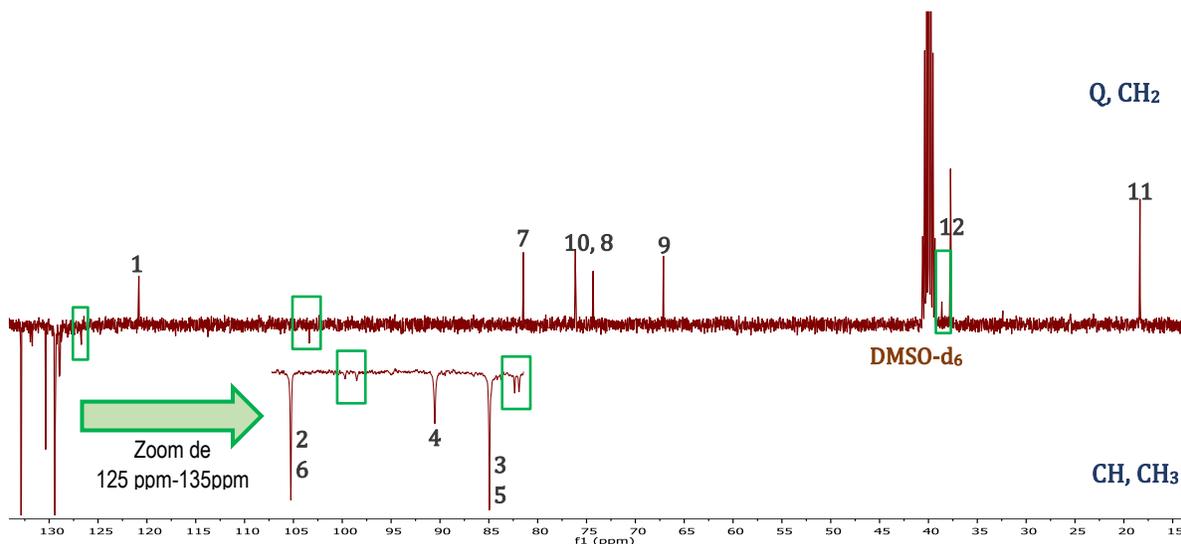


Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C de APT **2-PbBrO₂**

Resultados

Es importante notar que si bien, se observan nuevas señales, se mantienen muchas del ligante sin polimerizar (en el caso del ligante DDA). Esta observación es consistente con lo observado por FTIR, donde se observa que hay ligante sin polimerizar y al mismo tiempo es consistente con lo esperado para una polimerización topoquímica, que tiene una naturaleza estocástica y por lo tanto no se llevará a cabo con rendimientos altos (>90%). También es importante notar que la relación entre la intensidad de las señales en el espectro de RMN de ^{13}C APT no pueden, ni deben ser considerados como una aproximación a la concentración relativa entre la porción orgánica polimerizada y la polimerizada. Lo anterior se debe a varios factores, el primero es que la naturaleza del experimento de resonancia es no cuantitativa por diversos factores. La segunda, a que los fragmentos poliméricos tienden a tener tiempos de relajación más largos que fragmentos pequeños, nuevamente contribuyendo a señales más pequeñas. Por último, la solubilidad de los fragmentos poliméricos en DMSO es hasta el momento desconocida, por lo que no podemos garantizar que todo el material polimerizado haya sido disuelto. Por todo lo anterior, la determinación de los rendimientos de polimerización se realizó por otro método, mismo que se discute más adelante.

♦ *Análisis de fragmento orgánicos polimerizados por cromatografía de permeación*

Para obtener una mejor comprensión de la naturaleza de la parte orgánica después del tratamiento térmico y el proceso de polimerización general, se realizó cromatografía por permeación de gel de exclusión por tamaño de alto rendimiento (GPC/HPSEC por sus siglas en inglés). Los resultados obtenidos nos permiten identificar la presencia de fragmentos orgánicos con pesos moleculares muy por encima de los pesos de los fragmentos orgánicos originales. De esta forma, la cromatografía de permeación nos permite corroborar inequívocamente que, como fue planteado anteriormente, existe un proceso de polimerización durante el tratamiento térmico de estos materiales.

Además de lo anterior, esta técnica nos permite estudiar la polimerización a más detalle y muestra como el polímero formado es también afectado por diversas características de los materiales, primero el ligante orgánico y luego el haluro metálico con el que esté formado la parte inorgánica de la perovskita.

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para perovskitas **1-PbBrO₂** y **1-PbIO₂** el cual presentó un peso molecular (Mw) promedio de 139360 g/mol y 1829 g/mol respectivamente, así como un índice de polidispersidad (PDI) de 1.92 y 2.96 de PDI. A partir de estos resultados, también se puede observar que **1-PbBrO₂** forma cadenas que tienen hasta ~900 unidades de largo, mientras que el material con el halógeno de yodo solo produjo oligómeros de cadena corta (~12 unidades de largo). Este último se compara bien con el informe del grupo Sanui, que encontró que la irradiación con rayos gamma de diino en perovskitas puede formar polímeros de cadenas cortas (22-27 unidades).^[39]

Resultados

Tabla 3. Peso molecular y polidispersidad de 1-PbBrO₂ y 1-PbIO₂

Cromatografía por permeación de gel		
Perovskita	M _w (g/mol)	M _w /M _n
1-PbBrO ₂	139360	1.917
	1066	2.931
1-PbIO ₂	1829	2.965
	1581	2.812

Nuevamente, los resultados obtenidos indican que la polimerización no ocurre completamente, ya que se detectó monómero sin reaccionar en cada uno de los materiales mediante IR, RMN y GPC/SEC. El grupo Sanui incorporó por primera vez polidiacetilenos conjugados en una perovskita y descubrió que, utilizando una potente irradiación gamma, es posible formar polímeros de 22 a 27 unidades y solo se encuentran en diinos de cadena muy larga (14 o 16 átomos de carbono). En nuestro caso, la cadena del diino es de 11 átomos y la polimerización se llevó a cabo por medio de temperatura. Durante nuestros estudios GPC/HPSEC, no pudimos encontrar una relación directa entre el tamaño del polímero y la banda prohibida del material, por lo que suponemos que la absorción de luz de estos materiales depende no sólo del tamaño del polímero, sino también del rendimiento de la polimerización.

◆ Rendimiento de polimerización

Otro análisis que se realizó fue el rendimiento de la polimerización para ambos ligantes. Este se determinó por medio de RMN (¹H) cuantitativo con 1,2,4,5-tetracloro-3-nitrobenzoceno como estándar (TCNB), siguiendo el método propuesto por Pareja *et. al.* en 2018, [40] los espectros correspondientes a estos análisis se encuentran en el Anexo 17 y en la tabla 3 se reportan los resultados obtenidos. Los materiales con mejor rendimiento son **1-PbBrO₂** y **2-PbIO₂**, lo cual es congruente con los resultados obtenidos anteriormente, ya que estos compuestos son aquellos que tuvieron una reducción de brecha más grande, mejores absorciones y alta cristalinidad en comparación con sus perovskitas análogas sin tratamiento térmico. Esto se le puede atribuir a la calidad de los cristales que se obtuvieron de estos materiales, ya que solo de las perovskitas **1-PbBr** y **2-PbI** fue posible obtener difracción de monocristal.

Tabla 4. Rendimientos de polimerización

Ligante	Rendimiento	
	Bromo (PbBr)	Yodo (PbI)
DDA (1)	85 %	78 %
FDA (2)	64 %	83 %

Resultados

Los resultados obtenidos indican que se produce una polimerización topoquímica, la cual se define como una polimerización que se lleva a cabo en estado sólido bajo condiciones muy específicas (45° de inclinación y distancias moleculares menores a 5 \AA). Los materiales que se obtienen con características diversas dependiendo del monómero y la capa de halogenuros metálicos, donde la perovskita con mayor eficiencia de polimerización es el **1-PbBrO₂**. Esto podría deberse a que en la perovskita **2-PbBr** proporciona un entorno más restringido y dificulta el movimiento molecular que favorece la polimerización topoquímica, lo cual se les atribuye a dos razones. La primera que el bromuro de plomo (**PbBr₂**) tiene enlaces más cortos en comparación con el yoduro de plomo (**PbI₂**) y la segunda son las interacciones que tiene el anillo aromático del ligante FDA, estas dos razones aumentan el empaquetamiento de las moléculas restringiendo el movimiento desfavoreciendo la polimerización y la calidad de los cristales.

♦ *Hidrofobicidad*

Una de las principales suposiciones que se realizó en este trabajo, fue que la inserción de diacetilenos potencialmente polimerizables mejoraría las propiedades hidrofóbicas de los materiales en comparación con las perovskitas 3D y, en consecuencia, su estabilidad frente a condiciones ambientales. Para el estudio de esta propiedad se realizaron medidas de ángulo de contacto en película delgada antes y después del tratamiento térmico, este análisis se realizó únicamente para las perovskitas sintetizadas con DDA (**1-PbBr**, **1-PbBrO₂**, **1-PbI** y **1-PbIO₂**), los resultados obtenidos se muestran en la Figura 25.

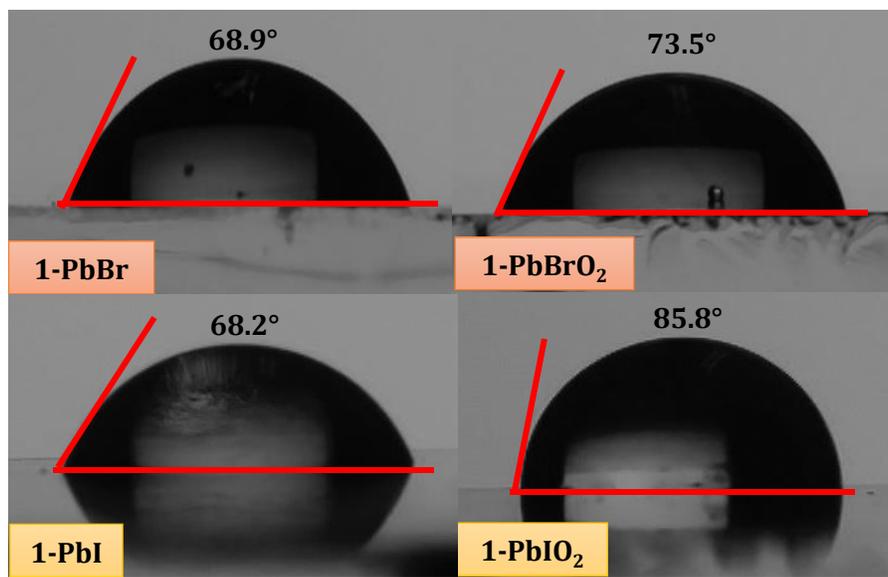


Figura 25. Ángulo de contacto de las perovskitas de DDA, **1-PbBr**, **1-PbI**, **1-PbBrO₂**, **1-PbIO₂** a 160°C

Resultados

En general, se observó que la hidrofobicidad de las películas mejora después del calentamiento térmico, esto se aprecia fácilmente en el cambio del ángulo de la gota de agua, ya que mientras más hidrofóbico sea un material mayor será el ángulo que presente. Si observamos con detenimiento la Figura 25, las perovskitas de bromuro (**1-PbBr** y **1-PbBrO₂**) muestran un ligero cambio (4.6°), mientras que las perovskitas de yoduro (**1-PbI** y **1-PbIO₂**) presentan un aumento drástico en el ángulo de la gota (17.6°). A pesar de que los resultados obtenidos por GPC/HPSEC y el cálculo del rendimiento muestran que el material **1-PbBrO₂** tiene el rendimiento más alto y los polímeros de cadena más larga. Podemos concluir que el cambio en el ángulo no solo depende de la polimerización de la parte orgánica del material, sino que también depende del haluro del que esté formada la perovskita. Más allá de la hidrofobicidad, también realizamos estudios de estabilidad tras la exposición a condiciones ambientales de los materiales obtenidos en este trabajo.

Análisis de estabilidad

Una de las propuestas para la incorporación de diinos conjugados en las estructuras tipo perovskita, es la mejora de la estabilidad de los materiales frente a condiciones ambientales, como la humedad y temperatura, en comparación con los materiales con propiedades fotovoltaicas como las perovskitas 3D de plomo, cuyos compuestos son sensibles a dichos factores. Estos análisis se realizaron por medio de rayos X de polvos, difractando la muestra el día cero, dejando el material expuesto a humedad y temperatura ambiental (aprox. 23°C y 60% de humedad relativa), por unas semanas, y midiendo un nuevo patrón de difracción al término de este tiempo.

Resultados

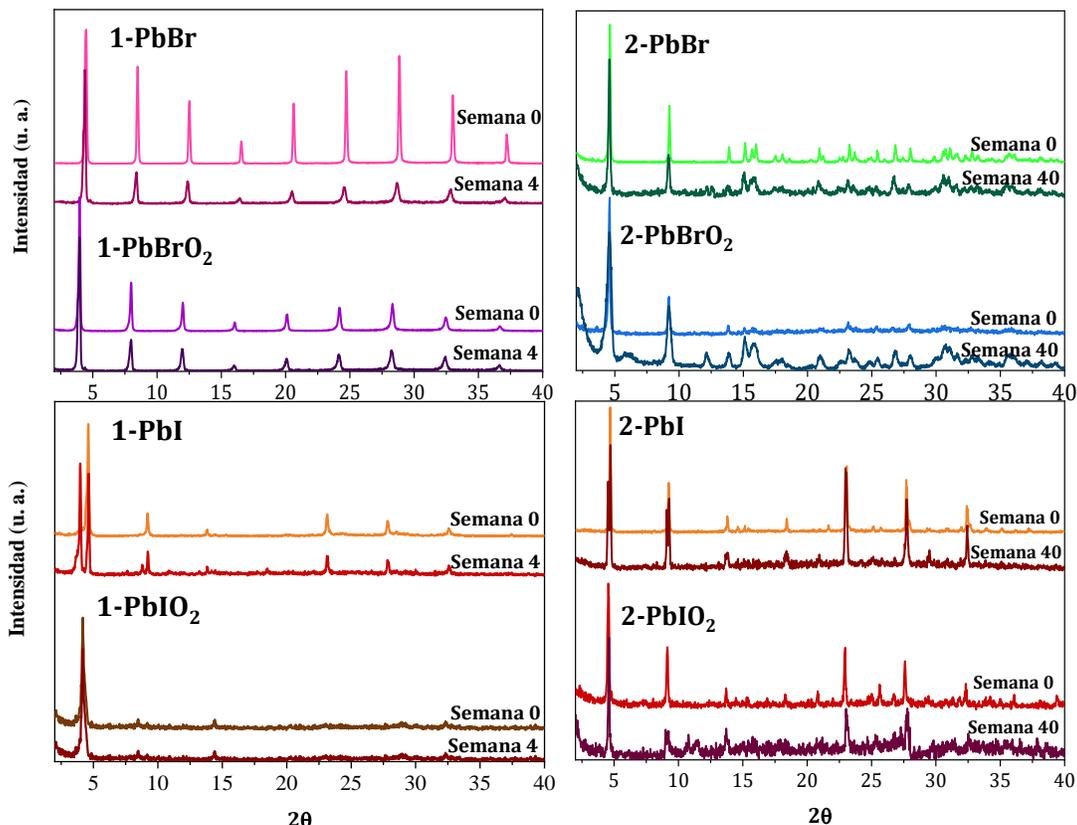


Figura 26. Gráficas de rayos X de polvos de estabilidad de 1-PbBr, 1-PbBrO₂, 1-PbI, 1-PbIO₂, 2-PbBr, 2-PbBrO₂, 1-PbI y 2-PbIO₂

Los resultados obtenidos los podemos observar en la Figura 26. Las gráficas muestran que los materiales antes del tratamiento térmico (1-PbBr, 1-PbI, 2-PbBr y 2-PbI), comienzan a descomponerse después de algunas semanas. Esto se puede concluir debido a la aparición de algunas señales, las cuales se pueden atribuir a la aparición de una nueva fase cristalina. Por otro lado, las difracciones que corresponden a los materiales tratados térmicamente (1-PbBrO₂, 1-PbIO₂, 2-PbBrO₂ y 2-PbIO₂) revelaron que son más estables en comparación con sus contrapartes sin tratar. Así, al combinar las medidas de ángulo de contacto y estabilidad, podemos corroborar que el proceso de polimerización mejora la estabilidad general del material frente a las condiciones ambientales.

Conductividad en monocristal

Uno de los objetivos principales para la incorporación de diacetilenos conjugados en estructuras de tipo perovskita, es mejorar la conductividad mediante el polímero formado dentro de la estructura cristalina después de tratamientos térmicos postsintéticos. Para lograr medir esta propiedad y demostrar que este propósito se estaba cumpliendo, la obtención de monocristales de nuestros compuestos era fundamental, debido a que la difracción de rayos X de

Resultados

monocristal nos diría características cristalinas más específicas como el tipo de red, distancias interplanares, posición y distancia de cada átomo presente en los materiales, además de darnos la posibilidad de medir la conductividad de los materiales de forma directa conforme se va aumentando la temperatura y la parte orgánica se polimeriza. Desafortunadamente solo fue posible la obtención de monocristales para dos de las perovskitas ya reportadas en este trabajo (**1-PbBr** y **2-PbI**).

♦ Difracción de rayos X de monocristal de $[DDA]_2PbBr_4$ (**1-PbBr**)

La estructura y el acomodo de las moléculas orgánicas dentro de la perovskita se logró determinar por medio de difracción de rayos X de monocristal (SC-XRD, por sus siglas en inglés). En la Figura 27 observamos la estructura correspondiente a la perovskita **1-PbBr**, la cual nos muestra que los átomos inorgánicos se encuentran organizados en octaedros con una posición inclinada y separados en capas por los átomos orgánicos. Las características cristalinas para este compuesto se reportan en la tabla 4, donde se encuentra el sistema cristalino al que pertenece esta perovskita, el cual, considerando al grupo espacial, se puede clasificar como sistema cristalino ortorrómbico primitivo o simple, cuya red es de muy alta simetría y es posible visualizar su celda unitaria en la Figura 28.

Tabla 5. Características cristalinas de **1-PbBr**.

