

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



Tesis Doctoral

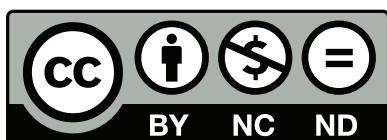
**Estudio de las Propiedades Electrónicas Inter- e
Intramoleculares de Oligotienoacenos y Polímeros
Heteroaromáticos**

Cristina Capel Ferrón

Málaga, 2013

AUTOR: Cristina Capel Ferrón

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:

Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):

[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización
pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer
obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de
Málaga (RIUMA): riuma.uma.es

A mi familia
A Miguel

Agradecimientos

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de una forma u otra me han ayudado en la realización de esta Tesis Doctoral y muy especialmente,

A mis tres directores de Tesis: Teo, Víctor y Mari Carmen. A Teo, por permitirme trabajar en su grupo de investigación, por la confianza depositada en mí, los conocimientos ofrecidos, por su paciencia y comprensión. A Víctor o “el Abuelo” para los amigos, agradecerle con todo mi cariño todo lo que he aprendido en estos años, el estupendo trato recibido, sentido del humor, agradecerle también todas las horas de atención dedicadas y toda la ayuda prestada. Y a Mari Carmen, por su ayuda incondicional durante cada una de las etapas del desarrollo de esta tesis, sus consejos, paciencia, cariño y motivación constante.

Debo continuar agradeciendo a mis compañeros y amigos de grupo: Rocío, María, Sandra, Belén, Zafra, Rafa, Paula y Dani. En especial a la “Pandilla Basurilla”, por los buenos momentos que hemos pasado juntos, momentos que han hecho más fácil esta etapa de mi vida.

A todos los miembros del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga. En especial a Javier Ramirez, Joaquín Quirante y Juan Casado, por la buena disposición para resolver mis dudas siempre que he acudido a ellos.

Asimismo, debo dar las gracias al Profesor de Investigación Gianni Zotti, del Consejo Nacional de Investigaciones de Padua. En su grupo me adentré en el área de la Electroquímica, donde amplié mis conocimientos gracias a las enseñanzas tanto de él como de la Dra. Bárbara Vercelli. A ambos tengo que agradecerles además, el excelente trato recibido durante los tres meses de estancia.

Quiero dar las gracias también a los profesores Shigehiro Yamaguchi, de la Universidad de Nagoya (Japón), Adam J. Matzger, de la Universidad de Michigan (Estados Unidos), Christine Luscombe, de la Universidad de Washington (Estados Unidos), Tohru Nishinaga, de la Universidad Metropolitana de Tokio (Japón) y a Atilla Cihaner, de la Universidad de Atılım (Turquía) y a los doctores Mingqian He y Weijun Niu, de la Corning

Incorporated, Nueva York (Estados Unidos) por proporcionarme los compuestos estudiados en esta Tesis Doctoral.

Muy especialmente, quiero expresar mi más profundo agradecimiento, al Prof. Michael Bendikov, del Instituto de Ciencia de Weizmann (Israel), recientemente fallecido. Tuve el placer de colaborar con él en uno de los artículos que avalan este trabajo de investigación, proporcionándonos a su vez gran parte de los compuestos analizados en esta Tesis Doctoral.

Debo continuar agradeciendo al Prof. Frantisek Hartl, de la Universidad de Reading, y al Prof. Juan Novoa y su doctorando Marçal Capdevila, de la Universidad de Barcelona, por sus contribuciones tanto a la parte electroquímica como a la teórica de este trabajo.

Finalmente, con todo mi cariño, quiero dedicar todo este esfuerzo a mi familia. Gracias por confiar siempre en mí y por enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para conseguir los objetivos que uno se proponga. Y como no, un agradecimiento muy especial merece la paciencia y el ánimo recibido por mi marido Miguel Ángel, mi principal apoyo en esta etapa predoctoral.

Índice

1. Introducción	3
1.1. Electrónica orgánica	3
1.2. Principales aplicaciones de los semiconductores orgánicos	7
1.2.1. Transistores de efecto campo de base orgánica (OFETs)	7
1.2.2. Células solares orgánicas	13
1.3. Antecedentes del grupo de investigación	17
1.4. Materiales a estudio	20
1.5. Bibliografía	27
2. Metodología	35
2.1. Espectroscopía	35
2.1.1. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis-NIR	36
2.1.2. Espectroscopía electrónica de emisión de fluorescencia	40
2.1.3. Espectroscopía vibracional	42
2.1.3.1. Espectroscopía Raman	44
2.1.3.2. Espectroscopía de moléculas conjugadas	50
2.1.4. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR)	52
2.2. Electroquímica	54
2.2.1. Voltamperometría cíclica	56
2.2.2. Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR	57
2.2.3. Espectroscopía UV-Vis-NIR bajo <i>doping</i> químico	58
2.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	59
2.4. Cálculos químico-cuánticos	60
2.4.1. Métodos <i>ab initio</i>	62
2.4.1.1. Método de <i>Hartree-Fock</i>	62
2.4.1.2. Métodos <i>Post-Hartree-Fock</i>	63
2.4.2. Métodos DFT (<i>Density Functional Theory</i>)	65
2.4.2.1. Conjunto de funciones de base	68
2.4.3. Obtención y tratamiento de datos	68

2.5. Bibliografía	71
3. Polímeros conjugados.....	77
3.1. Introducción.....	77
3.2. Estudio espectroscópico Raman de la π -conjugación en polímeros heteroaromáticos	78
3.2.1. Oligofuranos y polifuranos	81
3.2.2. Oligo- y poli(3,4-propilendioxitiofeno).....	87
3.3. Estudio espectroscópico Raman de un poli(3-hexiltiofeno) altamente regiorregular y prácticamente monodisperso	90
3.4. Estudio espectroscópico Raman de polietilendioxiselenofenos (PEDOS)	97
3.4.1. Análisis del grado π -conjugación.....	97
3.4.2. Influencia de los sustituyentes alquílicos sobre el grado de π -conjugación y la morfología de películas delgadas	99
3.5. Bibliografía	107
4. Oligotiofenos fusionados.....	111
4.1. Introducción	111
4.2. Propiedades ópticas de oligotienoacenos de longitud de cadena variable	114
4.2.1. Absorción y emisión a temperatura ambiente y a -180°C	115
4.2.2. Cálculos DFT y TDDFT.....	118
4.3. Formación de π -dímeros dicatiónicos en oligotienoacenos de distinta longitud de cadena	125
4.3.1. Especies oxidadas en heptatienoacenos	126
4.3.1.1. Influencia de los sustituyentes. Evidencias experimentales..	126
4.3.1.2. Especies transitorias en la formación de π -dímeros dicatiónicos, $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2$	132
4.3.1.3. Formación de π -dímeros catión radical, $[\text{D4T7}]_2^{\bullet+}$	137
4.3.1.4. Estudio DFT y TDDFT de π -dímeros catión radical y dicatiónicos	138

4.3.2. Especies oxidadas en pentatienoacenos	144
4.3.2.1. Formación de π -dímeros dicatiónicos, $[C_8-T5-C_8^{\bullet+}]_2$ y $[C_{12}-T5-C_{12}^{\bullet+}]_2$. Evidencias experimentales	144
4.3.2.2. Estudio DFT y TDDF de π -dímeros dicatiónicos $[C_8-T5-C_8^{\bullet+}]_2$	149
4.3.3. Especies oxidadas en tetratienoacenos	157
4.3.3.1. Propiedades ópticas de tetratienoacenos en estado neutro...	158
4.3.3.2. Estudio electroquímico y espectroelectroquímico de especies oxidadas.....	160
4.3.3.3. Cálculos DFT y TDDFT del π -dímero dicatión $[Th2-T4^{\bullet+}]_2$	171
4.4. Bibliografía	176
5. Conclusiones	181
6. Apéndices	187
APÉNDICE A: ÍNDICE DE SIGLAS MÁS FRECUENTES	189
APÉNDICE B: LISTA DE ARTÍCULOS	191

1. Introducción

1. Introducción

1.1. Electrónica orgánica

En los últimos años, las exigencias impuestas por el alto nivel de desarrollo tecnológico en el que se encuentra inmersa la sociedad y la vertiginosa velocidad con la que se dan los avances en la industria electrónica, han llevado a la búsqueda de nuevos materiales y campos de aplicación en los dispositivos electrónicos. Como resultado de esta búsqueda nace la electrónica orgánica, la cual tiene como objetivo diseñar y sintetizar nuevos materiales orgánicos que cumplan funciones análogas a los semiconductores y a los metales, mejorando rendimiento y coste de fabricación, con el fin de aplicarlos como componentes electroactivos en dispositivos optoelectrónicos tales como los transistores de efecto campo (OFETs),¹ diodos emisores de luz (OLEDs)² y células solares.³

Esta rama de la electrónica nace en 1977, cuando los doctores Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid y Hideki Shirakawa, descubren el carácter conductor del poliacetileno (PA),⁴ polímero conjugado cuya cadena principal tiene enlaces dobles y sencillos alternados (ver Figura 1.1). Este descubrimiento suscitó un enorme interés científico, tanto que fueron galardonados en el año 2000 con el premio Nobel de química “por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores”.⁵

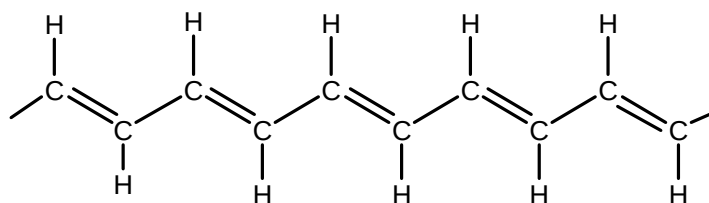


Figura 1.1.- Estructura química del poliacetileno.

Los polímeros tradicionales se caracterizan en general por ser materiales aislantes. De hecho, esta propiedad de los polímeros es un requisito básico en muchas de sus aplicaciones tecnológicas. Pero desde hace algo más de treinta años, desde el descubrimiento de las propiedades conductoras del poliacetileno, se han logrado sintetizar polímeros que son buenos conductores

de la electricidad, tan buenos que se han llegado a denominar metales sintéticos.

En realidad, ya existían precedentes al descubrimiento de Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid y Hideki Shirakawa. La polianilina fue probablemente el primer polímero orgánico sintético conductor conocido. En 1835 ya se utilizaba el término “*negro de anilina*” para describir los productos de ese color obtenidos a partir de la oxidación de la anilina con ácido sulfúrico.^{6,7}

“*Amalgamas orgánicas: sustancias con propiedades metálicas parcialmente constituidas por elementos no metálicos*” fue el título del artículo publicado por MacCoy y W. C. Moore (Laboratorio Químico Kent, Universidad de Chicago) en 1911, en el que se señalaba la posibilidad de lograr materiales formados por radicales orgánicos que presentaran propiedades eléctricas similares a los metales.⁸

Años después, en 1954, Akamatu y colaboradores⁹ encontraron que complejos de compuestos policíclicos y halógenos exhibían altas conductividades eléctricas en estado sólido. Sin embargo, muchos de ellos no eran estables y no mantenían sus propiedades largos periodos de tiempo. Entre ellos, el complejo perileno-bromo era relativamente estable y mostraba conductividades eléctricas en el régimen de los semiconductores. Sin embargo, no fue hasta comienzos de la década de los 70 cuando comienza la verdadera revolución científica en el área de los materiales orgánicos semiconductores. En 1973 se obtuvo el primer material molecular con conductividad metálica formado por el complejo de transferencia de carga que forman el tetraciano-p-quinodimetano (TCNQ), potente aceptor de electrones sintetizado en 1960,¹⁰ y el tetratíafulvaleno (TTF), excelente dador electrónico sintetizado en 1970.¹¹ Este complejo, TTF-TCNQ, presenta una conductividad de tipo metálico con un máximo de 10^4 S/cm a 59 K.¹² (Figura 1.2)

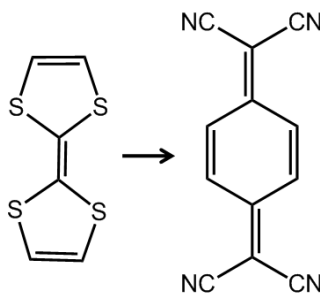


Figura 1.2.- Estructura química del complejo TTF-TCNQ.

Como ya se ha dicho, poco después, en 1977, los doctores Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger y Hideki Shirakawa descubrieron que la conductividad del poliacetileno (PA) podía modularse desde un carácter aislante hasta conductor mediante el dopado, la oxidación, con especies electrón atrayentes como I_2 , Cl_2 o Br_2 .^{4,13}

Inicialmente el PA fue el polímero semiconductor más estudiado, pero debido a su alta inestabilidad química en presencia de oxígeno se sintetizaron nuevos polímeros π -conjugados tales como el poliparafenileno (PPP), poliparafenilenovinileno (PPV), polipirrol (PPy), politiofeno (PT) y polianilina (PANI). La introducción de heterociclos en la cadena principal de la estructura polimérica conjugada y la funcionalización de estos heterociclos mejoraron la estabilidad ambiental, la solubilidad y procesabilidad de estos polímeros (Figura 1.3).¹⁴

A principio de los años 80, Bechgaard y colaboradores, sintetizaron una nueva sal basada en el dador electrónico tetrametiltetraselenafulvaleno (TMTSF) y el anión hexafluorofosfato (PF_6^-) que llega a ser superconductor a 0.9 K y 12 kbar de presión.¹⁵ Más reciente, en 1991, se descubrió también que el fullereno (C_{60}) dopado con metales alcalinos exhibía superconductividad con temperaturas de transición en el intervalo de 10 a 45 K.¹⁶

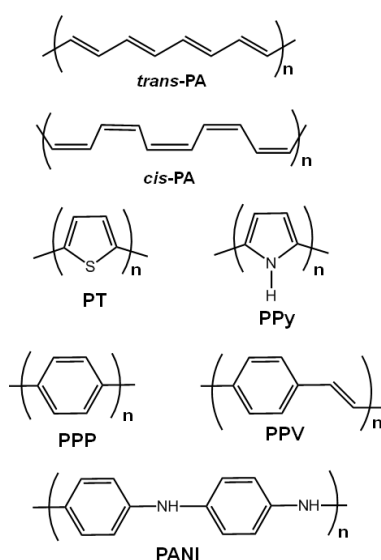


Figura 1.3.- Estructuras químicas del trans-poliacetileno (trans-PA), cis-poliacetileno (cis-PA), politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poliparafenileno (PPP), poliparafenilenovinileno (PPV) y polianilina (PANI).

Estos descubrimientos y muchas otras contribuciones científicas han hecho que se ponga en marcha un nuevo campo de investigación interdisciplinario, “la electrónica del plástico”, donde científicos de diferentes áreas tales como la química, física, ingeniería, ciencia de los materiales, trabajan hacia un objetivo común: controlar las propiedades eléctricas y mecánicas de estos materiales con el fin de diseñar moléculas a la carta, perfectamente adaptadas a la función que de ellos se requiera. Hoy día, es posible encontrar materiales orgánicos en un amplio abanico de conductividades tal como sus homólogos inorgánicos (ver Figura 1.4).

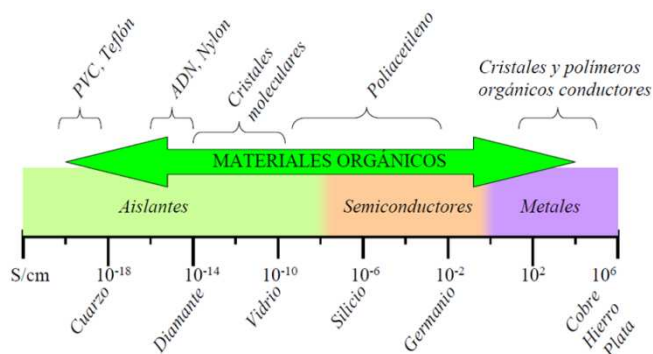


Figura 1.4.- Comparación de valores de conductividad eléctrica entre semiconductores orgánicos y materiales inorgánicos.

Un reflejo del gran interés que han generado estos nuevos sistemas, que presentan propiedades muy atractivas tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, se puede observar en el gran número de publicaciones y artículos relacionados con este nuevo campo de la ciencia que han ido apareciendo hasta la fecha.¹⁷

1.2. Principales aplicaciones de los semiconductores orgánicos

Las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas que presentan los semiconductores orgánicos π -conjugados han permitido su aplicación en muy diversos campos tecnológicos. En los siguientes apartados se exponen algunos ejemplos de las aplicaciones tecnológicas más relevantes así como la descripción de los dispositivos.

1.2.1. Transistores de efecto campo de base orgánica (OFETs)

Un transistor de efecto campo (FET, *Field Effect Transistor*) es un dispositivo electrónico que actúa como amplificador, modulador de señales o como interruptor. El primer transistor inorgánico fue creado en 1947 por John Bardeen, William Shockley y Walter Brattain (ver Figura 1.5).¹⁸ Pero a lo largo de las últimas dos décadas se han desarrollado transistores de efecto campo donde el material semiconductor es un material orgánico (OFETs, *Organic Field Effect Transistor*). La importancia de estos sistemas reside en las ventajas que presentan los materiales semiconductores orgánicos frente a los inorgánicos, como son el bajo coste de fabricación, el gran área de manufactura y la alta flexibilidad.¹⁹

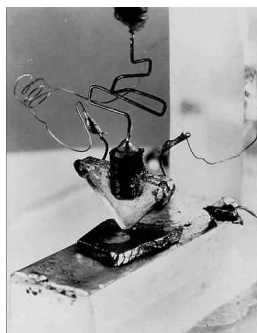


Figura 1.5.- Fotografía del primer transistor de Ge inventado por Bardeen, Shockley y Brattain.

Fue en los años 80 cuando se fabricó el primer OFET y se basó en la utilización como semiconductor de una película de politiofeno.²⁰ Años más tarde, se fabricó el primer OFET empleando una molécula conjugada en lugar de un polímero como material activo, el α -sexitiofeno. Desde el punto de vista químico, la propiedad más llamativa del sexitiofeno es la presencia de 23 enlaces C=C/C-C π -conjugados, característica que le confiere una alta capacidad dadora de electrones. Desde entonces, el funcionamiento de estos dispositivos orgánicos ha proliferado enormemente. Hoy en día, se llegan a alcanzar movilidades de portadores de carga incluso mayores a las del silicio amorfo ($16.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).²¹

Un transistor de efecto campo consta de tres componentes fundamentales:²²

- Tres electrodos: fuente, sumidero y puerta.
- Película de semiconductor orgánico.
- Capa de dieléctrico.

Como se muestra en la Figura 1.6 las dos configuraciones de dispositivo más comunes utilizados en OFETs son: contacto superior (*top contact*) y contacto inferior (*bottom contact*).

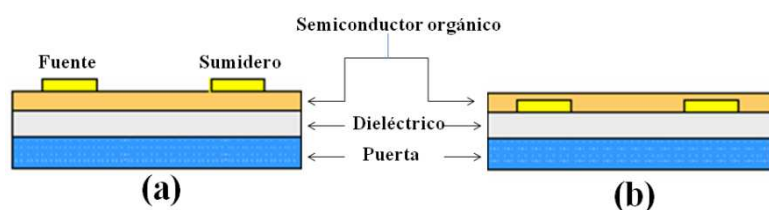


Figura 1.6.- Esquema de las diferentes conformaciones para un transistor de efecto campo: contacto superior (a) y contacto inferior (b).

En la primera de ellas, el semiconductor se encuentra entre el dieléctrico y los electrodos fuente y sumidero. Esta configuración da lugar a dispositivos con mayores rendimientos debido tanto a una formación mejorada de la película orgánica sobre la superficie dieléctrica, libre de obstrucción, y a un mejor contacto entre los electrodos y el semiconductor orgánico. En la segunda configuración, contacto inferior, el semiconductor orgánico va situado sobre los electrodos fuente y sumidero. Esta estructura es la más conveniente para la fabricación de dispositivos con semiconductores procesados en disolución. La fuente y el sumidero se obtienen frecuentemente

por depósito de oro, aunque idealmente para obtener el transistor completamente orgánico se usan electrodos de polímeros semiconductores obtenidos a partir de técnicas de impresión.^{21,23}

Tanto en la configuración de contacto superior como en la de contacto inferior el semiconductor es depositado sobre el sustrato dieléctrico a partir de una disolución utilizando técnicas como el *drop-casting* o el *spin-coating*. Estas técnicas suponen la vía más prometedora para la producción de dispositivos de bajo coste. Además, son compatibles con técnicas de estampado o técnicas de impresión.²⁴ Pero en los casos en los que los semiconductores orgánicos no sean solubles, una alternativa es la deposición en fase vapor a ultra-alto vacío.

Para explicar el funcionamiento de un OFET²² recurriremos al esquema presentado en la Figura 1.7, donde V_D corresponde al voltaje aplicado entre la fuente y el sumidero y V_G al voltaje aplicado en el electrodo puerta.

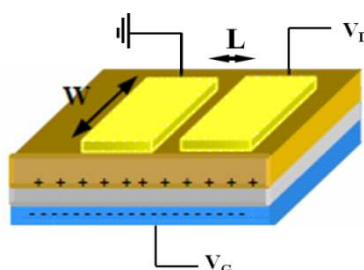


Figura 1.7.- Diagrama de la estructura de un OFET de contacto superior con la capa de semiconductor orgánico tipo p, donde L es la longitud del canal y W la anchura del canal.

En la Figura 1.8 se muestran los diagramas de niveles de energía. Estos nos van a ayudar a comprender mejor los principios básicos que rigen el funcionamiento de un transistor de efecto campo. En ellos se observan los orbitales moleculares ocupados más altos en energía (HOMOs, *Highest Occupied Molecular Orbital*) y los orbitales moleculares vacíos más bajos en energía (LUMOs, *Lowest Occupied Molecular Orbital*) del semiconductor orgánico frente a los niveles de Fermi de los electrodos fuente y sumidero.

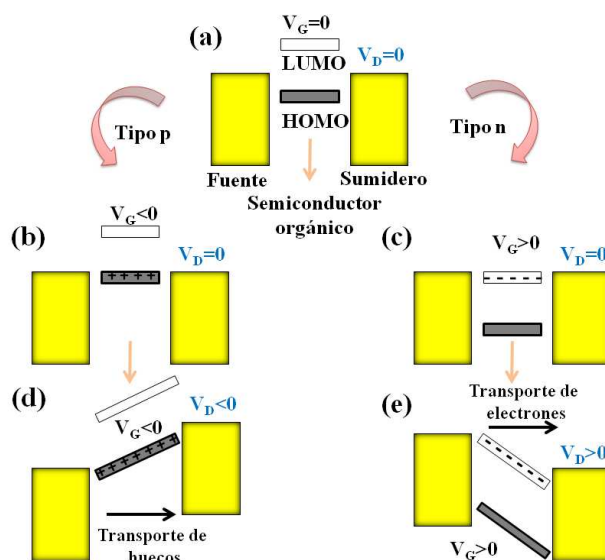


Figura 1.8.- (a) Diagrama de los niveles de energía de los electrodos y del semiconductor orgánico en un dispositivo OFET para $V_G=0$ y $V_D=0$; (b), (d) para el caso de acumulación y transporte de huecos; y (c), (e) acumulación y transporte de electrones.

Cuando se aplica un voltaje en el electrodo puerta, cambian los niveles de energía y, por lo tanto, se puede modular la conductividad a través del dispositivo. En el caso de que el voltaje aplicado en el electrodo puerta sea cero ($V_G=0$), la corriente que fluye entre la fuente y el sumidero es prácticamente nula, ya que el semiconductor orgánico es aislante en su estado fundamental; el transistor se encuentra en su estado apagado (Figura 1.8a). Si el voltaje aplicado es negativo (Figura 1.8b), $V_G<0$, se desestabilizan los orbitales HOMO y LUMO del semiconductor orgánico. De este modo, si el HOMO entra en resonancia con los niveles de Fermi de los electrodos, podrá haber un flujo de cargas móviles (huecos) desde el HOMO a los electrodos. La aplicación de un potencial $V_D<0$ (Figura 1.8d) da lugar a la estabilización de una corriente eléctrica entre fuente y sumidero. En este caso, el material se comportará como un semiconductor de tipo p. Por el contrario, si se aplica un voltaje positivo (Figura 1.8c), $V_G>0$, los orbitales HOMO y LUMO se estabilizan, y si el campo es suficientemente alto, el LUMO llegaría a ser resonante con los niveles de Fermi de los electrodos. En tal caso, habrá conducción de electrones desde los electrodos metálicos al LUMO. Este material se comportará entonces como un semiconductor de tipo n ($V_D>0$) (Figura 1.8e).

La mayoría de estos dispositivos constan de un único material semiconductor, que puede ser p o n. Pero existen también materiales que

pueden actuar indistintamente como semiconductores tipo p o tipo n, son capaces de transportar tanto huecos como electrones, éstos se conocen como semiconductores ambipolares.²⁵ En la actualidad la mayoría de los semiconductores orgánicos no sustituidos tienden a comportarse como materiales tipo p, o transportadores de huecos. Estos sistemas presentan bajos potenciales de oxidación para permitir una fácil inyección de huecos y alta movilidad de los mismos. Por el contrario, los semiconductores tipo n son aquellos con bajos niveles de energía LUMO y alta movilidad para los electrones. Sin embargo son escasos los ejemplos de semiconductores tipo n conocidos actualmente. Esto es debido a que la mayoría de los sistemas estudiados presentan altos niveles de energía LUMO, dificultando el proceso de inyección de carga desde el electrodo de trabajo y aumentando su inestabilidad ambiental. Existe por ello, una continua búsqueda de semiconductores orgánicos transportadores de electrones que sean ambientalmente estables. Hoy día es conocido que grupos funcionales electrón-atrayentes (como F, Cl, CN, CF₃, etc.) pueden favorecer la obtención de materiales conductores de electrones.²⁶ En la Figura 1.9 se muestran las estructuras químicas de algunos ejemplos de semiconductores tipo p y tipo n.

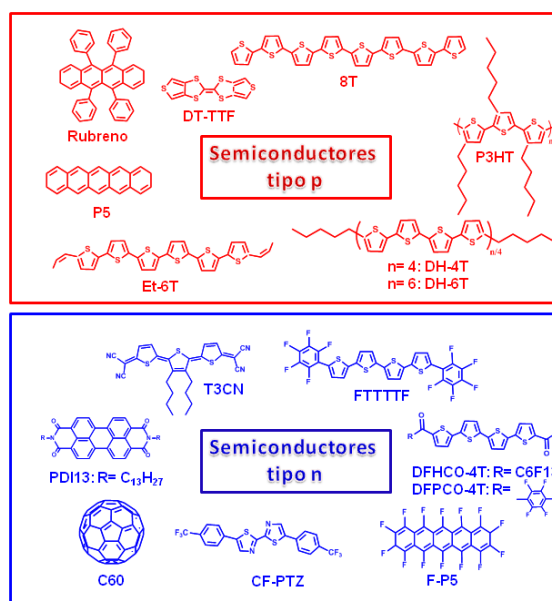


Figura 1.9.- Ejemplos de semiconductores orgánicos tipo p y tipo n. Los valores de movilidad de portadores de carga se muestran en la Tabla 1.1.

Uno de los parámetros más importantes en los que se hace mayor énfasis para el desarrollo de OFETs competitivos es la movilidad de portadores de carga (μ) (ver Tabla 1.1). Para obtener una elevada movilidad, el semiconductor orgánico debe satisfacer ciertos criterios, en particular: i) las energías de los orbitales moleculares frontera (HOMO/LUMO) deben estar en niveles energéticamente accesibles para que tanto los huecos como los electrones puedan ser inducidos con la aplicación de pequeños campos eléctricos; ii) el semiconductor orgánico debe presentar un buen empaquetamiento cristalino en estado sólido, permitiendo así una eficiente migración de carga entre moléculas vecinas; iii) la pureza del semiconductor también es determinante, ya que las impurezas actúan como trampas para el transporte de cargas, por lo tanto su pureza debe ser elevada; iv) las moléculas deberían estar orientadas preferentemente paralelas a la superficie del dieléctrico, ya que las interacciones intermoleculares π - π facilitan el transporte de carga aumentando así la movilidad de portadores de carga; v) los dominios cristalinos del semiconductor deben cubrir de manera uniforme el área entre los contactos fuente y sumidero, por lo tanto, la película debería poseer una morfología similar a un monocristal (*single-cristal*).²⁷

Tabla 1.1.-Valores de movilidad de portadores de carga de algunos semiconductores orgánicos tipo p y tipo n.

Semiconductor tipo p	μ (cm ² /Vs)	Semiconductor tipo n	μ (cm ² /Vs)
Rubreno (PMMA) ²⁸	1.5-20	T3CN ²⁹	0.2
P5 ³⁰	1.5	FTTTTF ^{31,32}	0.4
8T ³³	0.33	DFHCO-4T ³⁴	0.6-2
P3HT ^{35,36}	0.1	DFPCO-4T ³⁷	0.2-0.4
DH-6T ^{38,39}	0.05	CF-PTZ ⁴⁰	1.83
DH-T4 ³⁹	0.06	PDI13 ⁴¹	2.1
Et-6T ⁴²	0.03-0.05	F-P5 ⁴³	0.11
DT-TTF ⁴⁴	1.4	C ₆₀ ⁴⁵	10 ⁻⁴ -0.08

Además de la importancia de la movilidad de portadores de carga del semiconductor orgánico, existen otros factores que influyen en las prestaciones de un transistor, como son el espesor y la naturaleza de la capa del dieléctrico, el metal usado en los electrodos y la estabilidad del dispositivo.⁴⁶

1.2.2. Células solares orgánicas

Aunque actualmente las principales células solares están basadas en semiconductores inorgánicos, fundamentalmente en silicio, a lo largo de las últimas tres décadas se ha invertido un importante esfuerzo en el desarrollo de células solares orgánicas con el fin de generar electricidad a un precio más competitivo. En este sentido, las células solares orgánicas se presentan como método alternativo muy favorable debido a su facilidad de producción, su ligereza y su compatibilidad con sustratos flexibles. No obstante, su desventaja principal radica en el tiempo de vida limitado que presentan las láminas orgánicas activas por la degradación cuando se expone a la luz solar; lo cual estimula a la comunidad científica a seguir buscando estrategias para continuar la mejora del rendimiento de estos dispositivos.

En una célula solar orgánica, la capa orgánica activa se sitúa entre dos electrodos: i) un electrodo conductor transparente, el más utilizado ha sido el óxido de indio y estaño (ITO) aunque en la actualidad se están desarrollando otros óxidos conductores transparentes alternativos a este costoso material, tales como el poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poli(estirensulfonato) (PEDOT/PSS),⁴⁷ así como *composites* de polímeros π -conjugados y nanotubos de carbono⁴⁸ y ii) un electrodo metálico reflectante, generalmente aluminio o plata.

La base del funcionamiento de una célula fotovoltaica es la conversión de la luz solar en energía eléctrica. Este proceso de conversión consta de diferentes etapas (ver Figura 1.10): i) absorción de luz por la capa activa orgánica y generación de excitones, ii) difusión de los excitones hacia la interfase, iii) disociación de los excitones mediante un proceso de generación de carga, como resultado del proceso de transferencia electrónica entre el dador y el aceptor y iv) transporte y almacenamiento de carga en los electrodos.

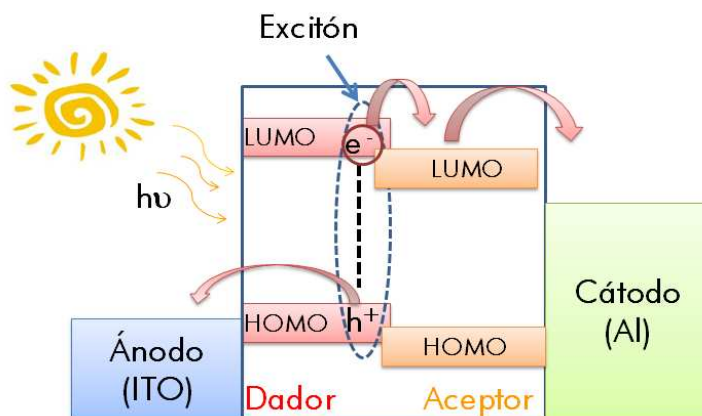


Figura 1.10.- Esquema representativo del funcionamiento de una célula solar orgánica.

Existen distintos tipos de arquitecturas de dispositivos fotovoltaicos, entre los que destacan:⁴⁹

i) Dispositivos monocapa o tipo Schottky. Estos dispositivos están formados por una única lámina de semiconductor orgánico depositada entre dos electrodos, siendo la eficiencia de estos equipos muy baja, del orden de 0.01%.⁵⁰

ii) Dispositivos de heterounión plana p-n (ver Figura 1.11). El primer sistema fotovoltaico bicapa fue publicado en 1958 por D. R. Kearns y M. Calvin⁵¹ pero la eficiencia de este dispositivo seguía siendo baja. Fue en 1986 cuando el físico químico estadounidense, Ching W. Tang, introdujo una célula fotovoltaica basada en una lámina delgada de material semiconductor orgánico compuesta por una heterounión dador/aceptor. El proceso de disociación de excitones en este tipo de arquitectura es más eficiente que en el seno de una única lámina de material orgánico. En este sentido, para el caso de dispositivos de heterounión dador/aceptor, se han llegado a alcanzar eficiencias de hasta 0.95%.⁵² En estas estructuras el excitón se genera en el seno tanto del dador como del aceptor de electrones y los electrones (huecos) son transferidos desde el dador (aceptor) hasta el aceptor (dador).

iii) Dispositivo de heterounión masiva o *bulk heterojunction* (ver Figura 1.11). En esta estructura el dador y aceptor electrónico se encuentran mezclados dentro de una misma capa formando una red dador/aceptor interpenetrable, con el objetivo de reducir la interfase sin tener que reducir el espesor de las láminas orgánicas activas. Este tipo de arquitectura es el que ofrece mayores eficiencias de conversión de energía.⁵³

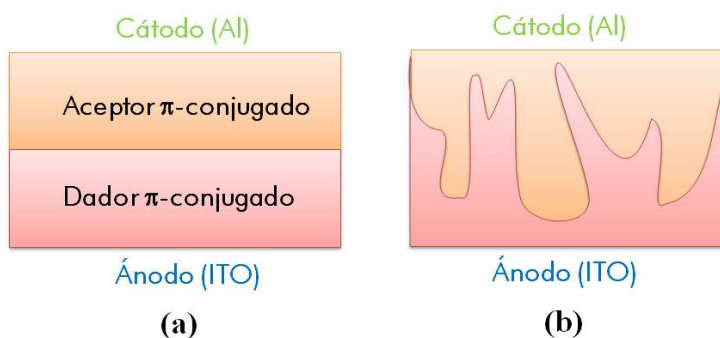


Figura 1.11.- Representación de la interfase dador/aceptor en una célula solar con arquitectura (a) de heterounión plana p-n y (b) de heterounión masiva.

iv) Dispositivo tipo *tándem*. Las células fotovoltaicas de tipo *tándem* surgen como evolución de las células de heterounión masiva. Estas presentan una arquitectura multicapa consistente en la superposición de al menos, dos heterouniones de semiconductores orgánicos, uno de ellos dador y otro de tipo aceptor. Cada una de las heterouniones está separada de la anterior por una capa de un conductor metálico⁵⁴ o inorgánico transparente^{55,56} que facilita la recombinación de los huecos provenientes de una de las heterouniones a un lado y los electrones de la otra situada en el lado opuesto. Una de las mayores eficiencias que se ha logrado en este tipo de dispositivos ha sido descrita por Kim y colaboradores con un valor máximo del 6.5% empleando las heterouniones P3HT/PCBM- C_{71} y PCPDTBT/PCBM como semiconductores a ambos lados de una capa de TiO_n .⁵⁵

La Figura 1.12 muestra las moléculas más utilizadas tradicionalmente en células solares orgánicas. Las ftalocianinas y los politiofenos,^{57,58} se encuentran entre los dadores más estudiados y los derivados de fullerenos han sido utilizados con éxito como aceptores de electrones.⁵⁹ También han sido extensamente investigados las moléculas con forma de estrella y los dendrímeros. La aplicación de estos últimos en células solares orgánicas han alcanzado eficiencias de hasta el 1.7%.⁶⁰

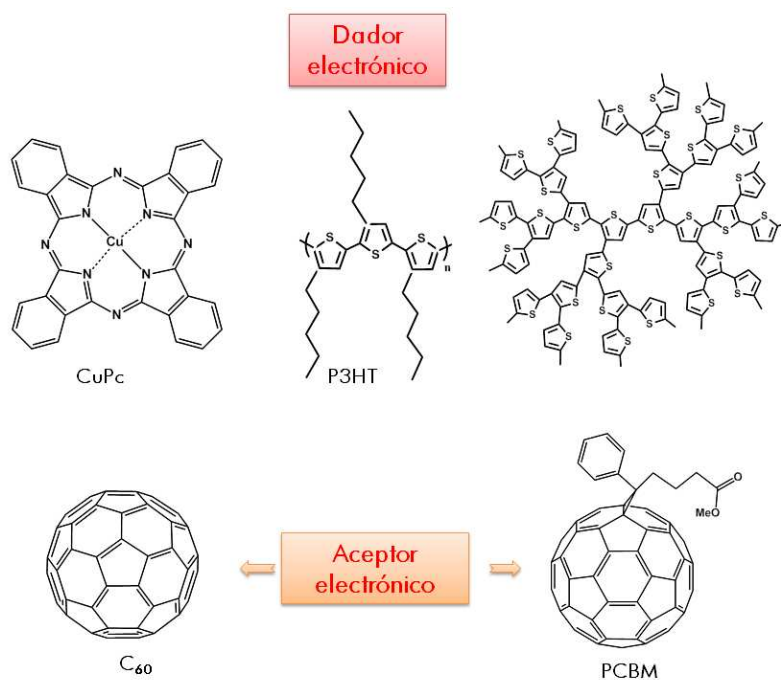


Figura 1.12.- Estructuras químicas de algunos sistemas orgánicos empleados en células solares: ftalocianina de Cu (CuPc), P3HT, dendrímero oligotiofénico, fullereno (C₆₀) y (1-(3-metoxicarbonil)propil-1-fenil[6,6]C₆₁ (PCBM).

Actualmente, se está realizando un gran esfuerzo en la preparación de nuevos polímeros de bajo *gap*⁶¹ que presenten una absorción óptima del espectro de irradiación solar con un alto coeficiente de absorción.

1.3. Antecedentes del grupo de investigación

La actividad de nuestro grupo de investigación se ha centrado, desde 1988, en el estudio de moléculas orgánicas conjugadas, con el fin de establecer de forma precisa relaciones estructura/propiedad para el diseño de nuevos materiales moleculares con propiedades optimizadas.

En sus comienzos, los estudios se centraron en la interpretación de datos vibracionales (espectros infrarrojos y Raman) de polímeros semiconductores, concretamente derivados de politiofeno, poliparafenileno y polifurano con el fin de evaluar la eficacia de la π -conjugación de estos sistemas.^{62,63}

Desde la segunda mitad de la década de los 90 hasta la actualidad, el interés se centró en el estudio de oligómeros bien definidos, aplicando el concepto de aproximación oligomérica, concretamente a oligotiofenos lineales aromáticos tanto neutros como cargados (oxidados), añadiendo el uso de técnicas electroquímicas a las vibracionales ya utilizadas anteriormente.^{64,65}

Desde 1995 hasta 2010, la investigación se amplió hacia el estudio de un gran abanico de materiales moleculares π -conjugados con diferente perfil de sustitución, diferente conformación geométrica (lineal, C_3 , etc.), quinoidización de la estructura y efecto de la fusión (ver Figura 1.13). Estos sistemas, en función de su estructura química, presentan propiedades ópticas y eléctricas de interés, que lo hacen adecuados como precursores de sistemas orgánicos electroactivos para aplicaciones en electrónica orgánica.

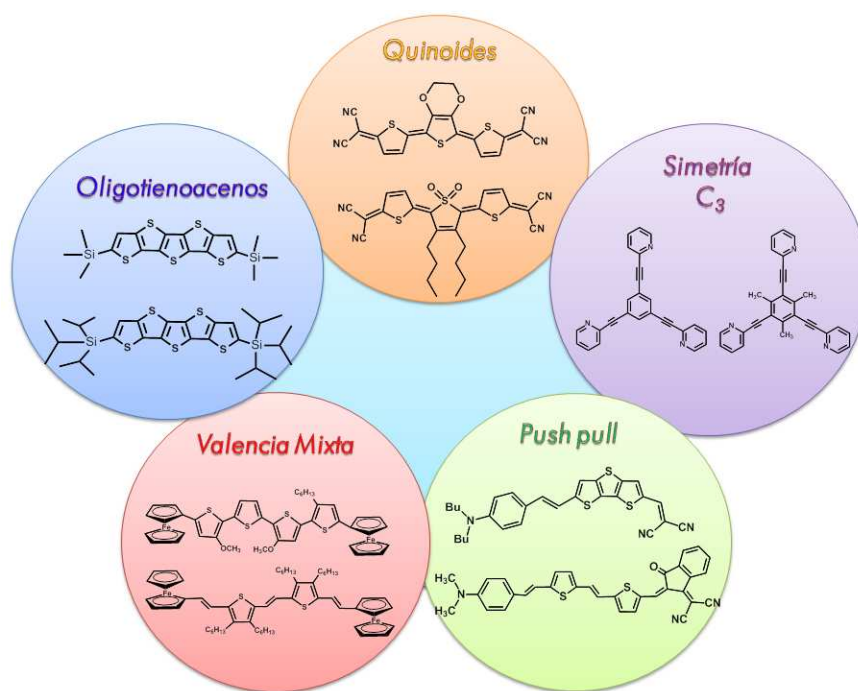


Figura 1.13.- Estructuras químicas de algunos de los materiales moleculares π -conjugados estudiados en el grupo de investigación "Espectroscopía molecular de materiales para electrónica orgánica" en los últimos años.

Concretamente se abordó el estudio de las siguientes familias de compuestos:

i) Sistemas *push-pull*

Los cromóforos dipolares *push-pull* (dador- π -aceptor) son uno de los sistemas más estudiados en el campo de la óptica no lineal (ONL). Estos sistemas están básicamente constituidos por un grupo dador de electrones y un grupo aceptor de electrones interaccionando a través de un espaciador π -conjugado. Esta configuración da lugar a una intensa transición óptica que conlleva una redistribución de la densidad electrónica en el estado excitado. Dicha transición implica una transferencia de carga intramolecular que juega un papel crucial en los efectos ONL de segundo orden.⁶⁶

Concretamente se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de varios sistemas push-pull con distinto perfil de sustitución (ver Figura 1.13). Para ello, se aplicaron técnicas espectroscópicas y en casos puntuales se analizaron también las especies cargadas mediante técnicas electroquímicas.⁶⁷

ii) Moléculas octopolares con simetría C_3

La aplicación de sistemas dador-aceptor en dispositivos no lineales requiere la extensión macroscópica de las propiedades ópticas no lineales, siendo necesaria una ordenación macroscópica no centrosimétrica.

El elevado momento dipolar de las moléculas lineales *push-pull* hace que en el material las moléculas tiendan a alinearse de forma antiparalela, haciendo que la actividad ONL quede anulada. En el caso de las moléculas octopolares con simetría C_3 , el efecto producido por los dipolos se anula y la molécula no presenta momento dipolar neto, pero sin embargo, favorece la formación de arquitecturas no centrosimétricas, lo que garantiza una alta respuesta ONL macroscópica.

En este caso se estudió la influencia sobre la estructura electrónica y molecular en sistemas octopolares con simetría C_3 , de los siguientes efectos: i) sustitución en los brazos periféricos, ii) sustitución en el núcleo central, iii) extensión química del núcleo, iv) inversión en el perfil de sustitución y v) modificación química externa con ácidos mediante protonación de los centros básicos.⁶⁸

iii) Sistemas oligotiofénicos quinoides

En la actualidad, los oligotiofenos quinoides presentan gran interés debido a su excelente comportamiento como semiconductores ambipolares en transistores de efecto campo.⁶⁹ Una de las principales características de estos sistemas es que presentan un *gap* HOMO-LUMO menor que sus correspondientes homólogos aromáticos. Este hecho los hace idóneos para su utilización en transistores de efecto campo ambipolares, ya que necesitan potenciales bajos tanto para extraer electrones del HOMO como para inyectarlos en el LUMO. En este sentido, se analizó el carácter birradicalario de una serie de oligotiofenos quinoides en función de la sustitución lateral, la extensión de la cadena y la funcionalización del azufre (ver Figura 1.13).⁷⁰

iv) Oligotienoacenos

Los oligotiofenos fusionados (también denominados oligotienoacenos) han emergido como una clase de compuestos π -conjugados que combinan la estabilidad química de los oligotiofenos con la rigidez y la conjugación extendida de los acenos, mostrando favorables propiedades de transporte de carga. Estas características hacen que los oligotienoacenos resulten muy atractivos como materiales semiconductores para su uso en OFETs. En este caso, se caracterizó, en función de la longitud de conjugación, una familia de oligotienoacenos lineales (ver Figura 1.13).⁷¹

v) Sistemas de valencia mixta

Los sistemas de valencia mixta están formados por dos o más centros redox con valencia formal distinta unidos covalentemente por una estructura puente que actúa como hilo molecular. El sistema más simple contiene dos centros redox iguales pero en diferente estado de oxidación, y pueden estar unidos directamente o covalentemente a través de un puente conjugado que actúa como puente de unión entre el sistema dador y el aceptor de electrones, de manera que pueda darse una transferencia electrónica intramolecular entre ambos (transferencia de un electrón de un extremo a otro de la misma molécula).

Entre otros sistemas, nuestro grupo de investigación abordó el estudio de los procesos de transferencia de carga a nivel intramolecular de una serie de oligotiofenos vinilenos con grupos ferrocenos en las posiciones α -terminales, y con longitud de cadena variable (ver Figura 1.13).⁷²

1.4. Materiales a estudio

En la presente Tesis Doctoral se retomará de nuevo el estudio de sistemas poliméricos. A diferencia de los oligómeros bien definidos, se ha demostrado que los semiconductores poliméricos presentan excelentes propiedades de procesabilidad en la formación de películas en disolución, siendo una característica esencial para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos de gran área.⁷³ Por ello, en el tercer capítulo de esta Tesis Doctoral se estudiarán polímeros derivados de tiofeno, furano y selenofeno, con el fin de estimar la longitud de conjugación efectiva (en comparación con sus respectivos

oligómeros), morfología en estado sólido y el efecto de la polidispersidad de estos polímeros semiconductores mediante espectroscopía Raman.

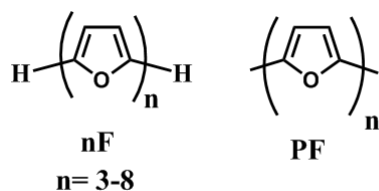
Por otro lado, en el cuarto capítulo se realizará un estudio en profundidad de la deslocalización electrónica de especies cargadas de diferentes sistemas tiofénicos fusionados (heptatienoacenos, pentatienoacenos y tetratienoacenos) mediante experimentos de electroquímica y espectroelectroquímica UV-Vis-NIR.

En ambos estudios, nos centraremos en el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas tanto a nivel molecular como supramolecular de estos sistemas, con el fin de evaluar la influencia de las interacciones intermoleculares en sus propiedades electroópticas y conjugacionales. Factor que está íntimamente ligado a la potencialidad que presentan estos materiales en dispositivos electrónicos de base orgánica. Para ello, todos los resultados experimentales serán analizados e interpretados con la ayuda de cálculos químico-cuánticos a nivel DFT (*Density Functional Theory*).

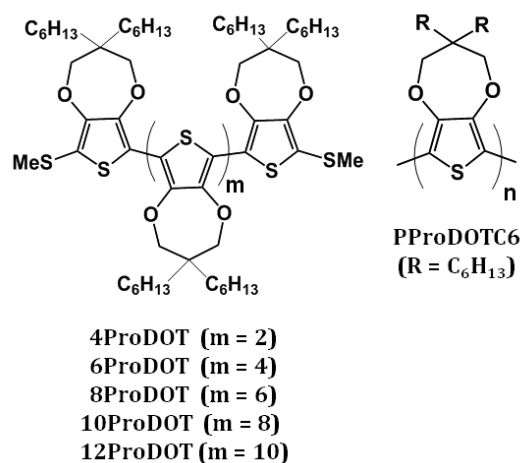
A continuación se presentan los distintos sistemas estudiados en esta Tesis Doctoral, dividido en diferentes familias, en función del estudio comparativo realizado.

En el capítulo de polímeros conjugados se estimará la longitud de conjugación efectiva de dos familias de polímeros a partir de sus respectivas series homólogas de oligómeros (Familias 1 y 2). Además, también se estudiarán tanto la relación existente entre las propiedades π -conjugacionales de una serie de polímeros y su morfología en estado sólido, como el efecto de la polidispersidad de estos polímeros sobre sus propiedades π -conjugacionales (Familias 3 y 4).

La primera familia de compuestos de este bloque, Familia 1, consta de una serie de α -oligofuranos (desde el trímero al octámero) y del correspondiente polímero (polifurano) obtenido por vía electroquímica. Esta serie ha sido sintetizada por el grupo del Prof. Michael Bendikov (Instituto de Ciencia de Weizmann, Israel).⁷⁴

Familia 1**Figura 1.14.-** Estructuras químicas de α -oligofuranos y polifurano estudiados en este trabajo.

La segunda familia fue facilitada por el Prof. Tohru Nishinaga (Universidad Metropolitana de Tokio, Japón),⁷⁵ y consta de una serie de propilendioxitiofenos, nProDOT, donde n representa el número de unidades monoméricas de 3,4-propilendioxitiofeno de cada oligómero ($n = 4, 6, 8, 10$ y 12) junto con el correspondiente polímero, PProDOTC6. Este polímero fue suministrado por el grupo del Prof. Atila Cihaner (Universidad de Atılım, Turquía).⁷⁶

Familia 2**Figura 1.15.-** Estructuras químicas de una serie de oligómeros π -conjugados basados en 3,4-propilendioxitiofeno y su correspondiente polímero (PProDOTC6).

También se ha realizado el estudio de un poli(3-hexiltiofeno), P3HT, monodisperso y altamente regiorregular. Éste ha sido sintetizado por el grupo de la Prof. Christine K. Luscombe, de la Universidad de Washington (Estados Unidos), mediante la polimerización catalizada de tipo Grignard.⁷⁷

Familia 3

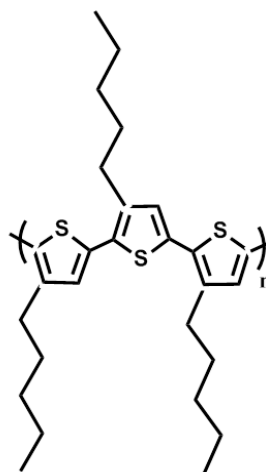


Figura 1.16.- Estructura química del poli(3-hexiltiofeno), P3HT.

Y el cuarto grupo de sistemas de este bloque, consiste en polímeros basados en poli(3,4-etilendioxiselenofeno), PEDOS, sustituidos con cadenas alquílicas en el grupo etilendioxi. Esta serie ha sido suministrada, al igual que la familia 1, por el Prof. Michael Bendikov (Instituto de Ciencia de Weizmann, Israel).⁷⁸

Familia 4

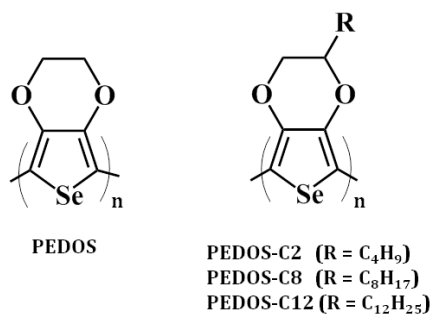


Figura 1.17.-Estructuras químicas de una serie de polímeros basados en 3,4-etilenedioxiselenofeno.

En el capítulo de oligotiofenos fusionados se abordará el estudio de varias familias de oligotienoacenos en función de la longitud de conjugación: Familias 5, 6, 7 y 8. Concretamente se analizará el efecto que pueda ejercer la naturaleza química de los sustituyentes así como la longitud del esqueleto conjugado sobre la formación de π -dímeros dicatiónicos.

La primera familia está constituida por cinco tienoacenos lineales con diferente longitud de cadena (de cuatro a ocho anillos de tiofeno fusionado) que se encuentran α -sustituidos con grupos triisopropilsilil (TIPS). Los oligotienoacenos de número par de tiofenos fusionados fueron proporcionados por el Profesor Shigehiro Yamaguchi, de la Universidad de Nagoya (Japón), en tanto que el Profesor Adam J. Matzger, de la Universidad de Michigan (Estados Unidos) nos proporcionó los de número impar (ver Figura 1.18).

Familia 5

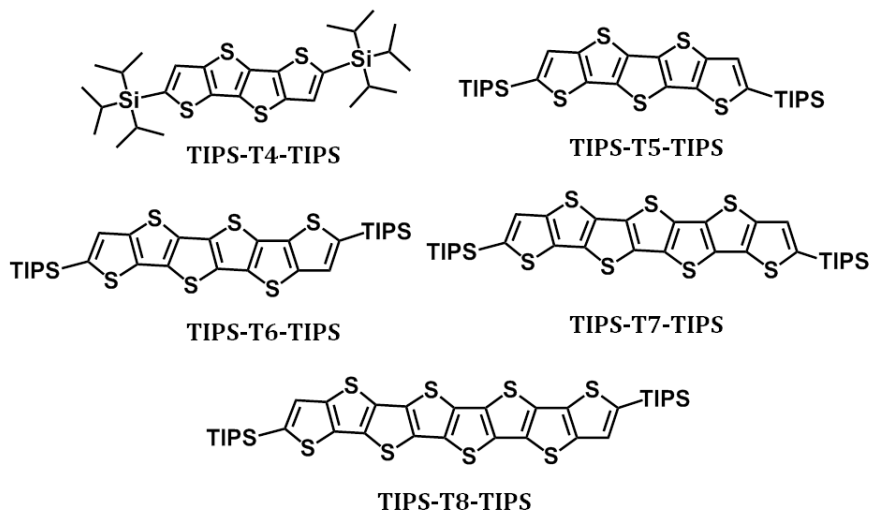
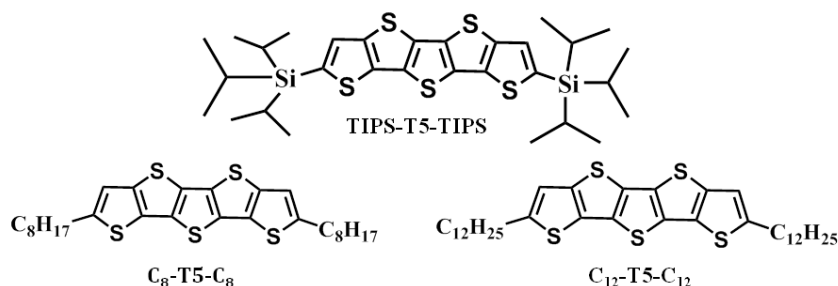
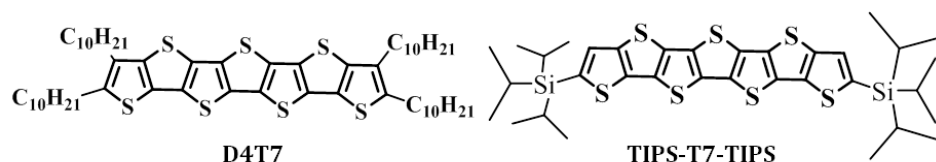


Figura 1.18.-Estructuras químicas de la serie TIPS-T_n-TIPS (n= 4-8).

La Familia 6, comprende de tres pentatienoacenos. Dos de ellos con las posiciones α -terminales sustituidas con grupos octilos o dodecilos, y un tercero con las posiciones α -terminales sustituidas con grupos TIPS. Esta serie de oligotienoacenos también nos ha sido proporcionada por el Prof. Adam J. Matzger (Universidad de Michigan, Estados Unidos).

Familia 6**Figura 1.19.**-Estructuras químicas de la serie de pentatienoacenos objeto de estudio.

La tercera familia de oligotienoacenos consta de dos heptatienoacenos con las posiciones α,β -terminales sustituidas por cadenas alquílicas (decil) o por grupos TIPS, proporcionados por el Dr. Mingqian He (Corning Incorporated, Nueva York, Estados Unidos)⁷⁹ y el Prof. Adam J. Matzger (Universidad de Michigan, Estados Unidos),⁸⁰ respectivamente.

Familia 7**Figura 1.20.**- Estructuras químicas de la serie de heptatienoacenos objeto de estudio.

Y la última familia fue facilitada por el Dr. Weijun Niu (Corning Incorporated, Nueva York, Estados Unidos). Se trata de una serie de tetratienoacenos con las posiciones α,β -terminales sustituidas por diferentes sustituyentes solubilizantes.

Familia 8

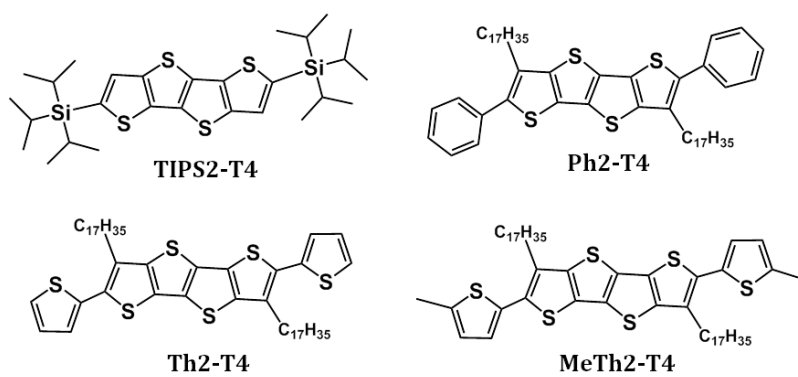


Figura 1.21.-Estructuras químicas de la serie de tetratienoacenos objeto de estudio.

1.5. Bibliografía

1. (a) C. D. Dimitrakopoulos; P. Malefant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99; (b) C. R. Newman; C. D. Frisbie; D. A. da Silva; J. L. Brédas; P. C. Ewbank; K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436; (c) Y. Wen; Y. Liu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1331.
2. (a) A. C. Grimsdale; K. L. Chan; R. E. Martin; P. G. Jokisz; A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897; (b) U. Mitschke; P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
3. (a) K. M. Coakley; M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533; (b) A. Fakhetti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733; (c) S. Günes; H. Neugebauer; N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
4. H. Shirakawa; E. J. Louis; A. G. MacDiarmid; C. K. Chiang; A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
5. <http://www.nobelprize.org/chemistry/laureates/2000>
6. J. Fritzsche, *Journal fur Praktische Chemie* **1840**, *20* 453.
7. J. Fritzsche, *Journal fur Praktische Chemie* **1843** 28 198.
8. H. N. McCoy; W. C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, *33*, 273.
9. H. Akamatu; H. Inokuchi; Y. Matsunaga, *Nature* **1954**, *173*, 168.
10. (a) D. S. Acker; R. J. Harder; W. R. Hertler; W. Mahler; L. R. Melby; R. E. Benson; W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* 6408; (b) D. S. Acker; W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3370.
11. F. G. Wuld; G. M. Smith; E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1453.
12. (a) J. Ferraris; D. O. Cowan; V. V. Walatka; J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948; (b) L. B. Coleman; M. J. Cohen; D. J. Sandman; F. G. Yamagishi; A. F. Garito; A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125.
13. C. K. Chiang; J. C. R. Fincher; Y. W. Park; A. J. Heeger; H. Shirakawa; E. J. Louis; S. C. Gau; A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 1472.
14. (a) D. D. Cunningham; L. Laguren-Davidson; H. B. Mark; C. Van Pham; H. Zimmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, (13), 1021; (b) R. L. Elsembaumer; K. Y. Jen; R. Oboodi, *Synth. Met.* **1986**, *15*, 169; (c) S. Hotta; D. D. V. Rughooputh; A. J. Heeger; F. Wudl, *Macromolecules* **1987**, *20*, 212; (d) Masa-aki Sato; S. Tanaka; K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, (11), 873.
15. D. Jérôme; A. Mazaud; M. Ribault; K. Bechgaard, *Journal de Physique Lettres* **1980**, *41* (4), 95-98.
16. (a) A. F. Hebard; M. J. Rosseinsky; R. C. Haddon; D. W. Murphy; S. H. Glarum; T. T. M. Palstra; A. P. Ramirez; A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600; (b) Z. Iqbal; R. H. Baughman; B. L. Ramakrishna; S. Khare; N. S. Murthy; H. J. Bornemann; D. E. Morris, *Science* **1991**, *254*, 826.

17. (a) *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. H.S. Nalwa, Wiley ed.; 1997; Vol. 1-4; (b) M. Dekker, *Organic Conductors: Fundamentals and Application*. J. P. Farges ed.; 1994; (c) M. Dekker, *Handbook of Conducting Polymers*. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds ed.; 1998; (d) G. Ren; E. Ahmed; S. A. Jenekhe, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (46), 24373; (e) Y-S. Yen; H-H. Chou; Y-C. Chen; C-Y. Hsu; J. T. Lin, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (18), 8734; (f) R. R. Søndergaard; M. Hösel; F. C. Krebs, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2013**, 51 (1), 16-34.
18. D. S. Acker; R. J. Harder; W. R. Hertler; W. Mahler; L. R. Melby; R. E. Benson; W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6408.
19. (a) C. Reese; M. Roberts; M. M. Ling; Z. N. Bao, *Materials Today* **2004**, 20; (b) Y. M. Sun; Y. Q. Liu; D. B. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 53; (c) C. D. Dimitrakopoulos; P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99; (d) G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 365.
20. A. Tsumura; K. Koezuka; T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1210.
21. H. Minemawari; T. Yamada; H. Matsui; Jun'ya Tsutsumi; R. Chiba S. Haas; R. Kumai; Tatsuo Hasegawa, *Nature* **2011**, DOI:10.1038/nature10313.
22. C. R. Newman; C. Daniel Frisbie; D. A. da Silva Filho; J. L. Brédas; P. C. Ewbank; K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4436.
23. (a) Yoshioka; Y. Jabbour; G. E., *Synthetic Metals* **2006**, 56, 779; (b) G. Blanchet-Fincher; F. Gao, *Printing of organic conductive polymers containing additives*. 2004.
24. M. M. Ling; Z. Bao, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4824.
25. J. Zumseil; H. Sirringhaus, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1296.
26. (a) R. Schmidt; M. M. Ling; J. H. Oh; M. Winkler; M. Könnemann; Z. N. Bao; F. Würthner, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3692; (b) R. Schmidt; J. H. Oh; Y. S. Sun; M. Deppisch; A. M. Krause; K. Radacki; H. Brawnschweig; M. Könnemann; P. Erk; Z. Bao; F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6215; (c) Z. Bao; A. J. Lovinger; J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 120, 207; (d) J. Casado; V. Hernández; M.C. Ruiz Delgado; R. P. Ortiz; J. T. López Navarrete; A. Facchetti; T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13364; (e) S. Salman; M. C. Ruiz Delgado; V. Coropceanu; J. L. Brédas, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3593; (f) M. C. Ruiz Delgado; E. G. Kim; D. A. S. Filho; J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3375; (g) B. A. Jones; M. J. Ahrens; M. H. Yoon; A. Facchetti; T. J. Marks; M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6363; (h) H. E. Katz; A. J. Lovinger; J. Johnson; C. Kloc; T. Siegrist; W. Li; Y. Y. Lin; A. Dodabalapur, *Nature* **2000**, 404, 478; (i) A. Facchetti; M. Mushrush; H. E. Katz; T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 33; (j) M. L. Tang; J. H. Oh; A. D. Reichardt; Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3733; (k) M. L. Tang; Z. Bao, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 446.
27. A. Facchetti, *Materials Today* **2007**, 10 (3), 28-37.

28. V. C. Sundar; J. Zaumseil; V. Podzorov; E. Menard; R. L. Willett; T. Someya; M. E. Gershenson; J. A. Rogers, *Science* **2004**, *303*, 1644.
29. T. M. Pappenfus; R. J. Chesterfield; C. D. Frisbie; K. R. Mann; J. Casado; J. D. Raff; L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4184.
30. Y.-Y. Lin; D. J. Gundlach; S. F. Nelson; T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Dev. Lett.* **1997**, *18*, 606.
31. A. Facchetti; Myung-Han Yoon; C. L. Stern; H. E. Katz; T. J. Marks, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3900.
32. Myung-Han Yoon; A. Facchetti; C. E. Stern; T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5792.
33. M.E. Hajlaoui; F. Garnier; L. Hassine; F. Kouki; H. Bouchriha, *Synth. Met.* **2002**, *129*, 215.
34. Myung-Han Yoon; S. A. DiBenedetto; A. Facchetti; T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348.
35. H. Sirringhaus; P. J. Brown; R. H. Friend; M. M. Nielsen; K. Bechgaard; B. M. W. Langeveld-Voss; A. J. H. Spiering; R. A. J. Janssen; E. W. Meijer; P. Herwig; D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685.
36. E. Mena-Osteritz; A. Meyer; B. M. W. Langeveld-Voss; R. A. J. Janssen; E. W. Meijer; P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2680.
37. J. A. Letizia; A. Facchetti; C. L. Stern; M. A. Ratner; T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13476.
38. F. Gamier; A. Yassar; R. Hajlaoui; G. Horowitz; F. Deloffre; B. Serve; S. Ries; P. Alnott, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716.
39. A. Facchetti; Myung-Han Yoon; C. L. Stern; G. R. Hutchison; M. A. Ratner; T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13480.
40. S. Ando; R. Murakami; Jun-ichi Nishida; H. Tada; Y. Inoue; S. Tokito; Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14996.
41. S. Tatemichi; M. Ichikawa; T. Koyama; Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 112108/1.
42. A. R. Murphy; Jean M. J. Fréchet; P. Chang; J. Lee; V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1596.
43. Y. Sakamoto; T. Suzuki; M. Kobayashi; Y. Gao; Y. Fukai; Y. Inoue; F. Sato; S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138.
44. M. Mas-Torrent; M. Durkut; P. Hadley; X. Ribas; C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 984.
45. (a) R. C. Haddon; A. S. Perel; R. C. Morris; T. T. M. Palstra; A. F. Hebard; R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 121; (b) K. Itaka; M. Yamashiro; J. Yamaguchi; M. Haemori; S. Yaginuma; Y. Matsumoto; M. Kondo; H. Koinuma, *Advanced Materials* **2006**, *18* (13), 1713-1716; (c) J. Kastner, et al., *Solid State Sciences*. Kuzmany, H., et al., Ed. New York, 1993.
46. H. E. Katz; Z. Bao, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 671.
47. J. Huang; X. Wang; Y. Kim; A. J. deMello; D. D. C. Bradley; J. C. de Mello, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3904.

48. M. W. Rowell; M. A. Topinka; M. D. McGehee; H. J. Prall; G. Dennler; N. S. Sariciftci; G. Gruner L. B. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 233506.
49. (a) J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Press, I. C., Ed. London, 2003; (b) G. Hadziioannou; G. G. Malliaras, *Semiconducting Polymers*. 2007; (c) S.S. Sun; L. R. Dalton, *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. 2005; (d) T. A. Skotheim; J. R. Reynolds, *Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. 2007.
50. G. A. Chamberlain, *Solar Cells* **1983**, *8*, 47-83.
51. D. Kearns; M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 950-951.
52. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
53. (a) A. P. Zoombelt; S. G. J. Mathijssen; M. G. R. Turbiez; M. M. Wienk; R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2240-2246; (b) Y. Zou; A. Najari; P. Berrouard; S. Beaupre; B. Reda Aich; Y. Tao; M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330-5331; (c) C. Piliego; T. W. Holcombe; J. D. Douglas; C. H. Woo; P. M. Beaujuge; J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7595-7597; (d) J. Peet; A. J. Heeger; G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1700-1708; (e) W. L. Ma; C. Y. Yang; X. Gong; K. Lee; A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622; (f) K. Kim; J. Liu; M. A. G. Namboothiry; D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163511; (g) Y. Zhang; S. K. Hau; H. L. Yip; Y. Sun; O. Acton; A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.* **2010**, 2696-2698.
54. A. Yakimov; S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1667.
55. J. Y. Kim; K. Lee; N. E. Coates; D. Moses; T.-Q. Nguyen; M. Dante; A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222.
56. G. Dennler; H. J. Prall; R. Koeppel; M. Egginger; R. Autengruber; N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 073502.
57. S. Yoo; B. Domercq; B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427-5429.
58. C. W. Chu; Y. Shao; V. Shrotriya; Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 243506.
59. T. M. Clarke; J. R. Durrant, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736.
60. (a) C. Q. Ma; E. Mena-Osteritz; T. Debaerdemaeker; M. M. Wienk; R. A. J. Janssen; P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (10), 1679-1683; (b) C.-Q. Ma; M. Fonrodona; M. C. Schikora; M. M. Wienk; R. A. J. Janssen; P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (20), 3323-3331.
61. Y. Liang; Z. Xu; J. Xia; S.-T. Tsai; Y. Wu; G. Li; C. Ray; L. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135.
62. V. Hernández; F. J. Ramírez; T. F. Otero; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 114-129.
63. V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1369-1377.
64. V. Hernández; J. Casado; F. J. Ramírez; G. Zotti; Shu Hotta; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9271-9282.

65. V. Hernández; J. Casado; F. J. Ramírez; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 2907-2914.
66. D. S. Chemla; J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Press, A., Ed. 1987.
67. (a) M. C. Ruiz Delgado; V. Hernández; J. Casado; J. T. López Navarrete; J-M. Raimundo; P. Blanchard; J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3670; (b) M. C. Ruiz Delgado; V. Hernández; J. Casado; J. T. López Navarrete; J-M. Raimundo; P. Blanchard; J. Roncali, *J. Mol. Struct.* **2003**, *651*, 151; (c) M. C. Ruiz Delgado; V. Hernández; J. Casado; J. T. López Navarrete; J-M. Raimundo; P. Blanchard; J. Roncali, *J. Mol. Struct. Teochem* **2004**, *709*, 187; (d) J. Casado; V. Hernández; O.-K. Kim; J.-M. Lehn; J. T. López Navarrete; S. Delgado Ledesma; R. Ponce Ortiz; M.C. Ruiz Delgado; Y. Vida; E. Pérez-Inestrosa, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3805; (e) R. Ponce Ortiz; M. C. Ruiz Delgado; J. Casado; V. Hernandez; O.-K. Kim; H. Y. Woo; J. T. Lopez Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13363; (f) J. Casado; M. C. Ruiz Delgado; M. C. Rey Merchán; V. Hernández; J. T. López Navarrete; T. M. Pappenfus; N. Williams; W. J. Stegner; J. C. Johnson; B. A. Edlund; D. E. Janzen; K. R. Mann; J. Orduna; B. Villacampa, *Chemistry* **2006**, *12*, 5458; (g) J. Casado; R. Ponce Ortiz; M. C. Ruiz Delgado; V. Hernández; J. T. López Navarrete; J-M. Raimundo; P. Blanchard; M. Allain; J. Roncali, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16616; (h) M. C. Ruiz Delgado; V. Hernández; J. T. López Navarrete; S. Tanaka; Y. Yamashita, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2516.
68. (a) M. Moreno Oliva; J. Casado; G. Hennrich; J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19198; (b) M. Moreno Oliva; G. Hennrich; J. Casado; J. T. López Navarrete, *J. of Molecular Structure* **2007**, *369*, 834-836; (c) M. Moreno Oliva; J. Casado; J. T. López Navarrete; G. Hennrich; M. C. Ruiz Delgado; J. Ordura, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18778; (d) M. C. Ruiz Delgado; J. Ordura; M. Moreno Oliva; J. Casado; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164704; (e) M. Moreno Oliva; J. Casado; J. T. López Navarrete; G. Hennrich; S. van Cleuvenbergen; I. Asselberghs; K. Clays, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8223.
69. (a) T. M. Pappenfus; R. J. Chesterfield; C. D. Frisbie; K. R. Mann; J. Casado; J. D. Raff; L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4184; (b) T. M. Pappenfus; J. D. Raff; E. J. Hukkanen; J. R. Burney; J. Casado; S. M. Drew; L. L. Miller; K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6015; (c) R. J. Chesterfield; C. R. Newman; T. M. Pappenfus; P. C. Ewbank; M. H. Haukaas; K. R. Mann; L. L. Miller; C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **2002**, *15*, 1278.
70. (a) R. Ponce Ortiz; J. Casado; V. Hernández; J. T. López Navarrete; P. M. Viruela; E. Ortí; K. Takimiya; T. Otsubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9057; (b) R. Ponce Ortiz; J. Casado; V. Hernández; J. T. López Navarrete; E. Ortí; P. M. Viruela; B. Milián; S. Hotta; G. Zotti; S. Zecchin; B. Vercelli, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 531; (c) G. Zotti; S. Zecchin; B. Vercelli; A.

