



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

D. **Juan Carlos Otero Fernández de Molina**, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga,

Certifica:

Que la Tesis Doctoral titulada **“Flexibilidad y Rigidez en Oligotiofenos y derivados de Oligoacenos: Aspectos estructurales”** constituye la memoria que presenta D. Rafael Carlos González Cano para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga, ha sido realizado bajo la dirección de los Doctores D. Juan Casado Cordón y D<sup>a</sup> María del Carmen Ruiz Delgado, en el Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Y para que así conste, firma el presente certificado en

Málaga a 22 de Diciembre de 2014.

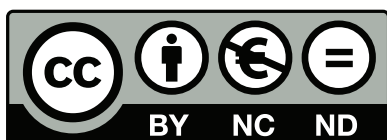
Fdo:



**Publicaciones y  
Divulgación Científica**

AUTOR: Rafael Carlos González Cano

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](http://riuma.uma.es)



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

D. **Juan Casado Cordón**, Profesor Titular de Universidad, y D<sup>a</sup> **María del Carmen Ruiz Delgado**, Contratada “Ramón y Cajal” en el Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga,

Certifican:

Que la memoria presentada por D. Rafael Carlos González Cano bajo el título “Flexibilidad y Rigidez en Oligotiofenos y derivados de Oligoacenos: Aspectos estructurales”, para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Considerando que constituye una investigación de alta calidad en el campo de la espectroscopía de materiales moleculares, autorizamos mediante este escrito su presentación y defensa como Tesis Doctoral en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Y para que conste, firman el presente certificado en

Málaga a 22 de Diciembre de 2014.



*“Chemistry began by saying it would change the baser metals into gold.*

*By not doing that it has done much greater things.”*

*Ralph Waldo Emerson*



Ahora que en este sinuoso y largo camino comienza a verse el final, es indispensable sentarse y reflexionar: “¿Cómo he llegado aquí?”. La respuesta está clara: gracias a muchas manos que me han impulsado desde que comencé. Y qué menos que dedicar unas humildes líneas a agradecer ese apoyo que nunca me ha faltado, a nivel académico y personal.

A mis directores de Tesis, Juan y M. Carmen, por su tesón, su calidad científica y su pasión por aprender y enseñar. Gracias a ellos he conocido la satisfacción de obtener respuesta ante una, aparentemente, incógnita insalvable, todo ello con cercanía y confianza. Gracias por todo el tiempo invertido y por dar lo mejor de vosotros.

Este camino es lo opuesto a un sendero solitario, ya que se comparten los días (y a veces las noches) con unos compañeros incomparables. A todos ellos, Estefanía, Guzmán, Sandra (con muchísimo cariño), Belén (por ser siempre guía), Rocío (y Eva también, por supuesto, mis mejores compañeras de tapas), María (simplemente, ¿qué haría sin ti?) y a la Pandilla (la pequeña sufriente Paula, mi compadre Dani, la siempre presente Iratxe, la gran compañía y cariño de Cris, y el recién Dr. Z, con quien he compartido algo más que mil cafés, y que sean mil más), sencillamente muchas gracias.

No puedo pasar por alto al resto de miembros del departamento de Química Física, en especial a Teo, que me acogió con confianza y cercanía, nunca le estaré suficientemente agradecido. Gracias también a Víctor, un científico de los que ya no se ven, “que vale para todo”, a Javier, que supone para mí un referente de docencia y a Joaquín que siempre me ha brindado tiempo y algo que enseñarme. También a Juan Carlos Otero, Juan Soto, Juan Francisco Arenas, Juan Antonio, Rosa, Silvia, Isabel, Cristina Ruano, Jessica y Paco, además de los técnicos Pepe y Cristina, que no admiten que me tome ni un vaso de agua sin buena compañía.

Un gran departamento forma parte de una gran facultad, donde he recibido apoyo de muchos de sus miembros: José María, con quien gustoso he compartido tantos encierros en el fluorímetro, Ezequiel, Paco Franco o Antonio y Carlos de Química Orgánica son una pequeña alícuota de ello.

Un agradecimiento especial a los profesores José Luis Segura, de la Universidad Complutense de Madrid, Josemon Jacob, del *Indian Institute of Technology*, Weng-Chang Chen, de la Universidad Nacional de Taiwan, Dong-Yu Kim, del *Gwangju Science and Technology Institute*, Jishan Wu, de la Universidad Nacional de Singapur y Eiichi Nakamura de la Universidad de Tokio, por suministrarnos los materiales objeto de estudio en la presente Tesis.

Durante mi período doctoral, una de las experiencias más enriquecedoras la he vivido durante mi estancia en la Universidad de Bolonia, donde se me brindó la oportunidad de aprender cálculos multiconfiguracionales de un grupo de élite a nivel científico y personal. Doy las gracias por esta oportunidad a la profesora Fabrizia Negri, que no sólo me aceptó en su grupo durante estos tres meses, sino que me acogió con mucho cariño. No puedo mencionar esta etapa sin dar las gracias al doctor Simone di Motta, por todo lo que aprendí de él y por los grandes ratos fuera de la facultad. De esta época me llevo en el recuerdo con gran afecto al resto del grupo, especialmente a Marco, Thomasz, Rocko, Vishal, Artur y Angelo, con quienes compartí grandes momentos, como esa apasionante a la par que tensa final de Eurocopa 2012.

Si tuviera que poner un punto inicial a esta andadura, sería una noche de despedida en un bar de Lincoln, donde recibí una inyección de ánimo e ilusión de los profesores José González y Mark Baron. A vosotros os debo el haberme lanzado, el no tener miedo. En esencia, vosotros me visteis nacer como científico, y por ello os doy las gracias. Por acogerme, apoyarme y tener fe en mí durante mi período en la Universidad de Córdoba, quiero dar también las gracias a los profesores Manuel Blázquez, Teresa Pineda y Rafael Madueño.

No podemos olvidar de donde venimos, por lo que quiero agradecer a una interminable lista de amigos de Córdoba, compañeros de colegio y universidad que han marcado paso a paso la línea que me ha llevado hasta aquí. A todos ellos, a pesar de la lejanía y ausencia propias de esta época, les agradezco estar siempre ahí. Sin quitar valor a ninguno de ellos quiero dar gracias especialmente a Álvaro, que no me ha permitido perderme de su

radar, a Miky, que en todo momento me ha dado lo mejor de él, y a Guti, siempre unos meses por delante, que nunca ha dejado de ser un apoyo de valor incalculable.

También a quienes me han tratado como a su tercer hijo, Fina y Carmelo, gracias por ser como sois, por enseñarme tanto y por el cariño que día tras día me sabéis transmitir. También al resto de la familia: a Juan, a Saray, a “Las Cubanitas”, a Francis... gracias por vuestra compañía y por los buenos ratos.

Dicen que somos el reflejo de nuestros padres. Si es así, debo brillar con luz propia, ya que no existen palabras para expresar la increíble calidad de estas personas. Llegue a donde llegue y sea lo que sea en un futuro os lo debo a vosotros, por eso esta Tesis está escrita también de vuestro puño. A mis hermanos y cuñados, a esa lista tan larga, debo dar las gracias por tratarme todos como magníficos hermanos mayores, además de a mis benditas distracciones: Diego, César, Carlos, mi ahijado Gonzalo, Alberto, Lourdes, Juan Carlos, Alejandro y aquél al que esperamos impacientes. A toda mi familia en general les agradezco tanto que no se puede expresar en palabras, pero no puede faltar hueco para mi tita Eleni (siempre te llevo presente) y mi tito Manolo, quien ha sabido doblar su cariño y que es mucho más de lo que puedo pedir. También está tu mano puesta en este trabajo.

Y dejo para el final a quien ha soportado la carga de esta Tesis sobre sus hombros con paciencia y mucho amor, sin la cual no sería ni la sombra de quien soy. Quiero dar gracias a mi Luz, por ser perenne, por ser incondicional, por no permitir una cabeza gacha, por aliviar este peso, por ser comprensión, por ser mi día a día y por no olvidarte de lo que realmente importa. Gracias por dar tanto sin mirar qué recibes. Gracias por lo que somos, lo que hemos sido y lo que seremos.



# ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
1.1.	MATERIALES CONJUGADOS EN ELECTRÓNICA ORGÁNICA .....	3
1.2.	SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS.....	6
1.3.	MODULACIÓN DEL BAND-GAP EN SISTEMAS $\pi$ -CONJUGADOS .....	7
1.4.	RIGIDIFICACIÓN FRENTE A FLEXIBILIDAD CONFORMACIONAL DEL ESQUELETO $\pi$ -CONJUGADO.....	11
1.4.1.	<i>Sistemas <math>\pi</math>-conjugados con libertad conformacional: oligo- y politiofenos ramificados .....</i>	12
1.4.1.1.	Oligo- y politiofenos lineales.....	12
1.4.1.2.	Ramificación en sistemas derivados de tiofeno .....	16
1.4.1.3.	Dendrímeros exclusivos de tiofeno .....	17
1.4.1.4.	Dendrímeros mixtos con tiofenos .....	21
1.4.1.5.	Ramificación en politiofenos .....	23
1.4.2.	<i>Sistemas <math>\pi</math>-conjugados rigidificados .....</i>	29
1.4.2.1.	Prevenir la distorsión del esqueleto $\pi$ -conjugado.....	29
1.5.	BIBLIOGRAFÍA.....	33
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>43</b>
2.1.	BIBLIOGRAFÍA.....	50
<b>3.</b>	<b>METODOLOGÍA .....</b>	<b>53</b>
3.1.	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS .....	53
3.1.1.	<i>Espectroscopía electrónica.....</i>	54
3.1.1.1.	Espectroscopía de absorción UV-Vis.....	55
3.1.1.2.	Espectroscopía de emisión fluorescente.....	59
3.1.1.3.	Espectroscopía de absorción transtoria triplete-triplete ( <i>Laser Flash Photolysis</i> ) .....	61
3.1.2.	<i>Espectroscopía vibracional .....</i>	62
3.1.2.1.	Espectroscopía IR.....	63

3.1.2.2. Espectroscopía Raman.....	65
3.1.3. Resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ NMR).....	68
3.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	70
3.2.1. Voltamperometría cíclica.....	71
3.2.2. Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR.....	73
3.3. MÉTODOS QUÍMICO-CUÁNTICOS.....	74
3.3.1. Métodos DFT.....	76
3.3.2. Méodos multiconfiguracionales.....	79
3.3.3. Obtención y tratamiento de datos.....	80
3.4. BIBLIOGRAFÍA.....	83
<b>4. OLIGOTIOFENOS RAMIFICADOS.....</b>	<b>87</b>
4.1. B3T COMO UNIDAD ESTRUCTURAL MÁS PEQUEÑA DE DENDRÍMEROS OLIGOTIOFÉNICOS.....	89
4.1.1. Análisis conformacional DFT.....	90
4.1.2. Análisis conformacional mediante espectroscopía Raman.....	92
4.1.3. Análisis conformacional mediante espectroscopía $^1\text{H}$ NMR e IR.....	97
4.2. ESTUDIO DE OLIGOTIOFENOS RAMIFICADOS DE MAYOR TAMAÑO: <b>4T Y 6T</b> .....	101
4.2.1. Caracterización del estado fundamental $S_0$ y excitados excitados singlete $S_1$ por espectroscopía electrónica de absorción y de emisión.....	102
4.2.2. Caracterización de estados excitados triplete por espectroscopía de absorción triplete-triplete.....	104
4.2.3. Caracterización de especies cargadas mediante espectroelectroquímica.....	107
4.2.3. Bibliografía.....	111
<b>5. POLITIOFENOS RAMIFICADOS.....</b>	<b>115</b>
5.1. ANÁLISIS DE LOS ESTADOS FUNDAMENTAL $S_0$ Y EXCITADO SINGLETE $S_1$ POR ESPECTROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN.....	117

5.2.	ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR POR ESPECTROSCOPÍA RAMAN.....	125
5.3.	CARACTERIZACIÓN DE ESTADOS EXCITADOS TRIPLETE POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN TRIPLETE-TRIPLETE .....	129
5.4.	CAMBIOS EN LA ESTRUCTURA MOLECULAR EN ESTADO SÓLIDO .....	132
5.5.	BIBLIOGRAFÍA.....	135
<b>6.</b>	<b>DERIVADOS DE DIBENZOACENOS: CETRENOS.....</b>	<b>139</b>
6.1.	DESCRIPCIÓN DEL GAP ENERGÉTICO SINGLETE-TRIPLETE.....	142
6.2.	ANÁLISIS DE ESTRUCTURA MOLECULAR POR ESPECTROSCOPÍA RAMAN .....	145
6.3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS ESTADOS EXCITADOS MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN.....	149
6.4.	EVALUACIÓN DE ESTADOS EXCITADOS TRIPLETE POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN TRIPLETE-TRIPLETE .....	151
6.5.	ESPECIES IÓNICAS POR ESPECTROELECTROQUÍMICA.....	153
6.6.	BIBLIOGRAFÍA.....	159
<b>7.</b>	<b>DERIVADOS DE OLIGOPARAFENILENOS VINILENOS: QMnCN .....</b>	<b>163</b>
7.1.	DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.....	166
7.2.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS TEÓRICOS EN CAS-SCF .....	170
7.3.	ANÁLISIS DE ESTRUCTURA MOLECULAR POR ESPECTROSCOPÍA RAMAN .....	172
7.4.	AGREGACIÓN $\Sigma$ DEL QM1CN.....	173
7.5.	BIBLIOGRAFÍA.....	184
<b>8.</b>	<b>SUMMARY AND CONCLUSIONS .....</b>	<b>187</b>
8.1.	INTRODUCTION .....	187
8.2.	AIM OF THE RESEARCH .....	188
8.3.	RESULTS AND DISCUSSIONS .....	193
8.3.1.	<i>Branched oligothiophenes.....</i>	<i>193</i>
8.3.1.1.	<b>B3T</b> as a building block of oligothiophene dendrimers.....	193

## Índice

---

8.3.1.2. Flexible extended oligothiophenes: <b>4T</b> and <b>6T</b> .....	194
8.3.2. <i>Branched polythiophenes</i> .....	196
8.3.3. <i>Dibenzoacenes: zethrene family</i> .....	199
8.3.4. <i>Oligo-paraphenylene vinylenes: QMnCN</i> .....	203
8.4. CONCLUSIONS .....	206
8.5. REFERENCES.....	209
<b>9. PUBLICACIONES .....</b>	<b>213</b>

*“Bring me into the company of those who seek truth,  
Deliver me from those who have found it.”*

*André Gide*



# *Introducción*

---



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. MATERIALES CONJUGADOS EN ELECTRÓNICA ORGÁNICA

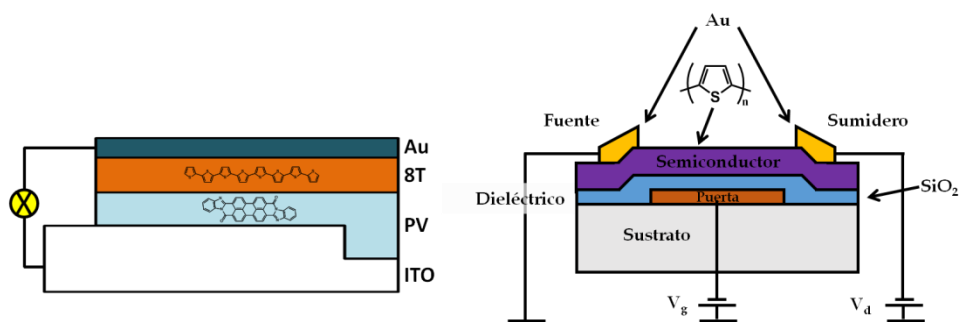
El uso de materiales orgánicos para el diseño de dispositivos electrónicos se presenta en la actualidad como un recurso ecológico y asequible para nuestro actual “mundo electrónico”. Estos materiales pueden ofrecer propiedades únicas imposibles de conseguir con silicio, tales como una estructura flexible, blanda y elástica. Además, dispositivos basados en materiales orgánicos tienen el potencial para interactuar con sistemas biológicos, una visión imposible con dispositivos inorgánicos.

La electrónica orgánica surge en el año 1977 con el descubrimiento, por parte de los doctores Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid y Hideki Shirakawa, del carácter conductor del trans-poliacetileno<sup>1</sup> debido a la alternancia de enlaces carbono-carbono dobles y simples en su estructura  $\pi$ -conjugada. Gracias a este hallazgo fueron galardonados con el premio Nobel de química en el año 2000.

Desde su descubrimiento, ha surgido un gran número de semiconductores  $\pi$ -conjugados para su uso en electrónica orgánica, buscando la modulación de sus propiedades electrónicas junto con una alta estabilidad. Dichas propiedades han de estar acordes para su uso en los diferentes dispositivos electrónicos, como, por ejemplo, transistores orgánicos de efecto campo (OFETs, *Organic Field Effect Transistors*)<sup>2-11</sup>, células solares orgánicas (OPVs, *Organic Photovoltaic Cells*)<sup>12-15</sup> y diodos orgánicos emisores de luz (OLED, *Organic Light-Emitting Diodes*)<sup>16-18</sup>.

Una de las primeras incursiones en el campo de la electrónica orgánica tuvo lugar en el año 1995 cuando Shirota *et al.* descubrieron un primer modelo de celda de heterounión de bicapa dador/aceptor de octitiofeno depositado en vacío como dador y un pigmento basado en

perileno como aceptor<sup>19</sup>, esquematizado en la Figura 1.1a. Previamente, el primer OFET construido utilizando una película de politiofeno como semiconductor llegó de la mano de Tsumura en 1986<sup>20</sup>, ofreciendo una movilidad en torno a  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Figura 1.1b). Posteriormente, en 1997, Horowitz publica el diseño de un OFET tomando películas y monocristales de sextiofeno como semiconductores que llegan a exhibir una movilidad de  $0.075 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>21</sup>



**Figura 1.1.-** (a) Vista lateral de la primera celda de heterounión basada en tiofenos de ITO/PV/8T/Au propuesta por Shirota<sup>19</sup> (b) Esquema del OFET con semiconductor de politiofeno diseñado por Tsumura<sup>20</sup>.

Un transistor de efecto campo es un dispositivo electrónico que consta de una capa semiconductor, una capa que actúa como puerta aislante y tres terminales: fuente, sumidero y puerta. Los OFETs no son sólo dispositivos diseñados para la amplificación, modulación de señales o interruptor. Además, pueden usarse para evaluar el transporte de carga en sistemas  $\pi$ -conjugados, siendo una herramienta muy valiosa en el análisis de la relación estructura-propiedad de este tipo de sistemas<sup>22</sup>.

Sin lugar a dudas, uno de los factores de mayor importancia para el buen funcionamiento de un OFET es el semiconductor  $\pi$ -conjugado. En concreto, la movilidad de carga en el semiconductor orgánico debería ser lo mayor posible de modo que el transporte efectivo de carga sea máximo. Para describir la movilidad de los portadores de carga, existen dos parámetros

moleculares fundamentales: integral de transferencia de carga (acoplamiento electrónico entre los estados inicial y final de la reacción de transferencia de electrones) y la energía de reorganización (energía necesaria para reorganizar la estructura del sistema desde las coordenadas iniciales a las finales que tendría tras un proceso de carga). Por norma general, una mayor integral de transferencia y menor energía de reorganización suponen mayor movilidad. Ambas dependen del empaquetamiento molecular<sup>23</sup>. Se considera que el empaquetamiento lamelar (apilamiento  $\pi$ ) es el más efectivo para el transporte de carga<sup>24</sup>. Por lo que la mayor efectividad para OFETs provendrá de semiconductores orgánicos cuya estructura plana rígida le permita la transferencia de carga a través de un apilamiento  $\pi$ .

Por otro lado, la conversión de luz solar directamente en electricidad o energía almacenada parece ser la mejor estrategia para conseguir un futuro energéticamente más sostenible. Para este fin, los semiconductores orgánicos suponen actualmente una gran promesa permitiendo células solares (OPVs) ligeras, flexibles, económicas y de fácil manufactura.<sup>25</sup>

Las OPVs se basan en la absorción de luz para la formación de excitones en la capa del semiconductor, seguida de la separación de cargas que migran hacia los electrodos. Para este fin se han de usar materiales con un alto coeficiente de absorción, preferiblemente en el espectro de la luz solar.

Cuando se forma el excitón en el material transportador de huecos, a causa de la absorción de un fotón, el electrón excitado salta sobre el material de alta afinidad electrónica, generalmente derivado del fullereno. Ambas cargas formadas (hueco y electrón) se desplazan a través de su capa hasta alcanzar sus respectivos electrodos.

La eficiencia energética de las OPVs ( $\eta$ ) reporta la capacidad de conversión de la energía solar en electricidad, y se realiza simulando una

incidencia de radiación solar con una potencia de 100mW/cm sobre dispositivos de tamaño similar.<sup>26</sup>

Actualmente, se han alcanzado movilidades en OFETs superiores a la del silicio amorfo ( $16.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), obteniéndose hasta  $35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en dispositivos monocristalinos,<sup>27</sup> mientras que en sistemas de capa delgada se obtienen hasta  $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>27</sup> Por otro lado, se han publicado eficiencias energéticas de OPVs superiores a un 10%.<sup>28</sup>

## 1.2. SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS

La conductividad es la capacidad de un medio de permitir, a través de éste, el flujo de corriente eléctrica. Los materiales semiconductores pertenecen a un grupo intermedio entre los conductores y los aislantes y se caracterizan por presentar baja o alta conductividad en función de diversos factores, tales como la temperatura (aumenta con ésta).

Conceptualmente, la diferencia entre materiales conductores, semiconductores y aislantes se explica mediante la estructura de bandas, como se aprecia en la Figura 1.2.

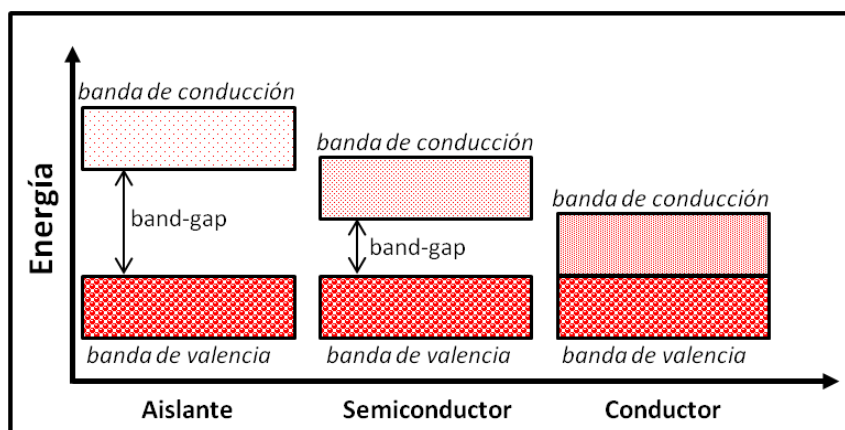


Figura 1.2.- Esquematación de la estructura de bandas de un material.

A menor energía se aprecia la banda de valencia, totalmente ocupada por electrones. La de mayor energía es la banda de conducción, que esta vacía y puede ser ocupada por electrones libres, desligados de los átomos, y son los responsables de la conducción eléctrica. Ambas se encuentran, si procede, separadas por una región inaccesible por los electrones (*band-gap*, banda prohibida) en la que no existen estados energéticos accesibles para los electrones enlazantes en materiales puros.

La descripción equivalente aplicable a moléculas y semiconductores orgánicos, debida a las interacciones entre las moléculas libres, es la diferencia energética entre los orbitales moleculares ocupados más altos en energía (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) y los orbitales moleculares vacíos más bajos en energía (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), denominada *gap* HOMO/LUMO.

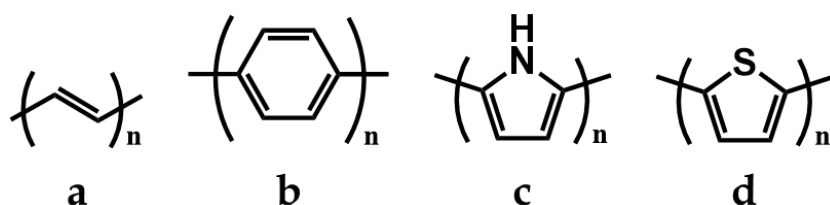
De este modo, los semiconductores moleculares pueden ser aquellos que posean un *gap* HOMO/LUMO en torno a 1 eV, dejando al margen otros aspectos moleculares y macromoleculares que puedan afectar al mecanismo de conducción, como el solapamiento intermolecular, la energía de reorganización, etc.

### 1.3. MODULACIÓN DEL *BAND-GAP* EN SISTEMAS $\pi$ -CONJUGADOS

El *band-gap* es uno de los parámetros fundamentales en el desarrollo de moléculas  $\pi$ -conjugadas para electrónica orgánica. Es decir, un *band-gap* pequeño proporciona moléculas muy adecuadas. La mayor deslocalización  $\pi$ -electrónica en sistemas más largos favorece el solapamiento de los orbitales  $\pi$  en el estado sólido, y como consecuencia, la obtención de valores altos de movilidad.<sup>29</sup>

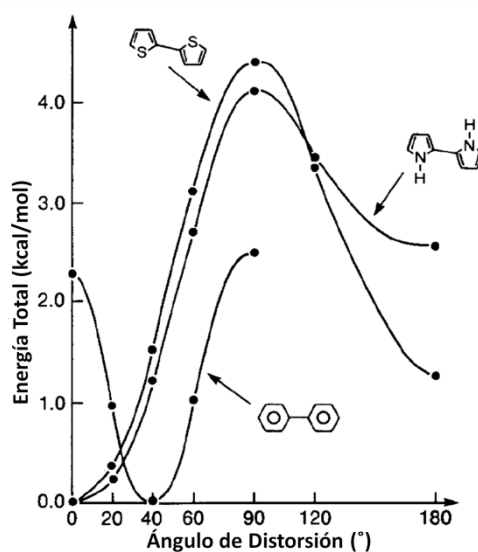
El sistema  $(CH)_x$  o poliacetileno, que consiste en una sucesión alternativa de enlaces dobles y simples entre carbonos, es el modelo más simple para los sistemas lineales policonjugados. Mediante la aproximación de Hückel, este sistema con  $x = \infty$  posee un *band-gap* ideal nulo<sup>30</sup>. Sin embargo, según la teoría de Peierls, se predice que tal estructura monodimensional es inestable<sup>31</sup> y que el acoplamiento de electrones y fonones conlleva una localización de los enlaces simples y dobles, por tanto de los electrones  $\pi$ , rompiendo la degeneración entre la banda de valencia y la de conducción y abriendo el *band-gap*.

Los polímeros poliaromáticos, como el poliparafenileno, polipirrol o politiofeno se diferencian del poliacetileno (ver Esquema 1.1) en su estado fundamental no degenerado, es decir, sus formas mesoméricas, aromática y quinoide, no son energéticamente equivalentes<sup>32</sup> siendo, en la mayoría de casos, la forma aromática la más estable<sup>33</sup>. El *band-gap* de estos polímeros se relaciona igualmente con la diferencia de distancia de enlaces C=C/C-C promedio (BLA, *Bond Length Alternation*)<sup>32-36</sup>. Por ejemplo, la existencia de enlaces simples entre anillos aromáticos en polímeros heterocíclicos da lugar a rotaciones interanulares, provocadas habitualmente por impedimentos estéricos entre los grupos o hidrógenos de los anillos vecinos, lo que da lugar a una significativa variación en el solapamiento de orbitales  $p_z$ <sup>37,38</sup>. Esto significa que cualquier distorsión de la planaridad se traduce en un incremento del *band-gap* ( $E_g$ ).



**Esquema 1.1.-** Estructura molecular del poliacetileno (a), poliparafenileno (b), polipirrol (c) y politiofeno (d).

Como ejemplo, en un sistema plano de parafenilenos, la distancia más corta entre dos átomos de hidrógeno en posición orto-- pertenecientes a diferentes anillos es de 1.9 Å. En cambio, distorsionando la cadena con ángulos diedros interanulares de 40°, esta distancia aumenta hasta 2.4 Å, estabilizando la estructura (ver Figura 1.3). Sin embargo, en otros sistemas heterocíclicos, como oligotiofenos y oligopirroles, la conformación más estable es coplanar, de modo que los heteroátomos se orientan en direcciones opuestas (conformación trans-coplanar), como se aprecia en la Figura 1.3.

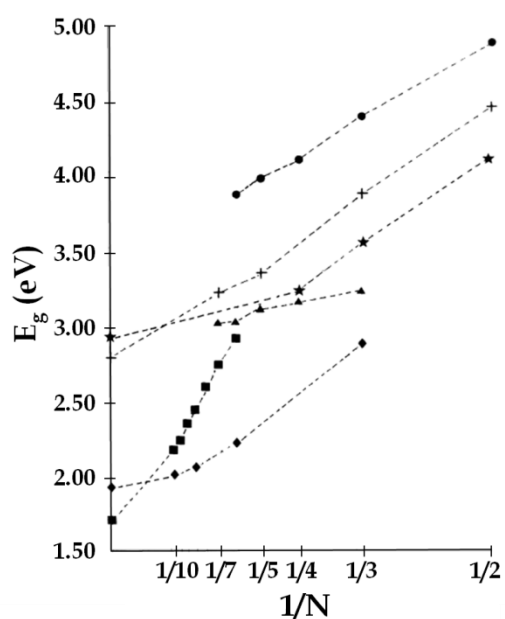


**Figura 1.3.-** Barreras de rotación interna de los sistemas bifenilo, 2,2'-bipirrol y 2,2'-bitiofeno <sup>38</sup>. Extraído con permiso de *Journal of Chemical Physics*, 83, 1323, 1985. Copyright 1985, AIP Publishing LLC.

Este efecto ha sido estudiado en poli- y oligotiofenos, mostrando que en su estado neutro estos sistemas no son planos. Esto conlleva un fuerte desorden rotacional<sup>39-46</sup>, expresado en la saturación de la conjugación efectiva (número medio de anillos consecutivos con conjugación efectiva entre ellos)<sup>47-49</sup>, que trae en consecuencia un aumento del *band-gap*. En la

presente Tesis Doctoral se enfoca este efecto sobre sistemas oligo- y politiofénicos<sup>50-52</sup>.

La aromaticidad de estos anillos constituyentes se encuentra en competencia con su deslocalización a lo largo del sistema. Se ha descrito la influencia sobre  $E_g$  de la longitud de deslocalización<sup>53</sup>, como se observa en la Figura 1.4, donde se representa el valor de  $E_g$  con la longitud de la cadena lineal conjugada. Se observa que sólo los polienos experimentan una reducción continua de  $E_g$  al aumentar el tamaño del oligómero. Los demás muestran un efecto de saturación en esta reducción al sobrepasar un valor umbral de N (unidades de repetición).



**Figura 1.4.-** Valores experimentales de  $E_g$  frente al valor inverso del número de unidades de repetición para los siguientes oligómeros conjugados: oligoenos (■), oligofenilvinilenos (▲), oligofenilenos (●), oligopirroles protegidos (+), oligotiofenos (◆) y oligofuranos (★).<sup>53</sup> Extraído con permiso de *Physical Review B*, 50, 9815, 1994. Copyright (1994) by the American Physical Society.

Por tanto, se hace evidente que un control estructural favorece la regulación del *band-gap* y, por tanto, de las propiedades electrónicas de materiales para su uso en dispositivos electrónicos orgánicos.

#### 1.4. RIGIDIFICACION FRENTE A FLEXIBILIDAD CONFORMACIONAL DEL ESQUELETO $\pi$ -CONJUGADO

Como antecedente se ha descrito la libertad conformacional de sistemas poliheteroatómicos conectados por enlaces C-C simples como un factor clave para modular el *band-gap* de materiales orgánicos conjugados. A continuación, nos vamos a centrar por el contrario en la rigidificación del esqueleto  $\pi$ -conjugado. Dentro de las distintas estrategias encaminadas hacia la consecución de sistemas rigidificados, la fusión de anillos aromáticos es una de la más empleadas. Los sistemas  $\pi$ -conjugados fusionados constituyen una clase importante de materiales en el campo de la electrónica molecular<sup>54-56</sup> debido no sólo a su esqueleto rígido y plano, sino también a la posibilidad de generar estructuras empaquetadas en estado sólido que son beneficiosas para aumentar la movilidad de portadores de carga

La fusión de anillos aromáticos y la consecuente rigidez que imponen al sistema, reduce notablemente el *gap* HOMO/LUMO del semiconductor, además de generar un material con mínimos defectos estructurales intramoleculares, lo que se traduce en una mejora de las propiedades para el transporte de carga.

El desarrollo de moléculas con propiedades isotrópicas implica la existencia en el material de una red electrónica tridimensional en la cual el contacto intermolecular ocurre siempre. Se considera, además, que la probabilidad de transferencia de carga a través de carbonos conectados en

hibridación  $sp^3$  es más probable que el salto a través de una distancia de varios angstroms o nanómetros en un material desordenado.<sup>57</sup>

En consecuencia, el uso de sistemas con libertad conformacional o con rigidificación del esqueleto  $\pi$ -conjugado supone una importante elección sobre la modulación del *band-gap* y, por tanto, en el control de las propiedades optoelectrónicas que se deseen obtener.

### 1.4.1. Sistemas $\pi$ -conjugados con libertad conformacional: oligo y politiofenos ramificados

#### 1.4.1.1. OLIGO Y POLITIOFENOS LINEALES

Los polímeros semiconductores, de modo general se caracterizan por una estructura molecular monodimensional (1-D). Para el caso del politiofeno, la simetría traslacional está definida por una conformación *S-anti*<sup>58</sup>, con cada par de anillos de tiofeno, generando un período cada 7.8 Å a lo largo de la cadena (ver Figura 1.5).

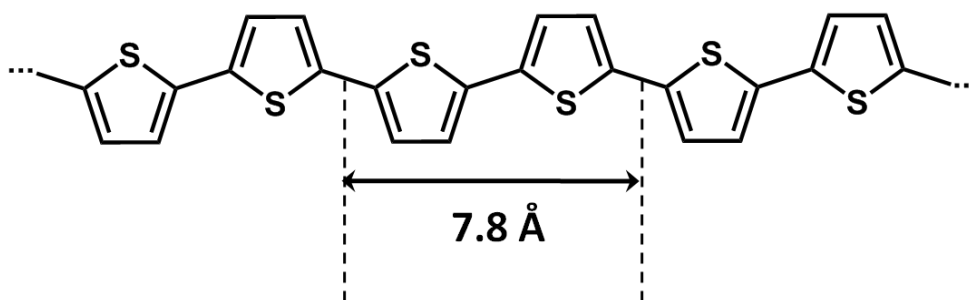


Figura 1.5.- Configuración *S-anti* del politiofeno.

No obstante, la disposición 1-D plana se altera fácilmente a causa de la rotación entre anillos vecinos a través de los enlaces simples C-C dentro de cada cadena. Debido a esto, se originan defectos o desorden estructural,

que son la causa primaria de diversos aspectos de interés en relación a sus características estructurales, dada la íntima relación existente entre el estado electrónico y la conformación del esqueleto central.

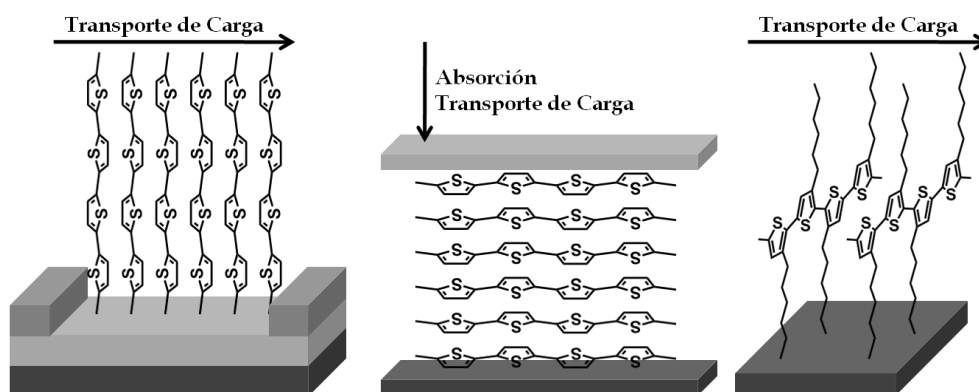
Por otro lado, la funcionalización de politiofenos y sus análogos moleculares, oligotiofenos, genera un enorme interés en la actualidad, dada la versatilidad que ofrece en cuanto a la modulación de sus propiedades electrónicas para su posterior aplicación en electrónica orgánica, destacando OLEDs<sup>59-62</sup>, OFETs<sup>63-80</sup> y OPVs<sup>81-93</sup>.

El gran atractivo de los politiofenos y oligotiofenos radica en:

1. Su gran potencial para modificar su estructura, permitiendo regular sus propiedades electrónicas en un mayor rango.
2. La alta polarizabilidad  $\pi$ -electrónica que aportan los átomos de azufre al sistema  $\pi$ -conjugado, la cual confiere tanto una buena estabilidad de la cadena conjugada como unas excelentes propiedades de transporte de carga intermoleculares.<sup>94</sup>
3. Su gran estabilidad en un amplio rango de estados de oxidación.
4. Una alta capacidad de auto-ensamblaje en capas o sobre superficies.

Podemos citar movilidades de hueco de hasta  $0.10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  que se han llegado a alcanzar en *thin films* procesados de soluciones de poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT)<sup>95</sup>. Éste a su vez es el polímero más comunmente utilizado como material absorbente en células solares orgánicas, en combinación con derivados de  $\text{C}_{60}$ , llegando a alcanzar eficacias superiores a un 10%<sup>96</sup>.

Por tanto, a nivel estructural, los oligo- y politiofenos 1-D se caracterizan por su unidimensionalidad o anisotropía. Esto hace que el transporte de carga sea a su vez anisotrópico, lo que reduce la versatilidad de la estructura del semiconductor. A modo de ejemplo, en la Figura 1.6 se muestran las orientaciones moleculares óptimas para el P3HT en OFET y células solares.

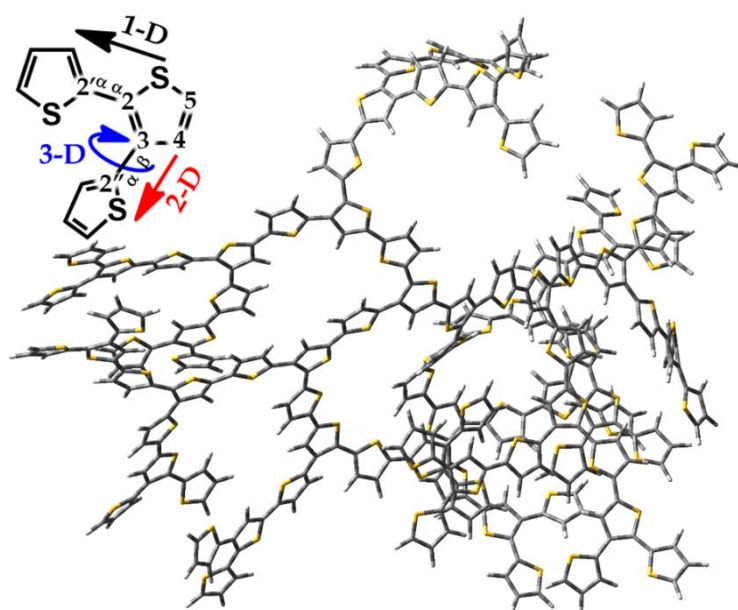


**Figura 1.6.-** Orientaciones moleculares óptimas para OFETs (izquierda) y células solares (centro). Orientación de la cadena de P3HT sobre sustrato (derecha). Adaptado de la referencia<sup>57</sup>.

Se han realizado numerosas investigaciones sobre la influencia de la anisotropía en la movilidad de P3HT.<sup>57,95,97,98</sup> Se llega a la conclusión de que el control de la orientación molecular en sistemas  $\pi$ -conjugados limita en gran medida la versatilidad del dispositivo electrónico, por lo que introducir una mayor dimensionalidad y, consecuentemente, un transporte de carga isotrópico (en todas sus direcciones), puede representar una alternativa de clara mejora.

Por todo ello, los sistemas ramificados y/o tridimensionales (3-D), se presentan como una familia de compuestos muy prometedores para la electrónica orgánica debido a que pueden mostrar propiedades optoelectrónicas e isotrópicas.

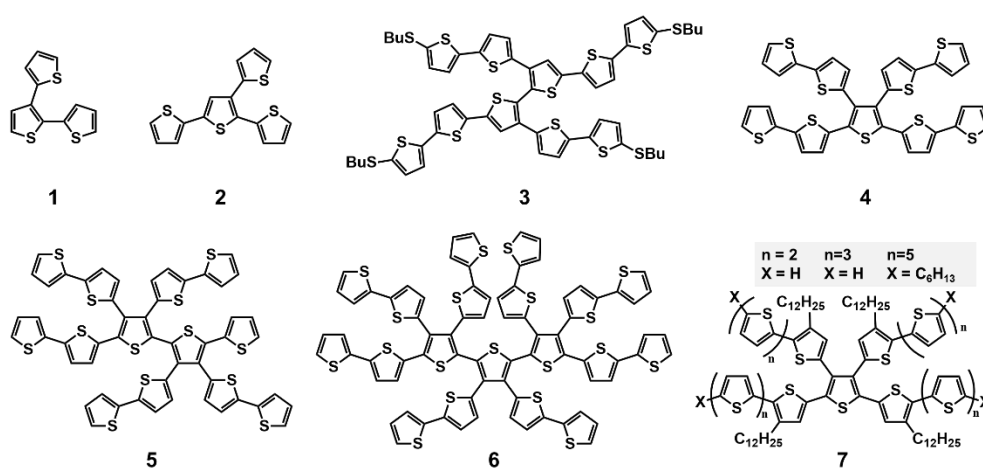
De este modo se ha desarrollado una nueva química, alejada de los sistemas lineales  $\pi$ -conjugados, donde la ramificación y, por tanto, construcción de estructuras bi- y tridimensionales conlleva propiedades optoelectrónicas y de transporte de carga 2-D y 3-D. Es el caso de los dendrímeros, oligómeros de alta simetría extraordinariamente ramificados en los que se ejerce un control sobre el peso molecular (monodispersidad) y la ramificación (topología) para obtener, mediante un crecimiento geoméricamente progresivo, una estructura tridimensional globular<sup>99</sup> (ver Figura 1.7).



**Figura 1.7.-** Representación esquemática del tipo de sustitución y orientación de un tiofeno ramificado, junto con un ejemplo de la geometría tridimensional mostrada por un dendrímero compuesto por 90 anillos de tiofeno.

### 1.4.1.2. RAMIFICACIÓN EN SISTEMAS DERIVADOS DE TIOFENO

Se consideró la construcción de la molécula ramificada no lineal basada en tiofeno más pequeña (**1**) así como la expansión más simple de ésta en su conjugación lineal a través de las posiciones  $\alpha$  (**2**) (ver Esquema 1.2).<sup>100</sup> En estas moléculas, las conexiones tipo  $\alpha,\beta$  entre tiofenos se presentan como novedad. Dicha conexión permite la expansión 2-D en la estructura molecular. Resultados por difracción de rayos X obtenidos por el grupo de Hitchcock<sup>101</sup> demostraron que las estructuras moleculares **1** y **2** se encontraban muy distorsionadas, debido a los distintos isómeros conformacionales presentes en estado sólido.



**Esquema 1.2.-** Estructuras de oligotiofenos dendriméricos de interés.

Roncali *et al.* publican en 2007 la estructura **3** del Esquema 1.2, con un mayor número de conexiones entre tiofenos  $\alpha-\alpha$  y  $\alpha-\beta$  conjugados<sup>102</sup>. La influencia de la torsión interanular y la variación de longitud de las distintas secciones tiofénicas  $\alpha-\alpha$  conjugadas sobre las propiedades ópticas y electroquímicas fue analizada en detalle. Además, una primera evaluación de una célula solar de heterounión masiva (BHJ, *Bulk Heterojunction solar cell*) de **3** con PC[61]BM, mostró eficiencias de 0.19%.

Sannicolo presenta en 2008 un estudio sobre oligotiofenos con una mayor densidad de ramificaciones (tipo araña, caracterizados por poseer uno o varios tiofenos centrales totalmente ramificados)<sup>103,104</sup>, algunas de las cuales (4-6) se representan en el Esquema 1.2. Se descubre que las propiedades electrónicas están principalmente regidas por la longitud de su cadena  $\alpha$ - $\alpha$  conjugada, y no por el número total de tiofenos en la estructura. Además, se resalta la influencia del tamaño de las ramificaciones en las propiedades ópticas y electroquímicas. Al aumentar el número de ramificaciones, disminuye la eficacia en la conjugación, confiriéndose características propias de sistemas con longitud de conjugación más restringida.

Las familia estructural 7 del Esquema 1.2 fue estudiada por Zhan *et al.* para su uso en células solares<sup>92</sup>, resaltando cómo el crecimiento de cadenas  $\alpha$ - $\alpha$  conjugadas sobre una estructura en X de anillos de tiofeno provoca un desplazamiento batocrómico en su espectro de absorción. Se comprobó que el compuesto n=3 en una célula solar BHJ con PC[61]BM ofrecía una eficiencia energética de 1.54%.

#### 1.4.1.3. DENDRÍMEROS EXCLUSIVOS DE TIOFENO

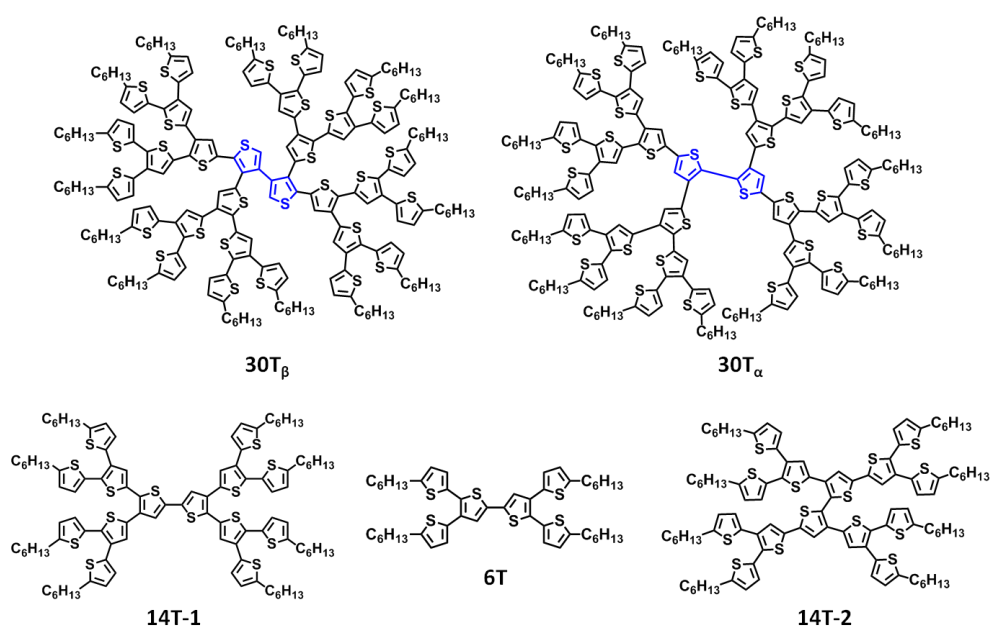
El punto de partida hacia la formación de moléculas dendriméricas fue desarrollado por Flory, en 1940<sup>105</sup>, realizando un estudio teórico sobre la probabilidad de ramificación en el crecimiento del polímero, lo cual le abrió las puertas al premio Nobel en 1974 por haber probado la existencia de cadenas ramificadas y haber demostrado su importancia en la construcción de macromoléculas tridimensionales.

Este hecho, unido al descubrimiento por parte de Tomalia<sup>99</sup> y Newkome<sup>106</sup>, en 1985, del efecto *starburst* en síntesis de dendrímeros, condujo al desarrollo de numerosos y atractivos sistemas dendriméricos.<sup>107</sup>

Este efecto describe que los dendrímeros se hacen más compactos conforme crecen hacia la periferia, alcanzando un nivel crítico en el que no pueden seguir aumentando de tamaño debido al impedimento estérico.

Los sistemas dendriméricos se caracterizan por ser globulares (ver Figura 1.7), multi-ramificados, de estructura fractal, con un preciso peso molecular, tridimensionales y contruidos mediante procesos iterativos<sup>108</sup>. Su capacidad para obtener una alta densidad de funcionalización en la periferia, unida al control único sobre su estructura hacen de estos materiales sintéticos unos excelentes candidatos para una infinidad de aplicaciones.<sup>94</sup>

El primer paso en la síntesis y caracterización de un dendrímero constituido eminentemente con anillos de tiofeno (DOTs, *Dendritic Oligothiophenes*) lo dio el grupo de Advincula<sup>109</sup>, sintetizando el compuesto **30T<sub>β</sub>** que se muestra en el Esquema 1.3, a partir de un bitiofeno distorsionado β-β conjugado.



Esquema 1.3.- Estructura de los dendrímeros **30T<sub>β</sub>**, **30T<sub>α</sub>**, **14T-1**, **6T** y **14T-2**.

Sus propiedades fotofísicas demuestran que:

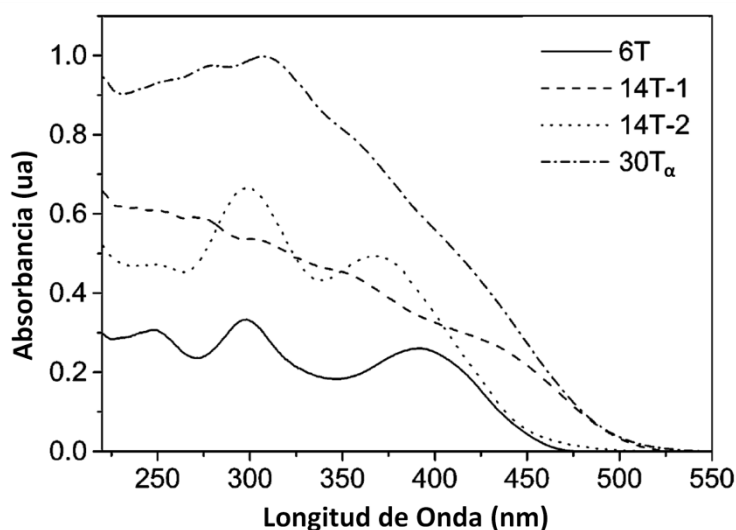
- La aparición de un espectro de absorción inusualmente ancho le convierte en un gran candidato para ser molécula antena<sup>110,111</sup>.
- Se forma una estructura supramolecular bidimensional regular sobre superficie de grafito u oro.
- Existe un apilamiento de estructuras con una ordenación de largo alcance.

Una molécula antena, por analogía con los pigmentos antena de las unidades fotosintéticas, se puede definir como la asociación de diferentes cromóforos para una eficaz captación de fotones debida a su ancho espectro de la absorción de luz. La energía de excitación se transmite de cromóforos externos a un aceptor central. La especie aceptora puede ser una especie emisora de luz (como un fluoróforo orgánico), convirtiendo la luz incidente a longitudes de onda mayores.<sup>112</sup>

Un sistema similar en número de tiofenos, pero basado en un bitiofeno  $\alpha$ - $\alpha$  conjugado es el **30T $\alpha$** , sintetizado en el mismo grupo y caracterizado con la colaboración de Nonidez *et al.*<sup>113</sup> Se muestra que existe una tendencia a la auto-organización dependiente del substrato sobre el que se deposita, pudiendo obtenerse un sistema bidimensional mediante el control de las propiedades de la deposición.

En los espectros electrónicos de absorción de estas moléculas dendríméricas (ver Figura 1.8), a medida que aumenta el tamaño del dendrímico, se pierde la definición vibracional de las bandas, originadas por las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ . Se observa también que la  $\pi$ -conjugación en los dendrímicos con  $\beta$ -sustitución en 3-3' (**14T-2** y **30T $\alpha$** ) no se encuentra

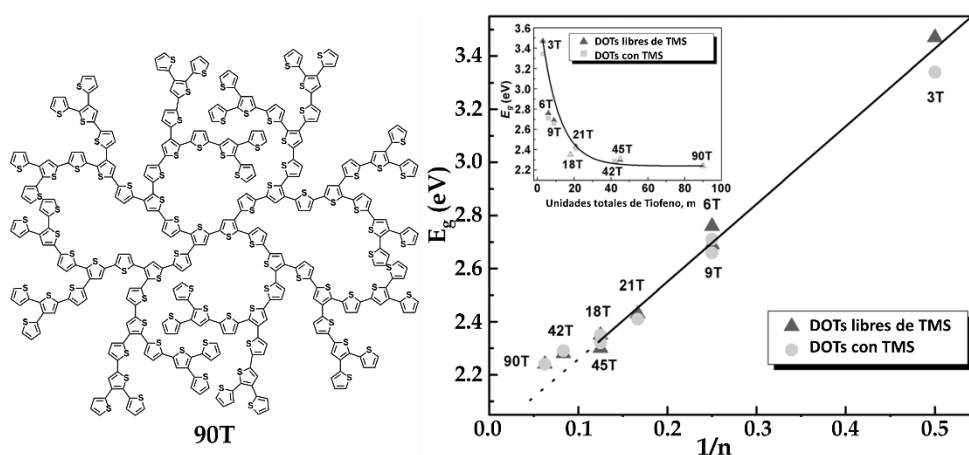
interrumpida. Un cambio en la posición  $\beta$  (4-4') de los tiofenos supone la formación de un espectro ancho y sin forma (**14T-1**).



**Figura 1.8.-** Espectros de absorción de dendrímeros basados en tiofeno (DOTs) en THF<sup>113</sup>. Las estructuras químicas de los compuestos se muestran en el Esquema 1.3. Extraído con permiso de *Journal of the American Chemical Society*, 126, 8735, 2004. Copyright (2004) American Chemical Society.

No obstante, las contribuciones más notables en este campo corresponden al grupo de Bäuerle, que ha conseguido describir en detalle la síntesis<sup>114</sup>, identificación<sup>114</sup> y caracterización<sup>115</sup> de oligotiofenos dendriméricos de hasta 90 anillos (**90T**), como se aprecia en la Figura 1.9.

Como en el caso de los oligómeros lineales, el aumento del número de anillos de tiofeno conlleva una reducción del *gap* HOMO/LUMO y del *band-gap* óptico. Las voltametrías cíclicas demostraron un descenso energético del orbital LUMO y un aumento del HOMO al incrementar el número de tiofenos, lo cual conlleva un descenso del *band-gap*. Esto demostró que las propiedades ópticas de estos DOTs están definidas a partir de la cadena  $\alpha$ - $\alpha$  con mayor extensión del sistema (ver Figura 1.9).



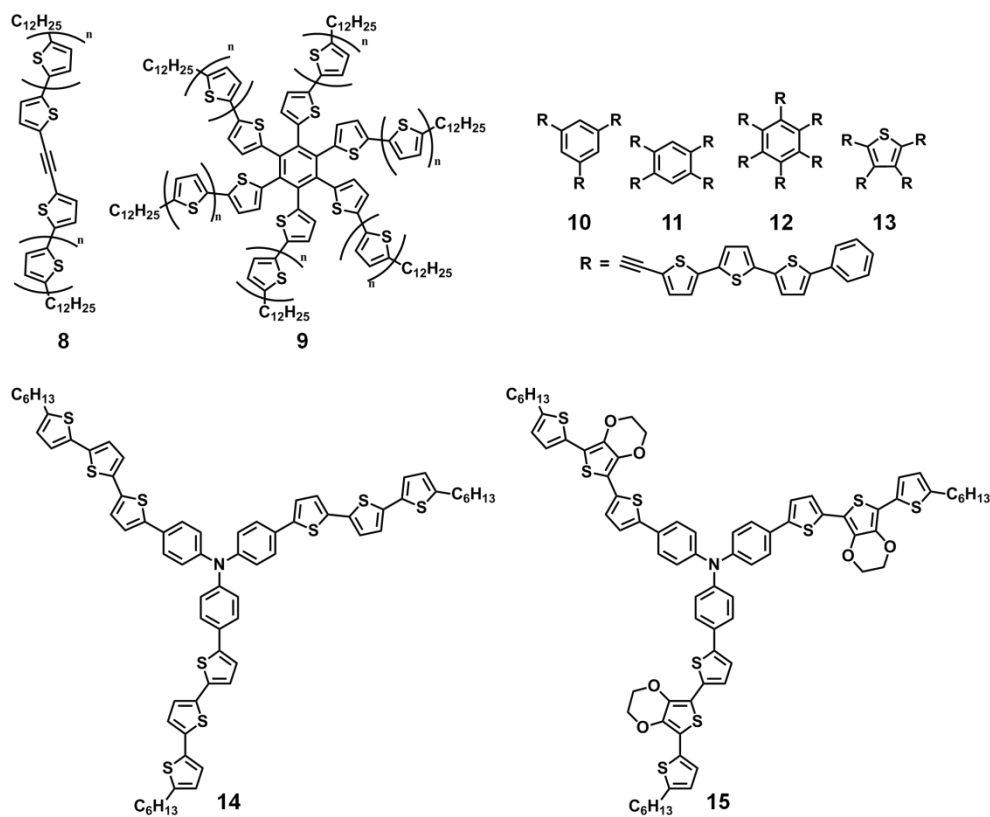
**Figura 1.9.-** Correlación entre el *band-gap* óptico y el valor inverso de longitud ( $1/n$ ) de la cadena  $\alpha$ - $\alpha$  conjugada más larga de diferentes DOTs. Gráfica insertada: *band-gap* óptico frente al número total de tiofenos en el dendrímero. Extraído con permiso de *Chemistry – A European Journal*, 18, 12880, 2012. Copyright © 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim.

La eficiencia energética de la estructura dendrímica 90T en una célula solar con PC[61]BM lograda es de 1.7%.

#### 1.4.1.4. DENDRÍMEROS MIXTOS CON TIOFENOS

Además de los basados íntegramente en tiofenos, en los últimos años han surgido un gran número de dendrímeros construidos a partir de la combinación de oligotiofenos con otros anillos aromáticos, entre los cuales vamos a mostrar los más representativos.

Müllen, en 2001, sintetizó dendrímeros compuestos de oligómeros de tiofeno partiendo de un *core* de acetileno (8) o benceno (9) (ver Esquema 1.4) capaces de formar estructuras mesomórficas ordenadas. En su análisis se observó que poseían bajas temperaturas de transición y mesofases menos ordenadas a causa de la fuerte influencia que ejercen las fuerzas intermoleculares y el impedimento estérico.<sup>116</sup>



**Esquema 1.4.-** Ejemplos de moléculas con estructura estrella (dendrímeros de primera generación) más representativos que existen en la literatura.

Un interesante estudio lo supone la familia de moléculas de tipo estrella consistente en un *core* de fenileno tri-, tetra- o hexasustituido (**10-12**), o un tiofeno tetrasustituido (**13**) por ramas de tertienil-etilenos con terminación fenilo<sup>117</sup>, como se aprecia en el Esquema 1.4. Se observa que al incrementar el número de ramas alrededor del benceno, se produce un desplazamiento batocrómico en sus espectros electrónicos de absorción y emisión. Al realizar la comparativa con los datos obtenidos del correspondiente fragmento lineal (rama), su derivado en forma de estrella presenta un desplazamiento al rojo de su espectro electrónico de absorción, lo que ocurre de modo menos acentuado en el compuesto **13**.<sup>117</sup>

En nuestro grupo de investigación, se estudiaron con espectroscopía Raman y electroquímica las estructuras (**10-13**), demostrándose que las unidades de tienil-etileno se acoplan débilmente al *core* debido a un efecto de conjugación cruzada (*cross-conjugation*), que evita una mayor deslocalización  $\pi$ -electrónica.<sup>118</sup>

En 2006, Roncali *et al.* sintetizaron un oligotiofeno en forma de estrella insertando cadenas de tertiofeno sobre un *core* de tris-amina (**14**) y un derivado de éste con la inclusión de un grupo EDOT (**15**)<sup>119</sup> (Esquema 1.4). Se puede apreciar en este estudio que la estructura que presenta EDOT en su cadena muestra desplazamientos al rojo en sus máximos de absorción y emisión, así como un descenso en su potencial de oxidación, respecto de la estructura **14**.

#### 1.4.1.5. RAMIFICACIÓN EN POLITIOFENOS

Se ha observado un notable progreso en la síntesis y control estructural de las macromoléculas monodispersas basadas exclusivamente en tiofeno. Mientras que la electropolimerización de monómeros aromáticos permite la formación de películas poliméricas directamente sobre el electrodo con la estructura **1** incorporada, la polimerización química permitió una mayor ramificación en la estructura de la macromolécula mediante el control de reacciones oxidativas sobre **1** y **2**. Vamos a descubrir los métodos más comunes de preparación de politiofenos ramificados.

#### *Vía electroquímica*

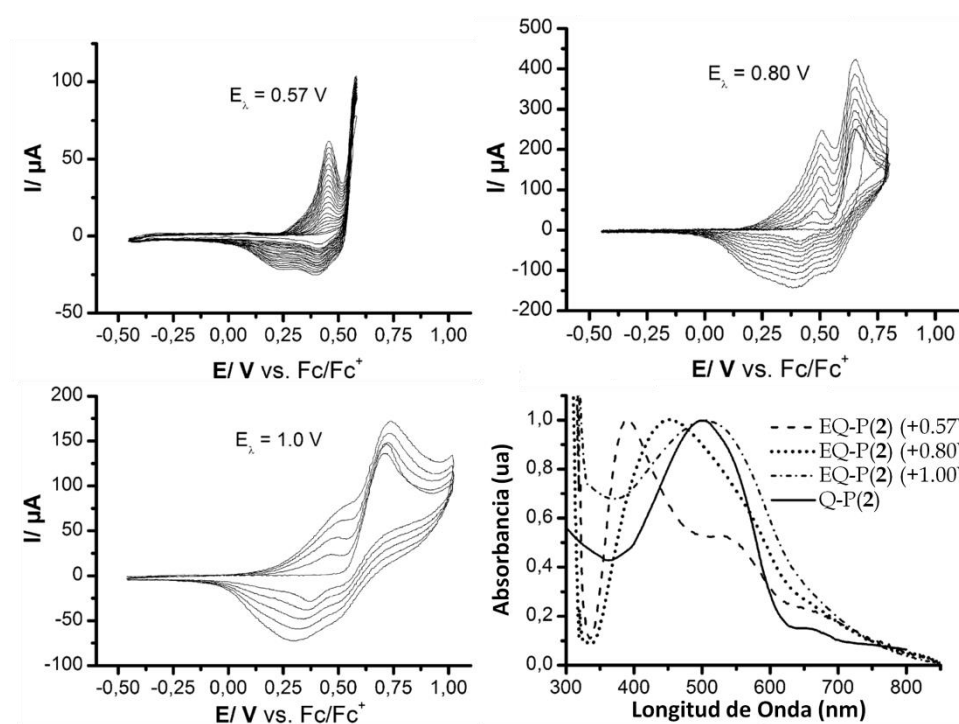
La oxidación electroquímica anódica del monómero **1** conlleva un alto grado de polimerización que conduce al precipitado de su polímero sobre el electrodo.<sup>120,121</sup> El monómero posee tres centros de reacción por los cuales puede crecer el polímero: los dos extremos  $\alpha$  libres pertenecientes a

los anillos con unión  $\alpha$ - $\alpha$  y el extremo  $\alpha$  del anillo situado en sustitución  $\alpha$ - $\beta$ . Sin embargo, la menor reactividad de la posición  $\alpha$  del anillo  $\alpha$ - $\beta$  hace que la polimerización principal sea a través de la cadena  $\alpha$ - $\alpha$ .<sup>122</sup>

Se estudió la posibilidad de forzar el crecimiento polimérico a través de las posiciones  $\beta$  de los anillos precursores mediante el bloqueo de sus carbonos  $\alpha$ . En cambio, la voltametría cíclica no mostró signos de evolución propios de la electropolimerización, observándose tan sólo la curva reversible de oxidación del monómero.

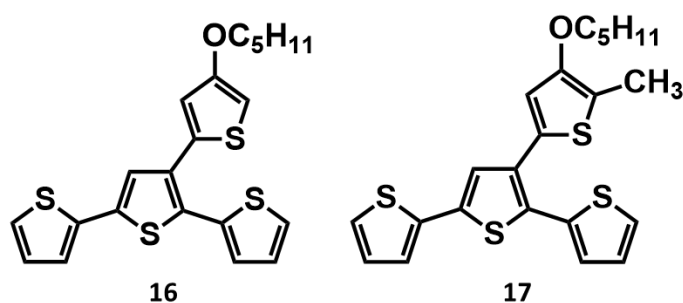
La electropolimerización de **2** se publicó en el estudio de Visy<sup>123</sup>, así como su homólogo con la posición  $\alpha$  del tiofeno  $\alpha$ - $\beta$  sustituido bloqueada con un metilo. A pesar de la diferencia estructural, los polímeros obtenidos no muestran cambios significativos en sus propiedades ópticas y electrónicas, mostrando, por ejemplo, voltametrías cíclicas con el mismo perfil.

Posteriormente, Ludwigs *et al.* comprobaron que la electropolimerización de **2** daba lugar a diferentes productos, obteniéndose un polímero acoplado linealmente a lo largo de la cadena  $\alpha$ - $\alpha$  conjugada a menores potenciales y uno ramificado con la participación de la conjugación  $\alpha$ - $\beta$  utilizando potenciales más altos. Este hecho se corrobora con sus espectros electrónicos de absorción, que muestran una diferencia entre el espectro más estrecho y estructurado, característico de una estructura más regular (polímero  $\alpha$ - $\alpha$ ) y un perfil envolvente, mostrando la absorción de las múltiples ramas (polímero ramificado) (ver Figura 1.10).<sup>124</sup>



**Figura 1.10.-** Voltametría cíclica de electropolimerización de **2** a diferentes potenciales (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) y espectros de absorción de los diferentes polímeros obtenidos mediante electropolimerización (EQ-P(**2**)) y polimerización química (Q-P(**2**)). Extraído con permiso de *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 10703, 2010. Copyright (2010) American Chemical Society.

Zotti *et al.* sintetizaron dos precursores poliméricos, representados en el Esquema 1.5, basados en **2** pero estableciendo un bloqueo del carbono 4 en el tiofeno  $\alpha$ - $\beta$  sustituido con un grupo pentoxi (**16**) y, además en el caso de la molécula **17**, de un grupo metilo en la posición 5.<sup>125</sup>



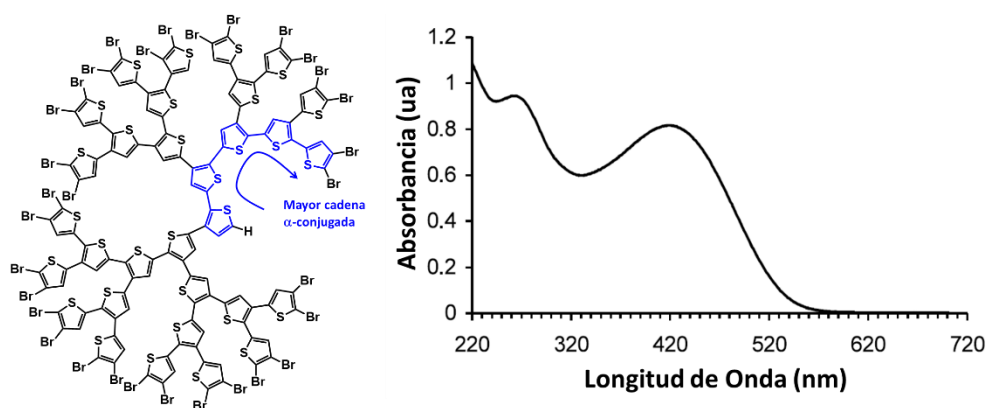
**Esquema 1.5.-** Precursores poliméricos utilizados por Zotti *et al.*

Estos polímeros formados electroquímicamente presentan conductividades eléctricas muy dispares, siendo la del P(16) mil veces mayor que la del P(17). Se puede asignar esta diferencia a que 16 conduce a un polímero con una formación mayoritaria de cadenas poliméricas  $\alpha$ - $\alpha$  conjugadas, a diferencia de P(17).

En general, se observa en los estudios de síntesis electroquímica de polímeros que el mayor inconveniente en este proceso radica en la limitación de una caracterización química en profundidad, debido a que en la mayoría de rutas sintéticas de éstos se obtienen muestras poliméricas altamente insolubles.

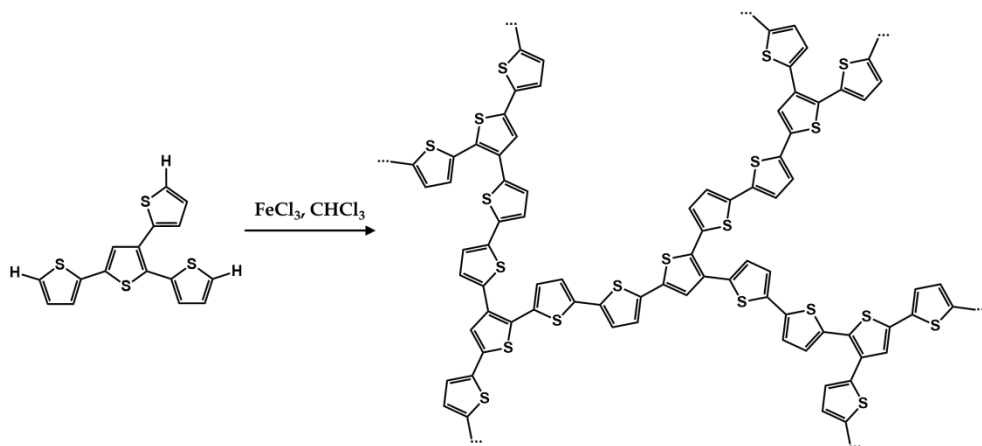
### Vía química

Los primeros en obtener politiofenos ramificados por vía química, análogos a los dendrímeros presentados por Advincula<sup>109</sup> fueron Xu y Pu<sup>126</sup> (ver Figura 1.11), mediante la oxidación del 2,3-bromo tiofeno con Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (dppp=bis(difenilfosfinil)propano). El análisis de su espectro electrónico de absorción muestra un perfil de dos bandas, en torno a 240 nm y 400 nm, relacionadas con la conjugación  $\alpha$ - $\beta$  y  $\alpha$ - $\alpha$  respectivamente, de modo que la intensidad relativa entre ellas da cuenta del grado de ramificación del polímero (ver Figura 1.11).



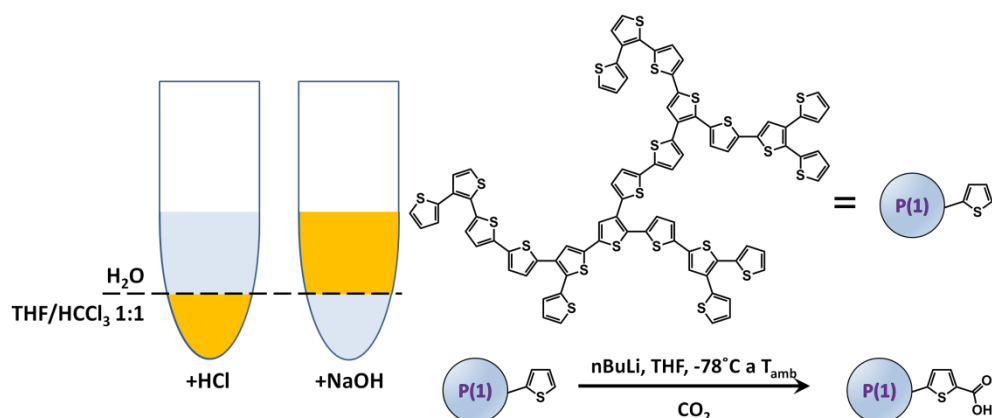
**Figura 1.11.-** Estructura del polímero sintetizado por Xu y Pu y su espectro de absorción en THF. Extraído de *Tetrahedron Letters*, 43, 6347, 2002. Copyright (2002), con permiso de Elsevier.

En el grupo de Ludwigs, se sintetizaron polímeros ramificados por vía oxidativa tomando como unidad monomérica **1** y **2** (Esquema 1.2), obteniéndose los polímeros P(**1**) y P(**2**)<sup>127</sup> (ver Figura 1.12). Se observó que el polímero P(**2**) formará una mayor proporción de segmentos lineales que P(**1**), originando menor torsión molecular. Además, se comprobó que P(**1**) en una célula solar BHJ ofrecía una eficiencia energética en torno a 0.6%.



**Figura 1.12.-** Estructura del polímero P(**2**) sintetizado por Ludwigs.

Recientemente, el grupo de Ludwigs<sup>128</sup> también ha desarrollado una serie de polímeros ramificados funcionalizados basados en P(1). Como ejemplo se muestra, en la Figura 1.13, la obtención de un polímero ramificado funcionalizado con grupos carboxílicos (P(1)-COOH), el cual presenta una fuerte dependencia de su solubilidad con el pH. A pH ácido, los grupos funcionales del polímero se encuentran protonados (-COOH), por lo que será perfectamente miscible en un disolvente orgánico (THF y CHCl<sub>3</sub>). Al aumentar el pH, el polímero es soluble en agua.