Estructura de Monocristal	
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	$Pbca$
Parámetros de red	a= 8.43 Å
	b= 8.01 Å
	c= 39.67 Å
Volumen de celda	2680.159 Å ³
Átomos en celda	236 sitios/celda

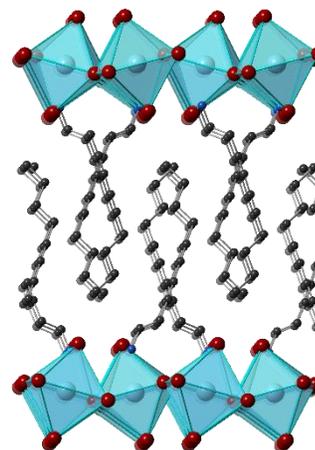


Figura 27. Estructura de monocristal de **1-PbBr**

Resultados

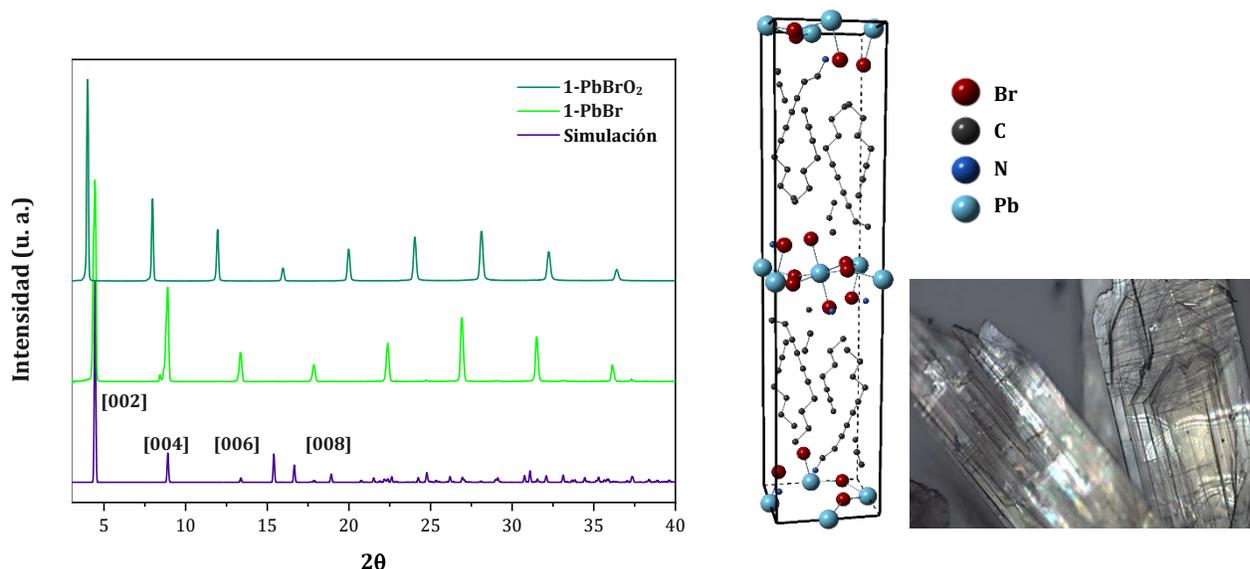


Figura 28. Rayos X de polvos (simulación y experimental), representación de celda unitaria y foto en microscopio de 1-PbBr

A partir de la estructura de monocristal también se realizó una simulación de difracción de rayos X de polvos por medio de los programas *CrystalMaker* y *CrystalDiffra*. La comparación de las difracciones de los resultados teóricos y experimentales de los materiales **1-PbBr** y **1-PbBrO₂** se muestra en la Figura 28, donde observamos que la distancia interplanar de la perovskita sin tratar (**1-PbBr**) coincide con la calculada a partir del patrón de difracción simulado (19.6 Å) y con la encontrada por medio de SC-XRD. En el caso del material tratado (**1-PbBrO₂**) la distancia es un poco mayor (22.4 Å). Otra característica que resalta es la orientación preferencial {001}, la cual es la misma en ambos compuestos y no cambia después del tratamiento térmico, confirmando que las características cristalinas de las perovskitas se conservan a excepción de la distancia interplanar, la cual crece debido a la polimerización de la parte orgánica.

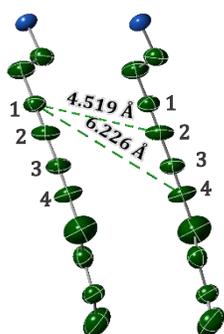


Figura 29. Distancia entre átomos orgánicos de 1-PbBr

Las polimerizaciones topoquímica más comunes son aquellas que se denominan polimerización 1, 4. Estas se refieren a que el enlace se da entre C1 y C4, pero para que se lleve a cabo es necesario que la distancia entre estos carbonos *sp* tiene que ser menor a 5 Å y un ángulo de 45°. [41] La distancia entre este tipo de carbonos que presenta el ligante DDA dentro del cristal fue de 4.5 Å para C1-C2 y 6.2 Å para C1-C4 (Figura 29). Esto sugiere que la reacción que posiblemente se esté llevando a cabo sea una polimerización 1, 2 y el producto esperado se muestra en la Figura 30.

Resultados

La propuesta de mecanismo de reacción de polimerización que se realizó para el ligante DDA, fue una adición 1,2 por radicales libres, debido a que, en un trabajo anterior realizado en el 2018 con la Doctora Carmen Ortiz y los resultados encontrados en este trabajo, sugiere que la participación del oxígeno en la polimerización topoquímica es muy importante, ya que provoca una oxidación que podría dar como resultado la generación de portadores de carga libres, por lo tanto la probabilidad de que el mecanismo de reacción y el producto resultante sigan esta vía es muy alta (Figura 30).

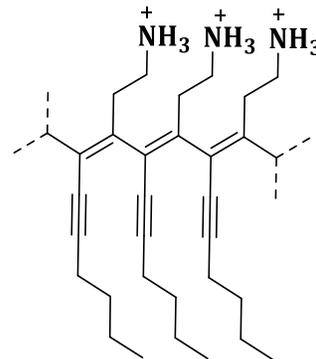


Figura 30. Propuesta de producto reacción adición 1,2 por radicales libres

♦ *Análisis de conductividad*

La conductividad en monocristal depende de las dimensiones físicas del material como forma del cristal, tamaño de grano, espesor y espaciamiento entre dislocaciones. Esta se ve afectada por la anatomía de la red, imperfecciones, precipitados, inclusiones e impurezas presentes en el cristal. [42] Para la realización de estos estudios se ensamblaron dispositivos utilizando monocristales del material **1-PbBr**, se tomaron en cuenta diversos parámetros, como el tamaño del cristal, el espaciado entre los contactos, rampa de calentamiento (10 °C/ min) y temperatura de descomposición. Durante el análisis se cuidó que el material no llegará a su temperatura de descomposición, pero que el cambio de color que se ha estado discutiendo en este trabajo se completara, de esta manera fue posible determinar cómo cambia la conductividad de las perovskitas conforme la polimerización de la parte orgánica se va dando y de la misma manera se encontró que este proceso es irreversible. Cabe mencionar que la temperatura más baja a la que fue posible realizar estas mediciones fue de 120 °C en la rampa de calentamiento y 110 °C en la rampa de enfriamiento. Lo anterior se debe a que, a temperaturas menores, la conductividad de estos cristales es muy baja y no es posible medirla con precisión utilizando los recursos con los que contamos.

Resultados

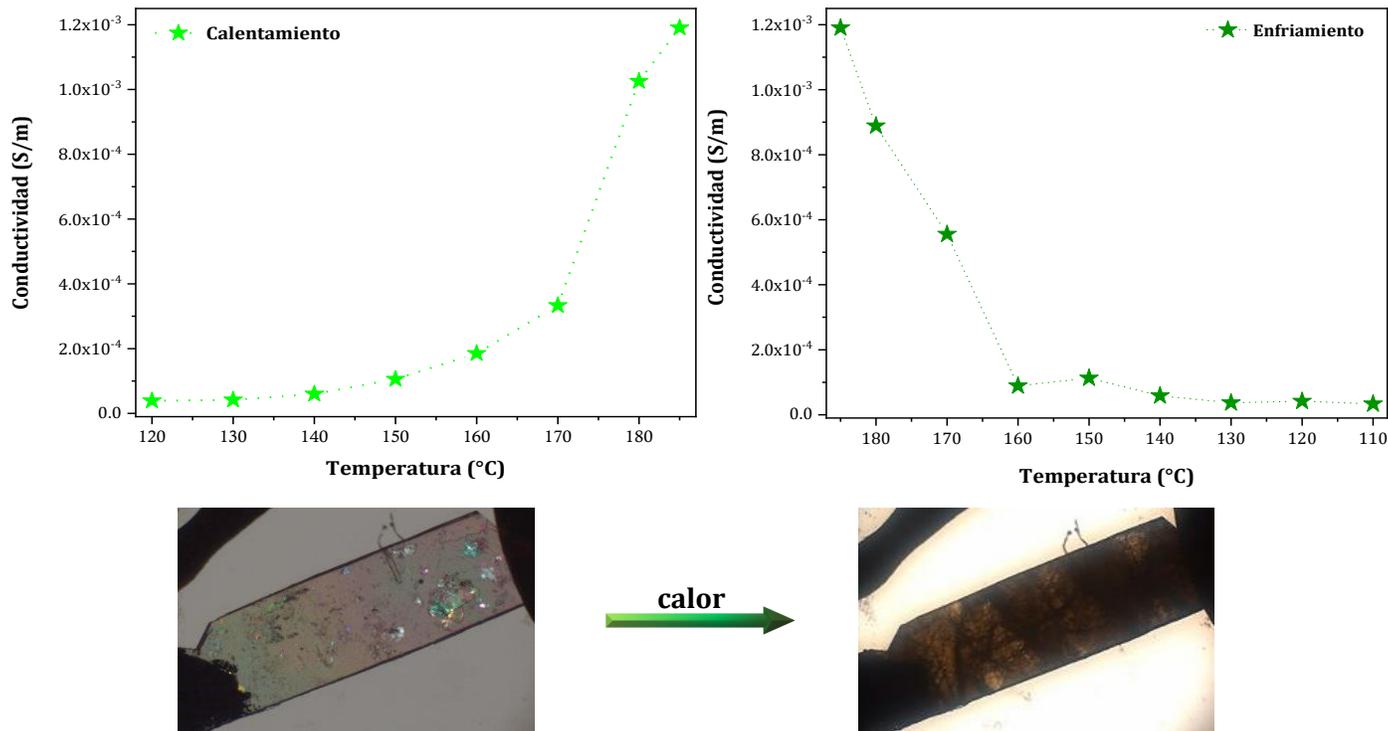


Figura 31. Gráficas de conductividad con respecto a la temperatura e imágenes del cambio de color del monocristal de **1-PbBr**

El cálculo de la conductividad en cada temperatura se realizó tomando en cuenta la longitud de la separación de los contactos, el área y el espesor del cristal (Figura 31). El comportamiento de esta propiedad es el esperado para un semiconductor, mientras más alta sea la temperatura mejor es la conductividad, mostrando que los resultados obtenidos superan hasta dos órdenes de magnitud en comparación con la conductividad obtenida con otros materiales parecidos sin fragmentos insaturados, como la perovskita de octilamina, la cual mostró valores típicos de conductividad en el plano para perovskitas de bromuro de plomo 2D de aproximadamente 7.25×10^{-5} S/m a la misma temperatura que **1-PbBr** (160 °C).^[32] De forma inversa se midió la resistividad en el enfriamiento del cristal, observando el mismo comportamiento de los materiales semiconductores, con excepción de una temperatura (150 °C), donde sube un poco y vuelve a bajar hasta llegar a cero conforme el material llega a temperatura ambiente. Lo que es congruente con que la estructura interna del cristal es diferente a la inicial, ya que el comportamiento de la conductividad cambia ligeramente, resaltando en esta temperatura.

Resultados

♦ Difracción de rayos X de monocristal de $[FDA]_2PbI_4$ (2-PbI)

La representación gráfica de la estructura de esta perovskita obtenida con la difracción de rayos X de monocristal, se observa en la Figura 32, de la misma manera que para el material de bromo (**1-PbBr**) la posición de los octaedros formados por los átomos inorgánicos es inclinada o “tilting”, separados en capas por los fragmentos orgánicos, clasificando estos materiales como perovskitas 2D. Las características cristalinas correspondientes al material **2-PbI** las encontramos en la tabla 5, donde podemos observar que el sistema cristalino al que pertenece este compuesto es monoclinico primitivo o simple, con un parámetro de red de 19.21 Å, por lo que la celda unitaria de esta perovskita (Figura 33) es prácticamente la mitad que la del material anterior.

Tabla 6. Características cristalinas de 2-PbI.

Estructura de Monocristal	
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Parámetros de red	$a= 19.21 \text{ \AA}$
	$b= 8.94 \text{ \AA}$
	$c= 8.28 \text{ \AA}$
	$\beta=94.12^\circ$
Volumen de celda	1419.32 \AA^3
Átomos en celda	102 sitios/celda

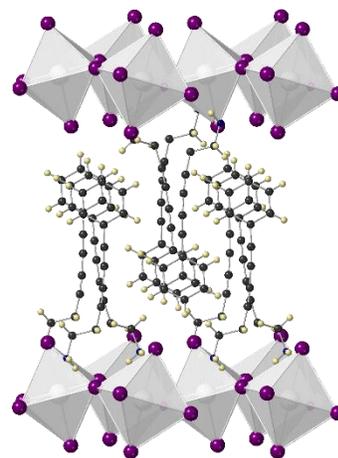


Figura 32. Estructura de monocristal de 2-PbI

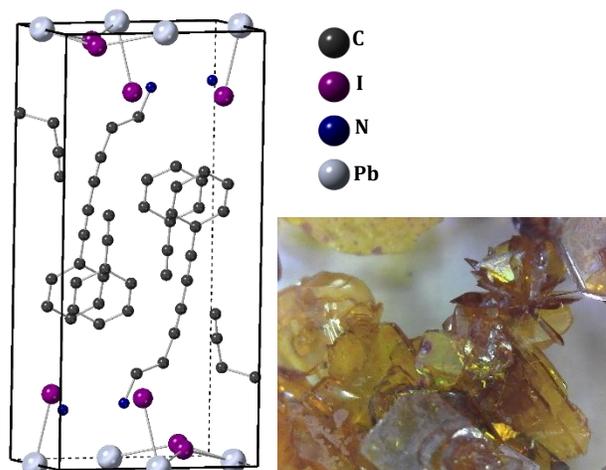
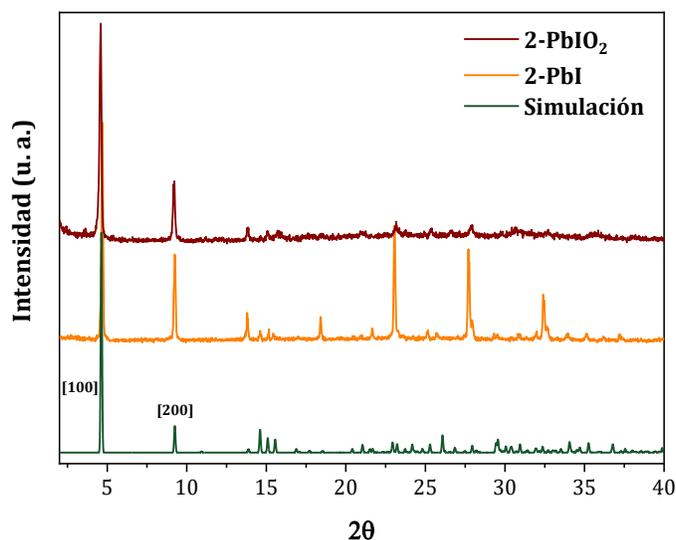


Figura 33. Rayos X de polvos (simulación y experimental), representación de celda unitaria y foto en microscopio de 2-PbI

Resultados

En la Figura 33 también se observa la simulación de los rayos X de polvo a partir de la estructura de monocristal. De acuerdo con esta y con las señales presentes en las difracciones experimentales, sabemos que el material se encuentra orientado principalmente en $\{100\}$. Como ya se había discutido con anterioridad las propiedades cristalinas como la orientación se conservan después del tratamiento térmico, a excepción de la distancia interplanar, la cual crece para ambos compuestos. Aparentemente existe una diferencia considerable en este parámetro, ya que para el compuesto **1-PbBr** el cambio en la distancia interplanar es de 2.1 Å, que aproximadamente 2.5 veces más grande en comparación con el **2-PbI** que es de 0.6 Å, sin embargo, la celda unitaria para la perovskita **1-PbBr** (Figura 27) contiene dos intercapas orgánicas y la perovskita de **2-PbI** (Figura 32) solo tiene una, por lo que, haciendo esta consideración, el cambio de la distancia interplanar es muy similar en ambos compuestos.

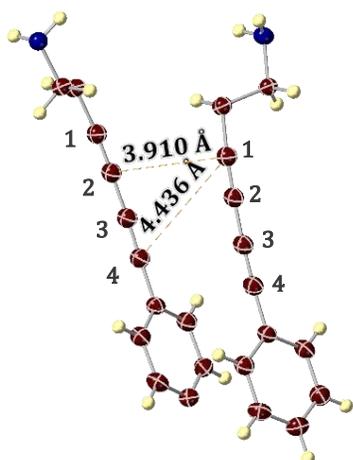


Figura 34. Distancia entre átomos orgánicos de **2-PbI**

La separación de las moléculas orgánicas del material de **2-PbI** es claramente menor en comparación con la perovskita **1-PbBr** como se puede observar en la Figura 34. Como se ha discutido con anterioridad, la probabilidad de que se lleve a cabo una polimerización topoquímica es mucho mayor en este caso, debido a que la distancia que se da en C1-C4, o bien C1-C2, se encuentran a menos de 5 Å, por lo que existe la posibilidad de que se dé la reacción de polimerización 1,4 y/o 1,2. Esta reducción de la distancia entre los carbonos *sp* se puede atribuir a la presencia de los anillos aromáticos, debido a que su conformación planar e interacciones $\pi - \pi$ entre los anillos, le permite a las moléculas estar más cerca, facilitando la polimerización topoquímica, adicional a un empaquetamiento más ordenado y eficiente dentro de la perovskita, resultando en un aumento en la calidad de los cristales. [43]

El mecanismo de reacción para el material **2-PbI**, no tiene una vía definida, ya que este podría presentar ambas adiciones (1,2 y/o 1,4), por lo que probablemente se presentan ambos productos de adición (Figura 35). Desafortunadamente con los análisis y resultados obtenidos no es posible determinar cuál es el producto de polimerización preferente o mayoritario para esta perovskita (**2-PbI**), sin embargo, la generación de portadores de libres que se da en este materiales muy

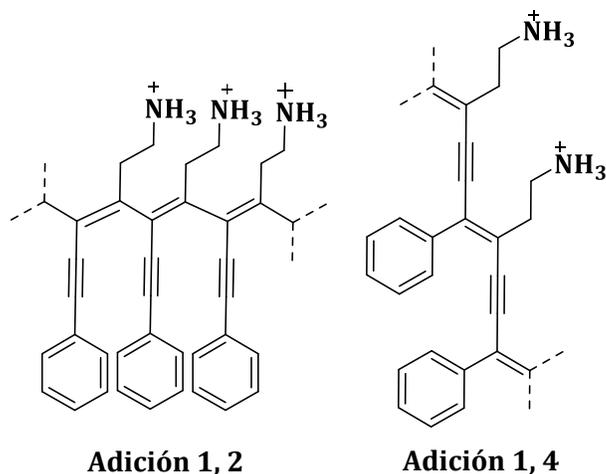


Figura 35. Propuesta de producto reacción adición por radicales libres

Resultados

favorecedora para la conductividad, perfilándolo como un buen candidato para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

◆ *Análisis de conductividad*

Los experimentos de conductividad del monocristal se realizaron colocando dos contactos con tintura de plata en los extremos del cristal, se midió la resistividad de la perovskita conforme se iba aumentando la temperatura, evitando llegar a la temperatura de descomposición, pero alcanzando la temperatura de cambio de color de la perovskita. En la Figura 36 se puede observar el monocristal del material antes y después del tratamiento térmico y la gráfica de conductividad respecto al cambio de temperatura (calentamiento y enfriamiento).