- Berlin; J. Casado; V. Hernández; R. Ponce Ortiz; J. T. López Navarrete; E. Ortí; P. M. Viruela; B. Milián, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1539; (d) J. Casado; M. Z. Zgierski; P. C. Ewbank; M. W. Burand; D. E. Janzen; K. R. Mann; T. M. Pappenfus; A. Berlin; E. Pérez- Inestrosa; R. Ponce Ortiz; J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10134; (e) A. Berlin; S. Grimoldi; G. Zotti; R. Malavé Osuna; M. C. Ruiz Delgado; R. Ponce Ortiz; J. Casado; V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22308.
71. (a) R. Malavé Osuna; R. Ponce Ortiz; T. Okamoto; Y. Suzuki; S. Yamaguchi; V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7488–7496; (b) R. Malavé Osuna; R. Ponce Ortiz; M. C. Ruiz Delgado; V. G. Nenajdenko; V. V. Sumerin; E. S. Balenkova; V. Hernández; J. T. López Navarrete, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, *8*, 745–750; (c) R. Malavé Osuna; R. Ponce Ortiz; V. Hernández; J. T. López Navarrete; M. Miyasaka; S. Rajca; A. Rajca; R. Glaser, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4854–4860; (d) R. Malavé Osuna; V. Hernández; J. T. López Navarrete; J. Aragón; P. M. Viruela; E. Ortí; Y. Suzuki; S. Yamaguchi; J. Henssler; A. J. Matzger, *Chem. Phys. Chem.* **2009**, *10*, 3069 – 3076; (e) R. Malavé Osuna; X. Zhang; A. J. Matzger; V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5058–5065; (f) R. Malavé Osuna; M. C. Ruiz Delgado; V. Hernández; J. T. López Navarrete; B. Vercelli; G. Zotti; Y. Suzuki; S. Yamaguchi; J. Henssler; A. J. Matzger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12346.
 72. S. R. González; M. C. Ruiz Delgado; R. Caballero; P. de la Cruz; F. Langa; J. T. López Navarrete; J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5675.
 73. X. Guo; R. Ponce Ortiz; Y. Zheng; Y. Hu; Yong-Young; NohKang-Jun Baeg; A. Facchetti; T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1405–1418.
 74. O. Gidron; Y. Diskin-Posner; M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2148.
 75. C. Lin; T. Endo; M. Takase; M. Iyoda; T. Nishinaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11339–11350.
 76. S. Atak; M. İçli-Özkut; Ahmet M. Önal; A. Cihaner, *Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 4398–4405.
 77. Hugo A. Bronstein; C. K. Luscombe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12894–12895.
 78. M. Li; Y. Sheynin; A. Patra; M. Bendikov, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2482–2488.
 79. M. He; F. Zhang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 442.
 80. X. Zhang; A. P. Côté; A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10502–10503.

2. Metodología

2. Metodología

2.1. Espectroscopía

La espectroscopía consiste en el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia y por tanto permite analizar las propiedades estructurales de un sistema material a través del resultado de dicha interacción. Para ello, se analiza el intercambio de energía que se produce en la absorción o emisión de radiación por la muestra, en función de la longitud de onda o frecuencia de la radiación.¹

Para entender mejor el fenómeno de interacción radiación-materia, conviene señalar la naturaleza dual (ondulatoria y corpuscular) de la radiación electromagnética. En este sentido, la radiación electromagnética se puede considerar no sólo como una serie de ondas sino como un flujo de partículas, llamadas fotones. Esta dualidad onda-corpúsculo hace que cada fotón tenga una energía directamente proporcional a la frecuencia de la onda asociada, dada por la relación de Planck:

$$E = h \nu$$

donde E es la energía del fotón, h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la onda.

La radiación electromagnética provoca transiciones entre los niveles de energía cuantizados del sistema material, lo que da lugar al espectro de dicho sistema. El efecto sobre la materia, dependerá de la frecuencia de radiación incidente, y por tanto podremos analizar los distintos tránsitos entre los estados de diferente naturaleza (rotaciones, vibraciones, transiciones electrónicas, etc.). Cada uno de estos procesos está asociado a una región determinada del espectro electromagnético (ver Figura 2.1).

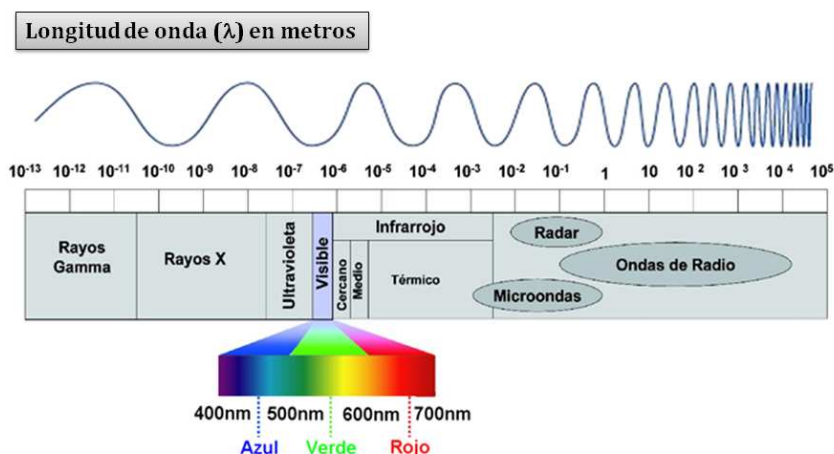


Figura 2.1.- Regiones del espectro electromagnético.

Hoy día la espectroscopía se considera una herramienta imprescindible para estudiar propiedades moleculares, tales como la geometría y conformación de la molécula, energías de enlace, constante de fuerza, etc. Por ello, para abordar el estudio de los materiales que forman la presente Tesis Doctoral se han empleado como técnicas espectroscópicas: la espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis-NIR y de emisión de fluorescencia, la espectroscopía Raman y la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

Dentro de las técnicas electroquímicas se han usado: la voltamperometría cíclica, la espectroquímica y la espectroelectroquímica. Además, para estudiar las propiedades morfológicas de películas delgadas (*thin film*) se ha utilizado la microscopía de fuerza atómica (AFM).

En esta sección se describen brevemente los fundamentos de cada una de estas técnicas instrumentales, poniendo especial atención en la información estructural y electrónica que podemos extraer de cada una de ellas.

2.1.1. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis-NIR

La espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR es una técnica de excitación en la que se mide, por absorción, las frecuencias que producen saltos electrónicos entre niveles de energía cuantizados de un sistema material. Dichas transiciones, que en el caso de átomos aislados generarían líneas espectrales, para el caso de moléculas dan origen a bandas de absorción de una cierta

anchura. Este hecho se debe, fundamentalmente, a que al producirse una transición electrónica no se pueden evitar tránsitos entre estados vibracionales y rotacionales, posibilitándose un alto número de transiciones con diferentes energías, aunque muy parecidas entre sí. El número e intensidad de las líneas que componen un mismo tránsito electrónico constituye la estructura vibrónica de la banda y puede explicarse mediante el Principio de Frank-Condon. Éste establece que los tránsitos electrónicos son de naturaleza vertical y tienen lugar tan rápidamente que la geometría molecular no cambia apreciablemente.

Los sistemas π -conjugados presentan transiciones electrónicas características y se pueden dividir en dos tipos fundamentales:

i) Transiciones de transferencia de carga (TC). Los tránsitos de TC presentan bandas de absorción intensas y anchas y por lo general, sin estructura vibrónica. Un ejemplo característico se encuentra en los sistemas *push-pull* (D- π -A).²

ii) Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. En el caso de tránsitos $\pi \rightarrow \pi^*$, un electrón se promociona desde un orbital π al orbital antienlazante π^* correspondiente, lo que conlleva normalmente un aumento de la longitud de onda máxima de la banda de absorción al aumentar la longitud de conjugación. Este sería el caso del desplazamiento batocrómico que se produce en oligotiofenos al aumentar el tamaño de la longitud de la cadena, indicativo de una extensión efectiva de la π -conjugación al aumentar el número de anillos de tiofeno.³

La absorción de radiación UV-Vis por una molécula conlleva a la formación de un estado electrónico excitado. La molécula electrónicamente excitada es inestable respecto al estado fundamental, por lo que buscará alguna forma de perder su energía de excitación para volver al estado fundamental. Hay dos tipos de procesos de desactivación:

i) Procesos radiativos. Estos implican la emisión de radiación electromagnética desde el estado electrónicamente excitado para regresar al estado electrónico fundamental. Cuando procede de un estado electrónico con la misma multiplicidad que el fundamental, se denomina fluorescencia; si por el contrario, la emisión se debe a una transición entre estados electrónicos con diferente multiplicidad, prohibida en principio por la regla de selección de espín, se denomina fosforescencia.

ii) Procesos no radiativos. En los que la energía se disipa en forma de calor. No todas las moléculas excitadas por absorción vuelven al estado fundamental (S_0) por emisión de radiación electromagnética. Pueden ocurrir otros procesos tal y como se representan en la Figura 2.2, como son la relajación vibracional, conversión interna y cruce intersistémico. La relajación vibracional se produce cuando el exceso de energía vibracional se pierde inmediatamente como consecuencia de colisiones entre las moléculas de las especies excitadas y las del disolvente, ocurriendo una transferencia de energía y un aumento minúsculo de la temperatura del disolvente. La conversión interna describe procesos intermoleculares por los que la molécula cambia a un estado electrónico de más baja energía sin emisión de radiación. Esta es muy eficaz cuando dos niveles de energía electrónicos están suficientemente próximos para que haya un solapamiento de niveles de energía vibracional. El cruce entre sistemas es un proceso en el que el espín de un electrón excitado se invierte y da lugar a un cambio en la multiplicidad de la molécula.

En la siguiente figura se representan esquemáticamente todos los procesos que pueden tener lugar en el estado electrónico excitado y que representa los mecanismos de desactivación, radiativos y no radiativos, es lo que se conoce como *diagrama de Perrin-Jablonski* (ver Figura 2.2).^{4,5} En él, el estado electrónico fundamental es un estado singlete que se representa de la forma S_0 . Por encima tiene otros estados electrónicos de la misma multiplicidad, que denotaremos como $S_1, S_2, \dots$, por orden creciente de energía, así como estados de diferente multiplicidad, que supondremos todos tripletes y que representamos como $T_1, T_2, \dots$. Las energías electrónicas de los estados tripletes son inferiores a las de sus correspondientes estados singletes, de acuerdo con las reglas de Hund.

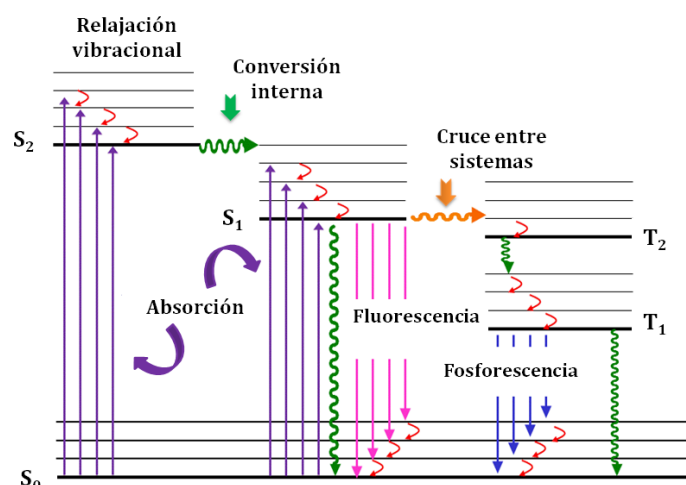


Figura 2.2- Procesos de desactivación de estados electrónicos excitados: diagrama de Perrin-Jablonski.

Los espectros UV-Vis-NIR proporcionan información sobre la estructura electrónica de las moléculas, pero también sobre la geometría molecular y la dinámica vibracional y rotacional de las mismas en estados electrónicos excitados. En la mayoría de los casos no es posible observar las diferentes componentes vibrónicas que constituyen una banda de absorción pero en el caso particular de los compuestos fusionados, como veremos a lo largo de la presente Tesis Doctoral, se puede apreciar parte de la estructura vibrónica resuelta, consecuencia de la estructura rígida de este tipo de moléculas.

Los espectros electrónicos presentados en esta Tesis Doctoral se registraron en disolución con un espectrofotómetro Agilent 8453⁶ (Figura 2.3) en un rango espectral de 190-1100 nm y con una resolución espectral de 1.0 nm. Dispone de un sistema de detección multicanal tipo *diode-array*, que reduce significativamente el tiempo de registro.



Figura 2.3- Espectrofotómetro Agilent 8453.

Para el registro de espectros de absorción a baja temperatura, se utilizó un accesorio SPECAC P/N 2100⁶ (ver Figura 2.4). Éste se encuentra formado por una cámara de vacío con ventanas de cuarzo, y un dewar principal en cuyo extremo inferior se encuentra el porta-muestras. El sistema se completa con un controlador de temperatura Graseby Specac (ver Figura 2.4). Los espectros de absorción a baja temperatura se registraron en disolución de 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF), desde temperatura ambiente hasta aproximadamente la del nitrógeno líquido (-180°C).



Figura 2.4- Celda de temperatura variable Specac P/N 2100 y controlador de temperatura.

2.1.2. Espectroscopía electrónica de emisión de fluorescencia

Como ya se comentó en el apartado anterior, tras el proceso de absorción de radiación, la molécula excitada puede volver a su estado fundamental S_0 , perdiendo el exceso de energía mediante emisión de fotones o en forma de calor. Al emitir fotones se pueden estar produciendo dos procesos, fluorescencia o fosforescencia. La diferencia entre ellos está en que las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia no implican un cambio en el espín del electrón, mientras que sí que ocurre este cambio en la fosforescencia. La consecuencia de lo anterior es que mientras que la emisión fluorescente ocurre en 10^{-7} s o menos, la emisión fosforescente se produce a menudo durante varios segundos.⁷

La conversión interna y el cruce entre sistemas compiten con la fluorescencia. Efectivamente, no todas las moléculas en el estado electrónico excitado singlete más bajo vuelven al fundamental emitiendo un fotón. El número de las que lo hacen se mide mediante el rendimiento cuántico de fluorescencia, ϕ_f , que se define como el cociente entre el número de fotones emitidos por fluorescencia y el número de fotones absorbidos. Una sustancia será altamente fluorescente si su rendimiento cuántico se acerca a la unidad,

lo que indica que se emiten casi la totalidad de los fotones absorbidos. En el caso en el que la sustancia no presente ningún tipo de emisión fluorescente, su rendimiento cuántico tenderá a cero.

Las moléculas con sistemas π -electrónicos extendidos poseen rendimientos cuánticos de fluorescencia altos debido a las fuertes absorciones que presentan. Como consecuencia de ello, no interfieren otros fenómenos de desactivación, siendo favorecida de este modo la emisión de luz. Cuanto más extendida sea la deslocalización π -electrónica (mayor número de anillos conjugados), en general, mayor es el ϕ_f . Otro factor importante en la extensión de la conjugación intramolecular, es el grado de rigidez de la estructura, por ello las moléculas más rígidas muestran mayores ϕ_f .

El aumento de la temperatura también influye sobre el rendimiento cuántico, disminuyéndolo generalmente de forma notable. La explicación sencilla de este comportamiento radica en el aumento de los choques entre las moléculas a altas temperaturas, lo que permite la desactivación de la energía por disipación térmica.

Los espectros de fluorescencia presentados en la presente Tesis se registraron en un Espectrofluorímetro Edinburg FLS920P⁸ (ver Figura 2.5) equipado con una lámpara pulsada de Xenon como fuente de excitación, que emite radiación continua desde 230 a 2600 nm; un detector fotomultiplicador de recuento monofotónico que permite la medición de radiación de bajo nivel óptico; y una torre de monocromadores de triple rejilla que permite cubrir un rango espectral de 200 a 1100 nm.



Figura 2.5- Espectrofluorímetro Edinburg FLS920P.

Para el registro de los espectros de emisión fluorescente a baja temperatura se utilizó un criostato óptico OPTISTAT®DN de Oxford Instruments (Figura 2.6), el cual está totalmente diseñado para funcionar como parte integral de un sistema de medición óptica.



Figura 2.6- Criostato OPTISTAT DN de Oxford Instrument.

2.1.3. Espectroscopía vibracional

La espectroscopía IR y Raman son técnicas complementarias usadas para analizar las vibraciones de moléculas.⁹

La interpretación de un espectro vibracional se realiza a partir del conocimiento de los modos normales de vibración de la molécula analizada. Se denomina modo normal de vibración a cada uno de los movimientos de vibración de una molécula, en los cuales todos los átomos se mueven con la misma frecuencia. En este sentido, a partir de un espectro IR o Raman se pueden asignar cada uno de los modos de vibración de la molécula en cuestión.

Dependiendo del sistema de detección utilizado, las técnicas espectroscópicas vibracionales pueden dividirse en dispersivas e interferométricas. La espectroscopía óptica de tipo dispersivo fue la primera en desarrollarse. En ella, la radiación policromática procedente de la muestra se dispersa mediante prismas y redes de difracción, permitiendo así que un estrecho rango de frecuencias llegue al detector. Mediante desplazamientos mecánicos de los componentes ópticos del espectrofotómetro se puede

obtener el espectro completo, al permitir que distintas regiones espectrales lleguen sucesivamente al detector. Pero este procedimiento tiene desventajas: es lento, debido a que sólo una fracción de luz emitida por la muestra llega al detector para cada alineamiento de los elementos ópticos. Además, requiere numerosos dispositivos mecánicos, y puede darse una alteración de la muestra como consecuencia de su calentamiento por la radiación incidente al tratarse de un proceso de adquisición espectral muy largo. Por otro lado, la espectroscopía interferométrica se basa en la obtención de un interferograma mediante un interferómetro, que suele ser de tipo Michelson (Figura 2.7).

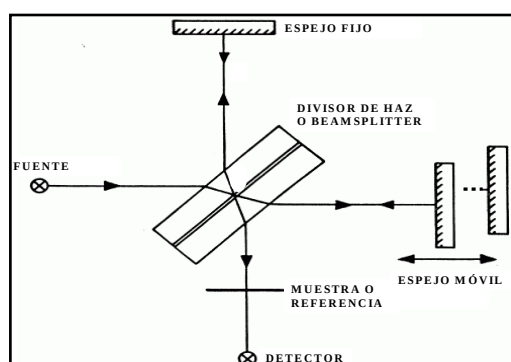


Figura 2.7- Interferómetro de Michelson.

El elemento fundamental de un interferómetro es el divisor de haz o *beam splitter*, dispositivo capaz de dividir el haz de luz procedente de la fuente en dos frentes de onda idénticos que se propagan en direcciones perpendiculares, de manera que la mitad de la radiación se dirige hacia un espejo fijo y la otra mitad a un espejo móvil. Tras reflejarse en ambos espejos, las dos radiaciones vuelven a unirse, produciéndose una recombinación de ondas electromagnéticas, cuya naturaleza depende del desplazamiento del espejo móvil respecto a su posición de equilibrio. La radiación resultante de esa interferencia llega al detector una vez que ha interactuado con la muestra. El uso del interferómetro implica un tratamiento matemático posterior, conocido como transformada de Fourier, que permite la obtención de un espectro convencional a partir del interferograma.

En la actualidad, la espectroscopía interferométrica por transformada de Fourier (FT) presenta importantes ventajas con respecto a la espectroscopía óptica dispersiva. Las principales son:

- Reducción en el tiempo de registro de los espectros, ya que la espectroscopía interferométrica permite analizar simultáneamente todo el rango de frecuencias, mientras que en las técnicas dispersivas la detección se realiza de modo independiente para cada una de las frecuencias; es lo que se conoce como ventaja *multiplex*.
- Mejora de la relación señal/ruido, ya que el registro rápido permite la rápida adquisición de un elevado número de espectros de una misma muestra, que posteriormente son promediados.
- La muestra no llega a alcanzar altas temperaturas, con lo que se evita una posible degradación de la misma, al ser menor el tiempo necesario para realizar el experimento.
- Requiere un menor número de elementos ópticos móviles.
- La resolución se puede mejorar ilimitadamente, ya que depende únicamente de la magnitud del desplazamiento del espejo móvil del interferómetro, mientras que en espectroscopía dispersiva la máxima resolución espectral que puede alcanzarse depende en gran medida del poder dispersor de la red de difracción.

2.1.3.1. Espectroscopía Raman

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el tratamiento de la luz dispersada por una molécula al incidir sobre ella un haz de luz monocromática. La mayor parte de la luz dispersada, presenta la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión elástica) pero una fracción muy pequeña presenta frecuencias algo mayores o menores, resultado de la interacción de la luz con la materia (ver Figura 2.8). La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información vibracional sobre la muestra analizada, en cambio, la luz dispersada que presenta frecuencias algo distintas a la radiación incidente, es la que proporciona información vibracional sobre la muestra analizada, y es la que se conoce como dispersión Raman (ver Figura 2.8). Las

pequeñas variaciones de frecuencias observadas en el fenómeno de dispersión Raman, se deben a tránsitos vibracionales de la molécula objeto de análisis.

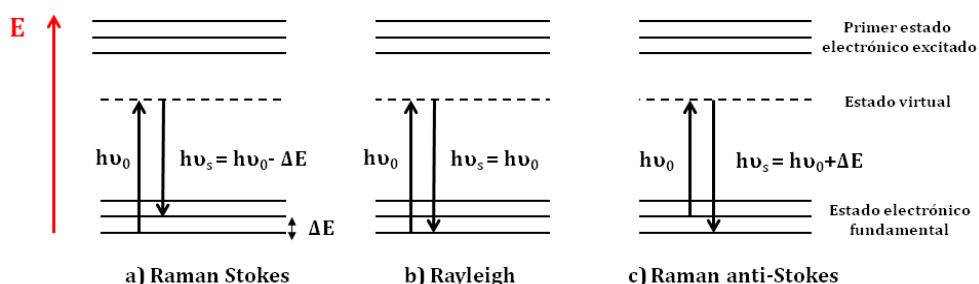


Figura 2.8- Representación de las transiciones electrónicas que se originan cuando sobre una molécula incide una radiación incidente de energía $h\nu_0$.

Esta técnica debe su nombre a Chandrasekhara Venkata Raman, que descubrió el efecto experimentalmente en 1928,¹⁰ recibiendo por ello el Premio Nobel en 1930. Aunque el proceso había sido predicho teóricamente por Smekal en 1923,¹¹ y existían otras observaciones del mismo,¹² la publicación más completa y rigurosa fue la de C. V. Raman.

Desde un punto de vista cuántico, una radiación de energía correspondiente a la región visible o UV producirá en la molécula una transición entre niveles electrónicos. Esta transición lleva a la molécula desde algún nivel vibracional del estado electrónico fundamental hasta algún nivel vibracional del estado electrónico excitado. Al producirse la relajación radiante, la molécula vuelve al estado electrónico de partida, pero el balance de energía vibracional puede ser cero (Rayleigh), positivo (Raman Stokes) o negativo (Raman anti-Stokes).

Ha de advertirse que la excitación Raman no tiene por qué ser resonante con una transición electrónica real, siendo en ese caso el estado electrónico excitado un estado "virtual". De hecho, esto es justamente lo que normalmente acontece en la espectroscopía FT-Raman cuando se excita un compuesto orgánico con una longitud de onda de 1064 nm (con un láser de Nd:YAG), que no es generalmente lo suficientemente energética como para ocasionar un tránsito electrónico real. Aunque la intensidad de la radiación dispersada es directamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda, la menor población térmica de un nivel vibracional excitado respecto al

estado vibracional ν_0 de cualquier estado electrónico determina que la radiación Raman anti-Stokes sea menos intensa que la radiación Raman Stokes, siendo esta última la que habitualmente se analiza. No obstante, ambas tienen una intensidad extremadamente pequeña si se comparan con la dispersión Rayleigh, por lo que la única forma de poder realizar medidas de este fenómeno será utilizando un detector muy sensible y haciendo incidir en la muestra un haz altamente energético y monocromático. En este punto, el láser ha desempeñado un papel decisivo en el desarrollo de la espectroscopía Raman, hasta el punto de que durante muchos años no fue posible la aplicación generalizada de esta técnica, por no haber alcanzado la radiación láser el desarrollo suficiente. La introducción en los años sesenta del láser ha reducido las cantidades necesarias de muestra a unos pocos miligramos, el tiempo de registro del espectro de horas a minutos y a la vez ha mejorado la relación señal-ruido. La causa es el enorme aumento de la densidad de irradiación (alrededor de 10 órdenes de magnitud) frente a la lámpara de mercurio de baja presión.

La espectroscopía Raman es especialmente útil para la caracterización de anillos y enlaces apolares o poco polares como por ejemplo $C\equiv C$, $C=C$, $N=N$, $C-C$, $O-O$, $S-S$. Vibraciones que sin embargo son mucho menos intensas en el espectro IR.

La espectroscopía Raman es aplicable a cualquier estado de agregación.¹³ En disoluciones acuosas presenta ventajas sobre la espectroscopía IR ya que solamente están implicadas las longitudes de onda de la región visible o del infrarrojo cercano (NIR) del espectro, con lo que únicamente se precisan células y elementos ópticos de vidrio convencional. Además, el agua produce señales Raman muy débiles con lo cual, al contrario que en experimentos de IR, no interfiere prácticamente en el espectro. Otras ventajas destacables son que la cantidad de muestra necesaria es mínima y que no produce alteraciones significativas en ella, además de que permite utilizar un amplio rango de concentraciones.¹⁴

En el curso de esta investigación, los espectros Raman se registraron en un espectrómetro FT-Raman Bruker FRA 106/S,⁶ en un Micro-Raman dispersivo de Bruker (Senterra)⁶ y un Microscopio Invia Reflex Raman Confocal de Renishaw.¹⁵

El espectrómetro FT-Raman Bruker FRA 106/S (ver Figura 2.9)⁶ consta de un láser de Nd:YAG con longitud de onda de 1064 nm como fuente excitatriz y de un detector de germanio que trabaja a temperatura de nitrógeno líquido. La detección se realizó en retrodispersión (*backscattering*), es decir, la radiación incidente y la dispersada forman un ángulo de 180°. Para el registro de los espectros FT-Raman se utilizó una potencia de láser entre 10 y 200 mW, una resolución espectral entre 1 y 4 cm⁻¹, y un promedio de 500 a 3000 acumulaciones que se varió dependiendo de las necesidades requeridas en cada experimento.



Figura 2.9- FT-Raman Bruker FRA 106/S y cámara de muestras del espectrómetro.

Para el registro de espectros FT-Raman a temperatura variable en el FT-Raman de Bruker, se utilizó una celda SPECAC P/N 2100, la cual permite estudio de muestras a diferentes temperaturas. Dependiendo de si la muestra se encuentra en estado sólido o en disolución, el porta-muestras es diferente, tal como se observa en la Figura 2.10, siendo el funcionamiento de la célula el mismo en ambos casos. La adición de N₂ líquido al dewar junto con un sistema de control calefacción eléctrica permite alcanzar temperaturas entre -196 y 250°C. El sistema se completa con un controlador de temperatura Graseby Specac y una bomba de vacío, la cual establece una presión baja para minimizar las pérdidas de calor.

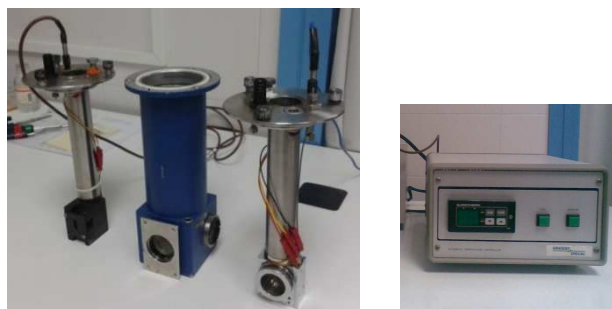


Figura 2.10- Celda de temperatura variable Specac P/N 2100 con porta-muestras para sólidos y disoluciones, y controlador de temperatura.

Por otro lado, el espectrómetro Micro-Raman Bruker Senterra (Figura 2.11)⁶ combina un espectrómetro Raman dispersivo y un microscopio confocal en un solo dispositivo. Consta de dos láseres integrados con longitudes de onda de excitación de 532 y 785 nm; un láser conectado externamente, con longitud de onda excitatriz de 633 nm; un detector CCD (*Charge Couple Device*) que se enfría termo-eléctricamente hasta -65°C ; y una lámpara de Neón para la calibración del láser. Además, el equipo se encuentra equipado con un módulo Raman Scope III, permitiendo así, albergar un cuarto láser de excitación de 1064 nm. Para ello el Senterra necesita estar conectado al espectrómetro VERTEX serie RamII. Esta combinación proporciona una completa caracterización espectroscópica. El espectrómetro Micro-Raman Senterra dispone también de dos sondas adecuadas para el análisis de líquidos y sólidos; cada sonda está diseñada para una longitud de onda de láser único, estando disponibles en nuestro laboratorio, las correspondientes a la longitud de onda de excitación de 532 y 785 nm.



Figura 2.11- Espectrómetro Micro-Raman Senterra y sondas Unilab II.

Para estudios termoespectroscópicos Raman en el Micro-Raman Senterra, se usó un accesorio Linkam FTIR600 (Figura 2.12), el cual permite el registro de espectros Raman entre -180°C y 600°C . Los espectros Raman se registraron en estado sólido, con una resolución espectral entre $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$, mientras que la potencia del láser ($0.2\text{--}10\text{ mW}$) y el número de acumulaciones ($500\text{--}3000$ scans) se variaron dependiendo de las necesidades requeridas en cada experimento.



Figura 2.12- Accesorio Linkam FTIR600 y controlador de temperatura.

Para el registro de espectros Raman con líneas excitatrices de 514 y 488 nm se usó un Microscopio Invia Reflex Raman Confocal de Renishaw (ver Figura 2.13).¹⁵ Éste presenta diferentes redes de difracción optimizadas para las regiones de Visible e IR cercano: 1200 líneas/mm , 1800 líneas/mm y 3000 líneas/mm y una resolución espectral estándar de al menos 3 cm^{-1} y máxima de al menos 1 cm^{-1} .



Figura 2.13- Microscopio Invia Reflex Raman Confocal (Renishaw).

2.1.3.2. Espectroscopía de moléculas conjugadas

Los materiales conjugados se caracterizan por presentar una nube de electrones π altamente polarizable. La deslocalización π -electrónica que presentan estos sistemas puede evaluarse mediante la longitud de conjugación efectiva, la cual representa la distancia molecular a la que todavía son efectivas las interacciones entre los electrones tipo π de las sucesivas unidades que forman la cadena oligomérica.

Concretamente, la espectroscopía Raman ha demostrado ser de gran ayuda en el estudio de las propiedades conjugacionales de este tipo de sistemas, dado que las frecuencias e intensidades Raman observables experimentalmente emergen directamente del esqueleto π -conjugado, y éste determina las características electrónicas más importantes de estos compuestos. En otras palabras, el análisis Raman de sistemas conjugados ofrece, además de información sobre la geometría molecular, información sobre la estructura electrónica. Así, la espectroscopía Raman es capaz entre otras cosas de:

- i) Analizar la efectividad de la π -conjugación a lo largo de una serie homóloga de oligómeros.^{16,17}
- ii) Caracterizar diversos tipos de defectos conjugacionales inducidos tanto por *doping* químico como por fotoexcitación.^{17b,18}
- iii) Estimar el grado de transferencia de carga intramolecular en cromóforos conjugados de tipo *push-pull* (dador- π -aceptor).^{19,20}

Los espectros Raman de sistemas conjugados presentan simplicidad espectral en comparación con los infrarrojos, siendo estos últimos más complejos. Esta evidencia experimental es una característica muy común de muchos oligómeros π -conjugados y quedó plenamente justificada hace ya unos 25 años por el grupo del Prof. G. Zerbi del Politécnico de Milán mediante el desarrollo del modelo de la Coordenada de Conjugación Efectiva (ECC, *Effective Conjugation Coordinate*).²¹ Este modelo postula la existencia de un modo de tensión C=C/C-C colectivo, a lo largo de la cual se produce el acoplamiento electrón-fonón. En sistemas policonjugados aromáticos y heteroaromáticos, la llamada coordenada ECC colectiva tiene la forma analítica de una combinación lineal de tensiones de anillo C=C/C-C, que

conllevaría la evolución del sistema desde una estructura bencenoide (la del estado electrónico fundamental), hacia una quinoide (la correspondiente a un estado electrónico excitado). El formalismo ECC establece que los modos de tensión C=C/C-C totalmente simétricos que dan origen a las pocas líneas Raman selectivamente intensificadas, deberían experimentar variaciones significativas, tanto en frecuencias como en intensidades, al incrementarse la longitud de conjugación a lo largo de una serie homóloga de oligómeros neutros. Así pues, los cambios en las frecuencias Raman y en las intensidades relativas que se evidencien empíricamente al aumentar la longitud de cadena resultan particularmente útiles para evaluar la longitud de conjugación media en una determinada familia de oligómeros π - conjugados.

Según la teoría ECC existen cuatro líneas Raman principales, identificadas a partir del estudio de la variación de los perfiles espectrales Raman con la longitud de cadena en diversas series homólogas de oligotiofenos policonjugados, y cuyo comportamiento espectroscópico en función de la longitud de la π conjugación efectiva sería el siguiente:^{17b, 18a, 22, 23}

i) Línea A: es la vibración de tensión de C=C que aparece a más altas frecuencias (por encima de los 1500 cm^{-1}), y la que muestra la mayor disminución en frecuencia y la pérdida de intensidad más acentuada conforme aumenta la longitud de conjugación. Se debe a una vibración totalsimétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$ muy localizada sobre los anillos más externos de la cadena.

ii) Línea B: resulta ser la más intensa del espectro. Se debe a una vibración totalsimétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$ deslocalizada a lo largo de toda la cadena, y en donde todos los anillos de tiofeno vibran en fase y con amplitudes semejantes. En esta vibración todos los enlaces C=C conjugados se alargan mientras que los enlaces C-C se acortan simultáneamente. Por ello la posición e intensidad de la línea B es clave en el análisis de la eficacia de la π -conjugación en estado neutro en función del esquema de sustitución del compuesto oligotiofénico o de las modificaciones estructurales del esqueleto π -conjugado inducidas por un proceso de oxidación/reducción o de fotoexcitación. Normalmente también presenta un desplazamiento a menores frecuencias al aumentar la longitud de la cadena.

iii) Línea C: al igual que la línea B, se debe a una vibración totalsimétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$ colectiva, localizada fundamentalmente sobre los anillos internos de la cadena, pero donde, al contrario de lo que sucede para la línea B, las

unidades monoméricas adyacentes vibran con amplitudes similares y en oposición de fase. La intensidad de la línea C aumenta al hacerlo la longitud de los sustituyentes alquílicos eventualmente enlazados a las posiciones β del oligotiofeno (siendo casi inapreciable en oligotiofenos sin sustituir), en tanto que su posición se desplaza hacia mayores frecuencias al aumentar la longitud del esqueleto policonjugado (por lo que para oligotiofenos suficientemente largos tiende a converger con la línea B).

iv) Línea D: esta dispersión Raman se debe a una nueva vibración colectiva totalsimétrica asociada a la deformación en el plano y en fase de todos los enlaces $C_{\beta}-H$ del esqueleto policonjugado, $\delta_{sim}(C_{\beta}-H)$. En general, dado el carácter local de los enlaces $C_{\beta}-H$, la posición de la línea D se mantiene muy fija, en torno a los 1050 cm^{-1} , a lo largo de una misma serie homóloga de oligotiofenos (salvo para los oligómeros más cortos, para los que es frecuente observar incluso dos líneas Raman muy próximas, debido a los todavía muy notorios efectos de terminal de cadena), mientras su intensidad aumenta progresivamente con el número de unidades policonjugadas.

Los espectros Raman también son altamente dependientes del grado de oxidación del sistema a estudio. Tras la oxidación/reducción química o electroquímica de sistemas π -conjugados heteroaromáticos, se generaría una quinoidización del esqueleto π -conjugado, ocasionando un desplazamiento batocrómico de las líneas Raman más intensas, debido a la progresiva relajación de los enlaces conjugados $C=C$ respecto a la especie neutra, lo que es un indicador del tipo de defectos cargados que se crean tras la oxidación o reducción.¹⁶⁻¹⁸

2.1.4. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR)

La resonancia paramagnética electrónica (EPR), conocida también como resonancia de espín electrónico (ESR), se basa en la interacción entre el campo magnético de la radiación y el dipolo magnético asociado al espín del electrón, cuyos niveles de energía han sido previamente desdoblados mediante la aplicación de un campo magnético externo uniforme.

Esta espectroscopía requiere la presencia de uno o más espines electrónicos desapareados. De acuerdo con esto, existen muchas especies químicas que pueden analizarse por este tipo de espectroscopía, entre las que

los radicales orgánicos quizás sean las más interesantes, radicales que además deben ser suficientemente estables como para ser analizados en disolución.

Para explicar brevemente el funcionamiento del EPR consideraremos el caso más sencillo, un sistema con un solo electrón. Este sistema posee un número cuántico de espín de $\frac{1}{2}$ que, en ausencia de un campo magnético, existe en dos estados degenerados correspondientes con los números cuánticos magnéticos de espín: $m_s = +\frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$. La aplicación de un campo magnético externo hará que estos dos estados dejen de estar degenerados, es decir, toman dos niveles energéticos distintos. De esta forma, es posible inducir transiciones entre ellos, si irradiamos con la energía adecuada. Los niveles de energía de las dos orientaciones posibles están dados por la ecuación $E = g\mu_B m_s H$, de forma que la energía de un electrón con $m_s = +\frac{1}{2}$ (o α) aumenta y la de un electrón con $m_s = -\frac{1}{2}$ (o β) disminuye a medida que el campo magnético aplicado aumenta. La separación de niveles, por tanto, está dada por la siguiente expresión (ver Figura 2.14):

$$\Delta E = g\mu_B H$$

donde g representa el factor de Landé, característico de cada especie, μ_B es el magnetón de Bohr y H representa el módulo del campo magnético.

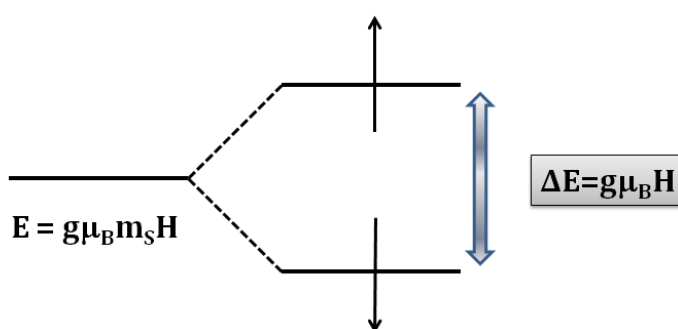


Figura 2.14-Separación de los niveles de energía al aplicar un campo magnético.

Según esto, la especie entrará en resonancia para aquellos valores del campo magnético externo en los que la diferencia de energía entre los dos niveles energéticos que difieren en sus momentos angulares de espín sea igual a la energía correspondiente a la frecuencia de irradiación, es decir cuando se cumpla la siguiente condición:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H$$

La señal de un electrón desapareado puede ser múltiple debido a la interacción del momento magnético de espín electrónico con el momento magnético nuclear (I) de átomos con I no nulos, como es el caso de los átomos de nitrógeno, donde $I=1$. Esta interacción entre espín electrónico y nuclear multiplica las líneas de resonancia debido al desdoblamiento de los niveles energéticos. A estas líneas de resonancia se les llaman acoplamientos hiperfinos (ver Figura 2.15). La existencia de acoplamientos hiperfinos en los espectros EPR es muy útil en el estudio de especies químicas con electrones no acoplados, ya que dan información acerca de la distribución del electrón en la molécula dependiendo de las interacciones con los núcleos.

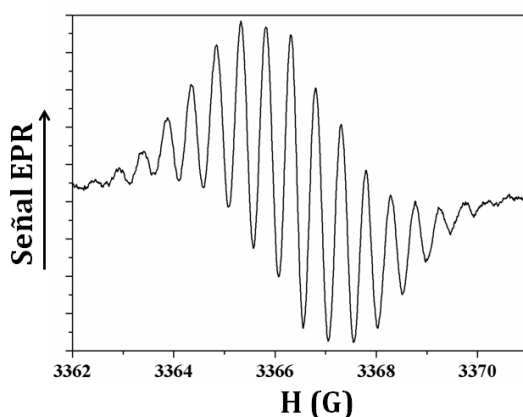


Figura 2.15-Espectro EPR de un catión radical donde se pueden apreciar acoplamientos hiperfinos.

Los espectros EPR que se han presentado en esta Tesis Doctoral fueron registrados tanto con un espectrómetro EPR Bruker ER como con un JEOL FR30 banda-X.

2.2. Electroquímica

La electroquímica se define como la rama de la Química Física centrada en el estudio de los fenómenos de transferencia de electrones entre un electrodo, que normalmente es un sólido conductor eléctrico, y una disolución que contiene la especie electrolítica.

Las primeras investigaciones electroquímicas de sistemas orgánicos π -conjugados aparecieron a mitad de los años cincuenta, a partir del trabajo de

Hoijtink,²⁴ en el que se demostró que la reducción catódica de sistemas olefinicos y aromáticos era más favorable energéticamente conforme aumentaba el número de unidades aromáticas o de dobles enlaces conjugados.

Posteriormente, gracias al progreso de la instrumentación electroquímica, se facilitó la generación y el estudio de especies polianiónicas y policationicas.^{25,26} Así, Hammerich y Parker^{27,28} fueron capaces de generar iones estables de numerosos sistemas aromáticos en experimentos ciclovoltamperométricos. Hünig y sus colaboradores²⁹ descubrieron que sistemas oligovinilénicos con grupos terminales electroactivos podían, en principio, experimentar dos procesos redox, y comprobaron que la separación entre los dos potenciales redox disminuía drásticamente conforme aumentaba el número de grupos vinilénicos.

La electroquímica de los sistemas orgánicos conjugados experimentó un nuevo impulso con el descubrimiento de las propiedades redox de los polímeros policonjugados en 1979, iniciándose a partir de entonces extensos estudios sobre la naturaleza de los portadores de carga, su estructura, su estabilidad, etc. Dos estudios independientes de Díaz y colaboradores y Chance y colaboradores³⁰ señalaron que, de acuerdo con Hoijtink, la oxidación y reducción de cadenas de oligómeros conjugados dependían de la longitud del sistema y se desplazaban a menores energías al aumentar el inverso del número de anillos aromáticos o dobles enlaces.

En 1987, la primera síntesis de sistemas del tipo fenilvinileno y su caracterización electroquímica mediante técnicas voltamperométricas³¹ supusieron el principio de una interpretación unificada de los distintos hallazgos electroquímicos relevantes en polímeros conductores. De esta forma, se dedujeron una serie de reglas empíricas que describían la dependencia de las propiedades redox de los sistemas conjugados en función de la longitud de la cadena. Así, al aumentar el tamaño de la cadena oligomérica policonjugada, ocurre lo siguiente:

- i) El número de estados redox estables aumenta.
- ii) Los potenciales redox de oligómeros homólogos con idéntica carga (estados mono o diiónico) se desplazan hacia menores energías. Para grandes longitudes de cadena, los potenciales redox más bajos convergen

asintóticamente hacia un potencial límite característico del polímero conjugado.

iii) La diferencia de potencial entre sucesivos estados redox disminuye, ya que se mitiga progresivamente la repulsión coulombica entre excesos de carga.

iv) La estabilidad química de las especies cargadas aumenta, a la par que disminuye la tendencia a que se den procesos tales como la polimerización.

Entre todas las posibles técnicas electroquímicas,³² en este trabajo hemos elegido, para la caracterización de los procesos redox, la voltamperometría cíclica (CV), la espectroelectroquímica UV-Vis-NIR y el *doping* químico.

2.2.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV), es una técnica que permite el análisis preciso de procesos redox multietapas, a la vez que es capaz de proporcionar información termodinámica y cinética sobre los mismos.

Así, para sistemas oligoméricos, las CVs nos proporcionan información muy útil acerca del número, estabilidad y potencial de los diferentes procesos redox, así como las repulsiones coulombicas de los excesos de carga y el *gap* electroquímico (HOMO-LUMO).

En el gráfico obtenido a partir de un experimento CV aparecen picos cuando se dan procesos de oxidación y/o reducción. Las técnicas espectrométricas y los cálculos mecanocuánticos ayudan a dilucidar el origen de estos procesos, y proporcionan información adicional sobre las diferentes especies redox estables. Los picos asociados a densidad de corriente positiva revelan procesos de oxidación y los de densidad de corriente negativa, procesos de reducción. La diferencia entre los picos de oxidación y reducción para un mismo voltamperograma es constante si se mantienen el mismo medio, y valores fijos de temperatura y velocidad de barrido. Cuando la intensidad de un pico catódico es igual a la intensidad del correspondiente pico anódico hablamos de procesos totalmente reversibles. La forma de la CV es el resultado de la combinación del fenómeno de difusión de la especie activa en el medio electrolítico y del propio proceso de transferencia electrónica entre los electrodos y las diferentes especies redox del sistema.

La celda electroquímica utilizada consta de tres compartimentos separados entre sí por un tabique poroso (*fritz*), en los cuales se han dispuesto tres electrodos: el de trabajo, un minidisco de platino de $2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ de superficie; el de referencia, un hilo de plata inmerso en una disolución 0.1 M de nitrato de plata en acetonitrilo (0.34 V vs SCE); y el contraelectrodo, una rejilla de platino. Como electrolito de fondo se utilizó una disolución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu_4NPF_6) en diclorometano. En algunos casos se usó como estándar interno el hexafluorofosfato de cobaltoceno (CcPF_6).³³

Una vez preparado el montaje, la disolución de la muestra se purga con nitrógeno para evitar la presencia de humedad y otros contaminantes atmosféricos. Para ello se hace pasar previamente el nitrógeno a través de un circuito en el que se deshidrata (gracias a la presencia de un depósito de hidróxido sódico, higroscópico) y se satura posteriormente con diclorometano (en general, con el disolvente que se esté empleando), para evitar un posible arrastre del disolvente de la disolución electroquímica de interés. Tras esto se midió la respuesta del electrolito de fondo en ausencia de soluto para poder diferenciar los procesos propios de la muestra problema de los que no lo son. Las medidas se llevaron a cabo en dos diferentes potenciostatos: i) aparato voltamétrico (AMEL, Italia) que incluye un potenciostato 551 modulado por un generador de función programable 568 y acoplado a un integrador digital 731 o ii) en un potenciostato EG&G PAR modelo 283.

2.2.2. Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR

La electroquímica es un método muy conveniente para estudiar reacciones químicas de transferencia electrónica, sin embargo estos métodos por sí solos son pobres para proporcionar información estructural de las especies intermedias que se generan. Para obtener dicha información se combinan con técnicas espectroscópicas.

Quizás el experimento espectroelectroquímico más simple sea aquel en el que se dirige un haz de luz a través de la superficie de un electrodo y se registran los cambios de absorbancia debidos a las diferentes especies generadas o consumidas en el proceso electródico. El requisito obvio es un electrodo ópticamente transparente (OTE, *Optically Transparent Electrode*), de los que existen diversos tipos generalmente constituidos por laminas delgadas

de un semiconductor (SnO_2 o In_2O_3) o de un metal (Au o Pt) depositadas sobre un sustrato de vidrio, cuarzo o plástico.

Los experimentos de transmisión pueden incluir el estudio de la absorbancia frente al tiempo, o como en nuestro caso, el estudio de la absorbancia frente a la longitud de onda, proporcionando los espectros de absorción electrónica de las especies electrogeneradas. Concretamente, en este trabajo de investigación se ha empleado una celda electroquímica ópticamente transparente, también llamada celda OTTLE (*Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell*) y como electrodo de trabajo una malla de finos hilos de platino o *minigrid*, con 32 hilos por centímetro (Figura 2.16).



Figura 2.16- Fotografía de la celda OTTLE utilizada en el estudio electroquímico.

Los espectros de absorción tanto de las especies neutras como cargadas se registraron mediante un espectrofotómetro Scinco S-3100.

2.2.3. Espectroscopía UV-Vis-NIR bajo *doping* químico

A lo largo de la presente Tesis, se ha llevado a cabo el seguimiento y control de la oxidación química de diferentes compuestos a estudio, mediante espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR, usando diferentes oxidantes químicos, tales como FeCl_3 , TAPF_6 , TASbCl_6 y $\text{Et}_3\text{OSbCl}_6$.

Dichos oxidantes químicos se disolvieron en CH_2Cl_2 de grado espectrofotométrico, a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte de N_2 . La disolución de oxidante se añadió de forma gradual y en cantidades estequiométricas a la celda espectrofotométrica donde se encuentra la disolución del compuesto, mediante una jeringa. Este procedimiento permite la generación progresiva de las diferentes especies cargadas, las cuales se caracterizaron mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR.

Los espectros de absorción de especies cargadas bajo *doping* químico presentados en esta Tesis Doctoral se registraron en un espectrofotómetro Cary 5000 (Figura 2.17) en un rango espectral desde 190 a unos 2000 nm y con una resolución espectral de hasta 0.01nm.



Figura 2.17- Espectrofotómetro Cary 5000.

2.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

El microscopio de fuerza atómica, AFM, facilita la caracterización de las propiedades mecánicas y morfológicas de las superficies de materiales a escalas nanométricas.

Su funcionamiento consiste en una sonda o punta cristalina colocada en el extremo libre de un listón flexible microscópico (*cantilever*). Dicha punta realiza un barrido a distancias atómicas sobre la muestra. La interacción entre la punta y la muestra, interacción que se debe a fuerzas de carácter atómico (atractivas o repulsivas), se traduce a una flexión del listón donde va acoplada la punta. Esta flexión es registrada por un haz láser reflejado y la señal obtenida se introduce en un circuito de retroalimentación, obteniendo así información sobre las características físicas de la superficie estudiada.

El microscopio de AFM utiliza modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir.

i) Modo Contacto. La punta está en contacto directo con la superficie de la muestra (pocos angstroms) y la interacción entre ésta y la superficie es de tipo repulsivo.

ii) Modo Tapping, también llamado contacto intermitente. Mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie. Se

establece una interacción entre la punta y la muestra de tipo atractivo-repulsivo con una separación en un rango de 1 a 100 angstroms.

iii) Modo no contacto. En este caso la interacción es de tipo atractiva. En esta técnica se excita el *cantilever* cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, a una distancia comprendida entre 10 y 100 Å.

Concretamente, en esta Tesis Doctoral, se ha analizado un área de $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ (X,Y) en modo *tapping* haciendo uso de un microscopio AFM diMultiMode™V de Veeco Instruments - Nanoscope V (ver Figura 2.18).



Figura 2.18- Microscopio AFM diMultiMode™V de Veeco Instruments - Nanoscope V.

2.4. Cálculos químico-cuánticos

El objetivo de la química cuántica es, a partir de las leyes de la mecánica cuántica, calcular teóricamente propiedades moleculares como son la geometría, energía, interacción energética, cargas, frecuencias vibracionales y otras propiedades espectroscópicas. En este sentido, se puede decir que esta disciplina complementa de forma muy eficiente la información aportada por las técnicas experimentales, siendo en muchos casos indispensable para hacer un análisis exhaustivo de los resultados obtenidos en el laboratorio. Por ello, podemos evaluar multitud de sistemas y modificaciones químicas de estos sin necesidad de que hayan sido previamente sintetizados. Así, gracias a la química teórica podemos hacer un estudio predictivo de propiedades de semiconductores orgánicos y proponer la síntesis de nuevos materiales.

En mecánica cuántica, la descripción de las propiedades de un sistema en estado estacionario, descrito por una función de ondas ψ , se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:³⁴

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Donde $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano asociado a la energía del sistema, E es la energía total del sistema y ψ es la función correspondiente que contiene toda la información del sistema. El Hamiltoniano no relativista independiente del tiempo para una molécula con n electrones y m núcleos viene dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^m \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^n \sum_A^m \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_A^m \sum_{B>A}^m \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}}$$

Siendo ∇_i^2 y ∇_A^2 los operadores Laplaciana asociados a los electrones y los núcleos, respectivamente, M_A la masa relativa al núcleo A , Z_A el número atómico del núcleo A , y r_i y r_A los vectores posición del electrón i y del núcleo A . En dicha ecuación, los dos primeros términos están asociados a las energías cinéticas de los electrones y de los núcleos, el tercer término corresponde a la atracción electrostática entre electrones y núcleos, el cuarto término da cuenta de la repulsión interelectrónica y el último término está asociado a la repulsión internuclear. Resolviendo esta ecuación se pueden obtener todos los valores de energía cuantizados del sistema. Sin embargo, sólo es posible su resolución analítica en sistemas hidrogenoides (como H, He⁺, Li⁺⁺...), siendo necesario el uso de aproximaciones para sistemas con más de un electrón.

La primera aproximación a considerar es la de Born-Oppenheimer. Esta aproximación simplifica el problema tratando por separado el movimiento nuclear del electrónico. Si se tiene en cuenta que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones, por tanto, se mueven más lentamente, podemos considerar que los núcleos están fijos y los electrones se mueven alrededor de estos. Así, el término que da cuenta de las energías cinéticas de los núcleos puede despreciarse, mientras que el último término, el de repulsión nuclear, puede considerarse constante. De esta forma el Hamiltoniano se considerará como suma de un término electrónico y otro nuclear, permitiendo resolver la ecuación de Schrödinger electrónica y la correspondiente al movimiento nuclear por separado. El Hamiltoniano electrónico vendría dado por:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^m \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

De todos estos términos, el más difícil de calcular es el de repulsión interelectrónica, y por ello, como se ha indicado anteriormente, la ecuación de Schrödinger electrónica es todavía irresoluble para sistemas de más de un electrón.

La química cuántica trata de desarrollar métodos que resuelvan de forma aproximada la ecuación de Schrödinger.³⁴ Estos métodos se pueden clasificar en métodos *ab initio*, en los que se calcula explícitamente todas las magnitudes necesarias para realizar el cálculo; los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad, según los cuales cualquier observable del sistema se puede obtener a partir de la función de densidad electrónica del mismo; y métodos semiempíricos, en la que algunas de las magnitudes necesarias para el cálculo son aproximadas o estimadas a partir de magnitudes empíricas.

En este apartado se describirán de forma breve algunos de estos métodos, prestando especial atención a los que, en mayor o menor medida, se han puesto en práctica a lo largo de esta Tesis.

2.4.1. Métodos *ab initio*

2.4.1.1. Método de *Hartree-Fock*

El punto de partida de los cálculos *ab initio* data de 1930, cuando Hartree y Fock propusieron el método del campo autoconsistente (SCF, *Self Consistent Field*).³⁵

La aproximación de Hartree y Fock (HF)³⁶ supone cada movimiento electrónico de forma independiente, es decir, cada electrón se mueve en un potencial promedio generado por los restantes electrones. En esta aproximación, la función de ondas más sencilla que puede ser usada para describir el estado fundamental de un sistema con N electrones, y que satisface el principio de antisimetría, corresponde a un único determinante de Slater.

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

Siendo $\chi_N(N)$ los correspondientes espín-orbitales. El principal objetivo del método HF es encontrar la mejor aproximación para todo el conjunto de funciones de onda monoeléctricas χ_i presentes en el determinante de Slater. Dichas funciones serán orbitales moleculares en el caso de moléculas y orbitales atómicos en el caso de átomos.

Para resolver la ecuación de HF se parte de un conjunto de espín-orbitales de prueba, se resuelve la ecuación en valores propios y se itera el proceso hasta la convergencia. En función de la forma de los espín-orbitales, el método HF se puede clasificar en tres modalidades, según si se adoptan o no restricciones de espín:

- i) Método HF restringido (RHF o *Restricted Closed-Shell Hartree-Fock*). En éste cada pareja de electrones α y β comparten la misma función espacial.
- ii) Método HF no restringido (UHF o *Unrestricted Open-Shell Hartree-Fock*). En este caso cada electrón α y β posee diferente función espacial.
- iii) Método HF restringido de capa abierta (ROHF o *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*). Ahora se mantiene la restricción de la función espacial para las parejas α y β , pero se trata de forma no restringida a los electrones desapareados.

2.4.1.2. Métodos *Post-Hartree-Fock*

El mayor inconveniente que presenta el método HF es el considerar que los electrones se mueven en presencia de un potencial medio y no se permite correlacionar sus movimientos, sustituyéndose una repulsión instantánea de los electrones por una repulsión promedio.³⁴

La energía de correlación se define como la diferencia entre la energía exacta no relativista (E) y la energía del sistema calculado con la aproximación HF (E_{HF}).

$$E_{corr} = E - E_{HF}$$

Existen diversos métodos que introducen la correlación electrónica. Los convencionales parten de la función de Hartree-Fock, y por ello reciben el nombre de métodos Post-Hartree-Fock. Estos métodos se dividen en variacionales y perturbacionales, en función de la estrategia adoptada para resolver las correspondientes ecuaciones, entre los que se encuentran, por ejemplo, el método perturbacional de Møller Plesset (MP),³⁷ el método de interacción de configuraciones o método CI (*Configuration Interaction*)³⁸ y el método Coupled-Cluster (CC).^{34b} Entre los métodos no convencionales que incluyen la correlación electrónica de forma alternativa se encuentran los basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, *Density Functional Theory*)^{39,40} de los que hablaremos en detalle más adelante.

El método perturbacional de Møller Plesset (MP) consiste en separar el Hamiltoniano en dos contribuciones: un Hamiltoniano de orden cero, $\hat{H}_0$ que representa el sistema sin perturbar y del cual se conocen sus funciones propias y sus valores propios; y un operador de perturbación, $\hat{H}'$, que es la diferencia entre el hamiltoniano verdadero, $\hat{H}$, y el hamiltoniano de orden cero, $\hat{H}_0$.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

Por tanto, $\hat{H}'$ corresponde a la diferencia entre la verdadera repulsión interelectrónica, y el potencial interelectrónico de Hartree-Fock, que es un potencial promedio.

Habitualmente, se utiliza la notación MPn para expresar la energía Møller-Plesset corregida hasta orden n, en el que se trunca la perturbación.

La principal limitación del método de perturbaciones, es que, para poder obtener resultados fiables, la función de orden cero (HF) debe ser una buena aproximación de la función real, es decir, la perturbación debe ser pequeña. Para sistemas en los que la función de HF es una mala representación, las correcciones de la energía son importantes y deben incluirse muchos términos para obtener una precisión adecuada. En sistemas con estados electrónicos

próximos entre sí, la convergencia de la energía puede ser errática y muy lenta, con lo que estos métodos no pueden aplicarse.

2.4.2. Métodos DFT (*Density Functional Theory*)

Los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)^{39,41} han sido los usados para la caracterización y descripción teórica de los sistemas estudiados en esta Tesis. Estos métodos han adquirido una especial relevancia en la última década, especialmente para el cálculo de sistemas con un número elevado de electrones, constituyendo un método alternativo con un coste computacional asequible, similar al de los cálculos HF, pero con la ventaja de incluir implícitamente la correlación electrónica.

La base fundamental de la teoría DFT consiste en considerar la densidad electrónica, ρ_0 , en lugar de la función de ondas, para el cálculo de la energía fundamental, E_0 . De esta forma la energía del estado electrónico fundamental estará descrita como un funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0(\rho_0)$. La base química cuántica de la metodología DFT fue establecida en 1965 por Hohenberg y Kohn⁴² a través de dos teoremas:

“Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental”.

“La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental”.

Ninguno de los dos teoremas facilitaba una expresión para obtener la energía fundamental a partir de la densidad electrónica. La implementación del método de Kohn y Shan⁴² en la Teoría DFT es la forma más común de solucionar este problema. Esta teoría considera que la energía electrónica fundamental para un sistema de n electrones viene expresada a través de la energía cinética de los electrones $T[\rho]$, la energía de atracción electrón-núcleo $E_{ne}[\rho]$, la energía de repulsión de Coulomb entre los electrones $J[\rho]$ y la energía de correlación-intercambio $E_{xc}[\rho]$.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \varphi_i(r_1) \nabla_1^2 \varphi_i(r_1) dr_1 - \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

En esta expresión las funciones φ_i representan los orbitales de *Kohn-Sham* (KS), a partir de los cuales puede calcularse la densidad electrónica por extensión del sumatorio a todos los n-orbitales ocupados:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r)|^2$$

Los orbitales KS se obtienen resolviendo la ecuación de *Kohn-Sham* mediante la aplicación del principio variacional a la energía electrónica $E[\rho]$. Para el caso de orbitales monoelectrónicos, $\varphi_i(r_1)$, las ecuaciones de KS tienen la siguiente forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{l=1}^N \int \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{l1}} + \int \frac{\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} dr_2 + V_{xc}(r_1) \right] \varphi_i(r_1) = \varepsilon_i \varphi_i(r_1)$$

donde ε_i son las energías de los orbitales de KS y el potencial de correlación de intercambio V_{xc} es la derivada del funcional de la energía de correlación-intercambio:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

El procedimiento de resolución de las ecuaciones KS consiste en un método iterativo en el cual se considera un sistema ficticio de electrones no interaccionantes cuya densidad asociada ρ es la densidad de partida del sistema real. A partir de esta densidad se calcula V_{xc} como una función de r , utilizando una expresión aproximada para la dependencia del funcional E_{xc} con la densidad. Este parámetro permite resolver las ecuaciones de KS y por consiguiente, permite la obtención de un conjunto inicial de orbitales KS. Estos orbitales facilitan un valor de ρ mejorado con el que se repetirá el proceso hasta llegar a la convergencia.⁴³

Los distintos funcionales de la densidad se clasifican según el modo en que tratan los términos de correlación e intercambio. De este modo se puede hablar de aproximaciones de densidad local, LDA, en las que se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto, o de aproximaciones de gradientes generalizados, GGA, en las que se tiene en cuenta, además, cómo

varía esta densidad en los alrededores de cada punto. También se ha explorado la introducción del intercambio exacto en las expresiones de la energía de correlación local y/o de corrección de gradiente, dando lugar a funcionales híbridos como el B3LYP, que hace uso del funcional de intercambio con tres parámetros de Becke (B3),⁴⁴ acoplado con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP).⁴⁵ El desarrollo de los funcionales híbridos ha supuesto un avance muy importante para la teoría DFT. Desde su aparición a principios de los años 90, los funcionales híbridos han experimentado un éxito sin precedentes. En particular, el funcional B3LYP se ha convertido en el más ampliamente utilizado. Pople y sus colaboradores han demostrado que las frecuencias vibracionales armónicas calculadas utilizando este funcional reproducen las vibraciones experimentales fundamentales con gran exactitud.^{44a,46}

Por ello, los cálculos de frecuencias en la presente Tesis Doctoral se han realizado, en primer lugar, usando el funcional híbrido B3LYP (20% de intercambio HF). Sin embargo, ha sido el funcional BHLYP, que incluye mayor cantidad de intercambio HF (50% de HF), el más adecuado a la hora de reproducir con mayor precisión las vibraciones experimentales obtenidas.⁴⁷ Además de estos dos funcionales híbridos, se han usado una batería de funcionales que incluyen mayor y menor cantidad de HF, tal y como los funcionales BLYP y M06-2X,⁴⁸ o que incluyen correcciones de largo alcance (LRC, *long-range corrected*), como el funcional ω B97X,⁴⁹ con el fin de determinar cuál de ellos se ajusta mejor a los datos obtenidos experimentalmente.⁵⁰

Para el estudio de especies diméricas se utilizará el funcional M06L, funcional que reproduce adecuadamente las interacciones intermoleculares no covalentes.⁵¹

Si bien la teoría DFT ha resultado ser muy útil para la descripción de la estructura electrónica de moléculas de tamaño considerable, en su formulación original, ésta se encuentra limitada a las propiedades del estado fundamental y a la respuesta de éste a perturbaciones estáticas externas, como pueden ser campos eléctricos. Con el fin de incluir los efectos de las perturbaciones dependientes del tiempo, la teoría ha sido generalizada conduciendo a la formulación que actualmente se conoce como Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT, *Time Dependent Density Functional Theory*),⁵² que permite describir los tránsitos electrónicos

permitidos entre el estado fundamental y los estados excitados más bajos en energía.

En este trabajo se han empleado la teoría TDDFT para el cálculo de espectros electrónicos. Si bien es preciso destacar que estos cálculos no permiten una asignación exhaustiva del espectro electrónico de una molécula, nos facilitan la asignación de las absorciones más intensas, que son normalmente las que presentan un mayor interés.

2.4.2.1. Conjunto de funciones de base

Para realizar un cálculo mecanocuántico válido a un coste computacional bajo, se usa un conjunto finito de funciones de base. Para ello es muy importante una elección acertada tanto del tipo, como del número de funciones de base.

Concretamente en esta Tesis Doctoral, se van a utilizar funciones de base de valencia desdoblada (*split valence*), donde cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones de base y cada orbital interno por una única función de base. Las funciones de base elegidas (bases de Pople) son 3-21G*, 6-31G* y 6-31G**. En la nomenclatura de estas bases, el primer número indica el número de funciones gaussianas primitivas usada para la descripción de los orbitales internos, mientras que los restantes indican el número de primitivas usadas en la descripción de las funciones de valencia. Además, se han añadido funciones de polarización tipo d sobre los átomos pesados (*) y tipo p sobre átomos de hidrógeno (**).

2.4.3. Obtención y tratamiento de datos

Para la realización y el tratamiento de los cálculos químico cuánticos se han usado una serie de programas que facilitan la aplicación de las distintas metodologías de aproximación y nos permitirán tratar los resultados obtenidos.

Se utilizaron dos estaciones de trabajos diferentes: PICASSO y QUIF17, según las necesidades de cada uno de los estudios realizados.

- PICASSO, un supercomputador HP superdome con 128 procesadores y 400 GB de memoria compartida. Cuenta con un programa de paralelización que permite compartir memoria y procesadores para los cálculos de Gaussian. Se encuentra situado

en el Centro de Supercomputación y Bioinformática de la Universidad de Málaga (SCBI)⁵³ (ver Figura 2.19).

- QUIFI7, un clúster que consta de 16 nodos i7 2600 K, con 8 cores y 16 GB de memoria RAM DDR3 a 1333 MHz. Tiene un disco duro de 500GB SATAII para el sistema y dos de 2TB SATAII para el scratch. Este clúster, adquirido con fondos propios del Grupo de Investigación, se encuentra integrado en los servicios centrales de apoyo a la investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga.



Figura 2.19: Supercomputador PICASSO instalado en el SCBI.

A su vez, los programas utilizados para el tratamiento de los resultados obtenidos en los cálculos teóricos han sido los siguientes:

i) **Gaussian09**: paquete de programas conectados para llevar a cabo diferentes tipos de cálculos. Entre sus programas incluye diversos métodos de cálculo, entre ellos los métodos DFT utilizados en esta Tesis Doctoral.

ii) **GaussView 3.0**:⁵⁴ es una interfaz gráfica avanzada diseñada para preparar los archivos de entrada para Gaussian, permitiendo, a su vez, examinar gráficamente los resultados del programa. Por ello, con Gaussview podemos analizar estructuras moleculares optimizadas, orbitales moleculares, cargas atómicas, superficies de densidad electrónica, animación de los modos normales correspondientes a las frecuencias de vibración, animación de las etapas de optimización de geometría, escaneo de la superficie de energía potencial, etc.

iii) **MOLDEN**:⁵⁵ es un programa que permite la visualización de las densidades moleculares obteniendo la información necesaria a partir de los ficheros de salida (Gaussian) del cálculo. Este programa permite visualizar orbitales moleculares, densidad electrónica, vibraciones moleculares, etc.

iv) **GaussSum 0.8:**⁵⁶ es un programa que permite la representación de los espectros IR y Raman teóricos a partir de los resultados de los cálculos de frecuencias.

v) **Molekel 4.3:**⁵⁷ Es un paquete gráfico para la visualización de los resultados de estructura atómica y molecular.

vi) **ChemDraw Ultra 7.0.1:**⁵⁸ es un programa que permite generar fácilmente estructuras químicas tanto en 2D como en 3D.