**Figura 1.13.-** Estructura de P(1) y P(1)-COOH presentados por Ludwigs junto al experimento de solubilidad de P(1)-COOH en función del pH. Adaptado de la referencia.<sup>128</sup>

En resumen, estas estructuras que presenta Ludwigs combinan características de polímeros conjugados y de polielectrolitos (como la conductividad iónica y electrónica). Esto los hace potencialmente valiosos para diversas aplicaciones tales como sensores, células solares sensibilizadas con colorantes o dispositivos electrocrómicos.<sup>128</sup>

## 1.4.2. Sistemas $\pi$ -conjugados rigidificados

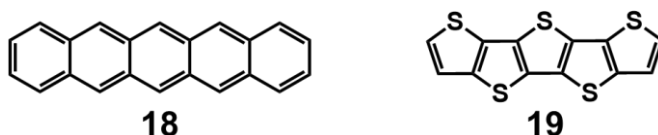
### 1.4.2.1. PREVENIR LA DISTORSIÓN DEL ESQUELETO $\pi$ -CONJUGADO

En el capítulo anterior nos hemos centrado en el modo de alterar el perfil de sustitución del esqueleto conjugado a fin de obtener moléculas ramificadas y/o dendriméricas sacrificando el *band-gap*. En cambio, en esta sección nos vamos a centrar en la modulación de las propiedades electrónicas en sistemas  $\pi$ -conjugados rigidificados. Dos beneficios directos de la imposición de rigidez y planaridad en moléculas conjugadas son la reducción del *gap* y la facilidad para establecer interacciones intermoleculares. Por ejemplo, en oligotiofenos<sup>129</sup> (nT), se ha comprobado que la reducción del *gap* HOMO/LUMO ( $\Delta E$ ) no está únicamente ligada a un aumento de la cadena (n), sino también a la eliminación del desorden rotacional. Para lograr este fin se han diseñado diversas estrategias

#### *Fusión de anillos consecutivos*

Los anillos fusionados imponen una rigidificación total de la estructura, por lo que teóricamente, la fusión de anillos de benceno en oligoacenos constituye una de las estrategias más prometedoras en electrónica orgánica. El caso más conocido lo representa el pentaceno (**18** en el Esquema 1.6), que ha sido ampliamente estudiado y representa un claro ejemplo de la utilidad de sistemas planos y rígidos en esta área de investigación. En la serie de oligoacenos, se observa que existe una reducción del *gap* HOMO/LUMO al aumentar el tamaño desde el naftaleno hasta el heptaceno, lo que sugiere que un aumento aún mayor del tamaño podría incluso llevar a una desaparición del *band-gap*<sup>130,131</sup>. Sin embargo, estas estructuras de mayor tamaño son altamente inestables, siendo el oligoaceno de mayor dimensión hasta la fecha el heptaceno.<sup>55</sup>

Otro ejemplo lo constituyen los oligotiofenos fusionados u oligotienoacenos, que combinan la rigidez de los oligoacenos con la estabilidad que caracteriza a los tiofenos. Estas estructuras han sido utilizadas como material semiconductor activo en OFETs, alcanzándose una movilidad de hasta  $0.045 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en dispositivos basados en pentatienoaceno (**19** en el Esquema 1.6).<sup>132</sup>

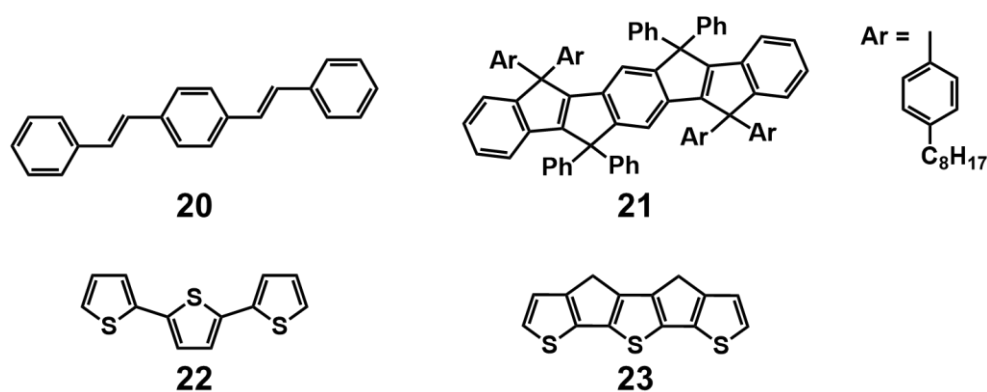


**Esquema 1.6.-** Ejemplos de estructuras  $\pi$ -conjugadas rigidificadas a través de la fusión de anillos consecutivos.

### *Rigidez con puentes de carbono*

Estructuras de gran potencial como los oligo- y poliparafenilenovinilenos (**20**)<sup>133</sup>, constan de enlaces sencillos a través de los cuales el esqueleto se hace flexible, haciéndolos menos efectivos en aplicaciones optoelectrónicas. El grupo de Nakamura diseñó la síntesis de estos oligómeros reforzando su estructura con puentes de carbono para un diseño rígido plano.<sup>134</sup> Estos oligoparafenilenos vinilenos con puentes de carbono (COPV)<sup>135</sup>, se caracterizan por tener los vinilenos embebidos en dos anillos de cinco miembros o biciclo[3,3,0]octeno, lo que le confiere la planaridad a la estructura (ver compuesto **21** en Esquema 1.7). OFETs basados en **21** presentan movilidades de carga en torno a  $5\text{-}6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>134</sup>

Otro ejemplo de este método es la rigidificación del tertiofeno **22**<sup>136</sup>, para dar lugar al sistema **23**, el cual muestra un descenso del *gap* HOMO/LUMO desde 3.20 eV en **22** hasta 1.35 eV en **21**.<sup>136</sup>

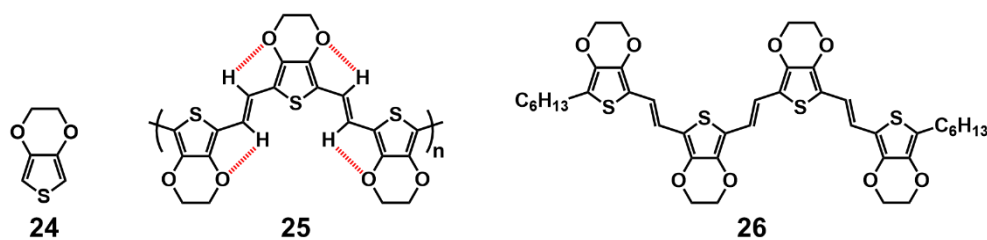


Esquema 1.7.- Ejemplos de estructuras rigidificadas con puentes de carbono.

### Rigidificación por interacción intramolecular

Otra estrategia para la construcción de oligo- y politiofenos de bajo *band-gap* consiste en cadenas de grupos 3,4-etilen-dioxitiofeno (EDOT)<sup>137</sup>, o su inclusión junto a grupos vinilénicos (**24** en Esquema 1.8). La coplanaridad de estas estructuras se debe a la interacción existente entre el par de electrones libres del oxígeno con el átomo de azufre del grupo EDOT vecino<sup>137</sup> o con el hidrógeno del grupo vinilénico colindante, que produce una rigidificación del esqueleto (**25**). Este efecto se conoce como “auto-rigidificación”.<sup>138-140</sup>

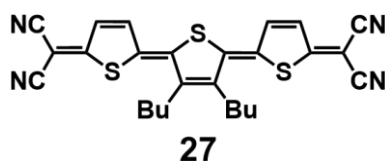
Un ejemplo actual de este método de rigidificación es la estructura **26**, que muestra movibilidades de hasta  $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>141</sup>



Esquema 1.8.- Ejemplos de estructuras rigidificadas por interacción supramolecular.

### Quinoidización de la estructura $\pi$ -conjugada

Una cadena lineal, como es el caso del tertiofeno  $\alpha$ -conjugado **22**, muestra flexibilidad a través de los enlaces simples entre anillos aromáticos. Al imponer una naturaleza quinoida al esqueleto, los enlaces C=C entre anillos facilitan la formación de una estructura rígida y plana. Existen diversas estrategias para obtener este fin, como la funcionalización con bis-(dicianometileno) en las posiciones inicial y final de la cadena oligomérica. Como ejemplo, la estructura **27** (ver Esquema 1.9), muestra una geometría rígida coplanar, presentando un *gap* HOMO/LUMO de 1.64 eV.<sup>142</sup>



Esquema 1.9.- Ejemplo de estructura rigidificada mediante quinoidización.

## 1.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578.
- (2) Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. L. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 359.
- (3) Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 9482.
- (4) Payne, M. M.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8028.
- (5) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 99.
- (6) Payne, M. M.; Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Organic Letters* **2004**, *6*, 3325.
- (7) Swartz, C. R.; Parkin, S. R.; Bullock, J. E.; Anthony, J. E.; Mayer, A. C.; Malliaras, G. G. *Organic Letters* **2005**, *7*, 3163.
- (8) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8138.
- (9) Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 13656.
- (10) Wakim, S.; Bouchard, J.; Simard, M.; Drolet, N.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4386.
- (11) Li, Y.; Wu, Y.; Gardner, S.; Ong, B. S. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 849.
- (12) Shaheen, S. E.; Ginley, D. S.; Jabbour, G. E. *MRS Bulletin* **2005**, *30*, 10.
- (13) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 3693.
- (14) *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials and Devices*; Sun, S. S.; Sariciftci, N. S., Eds. Boca Raton (FL), 2005.
- (15) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324.
- (16) Jacob, J.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Gaal, M.; List, E. J. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240.
- (17) Qiu, S.; Lu, P.; Liu, X.; Shen, F.; Liu, L.; Ma, Y.; Shen, J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9823.

- (18) Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 6987.
- (19) Noma, N.; Tsuzuki, T.; Shirota, Y. *Advanced Materials* **1995**, 7, 647.
- (20) Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Applied Physics Letters* **1986**, 49, 1210.
- (21) Horowitz, G.; Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Kouki, F. *Advanced Materials* **1996**, 8, 52.
- (22) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chemical Reviews* **2011**, 112, 2208.
- (23) Brédas, J. L.; Calbert, J. P.; da Silva Filho, D. A.; Cornil, J. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, 99, 5804.
- (24) Wang, C.; Dong, H.; Li, H.; Zhao, H.; Meng, Q.; Hu, W. *Crystal Growth & Design* **2010**, 10, 4155.
- (25) Nozik, A. J.; Miller, J. *Chemical Reviews* **2010**, 110, 6443.
- (26) Gr; auml; tzel, M. *Chemistry Letters* **2005**, 34, 8.
- (27) Stevens, L. A.; Goetz, K. P.; Fonari, A.; Shu, Y.; Williamson, R. M.; Brédas, J.-L.; Coropceanu, V.; Jurchescu, O. D.; Collis, G. E. *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 112.
- (28) Krebs, F. C.; Espinosa, N.; Hösel, M.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M. *Advanced Materials* **2014**, 26, 29.
- (29) Street, R. A.; Salleo, A. *Applied Physics Letters* **2002**, 81, 2887.
- (30) Wennerstroem, O. *Macromolecules* **1985**, 18, 1977.
- (31) *Quantum Theory of Solids*; Peierls, R. E., Ed. London, 1956.
- (32) Lee, Y. S.; Kertesz, M. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, 88, 2609.
- (33) Brédas, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, 82, 3808.
- (34) Kertész, M.; Koller, J. e.; A?man, A. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, 67, 1180.
- (35) Su, W. P.; Schrieffer, J. R.; Heeger, A. J. *Physical Review Letters* **1979**, 42, 1698.
- (36) Lowe, J. P.; Kafafi, S. A. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, 5837.
- (37) Mulliken, R. S.; Rieke, C. A.; Brown, W. G. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, 63, 41.
- (38) Brédas, J. L.; Street, G. B.; Thémans, B.; André, J. M. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, 83, 1323.
- (39) Alberti, A.; Favaretto, L.; Seconi, G.; Pedulli, G. F. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1990**, 931.
- (40) Jones, D.; Guerra, M.; Favaretto, L.; Modelli, A.; Fabrizio, M.; Distefano, G. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 5761.

- (41) Barbarella, G.; Zambianchi, M.; Bongini, A.; Antolini, L. *Advanced Materials* **1993**, *5*, 834.
- (42) Distefano, G.; Dal Colle, M.; Jones, D.; Zambianchi, M.; Favaretto, L.; Modelli, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 3504.
- (43) Chadwick, J. E.; Kohler, B. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 3631.
- (44) Belletete, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 9450.
- (45) Orti, E.; Viruela, P. M.; Sanchez-Marin, J.; Tomas, F. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 4955.
- (46) Horne, J. C.; Blanchard, G. J.; LeGoff, E. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 9551.
- (47) Ten Hoeve, W.; Wynberg, H.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 5887.
- (48) Guay, J.; Kasai, P.; Diaz, A.; Wu, R.; Tour, J. M.; Dao, L. H. *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, 1097.
- (49) Sato, M.-a.; Hiroi, M. *Synthetic Metals* **1995**, *71*, 2085.
- (50) González-Cano, R. C.; Saini, G.; Jacob, J.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Ruiz Delgado, M. C. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 17165.
- (51) González Cano, R. C.; Herrera, H.; Segura, J. L.; López Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Casado, J. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3893.
- (52) Sjoqvist, J.; Gonzalez-Cano, R. C.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J.; Ruiz Delgado, M. C.; Linares, M.; Norman, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**.
- (53) Hernandez, V.; Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Physical Review B* **1994**, *50*, 9815.
- (54) Scherf, U. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 1853.
- (55) Roncali, J. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 173.
- (56) Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1267.
- (57) Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2045.
- (58) Brückner, S.; Porzio, W. *Die Makromolekulare Chemie* **1988**, *189*, 961.
- (59) Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 897.
- (60) Wu, W.-C.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C. *Polymer* **2006**, *47*, 527.
- (61) Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F.; Meng, H.; Wudl, F. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2281.

- (62) Mitschke, U.; Bauerle, P. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1471.
- (63) Ong, B. S.; Wu, Y.; Li, Y.; Liu, P.; Pan, H. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 4766.
- (64) Zen, A.; Bilge, A.; Galbrecht, F.; Alle, R.; Meerholz, K.; Grenzer, J.; Neher, D.; Scherf, U.; Farrell, T. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3914.
- (65) Iino, H.; Hanna, J.-i. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1748.
- (66) Seo, H.-S.; Zhang, Y.; Jang, Y.-S.; Choi, J.-H. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*.
- (67) Oh, J. H.; Lee, W.-Y.; Noe, T.; Chen, W.-C.; Könemann, M.; Bao, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 4204.
- (68) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1066.
- (69) Di, C.-a.; Yu, G.; Liu, Y.; Guo, Y.; Sun, X.; Zheng, J.; Wen, Y.; Wang, Y.; Wu, W.; Zhu, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 7268.
- (70) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J.; Chang, P.; Lee, J.; Subramanian, V. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1596.
- (71) Gao, J. H.; Li, R. J.; Li, L. Q.; Meng, Q.; Jiang, H.; Li, H. X.; Hu, W. P. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3008.
- (72) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 4833.
- (73) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 15259.
- (74) Oikawa, K.; Monobe, H.; Nakayama, K.; Kimoto, T.; Tsuchiya, K.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Shimizu, Y.; Yokoyama, M. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1864.
- (75) Meng, H.; Tucker, D.; Chaffins, S.; Chen, Y.; Helgeson, R.; Dunn, B.; Wudl, F. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 146.
- (76) Hajlaoui, R.; Fichou, D.; Horowitz, G.; Nessakh, B.; Constant, M.; Garnier, F. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 557.
- (77) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4070.
- (78) Tsai, J.-H.; Lee, W.-Y.; Chen, W.-C.; Yu, C.-Y.; Hwang, G.-W.; Ting, C. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 3290.
- (79) Tan, H. S.; Mathews, N.; Cahyadi, T.; Zhu, F. R.; Mhaisalkar, S. G. *Applied Physics Letters* **2009**, *94*.
- (80) Yoon, M.-H.; Kim, C.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12851.
- (81) Sun, X. B.; Liu, Y. Q.; Chen, S. Y.; Qiu, W. F.; Yu, G.; Ma, Y. Q.; Qi, T.; Zhang, H. J.; Xu, X. J.; Zhu, D. B. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 917.

- (82) Lai, Y.-C.; Higashihara, T.; Hsu, J.-C.; Ueda, M.; Chen, W.-C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *97*, 164.
- (83) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat Photon* **2009**, *3*, 297.
- (84) Li, Y.; Zou, Y. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2952.
- (85) Kanibolotsky, A. L.; Perepichka, I. F.; Skabara, P. J. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 2695.
- (86) Lu, C.; Wu, H. C.; Chiu, Y. C.; Lee, W. Y.; Chen, W. C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3047.
- (87) Zhan, X.; Zhu, D. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 409.
- (88) Sun, X.; Zhou, Y.; Wu, W.; Liu, Y.; Tian, W.; Yu, G.; Qiu, W.; Chen, S.; Zhu, D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 7702.
- (89) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 58.
- (90) Yu, C.-Y.; Ko, B.-T.; Ting, C.; Chen, C.-P. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 613.
- (91) Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. *Chemistry of Materials* **2010**, *23*, 456.
- (92) Shang, H.; Fan, H.; Liu, Y.; Hu, W.; Li, Y.; Zhan, X. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 9667.
- (93) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat Mater* **2005**, *4*, 864.
- (94) Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bäuerle, P. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 1141.
- (95) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- (96) Servaites, J. D.; Yeganeh, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 97.
- (97) Videlot, C.; El Kassmi, A.; Fichou, D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *63*, 69.
- (98) Sakai, J.; Taima, T.; Saito, K. *Organic Electronics* **2008**, *9*, 582.
- (99) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym J* **1985**, *17*, 117.
- (100) Perrine, D. M.; Bush, D. M.; Kornak, E. P.; Zhang, M.; Cho, Y. H.; Kagan, J. *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*, 5095.
- (101) A. Chaloner, P.; R. Gunatunga, S.; B. Hitchcock, P. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1997**, 1597.
- (102) Karpe, S.; Cravino, A.; Frère, P.; Allain, M.; Mabon, G.; Roncali, J. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1163.

- (103) Benincori, T.; Capaccio, M.; De Angelis, F.; Falciola, L.; Muccini, M.; Mussini, P.; Ponti, A.; Toffanin, S.; Traldi, P.; Sannicolò, F. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 459.
- (104) Benincori, T.; Bonometti, V.; De Angelis, F.; Falciola, L.; Muccini, M.; Mussini, P. R.; Pilati, T.; Rampinini, G.; Rizzo, S.; Toffanin, S.; Sannicolò, F. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 9086.
- (105) Flory, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63*, 3083.
- (106) Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, *50*, 2003.
- (107) *Síntesis orgánica asistida por microondas : obtención de enol carbamatos, tetrahidroisoquinolinas, benzoazepinas, tiazolinas, sulfuros de fosfoles, isoflavonas, arilcumarinas, cumarinocumarinas y núcleos de dendrímeros : aplicaciones*; Crecente Campo, J., Ed. Santiago de Compostela, 2009.
- (108) Buhleier, E.; Wehner, W.; VÖGtle, F. *Synthesis* **1978**, 1978, 155.
- (109) Xia, C.; Fan, X.; Locklin, J.; Advincula, R. C. *Organic Letters* **2002**, *4*, 2067.
- (110) Gilat, S. L.; Adronov, A.; Fréchet, J. M. J. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 1422.
- (111) Stewart, G. M.; Fox, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 4354.
- (112) Valeur, B.; Bardez, E.; Lehn, J.-M.; Jullien, L.; Canceill, J. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *33*, 2438.
- (113) Xia, C.; Fan, X.; Locklin, J.; Advincula, R. C.; Gies, A.; Nonidez, W. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8735.
- (114) Ma, C.-Q.; Mena-Osteritz, E.; Debaerdemaeker, T.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Bäuerle, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 1679.
- (115) Ma, C.-Q.; Mena-Osteritz, E.; Wunderlin, M.; Schulz, G.; Bäuerle, P. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 12880.
- (116) Geng, Y.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 1634.
- (117) Pappenfus, T. M.; Mann, K. R. *Organic Letters* **2002**, *4*, 3043.
- (118) Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Mann, K. R.; Hernández, V. c.; López Navarrete, J. T. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 11874.
- (119) Cravino, A.; Roquet, S.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2584.
- (120) Smie, A.; Synowczyk, A.; Heinze, J.; Alle, R.; Tschuncky, P.; Götz, G.; Bäuerle, P. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *452*, 87.
- (121) Heinze, J.; Frontana-Urbe, B. A.; Ludwigs, S. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 4724.

- (122) Scheuble, M.; Richter, T. V.; Goll, M.; Link, S.; Lopez Navarrete, J. T.; Ruff, A.; Ruiz Delgado, M. C.; Ludwigs, S. *Polymer Chemistry* **2014**.
- (123) Visy, C.; Lukkari, J.; Kankare, J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3295.
- (124) Link, S.; Richter, T.; Yurchenko, O.; Heinze, J. r.; Ludwigs, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 10703.
- (125) Zotti, G.; Salmaso, R.; Gallazzi, M. C.; Marin, R. A. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 791.
- (126) Xu, M.-H.; Pu, L. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 6347.
- (127) Richter, T. V.; Link, S.; Hanselmann, R.; Ludwigs, S. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 1323.
- (128) Richter, T. V.; Bühler, C.; Ludwigs, S. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *134*, 43.
- (129) Roncali, J.; Rasmussen, L.; Thobie-Gautier, C.; Frère, P.; Brisset, H.; Sallé, M.; Becher, J.; Simonsen, O.; Hansen, T. K.; Benahmed-Gasmi, A.; Orduna, J.; Garin, J.; Jubault, M.; Gorgues, A. *Advanced Materials* **1994**, *6*, 841.
- (130) *Organic Semiconductors*; Meier, H., Ed. Weinheim, 1974.
- (131) Simon, J.; Tournilhac, F.; André, J. J. *New Journal of Chemistry* **1987**, *11*.
- (132) Xiao, K.; Liu, Y.; Qi, T.; Zhang, W.; Wang, F.; Gao, J.; Qiu, W.; Ma, Y.; Cui, G.; Chen, S.; Zhan, X.; Yu, G.; Qin, J.; Hu, W.; Zhu, D. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 13281.
- (133) Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992**, *357*, 477.
- (134) Zhu, X.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13596.
- (135) Zhu, X.; Tsuji, H.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 19254.
- (136) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C. *Advanced Materials* **1994**, *6*, 846.
- (137) Milián Medina, B.; Wasserberg, D.; Meskers, S. C. J.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P.; Gierschner, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 13282.
- (138) Turbiez, M.; Frère, P.; Allain, M.; Videlot, C.; Ackermann, J.; Roncali, J. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 3742.
- (139) Turbiez, M.; Frère, P.; Roncali, J. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 5357.
- (140) Turbiez, M.; Frère, P.; Blanchard, P.; Roncali \*, J. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 5521.

(141) Mayorga Burrezo, P.; Pelado, B.; Ponce Ortiz, R.; De la Cruz, P.; López Navarrete, J. T.; Langa, F.; Casado, J. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 1713.

(142) Casado, J.; Zgierski, M. Z.; Ewbank, P. C.; Burand, M. W.; Janzen, D. E.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Berlin, A.; Pérez-Inestrosa, E.; Ortiz, R. P.; López Navarrete, J. T. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10134.

# *Objetivos*

---



## 2. OBJETIVOS

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se propone analizar los efectos que provoca tanto la generación de libertad conformacional como la rigidificación del esqueleto conjugado sobre la estructura electrónica y molecular de sistemas  $\pi$ -conjugados. Estos dos tipos de estrategias (rigidificación frente a flexibilidad conformacional) ejercen una influencia inversa sobre el *gap* HOMO-LUMO, uno de los parámetros fundamentales para el desarrollo de moléculas  $\pi$ -conjugadas en electrónica orgánica. Mientras que la imposición de rigidez estructural reduce notablemente el *gap* HOMO-LUMO, los sistemas ramificados y/o tridimensionales resultan en un aumento del mismo. No obstante, los sistemas  $\pi$ -conjugados rigidificados mejoran el empaquetamiento molecular lo que se traduce en una mejora del transporte de carga, en tanto que los sistemas ramificados consiguen lograr propiedades optoelectrónicas y de transporte de carga isotrópicas.

En el estudio de sistemas ramificados, nos centramos en oligómeros y polímeros basados exclusivamente en anillos de tiofeno sustituidos lateralmente mediante anillos  $\beta$ -enlazados. En cuanto a los sistemas rigidificados, nuestro objetivo se focaliza en sistemas fusionados derivados de oligoacenos con distinta longitud de  $\pi$ -conjugación y sustituidos con grupos electro-aceptores.

Concretamente, a lo largo de la presente Tesis Doctoral nos centramos en tres sub-objetivos principales, los cuales se adaptarán en cada caso particular a cada uno de los sistemas a estudio: (i) Elucidación de la estructura molecular y electrónica del estado fundamental  $S_0$  y los estados excitados singlete  $S_1$  y triplete  $T_1$ . (ii) En los sistemas rigidificados derivados de oligoacenos, se analizarán sus propiedades en función de que

su configuración electrónica del estado fundamental sea quinoide de capa cerrada o aromática birradical de capa abierta. (iii) Estudio de las especies cargadas como modelos de portadores de carga. (iv) Estudio de la relación entre las características estructurales tras la modificación del esqueleto conjugado y las propiedades ópticas y electrónicas resultantes.

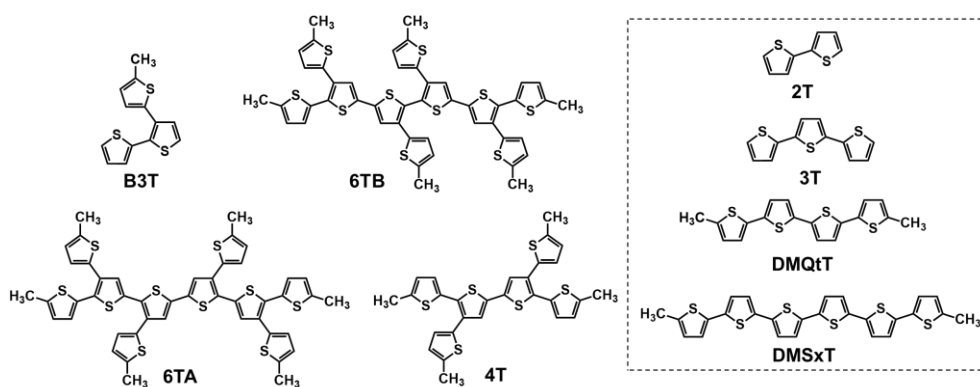
Para ello, haremos uso de una amplia variedad de técnicas experimentales y teóricas que combina espectroscopías electrónicas de absorción y emisión, espectroscopía de absorción triplete-triplete, espectroscopía Raman e infrarroja (IR), espectroelectroquímica y espectroscopía de resonancia magnética nuclear del hidrógeno ( $^1\text{H}$  NMR), junto con cálculos DFT y QM/MD.

A continuación se describen en detalle las moléculas a estudio, las cuales se dividen en cuatro bloques de acuerdo con cada uno de los capítulos que se presentan en la discusión de resultados.

**Bloque 1:** En el primer bloque se estudian una serie de oligotiofenos ramificados que sirven de modelo de oligotiofenos dendriméricos de mayor peso molecular (DOTs), y por tanto pueden servir de guía para entender el comportamiento de sistemas ramificados de mayor tamaño. En primer lugar, estudiaremos la molécula ramificada más sencilla posible basada en tres anillos de tiofenos, con especial hincapié en el análisis de su flexibilidad conformacional, para continuar con el estudio de oligotiofenos ramificados de mayor tamaño, basados en cuatro y seis anillos  $\alpha$ -conjugados. Las propiedades de los sistemas ramificados a estudio serán comparadas con la de sus homólogos lineales, lo que nos permitirá establecer relaciones estructura/propiedad derivadas de la inserción de anillos  $\alpha,\beta$ -conjugados.

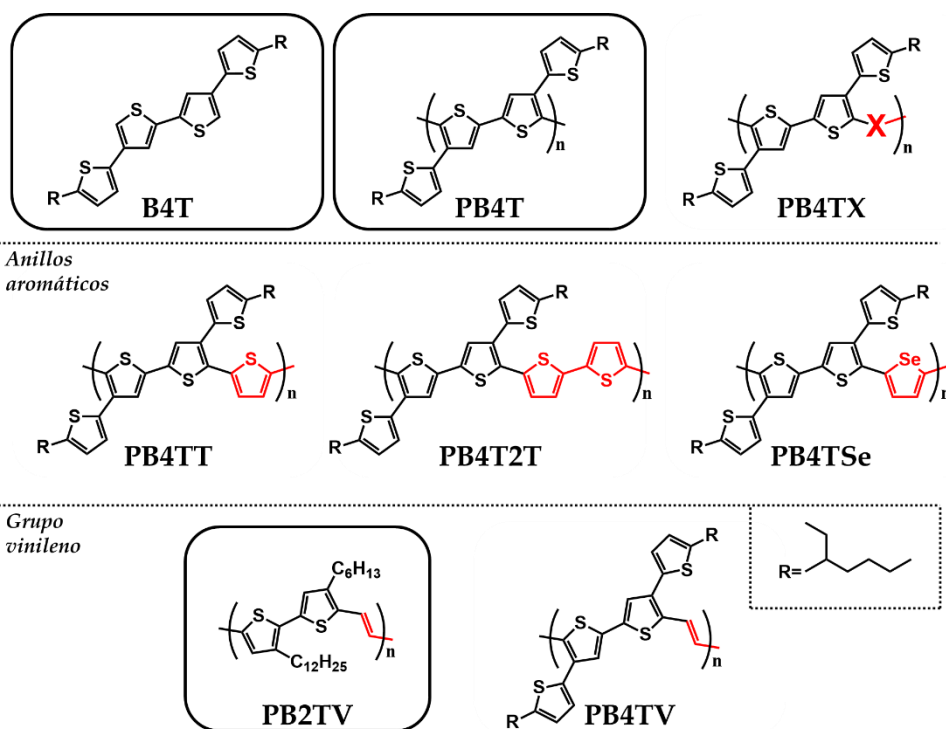
En el Esquema 2.1 se representa la familia de moléculas estudiadas en este capítulo. El compuesto 5'-metil-2,2':3',2''-terthiophene, **B3T**, fue

facilitado por el Prof. José Luis Segura, de la Universidad Complutense de Madrid. Los sistemas **4T** (sustitución de anillos 5-metil-tiofeno sobre las posiciones 3' y 4'' de una cadena 5,5''''-dimetilquatertiofeno), **6TA** (cadena 5,5''''-dimetil-sexitiofeno con anillos 5-metil-tiofeno insertados en las posiciones 3',3'',4''',4''''') y **6TB** (cadena 5,5''''-dimetil-sexitiofeno con anillos 5-metil-tiofeno en posiciones 3',4'',3''',4''''') fueron sintetizados en el grupo del Prof. Josemon Jacob del *Indian Institute of Technology* en Nueva Delhi, India<sup>1,2</sup>.



**Esquema 2.1.-** Familia de oligotiofenos ramificados estudiados en el primer bloque, junto con sus homólogos lineales.

**Bloque 2:** El segundo bloque es la extensión lógica del anterior, ampliando los sistemas oligoméricos estudiados a sistemas estructurales de mayor tamaño: polímeros ramificados basados eminentemente en anillos de tiofeno. Los politiofenos ramificados se basan en la unidad repetitiva del tetratiofeno con conexiones  $\alpha,\beta$  **B4T**, ver Esquema 2.2. Se analizan tanto el homopolímero biaxialmente extendido formado por unidades repetitivas de **B4T** (**PB4T**), como distintos copolímeros **PB4TX** en los que se introducen anillos aromáticos (tiofeno, bitiofeno, selenofeno) o grupos vinilénicos, a modo de espaciador, entre las unidades de **B4T**.



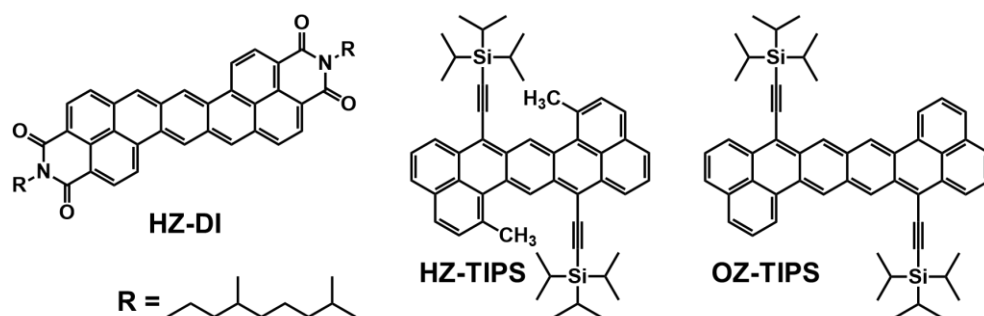
**Esquema 2.2.-** Familia de politiofenos ramificadas estudiadas en el segundo bloque.

El homopolímero **PB4T** (unidad monomérica: bitiofeno en unión 2-2', con la inserción de 5-(2-etilhexil)-tiofenos en posición 3-4') y los copolímeros con anillos aromáticos como espaciador: **PB4TT** (unidad monomérica: tertiofeno lineal con 5-(2-etilhexil)-tiofenos situados en posición 3-4'), **PB4T2T** (unidad monomérica: anillos 5-(2-etilhexil)-tiofeno insertados en la posición 3-4' de un cuatertiofeno lineal), **PB4TSe** (unidad monomérica: anillos 5-(2-etilhexil)-tiofeno insertados en la posición 3-4' y selenofeno en posición 2 de un bitiofeno lineal) y **PB4TV** (unidad monomérica: anillos 5-(2-etilhexil)-tiofeno insertados en la posición 3-4' y un grupo vinileno en posición 2 de un bitiofeno lineal) han sido sintetizados por el Prof. Wen-Chang Chen<sup>3</sup> de la Universidad Nacional de Taiwan. El efecto de la sustitución lateral se va a poder también estudiar mediante comparativa del polímero **PB4TV** con su homólogo  $\alpha$ -conjugado

lineal **PB2TV**, el cual ha sido proporcionado por el Prof Dong-Yu Kim, del *Gwangju Science and Technology Institute* de la República de Corea.<sup>4</sup>

**Bloque 3:** En el tercer bloque se presenta un análisis electrónico y molecular de una serie de oligoacenos basados en el cetreno (dibenzoaceno), tratando de arrojar luz sobre el comportamiento electrónico que experimenta en torno a su centro benzo-quinoide, capaz de generar especies birradicales gracias a la recuperación de la aromaticidad. El carácter birradical será descrito a través de cambios en la estructura que son analizados con espectroscopía electrónica y vibracional. Se profundizará en los efectos derivados de este carácter pro-aromático, tales como la estabilización de especies neutras capa abierta y especies cargadas. Estas características son estudiadas en función del tamaño del *core* y de la inclusión de sustituyentes electro-aceptores en la estructura.

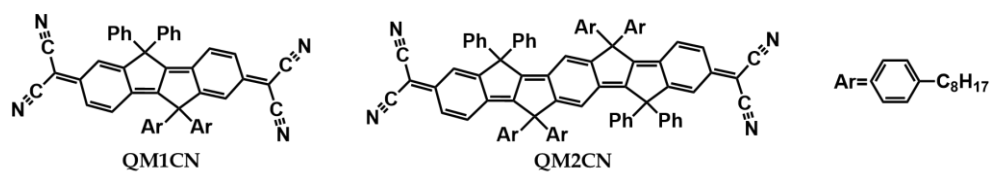
En el Esquema 2.3 se representa la familia de moléculas estudiada en este capítulo. Esta familia de cetrenos está constituida por: **HZ-TIPS** (heptacetreno, 1:2,8:9-di(o-metil)benzo-pentaceno, con sustituyentes etinil-TIPS (triisopropil-silano) en las posiciones 6 y 13), **HZ-DI** (heptacetreno con sustituyentes diimida en los extremos) y **OZ-TIPS** (octacetreno, 1:2,9:10-dibenzo-hexaceno, con sustituyentes etinil-TIPS en las posiciones 6 y 14) ha sido suministrada por el Prof. Jishan Wu<sup>5-7</sup>, de la Universidad Nacional de Singapur.



Esquema 2.3.- Familia de cetrenos estudiados en el tercer bloque.

**Bloque 4:** En el cuarto y último bloque se exploran unos derivados de oligoparafenilenvinilenos rigidificados con puentes de hidrógenos, prestando especial atención al carácter birradical que presentan en función de su longitud de conjugación. Se pretende indagar en los mecanismos característicos de estructuras con un pronunciado carácter pro-aromático, tales como la estabilización de especies neutras de capa abierta. Asimismo, también se indagará la influencia que presenta el carácter birradical sobre la formación de enlaces  $\sigma$  débiles intermoleculares.

En el Esquema 2.4 se representa la familia de moléculas estudiadas en este capítulo. Los compuestos a estudio son **QM1CN** y **QM2CN** (oligo-parafenilenvinileno de dos y tres anillos de benceno, respectivamente, rigidificados con puentes de carbono, estabilizados con grupos aromáticos laterales y con unidades tetracianoquinodimetano en ambos extremos), que han sido sintetizados por el Prof. Eiichi Nakamura<sup>8</sup>, de la Universidad de Tokio.



**Esquema 2.4.-** Familia de de oligoparafenileno vinileno estudiados en el cuarto bloque.

## 2.1. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Saini, G.; Jacob, J. *Macromolecular Symposia* **2010**, 298, 154.
- (2) Saini, G.; Lucas, N. T.; Jacob, J. *Tetrahedron Letters* **2010**, 51, 2956.
- (3) Lin, H.-W.; Lee, W.-Y.; Lu, C.; Lin, C.-J.; Wu, H.-C.; Lin, Y.-W.; Ahn, B.; Rho, Y.; Ree, M.; Chen, W.-C. *Polymer Chemistry* **2012**, 3, 767.
- (4) Kim, J.; Lim, B.; Baeg, K.-J.; Noh, Y.-Y.; Khim, D.; Jeong, H.-G.; Yun, J.-M.; Kim, D.-Y. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, 4663.
- (5) Sun, Z.; Huang, K.-W.; Wu, J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 11896.
- (6) Sun, Z.; Huang, K.-W.; Wu, J. *Organic Letters* **2010**, 12, 4690.
- (7) Li, Y.; Heng, W.-K.; Lee, B. S.; Aratani, N.; Zafra, J. L.; Bao, N.; Lee, R.; Sung, Y. M.; Sun, Z.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; López Navarrete, J. T.; Kim, D.; Osuka, A.; Casado, J.; Ding, J.; Wu, J. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 14913.
- (8) Zhu, X.; Tsuji, H.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.-i.; Nakamura, E. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 16342.

# *Metodología*

---



## 3. METODOLOGÍA

### 3.1. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

La IUPAC define la espectroscopía como el estudio de sistemas físicos mediante radiación electromagnética, con la que interacciona o la que produce. La espectrometría es la medida de dichas radiaciones como medio para obtener información acerca de los sistemas y sus componentes. En algunos tipos de espectroscopías ópticas, la radiación es originada por una fuente externa y es modificada por el sistema, mientras que en otros, el sistema origina la radiación por sí mismo.<sup>1</sup>

Este fenómeno de interacción radiación/materia puede ser explicado mediante el concepto de dualidad corpúsculo-onda, el cual vio la luz de mano de Albert Einstein en 1905, postulando que la energía transportada por las ondas luminosas estaba cuantizada, distribuida en fotones, cuantos de luz con propiedades de partículas.

Cada fotón acarrea una cantidad de energía ( $E$ ), relacionada con la frecuencia de la luz ( $\nu$ ), mediante la siguiente ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Siendo  $h$  la constante de proporcionalidad o constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz y  $\lambda$  la longitud de onda.

Se deduce por tanto que, en función de la frecuencia de onda de la radiación incidente, el efecto sobre la materia será diferente. Las espectroscopías de las que se hace uso en la presente Tesis Doctoral trabajan con radiaciones ubicadas en la región ultravioleta/visible (UV/vis), así como en la infrarroja (IR) (Figura 3.1).

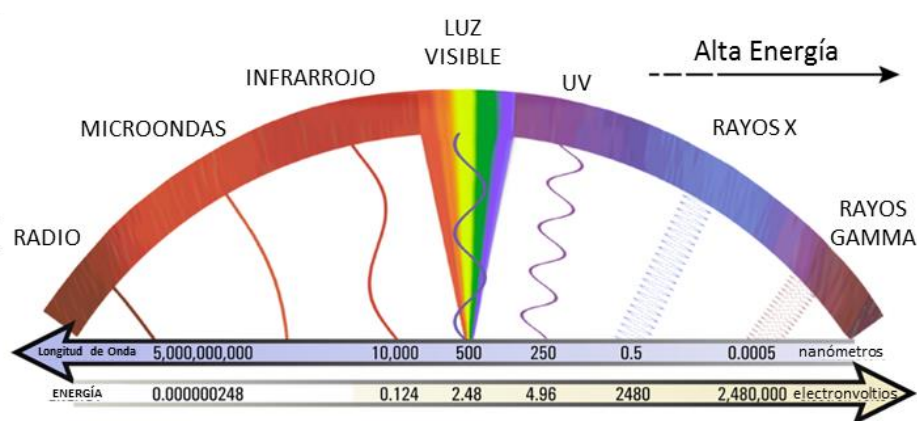


Figura 3.1.- Espectro electromagnético y sus regiones espectrales.

La radiación UV/vis permite la promoción electrónica entre niveles de energía distintos, mientras que la IR interviene en los movimientos vibracionales de las moléculas.

Se describen brevemente en esta sección los fundamentos de las técnicas espectroscópicas utilizadas, así como la información que proporcionan y el equipamiento usado para ello.

### 3.1.1. Espectroscopía Electrónica

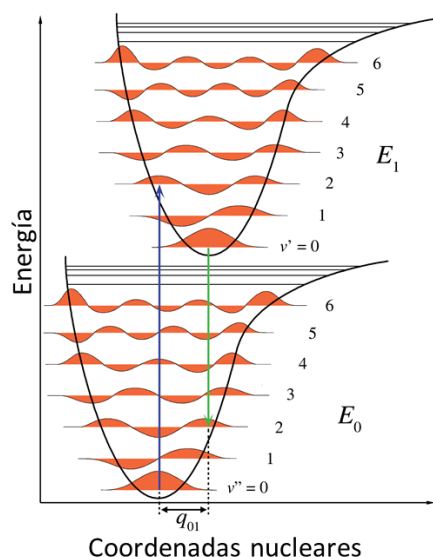
En átomos y moléculas, existe una distribución de estados electrónicos discretos, interpretados como una distribución de probabilidad de electrones en el sistema. Cada estado se asocia a un valor energético, considerándose que, sin influencia externa, el sistema se encuentra en aquél que posee un mínimo: el estado fundamental. Las transiciones electrónicas ocurrirán cuando una cantidad de energía que caracterice una transición entre el estado electrónico actual y uno diferente sea suministrada o emitida del sistema.

### 3.1.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VIS

En la espectroscopía de absorción, la energía es suministrada para promover un sistema a un estado electrónico excitado. La longitud de onda correspondiente a la primera transición electrónica, es decir, entre el estado fundamental y el primer estado excitado, se sitúa generalmente dentro del rango espectral visible o ultravioleta.

La espectroscopía electrónica atómica está caracterizada por líneas espectrales discretas que describen las transiciones entre niveles de energía cuantizados. En el caso de moléculas se originan bandas de absorción de cierta amplitud debido a que las transiciones electrónicas llevan asociados tránsitos de tipo rotacional y vibracional de energías similares entre sí, aunque no idénticas. Cada una supone una línea espectral que, en conjunto, construye una banda con estructura vibrónica. Este fenómeno puede ser explicado mediante el principio de Franck-Condon<sup>2-4</sup>.

El principio de Franck-Condon (Figura 3.2) se fundamenta en el hecho de que las masas de los núcleos son mucho mayores que la del electrón, por lo que las transiciones electrónicas en una molécula tienen lugar rápidamente ( $10^{-15}$  s) cuando se comparan con el movimiento vibracional de los núcleos atómicos ( $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  s). El principio de Franck-Condon establece que la geometría de una molécula es la misma antes y después de la transición electrónica. De acuerdo con el principio se tienen que cumplir dos importantes aspectos: la transición electrónica se representa por una línea vertical y la energía cinética del movimiento nuclear se mantiene esencialmente constante.



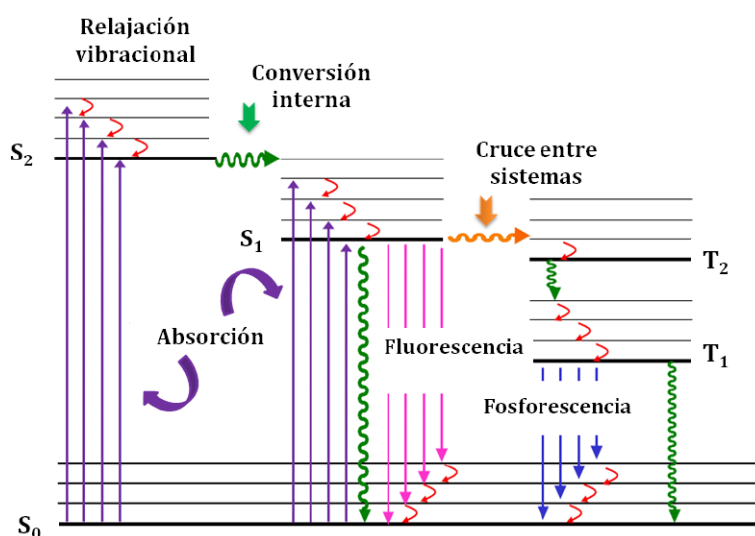
**Figura 3.2.-** Diagrama de energía según el principio de Franck-Condon.

La absorción de energía radiativa en la región UV-Vis tiene como consecuencia la formación de un estado electrónico excitado, de una mayor energía que el fundamental, por lo tanto inestable. Es por ello que tratará de perder la energía excedente para retornar al estado electrónico fundamental, hecho que ocurrirá a través de dos procesos:

- *Radiativos*: aquellos que ocurren a través de la emisión de radiación electromagnética en el tránsito de un estado electrónicamente excitado al estado fundamental. Dependiendo de la multiplicidad de espín del estado excitado encontraremos dos variantes:
  - Fluorescencia: cuando el estado excitado posee la misma multiplicidad de espín que el estado fundamental.
  - Fosforescencia: si el estado excitado se encuentra con una multiplicidad de espín diferente a la del estado

fundamental. Ésta se considera una transición prohibida por la regla de selección de espín.

- *No radiativos*: La energía se disipa sin emisión de radiación electromagnética. Pueden ocurrir en el tránsito procesos tales como la relajación vibracional, conversión interna y cruce intersistémico (Figura 3.3).
  - 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 se define como un proceso intermolecular en el que la molécula se relaja al nivel electrónico fundamental transfiriendo su excedente de energía a otra que posea un nivel electrónico suficientemente próximo, existiendo un solapamiento entre niveles de energía vibracional de éstos.
  - El cruce intersistémico es una transición a un estado de distinta multiplicidad mediante la inversión de espín de un electrón excitado.



**Figura 3.3.-** Procesos electrónicos resumidos en el diagrama de Jablonski<sup>5,6</sup>, donde se pueden observar los procesos de relajación vibracional, conversión interna y cruce intersistémico.

Los espectros UV-vis-NIR proporcionan gran cantidad de información estructural y electrónica del sistema, y se ha utilizado en la presente Tesis Doctoral para establecer patrones de correlación electrónica en sistemas conjugados, caracterizar estructuras moleculares de estados excitados a través de su estructura vibrónica, estimar la abundancia de conformeros de una estructura en disolución e identificar transiciones electrónicas no habituales.

Estos espectros fueron recogidos con un espectrofotómetro Agilent 8453 (Figura 3.4a), con un rango espectral de 190 a 1100 nm, aplicando una resolución de 1 nm. Consta de un detector multicanal tipo *diode-array* de 910 diodos, que permite el registro de todo el rango en 2-3 segundos.

También se utilizó un espectrofotómetro Cary 5000 (Figura 3.4b), con capacidad de registro en el rango UV-vis-NIR, de 175 a 3300 nm, con un detector PbSmart que ofrece una resolución de hasta 0.4 nm.

Se utilizó, para el registro a temperatura variable, el criostato óptico OPTISTAT®DN de Oxford Instruments (Figura 3.4c) junto a un controlador de temperatura, acoplado al sistema óptico del Cary 5000.



**Figura 3.4.-** Espectrofotómetro Agilent 8453 (a), Espectrofotómetro Cary 5000 (b) y Criostato OPTISTAT DN (C).

### 3.1.1.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN FLUORESCENTE

Tras la excitación descrita en el apartado anterior, consecuencia de la absorción de energía de radiación, la molécula excitada puede retornar al estado electrónico fundamental liberando energía en forma de fotones. Si durante la excitación no ha ocurrido cruce intersistémico, el estado excitado tendrá la misma multiplicidad de espín que el fundamental, por lo que esta relajación energética es conocida como fluorescencia. En caso de cruce intersistémico a un estado triplete (de menor energía), el estado excitado poseerá distinta multiplicidad de espín, por lo que su relajación conlleva, además de liberación de fotones, un cambio de espín, dando lugar a la fosforescencia. Ésta es, por tanto, una emisión radiativa más lenta y menos energética.

La liberación de radiación fluorescente compite en energía con los procesos de conversión interna y cruce intersistémico, reduciéndose por tanto los fotones que son liberados en su relajación. Para determinar la capacidad de liberación de energía en forma radiativa real respecto del valor ideal se hace uso del rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\phi_f$ ), que

compara los fotones emitidos del sistema tras su excitación con aquellos absorbidos para alcanzar dicho nivel, y se cuantifica en un rango de valores de 0 a 1.

De modo general, los sistemas  $\pi$ -conjugados presentan rendimientos cuánticos altos, favorecidos con una mayor extensión del sistema deslocalizado. Diversos factores pueden interferir negativamente en la capacidad fluorescente de estos sistemas, como son la flexibilidad estructural (que propicia la desactivación energética mediante rotaciones y vibraciones) o el aumento de temperatura (favoreciendo los choques intermoleculares y, por tanto, la disipación energética).

En la presente Tesis Doctoral, los espectros de emisión fluorescente se utilizaron eminentemente para la caracterización de estados electrónicos excitados, estableciendo su rigidez o flexibilidad estructural en base a su estructura vibrónica y al valor del desplazamiento de Stokes (diferencia energética entre los máximos de absorción y emisión fluorescente).

Éstos han sido registrados en un Espectrofluorímetro Edinburgh FLS920P (Figura 3.5) equipado con una lámpara pulsada de Xenon como fuente de excitación, emitiendo radiación continua de 230 a 2600 nm, con un detector fotomultiplicador de recuento monofotónico que permite la detección de radiación de bajo nivel óptico, y con una torre de monocromadores de triple rejilla capaz de cubrir un rango espectral de 200 a 1100 nm. Se realizaron medidas a temperatura variable utilizando el complemento OPTISTAT® DN de Oxford Instruments antes mencionado (Figura 3.4c).

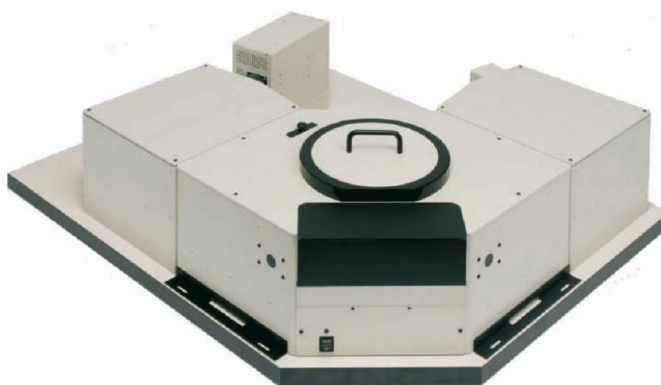


Figura 3.5.- Espectrofluorímetro Edinburgh FLS920P.

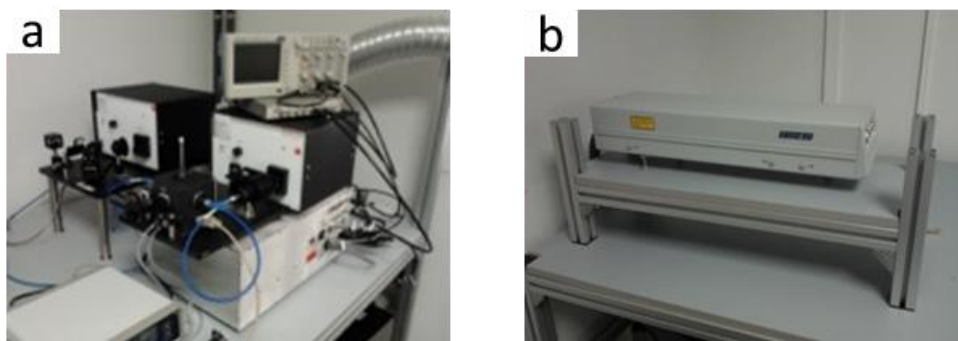
### 3.1.1.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN TRANSITORIA TRIPLETE-TRIPLETE (*LASER FLASH PHOTOLYSIS*)

Una vez que la molécula se ha excitado y alcanza el estado triplete  $T_1$ , puede absorber otro fotón a una longitud de onda diferente, ya que las transiciones triplete-triplete son permitidas; una transición entre estados de diferente multiplicidad (singlete-triplete, triplete-singlete) es una transición prohibida, mientras que las transiciones singlete-singlete y triplete-triplete sí son permitidas. Estas transiciones desde el estado triplete más bajo en energía a estados tripletes superiores,  $T_1 \rightarrow T_n$ , se pueden observar siempre que la población en el estado triplete sea lo suficientemente grande, por lo tanto se ilumina con un pulso intenso de luz para favorecer dicha población.<sup>7</sup>

La técnica de *Laser Flash Photolysis* se fundamenta en la excitación electrónica de un sistema poblado en transientes (estados transitorios distintos al fundamental), como el estado excitado triplete, para medición directa de su espectro de absorción.

En la presente Tesis Doctoral ha sido utilizada esta técnica para describir la existencia, tiempo de vida y características electrónicas de los estados triplete en los sistemas de estudio.

Estas medidas fueron realizadas en un sistema de *Laser Flash Photolysis* Luzchem LFP-111 (Figura 3.6a), que cuenta con lámparas cerámicas de Xe de 300 W UV-Vis, monocromador de 125 mm, osciloscopio Tektronix TDS 2001C de 50 MHz de ancho de banda y fotomultiplicador compacto. El sistema se encuentra acoplado a un láser de Nd:YAG Lotis TII LS-2132 UTF (Figura 3.6b) como fuente de excitación, de longitud de onda fundamental a 1064 nm y tres armónicos a 512, 355 y 266 nm, controlado por un generador de pulsos Quantum Composers 9520 de frecuencias programables.



**Figura 3.6.-** Sistema de *Laser Flash Photolysis* Luzchem LFP-111 (a) y láser de Nd:YAG Lotis TII LS-2132 UTF (b).

### 3.1.2. Espectroscopía Vibracional

La espectroscopía vibracional, dentro de la cual se engloban la espectroscopía IR y Raman, se basa en el análisis de las vibraciones características de una molécula en torno a sus enlaces.<sup>8,9</sup>

Sus resultados son derivados de la existencia de modos de vibración en la molécula a analizar, es decir, movimientos periódicos de ésta considerando constantes sus desplazamientos rotacionales y traslacionales, que ocurren de forma característica a una frecuencia concreta.

Considerando la aproximación de Born-Oppenheimer, en la cual el movimiento de núcleos y electrones se encuentra desacoplado, puede describirse el movimiento de los núcleos a través de la superficie de energía potencial generada por los electrones, describiéndose las vibraciones fundamentales en torno al mínimo (modos normales, descritos como  $v''$  en la Figura 3.2).

### 3.1.2.1. ESPECTROSCOPÍA IR

La molécula objeto de estudio absorbe radiación incidente proveniente de una fuente externa. La diferencia con la espectroscopía electrónica radica en que la espectroscopía IR no posee suficiente energía para alcanzar un estado electrónico excitado en el sistema de incidencia, provocando vibraciones en los núcleos.<sup>9,10</sup>

La radiación electromagnética de excitación se encuentra en la región del infrarrojo y conlleva vibraciones específicas de grupos funcionales o características estructurales, que originan picos a una frecuencia concreta en el espectro IR (Figura 3.7).

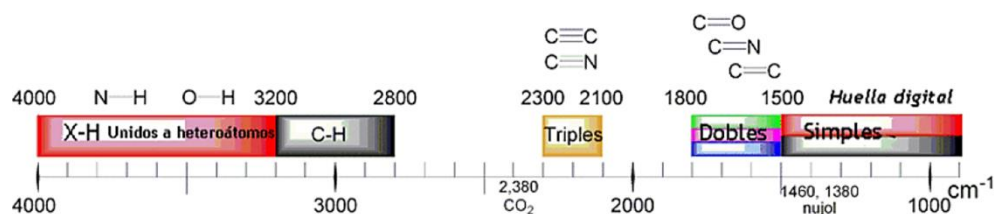


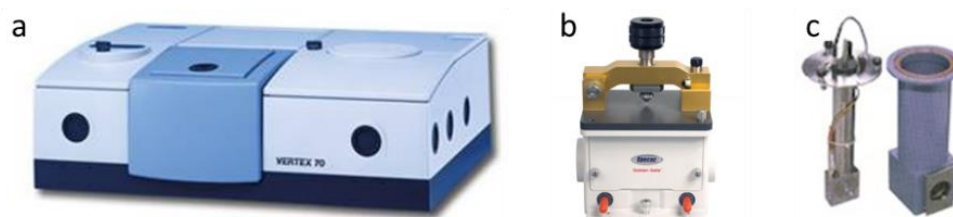
Figura 3.7.- Resumen de absorciones IR características en moléculas orgánicas.

En esta Tesis Doctoral se ha hecho uso de la espectroscopía IR como herramienta válida para distinguir variaciones estructurales en los sistemas a estudio, permitiendo observar cambios en la estructura molecular relacionada con la  $\pi$ -conjugación y la flexibilidad conformacional.

Se llevaron a cabo medidas de absorción infrarroja FT-IR en el rango espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando el Espectrómetro por Transformada de Fourier Vertex 70 (Figura 3.8a), que consta de un *beam splitter* de KBr y un detector DLAGTS (*Deuterated L-Alanine doped Triglycene Sulphate*) de alta sensibilidad. Para el registro de espectros se utilizó una resolución espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Las muestras se midieron de dos maneras diferentes: se dispersaron en pastillas de KBr (transmisión) o depositaron en un dispositivo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) de reflexión total atenuada GOLDEN GATE (Figura 3.8b), que permite el registro de espectros IR de muestras puras y opacas utilizando un elemento de reflectancia interna en contacto íntimo con la muestra aplicando una alta presión con punta de diamante.

Para medidas a temperatura variable se hizo uso del accesorio Specac P/N 2100 (Figura 3.8c), que permite el registro tanto de muestras sólidas como líquidas. Dispone de un sistema de control automático de temperatura Graseby Specac y puede trabajar en el rango  $-170^{\circ}\text{C}$  a  $250^{\circ}\text{C}$ .

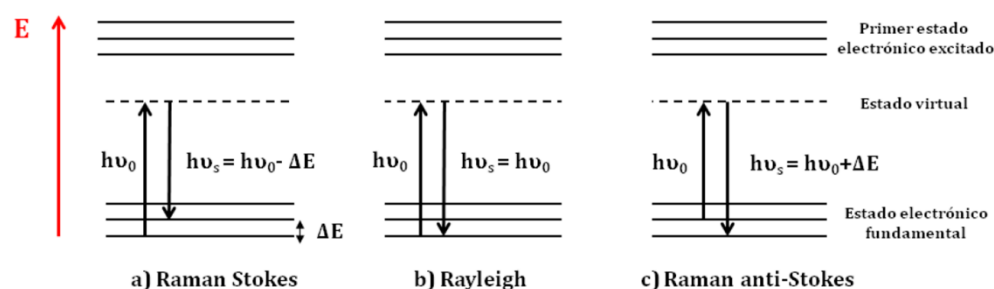


**Figura 3.8.-** Espectrómetro FT-IR Vertex 70 (a), módulo para medidas ATR GOLDEN GATE (b) y criostato Specac P/N 2100 (c).

### 3.1.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman se basa en el análisis de la luz dispersada por una molécula al incidir sobre ésta un haz de luz monocromática<sup>8,11</sup>. La luz dispersada será en su mayoría resultado de una interacción elástica, es decir, sin intercambio de energía, por lo que presentará la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión Rayleigh). Sin embargo, una pequeña proporción presenta propiedades de interacción inelástica, originando en consecuencia a este intercambio energético, un haz dispersado con una frecuencia mayor o menor al incidente. Se conoce a ésta como la dispersión Raman. El intercambio energético es debido a la existencia de tránsitos vibracionales en la molécula incidida.

A pesar de que, como antes se ha mencionado, desde un punto de vista cuántico, la absorción de energía radiativa en la región UV o visible promueve los tránsitos electrónicos, éstos llevan a la molécula a desplazarse por diferentes niveles vibracionales en sus estados electrónicos. Por tanto, al producirse la relajación energética al estado electrónico de partida, puede existir un balance de energía vibracional nulo (Rayleigh), positivo (Raman Stokes) o negativo (Raman anti-Stokes), como se resume en la Figura 3.9.



**Figura 3.9.-** Representación de las transiciones electrónicas que se originan cuando sobre una molécula incide una radiación incidente de energía  $h\nu_0$ .

Debido a que, según la distribución de Boltzmann, los estados existentes vibracionales se encuentran mucho menos poblados que el fundamental, la radiación Raman Stokes será más intensa que la anti-Stokes.

Es importante también señalar que para explicar estos fenómenos de dispersión de luz se considera que la transición tiene lugar a través de un estado "virtual", el cual no tiene que coincidir con los estados electrónicos estacionarios.

Debido a la baja intensidad de la radiación Raman, esta técnica no ha podido desarrollarse con fluidez hasta la llegada del láser en la década de los 60, permitiendo incidir sobre la muestra con un haz de alta energía y monocromaticidad. Gracias a éste pueden realizarse las medidas de dispersión Raman en un tiempo de registro del orden de minutos, alcanzando una calidad señal/ruido bastante alta.

Entre las ventajas de esta técnica destaca que sólo requiere de una mínima cantidad de muestra para realizar la medida que no daña la muestra y, la capacidad de utilizar un amplio rango de concentraciones, dado que su señal muy difícilmente se encontrará saturada.<sup>12</sup> Además, la señal del agua en Raman es inapreciable, por lo que se podrán medir disoluciones acuosas.

Durante esta Tesis Doctoral, la espectroscopía Raman ha sido una herramienta muy útil en la descripción de la estructura conformacional en compuestos flexibles, ayudando a determinar densidad de población, flexibilidad/rigidez en la estructura y características electrónicas de conjugación.

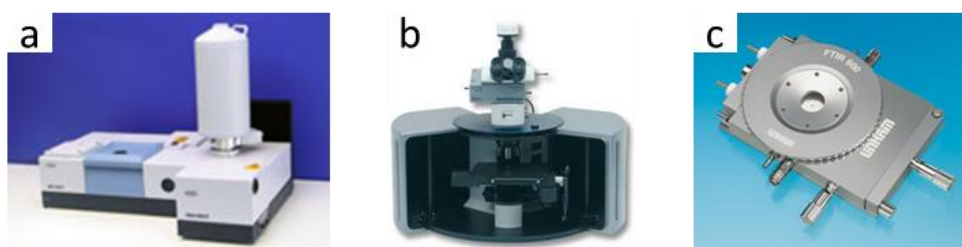
Para obtener los espectros Raman hemos hecho uso de 4 líneas de excitación láser utilizadas en dos equipos de espectroscopía Raman: Espectrofotómetro FT-Raman Bruker 106/S y Micro-Raman Bruker Senterra.

El espectrofotómetro FT-Raman Bruker 106/S (Figura 3.10a) hace uso de un láser de Nd:YAG con una longitud de onda de 1064 nm que actúa como fuente excitatriz y de un detector de Ge trabajando a la temperatura del nitrógeno líquido, que realiza la detección en retrodispersión o *backscattering*, formando un ángulo de 180° entre la radiación incidente y la dispersada.

El Micro-Raman Bruker Senterra (Figura 3.10b) reúne en el mismo equipo un espectrómetro Raman dispersivo y un microscopio confocal. Hace uso de dos láseres integrados, con longitudes de onda de 532 nm y 785 nm, además de un tercer láser conectado externamente cuya longitud de onda es 633 nm. El sistema de detección es un CCD (*Charge Couple Device*) que es enfriado termo-eléctricamente hasta -65°C. Consta también de una lámpara de Neon, utilizada para la calibración del láser. Se conecta, además, a dos sondas diseñadas para el análisis de líquidos y sólidos, cada una dedicada a una línea láser integrada (532 y 785 nm), que permiten la medición de disoluciones y muestras en su continente original.

Para medidas termoespectroscópicas en el FT-Raman Bruker 106/S se utilizó el accesorio Specac P/N 2100 antes mencionado (Figura 3.8c) mientras que para el Micro-Raman Bruker Senterra se utilizó el accesorio

Linkam FTIR600 (Figura 3.10c), que permite un rango térmico entre  $-180^{\circ}\text{C}$  y  $600^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.10.-** Espectrómetro FT-Raman Bruker 106/S (a), Micro-Raman Bruker Senterra (b) y criostato Linkam FTIR600 (c).

### 3.1.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética de Protón ( $^1\text{H}$ NMR)

La resonancia magnética nuclear (NMR, *Nuclear Magnetic Resonance*) se basa en las propiedades magnéticas de los núcleos y, en su aplicación más común, en las propiedades del núcleo de hidrógeno ( $^1\text{H}$  NMR). Esta técnica permite el estudio detallado de la estructura electrónica de las moléculas, ya que los electrones van a producir modificaciones, débiles pero observables, a través de una serie de procesos que describimos a continuación, siendo esos efectos electrónicos los que darán lugar a los desplazamientos químicos y a las constantes de acoplamiento.

La resonancia magnética nuclear es un método relativamente moderno en comparación a otras espectroscopías, ya que data de 1946, año en el que Purcell, de la Universidad de Harvard, y Bloch y Packard, de la Universidad de Stanford, obtuvieron los primeros resultados y elaboraron la teoría. El primer espectro con señales separadas para una molécula orgánica data de 1951.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias del espectro electromagnético. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial, emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro de NMR detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de NMR. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia, es decir, los núcleos pasan de un estado a otro como respuesta a la radiación a la que son sometidos. La siguiente ecuación muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético ( $B_0$ )

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

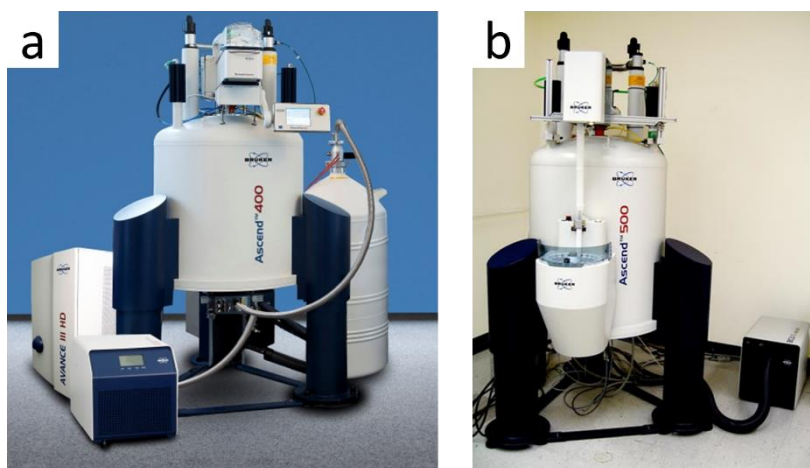
La técnica de Resonancia Magnética Nuclear detecta estas frecuencias en absorción.

Los núcleos, como pueden ser los protones o los carbonos que forman las moléculas orgánicas, no se encuentran aislados sino que están rodeados de electrones que los protegen parcialmente del campo magnético externo al que se ven sometidos. Esta nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo actúa como una corriente eléctrica en movimiento que, como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado.

Las variaciones en las frecuencias de absorción de la resonancia magnética nuclear que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos reciben el nombre de desplazamientos químicos ( $\delta$  o ppm).

En esta Tesis Doctoral se ha utilizado la  $^1\text{H}$  NMR, así como sus variedades de espectroscopía de correlación (COSY, *Correlation Spectroscopy*) y de efecto Overhauser nuclear (NOESY, *Nuclear Overhauser Effect spectroscopy*) para la detección y caracterización y cuantificación relativa de conformeros en muestras puras, además de identificar formación de enlaces (dimerización) y variaciones durante el proceso en la aromaticidad de muestras en disolución.

Para llevar a cabo las medidas de  $^1\text{H}$  NMR, COSY y NOESY se utilizó un espectrómetro de RMN 400 Plus Avance III Bruker con sonda BBO y gradiente en Z (Figura 3.11a). Las medidas a temperatura variable se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance 500 MHz (Figura 3.11b).



**Figura 3.11.-** Espectrómetro de RMN 400 Plus Avance III Bruker (a) y espectrómetro de RMN Bruker Avance 500 MHz (b).

## 3.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

La electroquímica se centra en el estudio de los fenómenos de transferencia de electrones entre un electrodo (normalmente un sólido conductor eléctrico) y una disolución conductora que contiene la especie electrolítica.

Las primeras investigaciones en este campo aplicadas a sistemas orgánicos  $\pi$ -conjugados se llevaron a cabo a mediados de la década de los 50 por Hoijtink<sup>13</sup>, demostrando que la reducción catódica de sistemas olefínicos y aromáticos era más favorable al aumentar el número de anillos aromáticos o de dobles enlaces conjugados.

En el año 1979 se descubrieron las propiedades redox de polímeros conjugados, lo que provocó un impulso en el estudio electroquímico de sistemas orgánicos conjugados, arrojando luz sobre la naturaleza, estructura y estabilidad de los portadores de carga.

Entre todas las posibles técnicas electroquímicas, en la presente Tesis Doctoral hemos empleado para la caracterización de los procesos redox la voltamperometría cíclica y la espectroelectroquímica UV-vis-NIR.

### 3.2.1. Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica (CV, *Cyclic Voltammetry*) es una técnica electroquímica que permite el análisis de procesos redox multietapas en un analito mediante la medida de corriente (*i*) al variar el potencial (*E*).

El resultado obtenido de una CV es un proceso cíclico en el que, ante procesos de oxidación o reducción, se originan picos. Cuando éstos surgen hacia una densidad de corriente positiva se trata de un proceso de oxidación, mientras que si lo hacen hacia una densidad de corriente

negativa se tratará de un proceso de reducción. La intensidad y área de estos picos para una misma especie en la misma concentración depende del medio, la temperatura, la velocidad de barrido y el electrodo de trabajo utilizado (su superficie y material). En un proceso redox totalmente reversible, la señal anódica presentará una intensidad idéntica a su correspondiente señal catódica.

El voltamperograma observado en CV es fruto de la combinación del fenómeno de difusión de la especie activa en el medio electrolítico y de la transferencia de electrones existente entre los electrodos y la/s especie/s redox en el sistema.

Con el apoyo de técnicas espectrométricas y cálculos químico-cuánticos se hace posible identificar y caracterizar el origen de las señales generadas por la CV, generándose información acerca de las diferentes especies redox estables de cada sistema. De este modo, la CV ha sido de gran utilidad en el presente trabajo para obtener información acerca de la cantidad y estabilidad de las especies redox que se observaban, así como para estimar el *gap* electroquímico relacionado con la diferencia energética HOMO/LUMO en base a sus ondas correspondientes, respectivamente, a procesos de oxidación y de reducción.

Estas medidas fueron realizadas en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo, consistente en un minidisco de platino de  $2.8 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup> de superficie; un electrodo de referencia Ag/AgCl, consistente en un hilo de plata inmerso en una disolución de AgCl 0.1M y un contraelectrodo en forma de cable de platino. Se utilizó, como electrolito de fondo, una disolución 0.1M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>). Previamente a la medida, se realizaron purgas con nitrógeno, eliminando la presencia de distintos interferentes como la humedad o el oxígeno atmosférico. Para llevar a cabo los procesos se hizo uso de un

potenciostato C3 epsilon de BASi (Figura 3.12a) junto a un analizador electroquímico BAS 100B (Figura 3.12b)



**Figura 3.12.-** Potenciostato C3 epsilon de BASi (a) y analizador electroquímico BAS 100B (b).

### 3.2.2. Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR

La electroquímica por sí sola permite identificar la existencia de reacciones de transferencia electrónica. Sin embargo, el peso de la caracterización de las especies resultantes de estos procesos recae en las técnicas espectroscópicas, brindando información estructural de especies intermedias generadas. De modo que su combinación podrá ofrecer *in situ* esta información de los procesos electroquímicos.