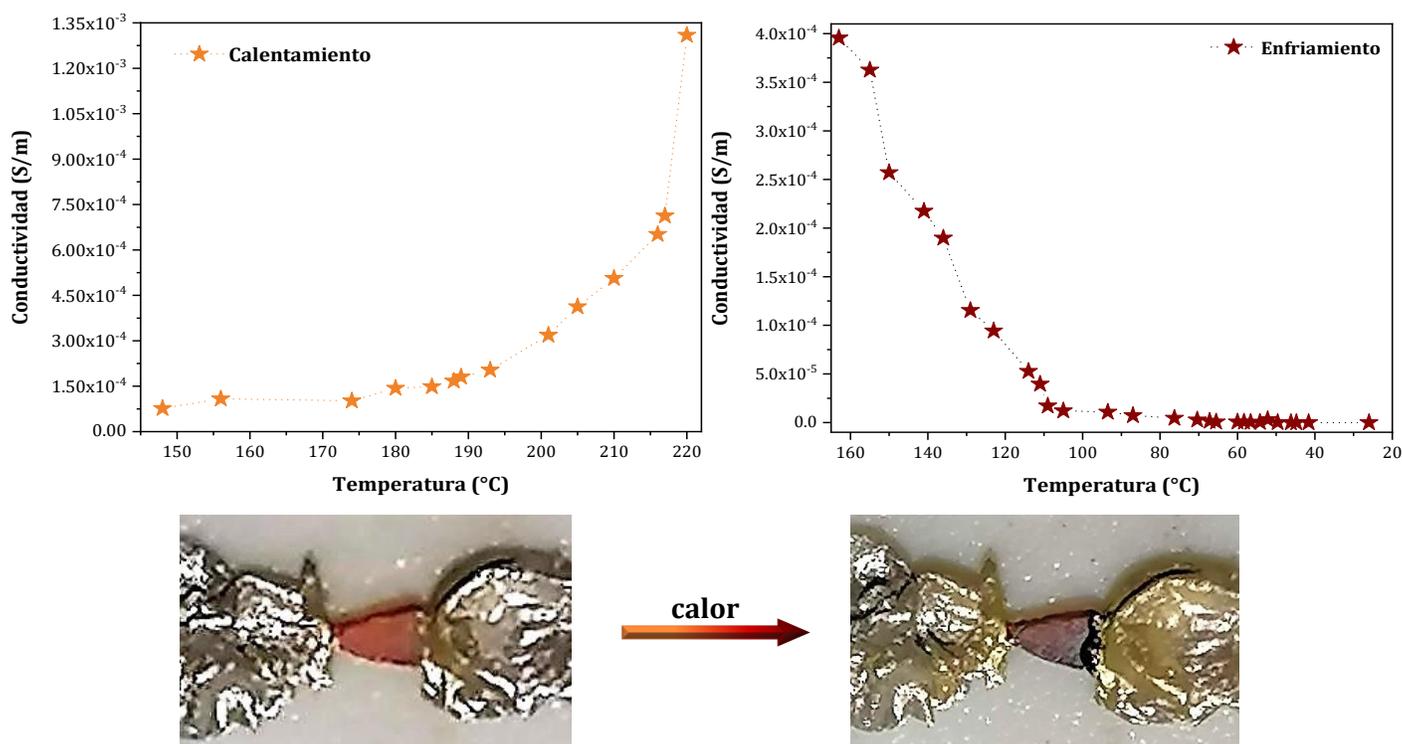


Figura 36. Gráficas de conductividad con respecto a la temperatura e imágenes del cambio de color del monocristal de **2-PbI**

En las gráficas de la Figura 36 se puede observar que el comportamiento de esta perovskita es el mismo que el material anterior, es decir, la conductividad aumenta conforme aumenta la temperatura. El valor máximo obtenido para este compuesto (**2-PbI**) fue de 1.3×10^{-3} S/m a 220°C, superando el alcanzado con **1-PbBr** que fue de 1.2×10^{-3} S/m a 185°C. A pesar de que la temperatura en el material **2-PbI** es mayor en comparación con **1-PbBr** hay que tomar en cuenta que la temperatura de polimerización y descomposición determinada para estas perovskitas tiene una diferencia de 20 °C y 40 °C respectivamente. Por otro lado, el decaimiento de la conductividad del material

Resultados

(2-Pbl) en el enfriamiento nos muestra que los valores de las conductividades son más grandes en comparación con los resultados obtenidos durante el calentamiento, por lo que se puede concluir que el la polimerización de la parte orgánica que se lleva a cabo dentro del cristal mejora la conductividad en este tipo de materiales.

◆ Cuantificación de portadores libres

La cuantificación de la cantidad de portadores de carga de los materiales se realizó con resonancia paramagnética electrónica (EPR). En las gráficas de la Figura 37 podemos observar que la cantidad de portadores de carga es mucho mayor en los compuestos de DDA, superando en cuatro órdenes de magnitud a los compuestos sintetizados con el ligante FDA (Tabla 6). En un *review* escrito por Krinichnyi describe que los mecanismos de conductividad en polímeros dejan de dominar con el aumento del nivel de dopaje y la carga puede transferirse debido a la activación térmica de los portadores, [44] lo que explicaría por qué la conductividad en ambos materiales es bastante similar a pesar de la diferencia en la cantidad de portadores de carga.

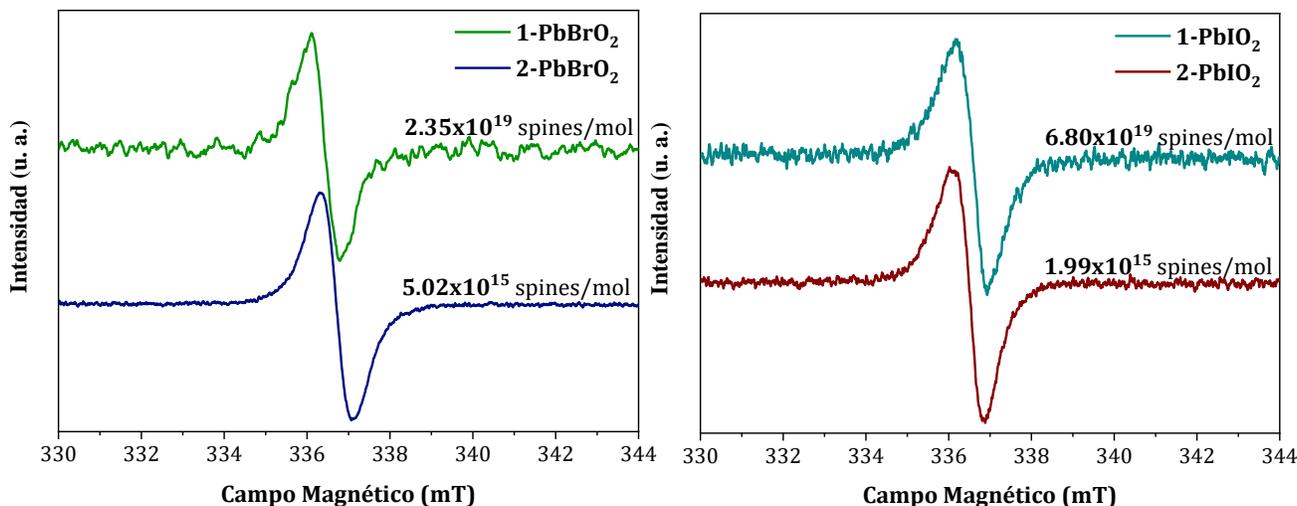


Figura 37. Gráficas de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) de PbBr-O₂ y Pbl-O₂

Tabla 7. Concentración de portadores de carga

Resonancia Paramagnética Electrónica	
Material	Concentración (spin/mol)
1-PbBrO ₂	2.35×10^{19}
2-PbBrO ₂	5.02×10^{15}
1-PbIO ₂	6.80×10^{19}
2-PbIO ₂	1.99×10^{15}

Resultados

Las perovskitas de DDA y FDA mostraron una señal en un valor g de 2.003 y 2.044 respectivamente los cuales se encuentran casi en el valor esperado para un electrón libre (2.0023) y sugiere claramente la presencia de una especie de radical orgánico dentro del material, probablemente deslocalizado a través del polidiacetileno conjugado π . Takeya *et. al.*; mencionan que los semiconductores moleculares π -conjugados proporcionan sistemas electrónicos únicos con una transferencia intermolecular relativamente pequeña y un acoplamiento significativo a la vibración molecular, los cuales juegan un papel importante incluso a temperaturas ordinarias, favoreciendo la movilidad de portadores a través de material, principalmente cuando hay dopaje. ^[45]

La presencia de radicales orgánicos en los materiales tiene un efecto significativo en la conductividad, ya que esta aumentó en aproximadamente dos órdenes de magnitud respecto a los compuestos análogos sin tratar (**1-PbBr** y **2-PbI**) y tres órdenes de magnitud con respecto a la conductividad de la perovskita [OA]₂PbBr₄ (2×10^{-5} S/m) reportada en un trabajo anterior. ^[32] Es importante destacar que en este mismo trabajo se realizaron pruebas térmicas en presencia y ausencia de agentes oxidantes, llegando a la conclusión de que la participación de un agente oxidante como el oxígeno en este tipo de materiales es crucial para la obtención de compuestos con propiedades optoelectrónicas mejoradas, debido a que aumenta la presencia de radicales y por lo tanto la conductividad.

Conclusiones

Se sintetizaron los ligantes orgánicos DDA y FDA en cuatro pasos con rendimientos globales que superan el 50%, por lo que las rutas propuestas en este trabajo presentan buenos rendimientos en cada uno de sus pasos y se pueden realizar en tiempos relativamente cortos con inversiones asequibles. De la misma manera la incorporación de estos compuestos en estructuras tipo perovskitas, superaron el 50% de rendimiento, dando como resultado materiales con muy alta cristalinidad, y que en algunos casos permitieron realizar mediciones de conductividad en monocristal.

La obtención de estos nuevos materiales (**1-PbBr**, **1-PbI**, **2-PbBr** y **2-PbI**) nos permitió expandir la biblioteca de diinos que pueden ser incorporados en perovskitas híbridas, así como un mejor entendimiento del proceso de polimerización y cómo éste afecta las propiedades de los materiales resultantes. El rendimiento de dicha polimerización depende de la calidad de los cristales, el tiempo y la temperatura a la que se lleva a cabo. En general, fue posible observar que los materiales estudiados presentaron polimerización inducida por calor en diversos grados, lo que resultó en cambios sustanciales en sus propiedades optoelectrónicas y la estabilidad frente a la humedad. Además, más allá de la mejora en las propiedades optoelectrónicas, se demostró que la introducción de polidiacetilenos en perovskitas híbridas 2D puede mejorar significativamente la hidrofobicidad y la estabilidad de los materiales frente factores ambientales.

Las conductividades mostradas por estos materiales son las conductividades eléctricas más altas reportadas para una perovskita 2D ($n=1$) y son comparables a las reportadas para MAPbI_3 (MA = metilamonio). También, en un trabajo anterior se demostró que el dopaje de los polidiacetilenos formados dentro de las perovskitas con O_2 o I_2 , conduce a la formación de radicales y una mejora drástica en la conductividad de las perovskitas. En este trabajo al estudiar los materiales después del tratamiento térmico por medio de ^{13}C APT y los estudios por GPC/HPSEC confirmamos que el proceso de formación de polímeros se lleva a cabo dentro del cristal, debido a la aparición de nuevas señales de carbonos sp^2 y cuaternarios, la presencia de moléculas de cadenas de varias unidades, aunado al aumento del tamaño de la celda unitaria, la cual se pudo corroborar por medio de difracción de rayos X de polvos.

Si evaluamos el efecto que tiene la incorporación de polidiacetileno y la presencia del oxígeno durante el tratamiento térmico sobre la conductividad eléctrica de estos materiales; adicional a las características encontradas por UV-visible, análisis de estabilidad y conductividad nos permiten concluir que los materiales más prometedores para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos son $[\text{DDA}]_2\text{PbBr}_4$ y $[\text{FDA}]_2\text{PbI}_4$, debido a que estos compuestos expresan una mayor reducción de la banda prohibida, buena estabilidad ambiental y su conductividad en monocristal mejora en hasta dos órdenes de magnitud con respecto al material sin polimerizar.

Conclusiones

A pesar de que el tiempo de tratamiento térmico para las perovskitas sintetizadas con el ligante FDA es seis veces menor en comparación con los materiales de DDA y los ya reportados con anterioridad, las temperaturas de polimerización de todos estos materiales son muy altas, haciéndolos incompatibles con la formación de perovskitas tipo Ruddlesden-Popper o Dion-Jacobson, particularmente aquellas que incorporan metilamonio. En consecuencia, los esfuerzos futuros deben dedicarse a reducir la temperatura de polimerización y propiedades mejoradas dando como resultado materiales capaces de funcionar como absorbentes para celdas solares.

Sección Experimental

Técnicas de Caracterización

Para la identificación y caracterización de los diferentes productos obtenidos, se utilizaron diversas técnicas, por lo cual la preparación de la muestra se realizó de acuerdo con el tipo de análisis.

Espectroscopia de Infrarrojo

Se utilizaron dos equipos de espectroscopia infrarroja el primero es un espectrómetro FT-IR ALPHA, marca Bruker utilizando un módulo de reflexión total atenuada (ATR), midiendo 32 barridos por muestra, de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} . El segundo fue un espectrómetro FT-IR Cary 630 de marca Agilent, con un módulo de reflectancia total atenuada (ATR), midiendo 32 barridos por muestra, de 3500 a 500 cm^{-1} con una resolución de 3 cm^{-1} . la muestra no requiere de ningún tipo de preparación previa para ambos equipos.

Espectroscopia de resonancia magnética (RMN)

Las muestras se disolvieron en cloroformo (CDCl_3) Sigma Aldrich CAS 865-49-6, dimetil sulfóxido ($\text{DMSO}-d_6$) Sigma Aldrich CAS 2206-27-1 y metanol- d_4 (CD_3OD) Sigma Aldrich CAS 811-98-3. La muestra se colocó en un tubo de 20 cm de altura por 0.5 cm de diámetro. Esta prueba se realizó para ^1H y ^{13}C y los equipos utilizados fueron:

1. Jeol, Eclipse 300 MHz.
2. Bruker Avance III HD 400MHz con una sonda BBI 400MHz SB

Espectrometría de masas

Para el análisis de espectrometría de masas las muestras deben tener un peso molecular como máximo 1000 Da y ser solubles en acetona o metanol. Se utilizó un espectrómetro de masas Jeol, SX 102 A con la técnica DART (Direct Analysis in Real Time).

Cromatografía de permeación en gel/cromatografía de exclusión por tamaño de alto rendimiento

Los análisis (GPC/HPSEC) se llevaron a cabo equipados con un detector UV/Vis. Los pesos y las distribuciones moleculares (MWD) de las muestras de digestión con perovskita se determinaron mediante cromatógrafo GPC en un aparato de módulo de separación cromatográfica Water Alliance e2695 equipado con un detector de dispersión de luz multiángulo (MALLS) Wyatt Technology, modelo DAWN EOS, se utilizó poliestireno para calibración. Las muestras se disolvieron en THF.

Sección Experimental

Calorimetría

Para el análisis de calorimetría se pesaron aproximadamente 20 mg de muestra, se colocó en un portamuestra de aluminio, se prensó y pesó nuevamente. Los equipos utilizados fueron TA Instruments DSC Q2000 y de TA Instruments.

El análisis se realizó con un calentamiento de temperatura ambiente hasta 350°C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en una atmósfera de nitrógeno.

Termogravimetría

Para el análisis de calorimetría se pesaron aproximadamente 20 mg de muestra, se colocó en un portamuestra de aluminio, se prensó y pesó nuevamente. El equipo utilizado fue TA Instruments TGA Q5000 IR de TA Instruments.

El análisis se realizó con un calentamiento de temperatura ambiente hasta 500°C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en una atmósfera de nitrógeno.

Difracción de rayos X

Los análisis de difracción de rayos X para polvos (PXRD) se realizaron en un difractómetro para polvos en modo de haz rasante, marca Rigaku modelo ULTIMA IV, con radiación de Cu K α (=1.54183 Å) a 40 kV y 44 mA en un intervalo de 2° a 40° a una velocidad de barrido que varió de 0.5 °/ min a 1°/min

El estudio de difracción de rayos X de monocristal para la estructura de DDA se llevó a cabo en un difractómetro Bruker Kappa APEX-II CCD equipado con radiación Mo K α (λ = 0.71073 Å). Los datos se recopilaron en una corriente de gas nitrógeno a 100(2) K utilizando escaneos Φ y ω . La distancia del cristal al detector fue de 45 mm y el tiempo de exposición fue de 8 segundos por fotograma con un ancho de escaneo de 0,75°. La recopilación de datos se completó al 100 % hasta el 29,09° en θ . Los datos se integraron usando el programa de software Bruker SAINT y se escalaron usando el programa de software SADABS. [43] La solución por métodos directos (SHELXT) produjo un modelo de fase completo consistente con la estructura propuesta. [44, 47] Todos los átomos se refinaron anisotrópicamente por mínimos de matriz completa. -cuadrados (SHELXL-2014). [46, 47] Se insertaron átomos de hidrógeno en posiciones idealizadas y se refinaron utilizando un modelo de conducción con un parámetro térmico isotrópico de 1,2 o 1,5 veces el del átomo de carbono adjunto.

Sección Experimental

La difracción de rayos X de monocristal (SCXRD) se realizó en un difractómetro Bruker Smart APEX DUO equipado con un detector Apex II CCD a 100 K. Los datos se recolectaron con APEX3 con radiación $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ (Incotec μS con monocromador de espejo) utilizando escaneos omega y los datos se integraron con SAINT. Se aplicó la corrección de absorción multiescaneo (SADABS). Las estructuras se resolvieron mediante métodos directos (SHELXT) y se refinaron utilizando mínimos cuadrados de matriz completa en F^2 con SHELXL ^[46] por medio de la ShelXle GUI. ^[47] Los factores R ponderados y todos los indicadores de bondad de ajuste se basan en F^2 . Todos los átomos que no son de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno de los enlaces C-H y N-H se colocaron en posiciones idealizadas y se refinaron con U_{iso} unido al átomo principal.

Espectroscopia de UV visible

Para medir el espectro de absorbancia del material en polvo se utilizó un arreglo formado por una lámpara de Xenón PX-2 Ocean Optics con un rango de emisión desde 250 nm hasta 1000 nm y un detector Ocean Optics USB 4000-Vis-NIR.

También se utilizó un equipo UV-2600 de Shimadzu con esfera integradora y un sistema de dos lámparas de halógeno y deuterio que abarcan un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 1400 nm. La preparación de la muestra consiste en colocarla en una base de sulfato de bario, presionando para formar una pastilla.

Consideraciones Generales

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de proveedores comerciales y fueron utilizados sin ningún tratamiento previo.