2.5. Bibliografía

1. (a) A. Requena; J. Zúñiga, *Espectroscopía*. Pearson, Ed. 2004; (b) C.N. Banwell; E. M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, Ed. 1994; (c) L. H. Daly N. B. Colthup, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Press, A., Ed. 1975; (d) J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*. Sons, J. W., Ed. 1992; (e) D. C. Harris; M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Publications, D., Ed. 1989.
2. F. Steybe; F. Effenberger; S. Beckmann; P. Krämer; C. Glania; R. Wortmann, *Chem. Phys.* **1997**, 219, 317-331.
3. D. Fichou, *Handbook of Oligo-and Polythiophenes*. Wiley-VCH, Ed. Weinheim, 1999.
4. (a) F. Perrin, *Ann. Phys* **1929**, 12, 169-275; (b) A. Jablonski, *Nature* **1933**, 131, 839-840.
5. (a) B. Nickel, *EPA Newsletter* **1996**, 58, 9-38; (b) B. Nickel, *EPA Newsletter* **1997**, 61, 27-60; (c) B. Nickel, *EPA Newsletter* **1998**, 64, 19-72.
6. <http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/evi/evi.html>.
7. H. Laborde; J.M. Léger; C. Lamy, *J. Appl. Electrochem* **1994**, 24, 219.
8. <http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/eel/eel.html>.
9. (a) I. R. Lewis; H. G. M. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*. Inc., M. D., Ed. New York, 2001; (b) E. Smith; G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy. A Practical Approach*. Wiley-VCH, Ed. England, 2005.
10. (a) C. V. Raman; K. S. Krishnan, *Nature*, **1928**, 121, 501-502; (b) C. V. Raman; K. S. Krishnan, *Indian J. Phys.* **1928**, 2, 387-398.
11. A. Smekal, *Naturwissenschaften* **1923**, 11, 873-875.
12. G. Landsberg; L. Mandelstam, *Naturwissenschaften* **1928**, 16, 557.
13. A. Requena; Zúñiga, *J. Espectroscopía*. Hall, P. P., Ed. 2004.
14. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. Wiley-VCH, Ed. Weinheim, 1995.
15. http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/afm/afm.html.
16. A. Sakamoto; Y. Furukawa; M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **1994**, 98, 4635-4640.
17. (a) V. Hernández; J. Casado; F. J. Ramírez; G. Zotti; S. Hotta; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9271-9282; (b) J. Casado; V. Hernández; S. Hotta; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 10419-10429; (c) C. Moreno Castro; M. C. Ruiz Delgado; V. Hernández; S. Hotta; J. Casado; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 10419-10427; (d) C. Moreno Castro; M. C. Ruiz Delgado; V. Hernández; Y. Shirota; J. Casado; J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7163-7170; (e) M. C. Ruiz Delgado; V. Hernández; J. T. López

- Navarrete; S. Tanaka; Y. Yamashita, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2516-2526; (f) M. C. Ruiz Delgado; J. Casado; V. Hernández; J. T. López Navarrete; G. Fuhrmann; P. Bäuerle, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3158-3167; (g) J. Casado; R. Ponce Ortiz; M. C. Ruiz Delgado; R. Azumi; R. T. Oakley; V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10115-10125.
18. (a) J. Casado; V. Hernández; S. Hotta; J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1458-1461; (b) J. Casado; L. L. Miller; K. R. Mann; T. M. Pappenfus; Y. Kanemitsu; E. Ortí; P. M. Viruela; P. Pou-Amérigo; V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3872-3881; (c) J. Casado; L. L. Miller; K. R. Mann; T. M. Pappenfus; V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3597-3605; (d) J. Casado; M. C. Ruiz Delgado; Y. Shirota; V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2637-2644; (e) J. Casado; V. Hernández; R. Ponce Ortiz; M. C. Ruiz Delgado; J. T. López Navarrete; G. Fuhrmann; P. Bauerle, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 592-599.
19. (a) V. Hernández; J. Casado; F. Effenberger; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5105-5112; (b) S. Delgado Ledesma; R. Ponce Ortiz; M. C. Ruiz Delgado; Y. Vida; E. Pérez-Inestrosa; J. Casado; V. Hernández; O.-K. Kim; J.-M. Lehn; J. T. López Navarrete, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3805-3816.
20. (a) M. González; J. L. Segura; C. Seoane; N. Martín; J. Garín; J. Orduna; R. Alcalá; B. Villacampa; V. Hernández; Navarrete J. T. López, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8872-8882; (b) J. Casado; T. M. Pappenfus; L. L. Miller; K. R. Mann; E. Ortí; P. M. Viruela; P. Pou- Amérigo; V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2524-2534; (c) M. Moreno Oliva; J. Casado; M. M. M. Raposo; A. M. C. Fonseca; H. Hartmann; V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7509-7520.
21. (a) G. Zerbi; C. Castiglioni; M. Del Zoppo, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*. Wiley-VCH, Ed. Weinheim, 1998; (b) C. Castiglioni; M. Gussoni; J. T. López Navarrete; G. Zerbi, *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 625-630; (c) J. T. López Navarrete; G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 957-964; 965-970; (d) V. Hernández; C. Castiglioni; M. Del Zoppo; G. Zerbi, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 9815-9823; (e) E. Agosti; M. Rivola; V. Hernández; M. Del Zoppo; G. Zerbi, *Synth. Met.* **1999**, *100*, 101-112.
22. G. Zerbi; C. Castiglioni; J. T. López Navarrete; T. Bogang; M. Gussoni, *Synth. Met.* **1989**, *28*, D359-D368.
23. G. Zerbi; M. Gussoni; C. Castiglioni, *Conjugated Polymers*. Kluwer Academic Publishers: 1991.
24. G. J. Hoijtink, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1955**, *74*, 1525.
25. E. R. Brown; R. F. Large, *Physical Methods of Chemistry, Part II A, Techniques of Chemistry 1*. Interscience, W., Ed. 1971.
26. R. N. Adams; M. Dekker, *Electrochemistry at Solid Electrodes*. 1969.
27. O. Hammerich; W. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *18*, 537.

28. B. S. Jensen; V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5211.
29. K. Deuchert; S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 90, 927.
30. J. L. Brédas; R. Silbey; D. S. Bourdreaux; R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6555.
31. J. Heinze; J. Mortensen; K. Müllen; R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1987**, 701.
32. (a) A. J. Brd; L. R. Faulker, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Sons, J. W., Ed. 2001; (b) R. Greef, *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Wiley, Ed. 1985.
33. R. S. Stojanovic; A. M. Bond, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 56.
34. (a) C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. Wiley, Ed. Chichester, 2006; (b) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, Ed. Chichester, 1999; (c) I. N. Levine, *Química Cuántica*. Educación, P., Ed. 2001.
35. J. Andrés; J. Beltrán, *Química Teórica y Computacional*. Castellón de la Plana, 2000.
36. (a) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, 89 (111), 426; (b) V. A. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126.
37. C. Moller; M. S. Plesset, *Phys. Rev. B* **1934**, 46, 618-622.
38. (a) A. Szabo; N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGraw-Hill, Ed. New York, 1989; (b) J. Bertran; V. Branchadell; M. Moreno; M. Sodupe, *Química Cuántica. Síntesis*, E., Ed. Madrid, 2000.
39. R. G. Parr; W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Press, O. U., Ed. 1989.
40. G. Brocks, *J. Phys. Chem. A* **1996**, 100, 17327-17333.
41. (a) W. Koch; M. C. Holthausen, *Chemist's guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Ed. Weinheim, 2004; (b) J. M. Soler; E. Artacho; J. D. Gale; A. García; J. Junquera; P. Ordejon; D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 2745; (c) E. Anglada; J. M. Soler; J. Junquera; E. Artacho, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 205101.
42. P. Hohenberg; W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, B864.
43. (a) W. Koch; M. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Ed. 2001; (b) J. M. Seminario; P. Politzer, *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*. Elsevier, Ed. 1995.
44. (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 9173; (b) A. D. Becke, ref 52b. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
45. C. Lee; W. Yang; R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785.
46. B. G. Johnson; P. M. W. Gill; J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5612.
47. C. Capel Ferrón; M. C. Ruiz Delgado; O. Gidron; S. Sharma; D. Sheberla; Y. Sheynin; M. Bendikov; J. T. López Navarrete; V. Hernández, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6732-6734.
48. Y. Zhao; D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215-241.
49. Chai JD; Head-Gordon M, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6615-20.

50. J. Guthmuller, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 1082–1089.
51. Y. Zhao; D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194101.
52. (a) A. Dreuw; M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4009; (b) R. Bauernschmitt; R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 454.
53. http://www.scbi.uma.es/portal/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=28&Itemid=71.
54. <http://www.cyberchem.com/gaussview.htm>.
55. G. Schaftenaar; J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, 14, 123.
56. N. M. O'Boyle; A. L. Tenderholt; K. M. Langner, *J. Comp. Chem.* **2008**, 29, 839-845.
57. <http://molekel.cscs.ch/wiki/pmwiki.php>.
58. <http://www.cambridgesoft.com>.

3. Polímeros conjugados

3. Polímeros conjugados

3.1. Introducción

La eficiente π -conjugación y alto grado de coplanaridad de los polímeros orgánicos conjugados constituyen dos parámetros clave para lograr una alta movilidad de carga intramolecular y una buena respuesta electroóptica, lo que podría facilitar su uso en dispositivos de electrónica orgánica.

Un polímero orgánico semiconductor es capaz de adquirir las propiedades electrónicas de los metales mediante un proceso denominado “*doping*” (adición a nivel de trazas de un agente dopante a la matriz semiconductor) induciendo así la formación de portadores de carga (huecos y electrones) intramoleculares.¹ Este proceso de *doping* se traduce en un progresivo aumento de la conductividad eléctrica hasta alcanzar valores del orden de 10^3 - 10^5 S/cm.²

La baja solubilidad y la diversidad de defectos estructurales inherentes a los polímeros orgánicos semiconductores de alto peso molecular hacen muy difícil su caracterización analítica y su estudio químico físico. En este sentido, el estudio de oligómeros estructuralmente bien definidos (oligómeros con un número finito de unidades monoméricas), a través de la denominada *Aproximación Oligomérica*,^{3,4} ha alcanzado en los últimos años un rápido desarrollo en el campo de los materiales orgánicos conjugados.⁵ El análisis de dichos oligómeros ha permitido establecer de forma precisa las relaciones estructura/propiedad en numerosos polímeros π -conjugados poliheterocíclicos, que por otro lado serían muy difíciles o imposibles de establecer a partir del exclusivo estudio de los polímeros polidispersos de alto peso molecular. Es aquí precisamente donde radica el enorme interés por estos sistemas oligoméricos.

Desde los primeros estudios de los polímeros orgánicos semiconductores, hace unos 35 años, la espectroscopía Raman se ha usado profusamente para analizar muchas clases de sistemas orgánicos π -conjugados, tanto oligómeros como polímeros, y ha sido una técnica químico-física de gran utilidad para caracterizar tanto los efectos inducidos por defectos conformacionales o el grado de π -conjugación, como la estructura de los distintos “portadores de

carga" (cationes radicales, dicaciones, etc.). Además, la espectroscopía Raman permite analizar directamente un material sin ningún tipo de preparación previa, de manera no-destructiva (siempre y cuando los polímeros orgánicos de interés se estudien con una baja potencia de la radiación láser excitatriz).

En este capítulo vamos a hacer uso de la espectroscopía Raman, en combinación con cálculos químico cuánticos, con el objetivo de estimar la longitud de conjugación efectiva, además de analizar la morfología en estado sólido y el efecto de la polidispersidad de pesos moleculares, de varias series de polímeros orgánicos semiconductores.

3.2. Estudio espectroscópico Raman de la π -conjugación en polímeros heteroaromáticos

En los últimos años, una gran variedad de polímeros basados en el tiofeno han sido objeto de estudio como posibles componentes de dispositivos electrónicos debido a sus propiedades conductoras y ópticas.⁶ Entre ellos, cabe destacar el politiofeno, debido a su gran estabilidad química e interesantes propiedades electrónicas.⁷ Aún así, existe una continua búsqueda de nuevos compuestos que aúnen las ventajas de los politiofenos, pero que presenten además mejores propiedades de fluorescencia, solubilidad y rigidez de esqueleto π -conjugado.

En este sentido, los polifuranos también han sido recientemente desarrollados como alternativa a los politiofenos, dado que presentan mayor rigidez, mejor empaquetamiento cristalino y procesabilidad (debido a su mayor solubilidad), junto con buenas propiedades electrocrómicas.⁸ Otra ventaja en favor de los oligofuranos es que resultan ser biodegradables. Además, la unidad monomérica, el furano, se puede obtener a partir de precursores derivados de la biomasa. Sin embargo, a pesar de sus potenciales aplicaciones en electrónica orgánica, la estructura electrónica de los oligofuranos no es bien conocida a día de hoy.⁸⁻⁹

La primera síntesis del polifurano (PF) fue realizada por Tourillón y Garnier¹⁰ y posteriormente por Kaneto y colaboradores¹¹ obteniéndose polifurano en la forma oxidada mediante acoplamiento anódico del furano. Estos resultados presentaron algunos inconvenientes, como por ejemplo, la oxidación irreversible del polímero por el alto voltaje que requería el

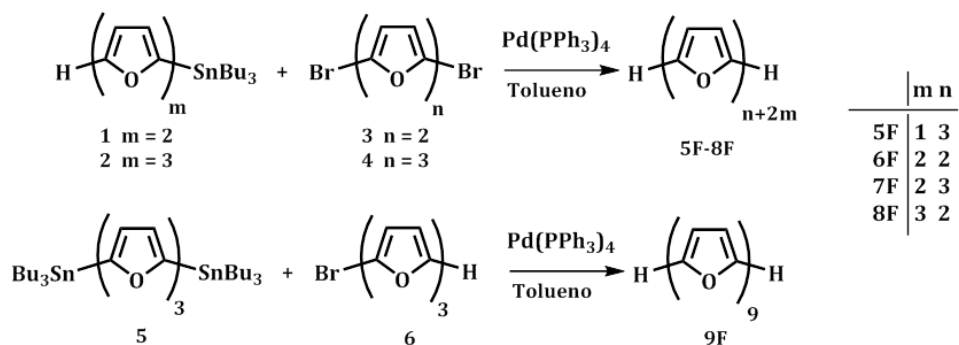
acoplamiento anódico de las sucesivas unidades de furano a la cadena de polímero en crecimiento.

Otro intento de síntesis posterior de este polímero fue por intercalación en una matriz de FeOCl, realizada mediante polimerización química oxidativa *in situ* de trifurano, obteniéndose un compuesto polifurano/FeOCl cristalino.¹² Sin embargo, de las medidas de conductividad que se realizaron por aquel entonces, los propios autores (Kanatidis y colaboradores) concluyeron que el polímero debería estar esencialmente constituido por cadenas cortas, debido probablemente al tamaño relativamente voluminoso del trifurano y al restringido espacio interlaminar en el que se debía verificar su polimerización.

En 1990, Zotti y colaboradores¹³ obtuvieron polifuranos mediante reducción catódica del 2,5-dibromofurano, lo que les permitió trabajar con potenciales de reducción más bajos, evitando así reacciones colaterales indeseadas, y garantizando al mismo tiempo las posiciones de acoplamiento de las sucesivas unidades monoméricas. De este modo obtuvieron como resultado final polifuranos con un grado de polimerización promedio numeral superior a 100 unidades de monómero.

Mucho más recientemente, Bendikov y colaboradores han sintetizado una nueva serie de α -oligofuranos (desde el trímero al octámero), mediante acoplamiento de Stille de oligómeros más cortos (ver Esquema 1),⁸ siendo ésta la primera vez que se sintetizan y caracterizan una serie de α -oligofuranos de longitud de cadena tan larga y estables en condiciones ambientales.

Esquema 1



Además de los oligo/polifuranos, los poliheterociclos sustituidos con grupos diéter en las dos posiciones β de cada anillo de tiofeno, presentan

también propiedades muy interesantes, como su alta solubilidad, capacidad de modulación de color en distintos estados de oxidación y menores potenciales de operación de los consiguientes dispositivos optoelectrónicos. La unión de las posiciones 3 y 4 de cada anillo de tiofeno a través de un grupo etilendioxi (caso del EDOT, Fig. 3.1) permite la obtención de polímeros estables con una elevada conductividad (del orden de unos 200 o 300 S/cm). Además, el PEDOT presenta un bajo *band gap*, una excelente estabilidad frente a la oxidación atmosférica y compatibilidad en medio acuoso.^{14,15} Estas propiedades han permitido que el PEDOT haya sido ampliamente utilizado como transportador de huecos en dispositivos optoelectrónicos, resultando ser uno de los polímeros conductores más comercializados hoy en día.

Como sistemas análogos a los PEDOTs, también se han desarrollado recientemente algunos poli(3,4-propilendioxitiofenos), PProDOTs (ver Figura 3.1). Una de las ventajas que presentan estos últimos polímeros frente al PEDOT es la posibilidad de poder funcionalizar, simétricamente o no, el átomo de carbono central de cada puente propilendioxi. Además, al igual que los PEDOTs, los PProDOTs son ópticamente transparentes, presentan bajo *band gap* y son excepcionalmente estables bajo condiciones ambientales.¹⁶

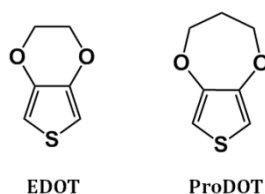


Figura 3.1.- Estructura molecular de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y 3,4-propilendioxitiofeno (ProDOT).

En esta sección vamos a evaluar, a partir de medidas espectroscópicas Raman y cálculos químico cuánticos DFT, el grado de π -conjugación, tanto de una serie de α -oligofuranos (desde el trímero al octámero), como de una segunda serie oligomérica de propilendioxitiofenos (nProDOT) (ver Figura 3.2). Posteriormente estos datos espectroscópicos Raman se compararán con los obtenidos para sus polímeros homólogos (PF y PProDOT) obtenidos a través de distintas rutas sintéticas. El objetivo final consistirá en determinar qué polímeros muestran un mayor grado de π -conjugación.

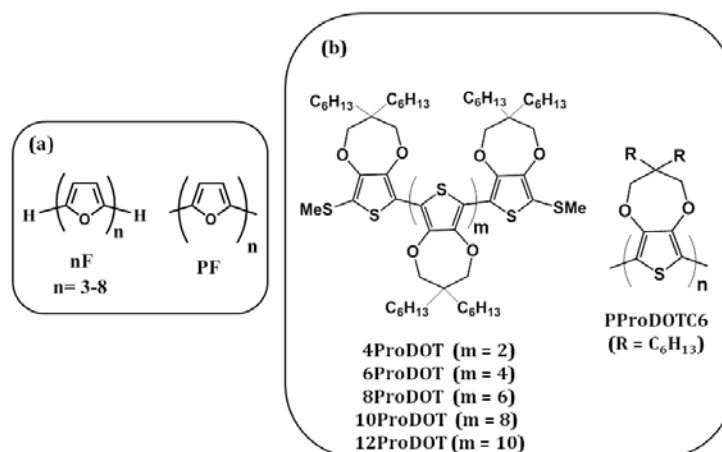


Figura 3.2.- Estructuras químicas de: a) α -oligofuranos (nF, n = 3-8) y su correspondiente polímero (PF) y b) serie de oligómeros π -conjugados basados en 3,4-propilendioxitiofenos (nProDOT, n = 4, 6, 8, 10, 12) y del correspondiente polímero (PProDOTC6).

3.2.1. Oligofuranos y polifuranos

La Figura 3.3 muestra los espectros FT-Raman registrados para la serie de oligofuranos nF (n representa el número de anillos de furano que conforman el esqueleto π -conjugado de cada oligómero, n = 3-8) y su correspondiente polímero. Todos estos espectros vibracionales se obtuvieron directamente sobre muestras en estado sólido, sin ninguna preparación previa.

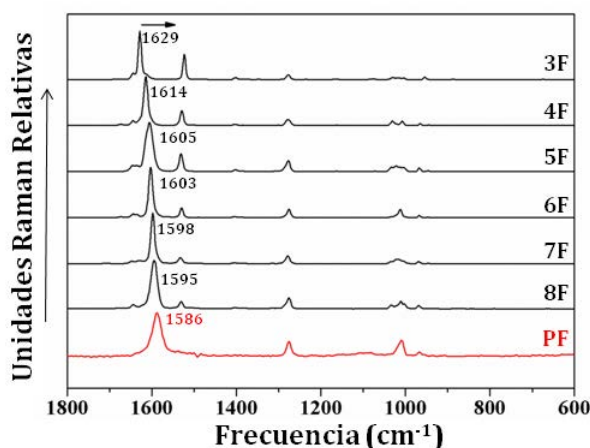


Figura 3.3.- Espectro FT-Raman de 3F, 4F, 5F, 6F, 7F, 8F y del correspondiente polímero.

Los espectros Raman de esta serie de oligofuranos muestran la característica simplicidad espectral común a todos los oligómeros π -conjugados, con bandas Raman muy intensas en torno a 1600 cm^{-1} .

El modelo de la Coordenada de Conjugación Efectiva (ECC)¹⁷ establece que aquellas vibraciones moleculares totalsimétricas con una mayor contribución de dicha coordenada ECC darían lugar a las bandas Raman más intensas, y experimentarían además dispersiones significativas, tanto en frecuencia como en intensidad, al ir aumentando progresivamente la longitud de cadena, a lo largo de una determinada serie de oligómeros policonjugados en estado neutro. De esta forma, las variaciones en frecuencias e intensidades relativas al aumentar la longitud de cadena son particularmente útiles para evaluar empíricamente la máxima “longitud de π -conjugación”, en una determinada familia de oligómeros.

En el caso particular de esta serie de oligofuranos, observamos una dispersión continua de la banda Raman más intensa hacia menores frecuencias, a medida que aumenta la longitud de la cadena: 1629 cm^{-1} (3F), 1614 cm^{-1} (4F), 1605 cm^{-1} (5F), 1603 cm^{-1} (6F), 1598 cm^{-1} (7F) y 1595 cm^{-1} (8F), no llegando a saturar el grado de π -conjugación al nivel del octámero. De hecho, para el caso del polímero PF, la banda asociada al modo ECC se registra a 1586 cm^{-1} (encontrándose desplazada unos 43 cm^{-1} respecto al trímero).

A modo de ejemplo, la Figura 3.4 muestra el autovector, calculado a nivel B3LYP/6-31G*, asociado a la banda Raman más intensa (o modo ECC) del oligofurano, 8F.

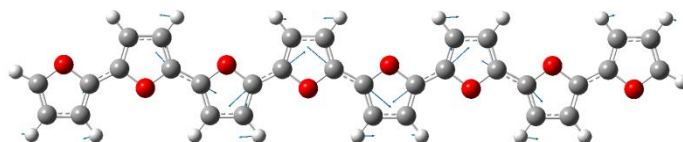


Figura 3.4.- Autovector asociado a la vibración molecular Raman-activa más intensa (1595 cm^{-1}) del 8F, a nivel B3LYP/6-31G*.

Dicho autovector corresponde, como cabría anticipar según el modelo ECC, a una vibración totalsimétrica colectiva, $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$, deslocalizada a lo largo de todo el esqueleto π -conjugado (aunque preferentemente sobre los anillos de

furanos más internos de la cadena oligomérica), donde todos los enlaces C=C/C-C π -conjugados se elongan/acortan, respectivamente, en fase.

De la representación gráfica de las frecuencias experimentales del modo ECC frente al inverso del número de anillos de furano que conforman cada oligómero (ver Figura 3.5), y mediante extrapolación de la frecuencia del modo ECC del PF, se puede estimar que la máxima longitud de π -conjugación en el polifurano rondaría las 14-15 unidades monoméricas (ver Figura 3.5).

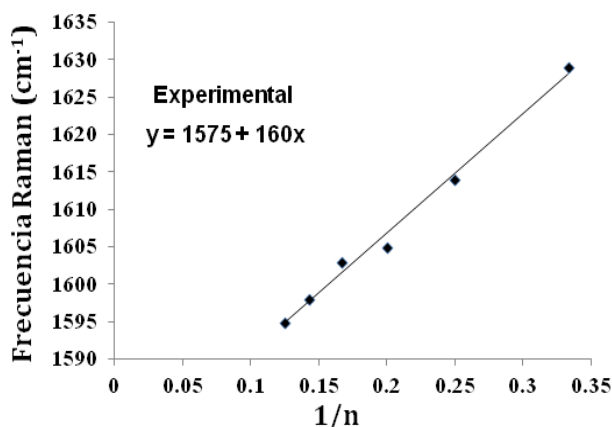


Figura 3.5.- Frecuencias experimentales del modo ECC frente al número inverso de anillos de furano que conforman cada oligómero ($1/n$).

Desde el punto de vista de sus potenciales aplicaciones tecnológicas, es importante analizar también la estabilidad térmica de estos sistemas mediante un estudio termoespectroscópico Raman, con el fin de determinar si la π -conjugación se vería afectada durante los procesos de templado térmico (*thermal annealing*) usados habitualmente para la obtención de láminas delgadas de polímeros orgánicos semiconductores en dispositivos electroópticos. En este sentido, en la Figura 3.6 se muestran los espectros FT-Raman del 6F en estado sólido, a temperatura ambiente, antes y después de calentar la muestra a 250°C durante dos horas. En este caso, no se detectan cambios espectrales significativos. Este resultado está en consonancia con la mayor rigidez de los oligofuranos, oligómeros que, a diferencia de los oligotiofenos, incluso muestran una estructura vibrónica parcialmente resuelta en los espectros UV-Vis en disolución a temperatura ambiente.⁸ Queda demostrado además, que el progresivo desplazamiento del modo ECC hacia menores frecuencias al aumentar la longitud de cadena se debe

únicamente al aumento del grado de π -conjugación intramolecular, no viéndose afectado en modo alguno por la estructura cristalina o por eventuales cambios de fase durante el proceso de templado térmico.

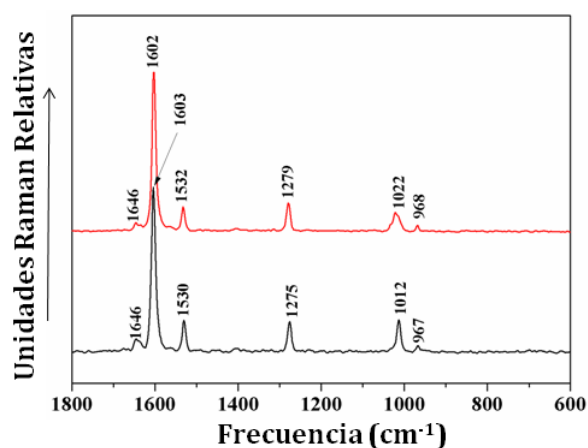


Figura 3.6.- Espectros FT-Raman del 6F a temperatura ambiente antes (espectro de color negro) y después de calentar la muestra durante dos horas a 250°C (espectro de color rojo).

La Figura 3.7 muestra por otro lado los espectros Raman de 8F, en estado neutro y como sólido puro, registrados con diferentes líneas láseres excitatrices (en condiciones de pre-resonancia y resonancia Raman con los estados electrónicos de menor energía del sistema π -conjugado a estudio). En todos los casos se observa un mismo perfil espectral, independientemente de la línea láser usada para excitar la muestra. Estos resultados experimentales están en total acuerdo con la teoría ECC, la cual establece que los modos de tensión C=C/C-C totalmente simétricos son los que dan origen a las pocas líneas Raman selectivamente intensificadas, tanto en condiciones de pre-resonancia como de completa resonancia Raman.

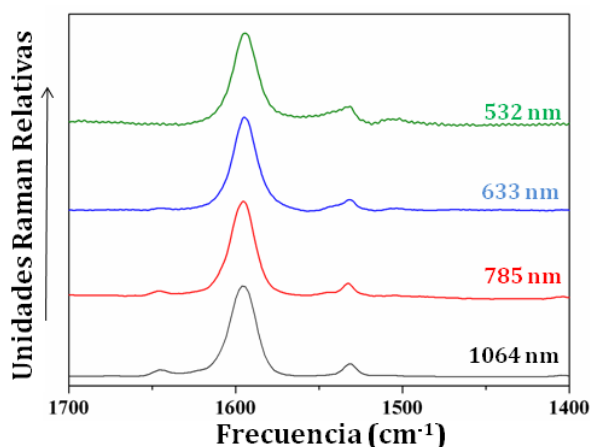


Figura 3.7.- Espectros Raman del oligómero 8F con distintas líneas excitatrices (532, 633, 785 y 1064 nm).

Es un hecho bien conocido que los métodos DFT sobreestiman las frecuencias vibracionales armónicas teóricas, por lo que en cálculos B3LYP con base 6-31G* se aplica un factor de escala uniforme de 0.96, según las recomendaciones de Scott y Radom.¹⁸ Multiplicando directamente las frecuencias teóricas por dicho factor de escala, se obtienen las consiguientes frecuencias escaladas que serían las que habría que comparar con los valores experimentales. Sin embargo, este procedimiento de escalado uniforme no es lo suficientemente preciso como para evitar algunas asignaciones experimentales erróneas. El encontrar un nivel de cálculo adecuado para describir correctamente el grado de conjugación de sistemas π -conjugados de longitud de cadena larga, es actualmente un problema aún sin resolver. Por esta razón, en esta Tesis Doctoral hemos realizado cálculos de frecuencias vibracionales armónicas con diferentes funcionales, para así poder determinar cuál de ellos reproduce mejor los datos obtenidos experimentalmente. En la Figura 3.8 y Tabla 3.1 se comparan las pendientes del modo ECC calculadas teóricamente (usando diferentes funcionales DFT) con los valores experimentales para 3F–8F. En ella se puede observar que si bien los cálculos a nivel B3LYP/6-31G* reproducen, en primera aproximación, razonablemente bien las frecuencias medidas experimentalmente, el funcional BHLYP, que incluye hasta un 50% de intercambio HF, es el que mejor reproduce la pendiente obtenida empíricamente. Por tanto, podríamos decir que el funcional BHLYP es el que mejor predice, de entre todos, las propiedades π -conjugacionales de estos oligoheterociclos lineales (ver Tabla 3.1).

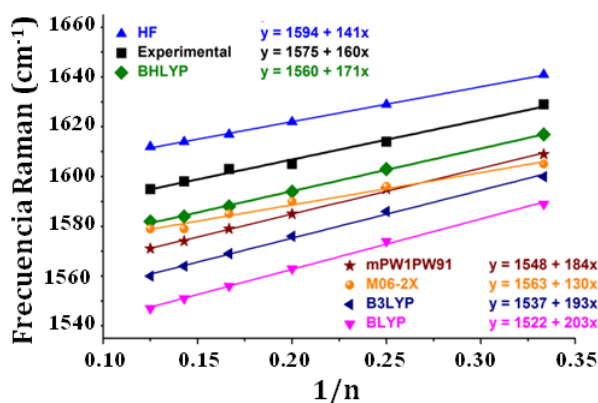


Figura 3.8.- Comparación de las pendientes del modo ECC calculadas teóricamente usando diferentes funcionales DFT, como también métodos HF, con los valores experimentales para 3F–8F. Las frecuencias teóricas han sido escaladas utilizando en cada caso el factor de escala uniforme comúnmente aceptado.

Tabla 3.1.- Pendientes correspondientes al ajuste lineal de las frecuencias Raman (modo ECC) frente al número inverso de anillos de furano que conforman cada oligómero (del 3F al 8F) con diferentes funcionales (basados en la Figura 3.8). La base usada en todos los casos fue 6-31G*.

Método	Pendiente ($\text{cm}^{-1} \cdot n$)
Experimental	160
HF	141
B3LYP	193
BHLYP	171
BLYP	202
MPW1PW91	184
M06-2X	130

3.2.2. Oligo- y poli(3,4-propilendioxitiofeno)

Al igual que para los oligofuranos, también hemos evaluado mediante espectroscopía Raman y cálculos DFT el grado de π -conjugación de una segunda serie de propilendioxitiofenos, nProDOTs, donde n representa el número de unidades monoméricas de 3,4-propilendioxitiofeno de cada oligómero (ver Figura 3.9).

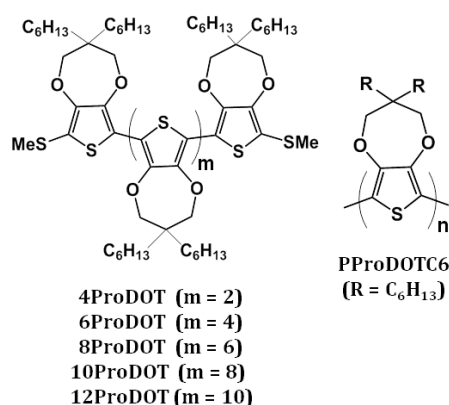


Figura 3.9.- Estructuras químicas de una serie de oligómeros π -conjugados basados en 3,4-propilendioxitiofenos (nProDOTs, $n = 4, 6, 8, 10, 12$) y del correspondiente polímero (PProDOTC6).

La Figura 3.10 muestra los espectros FT-Raman experimentales registrados para la serie completa de oligómeros nProDOTs (desde el tetrámero hasta el dodecámero) medidos todos ellos como sólidos puros. De nuevo se observa una dispersión continua del modo ECC (asociada a la banda Raman más intensa de entre todas) hacia menores frecuencias a medida que aumenta la longitud de cadena: 4ProDOT (1426 cm^{-1}), 6ProDOT (1422 cm^{-1}), 8ProDOT (1420 cm^{-1}), 10ProDOT (1414 cm^{-1}), 12ProDOT (1413 cm^{-1}). Por lo que cabe concluir que la π -conjugación en esta segunda serie de oligómeros implicaría al menos 12 unidades de 3,4-propilendioxitiofeno. Si bien, la dispersión hacia menores valores de frecuencia continuaría en oligómeros aún más largos, tal y como cabe deducir del valor de frecuencia (1411 cm^{-1}) en el correspondiente polímero, PProDOTC6.

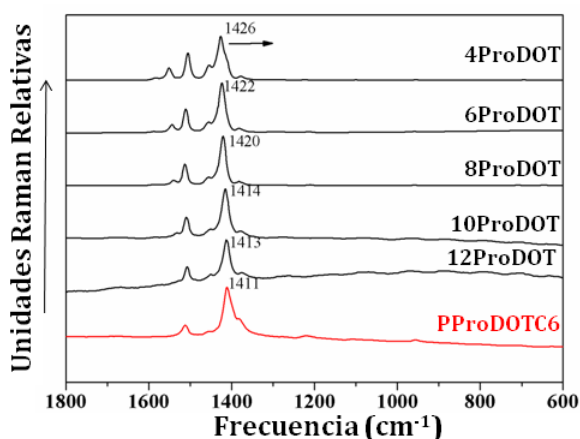


Figura 3.10.- Espectros FT-Raman de los oligómeros 4ProDOT, 6ProDOT, 8ProDOT, 10ProDOT, 12ProDOT y del polímero PProDOTC6.

A modo de ejemplo, en la Figura 3.11 se muestra el autovector teórico (a nivel BHLYP/6-31G*) asociado a la banda Raman más intensa del octámero, 8ProDOT, que de nuevo corresponde al modo de vibración totalsimétrico ECC, a lo largo del cual todos los enlaces C=C y C-C que conforman el esqueleto π -conjugado, se elongan y acortan, respectivamente, en fase. De modo que la geometría molecular del oligómero variaría entre una estructura “aromática”, y otra más “quinoide”.

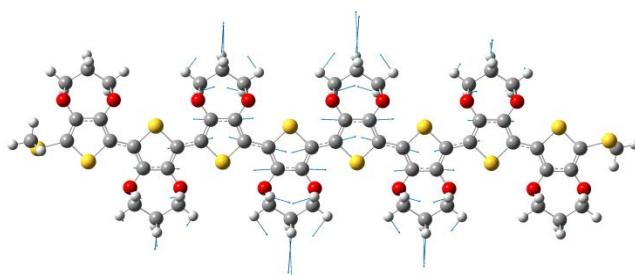


Figura 3.11.- Autovector asociado a la vibración molecular Raman-activa más intensa (1420 cm^{-1}) del 8ProDOT, a nivel BHLYP/6-31G*.

Como se puede observar en la Figura 3.12, la continua dispersión experimental del modo ECC hacia menores frecuencias, a medida que aumenta la longitud de la cadena, está plenamente en consonancia con los datos teóricos a nivel BHLYP/6-31G*.

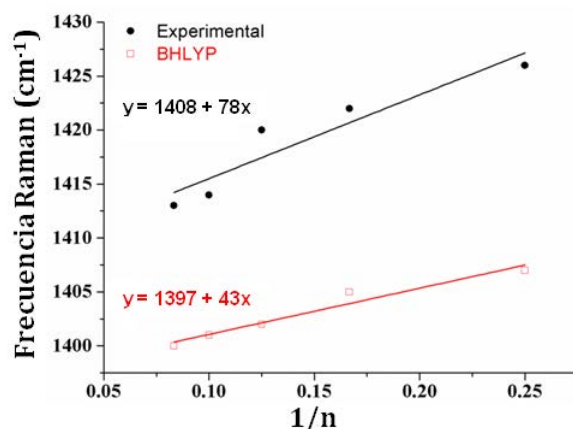


Figura 3.12.- Comparación de las frecuencias del modo ECC, experimentales y calculadas a nivel B3LYP/6-31G*, frente al número inverso ($1/n$) de unidades de 3,4-propilendioxitiofeno (nProDOT, $n = 4, 6, 8, 10, 12$).

En la Figura 3.13 se muestran los espectros FT-Raman del 8ProDOT a temperatura ambiente (25°C), antes y después de calentar dicho oligómero hasta una temperatura de 250°C durante dos horas. En dicha figura podemos observar de nuevo cómo las bandas en torno a 1400-1500 cm^{-1} , bandas todas ellas asociadas a la dinámica reticular del modo de vibración ECC, se ven poco o nada afectadas por el tratamiento térmico. Este comportamiento está motivado una vez más por el alto grado de rigidez y escaso o nulo desorden conformacional propio de estos sistemas nProDOT. Al igual que en la serie de oligofuranos, queda pues demostrado que el progresivo desplazamiento del modo ECC hacia menores frecuencias al aumentar la longitud de cadena se debe únicamente al aumento del grado de π -conjugación intramolecular.

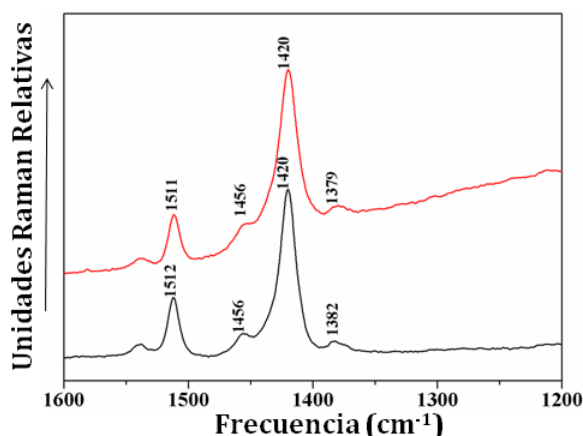


Figura 3.13.- Espectros FT-Raman del 8ProDOT a temperatura ambiente antes (espectro de color negro) y después de calentar la muestra durante dos horas a 250°C (espectro de color rojo).

En resumen, los resultados experimentales Raman indican que el grado de π -conjugación de estas dos series homólogas de oligómeros no llega a saturar, al menos al nivel del octámero para el caso de los nFu, y del dodecámero para el caso de los nProDOT. En ambos casos, cabría esperar que oligómeros más largos presentasen aún una π -conjugación más efectiva, tal y como cabe deducir de los datos Raman de los correspondientes polímeros.

Basándonos en estos mismos datos experimentales Raman, podemos concluir también que para reproducir convenientemente la π -conjugación en estos oligoheterociclos lineales, es preciso recurrir a cálculos BHLYP, en lugar del funcional B3LYP, que sin embargo es uno de los funcionales más comúnmente empleados para el cálculo de propiedades moleculares en sistemas π -conjugados.

3.3. Estudio espectroscópico Raman de un poli(3-hexiltiofeno) altamente regiorregular y prácticamente monodisperso

El poli(3-hexiltiofeno), P3HT (ver Figura 3.14), debido a las buenas propiedades electrónicas que presenta, se ha convertido en el transcurso de los últimos 25 años en uno de los polímeros conductores más empleados en la fabricación de células solares orgánicas y OFETs.¹⁹ En lo concerniente al estudio Raman del P3HT, es interesante resaltar la gran cantidad de artículos publicados hasta la fecha desde que fuese sintetizado.^{20,21}

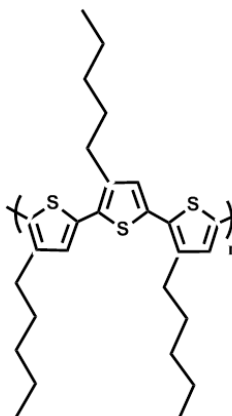


Figura 3.14.-Estructura química del poli(3-hexiltiofeno)(P3HT).

En 2011, Donald D. C. Bradley y colaboradores llevaron a cabo, en el Imperial College de Londres, un estudio Raman de un P3HT polidisperso y con cierto grado de regiorregularidad.²² En dicho estudio concluyeron la existencia de dos fases poliméricas distintas: una fase ordenada y otra más desordenada, debidas a las diferentes configuraciones espaciales adoptadas tanto por el esqueleto π -conjugado del P3HT como por las cadenas hexílicas laterales. En condiciones de plena resonancia Raman, la fase ordenada de dicho P3HT polidisperso se caracterizó por i) un desplazamiento del modo ECC Raman-activo hacia menores frecuencias ($\sim 21 \text{ cm}^{-1}$ respecto a la banda Raman asociada al mismo modo ECC de la fase más desordenada) y ii) una menor anchura en la semialtura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) de la banda Raman asociada al modo ECC con respecto a la fase desordenada ($\sim 9 \text{ cm}^{-1}$ más estrecha). Estos cambios espectrales resultaron más evidentes al excitar dicho P3HT con longitudes de onda más energéticas (488, 514 y 532 nm). Es decir, en plenas condiciones de resonancia Raman con segmentos poliméricos con mayor proporción de defectos π -conjugacionales.

Otros muchos grupos de investigación han intentado desarrollar nuevas metodologías sintéticas de este mismo polímero, con el objetivo de controlar su peso molecular, su polidispersidad y su grado de regiorregularidad. En este sentido, hemos establecido recientemente una colaboración científica con la Prof. Christine K. Luscombe, de la Universidad de Washington, quien ha conseguido sintetizar P3HT mediante una polimerización catalizada de tipo Grignard, obteniendo como resultado un polímero altamente regiorregular

(>95%), con un peso promedio numeral definido (M_n) de 9.8 KDa y con un bajo índice de polidispersidad (PDI) de 1.2.^{19d}

La Figura 3.15 muestra el espectro FT-Raman del mencionado P3HT regiorregular, como sólido puro y a temperatura ambiente.

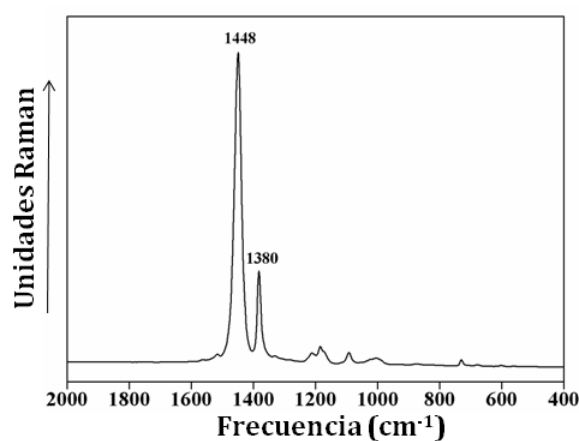


Figura 3.15.- Espectro FT-Raman de P3HT, como sólido puro y a temperatura ambiente.

Como vemos, el espectro FT-Raman de dicho P3HT vuelve a mostrar de nuevo la característica simplicidad espectral propia de los sistemas π -conjugados, presentando a primera vista dos únicas dispersiones Raman: a 1448 cm^{-1} , vibración de tensión totalsimétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta)$ deslocalizada a lo largo de todo el esqueleto π -conjugado y a 1380 cm^{-1} , vibración de tensión totalsimétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{C}_\alpha-\text{C}_\alpha')$.²²

La Figura 3.16 ilustra con mayor detalle cómo algunas vibraciones Raman-activas, registradas entre 1500 y 1300 cm^{-1} , sufren un proceso de intensificación selectiva con respecto al elevado número de vibraciones moleculares Raman-activas registradas experimentalmente por debajo de los 1200 cm^{-1} .

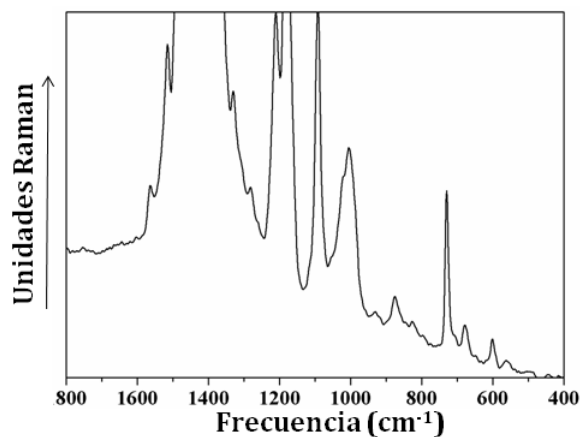


Figura 3.16.- Espectro FT-Raman ($\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm) de P3HT ampliado.

La Figura 3.17 muestra los espectros Raman del P3HT objeto de estudio bajo condiciones de excitación resonante (excitando a 488, 514 y 532 nm) y pre-resonantes (excitando a 785 y 1064 nm).

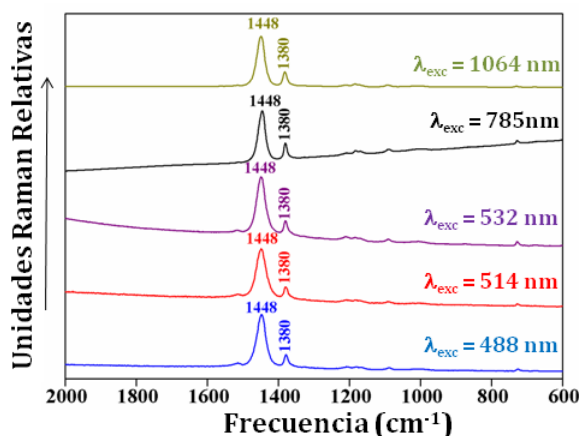


Figura 3.17.- Espectros Raman de P3HT con distintas líneas excitatrices (488, 514, 532, 785 y 1064 nm)

Como se puede apreciar, los espectros Raman presentan un perfil espectral prácticamente idéntico, independientemente de la línea láser con la que excitamos la muestra. Por contra, habitualmente, en polímeros orgánicos π -conjugados polidispersos, el modo ECC se desplaza progresivamente hacia menores frecuencias al excitar con excitatrices cada vez menos energéticas (veremos ejemplos de polímeros polidispersos en la siguientes secciones). Si

bien, observamos que el valor de FWHM sí que varía ligeramente al pasar de una excitatriz a otra (ver Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Valores de la anchura total en la semialtura (FWHM) del modo ECC del P3HT “monodisperso” (dispersión Raman a 1448 cm^{-1}) al excitar la muestra polimérica con diferentes líneas excitatrices (1064, 785, 532, 514 y 488 nm).

λ_{exc} (nm)	FWHM
1064	26
785	24
532	29
514	32
488	30

Estos valores de FWHM coinciden con los aportados por Donald D. C. Bradley, donde la fase polimérica más ordenada de su P3HT “polidisperso” presentaba valores de FWHM $\sim 24\text{ cm}^{-1}$ al excitar con longitudes de onda larga (785 y 1064 nm). Mientras que cuando excitaban con longitudes de onda corta (488, 514 y 532 nm), dicho P3HT polidisperso mostraba un claro desdoblamiento o asimetría del modo ECC, con un hombro hacia frecuencias superiores a los 1488 cm^{-1} . Este desdoblamiento se atribuía a la existencia de una segunda fase de P3HT más desordenada, y menos π -conjugada, debido a defectos conjugacionales de tipo conformacional, longitudes de cadena corta, desorden conformacional de cadenas alquílicas laterales, etc.

Para estudiar con más detalle las propiedades conjugacionales de este P3HT “monodisperso”, se registró también el espectro FT-Raman, a 25°C , con una resolución espectral de 1 cm^{-1} , con el fin de comprobar si con dicha resolución seríamos capaces de detectar una eventual asimetría en el modo ECC que no fuese posible detectar en el espectro FT-Raman con resolución espectral estándar de 4 cm^{-1} . La Figura 3.18 muestra los espectros FT-Raman de P3HT registrados con ambas resoluciones espectrales. Como se puede observar, ambos espectros resultaron ser idénticos.

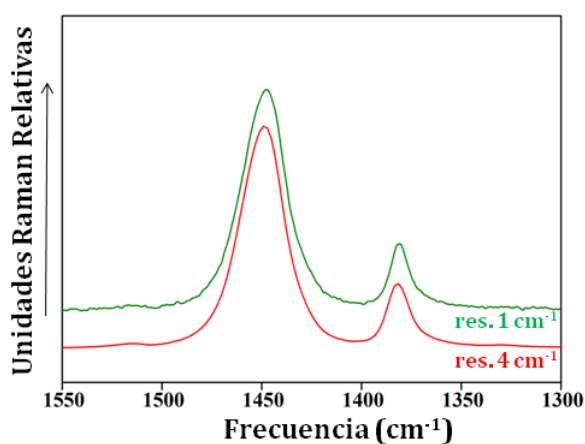


Figura 3.18.- Espectros FT Raman de P3HT registrados con una resolución de 4 cm^{-1} (espectro de color rojo) y 1 cm^{-1} (espectro de color verde).

A continuación vamos a estudiar la estabilidad térmica de este P3HT “monodisperso” mediante espectroscopía Raman a temperatura variable. La Figura 3.19 muestra el espectro Raman del P3HT a -180°C . Como se puede apreciar, tras el enfriamiento a -180°C , el modo ECC desarrolla cierta asimetría hacia mayores frecuencias. El desdoblamiento del modo ECC al enfriar podría venir asociado a una transición de fase sólido-sólido, donde esa fracción minoritaria con una banda ECC a mayores frecuencias corresponda a una fase polimérica con menor π -conjugación, tal y como ocurría en el polímero P3HT “polidisperso” estudiado por Donald D. C. Bradley y colaboradores, a temperatura ambiente, y más particularmente al usar excitatrices de longitud de onda corta (488 y 514 nm).

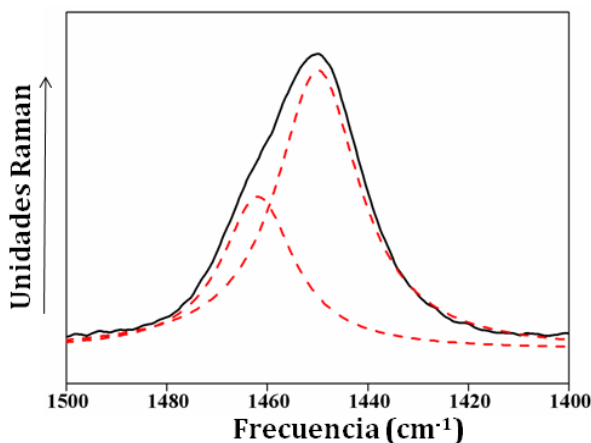


Figura 3.19.- Espectro FT-Raman de P3HT a baja temperatura (-180°C).

Posteriormente decidimos analizar la estabilidad térmica a alta temperatura. Para ello, y tal y como hicimos en el caso del 8F y 8ProDOT, registramos el espectro FT-Raman antes y después de calentar dicho polímero a 250°C durante un par de horas (ver Figura 3.20). En este caso, podemos observar cómo el modo ECC experimenta un desplazamiento de unos 11 cm⁻¹ hacia mayores frecuencias, al tiempo que su FWHM aumenta otros 10 cm⁻¹, efectos ambos indicativos de cierta pérdida de π -conjugación con respecto al espectro Raman inicial a temperatura ambiente.

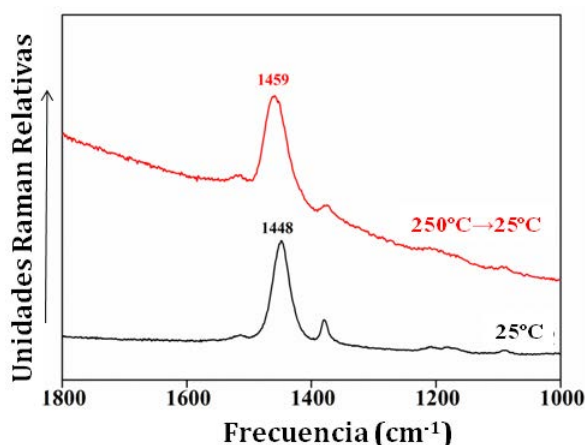


Figura 3.20.- Espectros FT-Raman del P3HT “monodisperso” a temperatura ambiente antes y después de calentar la muestra durante dos horas a 250°C.

Por el contrario, el P3HT “polidisperso” muestra: i) dispersiones continuas del modo ECC a temperatura ambiente al excitar con láseres de distinta energía, ii) manifestas asimetrías del modo ECC al calentar la muestra de P3HT, o incluso a temperatura ambiente, y iii) mayores valores de FWHM que incluso llegan a superar los 50 cm⁻¹. Datos espectroscópicos todos ellos debido al alto índice de polidispersidad o menor regiorregularidad que se traduce en la existencia de una fase desordenada muy significativa, incluso a temperatura ambiente.

Todo lo anterior, nos hace concluir que este P3HT “monodisperso” y altamente regiorregular pudiese constituir un nuevo “banco de pruebas” para llevar a cabo estudios fotofísicos y morfológicos que ayuden en última instancia a aumentar el conocimiento sobre los polímeros orgánicos π -conjugados, en general, y sobre el P3HT, en particular.

3.4. Estudio espectroscópico Raman de polietilendioxiselenofenos (PEDOS)

En lo que resta de este capítulo, vamos a presentar los resultados Raman obtenidos para una serie de poli(3,4-etilendioxiselenofenos) polidispersos, bien sin sustituir o bien con sustituyentes alquílicos laterales.

La sustitución del átomo de S por Se, al pasar del poli(3,4-etilendioxitiofeno), PEDOT (ver Figura 3.21), al poli(3,4-etilendioxiselenofeno), PEDOS (ver Figura 3.21), comportaría una desestabilización del HOMO a la par que una estabilización del LUMO, con la consiguiente reducción del *band gap* (~ 1.4 eV en PEDOS frente a ~ 1.6 eV en PEDOT), lo que se traduce además en un potencial de oxidación más bajo, pero sin comprometer la buena estabilidad de estos sistemas.^{23,24} Todas estas ventajas, junto con el hecho de resultar transparentes en estado oxidado, hacen de los PEDOS unos materiales de gran interés en dispositivos electrocrómicos orgánicos.²⁴

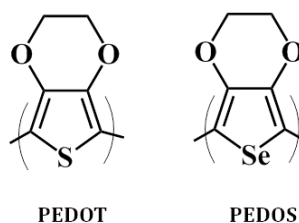


Figura 3.21.- Estructuras químicas del poli(3,4-etilendioxitiofeno), PEDOT y poli (3,4-etilendioxiselenofeno), PEDOS.

3.4.1. Análisis del grado π -conjugación

Empezaremos por dos PEDOS obtenidos a partir de la polimerización en estado sólido de 2,5-dibromo-3,4-etilendioxiselenofeno (DBEDOS) y de 2,5 diyodo-3,4-etilendioxiselenofeno (DIEDOS). Polímeros que nos fueron suministrados por el Prof. Michael Bendikov, del Instituto de Ciencias de Weizmann (Israel).²⁵

Las Figuras 3.22 y 3.23 muestran los espectros Raman de ambos PEDOS, registrados en estado sólido, usando en cada caso diferentes líneas excitatrices.

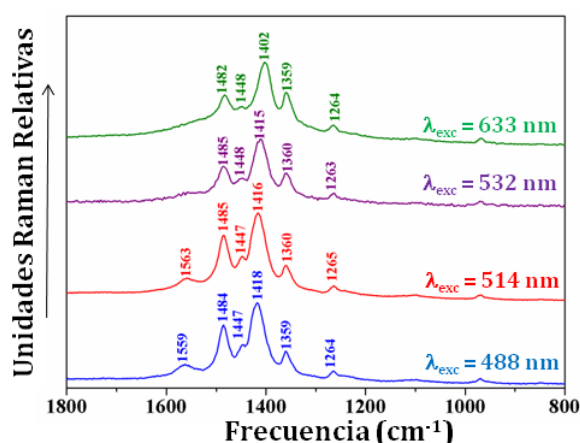


Figura 3.22.- Espectros Raman de PEDOS, polimerizado a partir de DBEDOS, usando distintas líneas excitatrices (488, 514, 532 y 633 nm).

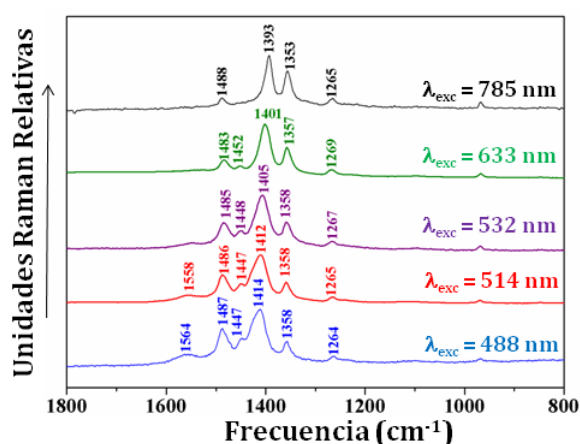


Figura 3.23.- Espectros Raman de PEDOS, polimerizado a partir de DIEDOS, usando distintas líneas excitatrices (488, 514, 532, 633 y 785 nm).

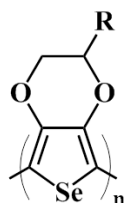
En ambos casos observamos el mismo comportamiento espectroscópico: una progresiva dispersión del modo ECC hacia menores frecuencias a medida que excitamos con líneas excitatrices menos energéticas (desde 1418 cm^{-1} hasta 1402 cm^{-1} , en el caso del PEDOS sintetizado a partir de DBEDOS; y desde 1414 cm^{-1} hasta 1393 cm^{-1} , en el caso del PEDOS sintetizado a partir de DIEDOS). Esta tendencia es consecuencia de la polidispersidad de ambos polímeros, y viene motivada por el hecho de entrar, al excitar con longitudes de onda cada más largas, en condiciones de plena resonancia Raman con segmentos π -conjugados cada vez más largos y/o con menores defectos estructurales. Por otra parte, se observa también una pequeña asimetría del

modo ECC hacia mayores frecuencias, más acusada en el caso del PEDOS obtenido a partir de DIEDOS, al excitar a 514 y 488 nm.

Si comparamos el comportamiento espectroscópico Raman de estos dos PEDOS polidispersos frente al P3HT “monodisperso” analizado anteriormente, tomándolo como polímero de referencia, podemos concluir que estos dos PEDOS muestran una amplia distribución de longitudes de π -conjugación, lo que puede estar asociado al propio método de síntesis (polimerización en estado sólido a partir de dímeros halógeno disustituidos). También se observa que el PEDOS a partir de DIEDOS es más conjugado que el PEDOS obtenido a partir de DBEDOS, como se deduce del hecho que la frecuencia del modo ECC resulta ser siempre más baja en el primer caso, al excitar con cada una de las líneas láseres excitatrices empleadas en este estudio espectroscópico comparativo.

3.4.2. Influencia de los sustituyentes alquílicos sobre el grado de π -conjugación y la morfología de películas delgadas

Como ha quedado demostrado en una reciente comunicación,²⁶ películas delgadas de PEDOS-C6 presentan excelentes propiedades electrocrómicas, incluso mejores que en los correspondientes PEDOTs. Además, como era de esperar, la introducción de cadenas alquílicas en el puente etilendioxi mejora significativamente tanto las propiedades electrocrómicas como la estabilidad electroquímica.²⁶ En este sentido, el Prof. Michael Bendikov y col. han sintetizado una serie de poli(alquil-3,4-etilendioxiselenofenos), PEDOS-C_n (n= 2, 4, 6, 8 y 12). En este capítulo hemos escogido los tres polímeros más representativos de dicha serie, el de longitud de cadena alquílica más corta (PEDOS-C2), el de longitud intermedia (PEDOS-C8) y el de mayor longitud de cadena alquílica (PEDOS-C12) (ver Figura 3.24), con el fin de estudiar cómo afectan éstas a las propiedades π -conjugacionales. Para ello se hará uso una vez más de la espectroscopía Raman.



PEDOS-C2 ($R = C_4H_9$)
 PEDOS-C8 ($R = C_8H_{17}$)
 PEDOS-C12 ($R = C_{12}H_{25}$)

Figura 3.24.- Estructuras químicas de los tres poli (alquil-3,4-etilendioxiselenofenos), PEDOS-Cn ($n = 2, 8$ y 12) a estudio.

Es importante destacar que esta vez estos PEDOS-Cn fueron sintetizados por vía electroquímica, por lo que se obtuvieron en estado oxidado, en forma de láminas delgadas sobre electrodos transparentes de ITO, siendo preciso revertir el potencial para reducirlos. No obstante, antes de realizar el estudio espectroscópico Raman de estos polímeros, todos ellos fueron tratados con hidrazina para garantizar su completa reducción a la forma neutra. Vamos a mostrar en primer lugar los espectros de absorción UV-Vis-NIR del PEDOS-C12 oxidado y neutro, registrados en diclorobenceno, a temperatura ambiente (ver Figura 3.25)

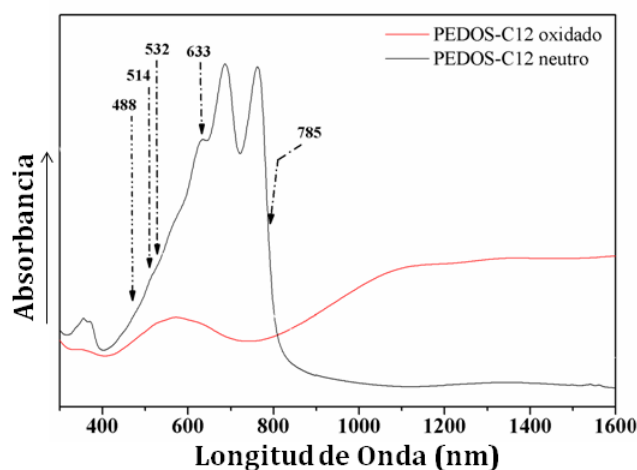


Figura 3.25.- Espectros de absorción UV-Vis-NIR del PEDOS-C12 en diclorobenceno a 25°C en estado neutro (espectro de color negro) y en su estado oxidado (espectro de color rojo). Las flechas discontinuas indican las longitudes de onda a las que podemos excitar en condiciones de plena resonancia Raman con el tránsito electrónico HOMO→ LUMO de dicho polímero.

Como se puede observar, el espectro de absorción correspondiente al polímero en estado neutro muestra una banda intensa en torno a 600-700 nm y con una progresión vibrónica bien resuelta, debida a la estructura plana y rígida de dicho polímero. Por el contrario, el polímero en su estado oxidado presenta dos bandas poco intensas, anchas y desestructuradas, una a 571 nm y otra en el infrarrojo cercano (>1000 nm). Esto pone de manifiesto que si analizásemos estos polímeros mediante espectroscopía FT-Raman usando como fuente de excitación un láser de infrarrojo cercano ($\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm), estaríamos analizando la fracción que quedase de PEDOS-Cn en estado oxidado. Por el contrario, si usásemos excitatrices de menor longitud de onda, tales como 488 nm, 532 nm, 633 nm e incluso 785 nm, estaríamos analizando la fracción de PEDOS-Cn ya revertida al estado neutro, y en condiciones de plena resonancia (ver Figura 3.25).

Las Figuras 3.26, 3.27 y 3.28 muestran los espectros Raman, bajo condiciones de excitación resonante (excitando a 488, 514, 532, 633 y 785 nm), de películas delgadas de PEDOS-C2, PEDOS-C8 y PEDOS-C12, respectivamente. Estas películas fueron electropolimerizadas, a partir del correspondiente monómero, sobre electrodos transparentes de ITO, y han sido tratadas posteriormente con hidrazina.

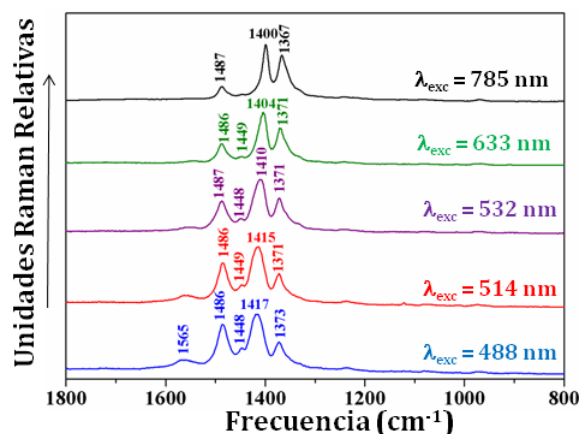


Figura 3.26.- Espectros Raman resonantes de PEDOS-C2 neutro con distintas líneas excitatrices (488, 514, 532, 633 y 785 nm).

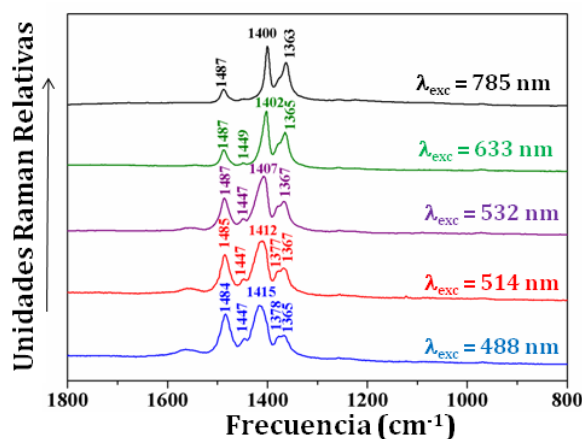


Figura 3.27.- Espectros Raman resonantes de PEDOS-C8 neutro con distintas líneas excitatrices (488, 514, 532, 633 y 785 nm).

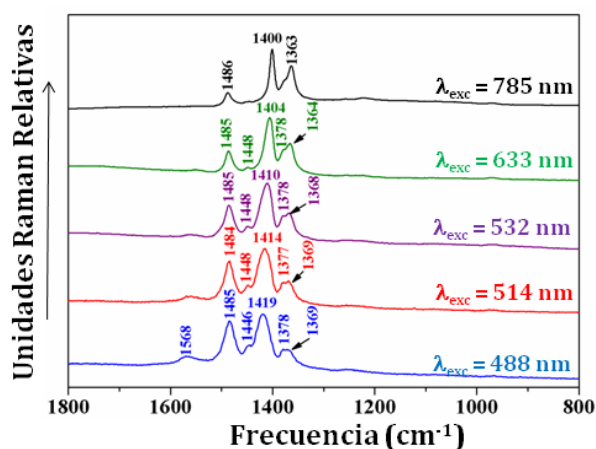


Figura 3.28.- Espectros Raman resonantes de PEDOS-C12 neutro con distintas líneas excitatrices (488, 514, 532, 633 y 785 nm).

Comparando los espectros Raman de los tres polímeros obtenidos con la línea excitatriz menos energética ($\lambda_{\text{exc}}=785$ nm), podemos observar que la frecuencia del modo ECC no varía al pasar del polímero con cadenas alquílicas más cortas (PEDOS-C2) al que contiene cadenas alquílicas más largas (PEDOS-C12). En los tres casos esta frecuencia tiene un valor de 1400 cm^{-1} , lo que pone de manifiesto que el tamaño de las cadenas alquílicas enlazadas al grupo etilendioxi lateral no afectaría de manera significativa nada al grado de π -conjugación.

Por otro lado, los tres polímeros evidencian un progresivo desplazamiento del modo ECC hacia menores frecuencias a medida que excitamos con

longitudes de onda cada vez más largas (ver Tabla 3.3), al entrar en condiciones de resonancia con segmentos π -conjugados cada vez más largos. Además, se observa paralelamente, y en los tres casos, un progresivo ensanchamiento del modo ECC (es decir, un paulatino aumento del parámetro FWHM) al excitar con excitaciones cada vez más energéticas, o de menor longitud de onda.

Tabla 3.3.- Valores experimentales de frecuencia del modo ECC del PEDOS-C2, PEDOS-C8 y PEDOS-C12, al usar diferentes líneas láseres excitatrices.

Línea excitatriz	Modo ECC (cm ⁻¹) PEDOS-C2	Modo ECC (cm ⁻¹) PEDOS-C8	Modo ECC (cm ⁻¹) PEDOS-C12
488	1417	1415	1419
514	1415	1412	1414
532	1410	1407	1410
633	1404	1402	1404
785	1400	1400	1400

Cabría por consiguiente concluir que estos polímeros PEDOS-Cn también presentan cierto grado de polidispersidad, al igual que ocurría en el caso de los dos PEDOS analizados anteriormente. Asimismo, de los valores de frecuencia del modo ECC resumidos en la Tabla 3.3, cabría concluir que el PEDOS-C8 es el que presenta mejores propiedades conjugacionales de entre los tres PEDOS-Cn analizados. De forma que la presencia de octilos mejoraría por una parte la solubilidad del consiguiente polímero, al tiempo que sería la que indujese menores defectos π -conjugacionales (tales como distorsiones conformacionales del esqueleto π -conjugado del polímero) respecto a la transplanaridad de las sucesivas unidades monoméricas frente a etilos (demasiado cortos) o los dodecilos (demasiado largos).

Para poder dilucidar si en este caso la presencia de cadenas alquílicas afecta en mayor o menor medida la π -conjugación de estos sistemas durante los habituales procesos de templado térmico usados durante la fabricación de láminas delgadas uniformes, vamos a comparar los espectros Raman de uno de los PEDOS sin cadenas alquílicas estudiado en la sección anterior (PEDOS obtenido a partir de la polimerización de DBEDOS), con el de mayor longitud de cadena (PEDOS-C12), antes y después de calentar ambas muestras a 250°C durante dos horas.

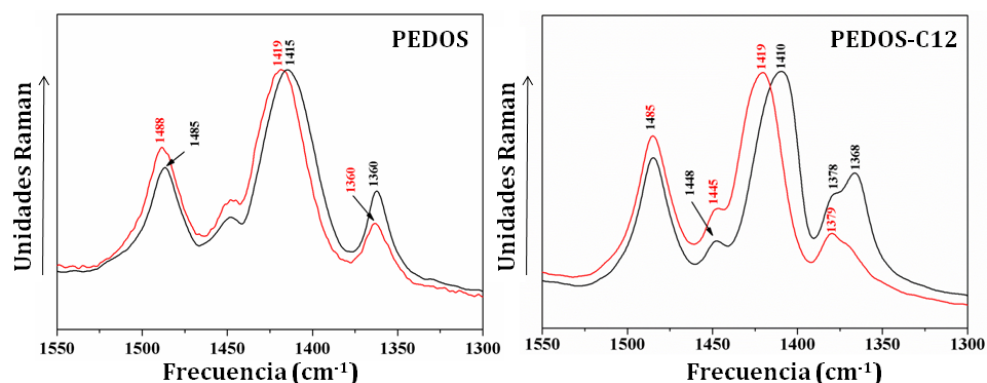


Figura 3.29.- Espectros Raman ($\lambda_{\text{exc}}=532$ nm) de PEDOS (izquierda) y PEDOS-C12 (derecha) a temperatura ambiente, antes (espectro de color negro) y después de calentar ambas muestras poliméricas durante dos horas a 250°C (espectro de color rojo).

Tras el proceso de templado térmico o *thermal annealing*, se observa en ambos polímeros cómo el modo ECC se desplaza hacia mayores frecuencias (4 cm^{-1} en PEDOS y 10 cm^{-1} en PEDOS-C12), lo que pone de manifiesto cierta pérdida de π -conjugación con respecto al espectro Raman inicial a temperatura ambiente. Debemos resaltar además el efecto que produce el templado térmico sobre la doble banda Raman del PEDOS-C12 a 1379 cm^{-1} y 1368 cm^{-1} . Esta última banda pierde mucha intensidad tras el tratamiento térmico, mientras que la banda a 1379 cm^{-1} se intensifica. Este mismo hecho también tenía lugar cuando excitábamos, a temperatura ambiente y con anterioridad al templado térmico, con láseres de mayor energía, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm (ver Figura 3.28).

Como se puede observar en los autovectores mostrados en la Figura 3.30, esta doble banda se debe a la vibración de tensión de los dos metilenos del puente etilendioxi y al metileno más próximo del dodecilo. Por ello, podemos concluir, que estos cambios espectrales podrían ser debidos a distorsiones conformacionales de las cadenas alquílicas laterales con respecto al esqueleto π -conjugado consecuencia del calentamiento a 250°C.

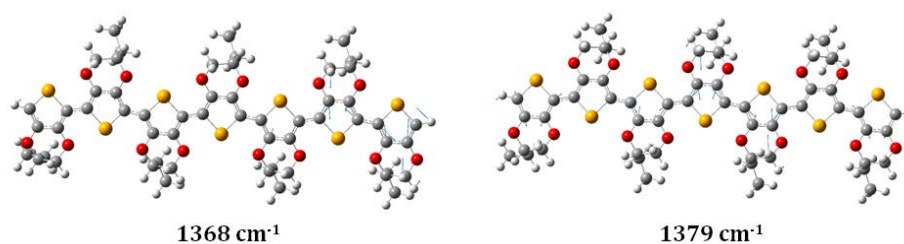


Figura 3.30.- Autovectores asociado a la vibración molecular Raman-activa a 1368 cm⁻¹ y 1379 cm⁻¹ del 7EDOS, a nivel B3LYP/6-31G*.

Para finalizar, se presentan las propiedades morfológicas, como tamaño de grano y rugosidad, de las películas de PEDOS-C12 depositadas sobre láminas de ITO mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La Figura 3.31 muestra las imágenes AFM del *thin film* de PEDOS-C12 sobre ITO antes y después de calentar la muestra a 250°C.