Para llevarlo a cabo se hace pasar el haz de luz a través de la superficie de un electrodo en funcionamiento, registrándose los cambios en la absorbancia generados por las reacciones electrónicas. Debido a esto el requisito principal es que el electrodo sea ópticamente transparente (OTE, *Optically Transparent Electrode*). En estos estudios se ha utilizado una celda electroquímica ópticamente transparente (OTTLE, *Optically Transparent*

*Thin-Layer Electrochemical cell*), cuyo electrodo de trabajo es una malla de hilos finos de platino de una densidad de 32 hilos/cm. Posee además un hilo de platino que funciona como electrodo auxiliar y un electrodo de pseudo-referencia de Ag/Ag<sup>+</sup>, ambos situados fuera del paso óptico (Figura 3.13).

Esta celda fue utilizada en el potenciostato C3 Epsilon antes mencionado (Figura 3.12a) y los espectros fueron registrados con el espectrofotómetro Cary 5000 (Figura 3.4b).



**Figura 3.13.-** Celda para uso en espectroelectroquímica OTTLE.

### 3.3. MÉTODOS 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 los cálculos químico-cuánticos 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  $\Psi$ , se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo<sup>14-16</sup>.

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

Donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano asociado a la energía del sistema,  $E$  es la energía total del sistema y  $\Psi$  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:

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

Siendo  $\nabla_i^2$  y  $\nabla_A^2$  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<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup>...), siendo necesario el uso de aproximaciones para sistemas con más de un electrón.

Una de las aproximaciones fundamentales de la química cuántica es el desacoplamiento del movimiento electrónico y nuclear, conocida como aproximación de Born-Oppenheimer. Usando esta aproximación, el Hamiltoniano  $\hat{H}$  se considera como suma de un término electrónico y otro nuclear, lo que permite la resolución independiente de las ecuaciones de Schrödinger electrónica y nuclear.

La química cuántica utiliza una gran diversidad de métodos, los cuales difieren en las distintas aproximaciones matemáticas que se utilizan para la resolución de la ecuación de Schrödinger en sistemas polielectrónicos. A continuación se hace una breve descripción de los métodos teóricos utilizando en este trabajo, DFT y métodos multiconfiguracionales.

### 3.3.1. Métodos DFT

Los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)<sup>17-20</sup> han sido los usados mayormente para la caracterización y descripción teórica de los sistemas estudiados en esta Tesis.

La base fundamental de la teoría DFT consiste en considerar la densidad electrónica,  $\rho_0$ , 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 químico cuántica de la metodología DFT fue establecida en 1965 por Hohenberg y Kohn<sup>21</sup> 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 Sham<sup>21</sup> 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  $E_{xc}[\rho]$ .

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

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

En esta expresión las funciones  $\varphi_i$  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 pueden calcularse numéricamente o expresarse en términos de un conjunto de funciones de base, siendo el problema que

presenta la resolución de estas ecuaciones el desconocimiento de la energía de correlación-intercambio  $E_{XC}$ , parámetro que tendrá que tomar un valor aproximado.

La aproximación más simple es la de la densidad local (LDA, *Local Density Approach*), la cual considera la  $E_{XC}$  como una función local, dependiente únicamente de la densidad electrónica en cada punto.

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 (TD-DFT, *Time Dependent Density Functional Theory*),<sup>22,23</sup> 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 TD-DFT para el cálculo de la mayor parte de los espectros electrónicos.

En este trabajo se han utilizado métodos DFT híbridos, siendo el B3LYP el más utilizado<sup>24,25</sup> para la predicción de propiedades electrónicas en sistemas conjugados. Un problema conocido del funcional B3LYP es su tendencia a sobreestimar la deslocalización de las propiedades de las moléculas.<sup>26</sup> En general, las energías de las transiciones verticales obtenidas mediante TD-DFT con este funcional están maximizadas y, por tanto, los máximos de absorción están desplazados al rojo frente a los experimentales, lo que se debe a la propensión del funcional a favorecer soluciones deslocalizadas de la función de onda a causa de un incorrecto

tratamiento de la interacción de Coulomb entre electrones en la partición de intercambio Hartree-Fock (HF).

Para sortear este problema, se han creado varios funcionales de largo alcance que, en lugar de mantener el intercambio HF varían el grado de intercambio con la distancia. Mediante el método de atenuación de Coulomb (CAM, *Coulomb attenuation method*), el funcional CAM-B3LYP es una extensión de estos métodos que añade dos parámetros variables que controlan el efecto de la repulsión electrónica. Por ello, también hemos empleado el funcional CAM-B3LYP en este trabajo, cuyos resultados han sido comparados con los obtenidos a nivel B3LYP.

Se han utilizado también funcionales híbridos de gradiente meta-generalizado (meta-GGA), que dependen igualmente de la energía de intercambio según HF, pero incorporan la densidad electrónica de espín, el gradiente de la densidad ( $\nabla\rho(\vec{r})$ ) y la densidad de energía cinética. Zhao y Truhlar han desarrollado varias familias de funcionales meta-GGA, entre ellas las familias M05 y M06. Las series de funcionales M05 y M06 han sido parametrizadas de forma que la correlación electrónica para distancias de medio rango (5 Å o menos) sea suficiente para describir las interacciones no covalentes dentro de un gran número de complejos<sup>27</sup>. El funcional M05-2X<sup>27,28</sup> está siendo muy utilizado para resolver problemas de interacciones no covalentes. El buen desempeño de este funcional en el tratamiento de las interacciones dispersivas se debe a una mejoría en el funcional de correlación del mismo, sobre todo en el rango de 2-5 Å. El funcional M05-2X se ha reconocido como uno de los mejores que se han desarrollado hasta el momento<sup>28</sup> en la descripción de las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$  *stacking*) y energías de interacción de nucleobases<sup>29</sup>. Es por ello, que se ha utilizado en este trabajo para el estudio de agregados moleculares (especies diméricas).

### 3.3.2. Métodos multiconfiguracionales

Los estados electrónicos con conformaciones lejos de la geometría de equilibrio o los estados electrónicos excitados requieren de varias configuraciones para su correcta descripción, al contrario de los métodos monoconfiguracionales, basados en una única función de referencia HF. Concretamente, en la determinación del carácter birradicaloide de moléculas quinoides, se ha observado que DFT fracasa, debido a la presencia de un estado de doble excitón dominado por la promoción simultánea de dos electrones desde orbitales ocupados hasta los no ocupados (por ejemplo, excitación HOMO,HOMO  $\rightarrow$  LUMO,LUMO)<sup>30</sup>. Para este tipo de estudios se hace uso de métodos multiconfiguracionales, en los que parte de la correlación se incluye en la función de referencia. Es el caso de la función MCSCF que hace uso de la aproximación multiconfiguracional de campo auto-consistente (MCSCF, *Multi-Configurational Self-Consistent Field*).

Uno de los métodos MCSCF más populares hoy día es el método SCF del espacio activo completo (CASSCF, *Complete Active Space SCF*), desarrollado por Roos y colaboradores<sup>31</sup>. En este método, la función de onda se obtiene mediante combinación lineal de todas las configuraciones posibles a las que pueden dar lugar los orbitales y electrones activos consistentes con la simetría espacial y de espín requerida. A nivel CASSCF se refleja la correlación estática o de largo alcance. Para aproximar la correlación de corto alcance, el método de la teoría de perturbaciones de segundo orden en el espacio activo completo (CASPT2, *Complete Active Space Perturbation Theory to Second Order*) ofrece un gran potencial, sobre todo para el tratamiento de los estados excitados<sup>32</sup>.

CASSCF ha conseguido predecir con éxito que los estados excitados electrónicos de menor energía en moléculas quinoides tienen naturaleza de doble excitón<sup>33</sup>. Es por ello que en la presente Tesis Doctoral ha sido de

gran utilidad para resolver con precisión transiciones electrónicas asociadas a la forma birradical.

### **3.3.3. Obtención y tratamiento de datos**

Para la realización y el tratamiento de los cálculos químico cuánticos se hizo uso de ordenadores y programas informáticos. Las estaciones de trabajo utilizadas han sido las siguientes:

- PICASSO: 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 con el programa Gaussian09. Se encuentra situado en el centro de Supercomputación y Bioinformática (SCBI) de la Universidad de Málaga.
- QUIFI7: Clúster que consta de 16 nodos i7 2600k, con 8 núcleos y 16 GB de memoria RAM DDR a 1333 MHz. Tiene un disco duro de 500GB SATAII para el sistema y dos de 2TB SATAII para el scratch. Este clúster se ha adquirido con fondos propios del Grupo de Investigación y se encuentra integrado en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga.

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

- Gaussian09:<sup>34</sup> Paquete de programas implementados 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.

- GaussView 5.0.8: Interfaz gráfica avanzada diseñada para preparar los archivos de entrada de Gaussian09, permitiendo a su vez examinar gráficamente los resultados del programa. El paquete comercial está diseñado por Semichem para Gaussian09.
- Molden:<sup>35</sup> es un programa que permita 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.
- Gausssum 0.8<sup>36</sup>: es un programa que permite la representación de los espectros IR y Raman teóricos a partir de los resultados de los cálculos de frecuencias.
- Molekel 4.3:<sup>37</sup> es un paquete gráfico para la visualización de los resultados de estructura atómica y molecular.
- ChemDraw Ultra 12.0: Programa que permite generar estructuras químicas en 2D y en 3D.

### 3.4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Herrmann, R.; Onkelinx, C. *Pure & Appl. Chem.* **1986**, 58, 6.
- (2) Condon, E. *Physical Review* **1926**, 28, 1182.
- (3) Franck, J.; Dymond, E. G. *Transactions of the Faraday Society* **1926**, 21, 536.
- (4) IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*; McNaught, A. D.; Wilkinson, A., Eds. Oxford, 1997.
- (5) Perrin, F. *Annals of Physics* **1929**, 12.
- (6) Jablonski, A. *Nature* **1933**, 131.
- (7) Carmichael, I.; Hug, G. L. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1986**, 15, 1.
- (8) *Modern Raman Spectroscopy. A Practical Approach.*; Smith, E.; Dent, G., Eds. Chichester, 2005.
- (9) *Physical Chemistry, 9th ed.*; Atkins, P.; de Paula, J., Eds. Oxford, 2010.
- (10) *Modern spectroscopy, 4th ed.*; Hollas, J. M., Ed. Reading, 2004.
- (11) *Modern Raman Spectroscopy - A practical Approach*; Smith, E.; Dent, G., Eds. Hoboken NJ, 2005.
- (12) *Infrared and Raman Spectroscopy. A Practical Approach.*; Schrader, A., Ed. Weinheim, 1995.
- (13) Hoijtink, G. J. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1955**, 74, 1525.
- (14) *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*; Cramer, C. J., Ed. Chichester, 2006.
- (15) *Introduction to Computational Chemistry*; Jensen, J., Ed. Chichester, 1999.
- (16) *Química Cuántica*; Levine, I. N., Ed., 2001.
- (17) *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Parr, R. G.; Yang, W., Eds. Oxford, 1989.
- (18) *Chemist's guide to Density Functional Theory*; Koch, W.; Holthausen, M. C., Eds. Weinheim, 2004.
- (19) José, M. S.; Emilio, A.; Julian, D. G.; Alberto, G.; Javier, J.; Pablo, O.; Daniel, S.-P. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, 14, 2745.
- (20) Anglada, E.; M. Soler, J.; Junquera, J.; Artacho, E. *Physical Review B* **2002**, 66, 205101.
- (21) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, 136, B864.
- (22) Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *Chemical Reviews* **2005**, 105, 4009.

- (23) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chemical Physics Letters* **1996**, 256, 454.
- (24) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648.
- (25) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, 37, 785.
- (26) Pandey, L.; Risko, C.; Norton, J. E.; Brédas, J.-L. *Macromolecules* **2012**, 45, 6405.
- (27) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2006**, 2, 364.
- (28) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 123, 161103.
- (29) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2006**, 3, 289.
- (30) Kolc, J.; Downing, J. W.; Manzara, A. P.; Michl, J. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 930.
- (31) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Si $\equiv$ gbahn, P. E. M. *Chemical Physics* **1980**, 48, 157.
- (32) *Recent Advances in Multireference Theory*; Merchán, M.; Serrano-Andrés, L.; Fülßen, M. P.; Roos, B. O., Eds., 1999; Vol. 4.
- (33) Di Motta, S.; Negri, F.; Fazzi, D.; Castiglioni, C.; Canesi, E. V. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 1, 3334.
- (34) Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. ; Gaussian Inc.: Wallingford (CT), 2009.
- (35) Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *J Comput Aided Mol Des* **2000**, 14, 123.
- (36) O'Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M. *Journal of Computational Chemistry* **2008**, 29, 839.
- (37) <http://molekel.cscs.ch/wiki/pmwiki.php>.

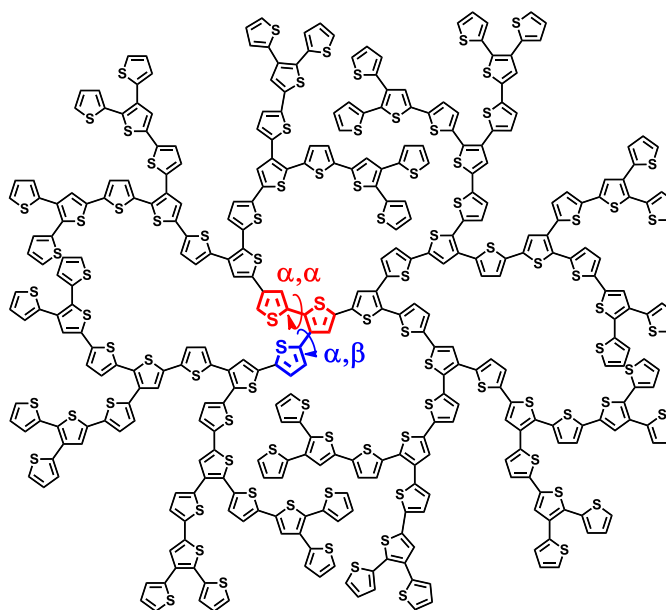
# *Oligotiofenos Ramificados*

---



## 4. OLIGOTIOFENOS RAMIFICADOS

Los oligo- y politiofenos ramificados se presentan hoy en día como un grupo de sistemas conjugados muy prometedores<sup>1-5</sup> respecto a sus homólogos monodimensionales (1D), debido a: i) su mayor solubilidad y ii) las propiedades optoelectrónicas isotrópicas que presentan<sup>6</sup>. En estos sistemas existen dos tipos de efectos electrónicos:  $\alpha,\alpha$ -conjugación y  $\alpha,\beta$ -conjugación, como se muestra en el Esquema 4.1.



**Esquema 4.1.-** Esquema de un dendrímero de 90 anillos de tiofeno, destacando la conexión central  $\alpha,\alpha$  y  $\alpha,\beta$ -conjugada.

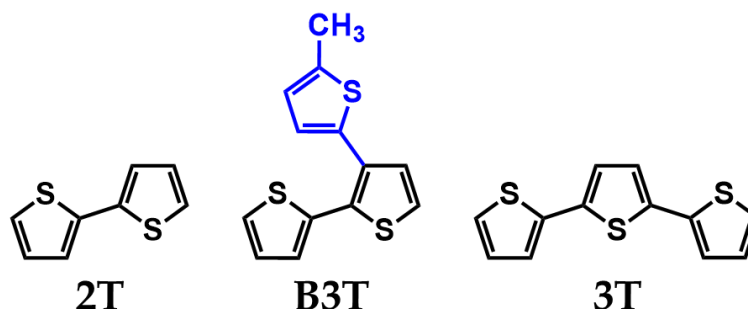
Es bien conocido que las conexiones  $\alpha,\beta$  no favorecen la conjugación entre anillos de tiofenos del mismo modo que sí lo hacen las conexiones  $\alpha,\alpha$ . Sin embargo, son esenciales para promover la flexibilidad conformacional, requisito fundamental para aumentar el número de interacciones  $\pi$ -electrónicas intermoleculares y el área de contacto de su superficie. No obstante, poco se ha descrito en la literatura acerca del impacto que las

estructuras ramificadas (conjugación  $\alpha,\beta$ ) ejercen sobre las propiedades electrónicas y fotofísicas de oligotiofenos, en comparación con la conexión  $\alpha,\alpha$ -conjugada.

Por ello, proponemos estudiar en este capítulo una serie de oligotiofenos ramificados que sirven de modelo de oligotiofenos dendriméricos de mayor peso molecular (DOTs). Estos sistemas nos van a permitir establecer relaciones estructura/propiedad derivadas de la inserción de tiofenos en conexión  $\alpha,\beta$ , que a su vez pueden servir de guía para entender el comportamiento de sistemas ramificados de mayor tamaño. En primer lugar, estudiaremos la molécula ramificada más sencilla posible basada en tres anillos de tiofenos, como modelo estructural más simple de DOTs, centrándonos en la influencia que ejerce la flexibilidad conformacional sobre la estructura molecular y electrónica del estado fundamental ( $S_0$ ). En segundo lugar, analizaremos oligotiofenos ramificados de mayor tamaño, con cuatro y seis anillos  $\alpha$ -conjugados, realizando especial hincapié en la interrelación de la conjugación  $\alpha,\alpha$  y  $\alpha,\beta$  sobre las propiedades electrónicas y estructurales del estado fundamental  $S_0$  y estados excitados singlete  $S_1$  y triplete  $T_1$ , así como en las especies cargadas. Las propiedades de los sistemas ramificados a estudio serán comparadas con la de sus homólogos lineales, lo que nos permitirá establecer relaciones directas sobre la influencia ejercida por la inserción de anillos  $\alpha,\beta$ -conjugados. La metodología propuesta para dicho estudio consiste en una combinación de técnicas experimentales y teóricas, entre las que se incluyen espectroscopías electrónicas de absorción y emisión, espectroscopía de absorción triplete-triplete, espectroscopía Raman e infrarroja (IR), electroquímica, espectroscopía de resonancia magnética nuclear del hidrógeno ( $^1\text{H}$  NMR), junto con cálculos DFT y una combinación de cálculos mecano-cuánticos (QM, *quantum-mechanics*) y dinámica molecular (MD, *molecular dynamics*).

#### 4.1. B3T COMO UNIDAD ESTRUCTURAL MÁS PEQUEÑA DE DENDRÍMEROS OLIGOTIOFÉNICOS

En el presente estudio se investigan las propiedades electrónicas y conformacionales del 5''-metil-2,2';3',2''-tertiofeno (**B3T**, ver Esquema 4.2), considerándolo como unidad estructural básica en la construcción de materiales dendriméricos DOTs. De este modo, representa una oportunidad única para investigar el efecto que sobre la conjugación  $\alpha,\alpha$  ejerce la inserción de un tiofeno  $\alpha,\beta$ -conjugado. El estudio se realiza de forma comparativa, respecto a sus análogos lineales,  $\alpha,\alpha$  bi- y tertiofeno (**2T** y **3T**, respectivamente, en Esquema 4.2).

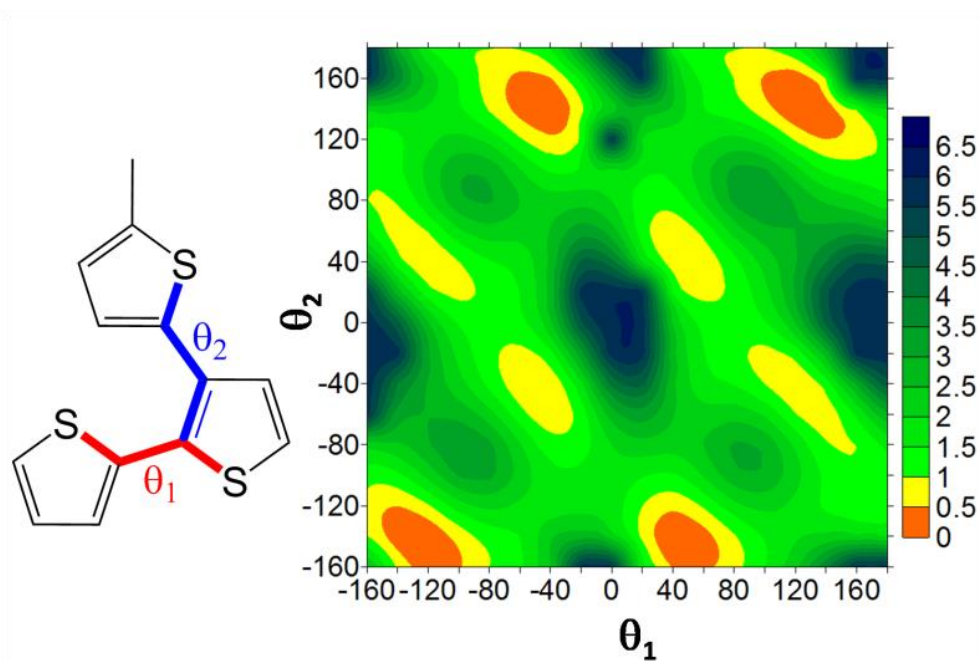


**Esquema 4.2.-** Estructuras químicas y abreviaturas de los compuestos utilizados en el estudio.

Concretamente, realizaremos especial hincapié en el impacto de la flexibilidad estructural adquirida por **B3T** tras la inserción de un anillo  $\alpha,\beta$ -conjugado, principal propiedad promotora de su disposición tridimensional, sobre las propiedades electrónicas y estructurales de su estado electrónico fundamental ( $S_0$ ).

#### 4.1.1. Análisis conformacional DFT

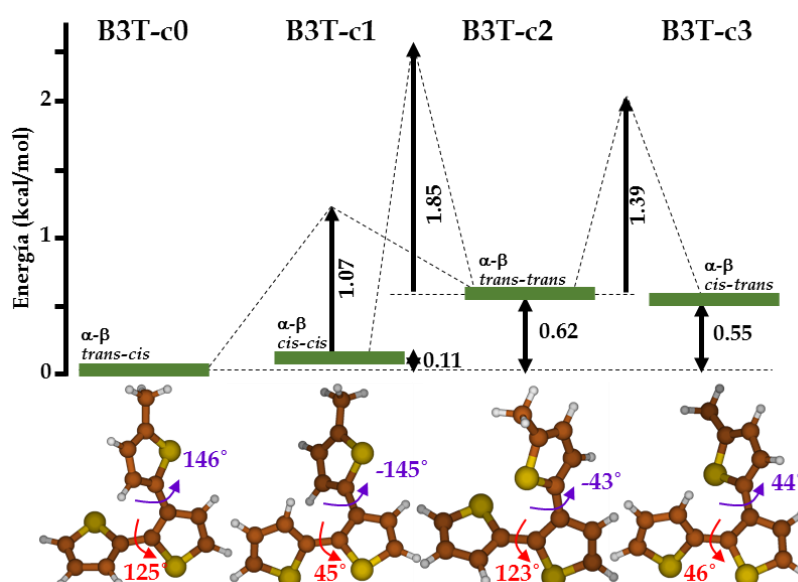
La Figura 4.1 muestra la superficie de energía potencial de **B3T** calculada a nivel DFT en función de los ángulos diedros interanulares ( $E = E(\theta_1, \theta_2)$ ). Se deduce la existencia de 4 conformeros de mínima energía fácilmente interconvertibles entre sí, con barreras energéticas que no exceden en ningún punto de  $4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Figura 4.1.-** Superficie de energía potencial en función del valor de los ángulos diedros  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , calculada a nivel B3LYP/6-31G\*\*. Las líneas de contorno suponen incrementos de  $0.5 \text{ kcal/mol}$ .

Como se muestra en la Figura 4.2, los cuatro conformeros de **B3T** presentan una considerable distorsión de la planaridad, con ángulos diedros  $\theta_1$  y  $\theta_2$  en torno a  $45^\circ$ . Al comparar estos valores con el mínimo energético del bitiofeno **2T** ( $\theta_1 = 21.2^\circ$ ), se aprecia que la inserción del metiltiofeno en posición  $\alpha,\beta$  conlleva una distorsión apreciable de la estructura. Cada uno de los cuatro conformeros de **B3T** presenta una disposición *cis* o *trans* característica entre los dobles enlaces conjugados de anillos adyacentes. El

mínimo global, denominado **B3T-c0**, presenta una conformación *trans* en el bitiofeno  $\alpha$ -conectado y *cis* del anillo unido por conexión  $\alpha$ - $\beta$  (conformación *trans-cis*). Considerando esta terminología, a mayores valores energéticos se encuentran los conformeros: **B3T-c1** (*cis-cis*) **B3T-c2** (*trans-trans*) y **B3T-c3** (*cis-trans*).



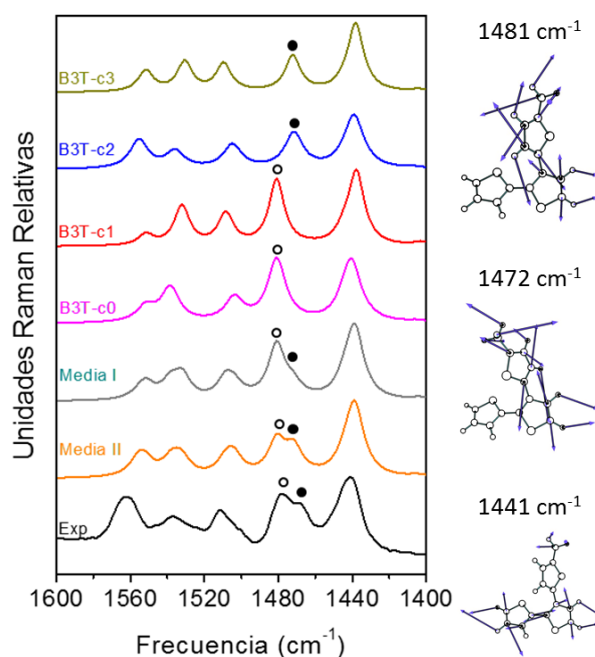
**Figura 4.2.-** Representación de las 4 conformaciones de mínima energía obtenidas a nivel B3LYP/6-31G\*\*, junto a los valores de sus ángulos diedros interanulares y de las barreras energéticas de interconversión.

La diferencia energética entre los cuatro mínimos conformacionales optimizados es siempre menor a  $0.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cabe destacar que la conformación correspondiente a “todo-*trans*” (**B3T-c2**) permite un aumento mayor de la  $\pi$ -conjugación molecular siendo, sin embargo, la más energética de las cuatro conformaciones, con un valor energético de  $0.62 \text{ kcal/mol}$  por encima de **B3T-c0**. Estas relaciones se esquematizan en la Figura 4.2.

En resumen, este análisis conformacional evidencia la alta flexibilidad conformacional provocada tras la inserción del anillo de metiltiofeno en **B3T**, lo cual viene avalado por: (i) la pequeña diferencia energética entre los cuatro conformeros de mínima de energía obtenidos, (ii) la considerable distorsión respecto a la planaridad de los ángulos interanulares y (iii) las pequeñas barreras energéticas de interconversión entre los diferentes conformeros.

#### **4.1.2. Análisis conformacional por espectroscopía Raman**

La Figura 4.3 muestra el espectro Raman experimental del **B3T**, así como los espectros teóricos de los cuatro conformeros de mínima energía del **B3T (c0-c3)**, que reproducen con precisión las cinco bandas Raman más intensas del espectro experimental a excepción de uno de los componentes de la banda doble con máximos situados a 1478 y 1469  $\text{cm}^{-1}$ , marcados en la Figura 4.3. Los espectros teóricos predicen sólo una de las componentes de esta doble banda: la de mayor frecuencia en el caso de **B3T-c0** y **B3T-c1** y la de menor frecuencia para **B3T-c2** y **B3T-c3**. Estas bandas están asociadas a vibraciones de tensión  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  localizadas en el anillo  $\alpha$ - $\beta$  enlazado y resulta ser muy dependiente de la conformación *cis/trans* que dicho anillo adopta.



**Figura 4.3.-** Arriba: espectros Raman teóricos de los cuatro conformeros del B3T (c0-c3). Abajo: espectro Raman experimental del B3T usando una línea excitatriz de 532 nm. Media I: espectro Raman teórico promedio de los cuatro conformeros considerando una presencia relativa de cada uno de ellos según la estadística de Maxwell-Boltzmann (39% B3T-c0, 32% B3T-c1, 14% B3T-c2 y 15% B3T-c3). Media II: espectro Raman teórico promedio de los cuatro conformeros considerando una presencia relativa de B3T-c2 del 50%, y manteniendo para cada uno del resto la estadística de Maxwell-Boltzmann (22% B3T-c0, 19% B3T-c1 y 9% B3T-c3). Se muestran a su vez los autovectores correspondientes a las frecuencias Raman más relevantes, tomando para ello B3T-c0 a modo de ejemplo.

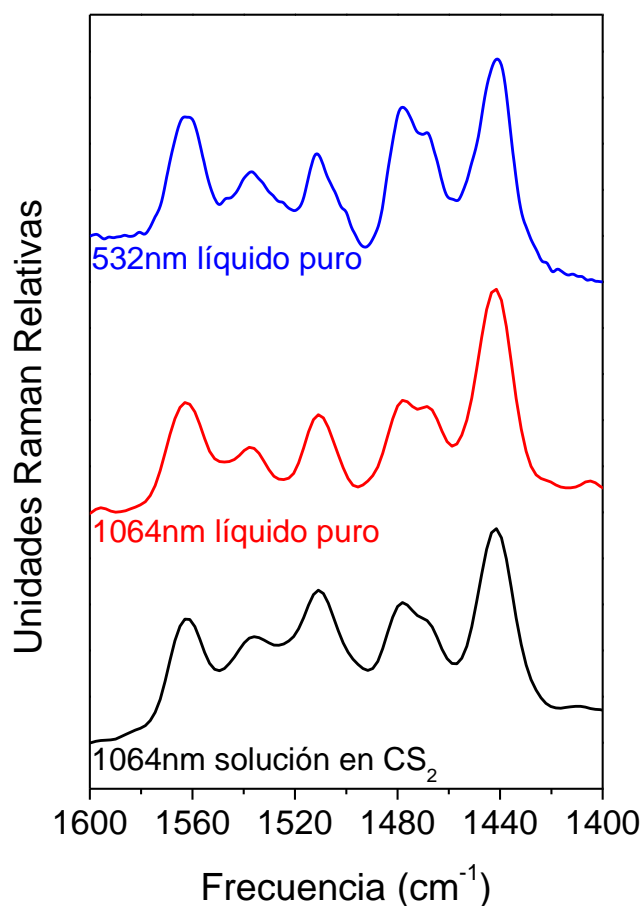
Además, también hemos calculado el espectro Raman promedio obtenido mediante la suma ponderada de los espectros teóricos de cada conformero en función de su presencia calculada por la ecuación de Maxwell-Boltzmann (ecuación 1) (espectro Media I en Figura 4.3).

$$P_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/\kappa_B T}}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/\kappa_B T}} \quad (1)$$

Donde  $P_i$  es el porcentaje de la conformación  $i$ ,  $\varepsilon_i$  es la energía total de la conformación  $i$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura en Kelvin (300K).

El espectro promedio Media I deduce el patrón de 6 bandas que se observa en el espectro experimental, aunque la señal correspondiente a  $1469\text{ cm}^{-1}$  aparece sólo como un hombro débil. Sin embargo, cuando se considera un exceso del conformero **B3T-c2** en la población de conformeros (espectro Media II en Figura 4.3), se consigue una mayor similitud en las intensidades relativas de esta doble banda en comparación con el espectro experimental. Esto puede deberse a la baja barrera energética que permite el acceso al conformero **B3T-c2**, como consecuencia de la enorme flexibilidad que presenta **B3T**. Además, se puede asignar al **B3T-c2** una situación de conjugación favorable al ser todo *trans*, ante la cual el espectro Raman es especialmente sensible.

De manera similar, hemos comprobado que se observan cambios de intensidad de esta doble banda al variar las condiciones de medida, reflejándose algunos ejemplos en la Figura 4.4. En relación con el líquido puro registrado con un láser de excitación de  $1064\text{ nm}$ , al utilizar una línea de excitación más energética ( $532\text{ nm}$ ) o al registrar el espectro Raman del **B3T** en disolución (usando  $\text{CS}_2$  como disolvente) la intensidad del componente a  $1478\text{ cm}^{-1}$  aumenta, lo que evidencia una menor presencia del conformero **B3T-c2**. Este comportamiento puede deberse a una alteración de las poblaciones relativas de los conformeros en equilibrio térmico, al producirse un calentamiento local en la muestra que provoca cambios más notables en el conformero más flexible, **B3T-c2**. En disolución se eliminan las interacciones intermoleculares de tipo  $\pi$ - $\pi$ , lo que desfavorece de nuevo en mayor medida al conformero **B3T-c2**.

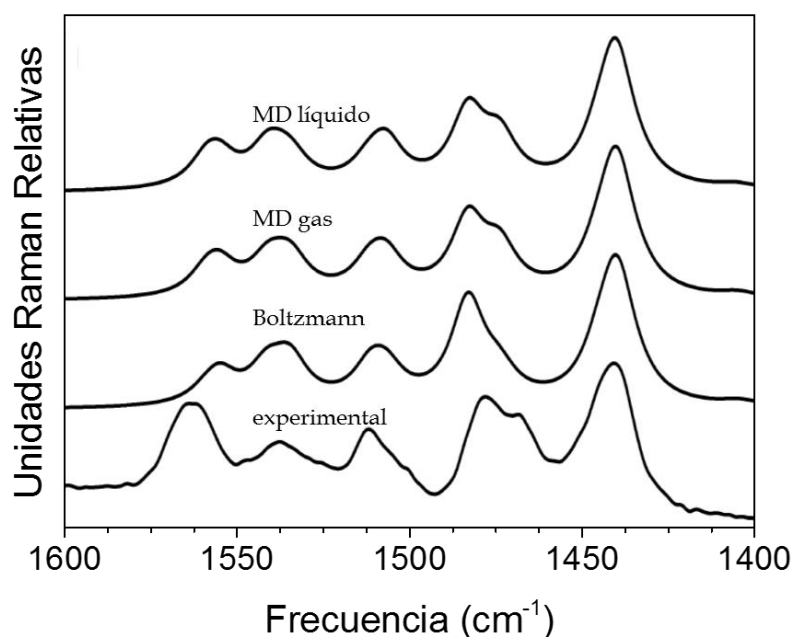


**Figura 4.4.-** Espectros Raman del B3T obtenidos con diferentes condiciones experimentales. Abajo: B3T en disolución de CS<sub>2</sub> usando una longitud de onda de excitación de 1064 nm. Centro: B3T como líquido puro con un láser de excitación de 1064 nm. Arriba: B3T como líquido puro con un laser de excitación de 532 nm.

Aunque la analogía obtenida entre el espectro Raman experimental y teórico de **B3T** es buena, no podemos obviar que se ha basado en una estimación realizada *ad hoc*, donde el espectro teórico Media II se ha calculado considerando una población del 50% para el conformero **B3T-c2**, atendiendo a la observación de los espectros experimentales. Por este motivo, en colaboración con el Prof. Patrick Norman de la Universidad de Linköping en Suecia, hemos implementado un nuevo método para obtener el espectro Raman que combina cálculos mecano-cuánticos con dinámica

molecular. Nuestra metodología se basa en el cálculo individual de los espectros de cada conformero usando Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT, *Time-Dependent Density Functional Theory*), los cuales son ponderados a partir de las estadísticas extraídas de trayectorias clásicas calculadas mediante Dinámica Molecular (MD). A pesar de que en sistemas de gran tamaño la carga computacional para elaborar una distribución estadística de conformeros sería enorme (existiendo potencialmente  $2^{N-2} + 2^{\frac{N-1}{2}}$  conformeros en una estructura simétrica, siendo N el número de anillos de tiofeno), el coste computacional de nuestro método combinado QM/MD es viable, ya que pondera la presencia de los conformeros antes de elaborar los costosos cálculos TDDFT de cada uno de sus espectros.

Debido a que la distribución de Boltzmann se basa únicamente en la energía de cada uno de los conformeros en su punto de mínima energía, falla al no estimar la población conformacional en áreas circundantes a ese punto. Esto se hace más representativo en el sistema **B3T**, en el que los mínimos energéticos entre las diferentes orientaciones conformacionales están casi degenerados. En la Figura 4.5 se representa el espectro Raman teórico del **B3T** ponderando la población conformacional a nivel MD, tanto en fase líquida (**B3T-c0**: 33%, **B3T-c1**: 14%, **B3T-c2**: 38%, **B3T-c3**: 15%) como en fase gas (**B3T-c0**: 29%, **B3T-c1**: 19%, **B3T-c2**: 32%, **B3T-c3**: 20%), junto al estimado mediante la distribución de Boltzmann. Como podemos comprobar, el perfil de intensidad obtenido experimentalmente para la doble banda de tensión  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  en torno a 1478/1469  $\text{cm}^{-1}$  queda mejor descrito por el espectro Raman calculado a nivel QM/MD.



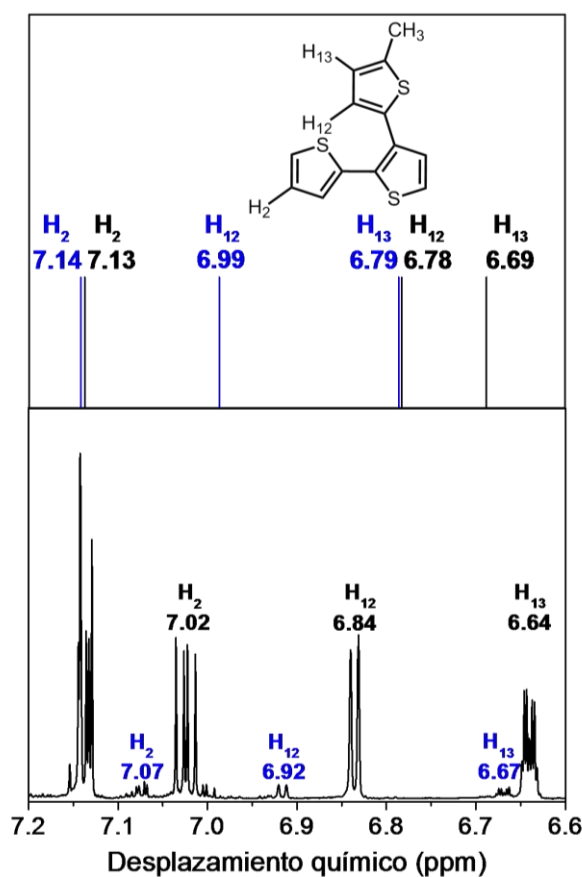
**Figura 4.5.-** Espectros Raman calculados a nivel B3LYP/6-31G\*\* promediados según la población conformacional obtenida a nivel MD en fase líquida (MD líquido), a nivel MD en fase gas (MD gas) y, mediante la ecuación (1) de Maxwell-Boltzmann, junto al espectro experimental adquirido con una línea excitatriz de 532 nm.

#### 4.1.3. Análisis conformacional por espectroscopía $^1\text{H}$ NMR e IR

La riqueza conformacional de **B3T** es ahora estudiada mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$  NMR) y espectroscopía IR a temperatura variable.

La Figura 4.6 muestra, de manera comparativa, el espectro  $^1\text{H}$  NMR experimental junto con los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  calculados mediante DFT a nivel B3LYP/6-311+G\*\*. La aparición en el espectro experimental de señales de baja intensidad junto a las principales más intensas, confirma la existencia de otros conformeros en la muestra además de aquél que se encuentra de forma más abundante. Concretamente, nos

hemos centrado en al región correspondiente a los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  de los átomos  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_{12}$  y  $\text{H}_{13}$  (mostrados en la Figura 4.6), ya que van a ser los más afectados por los cambios conformacionales (por ejemplo, por los cambios en la disposición *cis-trans* de los anillos  $\alpha,\alpha$  o  $\alpha,\beta$ -conjugados).



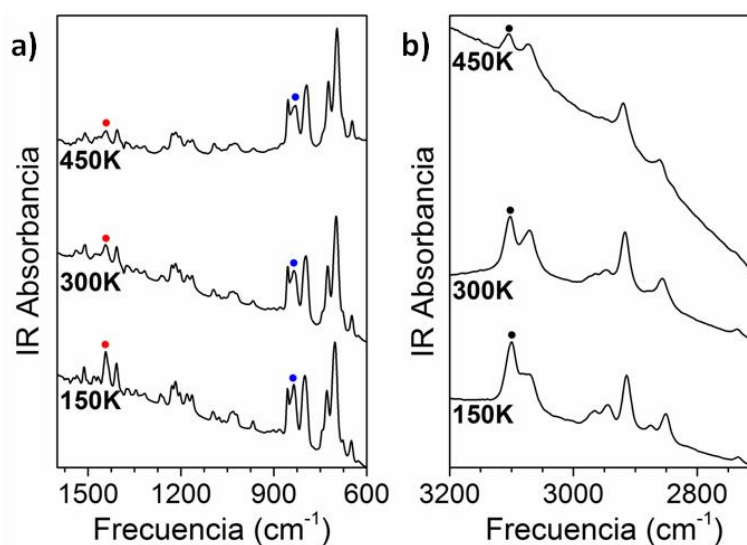
**Figura 4.6.-** Espectro experimental  $^1\text{H}$ NMR del B3T a temperatura ambiente en tricloro metano deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) en comparación con los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  correspondientes a los conformeros B3T-c0 (negro) y B3T-c2 (azul), calculados a nivel B3LYP/6-311+G\*\*.

Dado que una mayor  $\pi$ -conjugación se traduce en un desplazamiento químico hacia campos más altos, decidimos comparar los desplazamientos químicos calculados para los protones del tiofeno en posición  $\beta$  del rotámero

**B3T-c2** respecto del principal (**B3T-c0**), ver Figura 4.6. La buena analogía obtenida entre los valores experimentales y teóricos confirman que los multipletes de menor intensidad observados experimentalmente corresponden a pequeñas fracciones del conformero *trans-trans* presentes en la muestra.

Además, también se registraron experimentos con la técnica NOESY y COSY que confirman la ausencia de acoplamientos a través del espacio entre pares de hidrógenos con una distancia inter-nuclear menor a 5 Å. Este hecho evidencia que el componente mayoritario de **B3T** es el conformero **B3T-c0**, puesto que es el que mayor distancia entre átomos de hidrógeno presenta (~ 4 Å).

El aumento o disminución de la temperatura del sistema puede provocar cambios conformacionales en la muestra, los cuales pueden detectarse mediante espectroscopía infrarroja (IR). La Figura 4.7 muestra el espectro IR a temperatura variable del compuesto **B3T**.



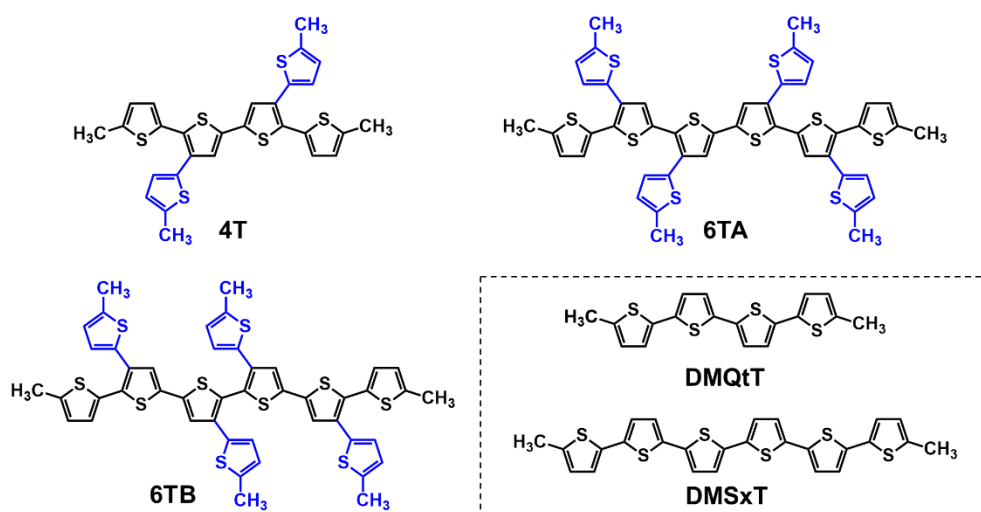
**Figura 4.7.-** Espectros experimentales IR del B3T a diferentes temperaturas. a) región 1600-600  $\text{cm}^{-1}$ ; b) región 3200-2700  $\text{cm}^{-1}$ .

No se observa que las señales se ensanchen o perfilen con la variación de temperatura, lo cual va acorde con la naturaleza amorfa del sistema ramificado. Sin embargo, cabe destacar ciertos cambios espectrales al bajar la temperatura:

- La banda registrada a  $1444\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a vibraciones de tensión C=C, se intensifica.
- El modo de flexión C-H fuera del plano del anillo  $\alpha,\alpha$ -conjugado sin sustituir registrado a  $835\text{ cm}^{-1}$  aumenta su intensidad.
- El modo de tensión C-H de las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$  del anillo  $\alpha,\alpha$ -conjugado sin sustituir, registrado a  $3070\text{ cm}^{-1}$ , aumenta su intensidad.

Todos estos cambios espectrales se atribuyen a una redistribución de las conformaciones moleculares de **B3T** debida al incremento de interacciones intermoleculares al bajar la temperatura.

## 4.2. ESTUDIO DE OLIGOTIOFENOS RAMIFICADOS DE MAYOR TAMAÑO: 4T Y 6T



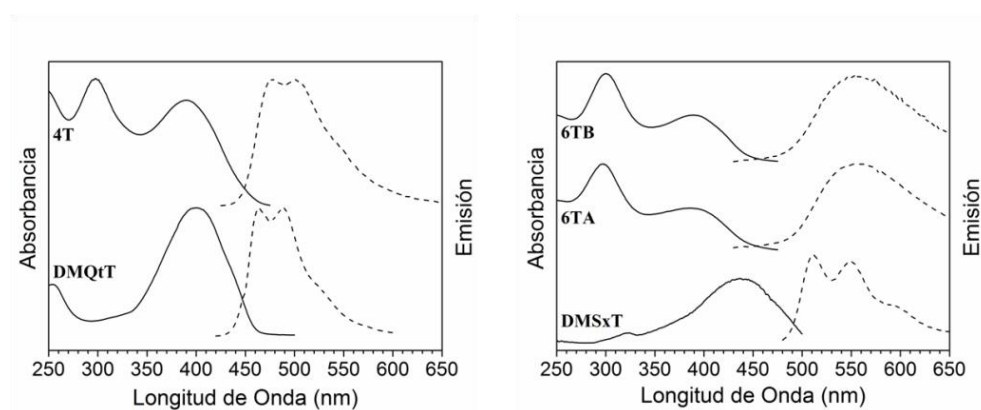
**Esquema 4.3.-** Estructuras químicas y abreviaturas de los compuestos utilizados en el estudio.

En el primer bloque se ha llevado a cabo un estudio sobre la flexibilidad conformacional inherente a la ramificación en oligotiofenos a partir de la unidad estructural más sencilla posible (**B3T**), centrándonos en exclusividad al estudio del estado fundamental  $S_0$ . En el presente bloque, estudiamos oligotiofenos ramificados de mayor tamaño basados en cuatro (**4T**) o seis anillos de tiofenos (**6TA** y **6TB**) sobre el que se insertan anillos de 5-metil-tiofeno en posición  $\beta$ , ver Esquema 4.3. Las propiedades de estos sistemas ramificados son comparadas con la de sus homólogos lineales  $\alpha,\alpha$ -dimetilquatertiofeno (**DMQT**) y  $\alpha,\alpha$ -dimetilsexitiofeno (**DMSxT**). En este estudio, investigamos las propiedades que presenta el estado fundamental  $S_0$ , los estados excitados singlete  $S_1$  y triplete  $T_1$ , y las especies cargadas. Por tanto, se trata de una extensión del estudio anterior centrado en **B3T** donde estudiamos exclusivamente el estado  $S_0$ , para incluir en este caso, los estados excitados y especies cargadas, ambos mecanismos de vital importancia para

poder entender el comportamiento de DOTs en células solares fotovoltaicas.

#### 4.2.1. Caracterización del estado fundamental $S_0$ y excitados singlete $S_1$ por espectroscopía electrónica de absorción y de emisión

En la Figura 4.8 se muestran los espectros electrónicos de absorción y emisión de los compuestos a estudio. Se observa cómo los oligotiofenos ramificados generan espectros con bandas anchas y deslocalizadas, claro indicativo de la distribución de conformeros a temperatura ambiente. El máximo de absorción a menor energía se sitúa en 390 nm, es decir, ligeramente desplazado al azul respecto a sus homólogos sin ramificar. Además, se observan pocas variaciones en longitud de onda al aumentar el tamaño molecular, por ejemplo, al pasar de **4T** a **6TA** el máximo de absorción se desplaza de 390 nm a 386 nm. Según cálculos TD-DFT, esta banda se describe a través de una transición monoeléctronica HOMO-LUMO.



**Figura 4.8.-** Espectros de absorción y emisión de **4T**, **6TA**, **6TB**, **DMSxT** y **DMQiT** diluidos ( $\sim 10^{-4}$  M) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Los cálculos DFT muestran que, al insertar ramificaciones, el mapa de orbitales moleculares sufre un aumento del *gap* HOMO/LUMO, lo cual está en consonancia con el desplazamiento hipsocrómico reflejado en los

espectros de absorción. Este hecho viene asociado a la mayor distorsión del esqueleto conjugado tras la inserción de anillos de tiofenos  $\alpha,\beta$ -conjugados, lo que desfavorece el solapamiento orbital y, por tanto, la conjugación molecular. Es decir, aunque cabría esperar que existiera un incremento en la conjugación  $\pi$ -electrónica al incorporar anillos de tiofeno laterales a la cadena principal, al aumentar el número total de dobles enlaces conjugados en el sistema se observa sólo un pequeño impacto en la  $\pi$ -conjugación de la cadena debido al efecto originado por la distorsión conformacional antes mencionada.

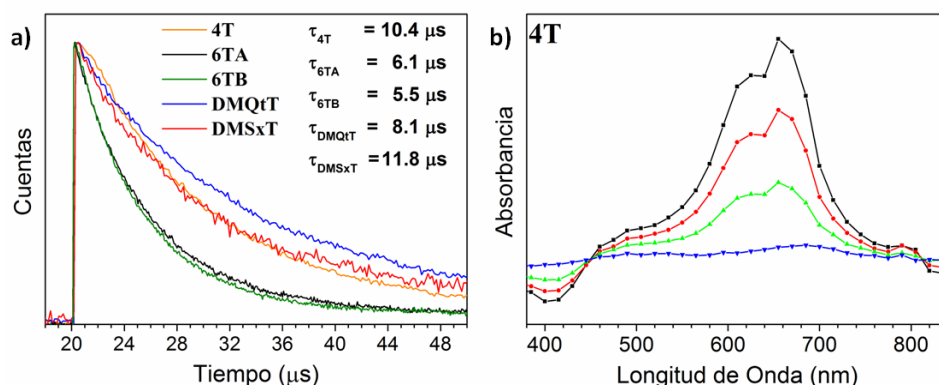
Observando el espectro de emisión, la ramificación implica un desplazamiento al rojo y pérdida de estructura vibrónica respecto al homólogo lineal (ver Figura 4.8). Esto se traduce en un aumento del desplazamiento de Stokes, justificado en base a dos consideraciones:

- La flexibilidad molecular da lugar a un estado excitado con una alta relajación conformacional, hecho inexistente en los esqueletos  $\alpha$ - $\alpha$  conjugados debido a su carácter quinoide. Los oligómeros ramificados presentan un esqueleto igualmente rígido en estado excitado, pero sigue existiendo un carácter flexible a causa de los tiofenos  $\alpha$ - $\beta$  sustituidos. Este aspecto se refleja en el ensanchamiento de su banda de emisión.
- Los perfiles de absorción y emisión se muestran anchos debido a la existencia de un gran número de conformeros susceptibles a la excitación en el estado fundamental. Esto a su vez provoca un aumento significativo del desplazamiento de Stokes.

### 4.2.2. Caracterización de estados excitados triplete por espectroscopía de absorción triplete-triplete

Los estados excitados triplete son clave para aplicaciones fotovoltaicas, ya que pueden favorecer la conversión fotovoltaica de luz a carga debido a la larga distancia de difusión de excitones que minimiza los procesos de recombinación que afectan a los estados excitados singlete. Se analizaron, por tanto, los espectros de absorción triplete-triplete de los sistemas a estudio en combinación con cálculos DFT de estados excitados triplete.

La figura 4.9a muestra las curvas cinéticas de todos los sistemas tras el pulso láser a 355 nm. Todas ellas presentan una cinética de primer orden, asociada con la desaparición del estado fundamental singlete  $S_0$  y la formación de una única especie de transición (conocido como *photobleaching*). La interconversión entre ambas especies queda reflejada con la aparición de puntos isobésticos perfectamente definidos en los espectros de absorción triplete-triplete en función del tiempo (ver Figura 4.9b).



**Figura 4.9.-** a) Curvas cinéticas de los oligotiofenos estudiados en un rango menor de  $50\mu\text{s}$  tras la excitación con un láser de 355 nm; b) espectro de absorción de transición triplete-triplete del 4T en THF en función del tiempo tras el pulso láser.

Se observan tiempos medios de vida del estado triplete en torno a 10  $\mu$ s (ver Figura 4.9a), lo cual sugiere la formación de especies tripletes de larga vida a partir de los estados excitados  $S_1$  a través del cruce intersistémico ( $S_1 \rightarrow T_n$ ), asistido por el acoplamiento espín-órbita de los átomos de azufre.

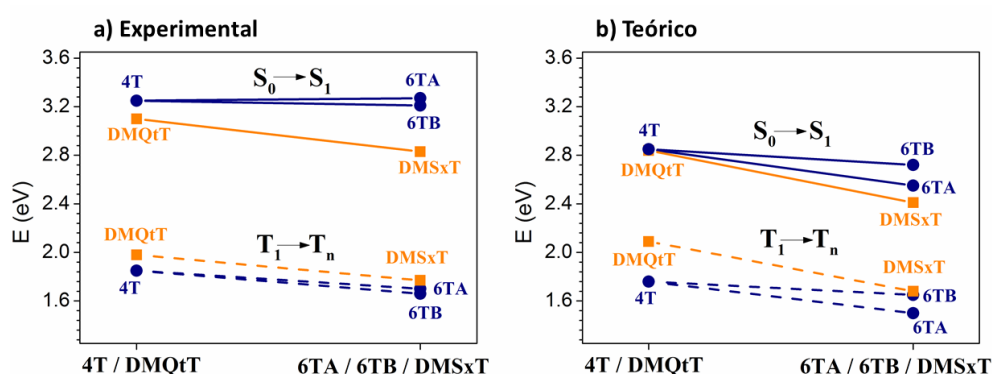
Puede apreciarse que el crecimiento de la cadena lineal  $\alpha$ - $\alpha$  contribuye a la estabilización del estado triplete, aumentando su tiempo de vida al pasar de **DMQ $\dagger$ T** a **DMS $\times$ T**. Una mayor extensión de la cadena  $\alpha$ - $\alpha$  conjugada resulta también un desplazamiento al rojo del máximo de absorción triplete-triplete, atribuido al aumento de la deslocalización electrónica en el sistema. Por otro lado, la inclusión de tiofenos  $\alpha,\beta$ -conjugados disminuye el tiempo de vida, lo cual puede estar asociado al impacto positivo que las distorsiones de los anillos  $\alpha,\beta$ -conjugados ejercen sobre el cruce intersistémico inverso  $T_1 \rightarrow S_0$ , el cual no es radiativo.

Mediante cálculos TD-DFT, a nivel UB3LYP/6-31G\*\*, se identificaron las transiciones descritas experimentalmente entre estados triplete ( $T_1 \rightarrow T_n$ ), así como los orbitales frontera implicados. Todas ellas son promociones bi-electrónicas entre los orbitales HOMO-SOMO y SOMO-LUMO.

Tanto la longitud de onda máxima de absorción como el tiempo de vida del estado triplete del **4T** presentan valores intermedios entre **DMQ $\dagger$ T** y **DMS $\times$ T**. Se deduce, por tanto que: (i) La presencia de electrones tipo  $\pi$ , periféricos al esqueleto  $\alpha$ - $\alpha$  conjugado, favorece la deslocalización en estados excitados triplete. (ii) Ante el mismo número de anillos, la conjugación se encuentra favorecida en configuraciones  $\alpha$ - $\alpha$  lineales.

En la Figura 4.10 se refleja la comparativa de las energías de transición en los espectros de absorción de los estados singlete ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) y triplete ( $T_1 \rightarrow T_n$ ). Se considera el cambio energético que experimentan los sistemas al aumentar el tamaño de su esqueleto conjugado. En los oligómeros lineales, al pasar de **DMQ $\dagger$ T** a **DMS $\times$ T**, la diferencia energética

es similar al comparar estados singlete y triplete, aunque ligeramente inferior en el estado triplete debido al mayor confinamiento de los electrones en su estructura.



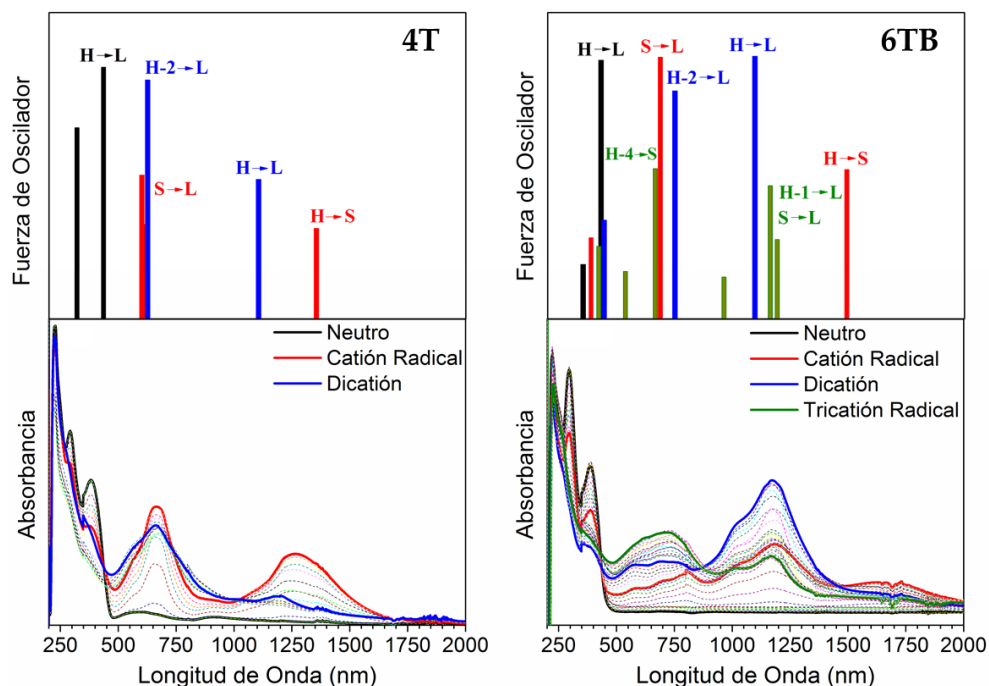
**Figura 4.10.-** Energías de transición desde el estado fundamental  $S_0$  a estados excitados singlete ( $S_1$ ) y triplete ( $T_1$ ) obtenidos a) experimentalmente y b) mediante cálculos DFT.

Cuando se analizan los cambios existentes al pasar de **4T** a **6TA/6TB** se observa una mayor diferencia energética en la transición del estado triplete. Esto se puede explicar porque el estado excitado triplete  $T_1$ , al estar quinoidizado, deslocaliza sus electrones sobre el esqueleto  $\alpha,\alpha$ -conjugado, por lo que es muy sensible a la elongación de éste. Por otro lado, la diferencia energética entre **4T** y **6TA/6TB** en la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  es mínima, debido al carácter aromático del estado fundamental  $S_0$ , que unido a la distorsión de los anillos  $\alpha$ - $\beta$  sustituidos, conllevan pequeños cambios de las energía de transición de estados singletes cuando aumenta el tamaño del sistema conjugado.

### 4.2.3. Caracterización de especies cargadas mediante espectroelectroquímica

La caracterización a nivel molecular de las especies cargadas resulta primordial para entender el funcionamiento de los transportadores de carga en dispositivos electrónicos orgánicos (por ejemplo, en OPVs) y, por tanto, mejorar su rendimiento.

La Figura 4.11 muestra la evolución del espectro electrónico durante la oxidación electroquímica de **4T** y **6TB**. Al aumentar el potencial anódico, se observa en ambos la desaparición de la especie neutra y aparición de dos nuevas bandas características de la formación de especies radicales catiónicas. Al compararlos con los espectros equivalentes en las especies lineales se aprecian pocos cambios en la banda más energética, mientras que la banda menos energética muestra un perfil más ancho y se desplaza batocrómicamente tras la ramificación. Los cálculos TD-DFT asignan la banda de mayor energía a un tránsito monoeléctrico SOMO→LUMO, y la de menor energía a un tránsito monoeléctrico HOMO→SOMO. Los tiofenos  $\alpha,\beta$ -conjugados apenas se encuentran involucrados en los orbitales SOMO y LUMO, lo que explica el poco impacto de la ramificación sobre la posición de la banda más energética. Por otro lado, el orbital HOMO se ve afectado por los anillos laterales, originando una desestabilización de éste respecto del orbital SOMO, lo que explica el desplazamiento batocrómico de la banda de menor energía.

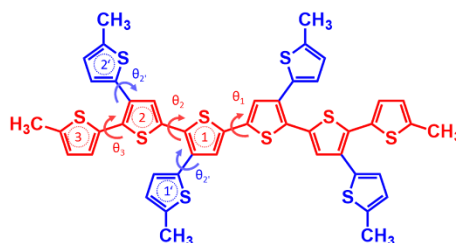


**Figura 4.11.-** Abajo: espectros de absorción UV-Vis-NIR de 4T y 6TB ( $10^{-3}$  M) en el rango de potenciales 0-1.5V. Arriba: transits verticales calculados mediante TD-DFT a nivel B3LYP/6-31G\*\* para las especies neutra, catión radical, dicatión (4T y 6TB) y tricación radical (6TB).

Al continuar incrementando el potencial se aprecia la formación del dicatión en **4T** y **6TB**, con una triple banda en el primero y una señal intensa con hombro en el segundo. En ambos se aprecian puntos isobásticos, indicativos de una interconversión entre el catión radical y el dicatión. La banda intensa en **6TB<sup>2+</sup>** puede ser asignada, con cálculos TD-DFT, a una transición HOMO-LUMO; ambos orbitales presentan una alta participación de los anillos de tiofeno  $\beta$ -sustituidos.

Un mayor incremento del potencial muestra una nueva interconversión en los sistemas 6T, con puntos isobásticos que evidencian el proceso de conversión reversible entre dos especies oxidadas: dicatión y tricación radical. Este hecho define un nuevo efecto resultante de la inserción

de anillos de tiofenos en posición  $\beta$ : la capacidad de deslocalizar sobre el esqueleto  $\alpha,\beta$ -conjugado el exceso de carga positiva del esqueleto central, reduciendo así el efecto repulsivo y permitiendo albergar cargas superiores a sus homólogos lineales.



Compuesto		BLA (Å)					Carga atómica Mulliken ( <i>e</i> )					Ángulo diedro (°)					
		Anillo1	Anillo2	Anillo3	Anillo1'	Anillo2'	Anillo1	Anillo2	Anillo3	Anillo1'	Anillo2'	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_{1'}$	$\theta_{2'}$	
DMQT	N	0.035	0.050	-	-	-	-	-	-	-	-	14	15	-	-	-	-
	CR	-0.020	0.015	-	-	-	+0.223	+0.277	-	-	-	0 (-14)	0 (-15)	-	-	-	-
	DC	-0.030	-0.009	-	0.022	-	+0.305	+0.460	-	+0.235	-	0 (-13)	21 (-19)	-	40 (0)	-	-
4T	N	0.046	0.049	-	0.054	-	-	-	-	-	-	13	40	-	40	-	-
	CR	0.001	0.021	-	0.042	-	+0.147	+0.223	-	+0.130	-	0 (-13)	24 (-16)	-	40 (0)	-	-
	DC	-0.030	-0.009	-	0.022	-	+0.305	+0.460	-	+0.235	-	0 (-13)	21 (-19)	-	37 (-3)	-	-
DMSkT	N	0.015	0.015	0.015	-	-	-	-	-	-	-	13	13	14	-	-	-
	CR	-0.013	-0.003	0.028	-	-	+0.160	+0.151	+0.189	-	-	0 (-13)	0 (-13)	0 (-14)	-	-	-
	DC	-0.054	-0.044	-0.013	-	-	+0.289	+0.298	+0.413	-	-	0 (-13)	0 (-13)	0 (-14)	-	-	-
6TA	N	0.045	0.046	0.050	0.053	0.055	-	-	-	-	-	19	44	40	42	42	-
	CR	0.006	0.007	0.031	0.048	0.051	+0.095	+0.102	+0.147	+0.083	+0.073	10 (9)	23 (-21)	27 (-13)	50 (+8)	47 (+5)	-
	DC	-0.022	-0.021	0.011	0.038	0.040	+0.163	+0.187	+0.312	+0.166	+0.172	9 (-10)	21 (-23)	22 (-18)	48 (+6)	39 (-3)	-
	TR	0.002	-0.014	-0.014	0.024	0.010	+0.190	+0.230	+0.448	+0.270	+0.362	13 (-6)	29 (-15)	23 (-17)	40 (-2)	25 (-17)	-
6TB	N	0.049	0.047	0.051	0.054	0.052	-	-	-	-	-	73	18	48	28	40	-
	CR	0.003	0.002	0.031	0.043	0.049	+0.105	+0.085	+0.148	+0.093	+0.069	39 (-34)	11 (-7)	30 (-18)	42 (+14)	48 (+8)	-
	DC	-0.035	-0.015	0.006	0.033	0.042	+0.175	+0.166	+0.319	+0.188	+0.152	28 (-45)	8 (-10)	22 (-26)	42 (+14)	50 (+10)	-
	TR	-0.007	-0.003	-0.016	0.022	0.013	+0.198	+0.219	+0.471	+0.267	+0.345	36 (-37)	13 (-5)	26 (-22)	36 (+8)	38 (-2)	-

**Tabla 4.1.-** Tablas de valores de BLA, incremento de carga atómica Mülliken (respecto a la especie neutra) y valor del ángulo diedro entre anillos de las especies neutra (N), catión radical (CR), dicatión (DC) y tricatión radical (TR) deducidas por cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G\*\*. Los valores de ángulo diedro entre paréntesis corresponden a los valores respecto a la especie neutra.

El análisis de las geometrías optimizadas a nivel DFT confirman que tras la oxidación:

- Se observa un claro descenso de los valores de BLA (*Bond Length Alternation*, diferencia de longitud entre enlaces dobles

y triples, cuanto más próximo a cero, mayor carácter quinoide representa).

- Los sistemas lineales se vuelven completamente planos en el proceso, con un perfil quinoide del esqueleto central en los cationes radicales.
- El esqueleto  $\alpha,\alpha$ -conjugado de los sistemas ramificados, tanto para el catión radical como para el dicatión, se planariza, mientras que los anillos laterales continúan distorsionados y mantienen su carácter aromático. La carga positiva se ubica meramente en el esqueleto central.
- Las especies tricatiónicas radicales sufren una mayor deslocalización de las cargas hacia los anillos laterales  $\alpha$ - $\beta$  conectados, hecho requerido para mitigar la repulsión de cargas y que supone la principal diferencia respecto de sus homólogos  $\alpha$ -conjugados, incapaces de albergar dicha repulsión de carga.

### 4.3. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ponomarenko, S. A.; Kirchmeyer, S.; Elschner, A.; Huisman, B. H.; Karbach, A.; Drechsler, D. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 591.
- (2) Sun, X. B.; Liu, Y. Q.; Chen, S. Y.; Qiu, W. F.; Yu, G.; Ma, Y. Q.; Qi, T.; Zhang, H. J.; Xu, X. J.; Zhu, D. B. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 917.
- (3) Zen, A.; Pingel, P.; Jaiser, F.; Neher, D.; Grenzer, J.; Zhuang, W.; Rabe, J. P.; Bilge, A.; Galbrecht, F.; Nehls, B. S.; Farrell, T.; Scherf, U.; Abellon, R. D.; Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D. A. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1267.
- (4) Benincori, T.; Capaccio, M.; De Angelis, F.; Falciola, L.; Muccini, M.; Mussini, P.; Ponti, A.; Toffanin, S.; Traldi, P.; Sannicolò, F. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 459.
- (5) Benincori, T.; Bonometti, V.; De Angelis, F.; Falciola, L.; Muccini, M.; Mussini, P. R.; Pilati, T.; Rampinini, G.; Rizzo, S.; Toffanin, S.; Sannicolò, F. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 9086.
- (6) Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2045.



# *Politiofenos Ramificados*

---



## 5. POLITIOFENOS RAMIFICADOS

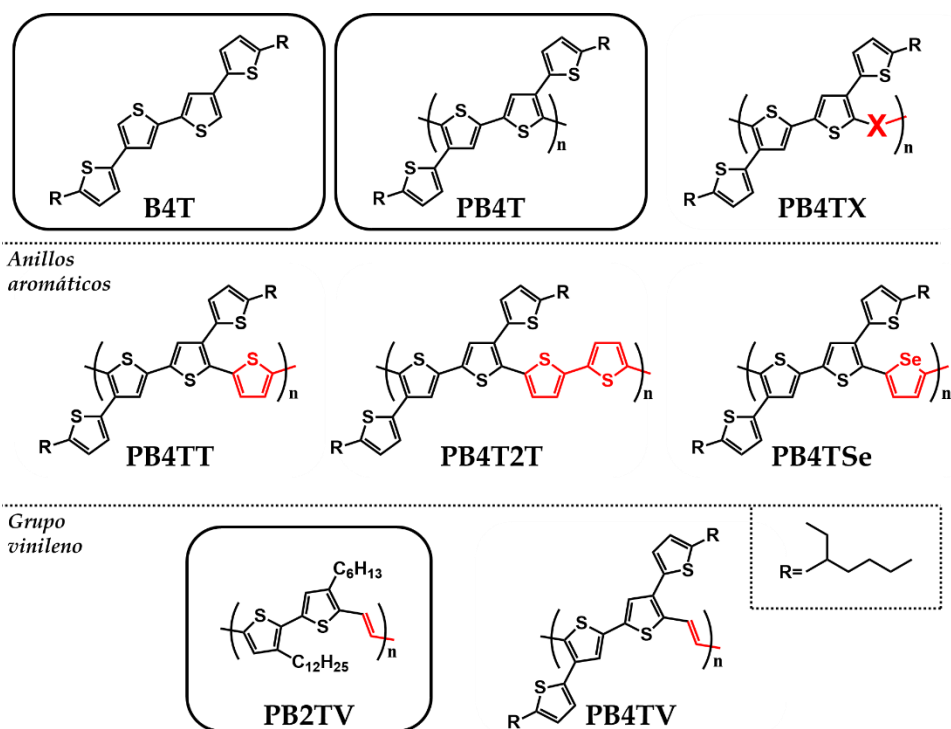
Si bien en el capítulo anterior, nos hemos centrado en el impacto que los tiofenos  $\alpha,\beta$ -conjugados ejercen sobre la estructura molecular y electrónica de oligotiofenos ramificados, el presente capítulo trata de ampliar dicho estudio a sistemas estructurales de mayor tamaño: polímeros ramificados basados eminentemente en anillos de tiofeno.

Los polímeros ramificados surgen como una alternativa muy prometedora a los tradicionales polímeros conjugados lineales, como es el caso del **P3HT**.<sup>1</sup> La incorporación de cadenas laterales conjugadas, como por ejemplo bis-fenilenovinilenos<sup>2</sup> o bis-tienilenovinilenos<sup>3,4</sup>, al esqueleto  $\alpha$ -conjugado politiofénico resultó en una mayor deslocalización electrónica y una mejora de las propiedades de transporte de carga dentro de la película (*thin film*) polimérica. Por otro lado, se observó que los politiofenos sustituidos en posición  $\beta$  con cadenas laterales de alquiltiofenos presentan valores de *band-gap* y niveles de energía para el HOMO menores a los obtenidos por la familia de **P3HT**.<sup>5</sup> Dicha estabilización del HOMO observada en polímeros ramificados (con valores entre -5.04 y -5.62 eV) se comprobó que es especialmente relevante de cara a mejorar el voltaje de circuito abierto y obtener mayores rendimientos en células solares.<sup>6-8</sup> Por todo ello, la estructura polimérica conjugada que se extiende biaxialmente constituye una prometedora alternativa a los tradicionales polímeros lineales dentro del campo de la electrónica orgánica.