Reactivos utilizados para la síntesis de los ligantes orgánicos

Reactivo	Pureza	Proveedor	CAS
Fenilacetileno	98%	Sigma-Aldrich	536-74-3
1-Hexino	98%	Sigma-Aldrich	693-02-7
Acetato de cobre monohidratado	98%	Sigma-Aldrich	6046-93-1
3-Butin-1-ol	97%	Sigma-Aldrich	927-74-2
Piridina	99.8%	Sigma-Aldrich	110-86-1
Cloruro de metanosulfonilo	99.7%	Sigma-Aldrich	124-63-0
Ftalamida de potasio	98%	Sigma-Aldrich	1074-82-4
Hidrazina monohidratada	98%	Sigma-Aldrich	7803-57-8

Sección Experimental

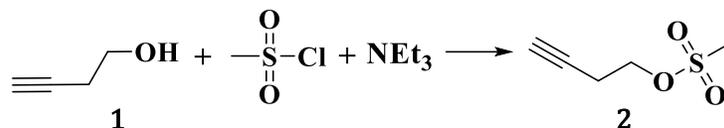
Hidróxido de sodio (NaOH)	99%	MACRON	1310-73-2
Dimetilformamida (DMF)	99.96%	JT Baker	68-12-2
Trietilamina (Et ₃ N)	99.5%	Sigma-Aldrich	121-44-8
Tetrahidrofurano (THF)	99.9%	Sigma-Aldrich	109-99-9
Ácido clorhídrico (HCl)	37%	Sigma-Aldrich	7647-01-0
Bicarbonato de sodio (NaHCO ₃)	99.7%	Sigma-Aldrich	144-55-8
Yoduro de potasio (KI)	99%	Sigma-Aldrich	7681-11-0
HCl en dioxano	4M	Sigma-Aldrich	7647-01-0
Cloruro de Amonio (NH ₄ Cl)	99.5%	JT Baker	1 21 25-02-9
Sulfato de Sodio (Na ₂ SO ₄)	99%	JT Baker	7757-82-6
HCl en metanol	4 M	Sigma-Aldrich	132228-87-6
HCl en dioxano	4 M	Sigma-Aldrich	7647-01-0
Diclorometano (DCM)	95%	Tecsiquim	75-09-2
Hexano	95%	Tecsiquim	110-54-3
Acetato de etilo (AcOEt)	95%	Tecsiquim	141-78-6

Reactivos utilizados para síntesis de perovskitas

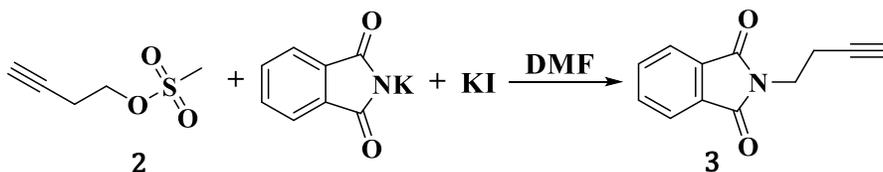
Reactivo	Pureza	Proveedor	CAS
Cloruro de Plomo (PbCl ₂)	98%	Sigma-Aldrich	7758-95-4
Bromuro de Plomo (PbBr ₂)	98%	Sigma-Aldrich	10031-22-8
Yoduro de Plomo (PbI ₄)	99%	Sigma-Aldrich	10101-63-0
Ácido Clorhídrico (HCl)	37%	Sigma-Aldrich	7647-01-0
Ácido Yodhídrico (HI)	47.51%	JT Baker	10034-85-2
Ácido Bromhídrico (HBr)	48%	Sigma-Aldrich	10035-10-6
Metanol (MeOH)	95%	Tecsiquim	67-56-1
Etanol (EtOH)	95%	Tecsiquim	67-56-1
Acetonitrilo (CH ₃ CN)	98%	Sigma-Aldrich	75-058
Éter	99%	Tecsiquim	60-29-7
1,2,4,5-tetracloro-3-nitrobenzeno (TCNB)	Standard TraceCERT®	Sigma-Aldrich	117-18-0

Sección Experimental

Síntesis de N-(3-Butinil) ftalimida



En un matraz en baño de hielo con sal (0 °C), se disolvieron 2.5 mL (33.07 mmol) de 3-Butin-1-ol y 6.9 mL (49.60 mmol) de Et₃N en 33 mL DCM (0.5 M). En agitación constante se adicionaron 3.05 mL (39.69 mmol) de cloruro de metanosulfonilo gota a gota y se dejó reaccionar por 1 hora. Pasado el tiempo de reacción se agregó la cantidad suficiente de agua hasta disolver la sal formada y se realizaron 2 extracciones, la primera con una solución de HCl al 10% y la segunda con una solución saturada de NaHCO₃, la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se concentró. Se obtuvo un aceite ligeramente amarillo que revela de color rojo con vainillina con un rendimiento de 98%.



En un matraz bola se disolvieron 1.09 g (6.61 mmol) de KI y 5.84 g (39.67 mmol) de ftalimida de potasio en 85 mL de DMF (0.4 M). En agitación constante con un agitador grande se adicionó gota a gota 4.89 g (33.06 mmol) del mesilato obtenido en la reacción anterior y se dejó reaccionar por 4 horas a 100 °C. Una vez terminada la reacción y está llegó a temperatura ambiente se agregó agua fría y se filtró el sólido. La purificación se realizó por medio de cromatografía en columna con una fase de elución de 9:1 hexano-AcOEt, se obtuvo un sólido blanco muy cristalino que revela de color morado con vainillina y se obtuvo un rendimiento de 87.1%.

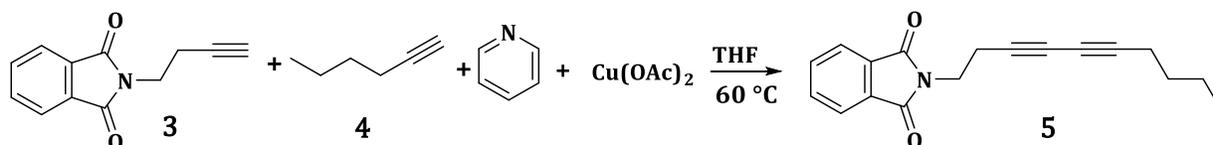
Caracterización de N-(3-butinil) ftalimida

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): 7.89 (ddd, J=5.4, 4.3, 3.0 Hz, 2H), 7.83-7.74 (m, 2H), 3.9 (t, J= 7.1 Hz, 1H), 2.6 (td, J=7.1, 2.7 Hz, 1H), 1.2 (t, J= 6.1 Hz, 3H) (Figura 4).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): 168.0, 134.0, 131.9, 123.3, 80.3, 70.3, 36.5, 18.3 (Figura 4).

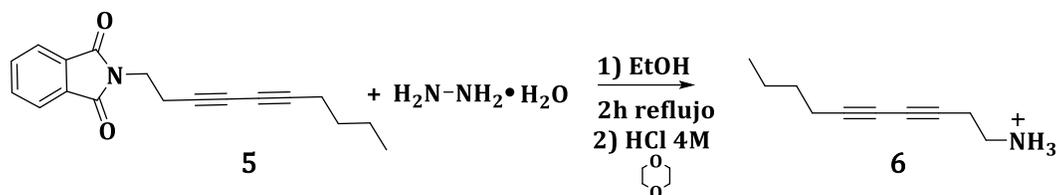
Sección Experimental

Síntesis de deca-3,5-diin-1-amina (DDA)



En un matraz bola se disolvieron 500 mg (2.51 mmol) de N-(3-butinil) ftalimida, 1.4 mL (12.55 mmol) de 1-Hexino, 50 mg (0.251 mmol) de acetato de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 0.6 mL (7.52 mmol) piridina en 5 mL (0.5 M) de THF anhidro y se dejó reaccionar a reflujo por 72 h a una temperatura de 60°C. Aproximadamente a las 36 horas de reacción, se adicionaron 0.5 mL de 1-Hexino, dejando reaccionar por 36 horas más. Una vez que la materia prima se haya agotado por completo, se realizaron extracciones con una solución saturada de NH_4Cl (3 veces), para retirar el acetato de cobre presente en la reacción, seguida de un lavado con una solución de HCl al 10%. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se evaporó a sequedad. La purificación de este producto se realizó por medio de cromatografía en columna, con una fase móvil de 9:1 Hexano-AcOEt. La reacción se monitoreo por medio de cromatografía en capa fina, revelando con vainillina, donde el producto revela de color amarillo. Se obtuvo un sólido blanco cristalino en forma de agujas, con un rendimiento de 74%.

Desprotección



En un matraz bola se colocaron 521 mg (1.85 mmol) de DDA protegido, 0.18 mL (3.7 mmol) de hidrazina monohidratada en 13.6 mL (0.15 M) de etanol. La reacción se dejó por 2 horas en reflujo con una temperatura de 98 °C. Finalizado el tiempo, se apagó el calentamiento y se dejó que la mezcla llegara a temperatura ambiente. Se retiró el sólido formado y se lavó con etanol frío. El líquido obtenido se evaporó a sequedad y se realizó un lavado con 10 mL de una solución de NaOH 10% y 10 mL de DCM. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se retiró por completo el disolvente, al aceite obtenido se le adicionaron 1.8 mL (9.25 mmol) de HCl en dioxano (4 M) y 5 mL de DCM. La

Sección Experimental

reacción se dejó en agitación constante por 30 min, al término del tiempo se filtró el sólido obtenido y se lavó con éter frío. Se obtuvo un sólido ligeramente amarillo con un rendimiento de 79.8%.

Caracterización de DDA protegido

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.8 (dd, J=5.5, 3.0 Hz, 2H), 7.7 (dd, J=5.4, 3.1 Hz, 2H), 3.8 (t, J=7.2 Hz, 2H), 2.6 (m, 2H), 2.2 (tt, J=7.1, 1.2 Hz, 2H), 1.4, (m, 2H) 1.31 (m, 2H), 0.8 (t, J=7.3 Hz, 3H) (Anexo 1).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): 169.3, 168.4, 134.8, 134.2, 130.2, 130.1, 128.5, 128.2, 77.3, 70.2, 42.3, 40.1, 38.7, 22.52, 20.5 (Anexo 1).

MS (DART) m/z: 280 [M + H]⁺ (Anexo 2).

Caracterización de clorhidrato de DDA Cl

mp. 214 °C.

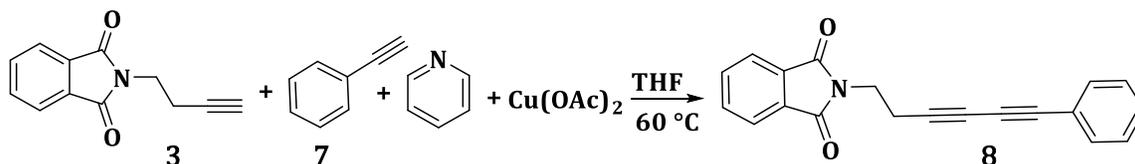
IR (ATR, cm⁻¹): 2950, 1463 (C-H, alifático), 2262 (C≡C), 1511 (N-H) (Anexo 3).

¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): 4.9 (s, 3H), 3.1 (t, J=6.9 Hz, 2H), 2.7 (tt, J=7.0, 1.0 Hz, 2H), 2.3 (tt, J=6.9, 1.2 Hz, 2H) 1.5, (m, 4H), 0.9 (t, J=7.2 Hz, 3H) (Figura 7).

¹³C NMR (101 MHz, CD₃OD): 78.5, 70.6, 67.7, 64.4, 38.0, 30.6, 21.5, 18.0, 17.4, 12.5 (Figura 7).

MS (DART) m/z: 150 [M-Cl]⁺ (Anexo 4).

Síntesis de 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA)

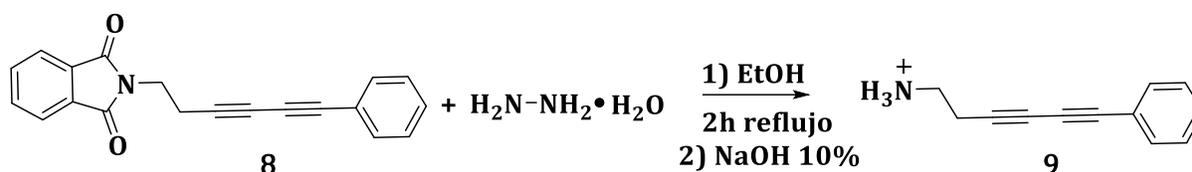


En un matraz bola se colocaron 500 mg (2.50 mmol) de N-(3-butinil) ftalamida, 50 mg (0.25 mmol) de acetato de cobre, 1.4 mL (12.54 mmol) de fenilacetileno y 5 mL de THF (0.5 M). En agitación constante se adicionaron gota a gota 0.6 mL (7.52 mmol) de piridina y se dejó reaccionar a una temperatura de 60 °C por 18 horas o hasta que la materia prima reaccione por completo. Se llevó a cabo el control de esta reacción por medio de cromatografía en capa fina, usando una fase de elución como revelador vainillina, el cual muestra el producto de interés de color amarillo brillante.

Sección Experimental

Una vez que la materia prima reaccionó por completo, se realizaron 3 extracciones para retirar el acetato de cobre con una solución saturada de NH_4Cl , seguido de un lavado con una solución de 10% de HCl . La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se concentró. El crudo se purificó por medio de columna con una fase de elución de 9:1 hexano-Acetato de etilo. Se obtuvieron dos productos, el primero un sólido cristalino ligeramente amarillo resultante del homoacoplamiento del fenilacetileno y el segundo un sólido blanco (producto de interés) con un rendimiento de 72.3%.

Desprotección



En un matraz bola se colocaron 380 mg (1.06 mmol) de FDA protegido disueltos en 20 mL (0.05 M) de etanol, se le adicionó 1 mL (2.13 mmol) de hidrazina monohidratada. Se dejó reaccionar a 98°C por dos horas a reflujo en agitación constante. Terminado el tiempo de reacción y una vez que haya llegado a temperatura ambiente, se retiró todo el sólido y se evapora por completo el etanol. Al aceite obtenido se realizaron dos lavados, el primero fue con DCM y una solución de NaOH al 10% y el segundo DCM y una solución de HCl 10%, se secó con Na_2SO_4 y se evaporó todo el disolvente. Se obtuvo un aceite amarillo con un rendimiento de 94.5%. Para las perovskitas de bromo se formó el clorhidrato con 5 equivalentes de HCl en metanol, este paso dio como resultado un sólido ligeramente amarillo.

Caracterización de FDA protegido

IR (ATR, cm^{-1}): 3252, 855 (C-H aromático), 3249 (C-H), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1714 (C=O), 1605 (C=C), 1388 (C-N) (Anexo 5).

^1H RMN (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 7.9 (m, 4H), 7.4 (m, 5H), 3.8 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 2.8 (t, $J=6.8$ Hz, 2H) (Anexo 6).

^{13}C RMN APT (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (CH)=, 135.1, 134.8, 132.9, 130.1, 129.3, 123.7, 123.4

δ (CH_2 , Q) = 167.8, 132.0, 120.9, 82.6, 75.6, 74.2, 66.2, 36.2, 19.1 (Anexo 6).

MS m/z [$\text{M}+1$]: 300.10 (Anexo 7).

Fórmula mínima calculada: $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (Anexo 7).

Sección Experimental

Caracterización de FDA libre

IR (ATR, cm⁻¹): 3014 (C-H aromático), 2908 (C-H alcano), 2451 (C≡C), 1600 (C=C), (Anexo 8).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): 7.5 (m, 2H), 7.4 (m, 5H), 2.9 (t, J=6.2 Hz, 2H), 2.5 (t, J= 6.3 Hz, 3H) (Anexo 9).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): 132.5, 131.4, 129.0, 128.4, 121.9, 82.5, 75.1, 74.1, 66.5, 40.9, 24.9, 1.0 (Anexo 9).

Caracterización de clorhidrato de FDA Cl

Mp: 211 °C

IR (ATR): 3124 (N-H), 2975 (C-H), 2259 (C≡C), 1265 (C-C) (Anexo 10).

¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆): 8.2 (s, 2H), 7.5 (m, 2H), 7.5 (m, 3H), 3.01 (t, J= 7.0 Hz, 2H), 2.8 (t, J= 7.0 Hz, 2H) (Figura 11).

¹³C RMN APT (75 MHz, DMSO-d₆): δ (CH)= 132.9, 130.2, 129.0

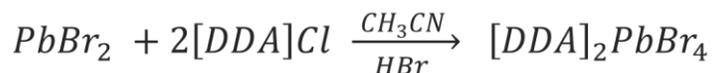
δ (CH₂, Q) =120.6, 81.5, 76.0, 74.2, 67.0, 37.7, 18.3 (Figura 11).

MS m/z [M+1]: 170.09 (Anexo 11).

Fórmula mínima calculada: C₁₂H₁₂N (Anexo 11).

Síntesis de perovskitas

Perovskita de Bromo [DDA]₂PbBr₄ (1-PbBr)



Se disolvieron 50 mg (0.135 mmol) de PbBr₂ en 2 mL de acetonitrilo y 100 µL de ácido bromhídrico. Esta solución se enfrió en nitrógeno líquido hasta una temperatura de -45 °C. En un vial aparte se solvataron 50.6 mg (0.27 mmol) del clorhidrato de DDA en 2 mL de metanol y se adicionó a la solución anterior rápidamente. Una vez que la solución fue homogénea se agregaron 50 µL de HBr hasta que la solución se hizo cristalina. Se cubrió con algodón y se evaporó el disolvente en condiciones estándar hasta la obtención del material. Se filtraron los cristales obtenidos, se lavaron con hexano frío (3 veces) y secaron al vacío. Al final de se obtuvo un rendimiento del 60 % de **1-PbBr**.

Caracterización **1-PbBr**

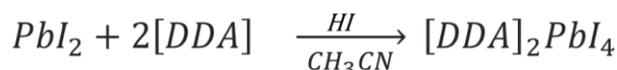
IR (ATR, cm⁻¹): 3014 (N-H ion amonio), 2927, 1377 (C-H, alifático), 2255 (C≡C) y 1076 (C-N) (Anexo 16).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR): 380 nm máximo de absorbancia (Figura 14).

Sección Experimental

Brecha de banda: 3.0 eV (Anexo 13)

Perovskita de yodo [DDA]₂PbI₄ 1-PbI



Se disolvieron 50 mg (0.11 mmol) de PbI₂ en 2 mL de acetonitrilo y 100 µL de ácido yodhídrico. Esta solución se enfría en nitrógeno líquido hasta alcanzar una temperatura de -45 °C. En un vial aparte se disolvieron 40.5 mg (0.22 mmol) de clorhidrato de DDA en 2 mL de metanol. Esta solución se adicionó rápidamente al vial anterior y se homogenizó en agitación constante hasta que la solución se tornó traslúcida, una vez sucedido esto se retiró la barra magnética y se dejó reposar la mezcla de reacción por 24 horas. Finalizando el tiempo se obtienen cristales anaranjados muy brillantes en forma de placas. Se filtran los cristales obtenidos, se lavan con n-pentano frío (3 veces) y se deja al vacío hasta que estén completamente secos, al final de se obtuvieron 63.4 mg con un rendimiento del 58 % de **1-PbI**. Este método fue adaptado y modificado a partir de la síntesis reportada por Jessica Matías en su tesis de licenciatura.^[35]

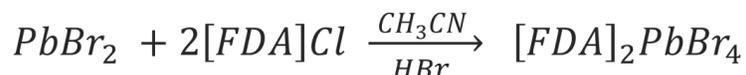
Caracterización 1-PbI

IR (ATR, cm⁻¹): 3052 (N-H ion amonio), 2923, 1454 (C-H, alifático), 2260 (C≡C) y 1072 (C-N) (Anexo 16).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR): 295 nm máximo de absorbancia (Figura 16).