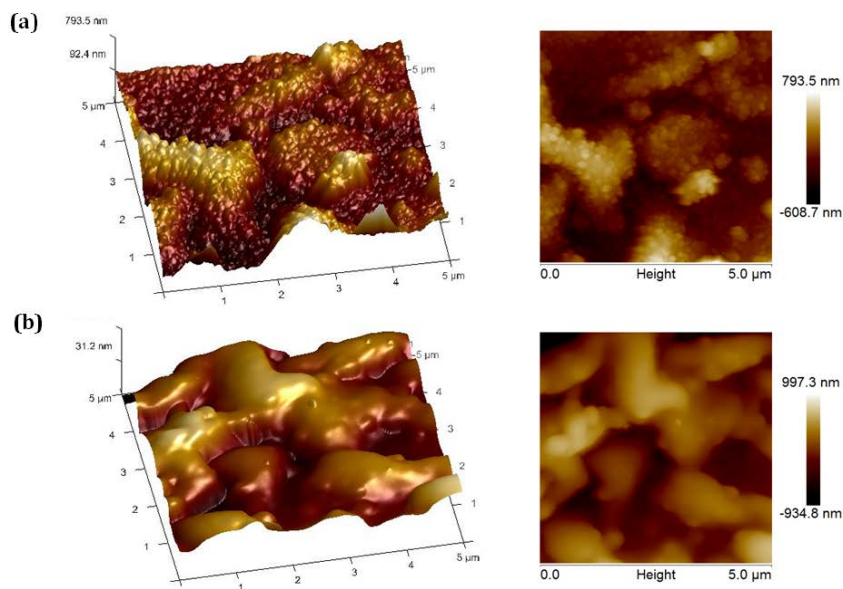


Figura 3.31.- Imágenes AFM en modo de contacto intermitente o “*tapping*” de láminas delgadas de PEDOS-C12 depositadas sobre ITO, a temperatura ambiente, antes (a) y después de calentar la muestra durante dos horas a 250°C (b). Se escaneó un área de 5 μm x 5 μm.

Para el caso concreto del PEDOS-C12, antes de ser sometido a calentamiento, se encontraron valores de rugosidad (RMS) de 185 nm, mientras que tras el tratamiento térmico el valor de rugosidad fue de 261 nm, hecho que iría asociado con cierta pérdida de cristalinidad.²⁷ Así mismo, se

observó que las alturas de grano eran inversamente proporcional a la temperatura (77.6 nm antes y 31 nm tras calentar el *thin film* a 250°C).

Concluimos por tanto que estos polímeros PEDOS-Cn presentan cierto grado de polidispersidad, al igual que ocurría en el caso del PEDOS sin sustituyentes alquílicos terminales. Además, se ha observado que el tamaño de las cadenas alquílicas enlazadas al grupo etilendioxi lateral no afectan prácticamente nada al grado de π -conjugación, aunque sí en la morfología del correspondiente polímero.

3.5. Bibliografía

1. A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals* **2001**, 125, 11-22.
2. J. L. Brédas; G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 309-315.
3. S. Baumgarten; K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 169.
4. (a) J.L. Brédas; R. Silvey; D.S. Boudrax; R.R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**; (b) D. Jones; M. Guerra; L. Favaretto; A. Modelli; M. Fabricio; G.J. Diestefano, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94.
5. K. Müllen; G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*. Wiley-VCH, Ed. Weinheim, 1998.
6. (a) T-A. Chen; X. Wu; R.D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233; (b) N. J. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21.
7. (a) S. Hotta; T. Hosaka; W. Shimotsuma, *Synth. Met.* **1983**, 6, 69; (b) G. Tourillon; F. Garnier, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 2042.
8. O. Gidron; Y. Diskin-Posner; M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2148-2150.
9. O. Gidron; A. Dadvand; Y. Sheynin; M. Bendikov; D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2011**, 47 (7), 1976.
10. G. Tourillon; F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 135, 173.
11. T. Ohsawa; K. Kaneto; K. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **1984**, 163, 385.
12. C. G. Wu; H. O. Marcy; D. C. Degroot; J. L. Shimdler; C. R. Kannewurf; W. Y. Leung; M. Benz; E. Legoff; M. Kanatzidis, *Synth. Metals* **1991**, 41-43, 797.
13. G. Zotti; Schiavon; N. Comisso; A. Berlin; G. Pagani, *Synth. Metals* **1990**, 36, 337.
14. A. Maliakal; K. Raghavachari; H. Katz; E. Chandross; T. Siegrist, *Chem. Mater.* **2004**, 16 (4), 4980-4986.
15. P. Coppo; S. G. Yeates, *Advanced Materials* **2005**, 17 (24), 3001-3005.
16. S. Atak; M. İçli-Özkut; A. M. Öna; A. Cihaner, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49 (20), 4398-4405.
17. (a) J. Aragó; M. Viruela; J. Gierschner; E. Ortí; B. Milián-Medina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 1457-1465; (b) T. Okamoto; K. Kudoh; A. Wakamiya; S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 548 - 556; (c) V. Hernández; J. Casado; F. J. Ramírez; G. Zotti; Shu Hotta; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9271-9282; (d) V. Hernández; J. Casado; F. J. Ramírez; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1996**, 100, 2907-2914; (e) V. Hernández; F. J. Ramírez; T. F. Otero; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 114-129; (f) V. Hernández; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 1369-1377.
18. A. P. Scott; L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502.
19. (a) K. Rahimi; I. Botiz; N. Stingelin; N. Kayunkid; M. Sommer; F. P. Vinzenz Koch; H. Nguyen; O. Coulembier; P. Dubois; M. Brinkmann; G. Reiter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11068 -11072; (b) M. Reyes-

- Reyes; K. Kim; D.L. Carrolla, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*; (c) L.A. Majewsky; M. Grell, *Synthetic Metals* **2005**, *151*, 175-179; (d) H. A. Bronstein; C. K. Luscombe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12894-12895.
20. S. Miller; G. Fanchini; Yun-Yue Lin; C. Li; Chun-Wei Chen; Wei-Fang Sub; M. Chhowallaa, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 306-312.
21. E. Klimov; W. Li; X. Yang; G. G. Hoffmann; J. Loos, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4493-4496.
22. W. C. Tsoi; D. T. James; J. S. Kim; P. G. Nicholson; C. E. Murphy; D. D. C. Bradley; J. Nelson; J-S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (25), 9834-9843.
23. L. Groenendaal; F. Jonas; D. Freitag; H. Pielartzik; J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481-494.
24. A. Patra; Y. H. Wijsboom; S. S. Zade; M. Li; G. Leitus; M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6734-6736.
25. M. Li; Y. Sheynin; A. Patra; M. Bendikov, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2482-2488.
26. M. Li; A. Patra; Y. Sheynin; M. Bendikov, *Advanced Materials* **2009**, *21* (17), 1707-1711.
27. H. Herrera R. Ponce Ortiz, M. J. Mancheño, C. Seoane, J. L. Segura, P. Mayorga Burrezo, J. Casado, J. T. López Navarrete, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12458-12467.

4. Oligotiofenos fusionados

4. Oligotiofenos fusionados

4.1. Introducción

Entre los materiales orgánicos π -conjugados, los α -oligotiofenos se han utilizado profusamente en dispositivos optoelectrónicos debido a su buena estabilidad ambiental y fácil procesabilidad.¹ Sin embargo, en función de la naturaleza del sustituyente, en algunos casos se puede producir cierto desorden conformacional del esqueleto π -conjugado, que a su vez, puede afectar de forma muy notable a la deslocalización electrónica, al empaquetamiento cristalino, a la transferencia de carga, y en última instancia, al rendimiento del dispositivo.² En este contexto, los oligotiofenos fusionados, también denominados oligotienoacenos,^{2,3} han atraído gran interés en los últimos años al combinar la estabilidad química de los oligotiofenos con la rigidez y planaridad de los oligoacenos, reduciendo así la posibilidad de defectos estructurales y mostrando propiedades de transferencia de carga muy favorables.^{4,5}

La característica estructural más singular de los oligotienoacenos es la de favorecer en estado sólido la formación de una estructura apilada tipo π - π , o *face to face* muy densa, debido al menor número de interacciones $\text{CH}\cdots\pi$, en contraste con las habituales estructuras tipo *herringbone* o “espinas de arenque” de sus homólogos no fusionados, los oligotiofenos (ver Figura 4.1).⁶ Además, el efecto de la fusión de anillos aromáticos comporta un aumento de la rigidez de estos sistemas, reduciendo de forma muy notable el *gap* HOMO-LUMO, lo que se traduce en una mejora en las propiedades de transporte.

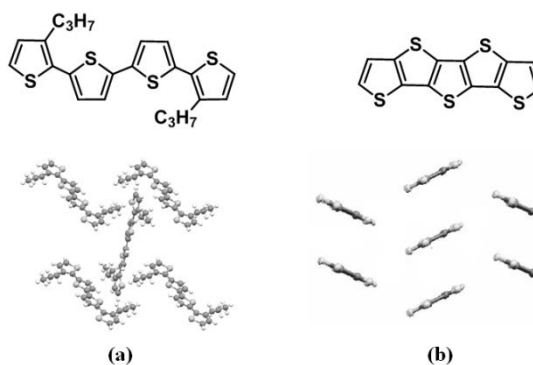


Figura 4.1.-Ejemplos de empaquetamiento cristalino: tipo *herringbone* (a) y empaquetamiento π - π (b).

A pesar de las óptimas propiedades que presentan estos sistemas, han pasado casi desapercibidos hasta hace relativamente poco tiempo debido principalmente a las dificultades en la síntesis para su producción a gran escala. En 1989, Kobayashi y colaboradores sintetizaron oligotienoacenos cortos (hasta 5 unidades de tiofenos), pero la ruta sintética resultó ser ineficiente al no poderse obtener tienoacenos de cadena larga.⁷ No fue hasta 2005 cuando X. Zhang y colaboradores publicaron una ruta sintética mejorada que permitía la producción, a gran escala, de pentatienoacenos con altos rendimientos.² Más recientemente, en 2007, Okamoto y colaboradores desarrollaron nuevos procedimientos sintéticos con los que se consiguieron obtener oligotienoacenos de número par de anillos de tiofeno fusionados, hasta el octatienoaceno.³

Las modificaciones químicas de las estructuras de estos sistemas fusionados mediante la introducción de sustituyentes químicos, permiten modular aún más las propiedades de estos sistemas. Entre los sustituyentes que pueden enlazarse a los heteroacenos, los grupos alquilo y los derivados del silicio han sido los más empleados.⁸ Por un lado aportan solubilidad al heteroaceno, y por otra parte, pueden inducir cierta capacidad de autoensamblaje en estructuras apiladas tipo π - π que favorecen el solapamiento intermolecular de los orbitales HOMO y LUMO.⁹

Además de los oligotienoacenos, en 2004, Nenajdenko y colaboradores sintetizaron un sistema π -conjugado basado en la condensación de cuatro anillos de tiofeno, pero en este caso, conectados entre sí mediante enlaces simples C-C en las posiciones β (compuesto denominado S4 de la Figura 4.2).¹⁰ Estudios cristalográficos de rayos X confirmaron que la molécula presentaba una estructura plana, y que podía proporcionar propiedades eléctricas muy atractivas. Sin embargo, este tipo de sistemas han sido poco estudiados,^{10,11} debido en parte a la ausencia de metodología sintéticas eficientes y al hecho de posibles torsiones entre los tiofenos unidos mediante enlaces β - β en moléculas de cadena más larga.

En este sentido, se continuó con la búsqueda de nuevos sistemas basados en la condensación de anillos de tiofeno pero que presentaran estructuras moleculares favorables para su uso en OFETs (estructura molecular rígida y plana que facilitase el solapamiento π dentro del esqueleto carbonado del sistema). El octatieno[8]circuleno, también conocido como “*sulflower*”, está compuesto por ocho anillos de tiofenos fusionados formando un sistema

cerrado (molécula denotada como S8 de la Figura 4.2).¹² Este sistema presenta una estructura molecular rígida, plana, así como un buen empaquetamiento en estado sólido, es por tanto, un candidato atractivo para su aplicación en OFETs.¹³

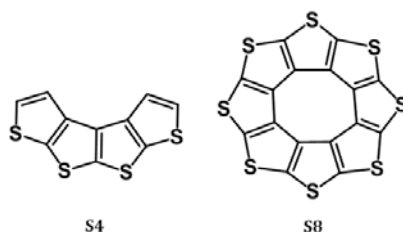


Figura 4.2.-Estructuras químicas de oligotiofenos fusionados conectados entre sí mediante enlaces simples C-C en las posiciones β .

Otra estrategia prometedora para el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos ambientalmente estables consistió en la incorporación de anillos bencénicos en compuestos fusionados de tiofenos, los conocidos benzotiofenos (BTA) (ver Figura 4.3). Su incorporación entre anillos heterocíclicos no sólo afecta a la estructura electrónica de la molécula, sino también al empaquetamiento en estado sólido. El Dibenzo[d,d'tieno[3,2-b;4,5-b']ditiofeno], fue el primer derivado de BTA estudiado por Sirringhaus y colaboradores como semiconductor transportador de huecos en OFETs (compuesto 2 de la Figura 4.3).¹⁴ Este sistema mostró un rendimiento muy prometedor, con una movilidad de carga de $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una corriente $I_{\text{on/off}} > 10^6$. A partir de entonces, se han sintetizado y estudiado una amplia variedad de materiales derivados de benzotiofenos para su uso en dispositivos optoelectrónicos.

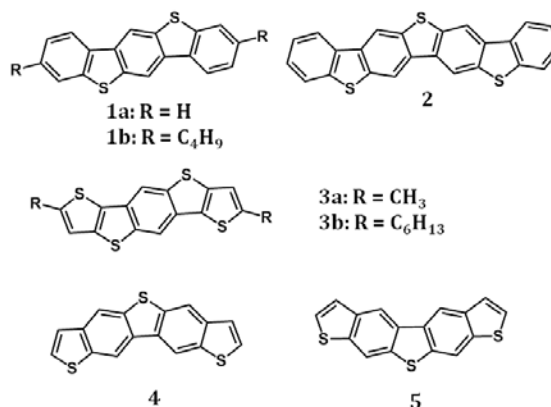


Figura 4.3.-Moléculas derivadas de BTA representativas para su aplicación en OFETs.

Las características de los transistores (OFETs) basados en moléculas derivadas de benzotiofenos estudiados hasta la fecha se resumen en la Tabla 4.1. Todos estos sistemas presentan una alta estabilidad ambiental, probablemente debida a los bajos niveles de energía del HOMO, a la vez que resultan ser buenos semiconductores tipo p, o portadores de huecos, para OFETs.

Tabla 4.1.-Valores de movilidad de portadores de carga y de corriente de encendido/apagado ($I_{on/off}$) de las moléculas derivadas de BTA presentadas en la Figura 4.3.

Compuesto	μ (cm ² /Vs)	$I_{on/off}$
1a ¹⁵	1.0×10^{-2}	10^5
1b ¹⁵	1.0×10^{-3}	10^5
2 ¹⁴	0.150	10^6
3b ¹⁶	1.700	10^7
4 ¹⁷	0.011	4.0×10^4
5 ¹⁷	0.120	1.6×10^5

4.2. Propiedades ópticas de oligotienoacenos de longitud de cadena variable

En esta sección vamos a analizar la influencia que tiene la rigidez del esqueleto π -conjugado en una serie de oligotienoacenos, desde el tetrámero al octámero, α -sustituidos con grupos triisopropilsilil (TIPS-Tn-TIPS; n indica el número de anillos de tiofenos fusionados; ver Figura 4.4), sobre su estructura electrónica y sus propiedades ópticas. Este estudio se va a llevar a cabo mediante la combinación de cálculos químico cuánticos, espectroscopía de absorción UV-Vis y emisión fluorescente.

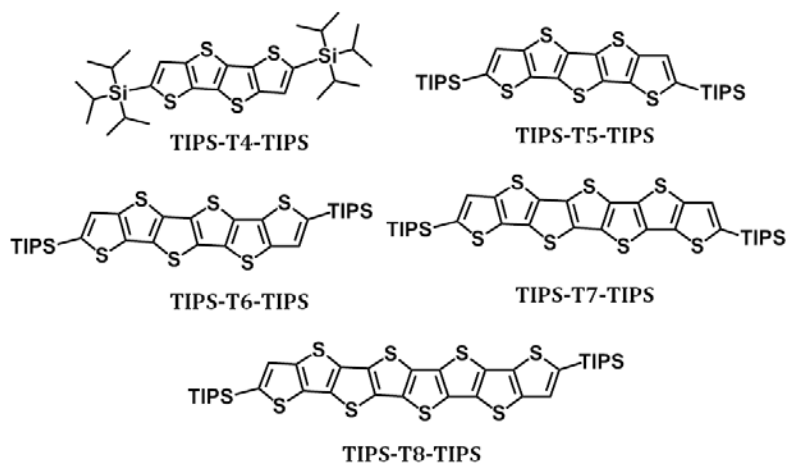


Figura 4.4.-Estructuras químicas de la serie TIPS-Tn-TIPS (n= 4-8).

4.2.1. Absorción y emisión a temperatura ambiente y a -180°C

La Figura 4.5 muestra los espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR y de emisión fluorescente de esta familia de oligotienoacenos, registrados en 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF) a temperatura ambiente. La Tabla 4.2 resume los valores de longitud de onda de los diferentes máximos, tanto de absorción como de emisión fluorescente.

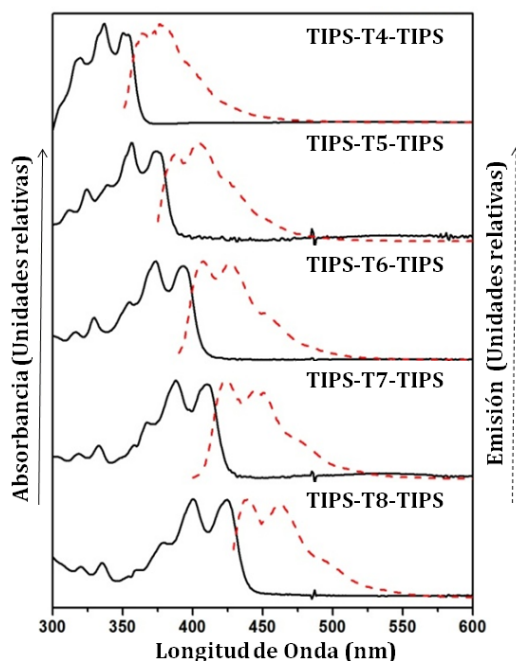


Figura 4.5.-Espectros de absorción UV-Vis (línea continua de color negra) y de emisión fluorescente (línea discontinua de color roja) de la serie TIPS-Tn-TIPS registrados en 2-MeTHF a 25°C.

Los espectros de absorción UV-Vis a temperatura ambiente presentan una banda intensa, entre los 300 y 450 nm, con una progresión vibrónica parcialmente resuelta, además de un progresivo desplazamiento batocrómico a medida que aumenta la longitud de la cadena. La estructura vibrónica en los espectros de absorción UV-Vis constituye una característica propia de los acenos y heteroacenos que los diferencia de sus homólogos no fusionados, y de los α -oligotiofenos en particular.^{18,19} Éstos últimos habitualmente muestran bandas de absorción anchas y desestructuradas, resultado de la superposición de los espectros UV-Vis de moléculas individuales en disolución con diferentes conformaciones espaciales del esqueleto π -conjugado, lo que comporta una peor resolución de la estructura vibrónica o su completa desaparición.²⁰ Los espectros de fluorescencia también muestran una estructura vibrónica parcialmente resuelta. Además, el pequeño desplazamiento entre las transiciones 0-0 de los espectros de absorción y emisión (desplazamiento de Stokes), indica que el esqueleto molecular de estos oligotienoacenos presentan una gran similitud geométrica entre el estado electrónico fundamental S_0 y el primer estado electrónico excitado singlete S_1 .

La estructura vibrónica de los espectros de absorción UV-Vis y fluorescencia de esta serie de oligotienoacenos se resuelve mejor conforme se enfría la disolución de cada oligómero en 2-MeTHF hasta la temperatura del nitrógeno líquido, formándose una matriz sólida vítrea completamente transparente. Como puede apreciarse en la Figura 4.6, al enfriar la disolución a -180°C , las componentes vibrónicas de los espectros UV-Vis y de fluorescencia se estrechan e intensifican aun más, particularmente en los tres oligotienoacenos más cortos.

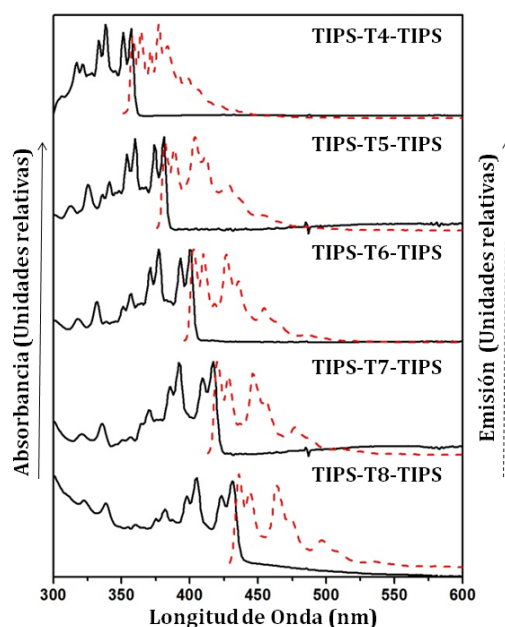


Figura 4.6.- Espectros de absorción UV-Vis (línea continua de color negra) y de emisión fluorescente (línea discontinua de color roja) de la serie TIPS-Tn-TIPS registrados en 2-MeTHF a -180°C .

En la matriz sólida vítrea en 2-MeTHF, a temperaturas próximas a la del nitrógeno líquido, los espectros de absorción muestran ya claramente progresiones vibrónicas bien diferenciadas, correspondientes a modos vibracionales con energías de $\nu_1 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2 \sim 490 \text{ cm}^{-1}$. Para las progresiones vibrónicas de mayor energía se resuelven hasta dos réplicas, y lo mismo sucede para las progresiones vibrónicas de menor energía. Estos cambios en el espectro UV-Vis con la temperatura pueden atribuirse a una disminución del desorden conformacional residual a temperatura ambiente, lo que conduce a una estructura molecular aún más rígida, y por tanto a un espectro altamente resuelto a -180°C .

El progresivo enfriamiento de la disolución en 2-MeTHF tiene un efecto similar sobre los espectros de emisión fluorescente. Como puede apreciarse en la Figura 4.6, los espectros de emisión a baja temperatura presentan componentes vibrónicas bien resueltas ($\nu_1 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$). A estas bajas temperaturas, el desplazamiento de Stokes es muy pequeño. Estos desplazamientos de Stokes tan bajos se pueden atribuir a que las moléculas en la matriz vítrea de 2-MeTHF se encuentran confinadas en cavidades rígidas, eliminándose así la posibilidad de relajación desde el estado excitado al estado

fundamental por colisión con las moléculas de disolvente, fenómeno responsable de la existencia de un mayor o menor desplazamiento de Stokes.

Como resumen del estudio experimental realizado para esta serie de oligotienoacenos, en la Tabla 4.2 se muestran los valores de longitud de onda experimentales de los diferentes máximos, tanto de absorción como de emisión fluorescente, de la serie completa TIPS-Tn-TIPS, a temperatura ambiente y a baja temperatura (-180°C).

Tabla 4.2.-Máximos de absorción y emisión de la serie TIPS-Tn-TIPS en los espectros UV-Vis y de emisión fluorescente registrados en 2-MeTHF a temperatura ambiente y a baja temperatura (valores mostrados entre paréntesis).

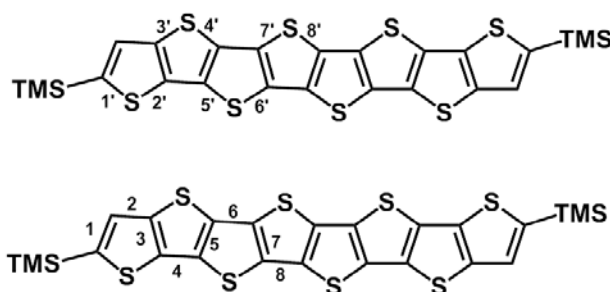
Compuesto	Absorción (λ_{max})	Emisión (λ_{max})
TIPS-T4-TIPS	354, 337, 320 (357, 351, 338, 333, 321, 317)	378, 363 (399, 392, 384, 377, 367, 358)
TIPS-T5-TIPS	375, 386, 339 (381, 374, 360, 354, 341, 336)	429, 404, 387 (440, 428, 411, 404, 398, 382)
TIPS-T6-TIPS	393, 373, 355 (400, 393, 377, 371, 357, 351)	451, 427, 408 (464, 455, 436, 427, 410, 403)
TIPS-T7-TIPS	409, 388, 367 (417, 409, 392, 385, 370, 367)	480, 446, 424 (487, 477, 455, 446, 328, 320)
TIPS-T8-TIPS	424, 400, 380 (431, 423, 405, 398, 382, 375)	450, 463, 440 (509, 497, 473, 464, 444, 436)

4.2.2. Cálculos DFT y TDDFT

Para analizar con mayor profundidad las propiedades electrónicas y vibracionales y su influencia sobre los espectros de absorción y emisión en la serie TIPS-Tn-TIPS, se han realizado cálculos químico cuánticos a nivel DFT y TDDFT. En primer lugar se han optimizado las geometrías moleculares de la serie TIPS-Tn-TIPS a nivel B3LYP/6-31G** tanto del estado fundamental (S_0) como del primer estado excitado (S_1), siendo la transición vertical $S_0 \rightarrow S_1$ la que presenta mayor fuerza de oscilador, estando esencialmente asociada a una transición monoelectrónica HOMO $\rightarrow$ LUMO. Por motivos de ahorro computacional, para todos estos cálculos químico cuánticos se reemplazaron los voluminosos sustituyentes triisopropilsililos (TIPS), por grupos trimetilsililos (TMS).

La Tabla 4.3 resume los cambios que experimentan las distancias de enlace C=C, C-C y C-S del TMS-T4-TMS y TMS-T8-TMS al pasar del estado fundamental (S_0) al primer estado electrónico excitado singlete (S_1).

Tabla 4.3.-Distancias de enlace C=C, C-C y C-S (Å) para las geometrías moleculares optimizadas del estado fundamental (S_0) y primer estado excitado (S_1) de TMS-T4-TMS y TMS-T8-TMS calculadas a nivel DFT y TDDFT.

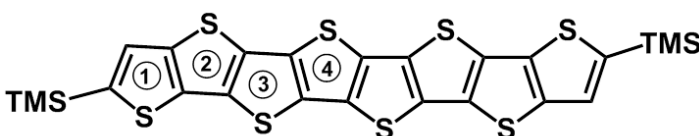


Bonds	TMS-T4-TMS			TMS-T8-TMS		
	S_0	S_1	$\Delta(S_1-S_0)$	S_0	S_1	$\Delta(S_1-S_0)$
C-C						
1	1.379	1.405	0.026	1.379	1.390	0.011
2	1.421	1.394	-0.027	1.421	1.408	-0.013
3	1.394	1.430	0.036	1.395	1.411	0.016
4	1.421	1.382	-0.039	1.419	1.398	-0.021
5	1.396	1.444	0.048	1.397	1.422	0.025
6	1.421	1.382	-0.039	1.418	1.391	-0.027
7	1.394	1.430	0.036	1.397	1.428	0.031
8	1.421	1.394	-0.027	1.417	1.387	-0.030
C-S						
1'	1.770	1.778	0.008	1.770	1.773	0.003
2'	1.738	1.758	0.020	1.738	1.746	0.008
3'	1.761	1.779	0.018	1.762	1.768	0.006
4'	1.756	1.771	0.015	1.755	1.764	0.009
5'	1.756	1.771	0.015	1.756	1.764	0.008
6'	1.761	1.779	0.018	1.755	1.766	0.011
7'	1.738	1.758	0.020	1.756	1.767	0.011
8'	1.770	1.778	0.008	1.756	1.768	0.012

Además, hemos recurrido al análisis del parámetro BLA (*Bond Length Alternation*) para cuantificar el grado de aromatización/quinoidización del esqueleto π -conjugado al pasar del estado S_0 al S_1 , o viceversa (ver Tabla 4.4). El parámetro BLA es la diferencia de distancia de enlace C=C/C-C promedio y

puede estimarse para cada anillo de tiofeno como la diferencia entre la distancia de enlace $C_{\beta}-C_{\beta}$ y de los dos enlaces $C_{\alpha}-C_{\beta}$ adyacentes. Un anillo aromático se caracteriza por un valor positivo de BLA, mientras que un anillo quinoide muestra un valor negativo de BLA.

Tabla 4.4.-Valores del parámetro BLA (dados en Å) estimados para cada anillo de tiofeno fusionado de las moléculas TMS-T4-TMS y TMS-T8-TMS en sus estados fundamental y excitado.



Anillos	TMS-T4-TMS		TMS-T8-TMS	
	S_0	S_1	S_0	S_1
1	0.035	-0.024	0.034	0.008
2	0.026	-0.053	0.023	-0.019
3	-	-	0.021	-0.034
4	-	-	0.020	-0.042

A partir de la inspección de las distancias de enlace optimizadas y de los valores de BLA, cabría deducir cierta relajación estructural del esqueleto π -conjugado durante la excitación monoeléctronica vertical al pasar del estado S_0 al S_1 . Las distancias de enlace C=C y C-C experimentan significativas elongaciones y acortamientos, respectivamente, siendo más acentuado en los anillos centrales de la cadena oligomérica (los valores de BLA de TMS-T8-TMS, al ir de los anillos extremos hacia el centro de la cadena, pasan de 0.034/0.023/0.021/0.020 Å para el estado S_0 , a 0.008/-0.019/-0.034/-0.042 Å para el estado S_1). El cambio de signo en los valores de BLA ilustra claramente la quinoización del esqueleto π -conjugado al pasar del estado electrónico fundamental al primer estado excitado singlete. Por el contrario, las distancias de enlace C-S de los anillos centrales permanecen prácticamente inalteradas, mientras que las de los anillos externos experimentan una ligera elongación. Es interesante observar que los cambios geométricos tras la excitación electrónica son menos pronunciados en los oligómeros más largos, por ejemplo, los cambios en la longitud de enlace de C-C para el TMS-T4-TMS tras la excitación están en torno a -0.039/0.048 Å frente a -0.030/0.031 Å para el caso del TMS-T8-TMS (ver Tabla 4.3).

Para analizar con mayor profundidad el efecto que ejerce la presencia de sustituyentes voluminosos en las posiciones terminales de oligotiofenos

fusionados sobre sus propiedades ópticas, también se han calculado una serie de modelos consistente en oligotiofenos fusionados con las posiciones terminales libres (Tn; n=4-8). La Figura 4.7 muestra un diagrama comparativo, a nivel B3LYP/6-31G**, entre las topologías y las energías de los orbitales moleculares frontera en torno al *gap* electrónico de la serie TMS-Tn-TMS y de Tn (n = 4-8).

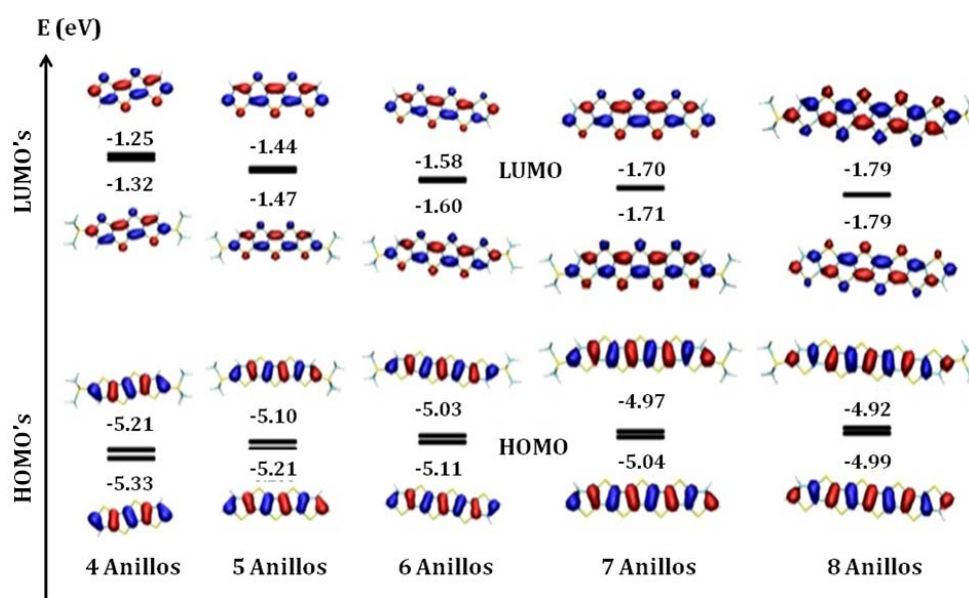


Figura 4.7.-Diagrama comparativo DFT/B3LYP/6-31G**, entre las topologías y las energías de los orbitales moleculares frontera en torno al *gap* electrónico de las series de oligómeros TMS-Tn-TMS y Tn (n = 4-8).

En el diagrama de niveles de energía (Figura 4.7), al pasar de la serie de oligotienoacenos sin funcionalizar a la funcionalizada con grupos TMS, se observa una progresiva estabilización de los orbitales LUMO y una desestabilización de los orbitales HOMO. Este efecto comporta una disminución de la energía *gap*, como consecuencia directa del efecto de hiperconjugación efectiva inducida por los átomos de silicio.²¹

La Figura 4.8 muestra los factores de Huang-Rhys (constante adimensional de acoplamiento electrónico vibracional) asociados a las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_1 \rightarrow S_0$. Para ambos tránsitos, las mayores interacciones de acoplamiento vibrónico corresponden a las frecuencias con energía en torno a $\nu_1 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$. Las características vibracionales de ambos modos son muy

similares tanto para la transición electrónica $S_0 \rightarrow S_1$ como para $S_1 \rightarrow S_0$, por lo que cabría esperar que los espectros de fluorescencia y de absorción fuesen prácticamente imágenes especulares. Lo cual está en perfecta concordancia con los resultados experimentalmente obtenidos para esta serie de sistemas en matrices sólidas vítreas de 2-MeTHF a -180°C .

En el caso de los oligotienoacenos más largos (TMS-T6-TMS, TMS-T7-TMS y TMS-T8-TMS) las interacciones de acoplamiento vibrónico también involucran una tercera vibración a baja frecuencia, alrededor de 100 cm^{-1} , que corresponde a una vibración de deformación principalmente localizada en los grupos laterales TMS. Esta tercera vibración de baja frecuencia es la responsable del ensanchamiento de los perfiles espectrales, tanto en absorción como de fluorescencia, observado en los tres oligotienoacenos de mayor longitud de cadena.

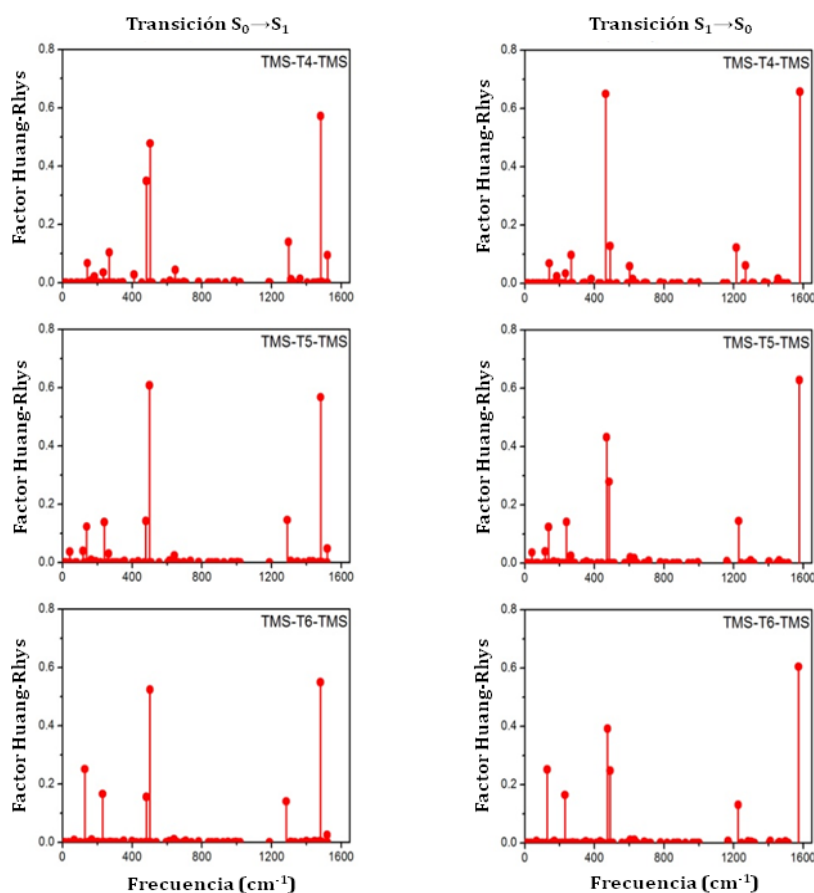


Figura 4.8.- (Continúa en la página siguiente)

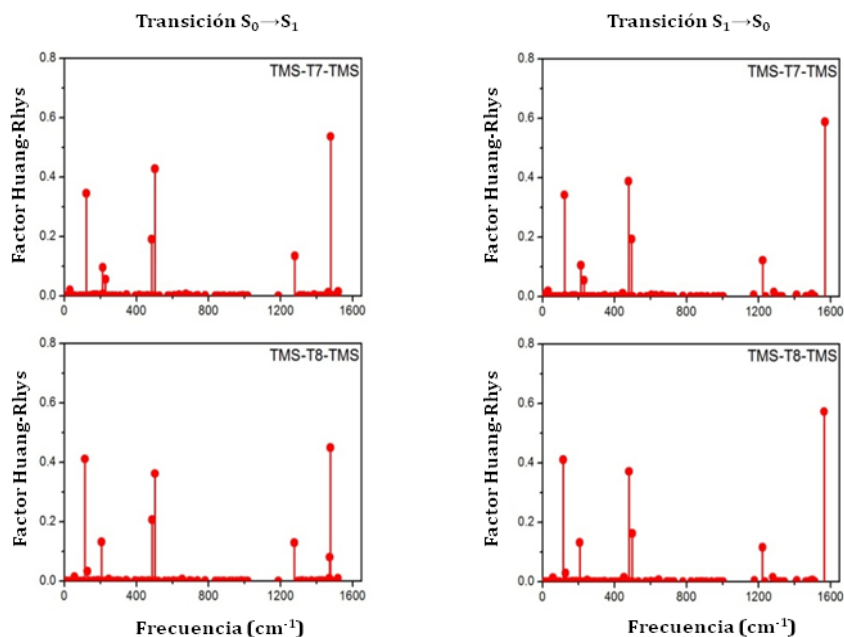


Figura 4.8.- Factores Huang-Rhys DFT/TDDFT/B3LYP/6-31G** relacionados con las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_1 \rightarrow S_0$ de la serie TMS-Tn-TMS en función de la frecuencia del modo normal.

A partir del análisis de los modos normales, hemos realizado la simulación teórica de los espectros de absorción UV-Vis y fluorescencia de la serie TMS-Tn-TMS. Los resultados de esta simulación se presentan en la Figura 4.9. Como se puede observar, estos espectros teóricos reproducen satisfactoriamente la estructura vibrónica obtenida experimentalmente.

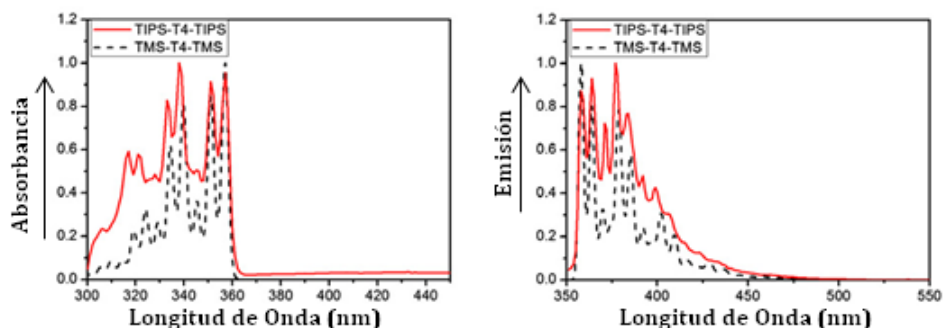


Figura 4.9.- (Continúa en la página siguiente)

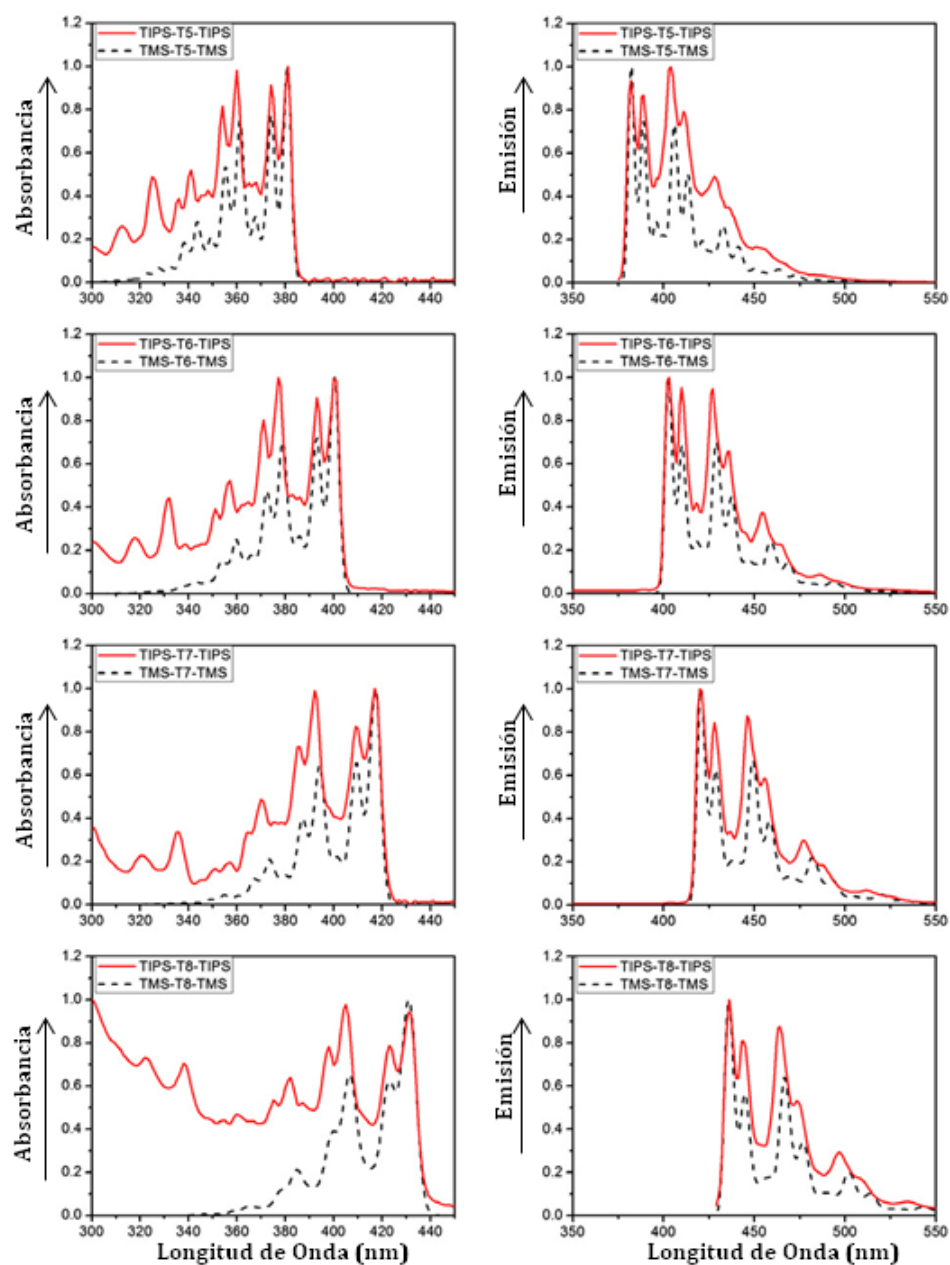


Figura 4.9.- Espectros experimentales a baja temperatura tanto de absorción UV-Vis como de fluorescencia de TIPS-Tn-TIPS (línea continua de color roja). Las líneas discontinuas de color negro representan los espectros teóricos, realizando para ello una convolución de funciones gaussianas.

4.3. Formación de π -dímeros dicatiónicos en oligotienoacenos de distinta longitud de cadena

Hace aproximadamente dos décadas los π -dímeros dicatiónicos fueron propuestos como una de las piezas claves para explicar la conducción electrónica en politiofenos dopados tipo p. Uno de los trabajos pioneros en este campo fue presentado por Miller y Mann²² que consiguieron aislar por primera vez π -dímeros oligotiofénicos cristalinos, confirmando la importancia de la formación de estos agregados tipo π en polímeros orgánicos semiconductores. Desde entonces hasta la actualidad, el estudio de la π -dimerización de cationes radicales oligotiofénicos ha despertado un interés creciente en el campo de la electrónica orgánica, con la finalidad doble de: i) elucidar la estructura electrónica así como los mecanismos de conducción en politiofenos dopados tipo p; y ii) proponer estrategias de diseño para la creación de nuevas estructuras supramoleculares susceptibles de aplicación en dispositivos electrónicos orgánicos.

Esta deseada tendencia hacia la formación de π -dímeros se ha visto atenuada, incluso en algunos casos anulada, mediante impedimento estérico, repulsión coulombica o *spiro*-conjugación en especies radicalarias. Por ejemplo, las interacciones intermoleculares pueden verse muy desfavorecidas mediante la inserción de grupos voluminosos en las posiciones β de anillos tiofénicos. Como resultado de lo cual, el empaquetamiento cristalino resultaría severamente afectado, desfavoreciendo así el solapamiento entre los orbitales tipo π de moléculas adyacentes. Solapamiento que sin embargo es muy deseable para alcanzar una alta movilidad de portadores de carga tipo p.

A continuación vamos a analizar la formación de π -dímeros en oligotienoacenos de longitud de cadena variable (heptatienoacenos, pentatienoacenos y tetratienoacenos), poniendo especial énfasis en la influencia que sobre la π -dimerización de especies oxidadas ejercen los siguientes factores: i) perfil de sustitución, ii) naturaleza de los oxidantes químicos y iii) naturaleza y concentración de los contraiones presentes en el medio. La naturaleza, así como la estructura molecular y electrónica de las especies oxidadas formadas serán investigadas en todos los casos mediante técnicas espectroquímicas y espectroelectroquímicas, en combinación con cálculos químico cuánticos.

CCCCCCCCC1=C(CCCCCCCC)SC2=C1SC3=C(CCCCCCCC)SC4=C(CCCCCCCC)SC5=C(CCCCCCCC)SC6=C(CCCCCCCC)SC7=C(CCCCCCCC)S8=C(CCCCCCCC)C=C8

D4T7

CC(C)(C)[Si](C)(C)C1=C(C(C)(C)C)SC2=C1SC3=C(C(C)(C)C)SC4=C(C(C)(C)C)SC5=C(C(C)(C)C)SC6=C(C(C)(C)C)SC7=C(C(C)(C)C)SC8=C(C(C)(C)C)SC9=C(C(C)(C)C)Si(C)(C)C(C)(C)C

TIPS-T7-TIPS

4.3.1.1. Influencia de los sustituyentes. Evidencias experimentales

Figure 1 displays two cyclic voltammograms (CVs) showing the electrochemical behavior of different polymers. The y-axis for both plots is current density $I/mAcm^{-2}$, and the x-axis is potential E/V vs Ag/Ag^+ .

(a) CV of poly(2,5-bis(trimethylsilyl)thiophene). The chemical structure of the polymer is shown above the plot. The plot shows two redox couples. The first couple is at $E_{ox1}^0 = 0.58 V$ and $E_{ox2}^0 = 0.99 V$. The second couple is at $E_{ox3} = 1.48 V$. The potential range is from 0 to 1.6 V.

(b) CV of poly(2,5-bis(decylthio)thiophene). The chemical structure of the polymer is shown above the plot. The plot shows a single redox couple at $E_{ox1}^0 = 0.45 V$. The potential range is from -0.6 to 0.8 V.

El voltamperograma del TIPS-T7-TIPS muestra dos procesos de oxidación monoelectrónicos reversibles, a 0.58 y 0.99 V, correspondientes a la oxidación a catión radical y dicatión, respectivamente, junto con un tercer proceso monoelectrónico de oxidación irreversible, a 1.48 V, que probablemente corresponda a la generación de un tricatión radical inestable. Sin embargo, el

D4T7 muestra un único proceso de oxidación reversible ($E_{ox1}^0 = 0.45$ V), correspondiente a la formación del catión radical.

La espectroquímica y la espectroelectroquímica UV-Vis-NIR son técnicas espectroscópicas que permiten estudiar las distintas especies generadas durante los procesos de oxidación/reducción en una gran variedad de sistemas.^{5,6,7} A continuación presentaremos el estudio espectroquímico UV-Vis-NIR y espectroelectroquímico de estos dos heptatienoacenos.

La Figura 4.12 muestra la evolución de los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR del TIPS-T7-TIPS y D4T7 durante su oxidación por vía electroquímica en las condiciones que se indica a pie de figura.

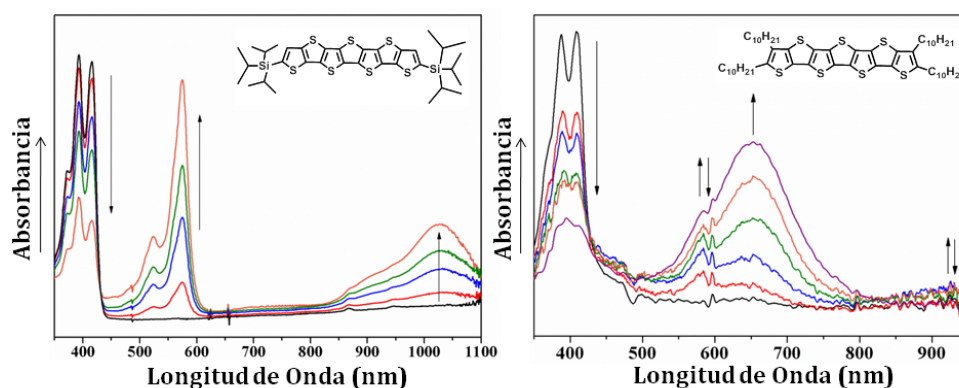


Figura 4.12.- Evolución del espectro UV-Vis-NIR de TIPS-T7-TIPS (a) y D4T7 (b) durante sus oxidaciones espectroelectroquímicas. Se usó una celda OTTE ($T = 25^\circ\text{C}$, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6).

El primer estado de la oxidación de TIPS-T7-TIPS se caracteriza por la aparición de dos transiciones electrónicas *subgap*, a 572 nm y 1039 nm, asociadas al catión radical. Ambas absorciones electrónicas aumentan progresivamente de intensidad mientras se completa la oxidación del heptatienoaceno neutro, hasta la completa desaparición de la absorción electrónica de este último en torno a los 400 nm. Por contra, la espectroelectroquímica de D4T7 en las mismas condiciones experimentales da lugar a una única banda ancha, a unos 700 nm, posiblemente debida a la formación de π -dímeros dicatiónicos. Para TIPS-T7-TIPS la especie radical

catiónica persiste con el tiempo, no observándose ninguna evolución espectral que justificase la posterior π -dimerización del catión radical.

La Figura 4.13 muestra por otro lado los espectros de absorción UV-Vis-NIR *in situ*, a temperatura ambiente, de TIPS-T7-TIPS y D4T7, obtenidos durante la oxidación química con hexafluorofosfato de tiantreno (TAPF_6).

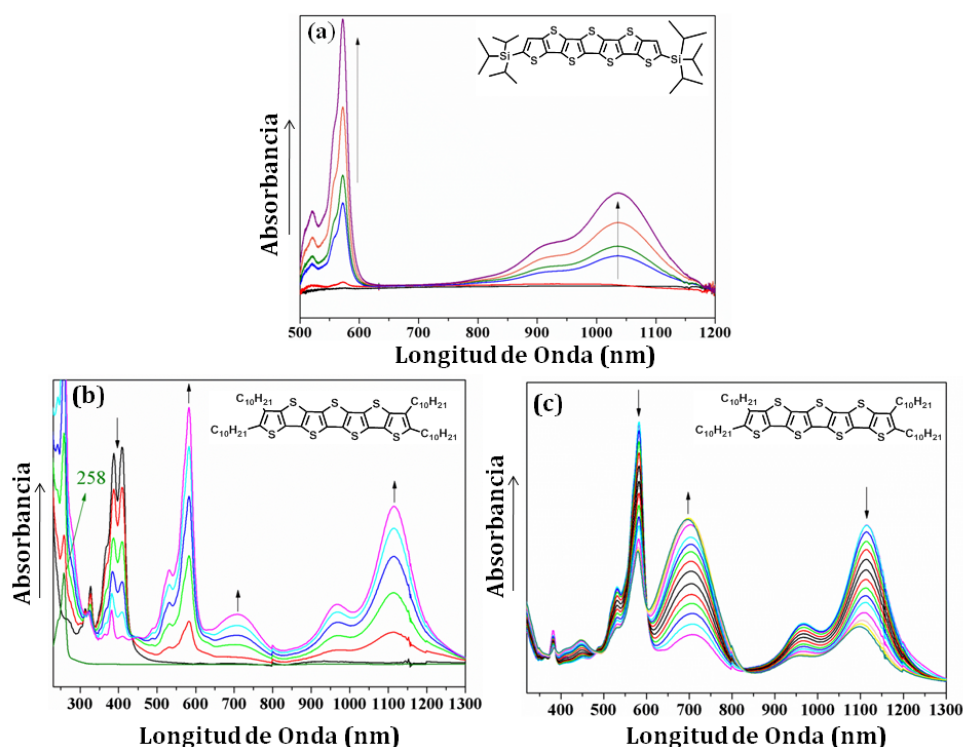


Figura 4.13.- Evolución de los espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR de TIPS-T7-TIPS (a) y D4T7 (b,c), durante la oxidación química con TAPF_6 , en disolución de CH_2Cl_2 .

Para ambos sistemas, durante el proceso de oxidación monoelectrónica, la banda perteneciente a la especie neutra, en torno a los 400 nm, se debilita progresivamente tras la adición de sucesivas alícuotas de la disolución del oxidante, al tiempo que aparecen dos absorciones *subgap* características, 572 y 1039 nm para el TIPS-T7-TIPS, y 582 y 1116 nm para D4T7, absorciones que corresponden a los cationes radicales de ambos heptatienoacenos. En el caso concreto de D4T7, observamos que conforme progresa la oxidación, y al ir añadiendo mayor cantidad de oxidante, las bandas correspondientes al catión radical aislado también empiezan a disminuir paulatinamente de intensidad dando lugar finalmente a la aparición de una tercera banda de absorción

(~700 nm), correspondiente a la formación del π -dímero dicatiónico (ver Figura 4.13b-c). En cambio, durante la oxidación química del TIPS-T7-TIPS, la presencia de grupos triisopropilsililos impide por completo la formación de dichos π -dímeros. Los espectros de absorción UV-Vis-NIR de este último heptatienoaceno, durante la oxidación química, sólo muestran dos picos *subgap* bien resueltos, a 572 nm y a 1039 nm (Figura 4.13a), asociados a la formación del catión radical aislado, tal y como ocurría durante su oxidación electroquímica (Figura 4.12a).

Posteriormente se decidió repetir la oxidación química del D4T7, pero esta segunda vez en presencia de un gran exceso de electrolito de fondo (0.1 M Bu₄NPF₆) al objeto de comparar mejor los datos espectroscópicos obtenidos durante la oxidación química, con los obtenidos por vía puramente electroquímica. El resultado más relevante de este segundo experimento espectroquímico fue que la banda debida a los π -dímeros resultó ser mucho más intensa, en comparación con la de los cationes radicales aislados, desde los mismos inicios de la oxidación química del D4T7 (ver Figura 4.14). Este fenómeno revela claramente que un gran exceso de contraiones PF₆⁻ facilita el acoplamiento entre los cationes radicales de D4T7, favoreciendo así la formación de π -dímeros dicatiónicos a temperatura ambiente. Similar comportamiento es el que ocurría durante la oxidación electroquímica de D4T7 (mostrado en la Figura 4.12b), en presencia de un gran exceso de electrolito de fondo (Bu₄NPF₆). El π -dímero se formaba en este caso desde el mismo comienzo del proceso de oxidación, como evidencia la inmediata aparición de la banda de absorción en torno a 700 nm. Y sin que apenas llegasen a observarse los tránsitos *subgap* correspondientes al catión radical aislado.

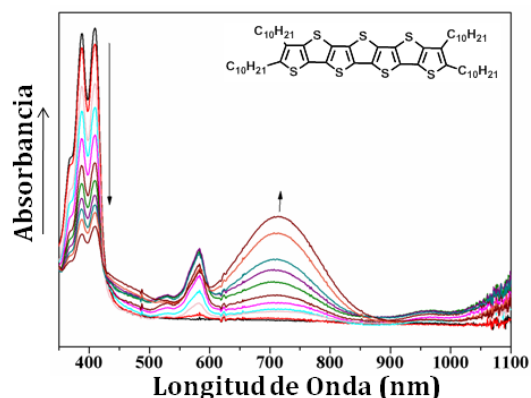


Figura 4.14.- Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de D4T7 durante la oxidación química *in situ* con TAPF₆, en presencia de 0.1 M de Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂.

A continuación, vamos a estudiar en más detalle el efecto de la naturaleza química del contraión y de su concentración durante el proceso de oxidación monoelectrónica de D4T7.

La Figura 4.15 muestra la evolución de los espectros de absorción UV-Vis-NIR durante la oxidación química de D4T7 usando TAPF₆ como oxidante químico, en CH₂Cl₂, y en presencia de dos electrolitos de fondo distintos: tetrabutilamonio hexafluorofosfato (Bu₄NPF₆) y tetraquis (pentafluorofenil)borato de tetrabutilamonio (Bu₄N{B(C₆F₅)₄}). En ambos casos, durante la oxidación monoelectrónica por vía química, la banda perteneciente a la especie neutra, ~400 nm, decrece, dando lugar a dos nuevas transiciones *subgap*, ~580 y >1000 nm, correspondientes al catión radical aislado. Como también queda patente en la Figura 4.15, a bajas concentraciones de PF₆⁻ (Figura 4.15a) y a altas concentraciones de B(C₆F₅)₄⁻ (Figura 4.15c), la banda asociada al π -dímero, [D4T7^{•+}]₂, muestra mayor intensidad con respecto a las dos absorciones *subgap* asociadas a los cationes radicales aislados, D4T7^{•+}, que cuando dichos experimentos espectroquímicos UV-Vis-NIR se llevaron a cabo en completa ausencia de electrolito de fondo (Figura 4.13b). La intensificación de la banda asociada al π -dímero dicatiónico respecto a las del catión radical aislado es todavía más acentuada en presencia de un gran exceso de contraiones PF₆⁻ (Figura 4.15b). En este caso, la banda correspondiente al π -dímero es más intensa que la del catión radical aislado desde el mismo inicio del proceso de oxidación. En completa analogía a lo observado durante los experimentos espectroelectroquímicos UV-Vis-NIR *in situ* (ver Figura 4.14).

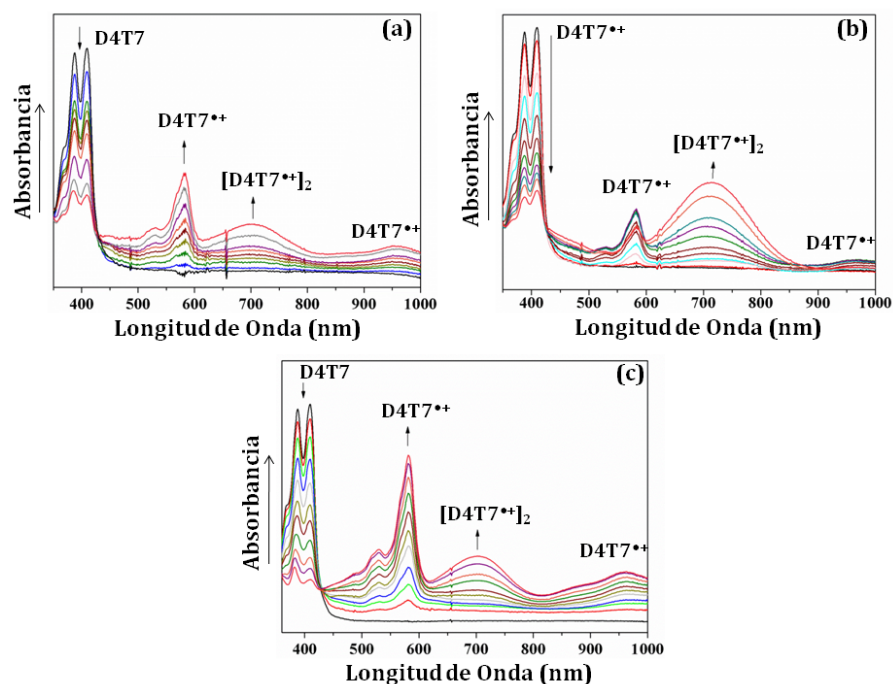


Figura 4.15.- Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de D4T7 mediante la oxidación química con TAPF₆ en presencia de: 0.05 M de Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂, (a) 0.1M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂ (b) y 0.1 M (Bu₄N{B(C₆F₅)₄}) (c).

Volviendo de nuevo a la Figura 4.15 (b y c), la π -dimerización se ve más favorecida en presencia de 0.1 M de Bu₄NPF₆ que en presencia de 0.1 M de Bu₄N[B(C₆F₅)₄]. Este fenómeno se justifica porque el B(C₆F₅)₄⁻ es un anión mucho más débilmente “coordinante” (WCA, *Weakly Coordinating Anion*) que el PF₆⁻, debido al mayor tamaño del primero.^{23,24}

La Figura 4.16 muestra el espectro de resonancia paramagnética de espín electrónico (EPR) de D4T7 en CH₂Cl₂, registrado tras la oxidación monoelectrónica por vía química.

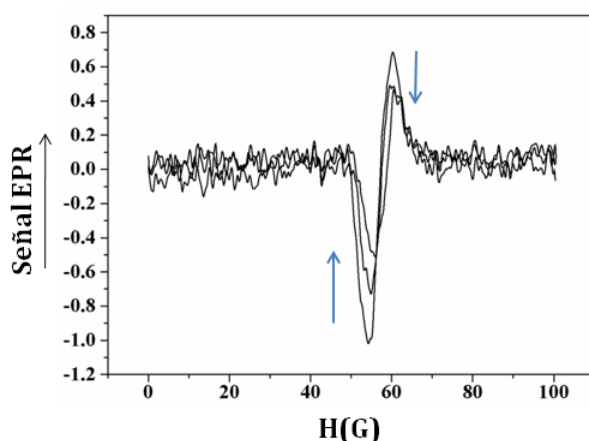


Figura 4.16.- Espectro EPR del catión radical de D4T7 tras la oxidación monoelectrónica por vía química.

El mencionado espectro muestra la señal típica de un catión radical aislado, que decrece progresivamente con el tiempo, llegando a desaparecer por completo al cabo de pocas horas. Este hecho indica que la proporción de catión radical existente en el heptatienoaceno con grupos decilos tras la oxidación monoelectrónica es pequeña y decrece paulatinamente con el tiempo debido a la generación del correspondiente π -dímero.

Estos datos experimentales ponen de manifiesto tres hechos: i) los heptatienoacenos muestran una inusual tendencia a π -dimerizar a temperatura ambiente, incluso en disolventes poco polares, como es el CH_2Cl_2 ; ii) los grupos TIPS impiden la π -dimerización por razones estéricas; y iii) los aniones PF_6^- procedentes del electrolito de fondo favorecen la formación de π -dímeros dicatiónicos.

4.3.1.2. Especies transitorias en la formación de π -dímeros dicatiónicos, $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2$

En la Figura 4.17 se muestra la evolución de los espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR de la especie catiónica, $\text{D4T7}^{\bullet+}$ durante el progresivo enfriamiento de la disolución desde temperatura ambiente hasta una temperatura final de -45°C .

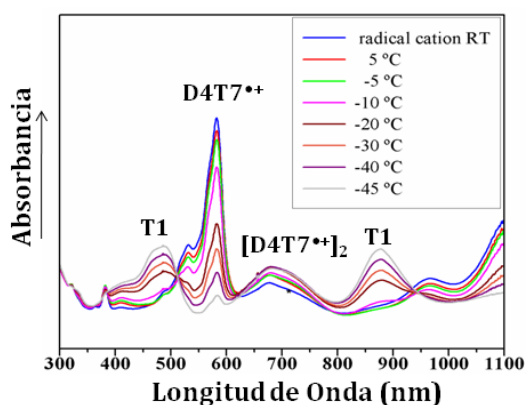


Figura 4.17.- Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de $D4T7^{\bullet+}$, en CH_2Cl_2 , durante el enfriamiento de dicha disolución (desde 25°C hasta -45°C). Las bandas de absorción marcadas como T1 denotan la formación de un intermedio de reacción distinto al catión radical aislado y al π -dímero dicatiónico final.

Al igual que ocurre en oligotiofenos no fusionados,^{25,26} la tendencia a π -dimerizar de $D4T7^{\bullet+}$ aumenta al disminuir la temperatura. Durante el enfriamiento, la intensidad de las absorciones *subgap* asociadas a los cationes radicales aislados disminuye progresivamente, dando lugar a la aparición de tres nuevas bandas de absorción, 490, 681 y 876 nm, y la presencia de tres claros puntos isosbéticos, a 511, 622 y 938 nm que ponen de manifiesto la existencia de un equilibrio químico entre dos especies oxidadas distintas. Es interesante resaltar, que la banda a 681 nm pertenece al π -dímero obtenido bajo procesos de oxidación a temperatura ambiente (ver Figura 4.13b). Este experimento revela la presencia de especies oxidadas transitorias, con bandas de absorción a 490 y 876 nm, referenciadas como T1. Este intermedio de reacción no ha aparecido en ningún experimento anterior a temperatura ambiente, ni electroquímico ni espectroelectroquímico. Son por tanto especies estables a bajas concentraciones de $D4T7$ y bajas temperaturas ($\sim -45^\circ C$).

Para tratar de dilucidar la naturaleza de la especie transitoria referenciada como especie T1, y caracterizada por la aparición de dos bandas de absorción a 490 nm y 876 nm (ver Figura 4.17), vamos a analizar ahora los cambios espectrales que puedan acontecer durante la oxidación monoelectrónica del $D4T7$ a altas concentraciones de soluto y temperatura ambiente.

La Figura 4.18 muestra los espectros UV-Vis-NIR registrados durante la oxidación química *in situ* de 1.84×10^{-4} M D4T7 con TAPF₆. Bajo estas condiciones se puede observar lo siguiente: i) la banda de absorción asociada al catión radical de D4T7 disminuye muy rápidamente dando lugar a tres bandas de absorción a 490, 681 y 876 nm, tal y como ocurría a bajas concentraciones de D4T7 y a baja temperatura (Figura 4.17); ii) en el transcurso de la oxidación, la banda de absorción a 681 nm, debida al π -dímero, gana en intensidad a expensas de la desaparición simultánea de las bandas denotadas como T1 (490 nm y 876 nm), asociadas a la especie transitoria cuya naturaleza química pretendemos dilucidar. La evolución del espectro UV-Vis-NIR desde el compuesto neutro a las diferentes especies oxidadas muestra tres claros puntos isosbésticos, a 431, 548 y 797 nm, indicativo de un equilibrio químico entre diferentes especies oxidadas estables. Todos estos resultados ponen claramente de manifiesto que el π -dímero dicatiónico se forma a expensas de la especie intermedia T1.

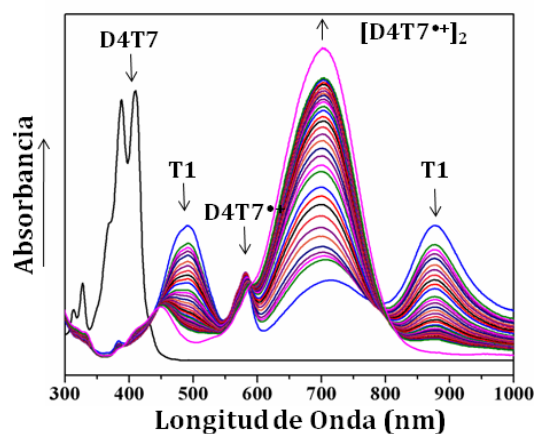


Figura 4.18.-Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de D4T7 en CH₂Cl₂ (1.84×10^{-4} M) durante la oxidación monoelectrónica a temperatura ambiente, usando como oxidante químico TAPF₆.

Por otro lado, los cambios espectrales UV-Vis-NIR observados durante el transcurso de la oxidación monoelectrónica de D4T7 a alta concentración ($\sim 2 \times 10^{-4}$ M) son también muy similares a los obtenidos durante la oxidación electroquímica de D4T7 (1.84×10^{-4} M) en presencia de un gran exceso de electrolito de fondo, Bu₄NPF₆ (Figura 4.19).

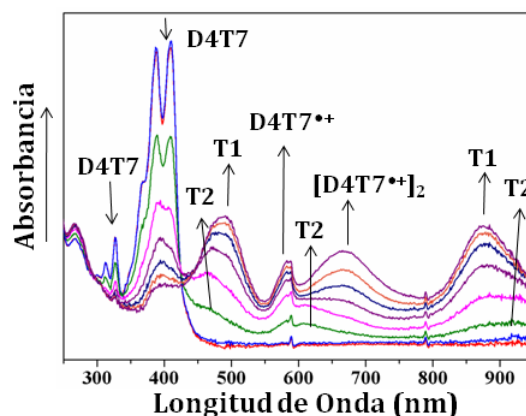


Figura 4.19.-Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de D4T7 en CH_2Cl_2 (1.84×10^{-4} M) durante la oxidación electroquímica haciendo uso de una celda OTTLE ($T^a = 25^\circ\text{C}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.3$ M Bu_4NPF_6).

En ambos casos, y desde el comienzo de la oxidación, se observan tanto la banda del π -dímero en torno a 680 nm, como las dos bandas correspondientes a la especie transitoria T1, a 490 y 876 nm, revirtiendo finalmente esta última especie oxidada hacia el π -dímero dicatión. La conversión de la especie transitoria T1 y del catión radical aislado en π -dímero dicatión se ve de nuevo favorecida por la presencia del gran exceso de electrolito de fondo.

En la Figura 4.20 se puede observar cómo la posterior reducción de las distintas especies oxidadas revierte hasta la práctica recuperación de la especie neutra D4T7 de partida. Se observa cómo, en primer lugar desaparecen las bandas correspondientes a las especies $\text{D4T7}^{\bullet+}$ y T1, seguidas de la desaparición de la especie $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2$. Los resultados electroquímicos UV-Vis-NIR fueron posteriormente confirmados mediante medidas de voltamperometría cíclica.