Los politiofenos ramificados estudiados en este capítulo se basan en la unidad repetitiva del tetratiofeno con conexiones  $\alpha,\beta$  o **B4T** (ver Esquema 5.1). Además del homopolímero biaxialmente extendido formado por unidades repetitivas de **B4T** (**PB4T**), también se analizarán distintos copolímeros **PB4TX** en los que se introducen anillos aromáticos (X) a modo

de espaciador entre las unidades de **B4T**: tiofeno en **PB4TT**, bitiofeno en **PB4T2T** o selenofeno en **PBTSe**. Se ha comprobado que la incorporación de estos anillos aromáticos disminuye los valores de *band-gap* y mejora el funcionamiento de OFETs y OPVs en relación al homopolímero **PB4T**<sup>7</sup>. De entre estos polímeros, **PB4TSe** es el que ha presentado mejores movilidades de hueco ( $\mu_h = 4.28 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).<sup>7</sup>

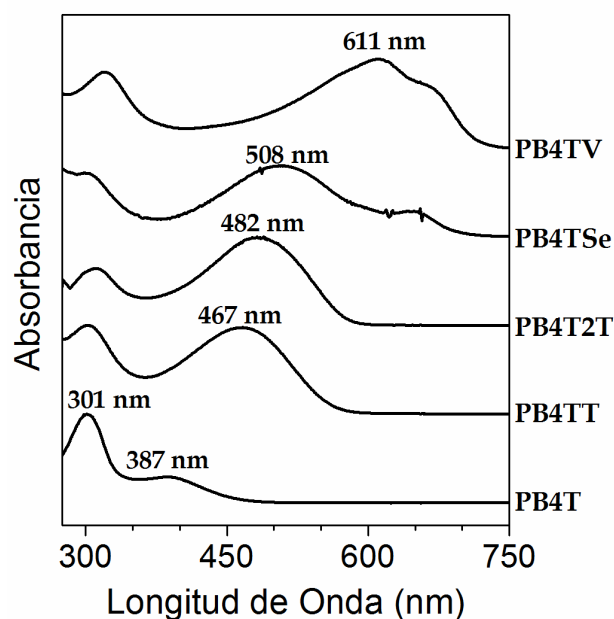
Por otro lado, la incorporación de espaciadores vinilénicos entre unidades de tiofeno resulta en polímeros con esqueleto conjugado más coplanar, bajo *band-gap* (1.55-1.64 eV) y estructuras muy ordenadas, ya que los grupos vinílicos reducen el impedimento estérico entre los anillos de tiofenos.<sup>9-11</sup> Estas propiedades resultan en altas movilidades de huecos, si bien la poca solubilidad de los poli-(tienilenvinílicos), **PTV**, limita sus aplicaciones. Recientemente se ha demostrado que la incorporación de cadenas alquílicas en **PTVs** mejora la solubilidad y el empaquetamiento cristalino resultando en altas movilidades de huecos ( $0.29 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).<sup>12</sup> Por otro lado, la incorporación de cadenas tiofénicas laterales en **PTVs** se ha comprobado que reduce los valores energéticos del HOMO al mismo tiempo que no sacrifica la planaridad de su esqueleto conjugado, resultando en mejores eficiencias en OPVs que sus homólogos **PTVs** y en movilidades de hueco de hasta  $0.12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>13</sup> De este modo, también proponemos estudiar en este capítulo el efecto que sobre las propiedades ópticas y electrónicas ejerce la inserción de un grupo vinilénico entre las unidades de **B4T** (**PB4TV** en Esquema 5.1), haciendo especial hincapié al efecto a nivel intermolecular. El papel de la sustitución lateral se va a estudiar mediante la comparativa del polímero **PB4TV** con su homólogo  $\alpha$ -conjugado lineal **PB2TV**.



**Esquema 5.1.-** Estructuras químicas y abreviaturas de los polímeros ramificados utilizados en el estudio.

### 5.1. ANÁLISIS DE LOS ESTADOS FUNDAMENTAL $S_0$ Y EXCITADO SINGLETE $S_1$ POR ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN

Los espectros electrónicos del homopolímero **PB4T** y sus copolímeros sustituidos con espaciadores conjugados, registrados en disolución de orto-diclorobenceno (o-DCB), se muestran en la Figura 5.1. Todos ellos presentan un perfil de dos bandas de absorción: i) una banda ancha y estructurada a menor energía (observada en torno a 350-620 nm), y ii) otra banda de similar estructura a mayor energía (entre 275 y 350 nm).



**Figura 5.1.-** Espectros de absorción UV-Vis del homopolímero **PB4T** y de los copolímeros con espaciadores conjugados **PB4TT**, **PB4T2T**, **PB4TSe** y **PB4TV**, en disolución de o-DCB.

Para el caso del homopolímero **PB4T**, la banda a mayor energía (301 nm) es más intensa que la banda a menor energía (387 nm). Sin embargo, en el caso de los copolímeros, la extensión del esqueleto  $\alpha,\alpha$ -conjugado produce un aumento de la intensidad de la banda a menor energía junto a un desplazamiento batocrómico de la misma. Por ejemplo, 80 nm tras la inclusión de un anillo de tiofeno en **PB4TT**, 121 nm cuando el espaciador conjugado es un anillo de selenofeno en **PB4TSe** y 224 nm tras la inserción de un grupo vinileno en **PB4TV**.

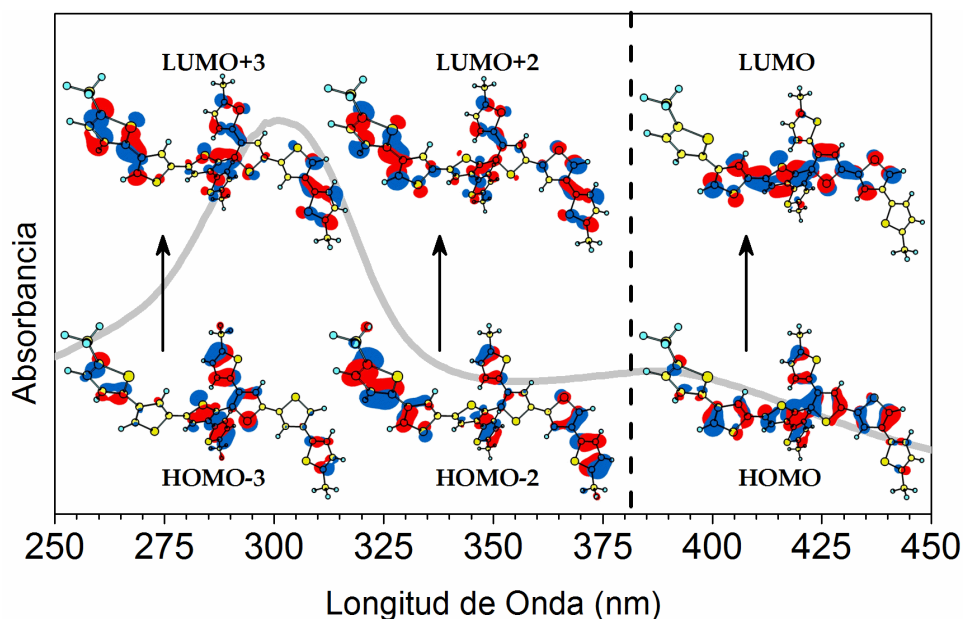
Los cálculos TD-DFT nos ayudan a interpretar la naturaleza de estas bandas de absorción. Las transiciones verticales calculadas para **PB4T** predicen una banda muy intensa a 290 nm, que se asocia a los tránsitos HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO+2 (59%) y HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO+3 (24%), y otra de menor intensidad a 415 nm, que se debe al tránsito HOMO  $\rightarrow$  LUMO (96%); este

último tránsito es el que justifica la principal banda de absorción en el resto de polímeros (ver Tabla 5.1).

Compuesto	$E_{\text{máx exp. (eV)}}$	$E_{\text{máx teor. (eV)}}$	$f$	Descripción
PB4T	4.08 (304 nm)	4.36 (284 nm)	0.90	H-2→L+2 (59%) H-3→L+3 (24%)
	3.20 (387 nm)	2.97 (418 nm)	0.44	H→L (96%)
PB4TT	2.65 (467 nm)	2.54 (487 nm)	1.13	H→L (98%)
PB4T2T	2.57 (482 nm)	2.32 (534 nm)	1.90	H→L (97%)
PB4TSe	2.44 (508 nm)	2.33 (532 nm)	1.42	H→L (99%)
PB4TV	2.03 (611 nm)	2.28 (544 nm)	1.36	H→L (100%)

**Tabla 5.1-** Transiciones electrónicas verticales calculadas mediante TD-DFT a nivel B3LYP/6-31G\*\* junto a los valores experimentales. Los máximos de absorción experimentales también se muestran a modo de ejemplo.

Las topologías de HOMO-2, LUMO+2, HOMO-3 y LUMO+3 para PB4T (ver Figura 5.2) indican que la contribución de los tiofenos  $\beta$ -sustituidos es mayor que la de los tiofenos  $\alpha$ -conjugados, al contrario de lo que ocurre en HOMO y LUMO que se encuentran principalmente deslocalizados en la cadena  $\alpha$ -conjugada (especialmente en el caso de LUMO).

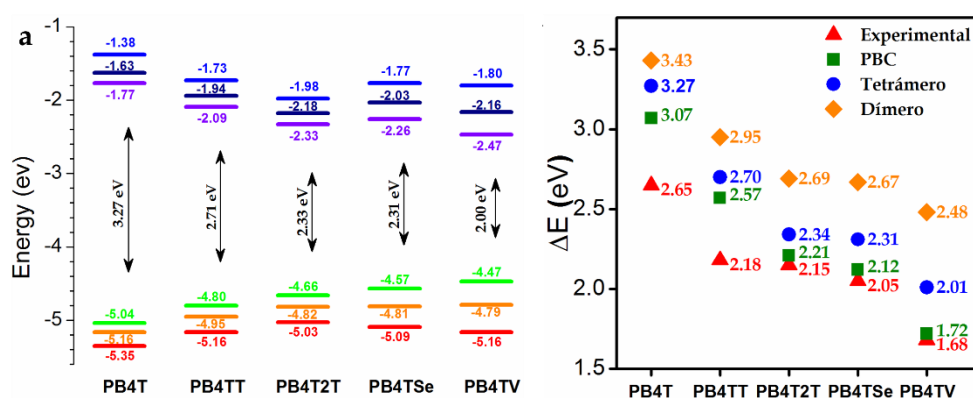


**Figura 5.2.-** Topología de los orbitales moleculares implicados en las dos principales transiciones descritas para **PB4T**, calculados a nivel B3LYP/6-31G\*\*, tomando como modelo el dímero de **B4T**.

A continuación vamos a analizar las energías y topologías de los orbitales moleculares frontera de toda la serie de copolímeros, calculados a nivel DFT. Para ello, hacemos uso de dos aproximaciones: i) Aproximación oligomérica, mediante el estudio de oligómeros de longitud de cadena definida (dímeros y tetrámeros). ii) Cálculos periódicos de los polímeros, utilizando el método de sistemas periódicos unidimensionales (PBC, *Periodic Boundary Conditions*).

En la figura 5.3a se muestra el diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera calculados para los tetrámeros. Los resultados nos muestran como **PB4T** (3.27 eV) es el que presenta un mayor *gap* HOMO/LUMO y como la introducción de los distintos espaciadores en la cadena  $\alpha$ -conjugada siempre conlleva una disminución de dicho *gap* en el siguiente orden: **PB4TT** (2.71 eV) > **PB4T2T** (2.33 eV) > **PB4TSe** (2.31 eV) > **PB4TV** (2.00 eV). Esta disminución del band *gap* viene determinada por una

desestabilización del HOMO y una estabilización del LUMO tras la inclusión del espaciador entre las unidades **B4T**, lo que indica una mayor conjugación molecular.

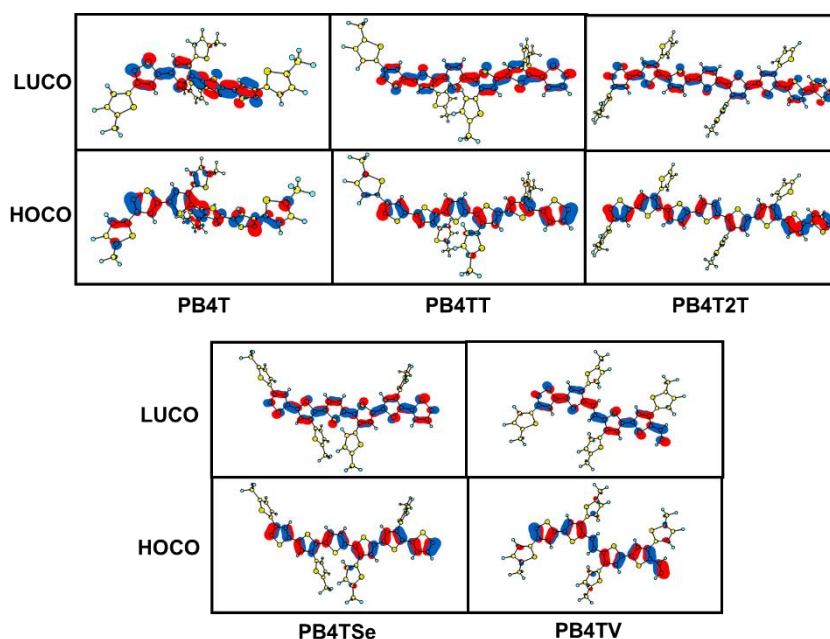


**Figura 5.3.-** a) Diagrama de energía de orbitales frontera obtenido a nivel B3LYP/6-31G\*\* para los tetrámeros. b) Diagrama comparativo del *gap* HOMO/LUMO experimental y teórico obtenido para los polímeros mediante cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G\*\* sobre dímeros, tetrámeros y el sistema periódico utilizando la aproximación PBC.

Con el objetivo de elucidar qué modelo teórico se ajusta con mayor precisión a los valores experimentales, la Figura 5.3b compara los resultados teóricos de *gap* HOMO/LUMO obtenidos mediante aproximación oligomérica con los obtenidos a nivel PBC, frente a los valores experimentales (obtenidos a partir del onset de los espectros de absorción experimentales). Aunque todos los modelos predicen bien la tendencia seguida por los valores experimentales, a nivel cuantitativo, PBC es el que proporciona los valores que más se ajustan a los obtenidos experimentalmente.

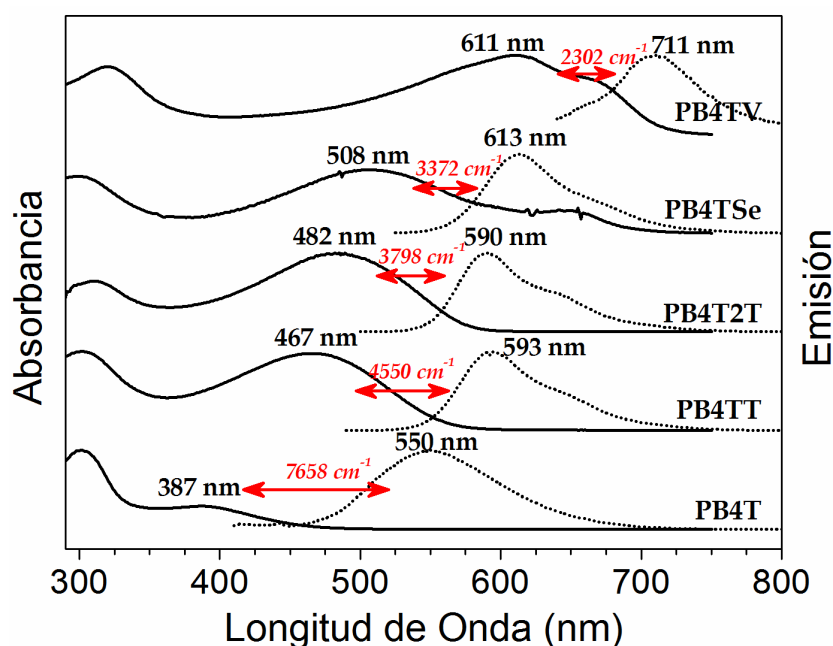
En cuanto a la distribución electrónica de los orbitales moleculares frontera, ambos métodos, tanto la aproximación oligomérica como PBC, nos dan una estimación muy similar. La Figura 5.4 muestra a modo de ejemplo, las topologías de los orbitales HOCO (*Highest Occupied Crystal Orbital*) y LUCO (*Lowest Unoccupied Crystal Orbital*) obtenidos con PBC a nivel

B3LYP/6-31G\*\*. Se observa como para todos los compuestos HOCO y LUCO tienen carácter  $\pi$  electrónico, extendidos ambos sobre el esqueleto conjugado. El HOCO se localiza principalmente en la parte  $\alpha$ -conjugada aunque también tiene cierta contribución de los tiofenos  $\beta$ -conjugados centrales, especialmente para el homopolímero **PB4T**. En cuanto al LUCO, éste está totalmente localizado en la parte  $\alpha$ -conjugada, sobre todo en la parte central (la zona de unión de los monómeros) en la que se encuentran los distintos espaciadores. El hecho de que el compuesto **PB4T** no presenta espaciador conjugado entre las unidades **B4T** hace que la distorsión del esqueleto  $\alpha$ -conjugado sea mayor que en el resto de los polímeros y, por tanto, actúa en detrimento del solapamiento de los orbitales atómicos pz del esqueleto  $\alpha$  conjugado. Ésto justifica el aumento del *gap* HOMO/LUMO en el homopolímero **PB4T** respecto a los copolímeros **PB4TX**.



**Figura 5.4.-** Representación de los orbitales frontera HOCO y LUCO de los polímeros obtenidos mediante cálculos DFT a nivel UB3LYP/6-31G\*\* utilizando la aproximación PBC.

Con el objetivo de mostrar el desplazamiento de Stokes (diferencia entre los máximos de la banda de absorción y la de emisión correspondientes a la misma transición electrónica), la Figura 5.5 representa los espectros de emisión junto con sus correspondientes espectros de absorción en disolución de *o*-DCB. **PB4T**, así como todos los espectros de copolímeros con anillos aromáticos, presenta una banda de emisión ancha situada entre 550-710 nm, que en el caso de los copolímeros, muestra un hombro a mayor longitud de onda. Respecto al desplazamiento Stokes, **PB4T** y **PB4TV** son los polímeros que presentan mayor y menor valor, respectivamente. El resto de sistemas muestran valores intermedios y similares entre ellos (4000-3000  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 5.5.-** Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de los polímeros en disolución de *o*-DCB.

Las transiciones electrónicas  $S_1 \rightarrow S_0$  calculadas a nivel TD-DFT reproducen con bastante precisión el desplazamiento batocrómico del máximo de emisión al incluir los anillos aromáticos en los copolímeros (ver Tabla 5.2). Analizando los cambios en la estructura geométrica de estos

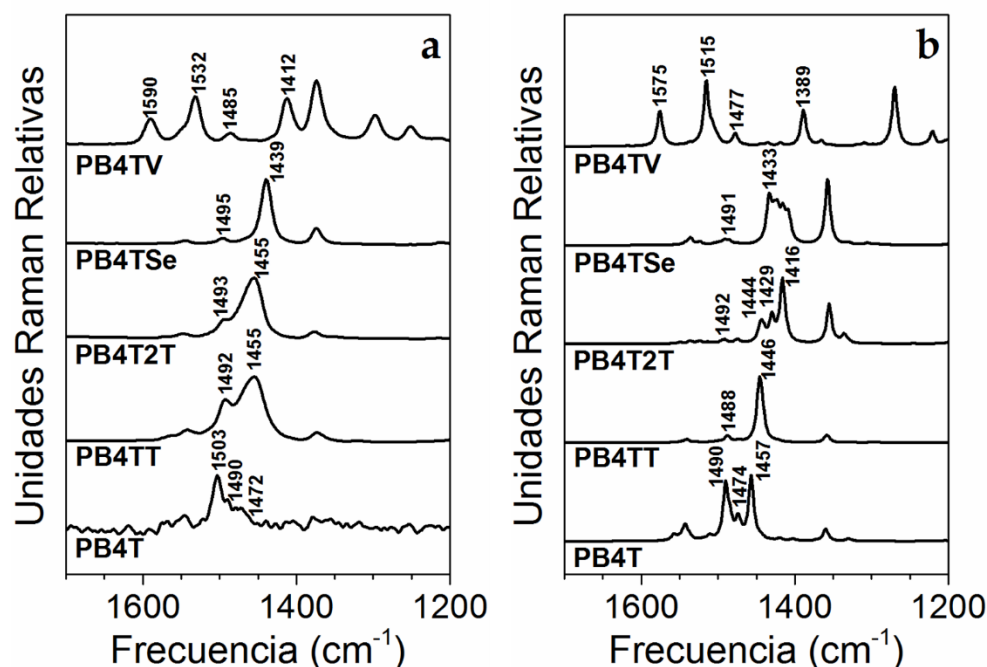
sistemas al pasar del estado  $S_1$  al  $S_0$ , observamos que los tiofenos  $\beta$ -conjugados apenas sufren cambios (se mantienen distorsionados y con carácter aromático), mientras que la parte  $\alpha$ -conjugada tiende a distorsionarse y presenta mayor carácter aromático en  $S_0$  en comparación con el mayor carácter quinoide que presenta  $S_1$ . Es por ello que, de todos los sistemas a estudio, **PB4T** y **PB4TV** son los que presentan los mayores/menores cambios, respectivamente, en su estructura geométrica tras la desexcitación, en concordancia con el desplazamiento de Stokes observado. Esto es debido a que el esqueleto  $\alpha$ -conjugado de **PB4T** se encuentra muy distorsionado en  $S_0$  como resultado de la ausencia de espaciador conjugado que no mitiga los mayores impedimentos estéricos entre los tiofenos  $\beta$ -sustituídos y la parte  $\alpha$ -conjugada. En cambio, la inserción del grupo vinileno elimina dichos impedimentos estéricos y planariza casi por completo el esqueleto  $\alpha$ -conjugado.

Compuesto	$E_{\text{máx exp. (eV)}}$	$E_{\text{máx teór. (eV)}}$	$f$	Descripción
<b>PB4T</b>	2.25 (550 nm)	1.96 (632 nm)	0.57	L→H (100%)
<b>PB4TT</b>	2.09 (593 nm)	1.85 (669 nm)	1.39	L→H (99%)
<b>PB4T2T</b>	2.10 (590 nm)	1.75 (709 nm)	2.40	L→H (100%)
<b>PB4TSe</b>	2.02 (613 nm)	1.76 (703 nm)	1.42	L→H (100%)
<b>PB4TV</b>	1.74 (711 nm)	1.71 (725 nm)	1.33	L→H (100%)

**Tabla 5.2.-** Transiciones electrónicas verticales  $S_1 \rightarrow S_0$  calculadas en el espectro de emisión UV-Vis, junto a las calculadas para los dímeros mediante TD-DFT a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

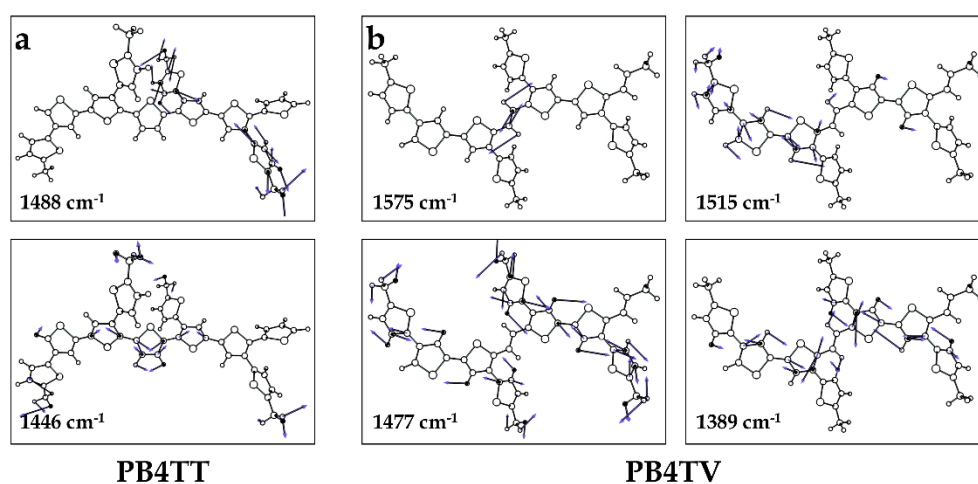
## 5.2. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

La Figura 5.6 muestra los espectros FT-Raman en estado sólido puro del homopolímero **PB4T** y sus copolímeros **PB4TX**. Se observa que tanto **PB4T** como los copolímeros con espaciadores tiofénicos (**PB4TT** y **PB4T2T**) presentan un perfil espectral de bandas anchas poco estructuradas, característico de compuestos con una alta riqueza conformacional. Por otro lado, el polímero con grupos vinilénicos (**PB4TV**) o selenofenos (**PB4TSe**) muestra un perfil espectral caracterizado por en bandas más finas y perfiladas, lo cual indica la coplanaridad y rigidez estructural de este sistema, que limitan la amplitud conformacional.



**Figura 5.6.-** a) Espectros FT-Raman experimentales de los copolímeros usando una línea excitatriz de 1064 nm. b) Espectros Raman teóricos calculados mediante DFT a nivel B3LYP/6-31G\*\* usando la aproximación oligomérica n=4.

Con ayuda de los espectros teóricos realizaremos la asignación de las bandas Raman. En la Figura 5.7 se muestran a modo de ejemplo los autovectores asociados a las dos bandas más intensas del espectro Raman del copolímero **PB4TT**.



**Figura 5.7.-** Autovectores correspondientes a las bandas más intensas del espectro Raman de **PB4TT** y **PB4TV**.

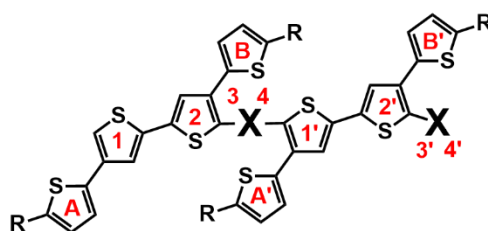
La banda a  $1455\text{ cm}^{-1}$  (calculada a  $1446\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde a vibraciones de tensión simétrica  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  deslocalizadas sobre el esqueleto  $\alpha$ -conjugado, mientras que la banda registrada a  $1492\text{ cm}^{-1}$  (calculada a  $1488\text{ cm}^{-1}$ ) se asigna a vibraciones de tensión  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  localizadas sobre los tiofenos  $\beta$ -sustituidos. Este comportamiento es perfectamente extrapolable para el resto de copolímeros sustituidos con anillos aromáticos, así como para el homopolímero **PB4T**.

Se observa que existe una inversión de intensidades relativas de ambas bandas al pasar del homopolímero **PB4T** a los copolímeros con anillos aromáticos. De modo que en **PB4T** la banda más intensa pasa a ser la que se encuentra deslocalizada sobre la parte  $\beta$ -conjugada.

El desplazamiento a menores frecuencias de la banda más intensa en los copolímeros con espaciadores aromáticos, que se encuentra deslocalizada sobre la parte  $\alpha$ -conjugada. Esto nos da cuenta de una mayor  $\pi$ -conjugación de su esqueleto, lo cual es especialmente relevante en el caso del selenofeno, ya que esta banda del **PB4TSe** muestra un valor mínimo de frecuencia, desplazándose  $33\text{ cm}^{-1}$  respecto del **PB4T**.

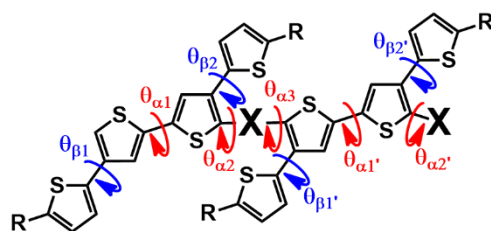
El copolímero **PB4TV** presenta 4 bandas principales en su espectro Raman, cuyos autovectores asociados se muestran en la Figura 5.7. La banda a  $1590\text{ cm}^{-1}$  (calculada a  $1575\text{ cm}^{-1}$ ) puede asignarse a modos normales de tensión simétrica C=C de los grupos vinileno. Se compara este resultado con la banda correspondiente del espectro Raman de su polímero homólogo sin anillos  $\beta$ -sustituidos, **PB2TV**, a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Este desplazamiento a menores valores de frecuencia también se reproduce en el espectro teórico. Este fenómeno puede atribuirse a una mayor  $\pi$ -conjugación en el esqueleto central por efecto mesomérico de los anillos de tiofeno  $\beta$ -sustituidos.

La Tabla 5.3 muestra los valores de BLA para cada uno de los anillos aromáticos, mientras que en la Tabla 5.4 se presentan los ángulos diedros entre anillos del esqueleto  $\alpha,\alpha$ - y  $\alpha,\beta$ -conjugado, respectivamente.



Compuesto	1	2	3	4	1'	2'	3'	4'	A	B	A'	B'
<b>PB4T</b>	0.058	0.050	-	-	0.050	0.058	-	-	0.053	0.052	0.052	0.053
<b>PB4TT</b>	0.057	0.046	0.034	-	0.045	0.047	0.051	-	0.053	0.054	0.054	0.054
<b>PB4T2T</b>	0.057	0.046	0.035	0.035	0.044	0.044	0.036	0.052	0.053	0.054	0.054	0.054
<b>PB4TSe</b>	0.056	0.039	0.034	-	0.044	0.041	0.051	-	0.053	0.055	0.051	0.056
<b>PB4TV</b>	0.056	0.039	-	-	0.037	0.035	-	-	0.055	0.052	0.052	0.054

**Tabla 5.3.-** Valores de BLA (Å) para todos los compuestos, en su forma dimérica, obtenidos mediante cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G\*\*.



Compuesto	$\theta_{\alpha 1}$	$\theta_{\alpha 2}$	$\theta_{\alpha 3}$	$\theta_{\alpha 1'}$	$\theta_{\alpha 2'}$	$\theta_{\beta 1}$	$\theta_{\beta 2}$	$\theta_{\beta 1'}$	$\theta_{\beta 2'}$
<b>PB4T</b>	159	106	-	159	-	153	153	153	154
<b>PB4TT</b>	161	136	136	131	162	154	141	141	143
<b>PB4T2T</b>	161	137	137	138	163	154	140	140	140
<b>PB4TSe</b>	164	178	139	176	166	151	91	150	93
<b>PB4TV</b>	167	173	175	165	169	151	151	144	144

**Tabla 5.4.-** Valores (°) de los distintos ángulos diedros para los dímeros de todos los compuestos, obtenidos mediante cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

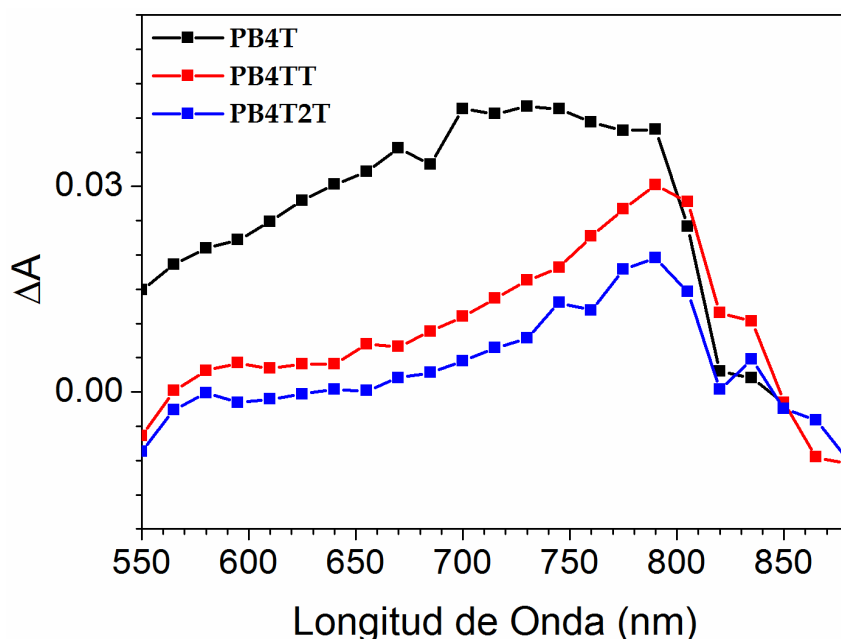
Este desplazamiento de frecuencia en las bandas asociadas a las vibraciones de tensión de  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  de los tiofenos de la cadena  $\alpha$ -conjugada al pasar del homopolímero **PB4T** a los copolímeros **PB4TX** viene dado por la pérdida de parte del carácter de doble enlace de  $C_{\alpha}=C_{\beta}$ . De hecho, como se comprueba en la Tabla 5.3, los valores de BLA de los anillos  $\alpha$ -sustituidos disminuyen en el orden **PB4T** > **PB4TT** > **PB4T2T** > **PB4TSe** > **PB4TV**. Esto quiere decir que los enlaces dobles adquieren cierto carácter de enlace simple y por ello sus frecuencias disminuyen ( $1472\text{ cm}^{-1}$  en **PB4T**,  $1455\text{ cm}^{-1}$  en **PB4TT**,  $1455\text{ cm}^{-1}$  en **PB4T2T**,  $1439\text{ cm}^{-1}$  en **PB4TSe** y  $1412\text{ cm}^{-1}$  en **PB4TV**). Estos datos están en consonancia con la mayor planaridad del esqueleto  $\alpha$ -conjugado observada para **PB4TX** (especialmente en **PB4TSe** y **PB4TV**, que se aproximan a la coplanaridad) en comparación con **PB4T** (ver Tabla 5.4).

La banda en torno a  $1490\text{ cm}^{-1}$ , de tensión  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  localizada en la cadena  $\beta$ -conjugada, permanece casi constante a lo largo de la serie y la única

diferencia se encuentra en su intensidad relativa. Esto se debe a que los ángulos diedros en la parte  $\beta$ -conectada son mayores que en el caso de los polímeros con espaciador conjugado (ver Tabla 5.4). Al alejarse de la planaridad, disminuye la interacción  $\pi$ -electrónica entre las partes  $\alpha$ - y  $\beta$ -conjugadas, explicando así la disminución en intensidad. Este hecho es más llamativo en el caso del polímero **PB4TSe**, el cual presenta las mayores distorsiones del esqueleto  $\alpha,\beta$ -conjugado.

### 5.3. CARACTERIZACIÓN DE ESTADOS EXCITADOS TRIPLETE POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN TRIPLETE-TRIPLETE

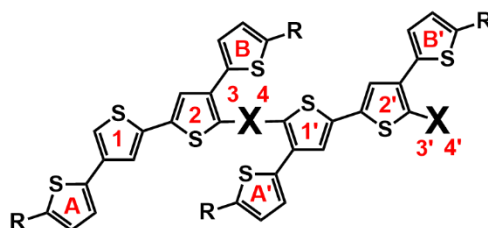
Debido a la importancia de los estados triplete en aplicaciones fotovoltaicas, es de gran interés analizar el efecto de la elongación de la cadena principal en un polímero sobre la generación de dicho estado, así como la influencia que ejercen los tiofenos  $\alpha$ - $\beta$  conectados a dicho esqueleto. Para ello se realizaron medidas de absorción triplete-triplete sobre el polímero de referencia **PB4T** y sus homólogos, **PB4TT** y **PB4T2T**. Todos ellos presentan un perfil definido de absorción entre estados triplete, como se aprecia en la Figura 5.8.



**Figura 5.8.-** Espectros de absorción triplete-triplete de **PB4T**, **PB4TT** y **PB4T2T** en disolución de o-DCB, registrados en un tiempo menor de  $6\mu\text{s}$  tras el destello.

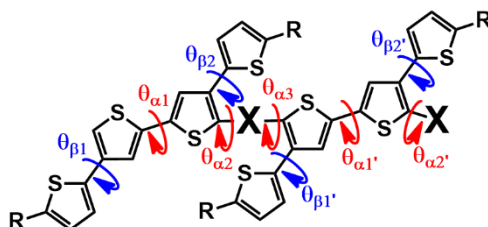
En estos espectros destaca que todos los copolímeros presentan un perfil similar, generando una banda más perfilada con un valor máximo de 790 nm, a diferencia del **PB4T**, que presenta una banda ancha y desestructurada, con un valor máximo en 730 nm. Cabe, por lo tanto, esperar que el estado triplete de este último posea características electrónicas diferentes al resto.

Para estudiar dichas diferencias se hizo uso de modelos químico-cuánticos obtenidos mediante cálculos DFT, a nivel UB3LYP/6-31G\*\* sobre los dímeros. Mediante una optimización de la energía del primer estado triplete. Se resumen a continuación los valores de BLA para cada tiofeno (Tabla 5.5), así como los valores de ángulo diedro entre los anillos del dímero para este estado  $T_1$  (Tabla 5.6).



Compuesto	1	2	3	4	1'	2'	3'	4'	A	B	A'	B'
PB4T	0.038	-0.044	-	-	-0.044	0.038	-	-	0.053	0.046	0.046	0.053
PB4TT	0.047	-0.007	-0.077	-	0.021	0.028	0.047	-	0.053	0.049	0.049	0.054
PB4T2T	0.054	0.021	-0.039	-0.069	-0.019	0.023	0.029	0.048	0.054	0.054	0.050	0.0535

Tabla 5.5.- Valores de BLA (Å) para PB4T, PB4TT y PB4T2T, en su forma dimérica del primer estado excitado triplete T<sub>1</sub>, obtenidos mediante cálculos DFT a nivel UB3LYP/6-31G\*\*.

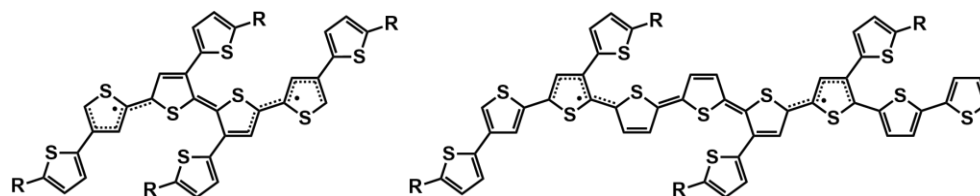


Compuesto	$\theta_{\alpha 1}$	$\theta_{\alpha 2}$	$\theta_{\alpha 3}$	$\theta_{\alpha 1'}$	$\theta_{\alpha 2'}$	$\theta_{\beta 1}$	$\theta_{\beta 2}$	$\theta_{\beta 1'}$	$\theta_{\beta 2'}$
PB4T	177	179	-	177	-	25	139	139	25
PB4TT	179	180	180	174	149	26	47	46	44
PB4T2T	172	177	179	179	159	159	55	50	51

Tabla 5.6.- Valores (°) de los distintos ángulos diedros para los dímeros de PB4T, PB4TT y PB4T2T en su primer estado excitado triplete T<sub>1</sub>, obtenidos mediante cálculos DFT a nivel UB3LYP/6-31G\*\*.

Cabe destacar que el polímero de referencia (PB4T) presenta una fuerte quinoidización confinada principalmente en sus dos anillos centrales, mientras que PB4TT y PB4T2T extienden su estructura quinoida a lo largo de 4 anillos, de manera más marcada en PB4T2T. Este aumento de la conjugación en el segmento  $\alpha$ -conjugado puede explicar, al igual que en el estado fundamental, el desplazamiento batocrómico que se observa en el

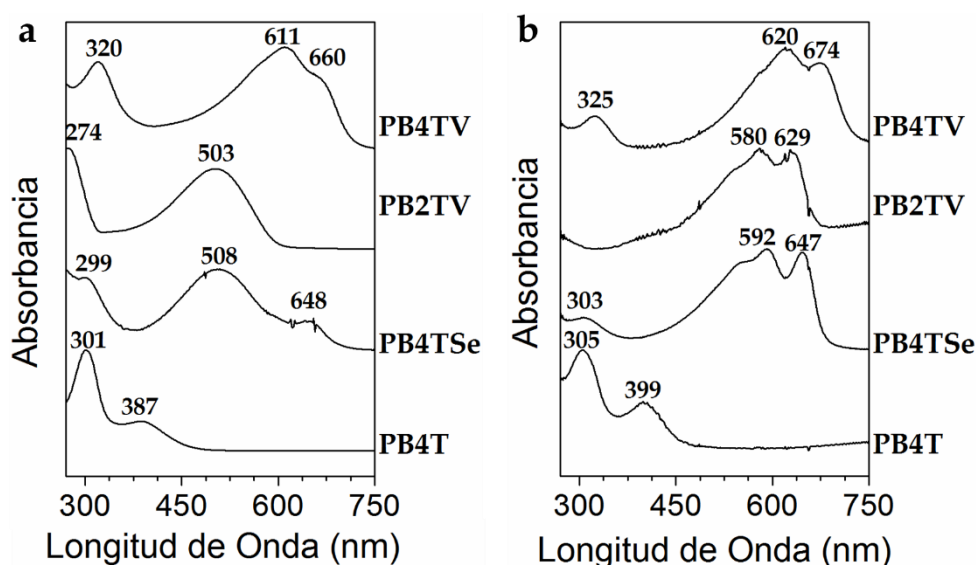
espectro de absorción triplete-triplete, Estas diferencias se resumen en el Esquema 5.2. Por otro lado, las ramificaciones no experimentan cambios en los BLA y se muestran igualmente distorsionadas respecto de su esqueleto central, demostrándose, al igual que en el anterior apartado 4.2.2, que estas estructuras en estado triplete deslocalizan sus electrones sobre el esqueleto central.



**Esquema 5.2.-** Representación de la estructura electrónica del estado estado triplete de **PB4T** y **PB4T2T** basadas en las optimizaciones de sus dímeros a nivel UB3LYP/6-31G\*\*.

#### 5.4. CAMBIOS EN LA ESTRUCTURA MOLECULAR EN ESTADO SÓLIDO

Se investigan los cambios generados en la estructura molecular en estado sólido. A continuación, vamos a analizar los cambios que tienen lugar en el espectro electrónico de absorción cuando se comparan los polímeros en disolución con sus películas delgadas (*thin films*) (ver Figura 5.9). Dichas capas delgadas se obtuvieron mediante deposición, gota a gota, de disoluciones sobre una superficie plana de vidrio o *drop casting*. Concretamente se estudiaron, **PB4T**, **PB4TSe**, **PB2TV** y **PB4TV**.



**Figura 5.9.-** Espectros de absorción UV-Vis de los polímeros **PB4T**, **PB4TSe**, **PB2TV** y **PB4TV** en disolución de *o*-DCB (a) en comparación con los realizados sobre sus *thin film* depositadas en vidrio (b).

Al comparar los espectros UV-Vis de las películas delgadas con los obtenidos en disolución se observa un desplazamiento batocrómico muy acusado, además de una estructuración e intensificación de la banda a menor energía asociada al tránsito HOMO-LUMO. La banda del espectro de absorción a menor energía, situada, respectivamente a 508 y 648 nm (**PB4TSe**) y 503 nm (**PB2TV**), se desplaza al rojo, mostrando una señal estructurada con máximos a 592 y 647 nm (**PB4TSe**) y 580 y 629 nm (**PB2TV**). La estructuración y el desplazamiento de esta banda corresponden a una rigidificación del sistema central  $\alpha$ -conjugado de los copolímeros en estado sólido. La banda situada a menor longitud de onda, asociada a transiciones electrónicas entre las ramificaciones, disminuye su intensidad y se desplaza ligeramente al rojo. Esto se asocia a una interacción intermolecular entre tiofenos  $\beta$ -sustituidos de tipo lamelar. La estructura altamente distorsionada del homopolímero **PB4T** no permite la formación de este tipo de agregación intermolecular. Este efecto ha sido previamente descrito para el copolímero **PB4TSe**<sup>7</sup>.

El estudio de agregación presentado es preliminar y es nuestra intención completarlo realizando experimentos Raman sobre dichas películas delgadas y analizando en detalle el efecto del templado térmico sobre la  $\pi$ -conjugación de las cadenas poliméricas, ya que se comprueba que en estos sistemas ejerce un impacto importante sobre la eficacia en OFETs y OPVs<sup>14</sup>.

## 5.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Yu, C.-Y.; Ko, B.-T.; Ting, C.; Chen, C.-P. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 93, 613.
- (2) Hou, J.; Huo, L.; He, C.; Yang, C.; Li, Y. *Macromolecules* **2005**, 39, 594.
- (3) Hou, J.; Tan, Z. a.; Yan, Y.; He, Y.; Yang, C.; Li, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 4911.
- (4) Li, Y.; Zou, Y. *Advanced Materials* **2008**, 20, 2952.
- (5) Sun, X. B.; Liu, Y. Q.; Chen, S. Y.; Qiu, W. F.; Yu, G.; Ma, Y. Q.; Qi, T.; Zhang, H. J.; Xu, X. J.; Zhu, D. B. *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, 917.
- (6) Tsai, J.-H.; Lee, W.-Y.; Chen, W.-C.; Yu, C.-Y.; Hwang, G.-W.; Ting, C. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 3290.
- (7) Lin, H.-W.; Lee, W.-Y.; Lu, C.; Lin, C.-J.; Wu, H.-C.; Lin, Y.-W.; Ahn, B.; Rho, Y.; Ree, M.; Chen, W.-C. *Polymer Chemistry* **2012**, 3, 767.
- (8) Lin, C.-J.; Lee, W.-Y.; Lu, C.; Lin, H.-W.; Chen, W.-C. *Macromolecules* **2011**, 44, 9565.
- (9) Fuchigami, H.; Tsumura, A.; Koezuka, H. *Applied Physics Letters* **1993**, 63, 1372.
- (10) Ko, S.; Mondal, R.; Risko, C.; Lee, J. K.; Hong, S.; McGehee, M. D.; Brédas, J.-L.; Bao, Z. *Macromolecules* **2010**, 43, 6685.
- (11) Lim, B.; Baeg, K.-J.; Jeong, H.-G.; Jo, J.; Kim, H.; Park, J.-W.; Noh, Y.-Y.; Vak, D.; Park, J.-H.; Park, J.-W.; Kim, D.-Y. *Advanced Materials* **2009**, 21, 2808.
- (12) Kim, J.; Lim, B.; Baeg, K.-J.; Noh, Y.-Y.; Khim, D.; Jeong, H.-G.; Yun, J.-M.; Kim, D.-Y. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, 4663.
- (13) Lu, C.; Wu, H. C.; Chiu, Y. C.; Lee, W. Y.; Chen, W. C. *Macromolecules* **2012**, 45, 3047.
- (14) Benincori, T.; Bonometti, V.; De Angelis, F.; Falciola, L.; Muccini, M.; Mussini, P. R.; Pilati, T.; Rampinini, G.; Rizzo, S.; Toffanin, S.; Sannicolò, F. *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 9086.



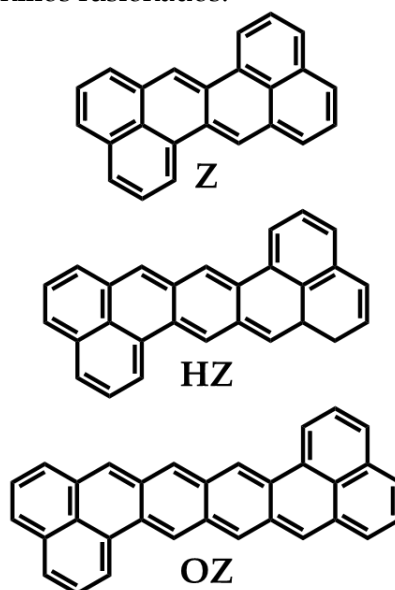
# *Derivados de Dibenzoacenos: Cetrenos*

---



## 6. DERIVADOS DE DIBENZOACENOS: CETRENOS

Las moléculas tipo cetreno (ver Esquema 6.1), también conocidas como dibenzo-acenos, hacen referencia a una serie de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*) con forma de Z.<sup>1</sup> En concreto, el cetreno está formado por dos grupos fenaleno y consta, en total, de 6 anillos fusionados.

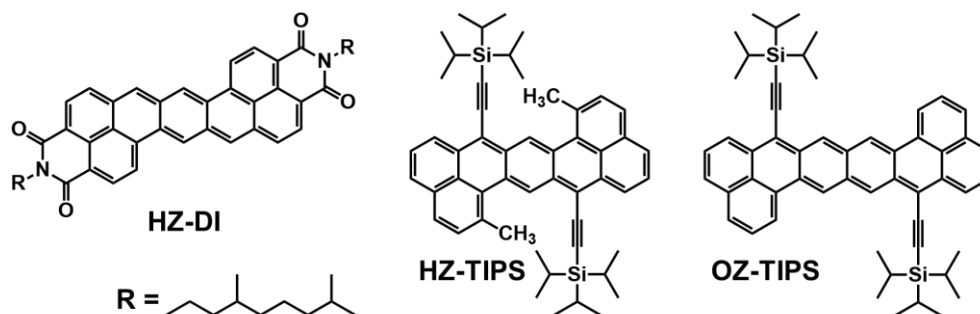


**Esquema 6.1.-** Estructuras químicas y abreviaturas de los cetrenos sin sustituir estudiados en este capítulo.

El siguiente miembro de la familia de los cetrenos es el denominado heptacetreno (**HZ**), que contiene 7 anillos de benceno, y, respecto al cetreno base, se obtiene por la adición de un anillo entre las dos unidades de fenaleno. Dicho anillo central presenta una estructura para-benzoquinoides. Aumentando el tamaño tenemos el octacetreno (**OZ**), cuya unidad central es un naftaleno quinoides, en analogía con el benzeno quinoides del **HZ**, y así

sucesivamente. Estas estructuras centrales de tipo quinoide son fundamentales para el desarrollo de birradicales tipo *Kekulé* a causa de su carácter pro-aromático<sup>2</sup>, como veremos más adelante. Desafortunadamente, los cetrenos sin funcionalizar son altamente reactivos, del mismo modo que sus homólogos acénicos lineales como el hexaceno, heptaceno, etc. Además, la ausencia de funcionalización los convierte en altamente insolubles.<sup>3</sup>

Por tanto, para estudiar variantes de compuestos cetrénicos estables y solubles se han preparado una serie de cetrenos consistentes en el derivado bis(diimida) del heptacetro (HZ-DI)<sup>4-6</sup> y los derivados con sustitución bis(triisopropilsililetinil) (TIPS) del heptacetro (HZ-TIPS) y del octacetro (OZ-TIPS)<sup>7</sup> (ver Esquema 6.2).

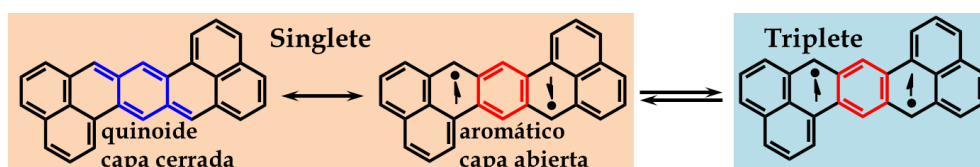


**Esquema 6.2.-** Estructuras químicas y abreviaturas de los compuestos estudiados en este capítulo.

A continuación se presenta el estudio de estos derivados acénicos del cetreno con el fin de conocer sus estructuras electrónicas y con ello indagar en las propiedades estructurales relevantes de moléculas  $\pi$ -conjugadas totalmente fusionadas y planas. En concreto, se analizarán sus propiedades en función de que su configuración electrónica sea quinoide de capa cerrada o aromática birradical de capa abierta, y en el caso de la estructura birradicalaria, la posible existencia de estados tripletes asociados al birradical. Además, se estudiarán sus especies iónicas relevantes en

relación al tamaño de la molécula (hepta- frente a octacetreno) y de su sustitución química (diimida frente a TIPS).

Una característica fundamental de estas moléculas es la presencia de unidades quinoideas en el *core* molecular, bien para-benzoquinoide o para-naftoquinoide. Estas unidades se denominan pro-aromáticas debido a su tendencia a recuperar la aromaticidad (benceno o naftaleno). Sin embargo, dicha aromatización conlleva la ruptura de uno de los dobles enlaces conjugados de la estructura quinoide. El balance entre la energía ganada por la aromatización de las estructuras quinoideas mencionadas y la energía consumida en la ruptura del doble enlace marca la formación y estabilidad del birradical que pretendemos estudiar. En el Esquema 6.3 se muestra el balance de la aromatización y la formación del birradical.



**Esquema 6.3.-** Ejemplo de resonancia entre estructuras aromática y quinoide en la formación de un birradical tipo *Kekulé* y equilibrio singlete-triplete en el caso de un heptacetreno sin sustituir (HZ).

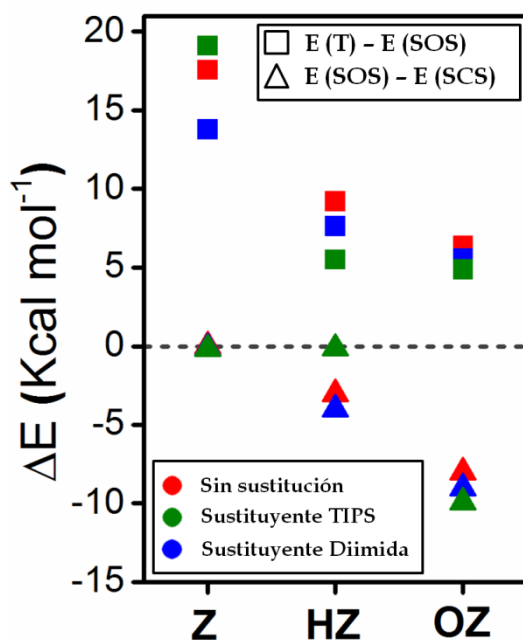
Una vez se forma el birradical, el estado fundamental de éste puede ser de carácter singlete o triplete (regla de Hund<sup>8</sup>) lo que intentaremos dilucidar experimental y teóricamente. Para ello, la característica física más relevante de estos tipos de birradicales es la diferencia de energía singlete-triplete,  $\Delta E_{ST}$ , que nos indica la naturaleza del estado fundamental electrónico. Moléculas con un elevado *gap*  $\Delta E_{ST}$  poseen un estado electrónico fundamental singlete capa cerrada; en cambio, las moléculas con bajo  $\Delta E_{ST}$  tendrán un estado fundamental capa abierta.

En cualquier caso, la restricción conformacional impuesta por la planarización/fusión de los anillos de benceno da lugar a la formación de

estructuras completamente diferentes a las que hemos estudiado en los capítulos anteriores, donde la libertad conformacional entre anillos marca la existencia de moléculas con alto *gap* HOMO/LUMO en todos los casos. Esto contrasta con la formación de especies birradicalarias, que necesitan de un valor muy bajo de este parámetro, únicamente impartido mediante fusión y planarización.

### 6.1. DESCRIPCIÓN DEL GAP ENERGÉTICO SINGLETE-TRIPLETE

El estudio comienza con el análisis del *gap*  $\Delta E_{ST}$  (inherente a la planarización y quinoidización) inicialmente de forma teórica en los cetrenos sin funcionalizar. Se ha optado por cálculos químico-cuánticos a nivel (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\* y se muestran en la Figura 6.1.



**Figura 6.1.-** Diferencias energéticas entre los estados singlete capa abierta (SOS), triplete (T) y singlete capa cerrada (SCS) para los cetrenos sin sustituir (rojo), sustituidos con diimida (azul) y sustituidos con TIPS (verde).

Se observa para los cetrenos sin funcionalizar que el cetreno base, **Z**, presenta una configuración de capa cerrada (lo que implica una ausencia de estructura pro-aromática). Para el **HZ** se predice una estructura capa abierta, ya que  $E(\text{SOS})-E(\text{SCS})$  presenta valor negativo, indicando que su estado electrónico fundamental es birradicalario capa abierta. En el **OZ** este efecto se ve acentuado, presentando una mayor estabilización de la estructura capa abierta. De forma análoga a la progresiva estabilización del singlete capa abierta al aumentar el tamaño del derivado cetrénico, la diferencia entre el estado electrónico fundamental y el primer estado excitado triplete  $\Delta E_{\text{ST}}$  también se ve reducida, como se observa en la Figura 6.1. La predicción de estructuras de capa abierta birradicalarias en los cetrenos sin sustituir **HZ** y **OZ** puede indicar el origen de su alta reactividad química y, por tanto, de la dificultad de su síntesis.

La sustitución de **HZ** con grupos diimida (**HZ-DI**) produce una estabilización adicional de la estructura birradicalaria respecto al **HZ**, por lo que su estado electrónico fundamental es singlete con un carácter birradical más acentuado que el **HZ**. Al pasar a **OZ-DI**, el estado singlete capa abierta se estabiliza de nuevo respecto al homólogo sin sustituir con la inserción de grupos aceptores terminales. Esto es debido a que la estabilización se produce sobre los electrones desapareados por el efecto electro-aceptor de los grupos diimida, además de ofrecer un perfil de conjugación mayor hacia los carbonilos de la amida.

La inclusión de grupos TIPS en las posiciones donde se localiza la estructura quinoide pro-aromática, produce el efecto contrario sobre las estabilidades relativas de los estados singlete y triplete. En **HZ-TIPS**, el estado fundamental singlete es capa cerrada ( $E(\text{SOS})-E(\text{SCS})= 0$  kcal/mol) lo que indica que la incorporación de grupos TIPS provoca la desestabilización de la estructura birradical frente al **HZ** sin sustituir. Al pasar al **OZ-TIPS**, al igual que en el caso de **HZ-TIPS**, la estructura birradical capa abierta se desestabiliza por la inclusión de grupos TIPS,

pero al contrario que en el **HZ-TIPS** el estado electrónico fundamental singlete permanece de capa abierta. En conclusión, los cálculos teóricos predicen el **HZ-TIPS** como capa cerrada y su extensión con un grupo naftaleno central pro-aromático produce la apertura de la capa y la estabilización en forma birradical. De estos resultados deducimos que los grupos TIPS no participan en la  $\pi$ -conjugación molecular pues resultarán en una desestabilización de la especie birradical. Por tanto, su influencia sobre la detección experimental debe ser meramente cinética, es decir, debido al efecto estérico de los grupos triisopropilo se disminuye la reactividad intermolecular.

Del mismo modo, tanto para los cetrenos sustituidos con DI como los funcionalizados con TIPS la diferencia de energía entre en el estado electrónico fundamental singlete y el primer excitado triplete ( $\Delta E_{ST}$ ) disminuye a medida que el estado singlete capa abierta se estabiliza, sugiriendo que en el caso de **OZ-TIPS** y **HZ-DI** el estado triplete magnéticamente activo pudiera poblarse térmicamente desde el estado fundamental.

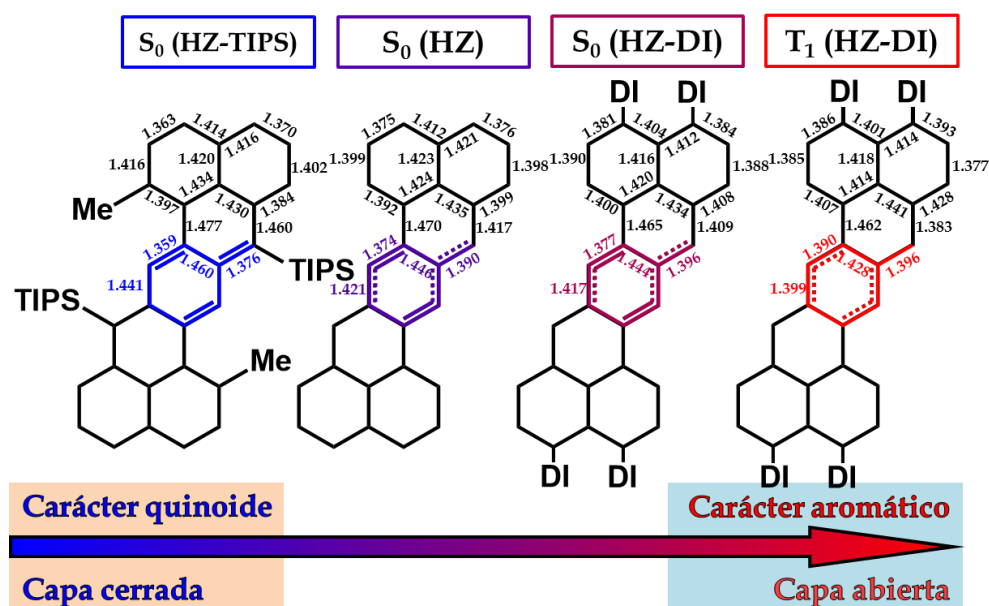
Es importante destacar que en estos resultados teóricos se observa que el singlete capa abierta es siempre más estable que el triplete, lo que está en desacuerdo con las reglas de Hund<sup>8</sup>, que señalan la preferencia de los estados de alto espín. Se propone, por tanto, un mecanismo de estabilización del singlete birradical a través de la doble polarización de espín (DSP, *Double Spin Polarization*). Es decir, en un estado singlete, existe una preferencia de conjugación de dos centros radicales (orbitales SOMO) a través de un puente de unión entre ellos (orbitales doblemente ocupados como HOMO, HOMO-1...) mientras que en el triplete sólo hay una posibilidad de conjugación.<sup>9-11</sup>

Podemos resumir indicando que la aromatización favorece la estabilidad del birradical frente al quinoide, mientras que el mecanismo DSP confiere estabilidad a la especie singlete frente a la triplete.

## 6.2. ANÁLISIS DE ESTRUCTURA MOLECULAR POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A continuación se discuten las características estructurales principales de los estados y moléculas cuyo perfil energético hemos discutido en el apartado anterior. Para ello nos fijamos en las geometrías de mínima energía, tanto las del estado electrónico fundamental ( $S_0$ ), capa abierta o cerrada, según corresponda, como la del estado excitado triplete ( $T_1$ ). Se observa, en la Figura 6.2, que mientras que el **HZ-TIPS** presenta un carácter electrónico quinoide en el anillo entre los fenalenos (los enlaces paralelos de este anillo respecto al eje molecular principal muestran una distancia de enlace de 1.359 Å), en el compuesto sin funcionalizar **HZ** estos mismos enlaces incrementan su distancia por +0.015 Å, mostrando una tendencia hacia la igualación con sus enlaces consecutivos que es la característica estructural típica de un anillo bencenoide puro. Por su parte el **HZ-DI**, respecto al **HZ-TIPS**, muestra el mismo comportamiento que **HZ** en lo que respecta a este anillo central, es decir, aumenta la distancia de los enlaces paralelos marcados en la Figura 6.2 por +0.018 Å. La Figura 6.2 muestra también las distancias de enlace en la geometría de mínima energía del estado excitado triplete ( $T_1$ ) de **HZ-DI**, que miden 1.390 Å, +0.031 Å respecto a dicho enlace en **HZ-TIPS** y +0.013 Å respecto al caso de  $S_0$  del propio **HZ-DI**. En este estado  $T_1$  de **HZ-DI**, los enlaces consecutivos a los discutidos presentan una distancia de enlace de 1.399 Å, lo que indica un alto grado de igualación de enlaces alternantes, indicativo de un marcado carácter aromático de este estado triplete.

Podemos indicar que la estabilización del estado electrónico fundamental  $S_0$  con carácter birradical lleva asociada una aromatización progresiva del mismo, lo que está en consonancia con el hecho de que la fuerza motriz para la formación del estado birradical capa abierta es la aromatización de la estructura quinoide inicial o pro-aromática. Por ello, al pasar de **HZ-TIPS** a **HZ** y a **HZ-DI** la estructura del anillo central se hace más aromática en su estado  $S_0$ , mientras que en el caso extremo del  $T_1$ , como consecuencia de su inherente carácter birradical, la aromatización del anillo se hace prácticamente completa.

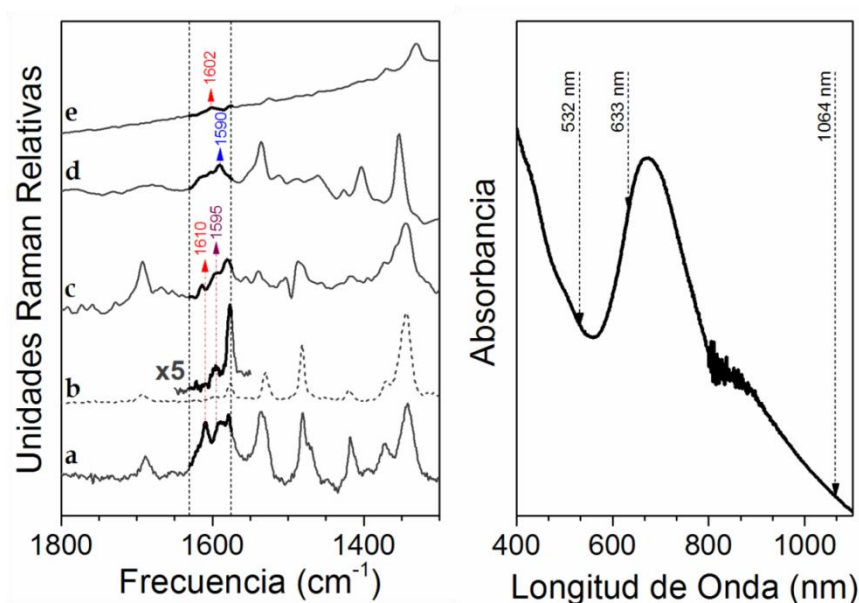


**Figura 6.2.-** Geometrías optimizadas a nivel (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\* del estado electrónico fundamental singlete ( $S_0$ ) de **HZ-TIPS**, **HZ** y **HZ-DI** junto al estado excitado triplete ( $T_1$ ) del **HZ-DI**.

Analizando los espectros Raman de las moléculas disponibles se pueden discernir los rasgos geométricos que hemos descrito en el párrafo anterior. Para ello nos centraremos en la región del espectro vibracional de tensiones C=C ( $\nu(C=C)$ ) de anillos de benceno tipo bencenoide o quinoide, alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Se muestran en la Figura 6.3 los espectros teóricos

Raman calculados para el **HZ-TIPS**, donde se asignan las bandas principales en la región en torno a  $1600\text{ cm}^{-1}$  a los modos  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del anillo central de benceno entre fenalenos. Dicho modo  $\nu(\text{C}=\text{C})$  aparece en el caso del **HZ-TIPS** a  $1590\text{ cm}^{-1}$ , lo que es característico de anillos con estructura quinoide. En cambio, al pasar a **OZ-TIPS** dicho modo se desplaza a  $1602\text{ cm}^{-1}$ , que es característico de modos  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de bencenos con estructura tipo aromática. El incremento de frecuencia  $1590 \rightarrow 1602\text{ cm}^{-1}$  al pasar de **HZ-TIPS** a **OZ-TIPS** nos indica el fortalecimiento de la estructura aromática del anillo en consonancia con los datos energéticos y estructurales antes descritos.<sup>5</sup> En el caso del espectro Raman de **HZ-DI** la banda asociada al modo  $\nu(\text{C}=\text{C})$  aparece a  $1595\text{ cm}^{-1}$ , valor intermedio entre **HZ-TIPS** Y **OZ-TIPS**, indicando que la naturaleza del benceno central es intermedia entre las estructuras de **HZ-TIPS** y **OZ-TIPS**, es decir, intermedia entre quinoide y aromática. La Figura 6.3 también muestra los espectros Raman de **HZ-DI** obtenidos con diferentes longitudes de excitación en el experimento Raman. En el caso particular del espectro obtenido con el láser a  $532\text{ nm}$  se detecta la intensificación de una banda Raman a  $1610\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda a  $1595\text{ cm}^{-1}$  queda en segundo plano de intensidades. Al excitar la región del espectro de absorción de **HZ-DI** en torno a  $500\text{-}600\text{ nm}$  (región más energética de la banda principal asociada a la absorción  $S_0 \rightarrow S_1$ , a  $650\text{ nm}$ ) se comienza a excitar en regiones del espectro donde aparecen las transiciones  $T_1 \rightarrow T_n$ . Estas bandas son muy débiles e indetectables en el espectro de absorción (Figura 6.3) al estar mínimamente pobladas debido al valor relativamente alto de  $\Delta E_{ST} \approx 6\text{ kcal/mol}$  (Figura 6.1). Sin embargo, puede estar lo suficientemente poblado térmicamente a  $298\text{ K}$  para que el espectro Raman resultante de esta pequeña fracción de moléculas se vea intensificado por resonancia Raman con la línea de  $532\text{ nm}$ , siendo por ello su espectro observable. En consecuencia, el espectro de **HZ-DI** obtenido con la excitación a  $532\text{ nm}$  puede asignarse al espectro de la especie  $T_1$ , lo que justificaría la aparición de la banda Raman a  $1610\text{ cm}^{-1}$  debida a una especie totalmente aromática

como es el estado  $T_1$  de **HZ-DI** (ver Figura 6.2). Es interesante indicar que en el espectro Raman de **HZ-DI** a 532 nm co-existen las bandas del estado  $S_0$  y del  $T_1$  a temperatura ambiente, ambas asociadas a la presencia de una especie birradical singlete como estado fundamental electrónico de compuesto **HZ-DI**.

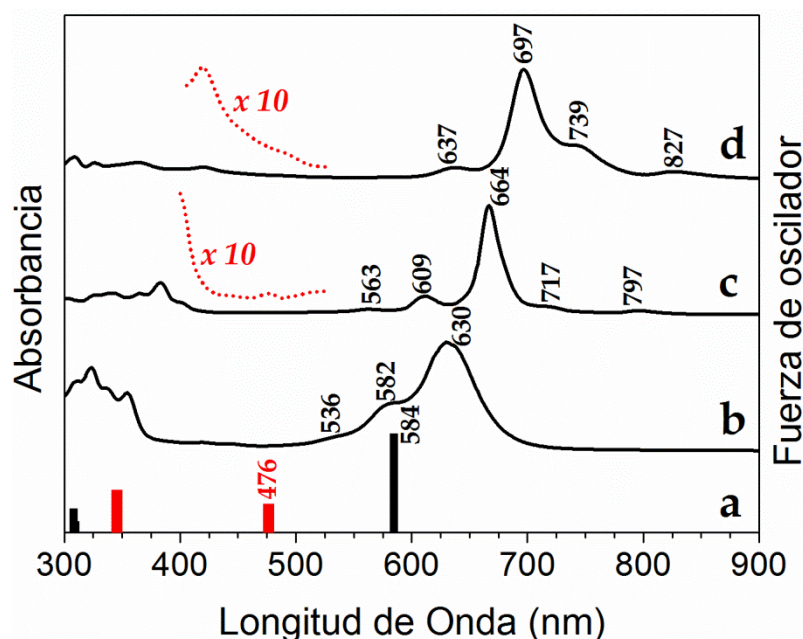


**Figura 6.3.-** Izquierda: Espectros Raman de **HZ-DI** con diferentes líneas excitatrices: a) 532 nm, b) 633 nm, c) 1064 nm; Espectro FT-Raman con excitación de 1064 nm de d) **HZ-TIPS** y e) **OZ-TIPS**. Derecha: Espectro electrónico de absorción de **HZ-DI** en estado sólido.

Es notorio destacar cómo la detección del espectro vibracional Raman nos da cuenta de la evolución de la estructura en la serie de compuestos estudiados, corroborando en todos los casos los datos obtenidos teóricamente.

### 6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ESTADOS EXCITADOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN

Se realizaron medidas de absorción UV-Vis a los compuestos **HZ-TIPS**, **OZ-TIPS** y **HZ-DI** en disolución de diclorometano. Éstos fueron comparados con cálculos químico-cuánticos de estados excitados TD-DFT para el **HZ-TIPS** con el fin de evaluar las contribuciones que corresponden a los estados singlete y triplete en el espectro electrónico (ver Figura 6.4) y que hemos descrito en el apartado anterior para dar cuenta del espectro Raman.



**Figura 6.4.-** Espectros de absorción UV-Vis de **HZ-TIPS**(b) y **OZ-TIPS** (c) y **HZ-DI** (d) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , junto a las transiciones  $S_0 \rightarrow S_1$  (negro) y  $T_1 \rightarrow T_n$  (rojo) calculadas mediante TD-DFT a nivel (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\* para el **HZ-TIPS**. Se marcan con línea punteada roja las regiones sobre las que se realiza un zoom.

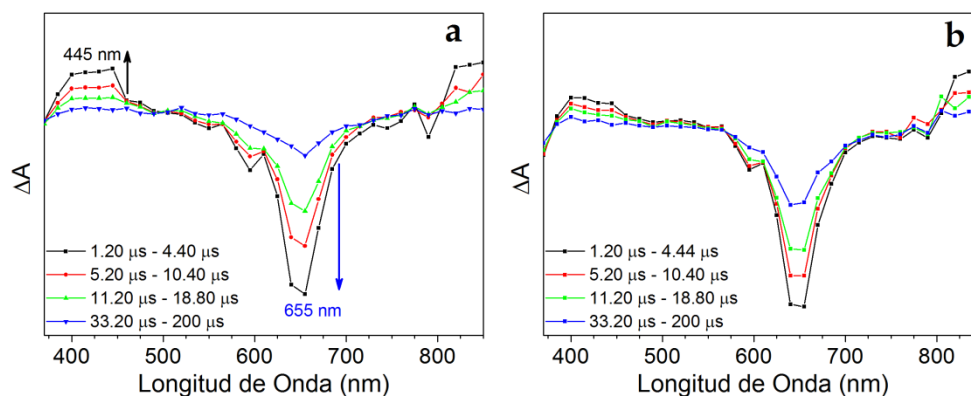
Las bandas de absorción observadas en **HZ-TIPS** (536, 582 y 630 nm) se encuentran espaciadas por energías que, expresadas en número de

onda, son típicas de bandas vibracionales ( $1474$  y  $1309\text{ cm}^{-1}$ ), lo que lleva a interpretarse como componentes vibrónicas de la transición monoeléctronica  $S_0 \rightarrow S_1$ . La banda más intensa ( $630\text{ nm}$ ) se predice mediante TD-DFT a nivel B3LYP/6-31G\*\* a  $584\text{ nm}$ . La absorción teórica de estados tripletes  $T_1 \rightarrow T_n$  (en particular la  $T_1 \rightarrow T_3$ ) se calcula a  $476\text{ nm}$ . Aunque esta señal no se observa experimentalmente debido a la escasa población térmica de dicho estado, nos corrobora la posible detección del espectro vibracional mediante resonancia Raman del **HZ-DI** para el estado  $T_1$  con esta transición ( $T_1 \rightarrow T_3$ ).