Brecha de banda: 2.4 eV

Perovskita de Bromo [FDA]₂PbBr₄ 2-PbBr



Se disolvieron 50 mg (0.135 mmol) de PbBr₂ en 2 mL de acetonitrilo y 100 µL de ácido bromhídrico. Esta solución se enfrió en nitrógeno líquido hasta una temperatura de -45 °C. En un vial aparte se solvataron 50.3 mg (0.27 mmol) del clorhidrato de FDA en 2 mL de etanol y se adicionó a la solución anterior rápidamente, al cabo de unos minutos se formaron microcristales de color blanco. Se filtraron los cristales obtenidos, se lavaron con éter frío (3 veces) y secaron al vacío. Al final de se obtuvo un rendimiento del 72 % de **2-PbBr**.

Sección Experimental

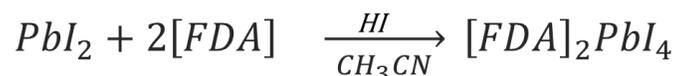
Caracterización **2-PbBr**

IR (ATR, cm⁻¹): 3111 (C-H, aromático), 3006 (C-H, alifático), 2250 (C≡C), 1593 (C=C) y 1121 (C-N) (Anexo 16).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR): 377 nm máximo de absorbancia (Figura 14).

Brecha de banda: 3.2 eV (Anexo 13)

Perovskita de yodo **[FDA]₂PbI₄ 2-PbI**



Se disolvieron 50 mg (0.11 mmol) de PbI₂ en 2 mL de acetonitrilo y 100 µL de ácido yodhídrico. Esta solución se enfría en nitrógeno líquido hasta alcanzar una temperatura de -45 °C. En un vial aparte se disolvieron 128.7 mg (0.76 mmol) de FDA libre en 5 mL de etanol y se adicionaron 1.42 mL (0.22 mmol) de esta solución al vial anterior rápidamente. Una vez que la solución es homogénea y traslúcida se dejó reposar la mezcla de reacción por 24 horas (la solución se torna cristalina) al cabo de las cuales se obtienen cristales transparentes en forma de placas. Se filtran los cristales obtenidos, se lavan con hexano frío (3 veces) y se deja al vacío hasta que estén completamente secos. Al final de se obtuvieron 59.7 mg con un rendimiento del 50 % de **2-PbI**.

Caracterización **2-PbI**

IR (ATR, cm⁻¹): 3052 (N-H), 2955, 2870 (C-H, alifático), 2259 (C≡C), 1476 (C-C) y 1093 (C-N) (Anexo 16).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR): 466 nm máximo de absorbancia (Figura 17).

Brecha de banda: 2.6 eV (Anexo 15)

Tratamientos térmico post-sintéticos

Cada material de se colocó en una ampollita cerrada en atmósfera de aire y se calentaron uniformemente a diferentes temperaturas según el ligante con el que esté formado.

Perovskitas de DDA (1-PbBr y 1-PbI): 160 °C por 24 horas.

Perovskitas de FDA (2-PbBr y 2-PbI): 180 °C por 4 horas.

Sección Experimental

Caracterización [DDA]₂PbBr₄ (1-PbBrO₂) y [DDA]₂PbI₄ (1-PbIO₂)

[DDA]₂PbBr₄ (1-PbBrO₂)

IR (ATR, cm⁻¹): 3016 (N-H ion amonio), 2928, 1372 (C-H, alifático), 2255 (C≡C), 1617 (C=C) y 1081 (C-N) (Anexo 16)

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR): 370 nm máximo de absorbancia (Figura 14).

Brecha de banda: 1.4 eV (Anexo 13).

[DDA]₂PbI₄ (1-PbIO₂)

IR (ATR, cm⁻¹): 3071 (N-H ion amonio), 2926, 1454 (C-H, alifático), 2253 (C≡C), 1616 (C=C) y 1077 (C-N) (Anexo 16).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR): 369 nm máximo de absorbancia (Figura 17).

Brecha de banda: 1.6 eV (Anexo 15)

Caracterización [FDA]₂PbBr₄ (2-PbBrO₂) y [FDA]₂PbI₄ (2-PbIO₂)

[FDA]₂PbBr₄ (2-PbBrO₂)

IR (ATR, cm⁻¹): 3111 (C-H, aromático), 3009 (C-H, alifático), 2244 (C≡C), 1581 (C=C) y 1121 (C-N) (Anexo 16).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR): 377 nm máximo de absorbancia (Figura 14).

Brecha de banda: 2.4 eV (Anexo 13)

[FDA]₂PbI₄ (2-PbIO₂)

IR (ATR, cm⁻¹): 3105 (C-H, aromático), 3006, 2884 (C-H, alifático), 2247 (C≡C), 1476 (C=C) y 748 (C-H, alquenos) (Anexo 16).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR): 466 nm máximo de absorbancia (Figura 17)

Brecha de banda: 1.8 eV (Anexo 15)

Polimerización en estado sólido

El análisis de la parte orgánica del material después del tratamiento térmico se realizó con IR-ATR y RMN, obteniendo el rendimiento de polimerización y el tipo de carbonos que se encuentran en el material antes y después del calentamiento. El cálculo del rendimiento de la polimerización se realizó por medio de las áreas de las señales que encontramos en el espectro ¹H comparado con una cantidad conocida de un estándar, y el tipo de carbonos presentes

Sección Experimental

después del tratamiento se obtuvo comparando los espectros ^{13}C APT con los espectros obtenidos antes del calentamiento.

Cromatografía de permeación en gel/cromatografía de exclusión por tamaño de alto rendimiento

Para la realización del análisis de cromatografía se realizó una digestión en las perovskitas sintetizadas, antes y después del tratamiento térmico. Este se llevó a cabo en un vial seco con barra agitadora magnética, donde se añadió una solución de sulfuro de sodio:NaOH (50 μL , 1 M, 1:1) y 50 mg de la perovskita tratada en agitación constante durante 5 horas.

Una vez terminado el tiempo de reacción, el precipitado negro formado se extrajo con 2 mL de cloroformo (x3) y filtró para eliminar el sólido negro. La solución obtenida se secó con sulfato de sodio y los volátiles se eliminaron al vacío. Se aislaron aproximadamente 12 mg del producto en forma de sólidos de color marrón después de secar a presión reducida durante 8 h.

Rendimiento de polimerización

Para calcular el rendimiento de polimerización se utilizó una adaptación del método reportado por Pareja-Rivera *et al.* [40] El estándar certificado utilizado para este experimento fue TCNB (1,2,4,5-Tetracloro 3-nitrobenzoceno, TraceCERT, Sigma Aldrich). En una balanza analítica, se pesaron las perovskitas sintetizadas (aprox. 10 mg) después del tratamiento térmico y se sonicaron durante 30 min en 0.6 mL de DMSO- d_6 . La solución resultante se filtró, se colocó en un tubo de RMN con una cantidad conocida de patrón interno (aprox. 10 mg) y se homogeneizó con un vórtice. Luego, se midió un espectro de RMN de ^1H , utilizando 32 exploraciones y un tiempo t_1 extralargo de 1 s para garantizar una cuantificación precisa. A continuación, se integraron los espectros de RMN resultantes y se normalizaron las señales de los protones unidos al carbono no lábiles a la señal del patrón interno. Como el pico integrado de cada señal es directamente proporcional al número de protones, estos resultados nos permitieron determinar la masa absoluta del ligando orgánico no polimerizado restante y, por lo tanto, el rendimiento de polimerización.

Perovskitas con DDA (1-PbBr y 1-PbI)

Bromo (1-PbBr)

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 8.5 (s, 1H TCNB), 7.9 (s, 2H), 2.9 (q, J=6.6 Hz, 2H), 2.7 (t, J=7.2 Hz, 2H), 2.3 (t, J=6.9 Hz, 2H), 1.4 (dh, 4H), 0.9 (td, J=7.2, 2.2 Hz, 3H) (Anexo 17a).

Sección Experimental

Yodo (1-Pbl)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 8.5 (s, 1H TCBN), 7.9 (s, 2H), 2.9 (t, J=7.2 Hz, 2H), 2.7 (t, J=7.2 Hz, 2H), 2.3 (t, J=6.9 Hz, 2H), 1.5-1.3 (m, 4H), 0.9 (td, J=8.8, 4.4 Hz, 3H) (Anexo 17b).

Perovskitas con FDA (2-PbBr y 2-Pbl)

Bromo (2-PbBr)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 8.5 (s, 1H TCBN), 7.9 (s, 3H), 7.6 (d, J=7.4 Hz, 2H), 7.5 (dq, J=14.7, 7.4 Hz, 3H), 3.0 (t, J=6.9 Hz, 2H), 2.8 (t, J=6.9, 2H) (Anexo 17c).

Yodo (2-Pbl)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 8.5 (s, 1H TCBN), 7.9 (s, 3H), 7.5 (d, J=7.5 Hz, 2H), 7.4 (m, 3H), 3.0 (t, 2H), 2.8 (t, J=6.9 Hz, 2H), (Anexo 17d).

Polimerización

La preparación de la muestra para identificar el tipo de carbonos que se encuentran en la parte orgánica se realizó en un vial de 4 mL, disolviendo de 25 a 35 mg del material tratado en 1.5 mL de DMSO-d₆, la solución se dejó sonicando por 30 min. Al finalizar el tiempo se retiró el sólido por medio de filtración y se colocó en un tubo de resonancia, se obtuvieron ¹³C APT. Esta prueba se realizó solo para los materiales de bromo y las nuevas señales se resaltan en negritas en los siguientes datos.

1-PbBrO₂

¹³C RMN APT (75 MHz, DMSO-d₆): δ (CH)= 135.1, **128.6**, **123.6**, 13.7

δ (CH₂, Q) = **80.0**, 73.5, **73.1**, 72.5, 67.8, 65.4, **60.7**, 37.9, **36.5**, 29.9, 21.7, 18.3, 17.9, **17.8** (Figura 18b).

2-PbBrO₂

¹³C RMN APT (75 MHz, DMSO-d₆): δ (CH)= 132.9, **131.9**, **131.7**, 130.4, 129.4, **128.9**, **128.8**, **103.4**,

δ (CH₂, Q) =120.6, 81.5, 76.0, 74.2, 67.0, **38.6**, 37.7, 18.3 (Figura 19b).

Hidrofobicidad

Para examinar la hidrofobicidad de los materiales, se obtuvieron ángulos de contacto con el agua usando un goniómetro de ángulo de contacto (L2004 A1, Ossila). Para este propósito, se fabricaron películas delgadas mediante el recubrimiento por rotación de las soluciones precursoras de DMF de las perovskitas en sustratos de PEDOT: PSS.

Sección Experimental

Las soluciones precursoras de Pb^{2+} a 0.8 M se prepararon disolviendo la cantidad correspondiente de polvos de perovskita (**1-PbBr** y **1-PbI**) en dimetilformamida anhidra (DMF), los pesos se reportan en la Tabla 1.

Tabla 1. Masa requerida para 750 μL de solución a 0.8M

Material	Peso (mg)
1-PbBr	496.38
1-PbI	609.17

Los sustratos de vidrio (2,5 cm x 2,5 cm) se limpiaron mediante sonicación en detergente, agua, etanol, acetona, isopropanol y se secaron con flujo de nitrógeno antes de su uso. Se depositó una capa de PEDOT: PSS sobre los sustratos mediante recubrimiento por rotación a 3600 rpm durante 45 seg utilizando una solución comercial de PEDOT: PSS. A continuación, los sustratos se recocieron calentándolos a 100 °C durante 30 min. Las capas de perovskita se depositaron mediante recubrimiento por rotación de soluciones precursoras de perovskita 0.8 M Pb^{2+} a 3000 rpm con un aceleración de 3200 durante 50 seg y un recocido a 60 °C por 15 min. Finalizado el tiempo, el tratamiento térmico de las películas delgadas se llevó a cabo en una parrilla a 120 °C por 15 min. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 20.

Estudios de estabilidad

Las muestras de polvo de perovskitas sintetizadas (**1-PbBr**, **1-PbI**, **2-PbBr** y **2-PbI**) y perovskitas tratadas térmicamente (**1-PbBrO₂**, **1-PbIO₂**, **2-PbBrO₂** y **2-PbIO₂**) se dejaron en condiciones ambientales (23 °C y 65% de humedad relativa) durante algunas semanas (entre 4 y 40 semanas). Los materiales fueron monitoreados periódicamente usando PXRD. Los resultados de estos estudios se muestran en la Figura 21.

Conductividad en monocristal

Este análisis se realizó para **1-PbBr** y **2-PbI** en un microscopio se eligieron los cristales más regulares y se montaron en un portaobjetos con tintura de plata con contactos de cobre. Una vez seca la tinta, los cristales se calentaron

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

$$\rho = (\Omega) \left(\frac{A}{L} \right) \quad (2)$$

Donde:

σ = Conductividad

ρ = Resistividad

Ω = Resistencia

A = Área del cristal

L = Longitud del cristal

Sección Experimental

lentamente en una parrilla y al mismo tiempo se midió la resistencia con una fuente de poder. La temperatura máxima que se alcanzó fue antes de la temperatura de descomposición correspondiente a cada material. Finalizado el experimento se midió la longitud, la altura y espesor del cristal para realizar los cálculos correspondientes. Para el cálculo de la conductividad se utilizó la ecuación 1 para la resistencia la ecuación 2

Resonancia paramagnética de electrones (EPR)

Las muestras sólidas se colocaron en tubos de cuarzo de 1,34 cm de diámetro y 0,15 cm de espesor. Luego se introdujeron los tubos cargados en un espectrómetro Jeol JES-TE300 que operaba en la frecuencia de la banda X (9,4 GHz) con una modulación de campo de 100 kHz, con una cavidad cilíndrica (modo TE011). Las muestras se corrieron a 196.16 °C excepto para las cuantificaciones de espín, que se realizaron a temperatura ambiente usando 1/C como referencia.

Referencias

1. Renovables E. *Modelado De La Eficiencia Cuántica De Celdas Solares De Cu (In,Ga)Se 2 De Alta Eficiencia*. Av. en Energías Renov. y Medio Ambient. 2007, 11, 17–24.
2. Gerling L.G. *Characterization of alternative carrier selective materials and their application to heterojunction solar cells*. Published online, 2017.
3. Román P. I. *Incorporación de diinos conjugados en perovskitas híbridas*. Tesis de Maestría. 2018, Universidad Nacional Autónoma de México.
4. Hoke E. T. *Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics*. Chem. Sci. 2015, 6, 613–617.
5. Li Z. *Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys*. Chem. Mater. 2016, 28, 284–292.
6. Cao D. H., Stoumpos C. C., Farha O. K., Hupp J. T., Kanatzidis M. G. *2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications*. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 7843–7850.
7. Barberá Santos D. *Introducción a La Energía Fotovoltaica*. Published online. 2014, 1-20.
8. Huerta Mascotte E., Mata Chávez R.I., Estudillo Ayala J.M., Sierra Hernández J.M., Guryev I., Lizárraga Morales R. A. *Solar cell characteristics study for solar energy efficient use*. Acta Univ. 2016, 26, 30-34.
9. Kavaz A., Hodžić S., Hubana T. *Solar Tree Project*. IEEEESTEC 6th Student Proj Conf. 2014; (January 2018), 1-5.
10. De Greef M. *Modelado de Curvas Corriente Tensión y Respuesta Espectral de celdas solares y sensores ópticos de película delgada*. Published online 2016, 197.
11. Hernández W.M. *Study of Intrinsic and Doped Silicon-Carbon Films by PECVD of Medium and High Vacuum for Solar Cells*. Published online, 2017, 114.
12. Zhang W., Eperon G.E., Snaith H.J. *Metal halide perovskites for energy applications*. Nat Energy. 2016;1 (6), 48.
13. Wang Y., Zhang X., Wang D. *Compositional Engineering of Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskites for High-Performance Photodetectors*. ACS Appl Mater Interfaces. 2019;11(31), 28005-28012.
14. Fu Y., Zhu H., Chen J., Hautzinger M. P., Zhu X. Y., Jin S. *Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties*. Nat Rev Mater. 2019;4(3), 169-188.
15. Blanco M., Fuertes V., Carbonio R. *Hablemos de Perovskitas*. Bitácora Digit. 2015, 2(6), 1-8.

Referencias

16. Grancini G., Nazeeruddin M. K. *Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics*. Nat Rev Mater. 2019;4(1), 4-22.
17. Ortiz-Cervantes C., Carmona-Monroy P., Solis-Ibarra D. *Two-Dimensional Halide Perovskites in Solar Cells: 2D or not 2D?* ChemSusChem. 2019, 12(8), 1560-1575.
18. Saparov B., Mitzi D. B. *Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design*. Chem Rev. 2016, 116(7), 4558-4596.
19. Zheng K., Pullerits T. *Two Dimensions Are Better for Perovskites*. J Phys Chem Lett. 2019, 10(19), 5881-5885.
20. Li W., Wang Z., Deschler F., Gao S., Friend R. H., Cheetham A. K. *Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites*. Nat Rev Mater. 2017, 2(3).
21. Marongiu D., Saba M., Quochi F., Mura A., Bongiovanni G. *The role of excitons in 3D and 2D lead halide perovskites*. J Mater Chem C. 2019, 7(39), 12006-12018.
22. Qiu J., Zheng Y., Xia Y., Chao L., Chen Y., Huang W. *Rapid Crystallization for Efficient 2D Ruddlesden–Popper (2DRP) Perovskite Solar Cells*. Adv Funct Mater. 2019, 29(47), 1-7.
23. Blancon J. C., Even J., Stoumpos C. C., Kanatzidis M. G., Mohite A. D. *Semiconductor physics of organic–inorganic 2D halide perovskites*. Nat Nanotechnol. 2020, 15(12), 969-985.
24. Zhao X., Liu T., Loo Y. L. *Advancing 2D Perovskites for Efficient and Stable Solar Cells: Challenges and Opportunities*. Adv Mater. 2022, 34(3).
25. Kim H., Huynh K. A., Kim S. Y., Le Q. Van, Jang H. W. *2D and Quasi-2D Halide Perovskites: Applications and Progress*. Phys Status Solidi - Rapid Res Lett. 2020, 14(2), 1-16.
26. Lin Y., Fang Y., Zhao J. *Unveiling the operation mechanism of layered perovskite solar cells*. Nat Commun. 2019, 10(1), 1-11.
27. Lai H., Lu D., Xu Z., Zheng N., Xie Z., Liu Y. *Organic-Salt-Assisted Crystal Growth and Orientation of Quasi-2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Solar Cells with Efficiency over 19%*. Adv Mater. 2020, 32(33)
28. Bae S., Jo J. W., Lee P., Ko M. J. *Controlling the Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites through Dual Additive-Mediated Crystallization for Solar Cell Applications*. ACS Appl Mater Interfaces. 2019, 11(19), 17452-17458.