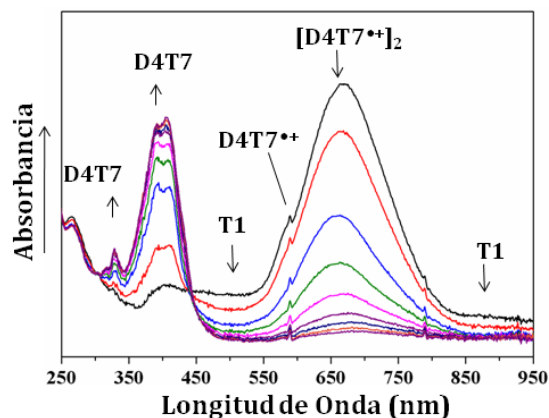


Figura 4.20.-Evolución del espectro UV-Vis-NIR durante la reducción gradual de $D4T7^{\bullet+}$, T1 y $[D4T7^{\bullet+}]_2$, haciendo uso de una celda OTTLE ($T^a = 25^\circ\text{C}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), hasta regenerar la mayor parte del $D4T7$ neutro de partida.

La Figura 4.21 muestra el voltamperograma cíclico registrado durante la reducción de las especies oxidadas de $D4T7$ a -20°C , empleando como electrolito de fondo $\text{Bu}_4\text{N}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}$ en CH_2Cl_2 , tras la previa oxidación química del $D4T7$ con TAPF_6 . En estas condiciones experimentales se observa un primer proceso de reducción monoelectrónica irreversible, a un potencial de -0.19 V ($E_{p,c} = -0.19 \text{ V vs Fc/Fc}^+$), correspondiente a la reducción de la especie transitoria T1, junto con un segundo proceso de reducción ($E_{p,c} = -0.63 \text{ V}$), asociado a la reducción del π -dímero dicatión, $[D4T7^{\bullet+}]_2$. Hay que resaltar en este sentido que, a altas concentraciones de $D4T7$ y baja temperatura, se evidencian dos especies oxidadas distintas: T1 y $[D4T7^{\bullet+}]_2$.

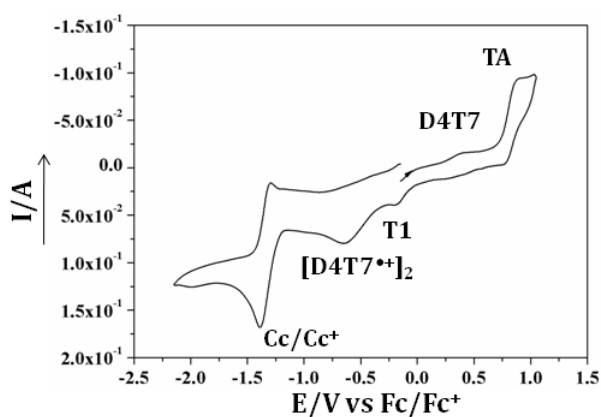


Figura 4.21.-Voltamperograma cíclico registrado tras la oxidación de $D4T7$ en $\text{Bu}_4\text{N}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ usando como oxidante químico TAPF_6 a -20°C , y posterior calentamiento a 0°C . El par redox TA/TA $^+$ se observa a $E_{1/2} = 0.82 \text{ V}$. Como estándar interno se usó el hexafluorofosfato de cobaltoceno ($E_{1/2} = -1.33 \text{ V vs Fc/Fc}^+$).

Como hemos evidenciado en esta sección, la π -dimerización de los cationes radicales de D4T7 a alta concentración y baja temperatura discurre a través de un intermedio de reacción que hemos denotado como T1, y que podría atribuirse a una diferente conformación (menos estable) del π -dímero dicación final. La estabilidad y naturaleza química de esta especie T1 será analizada en más detalle mediante cálculos DFT.

4.3.1.3. Formación de π -dímeros catión radical, $[D4T7]_2^{\bullet+}$

En experimentos espectroelectroquímicos y de oxidación química realizados a altas concentraciones de D4T7 y cuando nos encontramos en los primeros estadios de la oxidación electroquímica (ver Figuras 4.22 y 4.23, respectivamente), se observa la aparición de otras tres nuevas bandas en el espectro de absorción UV-Vis-NIR, a 470, 620 y 950 nm (junto con la presencia de una pequeña proporción de catión radical D4T7 $^{\bullet+}$ libre), incluso antes de que aparezcan tanto las bandas características del π -dímero dicación como de la especie intermedia T1.

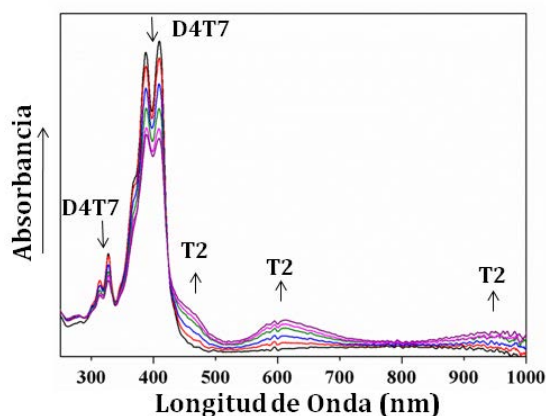


Figura 4.22.-Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR durante el inicio de la oxidación electroquímica de D4T7 en CH_2Cl_2 (1.84×10^{-4} M), haciendo uso de una celda OTTLE ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.3$ M Bu_4NPF_6).

Estas tres absorciones iniciales deben por tanto corresponder a la formación de una segunda especie intermedia que denotaremos como T2. Debemos resaltar también el hecho que la especie T2 revierte finalmente, junto con el catión radical libre, en π -dímero dicación. Esta observación justificaría el posterior aumento de intensidad de la banda a 681 nm a expensas de la disminución de las restantes bandas atribuidas al catión radical (582 y 1116 nm) y a la especie T2 (470, 620 y 950 nm).

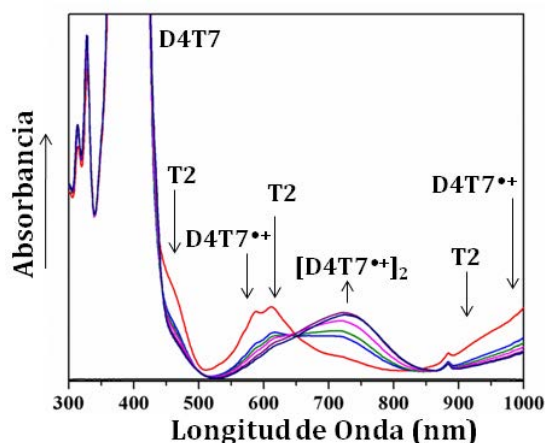


Figura 4.23.-Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR durante la oxidación monoelectrónica de D4T7 en CH_2Cl_2 ($\sim 2 \times 10^{-4}$ M) tras la adición de una pequeña cantidad de TASbCl_6 sólido.

El hecho de que la especie T2 se forme a altas concentraciones de D4T7 neutro y al inicio de la oxidación, sugiere que muy probablemente pudiese tratarse de un π -dímero catión radical formado a expensas de una molécula neutra de D4T7 y su respectivo catión radical. Y tras su posterior oxidación monoelectrónica, estos π -dímeros catión radical darían lugar a la formación de π -dímeros dicatiónicos.

4.3.1.4. Estudio DFT y TDDFT de π -dímeros catión radical y dicatiónicos

Con el fin de dilucidar la estructura y estabilidad relativa de las especies intermedias, T1 y T2, así como del π -dímero dicatión formado tras la oxidación monoelectrónica de D4T7, se realizaron cálculos teóricos DFT para diferentes configuraciones de π -dímero dicatión $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2$ y dímero catión radical $[\text{D4T7}]_2^{\bullet+}$.

Se estudiaron igualmente los efectos del disolvente (CH_2Cl_2) empleando i) tanto una descripción continua a nivel M06L/6-31G*, mediante el modelo PCM desarrollado por Tomasi y colaboradores;¹⁶ como ii) un modelo mixto discreto/continuo en el que el mencionado modelo PCM se aplicó a agregados tipo $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$ o $[\text{D4T7}]_2^{\bullet+}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$.

También tomamos en consideración tres posibles configuraciones espaciales relativas de los esqueletos π -conjugados de los dos cationes radicales (o bien del catión radical y de la molécula neutra, en el caso del π -

dímero catión radical): i) paralela o *syn* (aquella en la que cada átomo de azufre de uno de los monómeros se sitúa sobre el átomo de azufre equivalente del otro monómero), ii) antiparalela o *anti* (aquella en la que cada átomo de azufre de uno de los monómeros se sitúa en el lado opuesto del átomo de azufre equivalente del otro monómero) y iii) conformación en X (en la que el monómero superior se encuentra girado unos 60° respecto al monómero inferior). Cabe destacar que para la configuración en X se optimizaron diferentes ángulos de giro, siendo la configuración más estable final la presentada en esta memoria.

Además, las cadenas laterales n-decilos desempeñan un papel relevante en la estabilización de los distintos π -dímeros, como se deduce de los cálculos realizados sobre modelos con diferentes orientaciones espaciales relativas que pueden adoptar los ocho grupos laterales n-decilos con respecto al esqueleto de anillos de tiofeno fusionados. En la Figura 4.24 se muestran dos de estas posibles orientaciones espaciales.

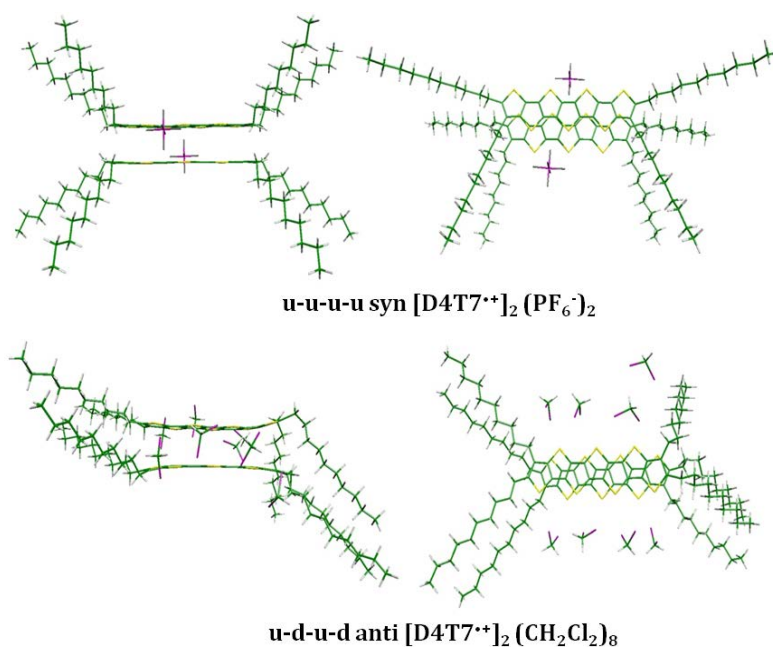


Figura 4.24.- Vista lateral (izquierda) y superior (derecha) de dos de las geometrías optimizadas a nivel M06L/6-31G* de los agregados: paralelo (*syn*) en configuración u-u-u-u $[D4T7^{\bullet+}]_2 (PF_6^-)_2$ y antiparalelo (*anti*) de $[D4T7^{\bullet+}]_2 (CH_2Cl_2)_8$ en configuración u-d-u-d. Los símbolos u (arriba) y d (hacia abajo) se refieren a la orientación relativa de los grupos n-decilos con respecto al esqueleto π -conjugado.

El análisis químico cuántico de las interacciones entre los grupos n-decilos en los π -dímeros a nivel M06L/6-31G* puso de manifiesto que la orientación espacial más estable era aquella en la que los cuatro n-decilos de cada unidad de D4T7 interaccionaban a corta distancia, debido a fuerzas de Van der Waals, con los cuatro n-decilos de la otra subunidad de D4T7, configuración denotada como u-d-u-d (ver Figura 4.25). Esta será, por tanto, la que tomaremos como base en todas las simulaciones químico cuánticas a las que haremos referencia a lo largo de esta sección.

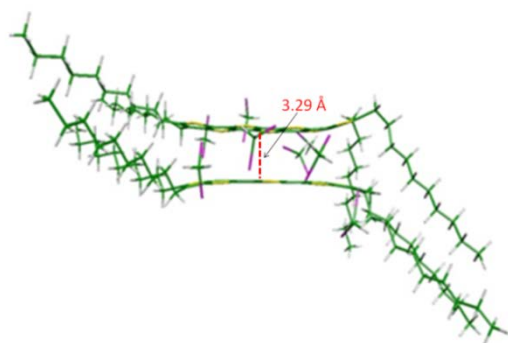


Figura 4.25.-Vista lateral de la geometría optimizada a nivel M06L/6-31G* del agregado anti $[D4T7^{\bullet+}]_2 (CH_2Cl_2)_8$ en su configuración más estable, u-d-u-d, junto con el valor de distancia mínima C...C de separación intermolecular.

La Tabla 4.5 resume las energías libre de formación de los distintos π -dímeros $[D4T7^{\bullet+}]_2$ y $[D4T7]_2^{\bullet+}$, tanto en configuración paralela (syn), como en antiparalela (anti) y en forma de X, ya sea como π -dímeros aislados (sin inclusión implícita de moléculas de disolvente), solvatados (en forma de agregados $(CH_2Cl_2)_8$), o en forma de pares iónicos (agregados $(PF_6^-)_2 (CH_2Cl_2)_4$). Como se muestra en dicha tabla, las configuraciones paralela y antiparalela son las más estables, tanto para los π -dímeros aislados como para los solvatados, y siendo este último más estable que el primero (10-12 Kcal/mol). Por otro lado, mientras que las configuraciones paralela y antiparalela son estables y prácticamente isoenergéticas, la configuración en forma de X, en la que el catión superior se encuentra girado unos 60° respecto al catión radical inferior, resulta ser inestable ($\Delta^\circ G_f = 4.1$ Kcal/mol). Esto se podría justificar en términos del escaso solapamiento entre orbitales SOMOs de ambos cationes radicales, frente a la completa superposición cofacial en las configuraciones paralela y antiparalela.

Tabla 4.5.-Valores de energías libre de formación ($\Delta^\circ G_f$) a 25°C de π -dímeros $[D4T7^{\bullet+}]_2$ en configuración paralela (syn), antiparalela (anti) y en forma X (tipo X) en diferentes condiciones: i) aislado, ii) en presencia de ocho moléculas de disolvente, $(CH_2Cl_2)_8$ y iii) en presencia de dos contraiones, $(PF_6^-)_2$. También se incluyen los valores de energía libre de formación (a 25°C) de π -dímeros catión radical, $[D4T7]_2^{\bullet+}$, en sus respectivas orientaciones paralela y antiparalela, en forma de agregados $(CH_2Cl_2)_8$. Todos estos cálculos químico cuánticos se llevaron a cabo en un entorno continuo de disolvente (PCM-diclorometano), a nivel M06L/6-31G*.

Conformación	r (Å) ^a	$\Delta^\circ G_f$ (kcal/mol)
u-d-u-d anti $[D4T7^{\bullet+}]_2$	3.26	-10.4
u-d-u-d syn $[D4T7^{\bullet+}]_2$	3.31	-9.1
d-d-d-d tipo X $[D4T7^{\bullet+}]_2$	3.38	+4.1
u-d-u-d anti $[D4T7^{\bullet+}]_2(CH_2Cl_2)_8$	3.26	-21.0
u-d-u-d syn $[D4T7^{\bullet+}]_2(CH_2Cl_2)_8$	3.30	-22.5
d-d-d-d tipo X $[D4T7^{\bullet+}]_2(CH_2Cl_2)_8$	3.38	-9.5
u-d-u-d anti $[D4T7^{\bullet+}]_2(PF_6^-)_2(CH_2Cl_2)_4$	3.25	-24.1
u-d-u-d syn $[D4T7^{\bullet+}]_2(PF_6^-)_2(CH_2Cl_2)_4$	3.25	-25.5
d-d-d-d tipo X $[D4T7^{\bullet+}]_2(PF_6^-)_2(CH_2Cl_2)_4$	3.38	-11.7
u-d-u-d anti $[D4T7]_2^{\bullet+}(CH_2Cl_2)_8$	3.30	-28.5
u-d-u-d syn $[D4T7]_2^{\bullet+}(CH_2Cl_2)_8$	3.35	-31.3
d-d-d-d tipo X $[D4T7]_2^{\bullet+}(CH_2Cl_2)_8$	3.40	-19.0

Con el objetivo de analizar el efecto que pueda suponer la presencia de contraiones PF_6^- en la formación de estos π -dímeros, también se calcularon las energías libre de formación de los agregados $[D4T7^{\bullet+}]_2(PF_6^-)_2(CH_2Cl_2)_4$, haciendo uso igualmente del modelo PCM (ver Tabla 4.5). Estos resultados teóricos vuelven a poner de manifiesto una vez más el carácter estabilizador de la presencia de aniones PF_6^- en la formación de los distintos π -dímeros.

Los π -dímeros catión radical, $[D4T7]_2^{\bullet+}$, también resultan ser estables ($\Delta^\circ G_f \sim -30$ Kcal/mol) tanto en configuración paralela como antiparalela (ver Tabla 4.5), llegando a presentar valores de energía libre de formación más negativos incluso que los correspondiente π -dímeros dicatiónicos $[D4T7^{\bullet+}]_2$ (aproximadamente unos 10 Kcal/mol más estable), aunque es bien conocida la existencia de una posible sobreestimación de la energía cuando se realizan cálculos DFT en sistemas de capa abierta (*open-shell*).²⁷

Para interpretar la evolución de los espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR desde el monómero catión radical hasta la formación del π -dímero dicatión pasando por las dos especies intermedias T1 y T2 también se realizaron cálculos teóricos TDDFT. En este caso recurrimos a un funcional de largo alcance (ω B97XD), debido a que el funcional M06L proporciona una descripción bastante razonable de los espectros electrónicos de cationes radicales aislados, pero no reproduce satisfactoriamente los espectros electrónicos de especies π -diméricas.²⁸

Como se puede observar en la Figura 4.26a, los cálculos predicen para el catión radical aislado D4T7 $^{\bullet+}$, dos transiciones electrónicas intensas, a 498 y 1013 nm, las cuales corresponden con las observadas experimentalmente a 582 y 1116 nm, respectivamente. Para el caso del agregado anti [D4T7 $^{\bullet+}$]₂(CH₂Cl₂)₈, los cálculos TDDFT predicen la existencia de una transición electrónica intensa alrededor de 800 nm, asociada a la transición (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO) y (HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO), registrada experimentalmente a unos 700 nm y que corresponde al π -dímero dicatión formado en la última etapa de la oxidación de D4T7. Para el π -dímero menos estable, [D4T7 $^{\bullet+}$]₂(CH₂Cl₂)₈ en forma de X, se obtienen dos transiciones electrónicas adicionales, a 497 y 976 nm (ver Figura 4.26b); que corresponden con las observadas experimentalmente a 490 y 876 nm, asociadas a la formación de la especie transitoria T1. Por último, para el dímero catión radical, [D4T7]₂ $^{\bullet+}$ (CH₂Cl₂)₈, los cálculos predicen tres transiciones electrónicas, a 394, 574 y 984 nm, que tal y como se puede observar en la Figura 4.26b, están en buena concordancia con las tres bandas de absorción experimentales (470, 620 y 950 nm) atribuidas a la formación de la especie intermedia T2.

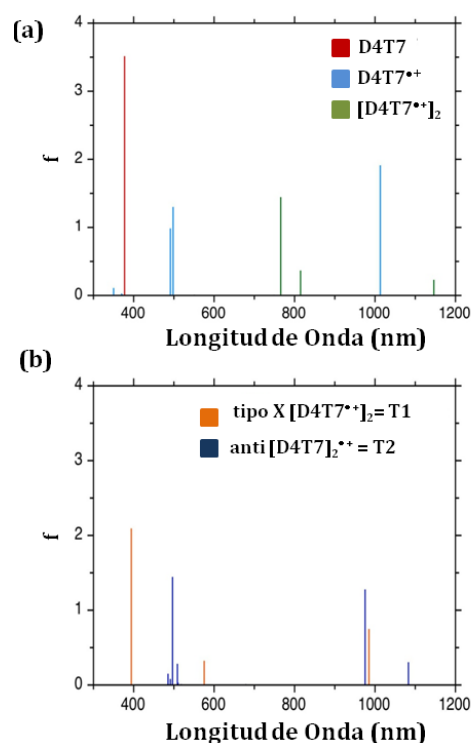


Figura 4.26.- Energías de transiciones electrónicas verticales teóricas, a nivel ω B97XD, para D4T7 neutro, D4T7•+ catión radical y para el π -dímero [D4T7•+]2 en configuración antiparalela (a) y π -dímero dicatión [D4T7•+]2 en forma X y π -dímero catión radical anti [D4T7]2•+ como modelos de las especies transitorias T1 y T2, respectivamente (b).

Por tanto, cabe concluir que los cálculos TDDFT predicen con bastante buena aproximación las transiciones ópticas de las distintas especies oxidadas formadas durante la oxidación monoelectrónica de D4T7. Además estos resultados confirman la asignación de la especie intermedia T1 a la configuración menos estable de π -dímero dicatiónico (configuración en forma de X) y T2 a la de π -dímero catión radical, [D4T7]2•+.

4.3.2. Especies oxidadas en pentatienoacenos

En esta sección, llevaremos a cabo el estudio de especies oxidadas de tres pentatienoacenos con las posiciones α -terminales sustituidas con grupos triisopropilsililos, octilos y dodecilos, referenciados como TIPS-T5-TIPS, C₈-T5-C₈ y C₁₂-T5-C₁₂, respectivamente (Figura 4.27). En concreto, analizaremos el papel de estos tres sustituyentes sobre las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de estos pentatienoacenos, así como el efecto que pueda ejercer la naturaleza química de distintos oxidantes químicos (FeCl₃, TAPF₆, TASbCl₆ y Et₃OSbCl₆ en CH₂Cl₂) sobre la formación de π -dímeros dicatiónicos.

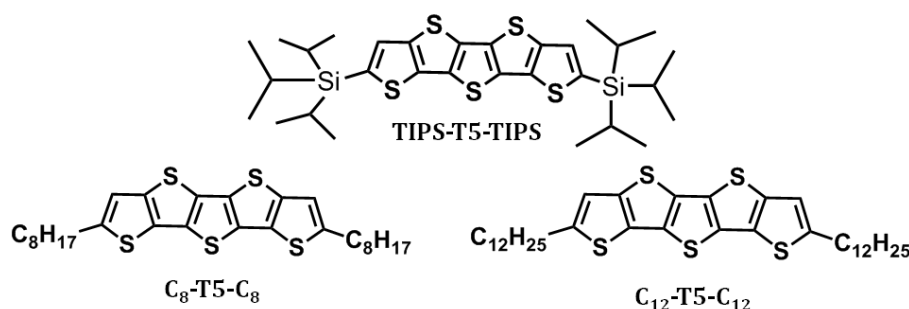


Figura 4.27.- Estructuras químicas de TIPS-T5-TIPS, C₈-T5-C₈ y C₁₂-T5-C₁₂.

4.3.2.1. Formación de π -dímeros dicatiónicos, [C₈-T5-C₈^{•+}]₂ y [C₁₂-T5-C₁₂^{•+}]₂. Evidencias experimentales

En la Figura 4.28 se muestra la evolución de los espectros de absorción UV-Vis-NIR durante el proceso de oxidación monoelectrónica del TIPS-T5-TIPS, a temperatura ambiente, en CH₂Cl₂, y usando como agente oxidante TAPF₆. Los dos picos *subgap* bien resueltos, a 507 y 832 nm, y con sendas componentes vibrónicas a 467 y 750 nm, son debidos al catión radical aislado. Cabe atribuir la completa ausencia de cualquier evidencia asociada a la π -dimerización en este pentatienoaceno al significativo impedimento estérico asociado a la presencia de los grupos triisopropilsililos.

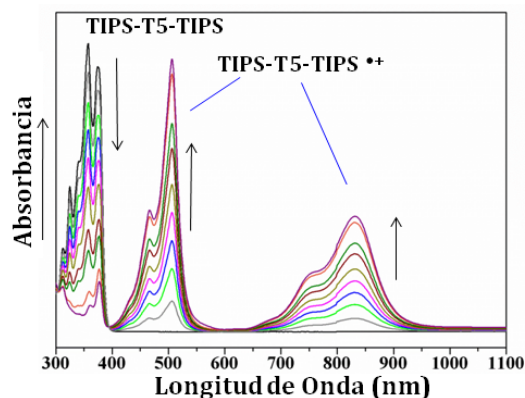


Figura 4.28.- Espectros de absorción UV-Vis-NIR característicos del catión radical aislado de TIPS-T5-TIPS, obtenidos durante la oxidación química con TAPF₆ en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente.

Investigamos a continuación la posible π -dimerización de las especies oxidadas monoelectrónicas de C₈-T5-C₈ y C₁₂-T5-C₁₂, así como el efecto que pudiese ejercer la distinta naturaleza de los agentes químicos oxidantes que hemos usado sobre la posible formación de π -dímeros dicatiónicos. Las Figuras 4.29 y 4.30 muestran la evolución de los espectros de absorción UV-Vis-NIR de C₈-T5-C₈ y C₁₂-T5-C₁₂ durante su oxidación estequiométrica *in situ*.

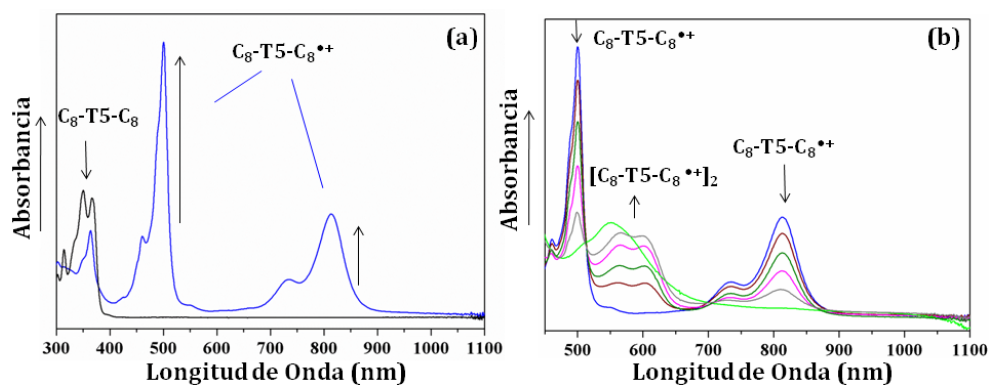


Figura 4.29.- Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de C₈-T5-C₈ en CH₂Cl₂ durante la oxidación monoelectrónica usando como oxidante químico FeCl₃ en CH₂Cl₂.

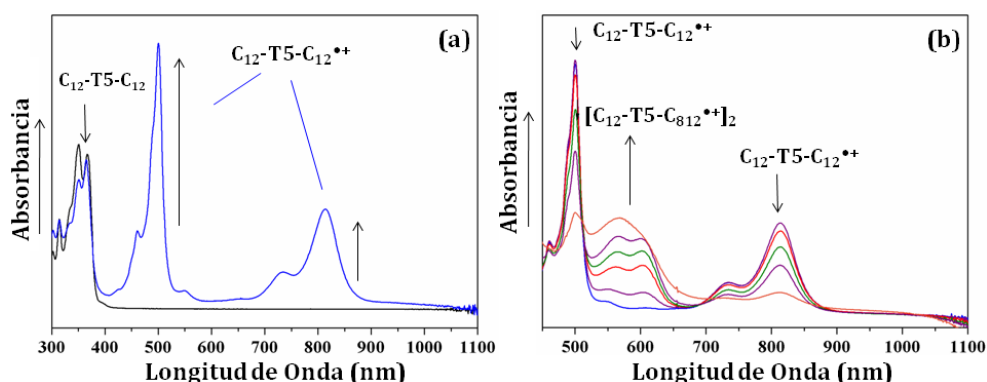


Figura 4.30.- Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de C_{12} -T5- C_{12} en CH_2Cl_2 durante la oxidación monoelectrónica usando como oxidante químico $FeCl_3$ en CH_2Cl_2 .

En ambos casos se observa un primer proceso de oxidación monoelectrónica caracterizado por la aparición de dos transiciones electrónicas a 500 y 814 nm, con sendas componentes vibrónicas a 461 y 733 nm (ver Figuras 4.29a y 4.30a). Estas transiciones electrónicas *subgap* corresponden en ambos casos a la formación de los respectivos cationes radicales: C_8 -T5- $C_8^{•+}$ y C_{12} -T5- $C_{12}^{•+}$. La evolución del espectro UV-Vis-NIR desde el compuesto neutro al catión radical aislado muestra un claro punto isobéstico a 377 nm, indicativo de un equilibrio termodinámico entre dos especies redox estables.

La consiguiente adición de mayor cantidad de $FeCl_3$ conlleva la aparición de una tercera transición electrónica, asignada a la formación de la especie π -dimérica, a expensas de la progresiva pérdida de intensidad de las dos absorciones *subgap* correspondientes al catión radical aislado. Como puede observarse tanto en la Figura 4.29b como en la 4.30b, la banda UV-Vis-NIR correspondiente al π -dímero dicatiónico aparece a longitudes de onda intermedias entre las dos bandas *subgap* propias del catión radical. En este caso además, donde hemos usado como oxidante químico $FeCl_3$, la banda asignable al π -dímero muestra dos picos bien resueltos, a 567 y 602 nm.

Un comportamiento espectroscópico análogo al descrito tiene lugar cuando usamos como agente oxidante el Et_3OSbCl_6 , en CH_2Cl_2 . Como se observa en las Figuras 4.31 y 4.32, durante el proceso de oxidación monoelectrónica de C_8 -T5- C_8 y C_{12} -T5- C_{12} usando como oxidante químico Et_3OSbCl_6 , la banda perteneciente a la especie neutra, entorno a los 366 nm, se debilita progresivamente al tiempo que surgen dos nuevas bandas, correspondientes a la especie catión radical aislado, a 500 y 814 nm, y con

componentes vibrónicas a 461 y 733 nm. La posterior adición de mayor cantidad de $\text{Et}_3\text{OSbCl}_6$ da lugar a la aparición de una banda doblemente estructurada, con sendos picos a 567 y 602 nm, junto con otra bastante menos intensa a unos 950 nm; bandas ambas correspondiente al π -dímero dicatión. Al igual que en el caso anterior (cuando usamos como oxidante químico FeCl_3), el π -dímero se caracteriza fundamentalmente por la aparición de una doble banda, bien resuelta, a longitudes de onda intermedias entre los tránsitos *subgap* correspondientes al catión radical aislado.

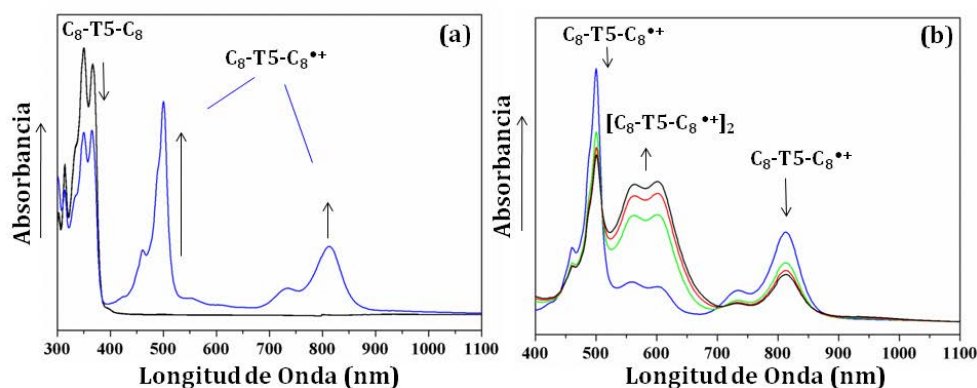


Figura 4.31.- Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de $\text{C}_8\text{-T5-C}_8$, en CH_2Cl_2 , usando como oxidante $\text{Et}_3\text{OSbCl}_6$.

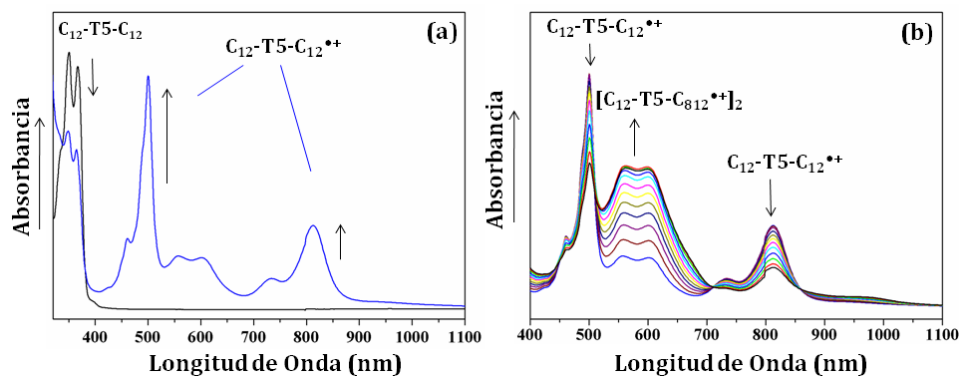


Figura 4.32.- Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de $\text{C}_{12}\text{-T5-C}_{12}$, en CH_2Cl_2 , usando como oxidante $\text{Et}_3\text{OSbCl}_6$.

Por contra, durante la oxidación de ambos pentatienoacenos con sales de tiantreno (TAPF_6 y TASbCl_6), en CH_2Cl_2 , observamos que las bandas correspondientes al catión radical aislado disminuyen progresivamente de intensidad para dar lugar a una única absorción correspondiente al π -dímero dicatiónico, en torno a los 560 nm, en lugar de la banda doblemente estructurada que observábamos al oxidar con FeCl_3 y con $\text{Et}_3\text{OSbCl}_6$ (ver Figuras 4.33 y 4.34).

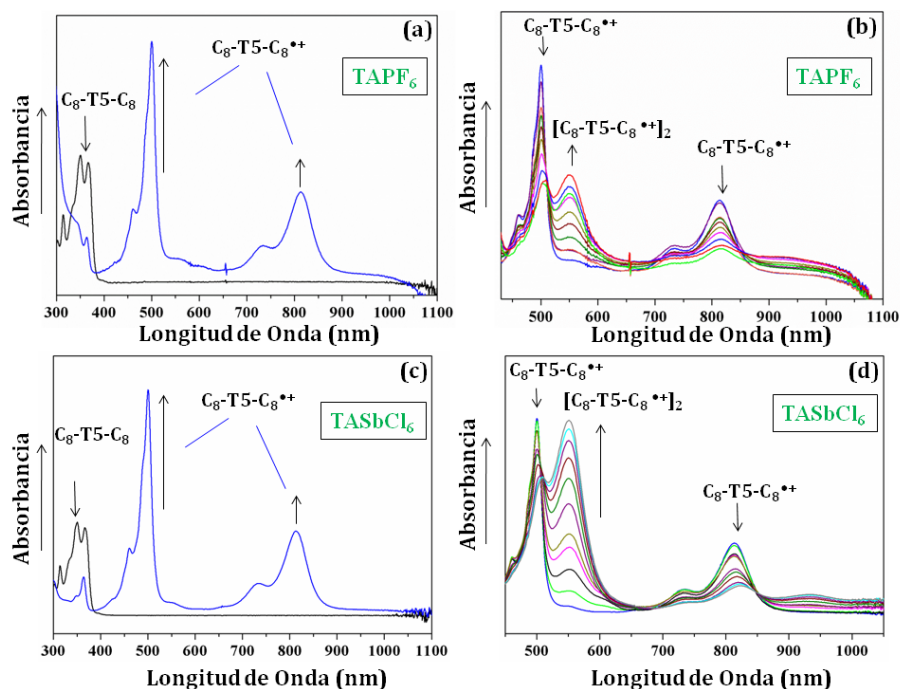


Figura 4.33.- Evolución del espectro de absorción electrónico UV-Vis-NIR de $\text{C}_8\text{-T5-C}_8$, en CH_2Cl_2 , durante la oxidación monoelectrónica usando como oxidante TAPF_6 (a y b) y TASbCl_6 (c y d).

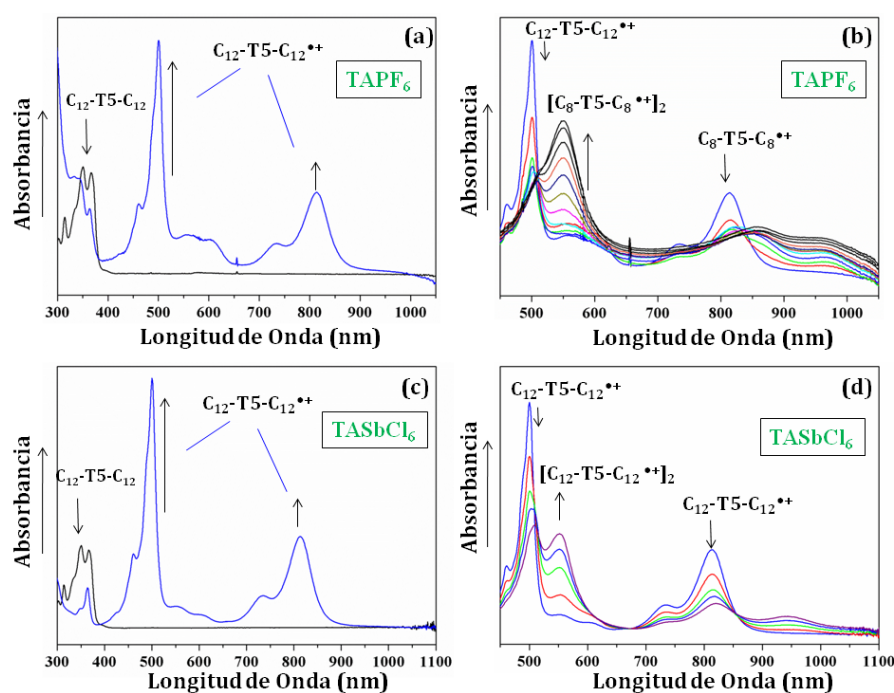


Figura 4.34.- Evolución del espectro de absorción electrónico UV-Vis-NIR de C_{12} -T5- C_{12} , en CH_2Cl_2 , durante la oxidación monoelectrónica usando como oxidante $TAPF_6$ (a y b) y $TASbCl_6$ (c y d).

Como ponen de manifiesto los espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR registrados *in situ*, durante la oxidación monoelectrónica de estos dos pentatienoacenos, los cambios espectrales en C_8 -T5- C_8 son completamente concordantes con los obtenidos para C_{12} -T5- C_{12} con cada uno de los oxidantes químicos. La sustitución de las posiciones α -terminales con cadenas alquílicas (octilos o dodecilos) además de aumentar la solubilidad de estos oligotiofenos fusionados, favorece notablemente la π -dimerización de cationes radicales, lo cual resulta de enorme relevancia en relación a las propiedades de transporte de carga de estos heteroacenos en forma de láminas delgadas o *thin films*.

4.3.2.2. Estudio DFT y TDDFT de π -dímeros dicatiónicos $[C_8^+-T5-C_8^+]_2$

Los resultados obtenidos en el apartado anterior también han puesto de manifiesto la gran influencia que ejerce la naturaleza química del agente oxidante en la formación de π -dímeros dicatiónicos. En este sentido, para obtener mayor información acerca de la formación de π -dímeros, $[C_8^+-T5-C_8^+]_2$ y $[C_{12}^+-T5-C_{12}^+]_2$, se han realizado cálculos químico cuánticos DFT a nivel M06L/6-31G*.

Se optimizaron dos posibles configuraciones espaciales del π -dímero dicación $[C_8-T5-C_8^{++}]_2$: paralela (syn) y antiparalela (anti), asumiendo además tres posibles orientaciones relativas de los cuatro grupos octilos enlazados a las posiciones α -terminales de cada catión radical. En total, fueron seis las posibles estructuras de $[C_8-T5-C_8^{++}]_2$ optimizadas a nivel M06L/6-31G* (ver Figura 4.35 y 4.36), con inclusión explícita además, en todos los casos, de cuatro moléculas de CH_2Cl_2 al objeto de modelizar de alguna forma los posibles efectos del disolvente.

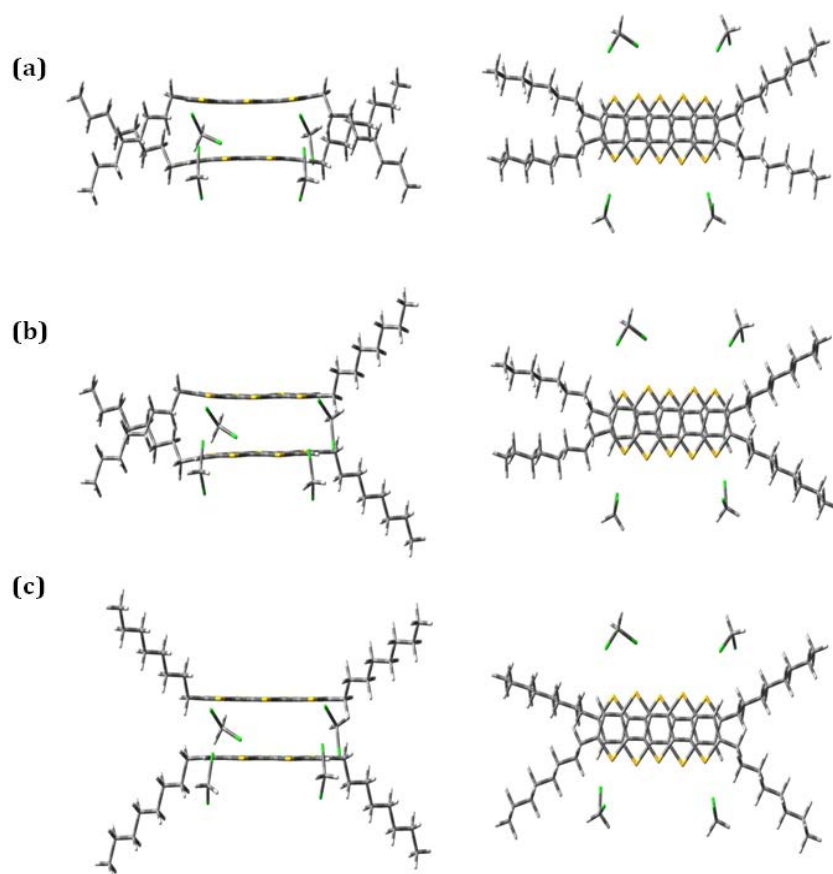


Figura 4.35.-Vista lateral (izquierda) y superior (derecha) de las geometrías optimizadas a nivel M06L/6-31G* de los agregados anti $[C_8-T5-C_8^{++}]_2 (CH_2Cl_2)_4$ en sus conformaciones d-d-d-d (a), d-u-d-u (b), y u-u-u-u (c).

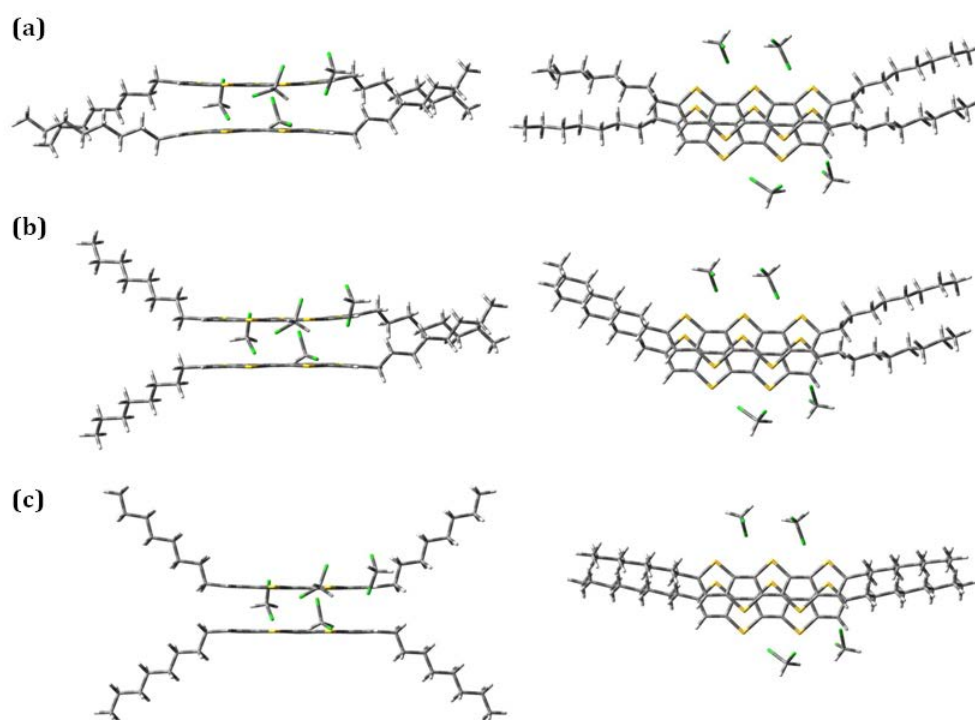


Figura 4.36.- Vista lateral (izquierda) y superior (derecha) de las geometrías optimizadas a nivel M06L/6-31G* de los agregados $\text{syn } [\text{C}_8\text{-T5-C}_8^{\bullet\bullet}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ en sus conformaciones d-d-d-d (a), d-u-d-u (b), y u-u-u-u (c).

La Tabla 4.6 resume las energías de interacción de las estructuras optimizadas más significativas de $[\text{C}_8\text{-T5-C}_8^{\bullet\bullet}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ junto con las distancias mínimas C...C de separación intermolecular entre los esqueletos π -conjugados de los dos cationes radicales constituyentes. Estos resultados ponen de manifiesto que las configuraciones antiparalelas resultan ser algo más estables que las correspondientes paralelas (4-6 Kcal mol⁻¹ más estable), siendo la configuración más estable de entre todas las posibles, aquella que presenta la menor distancia intermolecular (3.23 Å) y $E_{\text{int}} = -13.1$ Kcal mol⁻¹, conformación denotada como d-d-d-d anti $[\text{C}_8\text{-T5-C}_8^{\bullet\bullet}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$. Seguida de la conformación denotada como d-d-d-d syn $[\text{C}_8\text{-T5-C}_8^{\bullet\bullet}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$, con un valor de $E_{\text{int}} = -12.3$ Kcal mol⁻¹ y $r = 3.25$ Å.

Tabla 4.6.-Distancias C...C mínimas y energía de interacción de las configuraciones antiparalelas (anti) y paralelas (syn) del dímero [C₈-T5-C₈**]₂ además de la optimización de geometría a nivel M06L/6-31G*. Las energías de [C₈-T5-C₈**]₂(CH₂Cl₂)₄ fueron calculadas a partir de la disociación de cada π -dímero dicatiónico en dos cationes radicales [C₈-T5-C₈**](CH₂Cl₂)₂ independientes. Los símbolos u (arriba) y d (hacia abajo) se refieren a la orientación relativa de los grupos n-octilos con respecto al plano del esqueleto π -conjugado.

Conformación del dímero dicatión	r/Å	E _{int} /Kcal mol ⁻¹
d-d-d-d anti [C ₈ -T5-C ₈ **] ₂ (CH ₂ Cl ₂) ₄	3.23	-13.1
d-u-d-u anti [C ₈ -T5-C ₈ **] ₂ (CH ₂ Cl ₂) ₄	3.25	-8.6
u-u-u-u anti [C ₈ -T5-C ₈ **] ₂ (CH ₂ Cl ₂) ₄	3.28	-2.4
d-d-d-d syn [C ₈ -T5-C ₈ **] ₂ (CH ₂ Cl ₂) ₄	3.25	-12.3
d-u-d-u syn [C ₈ -T5-C ₈ **] ₂ (CH ₂ Cl ₂) ₄	3.27	-4.7
u-u-u-u syn [C ₈ -T5-C ₈ **] ₂ (CH ₂ Cl ₂) ₄	3.30	-1.3

Se optimizaron igualmente las geometrías de los agregados [TIPS-T5-TIPS**]₂, con el fin de dilucidar si sería factible la π -dimerización de los cationes radicales del TIPS-T5-TIPS, a pesar de que no hemos evidenciado su formación a temperatura ambiente y al notable impedimento estérico que supone la sustitución de las posiciones α -terminales de este pentatienoaceno con los voluminosos grupos triisopropilsilil. En este caso se observó un único mínimo, muy lábil, en la configuración antiparalela, con una energía de interacción de tan sólo -2.8 Kcal/mol y una distancia intermolecular de 3.29 Å. Se estudió además el efecto que pudiera ejercer en la eventual formación de estos π -dímeros la presencia del disolvente (CH₂Cl₂), empleando tanto el modelo continuo (PCM), a nivel M06L/6-31G*, como el modelo mixto (discreto/continuo); así como la inclusión de sendos contraiones (PF₆⁻), haciendo uso también del modelo PCM, (ver Tabla 4.7).

Tabla 4.7.-Valores de energía libre de formación (a 25°C) y de distancia de separación intermolecular de d-d-d-d $[C_8-T5-C_8^{**}]_2$ en las configuraciones antiparalelas (anti) y paralelas (syn) en las siguientes condiciones de cálculo: i) aislado, ii) en presencia de cuatro moléculas de disolvente, $(CH_2Cl_2)_4$ y iii) en presencia de dos contraiones, $(PF_6^-)_2$. Todos los cálculos se llevaron a cabo en un entorno continuo de disolvente (PCM-diclorometano) a nivel M06L/6-31G*. Los valores de energía libre de formación (a 25°C) de $[TIPS-T5-TIPS^{**}]_2$ en su configuración antiparalela se obtuvieron en cada caso en las mismas condiciones que para el $[C_8-T5-C_8^{**}]_2$.

Conformación	r/Å	$\Delta^\circ G_f$ (kcal/mol)
d-d-d-d anti $[C_8-T5-C_8^{**}]_2$	3.23	-4.3
d-d-d-d syn $[C_8-T5-C_8^{**}]_2^+$	3.26	4.7
anti $[TIPS-T5-TIPS^{**}]_2$	3.30	3.6
d-d-d-d anti $[C_8-T5-C_8^{**}]_2^+(CH_2Cl_2)_4$	3.23	-6.1
d-d-d-d syn $[C_8-T5-C_8^{**}]_2(CH_2Cl_2)_4$	3.25	-1.8
anti $[TIPS-T5-TIPS^{**}]_2(CH_2Cl_2)_4$	3.29	1.6
d-d-d-d anti $[C_8-T5-C_8^{**}]_2^+(PF_6^-)$	3.18	-13.6
d-d-d-d syn $[C_8-T5-C_8^{**}]_2(PF_6^-)$	3.27	-8.5
anti $[TIPS-T5-TIPS^{**}]_2(PF_6^-)$	3.26	-5.6
d-d-d-d anti $[C_8-T5-C_8^{**}]_2(PF_6^-)_2$	3.16	-18.2
d-d-d-d syn $[C_8-T5-C_8^{**}]_2(PF_6^-)_2$	3.23	-14.6
anti $[TIPS-T5-TIPS^{**}]_2(PF_6^-)_2$	3.25	-12.1

Con el propósito de modelizar una disolución de CH_2Cl_2 con diferentes concentraciones de aniones PF_6^- , se optimizaron los siguientes agregados: $[C_8-T5-C_8^{**}]_2(PF_6^-)$ y $[C_8-T5-C_8^{**}]_2(PF_6^-)_2$, en un entorno continuo de disolvente, haciendo uso del modelo PCM. El primero simularía el efecto del contraión a bajas concentraciones de PF_6^- , mientras que el segundo agregado sería el relevante a altas concentraciones de PF_6^- . En términos de energía libre de formación, observamos que la adición de un único contraión estabiliza el π -dímero dicatiónico unas 7 Kcal/mol respecto al correspondiente π -dímero solvatado. Mientras que la presencia del segundo contraión PF_6^- comportaría una estabilización adicional entorno a las 5 Kcal/mol.

También se realizaron cálculos de optimización de geometría para $[TIPS-T5-TIPS^{**}]_2$ en su configuración antiparalela, en las mismas condiciones descritas anteriormente para $[C_8-T5-C_8^{**}]_2$ (es decir, usando el modelo de solvatación continuo y mixto; y en presencia de uno o dos contraiones PF_6^- ,

haciendo uso en este último caso del modelo de solvatación continua). Estos resultados teóricos evidenciaron, por un lado, la inestabilidad del π -dímero [TIPS-T5-TIPS $\bullet^+$]₂ en presencia únicamente de disolvente (empleando tanto el modelo de solvatación continua como el mixto); en tanto que la π -dimerización sí que se vería favorecida en presencia de uno o dos aniones PF₆⁻, con valores de energía de formación de -5.6 y -12.1 Kcal/mol, respectivamente. De lo que cabría deducir que el catión radical del TIPS-T5-TIPS podría π -dimerizar a baja temperatura, y en particular en presencia de una alta concentración de electrolito de fondo. A pesar de que experimentos espectroquímicos UV-Vis-NIR que hemos llevado a cabo a baja temperatura hayan resultado del todo infructuosos.

A continuación se van a evaluar las propiedades ópticas del π -dímero [C₈-T5-C₈ $\bullet^+$]₂ para cada una de las configuraciones optimizadas anti y syn más estables (ver Tabla 4.7). Estos cálculos TDDFT se llevaron a cabo mediante el funcional de largo alcance ω B97XD, usando el modelo de solvatación continua. Como se observa en la Figura 4.37 los cálculos ω B97XD/6-31G* reproducen satisfactoriamente los resultados obtenidos experimentalmente: la banda a menor longitud de onda (500 nm) se asigna a la transición calculada a 600 nm (originada por las transiciones (HOMO-1→LUMO)+(HOMO-2→LUMO)), mientras que la absorción a 814 nm se asocia a la transición calculada a 953 nm para la configuración antiparalela y a 1237 nm para la configuración paralela (transición debida principalmente a la excitación monoelectrónica HOMO→LUMO).

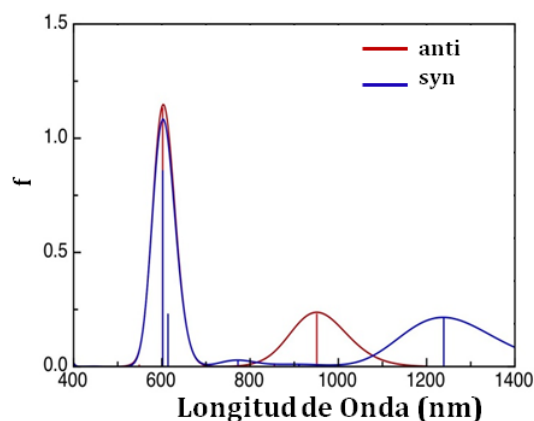


Figura 4.37.- Espectros teóricos de absorción óptica de $[C_8-T5-C_8^{**}]_2 (CH_2Cl_2)_4$ en las configuraciones syn y anti, calculados a nivel TDDFT/ $\omega B97XD/6-31G^*$ a partir de las geometrías optimizadas a nivel M06L/ $6-31G^*$.

Los espectros teóricos de absorción UV-Vis-NIR, calculados previamente para el π -dímero $[C_8-T5-C_8^{**}]_2$ en configuración paralela y antiparalela y en presencia de cuatro moléculas discretas de disolvente, también se compararon con los calculados para los correspondientes agregados $[C_8-T5-C_8^{**}]_2(PF_6^-)_2$ (Figura 4.38).

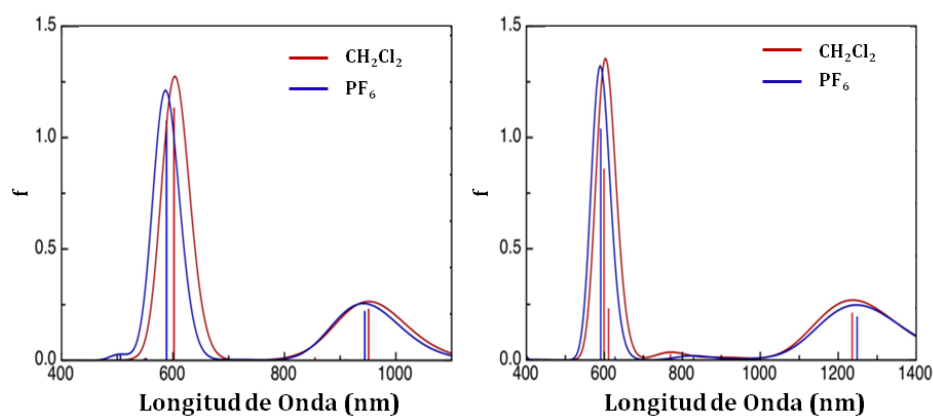


Figura 4.38.- Espectros teóricos de absorción óptica de $[C_8-T5-C_8^{**}]_2 (CH_2Cl_2)_4$ y $[C_8-T5-C_8^{**}]_2 (PF_6^-)_2$ en las configuraciones anti (izquierda) y syn (derecha), obtenidos a nivel TDDFT/ $\omega B97XD/6-31G^*$, a partir de las geometrías previamente optimizadas a nivel M06L/ $6-31G^*$.

En presencia de aniones PF_6^- , los espectros teóricos de absorción de los π -dímeros mostrarían el tránsito óptico a mayor energía a 587 nm (en configuración antiparalela) y a 589 nm (en configuración paralela). Es decir, desplazados hipsocrómicamente unos 10 y 15 nm, respectivamente, con

respecto a los π -dímeros dicatiónicos estabilizados únicamente mediante moléculas de disolvente. En cambio, el tránsito óptico en torno a los 950 nm (o 1237 nm) permanecería prácticamente inalterado.

Los cálculos TDDFT a nivel ω B97XD/6-31G* también reproducen satisfactoriamente las transiciones electrónicas *subgap* asociadas al catión radical aislado. En la Figura 4.39 se compara el espectro electrónico teórico del catión radical $[\text{C}_8\text{-T5-C}_8^{++}] (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ con el correspondiente espectro electrónico teórico del π -dímero anti $[\text{C}_8\text{-T5-C}_8^{++}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$, al mismo nivel de teoría. Según estos cálculos, la banda UV-Vis-NIR más intensa, asociada al catión radical aislado y medida a unos 500 nm, correspondería a la transición monoeléctronica calculada a 443 nm (asociada a la transición HOMO $\rightarrow$ SOMO). En tanto que la segunda banda *subgap* experimental a 814 nm sería asignable al tránsito monoeléctronico a 727nm (SOMO $\rightarrow$ LUMO).

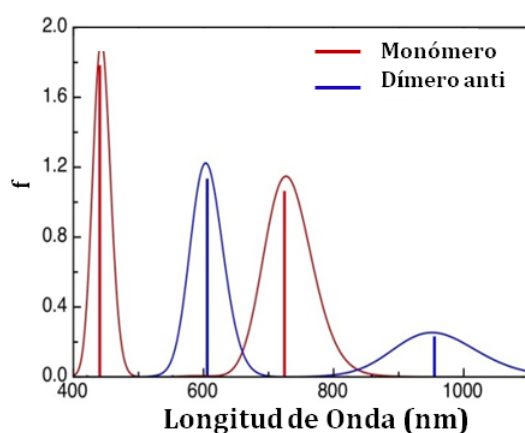


Figura 4.39.- Espectros teóricos de absorción óptica de $[\text{C}_8\text{-T5-C}_8^{++}] (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ y anti $[\text{C}_8\text{-T5-C}_8^{++}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ obtenidos a nivel TDDFT/ ω B97XD/6-31G*, a partir de las geometrías previamente optimizadas a nivel M06L/6-31G*.

Para finalizar este estudio teórico, se calcularon también los espectros de absorción óptica tanto para el catión radical $[\text{TIPS-T5-TIPS}^{++}] (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$, como para el π -dímero, anti $[\text{TIPS-T5-TIPS}^{++}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$. Como puede observarse en la Figura 4.40, los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos para $\text{C}_8\text{-T5-C}_8$. Los cálculos ω B97XD/6-31G* predicen la aparición de dos absorciones ópticas correspondientes al π -dímero, una a menor energía (1490 nm) asociada a la transición HOMO $\rightarrow$ LUMO; en tanto que la banda calculada a 688 nm se asocia a las transiciones (HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO) y (HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO). No obstante lo cual, no hemos encontrado evidencia experimental alguna, en

los experimentos espectroquímicos y espectroelectroquímicos realizados a temperatura ambiente, equiparable a estos tránsitos teóricos. De lo que cabría concluir que el π -dímero dicatiónico del TIPS-T5-TIPS resulta ser excesivamente lábil, como para que se formasen π -dímeros estables a temperatura ambiente, en un disolvente poco polar, como es el CH_2Cl_2 .

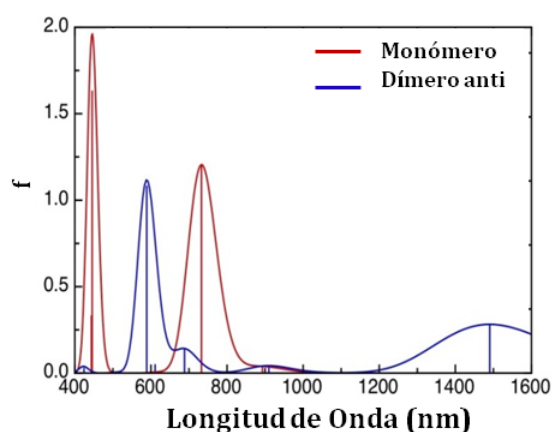


Figura 4.40.- Espectros teóricos de absorción UV-Vis-NIR de $[\text{TIPS-T5-TIPS}^{+}] (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ y $\text{anti}[\text{TIPS-T5-TIPS}^{+}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$, obtenidos a nivel TDDFT/ $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G}^*$, a partir de geometrías previamente optimizadas a nivel M06L/ $6\text{-}31\text{G}^*$.

4.3.3. Especies oxidadas en tetratienoacenos

A lo largo de esta sección analizaremos si oligotienoacenos de cadena corta, sustituidos con diferentes grupos solubilizantes en las posiciones α y/o β terminales, tienden o no a formar π -dímeros dicatiónicos estables, a temperatura ambiente, al igual que los oligotienoacenos de cinco y siete anillos fusionados.²⁸⁻²⁹ En este sentido, la compañía norteamericana Corning Incorporated nos proporcionó tres tetratienoacenos con las posiciones β -terminales sustituidas con cadenas $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ y distintos anillos aromáticos enlazados en las posiciones α -terminales: fenilo (Ph2-T4), tiofenilo (Th2-T4) y metiltiofenilo (MeTh2-T4) (ver Figura 4.41). Estos sistemas serán comparados con un cuarto tetratienoaceno α -sustituido con grupos triisopropilsililos (TIPS) suministrado por el Prof. Shigehiro Yamaguchi de la Universidad de Nagoya (Japón) (ver Figura 4.41).

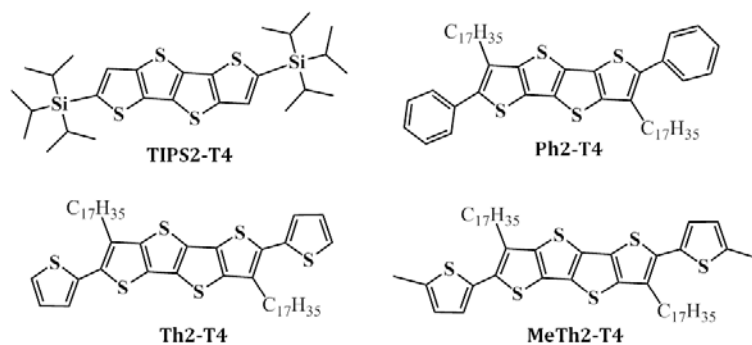


Figura 4.41.- Estructuras químicas de TIPS2-T4, Ph2-T4, Th2-T4 y MeTh2-T4.

4.3.3.1. Propiedades ópticas de tetratienoacenos en estado neutro

En la Figura 4.42 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de los cuatro tetratienoacenos a estudio, en disolución de CH_2Cl_2 y a temperatura ambiente.

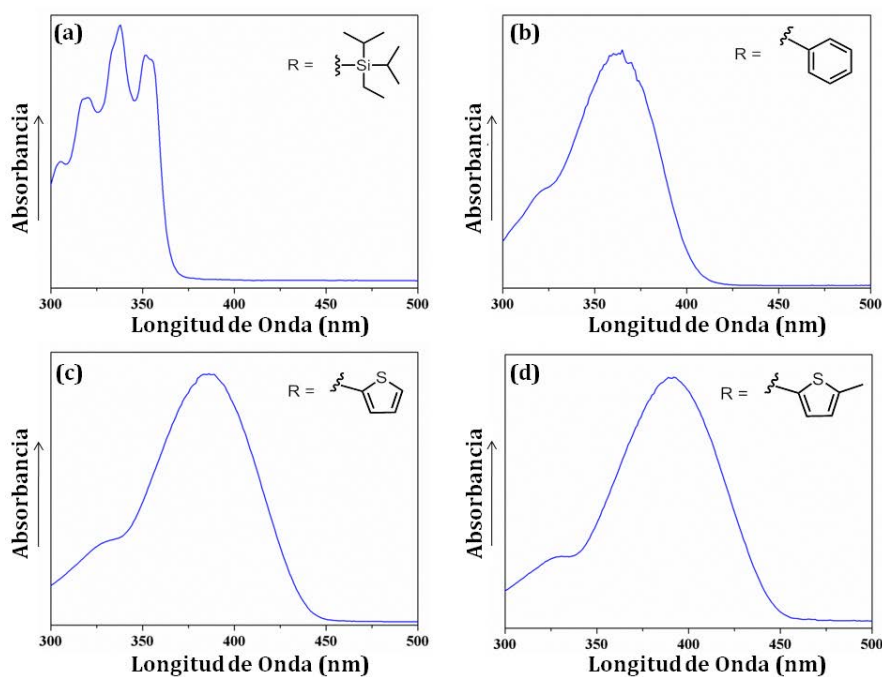


Figura 4.42.- Espectros electrónicos de absorción UV-Vis de TIPS2-T4, Ph2-T4, Th2-T4 y MeTh2-T4 ($R = \alpha$ -sustituyentes) en CH_2Cl_2 y a temperatura ambiente. La banda de absorción que se muestra se debe a la transición (π - π^*) HOMO→LUMO. Las topologías y energías de los OM frontera de los cuatro compuestos se muestran en la figura 4.43.

Todos ellos presentan una banda de absorción intensa entre 300-400 nm. A diferencia del resto, el compuesto TIPS2-T4 presenta una estructura vibrónica parcialmente resuelta a temperatura ambiente, debido a la rigidez del esqueleto tetratienoacénico. En cambio, las bandas de absorción electrónica observadas para Ph2-T4, Th2-T4 y MeTh2-T4 son anchas y desestructuradas debido a la libertad rotacional de los distintos anillos aromáticos (fenilo, tiofeno y metiltiofeno) enlazados a las posiciones α -terminales del tetratienoaceno central.

Para comprender con mayor detalle la naturaleza de las absorciones electrónicas observadas experimentalmente, se realizaron cálculos químico cuánticos haciendo uso de la aproximación DFT dependiente del tiempo (TDDFT). Estos cálculos TDDFT predicen, para los cuatro tetratienoacenos, la presencia de una transición electrónica intensa en la región del UV cercano (ver Tabla 4.8). Dicha transición óptica queda descrita principalmente por la excitación monoelectrónica vertical HOMO→LUMO. En la Tabla 4.8 se recogen además, los valores experimentales de absorptividad molar ($\epsilon_{\max}$) de cada tetratienoaceno y las correspondientes fuerzas de oscilador (f) para cada tránsito electrónico.

Tabla 4.8.- Máximos de absorción UV-Vis experimentales y excitaciones monoelectrónicas verticales (TDDFT/M06L/6-31G*) más intensas de los cuatro tetratienoacenos bajo estudio (las cadenas de n-heptadecilos se han sustituido por n-decilos). También se presentan las fuerzas de oscilador (f) para cada excitación monoelectrónica vertical y los valores experimentales de absorptividad molar de cada tetratienoaceno, $\epsilon_{\max}$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Compuesto	$\lambda_{\text{exp}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{teórico}}(\text{nm})$
TIPS2-T4	351	40300	355 ($f = 1.10$)
Ph2-T4	360	46750	415 ($f = 1.30$)
Th2-T4	385	51750	446 ($f = 1.30$)
MeTh2-T4	391	60000	456 ($f = 1.42$)

En buena consonancia con los datos experimentales, los cálculos a nivel M06L/6-31G* predicen también un desplazamiento de la transición HOMO-LUMO hacia menores energías al aumentar la longitud de π -conjugación, debido a la incorporación de sustituyentes aromáticos en las posiciones α -

terminales (fenilo, tiofeno y metiltiofeno), así como cierto aumento de la fuerza de oscilador. En buen acuerdo con lo medido experimentalmente se observa un desplazamiento hacia el rojo del tránsito HOMO-LUMO al pasar del Th2-T4 y MeTh2-T4 respecto al Ph2-T4.

4.3.3.2. Estudio electroquímico y espectroelectroquímico de especies oxidadas

Para analizar el comportamiento de esta serie de tetratienoacenos frente a la oxidación, se estudiaron sus propiedades electroquímicas mediante voltamperometría cíclica. La Tabla 4.9 recoge los valores de los potenciales oxidación de estos cuatro tetratienoacenos, junto con los valores de la energía del HOMO (E_{HOMO}) calculados experimentalmente así como los teóricamente obtenidos a nivel M06L/6-31G*. Como se puede observar, todos los tetratienoacenos a estudio presentan procesos monoelectrónicos de oxidación reversibles a temperatura ambiente, lo que pone de manifiesto la estabilidad de las distintas especies catiónicas generadas en estos sistemas fusionados. Es importante destacar que las CVs de TIPS2-T4 y Th2-T4 presentan un único proceso monoelectrónico de oxidación reversible, en tanto que Ph2-T4 y MeTh2-T4 presentan dos procesos de oxidación reversibles. Este hecho es indicativo de la generación de especies tanto catiónicas como dicatiónicas estables en estos dos últimos tetratienoacenos. Existe además un buen acuerdo entre los valores de E_{HOMO} experimentales y teóricos. En ambos casos se observa una desestabilización del HOMO como resultado de la incorporación de sustituyentes aromáticos terminales en las posiciones α -terminales de estos tetratienoacenos, siguiendo la misma tendencia (TIPS-T4 $\rightarrow$ Ph2-T4 $\rightarrow$ Th2-T4 $\rightarrow$ MeTh2-T4).

Tabla 4.9.- Potenciales de oxidación ($E_{1/2}$) de los compuestos TIPS2-T4, Ph2-T4, Th2-T4 y MeTh2-T4 (en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, a 25°C), junto con las energías de sus respectivos HOMOs, calculados a partir de los datos electroquímicos (los valores de E_{HOMO} calculados a nivel M06L/6-31G* se muestran entre paréntesis).

Compuesto	$E_{1/2}$ (V vs Fc/Fc ⁺)	E_{HOMO} (eV) ^a
TIPS2-T4	+0.72,	-5.52 (-4.82)
Ph2-T4	+0.58 ^b	-5.38 (-4.56)
Th2-T4	+0.46	-5.26 (-4.49)
MeTh2-T4	+0.36 ^c	-5.16 (-4.36)

^a $E_{\text{HOMO}} = - (E_{1/2} + 4.80)$. ^b Se observó un segundo proceso monoelectrónico reversible para Ph2-T4 (+1.04 V). ^c Se observó también un segundo proceso monoelectrónico reversible para el caso de MeTh2-T4 (+0.73 V).

La Figura 4.43 muestra un diagrama comparativo entre las topologías y energías de los orbitales moleculares frontera, en torno al *gap* electrónico, de los cuatro tetratienoacenos a estudio. Tanto el HOMO como el LUMO son orbitales de naturaleza π -electrónica, que se encuentran deslocalizados a lo largo de los cuatro anillos fusionados de tiofeno que conforman el esqueleto central, así como hacia los distintos anillos aromáticos enlazados a las posiciones α -terminales (particularmente en el caso del Th2-T4 y MeTh2-T4). Con respecto al HOMO, los enlaces C=C son π -enlazantes y poseen fases alternantes respecto a sus vecinos inmediatos; en tanto que para el LUMO, los enlaces C=C son todos π -antienlazantes, en tanto que los enlaces $\text{C}_\beta\text{-C}_{\beta'}$ y $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\alpha'}$ interanulares serían π -enlazantes. Además, se puede observar cómo el aumento de la longitud de π -conjugación de estos sistemas, mediante la incorporación de sustituyentes aromáticos terminales, da lugar a sistemas con potenciales de oxidación más bajos, como consecuencia de la desestabilización del HOMO respecto al HOMO del TIPS2-T4 (ver Tabla 4.9 y Figura 4.43).