El espectro de absorción electrónica del **OZ-TIPS** muestra también tres componentes vibracionales en su excitación  $S_0 \rightarrow S_1$ , con una separación similar a la observada en **HZ-TIPS**, a  $563$ ,  $609$  y  $664\text{ nm}$ , además de otras componentes más débiles a  $717\text{ nm}$  y  $797\text{ nm}$ . Estas bandas débiles de baja energía podrían asignarse al tránsito a un estado excitado de la misma simetría que el estado fundamental. La activación de esta excitación bifotónica en el espectro electrónico de un fotón se debe al acoplamiento vibracional de dos estados electrónicos con la misma simetría por acción de un modo de vibración totalsimétrico. Este tipo de modos totalsimétricos, que permiten el acoplamiento de excitaciones entre estados desacoplados por simetría, son generalmente muy intensos en el espectro Raman, tal como el que detectamos en **OZ-TIPS** a  $1350\text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman (Figura 6.3) y que pudiera ser el causante de la activación en el espectro de absorción de 1 fotón de excitaciones bifotónicas.

#### 6.4. EVALUACIÓN DE ESTADOS EXCITADOS TRIPLETE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN TRIPLETE-TRIPLETE

Analizamos experimentalmente las posibles excitaciones  $T_1 \rightarrow T_n$  en el espectro de **HZ-TIPS** mediante el uso de espectroscopía de absorción de transientes, en este caso espectroscopía de absorción triplete-triplete con detección en microsegundos (ver Figura 6.5).

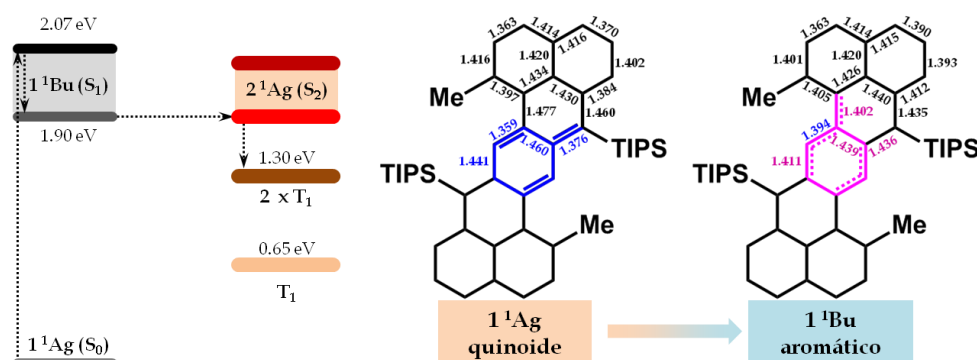


**Figura 6.5.-** Espectros de absorción de transientes triplete-triplete registrados a diferentes rangos de tiempo tras el pulso láser de 532 nm (a) y 355 nm (b) para el **HZ-TIPS** a temperatura ambiente.

La Figura 6.5 muestra los espectros obtenidos por esta técnica. Se observó en **HZ-TIPS**, junto a la absorción del estado electrónico fundamental  $S_0 \rightarrow S_1$  (*photo-bleaching*) a 655 nm, la aparición de una banda de absorción a 445 nm con un punto isobéptico del proceso a 505 nm, que indica la interconversión reversible entre la especie no excitada y la excitada. Dichas bandas de especies transitorias presentan una absorción que cae hasta 500-550 nm, justificándose de este modo su presencia mediante población térmica y su detección por resonancia en el espectro Raman del **HZ-DI**.

La estructura **OZ-TIPS** no muestra señal en espectroscopía de absorción de transientes en microsegundos. Probablemente, su bajo  $\Delta E_{ST}$

hace que una vez se pueble el estado  $T_1$  mediante el pulso de luz su tiempo de vida sea lo suficientemente corto como para ser detectado en el rango de microsegundos del experimento de absorción de transientes. Es interesante destacar que el espectro de transientes de **HZ-TIPS** en régimen de nanosegundos es idéntico al de microsegundos. Esto indica que la población de estados tripletes es ultrarrápida y que no puede ser debida al cruce intersistémico. La interpretación que proponemos es la población de tripletes mediante un mecanismo de fisión de singletes tal como se muestra en la Figura 6.6.

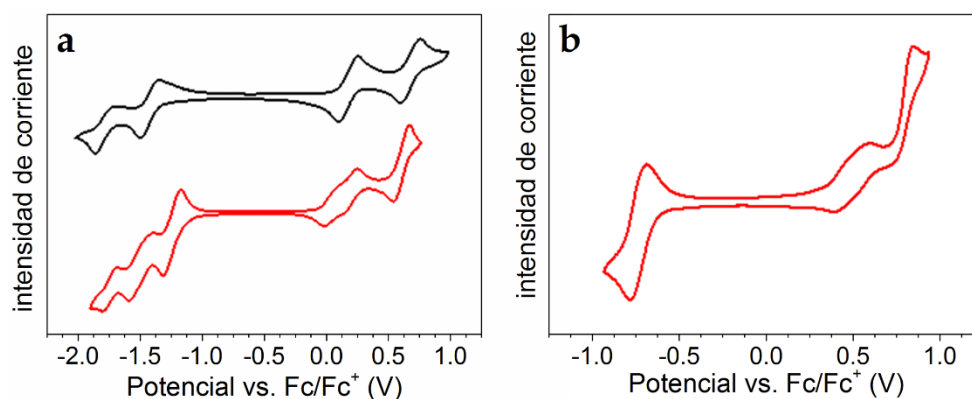


**Figura 6.6.-** Gráfico de energía calculada en DFT de los estados excitados relevantes en el proceso de *singlet fission* del **HZ-TIPS**, y sus transiciones verticales calculadas en TD-DFT a nivel CAM-B3LYP/6-31G\*\* (izquierda) y geometría optimizada a este nivel de cálculo de su estado fundamental  $1^1Ag$  y el estado excitado  $1^1Bu$  (derecha).

El mecanismo de fisión de excitones singlete (*Singlet Fission*) es capaz de producir especies triplete en tiempos de pico y nanosegundos a través de la excitación sobre la banda monofotónica más intensa ( $S_0 \rightarrow S_2$ ), tras lo cual, a través de una intersección cónica, se puebla el primer estado excitado singlete ( $S_2 \rightarrow S_1$ ), que posee una estructura pseudo-aromática muy similar a la del primer estado excitado triplete desde el cual se produce la formación de dos tripletes,  $S_1 \rightarrow 2 T_1$ , cuyas absorciones detectamos en el experimento de micro- y nanosegundos.

### 6.5. ESPECIES IÓNICAS POR ESPECTROELECTROQUÍMICA

La competencia e interconversión entre estructuras tipo aromáticas y quinoides en esta serie de compuestos acénicos planos y fusionados puede también estudiarse en las especies cargadas correspondientes<sup>2,12,13</sup>, en analogía a lo realizado y estudiado en el Capítulo 5 de esta Tesis. La Figura 6.7 muestra las voltametrías cíclicas obtenidas para algunos de los compuestos estudiados en este capítulo donde se observa la existencia de procesos de oxidación y reducción reversibles en las condiciones del experimento electroquímico. Aunque no se va a entrar en el detalle de los datos electroquímicos es interesante indicar que el relativamente bajo *gap* electroquímico (diferencia entre las primeras oxidaciones y reducciones) en torno a 1.5 V es un indicador del relativamente bajo *gap* HOMO/LUMO, requisito fundamental para la obtención de sistemas con bajo  $\Delta E_{ST}$ , dando lugar a toda la riqueza de estados electrónicos accesibles descritos en este capítulo.



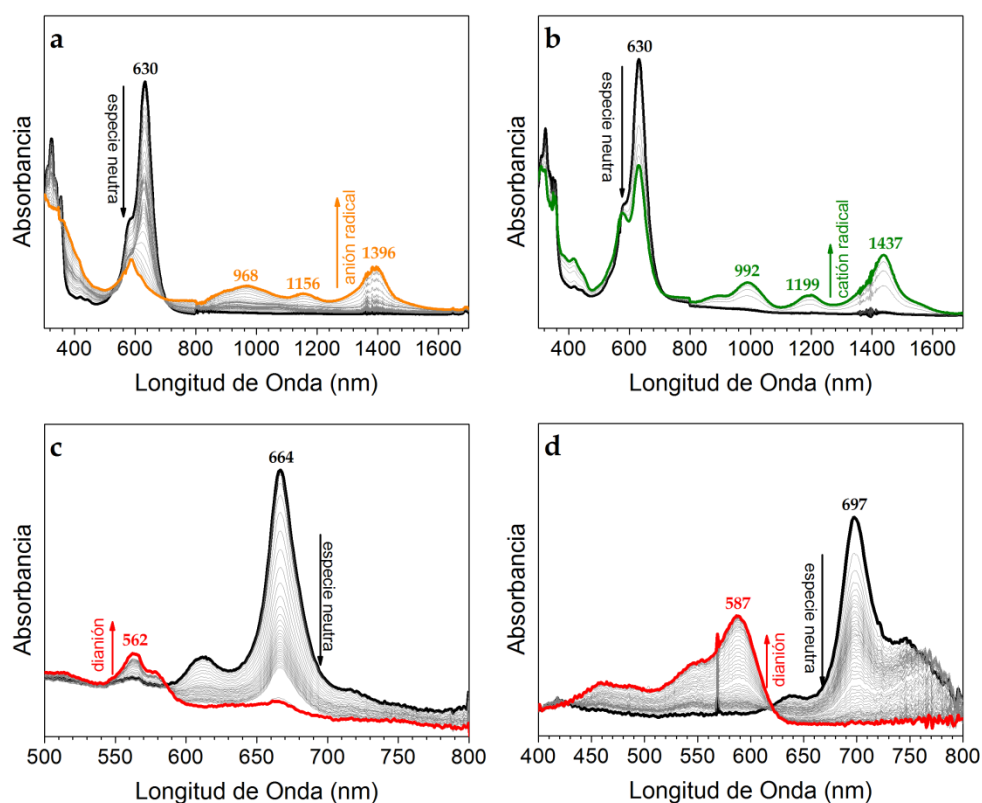
**Figura 6.7.-** Voltametrías cíclicas **HZ-TIPS** (negro) y **OZ-TIPS** (rojo) (a) y **HZ-DI** (b) en disolución 0.1 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , utilizando un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , un disco de  $\text{Au}$  como electrodo de trabajo y un cable de  $\text{Pt}$  como electrodo auxiliar. El registro se ha realizado a 50 mV/s y el potencial se ha calibrado con ferroceno/ferrocenino ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) como patrón externo.

Se ha llevado a cabo la electrólisis controlada del **HZ-TIPS** tanto anódica como catódica en disolución 0.1 M de  $(\text{Bu})_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seguida

espectrofotométricamente en el rango UV-Vis-NIR en un experimento de electroquímica (Figuras 6.8a y 6.8b). Durante la reducción se observa la desaparición de la banda de absorción principal de la especie neutra, dando simultáneamente lugar a la aparición de tres bandas de absorción en la región del NIR a 968, 1156 y 1396 nm. Este perfil de absorciones múltiples en la región del infrarrojo cercano es típica de aniones radicales<sup>14</sup> de especies  $\pi$ -conjugadas de este tipo, lo que es consistente con la reducción controlada a potenciales de la primera onda de reducción observada en la voltametría cíclica de **HZ-TIPS**. Un experimento similar a potenciales anódicos sobre la onda reversible de oxidación de la voltametría cíclica muestra la desaparición de la especie neutra y la aparición de tres bandas a similares a 992, 1199 y 1437 nm, con un perfil de intensidades parecido al del anión. Este espectro es igualmente típico de especies oxidadas de moléculas  $\pi$ -conjugadas y por tanto es asignable a la especie de catión radical.<sup>15</sup>

Se llevó a cabo la reducción electroquímica de **OZ-TIPS** y **HZ-DI** seguida espectrofotométricamente como se refleja en la Figura 6.8c y 6.8d. Estas reducciones dan lugar a la desaparición de la banda de absorción principal de la especie neutra y la aparición de una absorción única a menor longitud de onda, concretamente a 562 nm en **OZ-TIPS** y a 587 nm en **HZ-TIPS**, ambas acompañadas de claros puntos isobásticos indicativos de la conversión reversible entre las dos especies. El espectro de absorción de las especies reducidas es típico de dianiones de moléculas  $\pi$ -conjugadas en las que la minimización de la repulsión de carga y la posible deslocalización de la carga añadida sobre la estructura  $\pi$  da lugar a espectros de absorción a menores longitudes de onda. En el experimento electroquímico no se observa la formación de especies intermedias entre la neutra y el dianión (como ocurre en el caso del **HZ-TIPS**), lo que se justifica en el caso de **HZ-DI** por la presencia de aceptores de electrones (grupos diimida) que estabilizan directamente el dianión sobre el anión

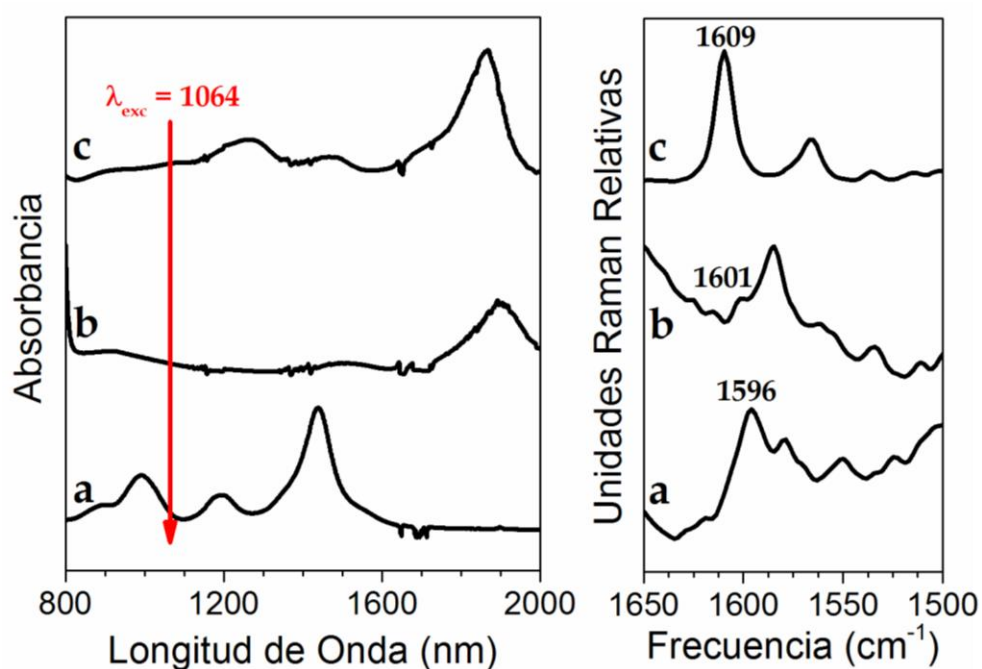
radical. En el caso de **OZ-TIPS** la explicación se asocia a la existencia de una estructura birradical capa abierta que hace que la adición de dos electrones se lleve a cabo sobre los centros radicalarios relativamente desacoplados por la unidad naftalénica aromática central.



**Figura 6.8.-** Espectroelectroquímica de absorción UV-Vis-NIR para la reducción (a) y oxidación (b) monoeléctricas del **HZ-TIPS**, y reducciones dielectrónicas de **HZ-DI** (c) y **OZ-TIPS** (d). Los espectros fueron registrados con variaciones de 100 mV desde 0 V frente a un electrodo de pseudoreferencia de Ag. Se muestran dentro de cada espectro los procesos electrónicos deducidos a partir de cálculos realizados a nivel (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\*.

En la Figura 6.9 se muestran los espectros Raman de algunas de las especies cargadas que han sido caracterizadas por espectroelectroquímica UV-Vis-NIR. Dichos espectros Raman han sido obtenidos en condiciones

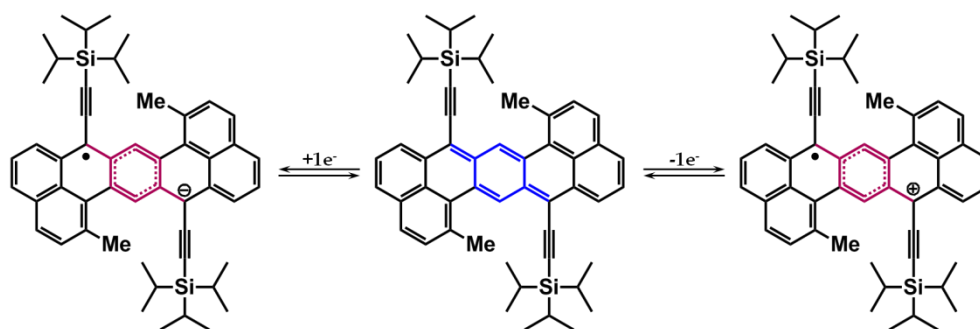
de resonancia con la excitación de 1064 nm tal como se muestra en la Figura 6.9.



**Figura 6.9.-** Izquierda: Espectro de absorción UV-Vis-NIR de **HZ-TIPS** (a), **HZ-DI** (b) y **OZ-TIPS** (c) oxidados con FeCl<sub>3</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Derecha: espectro FT-Raman de los mismos cationes radicales.

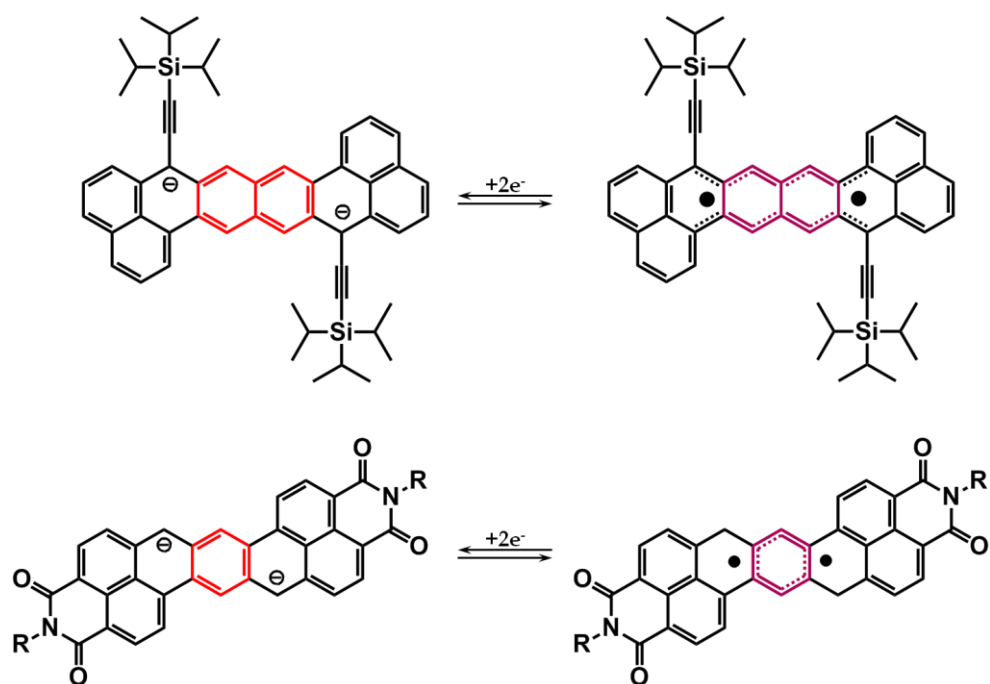
Al igual que en la discusión de las especies neutras, se toman en consideración la posición y frecuencia de las bandas del espectro Raman en la región de interés, en torno a 1600 cm<sup>-1</sup>, ocupándonos únicamente de las especies oxidadas de catión radical. En el caso del catión radical de **HZ-TIPS**, la banda de  $\nu(\text{C}=\text{C})$  aparece a 1596 cm<sup>-1</sup>, respecto de la especie neutra a 1590 cm<sup>-1</sup>. Por tanto, sufre un desplazamiento a mayor frecuencia al oxidarse. Basándonos en la descripción que ya realizamos de las especies neutras, este comportamiento indica que se produce la aromatización del anillo central entre los fenalenos al oxidarse. En el caso de la especie oxidada de **HZ-DI**, la oxidación da lugar a una banda Raman a 1601 cm<sup>-1</sup> (respecto a

1595  $\text{cm}^{-1}$  en el neutro) que, del mismo modo que en el catión radical de **HZ-TIPS**, indica la transformación hacia una estructura más aromática del benceno central. Por último, en el espectro del catión radical del **OZ-TIPS**, la banda Raman relevante se detecta a 1609  $\text{cm}^{-1}$  (respecto 1602  $\text{cm}^{-1}$  en el neutro) en consonancia con el comportamiento análogo observado con la oxidación de sus homólogos **HZ-TIPS** y **HZ-DI**, es decir, la conversión hacia una especie más aromática.



**Esquema 6.4.-** Representación de los procesos redox monoeléctricos del **HZ-TIPS**. Las estructuras han sido deducidas por DFT a nivel (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\*.

En el Esquema 6.4 se muestran las estructuras químicas relevantes deducidas a partir de los cálculos DFT a nivel UCAMB3LYP/6-31G\*\* en las especies de catión radical de los tres compuestos donde en todos los casos se observa la transformación hacia una especie más aromática tras la formación de la especie iónica. La magnitud de la transformación aromática con la oxidación es más notable en **OZ-TIPS** (1602 $\rightarrow$ 1611  $\text{cm}^{-1}$ , +9  $\text{cm}^{-1}$ ) debido a que la aromatización sobre una estructura tipo naftaleno, seguida de **HZ-TIPS** (1590 $\rightarrow$ 1597  $\text{cm}^{-1}$ , +7  $\text{cm}^{-1}$ ) donde la aromatización de la estructura se produce sobre un único benceno y finalmente **HZ-DI** (1595 $\rightarrow$ 1601  $\text{cm}^{-1}$ , +6  $\text{cm}^{-1}$ ) donde la aromatización de la estructura está restringida por la presencia de los grupos aceptores externos que dificultan la oxidación y confinan el defecto de carga en el centro.



Esquema 6.5.- Representación de la reducción bielectrónica del OZ-TIPS y HZ-DI. Las estructuras han sido deducidas por DFT a nivel (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\*.

## 6.6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Marković, S.; Radenković, S.; Marković, Z.; Gutman, I. *Russ. J. Phys. Chem.* **2011**, *85*, 2368.
- (2) Clar, E.; Lang, K. F.; Schulz-Kiesow, H. *Chemische Berichte* **1955**, *88*, 1520.
- (3) Clar, E.; Macpherson, I. A. *Tetrahedron* **1962**, *18*, 1411.
- (4) Ponce Ortiz, R.; Casado, J.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Viruela, P. M.; Ortí, E.; Takimiya, K.; Otsubo, T. *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 9215.
- (5) Casado, J.; Patchkovskii, S.; Zgierski, M. Z.; Hermosilla, L.; Sieiro, C.; Moreno Oliva, M.; López Navarrete, J. T. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1443.
- (6) González, S. R.; Ie, Y.; Aso, Y.; López Navarrete, J. T.; Casado, J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16350.
- (7) Li, Y.; Heng, W.-K.; Lee, B. S.; Aratani, N.; Zafra, J. L.; Bao, N.; Lee, R.; Sung, Y. M.; Sun, Z.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; López Navarrete, J. T.; Kim, D.; Osuka, A.; Casado, J.; Ding, J.; Wu, J. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14913.
- (8) Hund, F. *Z. Physik* **1925**, *33*, 345.
- (9) Berson, J. A. *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30*, 238.
- (10) Karafiloglou, P. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 3728.
- (11) Karafiloglou, P. *Journal of Chemical Education* **1989**, *66*, 816.
- (12) Umeda, R.; Hibi, D.; Miki, K.; Tobe, Y. *Organic Letters* **2009**, *11*, 4104.
- (13) Wu, T.-C.; Chen, C.-H.; Hibi, D.; Shimizu, A.; Tobe, Y.; Wu, Y.-T. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7059.
- (14) Karabunarliev, S.; Baumgarten, M.; Tyutyulkov, N.; Muellen, K. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11892.
- (15) Baeuerle, P.; Segelbacher, U.; Maier, A.; Mehring, M. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 10217.



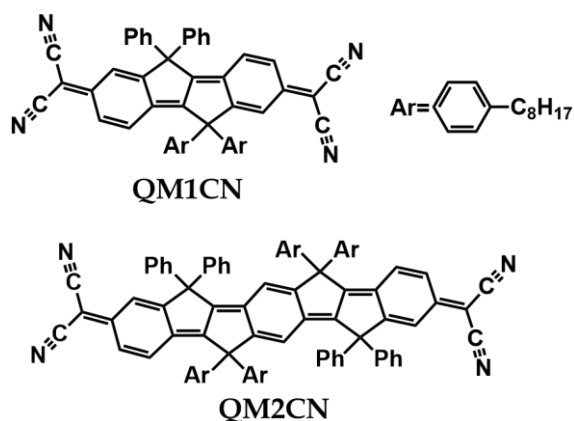
*Derivados de  
Oligoparafenilenos Vinilenos:  
QMnCN*

---



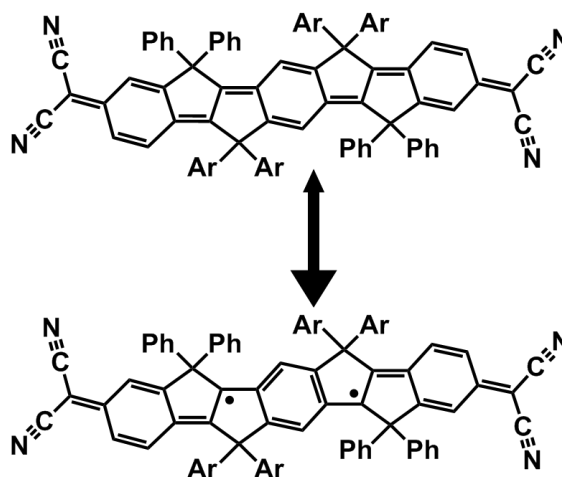
## 7. DERIVADOS DE OLIGOPARAFENILENOS VINILENOS: QMnCN

Los oligoparafenilenos vinilenos (OPPV) representan una de las familias de compuestos  $\pi$ -conjugados más importante actualmente en electrónica orgánica. Fue el poliparafenileno vinileno (PPV) el sustrato orgánico utilizado en el primer dispositivo emisor de luz de base puramente orgánica en 1990<sup>1</sup>. Una de las principales características de los PPV es la facilidad de rotación o distorsión alrededor del enlace simple CC entre los bencenos y los vinilenos. En este capítulo vamos a estudiar dos compuestos principales basados en OPV y que presentan una fusión y rigidificación total de la estructura  $\pi$ -conjugada en analogía con los derivados cetrénicos del Capítulo 6. Dichos compuestos, denominados oligoparafenilenos vinilenos con puentes de carbono (COPV)<sup>2</sup>, se caracterizan por tener los vinilenos embebidos en dos anillos de cinco miembros o biciclo[3,3,0]octeno, lo que le confiere la planaridad a la estructura. Se estudiarán dos compuestos, **QM1CN** y **QM2CN**, tal como se muestra en el Esquema 7.1. Al igual que los derivados extendidos de cetreno, estos compuestos se presentan estructuras benzoquinoides<sup>3</sup> para promover un bajo *gap* HOMO/LUMO, asociado a una serie de propiedades de gran interés.



**Esquema 7.1.-** Estructuras químicas y abreviaturas de los compuestos utilizados en el estudio.

La funcionalización con grupos octilfenileno de las posiciones  $sp^3$  de los carbonos puente entre los vinilenos y el benceno le confieren una gran solubilidad y procesabilidad. A diferencia de los cetrenos, la estructura quinoide obtenida mediante la tetracianosustitución de las posiciones terminales afecta a todos los anillos de la molécula. Como resultado de la existencia de una estructura quinoide embebida en anillos de benceno proaromáticos, puede existir un número de éstos a partir del cual la estructura quinoide se vuelva inestable, generándose una estructura tipo birradical como se muestra en el Esquema 7.2.



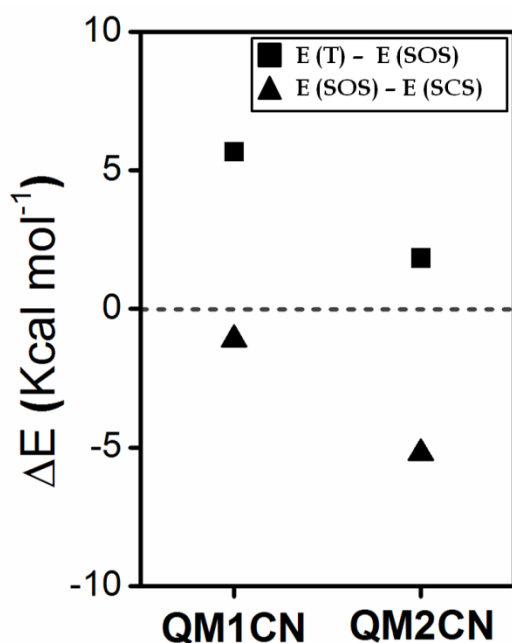
**Esquema 7.2.-** Representación de la formación de una estructura birradical aromática a partir de la estructura quinoide en el QM2CN.

En este estudio se ha llevado a cabo un análisis en profundidad de QM1CN y QM2CN, prestando especial atención a sus propiedades fotónicas, distribución energética de estados electrónicos relevantes, estructura y actividad óptica, todo ello en relación al carácter singlete birradical de capa abierta del estado fundamental. Además, encontramos excepcionalmente que las estructuras birradicalarias son capaces de formar agregados supramoleculares estables, a los que prestaremos especial atención.

Al igual que en los capítulos anteriores de esta Tesis, se han aplicado una serie de técnicas experimentales como absorción electrónica UV-Vis-NIR, espectroscopía Raman y Raman resonante a temperatura variable, así como  $^1\text{H}$  NMR. También el estudio ha sido completado con modelos químicos teóricos obtenidos mediante el uso de cálculos DFT, así como aproximaciones utilizando la teoría CAS-SCF como herramienta para el análisis de estados excitados con efectos multiconfiguracionales.

### 7.1. DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Comenzamos con el análisis de estos compuestos con el estudio del *gap*  $\Delta E_{ST}$  inherente a la planarización y quinoidización de estas estructuras mediante cálculos químico cuánticos a nivel (U)B3LYP/6-31G\*\* tal como se muestran se muestran en la Figura 7.1.

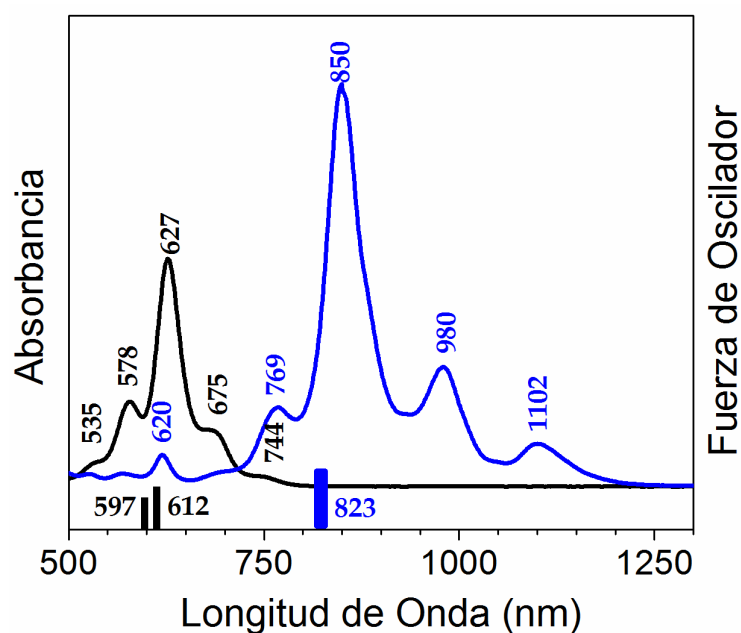


**Figura 7.1.-** Diferencias energéticas entre los estados singlete capa abierta (SOS), triplete (T) y singlete capa cerrada (SCS) para QM1CN y QM2CN.

Se deduce de los cálculos químico cuánticos que QM1CN presenta un estado fundamental con carácter principalmente quinoide, dado que la optimización de energía para dicho compuesto es similar en configuración capa cerrada y capa abierta ( $E(\text{SOS})-E(\text{SCS}) = -1.1$  kcal/mol). Al aumentar la cadena en QM2CN, la estructura singlete capa abierta resulta ser la más estable ( $E(\text{SOS})-E(\text{SCS}) = -5.21$  kcal/mol), revelando su claro carácter birradical como consecuencia de la aromatización de más anillos de

benceno respecto a **QM1CN**. En relación a este comportamiento del estado fundamental singlete, el  $\Delta E_{ST}$  claramente disminuye al aumentar la longitud de la cadena del oligómero, calculándose en  $\Delta E_{ST} = 1.83$  kcal/mol para **QM2CN**, lo cual resulta ser térmicamente accesible. De esta discusión cabe destacar el carácter birradical capa abierta para el estado electrónico fundamental del compuesto con 3 anillos de benceno (**QM2CN**).

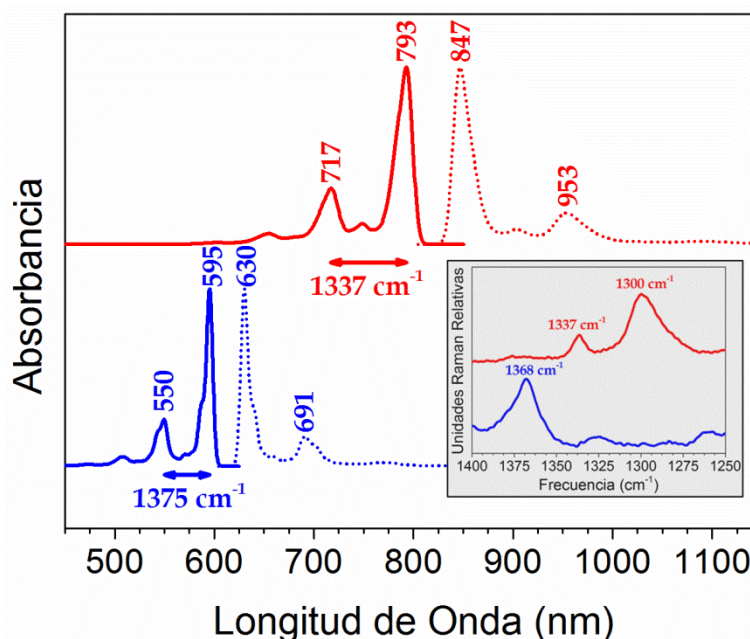
La Figura 7.2 muestra los espectros de absorción electrónica de los compuestos a estudio junto con sus espectros teóricos calculados a partir de la teoría TD-DFT a nivel UB3LYP/6-31G\*\*. El espectro de **QM1CN** se caracteriza por la presencia de una banda de absorción muy intensa a 627 nm (con bandas satélites a mayor y menor longitud de onda, 675 y 578 nm, debidas a la estructura vibrónica de la misma dado que sus espaciados son de 1134 y 1352  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente). Dicha absorción se asigna a la excitación  $S_0 \rightarrow S_2$ , que se predice a 612 nm con una fuerza de oscilador de 1.102. Por su parte, el espectro de absorción de **QM2CN** muestra un perfil espectral similar con una banda intensa a 850 nm rodeada de bandas satélite de naturaleza vibrónica a 980 y 769 nm como dan cuenta sus espaciados energéticos, de 1561 y 1239  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, respecto a la componente principal. Sin embargo, en este caso la banda que se detecta en torno a 1100 nm no se puede asignar a una componente vibracional, por lo que tiene una naturaleza diferente. Los cálculos TD-DFT a nivel (U)B3LYP/6-31G\*\* predicen la banda intensa como debida también a la excitación  $S_0 \rightarrow S_2$  calculada a 823 nm con una fuerza de oscilador de 2.224. Los cálculos predicen con bastante precisión el desplazamiento de la banda intensa al aumentar el tamaño molecular siendo una misma diferencia de 0.52 eV tanto a nivel teórico (de 612 a 823 nm) como experimental (de 627 a 850 nm).



**Figura 7.2.-** Espectros electrónicos de absorción en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> junto a transiciones verticales calculadas por TD-DFT a nivel UB3LYP/6-31G\*\* de QM1CN (negro) y QM2CN (azul).

En la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  es de gran importancia la actividad vibrónica de sus bandas, que ha sido calculada a nivel B3LYP/6-31G\*\* (Figura 7.3) y de las que resultan 4 aportaciones vibrónicas a la estructura de la banda, poseyendo una actividad significativa la 0-4 a 550 nm para QM1CN y la 0-3 a 717 nm para QM2CN. Éstas pueden relacionarse con las observadas experimentalmente a 578 nm y 769 nm para QM1CN y QM2CN respectivamente (Figura 7.2). Estas contribuciones vibrónicas están espaciadas 1375 cm<sup>-1</sup> en QM1CN, lo que se corresponde con la banda más intensa obtenida en espectroscopía Raman a 1368 cm<sup>-1</sup>, por lo que la actividad Raman. En QM2CN, el espaciamiento de las bandas vibrónicas es de 1337 cm<sup>-1</sup> en QM2CN. A pesar de que la banda principal Raman se encuentra a 1300 cm<sup>-1</sup>, existe otra a 1337 cm<sup>-1</sup> que se ajusta mejor al espaciado vibrónico registrado. Esta corresponde, junto a la señal de 1368 cm<sup>-1</sup> en el espectro Raman, a tensiones C=C/C-C deslocalizadas a lo largo

de toda la estructura, y están en consonancia con los modos de vibración del acoplamiento con la excitación  $S_0 \rightarrow S_2$ .



**Figura 7.3.-** Estructura vibrónica de los espectros de absorción y emisión del QM1CN (azul) y QM2CN (rojo) calculadas por cálculos DFT a nivel (U)B3LYP/6-31G\*\*. Insertada: Espectro Raman experimental de ambos compuestos.

La precisión de TD-DFT (U)B3LYP/6-31G\*\* nos hace indagar más en profundidad en la estructura espectral de dichas moléculas. En ambas, la excitación a menor energía es la  $S_0 \rightarrow S_1$ , que se predice con una fuerza de oscilador nula, justifica la no detección de absorciones electrónicas adicionales a longitudes de onda mayores que la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  en el caso de QM1CN. Sin embargo, sí existe una banda adicional a longitudes de onda mayores en el caso de QM2CN. En concreto, se observa a 1102 nm. Estas nuevas absorciones son debidas a la excitación  $S_0 \rightarrow S_1$  que corresponde a excitaciones entre estados electrónicos pertenecientes a la misma especie de simetría,  $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ , lo que justifica que se calculen con fuerza de oscilador nula. En cambio, la excitación  $S_0 \rightarrow S_2$  ocurre entre

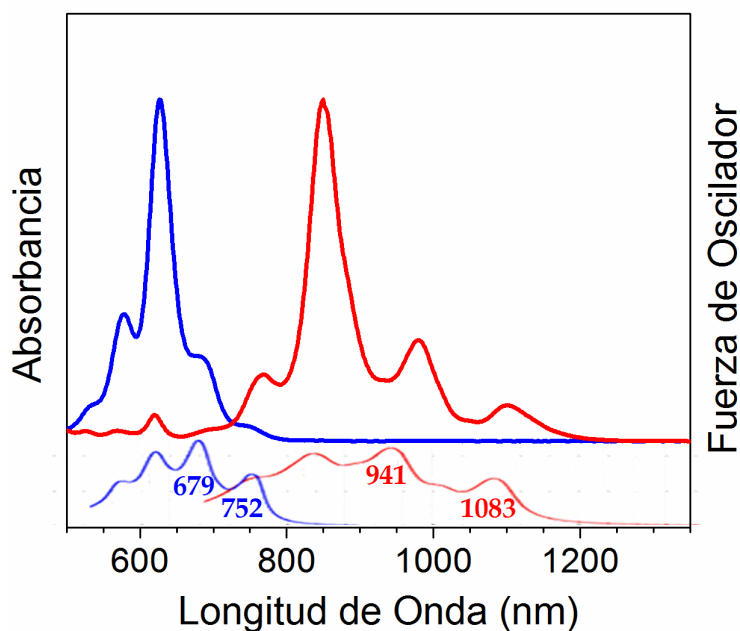
estados de simetría diferente,  $1\ ^1A_g \rightarrow 1\ ^1B_u$ , lo que da cuenta de su elevada absorbancia en el espectro experimental. Podemos decir que la alta intensidad de estas absorciones es una propiedad genérica de las moléculas pro-aromáticas quinoides y dan cuenta de la naturaleza iónica del estado  $S_2$  consecuencia del incipiente carácter birradical del estado fundamental en **QM1CN**, el cual es ya notable en **QM2CN**.

La excitación  $S_0 \rightarrow S_1$  de naturaleza  $1\ ^1A_g \rightarrow 2\ ^1A_g$  es una transición prohibida por la reglas de selección de dipolo eléctrico para excitaciones promovidas por la absorción de 1 fotón<sup>4</sup>. Sin embargo, son excitaciones con una alta actividad considerando las reglas de selección de 2 fotones. Aunque el estudio de este tipo de procesos no lineales está fuera del objetivo de esta Tesis Doctoral es interesante justificar por qué dicha excitación de dos fotones, al igual que en el caso de los cetrenos del capítulo anterior, aparece en el espectro de absorción de de 1 fotón. El acoplamiento vibrónico que se produce por la acción de un modo vibracional de la especie de simetría totalsimétrica resulta en una fuerza de oscilador no nula para esta absorción lo que justifica su detección con débil intensidad. Dicho modo vibracional se asociará a una banda muy intensa en el espectro Raman, como se verá a continuación.

## 7.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS TEÓRICOS EN CAS-SCF

Para poder hacer una discusión precisa de la estructura electrónica relacionada con la excitación  $1\ ^1A_g \rightarrow 2\ ^1A_g$  (de naturaleza bi-fotónica) TD-DFT es insuficiente para su descripción, por lo que se deben realizar cálculos químico-cuánticos multiconfiguracionales. En este caso los hemos realizado a nivel CAS-SCF y CASPT2.

Como se puede ver en la Figura 7.4, la transición vertical más intensa calculada con CAS-SCF en **QM1CN** ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) es la transición  $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ , y se predice a 679 nm. En **QM2CN**, la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  se sitúa a 941 nm aproximadamente, relacionándose con la banda experimental a 980 nm, mientras que la menos intensa a 1102 nm se correlaciona con la señal teórica a 1083 nm.



**Figura 7.4.-** Estructura vibrónica de los espectros de absorción y emisión del **QM1CN** (azul) y **QM2CN** (rojo) calculadas por cálculos DFT a nivel B3LYP 6-31G\*\*.

Éstas son transiciones (HOMO,HOMO)  $\rightarrow$  (LUMO,LUMO), es decir, implican una doble excitación correlacionada con una forma birradical. Este acoplamiento se asocia con el modo normal de vibración asociado a la banda Raman más intensa de **QM2CN** a 1299  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.3. ANÁLISIS DE ESTRUCTURA MOLECULAR POR ESPECTROSCOPÍA RAMAN

A continuación se discuten las características estructurales principales de los estados electrónicos fundamentales de las moléculas QM1CN y QM2CN en relación a sus espectros de vibración Raman. La Figura 7.5 muestra los espectros Raman de ambas moléculas en estado neutro y sólido.

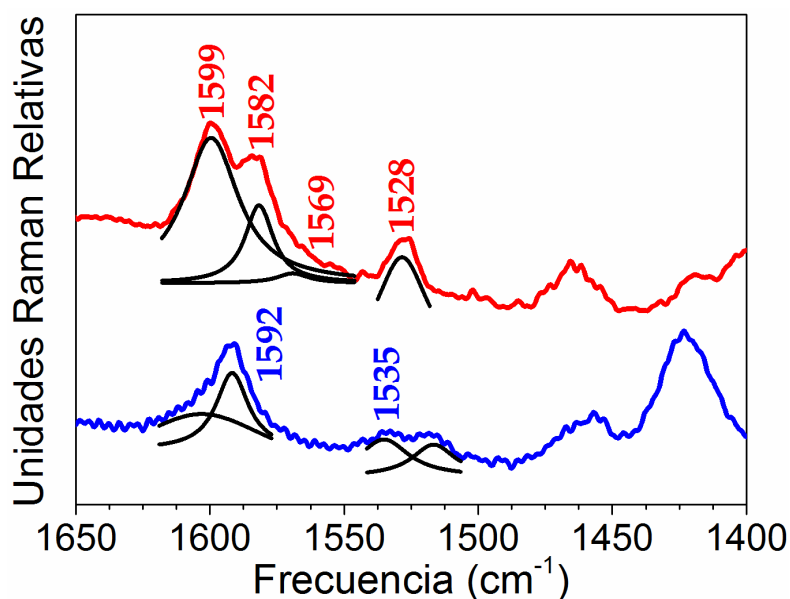


Figura 7.5.- Espectros Raman Resonantes de QM1CN (azul) y QM2CN (rojo). Las frecuencias han sido asignadas por deconvolución.

Como hemos discutido en el apartado anterior, el compuesto QM1CN tiene una estructura quinoide capa cerrada en su estado electrónico fundamental, en contraste con la estructura aromática birradical tipo Kekulé de capa abierta en su estado electrónico fundamental del QM2CN.

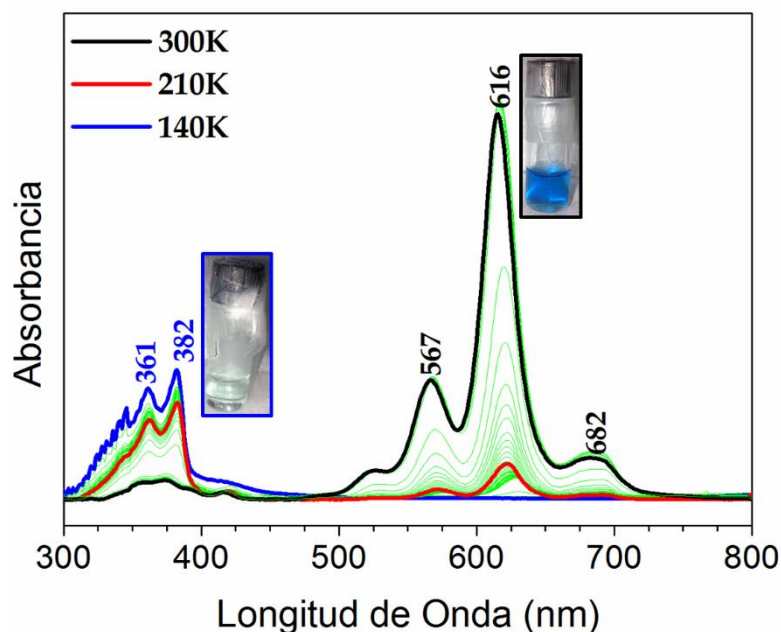
Esta diferencia estructural se aprecia claramente en sus espectros Raman, en los que la banda a  $1592\text{ cm}^{-1}$  del **QM1CN**, asociada a los modos de tensión C=C ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ) de los fenilos de los dos bencenos quinoideos simétricos que, junto a las bandas a  $1535\text{ cm}^{-1}$  de los modos  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del vinileno, constituyen las bandas características de una estructura quinoide. Los modos  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los fenilos del **QM2CN** se presentan en un doblete a  $1599$  y  $1582\text{ cm}^{-1}$ , los cuales pertenecen respectivamente al benceno central de estructura aromática que alberga la especie birradical y a los bencenos externos con estructura de anillo pseudo-quinoide. Se detecta también una doble señal a  $1569$  y  $1528\text{ cm}^{-1}$ , referida a los modos  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los vinilenos aromático y quinoide respectivamente. De este modo, el patrón de cambio de estructura quinoide a aromática puede ser fácilmente detectado con el cambio de una banda Raman sencilla (**QM1CN**) quinoide a doblete (**QM2CN**).

#### 7.4. AGREGACIÓN $\sigma$ DEL **QM1CN**

En el capítulo anterior se estudiaban las propiedades de los estados excitados de los compuestos cetrénicos a partir de los experimentos de fotólisis de destello en régimen de nano- y microsegundos junto con las propiedades ópticas de las especies cargadas. En el caso de **QM1CN** y **QM2CN**, dichos experimentos resultaron infructuosos. Por un lado, las espectroscopías de transientes dieron respuestas negativas, probablemente debido al extremadamente bajo *gap* HOMO/LUMO, que hace que las especies fotoexcitadas aceleren su desactivación, posiblemente en regímenes temporales en el rango de los subnanosegundo o picosegundos, lo que hace ineficaz la detección en los nano- o microsegundos. Por otro lado, las especies oxidadas de dichos compuestos resultaron parcialmente inestables, lo que impide el estudio mediante espectroscopía Raman. En

consecuencia, analizamos a continuación una de las propiedades físico-químicas más relevantes de estas moléculas, y que no fueron detectadas en los derivados cetrénicos. En concreto, la dimerización/agregación/polimerización reversible de dichos compuestos.

Se observa que el compuesto **QM1CN** en disolución de metilciclohexano (MCH) presenta a temperatura ambiente una coloración azul intensa, acorde a la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  de su espectro de absorción. Sin embargo, al enfriar dicha solución, pierde progresivamente su coloración hasta quedar totalmente incoloro transparente a 140 K. Al tornar la celda a temperatura ambiente, la disolución recupera su color azul intenso original. Esta evolución se puede repetir múltiples veces sin pérdida aparente de la absorbancia de partida. Dicho proceso se muestra en la Figura 7.6. Simultáneamente a la desaparición de la banda 616 nm en MCH, se observa la aparición de una banda estructurada a menores longitudes de onda (mayores energías), en torno a 361/382 nm, conversión que se produce a través de un punto isobéptico perfectamente definido a 485 nm.



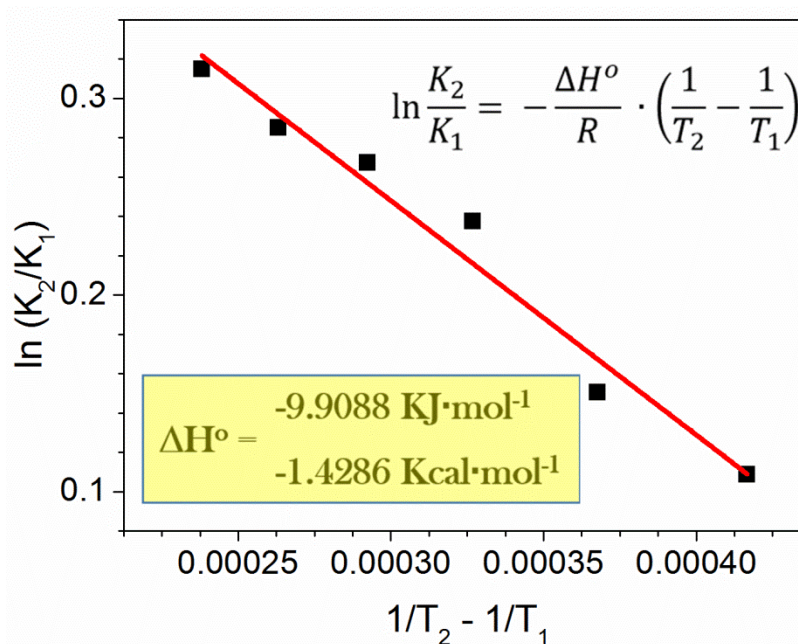
**Figura 7.6.-** Espectro electrónico de absorción de QM1CN en disolución de MCH registrando su evolución durante el enfriamiento de ésta de 300K a 140K.

En moléculas  $\pi$ -conjugadas el proceso de transformación de los espectros de absorción más típico que tiene lugar con el descenso de temperatura es el proceso de agregación, que implica habitualmente un apilamiento molecular variable en número y dimensión, en función de la temperatura. La fuerza motriz de esta agregación es de naturaleza  $\pi$ - $\pi$  y es especialmente fuerte en el caso de moléculas  $\pi$ -conjugadas planas y rígidas, donde la agregación no se ve impedida por las distorsiones conformacionales entre anillos. Para abordar el estudio de nuestros sistemas, y dado que el rango de temperaturas no es muy grande vamos a suponer que existe el proceso de agregación más simple, una dimerización, tal y como se representa en el siguiente esquema:



donde  $M$  representa al monómero de partida y  $D$  al dímero formado al bajar la temperatura. Afortunadamente, los espectros de absorción de ambas especies ( $M$  y  $D$ ) aparecen en regiones bien diferenciadas del espectro, sin presentar solapamientos de bandas, lo que facilita el cálculo de la absorbancia total de cada una y por tanto de la concentración de cada especie presente.

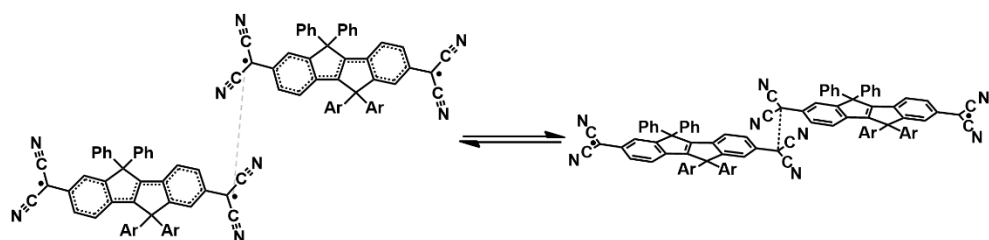
Si suponemos el equilibrio anterior, y conocidas las concentraciones de especies se puede calcular la constante de equilibrio ( $K$ ) para cada una de las temperaturas registradas. A partir de una representación basada en la ecuación de *Van't Hoff* (ver Figura 7.7), y teniendo en cuenta que el rango de temperaturas analizado es relativamente pequeño, se puede calcular la entalpía estándar de formación del dímero ( $\Delta H^\circ_R$ ) y la entropía asociada al proceso a cada temperatura ( $\Delta S^\circ_R$ ). Dicho ajuste da un valor de  $\Delta H^\circ_R = -1.43$  Kcal·mol<sup>-1</sup> para la entalpía estándar de la reacción y de  $\Delta S^\circ_R = -147.54$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para la entropía estándar a 160K (-110°C). Estos valores nos indican que el proceso está controlado por la energía de interacción, siendo el valor negativo de entropía el que nos confirma que, efectivamente, estamos ante un proceso de asociación molecular.



**Figura 7.7.-** Ajuste lineal de las constantes de formación del monómero y el dímero de QM1CN ( $K_1$  y  $K_2$ ) según la ecuación de Van't Hoff.

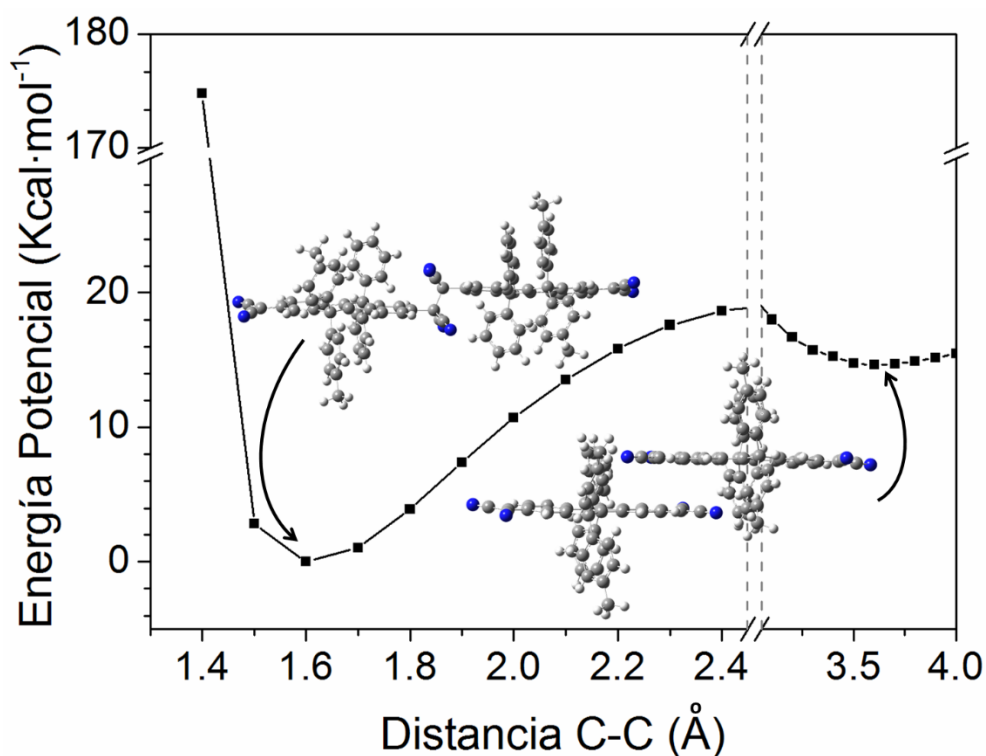
Dada la funcionalización de las moléculas QM1CN y QM2CN con grupos feniloctil en los carbonos  $sp^3$  del puente, se produce un fuerte impedimento estérico hacia la formación de dímeros totalmente co-faciales de naturaleza  $\pi$ , a través de una interacción  $\pi$ - $\pi$  por solapamiento de estructuras planas. En consecuencia, abordamos la simulación de los dímeros hipotetizados asumiendo que pueden ser de naturaleza sigma ( $\sigma$ ) o  $\sigma$ -dímeros y que estos enlaces se producen a través de los carbonos puente entre el núcleo fusionado plano y los grupos diciano. Existen descritos en bibliografía casos de procesos de dimerización tipo  $\sigma$  en sistemas con electrones desapareados, monoradicales y birradicales<sup>5-11</sup>. Así, se plantea la posibilidad de un proceso de  $\sigma$ -dimerización intermolecular asistido por una especie birradical o pro-birradical, que se manifiesta en QM1CN y no en QM2CN. Dado el impedimento estérico, las interacciones se darían una a una entre cada dos moléculas de QM1CN, quedando libre

una posición birradicalaria en cada caso tal y como se plantea en el Esquema 7.3.



Esquema 7.3.- Representación esquemática del proceso de  $\sigma$ -dimerización del QM1CN.

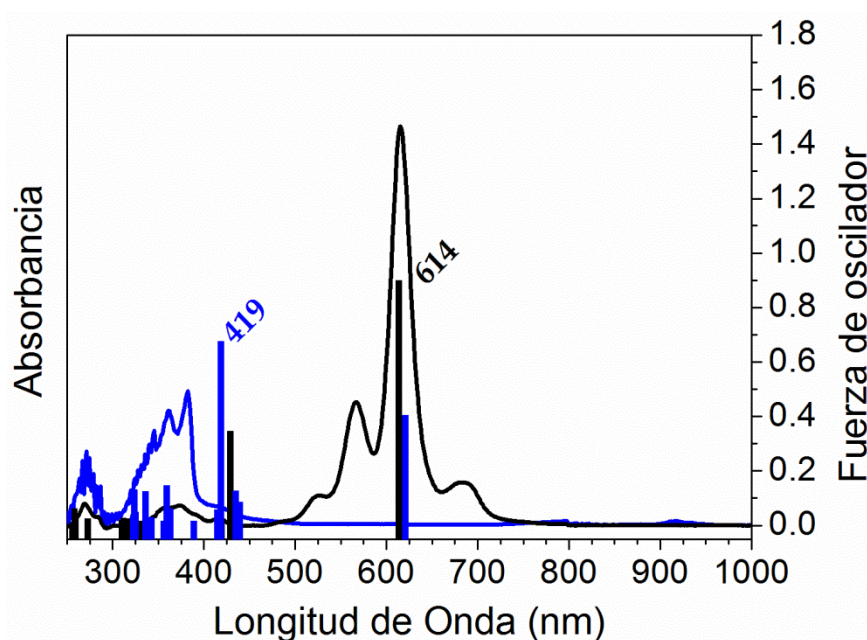
Simulamos este  $\sigma$ -dímero birradicalario mediante cálculos químico-cuánticos DFT a nivel (U)M052X/6-31G\*\*. En la Figura 7.8 se detalla la dependencia energética calculada para QM1CN en la formación del dímero  $\sigma$  cofacial. Se aprecia un mínimo a 1.6 Å, que representa la formación del enlace  $\sigma$ , el cual distorsiona a los grupos ciano sacándolos del plano a consecuencia de un cambio de hibridación del C conector, de  $sp^2$  en la estructura quinoide, a  $sp^3$  en el dímero. A mayores distancias, se predice un nuevo mínimo local en torno a 3.6 Å, que corresponde con la  $\pi$ -interacción entre carbonos del esqueleto, no muy efectiva a causa del enorme impedimento estérico que provocan los bencenos y grupos arilo laterales.



**Figura 7.8.-** Curva de Energía Potencial del  $\sigma$ -dímero del **QM1CN**. Se representan las estructuras correspondientes al mínimo energético (1.6 Å) y al mínimo energético local (3.6 Å).

Sobre la dimerización  $\sigma$  se ha simulado el espectro de absorción mediante cálculos TD-DFT tal y como se observa en la Figura 7.9. TD-DFT predice una banda intensa para el monómero **QM1CN**, como ya hemos visto en las secciones anteriores. En el dímero, TD-DFT predice la transición más intensa a 417 nm, que concuerda muy bien con la longitud de onda de la banda también más intensa detectada en la especie a baja temperatura, 382 nm. En ambos casos se obtienen valores similares para el desplazamiento hipsocrómico de la banda intensa en el monómero al enfriar: 616→382 nm experimentalmente y 595→417 teóricamente. Si observamos con detalle la geometría del dímero se aprecia que el núcleo central del p-fenileno vinileno se aromatiza tras la  $\sigma$ -dimerización, lo que justifica el desplazamiento hacia menores longitudes de onda de la banda

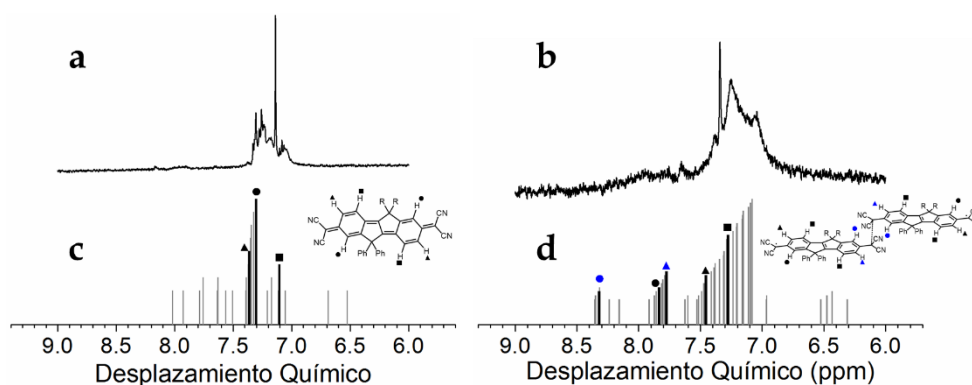
intensa del espectro, como consecuencia de la apertura del *gap* HOMO/LUMO que se produce al pasar de la estructura quinoide a la aromática.



**Figura 7.9.-** Espectros de absorción del QM1CN a 300K (negro) y 140K (azul) junto a las transiciones electrónicas calculadas mediante TD-DFT a nivel M052X/6-31G\*\* para el monómero (negro) y el  $\sigma$ -dímero (azul) del QM1N.

Para corroborar la formación de este tipo de  $\sigma$ -dímero, se llevó a seguimiento el proceso de enfriamiento mediante espectroscopía  $^1\text{H}$  NMR. El espectro de resonancia resultante a baja temperatura muestra, en la zona de H aromáticos, un ensanchamiento de su estructura hasta 190 K. Este ensanchamiento o interferencia sobre las bandas  $^1\text{H}$  NMR está de acuerdo con la formación de una especie birradicalaria, como el  $\sigma$ -dímero, a causa del acoplamiento del espín de los electrones desapareados con el espín nuclear. En concreto, se aprecian señales de baja intensidad a desplazamientos químicos ( $\delta$ ) entre 7.5 y 8 ppm, que no existían a temperatura ambiente. Se llevaron a cabo cálculos DFT para predecir los desplazamientos químicos del espectro  $^1\text{H}$  NMR resultante, tanto del

monómero quinoide como del  $\sigma$ -dímero aromático a nivel (U)B3LYP/6-311+G\*\* (ver Figura 7.10).

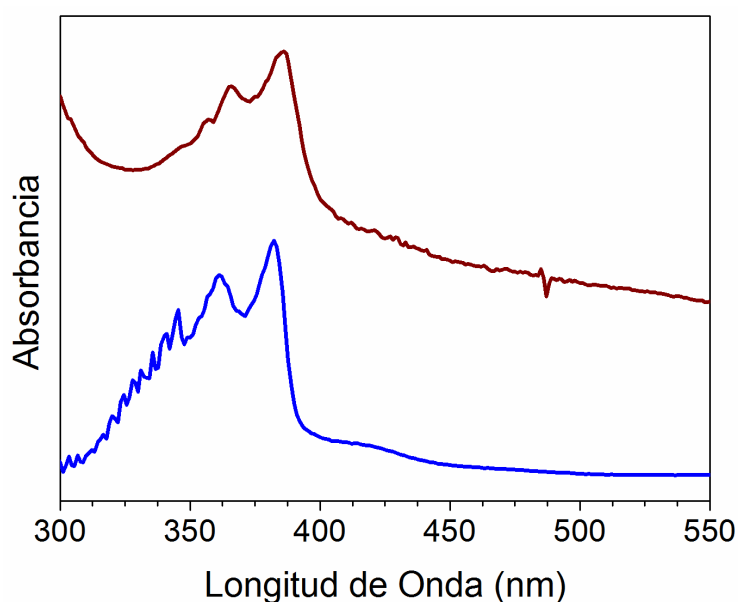


**Figura 7.10.-** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR de una disolución saturada de **QM1CN** en metilciclohexano deuterado registrado a 300 K (a) y 190 K (b) en comparativa con la predicción teórica a nivel B3LYP/6-311+G\*\* de dicha estructura en forma de monómero quinoide (c) y dímero aromático (d). Para una apreciación más clara se restringe el espectro a la zona de H aromáticos ( $\delta=6-9$  ppm), se marca la contribución de cada H del esqueleto central al espectro calculado y las contribuciones de otros H aromáticos (bencenos y arilos laterales) se muestran en color gris.

De forma general se observan dos efectos en el espectro  $^1\text{H}$  NMR desde el monómero a temperatura ambiente al dímero a baja temperatura: i) los picos principales del espectro  $^1\text{H}$  NMR se desplazan a mayores valores de desplazamiento químico, y ii) en la región  $\delta=6-9$  ppm las señales se desdoblan. Ambos efectos se asignan a la formación del  $\sigma$ -dímero. Por un lado, el desdoblamiento de picos lo genera la propia dimerización del **QM1CN**, mientras que la evolución a mayores valores de  $\delta$  se debe a la transformación desde una estructura quinoide a una aromática.

Un comportamiento idéntico al descrito ha sido encontrado al depositar la disolución de **QM1CN** en MCH sobre una superficie de vidrio (*drop casting*): la película de disolución, azul inicialmente, pierde progresivamente su coloración a medida que el disolvente se evapora, tornándose de este modo en una película sólida (*thin film*) incolora y

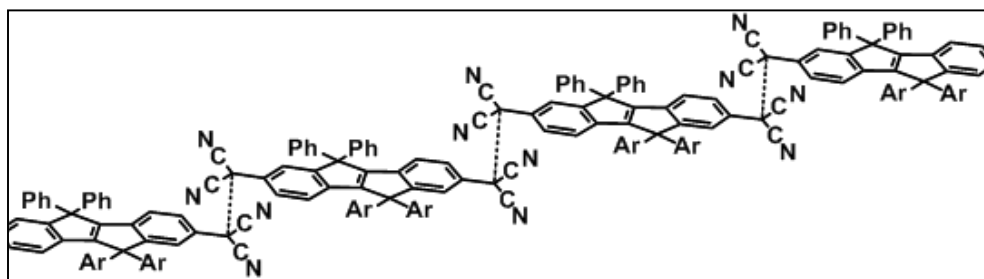
transparente, que recuperaba su color azul al ser redisoluelto. Se registró el espectro UV-Vis a temperatura ambiente de la película sólida, resultando idéntico al correspondiente a la disolución a baja temperatura (ver Figura 7.11). Esto corrobora la formación de un agregado  $\sigma$  muy similar en su estructura electrónica al  $\sigma$ -dímero encontrado en estado sólido.



**Figura 7.11.-** Comparativa entre los espectros electrónicos de absorción UV-Vis de una disolución de QM1CN en MCH a una temperatura de 140K (abajo) y de la película delgada de dicha disolución depositada sobre vidrio (arriba).

Mientras que en el experimento de enfriamiento de la disolución de QM1CN parece indicar la formación de un  $\sigma$ -dímero birradicalario lo suficientemente estable como para no progresar a través de los radicales libres a oligómeros superiores en tamaño, en el experimento de deposición en estado sólido la formación únicamente de dímeros parece improbable. Al depositar la disolución, la evaporación del disolvente conlleva un aumento de concentración progresiva, lo que favorece la agregación mediante la formación de estos enlaces tipo  $\sigma$ , que puede progresar hacia la formación de agregados u oligómeros superiores, incluso a derivados de

tipo polímero en escalera (ver Esquema 7.4). De nuevo, en el oligómero o proto-polímero la aromatización del esqueleto quinoide conlleva el desplazamiento de la banda más intensa del espectro UV-Vis obtenido en el sólido a menores longitudes de onda.



Esquema 7.4.- Representación esquemática del polímero del QM1CN en escalera.

La formación de estos  $\sigma$ -agregados, bien en disolución o en estado sólido, es un efecto exclusivo de QM1CN. Los mismos experimentos se han llevado a cabo en QM2CN no resultando en cambios significativos del espectro de absorción. Pensamos que en QM2CN los centros birradicales están mucho más estabilizados (como se deduce del menor  $\Delta E_{ST}$  en QM2CN que en QM1CN, ver sección 7.1) por lo que su tendencia a compartir densidad electrónica en la formación del enlace  $\sigma$  intermolecular C...C es menor y por ello se restringe la formación de los agregados. En QM1CN, la formación de dichas interacciones intermoleculares es la fuerza motriz para la estabilización de las estructuras capa abiertas capaces de dimerizar.

Finalmente, la formación de los  $\sigma$ -agregados aromáticos produce un incremento sobresaliente de la fluorescencia, dado que los núcleos p-fenileno-vinilenos son excelentes fluoróforos. La excesiva fluorescencia de los mismos impide el registro y seguimiento de las estructuras formadas mediante espectroscopía Raman en cualquiera de sus variantes.

## 7.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, R. H.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 3.
- (2) Zhu, X.; Tsuji, H.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 19254.
- (3) Zhu, X.; Tsuji, H.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.-i.; Nakamura, E. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16342.
- (4) Chadwick, R. R.; Gerrity, D. P.; Hudson, B. S. *Chemical Physics Letters* **1985**, *115*, 24.
- (5) Kikuchi, A.; Iwahori, F.; Abe, J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6526.
- (6) Shimizu, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 5629.
- (7) Cui, Z.-h.; Lischka, H.; Beneberu, H. Z.; Kertesz, M. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 5539.
- (8) Nakasuji, K.; Yoshida, K.; Murata, I. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 1432.
- (9) Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T. *Nat Chem* **2011**, *3*, 197.
- (10) Kolb, B.; Kertesz, M.; Thonhauser, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 3642.
- (11) Liao, P.; Itkis, M. E.; Oakley, R. T.; Tham, F. S.; Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14297.

# *Summary and Conclusions*

---



## 8. SUMMARY AND CONCLUSIONS

The present Ph.D. Thesis can be divided in the following sections: introduction, aim of the research, main results and discussions of each family of compounds and conclusions.

### 8.1. INTRODUCTION

The conductivity is the ability of a material for allowing the pass of charge through it. Semiconductors belong to an intermediate group between conductors and insulators, and they are characterized for a modulated conductivity depending on different factors.

One of these factors is the energy difference between the valence band and conduction band, which results in the so-called band gap. In organic systems, this bandgap is directly related with the difference in energy between the HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) and LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) orbitals, so we find that semiconductors may have an HOMO/LUMO gap 1-2 eV. By reducing the band-gap, we facilitate the generation of charge carriers.