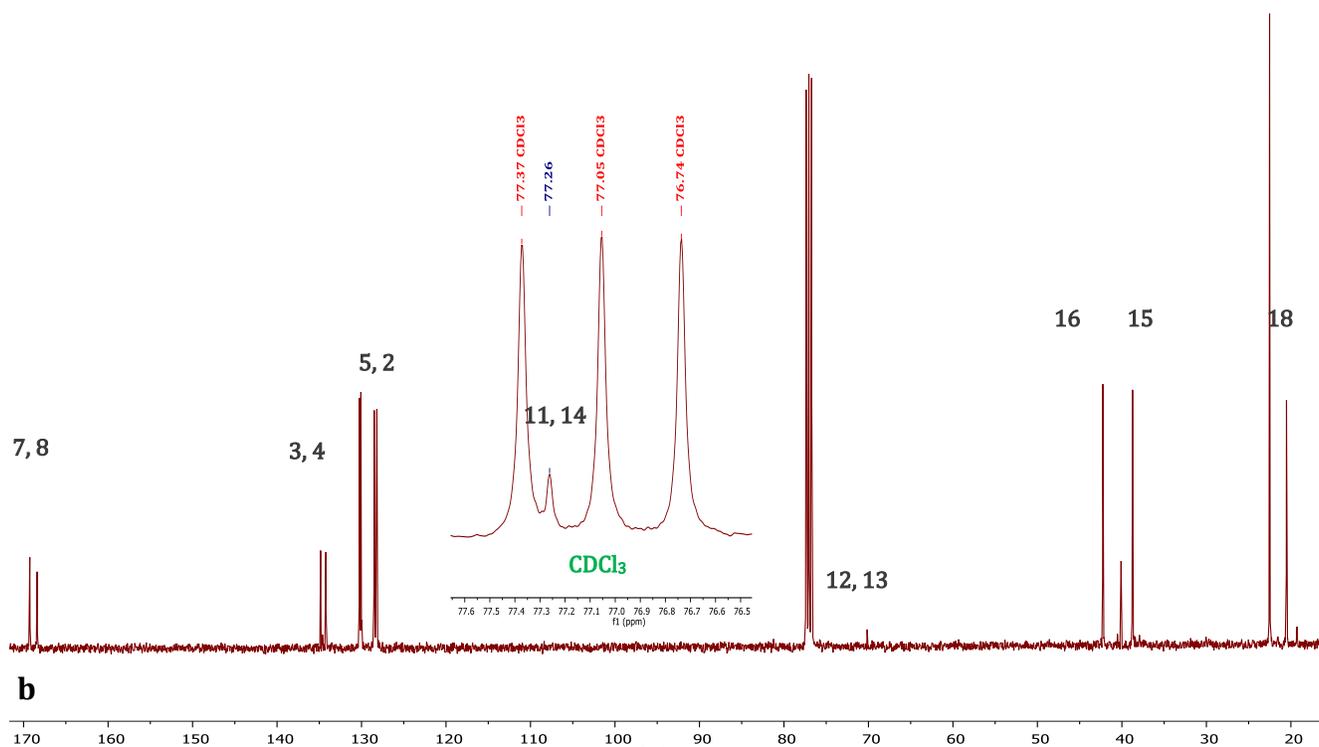
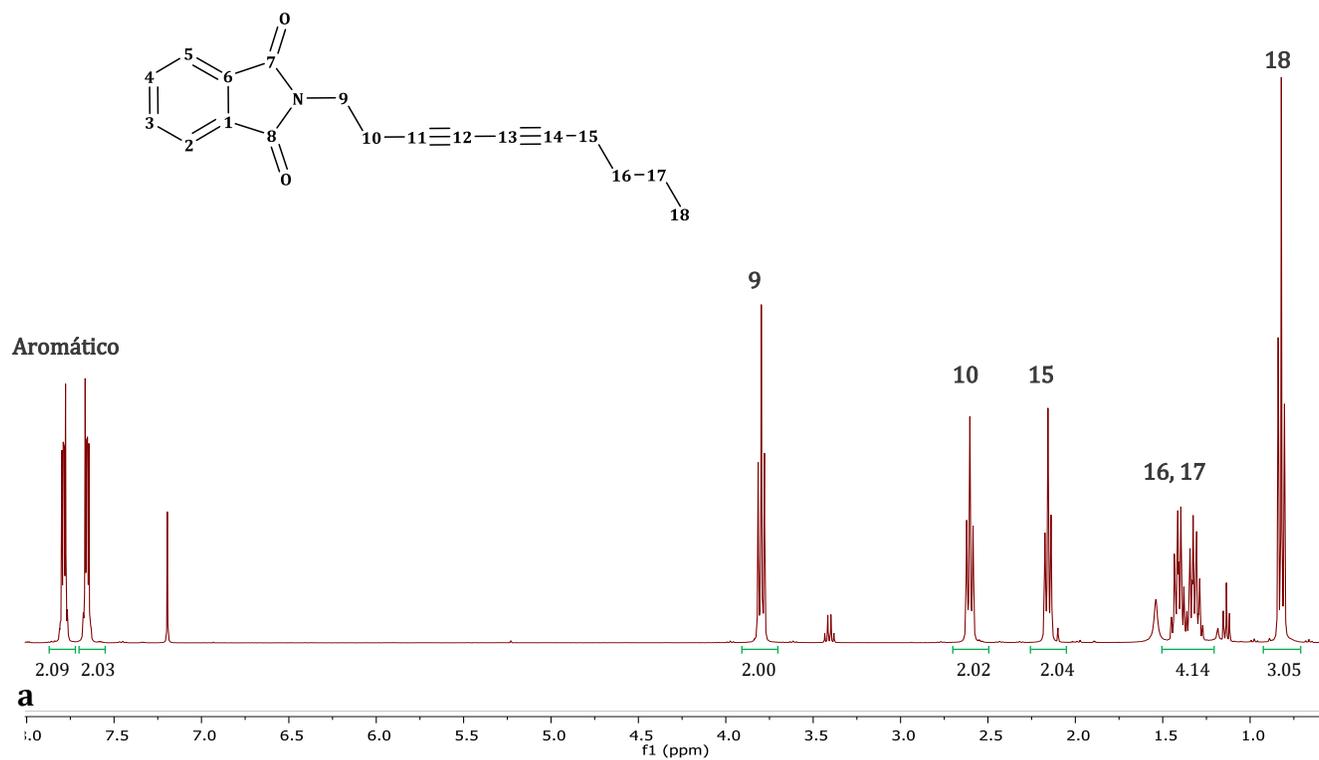
Referencias

29. Gao Y., Shi E., Deng S. *Molecular Engineering of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites Quantum Wells*. Published online. 2019, 1-7.
30. Passarelli J. V., Fairfield D. J., Sather N. A. *Enhanced Out-of-Plane Conductivity and Photovoltaic Performance in $n = 1$ Layered Perovskites through Organic Cation Design*. *J Am Chem Soc.* 2018, 140(23), 7313-7323.
31. Cheng B., Li T. Y., Maity P. *Extremely reduced dielectric confinement in two-dimensional hybrid perovskites with large polar organics*. *Commun Phys.* 2018, 1(1).
32. Ortiz-Cervantes C., Román-Román P. I., Vazquez-Chavez J., Hernández-Rodríguez M., Solís-Ibarra D. *Thousand-fold Conductivity Increase in 2D Perovskites by Polydiacetylene Incorporation and Doping*. *Angewandte Chemie.* 2018, 57 (42), 13882-13886.
33. Siemsen P., Livingston R. C., Diederich F. *Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction*. *Angewandte Chemie.* 2000, 39 (15), 2632-2657.
34. Liu J., Yang J., Baumann W., Jackstell R., Beller M. *Stereoselective Synthesis of Highly Substituted Conjugated Dienes via Pd-Catalyzed Carbonylation of 1,3-Diynes*. *Angewandte Chemie.* 2019, 58, 10683–10687.
35. Matías Vásquez J. I. *Síntesis de perovskitas Ruddlesden-Popper que incorporan un dieno conjugado*. Tesis de Licenciatura, 2020. Universidad Nacional Autónoma de México
36. Kubelka P. and Munk F. *An Article on Optics of Paint Layers*. *Z. Tech. Phys.*, 1931, 12, 593–601.
37. Neamen D. A., *Semiconductor Physics and Devices*, Mc Graw Hill, New York, Fourth., 2003.
38. Wang R., Mujahid M., Duan Y., Wang Z. K., Xue J., Yang Y. *A Review of Perovskites Solar Cell Stability*. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29, 1–25.
39. Xu W., Smith M., Krause J., Greytak A., Ma S., Read C., Shimizu S. *Single Crystal to Single Crystal Polymerization of a Self-Assembled Diacetylene Macrocyclone Affords Columnar Polydiacetylenes*. *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 993–1002.
40. Pareja-Rivera C., Solís-Camero A. L., Sánchez-Torres M., Lima E., Solís-Ibarra D. *On the True Composition of Mixed-Cation Perovskite Films*. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3, 2366–2367.
41. Wang S., Li Y., Liu H., Li J., Li T., Wu Y., Okada S., Nakanishi H. *Functional Perovskite Hybrid of Polyacetylene Ammonium and Lead Bromide: Synthesis, Light Emission, and Fluorescence Imaging*. *Org.*

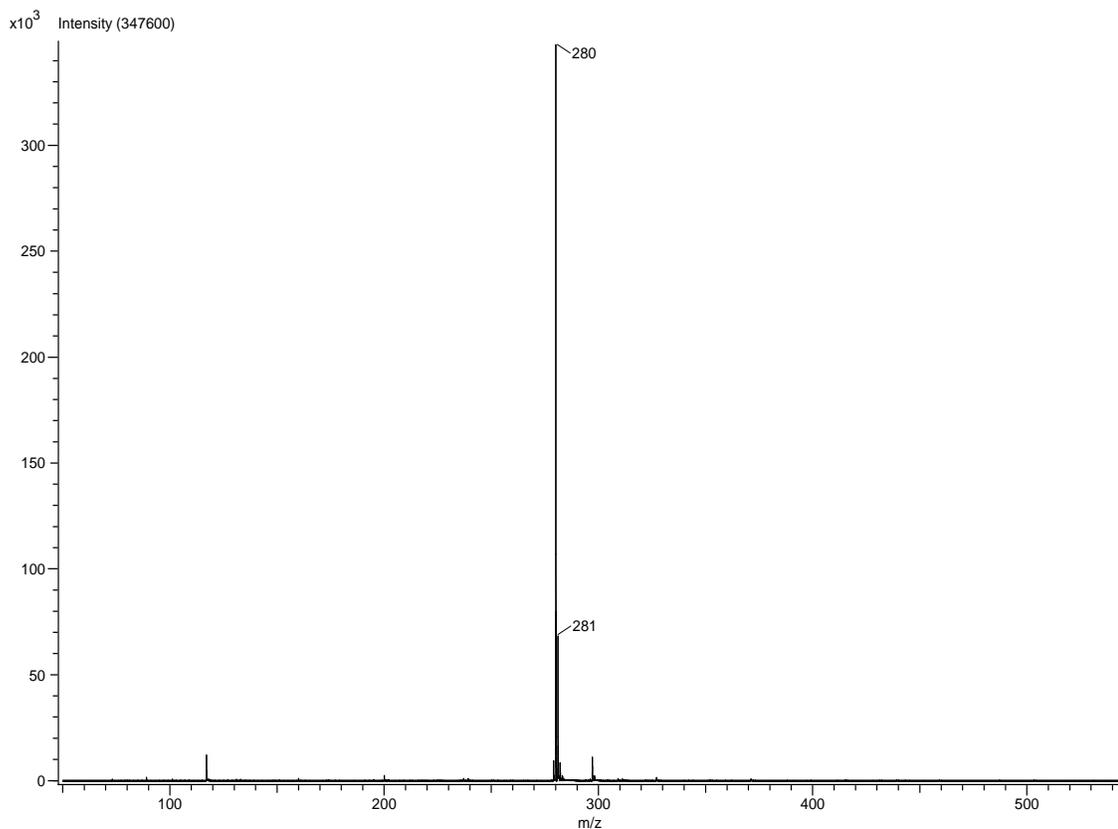
Referencias

- Biomol. Chem., 2015, 13, 5467–5474.
42. Fernández-Rojas F., Fernández-Rojas C., Salas K., García V., Marinero E. *Conductividad térmica en metales, semiconductores, dieléctricos y materiales amorfos*. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V. V 2008, 23, 5–15.
43. Paliwal S., Geib S., Wilcox C. *Molecular Torsion Balance for Weak Molecula Effects of “Tilted-T” Edge-to-Face Aromatic Interactions on Conformational Selection and Solid-State Structure*. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 4497-4498
44. Krinichnyi V. I. *2-mm Waveband electron paramagnetic resonance spectroscopy of conducting polymers* Synthetic Metals. 2000, 108, 173–222.
45. Takeya J., Kato J., Hara K., Yamagishi M., Hirahara R., Yamada K., Nakazawa Y., Ikehata S., Tsukagoshi K., Aoyagi Y., Takenobu T., Iwasa Y. *In-Crystal and Surface Charge Transport of Electric-Field-Induced Carriers in Organic Single-Crystal Semiconductors*. Phys. Rev. Lett., 2007, 98, 1–4.
46. Sheldrick G.M. *Crystal structure refinement with SHELXL*. Acta Crystallogr Sect C Struct Chem. 2015, 71(Md), 3-8.
47. Hübschle C. B., Sheldrick G. M., Dittrich B. *ShelXle: A Qt graphical user interface for SHELXL*. J Appl Crystallographic. 2011, 44(6), 1281-128.

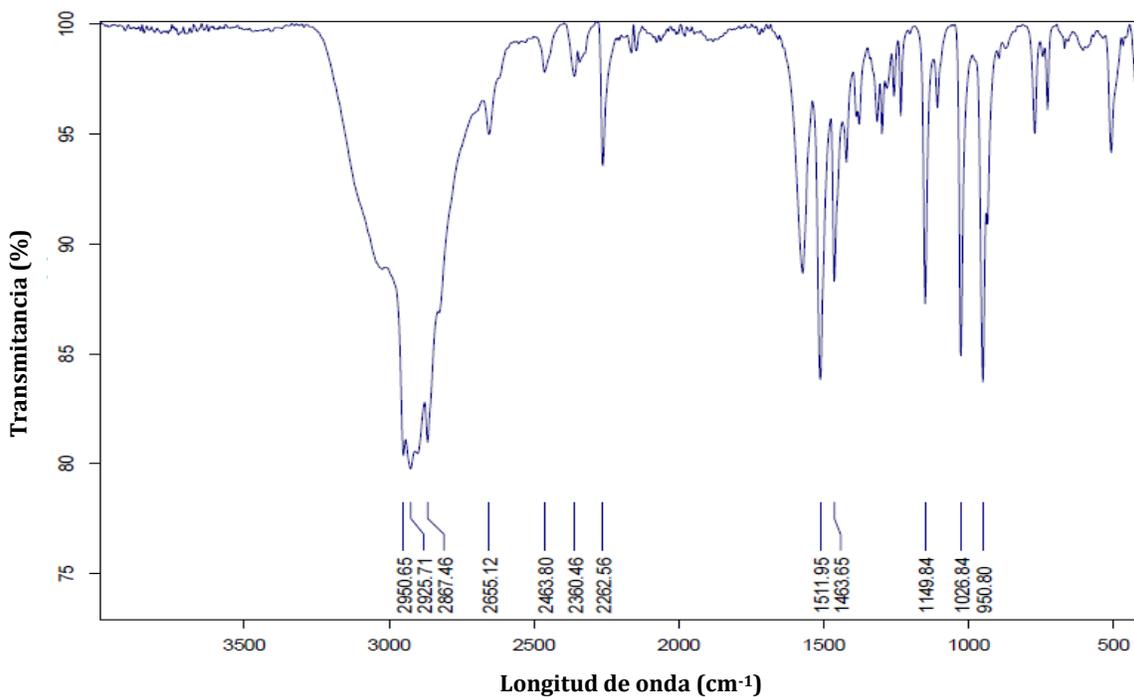
Anexos



Anexo 1 Espectro de RMN de ¹H y ¹³C en CDCl₃ del ligante DDA protegido con ftalimida