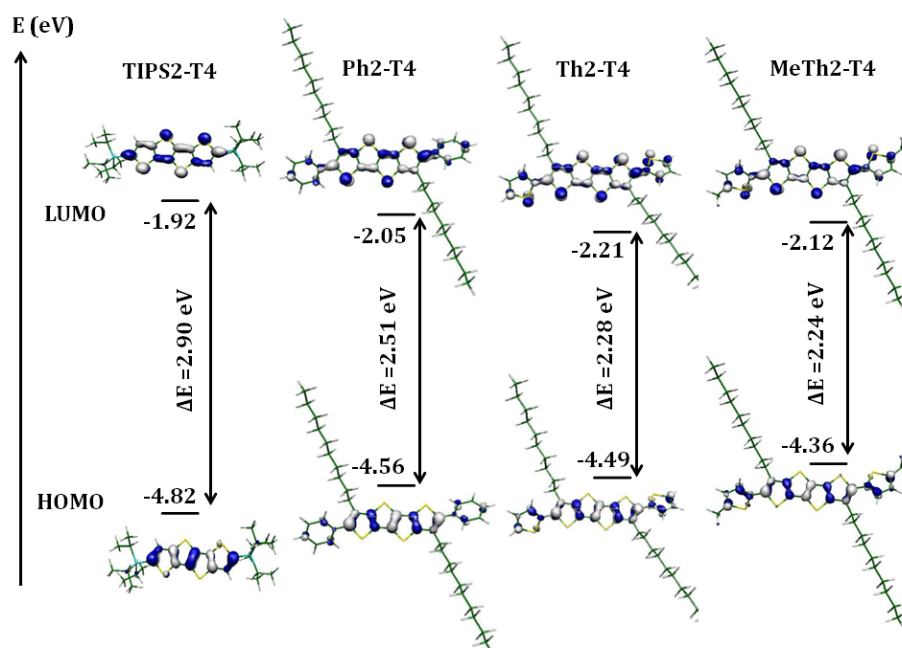


Figura 4.43.- Diagrama comparativo, DFT/M06L/6-31G*, entre las topologías y energías de los orbitales moleculares frontera, en torno al *gap* electrónico, de TIPS2-T4, Ph2-T4, Th2-T4 y MeTh2-T4.

Pasamos a continuación a exponer los datos espectroscópicos más significativos obtenidos para los distintos tetratienoacenos. La Figura 4.44 muestra la evolución de los espectros de absorción UV-Vis-NIR durante el proceso de oxidación monoelectrónica *in situ* de TIPS2-T4, Ph2-T4, Th2-T4 y MeTh2-T4, a temperatura ambiente, en CH_2Cl_2 , usando de nuevo como oxidante químico TAPF_6 . Como podemos observar, durante la oxidación monoelectrónica de los cuatro tetratienoacenos, la absorción de la especie neutra en torno a los 400 nm se desvanece paulatinamente, al tiempo que aparecen dos nuevas absorciones *subgap*, una en la zona del visible y otra en la región del infrarrojo cercano, correspondientes a la formación del catión radical aislado.

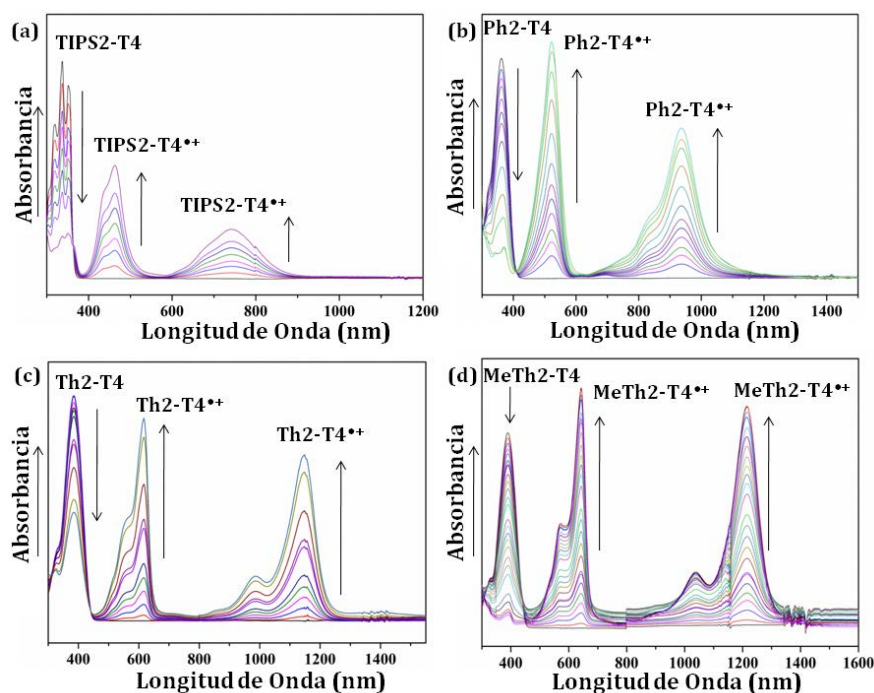


Figura 4.44.- Evolución de los espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR de TIPS2-T4 (a), Ph2-T4 (b), Th2-T4 (c) y MeTh2-T4 (d), durante la oxidación química *in situ* con TAPF₆, en disolución de CH₂Cl₂, a temperatura ambiente.

Estos experimentos ponen de manifiesto que es posible obtener cationes radicales estables en todos estos sistemas, que además fueron perfectamente caracterizados en los cuatro casos por espectroscopía de resonancia paramagnética de espín electrónico (EPR) (Figura 4.45). Para los cuatro cationes radicales, obtenidos bajo oxidación química con TAPF₆, los espectros EPR muestran la señal típica de un catión radical estable. En el caso de Ph2-T4•+, Th2-T4•+ y MeTh2-T4•+, los espectros EPR presentan además una estructura hiperfina, indicativa de una significativa localización de la densidad electrónica de espín en los anillos aromáticos enlazados a las posiciones α -terminales.

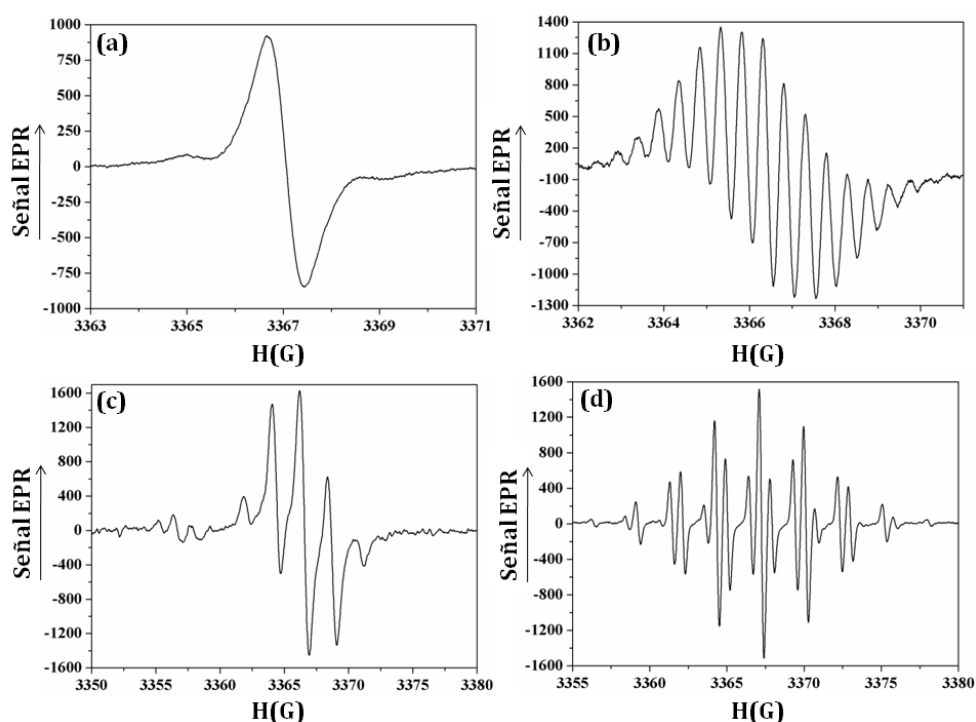


Figura 4.45.- Espectros EPR del catión radical de TIPS2-T4^{•+} ($g = 2.0014$) (a), Ph2-T4^{•+} ($g = 2.0018$) (b), Th2-T4^{•+} ($g = 2.0017$) (c) y MeTh2-T4^{•+} ($g = 2.0013$) (d).

En este mismo sentido, se calcularon las superficies de densidad de espín electrónico para estos cuatro cationes radicales, a nivel M06L/6-31G* (ver Figura 4.46). En el caso del TIPS2-T4^{•+}, los mayores valores de densidad de espín electrónico se concentran en los cuatro anillos fusionados de tiofenos, de los cuales los dos anillos terminales son los que presentan los átomos de carbono con mayor (C_α) y menor (C_β externo) densidad electrónica de espín. Para Th2-T4^{•+} y MeTh2-T4^{•+}, el C_α terminal de cadena presenta también una densidad de espín bastante significativa (0.132e y 0.138e, respectivamente). Los C_β de los anillos de tiofeno y metiltiofeno del Th2T4 y MeTh2T4, respectivamente, más próximos al esqueleto tetratienoacénico central también presentan una densidad de espín significativa (0.095e y 0.098e, respectivamente), valores que incluso resultan ser mayores que la del C_β equivalente en los anillos de tiofeno fusionados del esqueleto T4 central (es decir, 0.087e en Th2-T4^{•+} y 0.079e en MeTh2-T4^{•+} frente a un valor de 0.143e en TIPS2-T4^{•+}). En tanto que los C_β del tiofeno y metiltiofeno no fusionados más alejados del tetratienoaceno central presentan una densidad electrónica despreciable. En conclusión, el hecho de sustituir las posiciones α -terminales del esqueleto tetratienoacénico central con anillos aromáticos disminuye

considerablemente la densidad de espín sobre los cuatro anillos de tiofeno fusionados, y muy particularmente sobre los C_α terminales y el doble enlace C=C central del catión radical del TIPS2-T4.

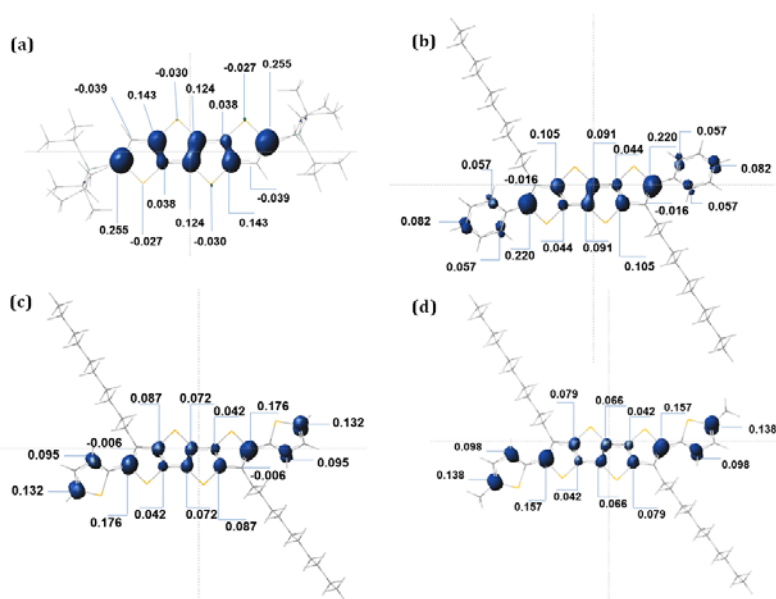


Figura 4.46.- Superficies de densidad de espín electrónico ($0.004 \text{ electrón/bohr}^3$) de: (a) TIPS2-T4 $^{\bullet+}$, (b) Ph2-T4 $^{\bullet+}$, (c) Th2-T4 $^{\bullet+}$ y (d) MeTh2-T4 $^{\bullet+}$, calculadas a nivel DFT/M06L/6-31G* (las cadenas de n-heptadecilos se han sustituido por n-decilos).

Se calcularon también, las transiciones electrónicas *subgap* de los cuatro cationes radicales objeto de estudio haciendo uso de la aproximación TDDFT. Los cálculos predicen una absorción óptica en torno a los 1000 nm debida a la excitación monoeléctronica HOMO→SOMO, y una segunda absorción entre 400-700 nm, debida fundamentalmente a la transición SOMO→LUMO (ver Tabla 4.10).

Tabla 4.10.-Excitaciones monoeléctricas verticales, calculadas a nivel DFT/M06L/6-31G*, asociadas a las absorciones Vis-NIR más intensas de TIPS2-T4^{•+}, Ph2-T4^{•+}, Th2-T4^{•+} y MeTh2-T4^{•+}. Se destacan en negrita los picos experimentales principales para diferenciarlos de las componentes vibrónicas parcialmente resueltas. Entre paréntesis se presentan los valores de la fuerzas de oscilador asociadas a cada excitación monoeléctrica vertical.

Compuesto ^a	$\lambda_{\text{exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{teórico}}(\text{nm})$	Descripción
TIPS2-T4 ^{•+}	740	1079 (0.2); 783 (0.3) ^b	H→L; H-1→S ^b
	464 , 437	440 (0.2); 433 (0.5); 424 (0.9) ^b	H-14→S; S→L; S→L ^b
Ph2-T4 ^{•+}	935 , 864	965 (0.21); 863 (0.18)	H→S; H-2→L
	519	515 (0.7)	S→L
Th2-T4 ^{•+}	1144 , 993	1005 (0.28)	H→S
	632	544 (1.23)	S→L
MeTh2-T4 ^{•+}	1216 , 1039	1051 (0.32)	H→S
	643 , 583	564 (1.24)	S→L

^aLos sustituyentes n-heptadecilos han sido sustituidos por n-decilos. ^bLos cálculos han sido realizados a nivel TDDFT/M06L/6-31G* a partir de las geometrías moleculares previamente optimizadas a nivel DFT/B3LYP/6-31G*.

Volviendo de nuevo a los experimentos, debemos decir que los cambios espectrales UV-Vis-NIR registrados durante el transcurso de la oxidación monoeléctrica por vía química de TIPS2-T4, Ph2-T4 y MeTh2-T4 (ver Figura 4.44) son análogos a los obtenidos durante la oxidación electroquímica *in situ* de estos mismos tetratienoacenos en presencia de un gran exceso de electrolito de fondo, Bu₄NPF₆ (ver Figura 4.47). Experimentos en los que, de nuevo, en los tres casos, observamos la aparición de dos transiciones electrónicas *subgap*, en torno a 500 y 1000 nm, indicativas de la formación del catión radical aislado.

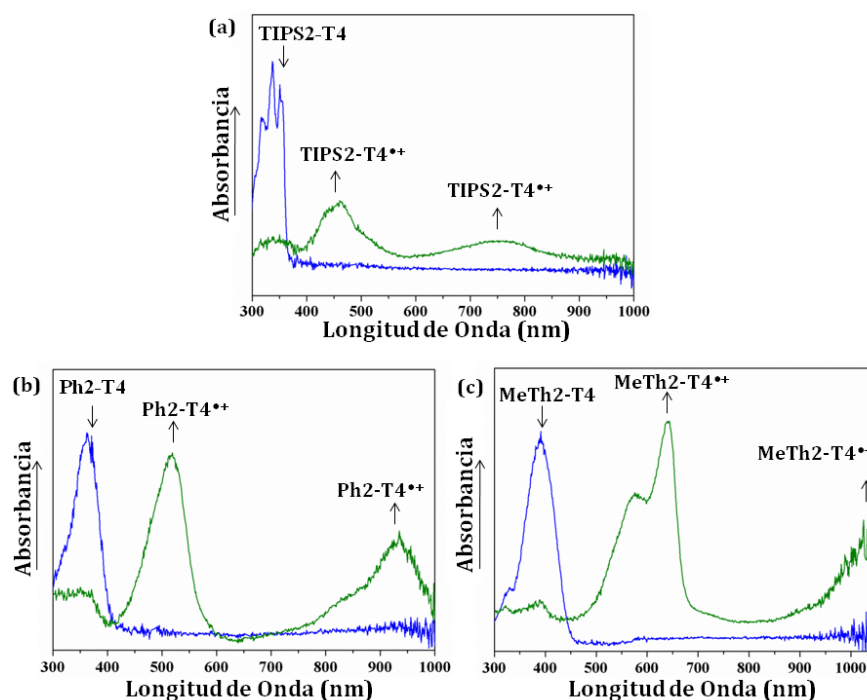


Figura 4.47.- Evolución de los espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR de TIPS2-T4 (a), Ph2-T4 (b) y MeTh2-T4 (c), durante la oxidación electroquímica *in situ*, haciendo uso de una celda OTTE ($T^a = 25^\circ\text{C}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$).

Por el contrario, la espectroelectroquímica UV-Vis-NIR *in situ* de Th2-T4, en presencia de un gran exceso de electrolito de fondo ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), muestra una banda ancha en el visible, a unos 700 nm, debida a la formación del π -dímero dicatión (ver Figura 4.48), en lugar de las dos absorciones *subgap* a 632 y 1144 nm características del catión radical aislado.

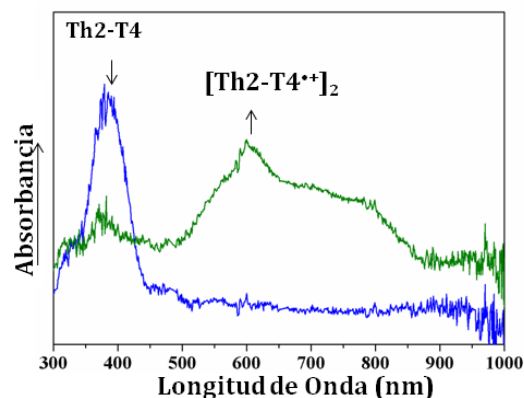


Figura 4.48.- Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de Th2-T4, durante su oxidación electroquímica *in situ*, haciendo uso de una celda OTTE ($T^a = 25^\circ\text{C}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$).

Posteriormente investigamos la formación de $[\text{Th2-T4}^{\bullet\bullet}]_2$ mediante oxidación química *in situ* con TAPF_6 , en CH_2Cl_2 y a temperatura ambiente (ver Figura 4.49). La adición de una mayor cantidad de oxidante, una vez que la oxidación del Th2-T4 neutro a catión radical aislado era cuantitativa, se tradujo en la completa desaparición de las dos bandas *subgap*, correspondientes al catión radical aislado, y la aparición de otras dos nuevas bandas de absorción, a 642 y 1405 nm, debidas al π -dímero dicatión.

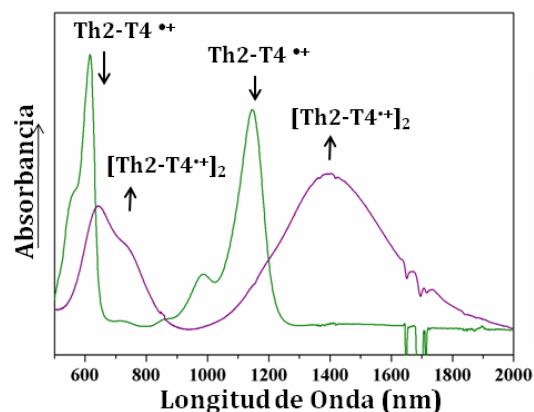


Figura 4.49.- Evolución del espectro electrónico de absorción Vis-NIR de $\text{Th2-T4}^{\bullet\bullet}$ a $[\text{Th2-T4}^{\bullet\bullet}]_2$, tras la sucesiva adición de mayor cantidad de oxidante ($\text{TAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), una vez que la oxidación monoelectrónica del compuesto neutro a catión radical ya era cuantitativa.

Decidimos entonces llevar a cabo por segunda vez esta misma oxidación química *in situ*, pero esta vez en presencia de un gran exceso de electrolito de fondo (0.1 M Bu_4NPF_6), con el fin de verificar si una alta concentración de aniones PF_6^- favorecería de nuevo la tendencia de $\text{Th2-T4}^{\bullet+}$ a π -dimerizar (tal y como ya habíamos puesto de manifiesto en el caso del heptatienoaceno D4T7). El resultado de este último experimento de oxidación química fue totalmente concordante con el obtenido mediante oxidación electroquímica de Th2-T4 (ver Figura 4.48): el π -dímero dicatión se observa desde los primeros estadios de la oxidación, sin llegarse a detectar en este caso la previa aparición de los dos tránsitos electrónicos *subgap* del catión radical aislado, a 632 y 1144 nm (ver Figura 4.50).

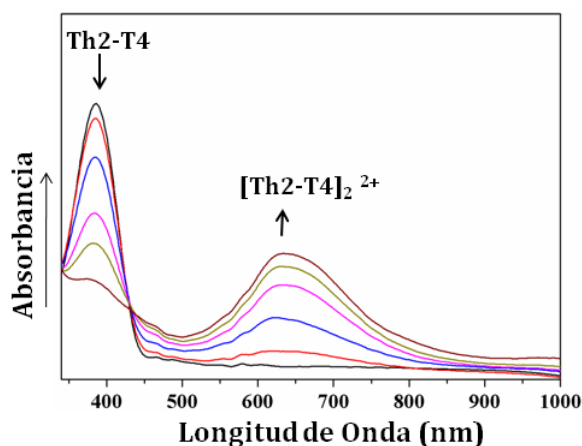


Figura 4.50.- Evolución del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR de Th2-T4 durante la oxidación química con TAPF_6 en presencia de 0.1 M de $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Como ya mencionamos anteriormente, el catión radical de Th2-T4 fue perfectamente caracterizado por espectroscopía EPR (ver espectro *c* de la Figura 4.45) tras su inmediata oxidación química con TAPF_6 . Pero en el transcurso del tiempo, se pudo apreciar cómo la señal EPR decrecía progresivamente, volviéndose prácticamente indetectable al cabo de una hora (ver Figura 4.51).

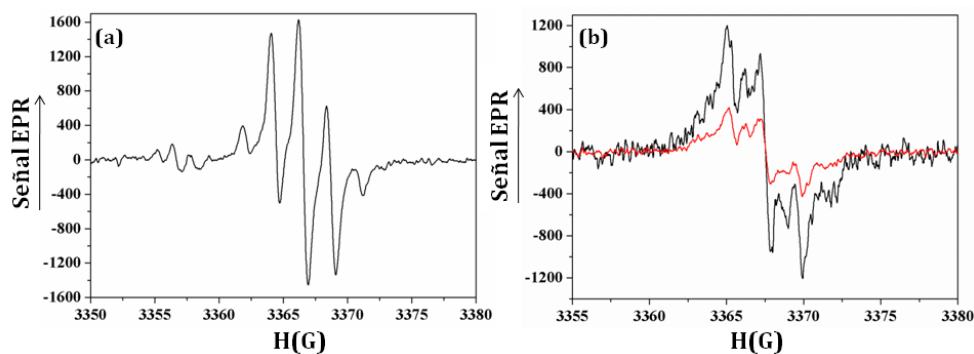


Figura 4.51.- Espectro EPR de Th2-T4 $\bullet^+$ ($g = 2.007$) registrado tras la oxidación química con TAPF₆/CH₂Cl₂, a 25°C (a). Espectros EPR registrados durante la conversión de Th2-T4 $\bullet^+$ a [Th2-T4 $\bullet^+$]₂ transcurridos 30 minutos (espectro de color negro) y 60 minutos (espectro de color rojo) de la oxidación de Th2-T4 (b).

Esta tendencia de Th2-T4 $\bullet^+$ a π -dimerizar es análoga a la que presentaron el heptatienoaceno y los dos pentatienoacenos con cadenas alquílicas en las posiciones α y/o β terminales estudiados en secciones anteriores (D4T7, C₈-T5-C₈ y C₁₂-T5-C₁₂). En todos ellos se observó cómo la señal correspondiente al catión radical aislado, tras la oxidación monoelectrónica, decrecía progresivamente con el tiempo, debido a la generación del π -dímero dicatión, π -dimerización notablemente favorecida por la presencia de un exceso de contraión (PF₆⁻).

Debemos resaltar también el hecho de que el tetratienoaceno con sustituyentes metiltiofeno (MeTh2-T4), tras su oxidación monoelectrónica, tanto por vía química como electroquímica, forma exclusivamente el catión radical aislado, MeTh2-T4 $\bullet^+$. No habiéndose observado en el transcurso de las primeras horas ningún cambio espectroscópico UV-Vis-NIR o EPR asociado a su π -dimerización, al menos en los experimentos que hemos realizado a temperatura ambiente. Lo que, aunque quizás paradójico, cabría atribuirlo a la presencia de los dos grupos metilos terminales.

4.3.3.3. Cálculos DFT y TDDFT del π -dímero dicatión $[\text{Th2-T4}^{•+}]_2$

Se realizaron cálculos de optimización de geometrías moleculares a nivel DFT/M06L/6-31G* de tres posibles estructuras de π -dímeros $[\text{Th2-T4}^{•+}]_2$, en función de la diferente disposición espacial de los dos cationes radicales constituyentes: paralela (syn), y antiparalela (anti); y de la orientación relativa de las cuatro cadenas alquílicas laterales (ver Figura 4.52 y 4.53). Se hace preciso resaltar aquí, que para llevar a cabo todos estos cálculos químico-cuánticos se decidió reemplazar los sustituyentes n-heptadecilos por n-decilos. Asimismo, la optimización de las tres posibles geometrías moleculares de cada π -dímero dicatiónico mencionados más arriba se realizaron tanto en presencia de cuatro moléculas de disolvente, CH_2Cl_2 , como de dos aniones PF_6^- (ver Figura 4.52 y 4.53).

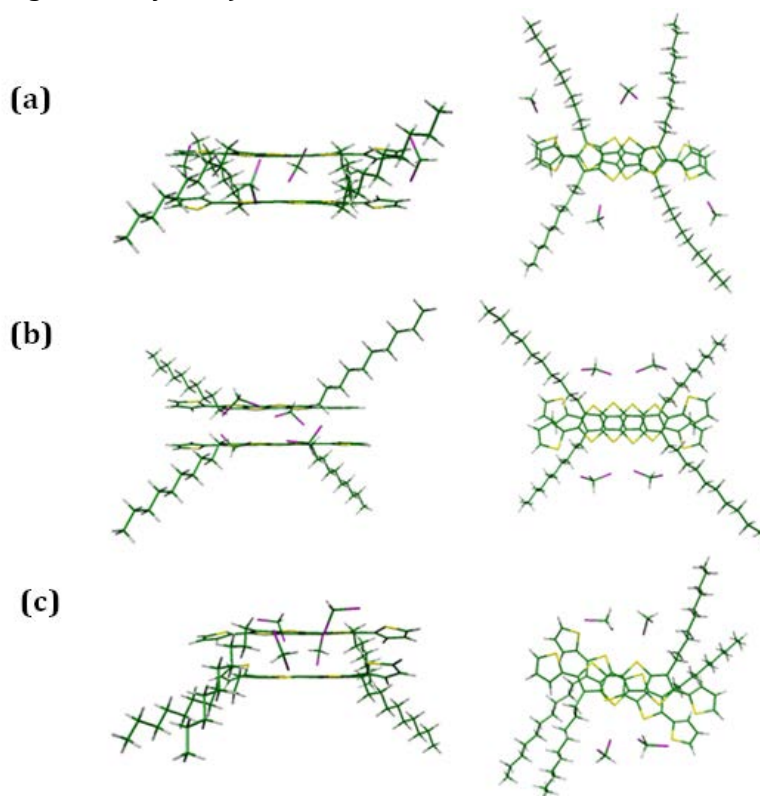


Figura 4.52.-Vista lateral (izquierda) y superior (derecha) de las geometrías moleculares optimizadas, a nivel M06L/6-31G*, de los agregados anti $[\text{Th2-T4}^{•+}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ en sus configuraciones d-d-d-d (a), y u-u-u-u (b) y del agregado syn $[\text{Th2-T4}^{•+}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ en su configuración d-d-d-d (c).

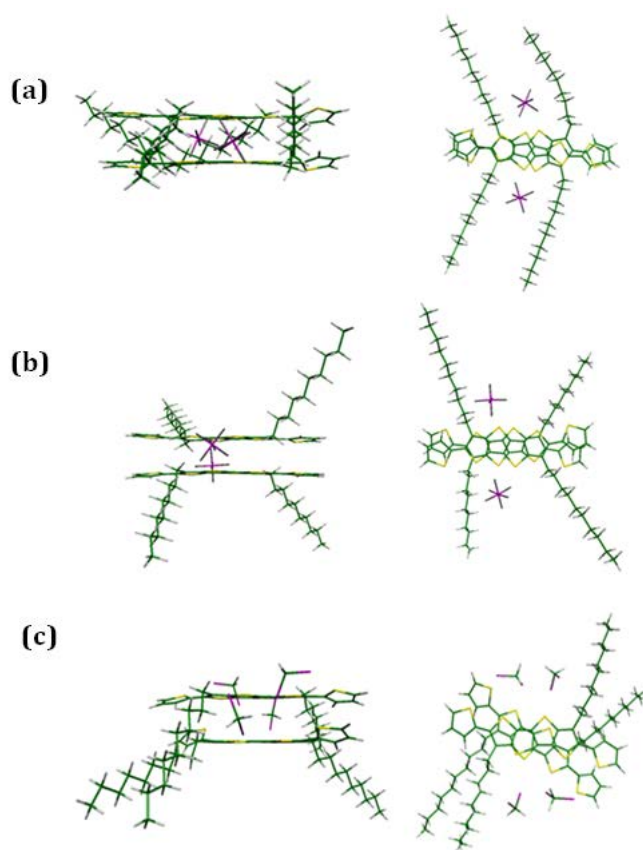


Figura 4.53.-Vista lateral (izquierda) y superior (derecha) de las geometrías optimizadas a nivel M06L/6-31G* de los agregados anti $[\text{Th}_2\text{-T4}^{\bullet+}]_2 (\text{PF}_6)_2$ en sus configuraciones d-d-d-d (a), y u-u-u-u (b) y del agregado syn $[\text{Th}_2\text{-T4}^{\bullet+}]_2 (\text{PF}_6)_2$ en configuración d-d-d-d(c).

En la Tabla 4.11 se resumen los valores de E_{int} de las diferentes configuraciones de π -dímeros $[\text{Th}_2\text{-T4}^{\bullet+}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ y $[\text{Th}_2\text{-T4}^{\bullet+}]_2 (\text{PF}_6)_2$, mostradas en las Figuras 4.52 y 4.53, junto con las distancias mínimas C...C de separación intermolecular entre los dos cationes radicales de cada modelo de π -dímero.

Tabla 4.11.-Mínimas distancias C...C y energía de interacción de las configuraciones antiparalelas (anti) y paralelas (syn) del π -dímero $[\text{Th2-T4}^{**}]_2$ a nivel M06L/6-31G*. Las energías de $[\text{Th2-T4}^{**}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ fueron calculadas a partir de la disociación del π -dímero solvatado en dos cationes radicales solvatados, $[\text{Th2-T4}^{**}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$. En tanto que para los agregados $[\text{Th2-T4}^{**}]_2 (\text{PF}_6^-)_2$, E_{int} se calculó a partir de cada π -dímero en dos cationes radicales, en forma de par iónico. Los símbolos u (arriba) y d (hacia abajo) hacen referencia a la orientación de los grupos n-decilo con respecto al esqueleto π -conjugado de cada π -dímero.

Modelo de π -dímero solvatado o en forma de par iónico	r/Å	$E_{\text{int}}/\text{Kcal mol}^{-1}$
d-d-d-d anti $[\text{Th2-T4}^{**}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$	3.37	-14.8
u-u-u-u anti $[\text{Th2-T4}^{**}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$	3.31	-17.1
d-d-d-d syn $[\text{Th2-T4}^{**}]_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$	3.39	-15.6
d-d-d-d anti $[\text{Th2-T4}^{**}]_2 (\text{PF}_6^-)_2$	3.25	-72.8
u-u-u-u anti $[\text{Th2-T4}^{**}]_2 (\text{PF}_6^-)_2$	3.27	-62.3
d-d-d-d syn $[\text{Th2-T4}^{**}]_2 (\text{PF}_6^-)_2$	3.30	-72.9

Según estos cálculos, el π -dímero en forma de “par iónico”, $[\text{Th2-T4}^{**}]_2 (\text{PF}_6^-)_2$, y en configuración d-d-d-d es más estable que su homólogo correspondiente en configuración u-u-u-u. Lo que debería atribuirse a las interacciones intermoleculares enlazantes de tipo Van der Waals entre las cadenas alquílicas de ambos cationes radicales. Sin embargo, no habría demasiadas diferencias ni en los valores de E_{int} o de mínima distancia entre los planos de los esqueletos π -conjugados de los dos cationes radicales, en función de que la configuración de dichos cationes radicales resulte ser paralela (syn) o antiparalela (anti).

Por último, vamos a analizar teóricamente las propiedades ópticas de todos estos modelos de π -dímeros. Como se puede observar en la Tabla 4.12, los cálculos TDDFT, usando tanto el funcional M06L como ω B97XD, predicen dos absorciones ópticas características: una a menor energía, en torno a 800-900 nm, y otra más energética, a unos 400-500 nm. Sin embargo, ninguno de estos dos funcionales reproducen con precisión los datos obtenidos experimentalmente (642 y 1405 nm, ver Figura 4.49). En contra de lo que ocurría en los pentatienoacenos y heptatienoacenos estudiados en esta Tesis Doctoral, para los que el funcional ω B97XD reproducía satisfactoriamente los tránsitos experimentales del π -dímero dicatión. Este hecho puede ser debido a que los cálculos TDDFT sobreestiman las interacciones π - π entre las dos

cadena de tetratienoacenos, pudiendo presentar además cierto carácter birradicaloide.

Tabla 4.12.-Excitaciones monoeléctricas verticales calculadas a nivel DFT/M06L/6-31G* y DFT/ ω B97XD/6-31G* asociadas a las absorciones UV-Vis-NIR de menor energía de distintos modelos de π -dímeros dicatiónicos de Th2-T4. Entre paréntesis se presentan los valores de la fuerzas de oscilador asociadas a cada excitación monoeléctrica vertical

Agregado	Transición electrónica	
M06L		
[Th2-T4 ^{••}] ₂	868 nm (0.4)	491 nm (1.1)
	(H-1→L)+(H-9→L)	H→L+1
[Th2-T4 ^{••}] ₂ PCM	900 nm (0.7)	507 nm (0.9)
	(H-1→L)	H-4→L
[Th2-T4 ^{••}] ₂ (PF ₆) ₂	871 nm (0.5)	494 nm (0.6)
	(H-2→L)	(H-1→L)+(H→L+1)
[Th2-T4 ^{••}] ₂ (PF ₆) ₂ PCM	919 nm (0.7)	510 nm (0.3)
	(H-1→L)	H-14→L
ωB97XD		
[Th2-T4 ^{••}] ₂	800 nm (1.0)	416 nm (0.8)
	(H-1→L)	(H→L+1)+(H-21→L)
[Th2-T4 ^{••}] ₂ PCM	846 nm (1.4)	426 nm (2.0)
	(H-1→L)	H→L+1
[Th2-T4 ^{••}] ₂ (PF ₆) ₂	753 nm (0.9)	407 nm (1.7)
	(H-1→L)	H→L+1
[Th2-T4 ^{••}] ₂ (PF ₆) ₂ PCM	828 nm (1.3)	421 nm (1.9)
	(H-1→L)	H→L+1

Los resultados teóricos y experimentales obtenidos para los cuatro tetratienoacenos objeto de estudio ponen de manifiesto que los factores estéricos son críticos en la formación de π -dímeros, en CH₂Cl₂ y a temperatura ambiente. En este sentido, sustituyentes voluminosos, tales como grupos TIPS, fenilos y tiofenilos, sustituidos en las posiciones α -terminales de tetratienoacenos, como en el caso de TIPS2-T4, Ph2-T4 y MeTh2-T4, respectivamente, dificultan la π -dimerización, debido al impedimento estérico originado por dichos sustituyentes terminales de cadena. Sin embargo, la

oxidación monoelectrónica de Th2-T4, sí que da lugar a la generación del correspondiente π -dímero, en CH_2Cl_2 y temperatura ambiente, viéndose ésta muy favorecida además en presencia de un gran exceso de electrolito de fondo (y en particular de una alta concentración de aniones PF_6^-). Es esta la primera vez que se evidencian π -dímeros estables, a temperatura ambiente, de oligotienoacenos de longitud de cadena tan corta, en un disolvente poco polar como es el CH_2Cl_2 .

4.4. Bibliografía

1. (a) D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. Wiley-VCH, Ed. Weinheim, 1999; (b) A. Facchetti; M. H. Yoon; C. L. Stern; G. R. Hutchinson; M. A. Ratner; T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13480; (c) J. Casado; M. C. Ruiz Delgado; M. C. R. Merchán; V. Hernández; J. T. López Navarrete; Ted M. Pappenfus; N. Williams; W. J. Stegner; J. C. Johnson; B. A. Edlund; D. E. Janzen; K. R. Mann; J. Orduna; B. Villacampa, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5458 – 5470; (d) M. H. Yoon; S. A. di Benedetto; M. T. Russel; A. Facchetti; T. J. Marks, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4864; (e) A. R. Murphy; J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066; (f) G. Ren; E. Ahmed; S. A. Jenekhe, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24373–24379; (g) S. Y. Reddy; Vikram K. Kuppala, *Synthetic Metals* **2012**, *162*, 2117– 2124; (h) L. Zhang; N. S. Colella; F. Liu; S. Trahan; J. K. Baral; H. H. Winter; S. C. B. Mannsfeld; A. L. Briseno, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 844–854.
2. X. Zhang; A. P. Côté; A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10502–10503.
3. T. Okamoto; K. Kudoh; A. Wakamiya; S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 548.
4. K. Xiao; Y. Liu; T. Qi; W. Zhang; F. Wang; J. Gao; W. Qiu; Y. Ma; G. Cui; S. Chen; X. Zhan; G. Yu; J. Qin; W. Hu; D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13281.
5. J. L. Brédas; J. P. Calbert; D. A. Da Silva Filho; J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 5804.
6. X. Zhang; J. P. Johnson; J. W. Kampf; A. Matzger, *J. Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3470.
7. Y. Mazaki; K. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3315
8. (a) X. Zhang; A. P. Côté; A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10502–10503; (b) T. Okamoto; K. Kudoh; A. Wakamiya; S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5301–5304.
9. M. He; F. Zhang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 442–451.
10. V. G. Nenajdenko; V. V. Sumerin; K. Y. Chernichenko; E. S. Balenkova, *Org. Lett.* **2004**, *6* (20), 3437–3439.
11. X.-S. Ye; H. N. C. Wong, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1940–1954.
12. K. Y. Chernichenko; V. V. Sumerin; R. V. Shpanchenko; E. S. Balenkova; V. G. Nenajdenko, *Angw. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7367.
13. A. Dadvand; F. Cicoira; K. Y. Chernichenko; E. S. Balenkova; R. M. Osuna; F. Rosei; V. G. Nenajdenko; D. F. Perepichka, *Chem. Comm.* **2008**, 5354.
14. H. Sirringhaus; R. H. Friend; C. Wang; J. Leuninger; K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2095.
15. P. Gao; D. Beckmann; H. N. Tsao; X. Feng; V. Enkelmann; W. Pisula; K. Müllen, *Chem. Commun.* **2008**, 1548.

16. P. Gao; D. Beckmann; H. N. Tsao; X. Feng; V. Enkelmann; M. Baumgarten; W. Pisula; K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 213.
17. B. Wex; B. R. Kaafarani; R. Schroeder; L. A. Majewski; P. Burckel; M. Grell; D. C. Neckers, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1121.
18. T. Okamoto; K. Kudoh; A. Wakamiya; S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 548 – 556.
19. J. Aragón; M. Viruela; J. Gierschner; E. Ortí; B. Milián-Medina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1457–1465.
20. V. Hernández; J. Casado; F. J. Ramírez; G. Zotti; Shu Hotta; J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9271-9282.
21. R. S. Sánchez-Carrera; V. Coropceanu; D. A. da Silva Filho; R. Friedlein; W. Osikowicz; R. Murdey; C. Suess; W. R. Salaneck; J. L. Brédas, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18904-18911.
22. M. G. Hill; K. R. Mann; L. L. Miller; J.-F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2728-2730.
23. R. J. LeSuer; C. Buttolph; W. E. Geiger, *Anal. Chem.* **2004**, *76* (21), 6395-6401.
24. (a) I. Krossing; I. Raabe, *Angw. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (16), 2066-2090; (b) J. Yuasa; T. Suenobu; K. Ohkubo; S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2003**, *9*, 1070-1071.
25. P. Bäuerle; U. Segelbacher; K.-U. Gaudl; D. Huttenlocher; M. Mehring, *Angw. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32* (1), 76-78.
26. P. Hapiot; P. Audebert; K. Monnier; J. M. Pernaut; P. Garcia, *Chem. Mater.* **1994**, *6* (9), 1549-1555.
27. (a) Y. K. Zhang; W. T. Yang, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (7), 2604-2608; (b) J. Grafenstein; E. Kraka; D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (2), 524-539.
28. C. C. Ferron; M. C. R. Delgado; V. Hernandez; J. T. López Navarrete; B. Vercelli; G. Zotti; M. C. Cortada; J. J. Novoa; W. Niu; M. He; F. Hartl, *Chem. Commun.* **2011**, *47* (47), 12622-12624.
29. R. Malavé Osuna; M. C. Ruiz Delgado; V. Hernández; J. T. López Navarrete; B. Vercelli; G. Zotti; J. J. Novoa; Y. Suzuki; S. Yamaguchi; J. T. Henssler; A. J. Matzger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12346 – 12361.

5. Conclusiones

Este estudio ha permitido racionalizar las bases químico físicas que determinan por un lado, la evolución del grado de π -conjugación y el efecto de la polidispersidad de una serie de polímeros heteroaromáticos, empleando para ello la espectroscopía Raman y cálculos químico-cuánticos; además de la estructura molecular y electrónica de oligotienoacenos de distinta longitud de cadena tanto en estado neutro como oxidado, empleando en este caso métodos espectroscópicos (UV-Vis-NIR, emisión fluorescente, EPR), técnicas electroquímicas, espectroelectroquímicas y cálculos DFT.

Del estudio de sistemas poliméricos conjugados podemos extraer las siguientes conclusiones:

- *Caso del nF y nProDOT*
 - Los espectros FT-Raman registrados para estas dos series oligoméricas, muestran una dispersión continua de la vibración asociada al modo ECC hacia menores frecuencias a medida que aumenta la longitud de la cadena, no llegando a saturar a nivel del octámero para el caso de los nFu, y del dodecámero en el caso de los nProDOT.
 - Mediante el ajuste lineal de las frecuencias experimentales del modo ECC frente al inverso del número de anillos que conforman cada oligómero, se ha estimado que la longitud de π -conjugación efectiva rondaría las 14-15 unidades monoméricas para el PF y superior a 20 unidades para el PProDOTC6.
 - El estudio termoespectroscópico Raman del 8F y 8ProDOT revela que el grado de π -conjugación de estos oligómeros no se ve alterado por los procesos de templado térmico empleados para fabricar láminas delgadas. Probablemente debido a la gran rigidez conformacional de estos sistemas. Por tanto, cabe concluir que la continua dispersión de la banda Raman asociada al modo ECC hacia menores frecuencias al aumentar la longitud de la cadena viene determinada por el aumento de la π -conjugación intramolecular. En tanto que las fuerzas de interacción intermoleculares, en estos sólidos cristalinos, apenas tienen efecto sobre el perfil espectral Raman.

- Otro resultado relevante es que el funcional BHLYP, que incluye un 50% de intercambio HF, es el funcional que mejor reproduce los espectros Raman experimentales de estos oligómeros π -conjugados (tanto en frecuencias como en intensidades relativas). A pesar del uso mayoritario del funcional B3LYP en la literatura científica.
- *Caso del P3HT “monodisperso”*
 - El análisis espectroscópico Raman de este P3HT “monodisperso” puso de manifiesto las siguientes observaciones: i) se trata de un polímero altamente ordenado y prácticamente exento de defectos π -conjugacionales a temperatura ambiente; ii) experimenta sendas transiciones de fase hacia otras estructuras menos π -conjugadas, tanto al enfriar a -180°C , como al calentar a 250°C . A diferencia de lo que sucede en los P3HTs comunes, donde el contenido de fase desordenada es bastante apreciable incluso a temperatura ambiente, debido a la polidispersidad y el menor grado de regiorregularidad.
- *Caso de PEDOS y PEDOS-Cn*
 - De la comparación del comportamiento espectroscópico Raman de dos PEDOS polidispersos frente al P3HT “monodisperso” analizado en esta Tesis Doctoral, se puede concluir que también estos dos PEDOS, como suele ser habitual en los P3HTs “polidispersos”, muestran un grado variable de π -conjugación, debido a su polidispersidad de pesos moleculares o de grados de polimerización.
 - El progresivo desplazamiento del modo ECC de PEDOS-C2, PEDOS-C8 y PEDOS-C12 hacia menores frecuencias a medida que excitamos con láseres de longitud de onda creciente, así como el aumento del parámetro FWHM al excitar con láseres cada vez más energéticos (de menor longitud de onda), ponen igualmente de manifiesto el grado de π -conjugación variable de estos tres polímeros, como consecuencia de la polidispersidad de pesos moleculares, así como del desorden conformacional inducido por las cadenas alquílicas laterales.
 - A diferencia de lo observado en los oligofuranos, la termoespectroscopía Raman sí revela, para el PEDOS y PEDOS-C12, una pérdida parcial de π -conjugación, tras ser sometidos a procesos

de templado térmico. Efecto más acusado en el caso del PEDOS-C12, debido a las mayores distorsiones conformacionales del esqueleto π -conjugado respecto a la trans-planaridad de las unidades EDOS, inducidas por el desorden térmico de los dodecilos laterales.

- El estudio morfológico de películas delgadas de PEDOS-C12 (depositadas sobre láminas de ITO) mediante espectroscopía AFM puso de manifiesto que el templado térmico de este polímero induce un aumento de la rugosidad superficial, efecto asociado a una pérdida de cristalinidad.

Por otro lado, a partir del análisis de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de oligotienoacenos de distinta longitud de cadena, tanto en estado neutro como oxidado, podemos concluir que:

- *Caso de la serie TIPS-Tn-TIPS*
 - Los espectros de absorción UV-Vis y fluorescencia de los oligómeros TIPS-Tn-TIPS presentan, a temperatura ambiente, una banda intensa con una progresión vibrónica parcialmente resuelta. Estructura vibrónica que se resuelve perfectamente al enfriar las disoluciones en 2-MeTHF hasta la temperatura del nitrógeno líquido. Resultados que ponen de manifiesto la gran rigidez del esqueleto π -conjugado de estos oligotiofenos fusionados así como el pequeño desorden conformacional de los sustituyentes TIPS laterales, en disolución.
 - A partir de la inspección de las distancias de enlace optimizadas de TIPS-Tn-TIPS y de los valores de BLA, cabe deducir una relajación estructural del esqueleto π -conjugado durante la excitación monoelectrónica vertical al pasar del estado S_0 al S_1 . Las distancias de enlace C=C y C-C experimentan significativas elongaciones y acortamientos, respectivamente, siendo más acentuado en los anillos centrales de la cadena oligomérica.
 - El cálculo de los factores de Huang-Rhys asociados a las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_1 \rightarrow S_0$ pone de manifiesto que las mayores interacciones de acoplamiento vibrónico corresponden a vibraciones moleculares con frecuencias en torno a $\nu_1 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$; asociadas,

respectivamente, a vibraciones totalsimétricas C=C/C-C y C-S. Para el caso de los oligotienoacenos más largos las interacciones de acoplamiento vibrónico involucran además una tercera vibración a baja frecuencia, relacionada con distorsiones de los sustituyentes laterales, que es responsable del ensanchamiento de los perfiles espectrales tanto de absorción como de fluorescencia en comparación con los sistemas de menor longitud de cadena.

- *Caso de la serie de heptatienoacenos*
 - La presencia de sustituyentes voluminosos en las posiciones α -terminales, tales como los grupos TIPS, impiden la formación de especies π -diméricas estables, a temperatura ambiente.
 - Por el contrario, los cationes radicales del heptatienoaceno sustituido con cadenas alquílicas en las posiciones α y β terminales (D4T7), muestran una gran tendencia a π -dimerizar, incluso a temperatura ambiente y en disolventes poco polares, como el CH_2Cl_2 .
 - La alta concentración de aniones PF_6^- , durante los experimentos espectroelectroquímicos *in situ*, procedentes del electrolito de fondo, favorecen la π -dimerización masiva de cationes radicales al punto de no llegarse a detectar las típicas absorciones *subgap* de los cationes radicales aislados. Resultados experimentales que están además en perfecta consonancia con los cálculos químico-cuánticos DFT realizados a nivel teórico M06L/6-31G*.
 - Esos mismos cálculos químico-cuánticos también ponen de manifiesto que las cadenas laterales de n-decilo contribuyen a estabilizar los distintos π -dímeros dicatiónicos, y que las configuraciones antiparalelas (tomando en consideración la disposición relativa de las secuencias de átomos de azufre de cada catión radical) resultan ser más estables que las paralelas.
 - La π -dimerización de los cationes radicales de D4T7, a concentración variable del compuesto neutro y/o a bajas temperaturas, discurre a través de la formación de otras dos especies intermedias: i) un π -

dímero dicatiónico rotado (en el que los dos cationes radicales no estarían plenamente superpuestos uno sobre otro), y ii) un π -dímero con carácter de catión radical, formado a partir de la π -dimerización de un catión radical y una molécula neutra de D4T7. Especies intermedias que hemos denotado como T1 y T2, respectivamente. Y cuya estructura y estabilidad han sido igualmente analizadas mediante oportunos cálculos DFT y TDDFT.

- *Caso de la serie de pentatienoacenos*
 - La evolución de los espectros de absorción UV-Vis-NIR durante la oxidación monoelectrónica de pentatienoacenos α -sustituidos con cadenas alquílicas (C_8 -T5- C_8 y C_{12} -T5- C_{12}), usando distintos oxidantes químicos, también ha puesto de manifiesto la formación de varios tipos de π -dímeros dicatiónicos, en función de la naturaleza química del oxidante usado.
 - La optimización a nivel M06L/6-31G* de diferentes estructuras de $[C_8$ -T5- $C_8^{**}]_2$, con inclusión de cuatro moléculas de CH_2Cl_2 , puso de manifiesto que las configuraciones antiparalelas son más estables que las correspondientes paralelas.
 - Con el fin de modelizar también disoluciones de CH_2Cl_2 con concentración variable de aniones PF_6^- , se optimizaron los agregados: $[C_8$ -T5- $C_8^{**}]_2(PF_6^-)$ y $[C_8$ -T5- $C_8^{**}]_2(PF_6^-)_2$. De este estudio teórico se concluye que la sucesiva inclusión de aniones PF_6^- comporta una mayor estabilidad de los consiguientes π -dímeros dicatiónicos.
- *Caso de la serie de tetratienoacenos*
 - De nuevo en estos sistemas, la presencia de sustituyentes voluminosos en las posiciones α -terminales, tales como grupos TIPS, fenilos o metiltiofenilos, impide la π -dimerización de cationes radicales tetraacénicos por razones de impedimento estérico.
 - Por contra, la oxidación monoelectrónica del tetratienoaceno con tiofenos terminales sin fusionar y exento por completo de sustituyentes (Th2-T4), sí que da lugar a la formación de π -dímeros

dicatiónicos estables. Esta π -dimerización de nuevo se ve favorecida, en los experimentos espectroelectroquímicos *in situ*, por la alta concentración de aniones PF_6^- procedentes del electrolito de fondo.

- La formación de estos π -dímeros dicatiónicos estables, en CH_2Cl_2 y a temperatura ambiente, de tienoacenos con tan solo cuatro anillos de tiofeno fusionados, también ha sido avalada por cálculos químico-cuánticos DFT.

6. Apéndices

APÉNDICE A: ÍNDICE DE SIGLAS MÁS FRECUENTES

AFM: Microscopía de Fuerza Atómica
 BLA: Bond Length Alternation
 BTA: Benzotiofeno
 Cc/Cc⁺: par cobaltoceno/cobaltocinio
 CCD: Charge Coupled Device
 CV: Cyclic Voltammetry
 DFT: Density Functional Theory
 ECC: Effective Conjugation Coordinate
 EDOT: 3,4-etilendioxi
 EPR: Electron Paramagnetic Resonance
 Fc/Fc⁺: par ferroceno/ferrocinio
 FET: Field-Effect Transistor
 FT: Fourier Transform
 HF: Hartree-Fock
 HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital
 ITO: Indium Tin Oxide
 KS: Kohn-Sham
 LDA: Local Density Approach
 LUMO: Lowest Occupied Molecular Orbital
 LYP: Lee Yang Parr
 Nd-YAG: Neodymium Doped Yttrium Aluminium Garnet
 NIR: Near Infrared
 OFET: Organic Field Effect Transistor
 OLED: Organic Light Emitting Diode
 ONL: Óptica No Lineal
 OTTLE: Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical
 P3HT: Poli(3-hexiltiofeno)

PA: Poliacetileno

PANI: polianilina

PEDOT: poli(3,4-etilendioxitiofeno)

PEDOT/PSS: poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poli(estirensulfonato)

PF: polifurano

PPP: poliparafenileno

PPV: poliparafenilenovinileno

PPy: polipirrol

ProDOT: propilendioxitiofeno

PT: politiofeno

RAM: Random Access Memory

SCE: Saturated Calomel Electrode

SCF: Self Consistent Field

SOMO: Singly Occupied Molecular Orbital

T: Triplete

TA: Tiantreno

TC: Transferencia de Carga

TCNQ: tetracianoquinodimetano

TDDFT: Time Dependent Density Functional Theory

TIPS: triisopropilsilil

TMTSF: tetrametiltetraselenafulvaleno

TTF: tetratiafulvaleno

UV-Vis: Ultravioleta-Visible

UV-Vis-NIR: Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano

APÉNDICE B: LISTA DE ARTÍCULOS

1. “ α -Oligofurans show a sizeable extent of π -conjugation as probed by Raman spectroscopy”.
C. Capel Ferrón, M. C. Ruiz Delgado, O. Gidron, S. Sharma, D. Sheberla, Y. Sheynin, M. Bendikov, J. T. López Navarrete and V. Hernández.
Chem. Commun., **2012**, 48, 6732–6734.
2. “Optical absorption and emission properties of end-capped oligothienoacenes: A joint theoretical and experimental study”.
R. S. Sánchez Carrera, M. C. Ruiz Delgado, C. Capel Ferrón, R. Malavé Osuna, V. Hernández, J. T. López Navarrete and A. Aspuru-Guzik.
Organic Electronics, **2010**, 11, 1701–1712.
3. “Substituent and counterion effects on the formation of π -dimer dications of end-capped heptathienoacenes”.
C. Capel Ferrón, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, B. Vercelli, G. Zotti, M. Capdevila Cortada, J. J. Novoa, W. Niu, M. He and F. Hartl.
Chem. Commun., **2011**, 47, 12622–12624.
4. “Radical cations of end-capped tetrathienoacenes and their π -dimerization controlled by the nature of α -substituents and counterion concentration”.
N. S. Rizalman, C. Capel Ferrón, W. Niu, Arthur L. Wallace, M. He, R. Balster, J. Lampkin, V. Hernández, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado and F. Hartl.
RSC Adv., **2013**, DOI:10.1039/C3RA45899G.
5. “Multistep π -Dimerization of Tetrakis(*n*-decyl)-heptathienoacene Radical Cations: A Combined Experimental and Theoretical Study”.
C. Capel Ferrón, M. Capdevila-Cortada, R. Balster, F. Hartl, W. Niu, M. He, J. J. Novoa, J. T. López Navarrete, V. Hernández and M. C. Ruiz Delgado.
Enviado para publicación en Chem. Eur. J.

Apéndice B

ARTÍCULO 1

“ α -Oligofurans show a sizeable extent of π -conjugation as probed by Raman spectroscopy”.

C. Capel Ferrón, M. C. Ruiz Delgado, O. Gidron, S. Sharma, D. Sheberla, Y. Sheynin, M. Bendikov, J. T. López Navarrete and V. Hernández.

Chem. Commun., **2012**, 48, 6732–6734.

Apéndice B

ChemComm

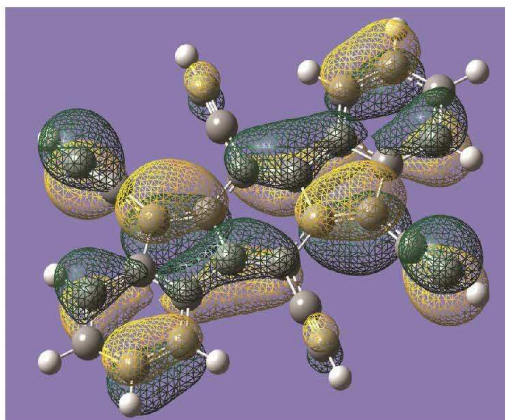
This article is part of the

Aromaticity web themed issue

Guest editors: Nazario Martín, Michael Haley and
Rik Tykwinski

All articles in this issue will be gathered together
online at

www.rsc.org/cc/aroma



Cite this: *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6732–6734

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

 α -Oligofurans show a sizeable extent of π -conjugation as probed by Raman spectroscopy^{†‡}Cristina Capel Ferrón,^a M. Carmen Ruiz Delgado,^a Ori Gidron,^b Sagar Sharma,^b Dennis Sheberla,^b Yana Sheynin,^b Michael Bendikov,^{a,b} Juan T. López Navarrete^{a*} and Víctor Hernández^{a*}

Received 29th December 2011, Accepted 11th May 2012

DOI: 10.1039/c2cc18144d

A Raman spectroscopic analysis revealed that π -conjugation does not reach saturation at least up to the octamer in long α -oligofurans and spreads over 14–15 furan units in the polyfuran. Comparing DFT calculations with experimental results suggests that a considerable amount of HF exchange is required to reproduce computationally the observed conjugation.

Conjugated organic oligomers and polymers attract considerable interest for applications in organic solar cells, organic light-emitting diodes (OLEDs), organic field-effect transistors (OFETs), electrochromic devices, etc.¹ Efficient π -conjugation and a high degree of coplanarity are key parameters for achieving HOMO–LUMO gaps or band gaps in the semiconductor region, high conductivity, high mobility, and an electrooptical response. Oligo- and polythiophenes are among the most promising and best-studied organic electronic materials,² but the search for other organic semiconductors is ongoing. In particular, other heteroatoms, such as selenium, have been actively explored in OFETs and electrochromic materials.³

Recently, a series of long α -oligofurans consisting of up to 9 rings was introduced.^{4,5} Long oligofurans have several advantages over the extensively studied oligothiophenes, such as higher rigidity, better solubility, better packing, and higher fluorescence.⁴ Parent furan is a biodegradable molecule directly obtainable from biomass.⁶ In addition, oligofurans have mobilities in OFETs that are similar to those of the corresponding oligothiophenes.⁷ Follow-up theoretical studies have supported the experimental observations.⁸ However, little is known about the electronic structure of oligofurans,^{4,8,9} despite their potential applications in organic electronics.⁷

Raman spectroscopy is a non-destructive characterization tool that probes the vibrational states of a material. If the

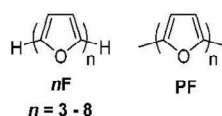


Chart 1 Chemical structures of the α -oligofurans (nF , $n = 3–8$) and polyfuran (PF) studied in this work.

excitation energy used in an experiment is at or near an electronic transition of the material, the coupling of the phonon and electron modes can create an enhancement of the Raman signal. Thus, resonant Raman (RR) spectroscopy¹⁰ is an excellent probe for both the vibrational and electronic excitations of π -conjugated materials. This communication aims to experimentally evaluate the extent of π -conjugation along the backbones of long α -oligofurans (*i.e.* ranging in length from the trimer to the octamer, see Chart 1)[†] and polyfuran by means of Raman spectroscopic analysis.

When Raman spectra of π -conjugated molecules, such as α -oligofurans, are recorded using the Nd:YAG laser at an excitation wavelength of 1064 nm (*i.e.* fully off-resonance with the electronic states of the π -conjugated system under study), the features of the Raman spectra obtained are similar to those obtained under full RR conditions (see Fig. 1). This observation is in accordance with the Effective Conjugation Coordinate (ECC)¹¹ theory. The ECC theory claims that for π -conjugated systems with strong electron–phonon coupling, the Raman spectrum must show a single, very strong scattering in the 1600–1500 cm^{-1} range that originates from the in-phase collective ‘breather’ mode of C–C/C=C stretching, generally labelled the π (γ) mode (or ECC mode).

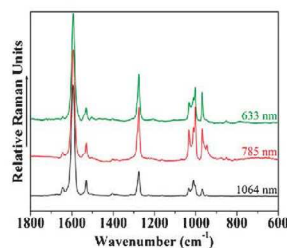


Fig. 1 Raman spectra of solid **8F** at different (laser) excitations.

^a Department of Physical Chemistry, University of Málaga, 29071-Málaga, Spain. E-mail: teodomiro@uma.es, hernandez@uma.es; Fax: +34 952131000; Tel: +34 952132018

^b Department of Organic Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel. E-mail: michael.bendikov@weizmann.ac.il; Fax: +972 8-934-4142; Tel: +972 8-934-6028

[†] This article is part of the ChemComm ‘Aromaticity’ web themed issue.

[‡] Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental Raman spectra of **3F–8F**, an extensive list of tested DFT functionals, absolute energies and geometries of all calculated molecules, as well as experimental and computational details, full citation of ref. 12. See DOI: 10.1039/c2cc18144d

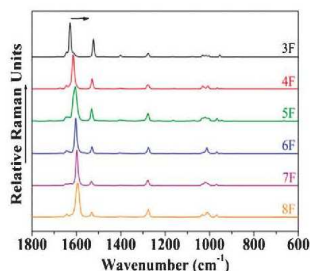


Fig. 2 FT-Raman spectra of 3F, 4F, 5F, 6F, 7F and 8F as pure powder solid samples ($\lambda_{\text{exc}} = 1064$ nm).

Here, we rely on ECC theory to evaluate conjugation length in α -oligofurans by inspecting how the Raman frequencies of the π mode change with increasing chain length.

Fig. 2 shows the off-resonance FT-Raman spectra of a series of α -oligofurans (from the trimer to the octamer, measured as solid powders) at an excitation wavelength of 1064 nm. The strongest Raman feature arising from the collective 'breather' π mode continuously downshifts with increasing chain length: 3F (1629 cm^{-1}), 4F (1614 cm^{-1}), 5F (1605 cm^{-1}), 6F (1603 cm^{-1}), 7F (1598 cm^{-1}), 8F (1595 cm^{-1}), and this trend should continue for longer oligomers. Consequently, the extent of π -conjugation in the α -oligofurans is at least eight monomer repeating units. The experimental evolution with chain length of the Raman spectra of the collective 'breather' π mode for the whole series of α -oligofurans is in agreement with the vibrational frequency computed¹² at the B3LYP/6-31G(d) level of theory (Fig. 3, a scaling factor of 0.9613¹³ was applied to the calculated frequencies).¹⁴ Taking 8F as an example, the associated eigenvector is shown in Fig. 4.

Fig. 5 compares the FT-Raman spectra of 6F at room temperature (25 °C) before and after thermal annealing of the sample at 200 °C for two hours. We observe that the bands associated with the stretching of C=C bonds in the 1650–1500 cm^{-1} region are very little affected by the thermal annealing and only some minor spectral changes are noticed for the in-plane C–H bending modes at around 1022–1012 cm^{-1} . This result shows that the π -conjugational properties of oligofurans are not affected by thermal annealing, which is in line with the high rigidity of oligofurans and attests that the observed red-shifting of the ECC mode with chain length is directly related to the increasing extent of π -conjugation (*i.e.* it is not affected by changes in solid state packing).

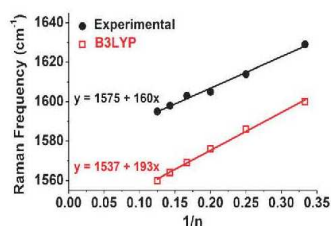


Fig. 3 Comparison of the experimental and calculated (at B3LYP/6-31G(d), scaled by 0.9613)¹³ frequencies of the π mode vs. the reciprocal number ($1/n$) of repeat units in oligofurans 3F–8F.

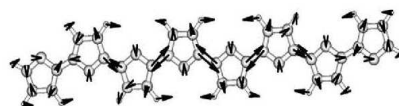


Fig. 4 Eigenvector associated with the strongest Raman feature of 8F (at the B3LYP/6-31G(d) level of theory).

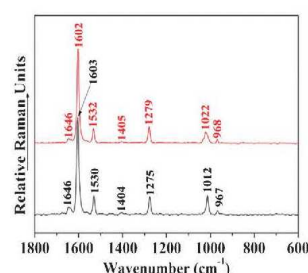


Fig. 5 FT-Raman spectra of 6F as a pure solid recorded at room temperature; (bottom) as prepared, (top) after thermal annealing the powder sample at 200 °C over two hours and then cooling to room temperature.

Fig. 6 shows the FT-Raman spectrum of neutral polyfuran, PF (prepared by electropolymerization of 3F).¹⁵ The band registered at 1586 cm^{-1} corresponds to the π mode, and demonstrates a very large frequency dispersion with respect to the trimer (43 cm^{-1}),¹⁵ which is consistent with previous studies of short oligofurans and polyfuran.¹⁶ By inserting the π mode of PF of 1586 cm^{-1} into the linear fit of the experimental frequencies of the π mode *versus* $1/n$ shown in Fig. 3, an estimation of the effective π -conjugation length in oligofurans of 14.5 repeat units is obtained.¹⁷

Finding the computational level that can correctly describe the extent of conjugation in long π -conjugated systems is currently an important unresolved problem. The problem arises from a lack of experimental data that can be directly compared with the calculated results and from the unfeasibility of carrying out the high level benchmark calculations that are required for such large-sized systems.¹⁸ Comparing the experimentally-obtained and calculated slopes of the $1/n$ plot for the frequency of the π mode can contribute toward finding the best computational method for correctly describing the extent of conjugation in long π -conjugated systems. It is interesting to note that, although DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d) level reproduce the experimentally measured frequency of the π mode very well, the slope of the calculated

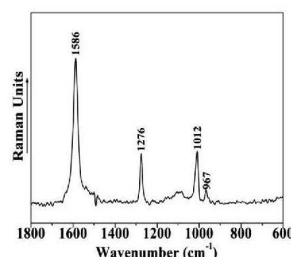


Fig. 6 FT-Raman spectrum of polyfuran PF film, prepared by electropolymerization on a gold electrode.

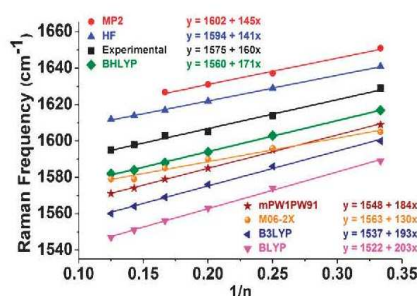


Fig. 7 Comparison of the slopes of the γ mode calculated using different DFT functionals as well as the HF and MP2 methods (commonly accepted scaling factors were used for each functional, see ESI† for details) with the experimental values for 3F–8F.¹⁹

frequencies in Fig. 3 ($193 \text{ cm}^{-1} \times n$) does not correspond well with the experimentally observed dispersion of the γ mode (i.e. with the slope of the experimental frequencies: $160 \text{ cm}^{-1} \times n$). We have tested the commonly used DFT functionals as well as the HF and MP2 methods (Fig. 7, a more extensive list of tested DFT functionals is given in ESI†, Fig. S8 and Table S1)¹⁹ and conclude that DFT functionals that include a large amount of HF exchange are required to reproduce correctly the experimentally obtained slope. In particular, the B3LYP functional (which includes 50% HF exchange) results in the best match with the experimentally obtained slope (the B3LYP/6-31G(d) calculated slope is $171 \text{ cm}^{-1} \times n$). We note that the B3LYP functional is known to predict relatively localized charge distribution in oligothiophene dications.²⁰

In conclusion, we have reported a Raman spectroscopic analysis of a series of long α -oligofurans, from the trimer to the octamer, and polyfuran. Our experimental Raman data indicate that π -conjugation in this series does not reach saturation with chain length at least up to the octamer and extends over about 14–15 furan units in the polymer. Long α -oligofurans show a large extent of π -conjugation in the neutral state and they are very attractive for organic electronics applications because of their relatively high field effect mobility and the biodegradability of furans, which can be obtained from renewable resources. Based on the experimental results obtained in this work (i.e. the slope of the γ mode in Raman spectra versus the reciprocal of oligomer length), we have shown that a large amount of Hartree–Fock exchange should be included in the density functional (such as in B3LYP) to reproduce computationally the conjugation observed in oligofurans.

The work in Spain was supported by the Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) through project reference CTQ2009-10098 and by the Junta de Andalucía through research project PO9-FQM-4708. M.C.R.D. thanks the MICINN for a “Ramón y Cajal” Research contract. The work in Israel was supported by the MINERVA foundation, the Israel Science Foundation, and the Helen and Martin Kimmel Center for Molecular Design. M.B. is a member *ad personam* of the Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry.