One way to control this parameter is by modulation of the distortion along the main conjugated path, so a rigid/planar structure presents a favourable situation for charge transport<sup>1-4</sup>. Another important issue is that these conjugated systems often present anisotropy in their electronic properties. This means that it is necessary to control the orientation of molecules assembled in the material in order to obtain optimal charge transport.<sup>5-8</sup>

Taking this into account, it is interesting to develop isotropic molecules realizing a tridimensional electronic network through which intermolecular contacts favourable for charge transport always occur. Conjugated branched molecules, ramified molecules or pro-dendrimeric molecules have a growing interest in the organic electronic field given their promising optoelectronic and isotropic properties.<sup>9</sup>

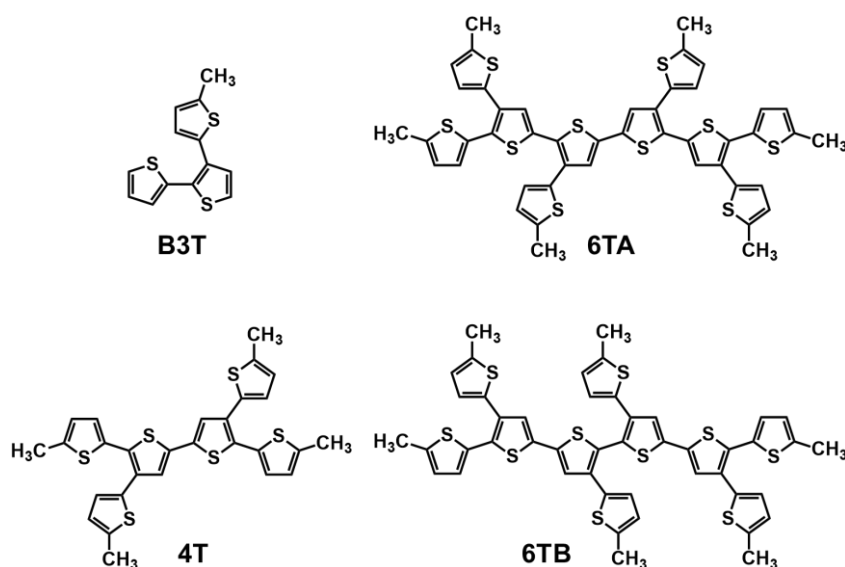
On the other hand, rigid/planar systems, contrarily to flexible isotropic molecules, present some advantages: better electron wavefunction delocalization and favourable conditions for  $\pi$ -stacked systems for improved conductivity. A rigid structure can be obtained by different ways: fusing rings (like oligoacenes<sup>3</sup> or oligothienacenes<sup>10</sup>), by constructing inter-ring carbon bridges<sup>11-13</sup>, with supramolecular interactions<sup>14-18</sup> and by quinoidization of the  $\pi$ -conjugated backbone<sup>19</sup>. All these strategies have been followed in order to avoid rotational disorder and, consequently, to extend the limit of effective conjugation saturation. Furthermore, the inclusion within planar fused molecules or quinoidal syntons will promote the appearance of biradical properties of increasing actual interest in organic electronics.

## 8.2. AIM OF THE RESEARCH

It has been analysed the effect of conformational freedom on oligomers and polymers based exclusively on thiophene rings, by adding side thiophenes through the thiophene beta positions of the main alpha-alpha conjugated chain. On the other hand, we focused on the effects of the imposition of rigidity by fusing aromatic rings in a variety of situations and analysing the relevant electronic and optical properties in connection with the amplitude of the electronic band gap.

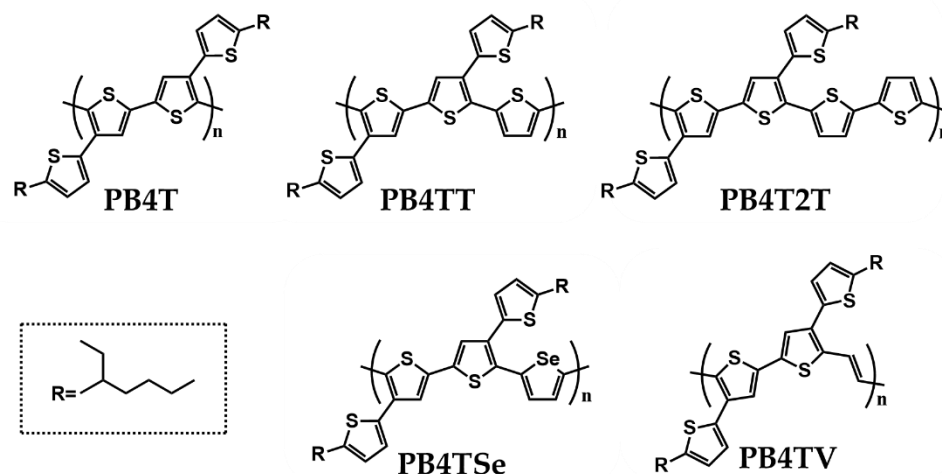
We have studied five different families of molecules distributed in four chapters: in two of them, we investigated the flexibility in branched systems and in the last two, the aim of the study turns into molecules based on fused rings with different structural features in the molecular core:

- The beginning part of the first chapter is about the effect on the conformational flexibility caused by the inclusion of a thiophene ring on  $\alpha$ - $\beta$  position into the  $\alpha$ -conjugated chain. To this aim, we studied the smallest building block of 3D dendritic oligo- and poly-thiophenes, **B3T**, which combines two different types of conjugation, namely  $\alpha$ - and  $\beta$ -conjugation. In this molecule, we investigate its conformational distribution as well as the effectiveness of  $\beta$ -conjugation and the impact in the optical and electronic properties.
- In the following part of the first chapter, a family of dendrimeric oligothiophenes (DOT) (**4T**, **6TA** y **6TB** in Scheme 8.1) have been studied, addressing their use as charge (hole) transporting molecules in connection with the inclusion of  $\alpha$ - $\beta$  substituted thienyl rings in the all- $\alpha$   $\pi$ -conjugated backbone. The structural and molecular properties have been analysed in relationship with the flexibility on the ground state ( $S_0$ ), first singlet excited state ( $S_1$ ), first triplet excited state ( $T_1$ ) and cationic species.



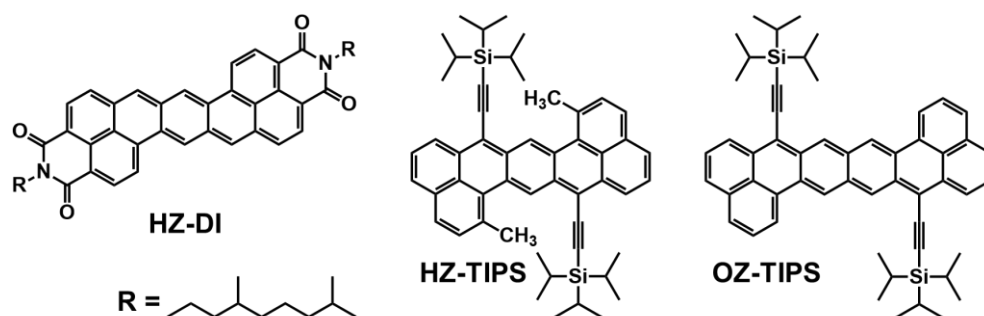
Scheme 8.1.- Branched oligothiophenes studied.

- The second chapter addresses the effect of  $\alpha$ - $\beta$  inserted thiophene rings in different polymeric  $\pi$ -conjugated backbones. The modulation of the properties depending on  $\alpha$ -inserted spacers between monomeric units will be studied considering a polythiophene model such as **PB4T**. These spacers consist on aromatic rings (one or two thiophene rings (**PB4TT** and **PB4T2T**), a selenophene ring (**PB4TSe**) or a vinylene unit (**PB4TV**). The electronic and molecular structures will be analysed in the ground electronic state as well as in the triplet excited state in order to understand the effect of branching on the nature and optical properties of these states. To conclude this study, we present the analysis of the molecular and electronic structures of some of these polymers on thin films, in particular regarding the role of side rings.



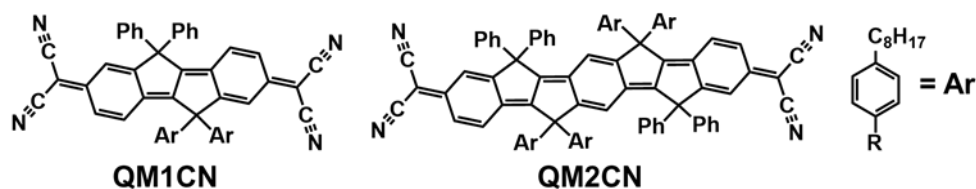
**Scheme 8.2.-** Branched polymers studied.

- In the third chapter we present an electronic and molecular analysis of a family of oligoacenes based on zethrene unit (dibenzoacene) for a better understanding of the electronic behaviour regarding the central benzo-quinoidal ring and its pro-aromaticity, able to generate a biradical system. The effect of structural features (quinoidal size and side functional groups) will be addressed by using electronic and vibrational spectroscopies. We will focus on the effects of this pro-aromaticity in a number of species, properties and functions such as ionic species stabilization, double spin polarization (DSP) and singlet fission. These features will be studied in different zethrenes of variable molecular size (six (**Z**), seven (**HZ**) or eight benzenoid rings (**OZ**)) and the effect of different substitution groups (diimide (**DI**) or triisopropylsilylethynyl (**TIPS**)).



Scheme 8.3.- Zethrene family studied.

- In the fourth and last chapter we explore a family of oligo-para-phenylene vinylene quinodimethane molecules, with different repeating units (QM1CN and QM2CN), focusing on the biradical character derived from the existence of a quinoidal unit extended along the entire backbone. We can describe some interesting properties in relation with the strong pro-aromaticity of the quinoidal unit: a two-photon excitation observed in the one-photon spectrum and dimerization reaction through a  $\sigma$ -bond at low temperatures. To scrutinize these properties a theoretical analysis, with multiconfigurational calculations by using CASSCF and CASPT2 together with DFT modelling for the reactive properties assuming  $\sigma$ -dimerization is conducted.



Scheme 8.4.- Quinoidal tetracyano oligo para-phenylene vinylenes molecules studied in the last chapter.

## 8.3. RESULTS AND DISCUSSIONS

### 8.3.1. Branched Oligothiophenes

#### 8.3.1.1. B3T AS A BUILDING BLOCK OF OLIGOTHIOPHENE DENDRIMERS.

Herein we investigate the conformational and electronic properties of the 2,2';3',2''-terthiophene (**B3T**) unit as the building block of thiophene dendrimeric materials. We get insight in the flexibility of **B3T** as the prominent feature promoting the 3D arrangement. We used vibrational spectroscopy (IR and Raman),  $^1\text{H}$  NMR, as well as DFT and molecular dynamics (MD) calculations.

By means of DFT calculations, we first investigate the conformational structure of **B3T** in order to understand the impact of  $\alpha$ - $\beta$  coupled methyl-thienyl ring exerts on the  $\alpha$ -conjugated bithiophene backbone and the increase in the conformational degrees of freedom or flexibility, originating a more twisted structure. DFT calculations lead to a potential energy hypersurface depending on the dihedral angles ( $E(\theta_1, \theta_2)$ ) which shows conformational interconversion routes of less than 3–4 kcalmol $^{-1}$ . There exist four different minimum energy conformers with no more than 0.7 kcal · mol $^{-1}$  between them. We found 4 conformers depending on the *cis* or *trans* disposition of the C=C bonds between the rings: **B3T-c1** (*cis-cis*), **B3T-c2** (*trans-trans*), **B3T-c3** (*cis-trans*) and **B3T-c0** (*trans-cis*).

By examining the conformational properties of **B3T** by Raman spectroscopy, we observe a large number of bands in the spectrum of **B3T** because of the lack of molecular symmetry and limited electronic coupling between the  $\alpha, \alpha$ -bithiophene and the  $\beta$ -thiophene. The theoretical Raman spectrum contains five main bands that can be compared with the experimental one, except for the doublet band around 1470 cm $^{-1}$ . To correct this feature in the Raman spectrum of **B3T-c2** we considered an excess of

the most conjugated less stable conformer so that we obtain a good match of the relative intensities of this doublet compared to the experiment.

When using the MD statistics for weighting the individual contribution to the resulting spectra we find a close agreement with the observations. Indeed, for each calculated spectrum, the MD weights give better agreement than the Boltzmann weights conducted in the previous section.

The conformational flexibility of **B3T** was also scrutinized by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, correlation spectroscopy (COSY) and nuclear Overhauser effect spectroscopy (NOESY). The appearance of low-intensity signals together with the most intense one confirms the existence of other conformers in our sample in addition to the most populated conformation. NOESY gives exactly the same hydrogen-hydrogen interaction constant as COSY, which means that there are no hydrogen atoms with an inter-nuclear distance of less than 5 Å, the major conformer component of **B3T** is **B3T-c0**, which corresponds with the conformer with the largest inter-hydrogen distance.

#### 8.3.1.2. FLEXIBLE EXTENDED OLIGOTHIOPHENES: 4T AND 6T

In this section, we investigate the characterization of the singlet and triplet excited states as well as charged states of **4T**, **6TA**, and **6TB** taken as building-block models of dendrimeric high-molecular-weight materials. To achieve this goal, we use a combined experimental and theoretical approach that includes electronic spectroscopies (absorption, emission, microsecond transient absorption, and spectroelectrochemistry) and DFT calculations. We put special attention on the competition between the  $\alpha$ - $\beta$  and  $\alpha$ - $\alpha$  conjugation path on the electronic and molecular structures of the singlet and triplet excited states, together with the features of positive charge delocalization in the oxidized species. All results obtained were

compared to those of their linear analogues, all  $\alpha,\alpha$ -dimethyl tetrathiophene (**DMQtT**) and sexithiophene (**DMSxT**).

On the evaluation of the  $S_0$  singlet ground states and  $S_1$  singlet excited states, upon inclusion of an  $\alpha,\beta$ -connected rings, there is a decrease in the conjugation resulting in a HOMO/LUMO gap enlargement, in accordance with the experimental blueshift of the absorption spectra upon branching, which is also revealed by TD-DFT calculations. The flexible molecular structure of the branched systems allows for an enhanced conformational relaxation in the excited state. In general, considering its quinoidal character, the conformational flexibility in the first singlet excited state of  $\alpha,\alpha$ -connected thiophenes is restricted. However, in the branched systems, molecular flexibility is not fully impeded given the ease of torsion around the  $\alpha,\beta$  connections resulting in spectral broadening in the emission spectra. The existence in the ground electronic state of multiple conformers available for excitation further broadens the absorption and emission spectral signatures, giving rise to much larger Stokes shifts.

Triplet excitations have been characterized by studying their transient triplet-triplet absorption spectra in combination with DFT excited-state calculations. The triplet lifetimes are around 10  $\mu$ s, which are an indication of the formation of long-lived triplets. The incorporation of  $\beta$ -linked thienyl units, decreases the lifetime; this might be ascribed to the positive impact of the inter-ring  $\alpha,\beta$  distortions towards the reversed  $T_1 \rightarrow S_0$  nonradiative intersystem crossing. Redshifts in branched systems optical spectra are induced by the availability of more  $\pi$ -conjugated electrons in the periphery, with a modest participation of the four  $\beta$ -linked thienyl rings due to their distortions. When going from **DMQtT** to **DMSxT**, the singlet excitation energy decreases, whereas for the triplet excitation this variation is slightly lower given the more confined character of the triplet excitations. In the branched compounds, the optical absorption energies vary slightly on going from **4T** to **6TA/6TB**, whereas larger changes are found for their

triplet excitation energies. This might indicate that the excitation energy behaviour is mainly modulated by the detuning state, which is quinoidal for the  $T_1$  triplet and aromatic for the  $S_0$ .

Comparing the electronic spectra recorded during the electrochemical oxidation with TDDFT calculations, we infer a decrease in the BLA values in the oxidized species with respect to the neutral states. In the linear systems, the structures become completely coplanar upon oxidation. In the radical cation, a quinoid reversal pattern is predicted for the inner thienyl rings that extend through the external methyl-thienyl rings in the dication state. For the radical cation and dication states of the branched systems, the  $\alpha,\alpha$  connections are shifted toward planarity, whereas the peripheral  $\alpha,\beta$ -linked thienyl rings remain distorted, it means that quinoid pattern is attained in the central  $\alpha,\alpha$ -conjugated path for the radical cationic and dicationic species, whereas the  $\beta$ -linked thienyl rings still retain their aromatic character. In fact, the positive charge upon ionization is mainly located over the  $\alpha,\alpha$ -conjugated path; for instance, only 30% of the positive charge is located over the  $\alpha,\beta$ -thienyl groups in the radical cation and dication states of **6TA**. For the tricationic states, on the other hand, a larger charge delocalization is found towards the  $\beta$ -linked thienyl units (42% of the total positive charge in **6TA** radical trication).

### 8.3.2. Branched polythiophenes

After studying the relationship between branched structures and electronic and molecular behaviour in thiophenes oligomers, in this section we try to extend the results to polymers. For this research, we conduct the analysis with some all-thiophene polymers based on the  $\alpha,\beta$ -connected tetrathiophene unit (**B4T**), **PB4T**<sup>20</sup>, and some different **PB4TX** copolymers. The spacer (**X**) is one or two thiophene rings (**PB4TT**

and **PB4T2T**) a selenophene ring (**PB4TSe**) or a vinylene group (**PB4TV**). The aim of these experiments is to obtain information about the effects of  $\beta$ -thienyl groups inserted in the  $\pi$ -conjugated backbone and different spacer groups in the electronic and molecular structures, focusing in the impact of aromatic rings (thiophene and selenophene) and  $\pi$ -conjugation improvement with the insertion of vinylene groups.

Electronic spectroscopy of the homopolymer **PB4T** and **PB4TX** copolymer were made in ortho-dichlorobenzene (o-DCB) solution. Absorption spectra show two bands (a broad and unstructured band at 350-620 nm and a sharp band at lower wavelength (275-350 nm)). The extension of the  $\alpha$ -conjugated backbone provokes an increase in the relative absorbance and a bathochromic shift in the less energetic band from the model polymer **PB4T**: 80 nm in **PB4TT**, 121 nm in **PB4TSe** and 224 nm in **PB4TV**. TDDFT calculations show that this band is associated to an HOMO-LUMO transition. By using different theoretical approximation (defining the polymer as dimer and tetramer, as well as *Periodic Boundary Conditions* approximation (PBC)), we find that the highest HOMO/LUMO gap is found in **PB4T**, and this value gets lower as one inserts the spacers: **PB4TT** > **PB4T2T** > **PB4TSe** > **PB4TV**. DFT calculations using PBC approximation show the  $\pi$ -character of HOCO and LUCO orbitals along  $\alpha$ -conjugated backbone. HOCO has a weak contribution of the middle  $\beta$ -conjugated thiophene rings. This can be attributed to a more twisted backbone of **PB4T** compared to the rest of the polymers, reducing the orbital overlap along the  $\alpha,\alpha$ -thiophenes. The emission spectra show a wide band at 550-720 nm, with a maximum Stokes shift in **PB4T** and a minimum in **PB4TV**.  $S_1 \rightarrow S_0$  transitions calculated by TDDFT reproduce the bathochromic shift observed in the emission spectra. The geometric structures in the ground and excited electronic states were analysed. We observed that  $\beta$ -linked thiophenes remain distorted, while the  $\alpha$ -conjugated

backbone has a less twisted conformation. This change between  $S_0$  and  $S_1$  states is the reason of the large Stokes shift in **PB4T**.

FT-Raman spectra of **PB4T** and the copolymers **PB4TX** with thiophene spacers (**PB4TT** and **PB4T2T**) show broad bands, typical of a presence of different conformers. The Raman spectra of **PB4TSe** and **PB4TV** are characterized by sharpened bands that demonstrate structural rigidity. An assignment of the bands was made by DFT calculations: a first band due to the  $C_\alpha=C_\beta$  stretches, along  $\alpha,\beta$  rings ( $1500\text{-}1493\text{ cm}^{-1}$ ) and a second band placed on the  $\alpha,\alpha$ -connected rings ( $1472\text{-}1439\text{ cm}^{-1}$ ). We observe a reversal pattern of the relative intensities of these bands when going from **PB4T** to the rest of **PB4TX** polymers with aromatic rings. The **PB4TV** Raman spectrum shows four intense bands. We assigned the  $1590\text{ cm}^{-1}$  band to a C=C stretching vibration of the vinylene group. The FT-Raman spectrum of its homologous with non  $\beta$ -substituted rings (**PB2TV**) shows this band at  $1600\text{ cm}^{-1}$ . This demonstrates an enhanced conjugation in the  $\beta$ -inserted polymer, **PB4TV**. The shift observed in the  $C_\alpha=C_\beta$  stretching bands can be explained by the loss of the double bond character in the  $\alpha$ -connected rings. In consonance with these Raman data, the BLAs calculated for these rings decrease following the order **PB4T** > **PB4TT** > **PB4T2T** > **PB4TSe** > **PB4TV**. In addition, an inter-ring flattening along the main  $\pi$ -conjugated backbone is observed following the same tendency.

Triplet-triplet transient absorption measurements were conducted for the polymers, **PB4T**, **PB4TT** and **PB4T2T**. The homopolymer **PB4T** transient spectrum shows a broad band with a maximum at 730 nm, while **PB4TT** and **PB4T2T** have similar spectra with sharpened bands displaced to the red close to a maximum wavelength at 790 nm. We optimized the first triplet excited state geometry with DFT calculations, observing for **PB4T** this triplet presents a strong quinoidization between the two central rings, while **PB4TT** and **PB4T2T** extend the quinoidization pattern along 3 thiophene rings. This can explain the bathochromic shift.

The optical properties of these copolymers were studied in solid state by forming thin films by drop casting in **PB4T**, **PB4TSe**, **PB2TV** and **PB4TV**. There is a bathochromic shift of the wavelength of the band maximum of the absorption spectra compared with their UV-Vis spectra in solution, with a larger shift in **PB4TSe** and **PB2TV** as well as a noticeable vibronic structure of this band. All the spectra of the copolymers are very similar, which is an evidence of the similar structure of their backbone in the solid state in consonance with a strongly rigidified structure. On the other hand, the spectrum of **PB4T** shows almost no changes with respect to that in solution due to a large distortion within the **B4T** units in the polymer.

### 8.3.3. Dibenzoacenes: zethrene family

In this chapter, we study a family of dibenzoacenes (zethrenes)<sup>21</sup>. We get insight on the closed-shell (quinoidal) or open-shell (biradical) aromatic nature of the ground electronic states depending on the number of benzenoid rings: 6 (**Z**), 7 (**HZ**) or 8 (**OZ**). Because of the instability of the unsubstituted zethrenes, substituted analogues were prepared, **HZ-TIPS**, **OZ-TIPS**<sup>22</sup> and **HZ-DI**<sup>23-25</sup>. These systems are characterized by a quinoid core (benzo-quinoid or para-naphthoquinoid), therefore with a pro-aromatic behaviour<sup>26</sup> which will dictate the nature of the ground electronic state depending on the energetic balance between the energy gained by aromatization and the energy required to break a double bond of the conjugated structure.

By analysing the  $\Delta E_{ST}$  gap (difference in energy between the energy of the singlet open shell state and triplet excited state) and the  $E(SOS)-E(SCS)$  (difference in energy between the singlet open shell state and the singlet closed shell state) we found that the enlargement of the acene backbone progressively stabilizes the open-shell singlet biradical

structure since there are more rings that can get aromatic. Thus, for octazethrenes, independently of the substitution, the singlet biradical form is more stable than its closed-shell structure; **HZ** and **HZ-DI** also stabilizes the singlet open shell singlet biradical structures. For these, the open-shell singlet is always more stable than the triplet. This is contrary to the Hund's rules<sup>27</sup> which tell us that high spin states are always preferred. This suggests that there must exist a stabilizing mechanism of the singlet biradical regarding the triplet, which we described as double spin polarization (DSP). Spin polarization is twice in the singlet biradical species given that each of the two unpaired electrons provides stabilization while this mechanism operates just once in the triplet thus resulting in a preferred singlet format.<sup>28-31</sup>

We studied by DFT modelling the optimized geometries for the ground electronic state ( $S_0$ ) and the triplet excited state ( $T_1$ ) of some representative heptazethrenes. It is observed that **HZ-TIPS** has a quinoidal pattern in the central benzene in line with its closed-shell character. However, **HZ-DI** already shows an equalization of the consecutive bonds in the central ring, which means a certain aromatization of this ring revealing the biradical fingerprint in the structure of the ground electronic state. The optimized geometry of the first triplet excited state of **HZ-DI** displays the accentuation of the aromatic character within the central ring. To discern between singlets and triplets, it has been analysed the benzenoid C=C stretching ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ) frequency region. Our criterion for this discussion is that this vibrational mode appears in the spectral region of  $1600\text{ cm}^{-1}$  for benzenoid aromatic structures while for benzene rings disclosing a quinoidal structure, these bands are shifted to lower frequencies, up to  $1580\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ . The FT-Raman spectrum shows the most intense band of **OZ-TIPS** in this region at  $1602\text{ cm}^{-1}$ , and at  $1590\text{ cm}^{-1}$  for **HZ-TIPS**. This confirms the aromatic conversion when passing from **HZ-TIPS** to **OZ-TIPS**. The Raman band in **HZ-DI** at  $1595\text{ cm}^{-1}$  reaffirms its transitional

character from a benzo-quinoidal to a benzo-aromatic form of the ground electronic state. The 532 nm laser gives rise to an additional band at 1610  $\text{cm}^{-1}$  that must be correlated to the well-defined aromatic like molecular segments and might be associated with the **HZ-DI** triplet biradical in equilibrium with the singlet biradical at room temperature. Although the triplet has a small population, we can obtain its Raman spectrum due to the resonant Raman effect with the triplet absorptions excited by the 532 nm laser.

The UV-Vis spectrum of **HZ-TIPS** displays the main features at 536, 582, and 630 nm, spaced by vibrational energies (1474 and 1309  $\text{cm}^{-1}$ ) allowing to interpret them as vibronic components of the  $S_0 \rightarrow S_2$  one-electron transition. TDDFT calculations also reproduce the most intense excitation at 584 nm due to the  $S_0 \rightarrow S_2$  transition while the  $T_1 \rightarrow T_n$  theoretical absorption with the largest oscillator strength ( $T_1 \rightarrow T_3$ ) is predicted at 476 nm. **OZ-TIPS** also displays three vibrational components of the strong  $S_0 \rightarrow S_2$  excitation at 563, 609, and 664 nm as well as a weaker absorption at 797 nm which might be related with a different absorption band likely due to a transition between electronic states of the same symmetry.

Transient absorption spectra in the microsecond regime shows the depletion (photo-bleaching) of the ground electronic state absorption at 655 nm and the growing of an absorption at 445 nm with an isosbestic point at 505 nm. The generation of triplet species in nanosecond process after light excitation can be ascribed to singlet exciton fission, which is able to efficiently produce triplet species in pico- and nano-seconds by exciting on the most intense one-photon allowed band ( $1^1\text{Ag}$  to  $1^1\text{Bu}$ ,  $S_0 \rightarrow S_2$ ). This is followed by conical intersection ( $1^1\text{Bu}$  to  $2^1\text{Ag}$ ,  $S_2 \rightarrow S_1$ ) which populates the first singlet excited state. This state has a pseudo-aromatic structure similar to that of the first triplet excited state, so internal conversion can efficiently yield triplets as they share similar pseudo-

aromatic shapes. **OZ-TIPS** does not show any distinguishable transient absorption spectra in the visible region, probably because of its low  $\Delta E_{ST}$  gap, that leads to a triplet excited state living for a short time.

These compounds disclose amphoteric redox behaviour in their cyclic voltammograms. They show a low electrochemical gap, indicating a low HOMO/LUMO gap. Reduction of **HZ-TIPS** gives rise to a new species with four absorption bands in the Vis-NIR region with a spectroscopic pattern characteristic of radical anions well displaced into the NIR region. Similar to the reduction, one-electron oxidation of **HZ-TIPS** gives way to the generation of the radical cation. These spectral features are new marks of the quinoidal closed-shell character of neutral **HZ-TIPS** and its pro-aromatic property, able to stabilize the charge excess, either in the anodic or cathodic processes. The reduction of **OZ-TIPS** and **HZ-DI** results in the appearance of well-defined bands displaced at shorter wavelengths, typical of direct formation of dianions. The formation of dianionic species comes from the further aromatization of the initial pseudo-aromatic naphthyl core in the neutral biradical of **OZ-TIPS** and pseudo-aromatic phenyl core in the singlet biradical ground electronic state of **HZ-DI** helped by the electron acceptor character of the diimide groups. The FT-Raman spectra of the cationic samples allow us to explore their molecular shapes and to corroborate the theoretical structures of the ionized species as deduced by calculations. We have assigned the relevant benzenoid  $\nu(C=C)$  stretching mode in the cationic samples to the FT-Raman bands at 1597  $\text{cm}^{-1}$  in **HZ-TIPS**, at 1601  $\text{cm}^{-1}$  in **HZ-DI**, and at 1611  $\text{cm}^{-1}$  in **OZ-TIPS**, revealing in each case the additional aromatization of the central core upon electron extraction. In the case of the cation of **HZ-DI**, due to the electron-withdrawing effect of the diimide groups, the charge defect is more confined in the middle of the molecule what provokes a greater aromatization in this central benzene than in the case of the **TIPS** analogue. In the case of the Raman spectrum of the radical cation of **OZ-TIPS**

aromatization on oxidation covers the central naphthyl moiety, which gives rise to the higher frequency Raman band.

### 8.3.4. Oligo-paraphenylene vinylenes: QMnCN

In this chapter we study two compounds based on tetracyano quinoidal oligo-paraphenylene vinylenes (OPV)<sup>32</sup>, with a flat conjugated structure: **QM1CN** and **QM2CN**. They present a benzo-quinoidal structure, associated with a low HOMO/LUMO gap<sup>33</sup>. In contrast with zethrenes, these quinoid structures spread along the whole molecule. As a consequence of their pro-aromaticity there exist a number of benzenoid rings from which the quinoid form gets unstable and might give rise to the biradical species.

By means of DFT calculations, we analysed  $\Delta E_{ST}$  gap. **QM1CN** presents a ground state mainly quinoidal, ( $E(SOS)-E(SCS) = -1.10$  kcal · mol<sup>-1</sup>), while the more extended structure, **QM2CN**, displays a biradical character ( $E(SOS)-E(SCS) = -5.21$  kcal · mol<sup>-1</sup>). The absorption spectrum of **QM1CN** shows an intense band at 627 nm with two satellite bands due to vibronic structure, assigned to  $S_0 \rightarrow S_2$  transition. Absorption spectrum of **QM2CN** has a similar structure, with an intense band at 850 nm and two vibronic satellite bands. There exists an additional band at 1100 nm. The vibronic structure of this band has been calculated by DFT, resulting in four vibronic peaks with a vibronic spacing of 1375 cm<sup>-1</sup> in **QM1CN** (corresponding to the most intense Raman band at 1368 cm<sup>-1</sup>) and 1337 cm<sup>-1</sup> in **QM2CN** (the most intense Raman band is at 1300/1337cm<sup>-1</sup>). All these Raman and vibronic bands are assigned to C=C/C-C stretches delocalized along the whole conjugated system. TDDFT predicts a lower energy transition ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) with a null oscillator strength in both molecules, but is observable in the absorption spectrum of **QM2CN** at 1102 nm. This

excitation belongs to a same symmetry transition ( $1\ ^1A_g \rightarrow 2\ ^1A_g$ , to  $S_0 \rightarrow S_1$ ). This transition is forbidden by the dipole-dipole selection rules<sup>34</sup>, and its appearance in the one-photon absorption spectrum is due to the vibronic coupling along the excitation.

The  $1\ ^1A_g \rightarrow 2\ ^1A_g$  excitation is non-properly accounted by the TD-DFT methodology, so we have conducted CAS-SCF and CASPT2 calculations in order to get insight in this excitation. According to CASPT2 calculations for **QM1CN** the most intense vibronic peak of the vertical first excitation,  $S_0 \rightarrow S_1$  is at 679 nm. This excitation is described as an (HOMO,HOMO) $\rightarrow$ (LUMO,LUMO) transition which is connected with the biradical form. In **QM2CN** the main vibronic peak of the  $S_0 \rightarrow S_1$  excitation is at 941 nm which correlates with the experimental peak in the absorption spectrum at 980 nm while the weaker feature at 1102 nm in the experimental spectrum matches very well with the second theoretical weak band at 1083 nm.

Raman spectroscopy shows the structural differences between **QM1CN** (quinoid singlet closed shell) and **QM2CN** (biradical singlet open shell) in their electronic ground state. In **QM1CN** we find the  $\nu(\text{C}=\text{C})$  mode of the phenylene groups at  $1592\ \text{cm}^{-1}$  and the  $\nu(\text{C}=\text{C})$  mode the of vinylene at  $1535\ \text{cm}^{-1}$ . In **QM2CN**, the  $\nu(\text{C}=\text{C})$  mode of phenylene presents a double band at  $1599$  and  $1582\ \text{cm}^{-1}$ , assigned, respectively, to the aromatic central benzene and pseudo-quinoid external benzenes. In a similar way, the  $\nu(\text{C}=\text{C})$  of the vinylenes also presents a double band at  $1569$  and  $1528\ \text{cm}^{-1}$ , referred to vinylene  $\nu(\text{C}=\text{C})$  modes embedded in the aromatic and quinoidal segments respectively.

The triplet-triplet transient absorption spectroscopy gave no results, probably due to the low HOMO/LUMO gap. We studied the effect of dimerization/aggregation/polymerization of **QM1CN** in methyl cyclohexane (MCH). At room temperature, the solution presents an intense

blue color that becomes totally uncoloured at 140 K and turns into blue when the temperature is turned back to room temperature. In the absorption spectrum, the intense band at 616 nm at room temperature completely disappears while a new structured band appears at 361 / 382 nm on cooling, a process that shows a well defined isosbestic point at 485 nm. We propose the formation of a dimer at low temperatures from the monomer at room temperature. By using Van't Hoff plot we calculated the variation of enthalpy in standard conditions for the reaction of formation of the dimer ( $\Delta H^\circ_{\text{R}} = -1.43 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) and as well as the the variation of entropy in standard conditions ( $\Delta S^\circ_{\text{R}} = -147.54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  at 160K). These values demonstrate that the process is controlled by interaction energy and that consists of a molecular aggregation/dimerization phenomenon. Considering the functionalization of **QM1CN** with phenyloctyl groups we find a big steric hindrance against the formation of face-to-face  $\pi$ -dimers. Consequently, we simulated the formation of  $\sigma$ -dimers through the carbons between the fused core and dicyano groups. By DFT calculations, we simulated the biradical dimer. The minimum energy was found at 1.6 Å, which represents the formation of a  $\sigma$ - type bond. Cyano groups are distorted because of the rehybridation of the central carbon, from  $sp^2$  to  $sp^3$ . TD-DFT calculations predict the most intense band of the dimer at 417 nm in consonance with the same hypsochromic shift observed experimentally. Calculations also show that the central p-phenylene core is aromatic in the  $\sigma$ -dimer. By following the process with  $^1\text{H}$  NMR, we observed that in the aromatic H region at low temperature (190 K) the signals broadened. This can be attributed to the formation of the biradical species, because of the coupling between the spin of the unpaired electrons and nuclear spins. We also observed the appearance of new signals at 7.5 - 8 ppm. DFT calculations predict the displacement of some  $^1\text{H}$  NMR signals to higher chemical shifts (because of the aromatic structure) and the splitting observed at 6 - 9 ppm (because of dimerization). We also observed a similar behaviour in the optical absorption spectra when forming a thin

film from the solution of **QM1CN** in MCH by drop casting at room temperature: the blue coloration becomes uncoloured when the solvent evaporates and the thin film is formed. UV-Vis absorption spectrum of the film is identical to that at low temperature of the solution. This corroborates the formation of a  $\sigma$ -aggregate very similar to the  $\sigma$ -dimer in solution. **QM2CN** did not show this behaviour. This may be due to the better stabilized biradical structure which impedes further chemical reactions.

#### 8.4. CONCLUSIONS

From the research carried out in this Ph.D we conclude:

- ♠ DFT calculations suggest a very flexible structure for **B3T**. The dependence of the different molecular spectra, and these in different conditions, has been interpreted on the hypothesis of the interplay of the several conformers. Raman simulations obtained using molecular dynamics agree with those obtained using traditional Boltzmann-weighting spectra.
- ♠ The insertion of the  $\beta$ -thienyl rings results in a negligible impact on the molecular conjugation of the aromatic  $S_0$  ground states due to the detrimental effect of the distortions. There is also a significant conformational relaxation of the  $S_1$  excited state due to their large molecular flexibility, and an increase in the molecular delocalization of the quinoid  $T_1$  excited states. Finally, the charged defects in the cation and dications are mainly placed in the  $\alpha,\alpha$ -conjugated path, whereas the trication requires the peripheral  $\beta$ -linked thiophenes to mitigate charge repulsion.

- ♣ **PB4T** presents a more twisted backbone than rest of the polymers with strong geometric changes in the  $S_1$  excited state. In contrast with **PB4T**, conjugation does not occur along  $\beta$ -linked thiophene in the copolymers studied. All-thiophene polymers show a flexible character as deduced by the interpretation of the FT-Raman spectra, while **PB4TSe** and **PB4TV** present rigid structures.  $\beta$ -linked thiophenes provoke inductive effect on **PB4TV**, not distorting its structure. Triplet excited state geometry in the all-thiophene copolymers show a very similar pattern with a strong quinoidization along the  $\alpha$ -connected backbone while **PB4T** shows a more confined quinoidal pattern.  $\beta$ -linked thiophenes do not participate in the triplet state structure. The copolymers **PB4TX** allow the supramolecular aggregation by  $\pi$ - $\pi$  stacking with a flat backbone, while **PB4T** remains distorted, avoiding aggregation.
- ♣ The enlargement of the acene backbone in zethrene stabilizes the open-shell biradical. These biradicals better stabilize the open-shell singlet than the triplet by double spin polarization (DSP). **HZ-TIPS** has a quinoidal pattern in the central benzene while **HZ-DI** shows a certain aromatization. Raman spectroscopy reaffirms the transitional character from a benzo-quinoidal to a benzo-aromatic form of the ground electronic state in **HZ-TIPS**, **HZ-DI** and **OZ-TIPS**. It also gives account of the aromatic segments of the **HZ-DI** triplet biradical in equilibrium with the singlet biradical at room temperature. Transient absorption spectra shows the generation of triplet species resulting by singlet exciton fission. Chemical and electrochemical

reduction of **HZ-TIPS** gives rise to radical anions. The reduction of **OZ-TIPS** and **HZ-DI** results in the direct formation of dianions. This comes from the pseudo-aromatic core. The FT-Raman of the cationic samples reveals additional aromatization of the central core upon electron extraction.

- ♣ **QM1CN** presents a ground state mainly quinoidal while **QM2CN** reveals a biradical character. The vibronic spacing observed in both molecules corresponds to the coupling of the electronic transitions through a vibrational mode which results to be that with the strongest intensity in the Raman spectra. This low energy excitation is accounted in CAS-SCF and CASPT2 calculations. This excitation describes an (HOMO,HOMO)→(LUMO,LUMO) transition connected with the biradical form. Raman spectroscopy shows the structural differences between **QM1CN** and **QM2CN** in their electronic ground state. At low temperature, **QM1CN** presents an  $\sigma$ -aggregation because of its pro-aromatic character. This has been demonstrated by DFT and TD-DFT calculations,  $^1\text{H}$  NMR and by forming a thin film.

## 8.5. REFERENCES

- (1) Street, R. A.; Salleo, A. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 2887.
- (2) Scherf, U. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 1853.
- (3) Roncali, J. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 173.
- (4) Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1267.
- (5) Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2045.
- (6) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- (7) Videlot, C.; El Kassmi, A.; Fichou, D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *63*, 69.
- (8) Sakai, J.; Taima, T.; Saito, K. *Organic Electronics* **2008**, *9*, 582.
- (9) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym J* **1985**, *17*, 117.
- (10) Xiao, K.; Liu, Y.; Qi, T.; Zhang, W.; Wang, F.; Gao, J.; Qiu, W.; Ma, Y.; Cui, G.; Chen, S.; Zhan, X.; Yu, G.; Qin, J.; Hu, W.; Zhu, D. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 13281.
- (11) Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992**, *357*, 477.
- (12) Zhu, X.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13596.
- (13) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C. *Advanced Materials* **1994**, *6*, 846.
- (14) Milián Medina, B.; Wasserberg, D.; Meskers, S. C. J.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P.; Gierschner, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 13282.
- (15) Turbiez, M.; Frère, P.; Allain, M.; Videlot, C.; Ackermann, J.; Roncali, J. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 3742.
- (16) Turbiez, M.; Frère, P.; Roncali, J. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 5357.
- (17) Turbiez, M.; Frère, P.; Blanchard, P.; Roncali \*, J. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 5521.
- (18) Mayorga Burrezo, P.; Pelado, B.; Ponce Ortiz, R.; De la Cruz, P.; López Navarrete, J. T.; Langa, F.; Casado, J. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 1713.
- (19) Casado, J.; Zgierski, M. Z.; Ewbank, P. C.; Burand, M. W.; Janzen, D. E.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Berlin, A.; Pérez-Inestrosa, E.; Ortiz, R. P.; López Navarrete, J. T. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10134.

- (20) Lin, H.-W.; Lee, W.-Y.; Lu, C.; Lin, C.-J.; Wu, H.-C.; Lin, Y.-W.; Ahn, B.; Rho, Y.; Ree, M.; Chen, W.-C. *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 767.
- (21) Marković, S.; Radenković, S.; Marković, Z.; Gutman, I. *Russ. J. Phys. Chem.* **2011**, *85*, 2368.
- (22) Li, Y.; Heng, W.-K.; Lee, B. S.; Aratani, N.; Zafra, J. L.; Bao, N.; Lee, R.; Sung, Y. M.; Sun, Z.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; López Navarrete, J. T.; Kim, D.; Osuka, A.; Casado, J.; Ding, J.; Wu, J. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14913.
- (23) Ponce Ortiz, R.; Casado, J.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Viruela, P. M.; Ortí, E.; Takimiya, K.; Otsubo, T. *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 9215.
- (24) Casado, J.; Patchkovskii, S.; Zgierski, M. Z.; Hermosilla, L.; Sieiro, C.; Moreno Oliva, M.; López Navarrete, J. T. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1443.
- (25) González, S. R.; Ie, Y.; Aso, Y.; López Navarrete, J. T.; Casado, J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16350.
- (26) Clar, E.; Lang, K. F.; Schulz-Kiesow, H. *Chemische Berichte* **1955**, *88*, 1520.
- (27) Hund, F. *Z. Physik* **1925**, *33*, 345.
- (28) Berson, J. A. *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30*, 238.
- (29) Karafiloglou, P. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 3728.
- (30) Karafiloglou, P. *Journal of Chemical Education* **1989**, *66*, 816.
- (31) Umeda, R.; Hibi, D.; Miki, K.; Tobe, Y. *Organic Letters* **2009**, *11*, 4104.
- (32) Zhu, X.; Tsuji, H.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 19254.
- (33) Zhu, X.; Tsuji, H.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.-i.; Nakamura, E. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16342.
- (34) Chadwick, R. R.; Gerrity, D. P.; Hudson, B. S. *Chemical Physics Letters* **1985**, *115*, 24.

# *Publicaciones*

---



DOI: 10.1002/cphc.201200620

## Conformational Control of the Electronic Properties of an $\alpha$ - $\beta$ Terthiophene: Lessons from a Precursor Towards Dendritic Hyperbranched Oligo- and Poly-Thiophenes

Rafael C. González Cano,<sup>[a]</sup> Helena Herrera,<sup>[b]</sup> José L. Segura,<sup>\*,[b]</sup> Juan T. López Navarrete,<sup>\*,[a]</sup> M. Carmen Ruiz Delgado,<sup>[a]</sup> and Juan Casado<sup>\*,[a]</sup>

Herein we investigate the conformational and electronic properties of the 2,2';3',2''-terthiophene (B3T) unit as the building block of thiophene dendrimeric materials. By means of DFT ground electronic state dihedral energy profiles, we get insight in the flexibility of B3T as the prominent feature promoting the 3D arrangement. The presence of diverse conformers is explored by Raman and <sup>1</sup>H NMR spectroscopies. A theoretical estimation of the Raman and <sup>1</sup>H NMR spectra over the most energetically accessible conformers is found to be crucial for the appropriate assignment of the major conformer population de-

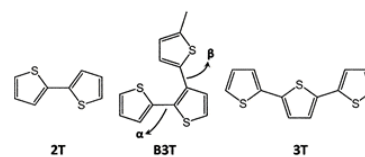
rived from the experimental spectra. We show that energy barriers for the interconversion of conformers also play a role. Finally, the impact on the optical spectra (absorption and emission) of the  $\alpha$ - $\alpha$  and  $\alpha$ - $\beta$  connections is studied and addressed by scanning the properties of the relevant low-lying excited states. These studies highlight the relevance of the architecture of the basic molecular unit to understand charge and exciton behavior in organic semiconductors, particularly for those useful in photovoltaics.

### 1. Introduction

Oligo- and poly-thiophenes likely constitute one of the most fruitful families of organic oligomeric and polymeric compounds used in organic electronics since, among other things, they combine excellent electronic properties with great chemical stability, ease of chemical functionalization and also facility of processing in thin and ultrathin morphologically controlled substrates.<sup>[1,2]</sup> Thiophenic derivatives have been implemented as active electrical and optical materials in multiple device configurations. In the last few years, these have been intensively incorporated in organic photovoltaics as well.<sup>[3]</sup> Among the main types of photovoltaic elements, thiophenic bulk heterojunction solar cells are constructed with oligothiophene and poly-thiophenes in combination with C<sub>60</sub> derivatives, such as [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM). For the optimization of the photon-to-current conversion in the solar cells, large electronic contact between the oligothiophene absorptive dye and the electron-conductive fullerene derivative is required. A large thiophene/C<sub>60</sub> contact area has been attained with dendritic oligo- and poly-thiophenes thanks to their ability to develop three-dimensional highly porous networks able to embed the C<sub>60</sub> spheres, giving way to maximal surface contact.<sup>[4]</sup> In contrast to linear  $\alpha$ - $\alpha$  conjugated oligo- and poly-thiophenes (sequences of thiophene connected through the 2/5 positions) which develop one-dimensional networks, the consideration of the  $\alpha$ - $\beta$  connection between thiophenes (thiophenes connected through the 3/4 positions) provides a less efficient conjugational channel but in contrast are unique constituents to develop three-dimensional conjugated architectures. Three-dimensional (3D) oligo- and poly-thiophenes are inherently more soluble in comparison to their linear analogues, and possess the advantage of more isotropic optoelec-

tronic properties.<sup>[5]</sup> The synthesis of thiophene-based dendrimers has been recently reported by Advincula and Bäuerle.<sup>[6]</sup> The application of these materials in organic solar cells were tested and resulted in efficiencies of up to 1.7%.<sup>[4b,c]</sup> Recently, Ludwigs et al. reported the synthesis of soluble hyperbranched poly-thiophenes showing hole-conducting properties and solar cell efficiencies of up to 0.6%.<sup>[4a]</sup>

Herein, we have prepared a new terthiophene (B3T) as the building block for 3D dendritic oligo- and poly-thiophenes, which combines two different types of conjugation, namely  $\alpha$ - and  $\beta$ -conjugation as shown in Scheme 1. The incorporation of



**Scheme 1.** Chemical structures and abbreviations of the compounds under study.

[a] R. C. González Cano, Prof. J. T. López Navarrete, Dr. M. C. Ruiz Delgado, Prof. J. Casado  
Department of Physical Chemistry  
University of Málaga, 29071-Málaga (Spain)  
Fax: (+34) 95213200  
E-mail: casado@uma.es

[b] H. Herrera, Prof. J. L. Segura  
Department of Organic Chemistry  
Complutense University of Madrid, Madrid 28040 (Spain)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201200620>.

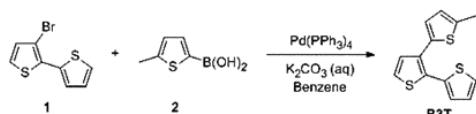
a methyl substituent in the  $\beta$ -thiophene has a two-fold purpose: 1) to increase solubility, and 2) to simulate the effect of further substitution on this thiophene such as it occurs in macromolecular dendritic oligomers and polymers. It is well known that the  $\alpha$ - $\beta$  bonding interferes with inter-thiophene conjugation to a greater extent than  $\alpha$ - $\alpha$  does. However, it has the beneficial effect of liberating this connection of the rigidity imposed by electron delocalization and thus offering much more conformational flexibility to template 3D structures. The conformational, electronic and optical properties of **B3T** are investigated by means of Raman,  $^1\text{H}$  NMR and electronic absorption/emission spectroscopies. For comparison purposes, its linear analogues, all  $\alpha$ - $\alpha$  bi- (**2T**) and terthiophene (**3T**) are also analyzed in detail. All these experimental observations are fully supported by quantum chemical calculations within the framework of density functional theory (DFT).

## Experimental and Theoretical Details

### Experimental Techniques

#### Synthesis

Compound **1** was synthesized according to literature procedures as shown in Scheme 2.<sup>71</sup> All other chemicals were purchased from Aldrich and used as received, without further purification. Under an argon atmosphere, a mixture of **1** (0.41 mmol, 100 mg), 5-methyl-2-thienylboronic acid (0.50 mmol, 71 mg), two equivalents of an aqueous solution of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.5 M) and  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  ( $2.5 \times 10^{-2}$  mmol, 29 mg), was heated in benzene at 100 °C for 48 h. After this time the solvent was removed, the residue was dissolved in dichloromethane and washed twice with water. The organic layer was dried with  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed under reduced pressure. The brown oil obtained was purified by flash chromatography (silica gel/hexane) to yield 30 mg (27%) of **B3T** as a transparent oil.



Scheme 2. Synthesis of **B3T**.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.33 (dd,  $J$  = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 7.27 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 7.17–7.13 (m, 2H), 7.04 (dd,  $J$  = 5.1, 3.6 Hz, 1H), 6.85 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 6.67–6.64 (m, 1H), 2.47 (brs, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 140.2, 135.3, 135.2, 132.8, 129.8, 128.1, 127.3, 126.8, 126.5, 125.4, 124.6, 77.4, 15.4. HRMS (EI) ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}_2$ ): Found 261.9938, Calculated 261.9945. FTIR,  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3102, 2922, 2854, 2392, 1666, 1594, 1444, 1407, 1374, 1259, 1220, 1090, 1028, 967, 884, 841, 798, 698, 648.

#### Spectroscopic Measurements

UV/Vis absorption spectra were obtained by using an Agilent instrument equipped with a diode-array detection system. Emission spectra were recorded on a spectrofluorometer from Edinburgh Analytical (FLS920P) equipped with a Xenon lamp. All solvents

used were of spectroscopic grade purchased from Aldrich. No fluorescent contaminants were detected upon excitation in the wavelength region of experimental interest. Fourier transform (FT) Raman scattering spectra with excitation at  $\lambda$  = 1064 nm were performed on a Bruker FRA 106/S instrument with a Nd:YAG laser source ( $\lambda$  = 1064 nm) in a back-scattering configuration. The operating power for the exciting laser radiation was kept to 1000 mW in all experiments. The sample was analyzed as a pure liquid and in  $\text{CS}_2$  solution by averaging 500 scans with  $4 \text{ cm}^{-1}$  spectral resolution. Microscope Raman scattering spectra were recorded by using a Bruker Senterra dispersive Raman microscope equipped with a neon lamp and using a Nd:YAG laser with excitation at  $\lambda$  = 532 nm. Samples were registered at room and low temperatures in a variable-temperature Linkam accessory. The operating power was 5 mW in all temperatures and samples were analyzed by averaging 20 scans with  $4 \text{ cm}^{-1}$  spectral resolution.

NMR spectra were recorded on a 400 MHz Bruker spectrometer instrument by calibrating with residual deuterated solvent as an internal reference.

### Computational Methods

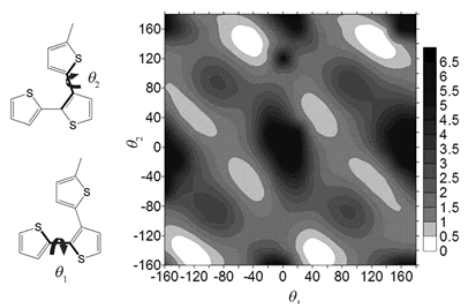
The ground-state molecular geometries, vibrational frequencies, and Raman intensities of **B3T**, **2T** and **3T** were derived by means of the DFT approach. All DFT calculations were performed using the B3LYP functional<sup>89,91</sup> and the 6-31G\*\* basis set<sup>100,101</sup> as implemented in the Gaussian 09 package.<sup>112</sup> The time-dependent DFT (TD-DFT) approach was used to optimize the lowest singlet excited-state geometries of **B3T**, **2T** and **3T** and for the investigation of their absorption and emission spectra.<sup>113,14,15</sup> The minimum-energy conformations of **B3T** in its ground state were investigated by using a systematic conformational search strategy. First, the potential energy hypersurface of **B3T** was calculated at the B3LYP/6-31G\*\* level considering a flexible rotor approximation, in which the molecular geometry for each point of the surface was optimized at fixed interring dihedral angles,  $\theta_1$  and  $\theta_2$ , scanned in steps of 20°. Then, in order to find all the minimum-energy conformations of **B3T**, structures located in the low-energy regions of the potential energy surface were used as starting points in full geometry optimizations. Four minimum energy conformations, namely **B3T**-c0, **B3T**-c1, **B3T**-c2 and **B3T**-c3 were found.  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts were calculated with the GIAO (gauge-independent atomic orbital) approach. The  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts were converted to the TMS (tetramethylsilane) scale by subtracting the calculated absolute chemical shielding of TMS with values of 32.10 ppm for B3LYP/6-31G\*\*.<sup>116,17</sup>

## 2. Results and Discussion

### 2.1. DFT Conformational Analysis of **B3T**

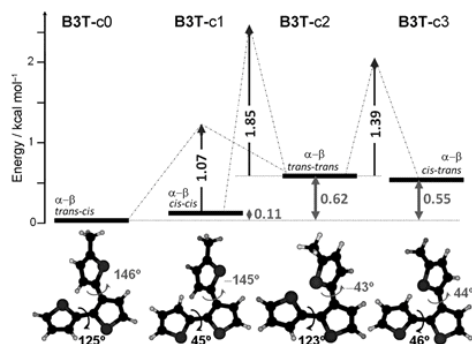
We first investigate the molecular structure of **B3T** with focus on its conformational disposition by means of DFT calculations. These results permit an understanding of: 1) the impact that the  $\alpha$ - $\beta$  coupled methyl-thienyl ring exerts on the  $\alpha$ -conjugated bithiophene backbone (i.e. the influence on the extent of  $\pi$ -conjugation between two  $\alpha$ -linked thiophene rings), and 2) the increase in the conformational degrees of freedom or flexibility.

Figure 1 shows the ground electronic state potential energy hypersurface defined as  $E = E(\theta_1, \theta_2)$ , in terms of  $\theta_1$  and  $\theta_2$  which refer to the flexible inter-ring dihedral angles, calculated



**Figure 1.** Potential energy hypersurface  $E = E(\theta_1, \theta_2)$  computed at the B3LYP/6-31G\*\* level. Contour lines are drawn in increments of 0.5 kcal mol<sup>-1</sup>.

for **B3T** at the B3LYP/6-31G\*\* level. From Figure 1, one deduces that these conformers could interconvert by conformational routes that never exceed 3–4 kcal mol<sup>-1</sup>. This further outlines the conformational flexibility imparted by the  $\alpha$ - $\beta$  connection. Starting from different low-energy points of the conformational map, full geometry optimizations yielded four different minimum energy conformers with differences in their relative energies of less than 0.7 kcal mol<sup>-1</sup> (see Figure 2). For the global minimum (**B3T-c0**) the distortion with respect to the planarity of the dihedral angles  $\theta_1$  and  $\theta_2$  are 125° and 146°, which correspond to the *trans* conformation of the  $\alpha$ -linked bithiophene and to the *cis* conformation (considering the connection among adjacent double bonds) of the  $\alpha$ - $\beta$ -connected fragment, or *trans-cis* conformation.

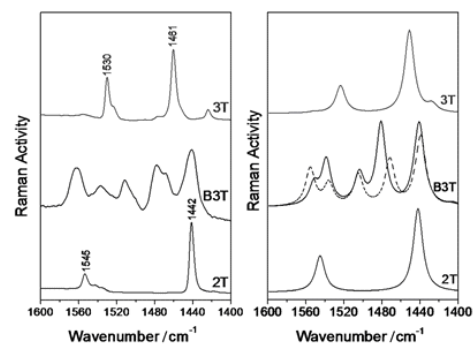


**Figure 2.** B3LYP/6-31G\*\* conformations of the four minimum-energy conformers for **B3T**. Inter-ring dihedral angles, relative energies and inter-conversion energy barriers (relative to **B3T-c0**) are also shown. We referred to a *trans* conformation of the  $\alpha$ -linked bithiophene when  $\theta_1$  is close to 180° (see values in black) and a *trans* conformation (between their adjacent double bonds) of the  $\alpha$ - $\beta$ -linked bithiophene when  $\theta_2$  is close to 0° (see values in gray).

Using this nomenclature in terms of relative disposition of the  $\alpha$ - $\alpha$  and  $\alpha$ - $\beta$  connections, upon increasing the energy we find the following conformers: **B3T-c1** in the *cis-cis*, **B3T-c2** in the *trans-trans*, and **B3T-c3** in the *cis-trans* conformations. It is well-known that the all-*trans* conformation among all arrangements of thiophenes is the preferred one for augmented molecular  $\pi$  conjugation. Thus, although **B3T-c2** is 0.62 kcal mol<sup>-1</sup> higher in energy than **B3T-c0**, is the only *trans-trans* arrangement and is thus expected to be the most efficient for conjugation. This will be an important issue in the interpretation of the molecular Raman spectra as the most conjugated path always shows the largest Raman activity. When compared to the minimum-energy conformation calculated for bithiophene **2T** (with  $\theta_1 = 21.2^\circ$ ), the insertion of an  $\alpha$ - $\beta$  coupled thiophene leads to a more twisted structure (see inter-ring dihedral angle values in Figure 2). Thus, several points highlight the quite flexible structure of the **B3T** structure: 1) the narrow energy window where the four conformers exist, 2) their pronounced distortions with respect to the planarity or large inter-ring dihedral angles, and 3) the rather low energy barrier among the different conformers (i.e. on going from **B3T-c0** to **B3T-c2**, that is, for the *cis-trans* interconversion of the  $\alpha$ - $\beta$ -linked bithiophene, only 1.18 kcal mol<sup>-1</sup> is required).

## 2.2. Molecular Conformational Structure and Vibrational Raman Spectra of **B3T**

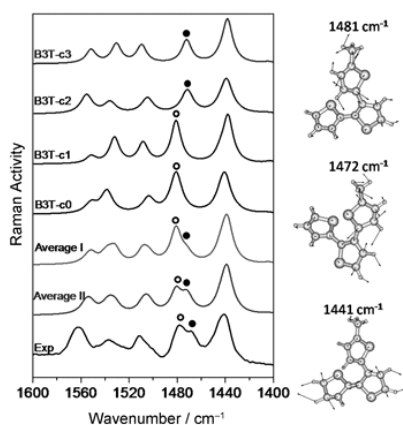
We now experimentally examine the conformational properties of **B3T** by means of Raman spectroscopy. Figure 3 displays the Raman spectra of **B3T** and those of the linear  $\alpha$ -conjugated oligothiophenes **2T** and **3T**, used as references. While the Raman spectra of **2T** and **3T** are simple and present few lines only, a larger number of bands is found in the Raman spectrum of **B3T** which is attributed to: 1) lack of molecular symmetry going from **2T** or **3T** to **B3T** and 2) restricted electronic coupling of the  $\alpha$ -bithiophene backbone with the  $\alpha$ - $\beta$ -coupled thienyl ring. Theoretical spectra for **B3T** in its two more active



**Figure 3.** Experimental (left) and theoretical DFT/B3LYP/6-31G\*\* (right) Raman spectra of **B3T**, **2T** and **3T**. Note that the theoretical Raman spectra of **B3T** are for the **B3T-c0** (—) and for **B3T-c2** (---) conformers.

Raman conformations (Figure 3) also predict a larger number of bands regarding the theoretical spectra of 2T and 3T with the exception that now follows.

The theoretical Raman spectra of the four minimum-energy conformers of B3T (c0–c3) are shown in Figure 4. Taken individually, the best frequency and relative intensity fitting with



**Figure 4.** Top: Theoretical Raman spectra of the four conformers of B3T. Middle: average Raman spectra of B3T. Bottom: experimental FT-Raman spectra of B3T. Note that in the average I spectrum the individual spectra of the four conformers have been weighted by their relative concentrations obtained by Maxwell-Boltzmann populations (39% for B3T-c0, 32% for B3T-c1, 14% for B3T-c2 and 15% for B3T-c3). In the average II spectrum the concentration of B3T-c2 is kept at 50% while maintaining the relative Maxwell-Boltzmann populations for the rest of the conformers (22% for B3T-c0, 19% for B3T-c1 and 9% for B3T-c3). Vibrational modes associated with the strongest Raman features are also shown.

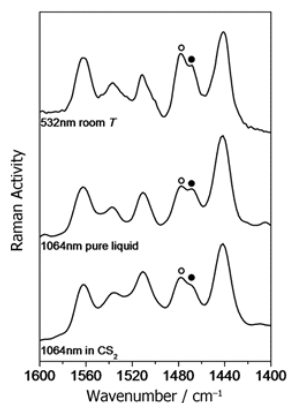
the experimental spectrum is found for B3T-c2 (note the relative intensity of the two higher frequency bands around 1550  $\text{cm}^{-1}$ ) which is the most extensively conjugated conformer (or *trans-trans* conformer, see Figure 2, Section 2.1). The theoretical spectrum of B3T-c2 contains five main bands that can be compared one-to-one with the experimental bands, except for the lower-frequency component of the doublet band around 1470  $\text{cm}^{-1}$  (indicated by a black dot at 1469  $\text{cm}^{-1}$  in Figure 4) which is nonexistent in the theoretical spectrum of B3T-c2. It should be noted that the theoretical spectra of all conformers present five major bands, although their frequencies differ owing to their different conformational (and thus conjugational) properties.

In addition, Figure 4 shows an average of the theoretical Raman spectra obtained by summing the weighted individual spectra of the four conformers according to their relative Maxwell-Boltzmann populations (average I) as deduced by calculations. This average I spectrum already predicts the pattern of six bands although the low 1470  $\text{cm}^{-1}$  component appears only as a weak shoulder. It is enough to consider an excess of conformer B3T-c2, such as in the spectrum named averaged II

(Figure 4), to obtain a good match of the relative intensities of this doublet compared to the experimental one. This population excess from theory to experiment might indicate the effect of the energy barriers among the conformers that may distort the straightforward application of the Boltzmann distribution. In fact, upon going from the most stable conformer (B3T-c0) to the less stable one (B3T-c2), the barrier is rather low (1.18  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) in comparison to the others, which might account for the population excess of B3T-c2 at room temperature. We could also invoke a favorable situation for conjugation in the pure liquid (absent in the in vacuum gas-phase calculations) due to intermolecular interactions which could provoke a further flattening of the B3T-c2 structure at the origin of the Raman intensity increase. This means again that the Raman spectrum is sensitive to the efficiency of conjugation and that the B3T structures are quite flexible. The reason behind the largest instability for the largest conjugated conformer could be the charge repulsion between the two sulfur atoms which are located almost in a face-to-face situation in B3T-c2. On the other hand, for the other cases through-space S...H interactions might help to stabilize their conformations.

In agreement with this discussion is the placement of the vibrational normal modes associated to these relevant Raman bands, also shown in Figure 4. The most intense band of the Raman spectrum of B3T-c2 corresponds to the collectively totally symmetric  $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{C})$  mode which spreads over the whole  $\pi$ -conjugated backbone (observed and predicted at 1441  $\text{cm}^{-1}$ ), while the doublet band registered around 1478–1469  $\text{cm}^{-1}$  (predicted at 1481–1472  $\text{cm}^{-1}$ ) corresponds to the C–C stretches over the  $\beta$ -connected thienyl rings.

Similar changes in the relative intensity of this doublet are found in the Raman spectra of B3T obtained in different conditions (Figure 5). An increase in the intensity of the peak component is observed at 1478  $\text{cm}^{-1}$  (i.e. a decrease in the B3T-c2



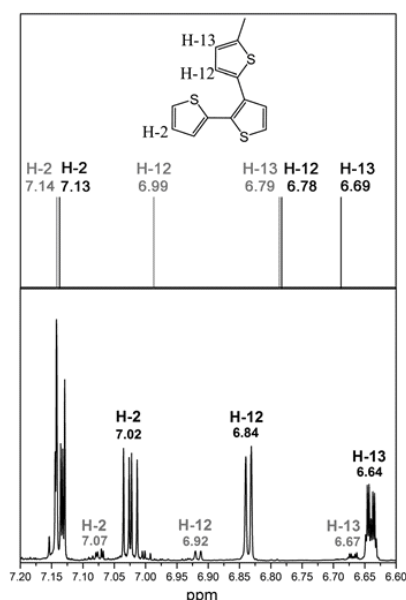
**Figure 5.** FT-Raman spectra of B3T in different experimental conditions. Bottom: In  $\text{CS}_2$  solution with a laser excitation wavelength of 1064 nm. Middle: With a laser excitation wavelength of 1064 nm. Top: With a laser excitation wavelength of 532 nm at room temperature.

weight) when the Raman spectrum is recorded with a more energetic excitation (532 nm) or in a fluid solvent ( $CS_2$ ). These changes can be ascribed to the alteration of the relative populations of the conformers in thermal equilibrium. Excitation with a more energetic laser produces a local heating in the sample that alters the more flexible **B3T**-c2 conformer to a greater extent. In solution,  $\pi$ - $\pi$  thiophenic intermolecular interactions are removed, which again mostly disfavors the **B3T**-c2 conformer.

### 2.3. Conformational Analysis of **B3T** by $^1H$ NMR Spectroscopy

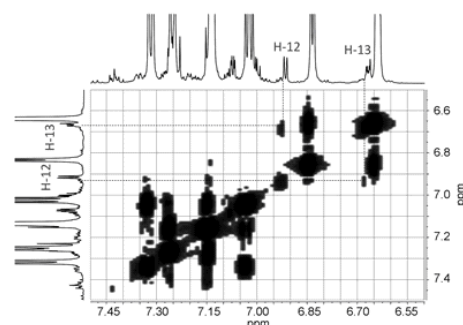
The conformational flexibility of **B3T** was also scrutinized by  $^1H$  NMR spectroscopy as well as by correlation spectroscopy (COSY) and nuclear Overhauser effect spectroscopy (NOESY) using a solution of the sample in  $CDCl_3$ .

A joint experimental-theoretical study of the  $^1H$ NMR chemical shift assignment in thiophene-based polymers has been recently found to be interesting for the identification of the structural defects, end-groups and regioregularity.<sup>[16]</sup> Figure 6 compares the experimental  $^1H$  NMR spectrum of **B3T** and the DFT-calculated  $^1H$  chemical shifts. The greatest impact of the conformation on the  $^1H$  chemical shifts among the ten hydrogen atoms of **B3T** might take place for those labeled as H-2 (which accounts for the *cis*-*trans* effect in the **2T** segment) and



**Figure 6.**  $^1H$  NMR spectrum of **B3T** at room temperature in  $CDCl_3$  in comparison with theoretical  $^1H$  NMR ppm spectra of the conformers **B3T**-c0 (black) and **B3T**-c2 (gray).

H-12 and H-13 (which accounts for the rotation of the  $\beta$ -thiophene). These are assigned to the multiplet of bands at 7.02, 6.84 and 6.64 ppm, respectively (Figure 6). The appearance of low-intensity signals together with the most intense one on hydrogens 12, 13 and 2 confirms the existence of another conformer in our sample in addition to the most populated conformation (main conformer). The COSY experiment shown in Figure 7 confirms the existence of coupling between H-12 and



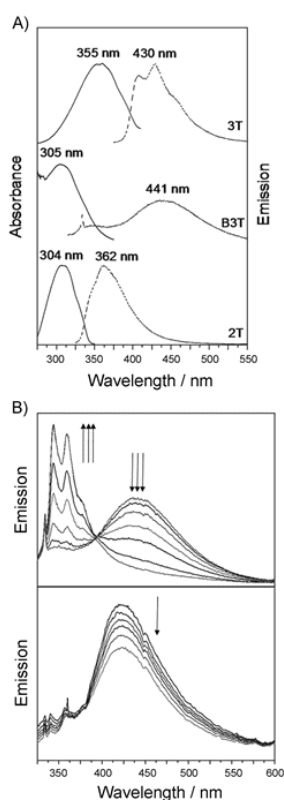
**Figure 7.** COSY spectrum of **B3T** at 400 MHz proton frequency at 298 K.

H-13 in the conformer signal. On the other hand, NOESY gives exactly the same hydrogen coupling as COSY (Supporting Information), meaning that no through-space nuclear spin-spin couplings between pairs of hydrogen atoms with an inter-nuclear distance of less than 5 Å were found. Therefore, the major component of **B3T** is attributable to **B3T**-c0 as it represents the conformer with the largest inter-hydrogen distance, namely  $\approx 4$  Å (Supporting Information).

Finally, the up-shift at higher magnetic fields of the proton signals for the less intense conformer found in the  $^1H$ NMR spectra can be ascribed to an increase in  $\pi$ -electron delocalization in this conformer with respect to the main one (**B3T**-c0). DFT calculations show that rotation around the  $\alpha$ - $\beta$  connection results in an up-shift of the proton signals of  $\beta$ -thiophene (Figure 6). This result allows us to assign the weak experimental multiplet of signals, always at higher shifts, to the presence of small fractions of **B3T**-c2 with a *trans*-*trans* configuration for both  $\alpha$ - and  $\beta$ -connected rings. It turns out that in  $CDCl_3$  solution the **B3T**-c0 conformer (the global minimum) is the most populated while **B3T**-c2 is in minimal concentration in agreement with the conformer energy distribution in Section 2.1.

### 2.4. Electronic Structure of **B3T**

The absorption spectrum of **B3T** together with those of **2T** and **3T** in  $CH_2Cl_2$  are displayed in Figure 8. The absorption spectrum of **B3T** shows a broad and unresolved strong band at 305 nm, which is due to the  $\pi$ - $\pi^*$  excitation. Although the maximum wavelength of this absorption is only 1 nm red-shifted when going from **2T** to **B3T** (i.e. 305 and 304 nm in **B3T**



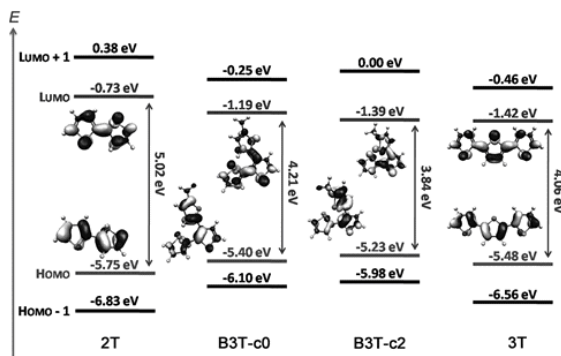
**Figure 8.** A) Absorption and emission spectra of **B3T**, **2T** and **3T** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . B) Top: time evolution of the emission spectrum of **B3T** where arrows indicate the behavior of the bands with increasing time at different intervals during one hour of continuous excitation at 306 nm at room temperature. Bottom: The same at 77 K.

and **2T**, respectively), the tail of the **B3T** absorption band is largely red-shifted (i.e. measured at 359 nm). In  $\alpha$ -linked terthiophene **3T**, the analogue optical absorption is observed at 355 nm. TD-DFT calculations can be used to get further insights of this behavior. TD-DFT calculations for the three compounds predict the appearance of one strong electronic transition in the UV/Vis region, which is mainly described by a one-electron HOMO-to-LUMO excitation (Table S1, Supporting Information). TD-DFT nicely reproduces

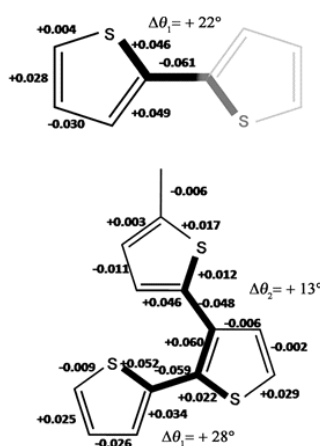
the red-shift of the  $\pi$ - $\pi^*$  transition in passing from **2T** to **3T** (calculated at 3.35 and 4.11 eV respectively and experimentally observed at 3.50 and 4.08 eV), while the low-lying band for each of the four **B3T** conformers is theoretically predicted to be between the absorptions of **2T** and **3T** (in the range of 3.6–3.8 eV). The broader aspect of the absorption band of **B3T** can further be explained as resulting from the envelope of the bands of these four conformers existing or populated at room temperature by thermal excitations.<sup>[19]</sup>

Figure 9 depicts the electronic energies and topologies of the molecular orbitals around the gap. Both HOMO and LUMO orbitals have  $\pi$  nature and are delocalized over the whole  $\pi$ -conjugated backbone. When compared to **2T**, the extension of the  $\pi$ -conjugation path upon the insertion of an additional thieryl ring, either through the  $\alpha,\alpha$  positions in **3T** or through the  $\alpha,\beta$  linkages in **B3T**, causes a stabilization of the LUMO and destabilization of the HOMO, typical behavior associated with an increase in molecular conjugation. It is more marked in **3T** than in **B3T** due to the preferred conjugation through the  $\alpha,\alpha$  path. Concerning the **B3T** conformers, the HOMO–LUMO energy contraction is more significant in **B3T-c2** (3.84 eV) due to the *trans-trans* conformation for the adjacent double bonds. The relationship between a low HOMO–LUMO energy gap and large conjugation is corroborated by the observation in the Raman spectra of a large contribution from the less stable **B3T-c2** conformer.