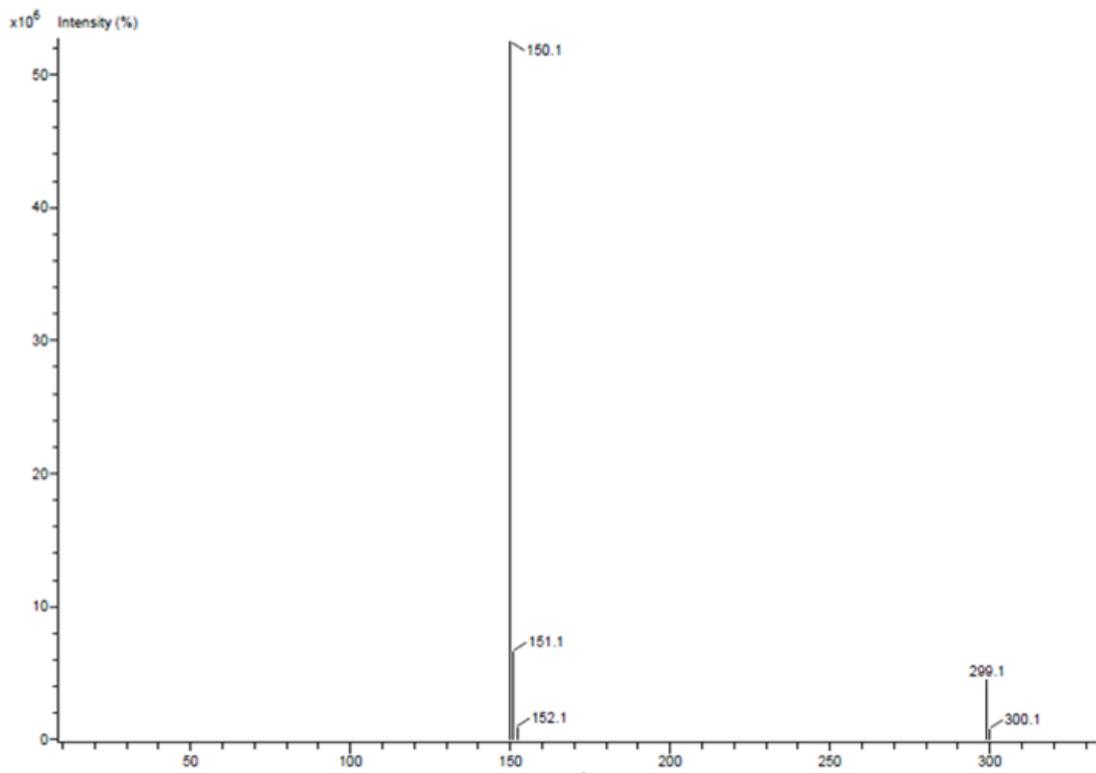


Anexo 2. Espectro de masas de del ligante DDA protegido con ftalimida

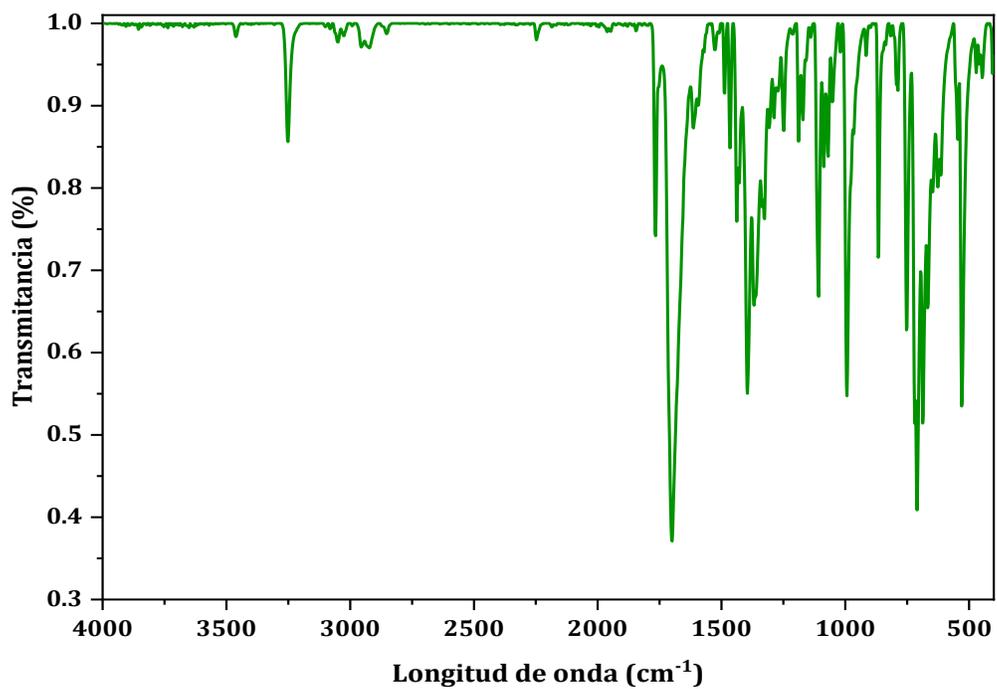


Anexo 3. Espectro de infrarrojo (IR-ATR) de DDA Cl

Anexos

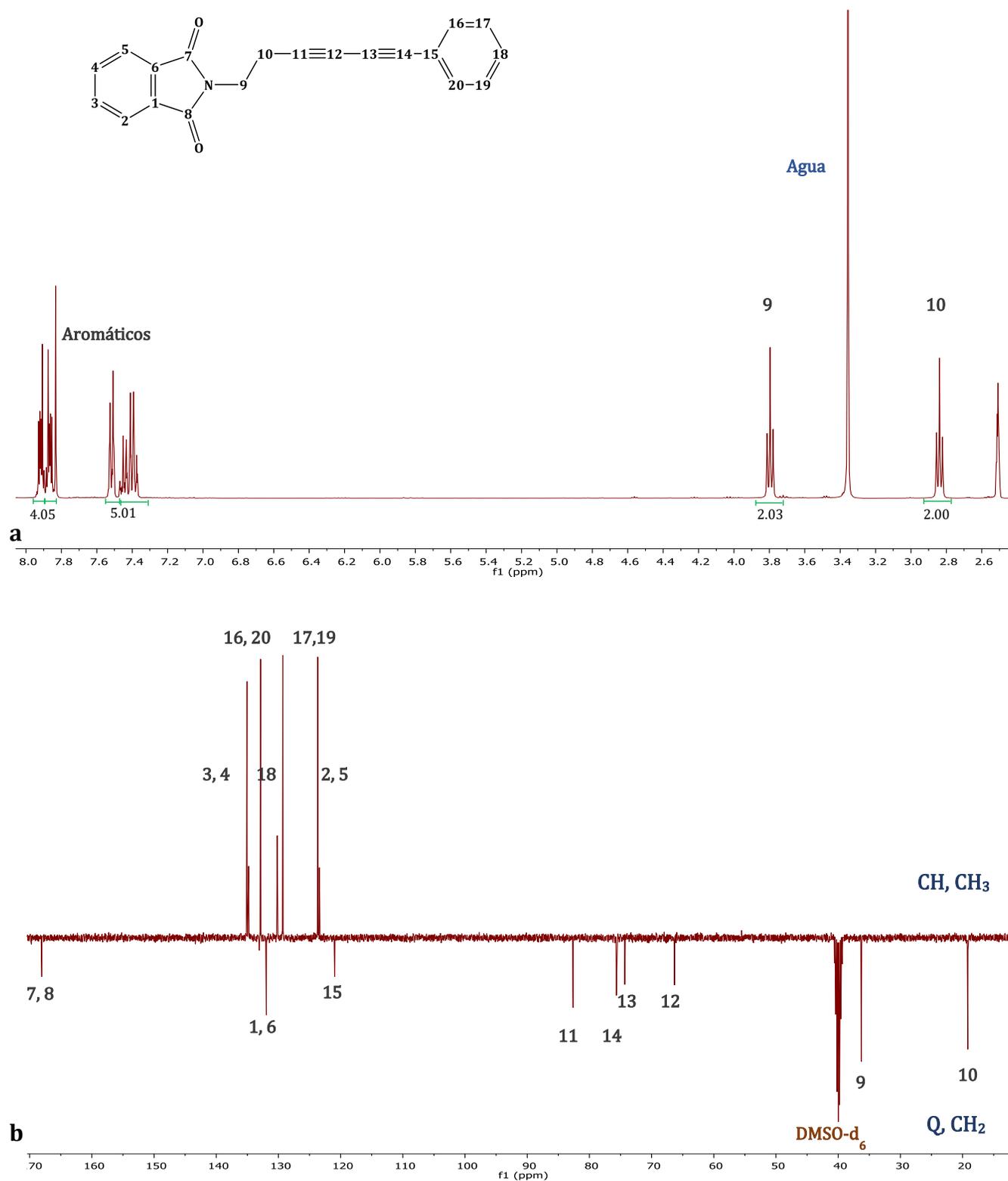


Anexo 4. Espectro de masas de la sal del ligante de DDA Cl



Anexo 5. Espectro de infrarrojo (IR-ATR) de FDA protegido con ftalimida

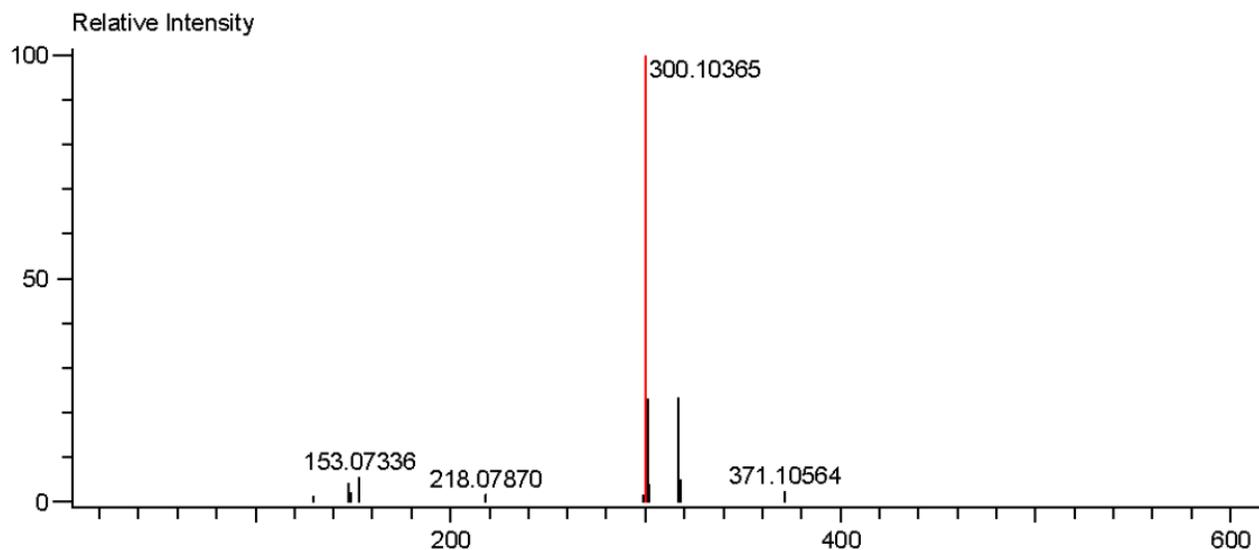
Anexos



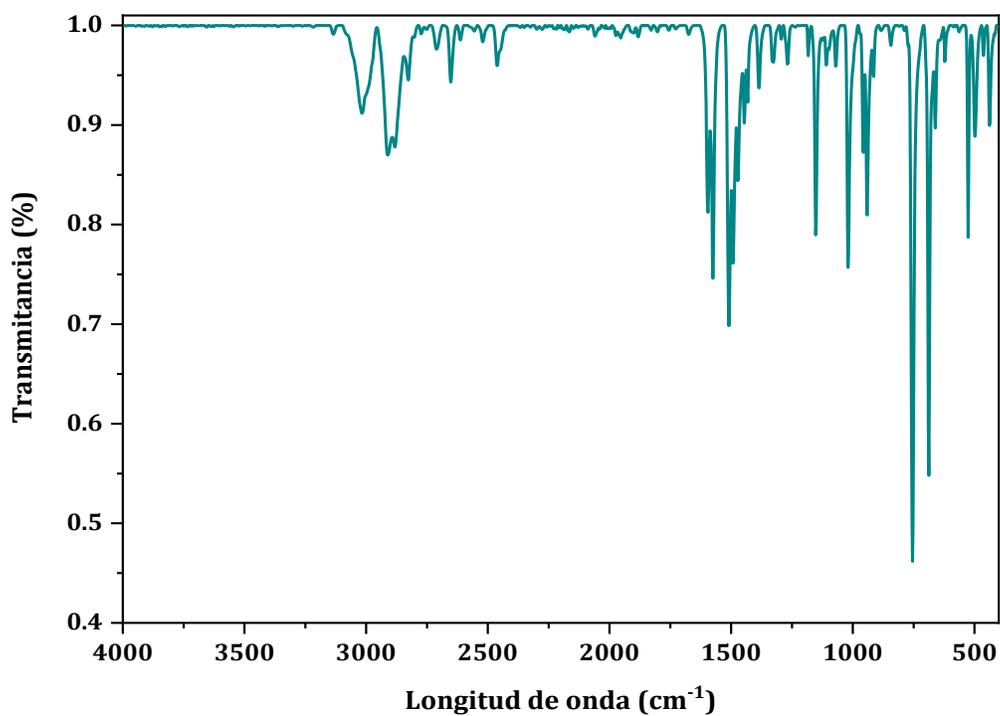
Anexo 6. Espectros de RMN (400MHz) del ligante protegido de 6-fenil-3,5-hexadienilamina (FDA) en DMSO-d₆ a) ¹H y b) ¹³C APT

Anexos

Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
300.10365	46005.23	300.10245	1.20	3.98	$^{12}\text{C}_{20}^{1}\text{H}_{14}^{14}\text{N}_1^{16}\text{O}_2$	14.5

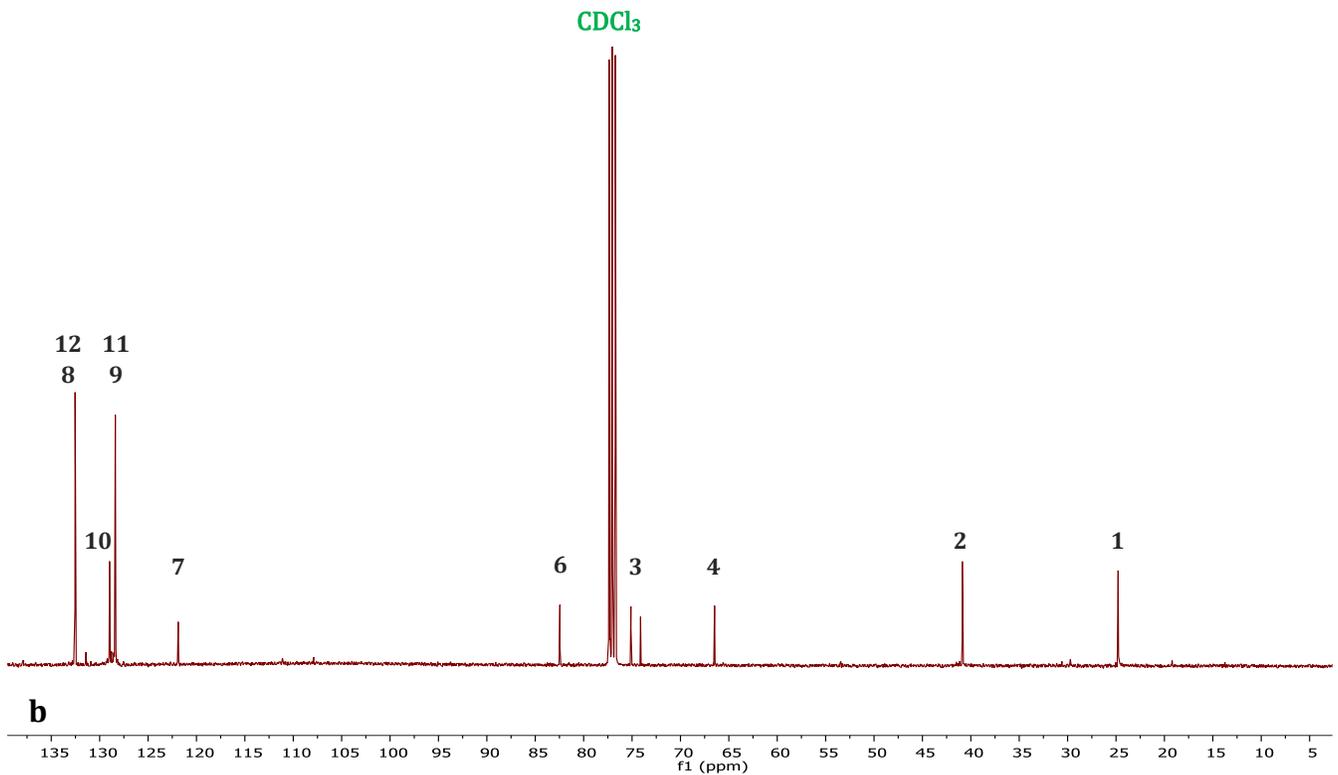
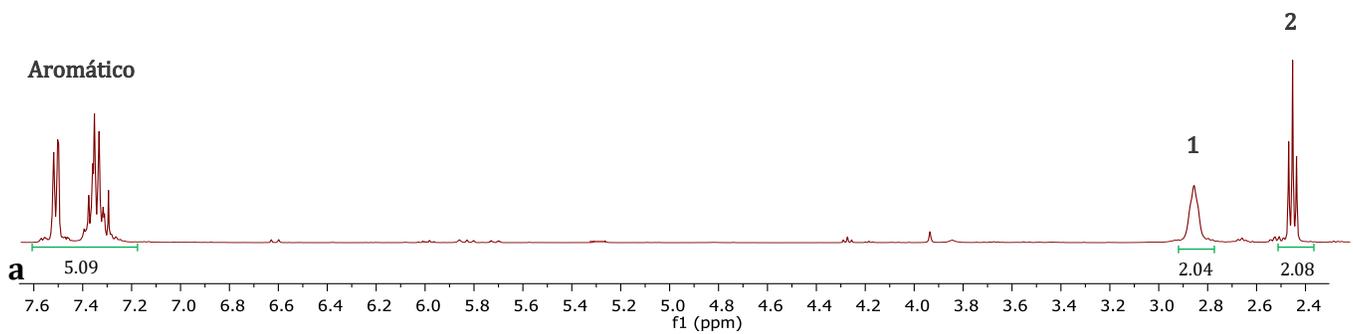
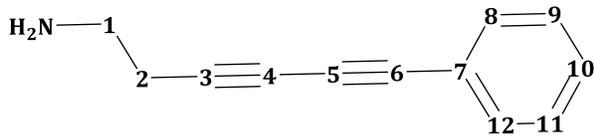


Anexo 7. Espectro de masas del ligante protegido de 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA)



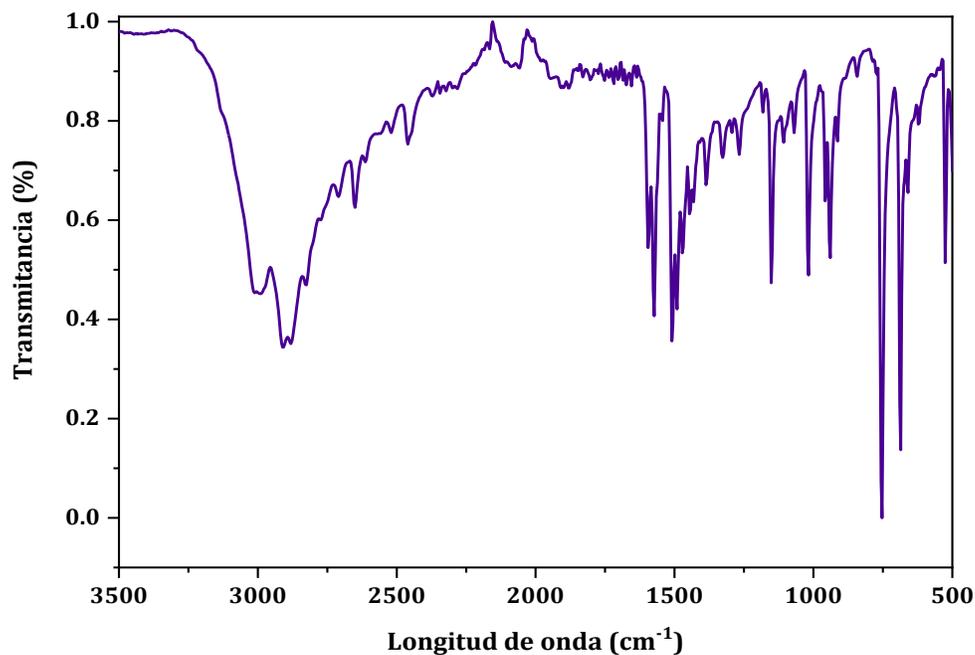
Anexo 8. Espectro de infrarrojo (IR-ATR) de 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA) libre

Anexos



Anexo 9. Espectros de RMN (400MHz) del ligante 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA) en libre en CDCl₃ a) ¹H y b) ¹³C