Notes and references

- (a) *Organic Field Effect Transistors*, ed. Z. Bao and J. Locklin, CRC Press, 2007; (b) A. Facchetti, *Mater. Today (Oxford, UK)*, 2007

- 10, 28; (c) *Semiconducting Polymers*, ed. G. Hadziioannou and G. G. Malliaras, Wiley-VCH, 2007; (d) *Organic Electronics – Materials, Processing, Devices and Applications*, ed. F. So, CRC Press, 2010.
- (a) *Handbook of Thiophene-Based Materials*, ed. I. F. Perepichka and D. F. Perepichka, Wiley-VCH, 2009; (b) *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, ed. D. Fichou, Wiley-VCH, Weinheim, 1999; (c) *Handbook of Conducting Polymers*, ed. T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, CRC, Boca Raton, FL, 3rd edn, 2007.
- (a) A. Patra and M. Bendikov, *PATAI's Chemistry of the Functional Groups*, The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, ed. Z. Rappoport, Wiley, Chichester, 2012, ch. 9, vol. 3, pp. 523–583; (b) A. Patra and M. Bendikov, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 422; (c) D. J. Crouch, P. J. Skabara, J. E. Lohr, J. J. W. McDouall, M. Heeney, I. McCulloch, D. Sparrowe, M. Shkunov, S. J. Coles, P. N. Horton and M. B. Hursthouse, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 6567; (d) K. Mouri, A. Wakamiya, H. Yamada, T. Kajiwara and S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, 2007, 9, 93; (e) M. Li, A. Patra, Y. Sheymin and M. Bendikov, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 1707.
- O. Gidron, Y. Diskin-Posner and M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 2148.
- For highlight, see: U. H. F. Bunz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 5037.
- (a) M. Okada, K. Tachikawa and K. Aoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 74, 3342; (b) A. Gandini and M. N. Belgacem, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, ed. M. N. Belgacem and A. Gandini, Elsevier, Oxford, UK, 2008, ch. 6; (c) A. Gandini, *Green Chem.*, 2011, 13, 1061; (d) J. B. Binder and R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 1979.
- O. Gidron, A. Dadvand, Y. Sheymin, M. Bendikov and D. F. Perepichka, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 1976.
- (a) J.-D. Huang, S.-H. Wen, W.-Q. Deng and K.-L. Han, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 2140; (b) S. Mohakud, A. P. Alex and S. K. Pati, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 20436.
- (a) G. R. Hutchison, M. A. Ratner and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16866; (b) G. R. Hutchison, M. A. Ratner and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 2339.
- See for instance the following review articles and the references therein: (a) B. B. Johnson and W. L. Peticolas, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1976, 27, 465; (b) P. V. Huong, in *Vibrational Spectra and Structure*, ed. J. R. Durig, Elsevier, New York, 1981, vol. 9, p. 143.
- (a) C. Castiglioni, J. T. Lopez Navarrete, G. Zerbi and M. Gussoni, *Solid State Commun.*, 1988, 65, 625; (b) V. Hernandez, C. Castiglioni, M. Del Zoppo and G. Zerbi, *Phys. Rev. B*, 1994, 50, 9815; (c) C. Castiglioni, M. Tommasini and G. Zerbi, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2004, 362, 2425; (d) A. Milani, M. Tommasini and G. Zerbi, *J. Raman Spectrosc.*, 2009, 40, 1931; (e) For a recent review and a thorough discussion of the ECC theory see: G. Zerbi, in *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice*, ed. N. Everall, J. M. Chalmers and P. Griffith, Wiley, New York, 2007.
- All calculations were performed using the Gaussian 09 program. See ESI† for details.
- J. P. Merrick, D. Moran and L. Radom, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 11683.
- We note that calculated non-scaled vibrational frequencies are even closer to the experimental values than the calculated scaled frequencies.
- We note that the parent unsubstituted polyfuran PF measured in Fig. 6 may still have a number of chemical defects in the conjugated backbone, which might lead to the γ mode appearing at a higher frequency. Consequently, the measured frequency of “ideal” PF might actually be lower than 1586 cm^{-1} measured in this work, which would lead to an even higher frequency dispersion of the γ mode.
- (a) V. Hernández, F. J. Ramírez, G. Zotti and J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 769; (b) V. Hernández, F. J. Ramírez, G. Zotti and J. T. López Navarrete, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 191, 419; (c) C. Liu, J. Zhang, G. Shi and Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 2195.
- We note that long conjugated systems usually show convergence behaviour, so that linear extrapolation is not valid for very large systems¹⁸ and the effective π -conjugation length in oligofurans is actually significantly larger.
- S. S. Zade, N. Zamoshchik and M. Bendikov, *Acc. Chem. Res.*, 2011, 44, 14.
- The 6-31G(d) basis set was used for all calculations, except for MP2, where the 3-21G basis set was used.
- V. M. Geskin and J.-L. Brédas, *ChemPhysChem*, 2003, 4, 498.

ARTÍCULO 2

“Optical absorption and emission properties of end-capped oligothienoacenes: A joint theoretical and experimental study”.

R. S. Sánchez Carrera, M. C. Ruiz Delgado, C. Capel Ferrón, R. Malavé Osuna, V. Hernández, J. T. López Navarrete and A. Aspuru-Guzik.

Organic Electronics, **2010**, 11, 1701–1712.

Apéndice B



Contents lists available at ScienceDirect

Organic Electronics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orgel

Optical absorption and emission properties of end-capped oligothienoacenes: A joint theoretical and experimental study

Roel S. Sánchez-Carrera^a, M. Carmen Ruiz Delgado^{b,c}, Cristina Capel Ferrón^c,
Reyes Malavé Osuna^c, Víctor Hernández^c, Juan T. López Navarrete^{c,*}, Alán Aspuru-Guzik^{a,**}

^a Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University Cambridge, MA 02138, USA

^b School of Chemistry and Biochemistry, Center for Organic Photonics and Electronics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332-0400, USA

^c Departamento de Química Física, Universidad de Málaga, Málaga 29071, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2010

Received in revised form 4 July 2010

Accepted 6 July 2010

Available online 17 July 2010

Keywords:

Oligothienoacenes

Optical properties

Reorganization energy

Vibronic coupling

Time-dependent density functional calculations

ABSTRACT

The electron–vibration coupling in a family of silyl end-capped oligothienoacenes is investigated on the basis of a joint experimental and theoretical study using UV–vis absorption and emission spectroscopies and density functional theory calculations. Well-resolved vibronic progressions are found in the low-temperature absorption and emission profiles of these silyl-functionalized organic molecules. As the size of the oligomer lengthens a bathochromic shift is observed in the near-UV–vis range, indicative of the extension of the effective π -conjugation. The absorption and emission bands are practically mirror-symmetric. The combination of two normal modes with frequencies of $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ determines the main vibronic progression in absorption and emission for all the series, although for larger oligomers ($n = 6, 7$, and 8) the presence of low-frequency normal modes ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$) is also evident. The spacing of the vibrational features is slightly larger in absorption than in emission; this agrees with the predicted shifting of the C–C stretching modes of the inner-most ring toward the high-frequency region as a result of the reversal of the single–double C–C pattern in the electronic excited-state. Our calculations indicate that the contributions of the end-capping groups to the total relaxation energy of the $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transitions are almost negligible. This result suggests that the vibronic structure and to a large extent the spectral profiles of the silyl end-capped oligothienoacenes are mainly determined by their respective oligothieryl core.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Currently, π -conjugated oligomers, such as oligoacenes and oligothiophenes are among the most widely studied molecular materials involved in the development of the next generation of optoelectronic devices such as organic solar cells and organic field-effect transistors [1–4]. Among

the many different molecular materials for organic electronic applications, oligothienoacenes (linearly fused thiophenes) are of particular interest because they combine the rigid planarity and extended conjugation of acenes with the chemical stability of oligothiophenes [5,6]. Unfortunately, the structural rigidity of these materials limits its solubility in common organic solvents, which in turn, restricts their use in the development of solution-processed organic semiconductors. To overcome this problem, oligothienoacenes are frequently functionalized with solubilizing trimethylsilyl (TMS) and triisopropylsilyl (TIPS) substituents, which aid in purification and solution processability [5–8]. However, despite the important role of the silyl groups in the solubility properties of molecular materials

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: roel@gatech.edu (R.S. Sánchez-Carrera), carmenrd@uma.es (M. Carmen Ruiz Delgado), hernandez@uma.es (V. Hernández), teodomiro@uma.es (Juan T. López Navarrete), aspuru@chemistry.harvard.edu (A. Aspuru-Guzik).

for organic electronic applications, only a few studies up to date have investigated the electronic and optical properties and electron transfer characteristics of silyl-functionalized π -conjugated oligomers [9–11]. On the other hand, even though qualitative interpretations of the well-resolved absorption and emission spectra of oligoacenes can be found in the literature [12,13], to the best of our knowledge, a detailed analysis of the vibronic features in silyl end-capped oligothiophenoacenes has not yet been conducted.

In our previous studies, we analyzed the structural, electrochemical, and optical properties of a series of triisopropylsilyl end-capped oligothiophenoacenes to gain insight into the fundamental structure–property relationships with the addition of each fused-thiophene ring. We found that the selective enhancement of a very limited number of Raman scatterings is related to strong vibronic coupling between selected skeletal $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching modes in the 1600–1300 cm^{-1} range and their respective frontier molecular orbitals [11]. Amplified spontaneous emission was observed in the pentathiophenoacene derivative doped into polystyrene films indicating that this material is a good candidate for active laser materials [14]. Cyclic voltammetry also reveals the formation of stable radical cations for all these oligothiophenoacenes, and the formation of dications only for the heptamer and the octamer [15]. The absorption and fluorescence spectra show partially resolved vibronic structures even at room temperature due to the absence of conformational disorder, at low temperature, the absorption spectra of all the series and the emission spectra recorded only for selected systems (i.e., for the pentamer and octamer) show two different vibrational progressions with an energy splitting, corresponding to vibrational modes with energies of $\nu_1 \sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_2 \sim 490 \text{ cm}^{-1}$ [15]. In this contribution, we focus on the analysis of the vibronic structure and optical properties of a series of silyl end-capped oligothiophenoacenes (TIPS-T n -TIPS, where n indicates the number of fused-thiophene rings) ranging in length from the tetramer to octamer by using experimental spectroscopic data and quantum-chemical calculations (see Fig. 1). UV–vis absorption and fluorescence emission spectroscopy measurements are used to investigate the spectral profiles of all the series in the ground and first singlet excited-state at low (78 K) and room temperature.

We also employed density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) quantum-mechanical calculations to provide a detailed understanding of the electronic and vibrational interactions and their impact on the characteristics of the absorption and emission profiles of silyl end-capped oligothiophenoacenes. When compared against the non-silyl-functionalized oligothiophenoacenes, the DFT-calculated energies of the frontier molecular orbitals of the silyl-functionalized oligothiophenoacenes point to an effective silicon-induced hyperconjugation effect. Our calculations also reveal that the end-capping silyl groups have an almost negligible contribution to the total structural (intramolecular) reorganization energy upon electronic excitation. This finding suggests that although functionalization with TMS or TIPS groups may affect the overall charge carrier characteristics (mainly due to significant changes in the solid state packing induced by the

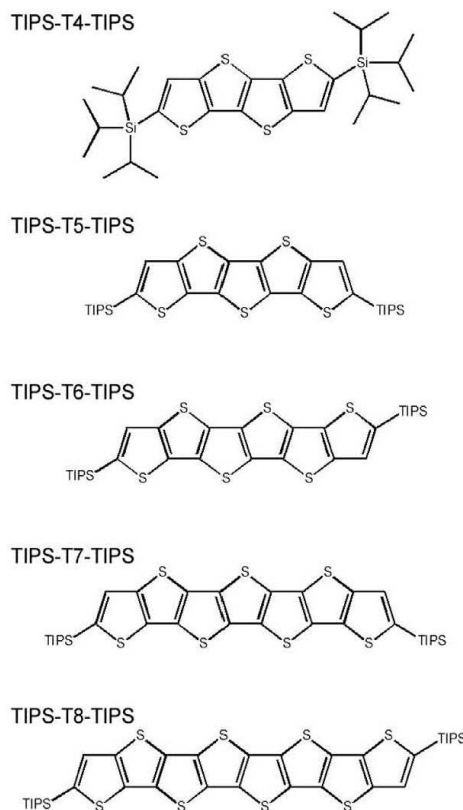


Fig. 1. Chemical structures of the series of end-capped oligothiophenoacenes investigated in this study (TIPS-T n -TIPS; where TIPS stands for triisopropylsilyl and n indicates the number of fused-thiophene rings).

presence of bulky end-capping silyl groups), to a large extent the vibronic coupling properties in silyl end-capped oligothiophenoacenes are mainly determined by their oligothiophenyl molecular backbone. Finally, the theoretically estimated vibrational frequencies and vibronic coupling constants of the silyl end-capped molecules are used to simulate their experimental absorption and emission spectral profiles.

2. Methodology

2.1. Experimental

UV–vis–NIR absorption spectra were recorded with a diode array Agilent 8453 instrument allowing for fast recording of all electromagnetic absorptions in the 190–1100 nm spectral region. Fluorescence emission spectra were measured using a FL920P spectrometer from Edinburgh Instruments. No fluorescent contaminants were detected upon excitation in the wavelength region of experimental interest. Solutions for emission measurements

were prepared with an absorbance in the visible spectral region between 0.1 and 0.2. 2-Methyltetrahydrofuran (MeTHF) was pre-dried over KOH for 3 days, filtered, distilled from CaH₂, and stored under inert atmosphere. Low-temperature spectra were recorded using an OptistatDN liquid nitrogen optical spectroscopy cryostat from Oxford Instruments.

2.2. Computational and theoretical methodology

Fig. 2 represents the potential energy surfaces (PES) for the electronic states S_0 and S_1 corresponding to the ground- and excited-state of the molecule, respectively. The intramolecular reorganization energy λ_{reorg} during an electronic transition consists of two terms related to the geometry relaxation energies upon going from the ground-state geometry to the excited-state geometry and vice versa,

$$\lambda_{\text{reorg}} = \lambda_{\text{rel}}^{(1)} + \lambda_{\text{rel}}^{(2)} \quad (1)$$

Here $\lambda_{\text{rel}}^{(1)}$ and $\lambda_{\text{rel}}^{(2)}$ represent the relaxation of a given molecule as it undergoes $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ electronic transitions; $\lambda_{\text{rel}}^{(1)}$ is related to the relaxation of a molecular excited-state to its excited-state potential energy minimum while $\lambda_{\text{rel}}^{(2)}$ is related to the relaxation of the molecule to its ground-state potential energy minimum after emission. These two energy terms can be computed directly from the adiabatic potential energy surfaces, as schematically indicated in Fig. 2 and described in detail, e.g., in Refs. [16,17].

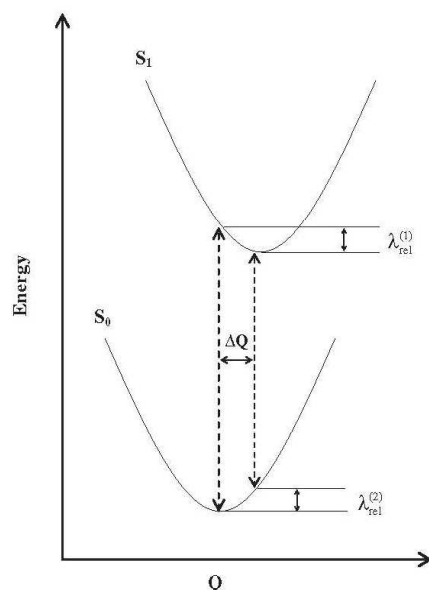


Fig. 2. Sketch of the potential energy surfaces for the molecular ground-state S_0 and excited-state S_1 , showing the vertical transitions (dashed lines), the normal mode displacement ΔQ , and the relaxation energies $\lambda_{\text{rel}}^{(1)}$ and $\lambda_{\text{rel}}^{(2)}$.

The contribution of each vibrational mode to λ_{rel} was obtained by expanding the respective potential energy surfaces into a power series of the normal coordinates. In the harmonic approximation, the relaxation energy λ_{rel} is defined as [18,19]:

$$\lambda_{\text{rel}} = \sum \lambda_i = \sum \hbar \omega_i S_i \quad (2)$$

$$\lambda_i = \frac{k_i}{2} \Delta Q_i^2, \quad S_i = \frac{\lambda_i}{\hbar \omega_i} \quad (3)$$

Here, the summations run over the vibrational modes; ΔQ_i represents the displacement along the normal mode (NM) i between the equilibrium positions of the two electronic states of interest; k_i and ω_i are the corresponding force constants and vibrational frequencies; S_i denotes the Huang–Rhys factor (dimensionless electron–vibration coupling constant).

The Huang–Rhys factors S_i related to the S_0 – S_1 transitions (and vice versa) were computed using a modified version of the DUSHIN program developed by Reimers [19]. The shapes of the emission and absorption spectra were simulated in the framework of the Born–Oppenheimer and Franck–Condon approximations according to the procedure described in detail elsewhere [17]. In these calculations, the B3LYP frequencies of both the ground- and excited-state have been scaled, according to the literature, with the same empirical factor of 0.9613 [20]. Note that for the simulation of the emission spectra the cubic frequency dependence was not taken into account; for specific details of this effect on π -conjugated molecular systems, see Ref. [21]. The convolution of the resulting spectra was carried out with Gaussian functions of uniform width ($\sigma_{\text{FWHM}} = 0.03$ eV). The onset of the simulated spectra was chosen to match the maximum of the first peak of the simulated spectrum with the maximum of the (0–0) absorption (emission) line found experimentally.

For the sake of computational convenience and efficiency, in all the quantum-chemical calculations the bulky triisopropylsilyl substituents shown in Fig. 1 were replaced by trimethylsilyl groups. First, the optimized equilibrium structure and vibrational normal modes of the S_0 state were obtained using DFT; for the S_1 state both the geometry optimization and vibrational normal modes calculations were obtained from TD-DFT [22,23]. Geometry determination at the TD-DFT level was recently shown to reproduce very well the vibronic structures in the absorption spectra of many large organic molecules [24,25]. In all cases, we employed the B3LYP exchange–correlation functional [26,27] and the 6-31G(d,p) [28–30] basis set, as implemented in the TURBOMOLE package [31].

3. Results and discussion

3.1. Experimental spectra

Fig. 3 displays the normalized UV–vis absorption and fluorescence spectra of TIPS-Tn-TIPS recorded at low (78 K) and room temperature. Table 1 shows the wavelengths of the absorption and fluorescence emission maxima recorded at both temperatures.

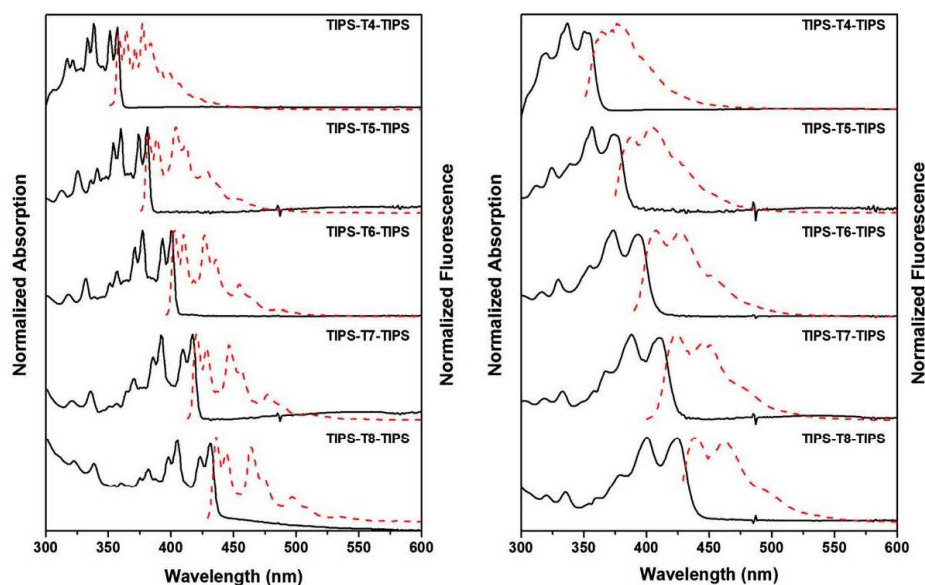


Fig. 3. Normalized UV-vis absorption (solid lines) and fluorescence emission (dashed lines) spectra of TIPS-Tn-TIPS oligothiophenes in MeTHF recorded at 78 K (left) and at room temperature (right).

At room temperature, the normalized absorption and fluorescence emission spectra of all the TIPS-Tn-TIPS oligomers show a broad spectrum with partially resolved vibronic structures in good agreement with our previous data [14,15]. The appearance of vibrational fine structure in the absorption spectra in solution is a fairly unique property of oligothiophenes, which is generally not observed in non-fused α -oligothiophenes [33]. This, in principle, is attributed to the rigidity of the fully-fused thiophene backbone, which drastically reduces the conformational disorder. In our previous work [15], the single excited electronic states of all these oligomers were calculated at the

TD-DFT level. In good agreement with the experimental data, the existence of one strong electronic transition in the near-UV-vis range which undergoes a large bathochromic shift as the oligomer lengthens is predicted. This transition implies the excitation to the first excited-state S_1 , which is shown to increase in intensity with the oligomer length. This agrees with the slight increase in the molar absorption coefficient. The fluorescence spectrum recorded at room temperature is also structured; a quite small shift is observed between the corresponding first peaks in UV-vis absorption and photoluminescence spectrum, which becomes smaller as the number of thiophene rings increases. As the π -conjugation is extended, the fluorescence quantum yield increases and the emission maximum shifts to longer wavelengths (i.e., from 363 nm and $\phi_F = 0.08$ in TIPS-T4-TIPS to 440 nm and $\phi_F = 0.39$ in TIPS-T8-TIPS, see Table 1).

In agreement with our previous data [15], the vibronic peaks in the UV-vis and fluorescence spectra of TIPS-Tn-TIPS sharpen and become stronger upon cooling (see Fig. 3). The lowest-energy optical absorption clearly shows two different vibronic progressions with different energy splitting, for which up to three replicas are seen. The vibronic progression corresponds to the vibrational modes having frequencies of $\nu_1 \sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_2 \sim 490 \text{ cm}^{-1}$. Two well-resolved vibronic progressions are also observed in the fluorescence spectrum at low temperature ($\nu_1 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_2 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$); while, a moderate energy-splitting is observed. In comparison to the UV-vis absorption spectrum, the energy-splitting is smaller. The changes accompanying cooling can be interpreted as a

Table 1

UV-vis absorption and fluorescence emission maxima (λ_{max} in nm) observed for TIPS-Tn-TIPS at room temperature and low temperature (values given between parentheses), molar absorption coefficient ($\log \epsilon$) and fluorescence quantum yield (ϕ_F).

Compound	Absorption		Emission	
	λ_{max}^a	$\log \epsilon$	λ_{max}^a	ϕ_F
TIPS-T4-TIPS	350 ^b (357–351) ^b	4.52 ^d	363 ^b (358–364) ^c	0.08 ^d
TIPS-T5-TIPS	375 ^b (381–374) ^b	4.56 ^e	387 ^b (382–389) ^c	0.14 ^e
TIPS-T6-TIPS	393 ^b (400–393) ^b	4.68 ^d	408 ^b (403–410) ^c	0.32 ^d
TIPS-T7-TIPS	409 ^b (417–409) ^b	4.86 ^f	424 ^b (420–428) ^c	0.41 ^e
TIPS-T8-TIPS	425 ^b (431–423) ^b	4.76 ^d	440 ^b (436–444) ^c	0.39 ^d

^a In THF.

^b From Ref. [15].

^c From this work; ϕ_F in *o*-dichlorobenzene.

^d In *o*-dichlorobenzene, from Ref. [5].

^e In THF, from Ref. [32].

^f In CH_2Cl_2 , from Ref. [6].

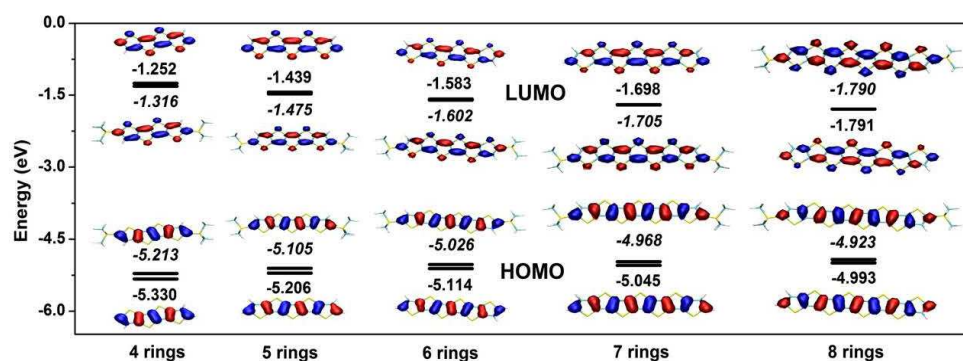


Fig. 4. DFT/B3LYP/6-31G(d,p) energy levels around the HOMO-LUMO gap region and molecular orbital topologies of the HOMO and LUMO of tetra(penta, hexa, hepta, and octa)thienoacene and TMS-T4(5, 6, 7, and 8)-TMS. The italicized energy values correspond to those of the TMS-Tn-TMS oligomers.

consequence of a reduction in the inhomogeneous broadening induced by the considerable variation of local environments (i.e., the spectra of the individual molecules at low-temperature solids are much similar than in solution because of the loss of some conformational disorder) [34–36]. The resolution of the vibrational structure at low temperature is less pronounced for the longer oligomers (i.e., hexamer, heptamer and octamer) due to the fact that the coupling with low-frequency vibrations ca. 100 cm^{-1} becomes more significant, as discussed in more detail in Section 3.4.

Finally, we discuss the experimentally observed red-shift signatures of the UV–vis absorption peaks of the silyl end-capped oligothienoacenes as compared against their non-silyl-functionalized counterparts. This analysis was carried out by looking at the DFT-calculated energies (and topologies) of the molecular orbitals involved in the $S_0 \rightarrow S_1$ electronic transition of both sets of molecules. For a complete list of the UV–vis absorption peaks in unsubstituted oligothienoacenes see Table S1.

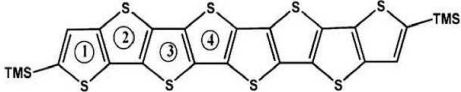
Silicon substituents are known to induce an effective hyperconjugation when coupled with carbon atoms [37]. In the case of organic semiconductors, this effect has been demonstrated both experimentally and theoretically for various silicon-containing π -conjugated organic systems [38,39], for which, the π -orbital of the aromatic system mixes effectively with the exocyclic Si–C σ^* -orbital to afford a low-lying lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and a relatively small band gap. In principle, a similar stabilizing effect is also expected for the case of the highest occupied molecular orbital (HOMO) in π -conjugated systems [40,41]. However, as recently observed by Lu et al. [40], the introduction of thiophene rings into the molecular core of silicon-containing organic semiconducting materials leads to an energetic destabilization of the HOMOs and stabilization of the LUMOs.

When compared against their non-silyl-functionalized counterparts, the silyl end-capped oligothienoacenes (except for the LUMO of TMS-T8-TMS) show the above-mentioned stabilization [destabilization] of the LUMO [HOMO] energy levels, as a result of an effective silicon-in-

duced hyperconjugation effect (see Fig. 4). The energy difference between the LUMOs in the 8-ring systems is approximately 1 meV, which is too small to change the overall (observed) LUMO-stabilization trend of the TMS-Tn-TMS oligomers. This effective silicon-induced hyperconjugation contributes then to the systematic reduction of the calculated HOMO–LUMO gaps and to the observed red-shift of the UV–vis absorption peaks in silicon-contain-

Table 2
Selected bond lengths (Å) in the ground-state and excited-state of TMS-Tn-TMS molecules ($n = 4$ and 8) as determined by DFT/TD-DFT calculations.

Bonds	TMS-T4-TMS			TMS-T8-TMS		
	S_0	S_1	$\Delta(S_1-S_0)$	S_0	S_1	$\Delta(S_1-S_0)$
C–C						
1	1.379	1.405	0.026	1.379	1.390	0.011
2	1.421	1.394	–0.027	1.421	1.408	–0.013
3	1.394	1.430	0.036	1.395	1.411	0.016
4	1.421	1.382	–0.039	1.419	1.398	–0.021
5	1.396	1.444	0.048	1.397	1.422	0.025
6	1.421	1.382	–0.039	1.418	1.391	–0.027
7	1.394	1.430	0.036	1.397	1.428	0.031
8	1.421	1.394	–0.027	1.417	1.387	–0.030
C–S						
1'	1.770	1.778	0.008	1.770	1.773	0.003
2'	1.738	1.758	0.020	1.738	1.746	0.008
3'	1.761	1.779	0.018	1.762	1.768	0.006
4'	1.756	1.771	0.015	1.755	1.764	0.009
5'	1.756	1.771	0.015	1.756	1.764	0.008
6'	1.761	1.779	0.018	1.755	1.766	0.011
7'	1.738	1.758	0.020	1.756	1.767	0.011
8'	1.770	1.778	0.008	1.756	1.768	0.012

Table 3BLA values (in Å) calculated for thiophene rings of TMS-Tn-TMS molecules in their ground-state (S_0) and excited-state (S_1).


Ring	TMS-T4-TMS		TMS-T5-TMS		TMS-T6-TMS		TMS-T7-TMS		TMS-T8-TMS	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
1	0.035	−0.024	0.035	−0.012	0.034	−0.004	0.035	0.003	0.034	0.008
2	0.026	−0.053	0.025	−0.043	0.025	−0.033	0.023	−0.025	0.023	−0.019
3	0.026	−0.053	0.023	−0.055	0.023	−0.049	0.021	−0.041	0.021	−0.034
4	0.035	−0.024	0.025	−0.043	0.023	−0.049	0.021	−0.046	0.020	−0.042

ing oligothienoacenes versus those measured in their unsubstituted counterparts. As an example of the silicon-induced effect, in Fig. S1, we report the UV–vis absorption and emission profiles of the pentathiophene and TMS-T5-TMS molecules.

3.2. Ground- and excited-state structures

We investigate here the ground-state (S_0) and first excited-state (S_1) geometries obtained from DFT and TD-DFT calculations. The calculated bond lengths changes observed upon excitation for TMS-T4-TMS and TMS-T8-TMS are summarized in Table 2 (see Table S2 in Supporting information for the data of the rest of the compounds). The degree of aromatization/quinoidization of the conjugated backbone can be easily quantified by using the C–C bond-length alternation (BLA) parameter. The BLA parameter is computed for each thiophene ring as the difference between the length of the C_α – C_β and the average of the two C_α – C_γ bonds. An aromatic ring is thus characterized by a positive BLA value, while a quinoid-like ring shows a negative BLA value. Table 3 collects the BLA values obtained for TMS-Tn-TMS oligomers. In the ground-state, the thiophene rings display positive BLA values indicating that their molecular structure is of aromatic-type, in agreement with previous findings [7,15]. The geometry changes upon excitation from the S_0 state into the optimized S_1 geometry correspond to an elongation of the C_α – C_β double bonds and a shortening of the C_β – C_γ single bonds, i.e., a switch in bond-length alternation. These C–C bond length changes are found to be more pronounced toward the molecular center (i.e., the BLA values computed for TMS-T8-TMS change from 0.034/0.023/0.021/0.020 Å in the S_0 state to 0.008/−0.019/−0.034/−0.042 Å in the S_1 state, going from the outer to the center rings). The change in sign in the BLA values clearly illustrates the quinoidization of the conjugated carbon skeleton. On the other hand, the C–S bond lengths are found to increase on going from S_0 to S_1 , with a larger impact on the inner than on the outer rings. It is interesting to note that the geometrical changes upon electronic excitation are less pronounced in the longer oligomers in comparison with the shorter ones; for instance, the C–C bond length changes upon excitation are in the range of −0.039/0.048 Å in TMS-T4-TMS while they

are in the range of −0.030/0.031 Å in TMS-T8-TMS (see Table 2 for TMS-T4-TMS and TMS-T8-TMS values and Table S2 for the rest of the compounds).

3.3. Reorganization energy

The intramolecular relaxation energies λ_{rel} related to the $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transitions for the series of silyl end-capped oligothienoacenes were obtained from potential energy surfaces calculations and by partitioning the intramolecular relaxation energy into the contribution of each normal mode according to Eqs. (2) and (3). The calculated values related to the $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transitions are listed in Table 4. Overall, we found a good agreement between the potential energy surface calculations and the normal mode approach. The results also show a monotonical reduction of the relaxation energies with the increase of the number of thiophene units in the oligomeric chain of the TMS-Tn-TMS compounds. This observation is in good agreement with previous quantum-chemical studies of various aromatic-based chemical structures [7,16,42,43].

Also, we observed that along the series of end-capped oligothienoacenes there are only a couple of normal modes that mainly determine the vibronic progressions in spectra of these molecules (vibrational modes with energies of $\nu_1 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_2 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$). The qualitative characteristics of these vibrations are very similar in both electronic transitions. Thus, one could expect the UV–vis

Table 4Total relaxation energy λ_{rel} of the $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transitions of TMS-Tn-TMS obtained from potential energy surfaces (PES) and normal mode (NM) calculations.

Compound	$S_0 \rightarrow S_1$ transition		$S_1 \rightarrow S_0$ transition	
	λ_{rel} (PES)/ meV	λ_{rel} (NM)/ meV	λ_{rel} (PES)/ meV	λ_{rel} (NM)/ meV
TMS-T4-TMS	207	215	226	220
TMS-T5-TMS	192	198	210	206
TMS-T6-TMS	180	185	198	195
TMS-T7-TMS	171	175	189	186
TMS-T8-TMS	164	168	181	179

Table 5
DFT/TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p) estimates of frequencies ω , Huang–Rhys factors S , and relaxation energies λ_{rel} related to $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transitions of TMS-T5-TMS (only the most-strongly coupled vibrations are shown).

$S_0 \rightarrow S_1$ transition			$S_1 \rightarrow S_0$ transition		
ω (cm ⁻¹)	S	λ_{rel} (eV)	ω (cm ⁻¹)	S	λ_{rel} (eV)
41	0.037	0.000	41	0.037	0.000
117	0.039	0.001	116	0.041	0.001
138	0.122	0.002	137	0.124	0.002
240	0.138	0.004	240	0.142	0.004
264	0.030	0.001	264	0.026	0.001
478	0.142	0.008	470	0.433	0.025
499	0.608	0.038	485	0.279	0.017
1290	0.146	0.023	606	0.020	0.002
1482	0.567	0.104	1229	0.145	0.022
1520	0.048	0.009	1578	0.628	0.123

absorption and fluorescence spectra to be near-perfect mirror images; which, indeed, is the case for the series of TMS-T n -TMS oligothienoacenes considered in this study. However, we note that the spacing of the vibrational features is slightly larger in absorption than in emission; this agrees with the slightly larger Huang–Rhys factors (see Tables 5 and S3) found for the low-frequency modes (below 600 cm⁻¹) in the $S_0 \rightarrow S_1$ transition versus those observed for the $S_1 \rightarrow S_0$ transition. Additionally, the difference in spacing of the vibronic progression peaks in the spectroscopic profiles of these molecular structures is consistent with the widely accepted view that aromatic-like compounds assume a quinoidal form in the electronic excited-state. For example, we note that the excited-state properties of the silyl end-capped oligothienoacenes show the typical alternation of single and double carbon–carbon bonds and

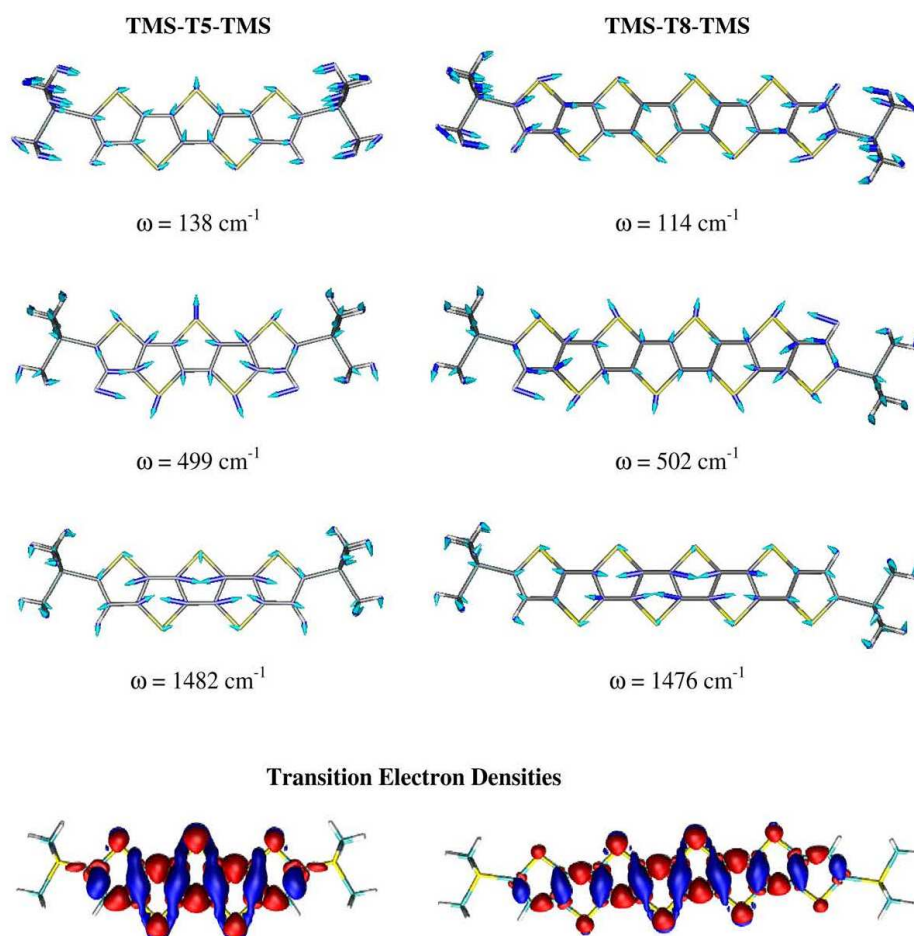


Fig. 5. (top) Illustrations of the normal modes yielding the largest Huang–Rhys factors and (bottom) electron density change in the S_0 – S_1 electronic transition of TMS-T5-TMS and TMS-T8-TMS (left and right, respectively). The low-frequency modes involve mostly the sulfur atoms, whereas the high-frequency modes involve the carbon atoms.

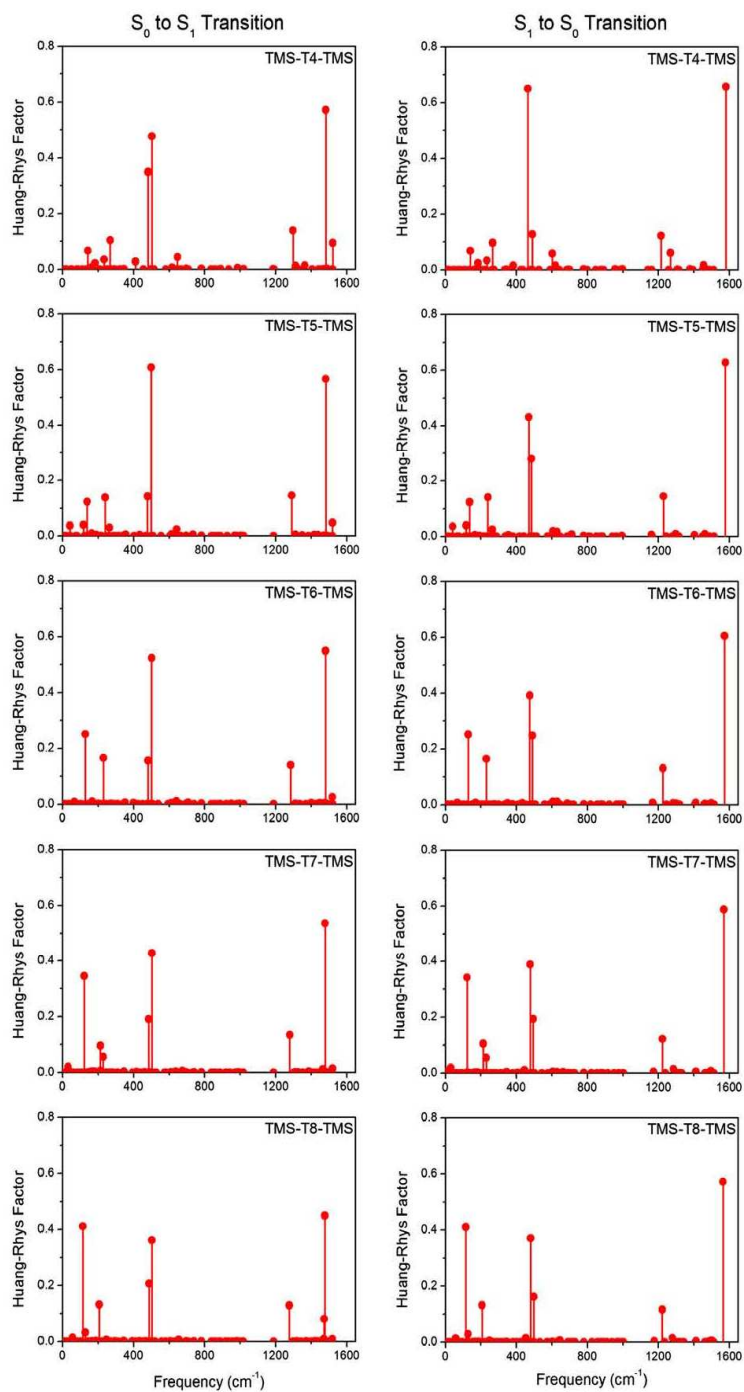


Fig. 6. DFT/TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p) Huang-Rhys factors related to the $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transitions of TMS-Tn-TMS as a function of the normal mode frequency.

the characteristic shift of the ring C–C stretching mode toward the high-frequency region of the vibronic spectrum [44,45]. The change in sign of the BLA values reported in Table 3 (from positive to negative) is also in good agreement with the above arguments.

The decomposition of the value of the λ_{rel} into contributions of each normal mode for the TMS-Tn-TMS oligothienoacenes permits an assignment of the contributions of the low- and high-frequency vibrations to the total value of the calculated relaxation energies. We found that for both electronic transitions approximately 70–75% of the relaxation energy comes from high-frequency vibrations in the range of 1200–1600 cm^{-1} , which include a particularly dominant vibration characterized by a C–C stretching of the inner-most rings (see Fig. 5). On the other hand, the contributions of low-frequency vibrations (below 600 cm^{-1}) account for only 25–30% of the total value of λ_{rel} and include vibrations that are near 500 cm^{-1} and characterized by stretches along the short molecular axis (i.e., via the C–S–C atoms of the thiophene rings). As an illustrative example of decomposition of the λ_{rel} into the normal mode contributions, the DFT/TD-DFT-derived (Huang–Rhys factors, S) related to the $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transitions in TMS-T5-TMS are shown in Table 5 (see Supporting information for the corresponding data of the other molecular structures investigated in this study).

In Fig. 6, we present the calculated vibrational coupling (Huang–Rhys factors, S) as obtained from DFT/TD-DFT for the complete series of TMS-Tn-TMS compounds. The different plots of Fig. 6 show consistent vibronic–coupling interactions with both low- and high-frequency vibrations. Further inspection of the most-strongly coupled vibrations shows that the main distortions occur within the molecular backbone (i.e., the fused-thiophene rings) of the TMS-capped compounds. However, we also note that the vibronic–coupling interactions of the larger end-capped oligothienoacenes (TMS-T6-TMS, TMS-T7-TMS, and TMS-T8-TMS) involve a low-frequency vibration at around 100 cm^{-1} . This vibration (shown in Fig. 5) involves, for the case of TMS-T8-TMS, distortions of the silyl-based groups accompanied by lateral distortions of the outer-most thiophene rings; whereas for TMS-T5-TMS, this vibration mainly distorts the atomic positions of the silyl groups. This normal mode poses a large Huang–Rhys factor (i.e., 0.411 for the 114 cm^{-1} mode of TMS-T8-TMS, see Table S3 in Supporting information) and therefore has an effect in the absorption and emission spectra. As discussed in Section 3.4, this low-frequency vibration leads to an effective peak broadening of the absorption and emission profiles of the larger end-capped oligothienoacenes; in which, the extended motions of the outer-most rings distort significantly their respective transition electron densities (see Fig. 5 and Fig. S2).

Lastly, to investigate the effective contributions of the silyl groups to the overall intramolecular reorganization energy λ_{reorg} , we fixed the motions of the oligothienoacene molecular core in the series of TMS-Tn-TMS oligomers, and computed again their respective λ_{reorg} values. We found that the contributions of TMS groups to the total value of λ_{reorg} upon an electronic excitation from the $S_0 \rightarrow S_1$ state and vice versa, is on the order of 1% (Table 6).

Table 6

Individual contributions of the oligothienoacene core and of the TMS substituents to the total intramolecular reorganization energy (λ_{reorg}) in the TMS-Tn-TMS oligomers. Energy values are given in meV.

Molecule	TMS ^a , λ_{reorg}	Oligothienoacene core ^b , λ_{reorg}	Total, λ_{reorg}
TMS-T4-TMS	5	427	432
TMS-T5-TMS	3	395	398
TMS-T6-TMS	1	370	371
TMS-T7-TMS	1	352	353
TMS-T8-TMS	1	337	338

^a The atomic coordinates of the oligothienoacene core were maintained fixed at the S_0 geometry positions during the optimization of the S_1 state.

^b The atomic coordinates of the TMS substituents were constrained at the S_0 geometry positions during the optimization of the S_1 state.

3.4. Simulation of the UV–vis absorption and fluorescence

We employed the results of the normal mode analysis to simulate the shape of the absorption and emission profiles of the TMS-Tn-TMS molecular compounds. Only vibrational modes with Huang–Rhys factors larger than 0.05 were used in these simulations since modes with smaller Huang–Rhys factors essentially do not contribute to the description of the electronic transitions of these almost-rigid molecular structures. The results of the simulation are presented in Fig. 7. The vibronic features of the experimental and theoretical profiles are in good agreement; highlighting the reliability of the DFT/TD-DFT-derived vibronic coupling constants and relaxation energies. However, the experimental intensity distributions cannot be perfectly reproduced by the simulated spectra; the calculated intensities of the (0–1) and (0–2) transitions are smaller with respect to the (0–0) peak than those observed experimentally. This underestimation is likely related to the amount of exact Hartree–Fock exchange in the B3LYP functional, as shown in previous studies [24,43,46].

Although, our quantum–mechanical calculations provide access to all of the predicted vibrational modes involved in the absorption and emission processes of the TMS-capped molecular structures, we have determined that at least for TMS-T4-TMS and TMS-T5-TMS, there are two vibrations that are the most relevant; the first one around 500 cm^{-1} and the second one in the region of 1450 cm^{-1} to 1600 cm^{-1} . However, the situation is different for TMS-T6-TMS, TMS-T7-TMS, and TMS-T8-TMS because, in these molecules, a low-frequency vibration at around 100 cm^{-1} also becomes important to the absorption and emission processes. This particular vibration, which shows a relatively large Huang–Rhys factor (see Table S3), introduces an effective spectral broadening of the absorption/emission features of these three compounds, which is in good agreement with previous reports (see for example, Ref. [44]). In order to account for the broadening effect of this low-frequency vibration, we have also simulated the absorption/emission spectroscopic profiles of the TMS-Tn-TMS oligomers by introducing a frequency cut-off that only considers strongly coupled normal modes with frequencies larger than 400 cm^{-1} . The simulated spectral profiles are reported in Fig. S3. A simple comparison between the theoretically simulated

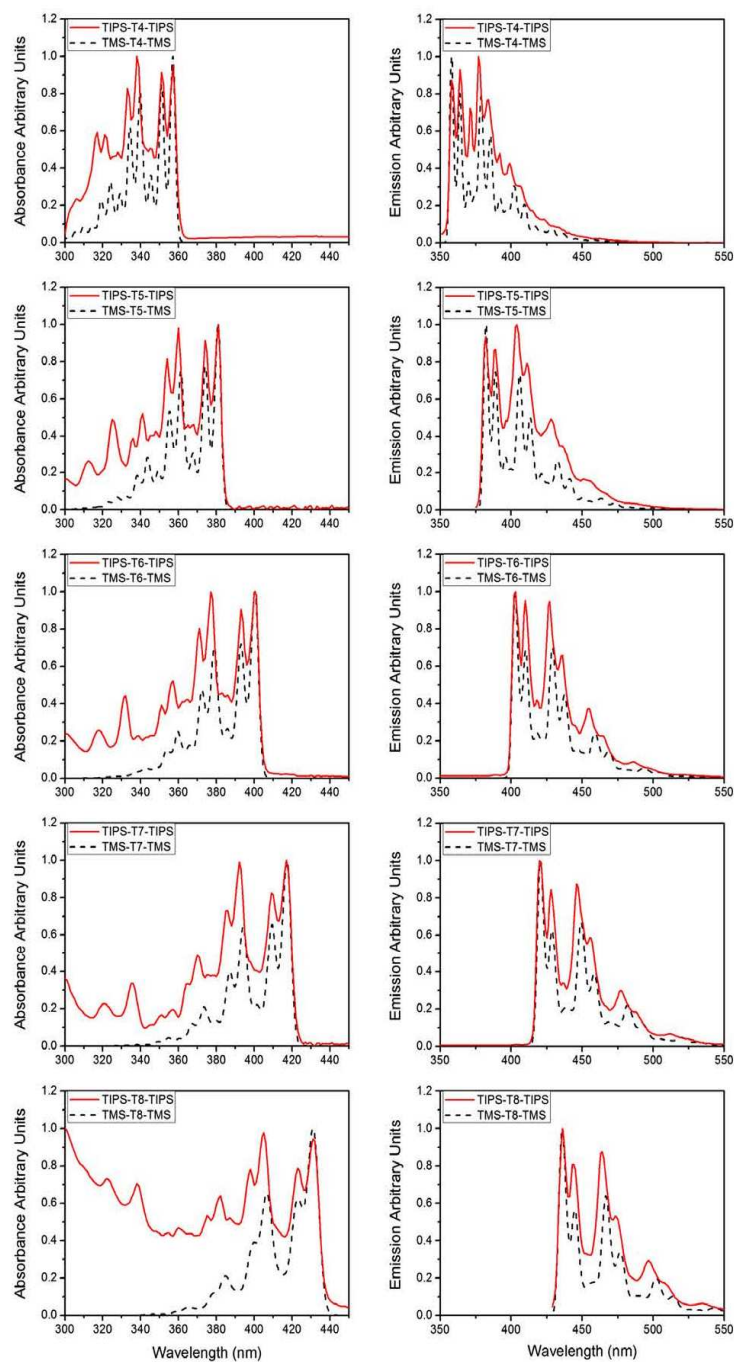


Fig. 7. Normalized UV-vis absorption and fluorescence experimental-spectra of TIPS-Tn-TIPS (solid lines). The dashed lines represent the simulated (theoretical) spectra convoluted with Gaussian functions. Note that for computational efficiency, in all theoretical simulations we used TMS substituents instead of TIPS substituents. The onset of the simulated spectra is chosen to correspond to the experimental onset.

spectra that used both low- and high-frequency normal modes versus those that only incorporated normal modes with frequencies larger than 400 cm^{-1} reveals that for the shorter TMS-Tn-TMS ($n = 4$ and 5) oligomers, their spectroscopic characteristics are mainly governed by the high-frequency normal modes (no significant differences between the two simulations, see Fig. S3). However, the simulation and comparison of their respective spectra suggest that, the larger TMS-Tn-TMS ($n = 6$ – 8) oligomers require the inclusion of the low-frequency normal modes to account for the observed differences (see Fig. S3).

It is also important to note that the $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ Huang–Rhys factors of $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ normal mode become larger as the number of thiophene rings increases. For example, the Huang–Rhys factors related to the absorption transition of this low-frequency vibration along the series of TMS-Tn-TMS oligothienoacenes are: 0.067 (142 cm^{-1}), 0.122 (138 cm^{-1}), 0.251 (128 cm^{-1}), 0.345 (122 cm^{-1}), and 0.411 (114 cm^{-1}), ongoing from TMS-T4-TMS to TMS-T8-TMS, respectively. This low-frequency mode stretches the thiophene molecular backbone as a whole along the long molecular axis. However, these longitudinal stretches are only more pronounced in the larger end-capped oligothienoacenes ($n = 6$ – 8), in which the many more internal degrees of freedom, especially those of the outer-most thiophene rings, still distort their respective core-extended transition electron densities, as shown in Figs. 5 and S2.

4. Conclusions

This work presents a detailed joint experimental and theoretical analysis of the optical and electronic properties of a family of silyl end-capped oligothienoacenes, which have emerged as a novel class of solution-processable π -conjugated compounds for organic electronic applications. The experimental absorption and emission profiles showed well-resolved vibronic progressions at both low and room temperature, which is indicative of a minimal conformational disorder of the TIPS-Tn-TIPS oligomers upon electronic transitions. Also, the systematic red-shift of the absorption maxima of the silyl end-capped oligothienoacenes with the extension of the π -conjugation is in good agreement with the systematic reduction of the calculated HOMO–LUMO gap along the series. When compared to the unsubstituted oligothienoacenes, the insertion of the silyl groups is found to destabilize/stabilize the HOMO/LUMO energies as a consequence of the silicon-induced hyperconjugation effect.

First-principles quantum–mechanical calculations have been used to characterize the experimental absorption and emission profiles of these novel molecular structures. For the smaller molecules (tetramer and pentamer), we found that the vibronic progression of their optical spectra are mainly determined by the presence of two normal modes with frequencies of $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ and 500 cm^{-1} . However, the larger molecules (hexamer, heptamer, and octamer) are not only characterized by those frequencies but also by the presence of a low-frequency normal mode at around 100 cm^{-1} . We note that this particular vibration is respon-

sible for the experimentally observed peak broadening of the vibrational absorption and emission features of these compounds. Also, our theoretical estimates of the intramolecular reorganization energies upon electronic transition reveal that the vibronic–coupling interactions in silyl end-capped oligothienoacenes are only associated with their respective oligothienyl molecular backbone.

Finally, our results suggest that a possible route to explore new soluble organic semiconducting materials should, in principle, include functionalization/modification of their respective molecular backbones. We hope that our results will trigger further experimental investigations for the design of new solution-processable organic semiconducting materials.

Acknowledgements

We thank D. Rappoport and J. Yuen-Zhou for stimulating discussions. We are very grateful to Prof. Adam J. Matzger and Prof. Shigehiro Yamaguchi for kindly providing us the samples. R.S.S.-C. thanks the Mary-Fieser Postdoctoral Fellowship at Harvard University. Financial support by the Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) of Spain (Project CTQ2009-10098) and the Junta de Andalucía (Grant FQM-0159 and Project P06-FQM-1678) are greatly acknowledged. R.M.O. and C.C.F. are also grateful to the UMA and MICINN, respectively, for personal doctoral grants. We are grateful to Dr. Massimo Malagoli (Georgia Institute of Technology, USA) for making available a copy of the program used to simulate the optical spectra. We also thank Dr. Karin Zojer (Graz University of Technology) for adapting TURBOMOLE output files to the DUSHIN input. This work was also supported through a National Science Foundation grant via Harvard MRSEC, Grant No. DMR-08-20484. We thank the High Performance Technical Computing Center at the Faculty of Arts and Sciences of Harvard University for invaluable support.

Appendix A. Supplementary material

Figure for the normalized (low-temperature) UV–vis absorption and fluorescence emission spectra of TMS-T5-TMS and pentathienoacene in MeTHF. Supporting information also includes a table with selected bond lengths in the ground-state and excited-state of TMS-Tn-TMS molecules with $n = 5$ – 7 as determined by DFT/TD-DFT/B3LYP calculations; DFT/TD-DFT/B3LYP estimates of frequencies, Huang–Rhys factors, and relaxation energies related to $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transitions of TMS-Tn-TMS ($n = 4, 6, 7$, and 8); and an illustration of the transition electron densities of TMS-Tn-TMS ($n = 4, 6$, and 7). Finally, we have also included a figure that compares the effect of low- and high-frequency normal modes versus only high-frequency normal modes in the simulated absorption and fluorescence spectral profiles of the TMS-Tn-TMS ($n = 4$ – 8) oligomers.

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.orgel.2010.07.001.

References

- [1] J.E. Anthony, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 452–483.
- [2] S. Henning, *Adv. Mater.* 21 (2009) 3859–3873.
- [3] A.R. Murphy, J.M.J. Frechet, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1066–1096.
- [4] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1719–1730.
- [5] T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 548–556.
- [6] X.N. Zhang, A.P. Cote, A.J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10502–10503.
- [7] E.-G. Kim, V. Coropceanu, N.E. Gruhn, R.S. Sánchez-Carrera, R. Snoberger, A.J. Matzger, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 13072–13081.
- [8] X.N. Zhang, J.P. Johnson, J.W. Kampf, A.J. Matzger, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3470–3476.
- [9] O.L. Griffith, N.E. Gruhn, J.E. Anthony, B. Purushothaman, D.L. Lichtenberger, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 20518–20524.
- [10] R.M. Osuna, M.C.R. Delgado, V. Hernandez, J.T.L. Navarrete, B. Vercelli, G. Zotti, J.J. Novoa, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, J.T. Henssler, A.J. Matzger, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 12346–12361.
- [11] R.M. Osuna, V. Hernandez, J.T.L. Navarrete, J. Arago, P.M. Viruela, E. Ortí, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, J.T. Henssler, A.J. Matzger, *ChemPhysChem* 10 (2009) 3069–3076.
- [12] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, 1995.
- [13] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, second ed., Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999.
- [14] V. Navarro-Fuster, E.M. Calzado, M.G. Ramirez, P.G. Boj, J.T. Henssler, A.J. Matzger, V. Hernandez, J.T.L. Navarrete, M.A. Diaz-Garcia, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6556–6567.
- [15] J. Arago, P.M. Viruela, E. Ortí, R.M. Osuna, B. Vercelli, G. Zotti, V. Hernández, J.T. López Navarrete, J.T. Henssler, A.J. Matzger, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 5481–5491.
- [16] J.L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4971–5003.
- [17] M. Malagoli, V. Coropceanu, D.A. da Silva Filho, J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 7490–7496.
- [18] P.F. Barbara, T.J. Meyer, M.A. Ratner, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13148–13168.
- [19] J.R. Reimers, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 9103–9109.
- [20] M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 391–399.
- [21] Z. Zhao, F.C. Spano, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6113–6123.
- [22] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 7433–7447.
- [23] D. Rapoport, F. Furche, *Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer, Berlin, 2006, pp. 337–357.
- [24] M. Dierksen, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 10225–10237.
- [25] M. Dierksen, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 3544–3554.
- [26] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [27] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [28] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. Defrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654–3665.
- [29] P.C. Harihara, J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213–222.
- [30] W.J. Hehre, R. Ditchfie, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257–2261.
- [31] TURBOMOLE V6.1 2009 a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007. <<http://www.turbomole.com>>.
- [32] Y. Suzuki, T. Okamoto, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* 10 (2008) 3393–3396.
- [33] G. Macchi, B. Milian Medina, M. Zambianchi, R. Tubino, J. Cornil, G. Barbarella, J. Gierschner, F. Meinardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 984–990.
- [34] E. Leontidis, U.W. Suter, M. Schuetz, H.-P. Luethi, A. Renn, U.P. Wild, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7493–7507.
- [35] A.M. Stoneham, *Rev. Mod. Phys.* 41 (1969) 82–108.
- [36] D. Wasserberg, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 17007–17017.
- [37] D.M. Wetzel, J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8333–8336.
- [38] C. Risko, G.P. Kushto, Z.H. Kafati, J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 9031–9038.
- [39] X. Zhan, C. Risko, F. Amy, C. Chan, W. Zhao, S. Barlow, A. Kahn, J.L. Brédas, S.R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9021–9029.
- [40] G. Lu, H. Usta, C. Risko, L. Wang, A. Facchetti, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7670–7685.
- [41] S. Yamaguchi, Y. Itami, K. Tamao, *Organometallics* 17 (1998) 4910–4916.
- [42] G.R. Hutchison, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2339–2350.
- [43] R.S. Sánchez-Carrera, V. Coropceanu, D.A. da Silva Filho, R. Friedlein, W. Osikowicz, R. Murdey, C. Suess, W.R. Salaneck, J.L. Brédas, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 18904–18911.
- [44] S. Karabunarliev, M. Baumgarten, E.R. Bittner, K. Mullen, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 11372–11381.
- [45] G. Orlandi, F. Zerbetto, M.Z. Zgierski, *Chem. Rev.* 91 (1991) 867–891.
- [46] K. Schmidt, S. Brovelli, V. Coropceanu, J.L. Brédas, C. Bazzini, T. Caronna, R. Tubino, F. Meinardi, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 11018–11024.

ARTÍCULO 3

**“Substituent and counterion effects on the formation of
 π -dimer dications
of end-capped heptathienoacenes”.**

C. Capel Ferrón, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, B. Vercelli, G. Zotti, M. Capdevila Cortada, J. J. Novoa, W. Niu, M. He and F. Hartl.

Chem. Commun., **2011**, 47, 12622–12624.

Apéndice B

Cite this: *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 12622–12624

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

Substituent and counterion effects on the formation of π -dimer dications of end-capped heptathienoacenes^{†‡}Cristina Capel Ferrón,^a M. Carmen Ruiz Delgado,^{*a} Víctor Hernández,^{*a} Juan T. López Navarrete,^{*a} Barbara Vercelli,^b Gianni Zotti,^b Marçal Capdevila Cortada,^c Juan J. Novoa,^{*c} Weijun Niu,^d Mingqian He^d and František Hartl^{*e}

Received 26th July 2011, Accepted 19th October 2011

DOI: 10.1039/c1cc14566e

We have investigated the impact of the functionalization and the chemical nature of counterions on the π -dimer dications formation in two end-capped heptathienoacenes. Radical cations of an α -substituted heptathienoacene with triisopropylsilyl groups do not π -dimerize, while those of an α,β -substituted heptathienoacene with four *n*-decyl side chains show a high propensity toward π -dimerization, increased by PF₆[−] counterions.

Organic semiconducting materials are attractive for application in electronic devices, due to many fundamental advantages over their inorganic counterparts in achieving low-cost and mechanically flexible electronics.¹ Thienoacenes, *i.e.*, oligothiophenes with completed ring fusion, are of particular interest due to their fully planar structure avoiding conformational disorder. However, the structural rigidity of these molecules leads to their lower solubility compared to the α -linked derivatives. To solve this problem, some synthetic strategies have been reported in the literature over the past few years, which incorporate the solubilizing triisopropylsilyl (TIPS) or *n*-decyl substituents in the α and/or β terminal positions of the oligothiophenyl backbones.^{2–4} The end-capping strategy leads to increased solubility and hindered irreversible polymerization under oxidative conditions. On the other hand, the attached bulky groups may cause steric interactions preventing a sizeable π -orbital overlap (dimerization) between the oxidized thienoacene chains. The close intermolecular contacts are, however,

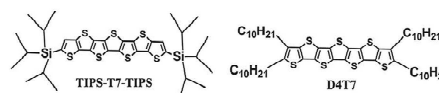


Chart 1 Chemical structure of TIPS-T7-TIPS and D4T7.

highly desirable in order to achieve a good p-type charge carrier mobility.⁵

For oligothiophenes, the reversible π -dimerization of the radical cations can conveniently be controlled by the attachment of bulky substituents in the β -positions at the inner rings.^{6–8} On the other hand, oxidized oligothiophenes with the substituents attached exclusively in the terminal α -positions tend to form π -bound dimers regardless of the diversity of the substituents employed, particularly at low temperature or in polar solvents like acetonitrile.^{9,10,11} The formation of a polaron-pair structure in an oxidized cyclic oligothiophene has also been recently investigated.¹²

In this work, we report on two different α - and α,β -substituted heptathienoacenes, the fully fused analogues of α -quinquethiophene, prepared with two TIPS and four *n*-decyl solubilizing side groups and referred to as TIPS-T7-TIPS and D4T7, respectively (see Chart 1). We have carried out a comparative experimental and theoretical study of the impact of the different functionalization on their electrochemical and spectroelectrochemical behaviour. The UV-Vis-NIR data for one-electron-oxidized TIPS-T7-TIPS and D4T7 collected in the course of the *in situ* spectroelectrochemical monitoring and chemical doping with the thianthrenium radical cation PF₆[−] salt (TAPF₆) are reported and compared.

A conventional cyclic voltammogram of TIPS-T7-TIPS in dichloromethane shows two reversible anodic waves at $E^0 = +0.58$ and $+0.99$ V vs. Ag/Ag⁺ (see ESI[†]), revealing a significant stability of the corresponding single chain radical cation and dication. Fig. 1 displays the UV-Vis-NIR spectral changes recorded in the course of the 1e[−] oxidation of TIPS-T7-TIPS within an OTTE cell in the presence of a large excess of the Bu₄NPF₆ electrolyte (Fig. 1b) and upon the stepwise addition of TAPF₆ (Fig. 1a). In both cases, two sharp and well resolved composed peaks emerged at 572 and 1039 nm, being associated with gradual formation of the isolated radical cations of this sterically hindered heptathienoacene.¹³

^a Departamento de Química Física, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain. E-mail: carmenrd@uma.es, hernandez@uma.es, teodomiro@uma.es

^b Institute for Energetics and Interphases-IENI CNR, C.so Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy

^c Department de Química Física and IQTUB, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain. E-mail: juan.novoa@ub.edu

^d Corning Incorporated, SP-FR-6, Corning, New York, 14830, USA

^e Department of Chemistry, University of Reading, Whiteknights,

Reading RG6 6AD, UK. E-mail: f.hartl@reading.ac.uk

[†] In Memoriam of Prof. Dr Rafael Suau (1945–2010).

[‡] Electronic supplementary information (ESI) available: Additional experimental data (cyclic voltammograms), topologies of the frontiers MO's of D4T7 and TIPS-T7-TIPS and π -dimer dication of D4T7, side and top views of selected optimum structures of the π -dimer dication, calculated vertical one-electron excitations of D4T7^{•+} and [D4T7^{•+}]₂(CH₂Cl)₂ and [D4T7^{•+}]₂(PF₆)₂ aggregates as well as experimental and computational details. See DOI: 10.1039/c1cc14566e

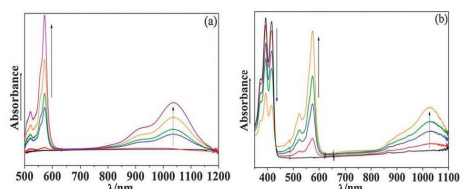


Fig. 1 UV-Vis-NIR spectral changes at room temperature accompanying $1e^-$ oxidation of **TIPS-T7-TIPS** with TAPF_6 in pure dichloromethane (a) and within an OTTE cell in dichloromethane containing 0.1 M Bu_4NPF_6 (b).

Thus, the bulky TIPS end groups hinder the π -dimerization of the radical cations, which was not observed under the experimental conditions employed in this study. A similar situation was found for the corresponding TIPS-T5-TIPS pentathienoacene derivative.¹⁴

The α,β -*n*-decyl-substituted **D4T7** shows only a single reversible anodic wave at $E^0 = +0.45$ V vs. Ag/Ag^+ , *i.e.*, shifted to a lower energy by -0.13 eV compared to **TIPS-T7-TIPS**, most likely due to a positive inductive effect caused by the four *n*-decyl side chains. This result is consistent with the destabilization of the HOMO when going from **TIPS-T7-TIPS** (-4.60 eV) to **D4T7** (-4.35 eV), see ESI.† Fig. 2a–c displays the UV-Vis-NIR spectra of **D4T7** recorded *in situ* during the stepwise chemical oxidation with TAPF_6 .

From the early stages, the UV-Vis absorption of the parent neutral species progressively vanished in time (with a clear isosbestic point at *ca.* 430 nm) and two characteristic subgap absorptions due to the isolated radical cations appeared at 582 and 1116 nm (see Fig. 2a), *i.e.*, at a slightly lower energy compared to the radical cation of **TIPS-T7-TIPS** (see above). At the same time, during the addition of the solution of TAPF_6 to the solution of **D4T7** in CH_2Cl_2 at rt, we also observed the progressive appearance of a third broad and structureless subgap absorption at *ca.* 700 nm, which is indicative of the formation of the corresponding π -dimer dication, see Fig. 2a and b. Note in this regard that the π -dimer dication in an α -substituted pentathienoacene with trimethylsilyl groups, **TMS-T5-TMS**, has been previously ascribed to a similar absorption at 596 nm.¹⁴ In the presence of a high excess of Bu_4NPF_6 , however, the broad absorption due to the π -dimer dication rapidly gains up in intensity relative to the Vis-NIR subgap peaks due to the isolated radical cation at 582 and 1116 nm (see Fig. 2c). This observation clearly reveals that a high excess of PF_6^- counterions facilitates the coupling between the radical cations of **D4T7**, thus promoting the formation of π -dimer dications at room temperature. Similar enhancements due to counterion effects were previously reported.¹⁵ Fig. 2d shows the evolution of the UV-Vis-NIR spectrum of **D4T7** during its potential-step electrochemical oxidation in the presence of a high excess of Bu_4NPF_6 at a low concentration of **D4T7** (around 10^{-5} M, comparable with the chemical doping, Fig. 2a–c) in a thin-layer (*ca.* 0.2 mm) OTTE cell (see Experimental, ESI†). In this case, similar to Fig. 2c, the π -dimer was formed from the very beginning of the monitoring sequence, as evidenced by the progressive upsurge of the main visible absorption band at *ca.* 650 nm. This π -dimerization process is fully reversible as the back reduction

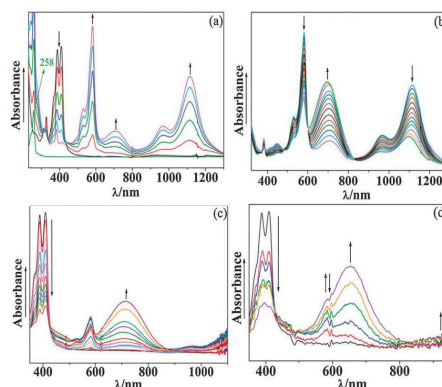


Fig. 2 UV-Vis-NIR spectral changes recorded in the course of the $1e^-$ oxidation of **D4T7** with 1 equiv. TAPF_6 in pure dichloromethane at room temperature, leading in the early stages to the main formation of isolated $\text{D4T7}^{\bullet+}$ together with a small fraction of π -dimer dications (a), during the subsequent conversion of $\text{D4T7}^{\bullet+}$ into π -dimer dications (b), and the same experiment but conducted in dichloromethane containing 0.1 M Bu_4NPF_6 (c). UV-Vis-NIR spectral monitoring of the *in situ* potential-step electrochemical oxidation of **D4T7** within an OTTE cell ($T = 293$ K, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.3$ M Bu_4NPF_6) (d). The UV-Vis spectrum of neutral thianthrene (commercial sample) in CH_2Cl_2 is depicted at the bottom of Fig. 2a ($\lambda_{\text{max}} = 258$ nm).

of the ultimate π -dimer dication reversibly recovers the neutral form of the parent **D4T7** compound.

In order to get further insight into the structure of $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2$ and the role of the PF_6^- anions, DFT quantum chemical calculations were performed at the M06L/6-31G(d) level of theory. We first studied the optimum structure and stability of a $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$ aggregate, taken as a model system to explore the possible structure of the π -dimers of $\text{D4T7}^{\bullet+}$ mediated by a discrete number of solvent molecules (such theoretical data should be compared with the experimental results collected in solution at a low PF_6^- concentration). Then, an additional set of calculations was run on another $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2(\text{PF}_6^-)_2$ model, aimed at investigating the role played by the counterions upon high PF_6^- concentrations.

There are more than one M06L optimum structure for the $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$ aggregate, differing from each other in the spatial position (hereinafter called configurations) of the two radical cations (*i.e.*, parallel or antiparallel) and the relative orientations of the eight *n*-decyl side groups relative to the rings plane. Table 1 collects the data for some of the most significant optimum structures for $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$ and $[\text{D4T7}^{\bullet+}]_2(\text{PF}_6^-)_2$, indicating also their shortest $\text{C}\cdots\text{C}$ intermolecular distance, and their $\text{C}=\text{C}\cdots\text{C}=\text{C}$ dihedral angle that describes the disposition of the π -conjugated skeletons of the two radical cations. Side and top views of these optimum structures are provided in the ESI.† These results indicate that the *n*-decyl side chains play a key role in the stabilization of the π -dimers. These configurations may co-exist in solution, their relative probability of existence depending on their relative energetic stability, according to the Boltzmann distribution. Our theoretical results indicate that the antiparallel configurations are also slightly more stable than the parallel ones. For simplicity

Table 1 Shortest C...C distance, central C=C...C=C dihedral angle (θ) and interaction energy of some relevant conformations of the antiparallel (AP) and parallel (P) $[\text{D4T7}^+]_2$ dimers at their optimum M06L/6-31G(d) geometries. The $[\text{D4T7}^+]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$ and $[\text{D4T7}^+]_2(\text{PF}_6^-)_2$ energy is computed for the dissociation into two $[\text{D4T7}^+](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ and $[\text{D4T7}^+](\text{PF}_6^-)_2$ radical cations. The symbols u (up) and d (down) refer to the mutual orientation of the *n*-decyl side group (see ESI)

Dimer dication conformation	$R/\text{\AA}$	$\theta/^\circ$	$E_{\text{int}}/\text{kcal mol}^{-1}$
u-u-u-u AP $[\text{D4T7}^+]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$	3.29	0.2	-45.6
u-u-u-u P $[\text{D4T7}^+]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$	3.33	179.3	-41.4
u-d-u-d AP $[\text{D4T7}^+]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$	3.26	0.6	-77.4
u-d-u-d P $[\text{D4T7}^+]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$	3.29	171.5	-70.9
u-u-u-u AP $[\text{D4T7}^+]_2(\text{PF}_6^-)_2$	3.24	0.7	-67.0
u-u-u-u P $[\text{D4T7}^+]_2(\text{PF}_6^-)_2$	3.29	179.5	-61.7

reasons, only the u-u-u-u spatial orientations will be further considered in this study. It is also interesting to note that $[\text{D4T7}^+]_2(\text{PF}_6^-)_2$ aggregates of the same configuration are about 21 kcal mol⁻¹ more stable than the equivalent $[\text{D4T7}^+]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$ aggregates (see Table 1). The closest intermolecular C...C distance between the π -conjugated skeletons in the $[\text{D4T7}^+]_2(\text{PF}_6^-)_2$ aggregates is also shorter by ca. 0.3–0.4 Å; this fact would impact the UV-Vis-NIR absorption spectra of these two aggregates in solution.