The emission spectra of **B3T**, **2T** and **3T** are shown in Figure 8. Whereas the absorption spectrum of **B3T** resembles that of **2T**, their emission profiles are quite different. In particular, the emission maximum for **B3T** is located at 441 nm, which supposes a significantly large Stokes shift (measured between the absorption and emission maxima), an effect that might be due to: 1) the flexible molecular structure of **B3T** which may increase the conformational relaxation in the excited state; and 2) the presence of various conformers which can be simultaneously excited but all of them yield emission from the  $S_1$  excited state of the lowest-energy conformer. To support this, Figure 10 shows the geometrical changes that take place along the  $S_0 \rightarrow S_1$  excitation in **B3T** and **2T**. We observe that in



**Figure 9.** DFT/B3LYP/6-31G\*\* frontier orbitals and absolute energies [eV] for **2T**, **3T** and the **B3T-c0** and **B3T-c2** conformers.



**Figure 10.** Calculated bond-length changes upon going from the ground state ( $S_0$ ) to the excited state ( $S_1$ ) for **2T** (top) and **B3T** (bottom) as deduced from DFT and TD-DFT//B3LYP/6-31G\*\*, respectively.

**B3T** the structural relaxation before photon emission involves not only the  $\alpha$ -conjugated bithiophene path, but also the  $\alpha,\beta$ -connected thienyl ring. It is particularly interesting to note that in going from  $S_0$  to  $S_1$ , **2T** becomes more planar (note that  $\theta_1$  in Figure 10 changes from  $158^\circ$  to  $180^\circ$ ) while in **B3T** the movement of the dihedral angles is two-fold: on the one hand,  $\theta_1$  is more modified than in **2T** from  $125^\circ$  to  $153^\circ$  and simultaneously  $\theta_2$  also evolves from  $146^\circ$  to  $159^\circ$ . Therefore more significant structural changes are expected for **B3T** than for **2T**, which is in accordance with the large Stokes shift found in the former.

In contrast to their all  $\alpha$ -linked homologues, the emission spectrum of **B3T** when exposed to large excitation times at 306 nm develops a new structured band between 350 and 370 nm. Interestingly, there is an inter-conversion of the existing band at 440 nm and the new one, as can be observed as a function of time in Figure 8B, top. This new emission feature is closer to the emission profile of **2T** and can be explained by the heating of the solution by the permanent photonic flow at 306 nm. The existence of an isosbestic point (Figure 8B, top) indicates that the species originating both emission bands interconvert in equilibrium at the expense of each other, co-existing at intermediate times of exposition. As in the case of the Raman spectra, heating likely provokes more distortion of the conformers around the inter-thiophene bonds, especially around the  $\alpha,\beta$  bond. This leads to an emitting state in the "hot" **B3T** sample which would be more similar to **2T**, thus accounting for the new emission band. If the same emission experiment is carried out at the temperature of liquid nitrogen only, the broad emission band at 441 nm is persistent with time (Figure 8B, bottom) in accordance with our hypothesis of the heating and conformation distortion effect.

**Table 1.** Calculated emission energies (nm), oscillator strengths [f], major contributions and experimental data of **B3T**, **2T** and **3T**.<sup>[a]</sup>

Compound	$E_{\text{max}}^{[a]}$ [eV]	TDDFT//B3LYP/6-31G**	
		$E_{\text{max}}$ [eV]	Description
<b>2T</b>	3.43	3.47 ( $f=0.43$ )	L→H (99%)
<b>3T</b>	2.89	2.86 ( $f=0.84$ )	L→H (100%)
<b>B3T</b>	2.81 (no irradiation)	2.44 ( $f=0.16$ ) <sup>[b]</sup>	L→H (86%)
	3.46 (after irradiation)	3.16 ( $f=0.19$ ) <sup>[c]</sup>	L→H (98%)

[a] Calculated at TDDFT//B3LYP/6-31G\*\* level [b] **B3T**-c0 conformation. [c] **B3T**-c0 conformation with the  $\alpha,\beta$ -linked methylthienyl ring rotated  $90^\circ$  respect the  $\alpha,\alpha$ -bithiophene.

The geometry optimization of the first singlet excited state for the various conformers of **B3T** and for **2T** and **3T** and their emissions were performed at TDDFT//B3LYP/6-31G\*\* (see Table 1). These calculations support the assignment of the broad emission with a maximum at 2.81 eV (441 nm) to the  $S_1 \rightarrow S_0$  emission of the most stable conformer **B3T**-c0 predicted at 2.44 eV. The narrower band at higher energy (3.46 eV) can be due to the  $S_1 \rightarrow S_0$  emission of its  $90^\circ$ -rotated model predicted at 3.16 eV. The calculated values for **2T** and **3T** are also in good agreement with the experimental data (i.e. the emission band is predicted at 2.86 eV and 3.47 eV for **2T** and **3T** and experimentally observed at 2.89 and 3.43 eV, respectively).

### 3. Conclusions

The flexibility of the molecular structure of **B3T** as the building block for 3D dendritic oligo- and poly-thiophenes is investigated by using a combined theoretical and experimental approach that connects DFT calculations with UV/Vis, Raman and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopies. DFT calculations predict the existence of four minimum-energy conformers with relatively low energies ( $<0.7$  kcal mol $^{-1}$ ) and largely distorted conformers that are separated by low-energy barriers. This suggests a very flexible structure for **B3T**. The dependence of the different molecular spectra, and these in different conditions, has been interpreted on the hypothesis of the interplay of the several conformers. The  $\alpha$ - $\beta$  connection turns out to be adequate for flexibility, which is favorable to accommodate many intermolecular  $\pi$  interactions because of the large available molecular surface (i.e. the rigidity of the  $\alpha$ - $\alpha$  union is detrimental). Although absorptions are blue-shifted for the **B3T** terthiophene relative to the linear one, the existence of a density of conformers in a rather narrow energy window favors inter-conformer energy transfer that concurs for the excited state of the most stable **B3T**-c0 conformer, which becomes the global emitting state (i.e. charge transfer site in the photovoltaic event). This is interesting for photovoltaic devices as it represents a cascade of states that cooperatively transmit the exciton to a common center. These concepts should be useful on the way to newer designs of macromolecular hyperbranched oligothiophenes and polythiophenes for photoconversion.

## Acknowledgements

The work at the University of Málaga was supported by the Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) through project references CTQ2009-10098 and CTQ2010-14982, by the Junta de Andalucía (project PO9-FQM-4708) and the Comunidad Autónoma de Madrid (project S2009/MAT-1467). M.C.R.D. thanks the MICINN for a "Ramón y Cajal" Research contract. R.C.G.C acknowledges the Junta de Andalucía for a personal doctoral grant.

**Keywords:** conformational analysis · density functional calculations · oligothiophenes · photoluminescence · Raman spectroscopy

- [1] a) I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, *Handbook of Thiophene-Based Materials* (Eds.: I. F. Perepichka, D. F. Perepichka), Wiley-VCH, Weinheim 2009; b) D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Ed.: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim 1999; c) T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers, Conjugated Polymers*, 3rd ed. (Eds.: T. A. Skotheim, J. R. Reynolds), CRC, Boca Raton, FL 2007.
- [2] A. Mishra, C. Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* 2009, 109, 1141.
- [3] a) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1617; b) F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 85.
- [4] a) H. S. Mangold, T. V. Richter, S. Link, U. Würfel, S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 154; b) C. Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* 2007, 119, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 1679; c) C.-Q. Ma, M. Fonrodona, M. C. Schikora, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 3323.
- [5] J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2045.
- [6] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.* 2002, 4, 2067.
- [7] Y. Xie, B.-M. Wu, F. Xue, S.-C. Ng, T. C. W. Mak, T. S. Andy Hor, *Organometallics* 1998, 17, 3988.
- [8] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785–789.
- [9] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648–5652.
- [10] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 2257.
- [11] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1982, 77, 3654–3665.
- [12] Gaussian 09 (Revision A.02), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Baghvacari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [13] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52, 997.
- [14] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* 1990, 21, 255.
- [15] H. Heinze, A. Goerling, N. Roesch, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 2088.
- [16] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* 1974, 27, 789.
- [17] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. J. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8251.
- [18] H. Diiñen, L. Marin, E. Botek, B. Champagne, V. Lemaire, D. Beljonne, D. Lazzaroni, T. J. Cleij, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, P. J. Adriaenssens, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 12040.
- [19] a) J. Cornil, D. Blejonne, Z. Shuai, T. W. Hagler, I. Campbell, D. D. C. Bradley, J. L. Brédas, C. W. Spangler, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 247, 425; b) M. Z. Zgierski, F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 3721; c) F. Negri, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 2571.

Received: July 31, 2012  
Published online on August 30, 2012



PCCP

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2014, 16, 24841

## A combined MD/QM and experimental exploration of conformational richness in branched oligothiophenes†

Jonas Sjöqvist,<sup>a</sup> Rafael C. González-Cano,<sup>b</sup> Juan T. López Navarrete,<sup>b</sup>  
Juan Casado,<sup>b</sup> M. Carmen Ruiz Delgado,<sup>b</sup> Mathieu Linares<sup>a</sup> and Patrick Norman<sup>\*a</sup>

Infrared (IR) absorption and vibrational Raman spectra of a family of branched oligothiophenes have been determined experimentally as well as theoretically. The molecular spectra have been compared to those of the linear analogues, with identification made of spectral features due to structural properties that are valued in organic solar cell applications. The theoretical spectra have been obtained through a newly developed method in which individual conformer spectra, calculated at the time-dependent DFT level in this work, are weighted by statistics extracted from classical molecular dynamics trajectories. The agreement with experiment for the resulting averaged spectra is at least as good as, and often better than, what is observed for Boltzmann-weighted spectra. As the weights are available before the costly step of spectrum calculation, the method has the additional advantage of enabling efficient approximations. For simulating the molecular dynamics of the studied  $\alpha,\beta$ -linked thiophenes and 2-methylthiophenes, high quality parameters have been derived for the CHARMM force field. Furthermore, the temperature dependence of the IR and Raman spectra has been investigated, both experimentally and theoretically.

Received 29th July 2014,  
Accepted 7th October 2014  
DOI: 10.1039/c4cp03365e

www.rsc.org/pccp

### 1. Introduction

Vibrational infrared (IR) absorption and Raman scattering spectroscopies are universally employed for the characterization of molecular and electronic structures, offering high sensitivity and delivering experimental data directly related to atoms and their molecular bonds.<sup>1–5</sup> For instance, in  $\pi$ -conjugated systems, the modifications in intensity and frequency of the bands associated with C=C/C–C stretching vibrations provide valuable information about conformational and structural factors that could affect the  $\pi$ -electronic delocalization.<sup>6–11</sup> Furthermore, as the chain conformation is highly sensitive to temperature, the temperature dependence of Raman and IR spectra is used to provide additional information about the changes in the molecular conformational properties. Since the performance of organic electronic devices is strongly dependent not only on the molecular structure and conformation of individual chains but also on interchain aggregation,<sup>12–15</sup> the information provided by vibrational spectroscopies at both the single- and supra-molecular levels is of particular relevance.

Three-dimensional (3D) oligothiophenes and polythiophenes have attracted a great deal of research interest in recent years due to their application in organic photovoltaics.<sup>16–18</sup> For instance, highly soluble dendrimers with up to 90 covalently linked thiophene rings synthesized by Bäuerle *et al.* showed solar cell efficiencies of up to 1.7%.<sup>16,17</sup> More recently, Ludwigs *et al.* prepared soluble hyperbranched polythiophenes with solar cell efficiencies close to 0.6%.<sup>18</sup> Two improvements are achieved in these 3D architectures when compared to their homologous linear systems: (1) better solubility that could facilitate processing and (2) more isotropic optoelectronic properties and larger contact surfaces for donor–acceptor interactions.<sup>19</sup> Some of us have recently investigated the interplay between  $\alpha,\alpha$ - and  $\alpha,\beta$ -conjugation in electronic and photophysical properties of different branched oligothiophenes as models for dendrimeric materials.<sup>20,21</sup> The investigation of excited state properties and charged defects of molecular materials is crucial to get insight into their function in photovoltaic applications. In a recent work,<sup>21</sup> we found that the conjugation through the  $\alpha,\beta$ -path is more effective in the singlet and triplet excited states than in the ground state, which is also connected with important molecular structure differences regarding planarity and bond length alternation.

The presence of different conformers in a 2,2',3',2''-terthiophene molecule named B3T (see Fig. 1), the simplest building block of

<sup>a</sup> Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden. E-mail: panor@fj.m.ltu.se; Tel: +46-13281688  
<sup>b</sup> Department of Physical Chemistry, University of Málaga, 29071-Málaga, Spain  
† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4cp03365e

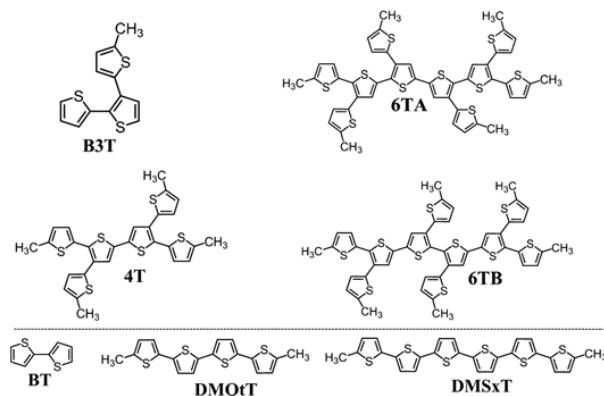


Fig. 1 Chemical structures and abbreviations for the compounds under study.

thiophene dendrimeric materials, was previously explored by us in a study using Raman spectroscopy.<sup>20</sup> DFT calculations predicted the existence of four minimum energy conformers in a small energy window of less than  $0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . These were characterized on an individual basis as to obtain a final Raman spectrum in terms of a Boltzmann-weighted average. The resulting Raman spectrum showed a good agreement with experimental results except for a doublet band found in the region between  $1472\text{--}1481 \text{ cm}^{-1}$ , caused by C–C stretching of the  $\beta$ -connected thiophene rings.<sup>20</sup> While the experimental spectrum showed two clear peaks in this region, the low-energy peak appears only as a weak shoulder in the theoretical spectrum. This could be attributed to the weighting used for the individual spectra of the four conformations as two of them contribute to the low-energy peak while the other two contribute to the high-energy peak. It was shown that by tuning the weight for the most conjugated all-*trans* conformation to 50% while maintaining the relative weights for the other three conformers, it was possible to more accurately reproduce the relative intensities of the experimental spectrum.<sup>20</sup>

With the intent to find the underlying reasons for the observed discrepancies between theory and experiment, we will in the present work improve on the microscopic description of the B3T system under the given experimental conditions. The Boltzmann weights, rather than the computational approach itself, are believed to be the source of the observed errors in the theoretical calculations. While the experimental measurements are obtained for the pure liquid, the calculations referred to a vacuum situation and it is of course possible that the presence of surrounding molecules causes conformational energy shifts. Given the sensitivity of Boltzmann statistics to conformer energetics as well as the rich dihedral dynamics in the oligomeric system, we decided to settle for nothing less than a direct and explicit description of the environment based on molecular dynamics (MD) simulations. Previous studies on luminescence properties of oligothiophenes have demonstrated that a highly accurate description of the chromophore dynamics in solution

can be achieved with classical force fields that are carefully tuned against first-principles calculations.<sup>22,23</sup> In the present work, we will introduce MD simulations in calculations of infrared and Raman spectra of gas phase samples and pure liquids. This will enable us to pinpoint the conformational effect of the environment in the experiment and thereby address the previously observed discrepancies between theory and experiment.<sup>20</sup> This computational design strategy is also suitable to address large systems for which the technique of conventional Boltzmann averaging is hampered by the large number of conformers. We will illustrate this aspect by addressing three extended systems, based on four- and six-membered  $\alpha,\alpha$ -chains, named 4T, 6TA and 6TB, shown in Fig. 1.

In summary, herein we explore the conformational flexibility of a series of branched oligothiophenes using a joint experimental and theoretical vibrational study. Raman and IR spectroscopies are used to detect changes in the molecular conformation upon branching and to derive information about the type of electronic interactions that occur between the  $\alpha,\alpha$ -conjugated backbone and the  $\beta$ -linked thienyl units. A comparison with the properties of their linear analogues,  $\alpha,\alpha$ -bithiophene (BT), dimethyl tetra-thiophene (DMQiT) and dimethyl sexithiophene (DMSxT) is proposed. A new method for the calculation of the vibrational spectra is developed based on molecular dynamics simulations. The resulting theoretical predictions successfully provide a thorough comprehension of the vibrational properties of branched oligothiophenes, which until now has represented a challenge in the field of spectroscopy and molecular modeling.

## II. Methodology

### A. Force field parameterization

For this work, where conformational statistics are studied for highly flexible molecules, it is crucial that the MM force field accurately describes the motion of the molecules, with the

parameters defining the torsional barriers between the thiophene rings being of particular importance. A high quality set of parameters for  $\alpha,\alpha$ -linked thiophenes has already been developed<sup>22,23</sup> for the CHARMM22 force field,<sup>24</sup> making it a suitable choice for this study. However, no description of  $\beta$ -linked thiophenes exists, nor any for methyl groups attached in the  $\alpha$ -position on thiophenes. Therefore, before any MD simulations could be run, a number of force field parameters needed to be derived. In order to describe the  $\alpha,\beta$  connection between thiophene rings, two additional atom types were introduced to the force field, C5RPB and C5RB, corresponding to the bonded  $\alpha$  and  $\beta$  carbons, respectively. The structure of the molecules and the atom types used are available in Fig. S1 of the ESI.† In total, two bond stretching parameters, four angle bending parameters and two torsional parameters needed to be created, with additional missing parameters taken directly from the equivalent C5RP and C5R parameters. The parameterizations were performed for each parameter separately and done by fitting to zero temperature optimized structures and potential energy curves obtained at the DFT level of theory.

### B. Molecular dynamics

Molecular dynamics simulations were run at room temperature for the four branched oligothiophenes, both in the gas and liquid phases. The gas phase dynamics were obtained by simulating a single molecule in a large periodic box while the liquid phase was simulated using a thermally equilibrated periodic box containing a large number of molecules. At regular intervals, the structures of the molecules were extracted and their conformations were determined. This was done by calculating the dihedral angles formed between a pair of bonded thiophene rings and identifying it as being either in the *cis* or *trans* position. For  $\alpha,\alpha$ -bonded thiophenes, any angle below 90 degrees, formed between the two sulfur atoms while looking through the carbon-carbon bond, is defined as *cis* while any angle at or above 90 degrees is defined as *trans*. The same definition is used for the  $\alpha,\beta$ -bonded thiophenes, with the angle defined between the sulfur and the  $\alpha$ -carbon. Using these definitions, each molecular structure can be placed into a rough conformational category. This way, given that a long enough MD simulation is run, and a large enough number of structural samples are taken from this simulation, it is possible to obtain accurate statistics for the conformational distribution. In this work, we collected a total of one million molecular structures from each dynamics simulation, which, given the size and flexibility of the studied family of molecules, is more than enough to generate a representative conformational distribution.

### C. IR and Raman spectroscopy

We will work under the assumption that the coupling between vibrational and rotational motions can be neglected and that the experimental Raman spectrum is due to Stokes scattering. In addition, we will assume that any effects due to electrical and mechanical anharmonicities is small and can be accounted for by a mere scaling of vibrational frequencies with a standard, functional-dependent, factor. In other words, we assume that the theoretical approach for calculating individual spectra is

sound and that the source of the observed errors lies in the Boltzmann weighting.

The theoretical spectra in this work are all weighted averages, based on individual spectra calculated for the optimized structures of all possible conformations for the relevant molecule. The conformations are defined as in Section II B, with each pair of bonded thiophene rings being classified as either in the *cis* or *trans* position. For B3T, which is asymmetrical, there are 4 possible conformations, while for the remaining symmetrical molecules there are  $2^{N-2} + 2^{N/2-1}$  possible conformations, where  $N$  is the number of thiophene rings. As such, there are 20 conformations for 4T and 272 conformations for both 6TA and 6TB. Starting positions for the geometry optimizations were extracted from the MD trajectories by locating the most planar example of each conformation. Planarity was in this case defined by the expression

$$P = \sum_i \frac{|\theta_i - 90|}{90}, \quad (1)$$

where  $\theta_i$  is the dihedral angle between two thiophene rings and  $i$  sums over all such angles. All IR and Raman spectra were calculated in the double-harmonic approximation, see ref. 25 for a detailed presentation of the pertinent expressions.

## III. Computational details

All optimized structures and potential energy curves used in the force field parametrization were obtained using the Gaussian 09 program.<sup>26</sup> For these reference calculations, the B3LYP functional was used together with the aug-cc-pVTZ<sup>27,28</sup> basis set. Bond lengths were scanned within  $\pm 0.2$  Å of the optimized length and at 0.05 Å intervals. Bond angles were scanned within  $\pm 5^\circ$  of the optimized angle and with a step of  $1^\circ$ . For the torsional angles, a relaxed scan covering a  $180^\circ$  rotation was performed at steps of  $15^\circ$ . The resulting force field parameters are presented in Table 1.

The Gromacs program<sup>29</sup> was used for all molecular dynamics simulations, employing the CHARMM force field<sup>24</sup> in conjunction with additional parameters for the description of polythiophenes<sup>27,28</sup> as well as those created in this work. The charges are taken from the PCFF force field<sup>30,31</sup> and are available in Fig. S1 of the ESI.† All simulations were performed using the Nosé-Hoover thermostat<sup>32-34</sup> and *NPT* simulations were performed either solely using the Parrinello-Rahman barostat<sup>35</sup> or using the Berendsen barostat<sup>36</sup> for an initial rough equilibration, followed by further simulations using the Parrinello-Rahman barostat. For the gas phase simulations, a single MD simulation was run for a single molecule in a periodic cubic box with side length 10 nm. After an initial equilibration of 1 ns the simulations were run for 10  $\mu$ s, with structural sampling performed every 10 ps, resulting in a total of one million molecular structure samples. For the liquid phase simulations, an initial geometry containing 400 molecules was generated using the Packmol program.<sup>37</sup> Starting from this geometry, a 20 ps dynamic was run at a temperature of 600 K and using an *NPT* ensemble, followed by 500 ps dynamic at the

**Table 1** Optimized CHARMM force field parameters.  $K_0$  is given in kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup>,  $b_0$  in Å,  $K_\theta$  in kcal mol<sup>-1</sup> rad<sup>-2</sup>,  $\theta_0$  in degrees,  $K_\chi$  in kcal mol<sup>-1</sup> and  $\delta$  in degrees

Bond type	$K_b$	$b_0$	
CT-C5R	340.0	1.497	
C5RB-C5RPB	360.0	1.458	
Angle type	$K_\theta$	$\theta_0$	
C5RB-C5RPB-S5R	95.0	122.0	
C5R-C5RB-C5RPB	70.0	124.0	
C5RB-C5RPB-C5R	70.0	128.0	
C5RPB-C5RB-C5RP	70.0	128.0	
Dihedral type	$K_\chi$	$n$	$\delta$
HA-CT-C5R-S5R	0.100	3	0.0
HA-CT-C5R-C5R	0.000	3	0.0
C5R-C5RB-C5RBP-S5R	0.435	2	180.0
	0.075	4	0.0
C5R-C5RB-C5RBP-C5R	0.435	2	180.0
	0.075	4	0.0
C5RP-C5RB-C5RBP-S5R	0.435	2	180.0
	0.075	4	0.0
C5RP-C5RB-C5RBP-C5R	0.435	2	180.0
	0.075	4	0.0

same temperature but using an *NVT* ensemble. After this, an *NPT* dynamics was run at 300 K for as long as was needed for the density of the box to converge, which for the studied molecules meant simulation times between 1.5 and 5 ns. The resulting densities were found as 1240, 1260, 1295, and 1285 kg m<sup>-3</sup> for B3T, 4T, 6TA, and 6TB, respectively. Compared to the experimental density of 1553 kg m<sup>-3</sup> for the planar sexithiophene,<sup>38</sup> these densities appear reasonable considering the branched structures of the molecules. Starting from such a thermally equilibrated box, an *NVT* dynamic of 26 ns was run with structural samples taken every 10 ps, following the equilibration in the first nanosecond. This results in a total of 2500 sampled structures, each containing 400 individual molecules, giving a total of one million molecule structures.

IR and Raman spectra calculations, as well as the preceding geometry optimizations, were performed using the Gaussian program and with both the B3LYP functional as well as the Coulomb attenuated B3LYP (CAM-B3LYP)<sup>39</sup> functional. For these calculations the 6-31G\*\* basis set<sup>40,41</sup> was used. The final spectrum for each molecule was created as an average of the individual conformation spectra, weighted either by conformational statistics taken from the MD trajectories or by the Boltzmann weights, calculated as

$$P_i = \frac{e^{-\epsilon_i/k_B T}}{\sum_j e^{-\epsilon_j/k_B T}} \quad (2)$$

where  $P_i$  is the weight for conformation  $i$ ,  $\epsilon_i$  is the total energy including zero-point vibrations in conformation  $i$ ,  $k_B$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the temperature in Kelvin, which has been set to 300 K unless otherwise stated. All B3LYP spectra were scaled by a vibrational scaling factor of 0.961<sup>42</sup> and all CAM-B3LYP spectra were scaled by 0.942, which was obtained by a fit to experimental data.

## IV. Experimental details

Fourier Transform (FT) Raman scattering spectra with 1064 laser excitation were recorded using a Bruker FRA 106/S instrument and a Nd:YAG laser source with excitation at  $\lambda = 1064$  nm, operating in a back-scattering configuration. The operating power for the exciting laser radiation was kept in the range of 450–1000 mW in all experiments. Samples were analyzed by averaging 500 scans with 4 cm<sup>-1</sup> spectral resolution. Raman scattering spectra with 532 laser excitation were also recorded using a Bruker Senterra dispersive Raman microscope equipped with a neon lamp and using a Nd:YAG laser with excitation at  $\lambda = 532$  nm. Samples were registered at low, room, and high temperatures in a variable-temperature Linkam accessory. The operating power for B3T was 5 mW for all temperatures and the samples were analyzed by averaging 20 scans with 4 cm<sup>-1</sup> spectral resolution. The operating power for 4T, 6TA and 6TB was 0.2 mW for all temperatures and the sample was analyzed by averaging 25 scans for 6TA and 100 scans for 4T and 6TB with 4 cm<sup>-1</sup> spectral resolution. Fourier transform infrared absorption (FT-IR) spectra were recorded on a Bruker Equinox 55 spectrometer. Compounds were ground to a powder and pressed into KBr pellets. Spectra were collected with a spectral resolution of 4 cm<sup>-1</sup>, and a mean of 50 scans were recorded. Interference from atmospheric water vapor and CO<sub>2</sub> was minimized by purging the instrument with dry argon prior to data collection. Variable temperatures were reached by using a Specac P/N 21006 accessory with quartz windows and Graseby Specac temperature controller.

## V. Results and discussion

### A. Experimental IR and Raman spectra

For the branched systems under study, very similar Raman spectral profiles are obtained when using both 532 and 1064 nm laser excitation wavelengths because in both cases the samples are out of resonance Raman conditions with the HOMO-LUMO transitions.<sup>20,21</sup> In Fig. 2, we show the Raman spectra of the branched systems under study and, for reference, those of the linear  $\alpha,\omega$ -conjugated homologues. An illustration of the chemical structure of all systems can be seen in Fig. 1. In comparison to those of the linear  $\pi$ -conjugated oligothiophenes, more complex Raman spectra are found for the branched oligothiophenes, with broader bands in the region between 1400–1600 cm<sup>-1</sup> attributable to specific symmetrical C=C-C vibrations along their  $\pi$ -conjugated backbones. This can be related to: (i) lack of molecular symmetry when going from the linear to the branched systems, (ii) increase of molecular flexibility upon  $\beta$ -thienyl substitution (*i.e.*, presence of different conformers), and (iii) restricted electronic coupling of the  $\beta$ -linked thienyl rings and the  $\alpha$ -oligothiophene backbone. Besides displaying much broader and more complex spectral profiles, the strongest Raman scattering bands in the branched systems are largely upshifted when compared to the all- $\alpha$  conjugated homologue systems, *e.g.*, the band at 1477 cm<sup>-1</sup> in DMSxT is shifted to 1503 cm<sup>-1</sup> in 6TA and 1507 cm<sup>-1</sup> in 6TB. This agrees well with the increased inter-ring distortion of the

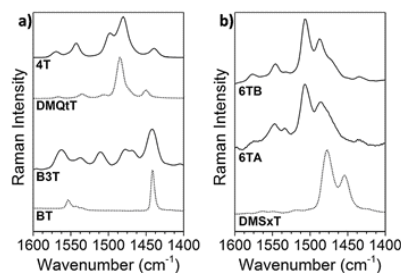


Fig. 2 Experimental FT-Raman spectra of (a) B3T, BT, 4T and DMQfT, and (b) 6TA, 6TB and DMSxT. Note that the solid lines shows the spectra of the branched systems and the dotted lines show the spectra of the linear systems.

$\alpha,\alpha$ -conjugated backbone upon insertion of the  $\beta$ -linked thienyl rings, which results in a decrease of the overall  $\pi$ -conjugation. Note that this up-shifting and broadening is more pronounced in the more distorted 6TB system due to the steric hindrance imparted by the two head-to-head inner  $\beta$ -linked thiophenes.

Fig. 3 displays the infrared spectra of B3T and 4T as well as their respective all  $\alpha$ -conjugated homologues BT and DMQfT. Although the out-of-plane  $\gamma$ (C-H) bending vibrations, appearing near  $800\text{ cm}^{-1}$ , display the by far strongest infrared absorptions, the C=C/C=C stretching modes in the region between  $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  also show moderate IR activities for the branched systems. This can be explained by the sizeable fluxes of charge induced by the  $\beta$ -linked thienyl rings along the more distorted  $\alpha,\alpha$ -conjugated backbone in the branched systems which results in stronger IR-activities. Specifically, there is a large number of bands dominating the  $1350\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  infrared region that are not present in the linear systems. These bands are due to the antisymmetric and symmetric stretching modes of the aromatic C=C bonds, which shift moderately upward upon insertion of  $\beta$ -linked thienyl groups (from  $1514$  and  $1444\text{ cm}^{-1}$  in DMQfT to  $1518$ ,  $1473$  and  $1435\text{ cm}^{-1}$  in 4T). This indicates the existence of a vibrational coupling between the motions of the  $\alpha,\alpha$ -conjugated

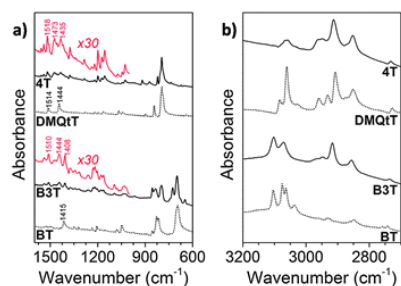


Fig. 3 Experimental infrared spectra of B3T, BT, 4T and DMQfT in (a) the  $1600\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  region with a zoomed version of the  $1600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  region for B3T and 4T shown in red, and (b) the  $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  region.

core and the  $\alpha,\beta$ -conjugated thienyl units. However, this effect does not result in an increase of the overall  $\pi$ -conjugation of the system, due to the larger distortions from coplanarity upon branching. In the high-energy region, all oligomers show characteristic bands around  $3060\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  that are assigned to stretching of C-H bonds in rings, and well-resolved peaks in the  $2850\text{--}2970\text{ cm}^{-1}$  region that are assigned to C-H stretching in the methyl groups. As the ratio of methyl groups increases for the branched system compared to their linear equivalents, the intensities of the absorptions due to these groups also increase. This can be clearly seen when comparing 4T to the linear  $\alpha,\alpha$ -conjugated DMQfT, with the methyl stretching modes in 4T showing an increase in strength with respect to those due to C-H stretching. It is also interesting to note that 4T shows different multiplets at  $3060\text{ cm}^{-1}$  on the high-energy side of the band, associated with C-H stretching at the  $\beta$ -positions of the  $\alpha$ -coupled and  $\beta$ -coupled thienyl rings with different phases.

#### B. Theoretical IR and Raman spectra of B3T

To give a visualization of the differences in dynamics between the gas and liquid phases of B3T, two-dimensional histograms, showing the distribution of the two dihedral angles formed between the thiophene rings,  $\theta_{\alpha\alpha}$  and  $\theta_{\alpha\beta}$ , are displayed in Fig. 4. In the histograms, the four conformations can easily be identified and it is evident that, in the liquid phase, the molecule is more likely to be found close to the optimized conformation structures. Based on this visualization, it is also possible to identify the pathways between the conformations as the brighter areas connecting the conformational regions. However, it is not possible to immediately identify whether there is any significant difference in the conformational distribution between the two phases. Using the method for categorizing conformations described in Section II B, it is found that there are noticeable differences between the distributions, with changes in weights between 4–6 percent. However, when compared to the B3LYP Boltzmann weights, as shown in Table 2, we note differences that qualitatively alter the statistics. For instance, whereas the *trans-cis* (TC) conformation (*i.e.* *trans* conformation of the  $\alpha$ -linked bithiophene and *cis* conformation of the  $\beta$ -linked thiophene) contributes the most to a spectral average based on the MD statistics, the same conformation contributes the least when using the corresponding Boltzmann statistics. At first glance, this result appears very counterintuitive since the force field is parameterized against B3LYP energetics. But we must here remind ourselves that we are studying systems for which low-barrier dihedral motion plays an important role, and the systems therefore spend large portions of time far away from any of the local minima on the potential energy surface. Since Boltzmann weights are based solely on the energies found at the respective minima, they fail to correctly weight the time spent in the wider region around these precise points. This becomes particularly critical in a situation as encountered here, where conformations are nearly degenerate with relative energies of less than  $1\text{ kcal mol}^{-1}$ .

Fig. 5 shows the theoretical IR and Raman spectra of B3T, as weighted by the two MD statistics as well as by the Boltzmann distribution found in Table 2, along with the experimental spectrum.

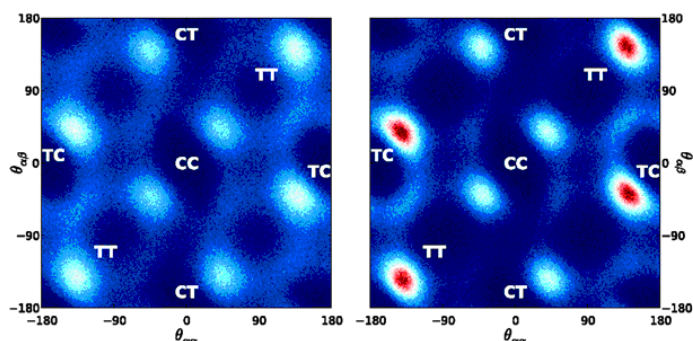


Fig. 4 Two-dimensional histograms showing the distribution of dihedral angles formed between thiophene rings found in the B3T MD simulations. The gas phase histogram is shown on the left and the liquid phase histogram on the right, with both being based on one million structures. Red indicates a high number of structures and blue a low number, with white in between.

Table 2 Conformational distributions for B3T based on MD statistics and Boltzmann weights. The first letter of the conformation indicates whether the  $\alpha,\alpha$ -bonded rings are in the *cis* (C) or *trans* (T) position while the second letter does the same for the  $\alpha,\beta$ -bonded rings

Conformation	MD statistics		Boltzmann weights	
	Gas (%)	Liquid (%)	B3LYP <sup>a</sup> (%)	CAM-B3LYP (%)
TC	32	38	15	16
TT	29	33	37	38
CC	20	15	16	16
CT	19	14	32	30

<sup>a</sup> The B3LYP weights reproduce the distribution reported in ref. 20, with slight variations due to the inclusion of zero-point vibrations in the energy calculations.

All theoretical spectra are based on the same individual conformational spectra, calculated at the B3LYP/6-31G\*\* level of theory, with only the weights differing. The B3LYP weighting recreates the previously calculated Raman spectrum, including the unsatisfactory description of the doublet band in the 1481–1472  $\text{cm}^{-1}$  region, associated with C–C stretching over the  $\beta$ -connected thieryl rings. This problem is remedied when using the weighting from the MD statistics, resulting in spectra that are in close agreement with the measurements. The only exception is found for the peak at 1555  $\text{cm}^{-1}$ , which, while slightly stronger for the MD weights, is underestimated in all averaged spectra. Study of the individual conformer spectra show that this peak is too weak in all cases, indicating that this discrepancy stems from the spectrum calculations, not the weights used to average them. The MD weights also produce better results for the IR spectrum, where there is a plateau in the 1481–1472  $\text{cm}^{-1}$  region of the experimental spectrum. In the Boltzmann weighted spectrum, this region contains a single peak, which remains in the MD weighted spectra, but weakened and joined by a second peak, creating a shoulder that more closely resembles the experiment. There does not, however, appear to be any significant difference between the gas and liquid phase spectra for neither IR nor Raman. This suggests that the inaccuracies when

using the Boltzmann weighting stem from the approach itself and not from the fact that the energies are obtained in the gas phase. The MD weights, on the other hand, appear to give a much improved agreement with experiments. Indeed, for each calculated spectrum in this work, the MD weights give at least as good an agreement as, and in most cases better than, the Boltzmann weights, and as such, all subsequent theoretical spectra presented in the main article, with the exception of those found in the section about thermal dependence, will be obtained with weights based on liquid MD statistics. All spectra are, however, available with all different weightings in the ESI.†

### C. Theoretical IR and Raman spectra of 4T, 6TA and 6TB

Applying the same methodology of using MD weights works well also for the mid-size 4T molecule, producing a B3LYP Raman spectrum that is in excellent agreement with the experimental results and an IR spectrum that is in acceptable agreement, as shown in Fig. 6. However, this is not the case for the two larger molecules, as shown in Fig. 7. The B3LYP Raman spectrum of 6TA and 6TB bears almost no resemblance to the experimental data, indicating that there are severe problems in the theoretical description.

To find out why this theoretical description is inaccurate, several possible error sources were investigated. As the calculated spectra for both 6TA and 6TB are the result of a weighted average of 272 conformations, it is possible that the problem lies in an inaccurate weighting, discrediting our proposed procedure of using MD weights. There is strong evidence for this not to be the case, however, as none of the spectra for the individual conformers contain the components necessary to build a spectrum that better resembles the experimental one. The size of the basis set is also a possible source of errors, though this explanation is easily discarded with a straightforward basis set test. Using the larger 6-311G\*\* basis set only introduces slight changes to the positions and intensities of the peaks in the Raman spectrum, but retains the same general

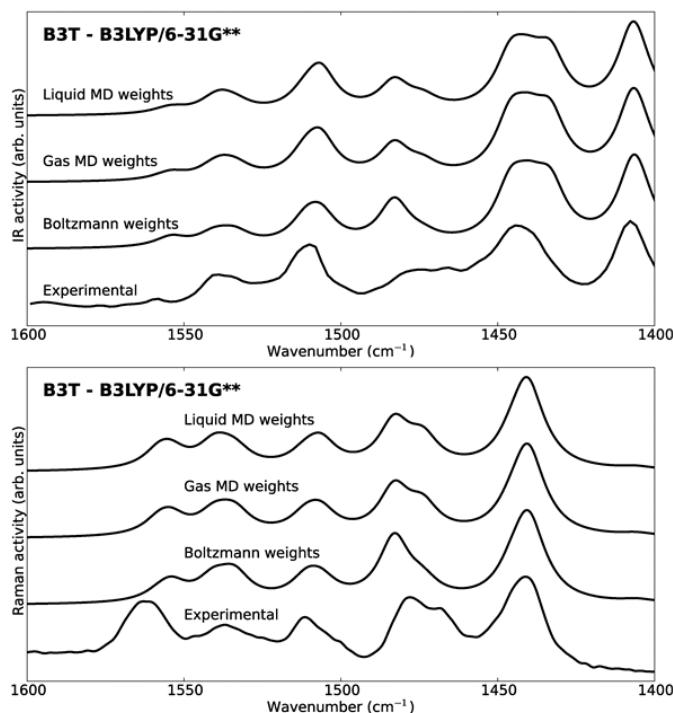


Fig. 5 Theoretical room temperature IR and Raman spectra for B3T compared to experiment. The experimental Raman spectrum is recorded at 532 nm.

appearance as when calculated using the smaller basis set. A more likely source of error lies in the description of the electronic structure for our more extended systems, or in other words the choice of exchange–correlation functional. This assumption appears likely in view of the fact that the standard B3LYP functional is known to give an inaccurate description of electronic transitions and response properties (such as *e.g.* polarizabilities) in extended conjugated systems.<sup>43</sup> As the intensities of the peaks in the Raman spectrum depend on the derivative of the polarizability with respect to vibrational coordinates, such errors are likely to significantly alter the calculated spectra. The CAM-B3LYP functional attempts to remedy this by introducing a range separation, altering the amount of Hartree–Fock exchange based on the electron–electron separation distance. As is evident in the Raman spectra calculated using CAM-B3LYP for 6TA and 6TB, shown in Fig. 7, this appears to solve the problem, with a much improved experimental agreement. While no experimental measurements of IR spectra for 6TA and 6TB were made, theoretical spectra calculated both with B3LYP and CAM-B3LYP are available in Fig. S2 of the ESI†

As CAM-B3LYP has a short-range and long-range behavior, smaller molecules that fall within the short-range region should be described in a manner similar to B3LYP. As such, for B3T and 4T, which were both described well by B3LYP, we should not see any major spectral changes when using CAM-B3LYP. This is mostly true for B3T, showing relatively small changes in the positions and weights of the peaks, with the most noticeable difference being an overestimation of the strength of the peak found at 1410  $\text{cm}^{-1}$  in the IR spectrum (see Fig. S3 in the ESI†). The same cannot be said for the 4T spectra, shown in Fig. 6, where the CAM-B3LYP IR spectrum remains largely unchanged as compared to the B3LYP calculation but the Raman spectrum has changed significantly. The intensities of the two main peaks have been switched, resulting in an incorrect spectral profile. It appears that the switch between short- and long-range in CAM-B3LYP occurs at a slightly too short distance to give a proper description of 4T, but works well for the smaller and larger molecules. Since it is possible to alter the parameters in CAM-B3LYP that govern this switching behavior, it would most likely be possible to tune the CAM-B3LYP functional so that it gives a good description for all

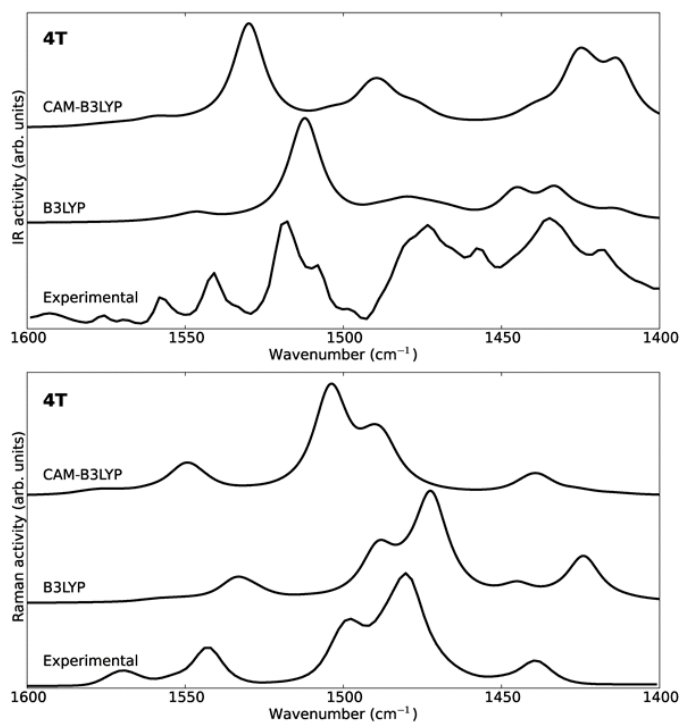


Fig. 6 Theoretical room temperature IR and Raman spectra for 4T, weighted by liquid MD statistics, compared to experimental IR and FT-Raman spectra.

four molecules, but such a study lies outside the scope of this work.

#### D. Thermal dependence of the IR and Raman spectra

By raising or lowering the temperature of the system, it may be possible to introduce conformational changes. Infrared spectroscopy provides a simple way of detecting such changes. Therefore, it is of interest to study the temperature effect on the branched oligothiophenes, starting with the shortest branched system, B3T, as the simplest building block of such materials. In Fig. 8, we show temperature-variable infrared spectra of B3T. Contrary to what is found for the crystalline systems such as  $\alpha,\alpha$ -dimethyloligothiophenes,<sup>44</sup> the widths of the IR bands neither substantially narrow nor split when lowering the temperature, which is consistent with the amorphous nature of the branched systems. However, some spectral changes are observed when the temperature is lowered: (i) the C=C stretching mode at  $1444\text{ cm}^{-1}$  (indicated as a red dot in Fig. 8) increases in intensity with the upsurge of a shoulder at lower frequencies associated with methyl bending vibrations; (ii) the out-of-plane C-H bending modes of the unsubstituted  $\alpha,\alpha$ -coupled thiophene

at  $835\text{ cm}^{-1}$  (indicated as a blue dot in Fig. 8) increase in intensity and (iii) the stretching of the C-H modes at the  $\alpha$ - and  $\beta$ -positions of the unsubstituted  $\alpha,\alpha$ -coupled thiophene at  $3101\text{ cm}^{-1}$  (indicated as a black dot in Fig. 8) increase in intensity while those related to the  $\beta$ -linked thiophene at  $3070\text{ cm}^{-1}$  decrease in intensity. These spectral changes are related to a redistribution of the molecular conformations due to an increase of intermolecular interactions.

The temperature-variable Raman spectra of the longer branched systems 4T and 6T have been also investigated, with the results shown in Fig. 9. These experiments again confirm the amorphous nature of these materials. The C=C stretching modes shift upward with decreasing temperatures in both 4T and 6T systems and a shoulder at the high energy side of the strongest band at  $1477\text{ cm}^{-1}$  is observed in 4T. These changes might be associated with the alteration of the conformational distribution as intermolecular interactions might favour more planar structures not present at low temperatures.

Such temperature related effects are a prime candidate for investigation through MD simulations. However, due to the lower kinetic energy the exploration of the potential energy surface of the system will be slower, requiring significantly

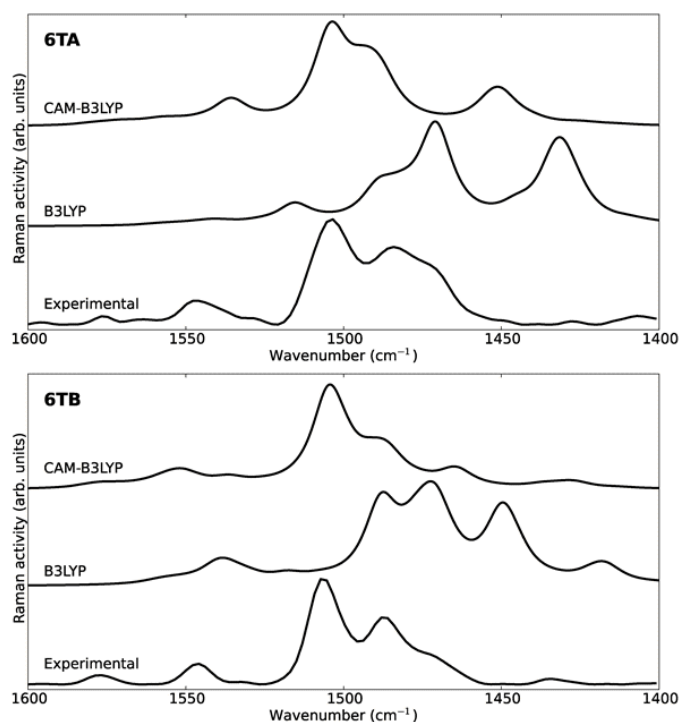


Fig. 7 Theoretical room temperature Raman spectra for 6TA and 6TB, weighted by liquid MD statistics, compared to experimental IR and FT-Raman spectra.

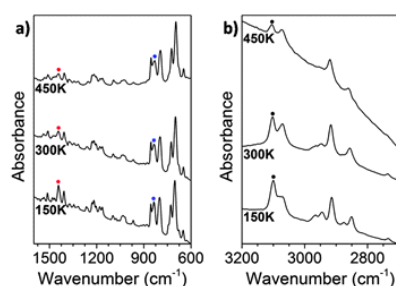


Fig. 8 Experimental infrared spectra of B3T at different temperatures. (a) The 1600–600  $\text{cm}^{-1}$  region; (b) the 3200–2700  $\text{cm}^{-1}$  region.

longer simulation times before an accurate conformational sampling can be obtained. For this reason, we presently omit such a study and instead perform rough calculations using Boltzmann weights. For the IR spectrum of B3T, the experimentally observed increase in intensity for the peak at  $1444 \text{ cm}^{-1}$  was

found when lowering the temperature, but the other two temperature effects marked in Fig. 8 were not present. In Fig. 10, the temperature dependence is shown for the Raman spectra of 4T and 6TB by comparing the Boltzmann weighted conformer spectra at 100 K and 300 K. While the averaged spectra do not show the clear temperature dependence that is seen in the experimental results (shifts of theoretical main peaks are as small as  $1 \text{ cm}^{-1}$ ), there is a significant upward shift of individual vibrational C=C stretching modes. The populations of these vibrational states appear to be somewhat underestimated, causing their contribution to the final spectrum to be lost in the process of spectral broadening.

#### E. Further uses for MD statistics

As the MD simulations can be run before any spectrum calculation are performed, it is possible to use the information extracted from them to make the spectrum calculations more efficient. First, as has already been mentioned in Section II C, it is possible to extract representative structures for each of the conformations, giving a suitable starting point for further QM

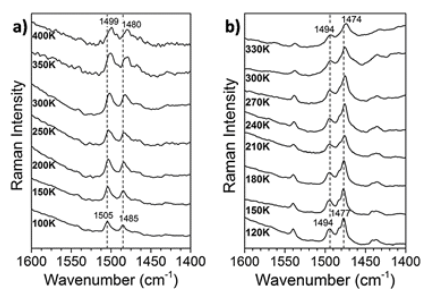


Fig. 9 Experimental Raman spectra of (a) 6TB and (b) 4T, recorded at 532 nm, at different temperatures in the 1600–1400  $\text{cm}^{-1}$  region.

geometry optimizations. Second, as the conformational statistics are available directly from the MD trajectories, it is possible to make choices about the amount of conformations to include in the averaged spectrum. Molecules like B3T and 4T, which have 4 and 20 conformations, respectively, do not pose a great computational challenge. For 6TA and 6TB, on the other hand,

which are both larger and have many more conformations, the computational demands are much higher and it is desirable to find ways to decrease them. Both 6TA and 6TB have 272 possible conformations, but the conformational statistics show that it is quite unlikely to find the molecules in most of them. By disregarding the least likely conformations from the spectrum calculations, it is possible to drastically reduce the amount of computational resources needed. For 6TA, based on the liquid MD statistics, it is possible to retain 95% of the weights while eliminating the 75 least likely conformations. Removing 106 conformations retains 90% of the weights while removing 149, more than half of the conformations, still leaves over 80% of the weights. Even when keeping just the 50 most likely conformations, more than 50% of the weights remain. Using this information, it is possible to choose the amount of conformations to use for the averaged spectrum based on the desired quality and the available computational resources.

## VI. Conclusions

We have presented a detailed joint theoretical and experimental vibrational study of branched oligothiophenes, as models of

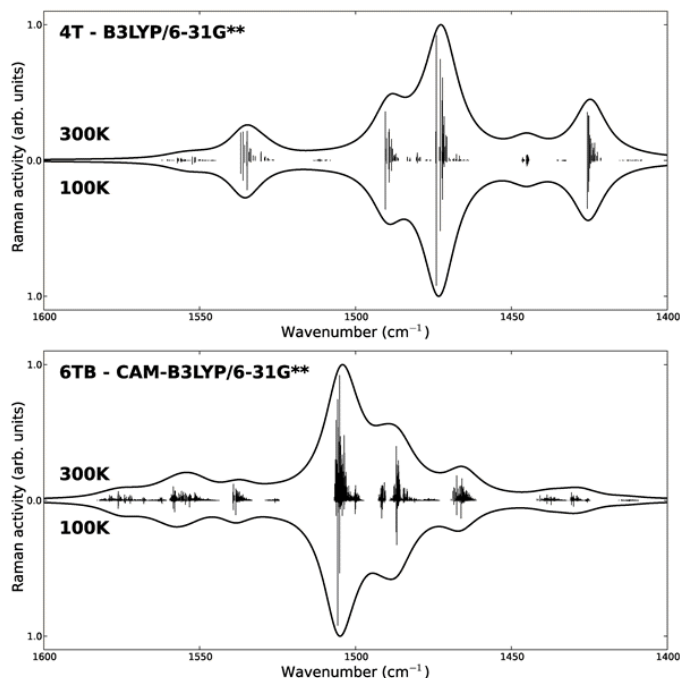


Fig. 10 Theoretical Raman spectra of 4T and 6TB, averaged using Boltzmann weights calculated for 300 K and 100 K. The population of the vibrational modes for all conformations are also included, weighted in the same manner as the spectra.

thiophene dendrimeric materials. The IR and Raman spectra for the molecules have been analyzed, with structural features related to spectral properties, and compared to those of the linear  $\alpha,\alpha$ -homologues.

A method for calculating theoretical vibrational spectra has been developed, where conformational statistics taken from classical molecular dynamics simulations are converted into weights for averaging individual conformer spectra. Results obtained using this method are of a quality at least as good as those obtained using traditional Boltzmann-weighting, with most being of higher quality. This method has the additional benefit of offering a path to introducing efficient computational approximations, with the possibility of discarding conformations of low weight before any spectrum calculations are performed. To accurately simulate the branched systems, parameters for the description of  $\alpha,\beta$ -linked thiophenes and 2-methylthiophenes in the CHARMM force field have been created, based on references potential energy surfaces calculated at the DFT/B3LYP level of theory.

All conformational spectra have been calculated using density functional theory, employing both the B3LYP and CAM-B3LYP functionals. Due to inadequacies in the description of long-range interactions, B3LYP is incapable of reproducing the experimental Raman spectra for the two largest molecules, 6TA and 6TB, while CAM-B3LYP fails when describing the mid-size 4T molecule.

In addition, the temperature dependence for the vibrational spectra of the branched oligothiophenes has been investigated, with the effects replicated to a lesser degree in the calculated spectra.

## Acknowledgements

The work at the University of Málaga was financially supported by the MINECO of Spain (CTQ2012-33733). R.C.G.C. acknowledges the Junta de Andalucía for a personal doctoral grant. M.C.R.D. thanks the MICINN for a Ramón y Cajal Research contract. We also thank Prof. José Luis Segura and Prof. Josemon Jacob for providing us the samples under study. We acknowledge financial support from the Swedish Research Council (Grant No. 621-2010-5014) as well as a grant for computing time at National Supercomputer Centre (NSC), Sweden. M. L. thanks the Swedish e-Science Research Center (SeRC) for financial support.

## References

- G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. 2, Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules, (Repr.)*, Krieger, Malabar, FL, 1991[1945].
- E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1977.
- B. S. Galabov and T. Dudev, *Vibrational Intensities*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- J. C. Lindon, G. E. Tranter and J. L. Holmes, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, San Diego, 2010.
- M. C. Ruiz Delgado, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, J.-M. Raimundo, P. Blanchard and J. Roncali, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 3109–3120.
- J. Casado, V. Hernández, M. C. Ruiz Delgado, R. P. Ortiz, J. T. López Navarrete, A. Facchetti and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13364–13372.
- C. C. Ferrón, Y. Sheynin, M. Li, A. Patra, M. Bendikov, J. T. López Navarrete, V. Hernández and M. C. Ruiz Delgado, *Isr. J. Chem.*, 2014, **54**, 759–766.
- V. Hernández, J. Casado, F. J. Ramirez, L. J. Alemany, S. Hotta and J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 289–293.
- V. Hernández, J. Casado, F. J. Ramirez, G. Zotti, S. Hotta and J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 9271–9282.
- J. Casado, S. Hotta, V. Hernández and J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 816–822.
- Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook and J. R. Durrant, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 063502.
- G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 864–868.
- A. R. Murphy, J. Liu, C. Luscombe, D. Kavulak, J. M. J. Fréchet, R. J. Kline and M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4892–4899.
- J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger and G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 497–500.
- C.-Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen and P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1679–1683.
- C.-Q. Ma, M. Fonrodona, M. C. Schikora, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen and P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 3323–3331.
- H. S. Mangold, T. V. Richter, S. Link, U. Würfel and S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 154–159.
- J. Roncali, P. Leriche and A. Cravino, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2045–2060.
- R. C. González Cano, H. Herrera, J. L. Seguera, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado and J. Casado, *Chem-PhysChem*, 2012, **13**, 3893–3900.
- R. C. González Cano, G. Saini, J. Jacob, J. T. López Navarrete, J. Casado and M. C. Ruiz Delgado, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 17165–17171.
- J. Sjöqvist, M. Linares, M. Lindgren and P. Norman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 17532–17542.
- J. Sjöqvist, M. Linares, K. V. Mikkelsen and P. Norman, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 3419–3428.
- A. D. MacKerell Jr., D. Bashford, M. Bellott, R. L. Dunbrack Jr., J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. T. K. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W. E. Reiher III, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiorkiewicz-Kuczera, D. Yin and M. Karplus, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 3586–3616.

Paper

PCCP

- 25 J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind and B. A. Hess, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 895–910.
- 26 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- 27 R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796–6806.
- 28 D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358–1371.
- 29 B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel and E. Lindahl, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 435–447.
- 30 J. R. Maple, U. Dinur and A. T. Hagler, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1988, **85**, 5350–5354.
- 31 J. R. Maple, M. J. Hwang, T. P. Stockfisch, U. Dinur, M. Waldman, C. S. Ewig and A. T. Hagler, *J. Comput. Chem.*, 1994, **15**, 162–182.
- 32 S. Nosè, *Mol. Phys.*, 1984, **52**, 255–268.
- 33 S. Nosè, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 511–519.
- 34 W. G. Hoover, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1985, **31**, 1695–1697.
- 35 M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**, 7182–7190.
- 36 H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 3684–3690.
- 37 L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin and J. M. Martínez, *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**, 2157–2164.
- 38 G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J.-L. Fave and F. Garnier, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1337–1341.
- 39 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57.
- 40 W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257–2261.
- 41 P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **28**, 213–222.
- 42 J. P. Merrick, D. Moran and L. Radom, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 11683–11700.
- 43 M. E. Casida, *THEOCHEM*, 2009, **914**, 3–18.
- 44 F. J. Ramírez, M. A. G. Aranda, V. Hernández, J. Casado, S. Hotta and J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1920–1929.

Interplay of  $\alpha,\alpha$ - versus  $\alpha,\beta$ -Conjugation in the Excited States and Charged Defects of Branched Oligothiophenes as Models for Dendrimeric MaterialsRafael C. González-Cano,<sup>[a]</sup> Geeta Saini,<sup>[b]</sup> Josemon Jacob,<sup>[b]</sup>  
Juan T. López Navarrete,<sup>\*[a]</sup> Juan Casado,<sup>\*[a]</sup> and M. Carmen Ruiz Delgado<sup>\*[a]</sup>

**Abstract:** This article investigates the excited and charged states of three branched oligothiophenes with methylthienyl side groups as models to promote 3D arrangements. A comparison with the properties of the parent systems, linear all- $\alpha,\alpha$ -oligothiophenes, is proposed. A wide variety of spectroscopic methods (i.e., absorption, emission, triplet-triplet transient absorption, and spectroelectrochemistry) in

combination with DFT calculations have been used for this purpose. Whereas the absorption spectra are slightly blueshifted upon branching, both the emission spectra and triplet-triplet absorption spectra are moder-

ately redshifted; this indicates a larger contribution of the  $\beta$ -linked thienyl groups in the delocalization of the  $S_1$  and  $T_1$  states rather than into the  $S_0$  state. The delocalization through the  $\alpha,\beta$ -conjugated path was found to be crucial for the stabilization of the trication species in the larger branched systems, whereas the linear sexithiophene homologue can only be stabilized up to the dication species.

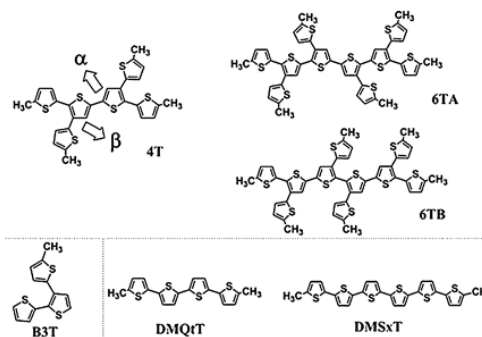
**Keywords:** conjugation • dendrimers • density functional calculations • polymers • spectroelectrochemistry

## Introduction

There is great interest in the potential application of oligothiophenes (OT) and polythiophenes (PT) in organic electronics<sup>[1–5,6–9]</sup> because they combine excellent electronic properties with great chemical stability as well as ease of chemical functionalization and processing in thin and ultrathin morphologically controlled substrates. Extensive research on molecular structure–property engineering of OT and PT has been reported to date, including successful approaches in functional-group substitution and/or new topology of the  $\pi$ -conjugated backbone.<sup>[10–13]</sup> The latter approach has been successfully exploited in constructing three-dimensional (3D) OT and PT systems<sup>[14–18]</sup> that achieve two improvements relative to the homologous linear systems: 1) better solubility that could facilitate processing, and 2) isotropic optoelectronic properties and larger contact surfaces for donor–acceptor interactions that might be useful in applications such as organic photovoltaics.<sup>[19]</sup>

Advincula and co-workers synthesized for the first time 3D thiophene-based systems to obtain dendrimers with up to 30 thiophene units.<sup>[20–23]</sup> Bäuerle and co-workers prepared dendrimers with up to 90 thiophene units per molecule that showed solar-cell efficiencies of up to 1.7%.<sup>[24,25]</sup> Very recently, Ludwigs et al. reported the synthesis of soluble hyperbranched polythiophenes that demonstrated hole-conducting properties and solar-cell efficiencies close to 0.6%.<sup>[26]</sup>

In hyperbranched OT and PT systems, we find two different types of electronic effects, namely,  $\alpha,\alpha$  conjugation (sequences of 2,2'-linked thiophenes) and  $\alpha,\beta$  conjugation (sequences of 2,3'-linked thiophenes), as shown in Scheme 1. Although the  $\alpha,\beta$  bonding does not favor inter-thiophene



Scheme 1. Chemical structures and abbreviations of the compounds under study.

[a] R. C. González-Cano, Prof. Dr. J. T. López Navarrete, Prof. Dr. J. Casado, 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: carmenrd@uma.es  
casado@uma.es  
teodomiro@uma.es

[b] G. Saini, Prof. Dr. J. Jacob  
Centre for Polymer Science and Engineering  
Indian Institute of Technology,  
Hauz Khas, New Delhi 110016 (India)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201302244>.

conjugation as  $\alpha,\alpha$  does, it turns out to be more suitable for conformational flexibility, which is a prerequisite to accommodate the large number of intermolecular  $\pi$  interactions possible on the available molecular surface. However, to date, little is known about the impact of the  $\alpha,\beta$  conjugation on the electronic and photophysical properties of branched oligothiophenes relative to the  $\alpha,\alpha$  connection.

In a recent paper, we investigated the optical and electronic properties of a 2,2':3',2''-terthiophene (**B3T**) molecule (see Scheme 1) as the simplest building block of thiophene dendrimeric materials.<sup>[27]</sup> The flexibility of the **B3T** structure was explored by Raman and <sup>1</sup>H NMR spectroscopies in combination with DFT calculations. Four minimum-energy conformers in a small energy window ( $<0.7$  kcal mol<sup>-1</sup>) and separated by small energy barriers were theoretically predicted.

Investigations of the excited-state properties and charged defects of molecular materials are indispensable to obtain insights into their function in photovoltaic applications for which branched structures are designed. In this work, we focus on the characterization of the singlet and triplet excited states and charged states of three branched oligothiophenes (named **4T**, **6TA**, and **6TB**; see Scheme 1) taken as building-block models of dendrimeric high-molecular-weight materials. These systems were recently synthesized by some of us.<sup>[28,29]</sup> To achieve this goal, we use a combined experimental and theoretical approach that includes electronic spectroscopies (i.e., absorption, emission, microsecond transient absorption, and spectroelectrochemistry) and DFT calculations. Special emphasis is placed on how the  $\alpha,\beta$  conjugation competes with  $\alpha,\alpha$  conjugation in regard to 1) the electron delocalization of the singlet and triplet excited states, and 2) hole (i.e., positive-charge) delocalization in the oxidized species. To this end, the results obtained for these branched systems were compared to those of their linear analogues, all- $\alpha,\alpha$ -dimethyl tetrathiophene (**DMQT**) and sexithiophene (**DMSxT**).

## Results and Discussion

**Evaluation of the  $S_0$  singlet ground states and  $S_1$  singlet excited states—UV/Vis absorption and emission spectra:** Figure 1 shows the absorption and emission spectra of the molecules under study. The absorption spectra of the branched systems show a common broad and strong band

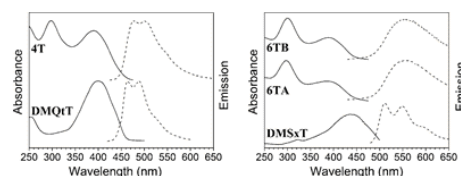


Figure 1. Absorption and emission spectra of **4T**, **6TA**, **6TB**, **DMSxT**, and **DMQT** in dilute CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (i.e., approximately 10<sup>-4</sup> M).

around 390 nm, which reflects the large distributions of conformers at room temperature.<sup>[27,30–32]</sup> This band is blueshifted relative to its analogue band in the  $\alpha,\alpha$ -linked oligothiophenes (i.e., 56 and 53 nm in going from **DMSxT** to **6TA** and **6TB**, respectively) and shows a small variation in wavelength when increasing the molecular size. According to TD-DFT calculations, this electronic transition is mainly described by a one-electron HOMO to LUMO promotion (see Table S1 in the Supporting Information). As seen in wavefunction topologies in Figure 2, the extension of conjugation

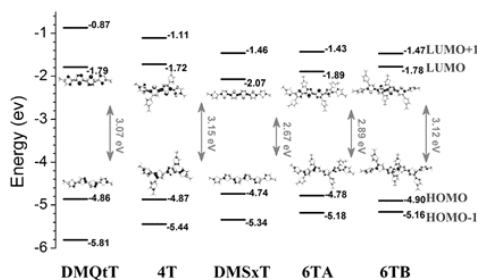


Figure 2. DFT/B3LYP/6-31G\*\* frontier orbitals and absolute energies [eV] for **4T**, **6TA**, **6TB**, **DMSxT**, and **DMQT**.

through the  $\alpha,\alpha$  connections in the linear systems stabilizes the LUMO and destabilizes the HOMO (i.e., by 0.28 and 0.09 eV, respectively, when going from **DMQT** to **DMSxT**), thus narrowing the HOMO–LUMO gap, which is a typical feature associated with the increase in molecular conjugation. However, upon inclusion of  $\alpha,\beta$  connections the contrary effect is found, thereby resulting in a HOMO–LUMO gap enlargement (i.e., by 0.45 eV from **DMSxT** to **6TB**). This is in accordance with the experimental blueshift of the absorption spectra upon branching, which is also revealed by TD-DFT calculations (i.e., the  $S_0 \rightarrow S_1$  excitation is calculated at 2.41 eV for **DMSxT** and 2.72 eV for **6TB**; see Table S1 in the Supporting Information). The use of a long-range corrected hybrid functional, CAM-B3LYP, was also checked. The same trends in the energies and orbital description as those predicted at the B3LYP level were found, with a slightly more pronounced decrease in the molecular conjugation when going from the linear to the branched systems (Figure S1 in the Supporting Information).

Next, we wish to shed light on the relationship between the loss of molecular conjugation upon branching and the larger distribution of molecular conformations. DFT-optimized geometries suggest that the insertion of the thienyl groups through the  $\alpha,\beta$  connection increases the distortions with respect to the coplanarity (Figure 3). For instance, the average of the  $\theta_1-\theta_3$  ( $\theta_1'-\theta_3'$ ) (through the  $\alpha,\alpha$ - ( $\alpha,\beta$ -) thienyl units) inter-ring dihedral angles is approximately 35° (40°) in **6TA** and approximately 13° in **DMSxT**. Clearly, in **6TB** the largest distortions are found to be caused by the larger

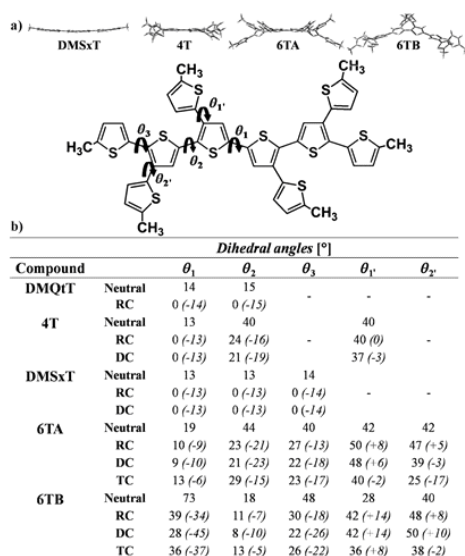


Figure 3. a) Lateral views of the B3LYP/6-31G\*\*-optimized geometries of **4T**, **6TA**, **6TB**, and **DMSxT** systems. b) B3LYP/6-31G\*\* inter-ring dihedral angles ( $\theta$ ) for the neutral and oxidized species. The dihedral angles between adjacent  $\alpha$ -linked thiophenes are  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ , and  $\theta_3$ , and those between  $\alpha,\beta$ -connected thiophenes are  $\theta'_1$  and  $\theta'_2$ . RC=radical cation, DC=dication, and TC=radical trication. The values shown in parentheses correspond to the inter-ring dihedral angle changes upon oxidation.

steric hindrance imparted by the two head-to-head inner  $\alpha$ -linked thiophenes (with  $\theta_1 = 73^\circ$ ). These theoretical conformations are validated by similar twisted conformations deduced in the X-ray structures of 2,3'-di-(thienyl)thiophene<sup>[33,24]</sup> and 3,3'-di-(2-thienyl)bithiophene<sup>[34]</sup> related systems. The flexibility of the branched systems in their ground states has also been theoretically confirmed by the energy profiles and energy barriers obtained for the twisting around the  $\alpha,\alpha$  and  $\alpha,\beta$  links (see Figure S2 in the Supporting Information).

Thus, the loss of effective conjugation observed in the branched systems can be attributed to the distortions around the inter-thiophene bonds, especially accentuated in the  $\alpha,\beta$  connections, which is detrimental to a proper molecular orbital overlap. Therefore, although there is an increase in  $\pi$  electrons when incorporating  $\beta$ -linked thienyl rings, this effect has a small impact in the overall  $\pi$ -electron conjugation on account of the significant distortions from coplanarity that occur in these branched systems.

Upon branching the same  $\alpha,\alpha$ -conjugated core, the emission maxima are slightly redshifted with a clear lack of vibronic structure (see Figure 1), thereby provoking large Stokes shifts (especially in the sexithiophenes). This effect might result from the following: 1) The flexible molecular

structure of the branched systems, which might increase the number of low-frequency vibrational modes, allows for an enhanced conformational relaxation in the excited state. In general, the conformational flexibility in the singlet excited state of  $\alpha,\alpha$ -connected thiophenes is restricted due to its quinoidal character. Although the  $\alpha,\alpha$ -conjugated backbone is equally rigid in the singlet excited state of the branched systems, molecular flexibility is not fully impeded given the ease of torsion around the  $\alpha,\beta$  connections and, as a result, a larger spectral broadening in the emission spectra of the branched systems is expected. 2) Whereas the first case concerns the significant nonradiative relaxation in the excited state for one branched conformer, the occurrence in the ground electronic state of multiple conformers available for excitation further broadens the absorption and emission spectral signatures, thereby provoking the enlargement of the Stokes shifts (see Figure S3 in the Supporting Information). This has already been recently described for the small model system **B3T**.<sup>[27]</sup>

**Evaluation of the  $T_1$  excited states—Transient triplet-triplet absorption spectroscopy:** Triplet states are key excitations for photovoltaic applications. They might favorably assist the light-to-charge photovoltaic conversion given their large exciton diffusion lengths, which can minimize recombination processes by which singlet excitations are largely affected. Here, triplet excitations are characterized by studying their transient triplet-triplet absorption spectra in combination with DFT excited-state calculations.