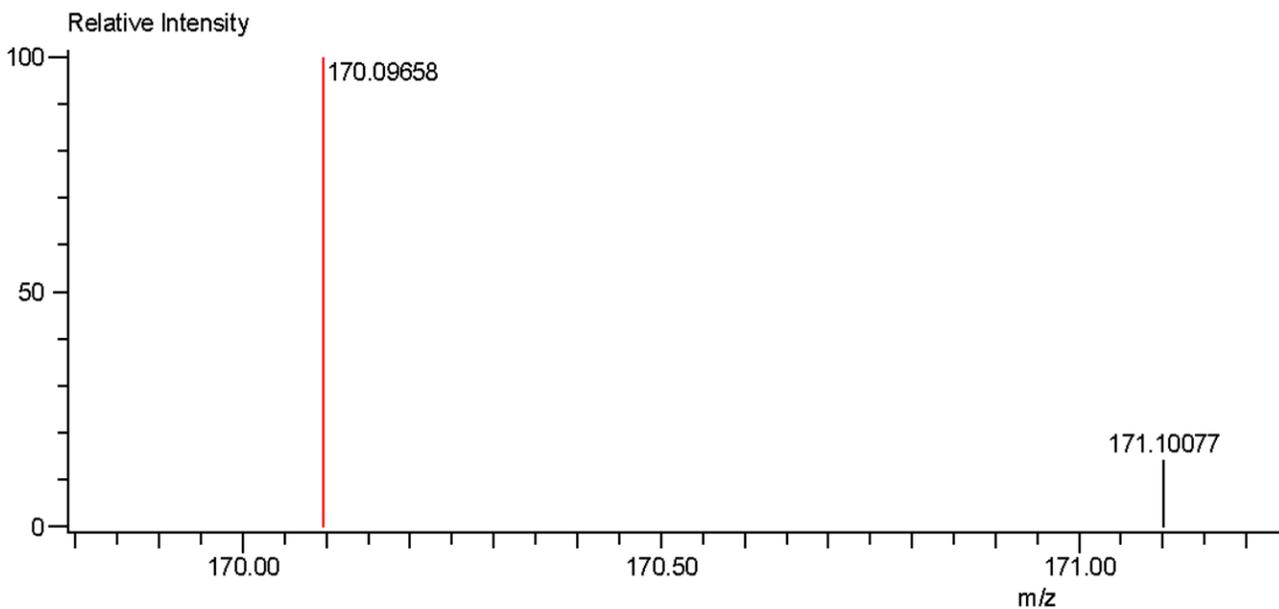
Anexos



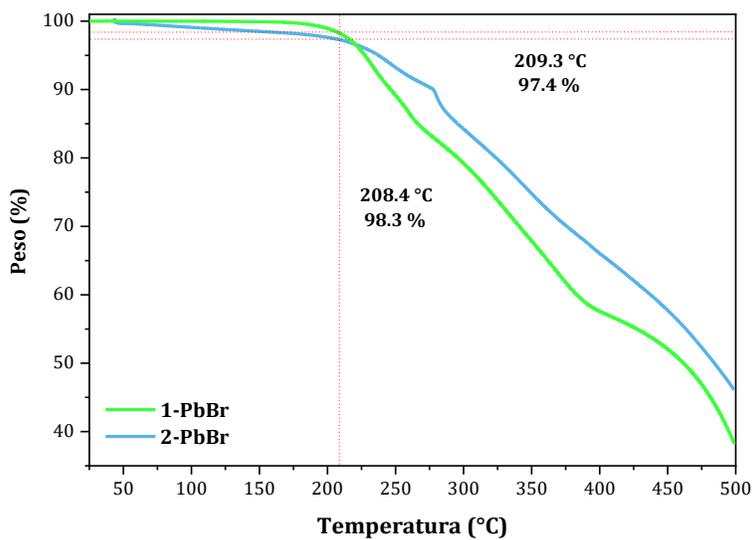
Anexo 10. Espectro de infrarrojo (IR-ATR) del clorhidrato de 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA Cl)

Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Fomula	Unsaturation Number
170.09658	226630.75	170.09697	-0.40	-2.33	$^{12}\text{C}_{12}^{1}\text{H}_{12}^{14}\text{N}_1$	7.5

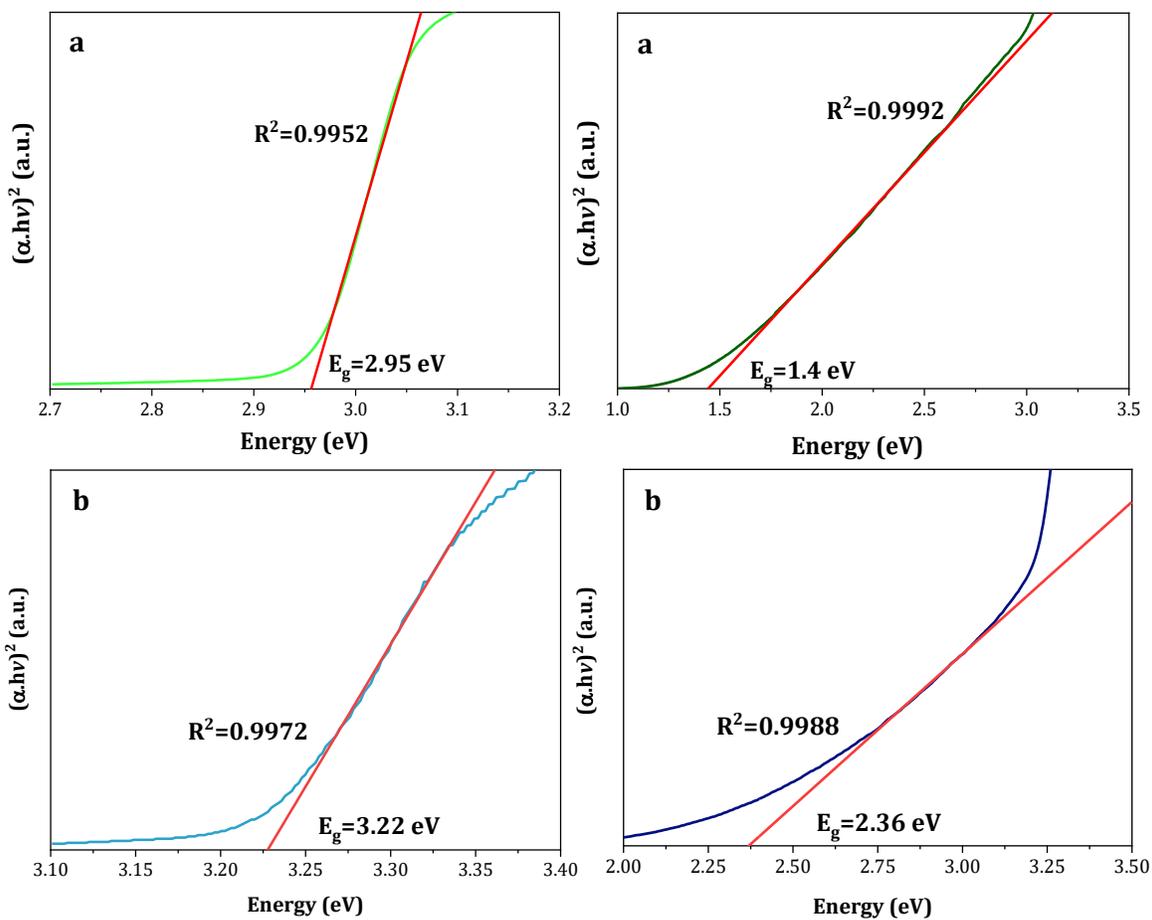
Element: ^{12}C :0 .. 13, ^1H :0 .. 15, ^{14}N :1 .. 1, ^{16}O :0 .. 0, ^{32}S :0 .. 1



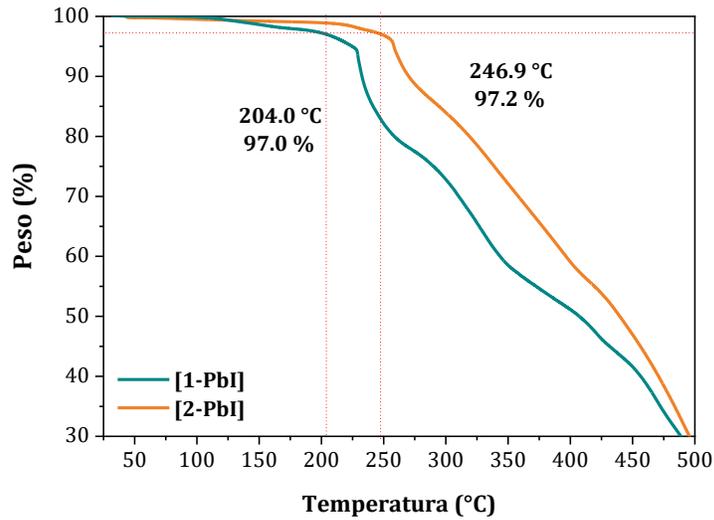
Anexo 11. Espectro de masas del clorhidrato de 6-fenil-3,5-hexadiinilamina (FDA Cl)



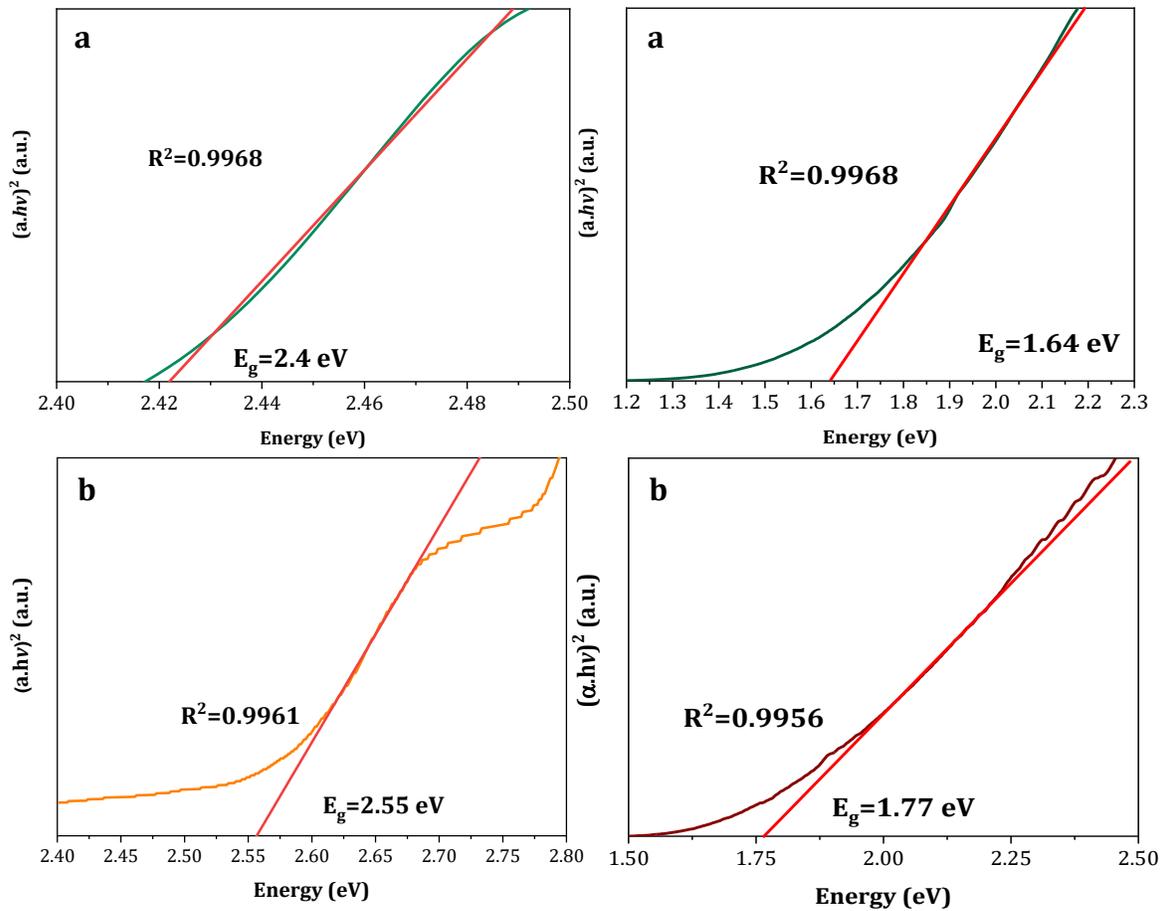
Anexo 12. Análisis térmico TGA de las perovskitas $[\text{DDA}]_2\text{PbBr}_4$ y $[\text{FDA}]_2\text{PbBr}_4$



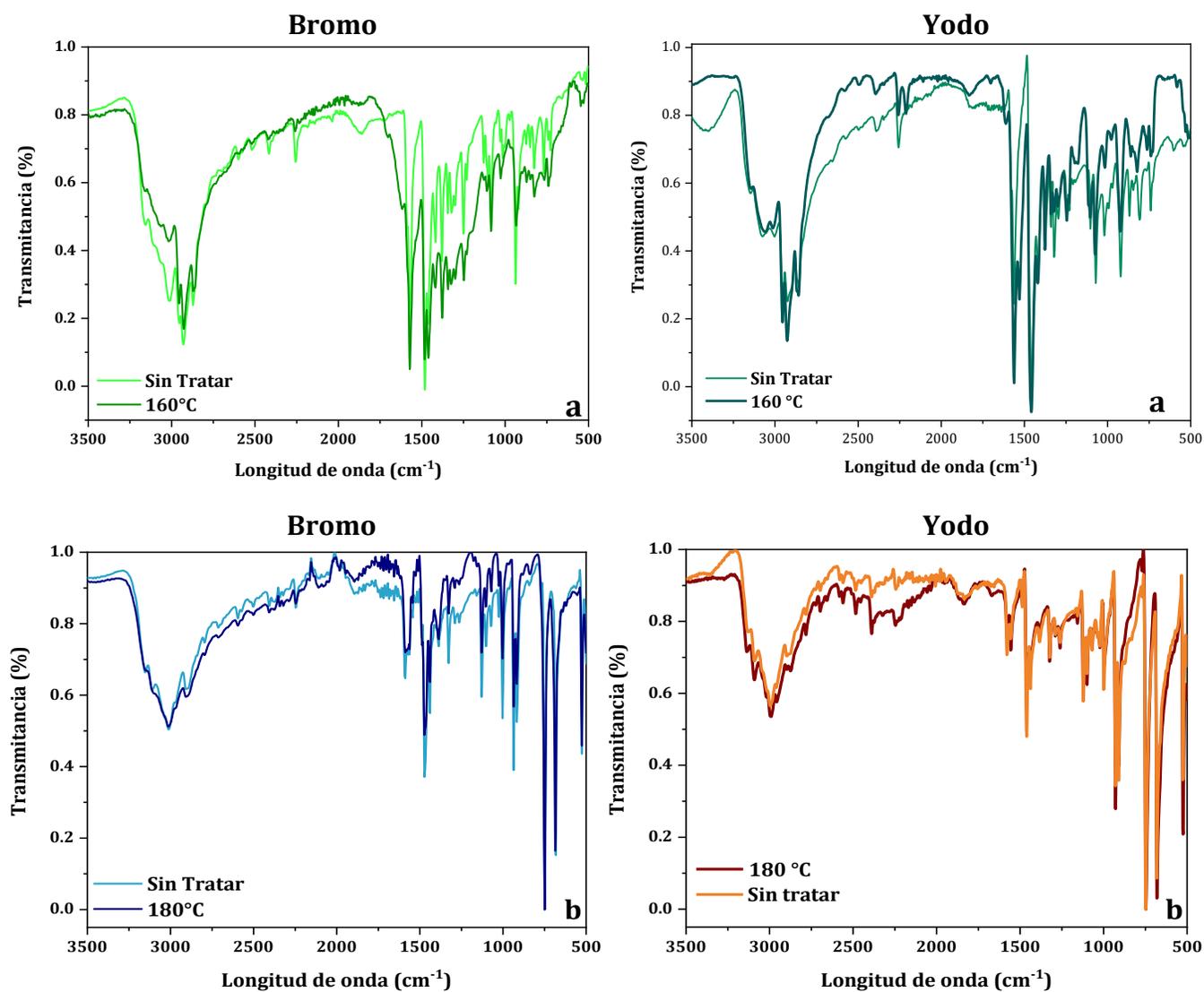
Anexo 13. Gráfica del cálculo de TAUC para las perovskitas a) 1-PbBr y 1-PbBrO₂ a 160°C y b) 2-PbBr y 2-PbBrO₂ 180 °C



Anexo 14. Análisis térmico TGA de las perovskitas $[DDA]_2PbI_4$ y $[FDA]_2PbI_4$

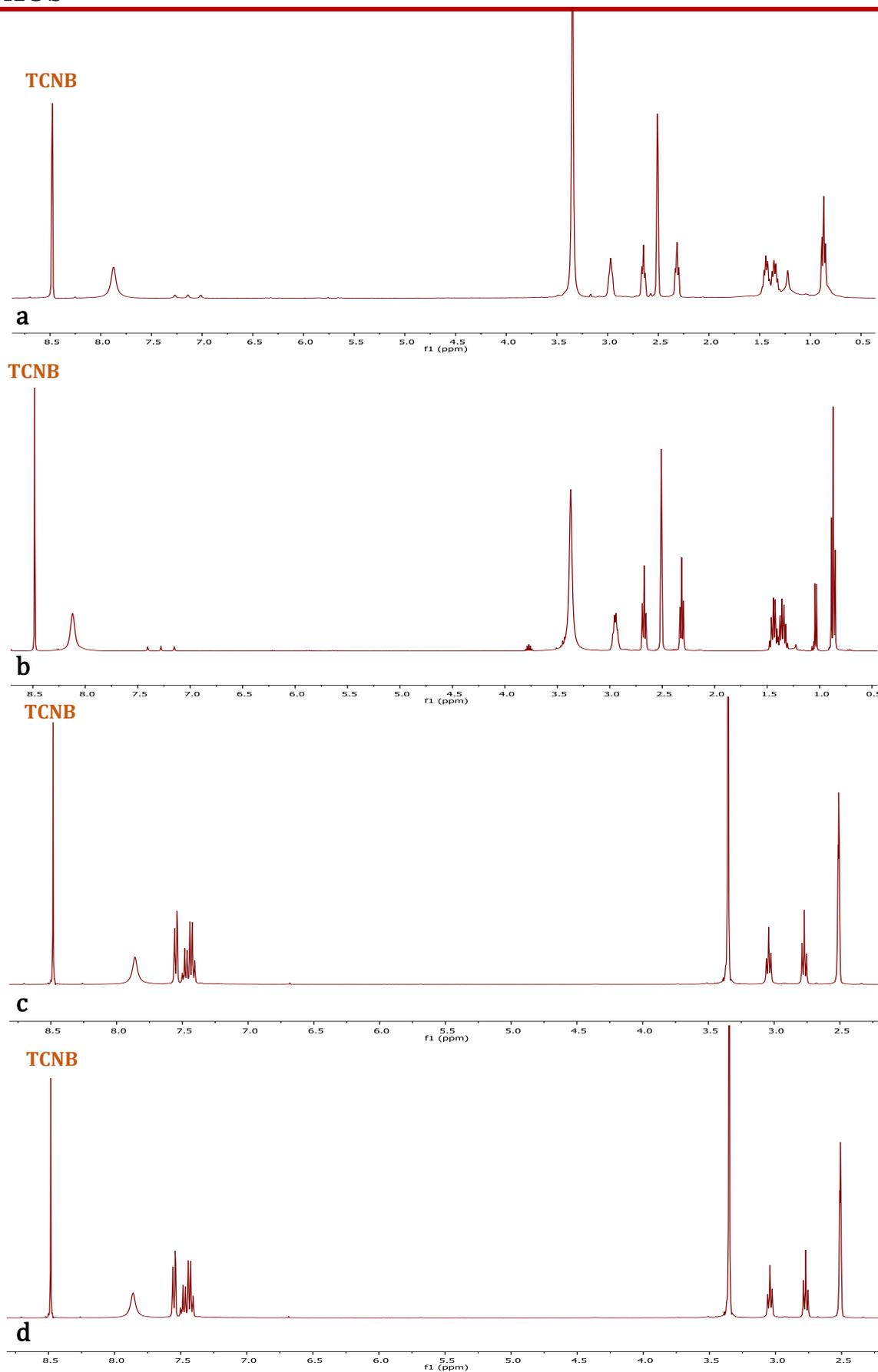


Anexo 15. Gráfica del cálculo de TAUC para las perovskitas a) 1-Pbl y 1-PbI₂ a 160 °C y b) 2-Pbl y 1-PbI₂ 180 °C



Anexo 16. Espectro de infrarrojo (IR-ATR) de los materiales a) 1-PbBr, 1-PbBrO₂, 1-PbI y 1-PbIO₂ y b) 2-PbBr, 1-PbBrO₂, 2-PbI, 1-PbIO₂

Anexos



Anexo 17. RMN de ¹H para cálculo de rendimiento con TCNB como estándar a) 1-PbBr b) 1-PbI c) 2-PbBr d) 2-PbI