Finally, Fig. 3 displays the potential energy curves for the dissociation of both $[\text{D4T7}^+]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$ and $[\text{D4T7}^+]_2(\text{PF}_6^-)_2$ antiparallel π -dimers into two separated $[\text{D4T7}^+](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ and $[\text{D4T7}^+](\text{PF}_6^-)_2$ radical cations, computed at the M06L/6-31G(d) level. These two plots further illustrate the higher stability of $[\text{D4T7}^+]_2(\text{PF}_6^-)_2$ with respect to $[\text{D4T7}^+]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$. That is, the theoretical data reported in this study strongly support the stabilizing role played by the PF_6^- anions with regard to the unusually high propensity towards π -dimerization showed by this **D4T7** heptathienoacene, in full agreement with our experimental findings.

As inferred from our preceding study of the family of TIPS end-capped oligothienoacenes,¹⁶ TDDFT provides a reliable description for the electronic absorption spectra of D4T7^+ . TDDFT/M06L calculations predict two intense electronic transitions for D4T7^+ at 524 and 967 nm which are experimentally observed at 582 and 1116 nm (see ESI†). On the other hand, TDDFT/M06L fails to closely reproduce the absorption spectra of the π -dimer dication, the data calculated for the

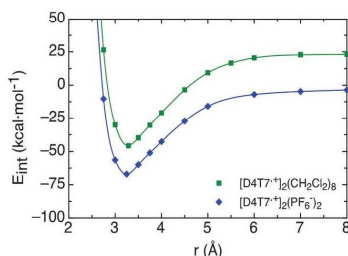


Fig. 3 Potential energy curves, computed at the M06L/6-31G(d) level, for the dissociation of the u-u-u-u $[\text{D4T7}^+]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_8$ and $[\text{D4T7}^+]_2(\text{PF}_6^-)_2$ π -dimers into two $[\text{D4T7}^+](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ and $[\text{D4T7}^+](\text{PF}_6^-)_2$ radical cations.

$[\text{D4T7}^+]_2(\text{PF}_6^-)_2$ aggregates giving the best fit (see ESI†). The theoretical electronic transitions obtained at the CIS/6-31G(d) level are much less reliable. This method has not provided acceptable transition energies and intensities even for the separate radical cation (see ESI†). Therefore, more accurate theoretical methods, such as CASPT2, are required to allow full description of the electronic absorption in the whole UV-Vis-NIR region for both the D4T7^+ monomer and π -dimer; however, in our case, the size of the systems presents a clear limitation.

In situ UV-Vis-NIR data collected during the 1e⁻ chemical and electrochemical oxidation of **D4T7**, supported by quantum chemical M06L/6-31G(d) molecular geometry optimizations, indicate that D4T7^+ in CH_2Cl_2 undergoes π -dimerization already at room temperature, as evidenced by the progressive appearance of a Vis-NIR absorption band at ca. 700 nm, due to the formation of $[\text{D4T7}^+]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_n$ aggregates. Furthermore, in the presence of a high excess of PF_6^- counterions, the propensity of D4T7^+ toward the π -dimerization increases remarkably, due to the formation of $[\text{D4T7}^+]_2(\text{PF}_6^-)_2$ aggregates. In contrast, radical cations of **TIPS-T7-TIPS**, upon the replacement of the *n*-decyl chains by bulky triisopropylsilyl side groups, do not π -dimerize at room temperature, probably due to the sizeable steric hindrance.

Notes and references

- S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem and U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4070; J. L. Brusso, O. D. Hirst, A. Dadvand, S. Ganesan, F. Ciccoira, C. M. Robertson, R. T. Oakley, F. Rosei and D. F. Perepichka, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 2484.
- X. Zhang, A. P. Côté and A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10502.
- T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya and S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 5301.
- M. He and F. Zhang, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 442.
- J.-L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva and J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, **99**, 5804.
- E. Levillain and J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 8760.
- D. Yamazaki, T. Nishinaga, N. Tanino and K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14470.
- D. D. Graf, J. P. Campbell, K. R. Mann and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 5480.
- Y. Yu, E. Gunic, B. Zinger and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1013.
- P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier and M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10217.
- A. Mishra, C. Q. Ma and P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 1141; L. L. Miller and K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 417; D. D. Graf, R. G. Duan, J. P. Campbell, L. L. Miller and K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5888.
- F. Zhang, G. Götz, E. Mena-Osteritz, M. Weil, B. Sarkar, W. Kaim and P. Bäuerle, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 781.
- D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu and F. Garnier, *Synth. Met.*, 1990, **39**, 243.
- R. M. Osuna, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, B. Vercelli, G. Zotti, J. J. Novoa, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, J. T. Henssler and A. J. Matzger, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 12346.
- S. V. Rosokha, J. Lu, T. Y. Rosokha and J. Y. Kochi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 324; J. J. Novoa, J. Ribas-Ariño, W. W. Shum and J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 103.
- J. Aragó, P. M. Viruela, E. Ortí, R. M. Osuna, B. Vercelli, G. Zotti, V. Hernández, J. T. López Navarrete, J. T. Henssler, A. J. Matzger, Y. Suzuki and S. Yamaguchi, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 5481.

Apéndice B

ARTÍCULO 4

“Radical cations of end-capped tetrathienoacenes and their π -dimerization controlled by the nature of α -substituents and counterion concentration”.

N. S. Rizalman, C. Capel Ferrón, W. Niu, Arthur L. Wallace, M. He, R. Balster, J. Lampkin, V. Hernández, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado and F. Hartl.

RSC Adv., **2013**, DOI:10.1039/C3RA45899G.

Apéndice B

COMMUNICATION

Radical cations of end-capped tetrathienoacenes and their π -dimerization controlled by the nature of α -substituents and counterion concentration†

Cite this: DOI: 10.1039/c3ra45899g

Received 5th September 2013

Accepted 21st October 2013

DOI: 10.1039/c3ra45899g

www.rsc.org/advances

Nur S. Rizalman,^a Cristina Capel Ferrón,^b Weijun Niu,^c Arthur L. Wallace,^c Mingqian He,^c Russell Balster,^a John Lampkin,^a Víctor Hernández,^{*b} Juan T. López Navarrete,^{*b} M. Carmen Ruiz Delgado^{*b} and František Hartl^{*a}

Radical cations of a soluble rigid tetrathienoacene are capable of forming stable π -dimer dications at ambient temperature when the short backbone becomes extended with conjugated thiophene-2-yl substituents in the α -positions. On the other hand, simple attachment of methyl groups on the α -carbon of the external thiophene-2-yl rings proved sufficient to inhibit the dimerization. Stable radical cations were also exclusively formed for tetrathienoacene derivatives end-capped with bulky TIPS and phenyl substituents.

Organic semiconducting materials have been constantly at the centre of interest to designers of new commercial molecular electronic devices based on low-cost and mechanically flexible components, such as field-effect semiconductors, light emitting diodes and photovoltaics.¹ Rigid α,β -fused oligothiophenes, *i.e.*, π -conjugated oligothiophenes with a low degree of conformational disorder, belong to the most promising candidates for such applications.^{2,3} They may exist in several isomeric forms, such as linearly annulated, helical or bullhorn-shaped hepta-thienoacenes.⁴ Recently we have paid much attention to oxidation of linear penta- and hepta-thienoacenes bearing two different solubilising substituents in the α - and β -positions at the outer rings shown to prevent irreversible polymerization.^{5,6} Electronic properties of the substituents have a significant impact on energies of the frontier molecular orbitals, and hence on the electronic absorption and oxidation potentials of the

neutral and cationic compounds. On the other hand, steric properties of the substituents have been shown to control the propensity of the radical cationic products to undergo π -dimerization to dications at ambient temperature, which is a desirable process to achieve good p-type charge-carrier mobility in optoelectronic devices.

Here we have focused on four representatives of a tetrathienoacene series (Chart 1), with the goal to test whether the short tetrathienoacene chains are also prone to form stable π -dimer dications on oxidation much like non-hindered longer linear oligothiophenes. The different α -substituents include bulky tris(isopropyl)silyl (TIPS) in **1** (ref. 7), propeller phenyl in **2**, thiophene-2-yl in **3** chosen to support the π -interaction between the oxidized rigid backbones (forming a pseudo-hexathienoacene), and more hindered 5-methylthiophene-2-yl in **4**. The new compounds **2–4** (see the ESI† for the description of syntheses and characterisation) bear *n*-heptadecyl side groups in the β -positions to increase the solubility.

All studied tetrathienoacenes undergo reversible $1e^-$ oxidation to corresponding radical cations on the time scale of conventional cyclic voltammetry ($v \geq 100 \text{ mV s}^{-1}$) at ambient temperature. The anodic potentials nicely correlate with the DFT-calculated energies of the highest occupied molecular orbitals (HOMO; see the ESI, Fig. S1†) (Table 1). The potential values are less positive than the oxidation of thianthrene (TA) to the radical cation ($E_{1/2} = +0.82 \text{ V vs. Fe/Fe}^+$).⁸ Therefore, a thianthrenium salt (TAPF₆) was used as a suitable oxidation

^aDepartment of Chemistry, University of Reading, Whiteknights, Reading RG6 2AD, UK. E-mail: f.hartl@reading.ac.uk

^bDepartamento de Química Física, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain. E-mail: carmenrd@uma.es; hernandez@uma.es; teodomiro@uma.es

^cCorning Incorporated, SP-FR-6, Corning, New York, 14830, USA

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional experimental data (the cyclic voltammogram of **4**, UV-Vis spectra of **1–4**, EPR spectra of **1**^{•+}, **2**^{•+} and **4**^{•+}, UV-Vis spectroelectrochemistry of **3**), calculated topologies of frontier MO's of **1–4**, spin densities in **1**^{•+}, **4**^{•+}, lateral and top views of the selected (**3**^{•+})₂(CH₂Cl₂)₄ and (**3**^{•+})₂(PF₆)₂ conformations with potential curve parameters, vertical excitations of **1–4**, **1**^{•+}, **4**^{•+} and d-d...d-d *anti* (**3**^{•+})₂(CH₂Cl₂)₄ and (**3**^{•+})₂(PF₆)₂ aggregates, as well as all experimental and computational details, including syntheses and characterisation of **2–4**. See DOI: 10.1039/c3ra45899g

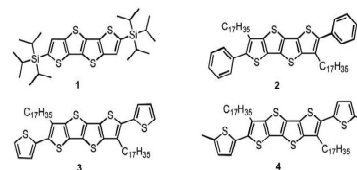


Chart 1 The studied end-capped tetrathienoacene series.

Table 1 Anodic potentials of **1–4** (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10^{-1}$ M Bu_4NPF_6) and DFT-calculated HOMO energies at the M06L/6-31G(d) level

Compound	$E_{1/2}$ (V vs. Fc/Fc^+)	E_{HOMO} (eV)
1	+0.72 ^a	−4.82
2	+0.58 ^b	−4.56
3	+0.46	−4.49
4	+0.36 ^c	−4.36

^a This value agrees with data in ref. 7. ^b Reversible oxidation of 2^+ to 2^{2+} was observed at +1.04 V. ^c Reversible oxidation of 4^+ was to 4^{2+} observed at +0.73 V (see the ESI, Fig. S2).

agent together with anodic spectroelectrochemistry to obtain and characterise the radical cations of **1–4**. Care had to be taken in the case of compound **4** that could be oxidized with excess TAPF_6 up to 4^{2+} (Table 1).

Compounds **1–4** exhibit an intense absorption band between 300 and 400 nm (see the ESI, Fig. S3† and 1, 2, 4 and 5). According to TD-DFT/M06L calculations, this electronic transition is assigned to the HOMO $\rightarrow$ LUMO excitation. The recorded λ_{max} values nicely correlate with the calculated HOMO–LUMO energy gap, reflecting the different electronic effects of the α substituents; the experimental molar absorption coefficients ϵ_{max} are also well reproduced by the calculated oscillator strength f of the vertical transitions (see the ESI, Table S1†). Compound **1** exhibits a vibronic fine structure similar to the spectrum obtained for the unsubstituted tetrathienoacene⁹ due to the planarity of the fused thiophene backbone, which lowers the degree of conformational disorder. On the other hand, the broad UV absorption bands observed for **2–4** are due to inhomogeneous broadening caused by the conformational disorder resulting from the internal rotation of the free aromatic rings attached in the α -positions.

Monitoring the stepwise oxidation of **1–4** in dry CH_2Cl_2 with 1 equiv. TAPF_6 to the corresponding radical cations reveals the appearance of two characteristic subgap absorption bands in the visible and near-infrared spectral region (Fig. 1, 2, 4 and 5). According to TD-DFT/M06L calculations (see the ESI, Table S2†) the slightly less intense lowest-energy bands (>700 nm) belong to the dominant HOMO $\rightarrow$ SOMO transition while the higher lying one (between 400 and 700 nm) to the SOMO $\rightarrow$ LUMO transition. All four radical cations have also been characterised

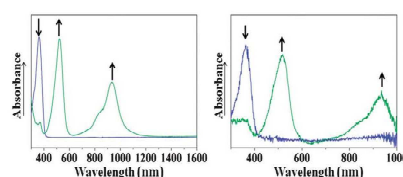


Fig. 2 UV-Vis spectral changes accompanying the formation of stable radical cation 2^+ by chemical oxidation of 1.6×10^{-4} M **2** with TAPF_6 in CH_2Cl_2 at 293 K (left), and electrochemical oxidation of 2.2×10^{-4} M **2** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10^{-1}$ M Bu_4NPF_6 within an OTTE cell at 293 K (right).

by EPR spectroscopy (see Fig. 3 and the ESI, Fig. S4–S6†). The hyperfine splitting patterns of the EPR signals found at g -tensor values close to that for free electron (2.0023) point to a significant localization of the spin density also on the TIPS and the α substituted aromatic rings. Calculated spin densities in 1^+ – 4^+ reveal the largest and smallest values at the α -carbon and β -carbon atoms of the external annulated thiophene rings, respectively; the topologies of the corresponding SOMO (singly occupied molecular orbital) orbitals are very similar (see the ESI, Fig. S7 and S8). It is interesting to note that radical cations 1^+ , 2^+ and 4^+ are the exclusive $1e^-$ oxidation products formed using an OTTE cell (Fig. 1, 2 and 5; see Table 1 for the oxidation potentials) or by the chemical oxidation in dry $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10^{-1}$ M Bu_4NPF_6 , in sharp contrast to 3^+ (as discussed below).

Radical cations 3^+ are readily detectable with EPR (Fig. 3, left) and UV-Vis (Fig. 4) spectroscopy on the time scale of minutes only when formed by chemical doping in CH_2Cl_2 free of excess PF_6^- . They undergo a slow conversion to an EPR silent species (Fig. 3, right) which absorbs at 642 and 1405 nm, *i.e.*, at a lower energy than precursor 3^+ (Fig. 4). Remarkably, when the chemical doping is carried out in the presence of a high excess of PF_6^- the primary oxidation product, 3^+ , is hardly detectable and the EPR-silent secondary product is visible from the beginning of the monitoring sequence (Fig. 4, left bottom). The same result is obtained for electrochemical oxidation of **3** in the OTTE cell containing the $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10^{-1}$ M Bu_4NPF_6 electrolyte (see the ESI, Fig. S9†); although, anodic polymerisation of the thiophene-2-yl termini was also observed in this case (see the ESI, Fig. S9†). This behaviour strongly resembles the conversion

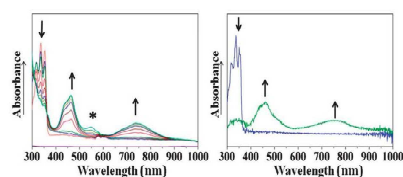


Fig. 1 UV-Vis spectral changes accompanying the formation of stable radical cation 1^+ by chemical oxidation of 4.5×10^{-4} M **1** with TAPF_6 (*) in CH_2Cl_2 at 293 K (left), and by electrochemical oxidation of 2.6×10^{-4} M **1** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10^{-1}$ M Bu_4NPF_6 within an OTTE cell at 293 K (right).

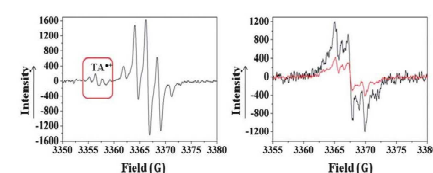


Fig. 3 EPR spectrum of 3^+ ($g = 2.0017$) recorded after rapid chemical oxidation of 3.4×10^{-5} M **3** with TAPF_6 in CH_2Cl_2 at 293 K. The signal of TA^+ added in a small excess is used as an internal standard (left). Diminished EPR signals recorded during the conversion of 3^+ to $(3^+)_2$ at 30 min (purple) and 60 min (red) after the oxidation of **3** (right).

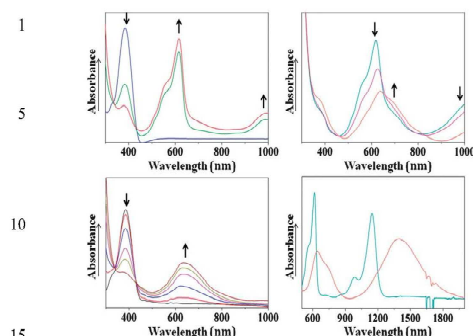


Fig. 4 UV-Vis spectral changes accompanying the formation of radical cation 3^+ by chemical oxidation of 4.2×10^{-4} M **3** with TAPF₆ in CH₂Cl₂ at 293 K (top left), followed by a thermal conversion of 3^+ to stable $(3^+)_2$ within 15 min (top right), and the direct formation of π -dimer dication $(3^+)_2^{2+}$ by chemical oxidation of 5.5×10^{-5} M **3** with TAPF₆ in CH₂Cl₂/10⁻¹ M Bu₄NPF₆ at 293 K (bottom left). The Vis-NIR absorption spectra of 3^+ (green) and $(3^+)_2$ (purple) are depicted separately for comparison (bottom right).

of the longer heptathienoacene radical cations bearing four alkyl α,β substituents to π bound dimer dications stabilized by counterions.⁶ We have therefore assigned the ultimate diamagnetic 1e⁻ oxidation product of **3** as dimer dication $(3^+)_2$. In contrast, 1e⁻ oxidation of slightly more sterically hindered compound **4** results in the exclusive formation of stable 4^+ (Fig. 5). Importantly, chemical doping of **4** with 2 equiv. of TAPF₆ yields stable 4^{2+} absorbing only in the visible region (at 422 and 652 nm, see the ESI, Fig. S10†). We can therefore exclude any disproportionation of 3^+ to 3^{2+} as the alternative EPR silent product instead of $(3^+)_2$.

The stability and structure of $(3^+)_2$ π -dimers dication were further investigated with DFT quantum chemical calculations at the M06L/6-31G(d) level of theory. Two models of aggregates were considered: $(3^+)_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ and $(3^+)_2(\text{PF}_6^-)_2$. For each model three most significant optimum structures have been obtained, which differ in the mutual spatial orientations of the two 3^+ chains, viz. parallel (*syn*) and antiparallel (*anti*), and the relative orientation of the two π alkyl side chains relative to the rings plane, viz. up (u) and down (d). The d-d...d-d

anti, u-u...u-u *anti* and *syn* configurations of the aggregates are shown in Fig. S11 and S12† and the shortest C...C (inter-chain) distances and interaction energies, E_{int} , are given in Table S3.† Both $(3^+)_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ and $(3^+)_2(\text{PF}_6^-)_2$ aggregates are found to be stable against dissociation, with the presence of the PF₆⁻ counterions given more stable E_{int} values by about 58–60 kcal mol⁻¹. This result is in consonance with the high propensity toward π -dimerization shown by 3^+ at high PF₆⁻ concentration.

The analysis of the electronic absorption spectrum of $(3^+)_2$ π -dimer dication (Fig. 4) has been attempted with TD-DFT calculations (see the ESI, Table S4†). However, TD-DFT/M06L fails to reproduce accurately the experimental absorption maxima (1405 and 642 nm), resulting in two intense absorption at higher energies, viz. 919 nm (H-2 → L) and 492 nm (H → L + 1) for d-d...d-d *anti* $(3^+)_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ and 871 nm (H-2 → L) and 491 nm (H → L + 1) for d-d...d-d *anti* $(3^+)_2(\text{PF}_6^-)_2$. Very similar electronic transitions to those obtained with the M06L functional are predicted when using the wB97X-D functional that in contrast was able to reproduce quite well the absorption spectra of longer heptathienoacene π -dimer dications.¹⁰

Conclusions

The results obtained for the series of tetrathienoacenes have revealed that the different α -substituents and the counterions do affect the propensity of the radical cations towards π -dimerization. The incorporation of bulky TIPS groups and propeller phenyl α -substituents in **1** and **2**, respectively, prevents the π -dimerization completely. The formation of stable radical cations for both compounds, confirmed by the persistent EPR signals, is not affected by the nature and concentration of the counterions (PF₆⁻) on both chemical and electrochemical oxidation, or by the concentration of the parent compound.

On the other hand, the oxidation of thienyl substituted **3** to the corresponding radical cations leads ultimately to π -bound dimer dications, especially when promoted by an excess of PF₆⁻ counterions in the solution. This is the first time that the π -dimerization was observed at ambient temperature for the relatively short tetrathienoacene backbone. In contrast with the very good agreement seen for the parents and radical cations in the whole series, the TD-DFT electronic transition energies calculated with the M06L and WB97X-D functionals for large $(3^+)_2$ π -dimer dication are not very accurate. For the short tetrathienoacene ladders the π -interaction in the dimer dications may actually be weaker than calculated in the potential curve minima at 0 K, having a certain degree of a biradicaloid character and TD-DFT calculations may overestimate the energy of the electronic transitions. The diminished EPR signal confirms the diamagnetic nature of the ultimate dimer dication that, however, still co-exists with a small amount of a free radical species in the solution (Fig. 3, right).

Remarkably, the attachment of the 5-methyl substituent at the thiophen-2-yl ring is sufficient to completely inhibit the π -dimerization of 4^+ radical cations. The latter can be further oxidized with TA⁺ to stable 4^{2+} not absorbing in the NIR region.

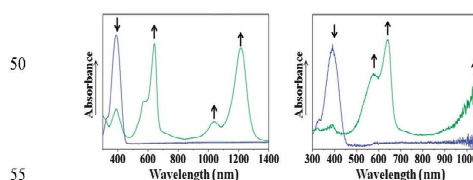


Fig. 5 UV-Vis spectral changes accompanying the formation of stable radical cation 4^+ by chemical oxidation of 6.7×10^{-5} M **4** with TAPF₆ in CH₂Cl₂ at 293 K (left), and by electrochemical oxidation of 4.5×10^{-4} M **4** in CH₂Cl₂/10⁻¹ M Bu₄NPF₆ within an OTTE cell at 293 K (right).

Notes and references

- 1 S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem and U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4070; J. L. Brusso, O. D. Hirst, A. Dadvand, S. Ganesan, F. Ciccoira, C. M. Robertson, R. T. Oakley, F. Rosei and D. F. Perepichka, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 2484; K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka and F. Miyazaki, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4547.
- 2 Y. Liu, Y. Wang, W. P. Wu, Y. Q. Liu, H. X. Xi, L. M. Wang, W. F. Qiu, K. Lu, C. Y. Du and G. Yu, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 772.
- 3 J. Youn, P.-Y. Huang, Y.-W. Huang, M.-C. Chen, Y.-J. Lin, H. Huang, R. P. Ortiz, C. Stern, M.-C. Chung, C.-Y. Feng, L.-H. Chen, A. Facchetti and T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 48.
- 4 H. Sun, J. Shi, Z. Zhang, S. Zhang, Z. Liang, S. Wan, Y. Cheng and H. Wang, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 6271.
- 5 R. M. Osuna, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, B. Vercelli, G. Zotti, J. J. Novoa, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, J. T. Henssler and A. J. Matzger, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 12346.
- 6 C. Capel Ferrón, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, B. Vercelli, G. Zotti, M. Capdevilla Cortada, J. J. Novoa, W. Niu, M. He and F. Hartl, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 12622.
- 7 J. Aragón, P. M. Viruela, E. Ortí, R. M. Osuna, B. Vercelli, G. Zotti, V. Hernández, J. T. López Navarrete, J. T. Henssler, A. J. Matzger, Y. Suzuki and S. Yamaguchi, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 5481.
- 8 J. Beck, T. Bredow and R. T. Z. Triandi Tjahjanto, *Naturforsch.*, 2009, **64b**, 145.
- 9 M. He and F. Zhang, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 442.
- 10 C. Capel Ferrón, M. Capdevilla Cortada, R. Balster, F. Hartl, W. Niu, M. He, J. J. Novoa, J. T. López Navarrete, V. Hernández, M. C. Ruiz Delgado, manuscript in preparation.

ARTÍCULO 5

“Multistep π -Dimerization of Tetrakis(*n*-decyl)-heptathienoacene Radical Cations: A Combined Experimental and Theoretical Study”.

C. Capel Ferrón, M. Capdevila Cortada, R. Balster, F. Hartl, W. Niu, M. He, J. J. Novoa, J. T. López Navarrete, V. Hernández, and M. C. Ruiz Delgado.

Enviado para publicación en Chem Eur. J.

Apéndice B

Multistep π -Dimerization of Tetrakis(*n*-decyl)-heptathienoacene Radical Cations: A Combined Experimental and Theoretical Study

Cristina Capel Ferrón^[a], Marçal Capdevila-Cortada^[b], Russell Balster^[c], František Hartl^{*[c]}, Weijun Niu^[d], Mingqian He^[d], Juan J. Novoa^[b], Juan T. López Navarrete^{*[a]}, Víctor Hernández^{*[a]}, M. Carmen Ruiz Delgado^{*[a]}

^aDepartment of Physical Chemistry, University of Málaga, 29071-Málaga, Spain

^bDepartment de Química Física and IQTCUB, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona (Spain)

^cDepartment of Chemistry, University of Reading, Whiteknights, Reading RG6 6AD (UK)

^dCorning Incorporated, SP-FR-6, Corning, New York, 14830 (USA)

Abstract: Radical cations of a heptathienoacene α,β -substituted with four *n*-decyl side groups (D4T7^{•+}) are capable of forming exceptionally stable π -dimer dications already at ambient temperature. This extraordinary π -dimerization process is investigated here by combining spectrochemical, spectroelectrochemical and quantum chemical methods. Temperature, thienoacene concentration and nature

and concentration of counteranions are found to strongly affect the process of dimerization. Two different types of transitory species were detected in the course of the one-electron oxidation: (i) a different transient conformation of the ultimate [D4T7^{•+}]₂ π -dimer dications, and (ii) intermediate [D4T7]₂^{•+} π -dimer radical cations. The stability, nature and structure of these peculiar supramolecular species are successfully

interpreted with the help of DFT and TD-DFT calculations.

Keywords: π -Dimer dication • Radical cation • Oligothienoacenes • UV-Vis-NIR Spectroelectrochemistry • Chemical doping • DFT calculations.

Introduction

In recent years, there has been a growing interest in the study of the π -dimerization of conjugated radical cations^[1–11] with a dual purpose: (i) elucidation of the nature of the charge-transport phenomena in p-doped semiconducting polymers and (ii) development of supramolecular bonding ideas for applications in material science, such as actuators.^[12–17] In particular, π -dimers of

oligothiophene radical cations were proposed two decades ago to play a key role in electronic conduction of p-doped polythiophenes.^[8,9] Investigations into the mechanism of the interaction between oligothiophene radical cations^[8–12,24] deepen the understanding of the chemistry of this particularly attractive building block for organic electronics and also provide valuable guidance for the further development of π -dimer based supramolecular architectures

The tendency for intermolecular π -dimerization can be attenuated and, in some cases, shut down by steric hindrance, coulombic repulsion, delocalization or spiro-conjugation in the radical species.^[15–17] For instance, the intermolecular interactions can be suppressed when bulky groups are inserted in the β -positions at thiophene rings^[27–30]; note the evidence from X-ray crystallography that the closest intermolecular contact in the π -dimer of non-hindered systems takes place at the central rings.^[19–20, 22] As a result of the attachment of bulky side groups, unfavorable steric interactions may occur, preventing π -oligomers from close intermolecular contacts leading to a sizeable π -orbital overlap upon oxidation; an arrangement that is however highly desirable in order to achieve a good p-type charge carrier mobility.^[31] However, the steric hindrance of dimerization of cationic π -conjugated oligothiophenes provides valuable information on the intrinsic properties of positively charged π -systems in a segregated state and can be considered as an important

[a] C. Capel Ferrón, Prof. Dr. J. T. López Navarrete, Prof. Dr. V. Hernández, Dr. M. C. Ruiz Delgado
Department of Physical Chemistry, University of Málaga
Campus de Teatinos s/n, Málaga 29071 (Spain)
Fax: (+34) 952132000
E-mail: teodomiro@uma.es, hernandez@uma.es, carmed@uma.es

[b] Prof. Dr. František Hartl, Dr. Russell Balster
Department of Chemistry, University of Reading, Whiteknights, Reading
E-mail: fhartl@reading.ac.uk

[c] Prof. Dr. Juan J. Novoa, Marçal Capdevila-Cortada
Departament de Química Física and IQTCUB, Facultat de Química,
Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona (Spain)

[d] Dr. Weijun Niu, Dr. Mingqian He
Corning Incorporated, SP-FR-6, Corning, New York, 14830 (USA)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.chem-eur-j.org/> or from the author.

technique for fabrication of “insulated molecular wires” in molecular devices.

Oligothienocenes, the fused-ring analog of α -linked oligothiophenes, emerge as a promising new class of conjugated materials, in part due to their fully planar structure that avoids conformational disorder and allows for densely packed solid-state structures resulting in high charge carrier mobilities.^[21–22] However, the structural rigidity of these molecules leads to their lower solubility compared to the α -linked analogs. To solve this problem, some synthetic strategies have been reported in the literature over the past few years, which incorporate the solubilizing tris(isopropyl)silyl (TIPS) or *n*-decyl substituents in the α and/or β terminal positions at the oligothiophenyl backbones.^[22–33] This end-capping strategy enhances the solubility and slows down irreversible polymerization under oxidative conditions. In a recent communication,^[34] we investigated the impact of the functionalization on the formation of π -dimer dications in oxidized heptathienocenes. Radical cations of a heptathienocene α,β -substituted with four *n*-decyl side groups (**D4T7**, see Chart 1) have been found to show a high propensity toward π -dimerization, while those of a heptathienocene α -substituted with tris(isopropyl)silyl groups (**TIPS-T7-TIPS**) do not π -dimerize due to the bulky TIPS units. A similar situation was encountered in α -substituted pentathienocenes where the π -dimerization is favored for the less sterically hindering trimethylsilyl groups, whilst it becomes completely prevented upon the TIPS substitution.^[35] Therefore, steric inhibition of the π -dimerization of cationic π -conjugated oligothienocenes was demonstrated for the first time.

The π -dimerization of planar conjugated radical cations in solution is scarce and usually encountered at low temperatures.^[36–38] Here we focus on the **D4T7** heptathienocene because of its exceptional ability to form π -dimer dications even at ambient temperature. The properties of the ultimate **[D4T7^{•+}]₂** π -dimer dication and yet unreported transitory species formed during and after the oxidation are analyzed as a function of the temperature, the concentration of the heptathienocene itself, and the concentration and nature of counterions; for instance, note that the stabilization of the radical cations is found to be strongly affected by the nucleophilic character of the counterions, which ultimately alters the dimer formation.^[39] To this end, we use a combined experimental-theoretical approach that links cyclic voltammetry, *in situ* UV-Vis-NIR spectroelectrochemistry and chemical doping methods with density functional theory (DFT). TD-DFT/ ω B97XD calculations successfully provide a reliable assignment of the electronic absorption spectra of the ultimate π -dimer dication **[D4T7^{•+}]₂** and also the transitory species formed in the course of the **D4T7** oxidation. In turn, this approach greatly aids the identification of their nature and structure.

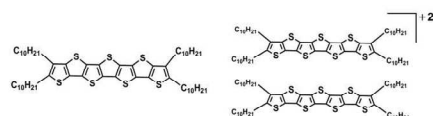


Chart 1. A molecular structure of **D4T7** (left) and a schematic structure of **[D4T7^{•+}]₂** π -dimer dication (right).

Results and Discussion

Experimental evidence of transitory oxidized species

1. Different conformations of **[D4T7^{•+}]₂** π -dimer dications

1.1 Oxidations performed at low concentration of **D4T7**: an influence of different oxidants, excess of counterions and their nature, and temperature variation

At the early stages of the UV-vis-NIR spectral monitoring of the stepwise oxidation of ca 10^{-5} M **D4T7** ($E_{1/2} = +0.34$ V vs Fc/Fc^+) with 1 equiv. **TA** (TA^+ (TA^+ ; $E_{1/2} = +0.82$ V vs Fc/Fc^+)) the spectra show the appearance of two characteristic subgap absorptions at 582 and 1116 nm due to isolated radical cations **D4T7^{•+}** (Figure 1a). During the further addition of the solution of **TA**, a third broad and structureless subgap absorption appears at ca 700 nm (Figure 1b), which is indicative of the formation of the ultimate π -dimer dication **[D4T7^{•+}]₂**.^[34] A similar spectral evolution towards π -dimer dication formation is encountered when using the **TASbCl₆** oxidant (Figures 1c,d).

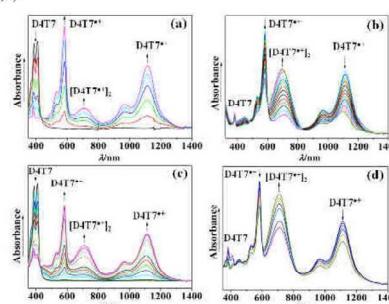


Figure 1. UV-Vis-NIR spectral changes recorded (i) in the course of the $1e^-$ oxidation of ca 10^{-5} M **D4T7** with 1 equiv. **TAPF₆** (a) or **TASbCl₆** (c) in dichloromethane at room temperature, leading at the early stages to the dominant formation of isolated **D4T7^{•+}** together with a small fraction of **[D4T7^{•+}]₂**, and (ii) during the subsequent conversion of the radical cations into the π -dimer dications stabilized with **PF₆⁻** (b) and **SbCl₆⁻** (d).

The impact of the counterions on the formation of the **[D4T7^{•+}]₂** π -dimer dication has been analyzed by inspecting the spectral changes recorded in the course of the one-electron oxidation of **D4T7** with **TAPF₆** in the presence of the supporting electrolytes tetrabutylammonium hexafluorophosphate, **Bu₄NPF₆**, or tetrakis(pentafluorophenyl)borate, **Bu₄N{B(C₆F₅)₄}**. In the presence of the counterions, as seen in Figures 2a–e, the broad absorption due to the π -dimer dication gains up rapidly in intensity relative to the Vis-NIR subgaps of the isolated radical cations. While a similar upsurge of the **[D4T7^{•+}]₂** band is found at low **PF₆⁻** concentrations (Figure 2a) and high **B(C₆F₅)₄⁻** concentrations (Figure 2c), this effect is more pronounced in the presence of a high excess of **PF₆⁻** counterions (Figure 2b). Note that **B(C₆F₅)₄⁻** anions are considered as weakly coordinating (nucleophiles) and weakly ion-pairing^[40]; thus, they tend to stabilize the radical cations and prohibit the dimer dication formation due to steric hindrance caused by their bulky structure.^[41–42] Nonetheless, the formation of π -dimer dications is favored in the presence of both counteranions, the impact being more pronounced at high concentrations of **PF₆⁻**. Identical behavior (*i.e.*, the formation of the π -dimer dications from the very beginning of the monitoring sequence) has been observed for the *in situ* UV-Vis-NIR

spectroelectrochemical oxidation of low concentration (ca 10^{-5} M) D4T7 in the presence of a high excess of Bu₄NPF₆ as supporting electrolyte (see Figure S1 in Supporting Information). Similar pairing enhancement effects caused by counterions were previously reported.^[43,44]

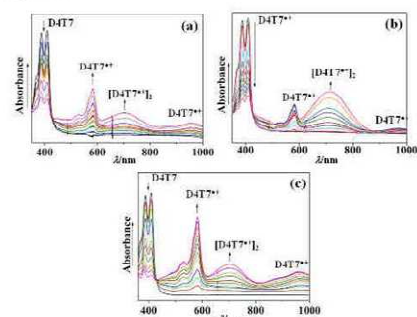


Figure 2. UV-Vis-NIR spectral changes recorded in the course of the stepwise 1e⁻ oxidation of ca 10^{-5} M D4T7 with 1 equiv. TAPF₆ in dichloromethane at room temperature in the presence of 5×10^{-2} M Bu₄NPF₆ (a), 10^{-1} M Bu₄NPF₆ (b) and 10^{-3} M Bu₄N(B(C₆F₅)₄) (c).

Figure 3 shows the UV-Vis-NIR spectra recorded upon *in situ* chemical doping of D4T7 with TAPF₆ at various temperatures. As also found in the literature for non-fused oligothiophenes,^[3, 43] the tendency toward π -dimerization of D4T7^{•+} increases with decreasing temperature. Upon cooling, the intensity of the two subgaps related to the radical cations decreased and three new absorption bands appeared at 490, 681 and 876 nm; note that the band at 681 nm belonging to the ultimate π -dimer dication is the only one observed at room temperature (cf. Figure 1a). These experiments have revealed the presence of a transient oxidized species T1 absorbing at 490 and 876 nm that is stabilized at sufficiently low temperature. It could be assigned to a different conformation of the [D4T7^{•+}]₂ π -dimer dication, based on evidence from concentration-dependent chemical and electrochemical oxidation experiments and TD-DFT calculations described in the following sections.

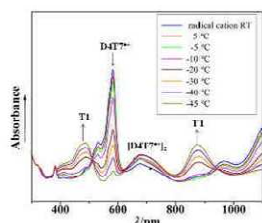


Figure 3. UV-Vis-NIR spectral changes recorded after the 1e⁻ oxidation of ca 10^{-5} M D4T7 with 1 equiv. TAPF₆ in dichloromethane at room temperature, followed by rapid cooling of the solution containing reactive D4T7^{•+}. The absorption bands denoted as T1 belong to a transient π -dimer dication slowly converting to the ultimate [D4T7^{•+}]₂ conformation.

1.2 Oxidations performed at high concentration of D4T7

To resolve the nature of the transient species T1 absorbing at 490 and 876 nm (Figure 3) observed during the low temperature doping experiments, we investigated the concentration-dependent spectral changes accompanying the formation of [D4T7^{•+}]₂. Figure 4a shows the UV-Vis-NIR spectra recorded *in situ* directly after the rapid chemical oxidation of 1.84×10^{-4} M D4T7 (considering $>10^{-4}$ M as the high concentration limit) with 1 equiv. TASbCl₆. The subgap absorption of D4T7^{•+} at 582 nm is diminished and the UV-Vis spectrum reveals the three dominant absorption bands at 490, 681 and 876 nm, in compliance with Figure 3. The band at 681 nm due to the ultimate π -dimer dication gains intensity in time at the expense of the absorption of the transient species. That is, the π -dimer dication is mainly formed from T1 while the remaining radical cation absorbing at 582 nm is reacting more slowly and incompletely.

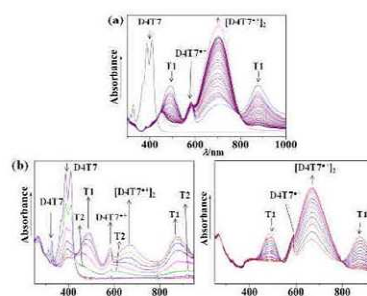


Figure 4. Rapid UV-Vis-NIR spectral changes recorded on the time scale of seconds directly after (a) complete 1e⁻ oxidation of D4T7 (1.84×10^{-4} M) in dichloromethane with TASbCl₆, and (b) rapid potential-step electrochemical oxidation of D4T7 (1.84×10^{-4} M) within an OTTE cell ($T = 293$ K, CH₂Cl₂/9 × 10⁻³ M Bu₄NPF₆) in the early (left) and later (right) stages of the monitoring sequence.

The spectral changes monitored upon the chemical oxidation were reproduced after rapid (potential-step) electrochemical oxidation of D4T7 in the high concentration regime (around 2×10^{-4} M, comparable with the chemical doping, Figure 4a) in the presence of a high excess of PF₆⁻ in a thin-layer (ca. 0.2 mm) spectroelectrochemical cell, (see Figure 4b). Similar to Figure 4a, both the ultimate π -dimer dication and the transient species T1 are observable from the very beginning of the monitoring sequence; later on, T1 transforms rapidly to the π -dimer dication. The conversion of T1 and D4T7^{•+} to the π -dimer dication is moderately faster in the presence of the excess Bu₄NPF₆ electrolyte than that observed for the chemical doping with TASbCl₆.

On the other hand, the more bulky Bu₄N{B(C₆F₅)₄} electrolyte causes somewhat slower conversion of the transient species T1 and the radical cation to the π -dimer dication (see Figure S2 in Supporting Information); that is, the weakly coordinated B(C₆F₅)₄⁻ anions stabilize D4T7^{•+} to a greater extent. However, the effect of the counterion nature and size seems to be less pronounced in the experiments performed at high concentrations of D4T7 ($\geq 10^{-4}$ M) than encountered at low D4T7 concentrations (around 10^{-5} M), as previously shown in Figures 2b-c where a direct conversion of the radical cations D4T7^{•+} to the [D4T7^{•+}]₂ π -dimer dication is observed from the very beginning of the chemical oxidation (*i.e.*, without the involvement of the intermediate and transient species).

Interestingly, back reduction experiments leads to recovery of neutral parent **D4T7** (see Figure S3 in Supporting Information), with the bands of **D4T7**^{•+} and transient **T1** disappearing first, followed by **[D4T7]₂^{•+}**. That is, the most stable π -dimer dication reduces less positively than the radical cation and **T1**. This conclusion from thin-layer spectroelectrochemistry has been confirmed by cyclic voltammograms recorded after chemical oxidation of **D4T7** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAH}$ with TAPF_6 at 253 K followed by slight temperature increase for solubility reasons. The irreversible cathodic wave of **T1** was observed at $E_{\text{pc}} = -0.19$ V vs Fc/Fc^+ at 273 K and the dominant one of **[D4T7]₂^{•+}** at $E_{\text{pc}} = -0.63$ V (see Figure S4 in Supporting Information). At 293 K only the back reduction of the ultimate oxidation product **[D4T7]₂^{•+}** was present at $E_{\text{pc}} = -0.51$ V. The remarkably more negative reduction potentials of both **T1** and **[D4T7]₂^{•+}** compared to $E_{1/2}(\text{D4T7}^{0/+})$ testify to the large thermodynamic driving force of the π -dimerization of **D4T7**^{•+}, as also confirmed by DFT calculations (vide supra). The dimerization is promoted by the presence of dominant counterions, in particular small and weakly coordinating PF_6^- , and becomes also facilitated by the high concentration of parent **D4T7**. The process also involves transient **T1** (a different conformation of ultimate **[D4T7]₂^{•+}**) that can be stabilized at low temperature. In the next section we will demonstrate that fully oxidized **T1** is not the only transient species ascertained during the UV-Vis monitoring sequence.

2. Experimental evidence for partly oxidized **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer radical cations

During the initial phase of the electrochemical oxidation of high-concentrated **D4T7** (see Figure 4b), two new bands appeared at 470 and 620 nm before the upsurge of the three bands assigned to the π -dimer dications **T1** and ultimate **[D4T7]₂^{•+}**. These bands are attributed to additional species **T2**, whose nature is revealed from combined results of (i) cyclic voltammetry, (ii) monitoring of the chemical and electrochemical oxidation experiments where only a small portion of **D4T7** is oxidized to the radical cation, and (iii) a DFT study. As seen in Figure 5, when high-concentrated **D4T7** starts to be oxidized either chemically (Figure 5a) or electrochemically (Figure 5b), the intermediate species **T2** absorbing at 470, 620 and 950 nm appears (together with some **D4T7**^{•+} in the absence of excess PF_6^- , Figure 5a, or when $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is used). The electronic absorption of **T2** resembles a blend of parent **D4T7** and **D4T7**^{•+}. Note that chemically produced **T2** (Figure 5a) converts slowly along with **D4T7**^{•+} directly to the ultimate π -dimer dication (upsurge of the band at 681 nm). On the other hand, electrochemically generated **T2** is stable; only the further oxidation of **D4T7** converted **T2** to the ultimate π -dimer dications (Figure 4b, left). Given the fact that **T2** can be generated at a high excess of neutral parent **D4T7**, it originates most likely from π -coupling of a neutral parent **D4T7** chain with its radical cation, leading to the formation of the **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer radical cations, i.e., on the oxidation of the neutral heptafluoroacene chain in the radical cation dimers bound to a previously formed minor amount of **D4T7**^{•+}. The structure of **[D4T7]₂^{•+}** (= **T2**) has been resolved by DFT calculations and the calculated TD-DFT electronic excitations have appreciably reproduced its electronic absorption spectrum (Figure 5b).

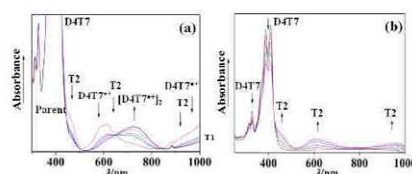


Figure 5. (a) UV-Vis-NIR spectral changes recorded after the 1e⁻ oxidation of ca 2×10^{-4} M **D4T7** with a small amount of TAPF_6 in dichloromethane in a 1-cm air-tight cuvette. (b) UV-Vis spectral monitoring of the electrochemical oxidation of 1.84×10^{-4} M **D4T7** within an OTTE cell ($T = 293$ K, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/3 \times 10^{-1}$ M Bu_4NPF_6).

A useful insight into the process of **T2** formation is also obtained from cyclic voltammetry. Figure 6 shows the cyclic voltammogram of high-concentrated (2×10^{-4} M) **D4T7** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{N}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ together with the cobaltocenium (Cc^+) internal standard. While the Nernstian Cc^+/Cc redox couple represents a rapid and reversible electron transfer, the anodic response of **D4T7** at ca. +0.3 V vs Fc/Fc^+ consists of two close-lying, poorly resolved anodic waves and cathodic counterwaves. Based on the spectroelectrochemical monitoring, the first anodic wave is assumed to correspond to the oxidation of free **D4T7** to **D4T7**^{•+} (partly stabilized with $\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}^-$) and the slightly positively shifted wave to the oxidation of the second half of **D4T7** in the concomitantly formed **[D4T7]₂^{•+}** radical cation dimer. On the time scale of cyclic voltammetry the cathodic wave at -0.5 V due to back reduction of the resulting firmly π -bound dimer dication **[D4T7]₂^{•+}** is not detectable prior to the complete chemical oxidation of **D4T7** with thianthrene, as described above.

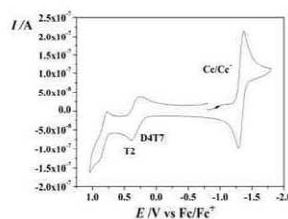


Figure 6. Cyclic voltammogram of 2×10^{-4} M **D4T7** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10^{-1}$ M $\text{Bu}_4\text{N}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ recorded at $T = 293$ K and $v = 100$ mV s^{-1} . The working electrode was a carefully polished 0.125 mm² Pt disc. Cobaltocenium (Cc^+) hexafluorophosphate was used as an internal standard ($E_{1/2} = -1.33$ V vs Fc/Fc^+).

DFT calculations of transitory oxidized species

In order to get further insight into the structure and stability of the intermediate (**T2**) and transient (**T1**) oxidized species, density functional theory (DFT) calculations were conducted for the **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer dications and **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer radical cations. The solution environment is described with two models: (i) a polarizable continuum model (PCM) and (ii) a discrete/continuum mixed model, where the **[D4T7]₂^{•+}** (CH_2Cl_2)₈ or **[D4T7]₂^{•+}** (CH_2Cl_2)₈ aggregates are combined with the PCM model. Three configurations (i.e., parallel, antiparallel or X-shaped) for the spatial disposition of the two radical cations (or radical cation/neutral molecule in the case of the radical cation dimers) were considered. The impact of the orientations of the eight *n*-decyl side groups relative to the rings plane

on the dimer stability was tested in our recent communication,^[34] with the up-down-up-down (hereinafter called u-d-u-d) orientation giving the most stable conformation.

Table 1 presents the free energy of formation at 298 K of $[\text{D4T7}^{**}]_2$ π -dimer dications in the parallel (syn), antiparallel (anti) and X-shaped configurations. Lateral and top views of their optimum structures are given in the SI (Figures S5-S7). Both the continuous and mixed solvation models predict the anti and syn configurations to be stable against dissociation, with the accurate mixed description given more stable values by about 10-12 kcal/mol. However, both anti and syn configurations are found to be nearly isoenergetic while the X-shaped configuration, in which the top radical cation, rotated by nearly 60° with respect to the main molecular axes of the bottom radical cation, is energetically unstable towards dissociation ($\Delta G^\circ = +4.1$ kcal/mol). This can be explained for the less efficient overlap of the SOMOs of the single chains in the X-shaped π -dimer dications in comparison with the cofacially superimposed syn and anti configurations. Additionally, the fact that the chains are not cofacially superimposed also reduces the dispersion attractive term of the interaction energy. The more accurate discrete/continuum mixed description turns the aggregate to be stable towards dissociation by -9.5 kcal/mol, although it still remains 12 kcal/mol less stable than the anti/syn π -dimers.

Table 1. Free energy of formation values at 298 K of the $[\text{D4T7}^{**}]_2$ π -dimer dication in its anti, syn and X-shaped configurations under different conditions: isolated, and in $(\text{CH}_2\text{Cl})_8$ and $(\text{PF}_6)_2(\text{CH}_2\text{Cl})_4$ aggregates. Free energy of formation (at 298 K) of the $[\text{D4T7}]_2^{**}$ π -dimer radical cation in its anti and syn orientations in $(\text{CH}_2\text{Cl})_8$ aggregates are also given. All calculations are carried out in a continuous solvent environment (PCM-dichloromethane), at the M06L/6-31G(d) level.

Conformation ^a	<i>r</i> (Å) ^b	ΔG° (kcal mol ⁻¹)
$[\text{D4T7}^{**}]_2$ π -dimer dication		
anti $[\text{D4T7}^{**}]_2$	3.26	-10.4
syn $[\text{D4T7}^{**}]_2$	3.31	-9.1
X-shaped $[\text{D4T7}^{**}]_2$	3.38	+4.1
anti $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{CH}_2\text{Cl})_8$	3.26	-21.0
syn $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{CH}_2\text{Cl})_8$	3.30	-22.5
X-shaped $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{CH}_2\text{Cl})_8$	3.38	-9.5
anti $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{PF}_6)_2(\text{CH}_2\text{Cl})_4$	3.25	-24.1
syn $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{PF}_6)_2(\text{CH}_2\text{Cl})_4$	3.25	-25.5
X-shaped $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{PF}_6)_2(\text{CH}_2\text{Cl})_4$	3.38	-11.7
$[\text{D4T7}]_2^{**}$ π -dimer radical cation		
anti $[\text{D4T7}]_2^{**}(\text{CH}_2\text{Cl})_8$	3.30	-28.5
syn $[\text{D4T7}]_2^{**}(\text{CH}_2\text{Cl})_8$	3.35	-31.3
X-shaped $[\text{D4T7}]_2^{**}(\text{CH}_2\text{Cl})_8$	3.40	-19.0

^aAn up-down-up-down (u-d-u-d) spatial disposition for the *n*-decyl groups was assumed for the anti and syn configurations while a down-down-down-down (d-d-d-d) conformation was imposed for the X-shaped configuration due to steric hindrance.

^bShortest C-C distance between adjacent D4T7 molecules in the dimer.

Aimed at investigating the role played by the counterions, the free energies of formation of $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{PF}_6)_2(\text{CH}_2\text{Cl})_4$ aggregates have been obtained in dichloromethane solution (PCM), see Table 1. $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{PF}_6)_2(\text{CH}_2\text{Cl})_4$ aggregates are about 3 kcal mol⁻¹ more stable than $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{CH}_2\text{Cl})_8$ aggregates which confirms the stabilizing character of the PF₆⁻ counterions towards the π -dimerization.

The stability of $[\text{D4T7}]_2^{**}$ π -dimer radical cations has also been explored and negative free energies of about -30 kcal/mol have been obtained for both anti and syn conformations (see Table 1). The $[\text{D4T7}]_2^{**}$ radical cation dimers are therefore ~10 kcal mol⁻¹ more stable than the $[\text{D4T7}^{**}]_2$ π -dimer dications; although the well-known self-interaction error for open-shell states on pure DFT exchange functional might introduce a spurious overestimation of its energy.^[46-47]

Time-dependent DFT (TD-DFT) calculations are now used to interpret the evolution of the electronic absorption spectra of the primary oxidation products D4T7^{**} up to the $[\text{D4T7}^{**}]_2$ π -dimer dications through the formation of transient **T1** (*i.e.*, less stable conformations of $[\text{D4T7}^{**}]_2$ π -dimer dications: X-shaped configurations) and partly oxidized **T2** intermediate species (*i.e.*, $[\text{D4T7}]_2^{**}$ π -dimer radical cations). The ω B97XD long-range corrected functional is used in the TD-DFT calculations over the previous M06L optimized structures. Note that TD-DFT/M06L provides a reliable description for the electronic absorption spectra of D4T7^{**} but it has failed to closely reproduce the absorption spectra of the π -dimer dication, as shown in our previous work.^[34]

As seen in Figure 7a, two intense electronic transitions are computed for D4T7^{**} at 498 and 1013 nm, which greatly coincide with the experimental absorption bands measured at 582 and 1116 nm. For the isoenergetic anti and syn $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{CH}_2\text{Cl})_8$ aggregates, one intense band at 765 nm is predicted which is associated to the (H-1 $\rightarrow$ L) and (H-2 $\rightarrow$ L) transitions; this band nicely reproduces the experimental broad band observed at ca 700 nm for the ultimate π -dimer dication. For the less stable X-shaped $[\text{D4T7}^{**}]_2(\text{CH}_2\text{Cl})_8$ aggregate, two additional transitions at 497 and 976 nm are also obtained (Figure 7-bottom and Table 2) which are in good accordance with the experimental bands observed at 490 and 876 nm associated with the formation of the transient oxidized species **T1**. Finally, for the anti $[\text{D4T7}]_2^{**}(\text{CH}_2\text{Cl})_8$ π -dimer radical cation, three bands are predicted at 394, 574 and 984 nm (Figure 7b), in good agreement with the three experimental bands associated with the formation of the intermediate oxidized species **T2** (Table 2). Therefore, the TD-DFT calculations have reasonably well reproduced the experimental absorption spectra of the ultimate $[\text{D4T7}^{**}]_2$ π -dimer dication and the transitory **T1** intermediate and **T2** species formed during and after the **D4T7** oxidation.

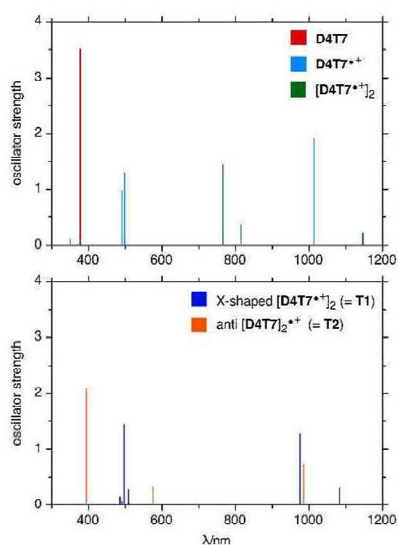


Figure 7. TD-DFT/ωB97XD calculated vertical transition energies for neutral **D4T7**, the radical cation **[D4T7]^{•+}**, and the anti **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer dication as the model for the ultimate dimer dication (a), and the X-shaped **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer dication and the anti **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer radical cation as the models for the transient **T1** and partly oxidized intermediate **T2** species, respectively (b).

Table 2. Observed and calculated absorption bands (λ , in nm) for neutral **D4T7**, the radical cation **[D4T7]^{•+}**, the π -dimer dication **[D4T7]₂^{•+}** and the π -dimer radical cation **[D4T7]₂^{•+}**.^{a,b}

Compound	$\lambda_{\text{exp}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{calcd}} \text{ (nm)}^a$
D4T7	388,409	378
[D4T7]^{•+}	582,1116	498,1013
[D4T7]₂^{•+}	~700 ^c	765 ^d
X-shaped [D4T7]₂^{•+} (= T1)	490,876 ^e	497,976
Anti [D4T7]₂^{•+} (= T2)	470,620,950 ^f	394,574,984

^a Calculated at the TD-DFT/ωB97XD/6-31G(d) level. ^b u-d-u-d conformation for the π -decyl groups was assumed here for the anti **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer and anti **[D4T7]₂^{•+}** radical cation dimer and d-d-d-d conformation was considered for the X-shaped **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer radical cation. ^c Ultimate π -dimer dication. ^d **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer dication in its anti configuration. ^e Oxidized transient species **T1**. ^f Partly oxidized intermediate species **T2**.

Conclusion

The marked propensity towards π -dimerization showed by the radical cations of an α,β -substituted heptathienoacene **D4T7** in dichloromethane is investigated in detail by using a combined experimental and theoretical approach. The stability, nature and spectroscopic characteristics of the ultimate π -dimer dications and transitory species formed in the course of the **D4T7** oxidation are analyzed as a function of the temperature, **D4T7** concentration, and the nature and concentration of counterions. In the course of the one-electron oxidation of **D4T7** up to the formation of the final π -dimer dication that absorbs at ca 700 nm, two different transitory oxidized species are observed:

(i) Besides the band related with the ultimate π -dimer dication at ca 700 nm, either in the low temperature experiments for solutions of low concentration of **D4T7** or in the room temperature experiments for highly concentrated **D4T7** solutions, two new bands appear at 490 and 876 nm associated with less stable (transient **T1**) conformation of **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer dication. The actual structure of these transient oxidized species is assumed to be very similar to the DFT-calculated X-shaped **[D4T7]₂^{•+}** configuration, that upon increasing the temperature convert into the more stable quasi-isoenergetic anti or syn aggregates which are in contrast co-facially overlapped.

(ii) Intermediate **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer radical cations (**T2**) are found to appear prior to the fully chemically oxidized ultimate **[D4T7]₂^{•+}** π -dimer dications under a specific concentration regime where the **D4T7** concentration is high and the conversion to **D4T7^{•+}** is low. Electrochemically **[D4T7]₂^{•+}** can be obtained at higher concentrations. The electronic absorption of the intermediate species at 470, 620 and 950 nm is quite well reproduced by TD-DFT/ωB97XD calculations that proved to be an indispensable tool for understanding its molecular structure.

In summary, this work provides fundamental knowledge of the peculiar π -dimerization process in heptathienoacene radical cations; it will contribute to the further development of π -dimer-based supramolecular architectures with potential applications in organic electronics.

Experimental Section

Chemicals and reagents

Dichloromethane was freshly distilled from CaH_2 under a dry nitrogen atmosphere. The supporting electrolytes Bu_4NPF_6 (Aldrich) and $\text{Bu}_4\text{N}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ were recrystallized twice from absolute ethanol and vacuum-dried at 80 °C overnight.

The n -decyl substituents in the α,β terminal positions have been prepared according to the literature.^[22-33,49] The PF_6^- and SbCl_6^- salts of the thianthrenium radical cation (TAPF_6 , TASbCl_6) were prepared by the literature methods.^[8,51]

Spectro-electrochemistry

Cyclic voltammograms were recorded at 298 K under an atmosphere of dry argon in an air tight three electrode cell equipped with a 0.125 mm² Pt disk working electrode, a Pt coil counter electrode and a silver wire pseudoreference electrode. Cobaltocenium hexafluorophosphate was used as internal standard for the determination of electrode potentials and signalization of possible effects of adsorption or electrode passivation. The cell in a Faraday cage was connected to a computer-controlled EG&G PAR Model 283 potentiostat or a PGSTAT 302N potentiostat (Metrohm Autolab).

UV-Vis-NIR spectroelectrochemistry was carried at 293 K, using an optically transparent thin layer electrochemical cell^[52] positioned in the sample compartment of a Scince S3100 diode array spectrophotometer. The working electrode (Pt meshgrid, 32 wires per cm) potential was controlled with a PA4 potentiostat (Laboratory devices, Poland, Czech Republic) or an EmStat 3 USB potentiostat (FalmSens BV, The Netherlands).

Conventional UV-Vis-NIR spectra were recorded in a 10-mm quartz cuvette (Hellma) placed in a Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer at room temperature. Aliquots of a freshly prepared TAPF_6 or TASbCl_6 solution in CH_2Cl_2 were added dropwise to the sample solution in the cuvette. After each addition and stirring, a UV-Vis-NIR spectrum was recorded.

Computational Details

Density Functional Theory (DFT) calculations were carried out by means of the Gaussian 09 program^[53] running on a SGI Origin 2000 supercomputer. The M06L functional^[54] and the standard 6-31G(d) basis set were used.^[55] The M06L functional was chosen due to its ability to describe π - π interactions and estimate the energies of weak intermolecular interactions more efficiently than the B3LYP functional.^[56-57] The chemical doping and electrochemical experiments were conducted in dichloromethane solutions. Accordingly,

we also evaluated the impact of the solvent interaction on the π -dimerization of D4T^{7+} radical cations, using two models: (i) a polarizable continuum model (PCM) that considers the solvent (dichloromethane) as a continuous medium with a dielectric constant and represents the solute by means of a cavity built with a number of interlaced spheres^[38-39], and (ii) a discrete/continuous mixed model, where a $[\text{D4T}^{7+}]_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl})_8$ aggregate is combined with the PCM.

In order to get further insight into the role played by the counterions upon high PF_6^- concentrations, the optimum structure and stability of $[\text{D4T}^{7+}]_2(\text{PF}_6^-)_2(\text{CH}_2\text{Cl})_4$ aggregates have been determined in the dichloromethane solution (PCM).

Vertical electronic excitation energies were calculated by using the time-dependent DFT (TD-DFT) approach^[60-62] with the $\omega\text{B97X-D}$ ^[63] functional and the 6-31 G(d) basis set in a PCM environment on the previously optimized M06L/6-31 G(d) molecular geometries. The TD-DFT calculations of the $[\text{D4T}^{7+}]_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl})_8$ and $[\text{D4T}^{7+}]_2(\text{PF}_6^-)_2(\text{CH}_2\text{Cl})_4$ aggregates were lightened removing the eight CH_2Cl_2 molecules, since the continuous solvent produces almost identical effects. Molecular orbital contours were plotted using Molekel 4.3.^[64]

Acknowledgements

We thank Prof. William E. Geiger (University of Vermont) for providing us the supporting electrolyte $\text{Bu}_4\text{N}^+(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)^-$. The work was financially supported by the MINECO of Spain (CTQ2012-33733 and MAT2011-25972), Junta de Andalucía (P09-FQM-4708), Generalitat de Catalunya (2009-SGR-1203). F.H. also thanks the University of Reading for financial support (project F3168024). M.C.R.D. thanks the MICINN for a "Ramón y Cajal" Research contract.

References

[1] J. J. Apperloo, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal and J. M. J. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7042-7051.

[2] P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier and M. Mehring, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 10217-10223.

[3] P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher and M. Mehring, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 76-78.

[4] J. Casado, K. Takimiya, T. Otsubo, F. J. Ramírez, J. J. Quirante, R. P. Ortiz, S. R. González, M. M. Oliva and J. T. López Navarrete, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14028-14029.

[5] T. Kaikawa, K. Takimiya, Y. Aso and T. Otsubo, *Organic Letters* **2000**, *2*, 4197-4199.

[6] S. Klod, K. Haubner, E. Jahne and L. Dunsch, *Chemical Science* **2010**, *1*, 743-750.

[7] D. A. Scherlis and N. Marzari, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 17791-17795.

[8] C. Videlot, J. Ackermann, P. Blanchard, J. M. Raimundo, P. Frère, M. Allain, R. de Bettignies, E. Levillain and J. Roncali, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 306-310.

[9] J. Iehl, M. Frasconi, H.-P. Jacquot de Rouville, N. Renaud, S. M. Dyar, N. L. Strutt, R. Carmieli, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, J.-F. Nierengarten and J. F. Stoddart, *Chemical Science* **2013**, *4*, 1462-1469.

[10] M. Souto, J. Guasch, V. Lloveras, P. Mayorga, J. T. López Navarrete, J. Casado, I. Ratera, C. Rovira, A. Painelli and J. Veciana, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 2721-2726.

[11] A. C. Fahrenbach, J. C. Barnes, D. A. Lanfranchi, H. Li, A. Coskun, J. J. Gassensmith, Z. Liu, D. Benítez, A. Trabolsi, W. A. Goddard, M. Elhabiri and J. F. Stoddart, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *134*, 3061-3072.

[12] I. i. Garcia-Yoldi, J. S. Miller and J. I. Novoa, *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *113*, 484-492.

[13] J. Huang, S. Kingsbury and M. Kertesz, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 2625-2635.

[14] Y. Jung and M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 2008-2011.

[15] E. R. Kay, D. A. Leigh and F. Zerbetto, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 72-191.

[16] M. J. Marsella, *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 944-951.

[17] E. Smela, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 481-494.

[18] M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller and J. F. Penneau, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 2728-2730.

[19] D. D. Graf, J. P. Campbell, L. L. Miller and K. R. Mann, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 5480-5481.

[20] D. D. Graf, R. G. Duan, J. P. Campbell, L. L. Miller and K. R. Mann, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 5888-5899.

[21] R. P. Kingsborough and T. M. Swager, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 8825-8834.

[22] L. L. Miller and K. R. Mann, *Accounts of Chemical Research* **1996**, *29*, 417-423.

[23] D. Yamazaki, T. Nishinaga, N. Tanino and K. Komatsu, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 14470-14471.

[24] G. Zotti, A. Berlin, G. Pagani, G. Schiavon and S. Zecchin, *Advanced Materials* **1994**, *6*, 231-233.

[25] R. C. Haddon, A. Sarkar, S. K. Pal, X. Chi, M. E. Itkis and F. S. Tham, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13683-13690.

[26] S. K. Pal, M. E. Itkis, F. S. Tham, R. W. Reed, R. T. Oakley, B. Donnadieu and R. C. Haddon, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 7163-7174.

[27] Y. Ie, M. Endou, S. K. Lee, R. Yamada, H. Tada and Y. Aso, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 11980-11984.

[28] Y. Ie, A. Han, T. Otsubo and Y. Aso, *Chemical Communications* **2009**, *0*, 3020-3022.

[29] K. Sugiyasu, Y. Hoshio, R. M. Harrison, A. Sato, T. Yasuda, S. Seki and M. Takeuchi, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14754-14756.

[30] M. Tateno, M. Takase, M. Iyoda, K. Komatsu and T. Nishinaga, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, *19*, 5457-5467.

Apéndice B

- [31] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho and J. Cornil, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, 5804-5809.
- [32] X. Zhang, A. P. Côté and A. J. Matzger, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10502-10503.
- [33] T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya and S. Yamaguchi, *Organic Letters* **2005**, *7*, 5301-5304.
- [34] C. C. Ferron, M. C. R. Delgado, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, B. Vercelli, G. Zotti, M. C. Cortada, J. J. Novoa, W. Niu, M. He and F. Hartl, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 12622-12624.
- [35] R. Malavé Osuna, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, B. Vercelli, G. Zotti, J. J. Novoa, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, J. T. Henssler and A. J. Matzger, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 12346-12361.
- [36] L. Goor, P. Duijnen, C. Koper, L. Jenneskens, R. A. Havenith and F. Hartl, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, *15*, 2107-2117.
- [37] V. Khodorkovsky, L. Shapiro, P. Krief, A. Shames, G. Mabon, A. Gorgues and M. Giffard, *Chemical Communications* **2001**, 2736-2737.
- [38] A. Y. Ziganshina, Y. H. Ko, W. S. Jeon and K. Kim, *Chemical Communications* **2004**, 806-807.
- [39] F. Barrière and W. E. Geiger, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3980-3989.
- [40] R. J. LeSuer, C. Buttolph and W. E. Geiger, *Analytical Chemistry* **2004**, *76*, 6395-6401.
- [41] I. Krossing and I. Raabe, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2066-2090.
- [42] J. Yuasa, T. Suenobu, K. Ohkubo and S. Fukuzumi, *Chemical Communications* **2003**, *0*, 1070-1071.
- [43] J. N. Novoa, J. Ribas-Ariño, W. W. Shum and J. S. Miller, *Inorganic Chemistry* **2006**, *46*, 103-107.
- [44] S. V. Rosokha, J. Lu, T. Y. Rosokha and J. K. Kochi, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 324-332.
- [45] P. Hapiot, P. Audebert, K. Monnier, J. M. Pernaut and P. Garcia, *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1549-1555.
- [46] Y. K. Zhang and W. T. Yang, *Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 2604-2608.
- [47] J. Grafenstein, E. Kraka and D. Cremer, *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 524-539.
- [48] M. He and F. Zhang, *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *72*, 442-451.
- [49] J. Beck, T. Bredow and R. T. Tjahjanto, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **2009**, *64*, 145-152.
- [50] J. E. Anthony, *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 5028-5048.
- [51] E. A. C. Lucken, *Journal of the Chemical Society* **1962**, 4963-4965.
- [52] M. Krejčík, M. Daněš and F. Hartl, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *317*, 179-187.
- [53] M. J. Frisch et al. in *Gaussian 09, Vol.* (Ed. I. Gaussian), Gaussian 09, revision B.01, Wallingford CT, **2009**.
- [54] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*.
- [55] M. M. Franci, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees and J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 3654-3665.
- [56] D. Renitez, F. Tkatchouk, I. Yoon, J. F. Stoddart and W. A. Goddard, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14928-14929.
- [57] M. Capdevila-Cortada and J. J. Novoa, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 5335-5344.
- [58] S. Miertuš, E. Scrocco and J. Tomasi, *Chemical Physics* **1981**, *55*, 117-129.
- [59] J. L. Pascual-ahuir, E. Silla and I. Tuñon, *Journal of Computational Chemistry* **1994**, *15*, 1127-1138.
- [60] M. E. Casida in *Recent Advances in Density Functional Methods*, (Ed. D. P. Chong), World Scientific, Singapore, **1995**, p. 115.
- [61] E. K. U. Gross and W. Kohn in *Time-Dependent Density-Functional Theory, Vol. Volume 21* (Ed. L. Per-Olov), Academic Press, **1990**, pp. 255-291.
- [62] E. Runge and E. K. U. Gross, *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 997-1000.
- [63] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6615-6620.
- [64] S. Portmann and H. P. Lüthi, *Chimia* **2000**, *54*, 766.