Figure 4a displays the kinetic curves for all systems after the laser-pulse pump at 355 nm. Typical first-order kinetics associated with the depletion of the ground electronic sin-

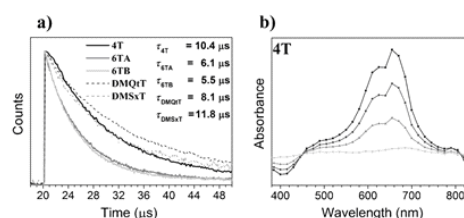


Figure 4. a) Kinetics of the oligothiophenes at 355 nm within 50  $\mu$ s, and b) transient triplet-triplet absorption spectra of **4T** in THF at different delay times after the pulse.

gle state (photobleaching) and the formation of a sole transient species are observed; the interconversion between both species is confirmed by the appearance of well-defined isosbestic points in the time evolution of the transient absorption spectra (see Figure 4b as well as Figure S4 in the Supporting Information). The triplet lifetimes are around 10  $\mu$ s (Figure 4a), which are an indication of the formation of long-lived triplets from the initially excited singlets through  $S_1 \rightarrow T_n$  intersystem crossing assisted by the spin-orbit coupling of the sulfur thiophenic atoms. Whereas the

$\alpha,\alpha$ -conjugation extension increases the lifetime (i.e., from 8.1  $\mu\text{s}$  in **DMQrT** to 11.8  $\mu\text{s}$  in **DMSxT**) possibly due to the larger triplet excitation stabilization in a longer  $\pi$ -conjugated framework, the incorporation of  $\beta$ -linked thienyl units, on the contrary, decreases the lifetime (i.e., 6.1  $\mu\text{s}$  in **6TA** and 5.5  $\mu\text{s}$  in **6TB**); this might be ascribed to the positive impact of the inter-ring  $\alpha,\beta$  distortions towards the reversed  $T_1 \rightarrow S_0$  nonradiative intersystem crossing.

Figure 5 shows the triplet–triplet absorption spectra recorded after the pulse together with the TD-DFT// (U)B3LYP/6-31G\*\*  $T_1 \rightarrow T_n$  excited-state transitions. The triplet–triplet spectra display one main band at 625 nm in **DMQrT** and 700 nm in **DMSxT** (theoretically predicted at

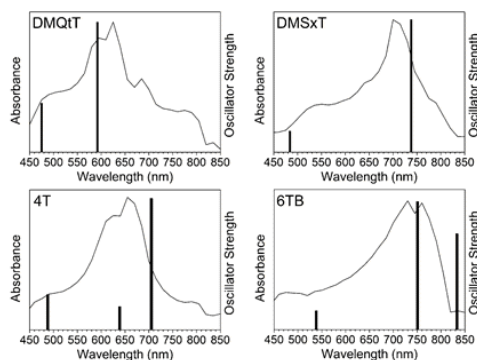


Figure 5. Experimental triplet–triplet transient absorption spectra for **4T**, **6TB**, **DMSxT**, and **DMQrT** recorded within 0.2–4  $\mu\text{s}$  after the pulse together with the computed TD-DFT// (U)B3LYP/6-31G\*\*  $T_1 \rightarrow T_n$  transitions shown as vertical bars (wavelength versus oscillator strength). Transitions with oscillator strengths higher than 0.1 are given.

592 and 738 nm, respectively), which are associated with two-electron HOMO  $\rightarrow$  SOMO and SOMO  $\rightarrow$  LUMO promotions. This redshift can be attributed to the larger triplet delocalization in the more  $\pi$ -extended **DMSxT** system, which is in line with its longer lifetime. In addition, **4T** shows an intense transient absorption band at 670 nm located between those of **DMQrT** and **DMSxT**; note that the same trend is also seen for the lifetimes. This could reveal that 1) for the same  $\alpha,\alpha$ -conjugated backbone (**4T** versus **DMQrT**), the presence of peripheral  $\pi$  electrons around the core favors more delocalized structures in the triplet excited state due to their quinoidal character (see discussion below), and 2) when comparing two systems with the same number of thiophenes (**DMSxT** versus **4T**),  $\alpha,\beta$  connection slightly disfavors conjugation in the triplet excited states with regard to the  $\alpha,\alpha$  connection, as observed in the ground electronic state properties.

In the larger branched systems, the transient absorption spectra are slightly redshifted relative to the linear homologues; for instance, 745 nm in **6TB** (730 nm in **6TA**; see

Figure S5 in the Supporting Information) versus 700 nm in **DMSxT**. As found in the smaller **4T** system, the redshifts are induced by the availability of more  $\pi$ -conjugated electrons in the periphery; however, note that the participation of the four  $\beta$ -linked thienyl rings is modest (i.e., **6TA** and **6TB** have 10 thiophene rings) due to the distortions around the  $\alpha,\beta$ -connections (see dihedral angles of the optimized  $T_1$  states in Table S2 of the Supporting Information).

Finally, we compare the evolution of transition energies of the absorption spectra in the singlet ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) and ( $T_1 \rightarrow T_n$ ) triplet excited-state manifolds (see Figure 6). When going from **DMQrT** to **DMSxT**, the singlet excitation energy decreases by  $-0.27$  eV, whereas for the triplet this variation is  $-0.21$  eV given the more confined character of the triplet excitations. In the branched compounds, the singlet energies vary slightly on going from **4T** to **6TA/6TB**, whereas larger

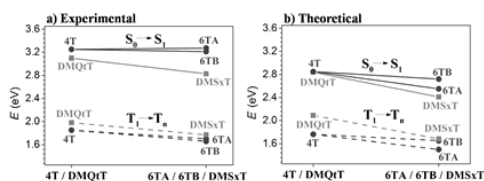


Figure 6. a) Experimental and b) theoretical transition energies obtained for the  $S_0 \rightarrow S_1$  (singlet) and  $T_1 \rightarrow T_n$  (triplet) excitations.

changes are found for their triplet absorption energies. This might indicate that the excitation energy behavior is mainly modulated by the detuning state, which is quinoidal for the  $T_1$  triplet and aromatic for the  $S_0$  (see bond-length alternation (BLA) values related to the difference between the average length of single and double CC bonds of the optimized  $T_1$  and  $S_0$  states in Table S2 of the Supporting Information and Table 1, respectively). The quinoidal character of the  $T_1$  state prefers delocalization over the  $\alpha,\alpha$ -conjugated path and therefore is highly sensitive to the elongation of the central  $\pi$ -conjugated core; this is supported by the nearly coplanar  $\alpha,\alpha$ -conjugated backbones of the optimized  $T_1$  geometries (Table S2 in the Supporting Information). However, both the aromatic character of the  $S_0$  state together with the distortions around the  $\alpha,\beta$  connections lead to small changes in the singlet transition energies of the branched systems when increasing the conjugation path.

**Charged defects characterization—UV/Vis-NIR spectrochemistry:** The characterization at the molecular level of the charged defects as models of hole/electron carriers in organic devices (i.e., solar cells) is needed for the improvement of their efficient performance. With the aim of exploring the distribution and delocalization of the charged defects in the branched systems, the electronic absorption spectra of the oxidized species are analyzed here with the help of DFT calculations.

Table 1. BLA values and Mülliken atomic charge increments (with respect to the optimized neutral system) of the thieryl rings for **4T**, **6TA**, **6TB**, **DMSxT**, and **DMQcT** as deduced from their optimized DFT//B3LYP/6-31G\*\* molecular geometries. RC=radical cation, DC=dication, and TC=radical trication.

Compound		BLA values [Å]				
		$\alpha,\alpha$ -Conjugated thieryl rings			$\alpha,\beta$ -Conjugated thieryl rings	
		Ring 1	Ring 2	Ring 3	Ring 1'	Ring 2'
<b>DMQcT</b>	neutral	0.035	0.050	-	-	-
	RC	-0.020	0.015	-	-	-
	DC	-0.030	-0.009	-	-	-
<b>4T</b>	neutral	0.046	0.049	-	0.054	-
	RC	0.001	0.021	-	0.042	-
	DC	-0.030	-0.009	-	0.022	-
<b>DMSxT</b>	neutral	0.015	0.015	0.015	-	-
	RC	-0.013	-0.003	0.028	-	-
	DC	-0.054	-0.044	-0.013	-	-
<b>6TA</b>	neutral	0.045	0.046	0.050	0.053	0.055
	RC	0.006	0.007	0.031	0.048	0.051
	DC	-0.022	-0.021	0.011	0.038	0.040
<b>6TB</b>	neutral	0.049	0.047	0.051	0.054	0.052
	RC	0.003	0.002	0.031	0.043	0.049
	DC	-0.035	-0.015	0.006	0.033	0.042
	TC	-0.007	-0.003	-0.016	0.022	0.013

Compound		Mülliken atomic charges <sup>a</sup> [e]				
		$\alpha,\alpha$ -Conjugated thieryl rings			$\alpha,\beta$ -Conjugated thieryl rings	
		Ring 1	Ring 2	Ring 3	Ring 1'	Ring 2'
<b>DMQcT</b>	RC	+0.223	+0.277	-	-	-
	DC	+0.305	+0.460	-	+0.235	-
<b>4T</b>	RC	+0.160	+0.151	+0.189	-	-
	DC	+0.289	+0.298	+0.413	-	-
<b>6TA</b>	RC	+0.095	+0.102	+0.147	+0.083	+0.073
	DC	+0.163	+0.187	+0.312	+0.166	+0.172
<b>6TB</b>	RC	+0.190	+0.230	+0.448	+0.270	+0.362
	DC	+0.105	+0.085	+0.148	+0.093	+0.069
	TC	+0.175	+0.166	+0.319	+0.188	+0.152
	TC	-0.198	+0.219	+0.471	+0.267	+0.345

[a] Note that the charge over the methyl groups have been also considered in the summation in the case of rings 3, 1', and 2'.

The electronic spectra recorded during the electrochemical oxidation of **4T** and **6TB** systems in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  are shown in Figure 7; note that **6TA** and **6TB** show a very similar absorption spectral evolution with oxidation (Figure S6 in the Supporting Information). By increasing the anodic potential, the absorption band of the neutral species disappears and two new electronic absorptions appear at 663 and 1264 nm for **4T** and 800 and 1675 nm for **6TB**; this two-band pattern is characteristic of the formation of the radical cation species. When compared to the parent linear systems, minimal changes in wavelength are found for the high-energy band (i.e., 805 nm in **DMSxT** versus 800 nm in **6TB**; see Figure S7 in the Supporting Information), whereas the low-energy band is redshifted and broadened with the branching (i.e., 1596 nm in **DMSxT** versus 1675 nm in **6TB**). TD-DFT calculations for the radical cation species allow the assignment of the high-energy feature to a SOMO→LUMO transition and

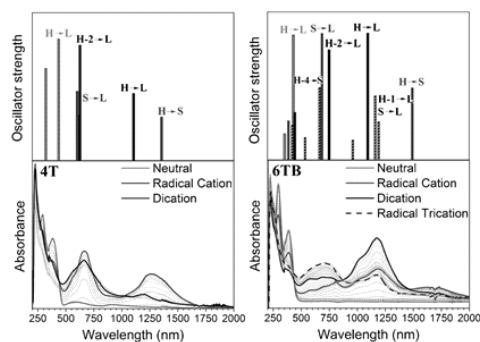


Figure 7. Bottom left: In situ visible-NIR absorption spectra of  $10^{-3}$  M **4T** recorded between 0 and 1.5 V electrochemical range. Top left: TD-DFT//B3LYP/6-31G\*\* excitations (wavelength versus oscillator strength) predicted for the neutral, radical cation, and dication of **4T**. Bottom right: In situ visible-NIR absorption spectra of  $10^{-3}$  M **6TB** recorded between 0 and 1.5 V electrochemical range. Top left: TD-DFT//B3LYP/6-31G\*\* excitations (wavelength versus oscillator strength) predicted for the neutral, radical cation, dication, and trication of **6TB**.

the low-energy one to a HOMO→SOMO transition. The insignificant change of the high-energy transition in linear and branched systems is associated with the poor involvement of the  $\beta$ -linked thieryl rings in the SOMO and LUMO orbitals, which prefer delocalization through the  $\alpha,\alpha$ -conjugated backbone (Figure 8a). In contrast, the redshift and broadening of the low-energy transition upon branching is associated with the larger participation of the peripheral  $\beta$ -linked thieryl units in the HOMO orbitals of the branched systems that induces its destabilization relative to the SOMO, thus resulting in a narrowing of the HOMO→SOMO energy.

As seen in Figure 7, a further increase in the potential indicates the formation of the dication in **4T** and **6TB**. The appearance of isosbestic points (i.e., at 612 and 1029 nm for **4T** and 1453 nm for **6TB**) is evidence of the clear interconversion between the radical cation and dication species. Three bands are now observed in **4T** at 1204, 663, and 574 nm; the blueshift of the dication bands with respect to those of the parent radical cation is thoroughly reproduced

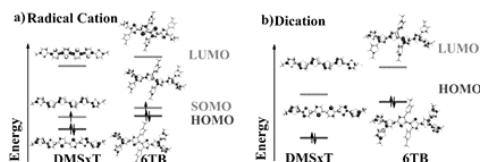


Figure 8. DFT//B3LYP/6-31G\*\* molecular orbitals involved in the orbital transitions associated with the optical bands of a) radical cation and b) dication species of **DMSxT** and **6TB**. **DMSxT** and **6TB** are chosen as models of the linear and branched systems, respectively; note that a similar description of the molecular orbitals is found for the rest of the systems.

by TD-DFT calculations. For the larger branched **6T** systems, a very intense band at 1170 nm with a shoulder at 1008 nm appears upon formation of the dication. Again, this band is redshifted and broadened upon branching (i.e., from 1050 nm in **DMSxT** to 1170 nm in **6TB**; see Figure S7 in the Supporting Information). TD-DFT calculations allow its assignment as a HOMO→LUMO transition. As seen in Figure 8b, the involvement of the peripheral thienyl units in the frontier molecular orbitals associated with this transition is the orbital proof of the participation of the external  $\beta$ -linked thienyl rings in the electronic structure of the dication.

Finally, upon further increase in the potential, new bands appear in the larger branched **6T** systems (i.e., at 580 and 711 nm in **6TB**), whereas the dicationic band at 1170 nm decreases in intensity (Figure 7). An isosbestic point appears at 868 nm for **6TB** as a sign of the reversible interconversion between two different oxidized species (i.e., dication and radical trication). The calculated electronic transitions of the **6TB** radical trication are in good accordance with the experimental data, which supports the assignment of the species formed at high potential values to a radical trication. Therefore, the presence of the  $\beta$ -linked thienyl units helps the generation of a stable third oxidation state in the larger branched **6T** systems in contrast to the linear homologue **DMSxT**, which is able to stabilize only up to the dication.

Table 1 summarizes the evolution of the BLA values and the Mülliken atomic charges over the different thienyl rings in the linear and branched systems with oxidation highlighting four main results. 1) A decrease in the BLA values with respect to the neutral states is found. 2) In the linear systems, the geometries become completely coplanar upon oxidation (Figure 3). In the radical cation, a quinoid reversal pattern is predicted for the inner thienyl rings that extend through the external methyl-thienyl rings in the dication state. 3) For the radical cation and dication states of the branched systems, the  $\alpha,\alpha$  connections are shifted toward planarity, whereas the peripheral  $\alpha,\beta$ -linked thienyl rings remain more distorted (see dihedral angles in Table 1). In terms of bond-length changes, bond-length equalization (quinoid reversal pattern) is attained in the central  $\alpha,\alpha$ -conjugated path for the radical cation (dication) states, whereas the  $\beta$ -linked thienyl rings still retain their aromatic character. In fact, the positive charge upon ionization is mainly located over the  $\alpha,\alpha$ -conjugated path; for instance, only 30% of the positive charge is located over the  $\alpha,\beta$ -thienyl groups in the radical cation and dication states of **6TA**. 4) For the trication states, on the other hand, a larger charge delocalization is found towards the  $\beta$ -linked thienyl units (i.e., 42% of the total positive charge in **6TA** trication).

In summary, for the radical cation and dication states of branched systems, the ionization mainly affects the  $\alpha,\alpha$ -conjugated path with a secondary contribution of the peripheral  $\beta$ -linked thiophenes. However, a more relevant role is played by the  $\alpha,\beta$ -conjugated moieties in the radical trication states required to contribute to mitigating charge repulsion.

## Conclusion

We have investigated the structural and electronic features of the singlet and triplet excited states and charged defects of three branched oligothiophenes by using absorption, emission, transient absorption spectroscopy, and UV/Vis-NIR spectroelectrochemistry. The properties of these systems have been compared with those of the linear  $\alpha,\alpha$ -conjugated oligothiophenes. Whereas the absorption spectra are slightly blueshifted upon branching, the emission and the triplet-triplet absorption spectra are moderately redshifted. These spectroscopic observations have been interpreted by DFT calculations on the  $S_0$  ground states,  $S_1$  singlet states, and  $T_1$  triplet excited states, thereby indicating that the insertion of the  $\beta$ -thienyl rings results in 1) a negligible impact on the molecular conjugation of the aromatic  $S_0$  ground states due to the detrimental effect of the distortions around the  $\alpha,\beta$  inter-thiophene bonds, 2) significant conformational relaxation of the  $S_1$  excited state due to their large molecular flexibility, and 3) an increase in the molecular delocalization of the quinoid  $T_1$  excited states. Finally, the electronic absorption spectra recorded upon oxidation together with the DFT calculations of the oxidized species show that the charged defects in the cation and dications are mainly placed in the  $\alpha,\alpha$ -conjugated path, whereas the trication requires the peripheral  $\beta$ -linked thiophenes to mitigate charge repulsion. We believe that these concepts might be relevant for the understanding of the charge and excitation behaviors of conjugated molecules and might help to explore new design strategies of dendrimeric materials for photovoltaic applications.

## Experimental Section

**Spectroscopic measurements:** UV/Vis absorption spectra were obtained by using a Cary 5000 instrument equipped with a photomultiplier tube R928 and a Cooled PbD Photocell detection system. Emission spectra were recorded using a spectrofluorometer from Edinburgh Analytical (FLS920P) equipped with a xenon lamp. All solvents used were of spectroscopic grade purchased from Aldrich. No fluorescent contaminants were detected upon excitation in the wavelength region of experimental interest. Spectroelectrochemical data were obtained by using an optically transparent thin-layer electrochemical (OTTLE) cell positioned in the sample compartment of a Cary 5000 Spectrophotometer. The spectroelectrochemical cell consisted of a platinum wire as counter electrode, an Ag minigrad as the pseudo-reference electrode, and a Pt minigrad (32 wires per cm) as the working electrode. The potential of the three electrodes was controlled using an BAS 100B Electrochemical Analyzer referenced against the  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  couple. The supporting electrolyte consisted of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) in dry oxygen-free dichloromethane. The cyclic voltammetric data were obtained in a one-compartment, three-electrode cell, with a Pt disk as the working electrode, a Pt foil as the counter electrode, and an Ag/AgCl electrode as the reference, all in a solution of TBAPF<sub>6</sub> (0.1 M) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The same BAS 100B electrochemical analyzer was used in the electrochemical measurements.

For the measurements of the transient absorption spectra in the visible region, a Luzchem LFP-111 laser flash photolysis system was used with Xe ceramic lamps operating at 300 W (UV/Vis), a 125 mm monochromator, a Tektronix TDS 2001C oscilloscope with a bandwidth of 50 MHz,

and a compact photomultiplier. Samples were excited by third-harmonic generation (355 nm) of an Nd:YAG laser (Lotis TII LS-2132 UTF) controlled by a Quantum Composers 9520 pulse generator with tunable frequencies.

**Computational methods:** The ground-state molecular geometries of **4T**, **6TA**, **6TB**, **DMQIT**, and **DMSxT** compounds in their neutral and oxidized states were derived by means of the DFT approach. All DFT calculations were performed using the B3LYP<sup>[35,36]</sup> functional and the 6-31G\*\* basis set<sup>[37,38]</sup> as implemented in the Gaussian 09 package.<sup>[39]</sup> For the open-shell radical cations and trications, the unrestricted UB3LYP functional was used. The molecular geometries of the neutral states were also calculated with the CAM-B3LYP<sup>[40]</sup> long-range corrected hybrid functional to check the long-range correction effects on the description of the frontier molecular orbitals in the larger branched systems. The time-dependent DFT (TD-DFT) approach<sup>[41,42]</sup> was used to compute the vertical electronic excitation energies of **4T**, **6TA**, **6TB**, **DMQIT**, and **DMSxT** compounds for the investigation of their absorption.

For the spiral twisting studies shown in Figure S2 of the Supporting Information, complete geometry optimizations with constrained inter-ring dihedral angles were performed. We used **DMQIT** as a model linear compound and subjected it to spiral twisting (such that peripheral hydrogen atoms form a helix), which is similar to the methodology used in the literature.<sup>[43]</sup> To achieve spiral twisting, the desired dihedral angle ( $\theta$ ) between each two adjacent thiophenes of the oligomer chain was constrained and then scanned in steps of 10° between 180 and 90°. In spiral twisting of **4T**, the inter-ring dihedral angles between the  $\beta$ -thienyl rings and the  $\alpha$ -conjugated path were optimized in each step, whereas those between  $\alpha$ - $\alpha$ -linked thienyl units were frozen in the same way as **DMQIT**. The geometries of the first singlet excited state ( $S_1$ ) of **DMQIT** and **4T** were optimized by the TD-DFT method. The lowest triplet excited states ( $T_1$ ) were optimized at the (U)B3LYP/6-31G\*\* level of theory. The corresponding TD-(U) DFT triplet excited-state energies were calculated on their relative equilibrium geometries of the triplet state  $T_1$ .

### Acknowledgements

The work at the University of Málaga was supported by MINECO through project reference CTQ2012-33733 and by the Junta de Andalucía through research project P09-FQM-4708. R.C.G.C. acknowledges the Junta de Andalucía for a personal doctoral grant. M.C.R.D. thanks the MICINN for a "Ramón y Cajal" research contract.

- [1] S. W. Thomas, K. Venkatesan, P. Müller, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16641–16648.
- [2] A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066–1096.
- [3] C. B. Nielsen, A. Angerhofer, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9734–9746.
- [4] P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20009–20029.
- [5] F. Zhang, D. Wu, Y. Xu, X. Feng, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17590–17600.
- [6] H. Usta, C. Newman, Z. Chen, A. Facchetti, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3678–3684.
- [7] W. Hong, C. Guo, Y. Li, Y. Zheng, C. Huang, S. Lu, A. Facchetti, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22282–22289.
- [8] S. Lu, M. Drees, Y. Yao, D. Boudinet, H. Yan, H. Pan, J. Wang, Y. Li, H. Usta, A. Facchetti, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3895–3906.
- [9] X. Guo, J. Quinn, Z. Chen, H. Usta, Y. Zheng, Y. Xia, J. W. Hennek, R. P. Ortiz, T. J. Marks, A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1986–1996.
- [10] D. Fichou in *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Ed.: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

- [11] T. Reynolds in *Handbook of Conducting Polymers, Conjugated Polymers*, 3rd ed. (Ed.: J. R. Skotheim), CRC Press, Boca Raton, FL, **2007**.
- [12] D. Perepichka in *Handbook of Thiophene-Based Materials* (Ed.: D. Perepichka), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [13] A. Mishra, C. O. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141–1276.
- [14] S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, B. H. Huisman, A. Karbach, D. Drechsler, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 591–596.
- [15] X. B. Sun, Y. Q. Liu, S. Y. Chen, W. F. Qiu, G. Yu, Y. Q. Ma, T. Qi, H. J. Zhang, X. J. Xu, D. B. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 917–925.
- [16] A. Zen, P. Pingel, F. Jaiser, D. Neher, J. Grenzer, W. Zhuang, J. P. Rabe, A. Bilge, F. Galbrecht, B. S. Nehls, T. Farrell, U. Scherf, R. D. Abellon, F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1267–1276.
- [17] T. Benincori, M. Capaccio, F. De Angelis, L. Falciola, M. Muccini, P. Mussini, A. Ponti, S. Toffanin, P. Traldi, F. Sannicolò, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 459–471.
- [18] T. Benincori, V. Bonometti, F. De Angelis, L. Falciola, M. Muccini, P. R. Mussini, T. Pilati, G. Rampinini, S. Rizzo, S. Toffanin, F. Sannicolò, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9086–9098.
- [19] J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2045–2060.
- [20] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2067–2070.
- [21] J. Locklin, D. Patton, S. Deng, A. Baba, M. Millan, R. C. Advincula, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5187–5193.
- [22] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, A. Gies, W. Nonidez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8735–8743.
- [23] S. Deng, J. Locklin, D. Patton, A. Baba, R. C. Advincula, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1744–1751.
- [24] C.-Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1709–1713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1679–1683.
- [25] C.-Q. Ma, M. Fonrodona, M. C. Schikora, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3323–3331.
- [26] H. S. Mangold, T. V. Richter, S. Link, U. Würfel, S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 154–159.
- [27] R. C. González Cano, H. Herrera, J. L. Segura, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, J. Casado, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3893–3900.
- [28] G. Saini, J. Jacob, *Macromol. Symp.* **2010**, *298*, 154–159.
- [29] G. Saini, N. T. Lucas, J. Jacob, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2956–2958.
- [30] M. Z. Zgierski, F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3721–3729.
- [31] F. Negri, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2571–2587.
- [32] J. Cornil, D. Beljonne, Z. Shuai, T. W. Hagler, I. Campbell, D. D. C. Bradley, J. L. Bredas, C. W. Spangler, K. Mullen, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 425–432.
- [33] X. Li, H. Tian, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5409–5412.
- [34] S. Karpe, A. Cravino, P. Frère, M. Allain, G. Mabon, J. Roncali, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1163–1171.
- [35] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [36] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [37] W. J. Hehre, R. Ditchfie, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [38] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [39] M. J. Frisch, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [40] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [41] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.
- [42] H. H. Heinze, A. Gorling, N. Rosch, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2088–2099.
- [43] S. S. Zade, M. Bendikov, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3688–3700.

Received: June 13, 2013

Revised: September 12, 2013

Published online: November 12, 2013





**Zethrene biradicals: How pro-aromaticity is expressed in the ground electronic state and in the lowest energy singlet, triplet, and ionic states**

José Luis Zafra, Rafael C. González Cano, M. Carmen Ruiz Delgado, Zhe Sun, Yuan Li, Juan T. López Navarrete, Jishan Wu, and Juan Casado

Citation: *The Journal of Chemical Physics* **140**, 054706 (2014); doi: 10.1063/1.4863557

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4863557>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/140/5?ver=pdfcov>

Published by the AIP Publishing

**Articles you may be interested in**

**Ground state of naphthyl cation: Singlet or triplet?**

*J. Chem. Phys.* **140**, 114312 (2014); 10.1063/1.4868485

**Theoretical study of the absorption and nonradiative deactivation of 1-nitronaphthalene in the low-lying singlet and triplet excited states including methanol and ethanol solvent effects**

*J. Chem. Phys.* **137**, 054307 (2012); 10.1063/1.4738757

**Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of quinine sulphate: Estimation of ground and excited-state dipole moments**

*AIP Conf. Proc.* **1447**, 201 (2012); 10.1063/1.4709950

**A benchmark theoretical study of the electronic ground state and of the singlet-triplet split of benzene and linear acenes**

*J. Chem. Phys.* **131**, 224321 (2009); 10.1063/1.3270190

**Spectroscopic determination of the two-dimensional vibrational potential energy surfaces for the ring-puckering and ring-flapping modes of indan in its  $S_0$  and  $S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) electronic states**

*J. Chem. Phys.* **116**, 6648 (2002); 10.1063/1.1458926





## Zethrene biradicals: How pro-aromaticity is expressed in the ground electronic state and in the lowest energy singlet, triplet, and ionic states

José Luis Zafra,<sup>1</sup> Rafael C. González Cano,<sup>1</sup> M. Carmen Ruiz Delgado,<sup>1</sup> Zhe Sun,<sup>2</sup> Yuan Li,<sup>2</sup> Juan T. López Navarrete,<sup>1</sup> Jishan Wu,<sup>2</sup> and Juan Casado<sup>1,a)</sup>

<sup>1</sup>Department of Physical Chemistry, University of Málaga, Campus de Teatinos s/n, Málaga 29071, Spain

<sup>2</sup>Department of Chemistry, National University of Singapore, 3 Science Drive 3, Singapore 117543

(Received 28 October 2013; accepted 16 January 2014; published online 4 February 2014)

A analysis of the electronic and molecular structures of new molecular materials based on zethrene is presented with particular attention to those systems having a central benzo-quinoidal core able to generate *Kekulé* biradicals whose stability is provided by the aromaticity recovery in this central unit. These *Kekulé* biradicals display singlet ground electronic states thanks to double spin polarization and have low-energy lying triplet excited states also featured by the aromaticity gain. Pro-aromatization is also the driving force for the stabilization of the ionized species. Moreover, the low energy lying singlet excited states also display a profound biradical fingerprint allowing to singlet exciton fission. These properties are discussed in the context of the size of the zethrene core and of its substitution. The work encompasses all known long zethrenes and makes use of a variety of experimental techniques, such as Raman, UV-Vis-NIR absorption, transient absorption, *in situ* spectro-electrochemistry and quantum chemical calculations. This study reveals how the insertion of suitable molecular modules (i.e., quinoidal) opens the door to new intriguing molecular properties exploitable in organic electronics. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4863557>]

### I. INTRODUCTION

Zethrene molecules refer to a family of Z-shaped polycyclic hydrocarbons in which two phenalenes are head-to-head fused together with or without a benzenoid spacer.<sup>1–3</sup> They can be also regarded as dibenzo-acenes. The smallest member of this family contains a total of six condensed rings where two phenalenes are fused directly and was originally named as zethrene (**Z**), although the term “zethrene” is used to refer to the whole family of Z-shaped quinoidal hydrocarbons. The next parent zethrene is that with seven rings (heptazethrene, **HZ**) where the additional fused benzene goes between the two phenalenes, a ring which features a *para*-benzoquinoidal or *para*-benzoquinodimethane subunit (Scheme 1). Higher order zethrenes with more benzenoid rings are called octazethrene (**OZ**), nonazethrene (**NZ**), and so on. These molecular subunits are key syntons to develop *Kekulé* biradicals<sup>4–7</sup> given their pro-aromatic character which might eventually favour the sacrifice of one of the  $\pi$ -conjugated double bonds generating the biradical state (see Scheme 1).

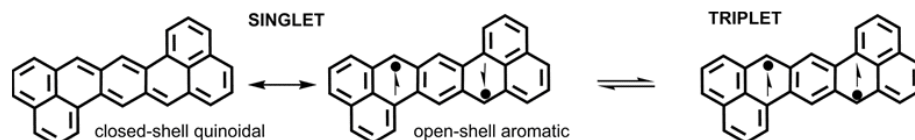
In *Kekulé* biradicals, there is always a resonance form with all electrons paired in a singlet closed-shell configuration which contributes to stabilize the singlet ground electronic state with the parent triplet configuration of the biradical always residing very close in energy to the ground electronic singlet.<sup>8</sup> Singlet-triplet conversion within small energy gaps is an advantageous property in organic electronics<sup>9</sup> and spintronics:<sup>10</sup> for example, they can behave as switchable

systems in response to soft external stimuli (temperature or magnetic excitations).

Wu *et al.* have recently reported new routes for the synthesis of several zethrene derivatives.<sup>11–13</sup> These compounds have two main structural characteristics: (i) their central acene cores are composed of heptazethrenes and octazethrenes (see Fig. 1); (ii) these cores are substituted at the terminal phenylene groups either with electron-acceptor or protecting groups in order to stabilize the biradical forms and to increase solubility and processability. In this way, they were able to prepare soluble heptazethrene diimide (**HZ-DI**)<sup>11,12</sup> and triisopropylsilylethynyl (TIPS)-substituted heptazethrene<sup>13</sup> (**HZ-TIPS**) and octazethrene<sup>13</sup> (**OZ-TIPS**) derivatives (see Fig. 1). In this paper, we will study all these zethrenes together and will attempt to elucidate which electronic configuration, either closed-shell quinoidal or open-shell (biradical) aromatic (Scheme 1), better describes their ground electronic state. We will also interrogate about the structure of the corresponding low-energy lying triplet excited states and of the ionized species (anions and cations). We will extend the study of the excited states to those required to explain their particular photophysical behavior. The information derived from this study might help to mechanistically understand the magnetic, electro-optical, and charge transfer properties of the new zethrene compounds pursuing to envisage new applications.

Raman spectroscopy, in its different modalities, has been shown to be a unique tool to evaluate the ground electronic state of polyconjugated molecules<sup>14</sup> and to discern between the molecular structures of singlet and triplet in *Kekulé* biradicals.<sup>15–19</sup> Typical CC stretching modes of the benzene ring are especially active in the Raman mechanism and hence their associated band frequencies represent valuable

a) Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: [casado@uma.es](mailto:casado@uma.es)



SCHEME 1. Aromatic-to-quinoidal balance in the formation of a *Kekulé* biradical and the singlet-triplet equilibrium in the prototypical case of unsubstituted heptazethrene, HZ.

spectroscopic observables to follow the quinoidal-to-aromatic structural change in the benzene moieties of the zethrene core (see Scheme 1).

In this paper, we carry out a comparative study of the molecular properties mentioned above for these two families of substituted zethrenes (Fig. 1) focusing on the character of the ground electronic state. To this end, we will discuss the experimental Raman spectra, the absorption electronic spectra, the transient absorption spectra (using microsecond flash-photolysis), and the *in situ* UV-Vis-NIR absorption spectra for the electrochemically generated charged species, together with the *ex situ* Raman spectra of anions and cations. To guide the spectroscopic analysis, the experimental data will be complemented with quantum chemical calculations.

## II. EXPERIMENTAL

### A. Synthesis

The synthesis of HZ-DI with two solubilising 3,7-dimethyloctyl substituents was accomplished with the same protocol for the synthesis of the related 2,6-diisopropylphenyl-substituted heptazethrene diimide analog<sup>11,12</sup> and this new heptazethrene diimide derivative can be obtained in much higher overall yield. The detailed synthetic procedures and characterization data are shown in the supplementary material.<sup>35</sup> The syntheses of the TIPS substituted heptazethrene (HZ-TIPS) and octazethrene (OZ-TIPS) derivatives were already reported by us.<sup>13</sup>

### B. Raman spectroscopy

FT-Raman spectra of 1064 nm were obtained in an FT-Raman accessory kit (FRA/106-S) of a Bruker Equinox 55 FT-IR interferometer. A continuous-wave Nd-YAG laser

working at 1064 nm was employed for excitation. A germanium detector operating at liquid nitrogen temperature was used. Raman scattering radiation was collected in a back-scattering configuration with a standard spectral resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$ . Scans (1000–3000) were averaged for each spectrum. Raman spectra with the excitation lasers at 532, 633, and 785 nm were collected by using the  $1 \times 1$  camera of a Bruker Senterra Raman microscope by averaging spectra during 50 min with a resolution of  $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ . A CCD camera operating at  $-50^\circ\text{C}$  was used for the Raman detection.

### C. Optical and spectroelectrochemical characterization

UV-vis-NIR spectra were recorded in a 1 cm path-length quartz cell on a 845x UV-visible Agilent spectrophotometer. *In situ* UV-Vis-NIR spectroelectrochemical studies were conducted on a Cary 5000 spectrophotometer from Varian operating in a maximal 175–3300 nm range. A C3 epsilon potentiostat from BASi was used for the electrolysis using a thin layer cell from a demountable omni cell from Specac. In this cell a three electrodes system was coupled to conduct *in situ* spectroelectrochemistry. A Pt gauze was used as the working electrode, a Pt wire was used as the counter electrode, and a Ag wire was used as the pseudo-reference electrode. The spectra were collected a constant potential electrolysis and the potentials were changed in interval of 100 mV. The electrochemical medium used was 0.1 M  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$  in fresh distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , at room temperature with sample concentrations of  $10^{-3}$  M.

### D. Flash-photolysis characterization

Transient absorption spectra were measured in fresh  $10^{-3}$  M solutions in degassed tetrahydrofuran by means of a laser

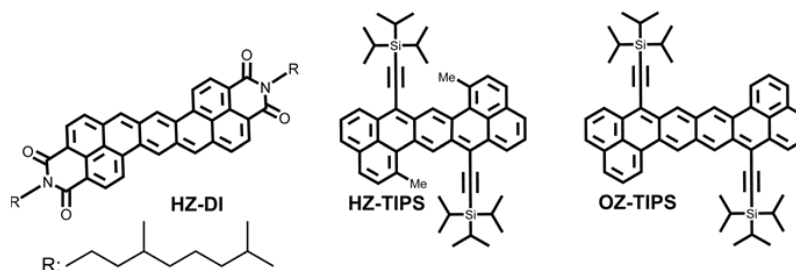


FIG. 1. Chemical structures of the studied zethrenes formulated in their closed-shell quinoidal forms.

Article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: <http://scitation.aip.org/termsconditions>. Downloaded

flash-photolysis system from Luzchem with a pulsed Nd:YAG laser, using 355 nm and 532 nm as excitation wavelengths. A Lo255 Oriol xenon lamp was employed as the detecting light source. The apparatus is completed with a 77200 Oriol monochromator, and an Oriol photomultiplier (PMT) system. The oscilloscope was a TDS-640A Tektronix. The energy single pulses were of approximately 15 mJ.

### E. Theoretical calculations

Quantum-chemical calculations were done in the framework of the density functional theory. Simulations were performed in the gas-phase to obtain the equilibrium structures and the electronic properties of the ground electronic state ( $S_0$ ), and first excited triplet states ( $T_1$ ). The B3LYP<sup>20,21</sup> and CAM-B3LYP<sup>22</sup> exchange-correlational functionals and the 6-31G(d,p)<sup>23,24</sup> basis set were used in all calculations, as implemented in the Gaussian 09 package.<sup>25</sup> To simulate the open-shell ground-state structures by DFT we used the broken-symmetry option with the key guess = mix keyword and the unrestricted wavefunctions at the (U)B3LYP or (U)CAM-B3LYP levels. The unrestricted methodologies were also used for the open-shell radicals (radical cation and anions) and triplet states. The time-dependent DFT (TD-DFT) approach<sup>26,27</sup> was used to obtain the relevant excited states transitions (i.e., energies and oscillator strengths) and for the optimization of the lowest excited singlet states.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Singlet-triplet energy gap discussion

We have carried out quantum chemical calculations at the (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\* level to get insights on the energy balance involved in the formation of the biradicals. Fig. 2 displays the absolute energy differences between the open- and closed-shell singlets and between the open-shell (biradical) singlets and triplets of the diimide and TIPS-functionalized zethrenes. As an extension, these energy data have been obtained for other members of the zethrene series, zethrene (Z), heptazethrene (HZ), and octazethrene (OZ) whose chemical structures are shown in Fig. 2.

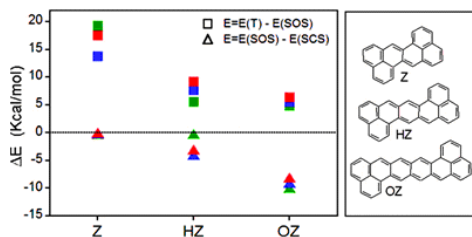


FIG. 2. (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\* energy differences ( $\Delta E$ , see inset) between the singlet open shell (SOS), triplets (T), and singlet closed shell (SCS) states for the unsubstituted zethrenes (red symbols), diimide substituted zethrenes (blue symbols), and TIPS substituted zethrenes (green symbols). See Table S1 for the total formation energies.<sup>35</sup>

In the unsubstituted series, the singlet biradical is stabilized starting from the heptazethrene. On the other hand, terminal substitution with diimides favours the singlet biradical configuration since their strong participation in the overall acene molecular  $\pi$ -conjugation. In contrast, the substitution of heptazethrene with TIPS groups stabilizes the closed-shell quinoidal structure since these groups are not much involved in the  $\pi$ -conjugation and only produce a kinetic stabilization.<sup>13</sup> We have recently addressed the effects of the acceptor strength in the formation of the biradical structures in tetracyanoquinodimethane quinoidal oligothiophenes and learnt that the electron-withdrawing effect of these acceptors reduces the bond length alternation pattern of the conjugated sequence, weakens the conjugated double bonds and facilitates its rupture to form an open-shell biradical.<sup>15-19</sup> This explanation might be the case for the electron-withdrawing diimide substitution.

The enlargement of the acene backbone progressively stabilizes the open-shell biradical since the involvement of more rings that get aromatic. Thus, for octazethrenes independently of the substitution, the singlet biradical is more stable than its closed-shell structure.

In these *Kekulé* biradicals, the open-shell singlet is more stable than the triplet (independently of the substitution pattern and of the acene length). This is contrary to the Hund's rules which tell us that high spin states are always preferred. This suggests that the stabilizing mechanism of the singlet biradical is double spin polarization (DSP) which, in essence, describes a preferred conjugation of the two radical centers (SOMO orbitals) towards the bridge (doubly occupied orbitals: HOMO, HOMO-1, etc.) in the singlet format.<sup>8,28,29</sup> Overall, the energy stabilization by aromatization favours the stabilization of the biradical over the closed-shell form, while the DSP mechanism always prefers the singlet over the triplet.

### B. Raman spectra and molecular structures

Fig. 3 displays the optimized geometries for the ground electronic state ( $S_0$ ) and triplet excited state ( $T_1$ ) of some representative heptazethrenes.

It is observed that HZ-TIPS has a quinoidal pattern in the central benzene in line with its closed-shell character. However, HZ-DI already shows certain aromatization of this central ring revealing the biradical fingerprint in the ground electronic state. For comparison, the optimized geometry of the first triplet excited state of HZ-DI is also displayed in Fig. 3 where the aromatic character within the central ring is accentuated. For the HZ, the structural description of the  $S_0$  and  $T_1$  is similar to that of HZ-DI.

Fig. 4 discloses the Raman spectra of HZ-DI in solid state obtained with different excitation wavelengths together with its electronic absorption spectra. The benzenoid CC stretching frequency region in the Raman spectrum is central to discern between singlets and triplets (Scheme 1).<sup>13,18</sup> Among the many benzene rings in these zethrenes, we must indicate that those CC stretching modes of the benzenes where  $\pi$ -conjugation is maximal (the central core) are greatly intensified and therefore we mostly detect them in the Raman

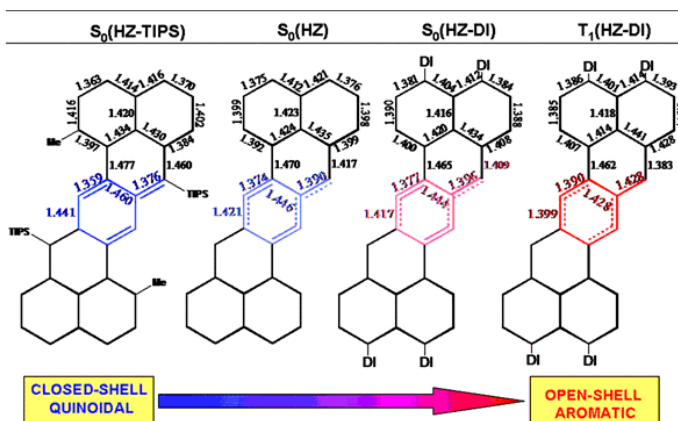


FIG. 3. (U)CAMB3LYP/3-21G\*\* optimized geometries for the singlet ground electronic state ( $S_0$ ) of **HZ-TIPS**, **HZ**, and **HZ-DI** together with that of the triplet excited state ( $T_1$ ) of **HZ-DI**.

spectral region of  $1600\text{ cm}^{-1}$ . In addition, these modes contain the following structure-spectroscopic relationships: (i) for benzene rings bearing an aromatic structure, the CC Raman bands usually appear at  $1600\text{ cm}^{-1}$  (or higher) and (ii) for benzene rings disclosing a quinoidal structure, these CC bands are shifted to lower frequencies, up to  $1580\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$  for well defined benzo-quinoidal units. These vibrational assignments for **HZ-TIPS** and **OZ-TIPS** can be consulted in detail in Ref. 13.

We notice that by exciting with the  $633\text{ nm}$  laser in Fig. 4 (and similarly with the  $785\text{ nm}$  one) the Raman spectrum is simplified in consonance with the resonance effect with the strongest electronic absorption band. In this spectrum, the most intense Raman band in the benzene region is at  $1590\text{ cm}^{-1}$  accompanied by a small shoulder at  $1595\text{ cm}^{-1}$ . The  $532\text{ nm}$  laser, however, excites the high energy side of the

main electronic absorption, giving rise to an additional band at  $1610\text{ cm}^{-1}$ . The Raman bands at  $1595\text{ cm}^{-1}$  can be related to the benzenoid rings possessing a transitional structure between full quinoidal and full aromatic. However, the bands at  $1610\text{ cm}^{-1}$  must be correlated to the well-defined aromatic-like molecular segments. In accordance with the energetic and structural description in the above section, the ground electronic state of **HZ-DI** discloses an open-shell biradical structure that imparts a partial aromatization of its central part, hence the  $1595\text{ cm}^{-1}$  feature, midway between full aromatic and full quinoidal, is well associated with the CC stretching of this pseudo-aromatic moiety. The  $1610\text{ cm}^{-1}$  band relates with a more accentuated aromatic structure and might be associated with the **HZ-DI** triplet biradical in equilibrium with the singlet biradical at room temperature. Although the triplet has a small or very small population we can obtain its Raman

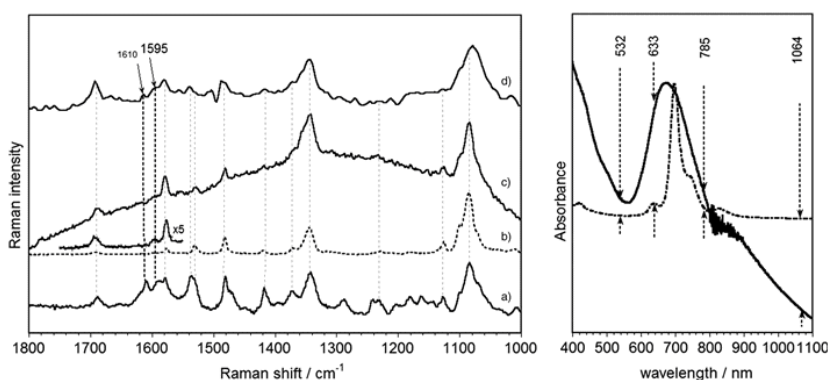


FIG. 4. (Left) Raman spectra of **HZ-DI** with different excitation wavelength: (a)  $532\text{ nm}$ , (b)  $633\text{ nm}$ , (c)  $785\text{ nm}$ , and (d)  $1064\text{ nm}$ . (Right) Electronic absorption spectra of **HZ-DI** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (broken line) and in solid state (solid line).

article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: <http://scitation.aip.org/termsconditions>. Downloaded

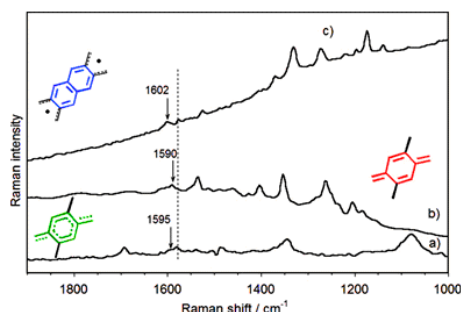


FIG. 5. FT-Raman spectra of 1064 nm in solid state of (a) HZ-DI, (b) HZ-TIPS, and (c) OZ-TIPS. Insets as deduced for the theoretical geometries in Fig. 3 represent the molecular structure of the central core.

spectrum due to the resonant Raman effect with the triplet absorptions existing in the 532 nm region (see below). The 1698  $\text{cm}^{-1}$  Raman band related with the C=O stretching mode of the diimide group must be mentioned. This mode usually has weak or very weak Raman intensity and its detection here as a medium intensity band reveals the involvement of the diimide acceptors in the total  $\pi$ -electron conjugation such as already mentioned.

Fig. 5 displays the FT-Raman spectra of the three zethrenes. For OZ-TIPS, the most intense band in this region is at 1602  $\text{cm}^{-1}$  while for HZ-TIPS is at 1590  $\text{cm}^{-1}$ . This, from a structural point of view, denotes the aromatic character of the naphthyl core in OZ-TIPS and the much more quinoidal character of the central benzene in HZ-TIPS in consonance with the biradical character of the singlet ground electronic state of OZ-TIPS and with the closed-shell shape for HZ-TIPS. Interestingly, the Raman band at 1595  $\text{cm}^{-1}$  in HZ-DI is in between those of HZ-TIPS and OZ-TIPS reaffirming its transitional character from a benzo-quinoidal to a benzo-aromatic form of the ground electronic state of the diimide derivative.

### C. UV-Vis absorption spectra and excited states

Fig. 6 displays the absorption spectra of HZ-TIPS, OZ-TIPS, and HZ-DI in dichloromethane. For HZ-TIPS, we have carried out TD-DFT excited state calculations in order to distinguish the contributions of the singlet and triplet in the electronic absorption spectra. Since HZ-TIPS has a non biradical singlet ground electronic state, TD-DFT performs with good accuracy for its closed-shell wavefunction.

The spectrum of HZ-TIPS displays the main features at 536, 582, and 630 nm which are spaced by vibrational energies (1474 and 1309  $\text{cm}^{-1}$ ) allowing to interpret them as vibronic components of the most active  $S_0 \rightarrow S_1$  one-electron transition (theoretically predicted at 584 nm). TD-DFT calculations reproduce an excitation at 390 nm (3.16 eV) with zero oscillator strength or dark excited state (i.e., same symmetry than the ground electronic state) which is candidate to originate a two-photon absorption feature in the two-photon ab-

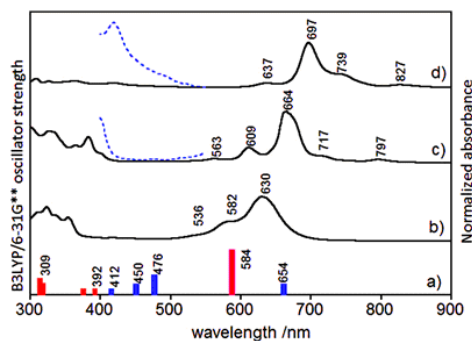


FIG. 6. (a) (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\* TD-DFT theoretical spectra of HZ-TIPS: absorption of the singlet closed-shell ( $S_0 \rightarrow S_n$  transitions) in red; absorption of the triplet excited state ( $T_1 \rightarrow T_n$  transitions) in blue. UV-Vis absorption spectra in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  of (b) HZ-TIPS, (c) OZ-TIPS, and (d) HZ-DI. Zooms of the 400–550 nm region in dotted blue lines.

sorption experiment at half this energy. Fig. 6 also displays the theoretical absorption excitations of the triplet which always appear around 400–500 nm, in the high energy side of main singlet-singlet absorption band. No bands are assignable to triplet absorptions in the experimental spectrum of HZ-TIPS.

OZ-TIPS displays the same three vibrational components of the strong  $S_0 \rightarrow S_1$  excitation at 563, 609, and 664 nm which are spaced by a vibrational component around 1350  $\text{cm}^{-1}$ . The band at 717 nm, which is new in comparison to HZ-TIPS, might be assignable to a new vibronic component at 1112  $\text{cm}^{-1}$ . The main vibronic component at 1350  $\text{cm}^{-1}$  and the satellite at 1112  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the main bands of the Raman spectrum of OZ-TIPS (see Fig. 5) supporting the assignment as a double vibronic progression of the  $S_0 \rightarrow S_1$  band (see Figure S1 for the theoretical vibronic spectrum).<sup>35</sup> At longer wavelengths, 797 nm, a weak absorption is detected which might be related with a absorption to an excited state of the same symmetry than the ground electronic state (dark state, see Sec. III D). A mechanism for the activation of two-photon excitations in the one-photon spectrum goes through the vibrational mixing of the two electronic states of the same symmetry by the action of a totally symmetric vibrational mode such as the totally symmetric CC stretching mode strongly active at 1350  $\text{cm}^{-1}$  in the Raman spectrum.<sup>30,31</sup>

Due to the singlet open-shell biradical character of the  $S_0$  of OZ-TIPS, its triplet excited state is much closer to the  $S_0$  and, as a result, it should be more populated at room temperature. We enlarge the absorption spectral profile of OZ-TIPS in the 400–500 nm triplet region (see Fig. 6) where we see the existence of new weak absorptions that can be tentatively assigned to a small but significant population of the triplet species.

### D. Flash-photolysis and triplet excited states

In order to get further insight on the singlet-triplet balance in these zethrenes, Fig. 7 displays the flash-photolysis

article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: <http://scitation.aip.org/termsconditions>. Downloaded to

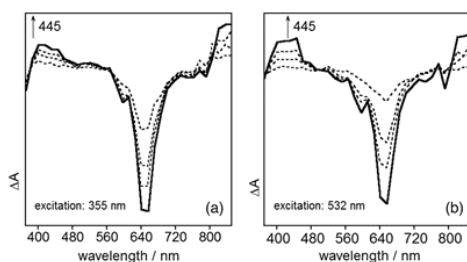


FIG. 7. Microsecond transient spectra after flash-photolysis at (a) 355 nm and at (b) 532 nm in THF at room temperature for **HZ-TIPS**.

spectra of **HZ-TIPS** obtained after laser pulses at 355 and 532 nm followed by recording the transient absorption spectra in the microsecond regime.

Two main features are observed in these spectra: (i) the depletion, or photo-bleaching, of the ground electronic state absorption and (ii) the growing of an absorption at 445 nm that arises at the expenses of the ground state absorption (isobestic point at 550 nm). There are bands at longer wavelengths than 800 nm which nicely compare with the absorption spectra of the radical anion of **HZ-TIPS**. The 445 nm transient band nicely correlates with the most intense theoretical transition predicted at 476 nm for the main excitation of the triplet species of **HZ-TIPS** in Fig. 6.

In our previous publication,<sup>13</sup> we discussed the nanosecond transient absorption spectra of **HZ-TIPS**, which, surprisingly, display identical shape as those recorded now in microsecond time regime revealing the generation of triplet species in a highly efficient nanosecond process after light excitation. This mechanism cannot be a simple intersystem crossing which, given its inherent non-allowed nature, would require long time scales.<sup>32</sup> Indeed, we might ascribe it to singlet exciton fission which is able to efficiently produce triplet species in pico- and nano-seconds by exciting on the most intense one-photon allowed band [(a) in Fig. 8(a),  $1^1A_g \rightarrow 1^1Bu$ ].<sup>33</sup> Singlet exciton fission was first reported in anthracene to account for the low fluorescence quantum yield in solid state.<sup>34</sup> In singlet exciton fission, the initial excitation is followed by conical intersection [(b) in Fig. 8(a),  $1^1Bu \rightarrow 2^1Ag$ ] which populates the second singlet excited state,  $2^1Ag$ . This state might have a pseudo-aromatic structure similar to that of the first triplet excited state (see Fig. 3), by which internal conversion [(c) in Fig. 8(a)] can efficiently yield triplets. In contrast to **HZ-TIPS**, the same microsecond transient absorption experiments for **OZ-TIPS** and **HZ-DI** do not yield any distinguishable spectra in the Vis region. However, like **HZ-TIPS**, **OZ-TIPS** gives rise to a triplet-like spectrum after nanosecond flash-photolysis.<sup>13</sup> This means that the same singlet exciton fission mechanism is likely operating in **OZ-TIPS**, however, due to its smaller singlet-triplet gap, the formed triplets deactivate very quickly and elude microsecond detection.

Two main features are observed in these spectra: (i) the depletion, or photo-bleaching, of the ground electronic state absorption and (ii) the growing of an absorption at 445 nm that arises at the expenses of the ground state absorption (isobestic point at 550 nm). There are bands at longer wavelengths than 800 nm which nicely compare with the absorption spectra of the radical anion of **HZ-TIPS**. The 445 nm transient band nicely correlates with the most intense theoretical transition predicted at 476 nm for the main excitation of the triplet species of **HZ-TIPS** in Fig. 6.

### E. UV-Vis-NIR spectroelectrochemistry

These compounds disclose amphoteric redox behaviour in their cyclic voltammograms (see Figure S2)<sup>35</sup> which consist of reversible oxidation and reduction processes.<sup>11,12</sup> Fig. 9 displays the absorption spectra of **HZ-TIPS** obtained under controlled electrolysis in a 0.1 M tetrabutyl hexafluorophosphate solution in dichloromethane. Reduction of **HZ-TIPS** gives rise to four new absorptions in the Vis-NIR region with a spectroscopic pattern characteristic of radical anions with double bands well displaced into the near-IR region. The existence in the cyclic voltammetry of a first one-electron reduction, well separated from the second reduction process, further supports the assignment of the spectra to the anion species.<sup>11,12</sup> Similar to the reduction, one-electron oxidation gives way to the generation of the radical cation of **HZ-TIPS** with an absorption spectrum very similar to that of its parent anion. These spectral features are new marks of the quinoidal closed-shell character of **HZ-TIPS** and its pro-aromatic property which makes the molecule to adopt an aromatic form to stabilize the excess, either anodic or cathodic. This is nicely

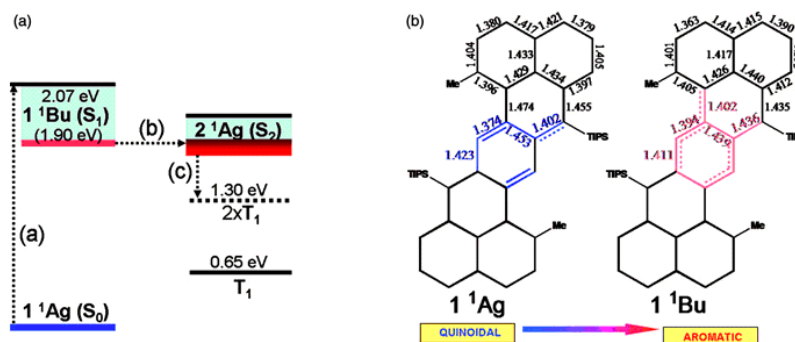


FIG. 8. (a) TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G\*\* vertical for the relevant excited states involved in the singlet fission process for **HZ-TIPS**. The adiabatic energy for the  $1^1Bu$  state is shown in parenthesis. (b) Optimized geometries for the  $1^1Ag$  singlet ground electronic state and the  $1^1Bu$  first singlet excited state at the same level of theory.

article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: <http://scitation.org/termsconditions>. Downloaded to

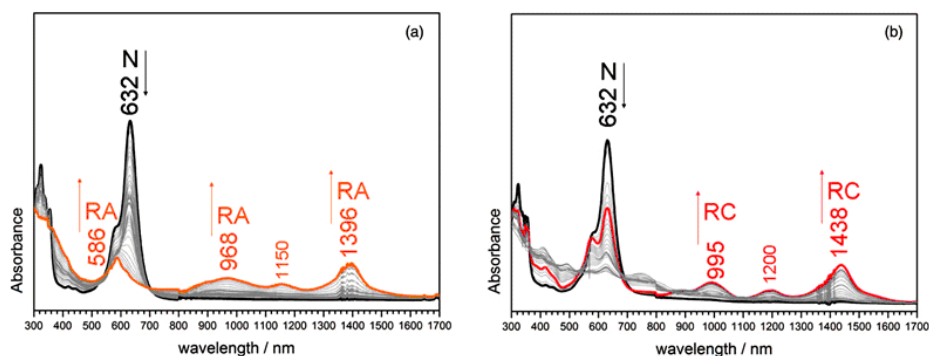
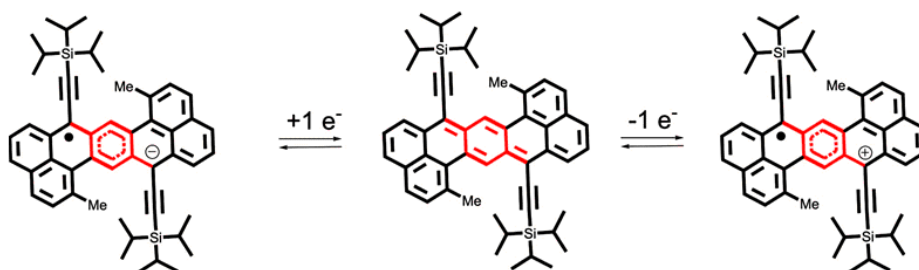


FIG. 9. *In situ* UV-Vis-NIR absorption spectroelectrochemistry of **HZ-TIPS**: (a) one-electron reduction and (b) one-electron oxidation. N: neutral, RA: radical anion, and RC: radical cation. Each spectrum corresponds to that obtained after stepwise variation of 100 mV from 0 V (versus an Ag wire as the pseudo-reference electrode).



SCHEME 2. Single electron redox processes in **HZ-TIPS**. Structures deduced from the optimized geometries at the (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\* level of theory (Fig. S3 in the supplementary material).<sup>35</sup>

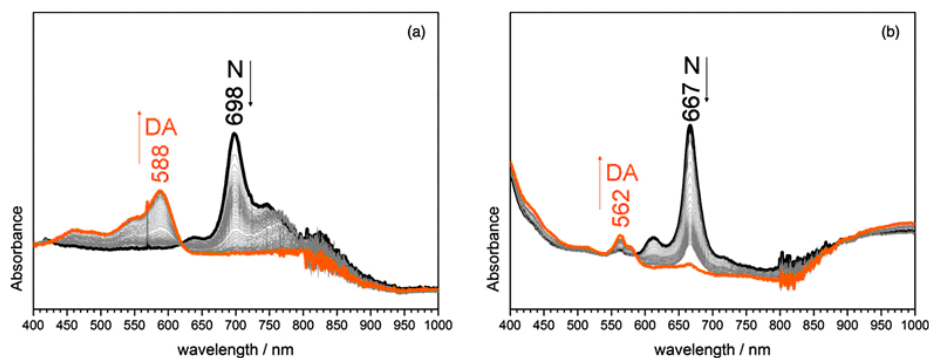
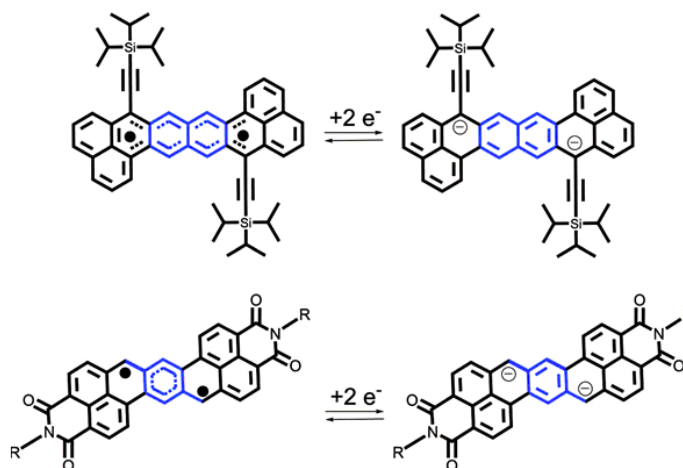


FIG. 10. *In situ* UV-Vis-NIR absorption reduction spectroelectrochemistry of (a) **HZ-DI** and (b) **OZ-TIPS**. N: neutral and DA: dianion. Each spectrum corresponds to that obtained after stepwise variation of 100 mV from 0 V (versus an Ag wire as the pseudo-reference electrode).

This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: <http://scitation.org/termsconditions>. Downloaded to



SCHEME 3. Double electron reduction processes in **OZ-TIPS** and **HZ-DI**. Structures deduced from the optimized geometries at the (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\* level of theory (Figure S4).<sup>35</sup>

described in the Scheme 2 for the optimized structures of the radical anion and cation deduced by (U)CAM-B3LYP/6-31G\*\* calculations (see Figure S3).<sup>35</sup>

Fig. 10 displays the absorption spectra recorded during the reduction of **OZ-TIPS** and **HZ-DI**. Reduction of both compounds results in the decrease of the absorption of the neutral compound and in the appearance of a well defined band that, in contrast to the radical anion of **HZ-TIPS**, is displaced at shorter wavelengths as it is typical upon direct formation of dianions. This spectroelectrochemical result is in accordance with the detection in the cyclic voltammetry of **OZ-TIPS** of two closely consecutive one-electron reductions overall yielding the dianion.<sup>11,12</sup> The driving force for the formation of the dianionic species in **OZ-TIPS** comes from the further aromatization of the initial pseudo-aromatic naphthyl core in the neutral biradical. In **HZ-DI**, together with the complete aromatization of the pseudo-aromatic phenyl core in the

singlet biradical ground electronic state, the formation of the dianion is further helped by the electron acceptor character of the diimide groups (see Scheme 3 and Figure S4<sup>35</sup>).

Fig. 11 displays the UV-Vis-NIR absorption spectra of the radical cations of the three zethrene compounds together with their FT-Raman spectra.

The FT-Raman spectra of the three cationic samples allow us to explore their molecular shapes and to corroborate the theoretical structures of the ionized species as deduced by calculations. We have assigned the relevant benzenoid CC stretching mode in the three cationic samples to the Raman bands at 1597 cm<sup>-1</sup> in **HZ-TIPS**, at 1601 cm<sup>-1</sup> in **HZ-DI**, and at 1611 cm<sup>-1</sup> in **OZ-DI**. These bands evolve from those in the neutral at 1590, 1595, and 1602 cm<sup>-1</sup>, respectively, revealing in each case the additional aromatization of the central core upon electron extraction. In the case of the cation of **HZ-DI**, due to the electron-withdrawing effect of the diimide groups, the charge defect is more confined in the middle of the molecule what provokes a greater aromatization in this central benzene than in the case of the TIPS analogue. In the case of the Raman spectrum of the radical cation of **OZ-TIPS** aromatization on oxidation covers the central naphthyl moiety which gives rise to the higher frequency Raman band.

#### IV. CONCLUSION

Zethrenes are new acene derivatives with promising applications in organic electronics. We have presented a complete analysis of the electronic and molecular structures of the longer available zethrenes. Long zethrenes, due to their quinoidal central core, can promote the formation of *Kekulé* biradicals: here, we interrogate about the competition between the quinoidal closed-shell and the aromatic open-shell biradical forms as a function of the functionalization of the

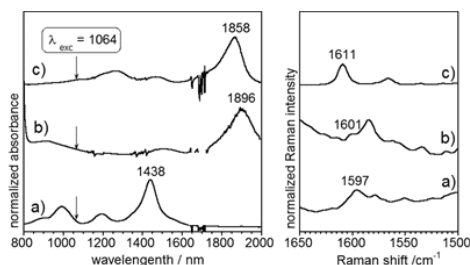


FIG. 11. (Left) UV-Vis-NIR absorption spectra after oxidation in dichloromethane with FeCl<sub>3</sub> of (a) **HZ-TIPS**, (b) **HZ-DI**, and (c) **OZ-TIPS**. (Right) FT-Raman spectra of 1064-nm of the same radical cations.

article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: <http://scitation.aip.org/termsconditions>. Downloaded

zethrene and of the dimension of the core. The study encompasses a variety of experimental techniques, such as Raman, UV-Vis-NIR absorption, transient absorption, and *in situ* spectroelectrochemistry in combination with quantum chemical calculations. We conclude that the tendency to aromatization, or pro-aromaticity of the quinoidal module, leads to the creation of *Kekulé* neutral biradicals stabilized in their open-shell singlet forms by double-spin polarization. The aromatic character is also the driving force for the stabilization of the ionized species, either by oxidation or reduction, nicely explaining the redox amphoterism. For the neutral biradicals, there is an energy close triplet excited state, also formed by aromatization of the central core. This triplet has been characterized by Raman spectroscopy and by transient absorption spectroscopy. Interestingly, our study reveals that these triplets are formed not only by thermal access from the singlet ground electronic state but also by exciting the singlet excited state manifold in the context of singlet exciton fission, which is another manifestation of the biradicaloid character, now in the excited state. This study can help to understand the intrinsic physics and chemistry of these peculiar molecular platforms and guide new chemical designs in order to develop new electro-optical and photovoltaic applications.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The work at the University of Málaga was supported by MINECO through project reference CTQ2012-33733 and by the Junta de Andalucía through research project P09-FQM-4708. J.L.Z. acknowledges MINECO for a personal grant. R.C.G.C. acknowledges the Junta de Andalucía for a personal doctoral grant. M.C.R.D. thanks the MICINN for a "Ramón y Cajal" research contract. The work in Singapore was supported by MOE Tier 2 grant (MOE2011-T2-2-130).

- <sup>1</sup>E. Clar, K. F. Lang, and H. Schluz-Kiesow, *Chem. Ber.* **88**, 1520 (1955).  
<sup>2</sup>R. Umeda, D. Hibi, K. Miki, and Y. Tobe, *Org. Lett.* **11**, 4104 (2009).  
<sup>3</sup>T. C. Wu, C. H. Chen, D. Hibi, A. Shimizu, Y. Tobe, and Y. T. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 7059 (2010).  
<sup>4</sup>A. E. Chichibabin, *Chem. Ber.* **40**, 1810 (1907).  
<sup>5</sup>L. K. Montgomery, J. C. Huffman, E. A. Jurczak, and M. P. Grendze, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6004 (1986).  
<sup>6</sup>Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, and J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7857 (2012).  
<sup>7</sup>Z. Sun and J. Wu, *J. Mater. Chem.* **22**, 4151 (2012).

- <sup>8</sup>W. T. Borden, *Dinradicals* (Wiley, New York, 1982).  
<sup>9</sup>A. Iwasaki, L. Hu, R. Suizu, K. Nomura, H. Yoshikawa, K. Awaga, Y. Noda, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, and H. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 4022 (2009).  
<sup>10</sup>B. O. Jahn, H. Ottosson, M. Galperin, and J. Fransson, *ACS Nano* **7**, 1064 (2013).  
<sup>11</sup>Z. Sun, K.-W. Huang, and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11896 (2011).  
<sup>12</sup>Z. Sun, K.-W. Huang, and J. Wu, *Org. Lett.* **12**, 4690 (2010).  
<sup>13</sup>Y. Li, W.-K. Heng, B. Sun Lee, N. Aratani, J. L. Zafra, N. Bao, R. Lee, Y. Mo Sung, Z. Sun, K.-W. Huang, R. D. Webster, J. T. López Navarrete, D. Kim, A. Osuka, J. Casado, J. Ding, and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14913 (2012).  
<sup>14</sup>C. Castiglioni, M. Tommasini, and G. Zerbi, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **362**, 2425 (2004).  
<sup>15</sup>R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, P. M. Viruela, E. Orii, K. Takimiya, and T. Otsubo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 9057 (2007).  
<sup>16</sup>S. R. González, Y. Ie, Y. Aso, J. T. López Navarrete, and J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16350 (2011).  
<sup>17</sup>R. Ponce Ortiz, J. Casado, S. Rodríguez González, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Orii, K. Takimiya, and T. Otsubo, *Chem. Eur. J.* **16**, 470 (2010).  
<sup>18</sup>J. Casado, S. Patchkovskii, M. Z. Zgierski, L. Hermosilla, C. Siciro, M. Moreno Oliva, and J. T. López Navarrete, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 1443 (2008).  
<sup>19</sup>J. Casado, R. Ponce Ortiz, and J. T. López Navarrete, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 5672 (2012).  
<sup>20</sup>C. T. Lee, W. T. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).  
<sup>21</sup>A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).  
<sup>22</sup>T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).  
<sup>23</sup>W. J. Hehre, R. Ditchfie, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).  
<sup>24</sup>M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982).  
<sup>25</sup>M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., GAUSSIAN 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.  
<sup>26</sup>E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).  
<sup>27</sup>H. H. Heinze, A. Gorling, and N. Rosch, *J. Chem. Phys.* **113**, 2088 (2000).  
<sup>28</sup>W. T. Borden, H. Iwamura, and J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **27**, 109 (1994).  
<sup>29</sup>P. Karafiloglou, *J. Chem. Educ.* **66**, 816 (1989).  
<sup>30</sup>S. Di Motta, F. Negri, D. Fazzi, C. Castiglioni, and E. V. Canesi, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3334 (2010).  
<sup>31</sup>S. Ito, T. Minami, and M. Nakano, *J. Phys. Chem. C* **116**, 19729 (2012).  
<sup>32</sup>R. S. Becker, *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence* (Wiley Interscience, New York, 1969).  
<sup>33</sup>M. B. Smith and J. Michl, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010).  
<sup>34</sup>S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff, and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **42**, 330 (1965).  
<sup>35</sup>See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4863557> for synthetic procedures and structural characterizations of the new chemical compounds, the cyclic voltammograms, the details of the quantum chemical calculations, and a complete list of authors for Refs. 9, 13, and 25.

*“Los que se enamoran de la práctica sin la teoría son  
como los pilotos sin timón ni brújula,  
que nunca podrán saber a dónde van”*

*Leonardo Da Vinci*

